

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-106969

(P2017-106969A)

(43) 公開日 平成29年6月15日(2017.6.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 0 2 B 5/30 (2006.01)	G 0 2 B 5/30	2 H 1 4 9
B 2 9 C 55/06 (2006.01)	B 2 9 C 55/06	4 F 2 1 0
B 2 9 K 29/00 (2006.01)	B 2 9 K 29:00	
B 2 9 L 7/00 (2006.01)	B 2 9 L 7:00	
B 2 9 L 11/00 (2006.01)	B 2 9 L 11:00	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)		

(21) 出願番号 特願2015-238667 (P2015-238667)
 (22) 出願日 平成27年12月7日 (2015. 12. 7)

(71) 出願人 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 110001195
 特許業務法人深見特許事務所
 (72) 発明者 古谷 勉
 愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化学
 株式会社内
 (72) 発明者 北河 佑介
 愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化学
 株式会社内
 (72) 発明者 田中 陽祐
 愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化学
 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 偏光フィルムの製造方法

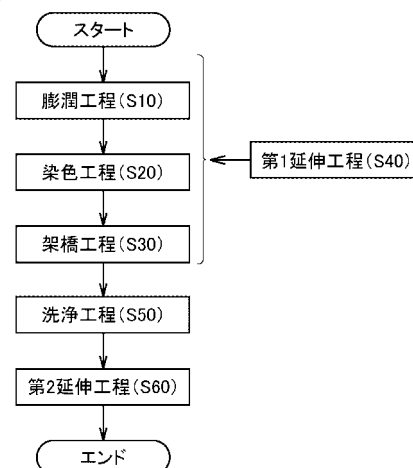
(57) 【要約】

【課題】ホウ素含有量が抑制され収縮力が低減されているにもかかわらず、高い光学特性を有する偏光フィルムを製造する方法を提供する。

【解決手段】ポリビニルアルコール系樹脂フィルムからホウ素含有率が1.5～3.0重量%である偏光フィルムを製造する方法であって、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染色工程と、染色工程後のフィルムを少なくともホウ酸を含む架橋剤で処理する架橋工程と、前記架橋工程中及び/又はそれより前に、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する第1延伸工程と、前記架橋工程後に、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する第2延伸工程と、を含む、偏光フィルムの製造方法。

【選択図】 図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムからホウ素含有率が 1 . 5 ~ 3 . 0 重量 % である偏光フィルムを製造する方法であって、

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染色工程と、

染色工程後のフィルムを少なくともホウ酸を含む架橋剤で処理する架橋工程と、

前記架橋工程中及び / 又はそれより前に、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する第 1 延伸工程と、

前記架橋工程後に、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する第 2 延伸工程と、を含む、偏光フィルムの製造方法。

10

【請求項 2】

前記第 2 延伸工程で行う一軸延伸の倍率が 1 . 0 4 ~ 1 . 2 倍である、請求項 1 に記載の偏光フィルムの製造方法。

【請求項 3】

前記第 2 延伸工程は、絶対湿度 1 0 0 g / m ³ 以上の雰囲気下で前記ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する、請求項 1 又は 2 に記載の偏光フィルムの製造方法。

【請求項 4】

前記第 2 延伸工程において、前記ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは一つ又は複数のロールに接触され、最初にロールに接触してから最後にロールから解放されるまでの間の少なくとも 7 0 % の時間はいずれかのロールに接触されて一軸延伸が行われる、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の偏光フィルムの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムから偏光フィルムを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

偏光板は、液晶表示装置等の画像表示装置における偏光素子などとして広く用いられている。偏光板としては、偏光フィルムの片面又は両面に接着剤等を用いて透明樹脂フィルム（保護フィルム等）を貼合した構成のものが一般的である。

30

【0003】

偏光フィルムは主に、ポリビニルアルコール系樹脂からなる原反フィルムに対して、ヨウ素等の二色性色素を含有する染色浴に浸漬させる処理、次いでホウ酸等の架橋剤を含有する架橋浴に浸漬させる処理などを施すとともに、いずれかの段階でフィルムを一軸延伸することによって製造されている。一軸延伸には、空中で延伸を行う乾式延伸と、上記染色浴及び架橋浴等の液中で延伸を行う湿式延伸とがある。

【0004】

偏光フィルムは架橋されているため、加熱されると収縮しやすく、耐久性が十分でない場合がある。特開 2 0 1 3 - 1 4 8 8 0 6 号公報（特許文献 1）には、ホウ素含有量を 1 ~ 3 . 5 重量 % と低い含有量として、耐久性に優れた偏光フィルムを提供することが記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2 0 1 3 - 1 4 8 8 0 6 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、偏光フィルムにおいて、ホウ素含有量を低減させると、十分な架橋度が

50

得られず、光学特性が低下する場合がある。本発明は、偏光フィルムの製造方法において、ホウ素含有量が抑制され収縮力が低減されているにもかかわらず、高い光学特性を有する偏光フィルムを製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下に示す偏光フィルムの製造方法を提供する。

〔1〕 ポリビニルアルコール系樹脂フィルムからホウ素含有率が1.5～3.0重量%である偏光フィルムを製造する方法であって、

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染色工程と、

染色工程後のフィルムを少なくともホウ酸を含む架橋剤で処理する架橋工程と、

前記架橋工程中及び/又はそれより前に、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する第1延伸工程と、

前記架橋工程後に、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する第2延伸工程と、を含む、偏光フィルムの製造方法。

