

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5971198号
(P5971198)

(45) 発行日 平成28年8月17日(2016.8.17)

(24) 登録日 平成28年7月22日(2016.7.22)

(51) Int.Cl.		F I	
GO2B 5/30	(2006.01)	GO2B	5/30
HO5B 33/02	(2006.01)	HO5B	33/02
HO1L 51/50	(2006.01)	HO5B	33/14 A
CO9J 201/00	(2006.01)	CO9J	201/00

請求項の数 9 (全 69 頁)

(21) 出願番号	特願2013-123339 (P2013-123339)	(73) 特許権者	000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(22) 出願日	平成25年6月12日(2013.6.12)	(74) 代理人	110001254 特許業務法人光陽国際特許事務所
(65) 公開番号	特開2014-240906 (P2014-240906A)	(72) 発明者	鈴木 真一郎 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
(43) 公開日	平成26年12月25日(2014.12.25)		
審査請求日	平成27年9月24日(2015.9.24)	審査官	吉川 陽吾

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 偏光板とその製造方法、及びそれを具備した有機エレクトロルミネッセンス表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

視認面側から、フィルムA、偏光子及びフィルムBの順に積層されている偏光板であって、

前記フィルムAは、ゴム粒子を含有し、引き裂き強度が60～150mNの範囲内にあり、かつアクリル樹脂を主成分とする偏光板保護フィルムであり、

前記フィルムBは、グルコース骨格に少なくともエーテル結合を有する置換基を有するセルロース誘導体を主成分とする位相差フィルムであり、

前記偏光子を挟んで、前記フィルムA及び前記フィルムBが、いずれも紫外線硬化型接着剤を介して貼合されていることを特徴とする偏光板。

【請求項2】

前記フィルムAの膜厚が、40～80μmの範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の偏光板。

【請求項3】

前記フィルムBが、 / 4位相差フィルムであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の偏光板。

【請求項4】

前記フィルムBが含有するセルロース誘導体が、エーテル結合を有する置換基とともに、置換基としてアシル基を有することを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の偏光板。

【請求項 5】

前記フィルム B が、リターデーション上昇剤を含有することを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれか一項に記載の偏光板。

【請求項 6】

前記偏光子の膜厚が、 $3.0 \sim 20.0 \mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 までのいずれか一項に記載の偏光板。

【請求項 7】

前記紫外線硬化型接着剤が、カチオン重合型紫外線硬化型接着剤であることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 までのいずれか一項に記載の偏光板。

【請求項 8】

視認面側から、フィルム A、偏光子及びフィルム B の順に積層して製造する偏光板の製造方法であって、

前記フィルム A は、ゴム粒子を含有し、引き裂き強度を $60 \sim 150 \text{ mN}$ の範囲内とし、かつアクリル樹脂を主成分として作製した偏光板保護フィルムであり、

前記フィルム B は、グルコース骨格に少なくともエーテル結合を有する置換基を有するセルロース誘導体を主成分として作製した位相差フィルムであり、

前記偏光子と前記フィルム A、及び前記偏光子と前記フィルム B とを、いずれも紫外線硬化型接着剤を介して貼合して製造することを特徴とする偏光板の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 から請求項 7 までのいずれか一項に記載の偏光板を、視認面側に配置したことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、偏光板とその製造方法、及びそれを具備した有機エレクトロルミネッセンス表示装置に関する。より詳しくは、偏光子の保護フィルムとしてアクリル樹脂を含有するフィルムと、エーテル結合を有する置換基を有するセルロースエーテルフィルムとを用いた偏光板を、有機エレクトロルミネッセンス表示装置に具備したときに、取扱い性及び視認性に優れた偏光板とその製造方法、及びそれを具備した有機エレクトロルミネッセンス表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、一般的な表示装置として普及している液晶表示装置に対し、表示性能や耐久性に関する要求が高くなっており、表示画像における良好なコントラストや色調バランスを広い視野角で得られることが求められている。一方、昨今では省電力への要望が高まるとともに、視野角及び表示性能に対する要求も一層高まりつつあり、新たな方式の表示装置として、有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機 EL と略記する。）をバックライトとして用いた表示装置、すなわち、有機 EL 表示装置が、新たな表示装置として注目されている。

【0003】

有機 EL 表示装置は、光源自体が画素毎に独立して ON/OFF 駆動が可能であり、画像表示時に常時バックライトが点灯している液晶表示装置に対して消費電力が小さくなる。更に、画像表示の際に、画素毎の光の透過及び非透過を制御するため、液晶セルとその両面に設けられた偏光板が必須となる液晶表示装置に対し、有機 EL 表示装置では光源自体の ON/OFF により画像の形成が可能であるため、液晶表示装置におけるような構成が不要となり、非常に高い正面コントラストを得ることが可能となるとともに、視野角特性も非常に優れた表示装置とすることが期待されている。特に、B、G、R それぞれの色に発光する有機 EL 素子を用いることで、液晶表示装置においては必須であったカラーフィルターも不要となるため、有機 EL 表示装置では更に高いコントラストが得られるものとして期待されている。

10

20

30

40

50

【0004】

一方、有機EL表示装置においては、発光層からの光を視認側に効率よく取り出すため、陰極を構成する電極層としては光反射性の高い金属材料を用いること、あるいは別途反射部材として金属板を設けることにより、鏡面を有する反射部材を光取り出し面とは反対側の面に設ける方式が、一般的となっている。

【0005】

しかしながら、有機EL表示装置では、上述のように液晶表示装置と異なりクロスニコルに配置された偏光板を具備していないため、光取り出し用の反射部材に外光が反射して、写り込みが発生し、照度の高い環境下ではコントラストが大きく低下するという問題がある。

10

【0006】

このような問題を解決するため、例えば、有機EL表示装置の視認側表面に、反射防止用途として、例えば、特開平8-321381号公報、特開平10-68816号公報等に記載されているような偏光板が配置されている。

【0007】

偏光板は、一般的には、偏光板保護フィルム、偏光子及び位相差フィルムで構成され、それぞれの構成部材の表面にケン化処理を施した後、例えば、ポリビニルアルコール接着剤溶液を用いた方法（以下、PVA法ともいう。）により接着させていた。

【0008】

このような構成の偏光板において、従来、位相差フィルムとしては、トリアセチルセルロース等のセルロースエステルフィルムが使用されてきたが、このセルロースエステルフィルムは、取扱い性に優れ、ある程度の耐脆弱性を備えているが、湿度に対する耐性が低く、湿度条件変化に対する特性変動が大きく、また表面硬度という点でやや低いという問題を抱えている。その他の構成材料としては、シクロオレフィン樹脂が知られている。このシクロオレフィン樹脂は、湿度変化に対する安定性は高く、光弾性も低いが、フィルムを形成した際の耐脆弱性が低く、脆い特性である。また、ポリカーボネート樹脂により構成されるフィルムも検討されているが、このフィルムは、ある程度の湿度安定性及び耐脆弱性は有しているが、応力を受けた際の位相差変動が大きいため、位相差フィルムとしては重大な問題を有している。

20

【0009】

一方、偏光板保護フィルムとしても、主にはセルロースエステルフィルムが使用されてきたが、上記の様に、透湿性が高いため、温湿度変化によるフィルムの吸湿あるいは脱湿に起因する寸法変化を起こしやすく、また、水分を内部まで透湿させてしまうことにより、偏光子の変質や位相差フィルムのリターデーション値（位相差値）の変動を起こしやすいといった問題を有していた。

30

【0010】

このように、セルロースエステルフィルムでは耐湿性に限界があることから、低吸湿性を有するアクリル樹脂を、例えば、ポリメチルメタクリレートを用いたフィルム等を両面の偏光板用の保護フィルムとして使用する技術が提案されている（例えば、特許文献1参照）。このアクリル樹脂からなるフィルムは、耐湿性としては優れた特性を備えているが、このフィルムは偏光子との接着法であるPVA法により接着することができないという問題と、取扱い性が劣るという問題を有している。

40

【0011】

また、偏光板用保護フィルムとして、シクロオレフィン樹脂からなるフィルムの検討もなされているが、シクロオレフィン樹脂から構成されるフィルムを表面側に配置すると、その表面を指で触れた場合に、皮脂が付着しやすく、これが原因でフィルムのひび割れを起こしやすくなるため、表面に配置するフィルムとしては、使いにくいという欠点があった。

【0012】

各種のプラスチックフィルムにより構成される2枚の保護フィルムを用いた偏光板の構

50

成として、例えば、偏光子を挟んで、第1の(メタ)アクリル系樹脂層と、第2の(メタ)アクリル系樹脂層を配置した位相差板を具備した液晶表示装置が開示されている(例えば、特許文献2参照。)

【0013】

このように偏光板保護フィルム及び位相差フィルムのいずれもアクリル樹脂を含むフィルムで構成することにより、偏光子に対する耐湿性向上という観点からは効果を発現することができるが、前述のように、偏光子との接着性に問題を有し、更に、位相差フィルムとして適用した場合、位相差フィルムに要求されている様々な光学特性、例えば、所望のリターデーション値を得ることが難しく、視認性に問題を有しており、また、引き裂き強度が不十分である場合には、偏光板を有機EL表示装置から剥がしたり再装着したりするリワーク性に劣り、剥離時に裂けやすいという問題もある。

10

【0014】

また、偏光子の片面に第1の透明樹脂フィルムとして、ゼオノアフィルム(シクロオレフィン系樹脂フィルム)を用い、反対側の面に第2の透明樹脂フィルムとして、トリアセチルセルロースフィルムを用いた偏光板の構成が開示されている(例えば、特許文献3参照。)

【0015】

上記構成の偏光板では、セル側に配置するゼオノアフィルム(シクロオレフィン系樹脂フィルム)は、上述のように湿度変化に対する安定性は高く、光弾性も低い、フィルムとしての耐脆弱性が低いという問題を有している。また、視認側に配置するトリアセチルセルロースフィルムでは、湿度に対する耐性が低く、湿度条件変化に対する特性変動が大きく、また表面硬度が十分でなく、更には、リワーク性として剥離時に裂けやすいという問題もある。また、セル側に配置する位相差フィルムとして、エーテル結合を有する置換基を有するセルロースエーテルフィルムを適用した際にも、表示装置から剥離するリワーク時に、裂けが発生することが判明した。

20

【0016】

このように、偏光子の両面を、それぞれ特性を備えたフィルム基材を配置し、偏光板を構成する際に、偏光子との接着性、リワーク性、偏光板保護フィルムとしての表面硬度及び視認性の全てを満足する偏光板の出現が切望されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】特開2012-13850号公報

【特許文献2】特開2012-32696号公報

【特許文献3】特開2013-61377号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、特性の異なる2種のフィルムを用い、偏光子との接着性、リワーク性、表面硬度及び視認性に優れた偏光板とその製造方法、及びそれを具備した有機エレクトロルミネッセンス表示装置を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を進めた結果、視認面側からフィルムA、偏光子及びフィルムBの順に積層されており、前記フィルムAが、ゴム粒子を含有し、引き裂き強度が特定の範囲内にあり、かつアクリル樹脂を主成分で構成される偏光板保護フィルムであり、前記フィルムBが、グルコース骨格に少なくともエーテル結合を有する置換基を有するセルロース誘導体を主成分として構成される位相差フィルムであり、前記偏光子を挟んで、前記フィルムA及び前記フィルムBが、いずれも紫外線硬化型接着剤を介して貼

50

合されていることを特徴とする偏光板により、偏光子との接着性、リワーク性、表面硬度及び視認性に優れた偏光板を提供することができることを見出し、本発明に至った。

【0020】

すなわち、本発明の上記課題は、下記的手段により解決される。

【0021】

1. 視認面側からフィルムA、偏光子及びフィルムBの順に積層されている偏光板であって、

前記フィルムAは、ゴム粒子を含有し、引き裂き強度が60～150mNの範囲内にあり、かつアクリル樹脂を主成分とする偏光板保護フィルムであり、

前記フィルムBは、グルコース骨格に少なくともエーテル結合を有する置換基を有するセルロース誘導体を主成分とする位相差フィルムであり、

前記偏光子を挟んで、前記フィルムA及び前記フィルムBが、いずれも紫外線硬化型接着剤を介して貼合されていることを特徴とする偏光板。

【0022】

2. 前記フィルムAの膜厚が、40～80 μ mの範囲内であることを特徴とする第1項に記載の偏光板。

【0023】

3. 前記フィルムBが、 $\lambda/4$ 位相差フィルムであることを特徴とする第1項又は第2項に記載の偏光板。

【0024】

4. 前記フィルムBが含有するセルロース誘導体が、エーテル結合を有する置換基とともに、置換基としてアシル基を有することを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の偏光板。

【0025】

5. 前記フィルムBが、リターデーション上昇剤を含有することを特徴とする第1項から第4項までのいずれか一項に記載の偏光板。

【0026】

6. 前記偏光子の膜厚が、3.0～20.0 μ mの範囲内であることを特徴とする第1項から第5項までのいずれか一項に記載の偏光板。

【0027】

7. 前記紫外線硬化型接着剤が、カチオン重合型紫外線硬化型接着剤であることを特徴とする第1項から第6項までのいずれか一項に記載の偏光板。

【0028】

8. 視認面側から、フィルムA、偏光子及びフィルムBの順に積層して製造する偏光板の製造方法であって、

前記フィルムAは、ゴム粒子を含有し、引き裂き強度を60～150mNの範囲内とし、かつアクリル樹脂を主成分として作製した偏光板保護フィルムであり、

前記フィルムBは、グルコース骨格に少なくともエーテル結合を有する置換基を有するセルロース誘導体を主成分として作製した位相差フィルムであり、

前記偏光子と前記フィルムA、及び前記偏光子と前記フィルムBとを、いずれも紫外線硬化型接着剤を介して貼合して製造することを特徴とする偏光板の製造方法。

【0029】

9. 第1項から第7項までのいずれか一項に記載の偏光板を、視認面側に配置したことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【発明の効果】

【0030】

本発明の上記手段により、偏光子との接着性、リワーク性、表面硬度及び視認性に優れた偏光板とその製造方法、及びそれを具備した有機エレクトロルミネッセンス表示装置を提供することができる。

【0031】

10

20

30

40

50

本発明で規定する構成により、上記問題を解決することができるのは、以下の理由によるものと推測している。

【0032】

エーテル結合を有する置換基を有するセルロースエーテルフィルムは、湿度安定性、取扱い性、耐脆弱性に優れた特性を備えているが、位相差フィルム（フィルムB）として用いる場合、特に、45°に斜め延伸したセルロースエーテルフィルムでも、リワーク性に問題を有していることが判明した。

【0033】

リワーク性とは、図6に示すように、表示装置Bから偏光板Pを剥離する際に、位相差フィルム109として、セルロースエーテルフィルムを適用した場合、セルロースエーテルフィルムは、従来用いられているセルロースエステルフィルムより裂けやすいという課題があることが判明した。

10

【0034】

セルロースエーテルフィルムは、セルロースエステルフィルムに比較し、折れ曲がりやすいことが分かり、偏光板としては、偏光板保護フィルムにより、その問題を補強する必要があると考えた。特に、偏光子を薄膜化することにより、偏光板保護フィルム及び位相差フィルムのフィルム強度への負荷も増大する。

【0035】

また、セルロースエーテルフィルムやアクリル樹脂を主成分で構成される偏光板保護フィルムでは、偏光子との接着では、接着剤として紫外線硬化型接着剤の適用が必須となり、この紫外線硬化型接着剤は、従来のポリビニルアルコール系接着剤よりも硬化した後の膜質が脆くなるため、特に、リワーク性の劣化を助長することになる。

20

【0036】

本発明においては、偏光板保護フィルムとしては、延伸工程を省略したいため、延伸処理を行わないアクリルフィルムの適用について、検討を行った。

【0037】

上記のような構成の偏光板においては、偏光板保護フィルム（フィルムA）を、延伸処理を行わないフィルム、もしくは延伸倍率の比較的低いフィルムとした時、リワーク性に対しては、引き裂き強度が最も相関の高い特性値であることが判明した。これは、位相差フィルム（フィルムB）が裂けやすい特性を有している場合には、偏光板保護フィルム（フィルムA）でフィルムBの裂けやすさを補強すること、特に、図6に示すように、剥離時に最も曲率半径が小さくなる偏光板保護フィルム（フィルムA）の引き裂き強度を高めることにより、偏光板全体として、裂け難い特性を付与することができた。

30

【0038】

更に、上記特性をより発現させる手段について、鋭意検討を進めた結果、偏光板保護フィルム表面にハードコート層を設けることにより、引き裂き強度の高いフィルムAに更にハードコート層が補助することになり、より避けにくく、リワーク性に優れた偏光板を得ることができる。

【0039】

また、セルロースエーテルフィルムそのものは、偏光子との接着性が十分ではないが、位相差フィルム（フィルムB）にリターデーション上昇剤を添加することにより、接着性をより向上させることができた。光学的な作用を有するリターデーション上昇剤は、紫外線硬化型接着剤で接着する際に、照射する紫外線の効果をより高めることができ、その結果、偏光子との接着性を高め、リワーク時の偏光子と位相差フィルム間における接着性を向上させ、接着剤層の脆さが抑制され、リワーク性を向上することができた。

40

【0040】

更に、偏光板保護フィルムにゴム粒子を添加することにより、ゴム粒子がフィルム中に均一に分布し、更に引き裂き強度を向上させるとともに、フィルムの柔軟性及び偏光子との接着性向上にも寄与していると推測している。

【0041】

50

更に、ゴム粒子を添加するとともに、追加加熱処理を施すことにより、フィルム中のゴム粒子が熱によってアクリル樹脂と良く親和することにより、引き裂き強度がより向上することができる。

【0042】

また、偏光板保護フィルムがゴム粒子を含有している際、特に、ラジカル系接着剤よりも、カチオン系接着剤を適用した方が、更にリワーク性が向上することが判明した。これは、偏光板保護フィルムが含有しているゴム粒子と、適用する紫外線硬化型接着剤との親和性に起因しているものと推測している。

【0043】

以上のような構成の偏光板は、全体として構成層及び層間の膜強度バランスが良好となり、リワーク性に優れた偏光板を得ることができたと、推測している。

10

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】本発明の偏光板の構成の一例を示す概略断面図

【図2】本発明に係る偏光板保護フィルムであるフィルムAの製造に適用可能な溶融流延製膜法の工程の一例を示す模式図

【図3】本発明に係る位相差フィルムであるフィルムBの製造に適用可能な溶液流延法の工程の一例を示す模式図

【図4】本発明に係るフィルムBである / 4 位相差フィルムの製造方法に適用可能な斜め延伸機のレールパターンの一例を示した概略図

20

【図5】本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の構成の一例を示す概略断面図

【図6】リワーク性を説明するための模式図

【発明を実施するための形態】

【0045】

本発明の偏光板は、視認面側からフィルムA、偏光子及びフィルムBの順に積層されており、前記フィルムAが、ゴム粒子を含有し、引き裂き強度が特定の範囲内にあり、かつアクリル樹脂を主成分で構成される偏光板保護フィルムであり、前記フィルムBが、グルコース骨格に少なくともエーテル結合を有する置換基を有するセルロース誘導体を主成分として構成される位相差フィルムであり、前記偏光子を挟んで、前記フィルムA及び前記フィルムBが、いずれも紫外線硬化型接着剤を介して貼合されていることを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項9に係る発明に共通する技術的特徴である。

30

【0046】

本発明の実施態様としては、本発明の目的とする効果をより発現できる観点から、アクリル樹脂を主成分で構成される偏光板保護フィルムであるフィルムAの膜厚が、40～80 μm の範囲内であることが、十分な引き裂き強度を維持することができるとともに、薄膜の偏光板を得ることができる観点から好ましい。

【0047】

また、エーテル結合を有する置換基を有するセルロース誘導体を主成分として構成される位相差フィルムであるフィルムBが、 / 4 位相差フィルムであることが、より優れた視認性を発現できることから好ましい。

40

【0048】

また、前記フィルムBが含有するセルロース誘導体が、エーテル結合を有する置換基とともに、置換基としてアシル基を有することが、フィルムの強度及び製膜適性を向上することができる観点から好ましい。

【0049】

また、前記フィルムBが、リターデーション上昇剤を含有することが、所望のリターデーション（位相差）を得ることができ、優れた視認性を発現することができる観点から好ましい。

【0050】

また、前記偏光子の膜厚が、3.0～20.0 μm の範囲内であることが、薄膜の偏光

50

板を得ることができる観点から好ましい。

【 0 0 5 1 】

また、前記紫外線硬化型接着剤が、カチオン重合型紫外線硬化型接着剤であることが、偏光子とフィルム A、及び偏光子とフィルム B とのより高い密着性を得ることができる観点から好ましい。

【 0 0 5 2 】

また、本発明の偏光板の製造方法としては、視認面側から、フィルム A、偏光子及びフィルム B の順に積層して製造する偏光板の製造方法で、前記フィルム A は、ゴム粒子を含有し、引き裂き強度を 60 ~ 150 mN の範囲内とし、かつアクリル樹脂を主成分として作製した偏光板保護フィルムであり、前記フィルム B は、グルコース骨格に少なくともエーテル結合を有する置換基を有するセルロース誘導体を主成分として作製した位相差フィルムであり、前記偏光子と前記フィルム A、及び前記偏光子と前記フィルム B とを、いずれも紫外線硬化型接着剤を介して貼合して製造することを特徴とする。

10

【 0 0 5 3 】

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、以下の説明において示す「~」は、その前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む意味で使用する。

【 0 0 5 4 】

《 偏光板 》

[偏光板の構成]

本発明の偏光板は、視認面側から、ゴム粒子を含有し、引き裂き強度が特定の範囲内にあり、かつアクリル樹脂を主成分で構成される偏光板保護フィルムでありフィルム A、偏光子、及びグルコース骨格に少なくともエーテル結合を有する置換基を有するセルロース誘導体を主成分として構成される位相差フィルムであるフィルム B がこの順で積層され、前記偏光子を挟んで、前記フィルム A 及び前記フィルム B が、いずれも紫外線硬化型接着剤を介して貼合されていることを特徴とする。

20

【 0 0 5 5 】

図 1 は、本発明の偏光板の構成の一例を示す概略断面図である。

【 0 0 5 6 】

図 1 において、本発明の偏光板 P は、視認面側（図の上面）から、アクリル樹脂を主成分で構成される偏光板保護フィルム（フィルム A）111、偏光子 110 及びグルコース骨格に少なくともエーテル結合を有する置換基を有するセルロース誘導体を主成分として構成される位相差フィルム（フィルム B）109 が、この順で積層され、偏光板保護フィルム（フィルム A）111 と偏光子 110 との間は、紫外線硬化型接着剤層 114 B により接着され、相差フィルム（フィルム B）109 と偏光子 110 との間も、紫外線硬化型接着剤層 114 A により接着されている。

30

【 0 0 5 7 】

また、偏光板保護フィルム（フィルム A）111 の表面側には、必要に応じて、ハードコート層 112 や、反射防止層（不図示）が積層された構成であっても良い。

【 0 0 5 8 】

次いで、本発明の偏光板を構成する各構成要素の詳細について説明する。

40

【 0 0 5 9 】

[フィルム A : アクリル樹脂含有フィルム]

本発明に係るフィルム A は、ゴム粒子を含有し、引き裂き強度が特定の範囲内にあり、かつアクリル樹脂を主成分として構成される偏光板保護フィルムである。

【 0 0 6 0 】

本発明でいうアクリル樹脂を主成分とするとは、フィルムを構成する樹脂成分全質量に対するアクリル樹脂の比率が 55% 以上であることをいい、好ましくは 70 質量% 以上であり、更に好ましくは 80 質量% 以上であり、特に好ましくは 90 質量% 以上である。

【 0 0 6 1 】

50

〔フィルムAの引き裂き強度〕

本発明に係るフィルムAでは、ゴム粒子を含有し、引き裂き強度が60～150mNの範囲内にあることを特徴の一つとする。本発明で規定する引き裂き強度をフィルムAに付与することにより、リワーク時に偏光板として裂けることが無く、良好なリワーク性を実現することができる。

【0062】

本発明で規定する引き裂き強度は、下記の方法により求めることができる。

【0063】

本発明に係る偏光板保護フィルム(フィルムA)を、JIS K 7128-1991に準拠して、東洋精機(株)製の軽荷重引き裂き装置により、エレメンドルフ法により、搬送方向と直交する方向(TD方向)又は搬送方向(MD方向)でのフィルムAの引き裂き荷重を測定することによって求められる。引き裂き強度の測定は、23、55%RHの条件下で行うことができる。本発明においては、特に断りがない限り、搬送方向(MD方向)における引き裂き荷重値(mN)を、フィルムAの引き裂き強度と定義する。

