

(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

2019年3月21日(21.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/054273 A1

(51) 国際特許分類:

G02B 5/30 (2006.01) *B29L 9/00* (2006.01)
B29C 55/06 (2006.01) *B29L 11/00* (2006.01)
B29L 7/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号 :

PCT/JP2018/033045

(22) 国際出願日 :

2018年9月6日(06.09.2018)

(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 2017-176067 2017年9月13日(13.09.2017) JP
 特願 2018-083652 2018年4月25日(25.04.2018) JP
 特願 2018-089242 2018年5月7日(07.05.2018) JP

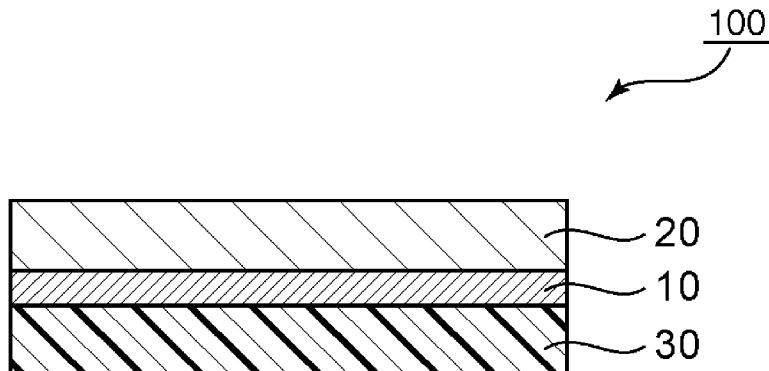
(71) 出願人: 日東电工株式会社 (**NITTO DENKO CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 後藤 周作 (**GOTO Shusaku**); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東电工株式会社内 Osaka (JP). ▲高▼永 幸佑 (**TAKAE Kosuke**); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東电工株式会社内 Osaka (JP). 嶋津 亮 (**SHIMAZU Ryo**); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東电工株式会社内 Osaka (JP).

(54) Title: POLARIZING PLATE, POLARIZING PLATE ROLL, AND METHOD FOR PRODUCING POLARIZING FILM

(54) 発明の名称: 偏光板、偏光板ロール、および偏光膜の製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a polarizing plate that exhibits excellent optical properties and for which variability in the optical properties is suppressed. The polarizing plate according to the present invention is a polarizing plate that has a polarizing film having a thickness of not more than 8 µm, a single transmittance of at least 46%, and a degree of polarization of at least 92%, and that has a protective layer disposed on at least one side of the polarizing film, wherein the difference between the maximum value and the minimum value of the single transmittance in a 50 cm² region is not more than 0.3%. Another polarizing plate according to the present invention is a polarizing plate that has a polarizing film having a thickness of not more than 8 µm, a single transmittance of at least 46%, and a degree of polarization of at least 92%, and that has a protective layer disposed on at least one side of the polarizing film, wherein the polarizing plate has a width of at least 1000 mm and

(74) 代理人: 粕井 孝文 (MOMII Takafumi);
〒5300004 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 4 番
4 号 アクア堂島東館 7 階 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

the difference between the maximum value and the minimum value of the single transmittance at locations along the width direction is not more than 0.7%.

(57) 要約 : 優れた光学特性を有し、かつ、光学特性のバラつきが抑制された偏光板が提供される。本発明の偏光板は、厚みが $8 \mu\text{m}$ 以下であり、単体透過率が 4.6 % 以上であり、偏光度が 9.2 % 以上である偏光膜と、該偏光膜の少なくとも一方の側に配置された保護層と、を有する偏光板であって、 50 cm^2 の領域内における単体透過率の最大値と最小値との差が 0.3 % 以下である。本発明の別の偏光板は、厚みが $8 \mu\text{m}$ 以下であり、単体透過率が 4.6 % 以上であり、偏光度が 9.2 % 以上である偏光膜と、該偏光膜の少なくとも一方の側に配置された保護層と、を有する偏光板であって、幅が 1000 mm 以上であり、幅方向に沿った位置における単体透過率の最大値と最小値との差が 0.7 % 以下である。

明細書

発明の名称：偏光板、偏光板ロール、および偏光膜の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、偏光板、偏光板ロール、および偏光膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 薄型ディスプレイの普及と共に、有機ELパネルを搭載したディスプレイ（OLED）や、量子ドットなどの無機発光材料を用いた表示パネルを用いたディスプレイ（QLED）が提案されている。これらのパネルは反射性の高い金属層を有しており、外光反射や背景の映り込み等の問題を生じやすい。そこで、偏光膜と $\lambda/4$ 板とを有する円偏光板を視認側に設けることにより、これらの問題を防ぐことが知られている。偏光膜の製造方法としては、例えば、樹脂基材とポリビニルアルコール（PVA）系樹脂層とを有する積層体を延伸し、次に染色処理を施して、樹脂基材上に偏光膜を得る方法が提案されている（例えば、特許文献1）。このような方法によれば、厚みの薄い偏光膜が得られるため、近年の画像表示装置の薄型化に寄与し得るとして注目されている。しかしながら、上記のような従来の薄型偏光膜は光学特性が不十分であり、薄型偏光膜の光学特性のさらなる向上が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2001-343521号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は上記従来の課題を解決するためになされたものであり、その主たる目的は、優れた光学特性を有し、かつ、光学特性のバラつきが抑制された偏光板、偏光板ロール、および偏光膜の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の偏光板は、厚みが $8 \mu\text{m}$ 以下であり、単体透過率が46%以上で

あり、偏光度が9.2%以上である偏光膜と、該偏光膜の少なくとも一方の側に配置された保護層と、を有する偏光板であって、50cm²の領域内における単体透過率の最大値と最小値との差が0.3%以下である。

本発明の別の偏光板は、厚みが8μm以下であり、単体透過率が4.6%以上であり、偏光度が9.2%以上である偏光膜と、該偏光膜の少なくとも一方の側に配置された保護層と、を有する偏光板であって、幅が1000mm以上であり、幅方向に沿った位置における単体透過率の最大値と最小値との差が0.7%以下である。

1つの実施形態においては、上記偏光膜の単体透過率が4.8%以下であり、偏光度が9.7%以下である。

本発明の別の局面によれば、偏光板ロールが提供される。この偏光板ロールは、上記偏光板がロール状に巻回されてなる。

本発明のさらに別の局面によれば、偏光膜の製造方法が提供される。この製造方法は、厚みが8μm以下であり、単体透過率が4.6%以上であり、偏光度が9.2%以上である偏光膜の製造方法であって、長尺状の熱可塑性樹脂基材の片側に、ヨウ化物または塩化ナトリウムとポリビニルアルコール系樹脂とを含むポリビニルアルコール系樹脂層を形成して積層体とすること、および、上記積層体に、空中補助延伸処理と、染色処理と、水中延伸処理と、長手方向に搬送しながら加熱することにより幅方向に2%以上収縮させる乾燥収縮処理と、をこの順に施すことを含む。

1つの実施形態においては、上記偏光膜の単体透過率が4.8%以下であり、偏光度が9.7%以下である。

1つの実施形態においては、上記ポリビニルアルコール系樹脂層における上記ヨウ化物または塩化ナトリウムの含有量が、上記ポリビニルアルコール系樹脂100重量部に対して5重量部～20重量部である。

1つの実施形態においては、上記空中補助延伸処理における延伸倍率が2.0倍以上である。

1つの実施形態においては、上記乾燥収縮処理工程が、加熱ロールを用い

て加熱する工程である。

1つの実施形態においては、上記加熱ロールの温度が60°C～120°Cであり、上記乾燥収縮処理による上記積層体の幅方向の収縮率が2%以上である。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、厚みが8μm以下であり、単体透過率が46%以上であり、偏光度が92%以上である偏光膜を有しており、優れた光学特性を有するとともに光学特性のバラつきが抑制された偏光板が提供され得る。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の1つの実施形態による偏光板の概略断面図である。

[図2]加熱ロールを用いた乾燥収縮処理の一例を示す概略図である。

[図3]実施例および比較例で得られた偏光板の光学特性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明はこれらの実施形態には限定されない。

A. 偏光板

図1は、本発明の1つの実施形態による偏光板の概略断面図である。偏光板100は、偏光膜10と、偏光膜10の一方の側に配置された第1の保護層20と、偏光膜10の他方の側に配置された第2の保護層30とを有する。偏光膜は、厚みが8μm以下であり、単体透過率が46%以上であり、偏光度が92%以上である。第1の保護層20および第2の保護層30のうち一方の保護層は省略されてもよい。なお、第1の保護層および第2の保護層のうち一方は、上記の偏光膜の製造に用いられる樹脂基材（後述する）であってもよい。

[0010] 偏光板は、長尺状であってもよいし、枚葉状であってもよい。偏光板が長尺状である場合、ロール状に巻回されて偏光板ロールとされることが好ましい。偏光板は、優れた光学特性を有するとともに、光学特性のバラつきが小さい。1つの実施形態においては、偏光板は、幅が1000mm以上であり