【0008】

〔2〕 前記第2延伸工程で行う一軸延伸の倍率が1.04～1.2倍である、〔1〕に記載の偏光フィルムの製造方法。

【0009】

〔3〕 前記第2延伸工程は、絶対湿度100g/m³以上の雰囲気下で前記ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する、〔1〕又は〔2〕に記載の偏光フィルムの製造方法。

【0010】

〔4〕 前記第2延伸工程において、前記ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは一つ又は複数のロールに接触され、最初にロールに接触してから最後にロールから解放されるまでの間の少なくとも70%の時間はいずれかのロールに接触されて一軸延伸が行われる、〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の偏光フィルムの製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明の製造方法によると、ホウ素含有量が低い偏光フィルムであって、かつ優れた光学特性を有する偏光フィルムを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の偏光フィルムの製造方法の一実施形態を示すフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

< 偏光フィルムの製造方法 >

図1を参照して、本発明に係る偏光フィルムの製造方法は、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムからホウ素含有率が1.5～3.0重量%である偏光フィルムを製造する方法であって、以下の工程：

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染色工程S20、

染色工程後のフィルムを少なくともホウ酸を含む架橋剤で処理する架橋工程S30、

架橋工程中及び/又はそれより前に、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する第1延伸工程S40、及び

架橋工程後に、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する第2延伸工程S60、を含む。

【0014】

本発明によると、ホウ素含有率が1.5～3.0重量%と低く収縮力が抑えられた偏光フィルムであって、かつ優れた光学特性を有する偏光フィルムを製造することができる。ホウ素の含有率は、好ましくは2.0～2.8重量%である。

【 0 0 1 5 】

本発明に係る偏光フィルムの製造方法は、上記以外の他の工程をさらに含むことができ、その具体例は、図 1 に示されるように、染色工程 S 2 0 の前に行う膨潤工程 S 1 0、及び架橋工程 S 3 0 の後に行う洗浄工程 S 5 0 である。

【 0 0 1 6 】

本発明に係る製造方法に含まれる各種の処理工程は、偏光フィルム製造装置のフィルム搬送経路に沿って原反フィルムであるポリビニルアルコール系樹脂フィルムを連続的に搬送させることによって連続的に実施できる。フィルム搬送経路は、上記各種の処理工程を実施するための設備（処理浴や炉等）を、それらの実施順に備えている。処理浴とは、膨潤浴、染色浴、架橋浴、洗浄浴のような、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに対して処理を施す処理液を収容する浴をいう。

10

【 0 0 1 7 】

フィルム搬送経路は、上記設備の他、ガイドロールやニップロール等を適宜の位置に配置することによって構築することができる。例えば、ガイドロールは、各処理浴の前後や処理浴中に配置することができ、これにより処理浴へのフィルムの導入・浸漬及び処理浴からの引き出しを行うことができる。より具体的には、各処理浴中に 2 以上のガイドロールを設け、これらのガイドロールに沿ってフィルムを搬送させることにより、各処理浴にフィルムを浸漬させることができる。

【 0 0 1 8 】

原反フィルムであるポリビニルアルコール系樹脂フィルムを構成するポリビニルアルコール系樹脂としては、ポリ酢酸ビニル系樹脂をケン化したものを用いることができる。ポリ酢酸ビニル系樹脂としては、酢酸ビニルの単独重合体であるポリ酢酸ビニルの他、酢酸ビニルとこれに共重合可能な他の単量体との共重合体が例示される。酢酸ビニルに共重合可能な他の単量体としては、例えば、不飽和カルボン酸類、オレフィン類、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸類、アンモニウム基を有するアクリルアミド類等が挙げられる。ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、通常約 8 5 モル % 以上、好ましくは約 9 0 モル % 以上、より好ましくは約 9 9 モル % 以上である。

20

【 0 0 1 9 】

ポリビニルアルコール系樹脂は変性されていてもよく、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、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール等も使用し得る。

30

【 0 0 2 0 】

ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度は、好ましくは 1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 であり、より好ましくは 1 5 0 0 ~ 8 0 0 0 であり、さらに好ましくは 2 0 0 0 ~ 5 0 0 0 である。ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度は、J I S K 6 7 2 6 (1 9 9 4) に準拠して求めることができる。平均重合度が 1 0 0 未満では好ましい偏光性能を得ることが困難であり、1 0 0 0 0 超ではフィルム加工性に劣ることがある。

【 0 0 2 1 】

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの厚みは、例えば 1 0 ~ 1 5 0 μm 程度であり、偏光フィルムの薄型化の観点から、好ましくは 1 0 0 μm 以下、より好ましくは 7 0 μm 以下、さらに好ましくは 5 0 μm 以下、なおさらに好ましくは 4 0 μm 以下である。

40

【 0 0 2 2 】

原反フィルムであるポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、例えば、長尺の未延伸ポリビニルアルコール系樹脂フィルムのロール（巻回品）として用意することができる。この場合、偏光フィルムもまた、長尺物として得られる。以下、各工程について詳細に説明する。

【 0 0 2 3 】

(1) 膨潤工程 S 1 0

本工程における膨潤処理は、原反フィルムであるポリビニルアルコール系樹脂フィルムの異物除去、可塑剤除去、易染色性の付与、フィルムの可塑化等の目的で必要に応じて実

50

施される処理であり、具体的には、水を含む膨潤浴にポリビニルアルコール系樹脂フィルムを浸漬させる処理であることができる。当該フィルムは、１つの膨潤浴に浸漬されてもよいし、２以上の膨潤浴に順次浸漬されてもよい。膨潤処理前、膨潤処理時、又は膨潤処理前及び膨潤処理時に、フィルムに対して一軸延伸処理を行ってもよい。