【0064】

本発明に係るフィルムAにおいて、本発明で規定する範囲の引き裂き強度を達成する手段としては、特に制限はないが、例えば、アクリル樹脂の種類や重合度の選択、フィルムAの膜厚の設定、後述するゴム粒子の添加、特に、フィルムAを製膜した後に、所定の温度でアニール処理を施す方法が好ましい。詳細については、後述する。

【0065】

〔アクリル樹脂〕

本発明に係るアクリル樹脂には、メタクリル樹脂も含まれ、アクリレート/メタクリレートの誘導体、特にアクリレートエステル/メタクリレートエステルの(共)重合体が好ましい。アクリル樹脂としては、特に制限されるものではないが、メチルメタクリレート単位が51～99質量%、及びこれと共重合可能な他のアクリル樹脂の単量体単位が1～50質量%からなるものが、高品位の光学フィルムを得るために好ましい。

【0066】

本発明に係るアクリル樹脂において、メチルメタクリレート単位と共重合可能な他のアクリル樹脂の単量体としては、アルキル基の炭素数が2～18のアルキルメタクリレート、アルキル数の炭素数が1～18のアルキルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸等の、-不飽和酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和基含有二価カルボン酸、スチレン、-メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の、-不飽和ニトリル、無水マレイン酸、マレイミド、N-置換マレイミド、グルタル酸無水物等が挙げられ、これらは単独で、あるいは2種以上の単量体を併用して共重合成分として用いることができる。

【0067】

これらの中でも、共重合体の耐熱分解性や流動性の観点から、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、s-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が好ましく、メチルアクリレートやn-ブチルアクリレートが特に好ましく用いられる。

【0068】

高温、高湿の環境にも性能変化の少ない透明性の高い光学フィルムを形成できるアクリル樹脂としては、共重合成分として脂環式アルキル基を含有するか、あるいは分子内環化により分子主鎖に環状構造を形成させたアクリル樹脂が好ましい。分子主鎖に環状構造を形成させたアクリル樹脂の例としては、例えば、特開2012-133078号公報に記載の段落番号〔0195〕～同〔0202〕に記載のラクトン環含有重合体を含むアクリル系の熱可塑性樹脂が挙げられ、好ましい樹脂組成や合成方法は、例えば、特開2012-066538号公報及び特開2006-171464号公報に記載されている。また、他の好ましい態様として、グルタル酸無水物を共重合成分として含有する樹脂が挙げられ、共重合成分や具体的合成方法については、例えば、特開2004-070296号公報

10

20

30

40

50

に記載されている。

【0069】

本発明においては、形成するフィルムの面状に優れるという観点から、本発明に適用するアクリル樹脂の重量平均分子量(Mw)としては、80000以上であることが好ましい。また、積層したときのフィルム面状を更に改良することができる観点から、アクリル樹脂の重量平均分子量としては、100000~400000の範囲であることが好ましい。

【0070】

アクリル樹脂の重量平均分子量の上限は、粘度が過度に高くなることなく溶液流延適性を維持でき、また、ドープ調製時に有機溶媒や添加剤との相溶性を確保することができるという理由から、上限としては400000とすることが好ましい。

10

【0071】

本発明に係るアクリル樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定することができる。測定条件は以下のとおりである。

【0072】

溶媒：テトラヒドロフラン

カラム：Shodex K806、K805、K803G(昭和電工(株)製を3本接続して使用した)

カラム温度：25

試料濃度：0.1質量%

検出器：RI Model 504(GLサイエンス社製)

ポンプ：L6000(日立製作所(株)製)

流量：1.0ml/min

校正曲線：標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン(東ソー(株)製) Mw = 500 ~ 280000迄の13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いることが好ましい。

20

【0073】

アクリル樹脂の製造方法としては、特に制限は無く、懸濁重合、乳化重合、塊状重合、あるいは溶液重合等の公知の方法を用いることができる。

【0074】

また、本発明においては、本発明に係るアクリル樹脂としては、市販のものも使用することができる。例えば、デルペット60N、80N(以上、旭化成ケミカルズ(株)製)、ダイヤナールBR52、BR80、BR83、BR85、BR88(以上、三菱レイヨン(株)製)、KT75(電気化学工業(株)製)等が挙げられる。このような市販品のアクリル樹脂は、2種以上を併用することもできる。

30

【0075】

(アクリル樹脂と併用可能な他の熱可塑性樹脂)

本発明においては、本発明に係るアクリル樹脂の含有量を上回らない範囲で、すなわち、「アクリル樹脂を主成分とするアクリル層」を維持することができ、本発明の目的効果を損なわない範囲で、更に他の熱可塑性樹脂を含むことができる。

40

【0076】

熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が100以上、全光線透過率が85%以上の性能を有するものが、本発明に係るアクリル樹脂と混合してフィルム状にした際に、耐熱性や機械強度を向上させる点において好ましい。

【0077】

上記のその他の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)等のオレフィン系ポリマー；塩化ビニル、塩素化ビニル樹脂等の含ハロゲン系ポリマー；ポリスチレン、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンブロック共重合体等のスチレン系ポリマー；ポリエチレンテレ

50

フタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610等のポリアミド；ポリアセタール；ポリカーボネート；ポリフェニレンオキシド；ポリフェニレンスルフィド；ポリエーテルエーテルケトン；ポリサルホン；ポリエーテルサルホン；ポリオキシベンジレン；ポリアミドイミド；ポリブタジエン系ゴム、アクリル系ゴムを配合したABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂）やASA樹脂（アクリロニトリル-スチレン-アクリレート樹脂）等のゴム質重合体；などが挙げられる。ゴム質重合体は、表面に環重合体と相溶し得る組成のグラフト部を有するのが好ましく、また、ゴム質重合体の平均粒子径は、フィルム状とした際の透明性向上の観点から、100nm以下であることが好ましく、70nm以下であることが更に好ましい。

10

【0078】

他の熱可塑性樹脂としては、アクリル樹脂と熱力学的に相溶する樹脂が好ましく用いられる。このような他の熱可塑性樹脂としては、例えば、シアン化ビニル系単量体単位と芳香族ビニル系単量体単位とを有するアクリロニトリル-スチレン系共重合体やポリ塩化ビニル樹脂等が好ましく挙げられる。それらの中でもアクリロニトリル-スチレン系共重合体が、ガラス転移温度が120以上、面方向の100μm当たりの位相差が10nm未満で、全光線透過率が85%以上である光学フィルムが容易に得られるので好ましい。

【0079】

アクリロニトリル-スチレン系共重合体としては、具体的には、その共重合比がモル単位で、1:10~10:1の範囲のものが有用に使用される。

20

【0080】

本発明においては、アクリル樹脂を、セルロースエステルを含有するドーブに添加することもできる。セルロースアシレート樹脂に対する、アクリル樹脂の割合は、セルロースアシレート系樹脂を基準とした場合に、2~99質量%が好ましく、より好ましくは4~99質量%、最も好ましくは6~60質量%である。また、アクリル系樹脂の分子量は、20万~200万が好ましい。この分子量範囲にすることで、セルロース樹脂層の透明性に優れる。

【0081】

この目的で使用できるアクリル樹脂の組成は、脂肪族の(メタ)アクリル酸エステルモノマー、芳香族環を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー又はシクロヘキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーを含むことが好ましい。

30

【0082】

好ましくは、これら成分の構成質量比率が、アクリル樹脂中、40~100質量%、更に好ましくは60~100質量%、最も好ましくは70~100質量%である。

【0083】

脂肪族の(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル(i-、n-)、アクリル酸ブチル(n-、i-、s-、t-)、アクリル酸ペンチル(n-、i-、s-)、アクリル酸ヘキシル(n-、i-)、アクリル酸ヘプチル(n-、i-)、アクリル酸オクチル(n-、i-)、アクリル酸ノニル(n-、i-)、アクリル酸ミリスチル(n-、i-)、アクリル酸(2-エチルヘキシル)、アクリル酸(-カプロラクトン)、アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)、アクリル酸(2-ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(3-ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(4-ヒドロキシブチル)、アクリル酸(2-ヒドロキシブチル)、アクリル酸(2-メトキシエチル)、アクリル酸(2-エトキシエチル)等、又は上記アクリル酸エステルをメタアクリル酸エステルに変えたものを挙げることができる。中でも、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル(i-、n-)、メタアクリル酸ブチル(n-、i-、s-、t-)、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

40

【0084】

芳香族環を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、例えばアクリル酸フ

50

エニル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸（2又は4-クロロフェニル）、メタクリル酸（2又は4-クロロフェニル）、アクリル酸（2又は3又は4-エトキシカルボニルフェニル）、メタクリル酸（2又は3又は4-エトキシカルボニルフェニル）、アクリル酸（o又はm又はp-トリル）、メタクリル酸（o-、m-又はp-トリル）、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸フェネチル、メタクリル酸フェネチル、アクリル酸（2-ナフチル）等を挙げることができるが、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニチル、メタクリル酸フェネチルを好ましく用いることができる。

【0085】

シクロヘキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーとしては、例えば、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸（4-メチルシクロヘキシル）、メタクリル酸（4-メチルシクロヘキシル）、アクリル酸（4-エチルシクロヘキシル）、メタクリル酸（4-エチルシクロヘキシル）等を挙げることができるが、アクリル酸シクロヘキシル及びメタクリル酸シクロヘキシルを好ましく用いることができる。

10

【0086】

上記モノマーに加えて、更に共重合可能な成分としては、アクリル酸、メタクリル酸等の、-不飽和酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和基含有二価カルボン酸、スチレン、-メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の、-不飽和ニトリル、無水マレイン酸、マレイミド、N-置換マレイミド、グルタル酸無水物等が挙げられ、これらは単独で、あるいは2種以上の単量体を併用して共重合成分として用いることができる。

20

【0087】

アクリル樹脂を合成するためには、通常の重合では、分子量のコントロールが難しい。このような低分子量のポリマーの重合方法としては、クメンペルオキシドやt-ブチルヒドロペルオキシドのような過酸化物重合開始剤を使用する方法、重合開始剤を通常の重合より多量に使用する方法、重合開始剤の他にメルカプト化合物や四塩化炭素等の連鎖移動剤を使用する方法、重合開始剤の他にベンゾキノンやジニトロベンゼンのような重合停止剤を使用する方法、更に、特開2000-128911号又は同2000-344823号公報にあるような一つのチオール基と2級のヒドロキシ基とを有する化合物、あるいは、該化合物と有機金属化合物を併用した重合触媒を用いて塊状重合する方法等を挙げることができ、いずれも本発明において好ましく用いられるが、特に、該公報に記載の方法が好ましい。

30

【0088】

〔ゴム粒子〕

本発明に係るフィルムAにおいては、ゴム粒子を含有することを一つの特徴とする。

【0089】

本発明に適用可能なゴム粒子としては、特に制限はないが、アクリル系ゴム粒子が好ましい。アクリル系ゴム粒子とは、アクリル酸ブチルやアクリル酸2-エチルヘキシルのようなアクリル酸アルキルエステルを主成分とするアクリル系モノマーを、多官能モノマーの存在下に重合させて得られるゴム弾性を有する粒子である。

40

【0090】

アクリル系ゴム粒子は、このようなゴム弾性を有する粒子が単層で形成されたものでもよいし、ゴム弾性層を少なくとも1層有する多層構造体であってもよい。多層構造のアクリル系ゴム粒子としては、上記のようなゴム弾性を有する粒子を核とし、その周りを硬質のメタクリル酸アルキルエステル系重合体で覆ったもの、硬質のメタクリル酸アルキルエステル系重合体を核とし、その周りを上記のようなゴム弾性を有するアクリル系重合体で覆ったもの、また硬質の核の周りをゴム弾性のアクリル系重合体で覆い、さらにその周りを硬質のメタクリル酸アルキルエステル系重合体で覆ったものなどが挙げられる。かかるゴム粒子は、弾性層で形成される粒子の平均直径が通常50~400nm程度の範囲にあ

50

る。

【 0 0 9 1 】

本発明にフィルム A におけるゴム粒子の含有量としては、アクリル樹脂 1 0 0 質量部あたり、通常 5 ~ 5 0 質量部の範囲内である。アクリル系樹脂及びアクリル系ゴム粒子は、それらを混合した状態で市販されているので、その市販品を用いることができる。アクリル系ゴム粒子が配合された（メタ）アクリル系樹脂の市販品の例として、住化ハース（有）から過去に販売されていたオログラス DR、住友化学（株）から現在販売されている HT 5 5 X やテクノロイ S 0 0 1 などが挙げられる。

【 0 0 9 2 】

〔その他の添加剤〕

本発明に係る偏光板保護フィルムであるフィルム A には、多価アルコールエステル、フィルムの剥離性を改善する剥離助剤、フィルムに加工性を付与する可塑剤、フィルムの劣化を防止する酸化防止剤、紫外線吸収機能を付与する紫外線吸収剤、フィルムに滑り性を付与する微粒子（マツト剤）、靱性を向上させるアクリル微粒子等の各種添加剤を、本発明の目的効果を損なわない範囲で含有させることができる。

【 0 0 9 3 】

（多価アルコールエステル）

本発明に係る保護フィルムにおいては、下記一般式（ 2 ）で表される構造を有する多価アルコールエステルを含有することも好ましい。

【 0 0 9 4 】

一般式（ 2 ）



上記一般式（ 2 ）において、 B_1 及び B_2 は、それぞれ独立に脂肪族又は芳香族モノカルボン酸残基を表す。G は、炭素数が 2 ~ 1 2 の直鎖又は分岐構造を有するアルキレングリコール残基を表す。

【 0 0 9 5 】

一般式（ 2 ）において、G は、炭素原子数 2 ~ 1 2 の直鎖又は分岐構造を有するアルキレングリコールから誘導される 2 価の基を表す。

【 0 0 9 6 】

G における炭素原子数 2 ~ 1 2 のアルキレングリコールから誘導される 2 価の基の例には、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール（3, 3 - ジメチロールペンタン）、2 - n - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール（3, 3 - ジメチロールヘプタン）、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、2 - メチル - 1, 8 - オクタジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、及び 1, 12 - オクタデカンジオール等から誘導される 2 価の基を挙げることができる。アルキレングリコールは 2 種類以上、混合して用いることも好ましく用いることができる。

【 0 0 9 7 】

一般式（ 2 ）において、 B_1 及び B_2 は、それぞれ独立に芳香環含有モノカルボン酸又は脂肪族モノカルボン酸から誘導される 1 価の基である。

【 0 0 9 8 】

芳香環含有モノカルボン酸から誘導される 1 価の基における芳香環含有モノカルボン酸は、分子内に芳香環を含有するカルボン酸であり、芳香環がカルボキシ基と直接結合したものだけでなく、芳香環がアルキレン基などを介してカルボキシ基と結合したものも含む。芳香環含有モノカルボン酸から誘導される 1 価の基の例には、安息香酸、パラターシャリブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、ジメチル安息

10

20

30

40

50

香酸、エチル安息香酸、ノルマルプロピル安息香酸、アミノ安息香酸、アセトキシ安息香酸、フェニル酢酸、3-フェニルプロピオン酸などから誘導される1価の基が含まれる。中でも安息香酸、パラトルイル酸が好ましい。

【0099】

脂肪族モノカルボン酸から誘導される1価の基の例には、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、カプリル酸、カプロン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸などから誘導される1価の基が含まれる。中でも、アルキル部分の炭素原子数が1~10であるアルキルモノカルボン酸から誘導される1価の基が好ましく、アセチル基(酢酸から誘導される1価の基)がより好ましい。

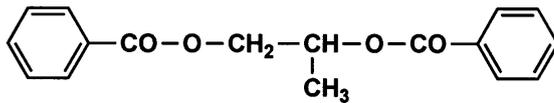
【0100】

以下に、本発明に適用可能な多価アルコールエステル具体例を示すが、本発明はこれら例示する化合物に限定されるものではない。

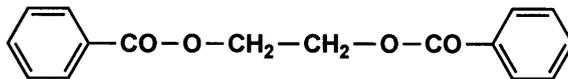
【0101】

【化1】

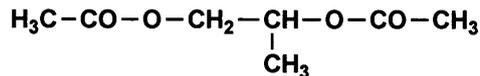
2-1



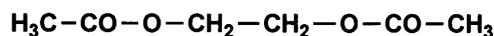
2-2



2-3



2-4



【0102】

上記一般式(2)で表される構造を有する多価アルコールエステルは、フィルムAに対して0.5~5質量%の範囲で含有することが好ましく、1~3質量%の範囲で含有することがより好ましく、1~2質量%の範囲で含有することが特に好ましい。

【0103】

本発明に係る一般式(2)で表される構造を有する多価アルコールエステルは、従来公知の一般的な合成方法に従って合成することができる。

【0104】

(リン酸エステル)

本発明に係るフィルムAには、リン酸エステルを用いることができる。リン酸エステルとしては、トリアリールリン酸エステル、ジアリールリン酸エステル、モノアリールリン酸エステル、アリールホスホン酸化合物、アリールホスフィンオキシド化合物、縮合アリールリン酸エステル、ハロゲン化アルキルリン酸エステル、含ハロゲン縮合リン酸エステル、含ハロゲン縮合ホスホン酸エステル、含ハロゲン亜リン酸エステル等が挙げることができる。

【0105】

具体的なリン酸エステルとしては、トリフェニルホスフェート、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド、フェニルホスホン酸、トリス(-クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、ト

10

20

30

40

50

リス（トリプロモネオペンチル）ホスフェート等が挙げられる。

【0106】

（グリコール酸のエステル類）

また、本発明においては、多価アルコールエステル類の1種として、グリコール酸のエステル類（グリコレート化合物）を用いることができる。

【0107】

本発明に適用可能なグリコレート化合物としては、特に限定されないが、アルキルフタリルアルキルグリコレート類が好ましく用いることができる。

【0108】

アルキルフタリルアルキルグリコレート類としては、例えば、メチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルメチルグリコレート、ブチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルオクチルグリコレート、エチルフタリルオクチルグリコレート、オクチルフタリルメチルグリコレート、オクチルフタリルエチルグリコレート等が挙げられ、好ましくはエチルフタリルエチルグリコレートである。

【0109】

（剥離助剤、帯電防止剤）

剥離助剤、帯電防止剤は、金属ベルト面に一部凝集することで、ドーブの剥離性を向上させる。

【0110】

上記化合物としては、有機、無機の酸性化合物、界面活性剤、キレート剤を使用することができる。

【0111】

前記酸性化合物としては、有機酸、多価カルボン酸の部分アルコールエステル、界面活性剤又はキレート剤であることが好ましい。

【0112】

多価カルボン酸の部分アルコールエステルとしては、特開2006-45497号公報の段落(0049)に記載の化合物を好ましく用いることができる。

【0113】

前記界面活性剤としては、特開2006-45497号公報の段落(0050)～同(0051)に記載の化合物を好ましく用いることができる。

【0114】

キレート剤は、鉄イオンなど金属イオンやカルシウムイオンなどのアルカリ土類金属イオンなどの多価イオンを配位（キレート）できる化合物であり、前記キレート剤としては、特公平6-8956号、特開平11-190892号、特開2000-18038号、特開2010-158640号、特開2006-328203号、特開2005-68246号、特開2006-306969号の各公報に記載の化合物を用いることができる。

【0115】

また、これらの市販品としては、クラリアントジャパン（株）製ホスタスタットHS-1、竹本油脂（株）製エレカットS-412-2、エレカットS-418、花王（株）製ネオベレックスG65等が挙げられる

（紫外線吸収剤）

本発明に係る偏光板保護フィルムであるフィルムAに適用可能な紫外線吸収剤としては、紫外線吸収剤を含有することが耐光性を向上する観点から好ましい。紫外線吸収剤は400nm以下の紫外線を吸収することで、耐光性を向上させることを目的としており、特に波長370nmでの透過率が、2～30%の範囲であることが好ましく、より好ましく

10

20

30

40

50

は4～20%の範囲、更に好ましくは5～10%の範囲である。

【0116】

本発明で好ましく用いられる紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤であり、特に好ましくはベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤及びベンゾフェノン系紫外線吸収剤である。

【0117】

例えば、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等のトリアゾール類、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,2-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン類を例示することができる。

10

【0118】

これら紫外線吸収剤は、市販品を用いてもよく、例えば、BASFジャパン社製のチヌビン109、チヌビン171、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328、チヌビン928等のチヌビンシリーズ、あるいは2,2-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール](分子量659;市販品の例としては、株式会社ADEKA製のLA31)を好ましく使用できる。

【0119】

また、紫外線吸収剤としては高分子紫外線吸収剤も好ましく用いることができ、特に特開平6-148430号記載のポリマータイプの紫外線吸収剤が好ましく用いられる。また、紫外線吸収剤は、ハロゲン基を有していないことが好ましい。

20

【0120】

紫外線吸収剤の使用量は、紫外線吸収剤の種類、使用条件等により一様ではないが、フィルムAの乾燥膜厚が40～80μmの場合は、フィルムAに対して0.5～10質量%の範囲が好ましく、0.6～4質量%の範囲が更に好ましい。

【0121】

(酸化防止剤)

酸化防止剤は劣化防止剤ともいわれる。高湿高温の状態に有機エレクトロルミネッセンス表示装置などが置かれた場合には、保護フィルムの劣化が起こる場合がある。

30

【0122】

このような酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、例えば、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,2-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート等を挙げることができる。

40

【0123】

特に、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好ましい。また、例えば、N,N-ビス[3-(3,5-ジ-t-

50

ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス (2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。

【 0 1 2 4 】

また、市販品としては、例えば、BASFジャパン株式会社から市販されている「Irgafos XP40、Irgafos XP60」等が挙げられる。

【 0 1 2 5 】

上記フェノール系化合物としては、2, 6 - ジアルキルフェノールの構造を有するものが好ましく、例えば、BASFジャパン株式会社から市販されている「Irganox 1076」、「Irganox 1010」、(株)ADEKAから市販されている「アデカスタブ AO - 50」等を挙げる事ができる。

10

【 0 1 2 6 】

上記リン系化合物は、例えば、住友化学株式会社から市販されている「Sumilizer GP」、株式会社ADEKAから市販されている「ADK STAB PEP - 24 G」、「ADK STAB PEP - 36」及び「ADK STAB 3010」、BASFジャパン株式会社から市販されている「IRGAFOS P - EPQ」、堺化学工業株式会社から市販されている「GSY - P101」を挙げる事ができる。

【 0 1 2 7 】

上記ヒンダードアミン系化合物は、例えば、BASFジャパン株式会社から市販されている「Tinuvin 144」及び「Tinuvin 770」、株式会社ADEKAから市販されている「ADK STAB LA - 52」を挙げる事ができる。

20

【 0 1 2 8 】

上記イオウ系化合物は、例えば、住友化学株式会社から市販されている「Sumilizer TPL - R」及び「Sumilizer TP - D」を挙げる事ができる。

【 0 1 2 9 】

上記二重結合系化合物は、住友化学株式会社から「Sumilizer GM」及び「Sumilizer GS」という商品名で市販されている。

【 0 1 3 0 】

これらの化合物の添加量は、フィルムAに対して質量割合で1ppm ~ 1.0%の範囲が好ましく、10 ~ 1000ppmの範囲が更に好ましい。

30

【 0 1 3 1 】

(マット剤)

本発明では、フィルムAに滑り性を付与するためマット剤を添加することが好ましい。本発明で用いられるマット剤としては、得られるフィルムの透明性を損なうことなく、製膜工程においての耐熱性があれば無機化合物又は有機化合物どちらでもよい。これらのマット剤は、単独でも2種以上併用しても使用できる。

【 0 1 3 2 】

粒径や形状 (例えば針状と球状など) の異なる粒子を併用することで高度に透明性と滑り性を両立させることもできる。

【 0 1 3 3 】

これらの中でも、透明性 (ヘイズ) に優れるという観点から、二酸化ケイ素が特に好ましく用いられる。

40

【 0 1 3 4 】

二酸化ケイ素の具体例としては、アエロジル200V、アエロジルR972V、アエロジルR972、R974、R812、200、300、R202、OX50、TT600、NAX50 (以上、日本アエロジル (株) 製)、シーホスターKEP - 10、シーホスターKEP - 30、シーホスターKEP - 50 (以上、株式会社日本触媒製)、サイロホービック100 (富士シリシア製)、ニップシールE220A (日本シリカ工業製)、アドマファインSO (アドマテックス製) 等の商品名を有する市販品などが好ましく使用できる。

50

【0135】

マット剤粒子の形状としては、不定形、針状、扁平、球状等特に制限なく使用できるが、特に球状の粒子を用いると、得られるフィルムの透明性が良好にできるので好ましい。

【0136】

マット剤粒子の大きさは、その粒径が可視光の波長に近いと、光が散乱して透明性が低下するので、可視光の波長より小さいことが好ましく、更に可視光の波長の1/2以下であることが好ましい。ただし、マット剤粒子の大きさが小さすぎると、滑り性の改善効果が発現しない場合があるので、80～180nmの範囲内の粒子径であることが特に好ましい。

