

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-126585

(P2006-126585A)

(43) 公開日 平成18年5月18日(2006.5.18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30	2H049
GO2F 1/1335 (2006.01)	GO2F 1/1335 510	2H091

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 77 頁)

(21) 出願番号	特願2004-315973 (P2004-315973)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社
(22) 出願日	平成16年10月29日 (2004.10.29)		神奈川県南足柄市中沼210番地
(特許庁注：以下のものは登録商標)		(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
1. テフロン		(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343 弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

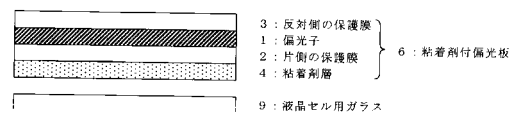
(54) 【発明の名称】 粘着剤付偏光板及び液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 液晶表示装置に使用したときに、高温高湿条件下における偏光板の寸法変化による応力を緩和し、光漏れを抑制する粘着剤付偏光板、および該粘着剤付偏光板を使用した液晶表示装置を提供すること。

【解決手段】 ポリビニルアルコールからなる偏光子(1)の少なくとも片側に保護膜(2)と粘着剤層(4)を有する粘着剤付偏光板(6)であって、液晶セル用ガラス(9)に貼着し、50 95%RHで120時間サーモ処理した後の偏光板吸収軸方向の寸度変化率が、ガラスに貼着しない場合の該偏光板吸収軸方向の寸度変化率の40%乃至100%である粘着剤付偏光板、または、液晶セル用ガラスに貼着し、50 95%RHで120時間サーモ処理した後の偏光板吸収軸方向の寸度変化率が、もとの寸法の-0.15%乃至-1.0%である粘着剤付偏光板。該粘着剤付偏光板を該粘着剤により液晶セルに貼着したVAモード等の液晶表示装置。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリビニルアルコールからなる偏光子の少なくとも片側に保護膜と粘着剤層を有する粘着剤付偏光板であって、液晶セル用ガラスに貼着した場合の 50 95%RH で 120 時間サーモ処理した後の偏光板吸収軸方向の寸度変化率が、液晶セル用ガラスに貼着しない場合の 50 95%RH で 120 時間サーモ処理した後の偏光板吸収軸方向の寸度変化率の 40%乃至 100%であることを特徴とする、粘着剤付偏光板。

【請求項 2】

ポリビニルアルコールからなる偏光子の少なくとも片側に保護膜と粘着剤層を有する粘着剤付偏光板であって、液晶セル用ガラスに貼着した場合の 50 95%RH で 120 時間サーモ処理した後の偏光板吸収軸方向の寸度変化率が、もとの寸法の -0.15%乃至 -1.0%であることを特徴とする、粘着剤付偏光板。

10

【請求項 3】

前記片側の保護膜の、波長 590nm における正面レターデーション値 $Re_{(590)}$ および波長 590nm における膜厚方向のレターデーション値 $Rth_{(590)}$ が、下記数式 (I) 及び (II) を満たすことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の粘着剤付偏光板。

$$\text{数式 (I)} : 20 \text{ nm} < Re_{(590)} < 200 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (II)} : 70 \text{ nm} < Rth_{(590)} < 400 \text{ nm}$$

【請求項 4】

前記片側の保護膜の、前記 $Re_{(590)}$ の値と前記 $Rth_{(590)}$ の値との比 (Re/Rth 比) が 0.1 乃至 0.8 であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の粘着剤付偏光板。

20

【請求項 5】

前記片側の保護膜が、セルロースの水酸基がアセチル基および炭素原子数が 3 以上のアシル基で置換されたセルロースの混合脂肪酸エステルであるセルロースアシレートを主たるポリマー成分とするセルロースアシレートフィルムであって、

該セルロースアシレートが、アセチル基の置換度 A と、炭素原子数が 3 以上のアシル基の置換度 B とが下記数式 (III)、(IV) を満たすことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の粘着剤付偏光板。

$$\text{数式 (III)} : 2.0 < A + B < 3.0$$

$$\text{数式 (IV)} : 0 < B$$

30

【請求項 6】

前記炭素原子数が 3 以上のアシル基がブタノイル基であることを特徴とする請求項 5 に記載の粘着剤付偏光板。

【請求項 7】

前記炭素原子数が 3 以上のアシル基がプロピオニル基であることを特徴とする請求項 5 に記載の粘着剤付偏光板。

【請求項 8】

前記片側の保護膜が、セルロースを構成するグルコース単位の水酸基を炭素原子数が 2 以上のアシル基で置換して得られたセルロースアシレートからなるフィルムであって、セルロースを構成するグルコース単位の 2 位の水酸基のアシル基による置換度を DS2、3 位の水酸基のアシル基による置換度を DS3、6 位の水酸基のアシル基による置換度を DS6 としたときに、下記式 (V) および (VI) を満たすセルロースアシレートフィルムであることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の粘着剤付偏光板。

40

$$\text{数式 (V)} : 2.0 < DS2 + DS3 + DS6 < 3.0$$

$$\text{数式 (VI)} : DS6 / (DS2 + DS3 + DS6) < 0.315$$

【請求項 9】

前記アシル基がアセチル基であることを特徴とする請求項 8 に記載の粘着剤付偏光板。

【請求項 10】

前記片側の保護膜が、可塑剤、紫外線吸収剤、剥離促進剤、染料、及びマツト剤のうち

50

1種以上を含有していることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の粘着剤付偏光板。

【請求項11】

前記片側の保護膜が、棒状化合物または円盤状化合物のレターデーション発現剤を1種以上含有していることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の粘着剤付偏光板。

【請求項12】

前記片側の保護膜が、高分子フィルム上に光学異方性層を設けたものであることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の粘着剤付偏光板。

【請求項13】

前記片側の保護膜と反対側に配置される保護膜の表面にハードコート層、防眩層、反射防止層の少なくとも一層を設けたことを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の粘着剤付偏光板。

【請求項14】

請求項1乃至13のいずれかに記載の粘着剤付偏光板の、前記片側の保護膜側に、粘着剤を用いて位相差膜を貼合したことを特徴とする粘着剤付偏光板。

【請求項15】

請求項1乃至14のいずれかに記載の粘着剤付偏光板を、前記粘着剤層の粘着剤により液晶セルに貼着することにより、前記片側の保護膜が液晶セル側に配置されることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項16】

請求項1乃至14のいずれかに記載の粘着剤付偏光板を、前記粘着剤層の粘着剤により液晶セルに貼着することにより、前記片側の保護膜が液晶セル側に配置されることを特徴とするVAモードの液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶セル用ガラスに貼着した場合の高温高湿条件下における偏光板吸収軸方向の寸度変化率が、適当な値を示す粘着剤付偏光板と、該偏光板を使用することで、パネルの端部分の光漏れがほとんどない液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置は、低電圧・低消費電力で小型化・薄膜化が可能など様々な利点からパーソナルコンピューターや携帯機器のモニター、テレビ用途に広く利用されている。このような液晶表示装置は液晶セル内の液晶分子の配列状態により様々なモードが提案されているが、従来は液晶セルの下側基板から上側基板に向かって約90°傾いた配列状態になるTNモードが主流であった。

一般に液晶表示装置は液晶セル、光学補償シート、偏光子から構成される。光学補償シートは画像着色を解消したり、視野角を拡大するために用いられており、延伸した複屈折フィルムや透明フィルムに液晶を塗布したフィルムが使用されている。例えば、特許文献1ではディスコティック液晶をトリアセチルセルロースフィルム上に塗布し配向させて固定化した光学補償シートをTNモードの液晶セルに適用し、視野角を広げる技術が開示されている。しかしながら、大画面で様々な角度から見るのが想定されるテレビ用途の液晶表示装置は視野角依存性に対する要求が厳しく、前述のような手法をもってしても要求を満足することはできていない。そのため、IPS(In-Plane Switching)モード、OCB(Optically Compensatory Bend)モード、VA(Vertically Aligned)モードなど、TNモードとは異なる液晶表示装置が研究されている。特にVAモードはコントラストが高く、比較的製造の歩留まりが高いことからTV用の液晶表示装置として着目されている。

【0003】

10

20

30

40

50

液晶表示装置に不可欠な偏光子の素材としては、一般に、ポリビニルアルコール（以下、「PVA」とも記す。）が主に用いられており、PVAフィルムを一軸延伸してから、ヨウ素あるいは二色性染料で染色するかあるいは染色してから延伸し、さらにホウ素化合物で架橋することにより偏光子が形成される。

また、セルロースアシレートフィルムは、他のポリマーフィルムと比較して、光学的等方性が高い（レターデーション値が低い）という特徴がある。従って、偏光板の保護膜のように光学的等方性が要求される用途には、セルロースアシレートフィルムを用いることが普通である。

一方、液晶表示装置の光学補償シート（位相差フィルム）には、逆に光学的異方性（高いレターデーション値）が要求される。特にVA用の光学補償シートでは30乃至200nmの正面レターデーション（Re）、70乃至400nmの膜厚方向レターデーション（Rth）が必要とされる。従って、光学補償シートとしては、ポリカーボネートフィルムやポリスルホンフィルムのようなレターデーション値が高い合成ポリマーフィルムを用いることが普通であった。

以上のように光学材料の技術分野では、ポリマーフィルムに光学的異方性（高いレターデーション値）が要求される場合には合成ポリマーフィルムを使用し、光学的等方性（低いレターデーション値）が要求される場合にはセルロースアシレートフィルムを使用することが一般的な原則であった。

【0004】

特許文献2には、従来一般的な原則を覆して、光学的異方性が要求される用途にも使用できる高いレターデーション値を有するセルロースアセテートフィルムが提案されている。この提案ではセルローストリアセテートで高いレターデーション値を実現するために、少なくとも2つの芳香環を有する芳香族化合物、中でも1,3,5-トリアジン環を有する化合物を添加し、延伸処理を行っている。一般にセルローストリアセテートは延伸しにくい高分子素材であり、複屈折率を大きくすることは困難であることが知られているが、添加剤を延伸処理で同時に配向させることにより複屈折率を大きくすることを可能にし、高いレターデーション値を実現している。このフィルムは偏光板の保護膜を兼ねることができるため、安価で薄膜な液晶表示装置を提供することができる利点がある。

特許文献3には炭素数2~4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をAとし、プロピオニル基またはブチリル基の置換度をBとしたとき、式 $2.0 < A + B < 3.0$ 及び式 $A < 2.4$ を同時に満たすセルロースエステルを含有する光学フィルムであって、更に、波長590nmにおける遅相軸方向の屈折率 N_x 及び進相軸方向の屈折率 N_y が式 $0.0005 < N_x - N_y < 0.0050$ を満たすことを特徴とする光学フィルムが開示されている。

特許文献4にはVAモード液晶表示装置に用いられる偏光板において、該偏光板が、偏光子と光学的に二軸性の混合脂肪酸セルロースエステルフィルムとを有し、液晶セルと偏光子の間に該光学的に二軸性の混合脂肪酸セルロースエステルフィルムが配置されていることを特徴とする偏光板が開示されている。

一方で、特許文献5では、熱又は湿熱条件下における粘着剤層の応力緩和性に優れ、高温および高温高湿雰囲気下において、剥がれ、発泡および光漏れを大幅に抑制する光学部材用粘着剤およびその光学部材用粘着剤を使用した光学部材が開示されている。

【0005】

【特許文献1】特許第2587398号公報

【特許文献2】欧州特許出願公開第911656号明細書

【特許文献3】特開2002-71957号公報

【特許文献4】特開2003-270442号公報

【特許文献5】特開2003-34781号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

20

30

40

50

上述の特許文献1～4に開示されている方法は、安価でかつ薄い液晶表示装置が得られる点で有効である。しかしながら近年、使用年数が増すにつれて、パネルの端部分に光漏れが生じるという問題が明らかになってきており、長期的使用を想定した強制試験等でも、同様の現象が発生し、問題となっている。

前述の、パネルの端部分に生じる光漏れは、パネルに対する偏光板の吸収軸の角度によって現れ方が異なり、TNモードのようにパネルに対して吸収軸が45°に傾いているものは、画面周辺部に額縁状の光漏れが生じる。また、VAモードやIPSモードのようにパネルに対して吸収軸が0°又は90°であるものは、画面の4隅に光漏れが生じる。

いずれのモードでも、このような端部分の光漏れの発生しない偏光板の開発が要望されている。

10

特許文献5では、光学装置用フィルム等の部材の寸法変化による応力を緩和し、光漏れや色むらを抑制する光学部材用アクリル系粘着剤、及び該粘着剤を用いた光学部材を提供する方法を開示しているが、粘着剤の膜厚の効果については言及されていなかった。従来、粘着剤層の膜厚については、通常20～30μm程度であったが、本発明者らが鋭意研究した結果、粘着剤の膜厚が大きいと、偏光板の寸法変化のために生じる応力を緩和しやすいことがわかった。

また、特許文献5では、100、500時間後の液晶パネルの白ヌケ、色ムラ改善のため、光学部材の寸法変化率を規定しているが、本件のような、湿熱条件後に関しては言及されていなかった。

本発明の目的は、高温高湿条件下における、偏光板の寸法変化による応力を緩和し、光漏れを抑制する粘着剤付偏光板、および該粘着剤付偏光板を使用した液晶表示装置を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らが鋭意検討した結果、PVAの延伸配向ムラの小さい偏光子を使用することで、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記構成の偏光板及び液晶表示装置であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

(1) ポリビニルアルコールからなる偏光子の少なくとも片側に保護膜と粘着剤層を有する粘着剤付偏光板であって、液晶セル用ガラスに貼着した場合の50～95%RHで120時間サーモ処理した後の偏光板吸収軸方向の寸度変化率が、液晶セル用ガラスに貼着しない場合の50～95%RHで120時間サーモ処理した後の偏光板吸収軸方向の寸度変化率の40%乃至100%であることを特徴とする、粘着剤付偏光板。

30

(2) ポリビニルアルコールからなる偏光子の少なくとも片側に保護膜と粘着剤層を有する粘着剤付偏光板であって、液晶セル用ガラスに貼着した場合の50～95%RHで120時間サーモ処理した後の偏光板吸収軸方向の寸度変化率が、もとの寸法の-0.15%乃至-1.0%であることを特徴とする、粘着剤付偏光板。

(3) 前記粘着剤層の膜厚が、100μm乃至400μmであることを特徴とする(1)または(2)に記載の粘着剤付偏光板。

(4) 前記片側の保護膜の、波長590nmにおける正面レターション値 $Re_{(590)}$ 、および波長590nmにおける膜厚方向のレターション値 $Rth_{(590)}$ が、下記数式(I)及び(II)を満たすことを特徴とする(1)乃至(3)のいずれかに記載の粘着剤付偏光板。

40

数式(I) : $20nm < Re_{(590)} < 200nm$

数式(II) : $70nm < Rth_{(590)} < 400nm$

(5) 前記片側の保護膜の、前記 $Re_{(590)}$ の値と前記 $Rth_{(590)}$ の値との比(Re/Rth 比)が0.1乃至0.8であることを特徴とする(1)乃至(4)のいずれかに記載の粘着剤付偏光板。

