

(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 3 月 2 日(02.03.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/033552 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08F 6/00 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
C08F 16/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068597
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 23 日(23.06.2016)
- (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 2015-166534 2015 年 8 月 26 日(26.08.2015) 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: 来間 亜希子(KURUMA Akiko); 〒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 Seichirou); 〒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 8 0 2 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, JP, 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 RESIN FOR PRODUCTION OF POLARIZING FILM, METHOD FOR PRODUCING SAME, POLYVINYL ALCOHOL FILM, METHOD FOR PRODUCING POLYVINYL ALCOHOL FILM, POLARIZING FILM AND POLYVINYL ALCOHOL RESIN

(54) 発明の名称: 偏光膜製造用ポリビニルアルコール系樹脂、およびその製造方法、ポリビニルアルコール系フィルムおよびその製造方法、偏光膜、ポリビニルアルコール系樹脂

(57) Abstract: The present invention is a polyvinyl alcohol resin for the production of a polarizing film, which has a weight swelling degree of 1.4-1.65 as calculated by formula (1). Consequently, a polyvinyl alcohol film that has excellent dyeability and transparency necessary for the production of a polarizing film, which is free from display defects and polarization unevenness, is able to be produced with high productivity. (Weight swelling degree) = (Weight when subjected to centrifugal separation at 2,000 G for 1 minute after having been immersed in water at 15°C for 1 hour)/(Weight when dried at 105°C for 2 hours after the centrifugal separation) (1)

(57) 要約: 本発明は、下記式(1)で計算される重量膨潤度が1.4~1.65である偏光膜製造用ポリビニルアルコール系樹脂である。このため、表示欠点や偏光ムラのない偏光膜を製造するために必要な透明性や染色性に優れるポリビニルアルコール系フィルムを高い生産性にて製造できるようになる。重量膨潤度=(15°Cの水に1時間浸漬後、2,000Gで1分間遠心分離した時の重量)/(遠心分離後に105°Cで2時間乾燥させた時の重量)・・・(1)



WO 2017/033552 A1

明 細 書

発明の名称：

偏光膜製造用ポリビニルアルコール系樹脂、およびその製造方法、ポリビニルアルコール系フィルムおよびその製造方法、偏光膜、ポリビニルアルコール系樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、偏光膜製造用ポリビニルアルコール系樹脂に関する。さらに詳しくは、本発明は、透明性や染色性に優れたポリビニルアルコール系フィルムを高い生産性で製造できるポリビニルアルコール系樹脂およびその製造方法、該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およびその製造方法、該ポリビニルアルコール系フィルムを用いた偏光度の均一性に優れた偏光膜に関する。

背景技術

[0002] 従来より、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に溶解して水溶液（製膜原液）を調製したのち、溶液流延法（キャスト法）により製膜及び乾燥することにより製造されてきた。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、近年では高輝度かつ高精細な機器へとその使用が拡大している。

[0003] このような中、液晶テレビなどの高精細化や大画面化にともない、従来品より一段と透明性や染色性に優れ、かつ大面積になっても偏光膜に偏光ムラが生じにくいポリビニルアルコール系フィルムが必要とされている。かかる要望に応えるために、ポリビニルアルコール系フィルムの製膜工程のみならず、原料となるポリビニルアルコール系樹脂やその水溶液を改良する手法も行なわれてきた。

[0004] 一般的に、ポリビニルアルコール系樹脂は、高重合度、高ケン化度、高純度になるほど水に溶解しがたく、また水中で凝集しやすい。樹脂を加圧状態で100℃以上の水に投入しても未溶解物が残存しやすく、更に、一見未溶解物が無く透明な水溶液が得られても、水溶液中にクラスターと呼ばれる高分子の会合体が存在する。当然のことながら、未溶解物はフィルムとした際の透明性を低下させ、かつ偏光膜の表示欠点となるものであった。また、クラスターは、偏光膜製造時に染色ムラを発生させるため、表示欠点や偏光ムラの原因と考えられていた。

