(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
2017 年 8 月 17 日(17.08.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/138551 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *B29K 29/00* (2006.01)
B29C 55/06 (2006.01) *B29L 7/00* (2006.01)
G02F 1/1335 (2006.01) *B29L 11/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/004511

(22) 国際出願日: 2017 年 2 月 8 日(08.02.2017)

(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 2016-023113 2016 年 2 月 9 日(09.02.2016) JP

(71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 大園　達也(OZONO, Tatsuya); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島７４７１番地　株式会社クラレ内 Okayama (JP). 浅田　光則(ASADA, Mitsunori); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１　株式会社クラレ内 Okayama (JP). 辻　嘉久(TSUJI, Yoshihisa); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島７４７１番地　株式会社クラレ内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人せとうち国際特許事務所 (SETOUCHI INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒7000975 岡山県岡山市北区今４丁目９番１号グロース第２ビル Okayama (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, 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.

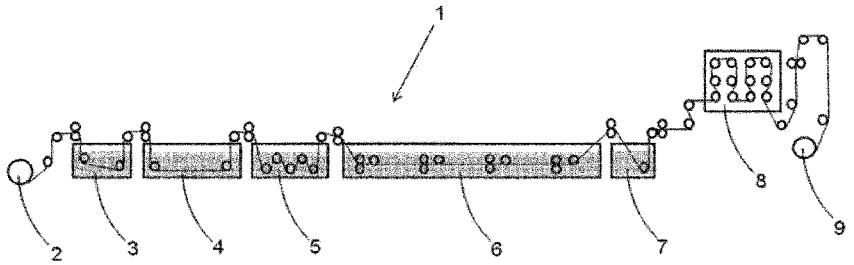
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,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

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: POLARIZING FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 偏光フィルム及びその製造方法



(57) **Abstract**: A method for producing a polarizing film, wherein a polyvinyl alcohol film is subjected to at least a swelling step, a dyeing step, a first crosslinking stretching step and a second crosslinking stretching step in this order, and wherein: the average polymerization degree of polyvinyl alcohols contained in the polyvinyl alcohol film is 2,500-3,500; the polyvinyl alcohol film is uniaxially stretched in an aqueous solution at 40-55°C containing 1-5% by mass of boric acid in the first crosslinking stretching step so that the stretch ratio during the first crosslinking stretching step is 1.1-1.3 times and the total stretch ratio is 2.5-3.5 times; and the polyvinyl alcohol film is uniaxially stretched in an aqueous solution at 60-70°C containing 1-5% by mass of boric acid in the second crosslinking stretching step so that the stretch ratio during the second crosslinking stretching step is 1.8-3.0 times and the total stretch ratio is 6-8 times. Consequently, a polarizing film having excellent polarization performance and low contraction stress is able to be produced.

(57) 要約: ポリビニルアルコールフィルムに対し、少なくとも膨潤工程、染色工程、第１架橋延伸工程、第２架橋延伸工程をこの順番に施す偏光フィルムの製造方法において；前記ポリビニルアルコールフィルムに含まれるポリビニルアルコールの平均重合度が２５００～３５００であり；前記第１架橋延伸工程において、１～５質量%のホウ酸を含む４０～５５℃の水溶液中で、該工程中の延伸倍率が１．１～１．３倍かつ総延伸倍率が２．５～３．５倍になるように一軸延伸し；前記第２架橋延伸工程において、１～５質量%のホウ酸を含む６０～７０℃の水溶液中で、該工程中の延伸倍率が１．８～３．０倍かつ総延伸倍率が６～８倍になるように一軸延伸する。これにより、優れた偏光性能を有し、しかも収縮応力の低い偏光フィルムを製造することができる。

WO 2017/138551 A1

明　細　書

発明の名称 ： 偏光フィルム及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ヨウ素系二色性色素を含むポリビニルアルコールフィルムからなる偏光フィルム及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 光の透過および遮蔽機能を有する偏光板は、光の偏光状態を変化させる液晶と共に液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）の基本的な構成要素である。多くの偏光板は偏光フィルムの表面に三酢酸セルロース（ＴＡＣ）フィルムなどの保護膜が貼り合わされた構造を有している。偏光フィルムとしてはポリビニルアルコールフィルム（以下、「ポリビニルアルコール」を「ＰＶＡ」と略記することがある）を一軸延伸してなるマトリックス（一軸延伸して配向させた延伸フィルム）にヨウ素系色素（I_3^-やI_5^-等）が吸着しているものが主流となっている。このような偏光フィルムは、二色性色素を予め含有させたＰＶＡフィルムを一軸延伸したり、ＰＶＡフィルムの一軸延伸と同時に二色性色素を吸着させたり、ＰＶＡフィルムを一軸延伸した後に二色性色素を吸着させたりするなどして製造される。

[0003] ＬＣＤは、電卓および腕時計などの小型機器、ノートパソコン、液晶モニター、液晶カラープロジェクター、液晶テレビ、車載用ナビゲーションシステム、携帯電話、屋内外で用いられる計測機器などの広範な用途において用いられている。近年のディスプレイの高性能化に対応して、優れた光学性能を有する偏光フィルムが求められている。

[0004] 優れた光学性能を有する偏光フィルムを得るために、さまざまな製造方法が提案されている。特許文献１～４には、ＰＶＡフィルムを水に浸漬して膨潤処理し、ヨウ素系二色性色素で染色し、その後ホウ酸水溶液中で架橋させるとともに延伸処理する、偏光フィルムの製造方法において、条件の異なる複数の槽で膨潤処理することによって、優れた偏光特性、均一な光学特性、

優れた外観などを有する偏光フィルムが得られることが記載されている。これらの特許文献には、ホウ酸水溶液中で架橋させるとともに延伸処理する工程について、さまざまな手法が記載されている。特許文献１の実施例には、５０℃のホウ酸水溶液に浸漬して１．５倍に延伸する方法が記載されている。特許文献２の実施例には、５５℃のホウ酸水溶液に浸漬して２．５倍に延伸する方法が記載されている。特許文献３の実施例には、４０℃のホウ酸水溶液に浸漬してから、５５℃のホウ酸水溶液中で延伸する方法が記載されている。また、特許文献４の実施例には、３０℃のホウ酸水溶液中で１．３３倍に延伸してから６０℃のホウ酸水溶液中で１．５倍に延伸する方法が記載されている。

[0005] また、特許文献５には、高温条件に晒された時のＴＤ方向（長手方向と直行する方向）の収縮率を低減することのできる偏光フィルムの製造方法が記載されている。具体的には、ＰＶＡフィルムを水に浸漬して膨潤処理し、ヨウ素系二色性色素で染色し、その後、ホウ酸水溶液中で架橋させるとともに延伸処理する方法において、膨潤処理する際に総延伸倍率の５０％以上の倍率で延伸することによって、ＴＤ方向の収縮率を低減できるとされている。特許文献５の実施例には、５６．５℃のホウ酸水溶液に浸漬する工程が記載されているが、当該水溶液中では延伸は施されていない。また、ＭＤ方向（フィルムの長手方向）の収縮率については測定されていない。

[0006] 近年、ＬＣＤは、ノートパソコンや携帯電話などのモバイル用途に用いられることが多くなっている。このようなモバイル用途のＬＣＤは、多様な環境下で用いられるので、高温においても寸法安定性に優れた偏光フィルムが要求される。そのためには、高温下における収縮応力の小さい偏光フィルムであることが望ましい。しかしながら、上記特許文献１～５に記載されたような方法では、優れた偏光性能と小さい収縮応力を十分に両立することのできる偏光フィルムを得ることはできなかった。これは、偏光性能を高くしようとすれば収縮応力が大きくなるし、収縮応力を小さくしようとすれば偏光性能が低下することに由来するものである。したがって、偏光性能が高く、

しかも収縮応力が小さい偏光フィルムを製造することは、解決することが困難な課題であった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００６－６５３０９号公報

特許文献2：特開２０１４－１９７０５０号公報

特許文献3：特開２００６－２６７１５３号公報

特許文献4：特開２０１３－１４０３２４号公報

特許文献5：特開２０１２－３１７３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、優れた偏光性能を有し、しかも収縮応力の低い偏光フィルム及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題は、ポリビニルアルコールフィルムに対し、少なくとも膨潤工程、染色工程、第１架橋延伸工程、第２架橋延伸工程をこの順番に施す偏光フィルムの製造方法であって、

前記ポリビニルアルコールフィルムの厚みが５～１００μｍであり、

前記ポリビニルアルコールフィルムに含まれるポリビニルアルコールの平均重合度が２５００～３５００であり、

前記膨潤工程において、１０～５０℃の水に浸漬して前記ポリビニルアルコールフィルムを膨潤させ、

前記染色工程において、ヨウ素及びヨウ化カリウムを合計で０．５～３質量％含む１０～５０℃の水溶液に浸漬して、ヨウ素系二色性色素を前記ポリビニルアルコールフィルムに含浸させるとともに、総延伸倍率が２～３倍になるように一軸延伸し、

前記第１架橋延伸工程において、１～５質量％のホウ酸を含む４０～５５℃の水溶液中で、該工程中の延伸倍率が１．１～１．３倍かつ総延伸倍率が２．５～３．５倍になるように一軸延伸し、

引き続き前記第２架橋延伸工程において、１～５質量％のホウ酸を含む６０～７０℃の水溶液中で、該工程中の延伸倍率が１．８～３．０倍かつ総延伸倍率が６～８倍になるように一軸延伸することを特徴とする偏光フィルムの製造方法を提供することによって解決される。

[0010] このとき、前記第２架橋延伸工程において、最大延伸応力が１５Ｎ／ｍｍ^{2}以下であることが好ましい。単体透過率が４２～４５％であり、かつ偏光度が９９．９８０％以上である偏光フィルムを得ることも好ましい。また、収縮応力が４５Ｎ／ｍｍ^{2}以下である偏光フィルムを得ることも好ましい。

[0011] 上記課題は、ヨウ素系二色性色素を含むポリビニルアルコールフィルムからなる偏光フィルムであって、

単体透過率４３．５％のときの偏光度が９９．９９０％以上であり、かつ

広角Ｘ線回折測定における構造因子Ａの含有率（C_A）が３～４．５％であり、構造因子Ｂの含有率（C_B）が２．０～８．５％であり、かつ比（C_A／C_B）が０．４以上であることを特徴とする偏光フィルムを提供することによっても解決される。

[0012] また上記課題は、ヨウ素系二色性色素を含むポリビニルアルコールフィルムからなる偏光フィルムであって、

単体透過率が４２～４５％であり、

偏光度が９９．９８０％以上であり、かつ

広角Ｘ線回折測定における構造因子Ａの含有率（C_A）が３～４．５％であり、構造因子Ｂの含有率（C_B）が２．０～８．５％であり、かつ比（C_A／C_B）が０．４以上であることを特徴とする偏光フィルムを提供することによっても解決される。

[0013] 上記各延伸フィルムにおいて、構造因子Ａはポリビニルアルコール－ホウ素凝集構造に由来する高配向性の構造因子であり、構造因子Ｂは非晶ポリビ

ニルアルコールに由来する高配向性の構造因子である。また上記各延伸フィルムに含まれるポリビニルアルコールの重合度が２５００～３５００であることが好ましい。上記偏光フィルムの収縮応力が４５Ｎ／ｍｍ^{2}以下であることも好ましい。

発明の効果

[0014] 本発明の偏光フィルムは、優れた偏光性能を有し、かつ収縮応力が低い。そのため、高性能液晶ディスプレイ、特に高温下で使用されることのある液晶ディスプレイに好適に用いることができる。また、本発明の製造方法によれば、そのような偏光フィルムを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]偏光フィルム製造装置の模式図である。

[図2]実施例１及び比較例１～４、７及び８で得られた偏光フィルムの単体透過率４３．５％のときにおける偏光度を収縮応力に対してプロットしたグラフである。

[図3]I(2θ)プロファイルにベースライン直線を引いた図である。

[図4]補正したI(2θ)プロファイルを「PVA非晶」、「PVA結晶」、「PVA-ホウ酸凝集構造」に分離した図である。

[図5]波形分離解析で得た「PVA非晶」、「PVA結晶」、「PVA-ホウ酸凝集構造」の積分強度値（A）を、方位角に対してプロットした図である。

[図6]積分強度値（A）を、配向成分と無配向成分に分離した図である。

[図7]構造因子Ａの含有率（C_A）と構造因子Ｂの含有率（C_B）を収縮応力に対してプロットした図である。

[図8]比（C_A／C_B）を収縮応力に対してプロットした図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の偏光フィルムは、ヨウ素系二色性色素を含むポリビニルアルコールフィルムからなるものであり、優れた偏光性能を有し、しかも収縮応力が小さい。このような偏光フィルムは、ポリビニルアルコールフィルム（ＰＶＡフィルム）に対し、少なくとも膨潤工程、染色工程、第１架橋延伸工程、