(6) 前記片側の保護膜が、セルロースの水酸基がアセチル基および炭素原子数が3以上のアシル基で置換されたセルロースの混合脂肪酸エステルであるセルロースアシレート

50

を主たるポリマー成分とするセルロースアシレートフィルムであって、

該セルロースアシレートが、アセチル基の置換度 A と、炭素原子数が 3 以上のアシル基の置換度 B とが下記数式 (III)、(IV) を満たすことを特徴とする (1) 乃至 (5) のいずれかに記載の粘着剤付偏光板。

$$\text{数式 (III)} : 2.0 < A + B < 3.0$$

$$\text{数式 (IV)} : 0 < B$$

(7) 前記炭素原子数が 3 以上のアシル基がブタノイル基であることを特徴とする (6) に記載の粘着剤付偏光板。

(8) 前記炭素原子数が 3 以上のアシル基がプロピオニル基であることを特徴とする (6) に記載の粘着剤付偏光板。

(9) 前記片側の保護膜が、セルロースを構成するグルコース単位の水酸基を炭素原子数が 2 以上のアシル基で置換して得られたセルロースアシレートからなるフィルムであって、セルロースを構成するグルコース単位の 2 位の水酸基のアシル基による置換度を DS2、3 位の水酸基のアシル基による置換度を DS3、6 位の水酸基のアシル基による置換度を DS6 としたときに、下記式 (V) および (VI) を満たすセルロースアシレートフィルムであることを特徴とする (1) 乃至 (8) のいずれかに記載の粘着剤付偏光板。

$$\text{数式 (V)} : 2.0 < DS2 + DS3 + DS6 < 3.0$$

$$\text{数式 (VI)} : DS6 / (DS2 + DS3 + DS6) > 0.315$$

(10) 前記アシル基がアセチル基であることを特徴とする (9) に記載の粘着剤付偏光板。

(11) 前記片側の保護膜が、可塑剤、紫外線吸収剤、剥離促進剤、染料、及びマツト剤のうち 1 種以上を含有していることを特徴とする (1) 乃至 (10) のいずれかに記載の粘着剤付偏光板。

(12) 前記片側の保護膜が、棒状化合物または円盤状化合物のレターデーション発現剤を 1 種以上含有していることを特徴とする (1) 乃至 (11) のいずれかに記載の粘着剤付偏光板。

(13) 前記片側の保護膜が、高分子フィルム上に光学異方性層を設けたものであることを特徴とする (1) 乃至 (12) のいずれかに記載の粘着剤付偏光板。

(14) 前記片側の保護膜と反対側に配置される保護膜の表面にハードコート層、防眩層、反射防止層の少なくとも一層を設けたことを特徴とする (1) 乃至 (13) のいずれかに記載の粘着剤付偏光板。

(15) (1) 乃至 (14) のいずれかに記載の粘着剤付偏光板の、前記片側の保護膜側に、粘着剤を用いて位相差膜を貼付したことを特徴とする粘着剤付偏光板。

(16) (1) 乃至 (15) のいずれかに記載の粘着剤付偏光板を、前記粘着剤層の粘着剤により液晶セルに貼付することにより、前記片側の保護膜が液晶セル側に配置されることを特徴とする液晶表示装置。

(17) (1) 乃至 (15) のいずれかに記載の粘着剤付偏光板を、前記粘着剤層の粘着剤により液晶セルに貼付することにより、前記片側の保護膜が液晶セル側に配置されることを特徴とする VA モードの液晶表示装置。

【発明の効果】

【0008】

本発明の偏光板を使用することにより、高温高湿条件下における、偏光板の寸法変化による応力を緩和することができ、パネルの端部分の光漏れが生じない液晶表示装置を作製することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明について更に詳細に説明する。なお、本明細書において、数値が物性値、特性値等を表す場合に、「(数値 1) ~ (数値 2)」という記載は「(数値 1) 以上 (数値 2) 以下」の意味を表す。また、本明細書において、「(メタ) アクリレート」との記載は、「アクリレート及びメタクリレートの少なくともいずれか」の意味を表す。「(メ

10

20

30

40

50

タ) アクリル酸」等も同様である。

【0010】

〔偏光板〕

まず、本発明の偏光板について説明する。

【0011】

本発明の偏光板は、偏光子の少なくとも片側に保護膜と粘着剤層を有する粘着剤付偏光板である。(図1)

本発明の粘着剤付偏光板は、液晶セル用ガラス板に貼着し、50～95%RHで120時間サーモ処理した後の偏光板吸収軸方向の寸度変化率が、ガラスに貼着しない場合の50%乃至100%であるか、液晶セル用ガラスに貼着し、50～95%RHで120時間サーモ処理した後の偏光板吸収軸方向の寸度変化率が、もとの寸法の0.15%乃至1.0%であり、本発明の偏光板を使用することにより、パネルの端部分の光漏れが生じない液晶表示装置を作製することができる。

10

【0012】

本発明の粘着剤付偏光板は、好ましくは後述の本発明に関する光学用セルロースアシレートフィルムを少なくとも1枚、偏光子の保護膜として用いたものである。

偏光板は、通常、偏光子およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる。そして、本発明では、好ましくは少なくとも一方の保護膜として、後述の本発明に関するセルロースアシレートフィルムを用いる。他方の保護膜は、本発明に関するセルロースアシレートフィルムを用いても、通常のセルロースアセテートフィルムを用いてもよい。

20

また、本発明の粘着剤付偏光板は、前述の偏光板に膜厚100乃至400 μ mの粘着剤層を有するものである。

本発明では、高温高湿条件下における偏光板の寸度変化によって生じる応力を、例えば粘着剤の膜厚を増加させることで緩和しやすくし、画面端部分に生じる光漏れを抑制し、優れた表示品位を実現させている。

【0013】

〔偏光子〕

偏光板の偏光子には、ヨウ素系偏光子、二色性染料を用いる染料系偏光子やポリエチレン系偏光子がある。ヨウ素系偏光子および染料系偏光子は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。

30

本発明の偏光板に関する偏光子は、ポリビニルアルコール(PVA)と二色性分子から構成することが好ましい。

PVAは、ポリ酢酸ビニルをケン化したポリマー素材であるが、例えば不飽和カルボン酸、不飽和スルホン酸、オレフィン類、ビニルエーテル類のような酢酸ビニルと共重合可能な成分を含有しても構わない。また、アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基等を含有する変性PVAも用いることができる。

【0014】

PVAのケン化度は特に限定されないが、溶解性等の観点から80～100mol%が好ましく、90～100mol%が特に好ましい。またPVAの重合度は、1000～3800が好ましく、1500～3800が特に好ましい。

40

PVAのシンジオタクティシティーは特許第2978219号公報に記載されているように耐久性を改良するため55%以上が好ましいが、特許第3317494号公報に記載されている45～52.5%も好ましく用いることができる。

【0015】

PVAはフィルム化した後、二色性分子を導入して偏光子を構成することが好ましい。PVA原反フィルムの製造方法は、PVA系樹脂を水又は有機溶媒に溶解した原液を流延して成膜する方法が一般に好ましく用いられる。原液中のポリビニルアルコール系樹脂の濃度は、通常5～20質量%であり、この原液を流延法により製膜することによって、膜厚10～200 μ mのPVA原反フィルムを製造できる。PVA原反フィルムの製造は、特許第3342516号公報、特開平09-328593号公報、特開平13-3028

50

17号公報、特開平14-144401号公報を参考にして行うことができる。

PVA原反フィルムの結晶化度は、特に限定されないが、特許第3251073号公報に記載されている平均結晶化度(Xc)50~75質量%や、面内の色相バラツキを低減させるため、特開平14-236214号公報に記載されている結晶化度38%以下のPVA原反フィルムを用いることができる。

【0016】

PVA原反フィルムの複屈折(n)は小さいことが好ましく、特許第3342516号公報に記載されている複屈折が 1.0×10^{-3} 以下のPVA原反フィルムを好ましく用いることができる。但し、特開平14-228835号公報に記載されているように、PVAフィルムの延伸時の切断を回避しながら高偏光度を得るため、PVA原反フィルムの複屈折を0.02以上0.01以下としてもよいし、特開平14-60505号公報に記載されているように $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ の値を0.0003以上0.01以下としてもよい。PVA原反フィルムのレターデーション(面内)は0nm以上100nm以下が好ましく、0nm以上50nm以下がさらに好ましい。また、PVA原反フィルムのRth(膜厚方向)は0nm以上500nm以下が好ましく、0nm以上300nm以下がさらに好ましい。

この他、本発明の偏光板には、特許第3021494号公報に記載されている1、2-グリコール結合量が1.5モル%以下のPVA原反フィルム、特開平13-316492号公報に記載されている5 μ m以上の光学的異物が100cm²当たり500個以下であるPVA原反フィルム、特開平14-30163号公報に記載されているフィルムのTD方向の熱水切断温度斑が1.5以下であるPVAフィルム、さらにグリセリンなどの3~6価の多価アルコールを1~100質量部混合したり、特開平6-289225号公報に記載されている可塑剤を15質量%以上混合した溶液から製膜したPVA原反フィルムを好ましく用いることができる。

PVA原反フィルムの延伸前のフィルム膜厚は特に限定されないが、フィルム保持の安定性、延伸の均質性の観点から、1 μ m~1mmが好ましく、20~200 μ mが特に好ましい。特開平14-236212号公報に記載されているように水中において4倍から6倍の延伸を行った時に発生する応力が10N以下となるような薄いPVA原反フィルムを使用してもよい。

【0017】

二色性分子はI₃⁻やI₅⁻などの高次のヨウ素イオンもしくは二色性染料を好ましく使用することができる。本発明では高次のヨウ素イオンが特に好ましく使用される。高次のヨウ素イオンは、永田良編、「偏光板の応用」、CMC出版や工業材料、第28巻、第7号、p39~p45に記載されているようにヨウ素をヨウ化カリウム水溶液に溶解した液および/もしくはホウ酸水溶液にPVAを浸漬し、PVAに吸着・配向した状態で生成することができる。

二色性分子として二色性染料を用いる場合は、アゾ系色素が好ましく、特にビスアゾ系とトリスアゾ系色素が好ましい。二色性染料は水溶性のものが好ましく、このため二色性分子にスルホン酸基、アミノ基、水酸基などの親水性置換基が導入され、遊離酸、あるいはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン類の塩として好ましく用いられる。

このような二色性染料の具体例としては、例えば、C.I. Direct Red 37、Congo Red (C.I. Direct Red 28)、C.I. Direct Violet 12、C.I. Direct Blue 90、C.I. Direct Blue 22、C.I. Direct Blue 1、C.I. Direct Blue 151、C.I. Direct Green 1等のベンジジン系、C.I. Direct Yellow 44、C.I. Direct Red 23、C.I. Direct Red 79等のジフェニル尿素系、C.I. Direct Yellow 12等のスチルベン系、C.I. Direct Red 31等のジナフチルアミン系、C.I. Direct Red 81、C.I. Direct Violet 9、C.I. Direct Blue 78等のJ酸系を挙げることができる。

これ以外にも、C.I. Direct Yellow 8、C.I. Direct Yellow 28、C.I. Direct Yellow 86、C.I. Direct Yellow 87、C.I. Direct Yellow 142、C.I. Direct Orange 26、C.I. Direct Orange 39、C.I. Direct Orange 72、C.I. Direct Orange 106、C.I. Direct Orange 107、C.I. Direct Red 2、C.I. Direct Red 39、C.I. Direct Red 83、C.I. Direct Red 89、C.I. Direct Red 240、C.I. Direct Red 242、C.I. Direct Red 247、C.I. Direct Violet 48、C.I. Direct Violet 51、C.I. Direct Violet 98、C.I. Direct Blue 15、C.I. Direct Blue 67、C.I. Direct Blue 71、C.I. Direct Blue 98、C.I. Direct Blue 168、C.I. Direct Blue 202、C.I. Direct Blue 236、C.I. Direct Blue 249、C.I. Direct Blue 270、C.I. Direct Green 59、C.I. Direct Green 85、C.I. Direct Brown 44、C.I. Direct Brown 106、C.I. Direct Brown 195、C.I. Direct Brown 210、C.I. Direct Brown 223、C.I. Direct Brown 224、C.I. Direct Black 1、C.I. Direct Black 17、C.I. Direct Black 19、C.I. Direct Black 54等が、さらに特開昭62-70802号、特開平1-161202号、特開平1-172906号、特開平1-172907号、特開平1-183602号、特開平1-248105号、特開平1-265205号、特開平7-261024号、の各公報記載の二色性染料等も好ましく使用することができる。各種の色相を有する二色性分子を製造するため、これらの二色性染料は2種以上を配合してもかまわない。二色性染料を用いる場合、特開平14-82222号公報に記載されているように吸着厚みが4 μ m以上であってもよい。

フィルム中の該二色性分子の含有量は、少なすぎると偏光度が低く、また、多すぎても単板透過率が低下することから通常、フィルムのマトリックスを構成するポリビニルアルコール系重合体に対して、0.01質量%から5質量%の範囲に調整される。

【0018】

偏光子の好ましい膜厚としては、5 μ m乃至40 μ mが好ましく、さらに好ましくは10 μ m乃至35 μ mである。偏光子の厚さと後述する保護膜の厚さの比を、特開平14-174727号に記載されている0.01 A(偏光子膜厚)/B(保護膜膜厚) 0.16範囲とすることも好ましい。

【0019】

また、本発明の偏光板は、前述の偏光子や保護膜以外に、粘着剤層、セパレートフィルムを構成要素として有する。

【0020】

〔偏光板の製造工程〕

次に、本発明の偏光板の製造工程について説明する。

本発明における偏光板の製造工程は、膨潤工程、染色工程、硬膜工程、延伸工程、乾燥工程、保護膜貼り合わせ工程、貼り合わせ後乾燥工程から構成されることが好ましい。染色工程、硬膜工程、延伸工程の順序を任意に変えること、また、いくつかの工程を組み合わせると同時に進めても構わない。また、特許第3331615号公報に記載されているように、硬膜工程の後に水洗することも好ましく行うことができる。

【0021】

本発明では、膨潤工程、染色工程、硬膜・延伸工程、乾燥工程、保護膜貼り合わせ工程、貼り合わせ後乾燥工程を記載の順序で逐次行うことが特に好ましい。また、前述の工程中あるいは後にオンライン面状検査工程を設けても構わない。

【0022】

膨潤工程は、水のみで行うことが好ましいが、特開平10-153709号公報に記載されているように、光学性能の安定化及び、製造ラインでの偏光板基材のシワ発生回避のために、偏光板基材をホウ酸水溶液により膨潤させて、偏光板基材の膨潤度を管理することもできる。

また、膨潤工程の温度、時間は、任意に定めることができるが、10以上60以下、5秒以上2000秒以下が好ましい。

【0023】

染色工程は、特開2002-86554号公報に記載の方法を用いることができる。また、染色方法としては浸漬だけでなく、ヨウ素あるいは染料溶液の塗布あるいは噴霧等、任意の手段が可能である。また、特開平13-290025号公報に記載されているように、ヨウ素の濃度、染色浴温度、浴中の延伸倍率、および浴中の浴液を攪拌させながら染色させる方法を用いてもよい。

10

【0024】

二色性分子として高次のヨウ素イオンを用いる場合、高コントラストな偏光板を得るためには、染色工程はヨウ素をヨウ化カリウム水溶液に溶解した液を用いることが好ましい。この場合のヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液のヨウ素は0.05~20g/l、ヨウ化カリウムは3~200g/l、ヨウ素とヨウ化カリウムの質量比は1~2000が好ましい範囲である。染色時間は10~1200秒が好ましく、液温度は10~60が好ましい。さらに好ましくは、ヨウ素は0.5~2g/l、ヨウ化カリウムは30~120g/l、ヨウ素とヨウ化カリウムの質量比は30~120がよく、染色時間は30~600秒、液温度は20~50がよい。

20

また、特許第3145747号公報に記載されているように、染色液にホウ酸、ホウ砂等のホウ素系化合物を添加しても良い。

【0025】

硬膜工程は、架橋剤溶液に浸漬、または溶液を塗布して架橋剤を含ませるのが好ましい。また、特開平11-52130号公報に記載されているように、硬膜工程を数回に分けて行うこともできる。

架橋剤としては米国再発行特許発明第232897号明細書に記載のものが使用でき、特許第3357109号公報に記載されているように、寸法安定性を向上させるため、架橋剤として多価アルデヒドを使用することもできるが、ホウ酸類が最も好ましく用いられる。

30

硬膜工程に用いる架橋剤としてホウ酸を用いる場合には、ホウ酸-ヨウ化カリウム水溶液に金属イオンを添加しても良い。金属イオンとしては塩化亜鉛が好ましいが、特開2000-35512号公報に記載されているように、塩化亜鉛の代わりに、ヨウ化亜鉛などのハロゲン化亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛などの亜鉛塩を用いることもできる。