[0005] かかる表示欠点への対策として、たとえば、5メッシュパス～100メッシュオンの粒径のものを95重量%以上含むポリビニルアルコール系重合体チップ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。）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2001-302817号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1の開示技術では、製膜原液の調整の際に、粒径の小さい粒子が凝集しやすい。スラリー状態やウェットケーキ状態において、かかる凝集体が発生すると、配管への付着や配管閉塞を起こしやすい。また、凝集体は未溶解物やクラスターの原因となり、未溶解物はポリビニルアルコール系フィルムの透明性を低下させ、クラスターはポリビニルアルコール系フィルムの染色性を低下させる。更に、凝集体が形成されると、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液を調液する時に、高温長時間の溶解が必要となり、過剰な熱履歴により樹脂や添加剤が色相劣化を起こし、得られる水溶液やフィルムが黄変する傾向にある。

[0008] そこで、本発明ではこのような背景下において、表示欠点や偏光ムラのな

い偏光膜を製造するために必要な透明性や染色性に優れるポリビニルアルコール系フィルムを、高い生産性で製造できるポリビニルアルコール系樹脂を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] しかるに、本発明者等はかかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、ポリビニルアルコール系フィルムの原料となるポリビニルアルコール系樹脂の重量膨潤度に着目し、特定の重量膨潤度を有するポリビニルアルコール系樹脂が、水への未溶解物や凝集体の発生を抑え、これらの配管への付着や配管閉塞を防ぐことができるため高い生産性でポリビニルアルコール系フィルムを製造でき、更にクラスターの発生も抑制できるため、表示欠点や偏光ムラのない偏光膜を製造することができることを見出した。

[0010] 即ち、本発明の要旨は、下記式（１）で計算される重量膨潤度が１．４～１．６５であることを特徴とする偏光膜製造用ポリビニルアルコール系樹脂である。

重量膨潤度＝（１５℃の水に１時間浸漬後、２，０００Ｇで１分間遠心分離した時の重量）／（遠心分離後に１０５℃で２時間乾燥させた時の重量）
・・・（１）

[0011] また、本発明は上記偏光膜製造用ポリビニルアルコール系樹脂を製造する方法であって、１２０～１５０℃で１～４時間の乾燥する工程を含む偏光膜製造用ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法、該偏光膜製造用ポリビニルアルコール系樹脂を用いて得られるポリビニルアルコール系フィルムおよび、下記工程（Ａ）～（Ｄ）を含む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、該フィルムからなる偏光膜、上記式（１）で計算される重量膨潤度が１．４～１．６５であるポリビニルアルコール系樹脂も提供するものである。

（Ａ）ポリビニルアルコール系樹脂を水洗浄する工程。

（Ｂ）水洗浄後のポリビニルアルコール系樹脂を遠心分離で脱水する工程。

（Ｃ）溶解槽でポリビニルアルコール系樹脂の水溶液を調液する工程。

(D) ポリビニルアルコール系樹脂水溶液をキャスト法により製膜する工程。

発明の効果

[0012] 本発明の偏光膜製造用ポリビニルアルコール系樹脂は、水への未溶解物や凝集体の発生を抑え、これらの配管への付着や配管閉塞を防ぐことができるため高い生産性でポリビニルアルコール系フィルムを製造できる。更にクラスタの発生も抑制できるため、表示欠点や偏光ムラの無い偏光膜の製造に好適なものである。

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。

本発明の（偏光膜製造用）ポリビニルアルコール系樹脂は、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（通常、10モル%以下、好ましくは5モル%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2～30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あげられる。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。

[0014] 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、（i v）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。

[0015] ポリビニルアルコール系樹脂の重量平均分子量は、好ましくは10万～20万、特に好ましくは11～18万、更に好ましくは12万～16万である。

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ない傾向にあり、大きすぎるとフィルムを偏光膜とする場合に延伸が困難となり、工業的な生産が難しい傾向にある。なお、本発明における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。

[0016] ポリビニルアルコール系樹脂の平均ケン化度は、好ましくは99.0モル%以上、特に好ましくは99.3モル%以上、更に好ましくは99.5モル%以上、殊に好ましくは99.7モル%以上である。平均ケン化度が低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ず好ましくない。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。

[0017] また、本発明においては、ポリビニルアルコール系樹脂が、重量平均分子量が12万以上かつ平均ケン化度が99.5モル%以上であることが好ましい。

[0018] 本発明の最大の特徴は、ポリビニルアルコール系樹脂として、重量膨潤度が1.4～1.65のものをを用いる点である。なお、本発明における重量膨潤度は、下記式（1）で算出される。