第２架橋延伸工程をこの順番に施す際に、特定の製造条件を適用することによって製造できる。以下、本発明の偏光フィルムの製造方法について詳しく説明する。

[0017] 本発明の偏光フィルムの製造に用いられるＰＶＡフィルムに含まれるＰＶＡは、ビニルエステルの１種または２種以上を重合して得られるポリビニルエステルをけん化することにより得られるものを使用することができる。当該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、ピバリン酸ビニル、バーサティック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸イソプロペニル等が例示され、これらの中でも、ＰＶＡの製造の容易性、入手容易性、コスト等の点から、酢酸ビニルが好ましい。

[0018] ポリビニルエステルは、単量体として、１種または２種以上のビニルエステルのみを用いて得られたものであってもよいが、本発明の効果を損なわない範囲内であれば、１種または２種以上のビニルエステルと、これと共重合可能な他の単量体との共重合体であってもよい。

[0019] ビニルエステルと共重合可能な他の単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、イソブテン等の炭素数２～３０のα－オレフィン；（メタ）アクリル酸またはその塩；（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ｉ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル等の（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）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またはその塩、（メタ）アクリルアミドプロピルジメチルアミンまたはその塩、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミドまたはその誘導体等の（メタ）アクリルアミド誘導体；Ｎ－ビニルホルム

アミド、Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ－ビニルピロリドン等のＮ－ビニルアミド；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、ｉ－ブチルビニルエーテル、ｔ－ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等のビニルエーテル；（メタ）アクリロニトリル等のシアン化ビニル；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル；酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸またはその塩、エステルもしくは酸無水物；イタコン酸またはその塩、エステルもしくは酸無水物；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物；不飽和スルホン酸などを挙げることができる。上記のポリビニルエステルは、前記した他の単量体の１種または２種以上に由来する構造単位を有することができる。

[0020] ポリビニルエステルに占める、他の単量体に由来する構造単位の割合は、ポリビニルエステルを構成する全構造単位のモル数に基づいて、１５モル％以下であることが好ましく、１０モル％以下であることがより好ましく、５モル％以下であることがさらに好ましい。

[0021] 特に、当該他の単量体が、（メタ）アクリル酸、不飽和スルホン酸などのように、得られるＰＶＡの水溶性を促進する可能性のある単量体である場合には、偏光フィルムの製造過程においてＰＶＡが溶解するのを防止するために、ポリビニルエステルにおけるこれらの単量体に由来する構造単位の割合は、ポリビニルエステルを構成する全構造単位のモル数に基づいて、５モル％以下であることが好ましく、３モル％以下であることがより好ましい。

[0022] 本発明で用いられるＰＶＡは、本発明の効果を損なわない範囲内であれば、１種または２種以上のグラフト共重合可能な単量体によって変性されたものであってもよい。当該グラフト共重合可能な単量体としては、例えば、不飽和カルボン酸またはその誘導体；不飽和スルホン酸またはその誘導体；炭素数２～３０のα－オレフィンなどが挙げられる。ＰＶＡにおけるグラフト共重合可能な単量体に由来する構造単位（グラフト変性部分における構造単

位）の割合は、ＰＶＡを構成する全構造単位のモル数に基づいて、５モル％以下であることが好ましい。

[0023] ＰＶＡは、その水酸基の一部が架橋されていてもよいし架橋されていなくてもよい。また上記のＰＶＡは、その水酸基の一部がアセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等のアルデヒド化合物などと反応してアセタール構造を形成していてもよいし、これらの化合物と反応せずアセタール構造を形成していなくてもよい。

[0024] ＰＶＡの平均重合度は２５００～３５００であることが好ましい。当該平均重合度は、２６００以上であることがより好ましく、３３００以下であることもより好ましい。平均重合度が２５００以上であることにより、第２架橋延伸工程において高温で延伸しても優れた偏光性能を有する偏光フィルムを容易に得ることができる。一方、平均重合度が３５００を超える場合には、得られる偏光フィルムの収縮応力を小さくすることが困難になる場合がある。ここで、ＰＶＡの平均重合度は、ＪＩＳ Ｋ６７２６－１９９４の記載に準じて測定される平均重合度のことをいう。なお、偏光フィルム中のＰＶＡは、ホウ酸による架橋構造を含んでいるが、ホウ酸エステルを加水分解して外せば、ＰＶＡの平均重合度自体に実質的な変化はない。

[0025] ＰＶＡのけん化度は、偏光フィルムの偏光性能などの観点から、９８モル％以上であることが好ましく、９８．５モル％以上であることがより好ましく、９９モル％以上であることがさらに好ましい。けん化度が９８モル％未満であると、偏光フィルムの製造過程でＰＶＡが溶出しやすくなり、溶出したＰＶＡがフィルムに付着して偏光フィルムの偏光性能を低下させる場合がある。なお、本明細書におけるＰＶＡのけん化度とは、ＰＶＡが有する、けん化によってビニルアルコール単位に変換され得る構造単位（典型的にはビニルエステル単位）とビニルアルコール単位との合計モル数に対して当該ビニルアルコール単位のモル数が占める割合（モル％）をいう。けん化度はＪＩＳ Ｋ６７２６－１９９４の記載に準じて測定することができる。

[0026] 本発明で用いられるＰＶＡフィルムにおけるＰＶＡの含有率は、所望する

偏光フィルムの製造のしやすさなどから、５０～９９質量％の範囲内であることが好ましい。当該含有率は、７５質量％以上であることがより好ましく、８０質量％以上であることがさらに好ましく、８５質量％以上であることが特に好ましい。また、９８質量％以下であることがより好ましく、９６質量％以下であることがさらに好ましく、９５質量％以下であることが特に好ましい。

[0027] ＰＶＡフィルムは、それを延伸する際の延伸性向上の観点から可塑剤を含むことが好ましい。当該可塑剤としては、例えば、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、トリメチロールプロパン等の多価アルコールなどを挙げることができ、ＰＶＡフィルムはこれらの可塑剤の１種または２種以上を含むことができる。これらの中でも、延伸性の向上効果の観点からグリセリンが好ましい。

[0028] ＰＶＡフィルムにおける可塑剤の含有量は、それに含まれるＰＶＡ１００質量部に対して、１～２０質量部の範囲内であることが好ましい。当該含有量が１質量部以上であることにより、ＰＶＡフィルムの延伸性をより向上させることができる。一方、当該含有量が２０質量部以下であることにより、ＰＶＡフィルムが柔軟になり過ぎて取り扱い性が低下するのを防止することができる。ＰＶＡフィルムにおける可塑剤の含有量はＰＶＡ１００質量部に対して２質量部以上であることがより好ましく、４質量部以上であることがさらに好ましく、５質量部以上であることが特に好ましい。また、可塑剤の含有量は、１５質量部以下であることがより好ましく、１２質量部以下であることがさらに好ましい。なお、偏光フィルムの製造条件などにもよるが、ＰＶＡフィルムに含まれる可塑剤は偏光フィルムを製造する際に溶出することがあるため、その全量が偏光フィルムに残存するとは限らない。

[0029] ＰＶＡフィルムは、必要に応じて、酸化防止剤、凍結防止剤、ｐＨ調整剤、隠蔽剤、着色防止剤、油剤、界面活性剤などの成分をさらに含んでいてもよい。

[0030] 本発明の製造方法において使用されるＰＶＡフィルムの厚みは、５～１００μｍである。厚みが１００μｍ以下であることにより、薄型の偏光フィルムが容易に得られる。ＰＶＡフィルムの厚みは、６０μｍ以下であることが好ましい。一方、厚みが５μｍ未満である場合、偏光フィルムの製造が困難になるほか、染色ムラが生じやすくなる。ＰＶＡフィルムの厚みは、７μｍ以上であることが好ましい。ここでいう厚みは、多層フィルムの場合にはＰＶＡ層の厚みのことをいう。

[0031] ＰＶＡフィルムは、単層フィルムであってもよいし、ＰＶＡ層と基材樹脂層を有する多層フィルムを用いてもよい。単層フィルムの場合には、ハンドリング性を確保するために、フィルムの厚みが２０μｍ以上であることが好ましく、３０μｍ以上であることがより好ましい。一方、多層フィルムの場合には、ＰＶＡ層の厚みを２０μｍ以下にすることもできるし、１５μｍ以下にすることもできる。多層フィルムにおける基材樹脂層の厚みは、通常２０～５００μｍである。

[0032] ＰＶＡフィルムとして、ＰＶＡ層と基材樹脂層を有する多層フィルムを用いる場合、基材樹脂は、ＰＶＡとともに延伸処理ができるものでなければならない。ポリエステルやポリオレフィン樹脂などを用いることができる。なかでも、非晶ポリエステル樹脂が好ましく、ポリエチレンテレフタレートや、それにイソフタル酸や１，４－シクロヘキサンジメタノールなどの共重合成分を共重合した非晶ポリエステル樹脂が好適に用いられる。ＰＶＡ溶液を基材樹脂フィルムに塗布することによって多層フィルムを製造することが好ましい。このとき、ＰＶＡ層と基材樹脂層の間の接着性を改善するために、基材樹脂フィルムの表面を改質したり、両層間に接着剤層を形成したりしてもよい。

[0033] ＰＶＡフィルムの形状は特に制限されないが、偏光フィルムを製造する際に連続して供給できることから長尺のＰＶＡフィルムであることが好ましい。長尺のＰＶＡフィルムの長さ（長尺方向の長さ）は特に制限されず、製造される偏光フィルムの用途などに応じて適宜設定することができ、例えば、

５～２０，０００ｍの範囲内とすることができる。

[0034] ＰＶＡフィルムの幅は特に制限されず、製造される偏光フィルムの用途などに応じて適宜設定することができる。近年、液晶テレビや液晶モニターの大画面化が進行しているので、ＰＶＡフィルムの幅を０．５ｍ以上、より好ましくは１．０ｍ以上にしておくと、これらの用途に好適である。一方、ＰＶＡフィルムの幅があまりに広すぎると実用化されている装置で偏光フィルムを製造する場合に均一に延伸することが困難になる傾向があることから、ＰＶＡフィルムの幅は７ｍ以下であることが好ましい。

[0035] 以上説明したＰＶＡフィルムを原材料として用いて、本発明の偏光フィルムが製造される。具体的には、少なくとも膨潤工程、染色工程、第１架橋延伸工程、第２架橋延伸工程をこの順番に施して偏光フィルムが製造される。前記第２架橋延伸工程の後に、洗浄工程や乾燥工程を施すことも好ましい。以下、各工程について詳細に説明する。

[0036] 本発明の製造方法では、まずＰＶＡフィルムを膨潤工程に供する。膨潤工程では、１０～５０℃の水に浸漬してＰＶＡフィルムを膨潤させる。水の温度は、２０℃以上であることが好ましく、４０℃以下であることが好ましい。このような温度範囲内の水に浸漬することで、ＰＶＡフィルムを効率良く均一に膨潤させることができる。ＰＶＡフィルムを水に浸漬する時間は、０．１～５分間の範囲内であることが好ましく、０．５～３分間の範囲内であることがより好ましい。このような浸漬時間とすることで、ＰＶＡフィルムを効率良く均一に膨潤させることができる。なお、ＰＶＡフィルムが浸漬される水は純水に限定されず、各種成分が溶解した水溶液であってもよいし、水と水溶性有機溶媒との混合物であってもよい。膨潤工程において、ＰＶＡフィルムに対し一軸延伸を施すことが好ましい。その場合の延伸倍率は特に限定されないが、１．２～２．８倍であることが好ましい。当該延伸倍率は、１．５倍以上であることがより好ましく、２．５倍以下であることもより好ましい。

[0037] 本発明の製造方法では、前記膨潤工程の後に染色工程に供される。染色工

程では、ヨウ素及びヨウ化カリウムを合計で０．５～３質量％含む１０～５０℃の水溶液に浸漬して、ヨウ素系二色性色素をＰＶＡフィルムに含浸させるとともに、総延伸倍率が２～３倍になるように一軸延伸する。これにより、ＰＶＡフィルムをヨウ素系二色性色素で染色するとともに、フィルム中のＰＶＡの分子鎖を配向させ、ヨウ素系二色性色素も配向させる。