【0137】

なお、粒子の大きさとは、粒子が一次粒子の凝集体の場合は凝集体の大きさを意味する。また、粒子が球状でない場合は、その投影面積に相当する円の直径を意味する。

【0138】

(アクリル粒子)

本発明に係るフィルムAには、国際公開第2010/001668号に記載のアクリル粒子(D)を含有してもよい。

【0139】

このようなアクリル粒子の市販品の例としては、例えば、三菱レイヨン社製の「メタブレんW-341」、カネカ社製の「カネエース」、クレハ社製の「パラロイド」、ローム・アンド・ハース社製の「アクリロイド」、アイカ工業社製の「スタフィロイド」、ケミスノーMR-2G、MS-300X(以上、綜研化学(株)製)及びクラレ社製の「パラペットSA」などが挙げられ、これらは、単独ないし2種以上を用いることができる。

【0140】

[フィルムAの特性値]

本発明に係るフィルムAの膜厚としては、特に制限はないが、偏光板の薄膜化という観点からは、40～80μmの範囲内であることが好ましい。

【0141】

また、本発明に係るフィルムAのヘイズ値としては、1.0%以下であることが好ましく、0.5%以下であることが更に好ましい。

【0142】

また、本発明に係るフィルムAにおいては、全光線透過率が90%以上であることが好ましく、より好ましくは93%以上である。

【0143】

[フィルムAの製膜方法]

本発明に係るフィルムAの製造方法としては、通常のインフレーション法、T-ダイ法、カレンダー法、切削法、流延法、エマルジョン法、ホットプレス法等の製造法が使用できるが、着色抑制、異物欠点の抑制、ダイラインなどの光学欠点の抑制などの観点から製膜方法は、溶液流延製膜法と熔融流延製膜法が選択でき、特に、アクリル樹脂を主成分とするフィルムAの製膜方法としては、熔融流延法であることが、均一な表面を得るために好ましい。

【0144】

以下に、熔融流延法を用いたフィルムAの製膜方法の一例を、図を交えて説明する。

【0145】

(熔融製膜法)

本発明に適用可能な熔融製膜法は、アクリル樹脂及び可塑剤などの添加剤を含む組成物を、流動性を呈する温度まで加熱溶解し、その後、流動性の熱可塑性樹脂を含む溶融物として流延する成形方法である。

【0146】

加熱溶解する成形法としては、例えば、熔融押出成形法、プレス成形法、インフレーション法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法などに分類することができる。これらの

10

20

30

40

50

成形法の中では、機械的強度及び表面精度などの点から、熔融押出成形法が好ましい。

【0147】

熔融押出し法に用いる複数の原材料は、通常、あらかじめ混練してペレット化しておくことが好ましい。ペレット化は、公知の方法で行うことができ、例えば、乾燥セルロース誘導体や可塑剤、その他添加剤をフィーダーで押出機に供給し、一軸や二軸の押出機を用いて混練し、ダイからストランド状に押し出し、水冷又は空冷し、カッティングすることで得ることができる。

【0148】

図2は、本発明に係る偏光板保護フィルムであるフィルムAの製造に適用可能な熔融流延製膜法の工程の一例を示す模式図である。

10

【0149】

図2において、本発明に係るフィルムAの製造工程の全体構成としては、アクリル樹脂、ゴム粒子及び添加剤等のその他のフィルム構成材料を混合した後、押出機201を用いて、流延ダイ204から第1冷却ローラー205上に熔融して押し出し、第1冷却ローラー205に外接させるとともに、更に、第2冷却ローラー207、第3冷却ローラー208の合計3本の冷却ローラーに順に外接させて、冷却固化してフィルム210とする。次いで、剥離ローラー209によって剥離したフィルム210を、延伸装置212によりフィルムの両端部を把持して幅方向に延伸した後、巻取り装置216により巻き取る。また、平面性を矯正するために熔融フィルムを第1冷却ローラー205表面に挟圧するタッチローラー206が設けられている。このタッチローラー206は表面が弾性を有し、第1冷却ローラー205との間でニップを形成している。

20

【0150】

押出機201は、熔融混練押出機であり、シリンダと、その内部に回転自在に設けられたスクリーとを有する。シリンダの供給口には、フィルムAの形成材料を供給するためのホッパー（不図示）が設けられている。スクリーの形状は、フルフライト、マドック、ダルメージなどであってよく、熔融樹脂の粘度や必要とされるせん断力に応じて選択される。押出機201は、一軸押出機であっても、二軸押出機であってもよい。

【0151】

押出機201と流延ダイ204との間には、熔融樹脂を濾過するフィルター202が設けられてもよい。フィルター202は、例えば、リーフディスクタイプのフィルターを用いることができる。フィルターの濾過精度は、3～15 μ mであることが好ましい。フィルターの材質は、ステンレス鋼やその焼結物などであってよい。

30

【0152】

押出機201と流延ダイ204との間には、樹脂を均一に混合するためのスタチックミキサー203などの混合装置や、押し出し流量を安定化するためのギアポンプ（不図示）などがさらに設けられてもよい。

【0153】

流延ダイ204は、公知のものであってよく、Tダイなどである。流延ダイ204の材質は、ハードクロム、炭化クロムなどを挙げることができる。流延ダイ204のリップクリアランスは、900 μ m以上が好ましく、さらに1～2mmの範囲内が好ましい。

40

【0154】

流延ダイ204の内壁面に、傷や可塑剤の凝結物などの異物が付着すると、押し出される熔融樹脂の表面にスジ状の欠陥（ダイライン）が生じることがある。ダイラインなどの表面欠陥を低減するためには、押出機201から流延ダイ204の先端までの内壁面には、樹脂の滞留部が付着しにくい構造とし、押出機201から流延ダイ204の先端までの内壁面には、傷などが無いことが好ましい。

【0155】

押出機201や流延ダイ204などの内壁面は、熔融樹脂が付着しにくくするために、表面粗さRaを小さくする、又は表面エネルギーを低くする等の表面加工が施されていることが好ましい。そのような表面加工の例には、ハードクロムメッキやセラミック溶射し

50

た後、表面粗さを0.25以下となるように研磨する加工が含まれる。

【0156】

冷却ローラー205、207及び208は、高剛性の金属ローラーであり、内部に温度制御可能な媒体を流通できる構造を有することが好ましい。冷却ローラー205、207、及び208の表面の材質は、ステンレス、アルミニウム、チタンなどが挙げられる。冷却ローラー205、207及び208の表面には、樹脂を剥離しやすくしたりする目的から、ハードクロムメッキなどの表面処理を施してもよい。冷却ローラー205、207及び208の表面粗さRaは、得られるフィルムのヘイズを低く維持する観点から、0.1µm以下とすることが好ましく、0.05µm以下とすることがより好ましい。

【0157】

弾性タッチローラー206は、冷却ローラー205と対向して配置されている。流延ダイ204から押し出された熔融アクリル樹脂が、冷却ローラー205と弾性タッチローラー206とでニップされるようになっている。弾性タッチローラー206は、特開平03-124425号公報、特開平08-224772号公報、特開平07-100960号公報などに記載の、薄膜金属スリーブで被覆されたシリコンゴムローラなどを用いることができる。

【0158】

延伸装置212は、特に制限されないが、ローラー延伸機、テンター延伸機などが好ましく用いられる。ローラー延伸機とテンター延伸機とを組み合わせてもよい。テンター延伸機は、予熱ゾーン、延伸ゾーン、保持ゾーン、冷却ゾーンを有するものが好ましく、各ゾーン間に、各ゾーン間を断熱するためのニュートラルゾーンをさらに有するものが好ましい。

【0159】

次に、フィルムの製造装置を用いてフィルムAを作製するステップを説明する。

【0160】

フィルムAは、例えば、

- 1) 前述の樹脂組成物からなるペレットを準備する工程(ペレット化工程)、
 - 2) ペレットを含むフィルム材料を、押出機201にて熔融混練した後、流延ダイ204から押し出す工程(熔融押出工程)、
 - 3) 押し出された熔融樹脂を冷却固化してフィルムを得る工程(冷却固化工程)、
 - 4) フィルムを延伸する工程(延伸工程)、
- を経て得ることができる。

【0161】

ペレット化工程

前述のアクリル樹脂とセルロースエステルとを含有する樹脂組成物は、あらかじめ混練してペレット化しておくことが好ましい。ペレット化は、公知の方法で行うことができ、例えば、前述の樹脂組成物を押出機にて熔融混練した後、ダイからストランド状に押し出す。ストランド状に押し出された熔融樹脂を、水冷又は空冷した後、カッティングしてペレットを得ることができる。

【0162】

ペレットの原材料は、分解を防止するために、押出機201に供給する前に乾燥しておくことが好ましい。例えば、セルロースエステルは吸湿しやすいため、70~140で3時間以上乾燥させて、水分率を200ppm以下、好ましくは100ppm以下にしておくことが好ましい。

【0163】

アクリル樹脂成分とその他の添加剤との混合は、固体同士で混合する方法、溶剤に溶解させた酸化防止剤を、アクリル樹脂成分に含浸させて混合する方法、酸化防止剤を、アクリル樹脂成分に噴霧して混合する方法、等を挙げることができる。

【0164】

真空ナウターミキサーなどが、原材料の乾燥と混合を同時に行うことができるので好ま

10

20

30

40

50

しい。また、押出機 201 のホッパー付近や流延ダイ 4 の出口付近の雰囲気は、ペレットの原材料の劣化を防止するためなどから、除湿した空気又は N_2 ガスなどの雰囲気とすることが好ましい。

【0165】

押出機 201 では、アクリル樹脂等の劣化（分子量の低下、着色の増加、高分子量体やゲル状異物の生成など）が生じないように、低いせん断力又は低い温度で混練することが好ましい。例えば、二軸押出機で混練する場合、深溝タイプのスクリーを用いて、2つのスクリーの回転方向を同方向にすることが好ましい。均一に混練するためには、2つのスクリー形状が互いに噛み合うようにすることが好ましい。

【0166】

樹脂組成物をペレット化せずに、熔融混練していない樹脂組成物をそのまま原料として押出機 201 にて熔融混練してフィルム A を製造してもよい。

【0167】

熔融押し出し工程

得られた熔融ペレットと、必要に応じて他の添加剤とを、ホッパーから押出機に供給する。ペレットの供給は、ペレットの酸化分解を防止するためなどから、真空下、減圧下又は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。そして、押出機 201 にて、熔融ペレットを含むフィルム材料を熔融混練する。

【0168】

押出機 201 内のフィルム材料の熔融温度は、フィルム材料の種類にもよるが、フィルム A のガラス転移温度を T_g としたときに、好ましくは $T_g \sim (T_g + 100)$ の範囲内であり、より好ましくは $(T_g + 10) \sim (T_g + 90)$ の範囲内である。押出機 201 でのフィルム材料の滞留時間は、5 分以下とすることが好ましい。滞留時間は、スクリーの回転数や溝の深さ、シリンダの内径 (D) に対するシリンダの長さ (L) の比である L/D などによって調整することができる。

【0169】

押出機 201 から押し出された熔融樹脂を、必要に応じてフィルター 202 などで濾過した後、スタチックミキサー 203 などでさらに混合して、流延ダイ 204 からフィルム状に押し出す。流延ダイ 204 の出口部分における樹脂の熔融温度 T_m は $200 \sim 300$ 程度としうる。

【0170】

冷却固化工程

ダイから押し出された樹脂を、冷却ローラー 205 と弾性タッチローラー 206 とでニップして、フィルム状の熔融樹脂を所定の厚さにする。そして、フィルム状の熔融樹脂を、複数の冷却ローラー 207 及び 208 で段階的に冷却して固化させる。

【0171】

冷却ローラー 205、207 及び 208 で固化させたフィルム状の熔融樹脂を、剥離ローラー 209 で剥離してウェブを得る。フィルム状の熔融樹脂を剥離する際は、得られるウェブの変形を防止するために、張力を調整することが好ましい。

【0172】

延伸工程

得られたウェブを、延伸装置 212 にて延伸してフィルム A を得る。延伸は、少なくとも一方向に延伸すればよく、ウェブの幅方向 (TD 方向) とウェブの搬送方向 (MD 方向) の両方に延伸することが好ましい。

【0173】

ウェブの幅方向 (TD 方向) とウェブの搬送方向 (MD 方向) の両方に延伸する場合、ウェブの幅方向 (TD 方向) の延伸とウェブの搬送方向 (MD 方向) の延伸とは、逐次的に行ってもよいし、同時に行ってもよい。

【0174】

延伸倍率は、 TD 方向、 MD 方向ともに、 $1.01 \sim 3.0$ 倍、好ましくは $1.1 \sim 1$

10

20

30

40

50

．5倍である。ウェブの幅方向（TD方向）とウェブの搬送方向（MD方向）の両方に延伸する場合、各方向に最終的に1.01～3.0倍、好ましくは1.1～1.5倍とすることである。

【0175】

延伸温度は、 $T_g \sim (T_g + 50)$ で行うことが好ましい。延伸温度は、ウェブの幅方向（TD方向）又は搬送方向（MD方向）に均一であることが好ましく、ウェブの延伸温度の幅方向又は搬送方向のばらつきが ± 2 以下であることが好ましく、 ± 1 以下であることがより好ましく、 ± 0.5 以下であることがさらに好ましい。

【0176】

延伸後に得られるフィルムのリターデーションを調整したり、寸法変化を少なくしたりするために、必要に応じて、延伸後に得られるフィルムを搬送方向（MD方向）又は幅方向（TD方向）に収縮させてもよい。延伸後に得られるフィルムを搬送方向（MD方向）に収縮させるには、例えば幅方向に把持したクリップを解除して、搬送方向に弛緩させたり、隣り合うクリップの間隔を搬送方向に徐々に狭くして搬送方向に弛緩させたりすればよい。

10

【0177】

得られるフィルムAの幅は、1.3～4mであることが好ましく、1.4～3.0mであることがより好ましい。

【0178】

（アニール処理）

本発明に係るフィルムAは、上記説明した熔融流延法により製膜したのち、更にアニール処理を施すことが、所望の引き裂き強度を得ることができる観点から好ましい態様である。

20

【0179】

アニール処理を施す方法としては、安定して、均一条件で熱処理を行う方法であれば特に制限はなく、例えば、加熱ローラー間を搬送する方法、ヒーター等を具備した加熱ゾーン内を搬送する方法、積層したロール状のフィルムを一定の温度の保管室内で保管する方法等を挙げることができる。

【0180】

フィルムAに施すアニール処理条件としては、加熱温度として150～200の範囲内で、1～10分の範囲内で行うことが好ましい。

30

【0181】

（フィルムAに関連する各機能層）

本発明に係る偏光板保護フィルムであるフィルムAにおいては、フィルムAに、各種機能層、例えば、ハードコート層、帯電防止層、バックコート層、反射防止層、易滑性層、接着層、防眩層、バリアー層等を積層して設けることができるが、その中でも、ハードコート層又は反射防止層を有することが好ましい態様である。

【0182】

ハードコート層

本発明に係るフィルムAに積層することのできるハードコート層は、活性線硬化型樹脂を含有し、紫外線や電子線のような活性線（活性エネルギー線ともいう）照射により、架橋反応を経て硬化する樹脂を主たる成分とする層であることが好ましい。

40

【0183】

活性線硬化型樹脂としては、エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーを含む成分が好ましく用いられ、紫外線や電子線のような活性線を照射することによって硬化させて活性線硬化型樹脂層が形成される。

【0184】

活性線硬化型樹脂としては、紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂等が代表的なものとして挙げられるが、紫外線照射によって硬化する紫外線硬化型樹脂が機械的膜強度（耐擦傷性、鉛筆硬度）に優れる点から好ましい。

50

【 0 1 8 5 】

紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型ウレタンアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、又は紫外線硬化型エポキシ樹脂等が好ましく用いられる。中でも、紫外線硬化型アクリレート系樹脂が好ましい。

【 0 1 8 6 】

ハードコート層には活性線硬化型樹脂の硬化促進のため、光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤量としては、質量比率で、光重合開始剤：活性線硬化型樹脂 = 20 : 100 ~ 0.01 : 100 の範囲内で含有することが好ましい。

【 0 1 8 7 】

光重合開始剤としては、具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではない。

【 0 1 8 8 】

ハードコート層には、無機化合物又は有機化合物の微粒子を含むことが好ましい。

【 0 1 8 9 】

無機微粒子としては、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム、ITO、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。特に、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム等が好ましく用いられる。

【 0 1 9 0 】

有機微粒子としては、ポリメタアクリル酸メチルアクリレート樹脂粉末、アクリルスチレン系樹脂粉末、ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、シリコン系樹脂粉末、ポリスチレン系樹脂粉末、ポリカーボネート樹脂粉末、ベンゾグアナミン系樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、又はポリフッ化エチレン系樹脂粉末等を添加することができる。

【 0 1 9 1 】

これらの微粒子粉末の平均粒子径は特に制限されないが、更に防眩性を付与することも勘案すると、0.01 ~ 5 μm の範囲内が好ましく、更には、0.01 ~ 1.0 μm の範囲内であることが特に好ましい。また、粒径の異なる2種以上の微粒子を併用しても良い。微粒子の平均粒子径は、例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定することができる。

【 0 1 9 2 】

紫外線硬化樹脂組成物と微粒子の割合は、樹脂組成物100質量部に対して、10 ~ 400質量部の範囲内となるように配合することが望ましく、更に望ましくは、50 ~ 200質量部の範囲内である。

【 0 1 9 3 】

これらのハードコート層は、グラビアコーター、ディップコーター、リバースコーター、ワイヤーバーコーター、ダイコーター、インクジェット法等公知の方法を用いて、ハードコート層を形成する塗布組成物を塗布し、塗布後、加熱乾燥し、UV硬化処理することで形成できる。

【 0 1 9 4 】

ハードコート層のドライ膜厚としては、平均膜厚0.1 ~ 30 μm の範囲内、好ましくは1 ~ 20 μm 、特に好ましくは6 ~ 15 μm の範囲内である。

【 0 1 9 5 】

UV硬化処理の光源としては、紫外線を発生する光源であれば制限なく使用できる。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることができる。

10

20

30

40

50

【0196】

照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、活性線の照射量は、通常5～500 mJ/cm²の範囲内、好ましくは5～200 mJ/cm²の範囲内である。

【0197】

反射防止層

本発明に係るフィルムAには、ハードコート層の上層に反射防止層を積層して、外光反射防止機能を有する反射防止フィルムとして用いることもできる。

【0198】

反射防止層は、光学干渉によって反射率が減少するように屈折率、膜厚、層の数、層順等を考慮して積層されていることが好ましい。反射防止層は、支持体よりも屈折率の低い低屈折率層、若しくは支持体よりも屈折率の高い高屈折率層と低屈折率層を組み合わせ構成されていることが好ましい。特に好ましくは、3層以上の屈折率層から構成される反射防止層であり、支持体側から屈折率の異なる3層を、中屈折率層（支持体よりも屈折率が高く、高屈折率層よりも屈折率の低い層）/高屈折率層/低屈折率層の順に積層されているものが好ましく用いられる。又は、2層以上の高屈折率層と2層以上の低屈折率層とを交互に積層した4層以上の層構成の反射防止層も好ましく用いられる。

10

【0199】

反射防止層の層構成としては、下層から順に下記のような構成が考えられるが、これに限定されるものではない。

【0200】

フィルムA / ハードコート層 / 反射防止層（低屈折率層）

フィルムA / ハードコート層 / 反射防止層（中屈折率層 / 低屈折率層）

フィルムA / ハードコート層 / 反射防止層（中屈折率層 / 高屈折率層 / 低屈折率層）

フィルムA / ハードコート層 / 反射防止層（高屈折率層（導電性層） / 低屈折率層）

フィルムA / ハードコート層 / 防眩性層 / 反射防止層（低屈折率層）

反射防止フィルムには必須である低屈折率層は、シリカ系微粒子を含有することが好ましく、その屈折率は、支持体であるセルロースフィルムの屈折率より低く、2.3、波長550 nm測定で、1.30～1.45の範囲内であることが好ましい。

20

【0201】

低屈折率層の膜厚は、5 nm～0.5 μmの範囲内であることが好ましく、10 nm～0.3 μmであることが更に好ましく、30 nm～0.2 μmの範囲内であることが最も好ましい。

30

【0202】

低屈折率層形成用組成物については、シリカ系微粒子として、特に外殻層を有し内部が多孔質又は空洞の粒子を少なくとも1種類以上含むことが好ましい。特に、該外殻層を有し、内部が多孔質又は空洞である粒子が、中空シリカ系微粒子であることが好ましい。

【0203】

なお、低屈折率層形成用組成物には、下記一般式（B）で表される有機ケイ素化合物若しくはその加水分解物、あるいは、その重縮合物を併せて含有させても良い。

【0204】

一般式（B）



上記一般式（B）で表される有機ケイ素化合物において、Rは炭素数1～4のアルキル基を表す。具体的には、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好ましく用いられる。

40

【0205】

他に溶剤、必要に応じて、シランカップリング剤、硬化剤、界面活性剤等を添加してもよい。

【0206】

[フィルムB：セルロースエーテル樹脂含有フィルム]

50

本発明の偏光板を構成するフィルムBは、グルコース骨格に少なくともエーテル結合を有する置換基を有するセルロース誘導体を主成分とする位相差フィルムであることを特徴とする。

【0207】

なお、本発明でいうエーテル結合を有する置換基を有するセルロース誘導体を主成分とするとは、フィルムを構成する樹脂成分全質量に対するエーテル結合を有する置換基を有するセルロース誘導体の比率が55%以上であることをいい、好ましくは70質量%以上であり、更に好ましくは80質量%以上である。

【0208】

〔セルロース誘導体〕

本発明のフィルムBを構成するセルロース誘導体においては、少なくともグルコース骨格に少なくともエーテル結合を有する置換基を有することを特徴とする。

【0209】

すなわち、本発明に係るセルロース誘導体は、セルロース誘導体を構成するグルコース骨格（ β -グルコース環）の2位、3位及び6位のヒドロキシ基の一部が、グルコース骨格とエーテル結合する置換基で置換されているセルロース誘導体である。

【0210】

更に、本発明に係るセルロース誘導体の詳細について説明する。

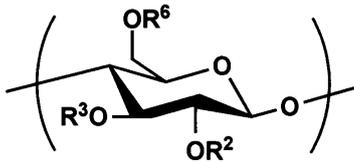
【0211】

本発明に係るセルロース誘導体のグルコース骨格としては、下記一般式(1)で表される構造を有するグルコース骨格単位を含むセルロース誘導体である。

【0212】

【化2】

一般式(1)



【0213】

上記一般式(1)において、R²はグルコース骨格の2位に位置する置換基であり、R³はグルコース骨格の3位に位置する置換基であり、R⁶はグルコース骨格の6位に位置する置換基である。R²、R³及びR⁶のいずれかにおいて、エーテル結合を有する置換基が置換している。

【0214】

(グルコース骨格とエーテル結合した置換基)

本発明に係るセルロース誘導体は、グルコース骨格とエーテル結合した置換基を有していることを特徴とするが、当該エーテル結合を有する置換基の平均置換度として、グルコース骨格単位当たり、1.0~3.0の範囲内であることが好ましく、より好ましくは1.7~3.0の範囲内である。

【0215】

グルコース骨格とエーテル結合した置換基としては特に限定はなく、グルコース骨格とエーテル結合した置換基を、前記一般式(1)を用いて説明すると、R²、R³及びR⁶としては、脂肪族炭化水素基又は芳香族基が挙げられる。R²、R³及びR⁶が芳香族基である場合は、前述の多重結合を有する置換基に含まれる場合がある。

【0216】

グルコース骨格とエーテル結合した置換基としては、グルコース骨格と脂肪族炭化水素基がエーテル結合した置換基であることが好ましい。また、脂肪族炭化水素基の中でも無置換の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、炭素数が1~6の無置換の脂肪族炭化水

10

20

30

40

50

素基であることが更に好ましい。

【0217】

無置換の脂肪族炭化水素基とは、炭素原子及び水素原子以外の原子を含まない脂肪族基であり、直鎖、分岐及び環状の基のいずれでもよい。当該脂肪族炭化水素基は、アルキル基であるのが好ましく、直鎖アルキル基であるのがより好ましい。前記脂肪族炭化水素基の炭素原子数は、1～20が好ましく、1～12がより好ましく、1～6が最も好ましく、前記範囲の炭素原子数の直鎖のアルキル基であるのがより好ましい。中でも、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基が特に好ましい。すなわち酸素原子とともに、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基とする構成である。

【0218】

脂肪族炭化水素基が置換基を有する場合、カルボキシ基(-C(=O)O-)を含む置換基を有していないことが好ましい。カルボキシ基を含んでいると、親水性が増大し、光学特性の湿度依存性が悪化する傾向がある。置換基を有する脂肪族炭化水素基としては具体的には、ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。