、幅方向に沿った位置における単体透過率の最大値と最小値との差（D1）が0.7%以下である。D1の上限は、好ましくは0.6%であり、より好ましくは0.5%である。D1は小さければ小さいほど好ましいが、下限は例えば0.01%である。D1が上記の範囲内であれば、優れた光学特性を有する偏光板を工業的に生産することができる。別の実施形態においては、偏光板は、50cm²の領域内における単体透過率の最大値と最小値との差（D2）が0.3%以下である。D2の上限は、好ましくは0.2%であり、より好ましくは0.15%である。D2は小さければ小さいほど好ましいが、下限は例えば0.01%である。D2が上記の範囲内であれば、偏光板を画像表示装置に用いたときに表示画面における輝度のバラつきを抑制することができる。

[0011] A-1. 偏光膜

偏光膜は、上記のとおり、厚みが8μm以下であり、単体透過率が4.6%以上であり、偏光度が9.2%以上である。一般的に、単体透過率と偏光度とは互いにトレードオフの関係にあり、単体透過率を高めると偏光度が低下し得、偏光度を高めると単体透過率が低下し得る。このため、従来、単体透過率4.6%以上、かつ、偏光度9.2%以上の光学特性を満足する薄型の偏光膜を実用に供するのは困難であった。本発明の1つの実施形態による偏光膜は、上記のとおり、単体透過率が4.6%以上であり、かつ、偏光度が9.2%以上であるという優れた光学特性を有している。さらに、本実施形態の偏光膜を用いることにより、光学特性のバラつきが抑制された偏光板を実現することができる。このような薄型の偏光膜（偏光板）を実現したことが、本発明の成果の一つである。このような偏光膜（偏光板）は、画像表示装置に用いられ得、特に、有機EL表示装置用の円偏光板に好適に用いられる。

[0012] 偏光膜の厚みは、好ましくは1μm～8μmであり、より好ましくは1μm～7μmであり、さらに好ましくは2μm～5μmである。

[0013] 偏光膜は、好ましくは、波長380nm～780nmのいずれかの波長で吸収二色性を示す。偏光膜の単体透過率は、好ましくは48%以下である。

偏光膜の偏光度は、好ましくは92.5%以上であり、より好ましくは93%以上である。一方で、偏光度の上限は、好ましくは97%である。上記単体透過率は、代表的には、紫外可視分光光度計を用いて測定し、視感度補正を行なったY値である。上記偏光度は、代表的には、紫外可視分光光度計を用いて測定して視感度補正を行なった平行透過率Tpおよび直交透過率Tcに基づいて、下記式により求められる。

$$\text{偏光度 (\%)} = \{ (T_p - T_c) / (T_p + T_c) \}^{1/2} \times 100$$

[0014] 1つの実施形態においては、8μm以下の薄型の偏光膜の透過率は、代表的には、偏光膜（表面の屈折率：1.53）と保護フィルム（屈折率：1.50）との積層体を測定対象として、紫外可視分光光度計を用いて測定される。偏光膜の表面の屈折率および／または保護フィルムの空気界面に接する表面の屈折率に応じて、各層の界面での反射率が変化し、その結果、透過率の測定値が変化する場合がある。したがって、例えば、屈折率が1.50ではない保護フィルムを用いる場合、保護フィルムの空気界面に接する表面の屈折率に応じて透過率の測定値を補正してもよい。具体的には、透過率の補正值Cは、保護フィルムと空気層との界面における透過軸に平行な偏光の反射率R₁（透過軸反射率）を用いて、以下の式で表わされる。

$$C = R_1 - R_0$$

$$R_0 = ((1.50 - 1)^2 / (1.50 + 1)^2) \times (T_1 / 100)$$

$$R_1 = ((n_1 - 1)^2 / (n_1 + 1)^2) \times (T_1 / 100)$$

ここで、R₀は、屈折率が1.50である保護フィルムを用いた場合の透過軸反射率であり、n₁は使用する保護フィルムの屈折率であり、T₁は偏光膜の透過率である。例えば、表面屈折率が1.53である基材（シクロオレフィン系フィルム、ハードコート層付きフィルムなど）を保護フィルムとして用いる場合、補正量Cは約0.2%となる。この場合、測定により得られた透過率に0.2%を加算することで、表面屈折率が1.50である保護フィルムを用いた場合の透過率に換算することが可能である。なお、上記式に基づく計算によれば、偏光膜の透過率T₁を2%変化させたときの補正值Cの変化

量は0.03%以下であり、偏光膜の透過率が補正值Cの値に与える影響は限定的である。また、保護フィルムが表面反射以外の吸収を有する場合は、吸収量に応じて適切な補正を行うことができる。

[0015] 偏光膜としては、任意の適切な偏光膜が採用され得る。偏光膜は、代表的には、二層以上の積層体を用いて作製され得る。

[0016] 積層体を用いて得られる偏光膜の具体例としては、樹脂基材と当該樹脂基材に塗布形成されたPVA系樹脂層との積層体を用いて得られる偏光膜が挙げられる。樹脂基材と当該樹脂基材に塗布形成されたPVA系樹脂層との積層体を用いて得られる偏光膜は、例えば、PVA系樹脂溶液を樹脂基材に塗布し、乾燥させて樹脂基材上にPVA系樹脂層を形成して、樹脂基材とPVA系樹脂層との積層体を得ること；当該積層体を延伸および染色してPVA系樹脂層を偏光膜とすること；により作製され得る。本実施形態においては、延伸は、代表的には積層体をホウ酸水溶液中に浸漬させて延伸することを含む。さらに、延伸は、必要に応じて、ホウ酸水溶液中の延伸の前に積層体を高温（例えば、95°C以上）で空中延伸することをさらに含み得る。得られた樹脂基材／偏光膜の積層体はそのまま用いてもよく（すなわち、樹脂基材を偏光膜の保護層としてもよく）、樹脂基材／偏光膜の積層体から樹脂基材を剥離し、当該剥離面に目的に応じた任意の適切な保護層を積層して用いてもよい。このような偏光膜の製造方法の詳細は、例えば特開2012-73580号公報に記載されている。当該公報は、その全体の記載が本明細書に参考として援用される。

[0017] 本発明の偏光膜の製造方法は、長尺状の熱可塑性樹脂基材の片側に、ハロゲン化物とポリビニルアルコール系樹脂とを含むポリビニルアルコール系樹脂層を形成して積層体とすること、および、上記積層体に、空中補助延伸処理と、染色処理と、水中延伸処理と、長手方向に搬送しながら加熱することにより幅方向に2%以上収縮させる乾燥収縮処理と、をこの順に施すことを含む。これにより、厚みが8μm以下であり、単体透過率が46%以上であり、偏光度が92%以上である、優れた光学特性を有するとともに光学特性

のバラつきが抑制された偏光膜が提供され得る。すなわち、補助延伸を導入することにより、熱可塑性樹脂上に PVA を塗布する場合でも、PVA の結晶性を高めることができが可能となり、高い光学特性を達成することが可能となる。また、同時に PVA の配向性を事前に高めることで、後の染色工程や延伸工程で水に浸漬された時に、PVA の配向性の低下や溶解などの問題を防止することができ、高い光学特性を達成することが可能になる。さらに、PVA 系樹脂層を液体に浸漬した場合において、PVA 系樹脂層がハロゲン化物を含まない場合に比べて、ポリビニルアルコール分子の配向の乱れ、および配向性の低下が抑制され得る。これにより、染色処理および水中延伸処理など、積層体を液体に浸漬して行う処理工程を経て得られる偏光膜の光学特性を向上し得る。さらに、乾燥収縮処理により積層体を幅方向に収縮させることにより、光学特性を向上させることができる。

[0018] A – 2. 保護層

第 1 および第 2 の保護層は、偏光膜の保護層として使用できる任意の適切なフィルムで形成される。当該フィルムの主成分となる材料の具体例としては、トリアセチルセルロース (TAC) 等のセルロース系樹脂や、ポリエスチル系、ポリビニルアルコール系、ポリカーボネート系、ポリアミド系、ポリイミド系、ポリエーテルスルホン系、ポリスルホン系、ポリスチレン系、ポリノルボルネン系、ポリオレフィン系、(メタ) アクリル系、アセテート系等の透明樹脂等が挙げられる。また、(メタ) アクリル系、ウレタン系、(メタ) アクリルウレタン系、エポキシ系、シリコーン系等の熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂等も挙げられる。この他にも、例えば、シロキサン系ポリマー等のガラス質系ポリマーも挙げられる。また、特開 2001-343529 号公報 (WO01/37007) に記載のポリマーフィルムも使用できる。このフィルムの材料としては、例えば、側鎖に置換または非置換のイミド基を有する熱可塑性樹脂と、側鎖に置換または非置換のフェニル基ならびにニトリル基を有する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物が使用でき、例えば、イソブテンと N-メチルマレイミドからなる交互共重合体と、ア

クリロニトリル・スチレン共重合体とを有する樹脂組成物が挙げられる。当該ポリマーフィルムは、例えば、上記樹脂組成物の押出成形物であり得る。

- [0019] 偏光板100を画像表示装置に適用したときに表示パネルとは反対側に配置される保護層（外側保護層）の厚みは、代表的には $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ である。なお、表面処理が施されている場合、外側保護層の厚みは、表面処理層の厚みを含めた厚みである。
- [0020] 偏光板100を画像表示装置に適用したときに表示パネル側に配置される保護層（内側保護層）の厚みは、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ である。1つの実施形態においては、内側保護層は、任意の適切な位相差値を有する位相差層である。この場合、位相差層の面内位相差 R_e （550）は、例えば $110\text{ nm}\sim 150\text{ nm}$ である。「 R_e （550）」は、 23°C における波長 550 nm の光で測定した面内位相差であり、式： $R_e = (n_x - n_y) \times d$ により求められる。ここで、「 n_x 」は面内の屈折率が最大になる方向（すなわち、遅相軸方向）の屈折率であり、「 n_y 」は面内で遅相軸と直交する方向（すなわち、進相軸方向）の屈折率であり、「 n_z 」は厚み方向の屈折率であり、「 d 」は層（フィルム）の厚み（nm）である。

