

(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
2016年9月22日(22.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/148159 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 33/74 (2006.01) *B29C 41/44* (2006.01)
B29C 41/34 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058216
- (22) 国際出願日: 2016年3月16日(16.03.2016)
- (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 2015-053813 2015年3月17日(17.03.2015) JP
特願 2015-109560 2015年5月29日(29.05.2015) JP
- (71) 出願人: 日本合成化学工業株式会社(THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 方山 智広(KATAYAMA Tomohiro); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP). 早川 誠一郎(HAYAKAWA Seiichirou); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP). 枝澤 敏行(EDAZAWA Toshiyuki); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP). 御手洗 宏志(MITARAI Hiroshi); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 西藤 征彦, 外(SAITOH Yukihiko et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目2番7号 シティ・コーポ南森町802 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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: POLYVINYL ALCOHOL FILM, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND POLARIZING FILM

(54) 発明の名称: ポリビニルアルコール系フィルム及びその製造方法、ならびに偏光膜

(57) Abstract: Provided is a polyvinyl alcohol film having a thickness of 5-60 μm , a width of 2 m or greater, and a length of 2 km or greater, wherein the polyvinyl alcohol film has a haze of 0.2% or less. This makes it possible to obtain a low-haze polyvinyl alcohol film also having exceptional surface smoothness, and furthermore to obtain a polarizing film having an exceptional degree of polarization and light transmittance by using this polyvinyl alcohol film.

(57) 要約: 厚さ5~60 μm 、幅2m以上、長さ2km以上であるポリビニルアルコール系フィルムであって、ヘイズが0.2%以下であるポリビニルアルコール系フィルムである。このため、ヘイズが低く、表面平滑性にも優れたポリビニルアルコール系フィルムが得られることとなり、さらに、このポリビニルアルコール系フィルムを用いることにより、偏光度や光線透過率に優れた偏光膜を得ることができ



WO 2016/148159 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリビニルアルコール系フィルム及びその製造方法、ならびに偏光膜 技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアルコール系フィルム及びその製造方法、ならびに偏光膜に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、ヘイズが低く、表面平滑性にも優れたポリビニルアルコール系フィルムであり、更に、偏光度や光線透過率に優れた偏光膜を得ることができるポリビニルアルコール系フィルムに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、ポリビニルアルコール系フィルムは、ポリビニルアルコール系樹脂を水などの溶媒に溶解して製膜用原液を調製したのち、溶液流延法（キャスト法）により製膜して、金属加熱ロールなどを使用して乾燥することにより製造される。このようにして得られるポリビニルアルコール系フィルムは、透明性や染色性に優れたフィルムとして多くの用途に利用されており、その有用な用途の一つに偏光膜があげられる。かかる偏光膜は、液晶ディスプレイの基本構成要素として用いられており、近年では高品位で高信頼性の要求される機器へとその使用が拡大されている。

[0003] このような中、液晶テレビなどの画面の大型化にともない、従来品より一段と光学特性に優れ、かつ幅広長尺薄型の偏光膜、およびその原反となるポリビニルアルコール系フィルムが必要とされている。ポリビニルアルコール系フィルムの透明性が低い場合や表面平滑性が低い場合には、偏光膜の光線透過率が低下すると共に偏光性能が一定で無くなるため、ディスプレイの高輝度化や高精細化の障害となる。また、ポリビニルアルコール系フィルムに欠点が多い場合には、当然のことながら、偏光膜の表示欠点も増加し、高品位なディスプレイの製造は困難となる。

このような問題への対策として、たとえば、分子量の異なる２種類のポリ

ビニルアルコール系樹脂を用いたポリビニルアルコール系フィルムが提案されている（たとえば、特許文献1参照。）。また、特定の添加剤を用いるポリビニルアルコール系フィルムの製造法が提案されている（たとえば、特許文献2参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-308938号公報

特許文献2：特開2012-082313号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1の開示技術では、2種類のポリビニルアルコール系樹脂を製造しなければならないため製造負荷が大きくなるばかりか、分子量が20000以上異なるため、製膜中にいずれかのポリビニルアルコール系樹脂が析出しやすいという問題があり、かかる析出物は、ポリビニルアルコール系フィルムのヘイズ、表面粗さ、及び欠点数を増大させ、高品質な偏光膜を製造する時の障害になりやすい。

[0006] また、特許文献2の開示技術は、製膜原料（ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液）の特定の界面活性剤を添加することによりヘイズを低減するものであるが、いくら製膜原料を最適化しても、キャスト型の表面が荒れていると、低ヘイズなフィルムは得られない。

[0007] そこで、本発明ではこのような背景下において、ヘイズが低く、表面平滑性にも優れたポリビニルアルコール系フィルムであり、更に、偏光度や光線透過率に優れた偏光膜を得ることができるポリビニルアルコール系フィルム及びその製造方法、ならびに偏光膜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

[0008] しかるに、本発明者等がかかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、従来よ

りもヘイズが低く表面平滑性が優れたポリビニルアルコール系フィルムを用いることにより、偏光度や光学特性の優れた偏光膜が得られることを見出し、本発明を完成した。

[0009] 即ち、本発明の要旨は、厚さが $5 \sim 60 \mu\text{m}$ 、幅 2 m 以上、長さ 2 km 以上であるポリビニルアルコール系フィルムであって、ヘイズが 0.2% 以下であるポリビニルアルコール系フィルムに関するものである。

[0010] また、本発明は、上記ポリビニルアルコール系フィルムからなる偏光膜も提供するものである。

[0011] さらに、本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液を、キャスト型に吐出及び流涎して製膜し、連続的に乾燥して得られるポリビニルアルコール系フィルムの製造方法であり、キャスト型の表面に存在する深さ $1 \mu\text{m}$ 以上のマイクロクラックが、 1 mm^2 中に2本以下であるキャスト型を用いるポリビニルアルコール系フィルムの製造方法に関するものである。

発明の効果

[0012] 本発明のポリビニルアルコール系フィルムは、ヘイズが低く、表面平滑性にも優れたポリビニルアルコール系フィルムであるため、該ポリビニルアルコール系フィルムを用いると偏光度や光線透過率に優れた偏光膜を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本発明を詳細に説明する。

[0014] 本発明のポリビニルアルコール系フィルムは、厚さが $5 \sim 60 \mu\text{m}$ 、幅 2 m 以上、長さ 2 km 以上であるポリビニルアルコール系フィルムであって、ヘイズが 0.2% 以下であることを特徴とするポリビニルアルコール系フィルムである。

[0015] 本発明のポリビニルアルコール系フィルムのヘイズは、 0.2% 以下であることが必要であり、好ましくは 0.1% 以下、特に好ましくは 0.05% 以下である。ヘイズがかかる上限値を超えると偏光膜の光線透過率が低下し、本発明の目的を達成することができない。