【００２４】

膨潤浴は、水（例えば純水）であることができる他、アルコール類のような水溶性有機溶媒を添加した水溶液であってもよい。

【００２５】

フィルムを浸漬するときの膨潤浴の温度は、通常１０～７０ 程度、好ましくは１５～５０ 程度であり、フィルムの浸漬時間は、通常１０～６００秒程度、好ましくは２０～３００秒程度である。

10

【００２６】

（２）染色工程Ｓ２０

本工程における染色処理は、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに二色性色素を吸着、配向させる目的で行われる処理であり、具体的には、二色性色素を含む染色浴にポリビニルアルコール系樹脂フィルムを浸漬させる処理であることができる。当該フィルムは、１つの染色浴に浸漬されてもよいし、２以上の染色浴に順次浸漬されてもよい。二色性色素の染色性を高めるために、染色工程に供されるフィルムは、少なくともある程度の一軸延伸処理が施されていてもよい。染色処理前の一軸延伸処理の代わりに、あるいは染色処理前の一軸延伸処理に加えて、染色処理時に一軸延伸処理を行ってもよい。

20

【００２７】

二色性色素は、ヨウ素又は二色性有機染料であることができる。二色性有機染料の具体例は、レッドＢＲ、レッドＬＲ、レッドＲ、ピンクＬＢ、ルビンＢＬ、ボルドーＧＳ、スカイブルーＬＧ、レモンイエロー、ブルーＢＲ、ブルー２Ｒ、ネイビーＲＹ、グリーンＬＧ、バイオレットＬＢ、バイオレットＢ、ブラックＨ、ブラックＢ、ブラックＧＳＰ、イエロー３Ｇ、イエローＲ、オレンジＬＲ、オレンジ３Ｒ、スカーレットＧＬ、スカーレットＫＧＬ、コンゴレッド、プリリアントバイオレットＢＫ、スプラブルーＧ、スプラブルーＧＬ、スプラオレンジＧＬ、ダイレクトスカイブルー、ダイレクトファーストオレンジＳ、ファーストブラックを含む。二色性色素は、１種のみを単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

30

【００２８】

二色性色素としてヨウ素を用いる場合、染色浴には、ヨウ素及びヨウ化カリウムを含む水溶液を用いることができる。ヨウ化カリウムに代えて、ヨウ化亜鉛等の他のヨウ化物を用いてもよく、ヨウ化カリウムと他のヨウ化物を併用してもよい。また、ヨウ化物以外の化合物、例えば、ホウ酸、塩化亜鉛、塩化コバルト等を共存させてもよい。ホウ酸を添加する場合は、ヨウ素を含む点で後述する架橋処理と区別される。上記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０．００３～１重量部程度である。また、ヨウ化カリウム等のヨウ化物の含有量は通常、水１００重量部あたり０．１～２０重量部程度である。

40

【００２９】

フィルムを浸漬するときの染色浴の温度は、通常１０～４５ 程度、好ましくは１０～４０ 程度であり、より好ましくは２０～３５ 程度であり、フィルムの浸漬時間は、通常３０～６００秒程度、好ましくは６０～３００秒程度である。

【００３０】

二色性色素として二色性有機染料を用いる場合、染色浴には、二色性有機染料を含む水溶液を用いることができる。当該水溶液における二色性有機染料の含有量は通常、水１００重量部あたり 1×10^{-4} ～１０重量部程度であり、好ましくは 1×10^{-3} ～１重量部程度である。この染色浴には染色助剤等を共存させてもよく、例えば、硫酸ナトリウム等の無機塩や界面活性剤等を含むしてもよい。二色性有機染料は１種のみを単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。フィルムを浸漬するときの染色浴の温度は、

50

例えば 20 ~ 80 程度、好ましくは 30 ~ 70 程度であり、フィルムの浸漬時間は、通常 20 ~ 600 秒程度、好ましくは 30 ~ 300 秒程度である。

【0031】

(3) 架橋工程 S30

染色工程後のポリビニルアルコール系樹脂フィルムを架橋剤で処理する架橋処理は、架橋による耐水化や色相調整等の目的で行う処理であり、具体的には、架橋剤を含有する架橋浴に染色工程後のフィルムを浸漬させる処理であることができる。当該フィルムは、1つの架橋浴に浸漬されてもよいし、2以上の架橋浴に順次浸漬されてもよい。架橋処理時に一軸延伸処理を行ってもよい。

【0032】

架橋剤としては、ホウ酸が含まれ、さらに他の架橋剤であるグリオキザール、グルタルアルデヒド等を含むものであってもよい。架橋浴におけるホウ酸の含有量は通常、水 100 重量部あたり 0.1 ~ 1.5 重量部程度であり、好ましくは 1 ~ 10 重量部程度である。二色性色素がヨウ素の場合、架橋浴は、ホウ酸に加えてヨウ化物を含有することが好ましい。架橋浴におけるヨウ化物の含有量は通常、水 100 重量部あたり 0.1 ~ 20 重量部程度であり、好ましくは 5 ~ 15 重量部程度である。ヨウ化物としては、ヨウ化カリウム、ヨウ化亜鉛等が挙げられる。また、ヨウ化物以外の化合物、例えば、塩化亜鉛、塩化コバルト、塩化ジルコニウム、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、硫酸ナトリウム等を架橋浴に共存させてもよい。