[0021] B. 偏光膜の製造方法

本発明の1つの実施形態による偏光膜の製造方法は、長尺状の熱可塑性樹脂基材の片側に、ハロゲン化物とポリビニルアルコール系樹脂（PVA系樹脂）とを含むポリビニルアルコール系樹脂層（PVA系樹脂層）を形成して積層体とすること、および、積層体に、空中補助延伸処理と、染色処理と、水中延伸処理と、長手方向に搬送しながら加熱することにより幅方向に2%以上収縮させる乾燥収縮処理と、をこの順に施すことを含む。PVA系樹脂層におけるハロゲン化物の含有量は、好ましくは、PVA系樹脂100重量部に対して5重量部～20重量部である。乾燥収縮処理は、加熱ロールを用いて処理することが好ましく、加熱ロールの温度は、好ましくは、 60°C ～

120°Cである。乾燥収縮処理による積層体の幅方向の収縮率は、好ましくは、2%以上である。このような製造方法によれば、上記A項で説明した偏光膜が得ることができる。特に、ハロゲン化物を含むPVA系樹脂層を含む積層体を作製し、上記積層体の延伸を空中補助延伸及び水中延伸を含む多段階延伸とし、延伸後の積層体を加熱ロールで加熱することにより、優れた光学特性（代表的には、単体透過率および偏光度）を有するとともに、光学特性のバラつきが抑制された偏光膜を得ることができる。具体的には、乾燥収縮処理工程において加熱ロールを用いることにより、積層体を搬送しながら、積層体全体に亘って均一に収縮することができる。これにより、得られる偏光膜の光学特性を高めることができるものだけでなく、光学特性に優れる偏光膜を安定して生産することができ、偏光膜の光学特性（特に、単体透過率）のバラつきを抑制することができる。

[0022] B－1．積層体の作製

熱可塑性樹脂基材とPVA系樹脂層との積層体を作製する方法としては、任意の適切な方法が採用され得る。好ましくは、熱可塑性樹脂基材の表面に、ハロゲン化物とPVA系樹脂とを含む塗布液を塗布し、乾燥することにより、熱可塑性樹脂基材上にPVA系樹脂層を形成する。上記のとおり、PVA系樹脂層におけるハロゲン化物の含有量は、好ましくは、PVA系樹脂100重量部に対して5重量部～20重量部である。

[0023] 塗布液の塗布方法としては、任意の適切な方法を採用することができる。例えば、ロールコート法、スピンドルコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、ダイコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、ナイフコート法（コンマコート法等）等が挙げられる。上記塗布液の塗布・乾燥温度は、好ましくは50°C以上である。

[0024] PVA系樹脂層の厚みは、好ましくは、3μm～40μm、さらに好ましくは3μm～20μmである。

[0025] PVA系樹脂層を形成する前に、熱可塑性樹脂基材に表面処理（例えば、コロナ処理等）を施してもよいし、熱可塑性樹脂基材上に易接着層を形成し

てもよい。このような処理を行うことにより、熱可塑性樹脂基材とPVA系樹脂層との密着性を向上させることができる。

[0026] B-1-1. 热可塑性樹脂基材

熱可塑性樹脂基材の厚みは、好ましくは20μm～300μm、より好ましくは50μm～200μmである。20μm未満であると、PVA系樹脂層の形成が困難になるおそれがある。300μmを超えると、例えば、後述の水中延伸処理において、熱可塑性樹脂基材が水を吸収するのに長時間を要するとともに、延伸に過大な負荷を要するおそれがある。

[0027] 热可塑性樹脂基材は、好ましくは、その吸水率が0.2%以上であり、さらに好ましくは0.3%以上である。熱可塑性樹脂基材は、水を吸収し、水が可塑剤的な働きをして可塑化し得る。その結果、延伸応力を大幅に低下させることができ、高倍率に延伸することができる。一方、熱可塑性樹脂基材の吸水率は、好ましくは3.0%以下、さらに好ましくは1.0%以下である。このような熱可塑性樹脂基材を用いることにより、製造時に熱可塑性樹脂基材の寸法安定性が著しく低下して、得られる偏光膜の外観が悪化するなどの不具合を防止することができる。また、水中延伸時に基材が破断したり、熱可塑性樹脂基材からPVA系樹脂層が剥離したりするのを防止することができる。なお、熱可塑性樹脂基材の吸水率は、例えば、構成材料に変性基を導入することにより調整することができる。吸水率は、JIS K 7209に準じて求められる値である。

[0028] 热可塑性樹脂基材のガラス転移温度(T_g)は、好ましくは120°C以下である。このような熱可塑性樹脂基材を用いることにより、PVA系樹脂層の結晶化を抑制しながら、積層体の延伸性を十分に確保することができる。さらに、水による熱可塑性樹脂基材の可塑化と、水中延伸を良好に行うことを考えると、100°C以下、さらには90°C以下であることがより好ましい。一方、熱可塑性樹脂基材のガラス転移温度は、好ましくは60°C以上である。このような熱可塑性樹脂基材を用いることにより、上記PVA系樹脂を含む塗布液を塗布・乾燥する際に、熱可塑性樹脂基材が変形（例えば、凹

凸やタルミ、シワ等の発生)するなどの不具合を防止して、良好に積層体を作製することができる。また、PVA系樹脂層の延伸を、好適な温度(例えば、60°C程度)にて良好に行うことができる。なお、熱可塑性樹脂基材のガラス転移温度は、例えば、構成材料に変性基を導入する、結晶化材料を用いて加熱することにより調整することができる。ガラス転移温度(T_g)は、JIS K 7121に準じて求められる値である。

[0029] 熱可塑性樹脂基材の構成材料としては、任意の適切な熱可塑性樹脂が採用され得る。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート系樹脂等のエステル系樹脂、ノルボルネン系樹脂等のシクロオレフィン系樹脂、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、これらの共重合体樹脂等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、ノルボルネン系樹脂、非晶質のポリエチレンテレフタレート系樹脂である。

[0030] 1つの実施形態においては、非晶質の(結晶化していない)ポリエチレンテレフタレート系樹脂が好ましく用いられる。中でも、非晶性の(結晶化しにくい)ポリエチレンテレフタレート系樹脂が特に好ましく用いられる。非晶性のポリエチレンテレフタレート系樹脂の具体例としては、ジカルボン酸としてイソフタル酸および/またはシクロヘキサンジカルボン酸をさらに含む共重合体や、グリコールとしてシクロヘキサンジメタノールやジエチレングリコールをさらに含む共重合体が挙げられる。

[0031] 好ましい実施形態においては、熱可塑性樹脂基材は、イソフタル酸ユニットを有するポリエチレンテレフタレート系樹脂で構成される。このような熱可塑性樹脂基材は延伸性に極めて優れるとともに、延伸時の結晶化が抑制され得るからである。これは、イソフタル酸ユニットを導入することで、主鎖に大きな屈曲を与えることによるものと考えられる。ポリエチレンテレフタレート系樹脂は、テレフタル酸ユニットおよびエチレングリコールユニットを有する。イソフタル酸ユニットの含有割合は、全繰り返し単位の合計に対して、好ましくは0.1モル%以上、さらに好ましくは1.0モル%以上で

ある。延伸性に極めて優れた熱可塑性樹脂基材が得られるからである。一方、イソフタル酸ユニットの含有割合は、全繰り返し単位の合計に対して、好ましくは20モル%以下、より好ましくは10モル%以下である。このような含有割合に設定することで、後述の乾燥収縮処理において結晶化度を良好に増加させることができる。

- [0032] 熱可塑性樹脂基材は、予め（PVA系樹脂層を形成する前）、延伸されてもよい。1つの実施形態においては、長尺状の熱可塑性樹脂基材の横方向に延伸されている。横方向は、好ましくは、後述の積層体の延伸方向に直交する方向である。なお、本明細書において、「直交」とは、実質的に直交する場合も包含する。ここで、「実質的に直交」とは、 $90^\circ \pm 5.0^\circ$ である場合を包含し、好ましくは $90^\circ \pm 3.0^\circ$ 、さらに好ましくは $90^\circ \pm 1.0^\circ$ である。
- [0033] 熱可塑性樹脂基材の延伸温度は、ガラス転移温度（Tg）に対し、好ましくは $T_g - 10^\circ\text{C} \sim T_g + 50^\circ\text{C}$ である。熱可塑性樹脂基材の延伸倍率は、好ましくは1.5倍～3.0倍である。
- [0034] 熱可塑性樹脂基材の延伸方法としては、任意の適切な方法が採用され得る。具体的には、固定端延伸でもよいし、自由端延伸でもよい。延伸方式は、乾式でもよいし、湿式でもよい。熱可塑性樹脂基材の延伸は、一段階で行ってもよいし、多段階で行ってもよい。多段階で行う場合、上述の延伸倍率は、各段階の延伸倍率の積である。