なお、かかるヘイズの下限値は、通常0.001%である。

[0016] かかるヘイズを低減する手法としては、ポリビニルアルコール系フィルムの表面粗さを低減する手法、製膜原液に界面活性剤を添加してポリビニルアルコール系フィルム内部の光散乱を低減する手法などが挙げられるが、本発明においては、染色性などポリビニルアルコール系フィルムの諸特性を維持できる点で、ポリビニルアルコール系フィルムの表面粗さを低減する手法が好ましい。

[0017] 本発明のポリビニルアルコール系フィルムの表面粗さ R_a は、20nm以下であることが好ましく、特に好ましくは15nm以下、更に好ましくは10nm以下である。

表面粗さ R_a が大きすぎると偏光膜の偏光度が低下する傾向がある。

[0018] かかる表面粗さを低減する手法としては、キャスト型の表面粗さを低減する手法、製膜原料に界面活性剤を配合して製膜中の析出物を低減する手法などが挙げられるが、本発明においては、染色性などポリビニルアルコール系フィルムの諸特性を維持できる点から、キャスト型の表面粗さを低減する手法が好ましい。

[0019] また、本発明のポリビニルアルコール系フィルムは、フィルム表面の任意の位置に長さ1mmの仮想線を設けた際に、該仮想線と交差する幅1 μ m以上の線状突起数が2本以下であること好ましく、特に好ましくは1本以下、更に好ましくは0本である。

かかる線状突起の本数が、多すぎると偏光膜の色ムラが増大する傾向がある。なお、本発明においては、アスペクト比10以上をもって線状とする。

[0020] かかる本数を低減する手法としては、キャスト型表面のマイクロクラックを低減する手法、搬送ロールの表面平滑性を向上する手法、製造工程のクリーン度を上げる手法などが挙げられるが、本発明においては、線状突起の低減効果から、キャスト型表面のマイクロクラックを低減する手法が好ましい。

[0021] 更に、本発明のポリビニルアルコール系フィルムは、フィルム表面の任意

の 1 mm^2 中に含まれる高さ $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の線状突起数が 1 本以下であることが好ましく、特に好ましくは高さ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の線状突起数が 1 本以下、更に好ましくは高さ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の線状突起数が 1 本以下である。

かかる線状突起数が多すぎたり、線状突起高さが高すぎると偏光膜の色ムラが増大する傾向にある。

[0022] かかる線状突起数を低減する手法としては、キャスト型表面のマイクロクラックを低減する手法、搬送ロールの表面平滑性を向上する手法、製造工程のクリーン度を上げる手法などが挙げられるが、本発明においては、線状突起の低減効果から、後述するキャスト型表面のマイクロクラックを低減する手法が好ましい。

[0023] 以下、本発明のポリビニルアルコール系フィルム、及びそれを用いてなる偏光膜について説明する。

[0024] 本発明で用いられるポリビニルアルコール系樹脂としては、通常、未変性のポリビニルアルコール系樹脂、即ち、酢酸ビニルを重合して得られるポリ酢酸ビニルをケン化して製造される樹脂が用いられる。必要に応じて、酢酸ビニルと、少量（例えば、 $10\text{ mol}\%$ 以下、好ましくは $5\text{ mol}\%$ 以下）の酢酸ビニルと共重合可能な成分との共重合体をケン化して得られる樹脂を用いることもできる。酢酸ビニルと共重合可能な成分としては、例えば、不飽和カルボン酸（例えば、塩、エステル、アミド、ニトリル等を含む）、炭素数 $2\sim 30$ のオレフィン類（例えば、エチレン、プロピレン、 n -ブテン、イソブテン等）、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸塩等が挙げられる。また、ケン化後の水酸基を化学修飾して得られる変性ポリビニルアルコール系樹脂を用いることもできる。

[0025] また、ポリビニルアルコール系樹脂として、側鎖に $1,2$ -ジオール構造を有するポリビニルアルコール系樹脂を用いることもできる。かかる側鎖に $1,2$ -ジオール構造を有するポリビニルアルコール系樹脂は、例えば、（*i*）酢酸ビニルと $3,4$ -ジアセトキシ- 1 -ブテンとの共重合体をケン化する方法、（*ii*）酢酸ビニルとビニルエチレンカーボネートとの共重合体

をケン化及び脱炭酸する方法、(iii) 酢酸ビニルと2, 2-ジアルキル-4-ビニル-1, 3-ジオキソランとの共重合体をケン化及び脱ケタール化する方法、(iv) 酢酸ビニルとグリセリンモノアリルエーテルとの共重合体をケン化する方法、等により得られる。

[0026] ポリビニルアルコール系樹脂の重量平均分子量は、10万～30万であることが好ましく、特に好ましくは11万～28万、更に好ましくは12万～26万である。かかる重量平均分子量が小さすぎるとポリビニルアルコール系樹脂を光学フィルムとする場合に十分な光学性能が得られにくい傾向があり、大きすぎるとポリビニルアルコール系フィルムを偏光膜製造時の延伸が困難となる傾向がある。なお、上記ポリビニルアルコール系樹脂の重量平均分子量は、GPC-MALS法により測定される重量平均分子量である。

[0027] 本発明で用いるポリビニルアルコール系樹脂の平均ケン化度は、通常98モル%以上であることが好ましく、特に好ましくは99モル%以上、更に好ましくは99.5モル%以上、殊に好ましくは99.8モル%以上である。かかる平均ケン化度が小さすぎるとポリビニルアルコール系フィルムを偏光膜とする場合に十分な光学性能が得られない傾向がある。

ここで、本発明における平均ケン化度は、JIS K 6726に準じて測定されるものである。

[0028] 本発明に用いるポリビニルアルコール系樹脂として、変性種、重量平均分子量、平均ケン化度などの異なる2種以上のものを併用してもよい。

[0029] 本発明のポリビニルアルコール系フィルムは、上記ポリビニルアルコール系樹脂を用いてポリビニルアルコール系樹脂水溶液を調製し、この水溶液をキャスト型に吐出及び流延して、キャスト法により製膜、乾燥することで連続的に製造することができ、例えば以下の工程により製造することができる。

(A) キャスト法によりフィルムを製膜する工程。

(B) 製膜されたフィルムを加熱して乾燥する工程。

(C) 乾燥されたフィルムをスリットした後、ロールに巻き取る工程。

[0030] ここで、上記キャスト型としては、例えばキャストドラム（ドラム型ロール）やエンドレスベルト等があげられるが、幅広化や長尺化、膜厚の均一性に優れる点からキャストドラムで行うことが好ましい。

以下、キャスト型がキャストドラムの場合を例にとって説明する。

[0031] まず前記工程（A）について説明する。

[0032] 工程（A）においては、まず、前述したポリビニルアルコール系樹脂を、水などの溶剤を用いて洗浄し、遠心分離機などを用いて脱水して、含水率50重量%以下のポリビニルアルコール系樹脂ウェットケーキとすることが好ましい。含水率が大きすぎると、所望する水溶液濃度にするのが難しくなる傾向がある。