本発明では、塩化亜鉛を添加したホウ酸-ヨウ化カリウム水溶液を作製し、PVAフィルムを浸漬させて硬膜を行うことが好ましく行われる。ホウ酸は1~100g/l、ヨウ化カリウムは1~120g/l、塩化亜鉛は0.01~10g/l、硬膜時間は10~1200秒が好ましく、液温度は10~60が好ましい。さらに好ましくは、ホウ酸は10~80g/l、ヨウ化カリウムは5~100g/l、塩化亜鉛は0.02~8g/l、硬膜時間は30~600秒がよく、液温度は20~50がよい。

40

【0026】

延伸工程は、米国特許第2、454、515号明細書などに記載されているような、縦一軸延伸方式、もしくは特開2002-86554号公報に記載されているようなテンター方式を好ましく用いることができる。好ましい延伸倍率は2倍以上12倍以下であり、さらに好ましくは3倍以上10倍以下である。また、延伸倍率と原反厚さと偏光子厚さの関係は特開平14-40256号公報に記載されている(保護膜貼合後の偏光子膜厚/原反膜厚)×(全延伸倍率)>0.17としたり、最終浴を出た時の偏光子の幅と保護膜貼合時の偏光子幅の関係は特開平14-40247号公報に記載されている0.80(保

50

護膜貼合時の偏光子幅 / 最終浴を出た時の偏光子の幅) 0.95 とすることも好ましく行うことができる。

【0027】

乾燥工程は、特開2002-86554号公報で公知の方法を使用できるが、好ましい温度範囲は30 ~ 100 であり、好ましい乾燥時間は30秒 ~ 60分である。また、特許第3148513号公報に記載されているように、水中退色温度を50 以上とするような熱処理を行ったり、特開平7-325215号公報や特開平7-325218号公報に記載されているように温湿度管理した雰囲気でも好ましく行うことができる。

【0028】

保護膜貼り合わせ工程は、乾燥工程を出た前述の偏光子の両面を2枚の保護膜で貼合する工程である。貼合直前に接着液を供給し、偏光子と保護膜を重ね合わせるように、一對のロールで貼り合わせる方法が好ましく使用される。また、特開2001-296426号公報及び特開2002-86554号公報に記載されているように、偏光子の延伸に起因するレコードの溝状の凹凸を抑制するため、貼り合わせ時の偏光子の水分率を調整することが好ましい。本発明では0.1% ~ 30%の水分率が好ましく用いられる。

【0029】

偏光子と保護膜との接着剤は特に限定されないが、PVA系樹脂(アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基等の変性PVAを含む)やホウ素化合物水溶液等が挙げられ、中でもPVA系樹脂が好ましい。接着剤層厚みは乾燥後に0.01乃至5 μmが好ましく、0.05乃至3 μmが特に好ましい。

【0030】

また、偏光子と保護膜の接着力を向上させるために、保護膜を表面処理して親水化してから接着することが好ましく行われる。表面処理の方法は特に制限は無いが、アルカリ溶液を用いてケン化する方法、コロナ処理法など公知の方法を用いることができる。また、表面処理後にゼラチン下塗り層等の易接着層を設けても良い。特開平14-267839号公報に記載されているように保護膜表面の水との接触角は50°以下が好ましい。

【0031】

貼り合わせ後乾燥条件は、特開2002-86554号公報に記載の方法に従うが、好ましい温度範囲は30 ~ 100 であり、好ましい乾燥時間は30秒 ~ 60分である。また、特開平7-325220号公報に記載されているように温湿度管理をした雰囲気でも好ましい。

【0032】

偏光子中の元素含有量は、ヨウ素0.1 ~ 3.0 g/m²、ホウ素0.1 ~ 5.0 g/m²、カリウム0.1 ~ 2.0 g/m²、亜鉛0 ~ 2.0 g/m²であることが好ましい。また、カリウム含有量は特開平13-166143号公報に記載されているように0.2質量%以下であってもよいし、偏光子中の亜鉛含有量を特開平12-35512号公報に記載されている0.04質量% ~ 0.5質量%としてもよい。

【0033】

特許第3323255号公報に記載されているように、偏光板の寸法安定性をあげるために、染色工程、延伸工程および硬膜工程のいずれかの工程において有機チタン化合物および/または有機ジルコニウム化合物を添加使用し、有機チタン化合物および有機ジルコニウム化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物を含有することもできる。また、偏光板の色相を調整するために二色性染料を添加しても良い。

【0034】

〔粘着剤層〕

本発明に用いる粘着剤層は、特開2000-109771号公報に記載のように、重量平均分子量60万 ~ 200万の高分子量ポリマーと、重量平均分子量50万以下の低分子量ポリマーとを含む粘着剤組成物を用いて形成されることが好ましい。

高分子量ポリマーとしては、ゴム系、アクリル系、シリコン系等いずれであってもよ

10

20

30

40

50

いが、アクリル系ポリマーからなるものが好ましい。アクリル系ポリマーを用いることにより、耐候性、凝集性の良好な粘着剤層を形成することができる。また、無色透明の粘着剤層を容易に形成することができる。

【0035】

例えば、アクリル系ポリマーからなる高分子量ポリマーの場合、粘着性を与える主モノマー成分、接着性や凝集力を与えるコモノマー成分、架橋点や接着性改良のための官能基含有モノマー成分を主とする重合体または共重合体から構成することができる。

【0036】

上記の各成分を用いることにより、粘着剤組成物の粘着力、凝集力が向上する。また、このようなアクリル系ポリマーは、分子中に不飽和結合を有しないため、光や酸素に対する安定性の向上を図ることができる。さらに、モノマーの種類や分子量の選択により、用途に応じた品質、特性を備える粘着剤組成物を得ることができる。

10

【0037】

低分子量ポリマーとしては、高分子量ポリマーに挙げられるポリマーと同様のものを使用することができる。低分子量ポリマーの重量平均分子量は50万以下であるが、1万～50万であることが好ましく、3万～40万がさらに好ましい。低分子量ポリマーの重量平均分子量が50万を超えると、高分子量ポリマーの3次元構造の間に入り込み難くなり、可塑化作用が十分に発揮されず、光漏れの防止を図ることができない。

【0038】

また、低分子量ポリマーの添加量が比較的多い場合、ブリードアウトし、凝集破壊を招くおそれがある。

20

【0039】

低分子量ポリマーは、該低分子量ポリマーを構成するモノマーの少なくとも一種が高分子量ポリマーを構成するモノマーであるものが好ましい。すなわち、高分子量ポリマーがモノマーAおよびモノマーBからなる共重合体である場合、低分子量ポリマーは、モノマーAおよびモノマーBのうち少なくともいずれかを共重合成分として含むものであることが好ましい。これにより低分子量ポリマーと高分子量ポリマーとの相溶性の向上を図ることができる。なお、低分子量ポリマーを構成するモノマーの少なくとも一種が高分子量ポリマーを構成するモノマーであれば、ホモポリマーであっても他のモノマー成分を含むコポリマーであってもよい。

30

【0040】

また、本発明に用いられる粘着剤組成物は、特開2000-109771号公報に記載のように、架橋処理を施す架橋型および架橋処理を施さない非架橋型のいずれのものも用いることができるが、架橋型のものがより好ましい。架橋型のものを用いる場合、凝集力のより優れた粘着剤層を形成することができる。

【0041】

粘着剤組成物に放射線を照射して硬化させて粘着剤層を形成する場合、放射線硬化性化合物を含むことが好ましい。これにより粘着剤層を容易かつ迅速に形成することができる。放射線硬化性化合物の添加量は、粘着剤成分100重量部に対し0.05～50重量部程度とすることが好ましい。

40

【0042】

さらに、本発明に用いる粘着剤は、特開2003-34781号公報に記載のように、(メタ)アクリル酸エステルを主成分とするポリマーと架橋剤からなる粘着剤であって、その粘着剤のゲル分率が30%以上60%以下であり、その粘着剤中のゾル分のGPCによる重量平均分子量が10万以上50万以下であり、かつ、分子量分布が40以上であり、分子量5万以下ポリマー成分がゾル分中30重量%以上80重量%以下であることも好ましい。

【0043】

架橋剤の例としては、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アジリジン系架橋剤、金属キレート系架橋剤およびアミン系架橋剤などを挙げることができる。特に、イソ

50

シアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤またはアジリジン系架橋剤が好ましい。これらの架橋剤は単独で用いても良く、2種類以上を併用しても良い。架橋剤の配合量としては、前記(メタ)アクリル酸エステルを主成分とするポリマー100重量部に対して0.001~5重量部であることが好ましい。

【0044】

本発明に用いる粘着剤のゲル分率は30~60%であることが好ましい。このゲル分率は特開2003-34781に記載の方法により求める。

このゲル分率が、30%未満であると、粘着剤の凝集力が低く、高温雰囲気下での発泡が生じやすく、60%を越えると応力緩和性が著しく低下する。

【0045】

また、本発明に用いる粘着剤は、特開2003-34781号公報に記載のように、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC法)による未架橋ポリマーの重量平均分子量(Mw)が10万~50万であることが好ましく、さらに好ましくは10万~30万である。このMwが10万未満又は50万を超えると、応力緩和性が低下したり、粘着剤の凝集力不足による高温雰囲気下での発泡が生じやすくなる。

【0046】

また、本発明に用いる粘着剤は、GPC法による未架橋ポリマーの分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量=Mw/Mn)が40以上であることも好ましく、さらに好ましくは40~100である。分子量分布が40未満では、応力緩和性が低下する。

【0047】

さらに、本発明に用いる粘着剤は、GPC法による未架橋ポリマー成分中の分子量5万以下ポリマー分が30~80重量%であることが好ましく、さらに好ましくは40~70重量%である。分子量5万以下のポリマー分が30重量%未満では、応力緩和性が低下し、80重量%を越えると粘着剤の凝集力不足による高温雰囲気下での発泡が生じやすい。

【0048】

本発明に用いる粘着剤には、特開2003-34781号公報に記載のように、シランカップリング剤を配合することが好ましい。シランカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の重合性不飽和基含有ケイ素化合物、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ構造を有するケイ素化合物、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基含有ケイ素化合物、3-クロロプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0049】

また、本発明に用いる粘着剤には、透明性、視認性及び本発明の効果を損なわない範囲で有れば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防黴剤、粘着付与樹脂、可塑剤、消泡剤及び濡れ性調製剤等を配合しても良い。

【0050】

本発明の粘着剤付偏光板は、支持体となる偏光板の片面あるいは両面に、前記粘着剤からなる粘着剤層を形成したものである。

【0051】

粘着剤層の形成方法としては、例えば、基材に上記の粘着剤組成物を塗工し、必要に応じて離型シートを被覆して、粘着剤層を形成し粘着シートとする方法、離型シートの離型処理された面に粘着剤組成物を塗工し、粘着剤層を形成した後、該粘着剤層を基材に転写し、粘着シートとする方法等が挙げられる。

【0052】

なお、基材または離型シートに粘着剤組成物を塗工する方法については、特に限定されないが、塗工方法としては、例えばロールナイフコーター、ダイコーター、ロールコーター、バーコーター、グラビアロールコーター、リバースロールコーター、ディッピング等

10

20

30

40

50

の方法が挙げられる。

【0053】

偏光板は、高温高湿条件に静置すると、寸法変化を生じる。従来公知の粘着剤（厚み25乃至30 μm 程度）をこれらの支持体の片面に形成して、さらにガラス基板に貼着したものである。偏光板の寸法変化は抑えられるが、そのために熱応力が十分緩和できずに貼着面周辺部に応力が集中し、光漏れなどが起こる。

【0054】

本発明のように、粘着剤層が厚い粘着剤付偏光板であれば、ガラス基板などに貼着したときに、粘着剤層が熱応力を十分緩和するために、高温高湿条件における偏光板の寸法変化が大きくなり、光漏れなどが生じない。

10

【0055】

粘着剤層の厚さ（乾燥膜厚）は、100～400 μm 程度とするのが好ましく、120～300 μm 程度がより好ましく、150～250 μm 程度がさらに好ましい。粘着剤層が100 μm 以上であれば、偏光板の寸法変化に伴う応力を十分に緩和させることができるので好ましい。また、液晶表示装置の薄型化の観点から、粘着剤層の厚みは400 μm 以下であることが好ましい。

【0056】

粘着剤層に貼着される離型シートは、いずれのものを使用してもよく、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート等の各種樹脂からなるフィルムを基材とし、この基材の粘着剤層との接合面に、離型処理（シリコン処理等）が施されたものを用いることができる。

20

【0057】

また、粘着シートには、基材の表面（粘着剤層が積層する面と反対側の面）に、表面保護用シート（プロテクトフィルム）が貼着されていてもよい。

【0058】

（偏光板の寸法変化）

液晶セル用ガラス板に貼着した偏光板の寸法変化は、試料（プロテクトフィルムは剥離する）を、25～60%RHの雰囲気下で2日以上調湿後、ラミネーターロールを用いてガラス板に貼着し、25～60%RHの雰囲気下で非接触三次元CNC画像測定機（（株）ミットヨ製）にて偏光板原寸（L1）を最小目盛1/10000mmまで測定した。そして50～95%RHで120時間サーモ処理して、25～60%RHに20時間調湿後、偏光板寸法（L2）を測定した。寸法変化率 $S1 = \{ (L2 - L1) / L1 \} \times 100$ で求めた。

30

【0059】

また、液晶セル用ガラスに貼着しない場合の偏光板の寸法変化は、50mm \times 250mmの試料（プロテクトフィルムは剥離する）を、25～60%RHの雰囲気下で2日以上調湿後、自動ピンゲージ（新東科学（株）製）にて、両端に6mmの穴を200mm間隔に開け、間隔の原寸（L3）を最小目盛1/1000mmまで測定した。そして50～95%RHで120時間サーモ処理して、25～60%RHに20時間調湿後、パンチ間隔の寸法（L4）を測定した。寸法変化率 $S2 = \{ (L4 - L3) / L3 \} \times 100$ で求めた。

40

【0060】

液晶セル用ガラスに貼着し、50～95%RHで120時間サーモ処理した後の偏光板吸収軸方向の寸法変化率 $S1$ は、ガラスに貼着しない場合の50～95%RHで120時間サーモ処理した後の偏光板吸収軸方向の寸法変化 $S2$ の40%乃至100%であることが好ましく、50%乃至100%であることがさらに好ましく、60%乃至100%であることが特に好ましい。

$S2$ に対する $S1$ の割合が大きいと、サーモ処理によって偏光板に生じる収縮応力が十分緩和でき、光漏れ（貼着面周辺部に応力が集中して起こる）を抑制することができる。

【0061】

50

また、液晶セル用ガラスに貼着し、50～95%RHで120時間サーモ処理した後の偏光板吸収軸方向の寸度変化率S1が、もとの寸法の-0.15%乃至-1.0%であることが好ましく、-0.16%乃至-0.9%であることがさらに好ましく、-0.16%乃至-0.8%であることが特に好ましい。

サーモ処理によって偏光板に生じる収縮応力を十分緩和させるために、S1の絶対値はある程度大きいことが好ましいが、1.0%以上であると、液晶パネルの表示部分が小さくなりすぎてしまうので好ましくない。

【0062】

〔セルロースアシレートフィルム〕

次に、本発明において用いられるセルロースアシレートについて詳細に記載する。本発明においては異なる2種類以上のセルロースアシレートを混合して用いても良い。 10

前記のセルロースアシレートは、セルロースの水酸基をアセチル基および炭素原子数が3以上のアシル基で置換して得られたセルロースの混合脂肪酸エステルであって、セルロースの水酸基への置換度が下記数式(III)及び(IV)を満足するセルロースアシレートである。

$$\text{数式(III)}: 2.0 < A + B < 3.0$$

$$\text{数式(IV)}: 0 < B$$

ここで、式中A及びBはセルロースの水酸基に置換されているアシル基の置換度を表し、Aはアセチル基の置換度、またBは炭素原子数3以上のアシル基の置換度である。

セルロースを構成する-1,4結合しているグルコース単位は、2位、3位および6位に遊離の水酸基を有している。セルロースアシレートは、これらの水酸基の一部または全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。アシル置換度は、2位、3位および6位のそれぞれについて、セルロースがエステル化している割合(100%のエステル化は置換度1)を意味する。 20