[0038] 染色は、ヨウ素系色素を含む染色浴にＰＶＡフィルムを浸漬することにより行われる。染色浴は、ヨウ素（I_2）およびヨウ化カリウム（ＫＩ）を水と混合することにより調製される。ヨウ素およびヨウ化カリウムを水と混合することで、I_3^-やI_5^-などのヨウ素系色素を発生させることができる。染色浴におけるヨウ素及びヨウ化カリウムの合計含有量はそれらの合計で０．５～３質量％である。ヨウ素及びヨウ化カリウムの合計含有量は、０．８質量％以上であることが好ましく、２．５質量％以下であることも好ましい。このような濃度範囲で染色することによって、効率よく均一に染色することが可能である。ヨウ素に対するヨウ化カリウムの質量比（ＫＩ／I_2）は、１０～２００であることが好ましく、１５～１５０であることがより好ましい。染色浴には、ホウ酸、ホウ砂等のホウ酸塩などのホウ素化合物を含んでいてもよいが、その含有量は、通常ホウ酸換算で５質量％未満であり、好適には１質量％以下である。

[0039] 染色浴の温度は１０～５０℃である。当該温度は、１５℃以上であることが好ましく、２０℃以上であることがより好ましい。また当該温度は、４０℃以下であることが好ましく、３０℃以下であることがより好ましい。このような温度範囲内で染色することでＰＶＡフィルムを効率良く均一に染色することができる。また、ＰＶＡフィルムを染色浴に浸漬する時間としては、０．１～１０分間の範囲内であることが好ましく、０．２～５分間の範囲内であることがより好ましい。このような時間の範囲とすることでＰＶＡフィルムを斑なく染色することができる。

[0040] 染色工程において、ＰＶＡフィルムを染色するとともに一軸延伸して、総延伸倍率が２～３倍になるようにする。このような総延伸倍率を有するＰＶ

Ａフィルムに対して、引き続き２段階の架橋延伸工程を施すことにより、優れた偏光性能を有し、しかも収縮応力の低い偏光フィルムを得ることができる。膨潤工程及び染色工程を含むこれまでの工程を経た総延伸倍率が２～３倍になるようにすればよい。染色工程における延伸倍率は、１倍を超えていればよく、１．０５倍以上であることがより好ましい。

[0041] 本発明の製造方法では、前記染色工程の後に第１架橋延伸工程及び第２架橋延伸工程に供される。条件の異なる２段階の架橋延伸工程を施すことによって、得られる偏光フィルムの結晶状況及び配向状態を制御することができ、優れた偏光性能を有し、しかも収縮応力の低い偏光フィルムを得ることができる。以下、これら２つの架橋延伸工程について説明する。

[0042] 第１架橋延伸工程では、１～５質量％のホウ酸を含む４０～５５℃の水溶液中で、該工程中の延伸倍率が１．１～１．３倍かつ総延伸倍率が２．５～３．５倍になるように一軸延伸する。ＰＶＡフィルムが浸漬されるホウ酸水溶液は１～５質量％のホウ酸を含む。ホウ酸の濃度は１．５質量％以上であることが好ましく、４質量％以下であることも好ましい。このような濃度とすることによってホウ酸による分子間架橋反応を適切な速度で進行させることができる。なお、ホウ酸は、水溶液中でホウ酸又はホウ酸イオンになり得るものであればよく、ホウ酸、ホウ酸塩のいずれを用いることもできるが、好適にはホウ酸である。ホウ酸塩を用いる場合の濃度は、ホウ酸（H_3BO_3）の質量換算で計算される。ホウ酸水溶液は、ヨウ化カリウムを含有していてもよく、その場合の濃度は０．０１～１０質量％の範囲内であることが好ましい。ヨウ化カリウムを含有することによって、得られる偏光フィルムの偏光性能を調整することができる。第１架橋延伸工程でヨウ化カリウムを含んでいてもよいし、後述する第２架橋延伸工程でヨウ化カリウムを含んでいてもよいし、両工程で含んでいてもよい。

[0043] 第１架橋延伸工程におけるホウ酸水溶液の温度は４０～５５℃である。当該温度は、４２℃以上であることが好ましく、５３℃以下であることも好ましい。当該温度が低すぎる場合には、ホウ酸による架橋反応の進行が不十分

となり、得られる偏光フィルムの偏光特性が低下する。一方、当該温度が高すぎる場合には、フィルムからＰＶＡが溶出するおそれがある。そして、このような温度条件下において、延伸倍率が１．１～１．３倍かつ総延伸倍率が２．５～３．５倍になるように一軸延伸する。総延伸倍率は、２．６倍以上であることが好ましく、３．４倍以下であることも好ましい。このように、第１架橋延伸工程では、少しだけ一軸延伸して適度に配向させながらホウ酸架橋反応を進行させる。これによって、引き続く第２架橋延伸工程において高温のホウ酸水溶液に浸漬された場合にも、フィルムからＰＶＡがホウ酸水溶液中に溶出したりフィルムの強度が大きく低下したりすることがなく、さらに高倍率に延伸することができる。

[0044] 引き続き、第２架橋延伸工程では、１～５質量％のホウ酸を含む６０～７０℃の水溶液中で、該工程中の延伸倍率が１．８～３．０倍かつ総延伸倍率が６～８倍になるように一軸延伸する。用いられるホウ酸水溶液の組成は、第１架橋延伸工程で用いられる範囲のものと同様のものを用いることができる。

[0045] 第２架橋延伸工程において、ホウ酸水溶液の温度は６０～７０℃である。当該温度は、６２℃以上であることが好ましく、６８℃以下であることも好ましい。温度が低すぎると収縮応力が大きくなってしまう。一方、温度が高すぎるとフィルムからＰＶＡがホウ酸水溶液中に溶出したり、偏光度が低下したりする。そして、前記温度範囲において、１．８～３．０倍かつ総延伸倍率が６～８倍になるように一軸延伸する。第２架橋延伸工程中における延伸倍率は、２倍以上であることが好ましく、２．８倍以下であることも好ましい。また総延伸倍率は６．２倍以上であることが好ましく、７．８倍以下であることも好ましい。すなわち、高温のホウ酸水溶液中において、比較的高倍率に延伸しながらホウ酸架橋反応を進行させ、その結果乾燥工程において配向したＰＶＡの結晶化ならびに固定化を促す。これによって、偏光性能が高く、しかも収縮応力が小さい偏光フィルムを製造することができる。

[0046] 第２架橋延伸工程における最大延伸応力が１５Ｎ／ｍｍ^{2}以下であることが

好ましい。ここで、最大延伸応力とは、第２架橋延伸工程において、隣接するロール間にかかる引張力を原料のＰＶＡフィルムの断面積で割った値である。３本以上のロールを用いるときには、その中の最大の引張力を採用する。最大延伸応力を小さくすることによって、収縮応力の小さい偏光フィルムを得ることができる。最大延伸応力はより好適には１０Ｎ／ｍｍ^{2}以下である。また通常、最大延伸応力は１Ｎ／ｍｍ^{2}以上である。

[0047] 前記第１及び第２架橋延伸工程において、ＰＶＡフィルムを一軸延伸する場合には、水浴内に互いに平行な複数のロールを備える延伸装置を使用して、各ロール間の周速を変えることにより行うことができる。

[0048] 前記第２架橋延伸工程の後に、洗浄工程に供することが好ましい。洗浄工程では、フィルム表面の不要な薬品類や異物を除去したり、最終的に得られる偏光フィルムの光学的性能を調節したりする。洗浄工程は、ＰＶＡフィルムを洗浄浴に浸漬させたり、ＰＶＡフィルムに洗浄液を散布したりすることによって行うことができる。洗浄液としては水を使用することができるが、これらにヨウ化カリウムを含有させてもよい。ヨウ化カリウムを含有させる場合には偏光膜の色調を調整することができる。ヨウ化カリウムの含有量は、０．１～１０質量％であることが好ましい。洗浄液の温度は通常１０～４０℃であり、好適には１５～３０℃である。洗浄浴は１槽だけでなく複数槽用いても構わない。また、複数槽用いる場合の各槽中の洗浄液の組成は目的に応じてそれぞれ調整することができる。

[0049] 前記洗浄工程に引き続き、乾燥工程に供することが好ましい。乾燥工程における温度は特に制限されないが、３０～１５０℃であることが好ましく、５０～１３０℃であることがより好ましい。上記範囲内の温度で乾燥することで寸法安定性に優れる偏光フィルムが得られやすい。

[0050] こうして得られた本発明の偏光フィルムの厚みは、１～３０μｍであることが好ましい。厚みが１μｍ未満である場合には高速度で生産することが困難な場合があり、より好適には３μｍ以上である。一方、厚みが３０μｍを超える場合には、延伸加工時の延伸張力が高くなり装置が破損する場合があ

り、より好適には２５μｍ以下である。ここでいう厚みは、多層フィルムの場合にはＰＶＡ層の厚みのことをいう。

[0051] 得られた偏光フィルムがＰＶＡの単層フィルムである場合には、ハンドリング性を確保するために、偏光フィルムの厚みが５μｍ以上であることが好ましく、７μｍ以上であることがより好ましい。一方、多層フィルムからなる偏光フィルムの場合には、ＰＶＡ層の厚みを５μｍ以下にすることもできるし、３μｍ以下にすることもできる。多層フィルムにおける基材樹脂層の厚みは、通常１０～２５０μｍである。

[0052] 本発明の偏光フィルムの単体透過率は４２～４５％であることが好ましい。単体透過率が４２％未満である場合、液晶ディスプレイの明るさが低下する。単体透過率はより好適には４２．５％以上である。一方、単体透過率が４５％を超える偏光フィルムでは、高い偏光度の偏光フィルムを得ることが困難であり、単体透過率はより好適には４４．５％以下である。また、本発明の偏光フィルムの偏光度は９９．９８０％以上であることが好ましい。偏光度が９９．９８０％以上であることによって、液晶ディスプレイの画質が優れたものになる。偏光度は、より好適には９９．９８２％以上である。

[0053] 本発明の偏光フィルムの収縮応力は４５Ｎ／ｍｍ^{2}以下であることが好ましい。収縮応力が小さいことによって、高温下で使用した場合にも寸法安定性に優れたものとなる。収縮応力は、より好適には４０Ｎ／ｍｍ^{2}以下である。ここで収縮応力は、試料となる偏光フィルムを固定し、８０℃で４時間維持したときの張力を試料の断面積で割った値のことをいう。

[0054] また本発明の偏光フィルムは、「単体透過率が４３．５％のときの偏光度」が９９．９９０％以上であることが好ましい。この値は、偏光フィルムの単体透過率（Ｔ）が４３．５％でない場合に、４３．５％であると仮定した場合の偏光度を算出したものである。単体透過率が４３．５％のときの偏光度が９９．９９１％以上であることがより好ましく、９９．９９２％以上であることがさらに好ましい。

[0055] 「単体透過率が４３．５％のときの偏光度」の算出方法は以下のとおりで

ある。まず、表面反射を排除した透過率（Ｔ’）と単体透過率（Ｔ）の関係は式（１）で示される。このとき、ＰＶＡの屈折率は１．５であるとし、表面での反射率は４％であるとした。透過率（Ｔ’）と偏光度（Ｖ）と二色性比（Ｒ）との関係は式（２）で示され、式（２）を変形したのが式（３）である。ここで、二色性比（Ｒ）は、単体透過率（Ｔ）が大きく変動しない範囲、例えば４２～４５％の範囲では染料濃度によってほとんど変動しないので、定数として取扱うことができる。したがって、単体透過率（Ｔ）および偏光度（Ｖ）を計測した上で、それらの値を用いて式（１）及び（２）を解くことで偏光膜の二色性比（Ｒ）を定数として算出することができる。そのＲを代入した式（３）と式（１）から、Ｔ＝４３．５（％）のときの偏光度（Ｖ）を求めることができる。

$$T' = T / (1 - 0.04)^2 \qquad (1)$$

$$R = \{-\ln[T'(1-V)]\} / \{-\ln[T'(1+V)]\} \qquad (2)$$

$$T' = [1-V]^{1/(R-1)} / [1+V]^{R/(R-1)} \qquad (3)$$

[0056] また、本発明の偏光フィルムは、広角Ｘ線回折（ＷＡＸＤ）測定によって構造解析した際に、従来の偏光フィルムとは異なる構造的特徴を有することが明らかになった。以下、説明する。