かかるポリビニルアルコール系樹脂ウェットケーキを温水や熱水に溶解して、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液を調整する。

[0033] ポリビニルアルコール系樹脂水溶液の調製方法は、特に限定されず、例えば、加熱した多軸押出機を用いて調製してもよく、また、上下循環流発生型攪拌翼を備えた溶解缶に、前述したポリビニルアルコール系樹脂ウェットケーキを投入し、缶中に水蒸気を吹き込んで、溶解及び所望濃度の水溶液を調製することもできる。

[0034] ポリビニルアルコール系樹脂水溶液には、ポリビニルアルコール系樹脂以外に、必要に応じて、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパンなどの一般的に使用される可塑剤や、ノニオン性、アニオン性、およびカチオン性の少なくともいずれか一つの界面活性剤を含有させることが、製膜性の点より好ましい。

[0035] このようにして得られるポリビニルアルコール系樹脂水溶液の樹脂濃度は、15～60重量%であることが好ましく、特に好ましくは17～55重量%、更に好ましくは20～50重量%である。かかる樹脂濃度が低すぎると乾燥負荷が大きくなるため生産能力が低下する傾向があり、高すぎると粘度が高くなりすぎて均一な溶解ができにくくなる傾向がある。

- [0036] 次に、得られたポリビニルアルコール系樹脂水溶液は、脱泡処理される。
脱泡方法としては、静置脱泡や多軸押出機による脱泡などの方法があげられる。多軸押出機としては、ベントを有した多軸押出機であれば、とくに限定されないが、通常はベントを有した2軸押出機が用いられる。
- [0037] 脱泡処理ののち、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液は、一定量ずつT型スリットダイに導入され、回転するキャストドラム上に吐出及び流延されて、キャスト法により製膜される。
- [0038] T型スリットダイ出口のポリビニルアルコール系樹脂水溶液の温度は、80～100℃であることが好ましく、特に好ましくは85～98℃である。
かかるポリビニルアルコール系樹脂水溶液の温度が低すぎると流動不良となる傾向があり、高すぎると発泡する傾向がある。
- [0039] かかるポリビニルアルコール系樹脂水溶液の粘度は、吐出時に50～200 Pa・sであることが好ましく、特に好ましくは70～150 Pa・sである。
かかる水溶液の粘度が、低すぎると流動不良となる傾向があり、高すぎると流涎が困難となる傾向がある。
- [0040] T型スリットダイからキャストドラムに吐出されるポリビニルアルコール系樹脂水溶液の吐出速度は、0.5～5 m/分であることが好ましく、特に好ましくは0.6～4 m/分、更に好ましくは0.7～3 m/分である。
かかる吐出速度が遅すぎると生産性が低下する傾向があり、速すぎると流涎が困難となる傾向がある。
- [0041] かかるキャストドラムの直径は、好ましくは2～5 m、特に好ましくは2.4～4.5 m、更に好ましくは2.8～4 mである。
かかる直径が小さすぎると乾燥長が不足し速度が出にくい傾向があり、大きすぎると輸送性が低下する傾向がある。
- [0042] かかるキャストドラムの幅は、好ましくは2 m以上であり、特に好ましくは3 m以上、更に好ましくは4 m以上、殊に好ましくは5～6 mである。
キャストドラムの幅が小さすぎると生産性が低下する傾向がある。

[0043] かかるキャストドラムの回転速度は、3～50 m／分であることが好ましく、特に好ましくは4～40 m／分、更に好ましくは5～35 m／分である。

かかる回転速度が遅すぎると生産性が低下する傾向があり、速すぎると乾燥が不十分となる傾向がある。

[0044] かかるキャストドラムの表面温度は、40～99℃であることが好ましく、特に好ましくは60～95℃である。

かかる表面温度が低すぎると乾燥不良となる傾向があり、高すぎると発泡してしまう傾向がある。

[0045] かかるキャストドラムとしては、通常、鉄を主成分とするステンレス鋼（SUS）の表面に、傷つき防止のため金属メッキが施されているものが使用される。金属メッキとしては、例えば、クロムメッキ、ニッケルメッキ、亜鉛メッキなどが挙げられ、これらが単独または2層以上積層化して使用される。これらの中でも、ドラム表面の平滑化の容易さや、耐久性に優れる点で、最表面がクロムメッキ層であることが好ましい。

[0046] 本発明で使用されるキャストドラムの表面粗さRaは、20 nm以下であることが好ましい。より好ましくは15 nm以下、更に好ましくは10 nm以下である。表面粗さRaが大きすぎるとポリビニルアルコール系フィルムの表面粗さが増大する傾向にある。

[0047] かかる表面粗さを低減する手法としては、キャストドラム表面のマイクロクラックを封孔する手法、キャストドラム表面を研磨する手法などが挙げられるが、本発明においては、キャストドラム表面のマイクロクラックを封孔する手法が好ましく、封孔前および封孔後の少なくとも一方において、封孔部周辺を研磨することが特に好ましい。

[0048] 本発明で使用されるキャストドラムは、キャストドラム表面に存在する深さ1 μm以上のマイクロクラックが、1 mm²中に2本以下であることが好ましく、特に好ましくは1本以下、更に好ましくはかかるマイクロクラックを含まないキャストドラムである。

更に、キャストドラム表面に存在する深さ0.1 μm 以上のマイクロクラックが、1 mm^2 中に10本以下であることが好ましく、特に好ましくは7本以下、更に好ましくは5本以下である。

かかるマイクロクラックの本数が、多すぎるとポリビニルアルコール系フィルム of 表面粗さが増大する傾向がある。

[0049] かかるマイクロクラックの本数を低減させる手法としては、キャストドラム表面のマイクロクラックを封孔する手法、キャストドラム表面を研磨処理する手法、エッチングでキャストドラム表面を溶かし滑らかにする手法などが挙げられるが、本発明においては、キャストドラム表面のマイクロクラックを封孔する手法が好ましく、封孔前および封孔後の少なくとも一方において、封孔部周辺を研磨することが特に好ましい。研磨のみやエッチングのみを行なう手法では、マイクロクラックが目視では見えにくくなるものの、キャストドラムを加温して連続運転した際に、マイクロクラックのサイズが増大し、かつ本数が増加する傾向がある。

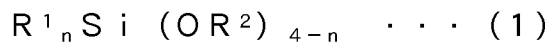
[0050] 以下、マイクロクラックを封孔する手法に関して詳細に説明する。

一般的に、メッキ層にはマイクロクラックが存在し、本発明で好ましく用いられるキャスト型の表面にも、多かれ少なかれマイクロクラックが存在する。かかるマイクロクラックは、金属メッキ層のストレスにより生じるものであり、その形状や本数は、金属メッキ層の厚さ、メッキ条件、加熱処理、薬品処理、層構成などにより異なるが、金属メッキ層の厚さ、メッキ条件、加熱処理条件が不均一の場合に生じやすい。