[0035] B-1-2. 塗布液

塗布液は、上記のとおり、ハロゲン化物とPVA系樹脂とを含む。上記塗布液は、代表的には、上記ハロゲン化物および上記PVA系樹脂を溶媒に溶解させた溶液である。溶媒としては、例えば、水、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、各種グリコール類、トリメチロールプロパン等の多価アルコール類、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、

好ましくは、水である。溶液のPVA系樹脂濃度は、溶媒100重量部に対して、好ましくは3重量部～20重量部である。このような樹脂濃度であれば、熱可塑性樹脂基材に密着した均一な塗布膜を形成することができる。塗布液におけるハロゲン化物の含有量は、好ましくは、PVA系樹脂100重量部に対して5重量部～20重量部である。

- [0036] 塗布液に、添加剤を配合してもよい。添加剤としては、例えば、可塑剤、界面活性剤等が挙げられる。可塑剤としては、例えば、エチレングリコールやグリセリン等の多価アルコールが挙げられる。界面活性剤としては、例えば、非イオン界面活性剤が挙げられる。これらは、得られるPVA系樹脂層の均一性や染色性、延伸性をより一層向上させる目的で使用され得る。
- [0037] 上記PVA系樹脂としては、任意の適切な樹脂が採用され得る。例えば、ポリビニルアルコールおよびエチレンービニルアルコール共重合体が挙げられる。ポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニルをケン化することにより得られる。エチレンービニルアルコール共重合体は、エチレンー酢酸ビニル共重合体をケン化することにより得られる。PVA系樹脂のケン化度は、通常85モル%～100モル%であり、好ましくは95.0モル%～99.95モル%、さらに好ましくは99.0モル%～99.93モル%である。ケン化度は、JIS K 6726-1994に準じて求めることができる。このようなケン化度のPVA系樹脂を用いることによって、耐久性に優れた偏光膜が得られ得る。ケン化度が高すぎる場合には、ゲル化してしまうおそれがある。
- [0038] PVA系樹脂の平均重合度は、目的に応じて適切に選択し得る。平均重合度は、通常1000～10000であり、好ましくは1200～4500、さらに好ましくは1500～4300である。なお、平均重合度は、JIS K 6726-1994に準じて求めることができる。
- [0039] 上記ハロゲン化物としては、任意の適切なハロゲン化物が採用され得る。例えば、ヨウ化物および塩化ナトリウムが挙げられる。ヨウ化物としては、例えば、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム、およびヨウ化リチウムが挙げ

られる。これらの中でも、好ましくは、ヨウ化カリウムである。

[0040] 塗布液におけるハロゲン化物の量は、好ましくは、PVA系樹脂100重量部に対して5重量部～20重量部であり、より好ましくは、PVA系樹脂100重量部に対して10重量部～15重量部である。PVA系樹脂100重量部に対するハロゲン化物の量が20重量部を超えると、ハロゲン化物がブリードアウトし、最終的に得られる偏光膜が白濁する場合がある。

[0041] 一般に、PVA系樹脂層が延伸されることによって、PVA系樹脂中のポリビニルアルコール分子の配向性が高くなるが、延伸後のPVA系樹脂層を、水を含む液体に浸漬すると、ポリビニルアルコール分子の配向が乱れ、配向性が低下する場合がある。特に、熱可塑性樹脂とPVA系樹脂層との積層体をホウ酸水中延伸する場合において、熱可塑性樹脂の延伸を安定させるために比較的高い温度で上記積層体をホウ酸水中で延伸する場合、上記配向度低下の傾向が顕著である。例えば、PVAフィルム単体のホウ酸水中での延伸が60°Cで行われることが一般的であるのに対し、A-PET（熱可塑性樹脂基材）とPVA系樹脂層との積層体の延伸は70°C前後の温度という高い温度で行われ、この場合、延伸初期のPVAの配向性が水中延伸により上がる前の段階で低下し得る。これに対して、ハロゲン化物を含むPVA系樹脂層と熱可塑性樹脂基材との積層体を作製し、積層体をホウ酸水中で延伸する前に空気中で高温延伸（補助延伸）することにより、補助延伸後の積層体のPVA系樹脂層中のPVA系樹脂の結晶化が促進され得る。その結果、PVA系樹脂層を液体に浸漬した場合において、PVA系樹脂層がハロゲン化物を含まない場合に比べて、ポリビニルアルコール分子の配向の乱れ、および配向性の低下が抑制され得る。これにより、染色処理および水中延伸処理など、積層体を液体に浸漬して行う処理工程を経て得られる偏光膜の光学特性を向上し得る。

[0042] B-2. 空中補助延伸処理

特に、高い光学特性を得るために乾式延伸（補助延伸）とホウ酸水中延伸を組み合わせる、2段延伸の方法が選択される。2段延伸のように、補

助延伸を導入することにより、熱可塑性樹脂基材の結晶化を抑制しながら延伸することができ、後のホウ酸水中延伸において熱可塑性樹脂基材の過度の結晶化により延伸性が低下するという問題を解決し、積層体をより高倍率に延伸することができる。さらには、熱可塑性樹脂基材上にPVA系樹脂を塗布する場合、熱可塑性樹脂基材のガラス転移温度の影響を抑制するために、通常の金属ドラム上にPVA系樹脂を塗布する場合と比べて塗布温度を低くする必要があり、その結果、PVA系樹脂の結晶化が相対的に低くなり、十分な光学特性が得られない、という問題が生じ得る。これに対して、補助延伸を導入することにより、熱可塑性樹脂上にPVA系樹脂を塗布する場合でも、PVA系樹脂の結晶性を高めることが可能となり、高い光学特性を達成することが可能となる。また、同時にPVA系樹脂の配向性を事前に高めることで、後の染色工程や延伸工程で水に浸漬された時に、PVA系樹脂の配向性の低下や溶解などの問題を防止することができ、高い光学特性を達成することが可能になる。

- [0043] 空中補助延伸の延伸方法は、固定端延伸（たとえば、テンター延伸機を用いて延伸する方法）でもよいし、自由端延伸（たとえば、周速の異なるロール間に積層体を通して一軸延伸する方法）でもよいが、高い光学特性を得るためにには、自由端延伸が積極的に採用されうる。1つの実施形態においては、空中延伸処理は、上記積層体をその長手方向に搬送しながら、加熱ロール間の周速差により延伸する加熱ロール延伸工程を含む。空中延伸処理は、代表的には、ゾーン延伸工程と加熱ロール延伸工程とを含む。なお、ゾーン延伸工程と加熱ロール延伸工程の順序は限定されず、ゾーン延伸工程が先に行われてもよく、加熱ロール延伸工程が先に行われてもよい。ゾーン延伸工程は省略されてもよい。1つの実施形態においては、ゾーン延伸工程および加熱ロール延伸工程がこの順に行われる。また、別の実施形態では、テンター延伸機において、フィルム端部を持ち、テンター間の距離を流れ方向に広げることで延伸される（テンター間の距離の広がりが延伸倍率となる）。この時、幅方向（流れ方向に対して、垂直方向）のテンターの距離は、任意に

近づくように設定される。好ましくは、流れ方向の延伸倍率に対して、自由端延伸により近くなるように設定されうる。自由端延伸の場合、幅方向の収縮率 = (1 / 延伸倍率)^{1/2}で計算される。

- [0044] 空中補助延伸は、一段階で行ってもよいし、多段階で行ってもよい。多段階で行う場合、延伸倍率は、各段階の延伸倍率の積である。空中補助延伸における延伸方向は、好ましくは、水中延伸の延伸方向と略同一である。
- [0045] 空中補助延伸における延伸倍率は、好ましくは2.0倍～3.5倍である。空中補助延伸と水中延伸とを組み合わせた場合の最大延伸倍率は、積層体の元長に対して、好ましくは5.0倍以上、より好ましくは5.5倍以上、さらに好ましくは6.0倍以上である。本明細書において「最大延伸倍率」とは、積層体が破断する直前の延伸倍率をいい、別途、積層体が破断する延伸倍率を確認し、その値よりも0.2低い値をいう。
- [0046] 空中補助延伸の延伸温度は、熱可塑性樹脂基材の形成材料、延伸方式等に応じて、任意の適切な値に設定することができる。延伸温度は、好ましくは熱可塑性樹脂基材のガラス転移温度 (T_g) 以上であり、さらに好ましくは熱可塑性樹脂基材のガラス転移温度 (T_g) + 10°C以上、特に好ましくは T_g + 15°C以上である。一方、延伸温度の上限は、好ましくは170°Cである。このような温度で延伸することで、PVA系樹脂の結晶化が急速に進むのを抑制して、当該結晶化による不具合（例えば、延伸によるPVA系樹脂層の配向を妨げる）を抑制することができる。

[0047] B-3. 不溶化処理

必要に応じて、空中補助延伸処理の後、水中延伸処理や染色処理の前に、不溶化処理を施す。上記不溶化処理は、代表的には、ホウ酸水溶液にPVA系樹脂層を浸漬することにより行う。不溶化処理を施すことにより、PVA系樹脂層に耐水性を付与し、水に浸漬した時のPVAの配向低下を防止することができる。当該ホウ酸水溶液の濃度は、水100重量部に対して、好ましくは1重量部～4重量部である。不溶化浴（ホウ酸水溶液）の液温は、好ましくは20°C～50°Cである。