[0057] 本発明の偏光フィルムをＷＡＸＤ測定することによって、回折角（２θ）に対するＸ線強度のプロファイルを作成する。そして、後の実施例に記載する方法にしたがって、ピーク分割をする。まず、「ＰＶＡ結晶」、「ＰＶＡ非晶」、「ＰＶＡ－ホウ酸凝集構造」の３成分に分割する。ここで、「ＰＶＡ結晶」は結晶状態にあるＰＶＡ鎖のことをいい、「ＰＶＡ非晶」とは結晶状態にない無秩序状態のＰＶＡ鎖のことをいう。また、「ＰＶＡ－ホウ酸凝集構造」に由来するピークはＰＶＡにホウ酸を添加した場合に出現することが知られているピークであり、ＰＶＡとホウ酸が相互作用して形成された構造からの回折信号であると考えられている。

[0058] 次に、上記方法によって分割された３成分について、方位角φに対するＸ

線強度のプロファイルを作成する。これをさらにそれぞれ、無配向成分、低配向成分及び高配向成分の３成分に分割することで、全部で９成分に分割する。このようにして、９成分全体を１００％としたときの各成分の割合（％）を求めることができる。そして、「ＰＶＡ－ホウ酸凝集構造」の高配向成分を構造因子Ａ、「ＰＶＡ非晶」の高配向成分を構造因子Ｂとした。今回、構造因子Ａは偏光性能を高めるために必要な構造であり、構造因子Ｂは収縮応力の原因構造であることがわかった。

[0059] 構造因子Ａは、配向したＰＶＡ鎖をホウ酸が分子内または分子間架橋して安定化した構造であることが、D. Fujiwara et al., Polymer Preprints, Japan, 59, 2, 3043, 2010； D. Fujiwara et al., Polymer Preprints, Japan, 60, 2, 3393, 2011；K. Ohishi et al., Polymer, 51, 687-693, 2010等によって示されている。高い偏光性能を実現するにはフィルム中により多くのポリヨウ素イオンを保持させなければならない。高度に配向した「ＰＶＡ－ホウ酸凝集構造」では、ホウ酸がＰＶＡ鎖の熱運動や配向緩和を抑制するために、ポリヨウ素イオンを安定化させる効果があり、その結果、多くのポリヨウ素イオンを安定的に保持することができる。

[0060] 構造因子ＢはＰＶＡ鎖が延伸によって高度に配向し、そのまま凍結された構造である。結晶化していないＰＶＡ鎖によるものであり、ＰＶＡのガラス転移温度以上の温度では、熱運動によって分子運動性が高まり、また結晶やホウ酸による拘束がないために、容易に配向緩和しやすい。構造因子Ｂは高度に配向しているため、配向緩和するときの力が大きい。

[0061] 構造因子Ａおよび構造因子Ｂは、ＰＶＡフィルムから偏光フィルムを製造する際の様々な条件によって制御することができる。例えば、構造因子Ａはホウ酸を含む架橋槽のホウ酸濃度に依存し、ホウ酸濃度が高いほど構造因子Ａは多くなる。また例えば、構造因子Ｂは延伸倍率に依存し、延伸倍率を小さくすることでＰＶＡ鎖の配向を抑制し、構造因子Ｂを減らすことができる。

[0062] しかしながら、ホウ酸濃度を高めると加工中の延伸性が低下したり、構造

因子Ｂが増えたりするなどの問題があった。一方、延伸倍率を小さくすると、構造因子Ａが少なくなり、高い偏光性能のフィルムを得ることができない問題があった。すなわち、高い偏光性能かつ低収縮応力を同時に満たす偏光フィルムを得ることは困難であった。

[0063] 今回、前述したような製造方法を採用することによって、従来の偏光フィルムよりも、構造因子Ａの含有率が高く、構造因子Ｂの含有率の低い偏光フィルムを製造することができた。これにより、これまで製造することが困難であった、優れた偏光性能を有し、かつ収縮応力が低い偏光フィルムを得ることができた。具体的には、広角Ｘ線回折測定における構造因子Ａの含有率（C_A）が３～４．５％であり、構造因子Ｂの含有率（C_B）が２．０～８．５％であり、かつ比（C_A/C_B）が０．４以上である偏光フィルムを得ることができた。

[0064] 構造因子Ａの含有率（C_A）が３～４．５％であることが好ましい。含有率（C_A）が３％以上であることにより、優れた偏光性能を有することができる。一方、構造因子Ｂの含有率（C_B）は２．０～８．５％であることが好ましく、２．５～８．５％であることがより好ましく、３．０～８．５％であることがさらにより好ましく、４．５～８．５％であることが特に好ましい。含有率（C_B）が８．５％以下であることにより、収縮応力を小さくすることができる。そして、その両者の比（C_A/C_B）が０．４以上であることが好ましい。比（C_A/C_B）が大きい値をとることにより、優れた偏光性能を有し、かつ収縮応力が低い偏光フィルムを得ることができる。

[0065] 本発明の偏光フィルムの好適な態様は、ヨウ素系二色性色素を含むポリビニルアルコールフィルムからなる偏光フィルムであって；単体透過率４３．５％のときの偏光度が９９．９９０％以上であり；かつ、広角Ｘ線回折測定における構造因子Ａの含有率（C_A）が３～４．５％であり、構造因子Ｂの含有率（C_B）が２．０～８．５％であり、かつ比（C_A/C_B）が０．４以上である偏光フィルムである。

[0066] 本発明の偏光フィルムの他の好適な態様は、ヨウ素系二色性色素を含むポ

リビニルアルコールフィルムからなる偏光フィルムであって；単体透過率が４２～４５％であり；偏光度が９９．９８０％以上であり；かつ、広角Ｘ線回折測定における構造因子Ａの含有率（C_A）が３～４．５％であり、構造因子Ｂの含有率（C_B）が２．０～８．５％であり、かつ比（C_A／C_B）が０．４以上である偏光フィルムである。

[0067] 本発明の偏光フィルムの他の好適な態様は、ヨウ素系二色性色素を含むポリビニルアルコールフィルムからなる偏光フィルムであって；単体透過率４３．５％のときの偏光度が９９．９９０％以上であり；かつ、収縮応力が４５Ｎ／ｍｍ^{2}以下である偏光フィルムである。

[0068] 本発明の偏光フィルムの他の好適な態様は、ヨウ素系二色性色素を含むポリビニルアルコールフィルムからなる偏光フィルムであって；単体透過率が４２～４５％であり；偏光度が９９．９８０％以上であり；かつ、収縮応力が４５Ｎ／ｍｍ^{2}以下である偏光フィルムである。

[0069] 本発明の偏光フィルムは、通常、その両面または片面に保護膜を貼り合わせて偏光板にして使用される。保護膜としては、光学的に透明でかつ機械的強度を有するものが挙げられ、具体的には例えば、三酢酸セルロース（ＴＡＣ）フィルム、酢酸・酪酸セルロース（ＣＡＢ）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使用することができる。また、貼り合わせのための接着剤としては、ＰＶＡ系接着剤やウレタン系接着剤、もしくは紫外線硬化型接着剤などを挙げることができる。

[0070] こうして得られた偏光板は、高性能の液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）に用いることができる。明るく、偏光特性が良好であり、しかも高温条件下で使用しても寸法安定性に優れた偏光板を提供することができる。したがって、各種の高性能ＬＣＤ、特にモバイル用途のＬＣＤ用の偏光板として好適に用いることができる。

実施例

[0071] 以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。以下の実施例及び比較例において採

用された、分析方法及び評価方法は以下に示す方法にしたがって行った。

[0072] ［偏光フィルムの光学特性］

以下の実施例及び比較例で得られた偏光フィルムの幅方向の中央部から、偏光フィルムの長手方向に３ｃｍ、その垂直方向に１．５ｃｍの長方形のサンプルを採取し、積分球付き分光光度計（日本分光株式会社製「Ｖ７１００」）を用いて、ＪＩＳ　Ｚ　８７２２（物体色の測定方法）に準拠し、視感度補正を行った上で、単体透過率（Ｔ）および偏光度（Ｖ）を計測した。

[0073] こうして得られたＴおよびＶの値から以下の式（１）及び（２）を解くことで偏光膜の二色性比（Ｒ）を算出し、そのＲを代入した式（３）と式（１）を計算することでＴ＝４３．５％のときの偏光度を求めた。ここで、ＰＶＡの屈折率は１．５であるとし、表面での反射率は４％であるとした。また、二色性比（Ｒ）は、単体透過率が大きく変動しない範囲、例えば４２～４５％の範囲では染料濃度によって変動しない定数として取扱うことができる。

$$T' = T / (1 - 0.04)^2 \quad (1)$$

$$R = \{-\ln[T'(1-V)]\} / \{-\ln[T'(1+V)]\} \quad (2)$$

$$T' = [1-V]^{1/(R-1)} / [1+V]^{R/(R-1)} \quad (3)$$

[0074] 「偏光フィルムの広角Ｘ線回折（ＷＡＸＤ）測定」

広角X線回折（Wide Angle X-ray Diffraction : WAXD）測定は、Bruker AXS製のD8 Discover装置を使用して実施した。入射X線波長は0.154nm（Cuターゲット）とした。検出器には位置敏感型2次元ガス検出器のHi-STARを使用し、カメラ距離（試料と検出器間の距離）はおよそ150mmに設定した。X線発生装置のフィラメント電流を110mA、電圧を45kVとし、コリメータ径は0.5mmのものを使用した。

[0075] 偏光フィルムを短辺5mm、長辺20mmの長方形に切り取った。このとき長辺方向は偏光フィルムの延伸方向と一致させた。装置付属のサンプルホルダに両面テープを貼り付け、切り取った偏光フィルムを固定した。本測定では、複

数枚の偏光フィルムを重ねるのではなく、1枚の偏光フィルムをサンプルホルダに貼り付けた。バックグラウンド散乱や検出器の電気ノイズ等よりも十分に偏光フィルムの信号が強いことを事前に確認した。ただし偏光フィルムからの回折信号強度が弱い場合には、フィルムを複数枚重ねて測定してもよい。その場合は、それぞれの偏光フィルムの延伸方向が完全に一致するように偏光フィルムを貼り付けなければならない。

[0076] 偏光フィルムの延伸方向がD8 Discover with GADDS装置のY軸方向と一致するようにサンプルホルダをX線装置のステージに取り付けた。このとき偏光フィルム表面に対する法線は、X線が入射する方向と一致させるようにした。X線が前記入射方向から偏光フィルムに照射されるように、装置のX軸、Y軸、Z軸を調整した。

[0077] WAXD測定は次の条件で実施した。試料のω軸（偏光フィルム表面に対する法線とX線入射方向とのなす角度がωとなるように設定した軸。一般的にはθ軸と呼ばれることが多い。）を11°、検出器位置である2θ軸（検出器表面に対する法線と入射X線方向とのなす角度が２θとなるように設定した軸）を22°、偏光フィルム面内での回転に相当するφ軸を90°または0°に設定した。φ軸は偏光フィルム面内での方位角方向と一致している。偏光フィルムの延伸方向を子午線方向、面内でその垂直方向を赤道線方向としたとき、φ軸が90°であれば赤道線方向の回折情報を、φ軸が0°であれば子午線方向の回折情報を取得できる。検出器で観測される回折または散乱はBraggの条件を満たすものである。本測定条件の場合、例えば検出されるPVA結晶からの110回折の信号は、偏光フィルムの厚み方向とおよそ一致している（110）による回折である。φ軸を90°または0°にし、それぞれX線露光時間を60分として測定した。

[0078] [偏光フィルムのWAXD測定データ解析]

取得したWAXDの2次元写真を、GADDS（General Area Detector Diffraction System）ソフトウェアを使用して、2θに対するX線強度I(2θ)の1次元プロファイルへと変換した。2θ範囲を5°から35°とした。サンプリングのステ

ップは0.05°間隔とした。方位角方向と一致するφ軸範囲は、-5°から5°、5°から15°、15°から25°、25°から35°、35°から45°、45°から55°、55°から65°、65°から75°、75°から85°、85°から95°、95°から105°、105°から115°、115°から125°、125°から135°、135°から145°、145°から155°、155°から165°、165°から175°、175°から185°のように、方位角方向に10°の方位角範囲にて分割してそれぞれI(2θ)プロファイルを得た。偏光フィルムの延伸方向が0°、その垂直方向が90°に対応している。同操作をバックグラウンド散乱データ（偏光フィルムを取り付けずに同条件にて測定したデータ）にも適用した。