[0051] かかるマイクロクラックの封孔方法としては、有機系封孔材および無機系封孔材の少なくとも一方を用いてマイクロクラックを塞ぐ手法、レーザーアニールなどの光照射により補修する手法、アーク溶射やフレイム溶射などの溶射手法等が挙げられるが、本発明においては、耐久性の点から、無機系封孔材を用いてマイクロクラックを塞ぐ手法、および光照射により補修する手法が好ましい。

[0052] まず、無機系封孔材で塞ぐ手法について説明する。

かかる無機系封孔材としては、アルコキシシラン化合物、アルコキシチタン化合物、アルコシクロム化合物、及びこれらの複合化合物が、加水分解により縮合した無機ポリマーが挙げられるが、これらの中では、キャスト型の材質との密着性の点から、アルコキシシラン化合物が縮合した無機ポリマーが好ましく、特に好ましくは製造現場での封孔処理の容易さから、下記一般式（１）のアルコキシシラン化合物が縮合した無機ポリマーである。



（ここで、 R^1 は炭素数１～１０の炭化水素基、 R^2 は炭素数１～３の炭化水素基、 n は１～３の整数を示す。）

[0053] かかるアルコキシシラン化合物として、具体的には、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等が挙げられる。これらの中では、メチルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、及びこれらの混合物が好ましい。

[0054] かかるアルコキシシラン化合物の縮合方法は、特に限定されず、上記アルキルアルコキシシラン化合物の単一物又は混合物に水を加え、塩酸、酢酸、蟻酸等の触媒の存在下で攪拌しながら昇温することにより、部分的に加水分解を生じさせて縮合させればよい。

[0055] かかる無機系封孔材を用いた封孔方法としては、キャスト型に生じたマイクロクラック部を、必要に応じて砥石で研磨し、公知の手法で無機系封孔材を塗工する。無機系封孔材は、常温で硬化可能であるが、必要に応じて加熱処理や焼成処理を行うと、より速く硬化を完結することができる。なお、必要に応じて、塗工を減圧下または加圧下で行なってもよく、加熱処理や焼成処理後に封孔部周辺を研磨してもよい。

[0056] 以下、上記封孔処理に関して、キャストドラムを使用した場合を例にとつ

て具体的に詳述するが、本発明はかかる処理方法に限定されるものではない。

具体的な封孔処理は、以下の工程〔Ⅰ〕～〔ⅠⅤ〕で行われることが好ましい。

〔Ⅰ〕 キャストドラム表面を溶剤洗浄する工程。

〔ⅠⅠ〕 無機系封孔材を塗布する工程。

〔ⅠⅠⅠ〕 無機系封孔材を焼成する工程。

〔ⅠⅤ〕 キャストドラム表面の残渣を溶剤で拭き取る工程。

[0057] 工程〔Ⅰ〕において使用される溶剤としては、アセトン、エタノール、水などが挙げられる。洗浄は、洗浄効率の点から、複数回行われることが好ましく、複数の溶剤を使用することがより好ましい。かかる溶剤洗浄を実施しないと、マイクロクラック内の樹脂や油分のために、無機系封孔材がマイクロクラック内に充分浸透しない傾向にある。洗浄は、キャストドラムを回転させながら溶剤をかけ流して行っても良いし、回転を止めて汚れ部を集中的にシャワー洗浄しても良い。通常、洗浄温度は0～50℃、洗浄時間は1分～1時間である。溶剤の乾燥は、自然乾燥が好ましいが、ドライヤーなどを用いる熱風乾燥を行ってもよい。

マイクロクラックが局所的に多い場合は、洗浄前にかかる局所を研磨してもよい。研磨は、市販の砥石や砥布を使用することができる。

[0058] 工程〔ⅠⅠ〕の塗布方法は、刷毛塗り、ローラーブラシ塗り、ヘラ塗り、タンポ塗り、スプレー塗り、カーテンフロー塗り、流し塗り、浸漬塗りなどの公知の手法が可能であるが、これらの中では、作業性の点で刷毛塗りが好ましい。塗布量は、例えば、アルコキシシラン化合物の場合、1～100g/m²である。下限値未満では、封孔部を塞ぐには不足、上限値を超えると、封孔後に肉盛り分が生じるので好ましくない。

[0059] 工程〔ⅠⅠⅠ〕は、50～200℃で行われることが好ましく、1～60分間行われることがより好ましい。温度や時間が下限値未満では、無機系封孔材の縮合（硬化）が不十分な傾向にあり、逆に上限値を超えると、無機系

封孔材の縮合（硬化）が暴走し、無機系封孔材とマイクロクラック内壁との密着性が低下する。

[0060] 工程〔ⅠⅤ〕は、キャストドラム表面の封孔材残渣を溶剤で拭き取る工程であるが、溶剤としては、アセトン、エタノール、水などが挙げられる。拭き取りは、コットン等のキャストドラム表面を傷つけない材質が好ましい。

なお、製造開始後、目的とするフィルムの表面粗さが得られない場合は、封孔材の肉盛部や封孔部周辺を研磨してもよい。研磨は、市販の砥石や砥布を使用することができる。

[0061] かくしてキャストドラムは補修されるが、補修効果が完全でない場合は、上述した工程〔Ⅰ〕～〔ⅠⅤ〕を繰り返すことも可能であるし、工程〔Ⅰ〕～〔ⅠⅤ〕の一部を繰り返し実施しても良い。

[0062] また、本発明の好ましい実施形態として、数ヶ月～数年の周期で、定期的にキャストドラムの表面を封孔し、必要に応じて研磨処理したキャストドラムを用いることが好ましい。上記周期としては、好ましくは3か月～2年程度である。

[0063] 次に、光照射により補修する手法について説明する。かかる手法は、無機系封孔材を用いた場合のように完全にマイクロクラックを塞ぐことは困難であるが、マイクロクラックの幅を狭めることができるため封孔の一種と捉えられ、特に、キャスト型の表面がクロムメッキ層の場合に有効である。すなわち、マイクロクラックを光照射により補修するとは、光照射により、金属（クロム）メッキ層に生じたマイクロクラックの拡大および数の増加を抑制し、さらには減少させることをいう。

[0064] 一般的に、光照射による補修方法は、大きく2つに大別される。（１）光照射により金属メッキの表層を加熱する方法、（２）高エネルギーな光照射により金属メッキ層の表層原子を揮散させる方法である。

（１）の方法には、主として赤外光が用いられ、一般的に赤外線アニールと呼ばれている。

（２）の方法には、光源として高エネルギーなレーザーが用いられ、一般的

にレーザーアブレーションと呼ばれている。本発明においては、両方の方法、及び両方法を組み合わせて行うことができる。

[0065] 先ず、(1) 光照射により金属メッキの表層を加熱する方法に関して説明する。

熱の伝達原理には、直接伝導、対流、輻射の3つが有るが、本発明では、主として輻射により金属メッキの表層を加熱するものである。

[0066] 金属メッキの表層の加熱温度は、70～500℃が好ましく、特に好ましくは100～300℃、更に好ましくは150～200℃である。加熱温度が低すぎると補修効果が顕著でなく、高すぎるとマイクロクラックが拡大する傾向がある。