[0048] B-4. 染色処理

上記染色処理は、代表的には、PVA系樹脂層をヨウ素で染色することにより行う。具体的には、PVA系樹脂層にヨウ素を吸着させることにより行う。当該吸着方法としては、例えば、ヨウ素を含む染色液にPVA系樹脂層（積層体）を浸漬させる方法、PVA系樹脂層に当該染色液を塗工する方法、当該染色液をPVA系樹脂層に噴霧する方法等が挙げられる。好ましくは、染色液（染色浴）に積層体を浸漬させる方法である。ヨウ素が良好に吸着し得るからである。

[0049] 上記染色液は、好ましくは、ヨウ素水溶液である。ヨウ素の配合量は、水100重量部に対して、好ましくは0.05重量部～0.5重量部である。ヨウ素の水に対する溶解度を高めるため、ヨウ素水溶液にヨウ化物を配合することが好ましい。ヨウ化物としては、例えば、ヨウ化カリウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化亜鉛、ヨウ化アルミニウム、ヨウ化鉛、ヨウ化銅、ヨウ化バリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化錫、ヨウ化チタン等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、ヨウ化カリウムである。ヨウ化物の配合量は、水100重量部に対して、好ましくは0.1重量部～10重量部、より好ましくは0.3重量部～5重量部である。染色液の染色時の液温は、PVA系樹脂の溶解を抑制するため、好ましくは20℃～50℃である。染色液にPVA系樹脂層を浸漬させる場合、浸漬時間は、PVA系樹脂層の透過率を確保するため、好ましくは5秒～5分であり、より好ましくは30秒～90秒である。

[0050] 染色条件（濃度、液温、浸漬時間）は、最終的に得られる偏光膜の単体透過率が46%以上であり、かつ、偏光度が92%以上となるように設定することができる。このような染色条件としては、好ましくは、染色液としてヨウ素水溶液を用い、ヨウ素水溶液におけるヨウ素およびヨウ化カリウムの含有量の比を、1：5～1：20とする。ヨウ素水溶液におけるヨウ素およびヨウ化カリウムの含有量の比を、1：5～1：20とする。ヨウ素水溶液におけるヨウ素およびヨウ化カリウムの含有量の比は、好ましくは1：5～1

：10である。これにより、上記のような光学特性を有する偏光膜が得られる。

[0051] ホウ酸を含有する処理浴に積層体を浸漬する処理（代表的には、不溶化処理）の後に連續して染色処理を行う場合、当該処理浴に含まれるホウ酸が染色浴に混入することにより染色浴のホウ酸濃度が経時的に変化し、その結果、染色性が不安定になる場合がある。上記のような染色性の不安定化を抑制するために、染色浴のホウ酸濃度の上限は、水100重量部に対して、好ましくは4重量部、より好ましくは2重量部となるように調整される。一方で、染色浴のホウ酸濃度の下限は、水100重量部に対して、好ましくは0.1重量部であり、より好ましくは0.2重量部であり、さらに好ましくは0.5重量部である。1つの実施形態においては、予めホウ酸が配合された染色浴を用いて染色処理を行う。これにより、上記処理浴のホウ酸が染色浴に混入した場合のホウ酸濃度の変化の割合を低減し得る。予め染色浴に配合されるホウ酸の配合量（すなわち、上記処理浴に由来しないホウ酸の含有量）は、水100重量部に対して、好ましくは0.1重量部～2重量部であり、より好ましくは0.5重量部～1.5重量部である。

[0052] B－5. 架橋処理

必要に応じて、染色処理の後、水中延伸処理の前に、架橋処理を施す。上記架橋処理は、代表的には、ホウ酸水溶液にPVA系樹脂層を浸漬させることにより行う。架橋処理を施すことにより、PVA系樹脂層に耐水性を付与し、後の水中延伸で、高温の水中へ浸漬した際のPVAの配向低下を防止することができる。当該ホウ酸水溶液の濃度は、水100重量部に対して、好ましくは1重量部～5重量部である。また、上記染色処理後に架橋処理を行う場合、さらに、ヨウ化物を配合することが好ましい。ヨウ化物を配合することにより、PVA系樹脂層に吸着させたヨウ素の溶出を抑制することができる。ヨウ化物の配合量は、水100重量部に対して、好ましくは1重量部～5重量部である。ヨウ化物の具体例は、上述のとおりである。架橋浴（ホウ酸水溶液）の液温は、好ましくは20℃～50℃である。

[0053] B – 6. 水中延伸処理

水中延伸処理は、積層体を延伸浴に浸漬させて行う。水中延伸処理によれば、上記熱可塑性樹脂基材やPVA系樹脂層のガラス転移温度（代表的には、80°C程度）よりも低い温度で延伸し得、PVA系樹脂層を、その結晶化を抑えながら、高倍率に延伸することができる。その結果、優れた光学特性を有する偏光膜を製造することができる。

[0054] 積層体の延伸方法は、任意の適切な方法を採用することができる。具体的には、固定端延伸でもよいし、自由端延伸（例えば、周速の異なるロール間に積層体を通して一軸延伸する方法）でもよい。好ましくは、自由端延伸が選択される。積層体の延伸は、一段階で行ってもよいし、多段階で行ってもよい。多段階で行う場合、後述の積層体の延伸倍率（最大延伸倍率）は、各段階の延伸倍率の積である。

[0055] 水中延伸は、好ましくは、ホウ酸水溶液中に積層体を浸漬させて行う（ホウ酸水中延伸）。延伸浴としてホウ酸水溶液を用いることで、PVA系樹脂層に、延伸時にかかる張力に耐える剛性と、水に溶解しない耐水性とを付与することができる。具体的には、ホウ酸は、水溶液中でテトラヒドロキシホウ酸アニオンを生成してPVA系樹脂と水素結合により架橋し得る。その結果、PVA系樹脂層に剛性と耐水性とを付与して、良好に延伸することができ、優れた光学特性を有する偏光膜を製造することができる。

[0056] 上記ホウ酸水溶液は、好ましくは、溶媒である水にホウ酸および／またはホウ酸塩を溶解させることにより得られる。ホウ酸濃度は、水100重量部に対して、好ましくは1重量部～10重量部であり、より好ましくは3.5重量部～7重量部であり、特に好ましくは4重量部～6重量部である。ホウ酸濃度を1重量部以上とすることにより、PVA系樹脂層の溶解を効果的に抑制することができ、より高特性の偏光膜を製造することができる。なお、ホウ酸またはホウ酸塩以外に、ホウ砂等のホウ素化合物、グリオキザール、グルタルアルデヒド等を溶媒に溶解して得られた水溶液も用いることができる。

[0057] 好ましくは、上記延伸浴（ホウ酸水溶液）にヨウ化物を配合する。ヨウ化物を配合することにより、PVA系樹脂層に吸着させたヨウ素の溶出を抑制することができる。ヨウ化物の具体例は、上述のとおりである。ヨウ化物の濃度は、水100重量部に対して、好ましくは0.05重量部～1.5重量部、より好ましくは0.5重量部～8重量部である。

[0058] 延伸温度（延伸浴の液温）は、好ましくは40℃～85℃、より好ましくは60℃～75℃である。このような温度であれば、PVA系樹脂層の溶解を抑制しながら高倍率に延伸することができる。具体的には、上述のように、熱可塑性樹脂基材のガラス転移温度（Tg）は、PVA系樹脂層の形成との関係で、好ましくは60℃以上である。この場合、延伸温度が40℃を下回ると、水による熱可塑性樹脂基材の可塑化を考慮しても、良好に延伸できないおそれがある。一方、延伸浴の温度が高温になるほど、PVA系樹脂層の溶解性が高くなつて、優れた光学特性が得られないおそれがある。積層体の延伸浴への浸漬時間は、好ましくは15秒～5分である。

[0059] 水中延伸による延伸倍率は、好ましくは1.5倍以上、より好ましくは3.0倍以上である。積層体の総延伸倍率は、積層体の元長に対して、好ましくは5.0倍以上であり、さらに好ましくは5.5倍以上である。このような高い延伸倍率を達成することにより、光学特性に極めて優れた偏光膜を製造することができる。このような高い延伸倍率は、水中延伸方式（ホウ酸水中延伸）を採用することにより、達成し得る。

[0060] B-7. 乾燥収縮処理

上記乾燥収縮処理は、ゾーン全体を加熱して行うゾーン加熱により行っても良いし、搬送ロールを加熱する（いわゆる加熱ロールを用いる）ことにより行う（加熱ロール乾燥方式）こともできる。好ましくは、その両方を用いる。加熱ロールを用いて乾燥させることにより、効率的に積層体の加熱力一
ルを抑制して、外観に優れた偏光膜を製造することができる。具体的には、加熱ロールに積層体を沿わせた状態で乾燥することにより、上記熱可塑性樹脂基材の結晶化を効率的に促進させて結晶化度を増加させることができ、比