【0063】

本発明では、水酸基のAとBとの置換度の総和(A+B)は、上記数式(III)に示すように、2.0～3.0であり、好ましくは2.2～2.9であり、特に好ましくは2.40～2.85である。また、Bの置換度は上記数式(IV)に示すように、0より大きいことが好ましく、0.6以上であることがさらに好ましい。

A+Bが2.0未満であると、親水性が強くなり環境湿度の影響を受けやすくなる。 30

さらにBはその28%以上が6位水酸基の置換基であるのが好ましいが、より好ましくは30%以上が6位水酸基の置換基であり、31%以上がさらに好ましく、特に32%以上が6位水酸基の置換基であることが好ましい。

また更に、セルロースアシレートの6位のAとBの置換度の総和が0.75以上であるのが好ましく、さらには0.80以上が、特に0.85以上が好ましい。これらのセルロースアシレートフィルムにより溶解性、濾過性の好ましいフィルム調製用の溶液が作製でき、非塩素系有機溶媒においても、良好な溶液の作製が可能となる。更に粘度が低くろ過性のよい溶液の作成が可能となる。

【0064】

また、セルロースアシレートフィルムが偏光板の液晶セル側に配置される保護膜である場合、セルロースを構成するグルコース単位の2位の水酸基のアシル基による置換度をDS2、3位の水酸基のアシル基による置換度をDS3、6位の水酸基のアシル基による置換度をDS6としたときに、下記数式(V)および(VI)を満たすことが好ましい。 40

$$\text{数式(V)}: 2.0 < DS2 + DS3 + DS6 < 3.0$$

$$\text{数式(VI)}: DS6 / (DS2 + DS3 + DS6) > 0.315$$

上記数式(V)および(VI)を満たすことにより、光学性能を好ましい範囲で調整することが容易となり、好ましい。

【0065】

前記炭素原子数3以上のアシル基としては、脂肪族基でも芳香族炭化水素基でもよく特に限定されない。それらは、例えばセルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニ 50

ルカルボニルエステルあるいは芳香族カルボニルエステル、芳香族アルキルカルボニルエステルなどであり、それぞれさらに置換された基を有していてもよい。好ましい炭素原子数3以上のアシル基としては、プロピオニル、ブタノイル、ケプタノイル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、トリデカノイル、テトラデカノイル、ヘキサデカノイル、オクタデカノイル、i s o - ブタノイル、t - ブタノイル、シクロヘキサノール、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイル基などを挙げることが出来る。これらの中でも、好ましくはプロピオニル、ブタノイル、ドデカノイル、オクタデカノイル、t - ブタノイル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイル基などである。特に好ましくはプロピオニル、ブタノイル基である。また、プロピオニル基の場合には置換度Bは1.3以上であるのが好ましい。

10

【0066】

前記混合脂肪酸セルロースアシレートとしては、具体的には、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が挙げられる。

【0067】

(セルロースアシレートの合成方法)

セルロースアシレートの合成方法の基本的な原理は、右田他、木材化学180~190頁(共立出版、1968年)に記載されている。代表的な合成方法は、カルボン酸無水物-酢酸-硫酸触媒による液相酢化法である。

前記セルロースアシレートを得るには、具体的には、綿花リントや木材パルプ等のセルロース原料を適量の酢酸で前処理した後、予め冷却したカルボン酸化混液に投入してエステル化し、完全セルロースアシレート(2位、3位および6位のアシル置換度の合計が、ほぼ3.00)を合成する。上記カルボン酸化混液は、一般に溶媒としての酢酸、エステル化剤としての無水カルボン酸および触媒としての硫酸を含む。無水カルボン酸は、これと反応するセルロースおよび系内に存在する水分の合計よりも、化学量論的に過剰量で使用することが普通である。エステル化反応終了後に、系内に残存している過剰の無水カルボン酸の加水分解およびエステル化触媒の一部の中和のために、中和剤(例えば、カルシウム、マグネシウム、鉄、アルミニウムまたは亜鉛の炭酸塩、酢酸塩または酸化物)の水溶液を添加する。次に、得られた完全セルロースアシレートを少量の酢化反応触媒(一般には、残存する硫酸)の存在下で、50~90に保つことによりケン化熟成し、所望のアシル置換度および重合度を有するセルロースアシレートまで変化させる。所望のセルロースアシレートが得られた時点で、系内に残存している触媒を前記のような中和剤を用いて完全に中和するか、あるいは中和することなく水または希硫酸中にセルロースアシレート溶液を投入(あるいは、セルロースアシレート溶液中に、水または希硫酸を投入)してセルロースアシレートを分離し、洗浄および安定化処理を行う等して、前記の特定のセルロースアシレートを得ることができる。

20

30

【0068】

前記セルロースアシレートフィルムは、フィルムを構成するポリマー成分が実質的に上記の特定のセルロースアシレートからなることが好ましい。『実質的に』とは、ポリマー成分の55質量%以上(好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上)を意味する。

40

前記セルロースアシレートは、粒子状で使用する事が好ましい。使用する粒子の90質量%以上は、0.5~5mmの粒子径を有することが好ましい。また、使用する粒子の50質量%以上が1~4mmの粒子径を有することが好ましい。セルロースアシレート粒子は、なるべく球形に近い形状を有することが好ましい。

本発明で好ましく用いられるセルロースアシレートの重合度は、粘度平均重合度で、好ましくは200~700、より好ましくは250~550、更に好ましくは250~400であり、特に好ましくは250~350である。平均重合度は、宇田らの極限粘度法(宇田和夫、斉藤秀夫、「繊維学会誌」、1962年、第18巻第1号、105~120頁)により測定できる。更に特開平9-95538号公報に詳細に記載されている。

【0069】

50

低分子成分が除去されると、平均分子量（重合度）が高くなるが、粘度は通常のセルロースアシレートよりも低くなるため、前記セルロースアシレートとしては低分子成分を除去したものが有用である。低分子成分の少ないセルロースアシレートは、通常の方法で合成したセルロースアシレートから低分子成分を除去することにより得ることができる。低分子成分の除去は、セルロースアシレートを適当な有機溶媒で洗浄することにより実施できる。なお、低分子成分の少ないセルロースアシレートを製造する場合、酢化反応における硫酸触媒量を、セルロースアシレート100質量部に対して0.5～25質量部に調整することが好ましい。硫酸触媒の量を上記範囲にすると、分子量分布の点でも好ましい（分子量分布の均一な）セルロースアシレートを合成することができる。セルロースアシレートの製造時に使用される際には、その含水率は2質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1質量%以下であり、特に0.7質量%以下である。一般に、セルロースアシレートは、水を含有しており含水率2.5～5質量%が知られている。本発明でこのセルロースアシレートの含水率にするためには、乾燥することが必要であり、その方法は目的とする含水率になれば特に限定されない。

10

前記セルロースアシレートの原料綿や合成方法は、発明協会公開技報公技番号2001-1745号（2001年3月15日発行、発明協会）p.7-12に詳細に記載されている原料綿や合成方法を採用できる。

【0070】

本発明に関するセルロースアシレートフィルムは、前記の特定のセルロースアシレートと必要に応じて添加剤とを有機溶媒に溶解させた溶液を用いてフィルム化することにより得ることができる。

20

【0071】

（添加剤）

本発明において前記セルロースアシレート溶液に用いることができる添加剤としては、例えば、可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、レターデーション（光学異方性）発現剤、レターデーション（光学異方性）減少剤、微粒子、染料、剥離促進剤、赤外吸収剤などを挙げることができる。本発明においては、レターデーション発現剤を用いるのが好ましい。また、可塑剤、紫外線吸収剤、染料及び剥離促進剤の少なくとも1種以上を用いるのが好ましい。

それらは固体でもよく油状物でもよい。すなわち、その融点や沸点において特に限定されるものではない。例えば20以下と20以上の紫外線吸収剤を混合して用いたり、同様に可塑剤を混合して用いることができ、例えば特開2001-151901号公報などに記載されている。

30

紫外線吸収剤としては、目的に応じ任意の種類のものを選択することができ、サリチル酸エステル系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、ニッケル錯塩系等の吸収剤を用いることができ、好ましくはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸エステル系である。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の例として、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-アセトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メ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、2,2'-ジ-ヒドロキシ-4,4'-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシ)プロポキシベンゾフェノン等を挙げることができる。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール等を挙げることができる。サリチル酸エステル系としては、フェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート、

40

50

p - t e r t - ブチルフェニルサリシレート等を挙げることができる。これら例示した紫外線吸収剤の中でも、特に2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 , 2 ' - ジ - ヒドロキシ - 4 , 4 ' - メトキシベンゾフェノン、2 (2 ' - ヒドロキシ - 3 ' - t e r t - ブチル - 5 ' - メチルフェニル) - 5 - クロルベンゾトリアゾール、2 (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - t e r t - ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 (2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t e r t - アミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 (2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t e r t - ブチルフェニル) - 5 - クロルベンゾトリアゾールが特に好ましい。

【0072】

紫外線吸収剤は、吸収波長の異なる複数の吸収剤を複合して用いることが、広い波長範囲で高い遮断効果を得ることができるので好ましい。液晶用紫外線吸収剤は、液晶の劣化防止の観点から、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ、液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましい。特に好ましい紫外線吸収剤は、先に上げたベンゾトリアゾール系化合物やベンゾフェノン系化合物、サリチル酸エステル系化合物である。中でも、ベンゾトリアゾール系化合物は、セルロースエステルに対する不要な着色が少ないことから、好ましい。

【0073】

また、紫外線吸収剤については、特開昭60 - 235852号、特開平3 - 199201号、同5 - 1907073号、同5 - 194789号、同5 - 271471号、同6 - 107854号、同6 - 118233号、同6 - 148430号、同7 - 11056号、同7 - 11055号、同7 - 11056号、同8 - 29619号、同8 - 239509号、特開2000 - 204173号の各公報に記載の化合物も用いることができる。

【0074】

紫外線吸収剤の添加量は、セルロースアシレートに対し0.001~5質量%が好ましく、0.01~1質量%がより好ましい。添加量が0.001質量%未満では添加効果を十分に発揮することができず、添加量が5質量%を超えると、フィルム表面へ紫外線吸収剤がブリードアウトする場合がある。

【0075】

また、紫外線吸収剤はセルロースアシレート溶解時に同時に添加しても良いし、溶解後のドープに添加しても良い。特にスタティックミキサ等を用い、流延直前にドープに紫外線吸収剤溶液を添加する形態が、分光吸収特性を容易に調整することができ、好ましい。

【0076】

前記劣化防止剤は、セルローストリアセテート等が劣化、分解するのを防止することができる。劣化防止剤としては、ブチルアミン、ヒンダードアミン化合物(特開平8 - 325537号公報)、グアニジン化合物(特開平5 - 271471号公報)、ベンゾトリアゾール系UV吸収剤(特開平6 - 235819号公報)、ベンゾフェノン系UV吸収剤(特開平6 - 118233号公報)などの化合物がある。

【0077】

可塑剤としては、リン酸エステル、カルボン酸エステルであることが好ましい。また、前記可塑剤が、トリフェニルフォスフェート(TPP)、トリクレジルホスフェート(TCP)、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ビフェニルジフェニルホスフェート(BDP)、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジメチルフタレート(DMP)、ジエチルフタレート(DEP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジフェニルフタレート(DPP)、ジエチルヘキシルフタレート(DEHP)、O - アセチルクエン酸トリエチル(OACTE)、O - アセチルクエン酸トリブチル(OACTB)、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレートから選ばれたものであることがより好ましい。さらに、前記可塑剤が、

10

20

30

40

50

(ジ) ペンタエリスリトールエステル類、グリセロールエステル類、ジグリセロールエステル類であることが好ましい。

剥離促進剤としてはクエン酸のエチルエステル類が例として挙げられる。さらに赤外吸収剤としては例えば特開平 2 0 0 1 - 1 9 4 5 2 2 号公報に記載されている。

【 0 0 7 8 】

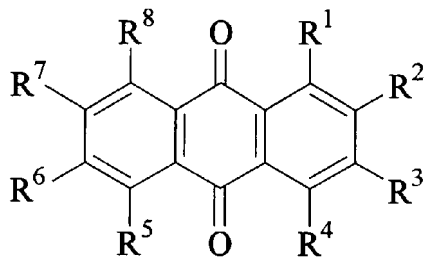
また、本発明では、色相調整のための染料を添加してもよい。染料の含有量は、セルロースアシレートに対する質量割合で 1 0 ~ 1 0 0 0 p p m が好ましく、5 0 ~ 5 0 0 p p m が更に好ましい。この様に染料を含有させることにより、セルロースアシレートフィルムのライトパイピングが減少でき、黄色味を改良することができる。これらの化合物は、セルロースアシレート溶液の調製の際に、セルロースアシレートや溶媒と共に添加してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。又インライン添加する紫外線吸収剤液に添加してもよい。

本発明で用いられる染料は好ましくは下記一般式 (I) または (II) で表される化合物である。

一般式 (I)

【 0 0 7 9 】

【 化 1 】



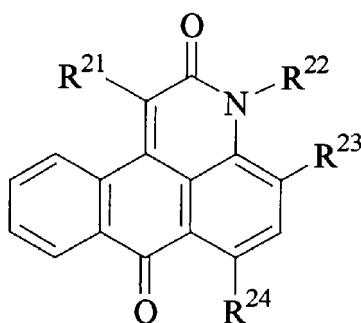
【 0 0 8 0 】

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、各々水素原子、水酸基、脂肪族基、芳香族基、複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 COR^9 、 $COOR^9$ 、 NR^9R^{10} 、 $NR^{10}COR^{11}$ 、 $NR^{10}SO_2R^{11}$ 、 $CONR^9R^{10}$ 、 $SO_2NR^9R^{10}$ 、 COR^{11} 、 SO_2R^{11} 、 $OCOR^{11}$ 、 $NR^9CONR^{10}R^{11}$ 、 $CONHSO_2R^{11}$ 、 $SO_2NHCO R^{11}$ を表わし、 R^9 、 R^{10} は各々水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表わし、 R^{11} は脂肪族基、芳香族基、複素環基を表わし、 R^9 と R^{10} は連結して 5 又は 6 員環を形成していてもよく、 R^1 と R^2 もしくは R^2 と R^3 は各々連結して環を形成してもよい。

一般式 (II)

【 0 0 8 1 】

【 化 2 】



【 0 0 8 2 】

式中、 R^{21} 、 R^{23} 、 R^{24} は水素原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、脂肪族基、芳香族基、 COR^{29} 、 $COOR^{29}$ 、 $NR^{29}R^{30}$ 、 $NR^{30}COR^{31}$ 、 $NR^{30}SO_2R^{31}$ を表わし、 R^{22} は脂肪族基又は芳香族基を表わし、 R^{29} 、 R^{30} は一般式(I)における R^9 、 R^{10} と同義であり、 R^{31} は一般式(I)における R^{11} と同義である。但し、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} のうち1個以上は水素以外の基である。

【0083】

以下に一般式(I)の各基について詳細に説明する。 $R^1 \sim R^{11}$ で表わされる脂肪族基は、炭素数1~20のアルキル基(例えば、メチル、エチル、*n*-ブチル、イソプロピル、2-エチルヘキシル、*n*-デシル、*n*-オクタデシル)、炭素数1~20のシクロアルキル基(例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル)又はアリル基を表わし、置換基〔例えば、ハロゲン原子(例えば、F、Cl、Br、I)、水酸基、シアノ基、ニトロ基、カルボン酸基、炭素数6~10のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル)、炭素数0~20のアミノ基(例えば、 NH_2 、 $NHCH_3$ 、 $N(C_2H_5)_2$ 、 $N(C_4H_9)_2$ 、 $N(C_8H_{17})_2$ 、アニリノ、4-メトキシアニリノ)、炭素数1~20のアミド基(例えば、アセチルアミノ、ヘキサノイルアミノ、ベンゾイルアミノ、オクタデカノイルアミノ)、炭素数1~20のカルバモイル基(例えば、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、オクチルカルバモイル、ヘキサデシルカルバモイル)、炭素数2~20のエステル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、*n*-ブトキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル)、炭素数1~20のアルコキシ基又はアリーロキシ基(メトキシ、エトキシ、ブトキシ、イソプロポキシ、ベンジルオキシ、フェノキシ、オクタデシルオキシ)、炭素数1~20のスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、エタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、オクタンスルホンアミド)、炭素数0~20のスルファモイル基(例えば、無置換のスルファモイル、メチルスルファモイル、ブチルスルファモイル、デシルスルファモイル)、5又は6員の複素環(例えば、ピリジル、ピラゾリル、モルホリノ、ピペリジノ、ピロリノ、ベンズオキサゾリル)〕を有していてもよい。