【0033】

フィルムを浸漬するときの架橋浴の温度は、通常 50 ~ 85 程度、好ましくは 50 ~ 70 程度であり、フィルムの浸漬時間は、通常 10 ~ 600 秒程度、好ましくは 20 ~ 300 秒程度である。

【0034】

(4) 第1延伸工程 S40

上述のように、偏光フィルムの製造にあたり、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、架橋工程 S30 中及び / 又はそれより前に、すなわち、膨潤工程 S10 の前から架橋工程 S30 までのいずれか 1 又は 2 以上の段階で一軸延伸処理される。二色性色素の染色性を高める観点から、染色工程に供されるフィルムは、少なくともある程度の一軸延伸処理を施したフィルムであることが好ましく、又は染色処理前の一軸延伸処理の代わりに、あるいは染色処理前の一軸延伸処理に加えて、染色処理時に一軸延伸処理を行うことが好ましい。

【0035】

第1延伸工程 S40 における一軸延伸処理は、空中で延伸を行う乾式延伸、浴中で延伸を行う湿式延伸のいずれであってもよく、これらの双方を行ってもよい。一軸延伸処理は、2つのニップロール間に周速差をつけて縦一軸延伸を行うロール間延伸、熱ロール延伸、テンター延伸等であることができるが、好ましくはロール間延伸を含む。原反フィルムを基準とする第1延伸工程 S40 の総延伸倍率 (2 以上の段階で延伸処理を行う場合にはそれらの累積延伸倍率) は、3 ~ 8 倍程度である。良好な偏光特性を付与するために、延伸倍率は、好ましくは 4 倍以上、より好ましくは 4.5 倍以上とされる。また、本発明に係る製造方法は、第2延伸工程 S60 を含んでいるため、第1延伸工程 S40 における総延伸倍率は、7 倍以下、さらには 6 倍以下、なおさらには 5 倍以下であってもよい。

【0036】

(5) 洗浄工程 S50

本工程における洗浄処理は、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに付着した余分な架橋剤や二色性色素等の薬剤を除去する目的で必要に応じて実施される処理であり、水を含む洗浄液を用いて架橋工程後のポリビニルアルコール系樹脂フィルムを洗浄する処理である。具体的には、洗浄浴 (洗浄液) に架橋工程後のポリビニルアルコール系樹脂フィルムを浸漬させる処理であることができる。当該フィルムは、1つの洗浄浴に浸漬されてもよいし、2以上の洗浄浴に順次浸漬されてもよい。あるいは、洗浄処理は、架橋工程後

10

20

30

40

50

のポリビニルアルコール系樹脂フィルムに対して洗浄液をシャワーとして噴霧する処理であってもよく、上記の浸漬と噴霧とを組み合わせてもよい。

【0037】

洗浄液は、水（例えば純水）であることができる他、アルコール類のような水溶性有機溶媒を添加した水溶液であってもよい。洗浄液の温度は、例えば5～40 程度であることができる。

【0038】

洗浄工程S50は任意の工程であり省略されてもよいし、後述するように、第2延伸工程S60中に洗浄処理を行ってもよい。好ましくは、洗浄工程S50を行った後のフィルムに対して第2延伸工程S60を行う。

10

【0039】

（6）第2延伸工程S60

本工程における第2延伸処理は、架橋工程S30後のフィルムを一軸延伸する処理である。洗浄工程S50を実施する場合には、洗浄工程後のフィルムに対して第2延伸処理を行うことが好ましい。洗浄工程S50の後、乾燥処理を実施する場合には、乾燥処理後のフィルムに対して第2延伸処理を行うことが好ましい。第2延伸工程S60での一軸延伸の倍率は、1.01～1.3倍であることが好ましく、1.04～1.2倍であることがより好ましい。延伸倍率を1.3倍以下とすることは、収縮力の上昇やフィルム破断を抑制するうえで有利である。

20

【0040】

第2延伸工程S60は、架橋工程S30後のフィルムを絶対湿度40 g/m²以上の高湿雰囲気下で行うことが好ましい。第2延伸工程S60をこのような高湿雰囲気下で延伸処理を実施することにより、偏光フィルムの収縮力をさらに抑制することができる。高湿雰囲気下での延伸処理により、偏光フィルムを構成するポリビニルアルコール系樹脂の分子鎖の配向性が低下し、これによりフィルム内の残留応力の増大を抑制できることが要因であると考えられる。第2延伸工程S60を設けて高湿雰囲気下で延伸処理を実施することは、フィルム破断を防止しながら効果的に累積延伸倍率（第1延伸工程S40での延伸を合わせた累積延伸倍率）を上げることができる点でも有利であり、また、累積延伸倍率を上げることによる偏光フィルムの取り面積の増大、及びこれに伴う原単位低下の面でも有利である。

30

【0041】

第2延伸処理を行う雰囲気は絶対湿度は、収縮力の上昇をより効果的に抑制する観点から、より好ましくは75 g/m³以上、さらに好ましくは100 g/m³以上である。一方、絶対湿度が過度に高いと、処理ゾーン内での結露の発生や、結露水によるフィルムの汚染が懸念されることから、絶対湿度は、好ましくは550 g/m³以下、より好ましくは400 g/m³以下、さらに好ましくは300 g/m³以下、特に好ましくは180 g/m³以下である。