【0219】

なお、本発明において、エーテル結合を有する置換基の平均置換度とは、ここでいう平均置換度とは、グルコース骨格における2位、3位、6位の位置におけるグルコース骨格とエーテル結合で結合している置換基の総和のセルロース誘導体全量における平均値を意味する。グルコース骨格とエーテル結合で結合している置換基の平均置換度が高いほど、湿度変動に対する抑制効果は高く、逆に低いほどその効果は低くなる。したがって、グルコース骨格とエーテル結合で結合している置換基の平均数が1.0以上であれば、湿度環境下での位相差変動や波長分散変動を抑制することができ、有機エレクトロルミネッセンス表示装置の黒表示の色や反射率の変化を小さく押さえることができる。

【0220】

(アシル基)

本発明に係るフィルムBを構成するセルロース誘導体においては、エーテル結合した置換基とともに、グルコース骨格にアシル基を有することが好ましい態様である。

【0221】

本発明に係るセルロースは誘導体においては、ヒドロキシ基の一部をアシル基によりエステル化した重合体(ポリマー)であることが好ましい。

【0222】

アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ペンタネート基、ヘキサネート基等が挙げられ、セルロースエステルとしては、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースペンタネート等が挙げられる。また、上述の側鎖炭素数を満たせば、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートペンタネート等のように混合脂肪酸エステルでもよい。この中でも、特にセルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースプロピオネートが光学フィルム用途として好ましいセルロースエステルである。

【0223】

アシル基の平均置換度としては、特に制限はないが、0.1～1.99の範囲であることが好ましい。

【0224】

本発明に係るセルロース誘導体においては、上記説明した本発明で規定したエーテル結合した置換基、アシル基のほかに、下記の示す多重結合を有する置換基を有することができる。

【0225】

(多重結合を有する置換基)

本発明に係るセルロース誘導体に置換可能な多重結合を有する置換基としては、少なくとも一つの二重結合又は三重結合を有する置換基であり、例えば、芳香族構造を有する置

10

20

30

40

50

換基が挙げられる。また、芳香族基と二重結合、三重結合の組み合わせであっても良い。芳香族基には、電子吸引性、電子供与性の官能基が結合していても良い。波長分散性の改良には、電子供与性基を芳香族に結合させることが好ましい。

【0226】

多重結合を有する置換基を、前記一般式(1)を用いて説明すると、 R^2 、 R^3 及び R^6 としては、 $-R$ 、 $-OC-R$ 、 $-OCNH-R$ 、 $-OC-O-R$ 等として表すことができ、 R は芳香族基を表す。また、 R^2 、 R^3 及び R^6 が上記の $-R$ である場合、多重結合を有する置換基は、グルコース骨格にエーテル結合することとなり、当該多重結合を有する置換基は、本発明におけるグルコース骨格とエーテル結合を有する置換基にも含まれる。

10

【0227】

本発明における芳香族とは、理化学辞典(岩波書店)第4版1208頁に芳香族化合物として定義されており、本発明における芳香族基としては芳香族炭化水素基でも芳香族ヘテロ環基でもよく、より好ましくは芳香族炭化水素基である。

【0228】

芳香族炭化水素基としては、炭素原子数が6~24のものが好ましく、6~12のものがより好ましく、6~10のものが最も好ましい。芳香族炭化水素基の具体例としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピフェニル基、ターフェニル基等が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基が好ましく、より好ましくはフェニル基である。

20

【0229】

芳香族ヘテロ環基としては、酸素原子、窒素原子あるいは硫黄原子のうち少なくとも一つを含むものが好ましい。そのヘテロ環の具体例としては、例えば、フラン、ピロール、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデン等が挙げられる。芳香族ヘテロ環基としては、ピリジル基、チオフェニル基、トリアジニル基、キノリル基が特に好ましい。

30

【0230】

グルコース骨格とエーテル結合で結合している芳香族基の具体的な例として、ベンジルエーテル、4-フェニルベンジルエーテル、4-チオメチルベンジルエーテル、4-メトキシベンジルエーテル、2,4,5-トリメチルベンジルエーテル、2,4,5-トリメトキシベンジルエーテル等が挙げられる。

【0231】

また、グルコース骨格とエーテル結合で結合している芳香族基の他の例としては、例えば、2-チエニルエーテル、3-チエニルエーテル、4-チアゾリルエーテル、2-チアゾリルエーテル、2-フリルエーテル、3-フリルエーテル、4-オキサゾリルエーテル、2-オキサゾリルエーテル、2-ピロリルエーテル、3-ピロリルエーテル、3-イミダゾリルエーテル、2-トリアゾリルエーテル、1-ピロリルエーテル、1-イミダゾリルエーテル、1-ピラゾリルエーテル、2-ピリジルエーテル、3-ピリジルエーテル、4-ピリジルエーテル、2-ピラジルエーテル、4-ピリミジルエーテル、2-ピリミジルエーテル、2-キノリルエーテル、2-キノキサリルエーテル、7-キノリルエーテル、9-カルバゾリルエーテル、2-ベンゾチエニルエーテル、2-ベンゾフリルエーテル、2-インドリルエーテル、2-ベンゾチアゾリルエーテル、2-ベンゾオキサゾリルエーテル、2-ベンゾイミダゾリルエーテル等を挙げることができる。

40

【0232】

芳香族アシル基の好ましい例としては、ベンゾイル基、フェニルベンゾイル基、4-メ

50

チルベンゾイル、4 - チオメチルベンゾイル基、4 - メトキシベンゾイル基、4 - ヘプチルベンゾイル基、2, 4, 5 - トリメトキシベンゾイル基、2, 4, 5 - トリメチルベンゾイル基、3, 4, 5 - トリメトキシベンゾイル基及びナフトイル基等が挙げられる。

【0233】

また、芳香族アシル基の他の例としては、例えば、2 - チオフェンカルボン酸エステル、3 - チオフェンカルボン酸エステル、4 - チアゾールカルボン酸エステル、2 - チアゾールカルボン酸エステル、2 - フランカルボン酸エステル、3 - フランカルボン酸エステル、4 - オキサゾールカルボン酸エステル、2 - オキサゾールカルボン酸エステル、2 - ピロールカルボン酸エステル、3 - ピロールカルボン酸エステル、3 - イミダゾールカルボン酸エステル、2 - トリアゾールカルボン酸エステル、1 - ピロールカルボン酸エステル、1 - イミダゾールカルボン酸エステル、1 - ピラゾールカルボン酸エステル、2 - ピリジンカルボン酸エステル、3 - ピリジンカルボン酸エステル、4 - ピリジンカルボン酸エステル、2 - ピラジンカルボン酸エステル、4 - ピリミジンカルボン酸エステル、2 - ピリミジンカルボン酸エステル、2 - キノリンカルボン酸エステル、2 - キノキサリンカルボン酸エステル、7 - キノリンカルボン酸エステル、9 - カルバゾールカルボン酸エステル、2 - ベンゾチオフェンカルボン酸エステル、2 - ベンゾフランカルボン酸エステル、2 - インドールカルボン酸エステル、2 - ベンゾチアゾールカルボン酸エステル、2 - ベンゾオキサゾールカルボン酸エステル、2 - ベンゾイミダゾールカルボン酸エステル等を挙げることができる。

10

【0234】

これらの芳香族基は、更に置換基を有していてもよいが、カルボキシ基(-C(=O)O-)を含む置換基を有していないことが好ましい。カルボキシ基を含んでいると、親水性が増大し、光学特性の湿度依存性が悪化する傾向がある。前記芳香族基は、芳香族部位が、無置換であるか、又はアルキル基若しくはアリール基で置換されているのが好ましい。

20

【0235】

本発明に係るセルロース誘導体は、公知の方法、例えば、「セルロースの事典」131頁～164頁(朝倉書店、2000年)等に記載の方法を参考にして製造することができる。具体的には、2位、3位及び6位のヒドロキシ基の一部がエーテル基に置換されたセルロースエーテルを原料として用い、ピリジン等の塩基存在下、酸クロリド若しくは酸無水物を原料として用いるセルロースエーテルの原料綿は、公知の原料を用いることができる。

30

【0236】

なお、本発明において、グルコース骨格の置換基の置換度は、Cellulose Communication 6, 73-79(1999)及びChirality 12(9), 670-674に記載の方法を利用して、¹H-NMRあるいは¹³C-NMRにより、決定することができる。

【0237】

〔フィルムBの光学特性〕

本発明に係るフィルムBにおいては、長尺状フィルムであり、長手方向に対し40～50°の範囲内に遅相軸を有すること、あるいは膜厚が20～60μmの範囲内であることが好ましい。

40

【0238】

本発明に係るフィルムBにおいて、長尺方向に対する遅相軸の角度を40～50°の範囲内とする方法としては、製膜された延伸前のフィルムに対して、後述する斜め延伸を行う方法を挙げることができる。なお、本発明において、フィルムBが1/4の位相差を有する1/4位相差フィルムであることが好ましい。「1/4位相差フィルム」とは、所定の光の波長(通常、可視光領域)に対して、フィルムの面内位相差が約1/4となる特性を備えた光学フィルムをいう。すなわち、温度23℃、相対湿度55%RHの環境下、光波長550nmで測定したフィルム面内の位相差値R₀₅₅₀が120～160nmの範

50

圈内であることが好ましい。

【0239】

〔 / 4 位相差フィルム 〕

本発明に係るフィルム A (位相差フィルムともいう。) は、可視光の波長の範囲において円偏光を得るため、可視光の波長の範囲において、おおむね波長の 1 / 4 の位相差を有する広帯域 / 4 位相差フィルムであることが好ましい。

【0240】

本発明に係る位相差フィルムの面内位相差 R_o 及び膜厚方向の位相差 R_t は、下記式 (i) で表される。なお、 λ は各位相差を測定する波長 (nm) を表す。本発明で用いる位相差の値は、例えば、Axometrics社製のAxoscannerを用いて、23℃、相対湿度 55% RH の環境下で、各波長での複屈折率を測定することにより算出することができる。

【0241】

式 (i)

$$R_o = (n_x - n_y) \times d$$

$$R_t = \left[\frac{(n_x + n_y)}{2} - n_z \right] \times d$$

上記式 (i) において、 λ は測定に用いた光波長 (nm) を表し、 n_x 、 n_y 、 n_z は、それぞれ 23℃、55% RH の環境下で測定され、 n_x はフィルムの面内の最大の屈折率 (遅相軸方向の屈折率) を表し、 n_y はフィルム面内で遅相軸に直交する方向の屈折率を表し、 n_z はフィルム面内に垂直な厚さ方向の屈折率を表し、 d はフィルムの厚さ (nm) を表す。

【0242】

ここで、光波長 λ (nm) における位相差フィルムの面内位相差を R_o としたとき、本発明の位相差フィルムでは、光波長 550 nm で測定したフィルム面内の位相差値 R_{o550} が 120 ~ 160 nm の範囲内で、光波長 450 nm 及び 550 nm でそれぞれ測定したフィルム面内の位相差値 R_{o450} と R_{o550} との比の値 R_{o450} / R_{o550} が 0.65 ~ 0.99 の範囲内であることが好ましい。

【0243】

本発明においては、位相差値 R_{o550} は、120 ~ 160 nm の範囲内であることが好ましく、更に好ましくは 130 ~ 150 nm の範囲内であり、特に好ましくは 135 ~ 145 nm の範囲内である。本発明に係るフィルム B において、 R_{o550} が 120 ~ 160 nm の範囲内であれば、波長 550 nm における位相差がおおむね 1 / 4 波長となり、このような特性を備えた光学フィルムを用いて円偏光板を作製し、例えば、有機 EL 表示装置にこの円偏光板を具備することにより、室内照明の映り込みなどを防止でき、明所環境下での黒色表示特性が向上することになる。

【0244】

また、本発明に係るフィルム B においては、波長分散特性の指針であるフィルム面内の位相差値 R_{o450} と R_{o550} との比の値である R_{o450} / R_{o550} が、0.65 ~ 0.99 の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 0.70 ~ 0.94 の範囲内であり、更に好ましくは 0.75 ~ 0.89 の範囲内である。 R_{o450} / R_{o550} が 0.65 ~ 0.99 の範囲内であれば、位相差が適度な逆波長分散特性を発現し、長尺円偏光板を作製した場合には、広い帯域の光に対して反射防止効果が得られる。

【0245】

一方、膜厚方向の位相差 R_t は、光波長 550 nm で測定した位相差 R_{t550} が 60 ~ 200 nm の範囲内であることが好ましく、70 ~ 150 nm の範囲内であることがより好ましく、70 ~ 100 nm の範囲内であることが更に好ましい。 R_{t550} が 60 ~ 200 nm の範囲内であれば、大画面で斜めから見た時の色相の変化を防止することができる。

【0246】

〔リターデーション上昇剤〕

10

20

30

40

50

本発明に係るフィルムBにおいては、リターデーション上昇剤（リターデーション発現剤ともいう。）を含有することが好ましい。

【0247】

本発明に適用可能なリターデーション上昇剤としては、フィルムBに対し位相差を発現し、位相差値を上昇させる機能を有する化合物であれば特に制限はないが、例えば、下記に列挙する4種のリターデーション上昇剤が好ましい。

【0248】

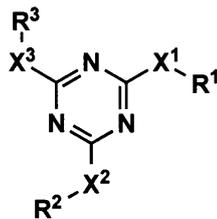
（第1のリターデーション上昇剤）

第1のリターデーション上昇剤は、特開2001-166144号公報の段落（0016）～同（0018）に記載の下記一般式（I）で表される1,3,5-トリアジン環を有する円盤状化合物を挙げることができる。

【0249】

【化3】

一般式(I)



10

20

【0250】

上記一般式（I）において、X¹は、単結合、NR⁴、O又はSであり、X²は、単結合、NR⁵、O又はSであり、X³は、単結合、NR⁶、O又はSであり、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基又は複素環基であり、R⁴、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又は複素環基である。

上記一般式（I）で表される化合物は、メラミン化合物であることが特に好ましい。メラミン化合物では、上記一般式（I）において、X¹、X²及びX³が、それぞれ、NR⁴、NR⁵及びNR⁶であるか、あるいは、X¹、X²及びX³が単結合であり、かつR¹、R²及びR³が窒素原子に遊離原子価をもつ複素環基である。-X¹-R¹、-X²-R²及びX³-R³は、同一の置換基であることが好ましい。R¹、R²及びR³は、アリール基であることが特に好ましい。R⁴、R⁵及びR⁶は、水素原子であることが特に好ましい。

30

上記アルキル基は、環状アルキル基よりも鎖状アルキル基である方が好ましい。分岐を有する鎖状アルキル基よりも、直鎖状アルキル基の方が好ましい。アルキル基の炭素原子数は、1～30であることが好ましく、1～20であることがより好ましく、1～10であることがさらに好ましく、1～8であることがさらにまた好ましく、1～6であることが最も好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、エポキシエチルオキシの各基）及びアシルオキシ基（例えば、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基）が含まれる。上記アルケニル基は、環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基である方が好ましい。分岐を有する鎖状アルケニル基よりも、直鎖状アルケニル基の方が好ましい。アルケニル基の炭素原子数は、2～30であることが好ましく、2～20であることがより好ましく、2～10であることがさらに好ましく、2～8であることがさらにまた好ましく、2～6であることが最も好ましい。アルケニル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、エポキシエチルオキシ等の各基）及びアシルオキシ基（例えば、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基）が含まれる。

40

【0251】

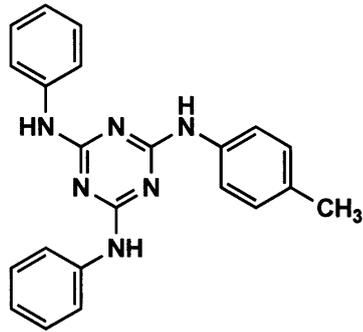
50

以下に、一般式 (I) で表される構造を有する化合物例を、以下に示す。

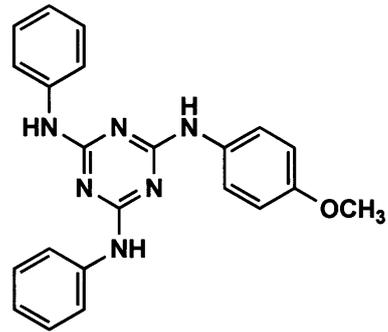
【 0 2 5 2 】

【 化 4 】

I-1

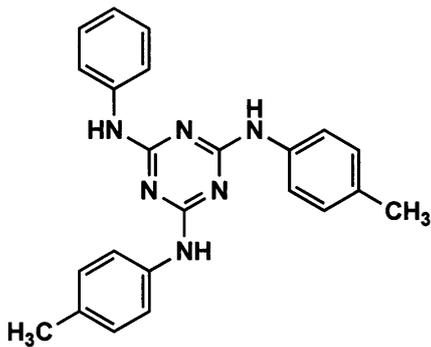


I-2

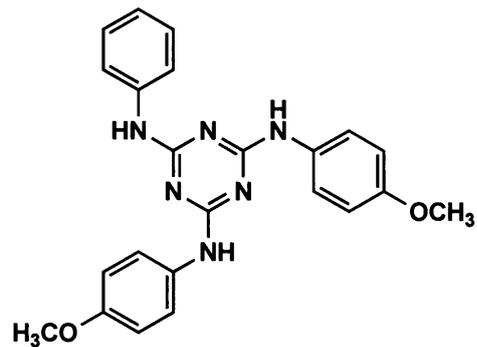


10

I-3



I-4



20

【 0 2 5 3 】

同様な化合物は、例えば、特開 2 0 1 2 - 1 4 5 6 7 9 号公報の段落 (0 1 8 9) ~ 同 (0 2 1 1) に記載の一般式 (I) で表されるトリアジン系化合物であり、具体的な化合物としては段落 (0 2 0 1) ~ 同 (0 2 1 1) に記載の化合物 I - (1) ~ I - (7 7) を挙げることができる。同様な化合物は、特開 2 0 1 3 - 0 4 4 8 5 6 号公報の段落 (0 1 0 2) ~ 同 (0 1 2 4) にも記載されており、参照することができる。

30

【 0 2 5 4 】

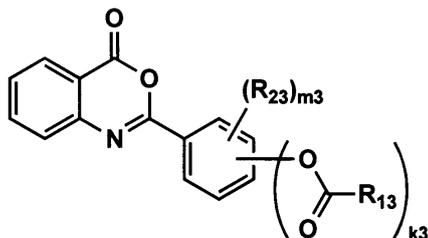
(第 2 のリターデーション上昇剤)

第 2 のリターデーション上昇剤は、下記一般式 (A) で表される構造を有する化合物である。

【 0 2 5 5 】

【 化 5 】

一般式(A)



40

【 0 2 5 6 】

上記一般式 (A) において、 R_{13} 及び R_{23} は各々置換基を表す。 k_3 は 1 ~ 5 の整数を表す。 m_3 は 0 ~ 4 の整数を表す。

【 0 2 5 7 】

ベンゾオキサジノン骨格に対して、特定の位置に置換するフェニル基に - O C O - を連結基として置換基を導入することで、セルロースエステルとの相互作用が向上し、相溶性

50

、及び配向性が向上して、リターデーション発現性の高い光学フィルムを得ることができる。一般式(A)で表される化合物は、セルロースエステルと水素結合を形成することから、水分子の配位を抑制して優れた耐湿熱性を発現することによって、当該光学フィルムは、液晶表示装置の湿度変動による色ムラを効果的に改善できる。

【0258】

前記一般式(A)において、 R_{1-3} は置換基を表す。 R_{1-3} で表される置換基としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリフルオロメチル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、アルキルオキシ基(例えば、アルコキシ基、*t*-ブトキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフトキシ基等)、アルキルアミノ基(例えば、エチルアミノ基等)、アリールアミノ基(例えば、フェニルアミノ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基等)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル基、ピリミジル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、イミダゾリル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、スチリル基等)、アルキニル基(例えば、プロパルギル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等)、アミノ基などを挙げることができる。

【0259】

R_{1-3} が表す置換基は、更に、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリフルオロメチル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル基、ピリミジル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、イミダゾリル基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、スチリル基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、アルキニル基(例えば、プロパルギル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基等)、アルキルスルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基等)、アリールスルフィニル基(例えば、フェニルスルフィニル基等)、ホスホノ基、アシル基(例えば、アセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、ブチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等)、シアノ基、アルキルオキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、シロキシ基、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホン酸基又はその塩、アミノカルボニルオキシ基、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ

基等)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ基、クロロフェニルアミノ基、トルイジノ基、アニシジノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、イミド基、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニルアミノ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル等)、アリーロキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基等)、カルバメート基(例えば、メチルカルバメート基、フェニルカルバメート基)、アルキルオキシフェニル基(例えば、メトキシフェニル基等)、アシルオキシフェニル基(例えば、アセチルオキシフェニル基等)、チオウレイド基、カルボキシ基、カルボン酸の塩、ヒドロキシ基、メルカプト基、ニトロ基などで、複数置換されていてもよく、隣り合う置換基同士が結合して環を形成してもよい。

【0260】

R₁₃の好ましい例としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルチオ基が好ましく；アルキル基、シクロアルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アルキルチオ基が好ましく；アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、アリーロキシ基がさらに好ましく；アルキル基、アルキルオキシ基が特に好ましく、アルキル基が最も好ましい。R₁₃がアルキル基である場合、炭素数が1~8のアルキル基が好ましく。1~4のアルキル基がさらに好ましい。R₁₃をこれらの置換基とすることで、化合物の相溶性が向上し、高いリターデーション値と発現する光学フィルムとなる。

【0261】

前記一般式(A)において、R₂₃は置換基を表す。R₂₃で表される置換基としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリフルオロメチル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル基、ピリミジル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、イミダゾリル基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、スチリル基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、アルキニル基(例えば、プロパルギル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基等)、アルキルスルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基等)、アリールスルフィニル基(例えば、フェニルスルフィニル基等)、ホスホノ基、アシル基(例えば、アセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、ブチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等)、シアノ基、アルキルオキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等)、アリーロキシ基(例えば、フェノキシ基、ナ

10

20

30

40

50

フチルオキシ基等)、シロキシ基、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホン酸基又はその塩、アミノカルボニルオキシ基、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基等)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ基、クロロフェニルアミノ基、トルイジノ基、アニシジノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、イミド基、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニルアミノ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル等)、アリーロキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基等)、カルバメート基(例えば、メチルカルバメート基、フェニルカルバメート基)、アルキルオキシフェニル基(例えば、メトキシフェニル基等)、アシルオキシフェニル基(例えば、アセチルオキシフェニル基等)、チオウレイド基、カルボキシ基、カルボン酸の塩、ヒドロキシ基、メルカプト基、ニトロ基などが含まれる。

10

【0262】

一般式(A)における $R_{2,3}$ が表す置換基は、さらに同様の基で複数置換されていてもよく、隣り合う置換基同士が結合して環を形成してもよい。

【0263】

20

$R_{2,3}$ の好ましい例としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アミノ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子が好ましく;アルキル基、シクロアルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、ハロゲン原子がさらに好ましく;アルキル基、アルキルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基が特に好ましい。 $R_{2,3}$ をこれらの置換基とすることで、化合物の相溶性が向上し、ブリードアウトが抑制された、高いリターデーション値を発現する光学フィルムとなる。

【0264】

一般式(A)における k_3 で表される整数としては位相差発現性及び相溶性の観点から1~4の範囲が好ましく、1~3の範囲がさらに好ましく、1が特に好ましい。

30

【0265】

一般式(A)において-O-C-O-が置換する置換位置としては、ベンゾオキサジノン骨格との結合部位を1位としたときに、3位、4位、5位に置換することが好ましく、4位に置換することがさらに好ましい。これらの位置に置換することで高いリターデーション値を発現する。