[0067] 加熱時間は、1～60秒が好ましく、より好ましくは2～30秒、特に好ましくは、3～20秒である。加熱時間が短すぎると補修効果が顕著でなく、長すぎると、金属メッキの深部や下地層も加熱され、キャスト型が劣化する傾向にある。

[0068] 光としては、加熱速度の点から、近赤外光、中赤外光、遠赤外光等の赤外線が好ましく、加熱効率の点から、近赤外線がより好ましく、特に好ましくはピーク波長が1～2 μm の近赤外光である。かかる赤外線の光源としては、公知の近赤外線ヒーターを用いることができるが、エネルギー効率の点で、ハロゲンヒーターが好ましい。

[0069] 本発明においては、キャスト型全面では無く、マイクロクラックが発生している局部を補修するために、赤外線光源として赤外線レーザーを用いることもできる。赤外線レーザーとしては、He-Neレーザー(1.15 μm)、炭酸ガスレーザー(10.6 μm 、9.6 μm)などの気体レーザー、Nd:YAGレーザー(1.06 μm 、0.94 μm 、1.3～1.4 μm 、2.098 μm)、InGaAsP半導体レーザー(1.3 μm 、1.5 μm)、などの固体レーザー等が挙げられる。

[0070] レーザーを使用する場合、レーザー光源より発生させたレーザービームを、球面レンズなどを用いて、平面状に拡大することが好ましい。シリンドリ

カルレンズなどで線状ビームに成形し、キャスト型の表面に照射してもよい。

また、キャスト型への照射は、レーザーを移動しながら行っても良いし、キャスト型を移動しながら行っても良い。キャスト型がキャストドラムの場合は、キャストドラムを回転させながら、幅方向にレーザーを移動させて行うことも可能である。なお、レーザー出力はクラス3（5 mW）以下が、補修作業の安全性の点から好ましい。

[0071] 次いで、（2）高エネルギーな光照射により金属メッキ層の表層原子を揮散させる方法について説明する。

[0072] キャスト型へのレーザー光の照射は、パルスレーザー光源より発生させたレーザービームを、球面レンズなどを用いて、平面状に拡大して行うことが好ましい。特に、シリンドリカルレンズなどで線状ビームに成形し、キャスト型の表面に照射することが、照射面積の点で好ましい。また、キャスト型への照射は、レーザーを移動しながら行っても良いし、キャスト型を移動しながら行っても良い。キャスト型がキャストドラムの場合は、回転するキャストドラム表面に照射することが、キャストドラムを製造ラインから取り外すことなく補修できる点で好ましい。また、レーザービームを回折格子により、破線状に加工して良い。なお、レーザー出力はクラス3（5 mW）以下が、補修作業の安全性の点から好ましい。

[0073] 光照射の時間は、0.1～60秒が好ましく、より好ましくは0.2～30秒、特に好ましくは、0.3～20秒である。照射時間が短すぎると補修効果が顕著でなく、長すぎると金属メッキの表層が荒れる傾向にある。

[0074] かかる光照射は、キャスト型全体を加温する直接伝導や熱風を用いる対流伝導を併用してもよい。

また、かかる光照射の後、金属メッキ層の応力緩和のため、キャスト型は加熱処理されてもよい。かかる場合、加熱温度は50～200℃、加熱時間は1～100時間であることが好ましい。

[0075] 上述したマイクロクラックを封孔する手法は、単独で行われても良いし、

複数を組み合わせて行ってもよい。例えば、無機系封孔材を焼成する工程において、赤外線を照射してクロムメッキ層を加熱してもよい。

[0076] 次いで、前記工程（Ｂ）について説明する。工程（Ｂ）は、製膜されたフィルムを加熱して乾燥する工程である。

[0077] キャストドラムで製膜されたフィルムの乾燥は、膜の表面と裏面とを複数の熱ロールに交互に接触させることにより行なわれる。熱ロールの表面温度は、通常４０～１５０℃、好ましくは５０～１４０℃である。かかる表面温度が低すぎると乾燥不良となる傾向が有り、高すぎると乾燥しすぎることであり、うねりなどの外観不良を招く傾向がある。

また、熱ロールは、例えば、表面をハードクロムメッキ処理又は鏡面処理した、直径０．２～２ｍのロールであり、通常２～３０本、好ましくは１０～２５本を用いて乾燥を行うことが好ましい。

[0078] 本発明においては、熱ロールによる乾燥後、フィルムに熱処理を行うことが好ましい。熱処理温度は、６０～１５０℃が好ましく、特に７０～１４０℃が好ましい。熱処理温度が低すぎると、ポリビニルアルコール系フィルムの耐水性が低下したり、位相差ふれの原因となる傾向があり、高すぎると偏光膜製造時の延伸性が低下する傾向がある。かかる熱処理方法としては、例えば、高温の熱ロールに接触させる方法や、フローティングドライヤーにて行う方法等が挙げられる。

[0079] 乾燥、必要に応じて熱処理が行われたフィルムは、前記工程（Ｃ）を経て製品（本発明のポリビニルアルコール系フィルム）となる。工程（Ｃ）は、フィルムの両端をスリットして、ロールに巻き取る工程である。

[0080] なお、ここまでポリビニルアルコール系樹脂水溶液を調製し、この水溶液を回転するキャストドラム（ドラム型ロール）に流延して、キャスト法により製膜、乾燥し、ポリビニルアルコール系フィルムを製造する方法を説明してきたが、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液を樹脂フィルム上、または金属ベルト上に流延し、製膜、乾燥することも可能である。

[0081] かくして本発明のポリビニルアルコール系フィルムが得られる。

- [0082] 上記製造方法により得られる本発明のポリビニルアルコール系フィルムは、厚さが $5 \sim 60 \mu\text{m}$ であることが必要であり、薄型化の点から、厚さが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、特に好ましくはリタレーション低減の点から $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは破断回避の点から $5 \sim 30 \mu\text{m}$ である。
- [0083] 本発明のポリビニルアルコール系フィルムは、幅が 2 m 以上であることが必要であり、大面積化の点から特に好ましくは 3 m 以上、破断回避の点から更に好ましくは $4 \sim 6 \text{ m}$ である。
- [0084] 本発明のポリビニルアルコール系フィルムは、長さが 2 km 以上であることが必要であり、大面積化の点から特に好ましくは 3 km 以上、輸送重量の点から更に好ましくは $3 \sim 50 \text{ km}$ である。
- [0085] 本発明のポリビニルアルコール系フィルムは透明性に優れるものであり、光学用のポリビニルアルコール系フィルムとして好適に用いられ、更には偏光膜用の原反として特に好ましく用いられる。
- [0086] 以下、本発明のポリビニルアルコール系フィルムを用いて得られる偏光膜の製造方法について説明する。
- [0087] 本発明の偏光膜は、上記ポリビニルアルコール系フィルムを、ロールから巻き出して水平方向に移送し、膨潤、染色、ホウ酸架橋、延伸、洗浄、乾燥などの工程を経て製造される。
- [0088] 膨潤工程は、染色工程の前に施される。膨潤工程により、ポリビニルアルコール系フィルム表面の汚れを洗浄することができるほか、ポリビニルアルコール系フィルムを膨潤させることで染色ムラなどを防止する効果もある。膨潤工程において、処理液としては、通常、水が用いられる。当該処理液は、主成分が水であれば、ヨウ化化合物、界面活性剤等の添加物、アルコール等が少量入っていてもよい。膨潤浴の温度は、通常 $10 \sim 45^\circ\text{C}$ 程度であり、膨潤浴への浸漬時間は、通常 $0.1 \sim 10$ 分間程度である。
- [0089] 染色工程は、フィルムにヨウ素または二色性染料を含有する液体を接触させることによって行なわれる。通常は、ヨウ素-ヨウ化カリウムの水溶液が用いられ、ヨウ素の濃度は $0.1 \sim 2 \text{ g/L}$ 、ヨウ化カリウムの濃度は $1 \sim$