【0084】

$R^1 \sim R^{11}$ で表わされる芳香族基は炭素数6~10のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル)を表わし、置換基〔例えば、前記した脂肪族基が有しても良い置換基として挙げた各基の他、炭素数1~20のアルキル基(例えば、メチル、エチル、ブチル、*t*-ブチル、オクチル)等〕を有していてもよい。

【0085】

$R^1 \sim R^{11}$ で表わされる複素環基は5又は6員の複素環(例えば、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、ピロリジン、ピラゾール、ピラゾリジン、ピラゾリン、ピラゾロン、ベンズオキサゾール)を表わし、置換基(例えば、前記した芳香族基が有しても良い置換基として挙げた各基)を有していてもよい。

【0086】

R^9 と R^{10} が連結して形成される5又は6員環としては、モルホリン環、ピペリジン環、ピロリジン環を挙げることができる。 R^1 と R^2 又は R^2 と R^3 が連結して形成される環としては5又は6員環(例えば、ベンゼン環、フタルイミド環)が好ましい。

【0087】

次に一般式(II)の各基について説明する。 $R^{21} \sim R^{24}$ で表わされる脂肪族基は、一般式(I)における $R^1 \sim R^{11}$ が表わす脂肪族基と同義であり、 $R^{21} \sim R^{24}$ で表わされる芳香族基は、一般式(I)における $R^1 \sim R^{11}$ が表わす芳香族基と同義である。

【0088】

これらの添加剤を添加する時期はドーブ作製工程において何れで添加しても良いが、ドーブ調製工程の最後の調製工程に添加剤を添加し調製する工程を加えて行ってもよい。更にまた、各素材の添加量は機能が発現する限りにおいて特に限定されない。また、セルロースアシレートフィルムが多層である場合、各層の添加物の種類や添加量が異なってもよい。例えば特開2001-151902号公報などに記載されているが、これらは従来か

ら知られている技術である。これら添加剤の種類や添加量の選択によって、セルロースアシレートフィルムの動的粘弾性測定機（パイロン：DVA-225（アイティー計測制御（株）製）で測定するガラス転移点Tgを70～150に、より好ましくは、ガラス転移点Tgが80～135にすることが好ましい。すなわち、本発明に関するセルロースアシレートフィルムは、偏光板加工や液晶表示装置組立ての工程適性の点で、ガラス転移点Tgを上記の範囲とすることが好ましい。

さらに添加剤については、発明協会公開技報公技番号2001-1745号（2001年3月15日発行、発明協会）p.16以降に詳細に記載されているものを適宜用いることができる。

【0089】

10

（レターデーション発現剤）

本発明では光学異方性を大きく発現させ、好ましいレターデーション値を実現するため、レターデーション発現剤を用いるのが好ましい。

本発明において用いることができるレターデーション発現剤としては、棒状又は円盤状化合物からなるものを挙げることができる。

上記棒状又は円盤状化合物としては、少なくとも二つの芳香族環を有する化合物を用いることができる。

棒状化合物からなるレターデーション発現剤の添加量は、セルロースアシレートを含むポリマー成分100質量部に対して0.1乃至30質量部であることが好ましく、0.5乃至20質量部であることがさらに好ましい。

20

円盤状のレターデーション発現剤は、前記セルロースアシレートを含むポリマー成分100質量部に対して、0.05乃至30質量部の範囲で使用することが好ましく、0.1乃至20質量部の範囲で使用することがより好ましく、0.2乃至15質量部の範囲で使用することがさらに好ましく、0.5乃至10質量部の範囲で使用することが最も好ましい。

円盤状化合物はR_{th}レターデーション発現性において棒状化合物よりも優れているため、特に大きなR_{th}レターデーションを必要とする場合には好ましく使用される。

二種類以上のレターデーション発現剤を併用してもよい。

棒状または円盤状化合物からなる前記レターデーション発現剤は、250乃至400nmの波長領域に最大吸収を有することが好ましく、可視領域に実質的に吸収を有していないことが好ましい。

30

【0090】

円盤状化合物について説明する。円盤状化合物としては少なくとも二つの芳香族環を有する化合物を用いることができる。

本明細書において、「芳香族環」は、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

芳香族炭化水素環は、6員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。

芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1,3,5-トリアジン環が含まれる。

40

芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1,3,5-トリアジン環が好ましく、特に1,3,5-トリアジン環が好ましく用いられる。具体的には例えば特開2001-166144号公報に開示の化合物が円盤状化合物として好ましく用いられる。

50

【0091】

前記円盤状化合物が有する芳香族環の数は、2乃至20であることが好ましく、2乃至12であることがより好ましく、2乃至8であることがさらに好ましく、2乃至6であることが最も好ましい。

二つの芳香族環の結合関係は、(a)縮合環を形成する場合、(b)単結合で直結する場合および(c)連結基を介して結合する場合に分類できる(芳香族環のため、スピロ結合は形成できない)。結合関係は、(a)~(c)のいずれでもよい。

【0092】

(a)の縮合環(二つ以上の芳香族環の縮合環)の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ピフェニレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサンテン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチイン環、フェノキサジン環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環およびキノリン環が好ましい。

【0093】

(b)の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

【0094】

(c)の連結基も、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、-CO-、-O-、-NH-、-S-またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。

c 1 : -CO-O-

c 2 : -CO-NH-

c 3 : -アルキレン-O-

c 4 : -NH-CO-NH-

c 5 : -NH-CO-O-

c 6 : -O-CO-O-

c 7 : -O-アルキレン-O-

c 8 : -CO-アルケニレン-

c 9 : -CO-アルケニレン-NH-

c 10 : -CO-アルケニレン-O-

c 11 : -アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-

c 12 : -O-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-O-

c 13 : -O-CO-アルキレン-CO-O-

c 14 : -NH-CO-アルケニレン-

c 15 : -O-CO-アルケニレン-

【0095】

芳香族環および連結基は、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(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ウレイド基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪

10

20

30

40

50

族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香族性複素環基が含まれる。

【0096】

アルキル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、さらに置換基（例、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基）を有していてもよい。アルキル基の（置換アルキル基を含む）例には、メチル基、エチル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、2-ヒドロキシエチル基、4-カルボキシブチル基、2-メトキシエチル基および2-ジエチルアミノエチル基が含まれる。

アルケニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基および1-ヘキセニル基が含まれる。

10

アルキニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル基、1-ブチニル基および1-ヘキシニル基が含まれる。

【0097】

脂肪族アシル基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル基、プロパノイル基およびブタノイル基が含まれる。

20

脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシ基が含まれる。

アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基（例、アルコキシ基）を有していてもよい。アルコキシ基の（置換アルコキシ基を含む）例には、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基およびメトキシエトキシ基が含まれる。

アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノ基およびエトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

30

【0098】

アルキルチオ基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ基、エチルチオ基およびオクチルチオ基が含まれる。

アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホニル基およびエタンスルホニル基が含まれる。

脂肪族アミド基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミド基が含まれる。

脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基およびn-オクタンスルホンアミド基が含まれる。

40

脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基および2-カルボキシエチルアミノ基が含まれる。

脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジエチルカルバモイル基が含まれる。

脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイル基およびジエチルスルファモイル

50

基が含まれる。

脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイド基が含まれる。

非芳香族性複素環基の例には、ピペリジノ基およびモルホリノ基が含まれる。

円盤状化合物からなるレターデーション発現剤の分子量は、300乃至800であることが好ましい

【0099】

本発明では前述の円盤状化合物の他に、直線的な分子構造を有する棒状化合物も好ましく用いることができる。直線的な分子構造とは、熱力学的に最も安定な構造において棒状化合物の分子構造が直線的であることを意味する。熱力学的に最も安定な構造は、結晶構造解析または分子軌道計算によって求めることができる。例えば、分子軌道計算ソフト（例、WinMOPAC2000、富士通（株）製）を用いて分子軌道計算を行い、化合物の生成熱が最も小さくなるような分子の構造を求めることができる。分子構造が直線的であるとは、上記のように計算して求められる熱力学的に最も安定な構造において、分子構造で主鎖の構成する角度が140度以上であることを意味する。

10

【0100】

棒状化合物としては、少なくとも二つの芳香族環を有するものが好ましく、少なくとも二つの芳香族環を有する棒状化合物としては、下記一般式(1)で表される化合物が好ましい。

20



上記一般式(1)において、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立に、芳香族基である。

本明細書において、芳香族基は、アリール基（芳香族性炭化水素基）、置換アリール基、芳香族性ヘテロ環基および置換芳香族性ヘテロ環基を含む。

アリール基および置換アリール基の方が、芳香族性ヘテロ環基および置換芳香族性ヘテロ環基よりも好ましい。芳香族性ヘテロ環基のヘテロ環は、一般には不飽和である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましく、窒素原子または硫黄原子がさらに好ましい。

30

芳香族基の芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環およびピラジン環が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。

【0101】

置換アリール基および置換芳香族性ヘテロ環基の置換基の例には、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミノ基（例、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ブチルアミノ基、ジメチルアミノ基）、ニトロ基、スルホ基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基（例、N-メチルカルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基）、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基（例、N-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基）、ウレイド基、アルキルウレイド基（例、N-メチルウレイド基、N,N-ジメチルウレイド基、N,N,N'-トリメチルウレイド基）、アルキル基（例、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、s-ブチル基、t-アミル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基）、アルケニル基（例、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基）、アルキニル基（例、エチニル基、ブチニル基）、アシル基（例、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ヘキサノイル基、ラウリル基）、アシルオキシ基（例、アセトキシ基、ブチリルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ラウリルオキシ基）、アルコキシ基（例、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘプチルオキ

40

50

シ基、オクチルオキシ基)、アリアルオキシ基(例、フェノキシ基)、アルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基)、アリアルオキシカルボニル基(例、フェノキシカルボニル基)、アルコキシカルボニルアミノ基(例、ブトキシカルボニルアミノ基、ヘキシルオキシカルボニルアミノ基)、アルキルチオ基(例、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基)、アリアルチオ基(例、フェニルチオ基)、アルキルスルホニル基(例、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ペンチルスルホニル基、ヘプチルスルホニル基、オクチルスルホニル基)、アミド基(例、アセトアミド基、ブチルアミド基、ヘキシルアミド基、ラウリルアミド基)および非芳香族性複素環基(例、モルホリル基、ピラジニル基)が含まれる。

10

【0102】

置換アリアル基および置換芳香族性ヘテロ環基の置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アルキル置換アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基およびアルキル基が好ましい。

アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基のアルキル部分とアルキル基とは、さらに置換基を有していてもよい。アルキル部分およびアルキル基の置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、アルキルアミノ基、ニトロ、スルホ、カルバモイル、アルキルカルバモイル基、スルファモイル、アルキルスルファモイル基、ウレイド、アルキルウレイド基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アルキルスルホニル基、アミド基および非芳香族性複素環基が含まれる。アルキル部分およびアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル、アミノ、アルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基およびアルコキシ基が好ましい。

20

【0103】

一般式(1)において、 L^1 は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ およびそれらの組み合わせからなる基から選ばれる二価の連結基である。

30

アルキレン基は、環状構造を有していてもよい。環状アルキレン基としては、シクロヘキシレンが好ましく、1,4-シクロヘキシレンが特に好ましい。鎖状アルキレン基としては、直鎖状アルキレン基の方が分岐を有するアルキレン基よりも好ましい。

アルキレン基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、より好ましくは1乃至15であり、さらに好ましくは1乃至10であり、さらに好ましくは1乃至8であり、最も好ましくは1乃至6である。

【0104】

アルケニレン基およびアルキニレン基は、環状構造よりも鎖状構造を有することが好ましく、分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造を有することがさらに好ましい。

40

アルケニレン基およびアルキニレン基の炭素原子数は、好ましくは2乃至10であり、より好ましくは2乃至8であり、さらに好ましくは2乃至6であり、さらに好ましくは2乃至4であり、最も好ましくは2(ビニレンまたはエチニレン)である。

アリーレン基は、炭素原子数は6乃至20であることが好ましく、より好ましくは6乃至16であり、さらに好ましくは6乃至12である。

【0105】

一般式(1)の分子構造において、 L^1 を挟んで、 Ar^1 と Ar^2 とが形成する角度は、140度以上であることが好ましい。

棒状化合物は、文献記載の方法により合成できる。文献としては、Mol. Cryst. Liq. Cryst., 53巻, 229ページ(1979年)、同89巻, 93ページ

50

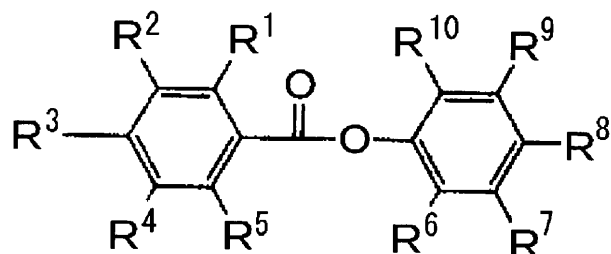
(1982年)、同145巻、111ページ(1987年)、同170巻、43ページ(1989年)、J. Am. Chem. Soc., 113巻、1349ページ(1991年)、同118巻、5346ページ(1996年)、同92巻、1582ページ(1970年)、J. Org. Chem., 40巻、420ページ(1975年)、Tetrahedron, 48巻、16号、3437ページ(1992年)を挙げることができる。

また、一般式(I)で表される棒状化合物を用いることがさらに好ましい。以下に一般式(I)で表される化合物について説明する。

【0106】

【化3】

一般式(I)



10

【0107】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 のうち少なくとも1つは電子供与性基を表す。 R^8 は水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~6のアルキニル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12のアリールオキシ基、炭素数2~12のアルコキシカルボニル基、炭素数2~12のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

20

【0108】

一般式(I)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立に水素原子、または置換基を表し、置換基は後述の置換基Tが適用できる。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 のうち少なくとも1つは電子供与性基を表す。好ましくは R^1 、 R^3 または R^5 のうちの1つが電子供与性基であり、 R^3 が電子供与性基であることがより好ましい。

30

電子供与性基とはHammettのp値が0以下のものを表し、Chem. Rev., 91, 165(1991)記載のHammettのp値が0以下のものが好ましく適用でき、より好ましくは-0.85~0のものが用いられる。例えば、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基などが挙げられる。

電子供与性基として好ましくはアルキル基、アルコキシ基であり、より好ましくはアルコキシ基(好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~8、更に好ましくは炭素数1~6特に好ましくは炭素数1~4である。)である。

【0109】

R^1 として好ましくは、水素原子または電子供与性基であり、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、更に好ましくは、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基であり、特に好ましくはアルコキシ基(好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~8、更に好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~4)であり、最も好ましくはメトキシ基である。

40

【0110】

R^2 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、更に好ましくは水素原子、アルキル基(好ましくは炭素数1~4、より好ましくはメチル基である。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~8、更に好ましくは炭

50

素数 1 ~ 6、特に好ましくは炭素数 1 ~ 4) である。特に好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基である。

【0111】

R^3 として好ましくは、水素原子または電子供与性基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、更に好ましくは、アルキル基、アルコキシ基であり、特に好ましくはアルコキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 12、より好ましくは炭素数 1 ~ 8、更に好ましくは炭素数 1 ~ 6、特に好ましくは炭素数 1 ~ 4) である。最も好ましくは n - プロポキシ基、エトキシ基、メトキシ基である。