[0079] I(2θ)プロファイルの解析を次の手順で実施した。まず偏光フィルムの測定で得たI(2θ)プロファイルから、バックグラウンド測定で得た同方位角範囲のI(2θ)プロファイルを差し引いた。バックグラウンド散乱を差し引いたI(2θ)プロファイルに対して、図３のように、2θ位置が6.5°における強度値I(6.5)と2θ位置が30.5°における強度値I(30.5)を結ぶベースライン直線を作成して、バックグラウンド散乱を差し引いたI(2θ)プロファイルからさらに差し引いた。ベースライン直線は、I(2θ)-2θ座標上において、(6.5, I(6.5))と(30.5, I(30.5))の2点を通る一次関数である。なおベースライン直線に対する実測データのばらつきの影響を抑えるために、I(6.5)はI(6.0)からI(7.0)の算術平均値とし、I(30.5)はI(30.0)からI(31.0)の算術平均値とした。ここで子午線方向すなわち方位角が0°付近のI(2θ)プロファイルには、2θ位置でおよそ28°付近に延伸方向に配向したポリヨウ素イオンによる回折ピークが観測されるので、I(30.5)はポリヨウ素イオンによる回折ピークの影響を受けてしまう。そこでポリヨウ素イオンによる回折ピークが観測される場合には、あらかじめその回折ピークを除去した。回折ピーク形状がガウス関数で表現できるものとみなし、I(2θ)プロファイルへの影響がなくなるようにガウス関数のピークトップ位置x、ピーク高さh、ピークの幅（正規分布の標準偏差σ）を調整し、I(2θ)プロファイルからガウス関数を適切に差し引いた。こうした操作をすべての各方位角のI(2θ)プロファイル

に対して実施した。ベースライン直線を差し引いたものを、以後、補正したI(2θ)プロファイルと呼称する。

[0080] 図４に偏光フィルムおよびポバールフィルム原反の測定で得た補正したI(2θ)プロファイルを示す。2θにおいて10°から30°の範囲にかけて観測されるブロードで散漫な散乱成分は、主としてPVAの非晶から生じるものである。2θにおいて19°から21°の範囲にかけて観測されるピーク状の成分はPVA結晶の（1-10）および（110）による回折から生じる。一方、2θにおいて21°から23°の範囲にかけて観測されるピーク状の成分は、PVAにホウ酸を添加した際に出現することが知られており、PVAとホウ酸が相互作用して形成した構造からの回折信号であると考えられている。このPVAとホウ酸が相互作用して形成した構造を「PVA-ホウ酸凝集構造」と呼称する。すなわち偏光フィルムを測定して得られた補正したI(2θ)プロファイルは、「PVA非晶」、「PVA結晶」、「PVA-ホウ酸凝集構造」の3成分に分離が可能である。そこで補正したI(2θ)プロファイルには波形分離解析を適用した。

[0081] 「PVA非晶」、「PVA結晶」、「PVA-ホウ酸凝集構造」からの散乱または回折信号がガウス関数で表現できるものと仮定した。それぞれ、ガウス関数A、ガウス関数B、ガウス関数Cとした。ガウス関数の形状を定義するパラメータは、ピークトップ位置x、ピーク高さh、ピークの幅（ここでは正規分布の標準偏差σを意味する）とした。各成分を表現する3つのガウス関数の和であるcalculated-I(2θ)プロファイルが補正したI(2θ)プロファイルと一致するように、3つのガウス関数のピークトップ位置x、ピーク高さh、ピークの幅を可変パラメータとして、最小自乗フィッティングによって全パラメータを最適化した。その結果を図４中に示す。本波形分離解析においては、calculated-I(2θ)プロファイルが測定データのばらつきや解析による誤差、フィッティングの系統的エラーの影響を受けることなく、偏光フィルムの構造を反映するように3つのガウス関数で適切に表現されていなければならない。そこで本試験においては、波形分離解析において次の（ａ）から（ｆ）のような制約を導入して実施した。

[0082] （ａ）2θにおいて13°から16°と25°から28°の範囲における信号は「PVA非晶」から生ずる散乱であるとみなせるので、同2θ範囲においてはガウス関数Aだけで補正したI(2θ)プロファイルを再現する。

（ｂ）2θにおいておよそ17°から21°の範囲における信号は「PVA非晶」と「PVA結晶」から生ずる散乱および回折であり、とくに「PVA結晶」の寄与が大きい。結晶による回折ピーク位置は既知であり、そこでガウス関数Bのピークトップ位置xは固定する。

（ｃ）2θにおいておよそ20°から23°の範囲における信号は「PVA非晶」と「PVA-ホウ酸凝集構造」から生ずる散乱および回折である。とくに「PVA-ホウ酸凝集構造」の寄与が大きい。そこでガウス関数Cのピークトップ位置xを固定する。

（ｄ）「PVA結晶」と「PVA-ホウ酸凝集構造」を適切に分離するために、ガウス関数Bとガウス関数Cのピークの幅は同じ値とする。なぜなら、どのような偏光フィルムを測定しても、17°から21°と20°から23°における回折強度はおよそ等しく、「PVA結晶」による回折ピークと「PVA-ホウ酸凝集構造」による回折ピークの形状には大きな違いがないと見込まれるからである。

（ｅ）上記（ａ）～（ｄ）を踏まえ、すべての補正したI(2θ)プロファイルを3つのガウス関数の和であるcalculated-I(2θ)プロファイルが良好に再現するような、3つのガウス関数それぞれのピークトップ位置x、ピークの幅σの最適値を探索した。その結果、ガウス関数Aに対してはx＝20.0とσ＝4.0を、ガウス関数Bに対してはx＝19.7とσ＝1.3を、ガウス関数Cに対してはx＝22.0とσ＝1.3を採用したときに、すべての補正したI(2θ)プロファイルを矛盾なく良好に波形分離できることがわかった。ピークトップ位置xとピークの幅σは上述の最適値に固定する。

（ｆ）すべての補正したI(2θ)プロファイルに対して、3つのガウス関数のピーク高さhのみを可変パラメータとして最小自乗フィッティングした。フィッティング範囲は、6.5°から30.5°とした。

[0083] なお赤道線方向すなわち方位角が90°付近のI(2θ)プロファイルには、2θ

位置でおよそ11°付近に延伸方向に配向したPVA結晶による100回折ピークが観測される。100回折ピークが観測される場合は、回折ピーク形状がガウス関数で表現できるものとみなし、I(2θ)プロファイルへの波形分離解析に含めた。すなわちガウス関数のピークトップ位置x、ピーク高さh、ピークの幅σを適切に調整し、最小自乗フィッティングした。

[0084] 最小自乗フィッティングののち、3つのガウス関数の面積を計算し、それぞれ「PVA非晶」、「PVA結晶」、「PVA-ホウ酸凝集構造」から生ずる信号の積分強度値（A）であるとみなした。100回折ピークが観測される場合は、100回折ピークの積分強度値を「PVA結晶」に含めた。上記の波形分離解析をすべての各方位角の補正したI(2θ)プロファイルに対して実施し、「PVA非晶」、「PVA結晶」、「PVA-ホウ酸凝集構造」それぞれの積分強度値（A）を算出した。なおこれらの解析にはMicrosoft製のExcelソフトウェアを使用した。

[0085] 波形分離解析で得た「PVA非晶」、「PVA結晶」、「PVA-ホウ酸凝集構造」の積分強度値（A）を、方位角に対してプロットしたものが図５である。ここで方位角は次のように定義した。例えば、-5°から5°の方位角範囲の補正したI(2θ)プロファイルの解析結果は方位角0°に対して、85°から95°の方位角範囲の補正したI(2θ)プロファイルの解析結果は方位角90°に対してプロットした。

[0086] 各成分の積分強度値の方位角分散プロットA（φ）は、偏光フィルムの延伸方向に対する各成分の配向状態を反映している。解析した2θ範囲で観測された散乱または回折の信号が主としてPVA分子鎖間の干渉によるものであるとみなしたとき、方位角が90°で観測された信号の割合は、延伸方向にPVA分子鎖が並んだ成分の割合におよそ等しい。方位角が0°で観測された信号の割合は、延伸方向とは垂直方向にPVA分子鎖が並んだ成分の割合におよそ等しい。すなわち図５は各成分の配向状態の分布関数f（φ）とおよそ等しい。PVAが完全に無配向状態のとき、分布関数の方位角依存性はない。一方、PVAが延伸方向にある分布を伴って配向していれば、分布関数は90°を最大強度としたピーク形状を示す。

[0087] そこで積分強度値の方位角分散プロットA（φ）を配向成分の分布関数f1（φ）と無配向成分の分布関数f2（φ）に分離した。無配向成分の分布関数は方位角依存性がないため、f2（φ）＝C（Cは定数）とした。図６に示すように、どの方位角においても一定の定数Cとなる成分がf2（φ）であり、特定の方位角に確率分布をもつ成分がf1（φ）である。いずれの偏光フィルムに対しても、方位角分散プロットA（φ）から精度よくf1（φ）を得るには次の手順でデータ処理するのがよいことがわかった。「PVA結晶」と「PVA-ホウ酸凝集構造」の配向成分の分布関数f1（φ）はローレンツ関数で表現できるものと仮定し、ピークトップ位置を90°とし、ピーク高さh、ピークの半値幅を可変パラメータとした。「PVA非晶」の配向成分の分布関数f1（φ）は２つのガウス関数の線形和で表現できるものと仮定し、ピークトップ位置を90°とし、それぞれの関数のピーク高さh、ピークの半値幅を可変パラメータとした。A（φ）をf1（φ）とf2（φ）の和が良好に再現するように最小自乗フィッティングをおこない、定数C、ピーク高さh、ピークの半値幅の最適解を得た。フィッティングは0°から180°の方位角範囲で実施した。

[0088] ここで、上記フィッティングによって得られた配向成分の分布関数f1（φ）のうち、方位角φが80°から100°の範囲、すなわち高配向した成分の割合は次のように求めた。まず、0°から180°の方位角範囲において、配向成分の分布関数f1（φ）の積分値を求めた。これをF1とした。次に、配向成分の分布関数f1（φ）における方位角φが80°から100°の範囲の積分値を計算し、これをF1aとした。F1-F1aは0°から80°および100°から180°の積分値であり、これをF1bとした。F1bは配向度が小さい配向成分である。0°から180°の方位角範囲において、無配向成分の分布関数f2（φ）の積分値F2を計算した。「PVA非晶」、「PVA結晶」、「PVA-ホウ酸凝集構造」のそれぞれに対してF1a、F1b、F2の値を得た。F1aは高配向成分、F1bは低配向成分、F2は無配向成分に比例する量である。

[0089] 「PVA非晶」、「PVA結晶」、「PVA-ホウ酸凝集構造」それぞれの高配向成分、低配向成分、無配向成分、すなわち9成分の存在割合は、次式のように、

各成分の積分値の総和に対する各成分の割合とみなした。これらをF1a-PVA非晶、F1b-PVA非晶、F2-PVA非晶、F1a-PVA結晶、F1b-PVA結晶、F2-PVA結晶、F1a-PVA-ホウ酸凝集構造、F1b-PVA-ホウ酸凝集構造、F2-PVA-ホウ酸凝集構造とする。

[0090] このうち、「PVA-ホウ酸凝集構造」の高配向成分F1a-PVA-ホウ酸凝集構造は、既述の通り、偏光フィルムの偏光性能と高い相関があることがわかった。延伸によって高度に配向し伸び切ったPVA鎖をホウ酸が相互作用して安定化することで、ポリヨウ素イオンの形成及び保持を促しているためである。「PVA-ホウ酸凝集構造」の高配向成分を構造因子Ａとする。一方、「PVA非晶」の高配向成分F1a-PVA非晶は偏光フィルムの収縮応力と高い相関があることがわかった。延伸によって高度に配向し伸び切ったPVA鎖は、温度を高めることで容易に熱運動し、配向緩和する力が強いため、収縮の原因となるからである。「PVA非晶」の高配向成分を構造因子Ｂとする。

[0091] さまざまな条件で製造した偏光フィルムの試料について、上記方法にしたがって構造因子Ａの含有率（C_A）と構造因子Ｂの含有率（C_B）を収縮応力に対してプロットしたグラフを図７に示す。また、比（C_A／C_B）を収縮応力に対してプロットしたグラフを図８に示す。収縮応力と、構造因子Ａの含有率（C_A）、構造因子Ｂの含有率（C_B）及び比（C_A／C_B）とが、よく相関していることがわかる。