【0266】

一般式(A)における m_3 で表される整数としては位相差発現性の観点から0~4の範囲が好ましく、0~3の範囲がさらに好ましく、0が特に好ましい。

【0267】

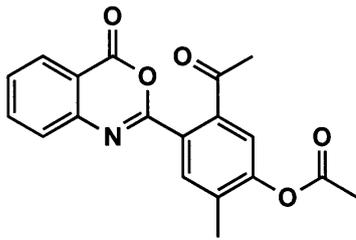
40

以下に前記一般式(A)で表される構造を有する化合物の具体例を挙げるが、本発明は下記具体例に何ら限定されるものではない。

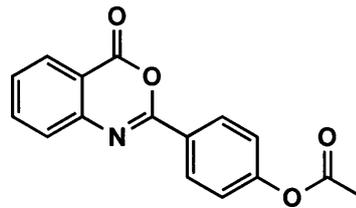
【0268】

【化6】

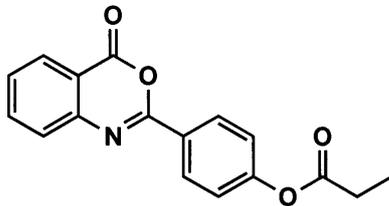
A-1



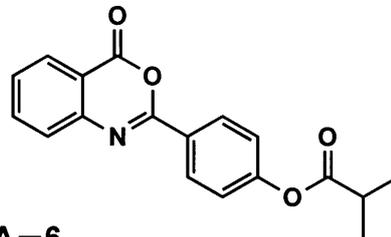
A-2



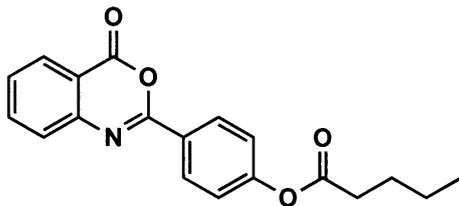
A-3



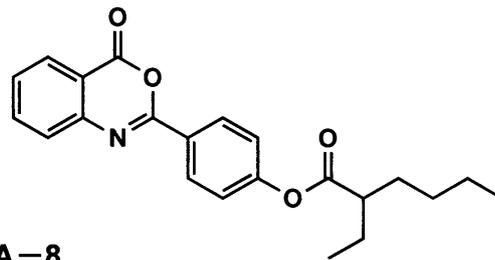
A-4



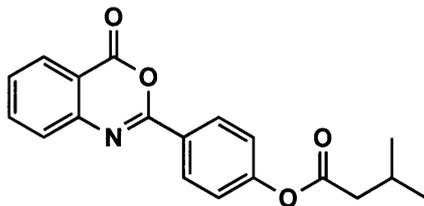
A-5



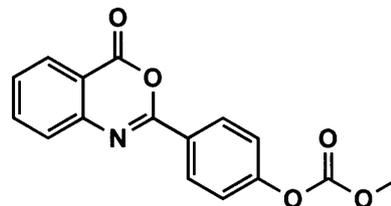
A-6



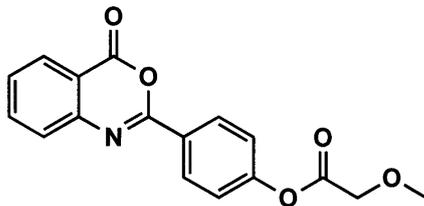
A-7



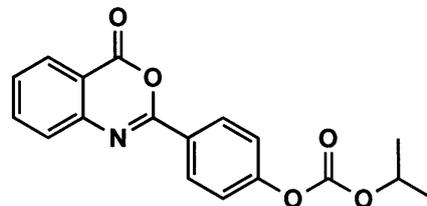
A-8



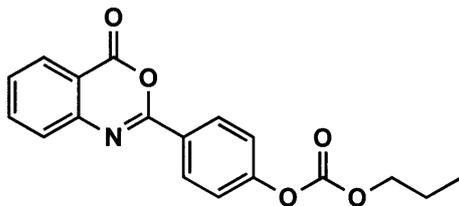
A-9



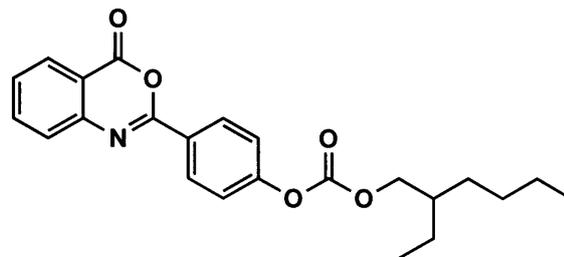
A-10



A-11



A-12



【0269】

本発明に係るフィルムBにおいては、所望のリターデーションを得るために、一般式(A)で表される化合物を、セルロース誘導体100質量部に対して0.1~20質量部の範囲内で含有することが好ましく、1~15質量部の範囲内であることが好ましく、1.5~10質量部の範囲内であることがさらに好ましく、2~8質量部の範囲内であることが特に好ましい。この範囲内であれば、本発明に係るフィルムBに十分なリターデーションを付与するとともに相溶性、ブリードアウト耐性、が良好となる。

10

20

30

40

50

【0270】

本発明に係るフィルムBは、前記一般式(A)で表される構造を有する化合物を少なくとも1種含有していればよく、前記一般式(A)以外の構造を有する化合物を併用してリターデーションを付与することもできる。

【0271】

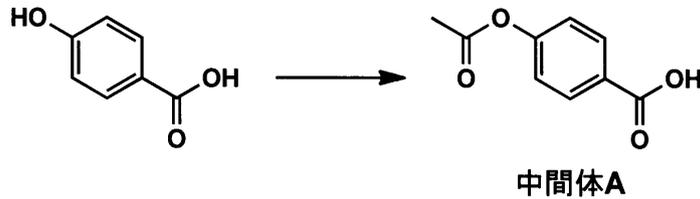
一般式(A)で表される構造を有する化合物の合成

一般式(A)で表される化合物は、一般的な方法で合成可能である。以下に例示化合物の合成例を記す。

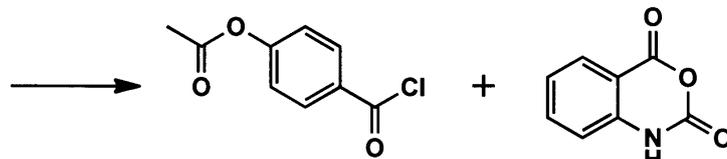
【0272】

(例示化合物A-2の合成)

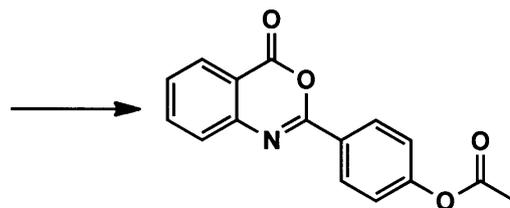
【化7】



中間体A



中間体B



例示化合物A-2

【0273】

2 Lのナスフラスコに4-ヒドロキシ安息香酸56g、1モル/LのNaOH水溶液800mlを加えて40で攪拌、溶解して無水酢酸50gを滴下した。1時間攪拌したのちに水冷して酢酸30mlを加えた。1時間攪拌した後に濾過、水洗、乾燥することで中間体Aを54.5g得た。

【0274】

100mlのナスフラスコに中間体Aを5.0g、塩化チオニル3.0ml、ジメチルホルムアミド(DMF)0.1mlを加えて80で3時間加熱した。溶媒と塩化チオニルを減圧留去することで中間体Bを5.6g得た。

【0275】

200mlのナスフラスコにピリジン50ml、無水イサト酸を4.5gを加えて50に加熱したのちに中間体B5.6gを滴下した。滴下終了後に外温を120まで昇温した。2時間後に室温まで冷却し、水100mlを加えて1時間攪拌した。濾過、メタノール洗浄後に乾燥することで粗精製物6.4gを得た。粗精製物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:トルエン)により精製することで例示化合物A-2を3.8g得た。得られた例示化合物A-2はNMR及びMassスペクトルにより同定した。

【0276】

(第3のリターデーション上昇剤)

10

20

30

40

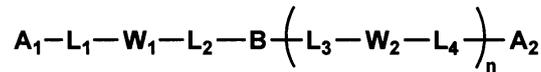
50

第3のリターデーション上昇剤としては、下記一般式(3)で表される構造を有する化合物が好ましい。

【0277】

【化8】

一般式(3)



【0278】

上記一般式(3)において、 A_1 及び A_2 は、各々アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を表す。 L_1 、 L_2 、 L_3 及び L_4 は、各々単結合又は2価の連結基を表す。 W_1 及び W_2 は、各々芳香族複素環又は脂肪族複素環を表す。 B は、芳香族炭化水素環、脂肪族炭化水素環、芳香族複素環又は脂肪族複素環を表す。 n は、0~5の整数を表す。 n が2以上のとき、複数の L_3 、 L_4 及び W_2 は同じであっても異なってもよい。

10

【0279】

A_1 及び A_2 は、各々アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素環、芳香族複素環を表すが、 A_1 及び A_2 で表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。 A_1 及び A_2 で表されるシクロアルキル基としては、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4- n -ドデシルシクロヘキシル基等が挙げられる。 A_1 及び A_2 で表される芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。 A_1 及び A_2 で表される芳香族複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピリジン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、オキサジアゾール環等が挙げられる。

20

【0280】

A_1 及び A_2 で表されるアルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素環、芳香族複素環は、それぞれ任意の置換基で置換されていてもよい。

【0281】

置換基の具体例としては、特に制限は無く、例えば、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*tert*-ブトキシ基、 n -オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基等)、アシルオキシ基(例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基等)、アシルアミノ基(例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基等)、アルキルスルホニルアミノ基(例えば、アメチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基等)、メルカプト基、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、 n -ヘキサデシルチオ基等)、スルファモイル基(例えば、 N -エチルスルファモイル基、 N -(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、 N , N -ジメチルスルファモイル基、 N -アセチルスルファモイル基等)、スルホ基、アシル基(例えば、アセチル基等)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、 N -メチルカルバモイル基、 N , N -ジメチルカルバモイル基、 N , N -ジ- n -オクチルカルバモイル基、 N -(メチルスルホニル)カルバモイル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、*p*-トリル基、ナフチル

30

40

50

基等)、ヘテロアリール基(例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ピリジル基等)等が挙げられる。

【0282】

L_1 、 L_2 、 L_3 及び L_4 は、各々単結合又は2価の連結基を表すが、 L_1 、 L_2 、 L_3 及び L_4 で表される連結基の具体例としては、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-O-$ 、 $-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-S-$ 、 $-(O=S=O)-$ 及び $(C=O)-NR-$ 、(R は水素原子又は置換基)からなる群より選ばれる2価の連結基又はそれらの組み合わせ等が挙げられる。

【0283】

W_1 及び W_2 は、各々芳香族複素環又は脂肪族複素環を表すが、 W_1 及び W_2 で表される芳香族複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピリミジン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、オキサジアゾール環等が挙げられる。 W_1 及び W_2 で表される脂肪族複素環としては、例えば、ピラゾール環、ピペリジン環、ピペラジン環、ピロリジン環、モルホリン、チオモルホリン、プロリン等が挙げられる。

10

【0284】

W_1 及び W_2 で表される芳香族複素環又は脂肪族複素環は、任意の置換基で置換されていてもよい。 W_1 及び W_2 が有することができる置換基としては、前記 A_1 及び A_2 が有することができる置換基と同様の基を挙げる事ができる。

【0285】

W_1 及び W_2 として、好ましくは、芳香族複素環である。より好ましくは、含窒素芳香族複素環であり、更に好ましくは、含窒素5員芳香族複素環である。最も好ましくは、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、オキサジアゾール環である。

20

【0286】

B は、芳香族炭化水素環、脂肪族炭化水素環、芳香族複素環又は脂肪族複素環を表すが、 B で表される芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。 B で表される脂肪族炭化水素環としては、例えば、シクロヘキサン環、シクロペンタン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環等が挙げられる。 B で表される芳香族複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピリミジン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、オキサジアゾール環等が挙げられる。 B で表される脂肪族複素環としては、例えば、ピラゾール環、ピペリジン環、ピペラジン環、ピロリジン環、モルホリン、チオモルホリン、プロリン等が挙げられる。

30

【0287】

B で表される芳香族炭化水素環、脂肪族炭化水素環、芳香族複素環、脂肪族複素環は、それぞれ、任意の置換基で置換されていてもよい。 B が有することができる置換基としては、前記 A_1 及び A_2 が有することができる置換基と同様の基を挙げる事ができる。

【0288】

B として、好ましくは、芳香族炭化水素環、又は芳香族複素環であり、更に好ましくは、芳香族炭化水素環である。

40

【0289】

本発明に係る一般式(3)において、長軸方向に複素環を含む複数の環構造を有する構造であることが好ましい。

【0290】

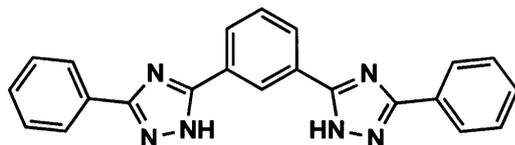
一般式(3)で表される構造を有する化合物例

以下に、本発明に係る一般式(3)で表される構造を有する化合物の具体例として、例示化合物3-1~3-8を示すが、本発明で用いることができる化合物Aは、これら例示する化合物によって何ら限定されない。

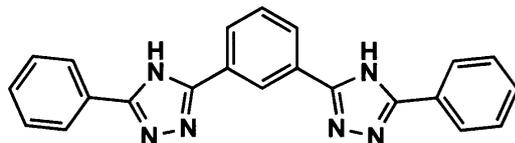
【0291】

【化9】

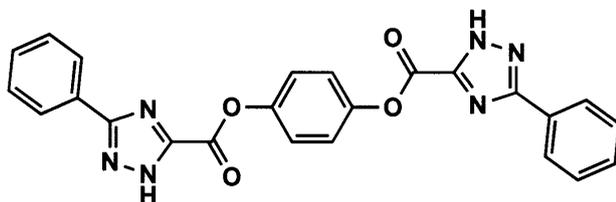
3-1



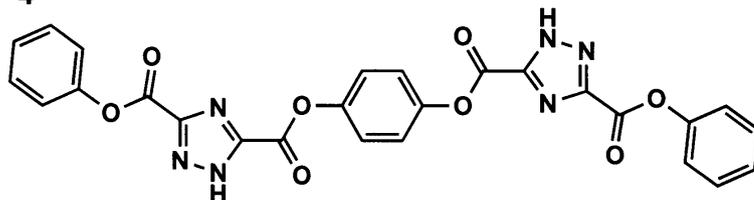
3-2



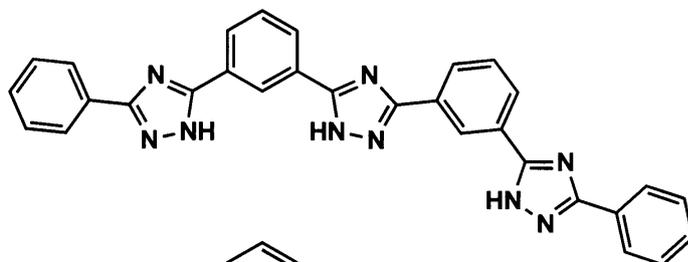
3-3



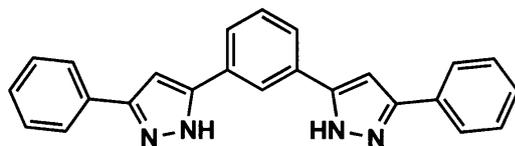
3-4



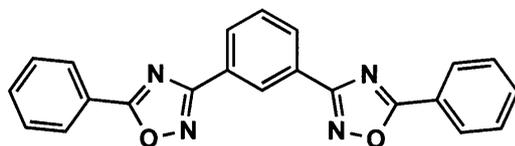
3-5



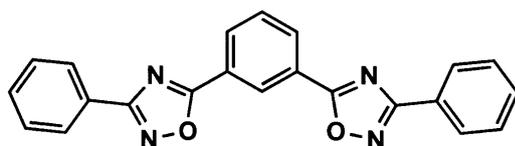
3-6



3-7



3-8



【0292】

一般式(3)で表される構造を有する化合物の合成例

本発明に係る一般式(3)で表される構造を有する化合物は、公知の方法で合成することができる。合成方法の一例として、例えば、上記例示化合物3-1は、Tetrahedron Letters、2005年、46号、3429-3432ページを参照して、以下に示す合成方法に従って合成することができる。

【0293】

10

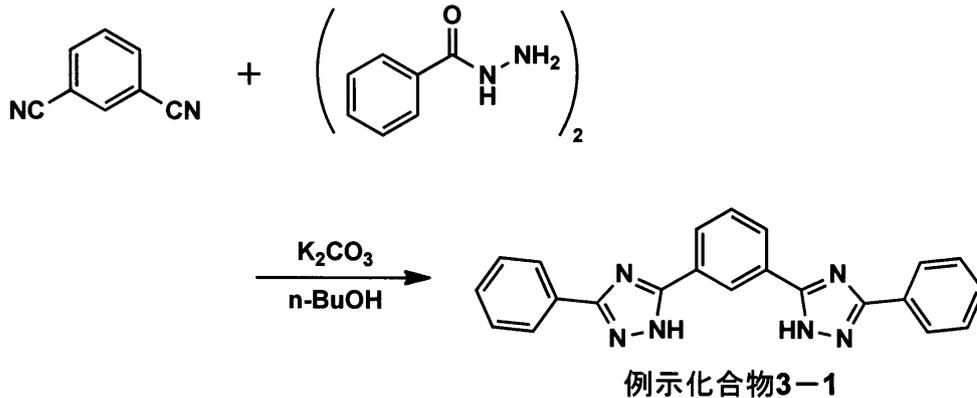
20

30

40

50

【化10】



10

【0294】

1 Lの4頭フラスコを窒素置換した後に、イソフタロニトリル10.0 g、ベンゾイルヒドラジン31.9 g、n-ブタノール150 mLを添加した。室温で30分間攪拌した後に、炭酸カリウム18.9 gを加え、130 で3時間加熱、還流させた。放冷後、反応溶液を水200 mLに注入し、固体を濾別した。

【0295】

得られた固体を1モル/Lの塩酸100 mLと酢酸エチル100 mLに溶解し、有機層を飽和食塩水50 mLで3回洗浄した。有機層を合わせ、減圧蒸留により溶媒を留去し、粗生成物31 gを得た。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー（溶出液：ヘキサン/酢酸エチル=1/3）により精製し、メタノールより再結晶を行い、例示化合物3-1が白色結晶として20.7 g得られた（収率73%）。

20

【0296】

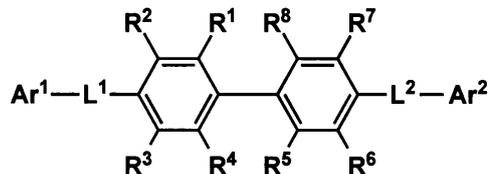
（第4のリターデーション上昇剤）

第4のリターデーション上昇剤として、特許第4459750号公報に記載の下記一般式(4)で表される構造を有する化合物を挙げることができる。

【0297】

【化11】

一般式(4)



30

【0298】

上記一般式(4)において、Ar¹及びAr²はアリール基又は芳香族ヘテロ環を表す。L¹、L²は、各々C(=O)O又はC(=O)NRを表す。Rは水素原子又はアルキル基を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、各々水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子を表す。

40

【0299】

一般式(4)において、Ar¹及びAr²は各々アリール基又は芳香族ヘテロ環を表すが、Ar¹、Ar²で表されるアリール基としては、好ましくは炭素数6~30のアリール基であり、単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。また、可能な場合には置換基を有してもよく、置換基としては後述の置換基Tが適用できる。

【0300】

一般式(4)において、Ar¹及びAr²で表されるアリール基としては、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えば、フェニル、p-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。

50

【0301】

Ar¹ 及び Ar² で表される芳香族ヘテロ環としては、酸素原子、窒素原子あるいは硫黄原子のうち少なくとも一つを含む芳香族ヘテロ環であればいずれでもよいが、好ましくは5ないし6員環の酸素原子、窒素原子あるいは硫黄原子のうち少なくとも一つを含む芳香族ヘテロ環である。また、可能な場合には更に置換基を有してもよい。

【0302】

一般式(4)において、L¹ 及び L² は、各々 C(=O)O、又は C(=O)NR を表し、R は水素原子又はアルキル基を表す。R としては、好ましくは水素原子又は、炭素数1~6アルキル基であり、より好ましくは水素原子、又は炭素数1~4のアルキル基であり、更に好ましくは水素原子、メチル基であり、特に好ましくは水素原子である。

10

【0303】

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷ 及び R⁸ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、置換基としては、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子が好ましい。より好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシ基、塩素原子、フッ素原子であり、特に好ましくは水素原子、フッ素原子であり、最も好ましくは水素原子である。

【0304】

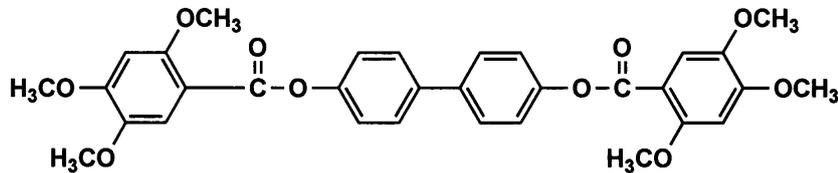
以下に、一般式(4)で表される構造を有する化合物の具体例を示す。

【0305】

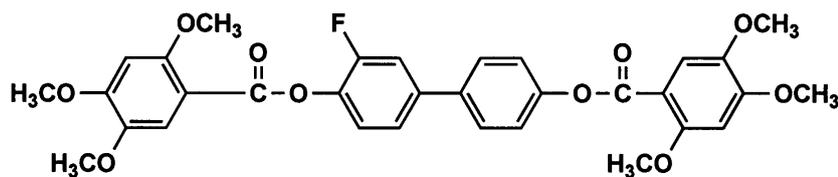
【化12】

20

4-1

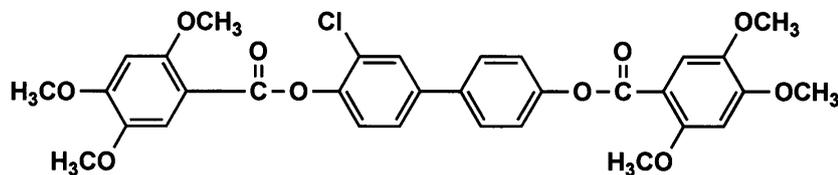


4-2

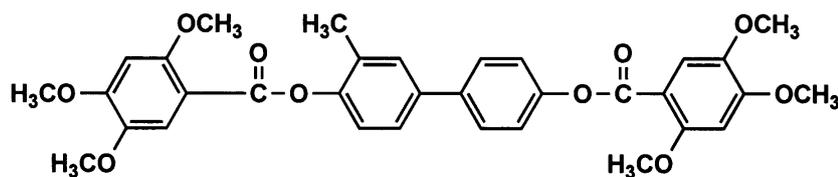


30

4-3



4-4

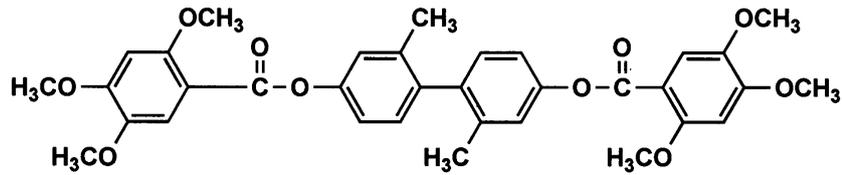


40

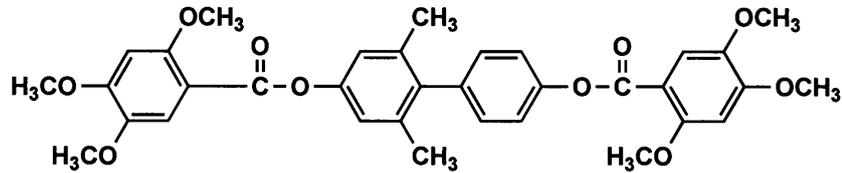
【0306】

【化 1 3】

4-5

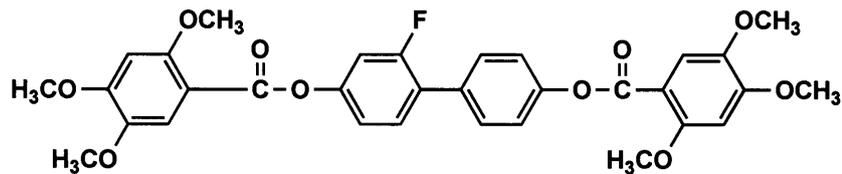


4-6

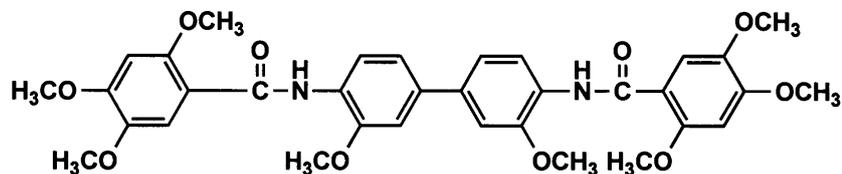


10

4-7

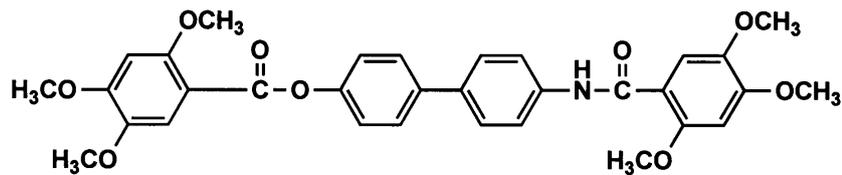


4-8



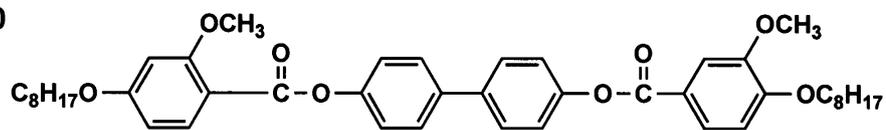
20

4-9

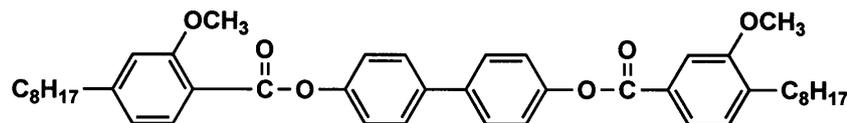


30

4-10



4-11



40

【0307】

その他の各種添加剤

本発明に係るフィルム B には、その他の添加剤として、前記フィルム A の添加剤として説明したのと同様の多価アルコールエステル、剥離助剤、フィルムの劣化を防止する酸化防止剤、紫外線吸収機能を付与する紫外線吸収剤、フィルムに滑り性を付与する微粒子（マット剤）等、及び従来公知の各種可塑剤を、本発明の目的効果を損なわない範囲で含有させることができる。