[0019] 重量膨潤度＝（15℃の水に1時間浸漬後、2,000Gで1分間遠心分離した時の重量）／（遠心分離後に105℃で2時間乾燥させた時の重量）
・・・（1）

[0020] かかる重量膨潤度は、好ましくは1.43～1.62であることが好ましく、特に好ましくは1.45～1.60、更に好ましくは1.47～1.58である。かかる重量膨潤度が上限値を超えると、水中もしくは水分を含ん

だ状態でポリビニルアルコール系樹脂の粒子が凝集しやすく、かかる凝集体が配管内に付着しやすく、本発明の目的を達成することができない。また、凝集により水への溶解が困難となり、水溶液中にクラスターが残存しやすく、本発明の目的を達成することができない。逆に、重量膨潤度が、下限値未満でも、水への溶解が困難となり、水溶液中にクラスターが残存しやすく、本発明の目的を達成することができない。

[0021] かかる重量膨潤度を制御する手法としては、分子量やケン化度を制御する手法、ポリビニルアルコール系樹脂の乾燥を特定の条件で行う手法、ふるいなどにより粒径を制御する手法などがあげられる。これらの中では、後述する通り、ポリビニルアルコール系樹脂の乾燥を特定の条件で行う手法が好ましい。乾燥条件を特定の範囲とすることにより、ポリビニルアルコール系樹脂の粒子表面に、融着回避のための被膜（スキン層と呼ばれる）を適度に形成できる。かかるスキン層により、重量膨潤度を制御することが可能である。

[0022] 以下に、重量膨潤度を制御しながらポリビニルアルコール系樹脂を製造する手法の一例について説明する。

通常、合成されたポリビニルアルコール系樹脂は、溶剤洗浄、乾燥、必要に応じて、粉碎やふるいなどの後工程を経て、ポリビニルアルコール系フィルムの製膜に供される。かかる後工程の中でも乾燥工程が、重量膨潤度の制御に重要であり、本発明においては、乾燥工程が120～150℃で1～4時間行われることが好ましい。

[0023] 上記乾燥温度は、特に好ましくは121～145℃、更に好ましくは122～140℃、殊に好ましくは123～135℃である。かかる乾燥温度が高すぎると重量膨潤度が低下する傾向やポリビニルアルコール系樹脂が黄変する傾向がある。逆に、低すぎると乾燥不足になり重量膨潤度が増大する傾向がある。

[0024] 上記乾燥時間は、特に好ましくは1.3～3.7時間、更に好ましくは1.5～3.5時間である。かかる乾燥時間が長すぎると重量膨潤度が低下す

る傾向やポリビニルアルコール系樹脂が黄変する傾向がある。逆に、短すぎると乾燥不足になり重量膨潤度が増大する傾向がある。

[0025] かかる乾燥工程は、回転式ドライヤーや攪拌式乾燥槽などの公知の乾式乾燥の手法で行えばよいが、本発明の好ましい一形態として、かかる乾式乾燥工程の前に、湿式乾燥を行うことが、適切なスキン層の形成に好ましい。湿式乾燥は、一般的に、加温されたジャケット内やベント付き押出し機内で、樹脂粉末を流動させながら、水蒸気を吹き付けることでなされる。湿式乾燥では、樹脂から完全に水分を除去することは不可能であるが、樹脂の含水量を数%のオーダーまで低減することが可能である。

[0026] かくして本発明の偏光膜製造用ポリビニルアルコール系樹脂が得られる。

[0027] 次いで、ポリビニルアルコール系フィルムの製造方法を説明する。ポリビニルアルコール系フィルムは、本発明のポリビニルアルコール系樹脂を用いて、下記工程（A）～（D）により製造される。

（A）ポリビニルアルコール系樹脂を水洗浄する工程。

（B）水洗浄後のポリビニルアルコール系樹脂を遠心分離で脱水する工程。

（C）溶解槽でポリビニルアルコール系樹脂の水溶液を調液する工程。

（D）ポリビニルアルコール系樹脂水溶液をキャスト法により製膜する工程。

[0028] 上記工程（A）においては、前述したポリビニルアルコール系樹脂は、残存する酢酸ナトリウムを除去するために、水洗浄される。洗浄液となる水には、アルコールや界面活性剤などの補助成分が少量含まれていてもよい。