[0092] ［偏光フィルムの収縮応力］

収縮応力は島津製作所製の恒温槽付きオートグラフＡＧ－Ｘとビデオ式伸び計ＴＲ Ｖｉｅｗ１２０Ｓを用いて測定した。測定には２０℃／２０％ＲＨで１８時間調湿した偏光フィルムを使用した。オートグラフＡＧ－Ｘの恒温槽を２０℃にした後、偏光フィルム（長さ方向１５ｃｍ、幅方向１．５ｃｍ）をチャック（チャック間隔５ｃｍ）に取り付け、引張り開始と同時に、８０℃へ恒温槽の昇温を開始した。偏光フィルムを１ｍｍ／ｍｉｎの速さで引張り、張力が２Ｎに到達した時点で引張りを停止し、その状態で４時間後までの張力を測定した。このとき、熱膨張によってチャック間の距離が変わ

るため、チャックに標線シールを貼り、ビデオ式伸び計ＴＲ Ｖｉｅｗ Ｘ１２０Ｓを用いてチャックに貼り付けた標線シールが動いた分だけチャック間の距離を修正できるようにして測定を行った。なお、４時間後の張力の測定値から初期張力２Ｎを差し引いた値を偏光フィルムの収縮力とし、その値をサンプル断面積で除した値を収縮応力（Ｎ／ｍｍ^2）と定義した。

[0093] ［第２架橋延伸工程における最大延伸応力］

第２架橋延伸工程における最大延伸応力は、第２架橋延伸工程において隣接するロール間にかかる延伸張力を、その間に設置したテンションロールによって計測し、原料のＰＶＡフィルムの断面積で割った値である。３本以上のロールを用いるときには、その中の最大の引張力を採用する。

[0094] ［実施例１］

ＰＶＡ（酢酸ビニル重合体のけん化物、重合度３０００、けん化度９９．９モル％）１００質量部、可塑剤としてグリセリン１０質量部、界面活性剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム：０．１質量部および水からなる製膜原液を用いてキャスト製膜することにより、厚み４５μｍのＰＶＡフィルムのロールを得た。このＰＶＡフィルムに対して、膨潤工程、染色工程、第１架橋延伸工程、第２架橋延伸工程、洗浄工程および乾燥工程を、順次行うことにより偏光フィルムを製造した。偏光フィルム製造装置の模式図を図１に示す。

[0095] 具体的には以下のようにして偏光フィルムを製造した。まず、膨潤工程において、上記のＰＶＡフィルムを、温度３０℃の水中に１分間浸漬している間に元の長さの２倍に長さ方向（ＭＤ）に一軸延伸（１段目延伸）した。引き続き染色工程において、ヨウ素を０．０６質量％およびヨウ化カリウムを１．４質量％含む温度３０℃の水溶液に１分間浸漬している間に元の長さの２．４倍まで長さ方向（ＭＤ）に一軸延伸（２段目延伸）した。引き続き第１架橋延伸工程において、ホウ酸を２．６質量％の濃度で含有する温度５０℃の水溶液に２分間浸漬している間に元の長さの３倍まで長さ方向（ＭＤ）に一軸延伸（３段目延伸）した。引き続き第２架橋延伸工程において、ホウ

酸を２．８質量％およびヨウ化カリウムを５質量％の濃度で含有する温度６５℃の水溶液中に浸漬している間に元の長さの７倍まで長さ方向（ＭＤ）に一軸延伸（４段目延伸）した。第２架橋延伸工程における最大延伸応力は５．５Ｎ／ｍｍ^{2}であった。引き続き洗浄工程において、ホウ酸を１．５質量％およびヨウ化カリウムを５質量％の濃度で含有する温度２２℃の水溶液中に１０秒間浸漬することによりフィルムを洗浄した。引き続き乾燥工程において、８０℃の乾燥機で９０秒間乾燥することにより、厚み１３．９μｍの偏光フィルムを製造した。

[0096] 得られた偏光フィルムを用いて、上記した方法により、構造因子ＡおよびＢ、単体透過率、偏光度、単体透過率４３．５％のときの偏光度および収縮応力を測定した。ＰＶＡ結晶の高配向成分、低配向成分及び無配向成分の含有率は、それぞれ５．４％、２．８％及び１５．１％であった。ＰＶＡ－ホウ酸凝集構造の高配向成分、低配向成分及び無配向成分の含有率は、それぞれ３．２％、１．４％及び４．６％であった。ＰＶＡ非晶の高配向成分、低配向成分及び無配向成分の含有率は、それぞれ８．０％、１０．３％及び４９．３％であった。すなわち、構造因子Ａの含有率（C_A）が３．２％であり、構造因子Ｂの含有率（C_B）が８．０％であり、比（C_A／C_B）が０．４であった。単体透過率は４３．７３％であり、偏光度は９９．９８２％であり、単体透過率４３．５％のときの偏光度は９９．９９３％であり、収縮応力は３４．５Ｎ／ｍｍ^{2}であった。これらの評価結果を表２に示した。

[0097] ［比較例１～８］

ＰＶＡフィルムの厚さと重合度、第１架橋延伸工程におけるホウ酸水溶液の温度、第１架橋延伸工程後の総延伸倍率、第２架橋延伸工程におけるホウ酸水溶液の温度、第２架橋延伸工程後の総延伸倍率を表１に示すように変更したこと以外は、実施例１と同様にして偏光フィルムを製造した。第２架橋延伸工程における最大延伸応力の値を表１に示す。

[0098] 得られた偏光フィルムを用いて実施例１と同様に、単体透過率、偏光度、単体透過率４３．５％のときの偏光度、収縮応力、構造因子Ａの含有率（C_A

）及び構造因子Ｂの含有率（C_B）を測定した。これらの評価結果を表２にまとめて示した。また、実施例１及び比較例１～４、７及び８で得られた偏光フィルムの単体透過率４３．５％のときの偏光度を収縮応力に対してプロットしたグラフを図２に示す。図２によれば、以下のことがわかる。すなわち比較例１～８では、単体透過率４３．５％のときの偏光度を高くしようとすると収縮応力が大きくなってしまう。これに対し実施例１では、比較例１～８とは顕著に異なり、単体透過率４３．５％のときの偏光度を高くしても、収縮応力を小さくすることができた。なお、比較例５及び６は、単体透過率４３．５％のときの偏光度が９９．９５０％未満であり、グラフの表示範囲から下に外れている。

[0099]

[表1]

	原料フィルム		第1架橋延伸工程			第2架橋延伸工程			
	厚み [μm]	PVA 平均 重合度	水溶液 温度 [℃]	工程内 延伸倍率 [倍]	総 延伸倍率 [倍]	水溶液 温度 [℃]	工程内 延伸倍率 [倍]	総 延伸倍率 [倍]	最大 延伸応力 [N/mm^2]
実施例1	45	3000	50	1.25	3	65	2.33	7.0	5.5
比較例1	45	2400	50	1.25	3	63	2.33	7.0	4.5
比較例2	45	3000	30	1.25	3	65	2.33	7.0	7.7
比較例3	45	3000	50	1.25	3	58	2.33	7.0	19.4
比較例4	45	3000	50	2.5	6	65	1.17	7.0	28.5
比較例5	60	2400	30	1.25	3	56	1.6	4.8	8.1
比較例6	60	2400	30	1.25	3	56	1.73	5.2	12.2
比較例7	60	2400	30	1.25	3	56	2.33	7.0	76.6
比較例8	60	2400	30	1.25	3	60	2.0	6.0	22.2

[0100]

[表2]

	偏光フィルム厚み [μm]	単体透過率 [%]	偏光度 [%]	偏光度 *1) [%]	収縮応力 [N/mm^2]	構造因子A含有率 C_A [%]	構造因子B含有率 C_B [%]	比 C_A/C_B
実施例1	13.9	43.73	99.982	99.993	34.5	3.2	8.0	0.40
比較例1	14.0	43.71	99.531	99.970	37.1	2.9	7.1	0.41
比較例2	13.6	43.54	99.982	99.985	42.1	3.6	9.1	0.40
比較例3	14.7	43.55	99.991	99.993	76.5	4.4	12.3	0.36
比較例4	14.2	43.66	99.985	99.992	89.0	4.2	12.6	0.33
比較例5	28.4	43.52	99.599	99.618	44.8	3.7	11.8	0.31
比較例6	26.9	43.64	99.767	99.834	52.3	4.1	10.5	0.39
比較例7	21.5	43.53	99.995	99.996	87.9	4.2	27.0	0.16
比較例8	22.1	43.68	99.963	99.981	43.8	3.1	9.8	0.32

*1）単体透過率43．5%のときの偏光度

符号の説明

[0101] 1 偏光フィルム製造装置の模式図

2 ＰＶＡフィルムロール

3 膨潤工程

4 染色工程

5 第１架橋延伸工程

6 第２架橋延伸工程

7 洗浄工程

8 乾燥工程

9 偏光フィルムロール

請求の範囲

[請求項1] ポリビニルアルコールフィルムに対し、少なくとも膨潤工程、染色工程、第１架橋延伸工程、第２架橋延伸工程をこの順番に施す偏光フィルムの製造方法であって、

前記ポリビニルアルコールフィルムの厚みが５～１００μｍであり、

前記ポリビニルアルコールフィルムに含まれるポリビニルアルコールの平均重合度が２５００～３５００であり、

前記膨潤工程において、１０～５０℃の水に浸漬して前記ポリビニルアルコールフィルムを膨潤させ、

前記染色工程において、ヨウ素及びヨウ化カリウムを合計で０．５～３質量％含む１０～５０℃の水溶液に浸漬して、ヨウ素系二色性色素を前記ポリビニルアルコールフィルムに含浸させるとともに、総延伸倍率が２～３倍になるように一軸延伸し、

前記第１架橋延伸工程において、１～５質量％のホウ酸を含む４０～５５℃の水溶液中で、該工程中の延伸倍率が１．１～１．３倍かつ総延伸倍率が２．５～３．５倍になるように一軸延伸し、

引き続き前記第２架橋延伸工程において、１～５質量％のホウ酸を含む６０～７０℃の水溶液中で、該工程中の延伸倍率が１．８～３．０倍かつ総延伸倍率が６～８倍になるように一軸延伸することを特徴とする偏光フィルムの製造方法。

[請求項2] 前記第２架橋延伸工程において、最大延伸応力が１５Ｎ／ｍｍ^{2}以下である請求項１に記載の偏光フィルムの製造方法。

[請求項3] 単体透過率が４２～４５％であり、かつ偏光度が９９．９８０％以上である偏光フィルムを得る、請求項１または２に記載の偏光フィルムの製造方法。

[請求項4] 収縮応力が４５Ｎ／ｍｍ^{2}以下である偏光フィルムを得る、請求項１～３のいずれかに記載の偏光フィルムの製造方法。

[請求項5] ヨウ素系二色性色素を含むポリビニルアルコールフィルムからなる偏光フィルムであって、

単体透過率４３．５％のときの偏光度が９９．９９０％以上であり、かつ

広角Ｘ線回折測定における構造因子Ａの含有率（C_A）が３～４．５％であり、構造因子Ｂの含有率（C_B）が２．０～８．５％であり、かつ比（C_A／C_B）が０．４以上であることを特徴とする偏光フィルム。

ここで、構造因子Ａはポリビニルアルコール－ホウ素凝集構造に由来する高配向性の構造因子であり、構造因子Ｂは非晶ポリビニルアルコールに由来する高配向性の構造因子である。

[請求項6] ヨウ素系二色性色素を含むポリビニルアルコールフィルムからなる偏光フィルムであって、

単体透過率が４２～４５％であり、

偏光度が９９．９８０％以上であり、かつ

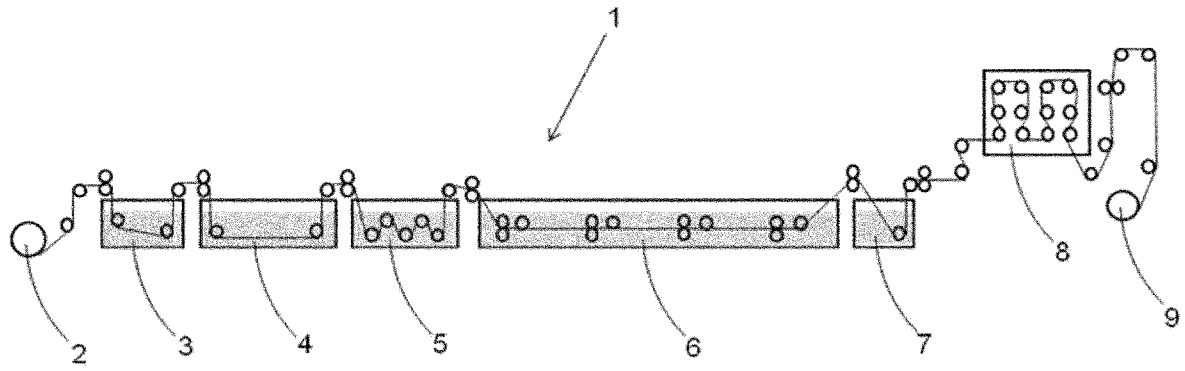
広角Ｘ線回折測定における構造因子Ａの含有率（C_A）が３～４．５％であり、構造因子Ｂの含有率（C_B）が２．０～８．５％であり、かつ比（C_A／C_B）が０．４以上であることを特徴とする偏光フィルム。