【0112】

R^4 として好ましくは、水素原子または電子供与性基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、更に好ましくは、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 12、より好ましくは炭素数 1 ~ 8、更に好ましくは炭素数 1 ~ 6、特に好ましくは炭素数 1 ~ 4) であり、特に好ましくは水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基であり、最も好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基である。

10

【0113】

R^5 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、更に好ましくは水素原子、アルキル基(好ましくは炭素数 1 ~ 4 より好ましくはメチル基である。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 12、より好ましくは炭素数 1 ~ 8、更に好ましくは炭素数 1 ~ 6 特に好ましくは炭素数 1 ~ 4) である。特に好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基である。

20

【0114】

R^6 、 R^7 、 R^9 および R^{10} として好ましくは水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子である。

【0115】

R^8 は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 12 のアリールオキシ基、炭素数 2 ~ 12 のアルコキシカルボニル基、炭素数 2 ~ 12 のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表し、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。

30

R^8 として好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 12 のアリールオキシ基であり、より好ましくは、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 12 のアリールオキシ基であり、更に好ましくは炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 12、より好ましくは炭素数 1 ~ 8、更に好ましくは炭素数 1 ~ 6、特に好ましくは炭素数 1 ~ 4 である。) であり、特に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、iso - プロポキシ基、n - ブトキシ基である。

【0116】

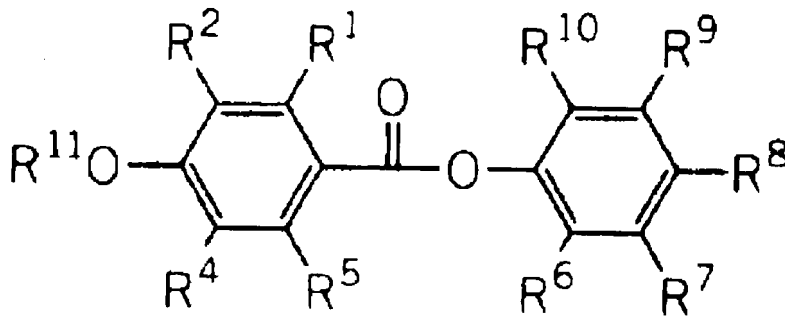
一般式 (I) のうちより好ましくは下記一般式 (I - A) である。

一般式 (I - A)

40

【0117】

【化4】



10

【0118】

(式中、 R^{11} はアルキル基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立に水素原子、または置換基を表す。 R^8 は水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~6のアルキニル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12のアリールオキシ基、炭素数2~12のアルコキシカルボニル基、炭素数2~12のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

一般式(I-A)中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ一般式(I)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

20

【0119】

一般式(I-A)中、 R^{11} は炭素数1~12のアルキル基を表し、 R^{11} で表されるアルキル基は直鎖でも分岐があってもよく、また更に置換基を有してもよいが、好ましくは炭素数1~12のアルキル基、より好ましくは炭素数1~8アルキル基、更に好ましくは炭素数1~6アルキル基、特に好ましくは炭素数1~4のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基などが挙げられる)を表す。

【0120】

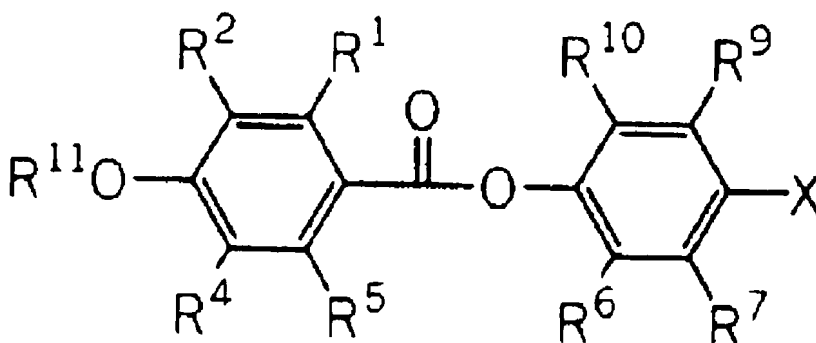
一般式(I)のうちより好ましくは下記一般式(I-B)である。

30

一般式(I-B)

【0121】

【化5】



40

【0122】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立に水素原子、または置換基を表す。 R^{11} は炭素数1~12のアルキル基を表す。 X は炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~6のアルキニル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12のアリールオキシ基、炭素数2~12のアルコキシカルボ

50

ニル基、炭素数 2 ~ 12 のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

【0123】

一般式 (I - B) 中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、および R^{10} は一般式 (I) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

一般式 (I - B) 中、 R^{11} は一般式 (I - A) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0124】

一般式 (I - B) 中、X は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 12 のアリールオキシ基、炭素数 2 ~ 12 のアルコキシカルボニル基、炭素数 2 ~ 12 のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。

R^1 、 R^2 、 R^4 、および R^5 がすべて水素原子の場合には X として好ましくはアルキル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基であり、より好ましくは、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基であり、更に好ましくはアルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 12、より好ましくは炭素数 1 ~ 8、更に好ましくは炭素数 1 ~ 6、特に好ましくは炭素数 1 ~ 4 である。) であり、特に好ましくは、メトキシ基、メトキシ基、n - プロポキシ基、iso - プロポキシ基、n - ブトキシ基である。

【0125】

R^1 、 R^2 、 R^4 、および R^5 のうち少なくとも 1 つが置換基の場合には X として好ましくはアルキニル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、であり、より好ましくはアリール基 (好ましくは炭素数 6 ~ 12)、シアノ基、アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 12) であり、更に好ましくはアリール基 (好ましくは炭素数 6 ~ 12 のアリール基であり、より好ましくはフェニル基、p - シアノフェニル基、p - メトキシフェニルである。)、アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 12、より好ましくは炭素数 2 ~ 6、更に好ましくは炭素数 2 ~ 4、特に好ましくはメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n - プロポキシカルボニルである。)、シアノ基であり、特に好ましくは、フェニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n - プロポキシカルボニル基、シアノ基である。

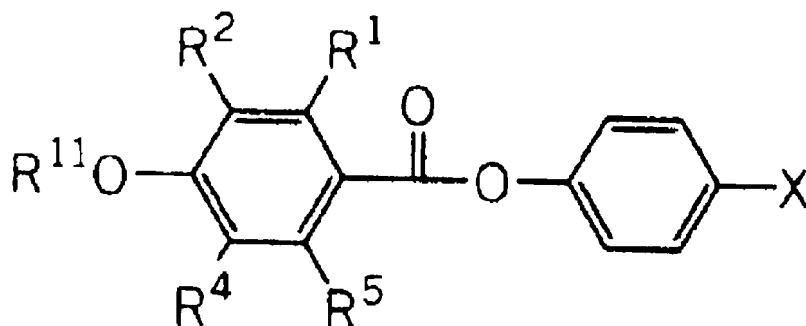
【0126】

一般式 (I) のうち更に好ましくは下記一般式 (I - C) である。

一般式 (I - C)

【0127】

【化6】



【0128】

式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^{11} および X は一般式 (I - B) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0129】

一般式 (I) で表される化合物の中でより好ましいのは下記一般式 (I - D) で表され

10

20

30

40

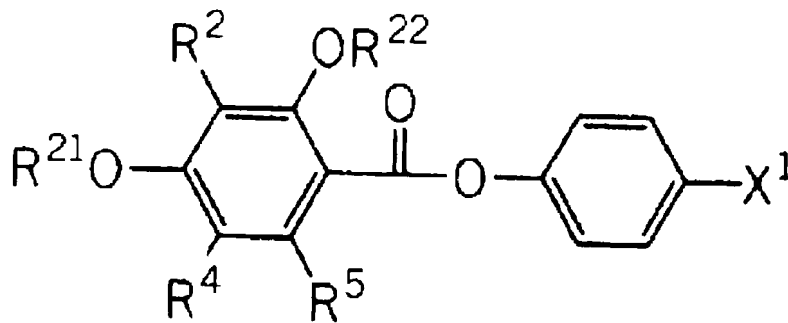
50

る化合物である。

一般式 (I - D)

【 0 1 3 0 】

【 化 7 】



10

【 0 1 3 1 】

(式中、R²、R⁴およびR⁵は一般式 (I - C) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。R²¹、R²²はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。X¹は炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 2 ~ 12 のアルコキシカルボニル基、又はシアノ基である。)

【 0 1 3 2 】

R²¹は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、より好ましくはエチル基、メチル基である。

R²²は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、より好ましくはエチル基、メチル基であり、更に好ましくはメチル基である。

【 0 1 3 3 】

X¹は炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素 2 ~ 12 アルコキシカルボニル基、又はシアノ基であり、好ましくは炭素数 6 ~ 10 のアリール基、炭素数 2 ~ 6 アルコキシカルボニル基、シアノ基であり、より好ましくはフェニル基、p-シアノフェニル基、p-メトキシフェニル基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-プロポキシカルボニル、シアノ基であり、更に好ましくは、フェニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、シアノ基である。

30

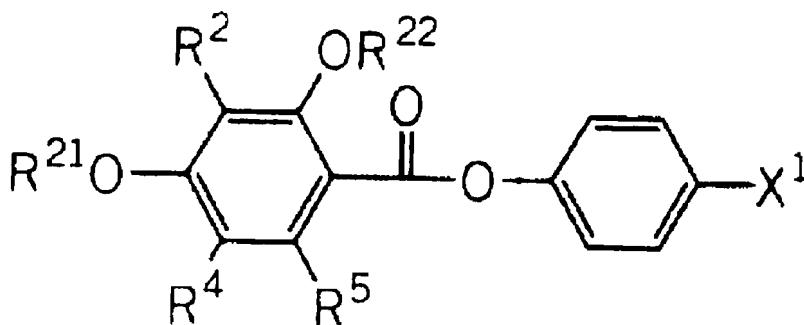
【 0 1 3 4 】

一般式 (I) のうち最も好ましくは下記一般式 (I - E) である。

一般式 (I - E)

【 0 1 3 5 】

【 化 8 】



40

【 0 1 3 6 】

(式中、R²、R⁴およびR⁵は一般式 (I - D) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様だが、いずれか 1 つは -OR¹³で表される基である (R¹³は炭素数 1 ~

50

4 のアルキル基である。)。 R^{21} 、 R^{22} 、および X^1 は一般式 (I - D) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。)

【0137】

一般式 (I - E) 中、 R^2 、 R^4 および R^5 は一般式 (I - D) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様だが、いずれか 1 つは $-OR^{13}$ で表される基であり (R^{13} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。)、好ましくは R^4 、および R^5 が $-OR^{13}$ で表される基であり、より好ましくは R^4 が $-OR^{13}$ で表される基である。

R^{13} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、より好ましくはエチル基、メチル基であり、更に好ましくはメチル基である。

【0138】

以下に前述の置換基 T について説明する。

置換基 T としては例えばアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 12、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 であり、例えばメチル、エチル、*iso*-プロピル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 12、特に好ましくは炭素数 2 ~ 8 であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 12、特に好ましくは炭素数 2 ~ 8 であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基 (好ましくは炭素数 6 ~ 30、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。)、置換又は未置換のアミノ基 (好ましくは炭素数 0 ~ 20、より好ましくは炭素数 0 ~ 10、特に好ましくは炭素数 0 ~ 6 であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 12、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。)、アリーロキシ基 (好ましくは炭素数 6 ~ 20、より好ましくは炭素数 6 ~ 16、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニロキシ、2-ナフチロキシなどが挙げられる。)、アシル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリーロキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 7 ~ 20、より好ましくは炭素数 7 ~ 16、特に好ましくは炭素数 7 ~ 10 であり、例えばフェニロキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基 (好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基 (好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基 (好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリーロキシカルボニルアミノ基 (好ましくは炭素数 7 ~ 20、より好ましくは炭素数 7 ~ 16、特に好ましくは炭素数 7 ~ 12 であり、例えばフェニロキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基 (好ましくは炭素数 0 ~ 20、より好ましくは炭素数 0 ~ 16、特に好ましくは炭素数 0 ~ 12 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル

10

20

30

40

50

、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基 (好ましくは炭素数 6 ~ 20、より好ましくは炭素数 6 ~ 16、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタン
スルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基 (好ましくは炭
素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、
例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミ
ド基 (好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素
数 1 ~ 12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられ
る。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、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)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム
酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30
、より好ましくは 1 ~ 12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫
黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モ
ルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられ
る。)、シリル基 (好ましくは、炭素数 3 ~ 40、より好ましくは炭素数 3 ~ 30、特に
好ましくは、炭素数 3 ~ 24 であり、例えば、トリメチルシリル、トリフェニルシリルな
どが挙げられる) などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。

10

20

【0139】

また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

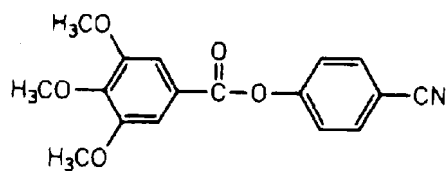
【0140】

以下に一般式 (I) で表される化合物に関して具体例をあげて詳細に説明するが、本発明は以下の具体例によって何ら限定されることはない。

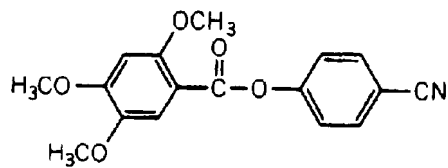
【0141】

【化 9】

A-1

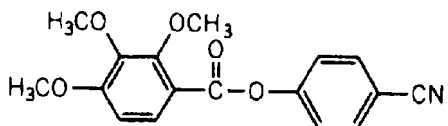


A-2

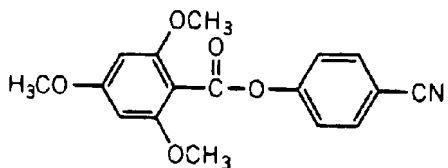


10

A-3

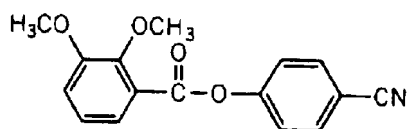


A-4

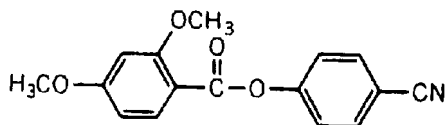


20

A-5

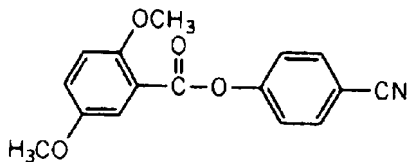


A-6

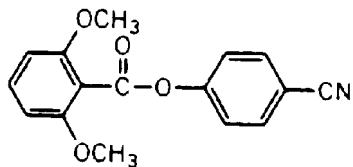


30

A-7

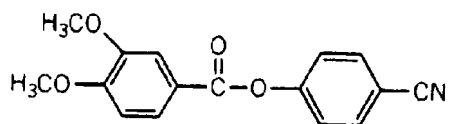


A-8



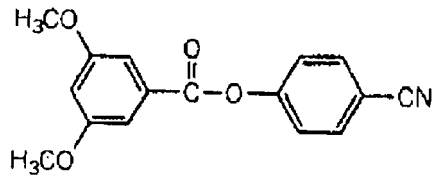
40

A-9

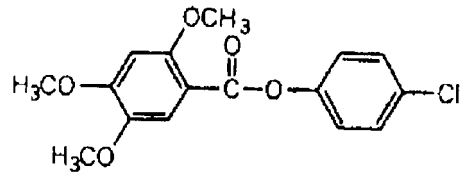


【化 1 0】

A-10

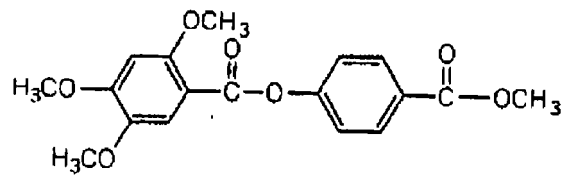


A-11

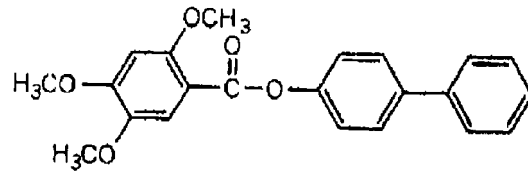


10

A-12

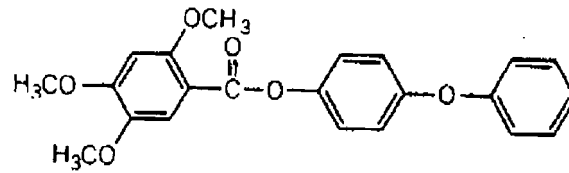


A-13



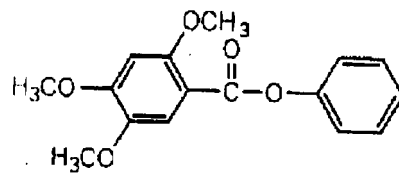
20

A-14

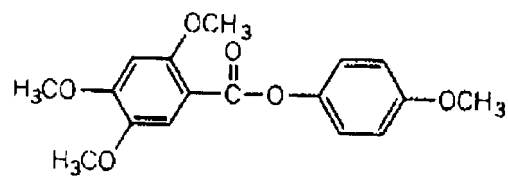


30

A-15

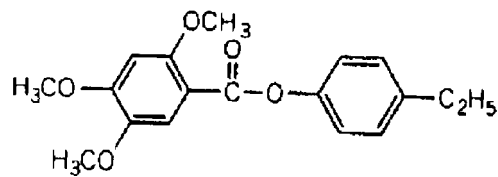


A-16



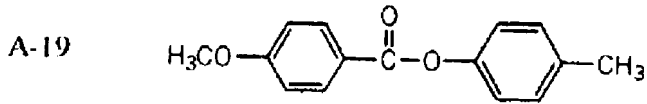
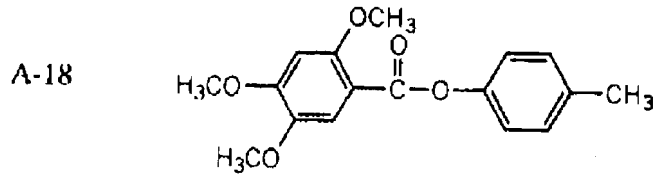
40