【0042】

第2延伸処理において、延伸方法は限定されることはなく、例えばロール間延伸またはテンター延伸により一軸延伸を行うことができる。第2延伸処理においては、収縮力を抑制できる観点から、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは一つ又は複数のロールに接触していることが好ましい。第2延伸工程において、具体的には、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは一つ又は複数のロールに接触され、最初にロールに接触してから最後にロールから解放されるまでの間の少なくとも50%の時間はいずれかのロールに接触されて一軸延伸が行なわれることが好ましく、少なくとも70%の時間はいずれかのロールに接触されて一軸延伸が行なわれていることがより好ましく、少なくとも75%の時間はいずれかのロールに接触していることがさらに好ましい。ロール接触時間を長くしても、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムにかかる負荷を均一にできることから、第2延伸工程においてポリビニルアルコール系樹脂フィルムが接触されるロールは2以上であることが好ましい。第2延伸処理において、延伸がなされる雰囲気環境はフィルムの破断を抑制して

40

50

延伸できる点から40以上であることが好ましく、絶対湿度を上記した好ましい数値範囲に調整しやすい観点、及びフィルムの搬送性を良好に保つ観点から、より好ましくは55以上、さらに好ましくは60以上である。また当該雰囲気温度は、好ましくは100以下であり、優れた光学特性を得る観点から、好ましくは90以下である。

【0043】

第1延伸工程S40と第2延伸工程S60の延伸倍率を合わせた累積延伸倍率は、4～9倍程度である。良好な偏光特性を付与するために、累積延伸倍率は、好ましくは4.5倍以上、より好ましくは5.0倍以上、さらに好ましくは5.5倍以上である。

【0044】

第2延伸工程S60を施すことにより、第1延伸工程S40における延伸倍率を低めに抑えた場合であっても、総延伸倍率として十分な延伸倍率を確保することができるので、偏光フィルムに優れた光学特性を付与することができる。また、総延伸倍率が同じであっても、第1延伸工程S40と第2延伸工程S60とで一軸延伸を行うことにより、第2延伸工程S60を設けない場合と比較して、偏光フィルムに優れた光学特性を付与することができる。さらには、第1延伸工程S40と第2延伸工程S60とで一軸延伸を行うことにより、ホウ素含有率が1.5～3.0重量%と低い場合であっても、ホウ素含有率が例えば3.0重量%を超える場合と同等の優れた光学特性を有する偏光フィルムを得ることができる。また、本発明の製造方法により製造される偏光フィルムは、ホウ素含有率が1.5～3.0重量%と低いので、収縮力が抑制されており、偏光板、ひいては液晶パネルの反りを抑制することができる。

【0045】

なお、第2延伸工程S60を設けることなく、第1延伸工程S40における一軸延伸のみでより優れた光学特性を得るために第1延伸工程S40の延伸倍率を上げると、収縮力が大きくなり、偏光板、ひいては液晶パネルの反りの問題を生じる場合がある。

【0046】

第2延伸工程S60における一軸延伸処理は、乾式延伸及び湿式延伸いずれであってもよいが、高湿雰囲気下で延伸を行う場合、通常は乾式延伸である。乾式延伸による一軸延伸処理は、2つのニップロール間に周速差をつけて縦一軸延伸を行うロール間延伸、熱ロール延伸、テンター延伸等であることができる。

【0047】

高湿雰囲気下での第2延伸処理は、例えば、架橋工程S30後のフィルムを、湿度（必要に応じて温度）が調整可能なブースに導入することにより高湿処理を行いながら延伸する処理であることができる。高湿雰囲気下での第2延伸処理は、好ましくは5秒以上であり、より好ましくは10秒以上である。また当該時間は、温度にもよるが、あまり長いと光学特性の劣化が懸念されることから、好ましくは60分以下であり、より好ましくは30分以下であり、さらに好ましくは10分以下であり、特に好ましくは5分以下である。

【0048】

第2延伸工程S60は、好ましくは洗浄工程S50の後に実施されるが、所定の高湿雰囲気下で延伸しながら洗浄液を噴霧するなど、高湿雰囲気下での延伸処理と洗浄処理とを同時に行ってもよく、また、高温高湿雰囲気下に置かれることによって実質的にフィルムの洗浄がなされる場合など、第2延伸工程S60が洗浄処理を兼ねていてもよい。

【0049】

第2延伸処理は、長尺のポリビニルアルコール系樹脂フィルムをフィルム搬送経路に沿って搬送しながら行うことができ、その張力は、収縮力の上昇をより効果的に抑制する観点から、50～5000N/mであることが好ましい。フィルムのシワが発生することを抑制する観点から、フィルム張力は、300～1500N/mであることがより好ましい。

【0050】

第2延伸処理は、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを乾燥する処理、すなわち、その水分率を低下させる処理を兼ねていてもよい。これにより、必ずしも第2延伸処理の前

や後に乾燥処理を別途実施する必要がなくなる。

【0051】

第2延伸処理に供されるフィルムの水分率は、フィルムの厚みに依存するが、通常13～50重量％程度であり、好ましくは30～50重量％である。第2延伸処理による水分率の低下の程度、すなわち第2延伸処理前の水分率と第2延伸処理後の水分率との差（水分率差 ΔS ）もまたフィルムの厚みに依存するが、例えば5～45重量％であり、好ましくは8～35重量％である。例えば原反フィルムの厚みが40 μm 程度以下である場合、水分率差 ΔS は15重量％未満であることができる。