ここで、構造因子Ａはポリビニルアルコール－ホウ素凝集構造に由来する高配向性の構造因子であり、構造因子Ｂは非晶ポリビニルアルコールに由来する高配向性の構造因子である。

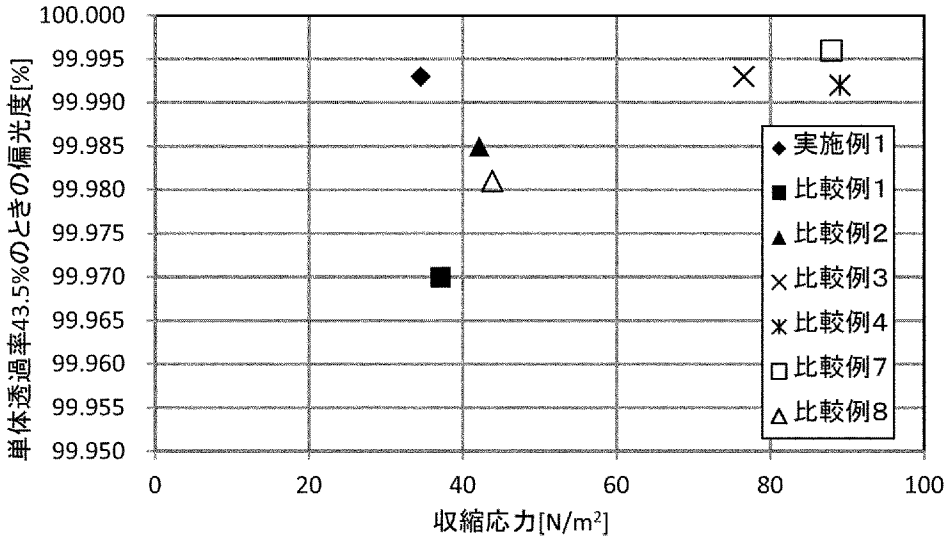
[請求項7] 前記偏光フィルムに含まれるポリビニルアルコールの重合度が２５００～３５００である、請求項５又は６に記載の偏光フィルム。

[請求項8] 収縮応力が４５Ｎ／ｍｍ^{2}以下である、請求項５～７のいずれかに記載の偏光フィルム。

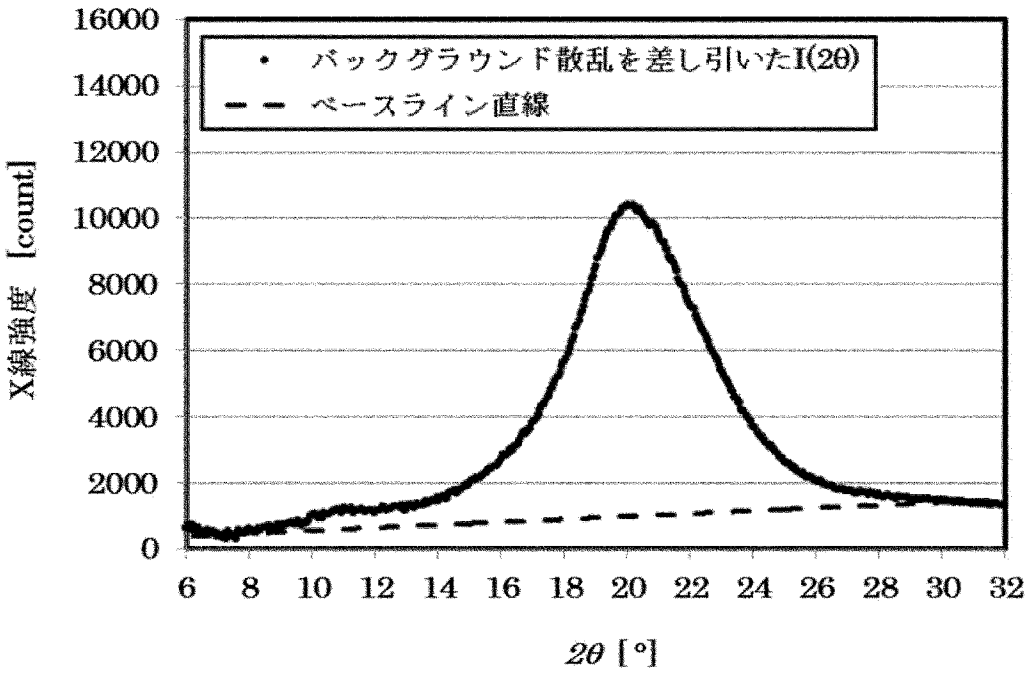
[図1]


1
2
3
4
5
6
7
8
9

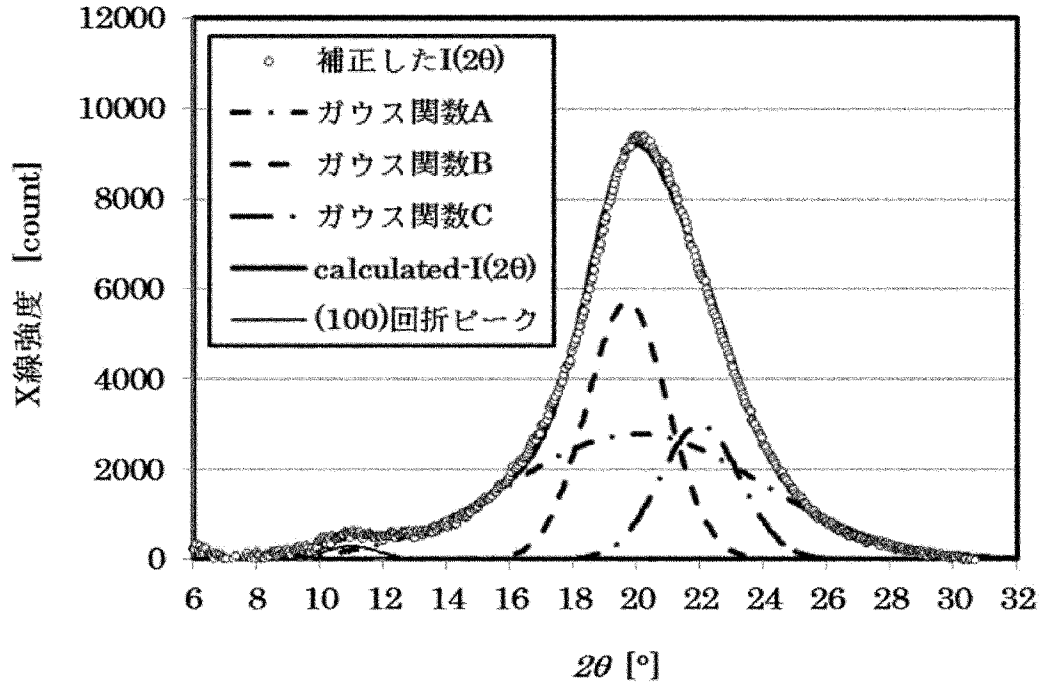
[図2]


100.000
99.995
99.990
99.985
99.980
99.975
99.970
99.965
99.960
99.955
99.950
単体透過率43.5%のときの偏光度[%]
0
20
40
60
80
100
収縮応力[N/m²]
実施例1
比較例1
比較例2
比較例3
比較例4
比較例7
比較例8

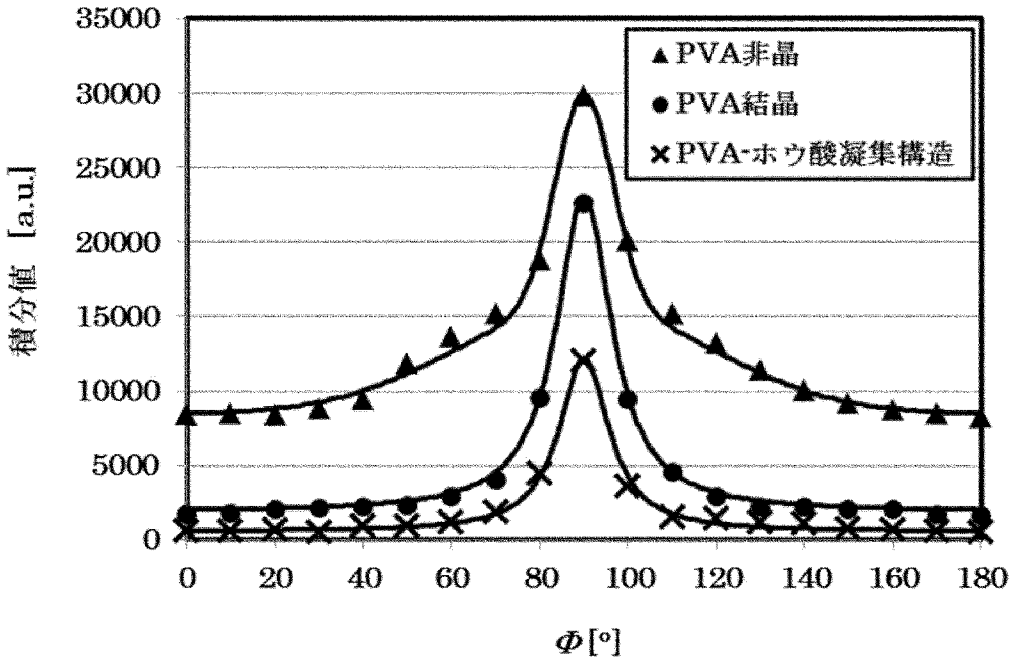
[図3]


16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
X線強度 [count]
バックグラウンド散乱を差し引いたI(2θ)
ベースライン直線
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
2θ [°]

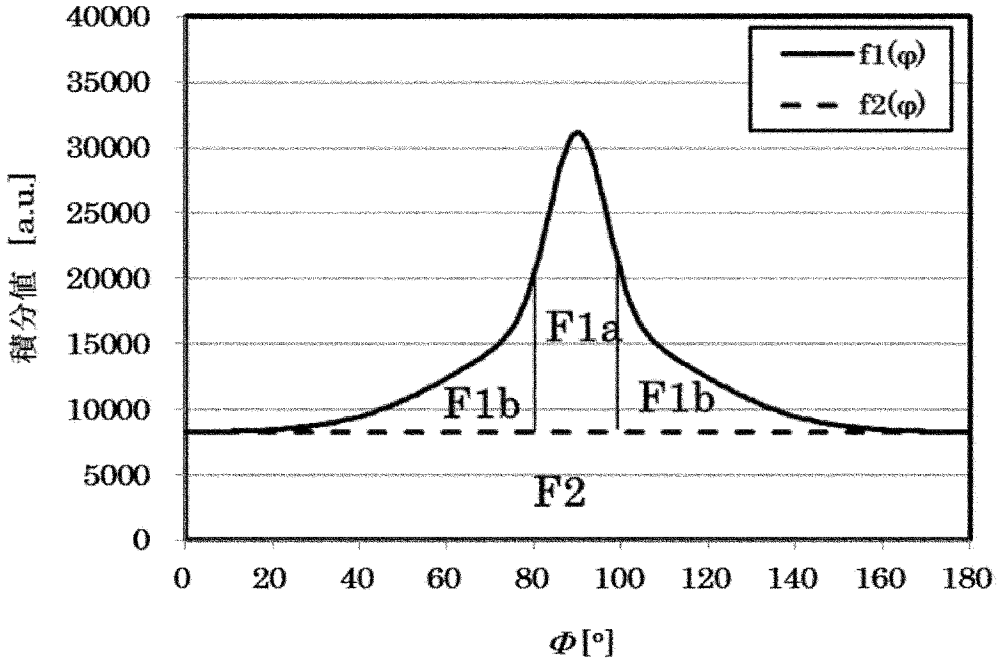
[図4]


12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
X線強度 [count]
補正したI(2θ)
ガウス関数A
ガウス関数B
ガウス関数C
calculated-I(2θ)
(100)回折ピーク
6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32
2θ [°]