100 g/L が適当である。染色時間は30～500秒程度が実用的である。処理浴の温度は5～50℃が好ましい。水溶液には、水溶媒以外に水と相溶性のある有機溶媒を少量含有させてもよい。

[0090] ホウ酸架橋工程は、ホウ酸やホウ砂などのホウ素化合物を使用して行われる。ホウ素化合物は水溶液または水－有機溶媒混合液の形で濃度10～100 g/L程度で用いられ、液中にはヨウ化カリウムを共存させるのが、偏光性能の安定化の点で好ましい。処理時の温度は30～70℃程度、処理時間は0.1～20分程度が好ましく、また必要に応じて処理中に延伸操作を行なってもよい。

[0091] 延伸工程は、一軸方向に3～10倍、好ましくは3.5～6倍延伸することが好ましい。この際、延伸方向の直角方向にも若干の延伸（幅方向の収縮を防止する程度、またはそれ以上の延伸）を行なっても差し支えない。延伸時の温度は、40～170℃が好ましい。さらに、延伸倍率は最終的に前記範囲に設定されればよく、延伸操作は一段階のみならず、製造工程の任意の範囲の段階で実施すればよい。

[0092] 洗浄工程は、例えば、水やヨウ化カリウム等のヨウ化物水溶液にポリビニルアルコール系フィルムを浸漬することにより行われ、フィルムの表面に発生する析出物を除去することができる。ヨウ化カリウム水溶液を用いる場合のヨウ化カリウム濃度は1～80 g/L程度でよい。洗浄処理時の温度は、通常、5～50℃、好ましくは10～45℃である。処理時間は、通常、1～300秒間、好ましくは10～240秒間である。なお、水洗浄とヨウ化カリウム水溶液による洗浄は、適宜組み合わせてもよい。

[0093] 乾燥工程は、大気中で40～80℃で1～10分間行えばよい。

[0094] また、偏光膜の偏光度は、好ましくは99.5%以上、より好ましくは99.8%以上である。偏光度が低すぎると液晶ディスプレイにおけるコントラストを確保することができなくなる傾向がある。

なお、偏光度は、一般的に2枚の偏光膜を、その配向方向が同一方向になるように重ね合わせた状態で、波長 λ において測定した光線透過率 (H_{11})

と、2枚の偏光膜を、配向方向が互いに直交する方向になる様に重ね合わせた状態で、波長 λ において測定した光線透過率(H_1)より、下式にしたがって算出される。

$$\left[(H_{11} - H_1) / (H_{11} + H_1) \right]^{1/2}$$

[0095] さらに、本発明の偏光膜の単体透過率は、好ましくは42%以上である。かかる単体透過率が低すぎると液晶ディスプレイの高輝度化を達成できなくなる傾向がある。

単体透過率は、分光光度計を用いて偏光膜単体の光線透過率を測定して得られる値である。

[0096] かくして、本発明の偏光膜が得られるが、本発明の偏光膜は、色ムラの少ない偏光板を製造するのに好適である。

以下、本発明の偏光板の製造方法について説明する。

[0097] 本発明の偏光膜は、その片面または両面に、接着剤を介して、光学的に等方性な樹脂フィルムを保護フィルムとして貼合されて偏光板となる。保護フィルムとしては、たとえば、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、シクロオレフィンポリマー、シクロオレフィンコポリマー、ポリスチレン、ポリエーテルスルホン、ポリアリーレンエステル、ポリ-4-メチルペンテン、ポリフェニレンオキサイドなどのフィルムまたはシートがあげられる。

[0098] 貼合方法は、公知の手法で行われるが、例えば、液状の接着剤組成物を、偏光膜、保護フィルム、あるいはその両方に均一に塗布した後、両者を貼り合わせて圧着し、加熱や活性エネルギー線を照射することで行われる。

[0099] また、偏光膜には、薄膜化を目的として、上記保護フィルムの代わりに、その片面または両面にウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ウレア樹脂などの硬化性樹脂を塗布し、硬化して偏光板とすることもできる。

[0100] 本発明により得られる偏光膜や偏光板は、表示欠点や色ムラがなく偏光性能にも優れており、携帯情報端末機、パソコン、テレビ、プロジェクター、サイネージ、電子卓上計算機、電子時計、ワープロ、電子ペーパー、ゲーム

機、ビデオ、カメラ、フォトアルバム、温度計、オーディオ、自動車や機械類の計器類などの液晶表示装置、サングラス、防眩メガネ、立体メガネ、ウェアラブルディスプレイ、表示素子（CRT、LCD、有機EL、電子ペーパーなど）用反射低減層、光通信機器、医療機器、建築材料、玩具などに好ましく用いられる。

実施例

[0101] 以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない

限り以下の実施例に限定されるものではない。

尚、例中「部」、「%」とあるのは、重量基準を意味する。

各物性について、次のようにして測定を行った。

[0102] <測定条件>

(1) ヘイズ (%)

ロールフィルムから50mm×50mmの試験片を10枚採取し、日本電色工業社製ヘイズメーター「NDH-2000」を用いて測定し、10枚の平均値をヘイズとした。

[0103] (2) キャストドラムの表面粗さRa (nm)

キーエンス社製レーザーフォーカス顕微鏡VK-9700（測定長：0.1mm、対物レンズ：50倍）を用いて、キャストドラムの3か所を測定し、平均値を表面粗さとした。

[0104] (3) フィルムの表面粗さRa (nm)

キーエンス社製レーザーフォーカス顕微鏡VK-9700（測定長：0.1mm、対物レンズ：50倍）を用いて、ロールフィルムの10か所を測定し、平均値を表面粗さとした。

[0105] (4) マイクロクラック本数 (本/mm²)