【0052】

第2延伸処理後のフィルム（第2延伸処理が最終工程である場合には偏光フィルム）の水分率もまたフィルムの厚みに依存するが、5～30重量％であることが好ましく、その後のフィルムの搬送性の観点から、6～15重量％であることがより好ましい。水分率があまりに低いと搬送中にフィルムが裂けやすくなり、また水分率があまりに高いと、放湿によりフィルム端部にカールが生じやすくなる。

10

【0053】

概して、フィルムが薄いほど水分は散逸しやすく、従って原反フィルムが薄いほど第2延伸処理前及び第2延伸処理中の水分率が低下しやすい。水分率があまりに低すぎるとフィルムの搬送性が低下しやすくなる。

【0054】

第2延伸工程S60は、架橋工程S30又は洗浄工程S50の直後に行ってもよいし、架橋工程S30又は洗浄工程S50に続いて他の工程を実施した後に行ってもよい。他の工程としては、乾燥処理を挙げることができる。ただし、収縮力の上昇をより効果的に抑制する観点からは、架橋工程S30又は洗浄工程S50のフィルムをそのまま第2延伸工程S60に供することが好ましい。

20

【0055】

以上の工程を経て、一軸延伸された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してなる偏光フィルムを得ることができる。偏光フィルムのホウ素含有率は、1.5～3.0重量％、好ましくは2.0～2.8重量％である。偏光フィルム中のホウ素含有率は、架橋浴中のホウ酸量、架橋工程S30の処理温度及び処理時間で調整することができる。偏光フィルムの厚みは、通常5～40 μm であり、好ましくは30 μm 以下、より好ましくは20 μm 以下である。本発明によって得られる偏光フィルムによれば、厚みが30 μm 以下、さらには20 μm 以下と薄い場合であっても、優れた光学特性を有することができるとともに、収縮力の上昇を抑制することができる。

30

【0056】

例えば水分率の調整のために、第2延伸工程S60の後に乾燥処理を施してもよい。ただし、第2延伸工程S60によって水分率の調整は可能であるので、この乾燥処理は必要に応じてなされるものである。

【0057】

得られた偏光フィルムは、例えば、そのまま次の偏光板作製工程（偏光フィルムの片面又は両面に保護フィルムを貼合する工程）に搬送することもできる。

40

【0058】

< 偏光板 >

以上のようにして製造される偏光フィルムの少なくとも片面に、接着剤を介して保護フィルムを貼合することにより偏光板を得ることができる。保護フィルムとしては、熱可塑性樹脂、例えば、鎖状ポリオレフィン系樹脂（ポリプロピレン系樹脂等）、環状ポリオレフィン系樹脂（ノルボルネン系樹脂等）のようなポリオレフィン系樹脂；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エステル系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレートのようなポリエステル系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；ポリメタクリル酸メチル系樹脂のような（メタ）アクリル系樹脂；又はこれらの混合物、共重合体等からなる透明樹脂フィルムであること

50

ができる。

【0059】

保護フィルムは、位相差フィルム、輝度向上フィルムのような光学機能を併せ持つ保護フィルムであることもできる。例えば、上記材料からなる透明樹脂フィルムを延伸（一軸延伸又は二軸延伸等）したり、該フィルム上に液晶層等を形成したりすることにより、任意の位相差値が付与された位相差フィルムとすることができる。

【0060】

保護フィルムにおける偏光フィルムとは反対側の表面には、ハードコート層、防眩層、反射防止層、帯電防止層、防汚層のような表面処理層（コーティング層）を形成することもできる。

10

【0061】

保護フィルムの厚みは、偏光板の薄型化の観点から薄いことが好ましいが、薄すぎると強度が低下して加工性に劣るから、好ましくは $5 \sim 150 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

【0062】

偏光フィルムと保護フィルムとの貼合に用いる接着剤としては、紫外線硬化性接着剤のような活性エネルギー線硬化性接着剤や、ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液、又はこれに架橋剤が配合された水溶液、ウレタン系エマルジョン接着剤のような水系接着剤を挙げることができる。偏光フィルムの両面に保護フィルムを貼合する場合、2つの接着剤層を形成する接着剤は同種であってもよいし、異種であってもよい。例えば、両面に保護フィルムを貼合する場合、片面は水系接着剤を用いて貼合し、もう片面は活性エネルギー線硬化性接着剤を用いて貼合してもよい。紫外線硬化型接着剤は、ラジカル重合性のアクリル系化合物と光ラジカル重合開始剤の混合物や、カチオン重合性のエポキシ化合物と光カチオン重合開始剤の混合物等であることができる。また、カチオン重合性のエポキシ化合物とラジカル重合性のアクリル系化合物とを併用し、開始剤として光カチオン重合開始剤と光ラジカル重合開始剤を併用することもできる。

20

【0063】

活性エネルギー線硬化性接着剤を用いる場合、貼合後、活性エネルギー線を照射することによって接着剤を硬化させる。活性エネルギー線の光源は特に限定されないが、波長 400 nm 以下に発光分布を有する活性エネルギー線（紫外線）が好ましく、具体的には、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ等が好ましく用いられる。

30

【0064】

偏光フィルムと保護フィルムとの接着性を向上させるために、偏光フィルムと保護フィルムとの貼合に先立ち、偏光フィルム及び／又は保護フィルムの貼合面に、コロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、紫外線照射処理、プライマー塗布処理、ケン化処理等の表面処理を施してもよい。