[0029] 上記工程（B）においては、スラリー状態となったポリビニルアルコール系樹脂を、遠心分離機で脱水して、含水率50重量%以下のウェットケーキとする。含水率が大きすぎると、工程（C）において、所望する水溶液濃度に調液することが困難になる傾向がある。前述した通り、ポリビニルアルコール系樹脂の重量膨潤度が過剰に大きい場合や過剰に小さい場合は、樹脂の配管への付着や堆積が発生する。かかる不具合は、ウェットケーキ状態で最も発生しやすい。具体的には、遠心分離機出口から溶解槽へのSUS配管内

で発生する。

[0030] 上記工程（C）においては、溶解槽に、水、得られたポリビニルアルコール系樹脂のウェットケーキ、必要に応じて、グリセリンなどの可塑剤や界面活性剤などを仕込み、加温及び攪拌して溶解させる。かかる溶解は、上下循環流発生型攪拌翼を備えた溶解槽中で水蒸気を吹き込んで行うことが、溶解性の点で好ましい。かかる場合は、溶解槽中で水蒸気を吹き込み、槽内温度が40～80℃となった時点で、攪拌を開始することが均一溶解できる点で好ましい。攪拌開始時の槽内温度が低すぎると、モーターの負荷が大きくなり、高すぎるとポリビニルアルコール系樹脂の固まりができて均一な溶解ができなくなる傾向がある。さらに、水蒸気を吹き込み、槽内温度が通常90～100℃となった時点で、槽内を加圧し、槽内温度が120～150℃となったところで水蒸気の吹き込みを終了して、0.5～3時間攪拌を続け溶解を終了する。

[0031] かかる溶解温度が低すぎると、ポリビニルアルコール系樹脂の十分な溶解が得られず、ポリビニルアルコール系フィルムの透明性が低下する傾向にあり、高すぎると、ポリビニルアルコール系樹脂や界面活性剤の分解物が生じ、ポリビニルアルコール系フィルムの色相が低下する傾向がある。

[0032] また、かかる溶解時間が短すぎると、ポリビニルアルコール系樹脂の十分な溶解が得られず、ポリビニルアルコール系フィルムの染色性が低下する傾向にあり、長すぎるとポリビニルアルコール系樹脂や界面活性剤の分解物が生じ、ポリビニルアルコール系フィルムの色相が低下する傾向がある。

[0033] ポリビニルアルコール系樹脂の溶解後は、所望する濃度となるように濃度調整が行なわれるが、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液の樹脂濃度は、好ましくは15～60重量%、特に好ましくは18～55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、フィルムの乾燥負荷が大きくなり、逆に、高すぎると粘度が高くなりすぎて製膜が困難となる傾向にある。

[0034] かくして本発明で使用されるポリビニルアルコール系樹脂水溶液が得られ

るが、得られたポリビニルアルコール系樹脂水溶液は、脱泡処理することが好ましい。脱泡方法としては、静置脱泡やベントを有した多軸押出機による脱泡等の方法があげられる。上記ベントを有した多軸押出機としては、通常はベントを有した2軸押出機が用いられる。

[0035] 工程(D)において、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液は、濾過された後、T型スリットダイからキャストドラムやエンドレスベルトなどのキャスト型に吐出及び流涎されて、製膜される。得られたフィルムは、金属加熱ロールやフローティングドライヤーで乾燥された後、幅方向両端部をスリットされ、ロールに巻き取られて製品となる。

[0036] 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。

[0037] 本発明のポリビニルアルコール系フィルムは、厚さが60 μm 以下であることが好ましく、特に好ましくは30 μm 以下である。かかる厚さが、厚すぎると偏光膜の薄型化が困難となる傾向がある。

また、本発明のポリビニルアルコール系フィルムは、幅4 m以上であることが、生産性の点で好ましく、長さ4 km以上であることが、生産性の点でより好ましい。

[0038] 本発明のポリビニルアルコール系フィルムは、ヘイズが0.3%以下であることが好ましく、特に好ましくは0.2%以下、更に好ましくは0.1%以下である。かかるヘイズが高すぎると、偏光膜の光線透過率が低下する傾向にある。かかるヘイズを低減する手法としては、前述したポリビニルアルコール系樹脂の重量膨潤度を制御する手法、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液に界面活性剤を添加して溶解性を向上する手法、キャスト型の表面平滑性を向上する手法などがあげられる。