【0308】

〔セルロース誘導体を含有するフィルム B の製造方法〕

50

本発明に係るフィルムBの製造方法としても、フィルムAと同様に、通常のインフレーション法、T-ダイ法、カレンダー法、切削法、流延法、エマルジョン法、ホットプレス法等の製造法が使用できるが、着色抑制、異物欠点の抑制、ダイラインなどの光学欠点の抑制などの観点から製膜方法は、溶液流延製膜法と熔融流延製膜法が選択でき、特に、高品位の位相差フィルムを安定して製造することができる観点から、溶液流延法を適用することが好ましい。

【0309】

以下に、溶液流延法を用いたフィルムBの製膜方法について説明する。

【0310】

(溶液流延法)

本発明に係るフィルムBは、上述のように溶液流延法によって製造することが好ましい態様である。

【0311】

本発明に係るフィルムBを溶液流延法で製造する場合、ドープを形成するのに有用な有機溶媒は、本発明に係るセルロース誘導体及びその他の添加剤を同時に溶解するものであれば制限なく用いることができる。

【0312】

例えば、塩素系有機溶媒としては、ジクロロメタン、非塩素系有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン等を挙げることができ、ジクロロメタン、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトンを好ましく使用することができる。

【0313】

ドープには、上記有機溶媒の他に、1~40質量%の範囲内で、炭素数が1~4の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有させることが好ましい。ドープ中のアルコールの比率が高くなるとウェブがゲル化し、金属支持体からの剥離が容易になり、また、アルコールの割合が少ない時は非塩素系有機溶媒系でのアクリル共重合体及びその他の添加剤の溶解を促進する役割もある。

【0314】

特に、ジクロロメタン及び炭素数1~4の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有する溶媒に、アクリル共重合体及びその他の添加剤を、少なくとも計12~30質量%の範囲内で溶解させたドープ組成物であることが好ましい。

【0315】

炭素原子数1~4の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールを挙げることができる。これらの内ドープの安定性、沸点も比較的low、乾燥性もよいこと等からエタノールが好ましい。

【0316】

以下、本発明に係るフィルムBの溶液流延法を用いた製膜方法の一例について説明する。

【0317】

(1) 溶解工程

本発明に係るセルロース誘導体及びその他の添加剤に対する良溶媒を主とする有機溶媒に、溶解釜中で本発明に係るセルロース誘導体及びその他の添加剤、場合によって本発明に係るセルロース誘導体を攪拌しながら溶解しドープを形成する工程、あるいは本発明に係るセルロース誘導体及びその他の添加剤溶液に、場合によってマト剤粒子分散液を混合して主溶解液であるドープを形成する工程である。

10

20

30

40

50

【 0 3 1 8 】

本発明に係るセルロース誘導体及びその他の添加剤の溶解には、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下で行う方法、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、特開平 9 - 9 5 5 4 4 号公報、特開平 9 - 9 5 5 5 7 号公報、又は特開平 9 - 9 5 5 3 8 号公報に記載の如き冷却溶解法で行う方法、特開平 1 1 - 2 1 3 7 9 号公報に記載されている高圧で行う方法等種々の溶解方法を用いることができるが、特に主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法が好ましい。

【 0 3 1 9 】

ドープ中の本発明に係るセルロース誘導体及びその他の添加剤の濃度は、計 1 5 ~ 4 5 質量%の範囲であることが好ましい。溶解中又は後のドープに添加剤を加えて溶解及び分散した後、濾材で濾過し、脱泡して送液ポンプで次工程に送る。

10

【 0 3 2 0 】

濾過は捕集粒子径 0 . 5 ~ 5 μ m の範囲内で、かつ濾水時間 1 0 ~ 2 5 s e c / 1 0 0 m l の範囲内の濾材を用いることが好ましい。

【 0 3 2 1 】

この方法では、粒子分散時に残存する凝集物や主ドープ添加時発生する凝集物を、捕集粒子径 0 . 5 ~ 5 μ m の範囲内で、かつ濾水時間 1 0 ~ 2 5 s e c / 1 0 0 m l の範囲内の濾材を用いることで凝集物だけ除去できる。主ドープでは粒子の濃度も添加液に比十分に薄いため、濾過時に凝集物同士がくっついて急激な濾圧上昇することもない。

【 0 3 2 2 】

図 3 は、本発明に係るフィルム B の製膜に好ましく適応される溶液流延製膜方法のドープ調製工程、流延工程及び乾燥工程の一例を模式的に示した図である。

20

【 0 3 2 3 】

仕込み釜 4 1 より濾過器 4 4 で大きな凝集物を除去し、ストック釜 4 2 へ送液する。その後、ストック釜 4 2 より主ドープ溶解釜 1 へ各種添加液を添加する。

【 0 3 2 4 】

その後主ドープは主濾過器 3 にて濾過され、これに紫外線吸収剤添加液が導管 1 6 よりインライン添加される。

【 0 3 2 5 】

多くの場合、主ドープには返材が 1 0 ~ 5 0 質量%の範囲程度含まれることがある。

30

【 0 3 2 6 】

返材とは、フィルム B を細かく粉碎した物で、フィルム B を製膜するときが発生する、フィルムの両サイド部分を切り落とした物や、擦り傷などでスベックアウトしたフィルム B の原反が使用される。

【 0 3 2 7 】

また、ドープ調製に用いられる樹脂の原料としては、あらかじめセルロース誘導体などをペレット化したものも、好ましく用いることができる。

【 0 3 2 8 】

(2) 流延工程

ドープを、送液ポンプ(例えば、加圧型定量ギヤポンプ)を通して加圧ダイ 3 0 に送液し、無限に移送する無端の金属ベルト 3 1、例えばステンレスベルト、あるいは回転する金属ドラム等の金属支持体上の流延位置に、加圧ダイスリットからドープを流延する工程である。

40

【 0 3 2 9 】

ダイの口金部分のスリット形状を調整でき、膜厚を均一にしやすい加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイや T ダイ等があり、いずれも好ましく用いられる。金属支持体の表面は鏡面となっている。製膜速度を上げるために加圧ダイを金属支持体上に 2 基以上設け、ドープ量を分割して重層してもよい。あるいは複数のドープを同時に流延する共流延法によって積層構造のフィルムを得ることも好ましい。

【 0 3 3 0 】

50

(3) 溶媒蒸発工程

ウェブ(本発明では、流延用支持体上にドープを流延し、形成されたドープ膜をウェブという。)を流延用支持体上で加熱し、溶媒を蒸発させる工程である。

【0331】

溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法又は支持体の裏面から液体により伝熱させる裏面液体伝熱方法、輻射熱により表裏面から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱方法が、乾燥効率が良く好ましい。また、それらを組み合わせる方法も好ましく用いられる。流延後の支持体上のウェブを40~100の温度範囲内で、支持体上で乾燥させることが好ましい。40~100の温度範囲に維持するには、この温度の温風をウェブ上面に当てるか赤外線等の手段により加熱することが好ましい。

10

【0332】

面品質、透湿性、剥離性の観点から、30~120秒以内でウェブを支持体から剥離することが好ましい。

【0333】

(4) 剥離工程

金属支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置で剥離する工程である。剥離されたウェブは次工程に送られる。

【0334】

金属支持体上の剥離位置における温度は好ましくは10~40の範囲内であり、さらに好ましくは11~30の範囲内である。

20

【0335】

なお、剥離する時点での金属支持体上でのウェブの剥離時残留溶媒量は、乾燥の条件の強弱、金属支持体の長さ等により50~120質量%の範囲で剥離することが好ましいが、残留溶媒量がより多い時点で剥離する場合、ウェブが柔らか過ぎると剥離時平面性を損ね、剥離張力によるツレや縦スジが発生しやすいため、経済速度と品質との兼ね合いで剥離時の残留溶媒量が決められる。

【0336】

ウェブの残留溶媒量は下記式で定義される。

【0337】

残留溶媒量(%) = (ウェブの加熱処理前質量 - ウェブの加熱処理後質量) / (ウェブの加熱処理後質量) × 100

30

なお、残留溶媒量を測定する際の加熱処理とは、140で1時間の加熱処理を行うことを表す。

【0338】

金属支持体とフィルムを剥離する際の剥離張力は、通常、196~245 N/mの範囲内であるが、剥離の際に皺が入りやすい場合、190 N/m以下の張力で剥離することが好ましい。

【0339】

本発明においては、該金属支持体上の剥離位置における温度を-50~40の範囲内とするのが好ましく、10~40の範囲内がより好ましく、15~30の範囲内とするのが最も好ましい。

40

【0340】

(5) 乾燥及び延伸工程

剥離後、ウェブを乾燥装置内に複数配置したローラーに交互に通して搬送する乾燥装置35又はクリップでウェブの両端をクリップして搬送するテントー延伸装置34を用いて、ウェブを乾燥する。

【0341】

乾燥手段はウェブの両面に熱風を吹かせるのが一般的であるが、風の代わりにマイクロウェーブを当てて加熱する手段もある。余り急激な乾燥はできあがりのフィルムの平面性を損ねやすい。高温による乾燥は残留溶媒が8質量%以下くらいから行うのがよい。全体

50

を通し、乾燥はおおむね40～250の範囲内で行われる。特に40～200の範囲内で乾燥させることが好ましい。

【0342】

乾燥にテンター延伸装置を用いる場合は、テンターの左右把持手段によってフィルムの把持長（把持開始から把持終了までの距離）を左右で独立に制御できる装置を用いることが好ましい。また、テンター工程において、平面性を改善するため意図的に異なる温度を持つ区画を作ることも好ましい。

【0343】

また、異なる温度区画の間にそれぞれの区画が干渉を起こさないように、ニュートラルゾーンを設けることも好ましい。

10

【0344】

なお、延伸操作は多段階に分割して実施してもよく、流延方向、幅手方向に二軸延伸を実施することが、特に好ましい。また、二軸延伸を行う場合には同時二軸延伸を行ってもよいし、段階的に実施してもよい。延伸倍率は、流延方向と幅手方向を足し合わせて、1.1～9倍、好ましくは、2～6倍の範囲内である。

【0345】

上記でいう段階的とは、例えば、延伸方向の異なる延伸を順次行うことも可能であるし、同一方向の延伸を多段階に分割し、かつ異なる方向の延伸をそのいずれかの段階に加えることも可能である。即ち、例えば、次のような延伸ステップも可能である。

【0346】

- ・流延方向に延伸 幅手方向に延伸 流延方向に延伸 流延方向に延伸
- ・幅手方向に延伸 幅手方向に延伸 流延方向に延伸 流延方向に延伸

20

また、同時二軸延伸には、一方向に延伸し、もう一方を、張力を緩和して収縮させる場合も含まれる。

【0347】

テンターを行う場合のウェブの残留溶媒量は、テンター開始時に20～100質量%の範囲内であるのが好ましく、かつウェブの残留溶媒量が10質量%以下になるまでテンターを掛けながら乾燥を行うことが好ましく、さらに好ましくは5質量%以下である。

【0348】

テンターを行う場合の乾燥温度は、30～160の範囲内が好ましく、50～150の範囲内がさらに好ましい。

30

【0349】

テンター工程において、雰囲気幅手方向の温度分布が少ないことが、フィルムの均一性を高める観点から好ましく、テンター工程での幅手方向の温度分布は、±5以内が好ましく、±2以内がより好ましく、±1以内が最も好ましい。

【0350】

(6) 巻き取り工程

巻き取り工程は、フィルムBを巻き取り機37により長尺ロール状に巻き取る工程である。

【0351】

巻き取り方法は、一般に使用されているものを用いればよく、定トルク法、定テンション法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法等があり、それらを使い分ければよい。

40

【0352】

本発明に係るフィルムBは、長尺フィルムであることが好ましく、具体的には、フィルム長として100～10000mの範囲内のものが好ましく、通常、ロール状で提供される形態のものである。また、フィルムの幅は1.0～4.0mであることが好ましく、1.2～2.5mの範囲内であることがより好ましい。

【0353】

巻き取る前に、製品となる幅に端部をスリットして裁ち落とし、巻き中の貼り付きや擦

50

り傷防止のために、ナール加工（エンボッシング加工）を両端に施してもよい。ナール加工の方法は凸凹のパターンを側面に有する金属リングを加熱や加圧により加工することができる。

【0354】

上記溶液流延方法において、所望のリターデーション値を得ることができる観点から、上記延伸工程においては、斜めに延伸する方式を適用することが好ましい。さらには、残留溶媒量が0.05質量%以下の状態で斜め方向に延伸を行うことが好ましい。

【0355】

（斜め延伸装置による延伸）

次いで、45°の方向に延伸する斜め延伸方法について、更に説明する。本発明の光学フィルムの製造方法において、延伸にする光学フィルムに斜め方向の配向を付与する方法として、斜め延伸装置を用いることが好ましい。

【0356】

本発明に適用可能な斜め延伸装置としては、レールパターンを多様に変化させることにより、フィルムの配向角を自在に設定でき、フィルムの配向軸をフィルム幅方向にわたって左右均等に高精度に配向させることができ、かつ、高精度でフィルム厚さやリターデーションを制御できるフィルム延伸装置であることが好ましい。

【0357】

図4は、本発明に係るフィルムBの製造に適用可能な斜め延伸装置のレールパターンの一例を示した概略図である。なお、ここに示す図4は一例であって、本発明にて適用可能な延伸装置はこれに限定されるものではない。

【0358】

一般的に、斜め延伸装置においては、図4に示されるように、長尺のフィルム原反の繰出方向D1は、延伸後の延伸フィルムの巻取方向D2と異なっており、繰出角度 α を成している。繰出し角度 α は0°を超え90°未満の範囲で、所望の角度に任意に設定することができる。なお、本明細書において、長尺とは、フィルムの幅に対し、少なくとも5倍程度以上の長さを有するものをいい、好ましくは10倍若しくはそれ以上の長さを有するものをいう。

【0359】

長尺のフィルム原反は、斜め延伸装置入口（図中Aの位置）において、その両端を左右の把持具（テンター）によって把持され、把持具の走行に伴い走行される。左右の把持具は、斜め延伸装置入口（図中Aの位置）で、フィルムの進行方向（繰出方向D1）に対してほぼ垂直な方向に相対している左右の把持具C1、C0は、左右非対称なレールR1、R0上を走行し、延伸終了時の位置（図中Bの位置）で、テンターで把持したフィルムを解放する。

【0360】

このとき、斜め延伸装置入口（図中Aの位置）で相対していた左右の把持具は、左右非対称なレールR1、R0上を走行するにつれて、R1側を走行する把持具C1は、R0側を走行する把持具C0に対して進行する位置関係となる。

【0361】

すなわち、斜め延伸装置入口（フィルムの把持具による把持開始位置）Aで、フィルムの繰出方向D1に対してほぼ垂直な方向に相対していた把持具C1、C0が、フィルムの延伸終了時の位置Bにある状態で、該把持具C1、C0を結んだ直線がフィルムの巻取方向D2に対してほぼ垂直な方向に対して角度 θ だけ傾斜している。

【0362】

以上の方法に従って、フィルム原反が斜め延伸されることとなる。ここでほぼ垂直とは、 $90 \pm 1^\circ$ の範囲にあることを示す。

【0363】

更に詳しく説明すると、本発明に係るフィルムBを製造する方法においては、上記で説明した斜め延伸可能なテンターを用いて斜め延伸を行うことが好ましい。

10

20

30

40

50

【0364】

この延伸装置は、フィルム原反を、延伸可能な任意の温度に加熱し、斜め延伸する装置である。この延伸装置は、加熱ゾーンと、フィルムを搬送するための把持具が走行する左右で一对のレールと、該レール上を走行する多数の把持具とを備えている。延伸装置の入口部に順次供給されるフィルムの両端を、把持具で把持し、加熱ゾーン内にフィルムを導き、延伸装置の出口部で把持具からフィルムを開放する。把持具から開放されたフィルムは巻芯に巻き取られる。一对のレールは、それぞれ無端状の連続軌道を有し、延伸装置の出口部でフィルムの把持を開放した把持具は、外側を走行して順次入口部に戻されるようになっている。

【0365】

なお、延伸装置のレールパターンは左右で非対称な形状となっており、製造すべき長尺延伸フィルムに与える配向角、延伸倍率等に応じて、そのレールパターンは手動で、又は自動で調整できるようになっている。本発明で用いられる斜め延伸装置では、各レール部及びレール連結部の位置を自由に設定し、レールパターンを任意に変更できることが好ましい(図4中の 部は連結部の一例を示している)。

【0366】

本発明において、延伸装置の把持具は、前後の把持具と一定間隔を保って、一定速度で走行する。把持具の走行速度は適宜選択できるが、通常、1～100m/分である。左右一对の把持具の走行速度の差は、走行速度の通常1%以下、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.1%以下である。これは、延伸工程出口でフィルムの左右に進行速度差があると、延伸工程出口においてシワや寄りが発生するため、左右の把持具の速度差は、実質的に同速度であることが求められるためである。一般的な延伸装置等では、チェーンを駆動するスプロケットの歯の周期、駆動モーターの周波数等に応じ、秒以下のオーダーで発生する速度ムラがあり、しばしば数%のムラを生ずるが、これらは本発明で述べる速度差には該当しない。

【0367】

本発明に適用可能な延伸装置において、特にフィルムの搬送が斜めになる箇所には、把持具の軌跡を規制するレールにしばしば大きい屈曲率が求められる。急激な屈曲による把持具同士の干渉、あるいは局所的な応力集中を避ける目的から、屈曲部では把持具の軌跡が曲線を描くようにすることが好ましい。

【0368】

本発明において、長尺フィルム原反は斜め延伸装置入口(図中Aの位置)において、その両端を左右の把持具によって順次把持されて、把持具の走行に伴い走行される。斜め延伸装置入口(図中Aの位置)で、フィルム進行方向(繰出方向D1)に対してほぼ垂直な方向に相対している左右の把持具は、左右非対称なレール上を走行し、予熱ゾーン、延伸ゾーン、熱固定ゾーンを有する加熱ゾーンを通過する。

【0369】

予熱ゾーンとは、加熱ゾーン入口部において、両端を把持した把持具の間隔が一定の間隔を保ったまま走行する区間をさす。

【0370】

延伸ゾーンとは、両端を把持した把持具の間隔が開きだし、所定の間隔になるまでの区間をさす。延伸ゾーンでは、上記のような斜め延伸が行われるが、必要に応じて斜め延伸前後において縦方向あるいは横方向に延伸してもよい。斜め延伸の場合、屈曲時に遅相軸とは垂直の方向であるMD方向(進相軸方向)への収縮を伴う。

【0371】

予熱ゾーン、延伸ゾーン、収縮ゾーン及び冷却ゾーンの長さは適宜選択でき、延伸ゾーンの長さに対して、予熱ゾーンの長さは通常100～150%の範囲内であり、固定ゾーンの長さは通常50～100%の範囲内である。

【0372】

延伸工程における延伸倍率(W/W_0)は、好ましくは1.3～3.0倍の範囲内であ

10

20

30

40

50

り、より好ましくは1.5～2.8倍の範囲内である。延伸倍率がこの範囲にあると幅方向厚さムラを小さくすることができる。斜め延伸装置の延伸ゾーンにおいて、幅方向で延伸温度に差をつけると幅方向厚さムラを更に改善することが可能になる。なお、 W_0 は延伸前のフィルムの幅、 W は延伸後のフィルムの幅を表す。

【0373】

〔偏光子〕

偏光子は、一定方向の偏波面の光だけを通す素子であり、その例には、ポリビニルアルコール系偏光フィルムが含まれる。ポリビニルアルコール系偏光フィルムには、ポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと、二色性染料を染色させたものがある。

10

【0374】

偏光子は、ポリビニルアルコールフィルムを一軸延伸した後、染色するか；あるいはポリビニルアルコールフィルムを染色した後、一軸延伸して、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理をさらに行って得ることができる。偏光子の膜厚は、3～20 μm の範囲が好ましく、3～10 μm の範囲であることがより好ましい。

【0375】

ポリビニルアルコールフィルムとしては、特開2003-248123号公報、特開2003-342322号公報等に記載のエチレン単位の含有量1～4モル%、重合度2000～4000、ケン化度99.0～99.99モル%のエチレン変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。また、特開2011-100161号公報、特許第4691205号公報、特許第4804589号公報に記載の方法で、偏光子を作製し、本発明に係るフィルムA又はフィルムBと貼り合わせて偏光板を作製することが好ましい。

20

【0376】

また、本発明に適用する偏光子では、アニール処理が施されていることが好ましい態様である。アニール処理としては、例えば、80～140の温度範囲内で、1～5分の範囲内で熱処理を施すことが好ましい。

【0377】

〔紫外線硬化型接着剤〕

本発明の偏光板においては、偏光子とフィルムA、及び偏光子とフィルムBを、それぞれ紫外線硬化型接着剤を用いて貼合することを特徴の一つとする。

30

【0378】

偏光板用の紫外線硬化型接着剤としては、光ラジカル重合を利用したラジカル重合型接着剤、光カチオン重合を利用したカチオン重合型接着剤、並びに光ラジカル重合及び光カチオン重合を併用したハイブリッド型接着剤が挙げられる。

【0379】

ラジカル重合型接着剤としては、特開2008-009329号公報に記載のヒドロキシ基やカルボキシ基等の極性基を含有するラジカル重合性化合物及び極性基を含有しないラジカル重合性化合物を特定割合で含む組成物等が知られている。特に、ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物であることが好ましい。ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物の好ましい例には、(メタ)アクリロイル基を有する化合物が含まれる。(メタ)アクリロイル基を有する化合物の例には、N置換(メタ)アクリルアミド系化合物、(メタ)アクリレート系化合物などが含まれる。(メタ)アクリルアミドは、アクリアミド又はメタクリアミドを意味する。

40

【0380】

また、カチオン重合型接着剤としては、特開2011-028234号公報に開示されているような、()カチオン重合性化合物、()光カチオン重合開始剤、()380nmより長い波長の光に極大吸収を示す光増感剤、及び()ナフタレン系光増感助剤の各成分を含有するカチオン重合性の紫外線硬化型接着剤組成物が挙げられる。ただし、これ以外の紫外線硬化型接着剤が用いられてもよい。

【0381】

50

本発明においては、上記紫外線硬化型接着剤の中でも、特に、カチオン重合型接着剤を適用することが、接着適性及び耐久性の観点から好ましい。

【0382】

紫外線硬化型接着剤を用いた偏光子とフィルムA、及び偏光子とフィルムBの貼合は、例えば、下記の各工程を経て行われる。

【0383】

(前処理工程)

前処理工程は、各フィルムの、偏光子との接着面に易接着処理を行う工程である。偏光子の両面のそれぞれにフィルムA及びフィルムBを接着させる場合は、それぞれのフィルムの、偏光子との接着面に易接着処理を行う。易接着処理としては、コロナ処理、プラズマ処理等が挙げられる。

10

【0384】

(紫外線硬化型接着剤の塗布工程)

紫外線硬化型接着剤の塗布工程としては、偏光子とフィルムAとの接着面のうち少なくとも一方に、紫外線硬化型接着剤として、例えば、カチオン重合型接着剤を塗布する。偏光子又はフィルムAの表面に直接、紫外線硬化型接着剤を塗布する場合、その塗布方法に特段の限定はない。例えば、ドクターブレード、ワイヤーバー、ダイコーター、カンマコーター、グラビアコーター等、種々の湿式塗布方式が利用できる。また、偏光子と保護フィルムAの間に、紫外線硬化型接着剤を流延させたのち、ロール等で加圧して均一に押し広げる方法も利用できる。

20

【0385】

(貼合工程)