【0065】

本発明の偏光板は、上述のとおり、単層フィルムである偏光フィルムに保護フィルムを貼合することによって作製することもできるが、この方法に限らず、例えば特開2009-98653号公報に記載されるような方法によっても作製することができる。後者の方法は薄膜の偏光フィルム（偏光子層）を有する偏光板を得るのに有利であり、例えば次の工程を含むことができる。

40

【0066】

基材フィルムの少なくとも一方の面にポリビニルアルコール系樹脂を含有する塗工液を塗工した後、乾燥させることによりポリビニルアルコール系樹脂層を形成して積層フィルムを得る樹脂層形成工程、

積層フィルムを延伸して延伸フィルムを得る延伸工程、

延伸フィルムのポリビニルアルコール系樹脂層を二色性色素で染色して偏光子層（偏光フィルムに相当）を形成することにより偏光性積層フィルムを得る染色工程、

50

偏光性積層フィルムの偏光子層上に接着剤を用いて保護フィルムを貼合して貼合フィルムを得る第1貼合工程、

貼合フィルムから基材フィルムを剥離除去して片面保護フィルム付の偏光板を得る剥離工程。

【0067】

偏光子層（偏光フィルム）の両面に保護フィルムを積層する場合には、さらに片面保護フィルム付偏光板の偏光子面に接着剤を用いて保護フィルムを貼合する第2貼合工程を含む。

【実施例】

【0068】

以下、実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0069】

< 実施例1 >

厚み30 μ mの長尺のポリビニルアルコール（PVA）原反フィルム〔（株）クラレ製の商品名「クラレポパールフィルムVF-PE#3000」、平均重合度2400、ケン化度99.9モル%以上〕をロールから巻き出しながら連続的に搬送し、20の純水からなる膨潤浴に滞留時間31秒で浸漬させた（膨潤工程）。その後、膨潤浴から引き出したフィルムを、ヨウ化カリウム／ホウ酸／水が2／3／100（重量比）であるヨウ素を含む30の染色浴に滞留時間122秒で浸漬させた（染色工程）。次いで、染色浴から引き出したフィルムを、ヨウ化カリウム／ホウ酸／水が12／2／100（重量比）である56の第1架橋浴に滞留時間70秒で浸漬させ、続いて、ヨウ化カリウム／ホウ酸／水が9／2／100（重量比）である40の第2架橋浴に滞留時間13秒で浸漬させた（架橋工程）。染色工程及び架橋工程において、浴中でのロール間延伸により縦一軸延伸を行った（第1延伸工程）。原反フィルムを基準とする総延伸倍率は5.81倍とした。

【0070】

次に、架橋浴から引き出したフィルムを5の純水からなる洗浄浴に滞留時間3秒で浸漬させた（洗浄工程）。引き続き、湿度調整が可能なブースに導入することにより高湿環境下で縦一軸延伸処理を施して（第2延伸工程）、偏光フィルムを得た。第2延伸工程でのブース内の温度は87とし、ブース内の絶対湿度は113g/m³とし、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムが最初にロールに接触してから最後にロールから解放されるまでの間の75%の時間をいずれかのロールに接触させた。第2延伸工程における、ブース導入直前のフィルムを基準とする延伸倍率は1.08倍とした。得られた偏光フィルムの厚みは9.3 μ mであった。

【0071】

〔偏光フィルムの評価〕

下記の項目について、各実施例及び比較例で得られた偏光フィルムの特性を測定した。

【0072】

（1）偏光フィルムのホウ素含有率

偏光フィルム0.2gを純水170mlに加え、95にて完全に溶解させた後、マンニトール水溶液（12.5重量%）を30g加えて測定用サンプル溶液とした。この測定用サンプル溶液が中和点を迎えるまで、水酸化ナトリウム水溶液（1mol/l）を滴下し、その滴下量からポリビニルアルコール系樹脂フィルム中のホウ素含有率（重量%）を、下記式：

ホウ素含有率（重量%）＝1.08×水酸化ナトリウム水溶液滴下量（ml）／偏光フィルムの重量（g）

から算出した。

【0073】

（2）MD収縮力

得られた偏光フィルムから、吸収軸方向（MD、延伸方向）を長辺とする幅2mm、長

10

20

30

40

50

さ 10 mm の測定用試料を切り出した。この試料をエスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製の熱機械分析装置（TMA）「EXSTAR-6000」にセットし、寸法を一定に保持したまま、80 で 4 時間保持したときに発生する長辺方向（吸収軸方向、MD）の収縮力（MD 収縮力）を測定した。

【0074】

（3）光学特性

得られた偏光フィルムについて、積分球付き分光光度計〔日本分光（株）製の「V7100」〕を用いて波長 380 ~ 780 nm の範囲における MD 透過率と TD 透過率を測定し、下記式：

$$\text{単体透過率}(\%) = (\text{MD} + \text{TD}) / 2$$

10

$$\text{偏光度}(\%) = \{ (\text{MD} - \text{TD}) / (\text{MD} + \text{TD}) \} \times 100$$