[0039] 本発明のポリビニルアルコール系フィルムは、欠点が少なく、透明性や染色性に優れ、偏光膜の原反として好ましく用いられる。

[0040] 次に、本発明の偏光膜について説明する。

[0041] 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。

[0042] 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10～45℃程度であり、膨潤浴への浸漬時間は、通常0.1～10分間程度である。また、必要に応じて処理中に延伸操作を行ってもよい。

[0043] 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0.1～2g/L、ヨウ化カリウムの濃度は1～100g/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。また、必要に応じて処理中に延伸操作を行ってもよい。

[0044] 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10～100g/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。

[0045] 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、30～170℃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に実施すればよい。

[0046] 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、適宜組み合わせて行ってもよい。

[0047] 乾燥工程は、大気中で40～80℃で1～10分間行えばよい。

[0048] 本発明の偏光膜の偏光度は、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。

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

[0049] さらに、本発明の偏光膜の単体透過率は、好ましくは43%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。

[0050] 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、偏光ムラの少ない偏光板を製造するのに好適である。

以下、かかる偏光板の製造方法について説明する。

[0051] 上記偏光膜は、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-

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。

[0052] 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。

[0053] 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、硬化して積層させることもできる。

[0054] 本発明により得られる偏光膜や偏光板は、表示欠点や偏光ムラがなく偏光性能の面内均一性にも優れており、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）用反射防止層、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

[0055] 以下、実施例をあ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。

なお、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。

[0056] <測定条件>

（１）重量膨潤度

ポリビニルアルコール系樹脂 1 g を、15℃の水 10 g に 1 時間浸漬して膨潤させた。得られたスラリーを遠心管に入れ、遠心分離器（コクサン社製「H-19α」）を用いて、2,000 G で 1 分間の遠心分離を行い、水を

振り切った。得られたケーキの重量A（g）を測定した後、アルミ皿上で105℃で2時間乾燥させ、得られた粉末の重量B（g）を測定して、下記式に従い重量膨潤度を算出した。

重量膨潤度＝（15℃の水に1時間浸漬後、2,000Gで1分間遠心分離した時の重量A）／（遠心分離後に105℃で2時間乾燥させた時の重量B）

[0057] （2）ヘイズ（％）

得られたポリビニルアルコール系フィルムから50mm×50mmの試験片を10枚切り出し、日本電色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。

[0058] （3）偏光ムラ

得られた偏光膜から、長さ30cm×幅30cmの試験片を切り出し、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、以下の基準で評価した。

（評価基準）

○…色ムラなし。

×…色ムラあり。

[0059] （4）表示欠点（個）

得られた偏光膜から、長さ30cm×幅13cmの試験片を切り出し、15000lxの環境下で目視検査し、100μm以上の表示欠点数（個）を測定した。

[0060] （5）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、単体透過率を測定した。

[0061] ＜実施例1＞

(ポリビニルアルコール系樹脂の製造)

パーオキシエステルを開始剤に用いて、メタノール中で酢酸ビニルを重合して、ポリ酢酸ビニルとした。次いで、2% NaOH 水溶液を用いてケン化することにより、ポリビニルアルコール系樹脂組成物を得た。得られたポリビニルアルコール系樹脂組成物を、水洗浄し、遠心分離器で脱水してポリビニルアルコール系樹脂ウェットケーキを得た。得られたウェットケーキをジャケットに投入し、スチームで湿式乾燥した後、回転式ドライヤーを用いて、125℃で2時間乾燥した。得られたポリビニルアルコール系樹脂の重量膨潤度は表1に示される通り1.58であり、重量平均分子量は128,000、平均ケン化度99.8モル%であった。

[0062] (ポリビニルアルコール系フィルムの製造)

得られたポリビニルアルコール系樹脂1,000kgを、水12,000kgで洗浄した後、脱水して、含水率40%のウェットケーキを得た。水洗浄後のスラリーからウェットケーキの取り出しまでに、樹脂の配管への付着は観察されなかった。次いで、ウェットケーキ1,700kg、水2,300kg、可塑剤としてグリセリン120kgを加圧溶解缶に入れ、攪拌しながら140℃まで昇温して、樹脂濃度25%に濃度調整を行い、均一に溶解したポリビニルアルコール系樹脂水溶液を得た。次いで、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液を、ベントを有する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型スリットダイよりキャストドラムに流延してフィルム状に製膜した。最後に、得られたフィルムを、金属加熱ロールを用いて乾燥を行い、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5km）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2に示す。