A-17

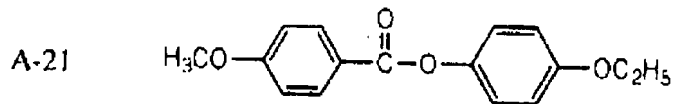
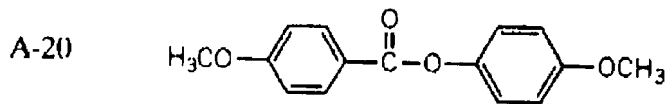


【 0 1 4 3】

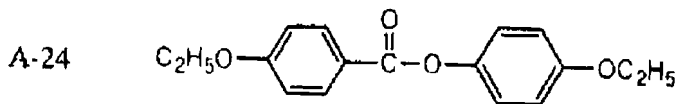
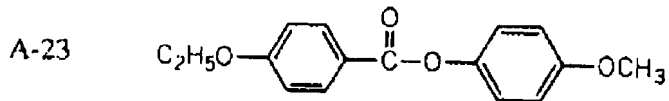
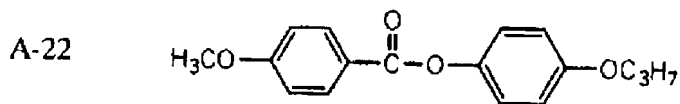
【化 1 1】



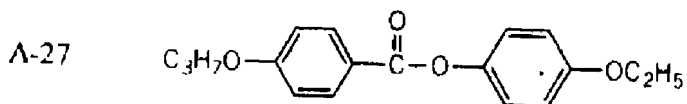
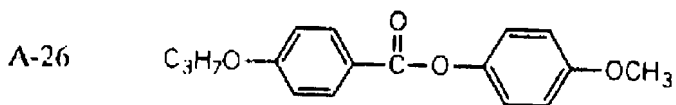
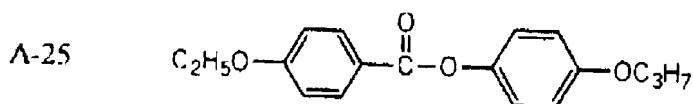
10



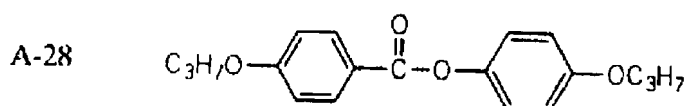
20



30

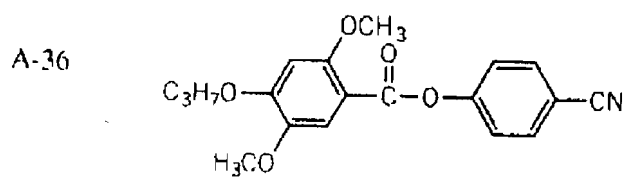
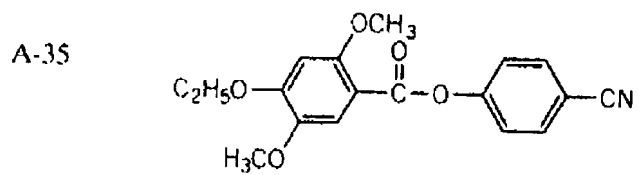
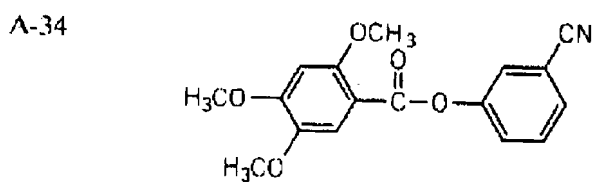
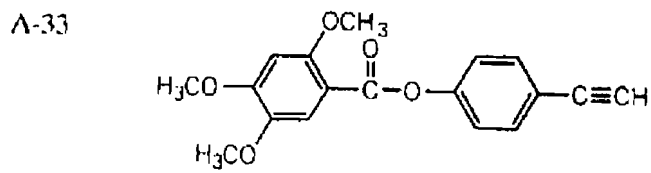
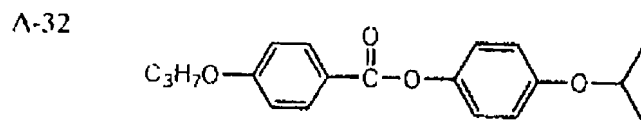
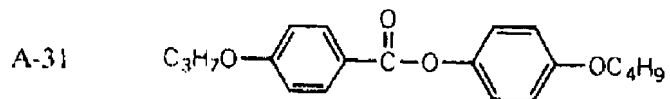
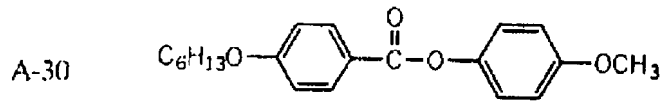
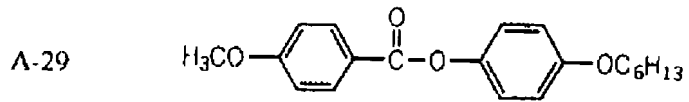


40



【 0 1 4 4 】

【化 1 2】



【 0 1 4 5 】

10

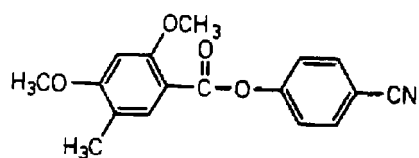
20

30

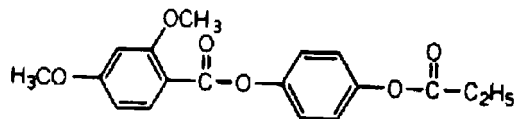
40

【化 1 3】

A-37

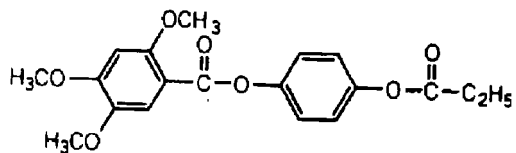


A-38

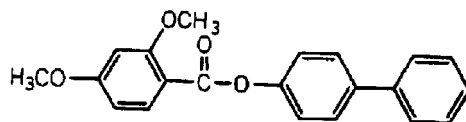


10

A-39

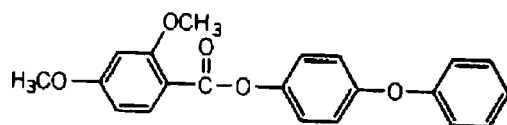


A-40

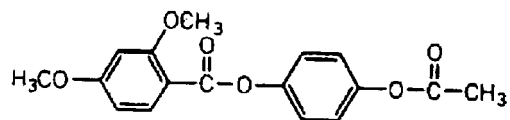


20

A-41

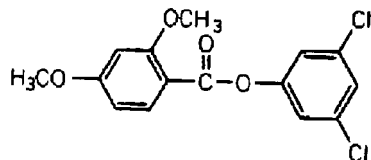


A-42



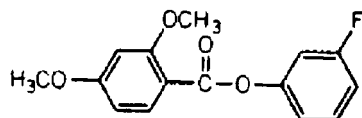
30

A-43



40

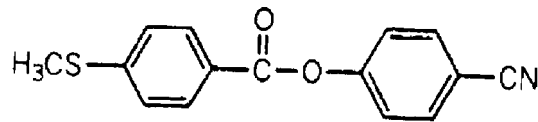
A-45



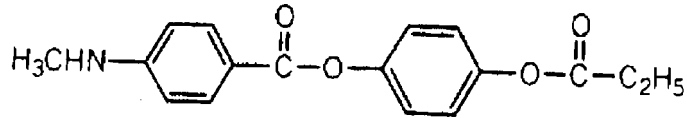
【 0 1 4 6 】

【化14】

A-46

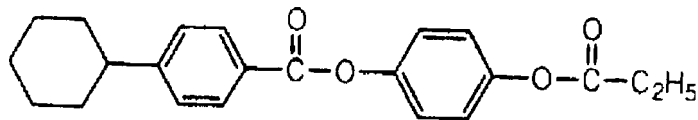


A-47

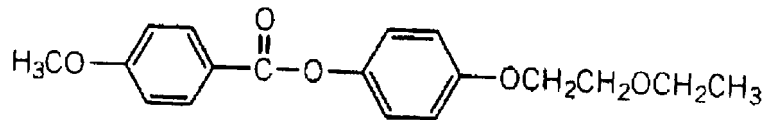


10

A-48

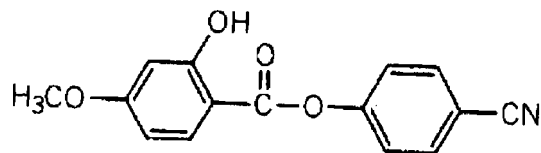


A-49



20

A-50



30

【0147】

本発明一般式(I)で表される化合物は置換安息香酸とフェノール誘導体の一般的なエステル反応によって合成でき、エステル結合形成反応であればどのような反応を用いてもよい。例えば、置換安息香酸を酸ハロゲン化物に官能基変換した後、フェノールと縮合する方法、縮合剤あるいは触媒を用いて置換安息香酸とフェノール誘導体を脱水縮合する方法などがあげられる。

製造プロセス等を考慮すると置換安息香酸を酸ハロゲン化物に官能基変換した後、フェノールと縮合する方法が好ましい。

【0148】

反応溶媒として炭化水素系溶媒(好ましくはトルエン、キシレンが挙げられる。)、エーテル系溶媒(好ましくはジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが挙げられる)、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどを用いることができる。これらの溶媒は単独でも数種を混合して用いてもよく、反応溶媒として好ましくはトルエン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドである。

40

【0149】

反応温度としては、好ましくは0~150、より好ましくは0~100、更に好ましくは0~90であり、特に好ましくは20~90である。

本反応には塩基を用いないのが好ましく、塩基を用いる場合には有機塩基、無機塩基のどちらでもよく、好ましくは有機塩基であり、ピリジン、3級アルキルアミン(好ましく

50

はトリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミンなどが挙げられる)である。

【0150】

溶液の紫外線吸収スペクトルにおいて最大吸収波長(max)が250nmより短波長である棒状化合物を、二種類以上併用してもよい。

【0151】

[マット剤微粒子]

本発明に関するセルロースアシレートフィルムには、マット剤として微粒子を加えることが好ましい。本発明に使用される微粒子としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成珪酸カルシウム、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。微粒子はケイ素を含むものが濁度が低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。二酸化珪素の微粒子は、1次平均粒子径が20nm以下であり、かつ見かけ比重が70g/リットル以上であるものが好ましい。1次粒子の平均径が5~16nmと小さいものがフィルムのヘイズを下げることができより好ましい。見かけ比重は90~200g/リットル以上が好ましく、100~200g/リットル以上がさらに好ましい。見かけ比重が大きい程、高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

前記二酸化珪素微粒子を用いる場合の使用量は、セルロースアシレートを含むポリマー成分100質量部に対して0.01~0.3質量部とするのが好ましい。

【0152】

これらの微粒子は、通常平均粒子径が0.1~3.0 μ mの2次粒子を形成し、これらの微粒子はフィルム中では、1次粒子の凝集体として存在し、フィルム表面に0.1~3.0 μ mの凹凸を形成させる。2次平均粒子径は0.2 μ m以上1.5 μ m以下が好ましく、0.4 μ m以上1.2 μ m以下がさらに好ましく、0.6 μ m以上1.1 μ m以下が最も好ましい。1.5 μ mよりも大きいとヘイズが強くなり、0.2 μ mよりも小さいときしみ防止効果が小さくなる。

1次、2次粒子径はフィルム中の粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、粒子に外接する円の直径をもって粒径とする。また、場所を変えて粒子200個を観察し、その平均値をもって平均粒子径とする。

【0153】

二酸化珪素の微粒子は、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600(以上日本アエロジル(株)製)などの市販品を使用することができる。酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976及びR811(以上日本アエロジル(株)製)の商品名で市販されており、使用することができる。

【0154】

これらの中でアエロジル200V、アエロジルR972Vが1次平均粒子径が20nm以下であり、かつ見かけ比重が70g/リットル以上である二酸化珪素の微粒子であり、光学フィルムの濁度を低く保ちながら、摩擦係数をさげる効果が大きいため特に好ましい。

【0155】

本発明において2次平均粒子径の小さな粒子を有するセルロースアシレートフィルムを得るために、微粒子の分散液を調製する際にいくつかの手法が考えられる。例えば、溶剤と微粒子を攪拌混合した微粒子分散液をあらかじめ作成し、この微粒子分散液を別途用意した少量のセルロースアシレート溶液に加えて攪拌溶解し、さらにメインのセルロースアシレートドープ液と混合する方法がある。この方法は二酸化珪素微粒子の分散性がよく、二酸化珪素微粒子が更に再凝集しにくい点で好ましい調製方法である。ほかに、溶剤に少量のセルロースエステルを加え、攪拌溶解した後、これに微粒子を加えて分散機で分散を行いこれを微粒子添加液とし、この微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する方法もある。本発明はこれらの方法に限定されないが、二酸化珪素微粒子を溶

10

20

30

40

50

剤などと混合して分散するときの二酸化珪素の濃度は5～30質量%が好ましく、10～25質量%が更に好ましく、15～20質量%が最も好ましい。分散濃度が高い方が添加量に対する液濁度は低くなり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。最終的なセルロースアシレートのドープ溶液中でのマット剤の添加量は1m²あたり0.01～1.0gが好ましく、0.03～0.3gが更に好ましく、0.08～0.16gが最も好ましい。

【0156】

使用される溶剤は低級アルコール類としては、好ましくはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。低級アルコール以外の溶媒としては特に限定されないが、セルロースエステルの製膜時に用いられる溶剤を用いることが好ましい。