に基づいて各波長における単体透過率及び偏光度を算出した。

【0075】

「MD 透過率」とは、グラントムソンプリズムから出る偏光の向きと偏光フィルム試料の透過軸とを平行にしたときの透過率であり、上記式においては「MD」と表す。また、「TD 透過率」とは、グラントムソンプリズムから出る偏光の向きと偏光フィルム試料の透過軸とを直交にしたときの透過率であり、上記式においては「TD」と表す。得られた単体透過率及び偏光度について、JIS Z 8701：1999「色の表示方法 - XYZ 表色系及び $X_{10} Y_{10} Z_{10}$ 表色系」の 2 度視野（C 光源）により視感度補正を行い、視感度補正単体透過率（Ty）及び視感度補正偏光度（Py）を求めた。表 1 に各評価の結果を示す。

20

【0076】

< 実施例 2 ~ 7 >

第 1 延伸工程における総延伸倍率、第 2 延伸工程の延伸倍率、および第 2 延伸工程のブース内の温度及び絶対湿度、最初にロールに接触してから最後にロールから解放されるまでの間のロールへの接触時間の割合は表 1 に示す通りとした。あとは実施例 1 と同様にして偏光フィルムを得た。実施例 2 ~ 7 の偏光フィルムの厚みは、それぞれ、9.6 μm 、11.4 μm 、11.4 μm 、12.4 μm 、12.7 μm 、9.5 μm であった。得られた偏光フィルムについて、実施例 1 と同様に各評価を行った。表 1 に各評価の結果を示す。

30

【0077】

< 比較例 1 ~ 6 >

架橋工程において第 1 架橋浴及び第 2 架橋浴の組成（水 100 重量部に対するホウ酸量）、温度、浸漬時間を適宜調整して、表 1 に示すホウ素含有率の偏光フィルムを得た。第 2 延伸工程について、比較例 1 ~ 3 では実施例 1 と同様の第 2 延伸工程における縦一軸延伸を行ない、比較例 4 ~ 6 では、第 2 延伸工程を行なわなかった。それぞれについて、第 1 延伸工程における総延伸倍率、第 2 延伸工程の延伸倍率、および第 2 延伸工程のブース内の温度及び絶対湿度、最初にロールに接触してから最後にロールから解放されるまでの間のロールへの接触時間の割合は表 1 に示す通りとした。比較例 1 ~ 6 の偏光フィルムの厚みは、それぞれ、11.5 μm 、12.8 μm 、13.4 μm 、13.2 μm 、12.4 μm 、11.9 μm であった。得られた偏光フィルムについて、実施例 1 と同様に各評価を行った。表 1 に各評価の結果を示す。なお、第 2 延伸工程において、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムが接触するロールの最大の直径は、ロール接触時間が 70 % 以上である場合は 270 mm、10 % である場合は 75 mm とした。

40

【0078】

【表 1】

	第1延伸工程	第2延伸工程				累積延伸 倍率(倍)	ホウ素含有率 (重量%)	MD収縮力 (N/2mm)	T _y (%)	P _y (%)
	延伸倍率(倍)	延伸倍率(倍)	温度(°C)	絶対湿度 (g/m ³)	ロール接 触時間(%)					
実施例1	5.81	1.08	87	113	75	6.27	2.8	1.1	43.0	99.99
実施例2	5.81	1.10	88	148	71	6.39	2.8	1.2	43.0	99.99
実施例3	5.81	1.04	76	102	10	6.04	2.8	1.5	43.0	99.99
実施例4	5.81	1.04	76	107	10	6.04	2.7	1.5	43.0	99.99
実施例5	5.81	1.10	65	138	10	6.39	2.8	1.9	43.0	100.00
実施例6	5.59	1.07	65	136	10	5.99	3.0	1.9	43.0	100.00
実施例7	5.81	1.10	74	90	71	6.39	2.8	1.7	43.0	99.99
比較例1	5.36	1.06	83	143	71	5.68	3.9	2.0	43.0	99.99
比較例2	5.47	1.04	64	132	10	5.69	3.3	2.1	43.0	100.00
比較例3	5.20	1.08	66	145	10	5.62	3.6	2.3	43.0	100.00
比較例4	5.36	—	—	—	—	5.36	3.8	2.9	43.0	99.99
比較例5	5.36	—	—	—	—	5.36	2.8	1.9	43.0	99.95
比較例6	6.02	—	—	—	—	6.02	2.9	2.6	43.0	99.99

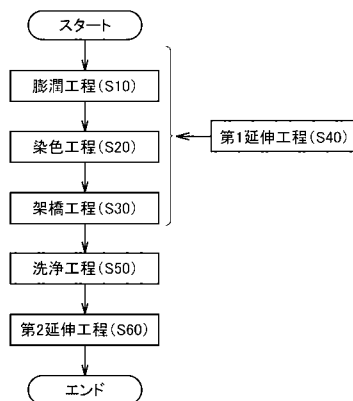
10

【0079】

表 1 に示されるように、比較例 1 ～ 4 の偏光フィルムは、ホウ素の含有率が 3 . 3 重量 % 以上であり収縮力が大きいものであった。第 2 延伸工程を行わない比較例 5 の偏光フィルムは、ホウ素の含有率が 3 . 0 重量 % 以下であるものの、光学特性の低下が観察された。第 2 延伸工程を行わない比較例 6 の偏光フィルムは、第 1 延伸工程での延伸倍率が高く、優れた光学特性が得られているものの、収縮力が大きいものであった。

【図 1】

図1



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H149 AA02 AB01 AB18 BA13 BB08 BB13 BB15 FA03W FD25
4F210 AA19 AG01 AH73 AR12 AR20 QC02 QD08 QG01 QG13 QG18