キーエンス社製レーザーフォーカス顕微鏡VK-9700（対物レンズ：50倍）を用いて、キャストドラム3か所（各面積1mm²）に存在する深さ1μm以上のマイクロクラックを観察し、平均値をマイクロクラック本数と

した。

[0106] (5) フィルムの線状突起数

キーエンス社製レーザーフォーカス顕微鏡VK-X110（対物レンズ：50倍）を用いて、ロールフィルムの10か所（測定長1mm）に存在する幅1 μ m以上の線状突起数を測定し、平均値を線状突起数A（本/mm）とした。また、ロールフィルムの10か所（測定範囲1mm×1mm）に存在する高さ1 μ m以上の線状突起数を測定し、平均値を線状突起数B（本/mm²）とした。

[0107] (6) 偏光度（%）、単体透過率（%）

得られた偏光膜から、長さ4cm×幅4cmのサンプルを切り出し、自動偏光フィルム測定装置（日本分光社製：VAP7070）を用いて、偏光度と単体透過率を測定した。

[0108] (7) 色ムラ

長さ30cm×幅30cmの偏光膜をクロスニコル状態の2枚の偏光板（単体透過率43.5%、偏光度99.9%）の間に45°の角度で挟んだのちに、表面照度14,000lxのライトボックスを用いて、透過モードで光学的な色ムラを観察し、以下の基準で評価する。

（評価基準）

○：色ムラなし。

×：色ムラあり。

[0109] (8) 表示欠点数（個/mm²）

長さ30cm×幅30cmの偏光膜を15,000lxの環境下で目視検査し、100 μ m以上の欠点数を測定した。

[0110] <実施例1>

（キャストドラムの補修）

表面がクロムメッキされたキャストドラム（直径3m、幅6m）の表面荒れが目立つ箇所をPVA砥石（表面粗さRz0.1 μ m）で研磨した後、キャストドラムを1m/分の低速で回転させながら、室温（25℃）でアセト

ン、エタノール、蒸留水を、この順で10分間ずつ流しかけて洗浄した。10分間室温（25℃）で乾燥した後、封孔材としてメチルトリメトキシシラン（80重量%）とジフェニルジメトキシシラン（20重量%）の加水分解縮合物を用い、これを刷毛塗りで30g/m²で塗布し、封孔材を100℃で1時間焼成した。最後に冷却し、キャストドラム表面の封孔材残渣を、アセトンを浸み込ませたコットン布で拭き取って補修を終了した。得られたキャストドラムの特性は表1の通りである。

[0111] （ポリビニルアルコール系フィルムの製造）

5000lの溶解缶に、重量平均分子量142,000、ケン化度99.8モル%のポリビニルアルコール系樹脂1,000kg、水2,500kg、可塑剤としてグリセリン105kg、および界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム0.25kgを入れ、攪拌しながら150℃まで昇温して加圧溶解を行い、樹脂濃度25%のポリビニルアルコール系樹脂水溶液を得た。

次に該ポリビニルアルコール系樹脂水溶液を、2軸押出機に供給して脱泡した後、水溶液温度を95℃にし、T型スリットダイ吐出口よりキャストドラムに、吐出速度1.25m/分で流延して製膜した。

[0112] 次いで、得られたフィルムを、熱ロールを用いて乾燥した後、フローティングドライヤーを用いて熱処理を行なった。最後に、フィルムの両端部をスリットで切り落とし、巻き取ることによりロール状のポリビニルアルコール系フィルム（厚さ30μm、幅5m、長さ4km）を得た。得られたポリビニルアルコール系フィルムの特性を表1に示す。

[0113] （偏光膜の製造）

得られたポリビニルアルコール系フィルムを、水温25℃の水槽に浸漬しながら1.7倍に一軸延伸した。次に、ヨウ素0.5g/L、ヨウ化カリウム30g/Lよりなる28℃の水溶液中に浸漬しながら1.6倍に一軸延伸した。次に、ホウ酸40g/L、ヨウ化カリウム30g/Lよりなる55℃の水溶液に浸漬しながら2.1倍に一軸延伸した。最後に、ヨウ化カリウム水溶液で洗浄を行い、乾燥して総延伸倍率5.8倍の偏光膜を得た。得られ

た偏光膜の特性を表2に示す。

[0114] <実施例2>

キャストドラムの補修において研磨せずに封孔した以外は実施例1と同様にしてポリビニルアルコール系フィルムおよび偏光膜を製造した。得られたポリビニルアルコール系フィルムの特性を表1、偏光膜の特性を表2に示す。

[0115] <実施例3>

実施例1においてポリビニルアルコール系樹脂水溶液の吐出速度を2.5 m/分に変更し、ポリビニルアルコール系フィルムの厚さを60 μ mとした以外は実施例1と同様にしてポリビニルアルコール系フィルムおよび偏光膜を製造した。得られたポリビニルアルコール系フィルムの特性を表1、偏光膜の特性を表2に示す。

[0116] <実施例4>

実施例1において、下記方法で補修されたキャストドラムを用いた以外は実施例1と同様にしてポリビニルアルコール系フィルムおよび偏光膜を製造した。得られたポリビニルアルコール系フィルムの特性を表1、偏光膜の特性を表2に示す。

(キャストドラムの補修)

キャストドラムを1 m/分で回転させながら、幅1 mの近赤外線ランプ（ウシオ電機社製UH-USF-CL1000：ピーク波長1.2 μ m）を5個用いて、キャストドラム全幅にわたって近赤外光を照射した。ワーク間距離は1 cmであった。1回目照射直後のキャストドラム表面温度を非接触温度計で測定すると100℃であった。かかる表面温度が200℃になるまで回転及び光照射を続けた後、ランプを消灯してキャストドラム表面を室温（25℃）まで冷却することにより、キャストドラム表面のクロムメッキ層を補修した。得られたキャストドラムの特性は表1の通りである。

[0117] <比較例1>

キャストドラムの補修を行なわなかった以外は実施例1と同様にしてポリ

ビニルアルコール系フィルムおよび偏光膜を製造した。得られたポリビニルアルコール系フィルムの特性を表 1、偏光膜の特性を表 2 に示す。

[0118]

[表1]

	キャストドラム										ロールフィルムのサイズ			ポリビニルアルコール系フィルム特性			
	表面粗さRa (nm)					深さ1 μm以上マイクロクランク (本/mm ²)					幅 (m)	厚さ (μm)	長さ (km)	ヘイズ (%)	表面粗 さRa (nm)	幅1 μm以上 の線状突起数 A (本/mm)	高さ1 μm以上 の線状突起数B (本/mm ²)
	封孔処 理前	封孔処 理後	光照射 前	光照射 後	封孔処 理前	封孔処 理後	光照射 前	光照射 後									
実施例1	30	10	—	—	—	3	0	—	—	5	30	4	0.05	10	0	0	0
実施例2	30	15	—	—	—	3	1	—	—	5	30	4	0.1	10	1	0	0
実施例3	30	10	—	—	—	3	0	—	—	5	60	4	0.2	15	1	1	1
実施例4	—	—	30	20	—	—	—	10	1	5	30	4	0.2	10	—	—	1
比較例1	30	—	—	—	—	3	—	—	—	5	30	4	0.4	25	3	2	2