較的低い乾燥温度であっても、熱可塑性樹脂基材の結晶化度を良好に増加させることができる。その結果、熱可塑性樹脂基材は、その剛性が増加して、乾燥による PVA 系樹脂層の収縮に耐え得る状態となり、カールが抑制される。また、加熱ロールを用いることにより、積層体を平らな状態に維持しながら乾燥できるので、カールだけでなくシワの発生も抑制することができる。この時、積層体は、乾燥収縮処理により幅方向に収縮させることにより、光学特性を向上させることができる。PVA および PVA／ヨウ素錯体の配向性を効果的に高めることができるからである。乾燥収縮処理による積層体の幅方向の収縮率は、好ましくは 1%～10% であり、より好ましくは 2%～8% であり、特に好ましくは 4%～6% である。加熱ロールを用いることにより、積層体を搬送しながら連続的に幅方向に収縮させることができ、高い生産性を実現することができる。

[0061] 図 2 は、乾燥収縮処理の一例を示す概略図である。乾燥収縮処理では、所定の温度に加熱された搬送ロール R 1～R 6 と、ガイドロール G 1～G 4 により、積層体 200 を搬送しながら乾燥させる。図示例では、PVA 樹脂層の面と熱可塑性樹脂基材の面を交互に連続加熱するように搬送ロール R 1～R 6 が配置されているが、例えば、積層体 200 の一方の面（たとえば熱可塑性樹脂基材面）のみを連続的に加熱するように搬送ロール R 1～R 6 を配置してもよい。

[0062] 搬送ロールの加熱温度（加熱ロールの温度）、加熱ロールの数、加熱ロールとの接触時間等を調整することにより、乾燥条件を制御することができる。加熱ロールの温度は、好ましくは 60°C～120°C であり、さらに好ましくは 65°C～100°C であり、特に好ましくは 70°C～80°C である。熱可塑性樹脂の結晶化度を良好に増加させて、カールを良好に抑制することができるとともに、耐久性に極めて優れた光学積層体を製造することができる。なお、加熱ロールの温度は、接触式温度計により測定することができる。図示例では、6 個の搬送ロールが設けられているが、搬送ロールは複数個であれば特に制限はない。搬送ロールは、通常 2 個～40 個、好ましくは 4 個～

30個設けられる。積層体と加熱ロールとの接触時間（総接触時間）は、好ましくは1秒～300秒であり、より好ましくは1～20秒であり、さらに好ましくは1～10秒である。

[0063] 加熱ロールは、加熱炉（例えば、オーブン）内に設けてもよいし、通常の製造ライン（室温環境下）に設けてもよい。好ましくは、送風手段を備える加熱炉内に設けられる。加熱ロールによる乾燥と熱風乾燥とを併用することにより、加熱ロール間での急峻な温度変化を抑制することができ、幅方向の収縮を容易に制御することができる。熱風乾燥の温度は、好ましくは30℃～100℃である。また、熱風乾燥時間は、好ましくは1秒～300秒である。熱風の風速は、好ましくは10m/s～30m/s程度である。なお、当該風速は加熱炉内における風速であり、ミニベーン型デジタル風速計により測定することができる。

[0064] B-8. その他の処理

好ましくは、水中延伸処理の後、乾燥収縮処理の前に、洗浄処理を施す。上記洗浄処理は、代表的には、ヨウ化カリウム水溶液にPVA系樹脂層を浸漬させることにより行う。

実施例

[0065] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。各特性の測定方法は以下の通りである。なお、特に明記しない限り、実施例および比較例における「部」および「%」は重量基準である。

(1) 厚み

干渉膜厚計（大塚電子社製、製品名「MCPD-3000」）を用いて測定した。

(2) 単体透過率および偏光度

実施例および比較例の偏光板（保護フィルム／偏光膜）について、紫外可視分光光度計（日本分光社製V-7100）を用いて測定した単体透過率T_s、平行透過率T_p、直交透過率T_cをそれぞれ、偏光膜のT_s、T_pおよ

び T_c とした。これらの T_s 、 T_p および T_c は、JIS Z 8701 の 2 度視野（C 光源）により測定して視感度補正を行なった Y 値である。なお、保護フィルムの屈折率は 1.50 であり、偏光膜の保護フィルムとは反対側の表面の屈折率は 1.53 であった。

得られた T_p および T_c から、下記式により偏光度 P を求めた。

$$\text{偏光度 } P (\%) = \{ (T_p - T_c) / (T_p + T_c) \}^{1/2} \times 100$$

なお、分光光度計は、大塚電子社製 LPF-200 などでも同等の測定をすることが可能である。一例として、下記実施例と同様の構成の偏光板のサンプル 1～サンプル 3 について、V-7100 および LPF-200 を用いた測定により得られる単体透過率 T_s および偏光度 P の測定値を表 1 に示す。表 1 に示されるように、V-7100 の単体透過率の測定値と、LPF-200 の単体透過率の測定値との差は 0.1% 以下であり、いずれの分光光度計を用いた場合であっても同等の測定結果が得られることが分かる。

[表1]

	サンプル1		サンプル2		サンプル3	
	$T_s(\%)$	P(%)	$T_s(\%)$	P(%)	$T_s(\%)$	P(%)
LPF-200	41.82	99.997	43.27	99.991	44.82	98.669
V-7100	41.84	99.996	43.23	99.99	44.75	98.662

なお、例えば、アンチグレア（AG）の表面処理や拡散性能を有する粘着剤を備える偏光板を測定対象とする場合、分光光度計に依存して異なる測定結果が得られ得るが、この場合、同一の偏光板をそれぞれの分光光度計で測定したときの測定値に基づいて数値換算を行うことにより、分光光度計に依存する測定値の差を補償することが可能である。

(3) 長尺状の偏光板の光学特性のバラつき

実施例および参考例の長尺状の偏光板から、幅方向に沿って等間隔に 5 か所の各位置で測定サンプルを切り出し、5 つの各測定サンプルの中央部分の単体透過率を上記（2）と同様にして測定した。次いで、各測定位置において測定された単体透過率のうちの最大値と最小値との差を算出し、この値を

長尺状の偏光板の光学特性のバラつき（長尺状偏光板の幅方向に沿った位置における単体透過率の最大値と最小値との差）とした。

（4）枚葉状の偏光板の光学特性のバラつき

実施例および参考例の長尺状の偏光板から、100mm×100mmの測定サンプルを切り出し、枚葉状の偏光板（50cm²）の光学特性のバラつきを求めた。具体的には、測定サンプルの4辺の各辺の中点から内側に約1.5cm～2.0cm付近の位置および中央部分の計5か所の単体透過率を上記（2）と同様にして測定した。次いで、各測定位置において測定された単体透過率のうちの最大値と最小値との差を算出し、この値を枚葉状の偏光板の光学特性のバラつき（50cm²の領域内における単体透過率の最大値と最小値との差）とした。

[0066] [実施例1]

1. 偏光膜の作製

熱可塑性樹脂基材として、長尺状で、吸水率0.75%、Tg約75°Cである、非晶質のイソフタル共重合ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み：100μm）を用いた。樹脂基材の片面に、コロナ処理を施した。

ポリビニルアルコール（重合度4200、ケン化度99.2モル%）およびアセトアセチル変性PVA（日本合成化学工業社製、商品名「ゴーセファイマーZ410」）を9：1で混合したPVA系樹脂100重量部に、ヨウ化カリウム13重量部を添加し、PVA水溶液（塗布液）を調製した。

樹脂基材のコロナ処理面に、上記PVA水溶液を塗布して60°Cで乾燥することにより、厚み13μmのPVA系樹脂層を形成し、積層体を作製した。

得られた積層体を、130°Cのオーブン内で周速の異なるロール間で縦方向（長手方向）に2.4倍に自由端一軸延伸した（空中補助延伸処理）。

次いで、積層体を、液温40°Cの不溶化浴（水100重量部に対して、ホウ酸を4重量部配合して得られたホウ酸水溶液）に30秒間浸漬させた（不溶化処理）。

次いで、液温30℃の染色浴（水100重量部に対して、ヨウ素とヨウ化カリウムを1：7の重量比で配合して得られたヨウ素水溶液）に、最終的に得られる偏光膜の単体透過率（T_s）が46%以上となるように濃度を調整しながら60秒間浸漬させた（染色処理）。

次いで、液温40℃の架橋浴（水100重量部に対して、ヨウ化カリウムを3重量部配合し、ホウ酸を5重量部配合して得られたホウ酸水溶液）に30秒間浸漬させた（架橋処理）。

その後、積層体を、液温70℃のホウ酸水溶液（ホウ酸濃度5.0重量%）に浸漬させながら、周速の異なるロール間で縦方向（長手方向）に総延伸倍率が5.5倍となるように一軸延伸を行った（水中延伸処理）。

その後、積層体を液温20℃の洗浄浴（水100重量部に対して、ヨウ化カリウムを4重量部配合して得られた水溶液）に浸漬させた（洗浄処理）。

その後、90℃に保たれたオーブン中で乾燥しながら、表面温度が75℃に保たれたSUS製の加熱ロールに約2秒接触させた（乾燥収縮処理）。乾燥収縮処理による積層体の幅方向の収縮率は5.2%であった。

このようにして、樹脂基材上に厚み5μmの偏光膜を形成した。さらに、同様の手順を繰り返し、合計5つの偏光膜を作製した。

2. 偏光板の作製

上記で得られた各偏光膜の表面（樹脂基材とは反対側の面）に、保護フィルムとして、アクリル系フィルム（表面屈折率1.50、40μm）を、紫外線硬化型接着剤を介して貼り合せた。具体的には、硬化型接着剤の総厚みが1.0μmになるように塗工し、ロール機を使用して貼り合わせた。その後、UV光線を保護フィルム側から照射して接着剤を硬化させた。次いで、両端部をスリットした後に、樹脂基材を剥離し、保護フィルム／偏光膜の構成を有する5つの長尺状の偏光板（幅：1300mm）を得た。