上記の方法により紫外線硬化型接着剤を塗布した後は、貼合工程で処理される。この貼合工程では、例えば、先の塗布工程で偏光子の表面に紫外線硬化型接着剤を塗布した場合、そこにフィルムAが重ね合わされる。また、はじめにフィルムAの表面に紫外線硬化型接着剤を塗布する方式の場合には、そこに偏光子が重ね合わされる。また、偏光子とフィルムAの間に紫外線硬化型接着剤を流延させた場合は、その状態で偏光子とフィルムAとが重ね合わされる。

【0386】

更に、偏光子の他方の面に位相差フィルムであるフィルムBを接着する場合も、同様の方法で貼合する。なお、両面とも紫外線硬化型接着剤を用いる場合は、偏光子の両面にそれぞれ、紫外線硬化型接着剤を介してフィルムA及びフィルムBが重ね合わされる。そして、通常は、この状態で両面(偏光子の片面にフィルムAを重ね合わせた場合は、偏光子側とフィルムA側、また偏光子の両面にフィルムA及びフィルムBを重ね合わせた場合は、その両面の保護フィルム及び位相差フィルム側から加圧ローラー等で挟んで加圧することになる。加圧ローラーの材質は、金属やゴム等を用いることが可能である。両面に配置される加圧ローラーは、同じ材質であってもよいし、異なる材質であってもよい。

30

【0387】

(硬化工程)

硬化工程では、未硬化の紫外線硬化型接着剤に紫外線を照射して、カチオン重合性化合物(例えば、エポキシ化合物やオキセタン化合物)やラジカル重合性化合物(例えば、アクリレート系化合物、アクリルアミド系化合物等)を含む紫外線硬化型接着剤層を硬化させ、紫外線硬化型接着剤を介して重ね合わせた偏光子とフィルムA、あるいは偏光子とフィルムBとを接着させる。偏光子の片面にフィルムAを貼合する場合、活性エネルギー線は、偏光子側又はフィルムA側のいずれから照射してもよい。また、偏光子の両面にフィルムA及びフィルムBを貼合する場合、偏光子の両面にそれぞれ紫外線硬化型接着剤を介してフィルムA及びフィルムBを重ね合わせた状態で、紫外線を照射し、両面の紫外線硬化型接着剤を同時に硬化させるのが有利である。

40

【0388】

本発明では、特にリターデーション上昇剤を含むセルロースエステルフィルムである位

50

相差フィルム（フィルムB）面側から紫外線を照射して硬化させることが好ましい。これは、紫外線を、リターデーション上昇剤を含有するフィルムB面側から照射することにより、接着性を高めることができる観点から好ましい。

【0389】

紫外線の照射条件は、本発明に適用する紫外線硬化型接着剤を硬化することができる条件であれば、任意の適切な条件を採用できる。紫外線の照射量は積算光量で50～1500 mJ/cm²の範囲内であることが好ましく、100～500 mJ/cm²の範囲内であるのがさらに好ましい。

【0390】

偏光板の製造工程を連続ラインで行う場合、ライン速度は、接着剤の硬化時間によるが、好ましくは1～500 m/minの範囲内であり、より好ましくは5～300 m/minの範囲内であり、さらに好ましくは10～100 m/minの範囲内である。ライン速度が1 m/min以上であれば、生産性を確保することができ、又は保護フィルムAへのダメージを抑制することができ、耐久性に優れた偏光板を作製することができる。また、ライン速度が500 m/min以下であれば、紫外線硬化型接着剤の硬化が十分となり、目的とする硬度を備え、接着性に優れた紫外線硬化型接着剤層を形成することができる。

【0391】

《有機EL表示装置》

本発明の有機EL表示装置は、上記説明した本発明の偏光板を具備して作製される。

【0392】

より詳細には、本発明の有機EL表示装置は、本発明に係る位相差フィルム（フィルムB）を用いた円偏光板と、有機EL素子とを備える。そのため、有機EL表示装置は、観察時の映り込みを防止され、黒色表現が向上される。有機EL表示装置の画面サイズは特に限定されず、20インチ（50.8 cm）以上とすることができる。

【0393】

図5は、本発明の有機EL表示装置の構成の概略的な説明図である。本発明の有機EL表示装置の構成は、図5に示されるものに何ら限定されるものではない。

【0394】

図5に示されるように、ガラスやポリイミド等を用いた透明基板101上に順に金属電極102、TFT103、有機発光層104、透明電極（ITO等）105、絶縁層106、封止層107、フィルム108（省略可）を有する有機EL素子B上に、偏光子110を上記した位相差フィルムであるフィルムB109と、偏光板保護フィルムであるフィルムA111によって、それぞれ紫外線硬化型接着剤層114A及び114Bを接着した構成の長尺円偏光板Pを設けて、有機EL表示装置ELを構成する。フィルムA上には、更にハードコート層112が積層されていることが好ましい。硬化層112は、有機EL表示装置の表面のキズを防止するだけでなく、長尺円偏光板による反りを防止する効果を有する。更に、ハードコート層112上には、反射防止層113を有していてもよい。上記有機EL素子自体の厚さは1 μm程度である。

【0395】

一般に、有機EL表示装置は、透明基板上に金属電極と有機発光層と透明電極とを順に積層して発光体である素子（有機EL素子）を形成している。ここで、有機発光層は、種々の有機薄膜の積層体であり、例えば、トリフェニルアミン誘導体等からなる正孔注入層と、アントラセン等の蛍光性の有機固体からなる発光層との積層体や、あるいはこのような発光層とペリレン誘導体等からなる電子注入層の積層体や、またあるいはこれらの正孔注入層、発光層、及び電子注入層の積層体等、種々の組み合わせを持った構成が知られている。

【0396】

有機EL表示装置は、透明電極と金属電極とに電圧を印加することによって、有機発光層に正孔と電子と注入され、これら正孔と電子との再結合によって生じるエネルギーが蛍光物質を励起し、励起された蛍光物質が基底状態に戻るときに光を放射する、という原理

10

20

30

40

50

で発光する。途中の再結合というメカニズムは、一般のダイオードと同様であり、このことから予想できるように、電流と発光強度は印加電圧に対して整流性を伴う強い非線形性を示す。

【0397】

有機EL表示装置においては、有機発光層での発光を取り出すために、少なくとも一方の電極が透明であることが必要であり、通常、酸化インジウムスズ（ITO）などの透明導電体で形成した透明電極を陽極として用いていることが好ましい。一方、電子注入を容易にして発光効率を上げるには、陰極に仕事関数の小さな物質を用いることが重要で、通常Mg-Ag、Al-Liなどの金属電極を用いている。

【0398】

上記した位相差フィルムを有する円偏光板は、画面サイズが20インチ以上、すなわち対角線距離が50.8cm以上の大型画面からなる有機EL表示装置に適用することができる。

【0399】

このような構成の有機EL表示装置において、有機発光層は、厚さ10nm程度と極めて薄い膜で形成されている。そのため、有機発光層も透明電極と同様、光をほぼ完全に透過する。その結果、非発光時に透明基板の表面から入射し、透明電極と有機発光層とを透過して金属電極で反射した光が、再び透明基板の表面側へと出るため、外部から視認したとき、有機EL表示装置の表示面が鏡面のように見える。

【0400】

電圧の印加によって発光する有機発光層の表面側に透明電極を備えるとともに、有機発光層の裏面側に金属電極を備えてなる有機EL素子を含む有機EL表示装置において、透明電極の表面側（視認側）に偏光板を設けるとともに、これら透明電極と偏光板との間に位相差板を設けることができる。

【0401】

位相差フィルム及び偏光板は、外部から入射して金属電極で反射してきた光を偏光する作用を有するため、その偏光作用によって金属電極の鏡面を外部から視認させないという効果がある。特に、位相差フィルムを / 4 位相差フィルムで構成し、かつ偏光子と位相差フィルムとの偏光方向のなす角を45°又は135°に調整すれば、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。

【0402】

この有機EL表示装置に入射する外部光は、偏光子により直線偏光成分のみが透過し、この直線偏光は位相差板により一般に楕円偏光となるが、特に位相差フィルムが / 4 位相差フィルムでしかも偏光子と位相差フィルムとの偏光方向のなす角が45°又は135°のときには円偏光となる。

【0403】

この円偏光は、透明基板、透明電極、有機薄膜を透過し、金属電極で反射して、再び有機薄膜、透明電極、透明基板を透過して、位相差フィルムに再び直線偏光となる。そして、この直線偏光は、偏光板の偏光方向と直交しているので、偏光板を透過できない。その結果、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。

【実施例】

【0404】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量%」を表す。

【0405】

実施例1

《偏光板保護フィルムの作製》

〔偏光板保護フィルムA1の作製〕

（フィルム製膜）

10

20

30

40

50

下記成分を、真空ナウターミキサーにて80、133Paの条件下で3時間混合しながら乾燥させて、樹脂組成物を得た。

【0406】

樹脂組成物

アクリル樹脂：住友化学社製 テクノロイ S001 (Tg = 105) 80質量部

アクリル系ゴム粒子(平均粒径：200μm) 20質量部

上記樹脂組成物を、二軸式押出機にて200で熔融混練して、ストランド状に押し出した。ストランド状に押し出された樹脂組成物を水冷した後、カッティングしてペレットを得た。

【0407】

得られたペレットに、温度70の除湿空気を5時間以上循環させて乾燥させた後、温度100の温度を保ったまま、一軸押出機に投入した。一軸押出機に投入されるペレットの水分量は120ppmであった。

【0408】

得られたペレットを用いて、図2に示される熔融流延方式のフィルム製造装置を用いて、フィルムAを製造した。上記得られたペレットを、一軸押出機(201)にて200で熔融混練した後、流延ダイ(204)から、表面温度が90である冷却ローラー(205)上に押し出した。そして、冷却ローラー(205)に押し出された樹脂を、表面の金属層の厚さが2mmである弾性タッチローラ(206)で押圧した後、冷却ローラ(207)と冷却ローラ(208)でさらに冷却して、厚さ100μmのウェブを得た。

【0409】

冷却固化したウェブを剥離ローラー(209)で剥離した後、ローラー式の延伸装置にてウェブの搬送方向(MD方向)に175で、延伸倍率として1.25倍で延伸した。得られたフィルムを、予熱ゾーン、延伸ゾーン、保持ゾーン、及び冷却ゾーンを有し、各ゾーン間にニュートラルゾーンをさらに有するテンター延伸機(212)に導入した。そして、テンター延伸機にてフィルムの幅方向(TD方向)に175で、延伸倍率として1.33倍で延伸した。その後、フィルム温度が30となるまで冷却し、テンター延伸機のクリップを外した。そして、フィルムの幅方向の両端部を切り落として、膜厚60μm、フィルム幅2500mmのフィルムを得た。

【0410】

(アニール処理)

次いで、上記作製したフィルムA1を、加熱ヒーターを搬送方向に複数個配列した加熱ゾーン中を、130で5分間を要して通過させて、アニール処理を施して、フィルムA1を作製した。

【0411】

(ハードコート層の形成)

イルガキュア184(光重合開始剤、BASFジャパン社製)4質量部を、メチルイソブチルケトン(MIBK)中に添加して攪拌し溶解させて、この溶液に、最終固形分量が40質量%となるように、樹脂成分として、ペンタエリスリトールトリアクリレート(PETA)を添加して攪拌した。この溶液に、レベリング剤(製品名：ディフェンザMCF350-5;DIC社製)を固形分比率で0.1質量%相当添加して攪拌し、ハードコート層塗布液を調製した。

【0412】

次いで、このハードコート層塗布液を、上記アニール処理を施したフィルムA1の視認面側に、スリットリバーコート器を用いて、乾燥塗布量が8g/m²となるように塗布して塗膜を形成した。得られた塗膜を100で1分間乾燥させた後、紫外線照射量150mJ/cm²で紫外線を照射して塗膜を硬化させ、厚さ7μmのハードコート層を形成して、偏光板保護フィルムA1を作製した。

【0413】

[偏光板保護フィルムA2~A12の作製]

上記偏光板保護フィルム A 1 の作製において、フィルム製膜時のゴム粒子の有無、アニール処理の有無及びアニール処理条件（温度及びアニール時間）を、表 1 に記載の条件に変更した以外は同様にして作製したフィルム A 2 ~ A 1 2 を用いて、偏光板保護フィルム A 2 ~ A 1 2 を作製した。

【 0 4 1 4 】

〔偏光板保護フィルム A 1 3 ~ A 1 6 の作製〕

上記偏光板保護フィルム A 3 の作製において、フィルム A 3 の膜厚を、60 μm から、それぞれ 30 μm、40 μm、80 μm、95 μm にそれぞれ変更した以外は同様にして作製したフィルム A 1 3 ~ A 1 6 を用いて、偏光板保護フィルム A 1 3 ~ A 1 6 を作製した。

10

【 0 4 1 5 】

〔フィルム A の引き裂き強度の測定〕

上記作製した偏光板保護フィルム A 1 ~ A 1 6 の作製においては、アニール処理を施した後、ハードコート層を形成する前の各フィルム A 1 ~ A 1 6 について、下記の方法に従って、引き裂き強度を測定した。

【 0 4 1 6 】

各フィルム A（ハードコート層形成前）の引き裂き強度は、J I S K 7 1 2 8 - 1 9 9 1 に準拠して、東洋精機（株）製の軽荷重引き裂き装置により、エレメンツ法による MD 方向でのフィルムの引き裂き荷重を測定した。引き裂き強度の測定は、23、55% RH の条件下で行った。

20

【 0 4 1 7 】

上記作製した各偏光板保護フィルムの主要構成を、表 1 に示す。

【 0 4 1 8 】

【表 1】

偏光板 保護フィルム 番号	フィルム A						ハード コート層 有無	フィルム A 該当/ 非該当
	番号	ゴム粒子 有無	アニール処理		膜厚 (μm)	引き裂き強度 (mN)		
			温度(°C)	時間				
A 1	A 1	有	130	5分	60	55	有	非該当
A 2	A 2	有	150	5分	60	60	有	該当
A 3	A 3	有	180	5分	60	110	有	該当
A 4	A 4	有	200	5分	60	80	有	該当
A 5	A 5	有	220	5分	60	57	有	非該当
A 6	A 6	有	—	—	60	50	有	非該当
A 7	A 7	無	—	—	60	25	有	非該当
A 8	A 8	無	180	5分	60	30	有	非該当
A 9	A 9	有	180	30秒	60	45	有	非該当
A 10	A 10	有	180	1分	60	65	有	該当
A 11	A 11	有	180	10分	60	70	有	該当
A 12	A 12	有	180	13分	60	55	有	非該当
A 13	A 13	有	180	5分	25	60	有	該当
A 14	A 14	有	180	5分	40	90	有	該当
A 15	A 15	有	180	5分	80	130	有	該当
A 16	A 16	有	180	5分	95	150	有	該当

30

40

【 0 4 1 9 】

《位相差フィルム B（フィルム B）の作製》

〔セルロース誘導体の作製〕

（セルロース誘導体 1 の作製）

50

第1工程：セルロースエーテルAの合成

広葉樹前加水分解クラフト法パルプ（セルロース含量98.4%）の100gに、60%の水酸化ナトリウム溶液140gを加え混合した。次に、ブロモブタンの400gを加え、攪拌しながら0～5の温度範囲に約1時間保った後、30～40の温度範囲に加温して6時間反応させた。内容物を濾別して、沈殿物を取除いた後、これに温水を加えた。1%のリン酸水溶液で中和した後、アセトン中に滴下して反応生成物を析出させた。濾別により分離し、アセトン/水（9：1）溶液で数回洗浄を繰り返し、60で真空乾燥を行い、プチルセルロースを得た。生成物のブロモブタンによる置換度（MS）は、NMRによる測定の結果、1.1であり、これをセルロースエーテルAとした。

【0420】

10

第2工程：セルロースエーテルAへの多重結合を有する置換基及びアセチル基の導入

メカニカルスターラー、温度計、冷却管及び滴下ロートを装着した3Lの三ツ口フラスコに、第1工程で得られたセルロースエーテルAを200g、ピリジンを90mL、アセトンを2000mL添加し、室温で攪拌した。ここに350gのアセチルクロリドをゆっくりと滴下し、添加後更に50にて8時間攪拌した。反応後、室温に戻るまで放冷し、反応溶液をメタノール20Lへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引濾過により濾別し、大量のメタノールで3回洗浄を行った。得られた白色固体を60で終夜乾燥した後、90で6時間真空乾燥することによりセルロース誘導体1を得た。

20

【0421】

上記調製したセルロース誘導体1のグルコース骨格の置換基の置換度について、Cellulose Communication 6, 73-79 (1999)及びChirality 12(9), 670-674に記載の方法に準じて、¹H-NMR及び¹³C-NMRにより測定し、その平均値を求めた結果、エーテル結合を有する置換基であるブトキシ基の置換基数は1.1であり、多重結合を有する置換基であるベンゾエート基の置換基数は0.6であり、アセチル基の置換基数は1.3であり、総置換度は3.0であった。

【0422】

(セルロース誘導体2～6の作製)

30

上記セルロース誘導体1の作製において、第1工程～第2工程における各構成材料の比率、及び反応条件を適宜選択して、表2に記載のグルコース骨格の置換基構成となるように合成して、セルロース誘導体2～6を得た。

【0423】

以下に上記作製したセルロース誘導体の置換基の構成を、表2に示す。

【0424】

【表 2】

セルロース誘導体							
番号	置換基A			置換基B		その他 置換基 アセチル基	総置換度
	ブトキシ基 置換基数	メトキシ基 置換基数	エトキシ基 置換基数	* 1 置換基数	* 2 置換基数		
1	1.10	0	0	0.60	0	1.30	3.00
2	2.40	0	0	0.60	0	0	3.00
3	0	1.10	0	0.33	0.08	1.05	2.56
4	0	2.15	0	0.33	0.08	0	2.56
5	0	0	2.50	0	0	0	2.50
6	0	0	1.10	0.60	0	1.30	3.00

置換基A：エーテル結合を有する置換基

置換基B：多重結合を有する置換基

* 1 : ベンゾエート基

* 2 : 2,4,5-トリメトキシベンゾエート基

【 0 4 2 5 】

〔位相差フィルム B 1 の作製の作製〕

(微粒子分散液の調製)

微粒子 (アエロジル R 8 1 2 日本アエロジル (株) 製)

1 1 質量部

エタノール

8 9 質量部

以上をディゾルバーで 5 0 分間攪拌混合した後、マントンゴーリン分散機を用いて分散を行い、微粒子分散液を調製した。

【 0 4 2 6 】

(微粒子添加液 1 の調製)

溶解タンクにジメチルクロライドを 5 0 質量部入れ、ジメチルクロライドを十分に攪拌しながら上記調製した微粒子分散液の 5 0 質量部をゆっくりと添加した。更に、二次粒子の粒径が、所定の大きさとなるようにアトライターにて分散を行った。これを日本精線 (株) 製のファインメット N F で濾過して、微粒子添加液 1 を調製した。

【 0 4 2 7 】

(ドーブの調製)

はじめに、加圧溶解タンクに下記に示すジメチルクロライドとエタノールを添加した。有機溶媒の入った加圧溶解タンクに、上記合成したセルロース誘導体 A - 1 を攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解した。次いで、微粒子添加液 1 を添加した後、安積濾紙 (株) 製の安積濾紙 N o . 2 4 4 を使用して濾過し、ドーブを調製した。

【 0 4 2 8 】

ドーブの組成

ジメチルクロライド

3 4 0 質量部

エタノール

6 4 質量部

セルロース誘導体 1

1 0 0 質量部

リターデーション上昇剤 1 (* 1)

5 質量部

エステル化合物 (下記参照)

5 質量部

微粒子添加液 1

2 質量部

* 1 : 特開 2 0 1 3 - 4 4 8 5 6 号公報の段落 (0 1 1 4) に記載の例示化合物 I - (

2)

エステル化合物の調製

1 , 2 - プロピレングリコール 2 5 1 g、無水フタル酸 2 7 8 g、アジピン酸 9 1 g、酢酸 3 1 0 g、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート 0 . 1 9 1 g を、温

10

20

30

40

50

度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた2 Lの四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中200になるまで、攪拌しながら徐々に昇温した。15時間脱水縮合反応させ、反応終了後200で未反応の1,2-プロピレングリコールを減圧留去することにより、エステル化合物を得た。酸価0.10 mg KOH/g、数平均分子量2000であった。

【0429】

(製膜)

上記調製したドープを、ステンレスベルト支持体上で、流延(キャスト)した後、ステンレスベルト支持体上からフィルムを剥離した。

【0430】

剥離した原反フィルムを、加熱しながらテンターを用いて、幅手方向(TD方向)にのみ一軸延伸し、搬送方向(MD方向)には収縮しないように搬送張力を調整した。

10

【0431】

次いで、乾燥ゾーンを多数のローラーを介して搬送させながら乾燥を終了させ、ロール状の原反フィルムを作製した。

【0432】

(延伸工程)

この原反フィルムを、図5に記載の構成からなる斜め延伸装置を用いて、残留溶媒量が0.02%の条件で、搬送方向に対して、フィルムの光学遅相軸が45°となるよう斜め方向に延伸することでロール状の位相差フィルムB1を作製した。

【0433】

20

なお、延伸条件としては、光波長550 nmで測定したフィルム面内の位相差値 R_{0550} が140 nm、膜厚が50 μm 、 R_{0450}/R_{0550} が0.81となるように、ウェブの残留溶媒量が0.02%の条件で、原反フィルムの膜厚、延伸温度、幅手方向(TD方向)及び搬送方向(MD方向)の延伸条件を適宜調整し、延伸倍率が2.0倍となる条件で行った。

【0434】

[位相差フィルムB2~B14の作製]

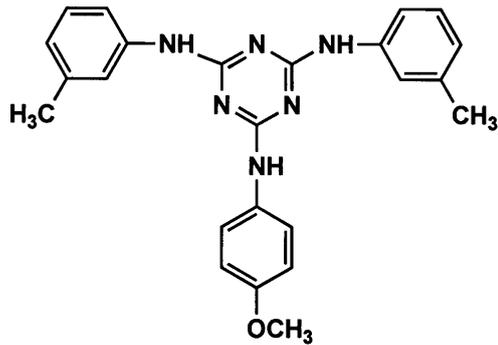
上記位相差フィルムB1の作製において、セルロース誘導体の種類、リターデーション上昇剤の有無と種類、斜め延伸時の残留溶媒量を、表3に記載の条件及び組み合わせに変更した以外は同様にして、位相差フィルムB2~B14を作製した。

30

【0435】

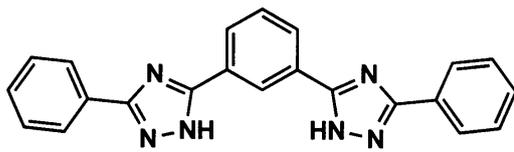
【化14】

リターデーション上昇剤1

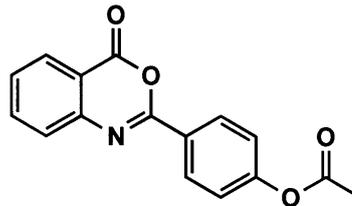


10

リターデーション上昇剤2



リターデーション上昇剤3



20

【0436】

【表3】

位相差 フィルム 番号	セルロース 誘導体 種類	リターデーション 上昇剤 種類	延伸倍率 (倍)	延伸時 残留溶媒量 (質量%)	フィルムB 該当/非該当
B1	1	1	2.0	0.02	該当
B2	1	2	2.0	0.02	該当
B3	1	3	2.0	0.02	該当
B4	1	1	2.0	0.01	該当
B5	1	1	2.0	0.04	該当
B6	1	1	2.0	0.05	該当
B7	1	1	2.0	0.07	該当
B8	1	1	2.0	0.10	該当
B9	1	—	2.0	0.02	該当
B10	2	1	2.0	0.05	該当
B11	3	1	2.0	0.05	該当
B12	4	1	2.0	0.05	該当
B13	5	1	2.0	0.05	該当
B14	6	1	2.0	0.05	該当

30

40

【0437】

《偏光板の作製》

〔偏光板1の作製〕

(偏光子の調製)

厚さ35 μmのポリビニルアルコールフィルムを、35 の水で膨潤させた。得られたフィルムを、ヨウ素0.075 g、ヨウ化カリウム5 g及び水100 gからなる水溶液に60秒間浸漬し、さらにヨウ化カリウム3 g、ホウ酸7.5 g及び水100 gからなる45 の水溶液に浸漬した。得られたフィルムを、延伸温度55、延伸倍率として5.0

50

倍の条件で一軸延伸した。この一軸延伸フィルムを、水洗した後、乾燥させて、厚さ7 μ mの偏光子を得た。

【0438】

(紫外線硬化型接着剤液Cの調製：カチオン重合型)