[0119] [表2]

	偏光度 (%)	色ムラ	単体透過率 (%)	表示欠点数 (個/m ²)
実施例 1	99.9	○	44	0
実施例 2	99.9	○	44	0
実施例 3	99.8	○	44	1
実施例 4	99.9	○	44	0
比較例 1	99.8	×	43	3

[0120] 実施例 1～4 のポリビニルアルコール系フィルムはヘイズが 0.2%以下と良好であるのに対し、比較例 1 のポリビニルアルコール系フィルムはヘイズが高いものである。

そして、各々のポリビニルアルコール系フィルムから得られる偏光膜の偏光特性は、実施例 1～4の方が比較例 1よりも優れるものであることがわかる。

[0121] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[0122] 本発明により得られる偏光膜や偏光板は、表示欠点や色ムラがなく偏光性能にも優れており、携帯情報端末機、パソコン、テレビ、プロジェクター、サイネージ、電子卓上計算機、電子時計、ワープロ、電子ペーパー、ゲーム機、ビデオ、カメラ、フォトアルバム、温度計、オーディオ、自動車や機械類の計器類などの液晶表示装置、サングラス、防眩メガネ、立体メガネ、ウェアラブルディスプレイ、表示素子（CRT、LCD、有機EL、電子ペーパーなど）用反射低減層、光通信機器、医療機器、建築材料、玩具などに好ましく用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] 厚さ5～60 μm 、幅2 m以上、長さ2 k m以上であるポリビニルアルコール系フィルムであって、ヘイズが0.2 %以下であることを特徴とするポリビニルアルコール系フィルム。
- [請求項2] ポリビニルアルコール系フィルムの表面粗さR aが、20 nm以下であることを特徴とする請求項1記載のポリビニルアルコール系フィルム。
- [請求項3] ポリビニルアルコール系フィルム表面の任意の位置に長さ1 mmの仮想線を設けた際に、該仮想線と交差する幅1 μm 以上の線状突起数が、2本以下であることを特徴とする請求項1または2記載のポリビニルアルコール系フィルム。
- [請求項4] ポリビニルアルコール系フィルム表面の任意の1 mm²中に含まれる高さ1 μm 以上の線状突起数が、1本以下あることを特徴とする請求項1～3いずれか記載のポリビニルアルコール系フィルム。
- [請求項5] 厚さが5～30 μm であることを特徴とする請求項1～4いずれか記載のポリビニルアルコール系フィルム。
- [請求項6] ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液を、キャスト型に吐出及び流延して製膜し、連続的に乾燥して得られることを特徴とする請求項1～5いずれか記載のポリビニルアルコール系フィルム。
- [請求項7] キャスト型がキャストドラムであり、該キャストドラムの最表面がメッキにより形成されたクロム層であることを特徴とする請求項6記載のポリビニルアルコール系フィルム。
- [請求項8] キャストドラムが、表面粗さR a 20 nm以下のキャストドラムであることを特徴とする請求項6または7記載のポリビニルアルコール系フィルム。
- [請求項9] キャストドラム表面に存在する深さ1 μm 以上のマイクロクラックが、1 mm²中に2本以下であることを特徴とする請求項7または8記載のポリビニルアルコール系フィルム。

- [請求項10] キャストドラムが、表面のマイクロクラックを無機系封孔材で封孔して得られたキャストドラムであることを特徴とする請求項7～9いずれか記載のポリビニルアルコール系フィルム。
- [請求項11] 無機系封孔材が、アルコキシシラン化合物が縮合した無機ポリマーであることを特徴とする請求項10記載のポリビニルアルコール系フィルム。
- [請求項12] キャストドラムが、封孔処理の前および封孔処理の後の少なくとも一方において、封孔部周辺を研磨して得られるキャストドラムであることを特徴とする請求項7～11いずれか記載のポリビニルアルコール系フィルム。
- [請求項13] キャストドラムが、数ヶ月～数年の周期で、定期的に表面を封孔、必要に応じて研磨したキャストドラムであることを特徴とする請求項12記載のポリビニルアルコール系フィルム。
- [請求項14] キャストドラムが、クロム層に生じたマイクロクラックが光照射により補修されたキャストドラムであることを特徴とする請求項7～13いずれか記載のポリビニルアルコール系フィルム。
- [請求項15] 光が赤外線であることを特徴とする請求項14記載のポリビニルアルコール系フィルム。
- [請求項16] 赤外線が、ピーク波長が $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の近赤外線であることを特徴とする請求項15記載のポリビニルアルコール系フィルム。
- [請求項17] 光照射と熱を併用することを特徴とする請求項14～16いずれか記載のポリビニルアルコール系フィルム。
- [請求項18] 請求項1～17記載のポリビニルアルコール系フィルムからなることを特徴とする偏光膜。
- [請求項19] ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液を、キャスト型に吐出及び流涎して製膜し、連続的に乾燥して得られるポリビニルアルコール系フィルムの製造方法であり、キャスト型の表面に存在する深さ $1 \mu\text{m}$ 以上のマイクロクラックが、 1 mm^2 中に2本以下であるキャスト型を

用いることを特徴とするポリビニルアルコール系フィルムの製造方法

。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C33/74(2006.01)i, B29C41/34(2006.01)i, B29C41/44(2006.01)i, G02B5/30(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)

B29C33/74, B29C41/34, B29C41/44, G02B5/30

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2006-305924 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), claim 1; paragraphs [0031] to [0055] and the relevant passages (Family: none)	1-13, 19 14-18
Y	JP 11-216759 A (Toray Industries, Inc.), 10 August 1999 (10.08.1999), paragraph [0020] and the relevant passage (Family: none)	14-18
Y	JP 6-313296 A (New Oji Paper Co., Ltd.), 08 November 1994 (08.11.1994), paragraph [0003] and the relevant passage (Family: none)	14-18

☐ 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
25 April 2016 (25.04.16)

Date of mailing of the international search report
10 May 2016 (10.05.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29C33/74(2006.01)i, B29C41/34(2006.01)i, B29C41/44(2006.01)i, G02B5/30(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（I P C））

Int.Cl. B29C33/74, B29C41/34, B29C41/44, G02B5/30

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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 Y	JP 2006-305924 A（日本合成化学工業株式会社）2006.11.09, 【請求項1】、段落【0031】乃至段落【0055】及びその関連箇所（ファミリーなし）	1-13, 19 14-18
Y	JP 11-216759 A（東レ株式会社）1999.08.10, 段落【0020】及びその関連箇所（ファミリーなし）	14-18
Y	JP 6-313296 A（新王子製紙株式会社）1994.11.08, 段落【0003】及びその関連箇所（ファミリーなし）	14-18

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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

2 5 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

田代 吉成

4 R

9 4 4 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1