[0067] [参考例1]

最終的に得られる偏光膜の単体透過率（T_s）が43%以上46%未満となるように染色処理を施したこと以外は実施例1と同様にして、7つの偏光

膜および偏光板を作製した。

[0068] [比較例 1]

PVA 水溶液（塗布液）にヨウ化カリウムを添加しなかったこと、空中補助延伸処理における延伸倍率を 1.8 倍としたこと、および乾燥収縮処理において加熱ロールを用いなかったこと以外は実施例 1 と同様にして偏光膜の作製を試みたが、染色処理および水中延伸処理において PVA 系樹脂層が溶解し、偏光膜を作製することができなかった。

[0069] [比較例 2]

空中補助延伸処理における延伸倍率を 1.8 倍としたこと、および乾燥収縮処理において加熱ロールを用いなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、17 の偏光膜および偏光板を作製した。ただし、単体透過率が 46% 以上の偏光膜を作製することはできなかった。

[0070] [参考例 2]

比較例 2 と同様にして得られた偏光膜を、温度 60°C、湿度 90%RH に設定された恒温恒湿度ゾーンに 30 分間保持した。その後、実施例 1 と同様にして偏光板を作製した。

[0071] 実施例および比較例の各偏光板について、単体透過率および偏光度を測定した。結果を表 2 および図 3 に示す。図 3 中、実施例 1 のプロットおよび参考例 1 のプロットの近似曲線、並びに、比較例 2 のプロットの近似曲線を図示する。なお、比較例 2 の近似曲線は 3 次多項式近似による近似曲線であり、破線は近似曲線の外挿部分を示す。

[0072]

[表2]

	製造工程				光学特性	
	空中補助延伸処理の延伸倍率	ヨウ化カリウム添加量	熱ロール温度	熱ロール乾燥による収縮率	単体透過率(%)	偏光度(%)
実施例1-1	2.4倍	13重量部	75°C	5.2%	46.70	93.641
実施例1-2					46.82	93.238
実施例1-3					47.01	92.462
実施例1-4					47.06	92.407
実施例1-5					47.07	92.288
参考例1-1	2.4倍	13重量部	75°C	5.2%	43.27	99.993
参考例1-2					43.52	99.989
参考例1-3					43.84	99.967
参考例1-4					44.12	99.929
参考例1-5					44.46	99.755
参考例1-6					44.68	99.469
参考例1-7					45.52	97.666
比較例1-1	1.8倍	-	-	-	N.D	N.D
比較例2-1	1.8倍	13重量部	-	-	42.71	99.991
比較例2-2					42.71	99.988
比較例2-3					42.77	99.994
比較例2-4					42.82	99.990
比較例2-5					42.86	99.987
比較例2-6					42.89	99.989
比較例2-7					43.18	99.975
比較例2-8					43.22	99.970
比較例2-9					43.45	99.945
比較例2-10					43.47	99.940
比較例2-11					43.48	99.923
比較例2-12					43.58	99.919
比較例2-13					43.65	99.889
比較例2-14					44.16	99.320
比較例2-15					44.17	99.254
比較例2-16					44.23	98.968
比較例2-17					44.29	99.047

[0073] 比較例の製造方法により得られた偏光膜は、46%以上の単体透過率と92%以上の偏光度とを同時に満足するものではなかった。なお、比較例2のプロットの近似曲線が示すように、比較例2の製造方法では、単体透過率が46%以上となるように染色処理を施した場合、偏光度は92%未満となることが予測される。これに対して、実施例の製造方法により得られた偏光膜は、単体透過率が46%以上、かつ、偏光度が92%以上の優れた光学特性を有していた。

[0074] 実施例1および参考例2の各偏光板について、長尺状および枚葉状の偏光板の光学特性のバラつきを測定した。結果を表3に示す。

[0075]

[表3]

	単体透過率バラつき (長尺状)	単体透過率バラつき (枚葉状)
実施例1	0.44%	0.14%
参考例2	0.90%	0.39%

[0076] 実施例の製造方法により得られた長尺状の偏光板は、単体透過率のバラつきが0.7%以下であり、実施例の製造方法により得られた枚葉状の偏光板は、単体透過率のバラつきが0.3%以下であり、光学特性のバラつきが問題ない程度に抑制されている。一方で、偏光膜を加湿処理する工程を経て得られた参考例の偏光板は、長尺状および枚葉状のいずれにおいても光学特性のバラつきが大きかった。

産業上の利用可能性

[0077] 本発明の偏光膜を有する偏光板は、有機EL表示装置および無機EL表示装置用の円偏光板に好適に用いられる。

符号の説明

- | | | |
|--------|-----|--------|
| [0078] | 10 | 偏光膜 |
| | 20 | 第1の保護層 |
| | 30 | 第2の保護層 |
| | 100 | 偏光板 |

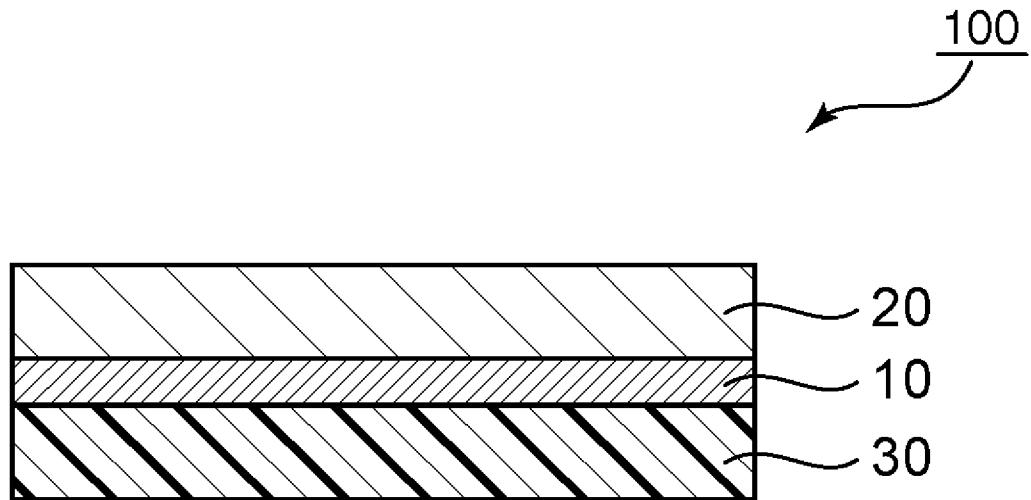
請求の範囲

- [請求項1] 厚みが $8 \mu\text{m}$ 以下であり、単体透過率が4.6%以上であり、偏光度が9.2%以上である偏光膜と、該偏光膜の少なくとも一方の側に配置された保護層と、を有する偏光板であって、
50cm²の領域内における単体透過率の最大値と最小値との差が0.3%以下である、偏光板。
- [請求項2] 厚みが $8 \mu\text{m}$ 以下であり、単体透過率が4.6%以上であり、偏光度が9.2%以上である偏光膜と、該偏光膜の少なくとも一方の側に配置された保護層と、を有する偏光板であって、
幅が1000mm以上であり、
幅方向に沿った位置における単体透過率の最大値と最小値との差が0.7%以下である、偏光板。
- [請求項3] 前記偏光膜の単体透過率が4.8%以下であり、偏光度が9.7%以下である、請求項1または2に記載の偏光板。
- [請求項4] 請求項1から3のいずれかの偏光板がロール状に巻回されてなる、偏光板ロール。
- [請求項5] 厚みが $8 \mu\text{m}$ 以下であり、単体透過率が4.6%以上であり、偏光度が9.2%以上である偏光膜の製造方法であって、
長尺状の熱可塑性樹脂基材の片側に、ヨウ化物または塩化ナトリウムとポリビニルアルコール系樹脂とを含むポリビニルアルコール系樹脂層を形成して積層体とすること、および
前記積層体に、空中補助延伸処理と、染色処理と、水中延伸処理と、長手方向に搬送しながら加熱することにより幅方向に2%以上収縮させる乾燥収縮処理と、をこの順に施すことを含む、製造方法。
- [請求項6] 単体透過率が4.8%以下であり、偏光度が9.7%以下である偏光膜の製造方法であって、請求項5に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記ポリビニルアルコール系樹脂層における前記ヨウ化物または塩化ナトリウムの含有量が、前記ポリビニルアルコール系樹脂100重