[0063] (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℃の水槽に浸漬して膨潤させながら、流れ方向へ1.7倍に延伸した。次いで、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染色

しながら、流れ方向へ1.6倍に延伸した。次いで、ホウ酸40g/L、ヨウ化カリウム30g/Lの組成の水溶液（55℃）に浸漬し、ホウ酸架橋しながら、流れ方向へ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し、乾燥して、総延伸倍率5.7倍の偏光膜を得た。得られた偏光膜の特性を表2に示す。

[0064] <実施例2～4>

ポリビニルアルコール系樹脂の製造過程における乾燥条件を、表1に示される乾燥条件とすること以外は実施例1と同様にして、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアルコール系フィルム、及び偏光膜を得た。それぞれの特性を表1および表2に示す。

[0065] <比較例1>

ポリビニルアルコール系樹脂の製造過程における乾燥条件を、表1に示される乾燥条件とすること以外は実施例1と同様にしてポリビニルアルコール系樹脂を得た。得られたポリビニルアルコール系樹脂は、水への溶解性が低下していた。更に、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、及び偏光膜を得た。それぞれの特性を表1および表2に示す。

[0066] <比較例2>

ポリビニルアルコール系樹脂の製造過程における乾燥条件を、表1に示される乾燥条件とすること以外は実施例1と同様にしてポリビニルアルコール系樹脂を得た。得られたポリビニルアルコール系樹脂は、ポリビニルアルコール系フィルム製造時の配管への付着が多く安定的にポリビニルアルコール系フィルムを連続製造することが困難であった。また水で溶解する際にダマになりやすいため均一に溶解することが難しかった。更に、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、及び偏光膜を得た。それぞれの特性を表1および表2に示す。

[0067]

[表1]

	ポリビニルアルコール系樹脂 の製造過程における乾燥条件		重量膨潤度
	温度 (°C)	時間	
実施例 1	1 2 5	2	1 . 5 8
実施例 2	1 3 0	2	1 . 5 5
実施例 3	1 3 0	3 . 5	1 . 5 0
実施例 4	1 4 0	3	1 . 4 0
比較例 1	1 6 0	3	1 . 3 0
比較例 2	1 0 0	3	1 . 7 5

[0068] [表2]

	ポリビニルアルコール系 フィルムの製造		偏光膜		
	樹脂の配管への付着 (無し○、有り×)	ヘイズ (%)	偏光 ムラ	表示欠点 (個)	単体透過率 (%)
実施例 1	○	0 . 1	○	0	4 4
実施例 2	○	0 . 1	○	0	4 4
実施例 3	○	0 . 1	○	0	4 4
実施例 4	○	0 . 2	○	0	4 4
比較例 1	○	0 . 5	×	3	4 3
比較例 2	×	0 . 3	×	2	4 3

[0069] 実施例 1 ～ 4 のポリビニルアルコール系樹脂は、重量膨潤度が本発明の特定の範囲内にあるため、ポリビニルアルコール系フィルムの製造時に配管への付着がなく、得られる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った。

[0070] 一方、重量膨潤度が本発明の特定の範囲よりも小さい比較例 1 のポリビニルアルコール系樹脂は、水への溶解性が低下することで、得られるポリビニルアルコール系フィルムの透明性が悪く、重量膨潤度が本発明の特定の範囲よりも大きい比較例 2 のポリビニルアルコール系樹脂は、製造時の配管への付着が多く安定的に連続製造することが困難であり、また水で溶解する際に

ダマになりやすいため均一に溶解することが難しく得られるポリビニルアルコール系フィルムの透明性が悪いものである。

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や品質は、実施例 1 ～ 4 が比較例 1 および 2 よりも優れるものであることがわかる。

[0071] 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

[0072] 本発明の偏光膜製造用ポリビニルアルコール系樹脂から得られるポリビニルアルコール系フィルムは透明性に優れ、該ポリビニルアルコール系フィルムから得られる偏光膜は、表示欠点や偏光ムラがなく、品質にも優れており、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）用反射防止低減層、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] 下記式（１）で計算される重量膨潤度が１．４～１．６５であることを特徴とする偏光膜製造用ポリビニルアルコール系樹脂。