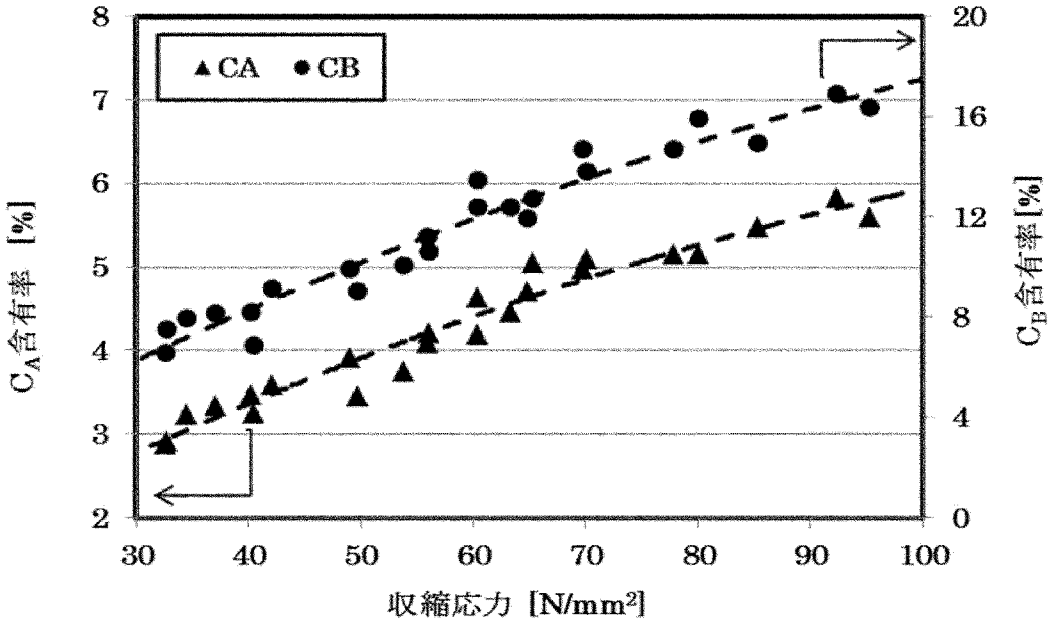
[図5]


35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
積分値 [a.u.]
▲PVA非晶
●PVA結晶
×PVA-ホウ酸凝集構造
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180
Φ [°]

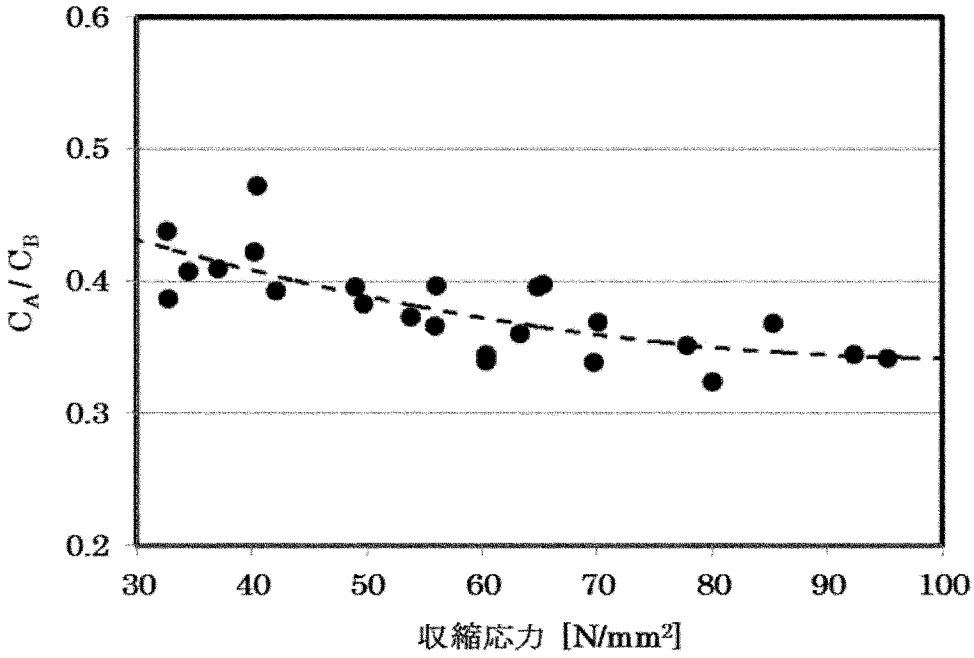
[図6]


40000
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
積分値 [a.u.]
f1(φ)
f2(φ)
F1a
F1b
F1b
F2
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
Φ[°]

[図7]


8
7
6
5
4
3
2
CA含有率 [%]
▲CA ●CB
20
16
12
8
4
0
CB含有率 [%]
30
40
50
60
70
80
90
100
収縮応力 [N/mm²]

[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/004511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B5/30(2006.01)i, *B29C55/06*(2006.01)i, *G02F1/1335*(2006.01)i, *B29K29/00*(2006.01)n, *B29L7/00*(2006.01)n, *B29L11/00*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02B5/30, B29C55/06, G02F1/1335, B29K29/00, B29L7/00, B29L11/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	JP 2013-105036 A (Nitto Denko Corp.), 30 May 2013 (30.05.2013), paragraphs [0021] to [0038], [0066] to [0070] (Family: none)	1,5-7 2-4,8
Y	WO 2014/050697 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 03 April 2014 (03.04.2014), paragraphs [0064], [0074] to [0076], [0081] & JP 2015-57629 A & KR 10-2014-0139137 A & CN 104640912 A	2-4,8
Y	JP 2016-22690 A (Nitto Denko Corp.), 08 February 2016 (08.02.2016), paragraph [0035] (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
06 April 2017 (06.04.17)	09 May 2017 (09.05.17)

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/JP2017/004511

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 2006-126722 A (Nitto Denko Corp.), 18 May 2006 (18.05.2006), entire text; all drawings & WO 2006/049062 A1 & KR 10-2007-0048214 A & CN 101048680 A	1-8
A	JP 2013-140324 A (Nitto Denko Corp.), 18 July 2013 (18.07.2013), entire text; all drawings & CN 103149620 A & KR 10-2013-0063469 A	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/004511

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Claims 1-8 are classified into two inventions each of which has a common technical feature indicated below.

(Invention 1) claims 1-4

"A method for producing a polarizing film wherein a polyvinyl alcohol film is subjected to at least a swelling step, a dyeing step, a first crosslinking stretching step and a second crosslinking stretching step in this order, and which is characterized in that: the polyvinyl alcohol film has a thickness of 5-100 μm; the average polymerization degree of the polyvinyl alcohol contained in the polyvinyl alcohol film is 2,500-3,500; the polyvinyl alcohol film is swelled by being immersed in water at 10-50°C in the swelling step; the polyvinyl alcohol film is impregnated with an iodine-based dichroic dye by being immersed in an aqueous solution at 10-50°C containing 0.5-3% by mass of iodine and potassium iodide in total, and is uniaxially stretched so that the total stretch ratio thereof is 2-3 times in the dyeing step; the polyvinyl alcohol film is uniaxially stretched in an aqueous solution at 40-55°C containing 1-5% by mass of boric acid in the first crosslinking stretching step so that the stretch ratio during the first crosslinking stretching step is 1.1-1.3 times and the total stretch ratio is 2.5-3.5 times; and the polyvinyl alcohol film is uniaxially stretched in an aqueous solution at 60-70°C containing 1-5% by mass of boric acid in the subsequent second crosslinking stretching step so that the stretch ratio during the second crosslinking stretching step is 1.8-3.0 times and the total stretch ratio is 6-8 times."

(Invention 2) claims 5-8

"A polarizing film which is characterized in that: the degree of polarization at a single transmittance of 43.5% is 99.990% or more; the content (CA) of the structural factor A is 3-4.5% and the content (CB) of the structural factor B is 2.0-8.5% in a wide-angle X-ray diffraction measurement; and the ratio (CA/CB) is 0.4 or more." or "A polarizing film which is characterized in that: the single transmittance is 42-45%; the degree of polarization is 99.980% or more; the content (CA) of the structural factor A is 3-4.5% and the content (CB) of the structural factor B is 2.0-8.5% in a wide-angle X-ray diffraction measurement; and the ratio (CA/CB) is 0.4 or more."

Claims 5-8 are not relevant to inventions which involve all of the matters to define the invention in claim 1 and which have a same category.

In addition, with respect to claims 5-8, the search on the claims placed in invention group 1 has revealed that there is no invention on which a search can be carried out without substantially requiring an additional prior art search or determination and there is no other circumstance where a lump search together with claims 1-4 is considered to be efficient. Consequently, claims 5-8 cannot be placed in invention group 1.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／００４５１１

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, B29C55/06(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, B29K29/00(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n, B29L11/00(2006.01)n

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, B29C55/06, G02F1/1335, B29K29/00, B29L7/00, B29L11/00

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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	JP 2013-105036 A（日東電工株式会社）2013.05.30, 段落００２１－００３８，００６６－００７０（ファミリーなし）	１，５－７
Y		２－４，８
Y	WO 2014/050697 A1（株式会社クラレ）2014.04.03, 段落００６４，００７４－００７６，００８１ & JP 2015-57629 A & KR 10-2014-0139137 A & CN 104640912 A	２－４，８

☑　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	国際調査報告の発送日
０６．０４．２０１７	０９．０５．２０１７

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　３３０８
福村　拓
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	JP 2016-22690 A（日東電工株式会社）2016.02.08, 段落００３５（ファミリーなし）	３－４
Ａ	JP 2006-126722 A（日東電工株式会社）2006.05.18, 全文、全図 & WO 2006/049062 A1 & KR 10-2007-0048214 A & CN 101048680 A	１－８
Ａ	JP 2013-140324 A（日東電工株式会社）2013.07.18, 全文、全図 & CN 103149620 A & KR 10-2013-0063469 A	１－８

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／００４５１１

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページを参照。

１．☑ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☑ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項１－８は、各々以下の共通の技術的特徴を有する２の発明に区分される。

（発明１）請求項１－４
「ポリビニルアルコールフィルムに対し、少なくとも膨潤工程、染色工程、第１架橋延伸工程、第２架橋延伸工程をこの順番に施す偏光フィルムの製造方法であって、
前記ポリビニルアルコールフィルムの厚みが５～１００μｍであり、
前記ポリビニルアルコールフィルムに含まれるポリビニルアルコールの平均重合度が２５００～３５００であり、
前記膨潤工程において、１０～５０℃の水に浸漬して前記ポリビニルアルコールフィルムを膨潤させ、
前記染色工程において、ヨウ素及びヨウ化カリウムを合計で０．５～３質量%含む１０～５０℃の水溶液に浸漬して、ヨウ素系二色性色素を前記ポリビニルアルコールフィルムに含浸させるとともに、総延伸倍率が２～３倍になるように一軸延伸し、
前記第１架橋延伸工程において、１～５質量%のホウ酸を含む４０～５５℃の水溶液中で、該工程中の延伸倍率が１．１～１．３倍かつ総延伸倍率が２．５～３．５倍になるように一軸延伸し、
引き続き前記第２架橋延伸工程において、１～５質量%のホウ酸を含む６０～７０℃の水溶液中で、該工程中の延伸倍率が１．８～３．０倍かつ総延伸倍率が６～８倍になるように一軸延伸することを特徴とする偏光フィルムの製造方法。」

（発明２）請求項５－８
「単体透過率４３．５％のときの偏光度が９９．９９０％以上であり、かつ　広角Ｘ線回折測定における構造因子Ａの含有率（ＣＡ）が３～４．５％であり、構造因子Ｂの含有率（ＣＢ）が２．０～８．５％であり、かつ比（ＣＡ／ＣＢ）が０．４以上であることを特徴とする偏光フィルム。」又は、「単体透過率が４２～４５％であり、　偏光度が９９．９８０％以上であり、かつ　広角Ｘ線回折測定における構造因子Ａの含有率（ＣＡ）が３～４．５％であり、構造因子Ｂの含有率（ＣＢ）が２．０～８．５％であり、かつ比（ＣＡ／ＣＢ）が０．４以上であることを特徴とする偏光フィルム。」

請求項５－８は、請求項１の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。そして、請求項５－８は、発明１に区分された請求項について調査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく調査を行うことが可能である発明ではなく、請求項１－４とまとめて調査を行うことが効率的であると言える他の事情もないから、請求項５－８を発明１に区分することはできない。