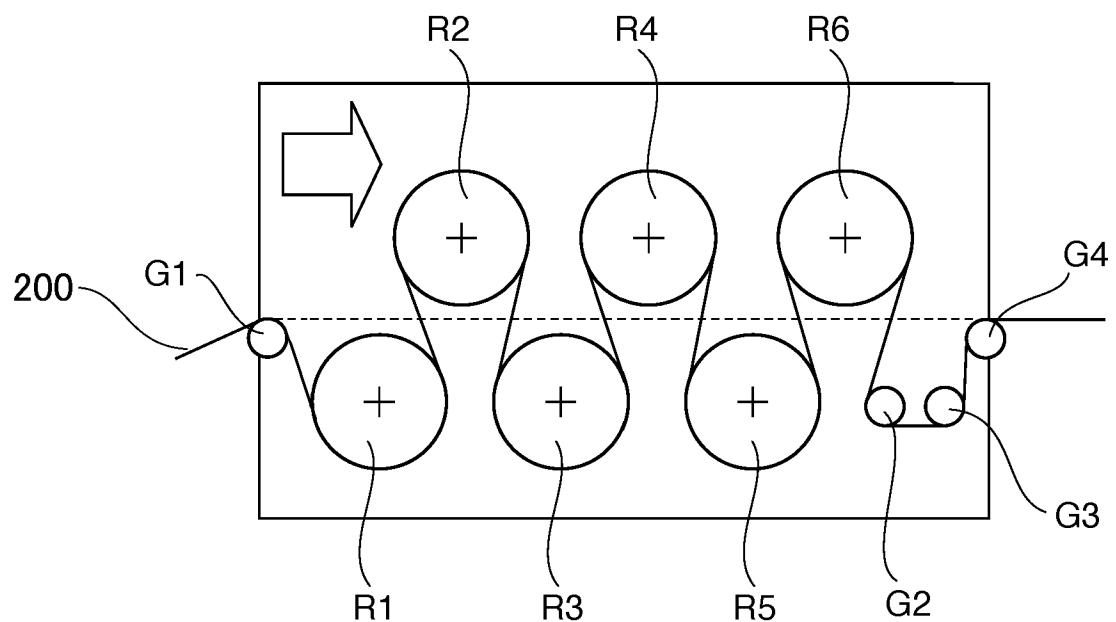
量部に対して 5 重量部～20 重量部である、請求項 5 または 6 に記載の製造方法。

- [請求項8] 前記空中補助延伸処理における延伸倍率が 2.0 倍以上である、請求項 5 から 7 のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項9] 前記乾燥収縮処理工程が、加熱ロールを用いて加熱する工程である、請求項 5 から 8 のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項10] 前記加熱ロールの温度が 60°C～120°C であり、前記乾燥収縮処理による前記積層体の幅方向の収縮率が 2% 以上である、請求項 9 に記載の製造方法。

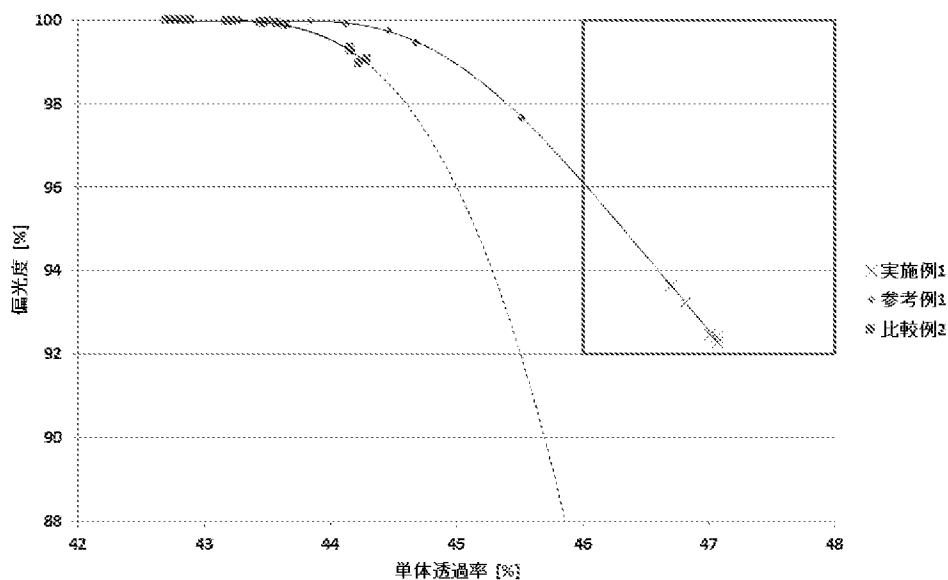
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/033045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G02B5/30 (2006.01) i, B29C55/06 (2006.01) i, B29L7/00 (2006.01) n,
B29L9/00 (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)

Int.Cl. G02B5/30, B29C55/06, B29L7/00, B29L9/00, B29L11/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922–1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971–2018
Registered utility model specifications of Japan	1996–2018
Published registered utility model applications of Japan	1994–2018

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.
Y	WO 2017/073638 A1 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 04 May 2017, paragraphs [0003], [0006], [0071]–[0074], [0080], [0083]–[0086], tables 1–2, examples 3–4 & JP 2017-102421 A & CN 108139526 A & KR 10-2018-0074673 A	1–4
Y	JP 2015-191224 A (NITTO DENKO CORP.) 02 November 2015, paragraphs [0002], [0004], [0041], [0046], [0056], [0062], [0064], [0067]–[0072], table 1, example 1 & CN 104950368 A & KR 10-2015-0113814 A & TW 201536528 A	1–4



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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"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
22 November 2018 (22.11.2018)

Date of mailing of the international search report
04 December 2018 (04.12.2018)

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/JP2018/033045

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2017-068282 A (NITTO DENKO CORP.) 06 April 2017, paragraphs [0069], [0089], example 12, fig. 3, 8, 15 & US 2012/0056211 A1, paragraphs [0125], [0163], example 12, fig. 3, 8, 15 & EP 2518543 A1 & CN 102368100 A & KR 10-2012-0025428 A	1-4
A	JP 2009-083176 A (SONY CORP.) 23 April 2009, paragraph [0031] (Family: none)	1-4
Y A	WO 2015/137514 A1 (NITTO DENKO CORP.) 17 September 2015, paragraphs [0101]-[0104], [0110]-[0126], fig. 1-2 & JP 2018-77493 A & US 2016/0377772 A1, paragraphs [0105]-[0109], [0115]-[0131], fig. 1-2 & KR 10-2016-0129063 A & CN 106104325 A	1-4 5-10
A	JP 2016-535877 A (LG CHEM, LTD.) 17 November 2016, paragraph [0078] & US 2016/0266291 A1, paragraph [0072] & WO 2015/064946 A1 & KR 10-2015-0050381 A & CN 105764687 A	5-10
A	JP 2003-043257 A (SUMITOMO CHEMICAL INDUSTRY COMPANY LIMITED) 13 February 2003, claims, paragraphs [0014]-[0017] (Family: none)	5-10
A	JP 2006-227604 A (NITTO DENKO CORP.) 31 August 2006, entire text, all drawings & US 2008/0007829 A1 & WO 2006/077920 A1 & EP 1840605 A1 & KR 10-2006-0120714 A & CN 1942792 A	1-4
A	JP 2017-037290 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 16 February 2017, entire text, all drawings (Family: none)	1-4
A	JP 2006-308938 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 09 November 2006, entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, B29C55/06(2006.01)i, B29L7/00(2006.01)n, B29L9/00(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（I P C））

Int.Cl. G02B5/30, B29C55/06, B29L7/00, B29L9/00, 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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 カテゴリーエ	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	WO 2017/073638 A1 (日本合成化学工業株式会社) 2017.05.04, 段落[0003], [0006], [0071]-[0074], [0080], [0083]-[0086], 表1-2, 実施例3-4 & JP 2017-102421 A & CN 108139526 A & KR 10-2018-0074673 A	1-4
Y	JP 2015-191224 A (日東电工株式会社) 2015.11.02, 段落[0002], [0004], [0041], [0046], [0056], [0062], [0064], [0067]-[0072], 表1, 実施例1 & CN 104950368 A & KR 10-2015-0113814 A & TW 201536528 A	1-4

□ 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

22. 11. 2018

国際調査報告の発送日

04. 12. 2018

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 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）

20	1131
----	------

清水 督史

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 2017-068282 A (日東电工株式会社) 2017.04.06, 段落[0069], [0089], 実施例 12, 図 3, 8, 15 & US 2012/0056211 A1, 段落[0125], [0163], 実施例 12, 図 3, 8, 15 & EP 2518543 A1 & CN 102368100 A & KR 10-2012-0025428 A	1-4
A	JP 2009-083176 A (ソニー株式会社) 2009.04.23, 段落[0031] (ファミリーなし)	1-4
Y	WO 2015/137514 A1 (日東电工株式会社) 2015.09.17,	1-4
A	段落[0101]-[0104], [0110]-[0126], 図 1-2 & JP 2018-77493 A & US 2016/0377772 A1, 段落[0105]-[0109], [0115]-[0131], 図 1-2 & KR 10-2016-0129063 A & CN 106104325 A	5-10
A	JP 2016-535877 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2016.11.17, 段落[0078] & US 2016/0266291 A1, 段落[0072] & WO 2015/064946 A1 & KR 10-2015-0050381 A & CN 105764687 A	5-10
A	JP 2003-043257 A (住友化学工業株式会社) 2003.02.13, 特許請求の範囲, 段落[0014]-[0017] (ファミリーなし)	5-10
A	JP 2006-227604 A (日東电工株式会社) 2006.08.31, 全文全図 & US 2008/0007829 A1 & WO 2006/077920 A1 & EP 1840605 A1 & KR 10-2006-0120714 A & CN 1942792 A	1-4
A	JP 2017-037290 A (日本合成化学工業株式会社) 2017.02.16, 全文全図 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2006-308938 A (日本合成化学工業株式会社) 2006.11.09, 全文 (ファミリーなし)	1-4