下記の各成分を混合した後、脱泡してカチオン重合型の紫外線硬化型接着剤液Cを調製した。なお、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートは、50%プロピレンカーボネート溶液として配合し、下記にはトリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートの固形分量を表示した。

【0439】

3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサニカルボキシレート	45 質量部	10
エポリドGT - 301 (ダイセル化学社製の脂環式エポキシ樹脂)	40 質量部	
1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル	15 質量部	
トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート	2.3 質量部	
9, 10 - ジブトキシアントラセン	0.1 質量部	
1, 4 - ジエトキシナフタレン	2.0 質量部	

(偏光板の作製)

下記の方法に従って、図1に記載の構成からなる偏光板1を作製した。カッコ内の数値は、図1に記載した各構成要素の番号を示す。

【0440】

まず、位相差フィルム(109)として、上記作製した位相差フィルムB1を用い、その表面にコロナ放電処理を施した。なお、コロナ放電処理の条件は、コロナ出力強度2.0kW、ライン速度18m/分とした。次いで、位相差フィルム(109)である位相差フィルムB1のコロナ放電処理面に、上記調製したカチオン重合型の紫外線硬化性接着剤液Cを、硬化後の膜厚が約3 μ mとなるようにバーコーターで塗工して紫外線硬化型接着剤層(114A)を形成した。得られた紫外線硬化型接着剤層(114A)に、上記作製したポリビニルアルコール-ヨウ素系の偏光子(110)を貼合した。

【0441】

次いで、ハードコート層(112)を有する偏光板保護フィルム(111)として、上記作製した偏光板保護フィルムA1を用い、ハードコート層の形成面とは反対側の表面に、コロナ放電処理を施した。コロナ放電処理の条件は、コロナ出力強度2.0kW、速度18m/分とした。次いで、偏光板保護フィルム(111)である偏光板保護フィルムA1のコロナ放電処理面に、上記調製した紫外線硬化型接着剤液Cを、硬化後の膜厚が約3 μ mとなるようにバーコーターで塗工して紫外線硬化型接着剤層(114B)を形成した。

【0442】

この紫外線硬化型接着剤層(114A)に、位相差フィルム(109)である位相差フィルムB1の片面に貼合された偏光子(110)を貼合して、ハードコート層(112)を有する偏光板保護フィルム(111)/紫外線硬化型接着剤層(114B)/偏光子(110)/紫外線硬化型接着剤層(114A)/位相差フィルム(109)が積層された積層物を得た。その際に、位相差フィルム(109)の遅相軸と偏光子(110)の吸収軸が互いに45度で交差するように貼合した。

【0443】

この積層物の位相差フィルム(109)面側から、ベルトコンベア付き紫外線照射装置(ランプは、フュージョンUVシステムズ社製のDバルブを使用)を用いて、積算光量が750mJ/cm²となるように紫外線を照射し、光硬化型接着剤層を硬化させ、偏光板1(P)を作製した。

【0444】

[偏光板2~30の作製]

上記偏光板1の作製において、偏光板保護フィルムAの種類、位相差フィルムBの種類

50

及び紫外線硬化型接着剤の種類（ラジカル重合型接着剤、下記参照）を、表4に記載の組み合わせに変更した以外は同様にして、偏光板2～30を作製した。

【0445】

（ラジカル重合型接着剤：偏光板26に適用）

上記カチオン重合型の紫外線硬化型接着剤液Cに代えて、ラジカル重合型の紫外線硬化型接着剤として、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド100質量部に、光重合開始剤（BAS Fジャパン（株）製；商品名イルガキュア127）3質量部を配合した接着剤液Rを用いた。

【0446】

《偏光板の評価》

上記作製した各偏光板について、以下の評価を行った。

【0447】

〔リワーク性の評価〕

上記作製した偏光板1～30について、それぞれ100mm×100mmの大きさに断裁した後、基材レス両面テープLUCIACS CS9621T（日東電工（株）製）を用いてガラス板に貼り付けた。次いで、23、55%RHの環境下で24時間保存を行った後、偏光板を、手でガラス板より剥がして、その時の偏光板を構成するフィルムの状態を目視観察し、下記の基準に従ってリワーク性を評価した。

【0448】

：フィルムが千切れることなく、きれいに剥離することができる

：フィルムにごく僅かの千切れの発生が認められるが、ほぼきれいに剥離できる

：剥離時に、フィルムの一部で千切れが発生するが、何とか剥がすことができ、実用上、許容範囲内の品質である

×：剥離時にフィルムがすぐ千切れてしまい、安定して剥離することができない

〔表面硬度の測定〕

上記作製した各偏光板の視認面側の表面硬度を、下記の方法に従って測定した。

【0449】

各偏光板を50mm×150mmのサイズに切り出し、25、65%RH環境下で測定試料同士が重なり合わない条件で24時間調湿した後、偏光板の視認面側の鉛筆硬度をJIS K 5600 5-4に従い、荷重1kgにて測定した。

【0450】

以上により得られた結果を、表4に示す。

【0451】

10

20

30

【表 4】

偏光板 番号	偏光板 保護フィルム 番号	位相差 フィルム 番号	偏光子 膜厚 (μm)	紫外線硬化型 接着剤	各評価結果		備考
					リワーク性	表面硬度	
1	A1	B1	7.0	カチオン系	×	2.5H	比較例
2	A2	B1	7.0	カチオン系	○	3.0H	本発明
3	A3	B1	7.0	カチオン系	◎	3.5H	本発明
4	A4	B1	7.0	カチオン系	○	3.5H	本発明
5	A5	B1	7.0	カチオン系	×	3.0H	比較例
6	A6	B1	7.0	カチオン系	×	2.5H	比較例
7	A7	B1	7.0	カチオン系	×	2.5H	比較例
8	A8	B1	7.0	カチオン系	×	2.5H	比較例
9	A9	B1	7.0	カチオン系	×	2.5H	比較例
10	A10	B1	7.0	カチオン系	○	3.0H	本発明
11	A11	B1	7.0	カチオン系	○	3.0H	本発明
12	A12	B1	7.0	カチオン系	×	2.5H	比較例
13	A3	B2	7.0	カチオン系	◎	3.5H	本発明
14	A3	B3	7.0	カチオン系	◎	3.5H	本発明
15	A3	B4	7.0	カチオン系	◎	3.5H	本発明
16	A3	B5	7.0	カチオン系	○	3.5H	本発明
17	A3	B6	7.0	カチオン系	○	3.5H	本発明
18	A3	B7	7.0	カチオン系	△	3.5H	本発明
19	A3	B8	7.0	カチオン系	△	3.5H	本発明
20	A3	B9	7.0	カチオン系	△	3.5H	本発明
21	A3	B10	7.0	カチオン系	○	4.0H	本発明
22	A3	B11	7.0	カチオン系	○	4.0H	本発明
23	A3	B12	7.0	カチオン系	○	4.0H	本発明
24	A3	B13	7.0	カチオン系	◎	3.5H	本発明
25	A3	B14	7.0	カチオン系	◎	3.5H	本発明
26	A3	B1	7.0	ラジカル系	○	3.0H	本発明
27	A13	B1	7.0	カチオン系	△	3.5H	本発明
28	A14	B1	7.0	カチオン系	○	3.5H	本発明
29	A15	B1	7.0	カチオン系	○	3.5H	本発明
30	A16	B1	7.0	カチオン系	○	3.5H	本発明

【0452】

表 4 に記載の結果より明らかなように、本発明で規定する構成からなる偏光板保護フィルム A 及び位相差フィルム B を用いた本発明の偏光板は、比較例に対し、リワーク性及び表面硬度に優れていることが分かる。

【0453】

なお、偏光板 3 の構成と同様にして、紫外線接着剤を用いた接着法に変えて、従来公知のポリビニルアルコール接着剤溶液を用いた水糊法により接着を行ったが、接着性不良で、評価に耐える試料を得ることができなかった。

【0454】

実施例 2

《位相差フィルム B 16 ~ 21 の作製》

実施例 1 に記載の位相差フィルム B 1 の作製において、延伸工程における延伸倍率及び

延伸角度を表5に記載の条件に変更した以外は同様にして、位相差フィルムB16~21を作製した。

【0455】

(各フィルムのリターデーション値の測定)

上記作製した位相差フィルムB16~21と、実施例1で作製した位相差フィルムB1のリターデーション値 R_o 及び R_t を、Axometrics社製のAxoscanを用いて、23℃、相対湿度55%RHの環境下で、波長550nmでの複屈折率を測定し、下式に従って算出した。

【0456】

$$R_o = (n_x - n_y) \times d$$

$$R_t = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times d$$

上式において、 n_x 、 n_y 、 n_z は、それぞれ23℃、55%RHの環境下で測定され、 n_x はフィルムの面内の最大の屈折率(遅相軸方向の屈折率)を表し、 n_y はフィルム面内で遅相軸に直交する方向の屈折率を表し、 n_z はフィルム面内に垂直な厚さ方向の屈折率を表し、 d はフィルムの厚さ(nm)を表す。

【0457】

《偏光板32~37の作製》

実施例1に記載の偏光板3の作製において、位相差フィルムB1に代えて、上記作製した位相差フィルムB17~22を用いた以外は同様にして、偏光板32~37を作製した。

【0458】

《有機ELセルの作製》

3mm厚の50インチ(127cm)用無アルカリガラスを用いて、特開2010-20925号公報の実施例に記載されている方法に準じて、特開2010-20925号公報の図8に記載された構成からなる有機ELセルを作製した。

【0459】

《有機EL表示装置の作製》

上記作製した偏光板32~37と、実施例1で作製した偏光板3のそれぞれの位相差フィルム(フィルムB)の表面に接着剤を塗工した後、有機ELセルの視認側に貼合することで有機EL表示装置1~7を作製した。

【0460】

《偏光板の評価：リワーク性の評価》

実施例1に記載の方法と同様にして、リワーク性の評価を行った。

【0461】

《有機EL表示装置の評価：視認性の評価》

下記の方法に従って、上記作製した有機EL表示装置1~7の視認性を評価した。

【0462】

(視認性の評価)

各有機EL表示装置を、23℃、55%RHの環境下で24時間保存した後、電圧を印加せず発光していない状態にして、照度約100lxの室内で、表示パネル上の4隅と中央部の5箇所について、反射色の黒味レベルを目視観察し、下記の基準に従って視認性の評価を行った。

【0463】

○：5箇所の観察点ともに、黒味が引き締まっており、視認性に問題はない

△：5箇所の観察点のうち、1箇所においてやや反射光が漏れている状態が観察されるが、黒味としては十分であり、全体として良好な品質である

◇：5箇所の観察点のうち、2箇所において弱い反射光の漏れが観察されるが、黒味としてはほぼ十分であり、実用上許容される品質である

×：5箇所の観察点のうち、3箇所以上において強い反射光の漏れが観察され、黒味も不十分な点があり、実用上問題となる品質である

10

20

30

40

50

以上により得られた結果を、表 5 に示す。

【 0 4 6 4 】

【表 5】

有機EL 表示装置 番号	偏光板 番号	位相差フィルム(フィルムB)					各評価結果		備考
		番号	延伸倍率 (倍)	リターデーション値		延伸角度 (度)	リワーク性	視認性	
				Ro (nm)	Rt (nm)				
1	32	B16	2.7	180	90	45	△	△	本発明
2	3	B1	2.0	140	71	45	◎	○	本発明
3	33	B17	1.4	100	62	45	○	△	本発明
4	34	B18	2.0	142	70	20	◎	△	本発明
5	35	B19	2.0	140	71	30	◎	△	本発明
6	36	B20	2.0	140	70	50	◎	△	本発明
7	37	B21	2.0	140	71	60	◎	△	本発明

【 0 4 6 5 】

表 5 に記載の結果より明らかなように、位相差フィルム B の延伸倍率としては、2.0 倍で延伸を行うことにより、面内リターデーション値 R_o として、140 nm、すなわち 1/4 の特性を得ることができ、かつ延伸角度としては、45 度であることが、視認性として良好であることが分かる。

【 0 4 6 6 】

実施例 3

《偏光子の作製》

実施例 1 で使用した偏光子 (以下、偏光子 1 と称す。厚さ 7 μm、アニール処理なし) に対し、膜厚及びアニール処理の有無を、表 6 に記載の条件に変更した以外は同様にして、偏光子 2 ~ 7 を作製した。

【 0 4 6 7 】

なお、アニール処理条件は、以下のとおりである。

【 0 4 6 8 】

条件 1 : 100 、 1 分のアニール処理を行った

条件 2 : 100 、 2 分のアニール処理を行った。

【 0 4 6 9 】

《偏光板 38 ~ 43 の作製》

実施例 1 に記載の偏光板 3 の作製において、偏光子 1 に代えて、上記作製した偏光子 2 ~ 7 を用いた以外は同様にして、偏光板 38 ~ 43 を作製した。

【 0 4 7 0 】

《有機 EL セルの作製》

3 mm 厚の 50 インチ (127 cm) 用無アルカリガラスを用いて、特開 2010 - 20925 号公報の実施例に記載されている方法に準じて、特開 2010 - 20925 号公報の図 8 に記載された構成からなる有機 EL セルを作製した。

【 0 4 7 1 】

《有機 EL 表示装置の作製》

上記作製した偏光板 38 ~ 43 と、実施例 1 で作製した偏光板 3 のそれぞれの位相差フィルム (フィルム B) の表面に接着剤を塗工した後、有機 EL セルの視認側に貼合することで有機 EL 表示装置 8 ~ 14 を作製した。なお、有機 EL 表示装置 10 は、実施例 2 で作製した有機 EL 表示装置 2 と同一である。

【 0 4 7 2 】

《偏光板の評価：リワーク性の評価》

実施例 1 に記載の方法と同様にして、リワーク性の評価を行った。

【 0 4 7 3 】

10

20

30

40

50

《偏光板の評価：薄膜適性の評価》

作製した各偏光板の総膜厚を測定し、下記の基準に従って薄膜適性の評価を行った。
以上のランクであれば、ディスプレイの薄型化の要請に対し、偏光板として適性を有していると判定した。

【0474】

：偏光板の総膜厚が、125 μm未満である

：偏光板の総膜厚が、125 μm以上、135 μm未満である

：偏光板の総膜厚が、135 μm以上、140 μm未満である

x：偏光板の層膜厚が、140 μm以上である

《有機EL表示装置の評価：視認性の評価》

実施例2に記載の方法と同様にして視認性を評価した。

【0475】

以上により得られた結果を、表6に示す。

【0476】

【表6】

有機EL 表示装置 番号	偏光板 番号	偏光子			各評価結果			備考
		番号	厚さ (μm)	アニール 処理条件	リワーク性	薄膜適性	視認性	
8	38	2	2	—	△	◎	△	本発明
9	39	3	5	—	○	◎	△	本発明
10	3	1	7	—	◎	◎	○	本発明
11	40	4	20	—	◎	○	△	本発明
12	41	5	25	—	○	△	△	本発明
13	42	6	7	条件1	◎	◎	◎	本発明
14	43	7	7	条件2	◎	◎	◎	本発明

【0477】

表6に記載の結果より明らかなように、偏光子の膜厚が5～20 μmの範囲内であれば、リワーク性、薄膜適性及び視認性に良好な特性を得ることができる。更に、偏光子に対しアニール処理を施すことにより、更に視認性が向上していることが分かる。

【0478】

実施例4

《偏光板保護フィルムAの作製》

〔偏光板保護フィルムA17の作製〕

実施例1に記載の偏光板保護フィルムA3の作製において、ハードコート層の形成を行わなかった以外は同様にして、偏光板保護フィルムA17を作製した。

【0479】

〔偏光板保護フィルムA18の作製〕

実施例1に記載の偏光板保護フィルムA3の作製において、ハードコート層上に更に下記の方法に従って反射防止層の形成を行った以外は同様にして、偏光板保護フィルムA18を作製した。

【0480】

(反射防止層の形成)

低屈折率層形成用塗布液の調製

メガファック RS-75

0.1質量部

ペンタエリスリトールテトラアクリレート-3A

100質量部

内部に空隙を有する低屈折率シリカ微粒子分散液(一次粒子径30nm/固形分20質量%/メチルエチルケトン分散)

1500質量部

光重合開始剤(BASFジャパン社製 商品名:イルガキュア184)

5質量部

10

20

30

40

50

メチルエチルケトンに、固形分率が10質量%になるように溶解して、低屈折率層形成用塗液を調製した。

【0481】

低屈折率層の形成

実施例1に記載の偏光板保護フィルムA3のハードコート層上に、低屈折率層を形成した。上記調製した低屈折率層形成用塗液を、乾燥後の膜厚が100nmとなるように塗布した。塗布後、乾燥を行った。乾燥は、第一乾燥温度25度を10秒行った後に、第二乾燥温度80度を60秒で行った。更に、紫外線照射装置(フュージョンUVシステムジャパン社製、光源Hパルプ)を用いて照射線量300mJ/m²で紫外線照射を行って硬膜させて、反射防止層を形成した。

10

【0482】

《偏光板44及び45の作製》

実施例1に記載の偏光板3の作製において、偏光板保護フィルムA3に代えて、上記作製した偏光板保護フィルムA17及びA18を用いた以外は同様にして、偏光板44及び45を作製した。

【0483】

《有機ELセルの作製》

3mm厚の50インチ(127cm)用無アルカリガラスを用いて、特開2010-20925号公報の実施例に記載されている方法に準じて、特開2010-20925号公報の図8に記載された構成からなる有機ELセルを作製した。

20

【0484】

《有機EL表示装置の作製》

上記作製した偏光板44及び45と、実施例1で作製した偏光板3のそれぞれの位相差フィルム(フィルムB)の表面に接着剤を塗工した後、有機ELセルの視認側に貼合することで有機EL表示装置15~17を作製した。なお、有機EL表示装置16は、実施例2で作製した有機EL表示装置2と同一である。

【0485】

《偏光板の評価》

実施例1に記載の方法と同様にして、リワーク性及び表面硬度の評価を行った。

30

【0486】

《有機EL表示装置の評価：視認性の評価》

実施例2に記載の方法と同様にして視認性を評価した。

【0487】

以上により得られた結果を、表7に示す。

【0488】

【表7】

有機EL表示装置番号	偏光板番号	偏光板保護フィルム			各評価結果			備考
		番号	ハードコート層	反射防止層	リワーク性	表面硬度	視認性	
15	44	17	無	無	△	2.0H	△	本発明
16	3	3	有	無	◎	3.5H	○	本発明
17	45	18	有	有	◎	3.5H	◎	本発明

40

【0489】

表7に記載の結果より明らかなように、偏光板保護フィルムの表面に、ハードコート層を設けることにより、リワーク性及び表面硬度が向上し、更に反射防止層を設けることにより、視認性がより一層向上していることが分かる。

【符号の説明】

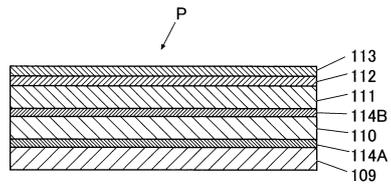
【0490】

50

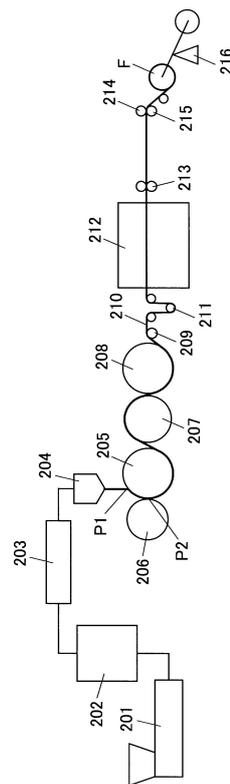
1	溶解釜	
3、6、12、15	濾過器	
4、13	ストックタンク	
5、14	送液ポンプ	
8、16	導管	
10	紫外線吸収剤仕込釜	
20	合流管	
21	混合機	
30	ダイ	
31	金属支持体	10
32	ウェブ	
33	剥離位置	
34	テンター装置	
35	ローラ乾燥装置	
41	仕込釜	
42	ストックタンク	
43	ポンプ	
44	濾過器	
D1	繰出方向	
D2	巻取方向	20
F	光学フィルム	
i	屈曲角度（繰出し角度）	
Ci、Co	把持具	
Ri、Ro	レール	
Wo	延伸前のフィルムの幅	
W	延伸後のフィルムの幅	
A	有機エレクトロルミネセンス表示装置	
B	有機エレクトロルミネセンス素子	
P	偏光板	
101	透明基板	30
102	金属電極	
103	TFT	
104	有機発光層	
105	透明電極	
106	絶縁層	
107	封止層	
108	フィルム	
109	/ 4位相差フィルム	
110	偏光子	
111	偏光板保護フィルム	40
112	ハードコート層	
113	反射防止層	
114A、114B	紫外線硬化型接着剤層	
201	押出機	
202	フィルター	
203	スタチックミキサー	
204	流延ダイ	
205	回転支持体（第1冷却ローラー）	
206	挟圧回転体（弾性タッチローラー）	
207	回転支持体（第2冷却ローラー）	50

- 208 回転支持体（第3冷却ローラー）
- 209 剥離ローラー
- 211、213、214、215 搬送ローラー
- 210 フィルム
- 212 延伸装置
- 216 巻取り装置

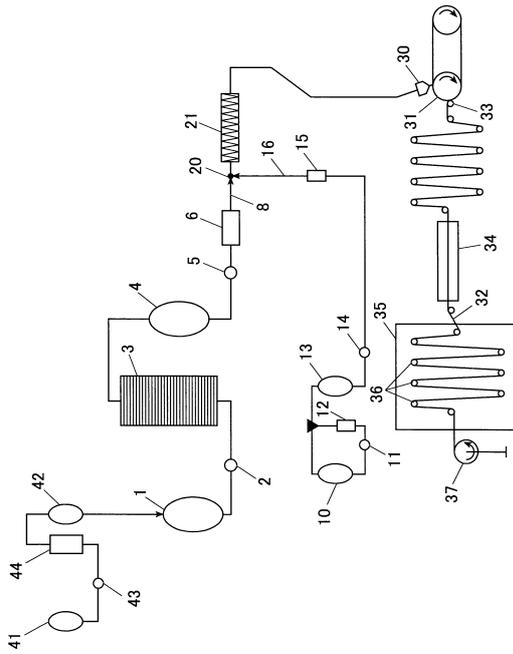
【図1】



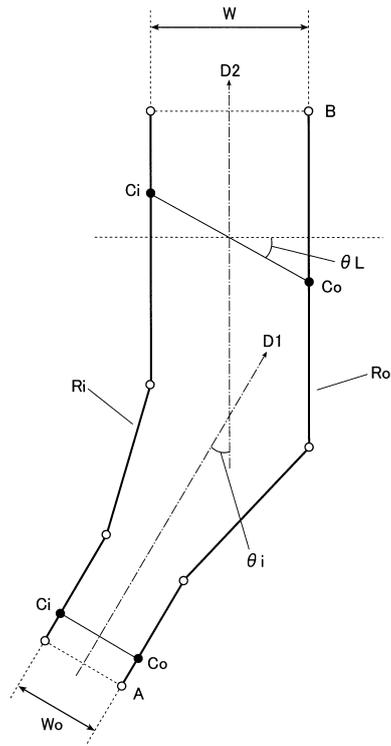
【図2】



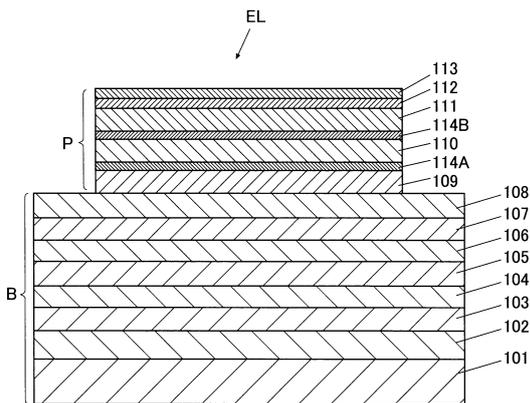
【 図 3 】



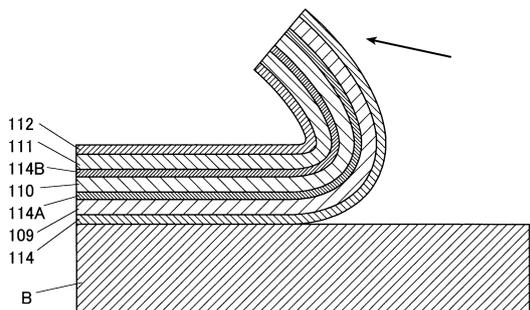
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2013/031364(WO,A1)
国際公開第2013/080514(WO,A1)
特開2013-015755(JP,A)
国際公開第2009/150926(WO,A1)
特開2010-209126(JP,A)
特開2011-219548(JP,A)
特表2014-524595(JP,A)
国際公開第2012/120897(WO,A1)
国際公開第2013/025397(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 5/30