重量膨潤度＝（１５℃の水に１時間浸漬後、２，０００Ｇで１分間遠心分離した時の重量）／（遠心分離後に１０５℃で２時間乾燥させた時の重量）・・・（１）

[請求項2] ポリビニルアルコール系樹脂の重量平均分子量が１２万以上かつ平均ケン化度が９９．５モル％以上であることを特徴とする請求項１記載の偏光膜製造用ポリビニルアルコール系樹脂。

[請求項3] 請求項１または２記載の偏光膜製造用ポリビニルアルコール系樹脂を製造する方法であって、１２０～１５０℃で１～４時間の乾燥する工程を含むことを特徴とする偏光膜製造用ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。

[請求項4] 請求項１または２記載の偏光膜製造用ポリビニルアルコール系樹脂を用いて得られ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5] 厚さが３０μｍ以下であることを特徴とする請求項４記載のポリビニルアルコール系フィルム。

[請求項6] 請求項４または５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7] 請求項４または５記載のポリビニルアルコール系フィルムを製造する方法であって、下記工程（Ａ）～（Ｄ）を含む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。

（Ａ）ポリビニルアルコール系樹脂を水洗浄する工程。

（Ｂ）水洗浄後のポリビニルアルコール系樹脂を遠心分離で脱水する工程。

（Ｃ）溶解槽でポリビニルアルコール系樹脂の水溶液を調液する工程。

(D) ポリビニルアルコール系樹脂水溶液をキャスト法により製膜する工程。

[請求項8] 下記式(1)で計算される重量膨潤度が1.4～1.65であることを特徴とするポリビニルアルコール系樹脂。

重量膨潤度＝(15℃の水に1時間浸漬後、2,000Gで1分間遠心分離した時の重量)／(遠心分離後に105℃で2時間乾燥させた時の重量) . . . (1)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068597

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, C08F6/00(2006.01)i, C08F16/06(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, G02F1/1335(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)
G02B5/30, C08F6/00, C08F16/06, C08J5/18, G02F1/1335

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	JP 2001-302867 A (Kuraray Co., Ltd.), 31 October 2001 (31.10.2001), paragraph [0019]; comparative example 3 (Family: none)	1-8
X	JP 2007-058176 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 08 March 2007 (08.03.2007), paragraph [0090]; comparative example 3 (Family: none)	1-8
X	JP 2007-279751 A (Kuraray Co., Ltd.), 25 October 2007 (25.10.2007), paragraph [0036]; example 1 (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
05 August 2016 (05.08.16)

Date of mailing of the international search report
16 August 2016 (16.08.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068597

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-308038 A (Kuraray Co., Ltd.), 04 November 2004 (04.11.2004), paragraphs [0024], [0029], [0031] (Family: none)	1-5, 8
A	WO 2010/071094 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 24 June 2010 (24.06.2010), entire text & CN 102257044 A & TW 201033273 A & KR 10-2011-0105803 A & CN 103992606 A	1-8
A	JP 2010-191293 A (Kuraray Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2012-066572 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 05 April 2012 (05.04.2012), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, C08F6/00(2006.01)i, C08F16/06(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02B5/30, C08F6/00, C08F16/06, C08J5/18, G02F1/1335

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2001-302867 A (株式会社クラレ) 2001.10.31, [0019]、比較例3 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2007-058176 A (日本合成化学工業株式会社) 2007.03.08, [0090]、比較例3 (ファミリーなし)	1-8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.08.2016

国際調査報告の発送日

16.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉川 陽吾

20

9811

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 2007-279751 A (株式会社クラレ) 2007. 10. 25, [0036]、実施例 1 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2004-308038 A (株式会社クラレ) 2004. 11. 04, [0024]、[0029]、[0031] (ファミリーなし)	1-5, 8
A	WO 2010/071094 A1 (株式会社クラレ) 2010. 06. 24, 全文 & CN 102257044 A & TW 201033273 A & KR 10-2011-0105803 A & CN 103992606 A	1-8
A	JP 2010-191293 A (株式会社クラレ) 2010. 09. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2012-066572 A (日本合成化学工業株式会社) 2012. 04. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-8