10

【0157】

次に、本発明に関するセルロースアシレートが溶解される前記有機溶媒について記述する。

本発明においては、有機溶媒として、塩素系有機溶媒を主溶媒とする塩素系溶媒と塩素系有機溶媒を含まない非塩素系溶媒とのいずれをも用いることができる。

(塩素系溶媒)

本発明に関するセルロースアシレートの溶液を作製するに際しては、主溶媒として塩素系有機溶媒が好ましく用いられる。本発明においては、セルロースアシレートが溶解し流延、製膜できる範囲において、その目的が達成できる限りはその塩素系有機溶媒の種類は特に限定されない。これらの塩素系有機溶媒は、好ましくはジクロロメタン、クロロホルムである。特にジクロロメタンが好ましい。また、塩素系有機溶媒以外の有機溶媒を混合することも特に問題ない。その場合は、ジクロロメタンは有機溶媒全体量中少なくとも50質量%使用することが必要である。本発明で塩素系有機溶剤と併用される他の有機溶媒について以下に記す。すなわち、好ましい他の有機溶媒としては、炭素原子数が3～12のエステル、ケトン、エーテル、アルコール、炭化水素などから選ばれる溶媒が好ましい。エステル、ケトン、エーテルおよびアルコールは、環状構造を有していてもよい。エステル、ケトンおよびエーテルの官能基(すなわち、-O-、-CO-および-COO-)のいずれかを二つ以上有する化合物も溶媒として用いることができ、たとえばアルコール性水酸基のような他の官能基を同時に有していてもよい。二種類以上の官能基を有する溶媒の場合、その炭素原子数はいずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。炭素原子数が3～12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテート等が挙げられる。炭素原子数が3～12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノン等が挙げられる。炭素原子数が3～12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトール等が挙げられる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノール等が挙げられる。

20

30

40

【0158】

また塩素系有機溶媒と併用されるアルコールとしては、好ましくは直鎖であっても分岐を有していても環状であってもよく、その中でも飽和脂肪族炭化水素であることが好ましい。アルコールの水酸基は、第一級～第三級のいずれであってもよい。アルコールの例には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノールおよびシクロヘキサノールが含まれる。なおアルコールとしては、フッ素系アルコールも用いられる。例えば、2-フルオロエタノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノールなども挙げられる。さらに炭化水素は、直鎖であっても分岐を有していても環状であってもよい。芳香族炭化水素と脂肪族炭化水

50

素のいずれも用いることができる。脂肪族炭化水素は、飽和であっても不飽和であってもよい。炭化水素の例には、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンが含まれる。

塩素系有機溶媒と他の有機溶媒との組合せ例としては以下の組成を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0159】

- ・ジクロロメタン/メタノール/エタノール/ブタノール(80/10/5/5、質量部)、
 - ・ジクロロメタン/アセトン/メタノール/プロパノール(80/10/5/5、質量部)、
 - ・ジクロロメタン/メタノール/ブタノール/シクロヘキサン(80/10/5/5、質量部)、
 - ・ジクロロメタン/メチルエチルケトン/メタノール/ブタノール(80/10/5/5、質量部)、
 - ・ジクロロメタン/アセトン/メチルエチルケトン/エタノール/イソプロパノール(75/8/5/5/7、質量部)
 - ・ジクロロメタン/シクロペンタノン/メタノール/イソプロパノール(80/7/5/8、質量部)
 - ・ジクロロメタン/酢酸メチル/ブタノール(80/10/10、質量部)、
 - ・ジクロロメタン/シクロヘキサノン/メタノール/ヘキサン(70/20/5/5、質量部)、
 - ・ジクロロメタン/メチルエチルケトン/アセトン/メタノール/エタノール(50/20/20/5/5、質量部)、
 - ・ジクロロメタン/1、3ジオキソラン/メタノール/エタノール(70/20/5/5、質量部)、
 - ・ジクロロメタン/ジオキサン/アセトン/メタノール/エタノール(60/20/10/5/5、質量部)、
 - ・ジクロロメタン/アセトン/シクロペンタノン/エタノール/イソブタノール/シクロヘキサン(65/10/10/5/5/5、質量部)、
 - ・ジクロロメタン/メチルエチルケトン/アセトン/メタノール/エタノール(70/10/10/5/5、質量部)、
 - ・ジクロロメタン/アセトン/酢酸エチル/エタノール/ブタノール/ヘキサン(65/10/10/5/5/5、質量部)、
 - ・ジクロロメタン/アセト酢酸メチル/メタノール/エタノール(65/20/10/5、質量部)、
 - ・ジクロロメタン/シクロペンタノン/エタノール/ブタノール(65/20/10/5、質量部)、
- などを挙げることができる。

【0160】

(非塩素系溶媒)

次に、本発明に関するセルロースアシレートの溶液を作製するに際して好ましく用いられる非塩素系有機溶媒について記載する。本発明においては、セルロースアシレートが溶解し流延、製膜できる範囲において、その目的が達成できる限りは非塩素系有機溶媒は特に限定されない。本発明で用いられる非塩素系有機溶媒は、炭素原子数が3~12のエステル、ケトン、エーテルから選ばれる溶媒が好ましい。エステル、ケトンおよび、エーテルは、環状構造を有していてもよい。エステル、ケトンおよびエーテルの官能基(すなわち、-O-、-CO-および-COO-)のいずれかを2つ以上有する化合物も、主溶媒として用いることができ、たとえばアルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。2種類以上の官能基を有する主溶媒の場合、その炭素原子数はいずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。炭素原子数が3~12のエステル類の例には

10

20

30

40

50

、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが挙げられる。炭素原子数が3～12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが挙げられる。炭素原子数が3～12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが挙げられる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが挙げられる。

【0161】

以上のセルロースアシレートに用いられる非塩素系有機溶媒については、前述のいろいろな観点から選定されるが、好ましくは以下のとおりである。すなわち、非塩素系溶媒としては、前記非塩素系有機溶媒を主溶媒とする混合溶媒が好ましく、互いに異なる3種類以上の溶媒の混合溶媒であって、第1の溶媒が酢酸メチル、酢酸エチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、アセトン、ジオキソラン、ジオキサンから選ばれる少なくとも一種あるいは或いはそれらの混合液であり、第2の溶媒が炭素原子数が4～7のケトン類またはアセト酢酸エステルから選ばれ、第3の溶媒として炭素数が1～10のアルコールまたは炭化水素、より好ましくは炭素数1～8のアルコールから選ばれる、混合溶媒である。なお第1の溶媒が、2種以上の溶媒の混合液である場合は、第2の溶媒がなくてもよい。第1の溶媒は、さらに好ましくは酢酸メチル、アセトン、蟻酸メチル、蟻酸エチルあるいはこれらの混合物であり、第2の溶媒は、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセチル酢酸メチルが好ましく、これらの混合溶媒であってもよい。

【0162】

第3の溶媒であるアルコールは、直鎖であっても分枝を有していても環状であってもよく、その中でも飽和脂肪族炭化水素であることが好ましい。アルコールの水酸基は、第一級～第三級のいずれであってもよい。アルコールの例には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノールおよびシクロヘキサノールが含まれる。なおアルコールとしては、フッ素系アルコールも用いられる。例えば、2-フルオロエタノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノールなども挙げられる。さらに炭化水素は、直鎖であっても分岐を有していても環状であってもよい。芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素のいずれも用いることができる。脂肪族炭化水素は、飽和であっても不飽和であってもよい。炭化水素の例には、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンが含まれる。これらの第3の溶媒であるアルコールおよび炭化水素は単独でもよいし2種類以上の混合物でもよく特に限定されない。第3の溶媒としては、好ましい具体的化合物は、アルコールとしてはメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、およびシクロヘキサノール、シクロヘキサン、ヘキサンを挙げることができ、特にメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールである。

【0163】

以上の3種類の混合溶媒の混合割合は、混合溶媒全体量中、第1の溶媒が20～95質量%、第2の溶媒が2～60質量%さらに第3の溶媒が2～30質量%の比率で含まれることが好ましく、さらに第1の溶媒が30～90質量%であり、第2の溶媒が3～50質量%、さらに第3のアルコールが3～25質量%含まれることが好ましい。また特に第1の溶媒が30～90質量%であり、第2の溶媒が3～30質量%、第3の溶媒がアルコールであり3～15質量%含まれることが好ましい。以上の本発明で用いられる非塩素系有機溶媒は、さらに詳細には発明協会公開技報公技番号2001-1745号(2001年3月15日発行、発明協会)p.12-16に詳細に記載されている。本発明の好ましい非塩素系有機溶媒の組合せは以下挙げることができるが、これらに限定されるものではない

10

20

30

40

50

い。

【0164】

- ・酢酸メチル／アセトン／メタノール／エタノール／ブタノール（75／10／5／5／5、質量部）、
- ・酢酸メチル／アセトン／メタノール／エタノール／プロパノール（75／10／5／5／5、質量部）、
- ・酢酸メチル／アセトン／メタノール／ブタノール／シクロヘキサン（75／10／5／5／5、質量部）、
- ・酢酸メチル／アセトン／エタノール／ブタノール（81／8／7／4、質量部）
- ・酢酸メチル／アセトン／エタノール／ブタノール（82／10／4／4、質量部）
- ・酢酸メチル／アセトン／エタノール／ブタノール（80／10／4／6、質量部）
- ・酢酸メチル／メチルエチルケトン／メタノール／ブタノール（80／10／5／5、質量部）、
- ・酢酸メチル／アセトン／メチルエチルケトン／エタノール／イソプロパノール（75／8／5／5／7、質量部）、
- ・酢酸メチル／シクロペンタノン／メタノール／イソプロパノール（80／7／5／8、質量部）、
- ・酢酸メチル／アセトン／ブタノール（85／10／5、質量部）、
- ・酢酸メチル／シクロペンタノン／アセトン／メタノール／ブタノール（60／15／14／5／6、質量部）、
- ・酢酸メチル／シクロヘキサノン／メタノール／ヘキサン（70／20／5／5、質量部）、
- ・酢酸メチル／メチルエチルケトン／アセトン／メタノール／エタノール（50／20／20／5／5、質量部）、
- ・酢酸メチル／1、3 - ジオキソラン／メタノール／エタノール（70／20／5／5、質量部）、
- ・酢酸メチル／ジオキサン／アセトン／メタノール／エタノール（60／20／10／5／5、質量部）、
- ・酢酸メチル／アセトン／シクロペンタノン／エタノール／イソブタノール／シクロヘキサン（65／10／10／5／5／5、質量部）、

10

20

30

【0165】

- ・ギ酸メチル／メチルエチルケトン／アセトン／メタノール／エタノール（50／20／20／5／5、質量部）、
- ・ギ酸メチル／アセトン／酢酸エチル／エタノール／ブタノール／ヘキサン（65／10／10／5／5／5、質量部）、
- ・アセトン／アセト酢酸メチル／メタノール／エタノール（65／20／10／5、質量部）、
- ・アセトン／シクロペンタノン／エタノール／ブタノール（65／20／10／5、質量部）、
- ・アセトン／1，3 - ジオキソラン／エタノール／ブタノール（65／20／10／5、質量部）、
- ・1，3 - ジオキソラン／シクロヘキサノン／メチルエチルケトン／メタノール／ブタノール（55／20／10／5／5／5、質量部）

40

などをあげることができる。

更に下記の方法で調整したセルロースアシレート溶液を用いることもできる。

- ・酢酸メチル／アセトン／エタノール／ブタノール（81／8／7／4、質量部）でセルロースアシレート溶液を作製し、過・濃縮後に2質量部のブタノールを追加添加する方法
- ・酢酸メチル／アセトン／エタノール／ブタノール（84／10／4／2、質量部）でセルロースアシレート溶液を作製し、過・濃縮後に4質量部のブタノールを追加添加する方法

50

・酢酸メチル/アセトン/エタノール(84/10/6、質量部)でセルロースアシレート溶液を作製し、過濃縮後に5質量部のブタノールを追加添加する方法

本発明に用いるドーブには、上記本発明の非塩素系有機溶媒以外に、ジクロロメタンを本発明の全有機溶媒量の10質量%以下含有させてもよい。

【0166】

(セルロースアシレート溶液特性)

セルロースアシレートの溶液は、前記有機溶媒にセルロースアシレートを10~30質量%の濃度で溶解させた溶液であるのが製膜流延適性の点で好ましく、より好ましくは13~27質量%であり、特に好ましくは15~25質量%である。これらの濃度にセルロースアシレートを実施する方法は、溶解する段階で所定の濃度になるように実施してもよく、また予め低濃度溶液(例えば9~14質量%)として作製した後に後述する濃縮工程で所定の高濃度溶液に調整してもよい。さらに、予め高濃度のセルロースアシレート溶液とした後に、種々の添加物を添加することで所定の低濃度のセルロースアシレート溶液としてもよく、いずれの方法でも本発明に関するセルロースアシレート溶液濃度になるように実施されれば特に問題ない。

10

【0167】

次に、本発明ではセルロースアシレート溶液を同一組成の有機溶媒で0.1~5質量%にした希釈溶液中のセルロースアシレートの会合分子量が15万~1500万であることが、剥ぎ取り性を良くする点で好ましい。さらに好ましくは、会合分子量が18万~900万である。この会合分子量は静的光散乱法で求めることができる。その際に同時に求められる慣性自乗半径は10~200nmになるように溶解することが好ましい。さらに好ましい慣性自乗半径は20~200nmである。更にまた、第2ビリアル係数が $-2 \times 10^{-4} \sim +4 \times 10^{-4}$ となるように溶解することが好ましく、より好ましくは第2ビリアル係数が $-2 \times 10^{-4} \sim +2 \times 10^{-4}$ である。

20

【0168】

ここで、本発明での会合分子量、さらに慣性自乗半径および第2ビリアル係数の定義について述べる。これらは下記方法に従って、静的光散乱法を用いて測定する。測定は装置の都合上希薄領域で測定するが、これらの測定値は本発明の高濃度域でのドーブの挙動を反映するものである。

まず、セルロースアシレートをドーブに使用する溶剤に溶かし、0.1質量%、0.2質量%、0.3質量%、0.4質量%の溶液を調製する。なお、秤量は吸湿を防ぐためセルロースアシレートは120で2時間乾燥したものを扱い、25, 10%RHで行う。溶解方法は、ドーブ溶解時に採用した方法(常温溶解法、冷却溶解法、高温溶解法)に従って実施する。続いてこれらの溶液、および溶剤を0.2 μ mのテフロン製フィルターで濾過する。そして、ろ過した溶液を静的光散乱を、光散乱測定装置(大塚電子(株)製DLS-700)を用い、25に於いて30度から140度まで10度間隔で測定する。得られたデータをBERRYプロット法にて解析する。なお、この解析に必要な屈折率はアップ屈折系で求めた溶剤の値を用い、屈折率の濃度勾配(dn/dc)は、示差屈折計(大塚電子(株)製DRM-1021)を用い、光散乱測定に用いた溶剤、溶液を用いて測定する。

30

40

【0169】

(ドーブ調製)

次にセルロースアシレート溶液(ドーブ)の調製について述べる。セルロースアシレートの溶解方法は特に限定されず、室温でもよくさらには冷却溶解法あるいは高温溶解方法、さらにはこれらの組み合わせで実施される。これらに関しては、例えば特開平5-163301号、特開昭61-106628号、特開昭58-127737号、特開平9-95544号、特開平10-95854号、特開平10-45950号、特開2000-53784号、特開平11-322946号、さらに特開平11-322947号、特開平2-276830号、特開2000-273239号、特開平11-71463号、特開平04-259511号、特開2000-273184号、特開平11-323017号

50

、特開平11-302388号各公報などにセルロースアシレート溶液の調製法が記載されている。以上記載したこれらのセルロースアシレートの有機溶媒への溶解方法は、本発明においても適宜本発明の範囲であればこれらの技術を適用できるものである。これらの詳細は、特に非塩素系溶媒系については発明協会公開技報公技番号2001-1745号(2001年3月15日発行、発明協会) p. 22-25に詳細に記載されている方法で実施される。さらに本発明に関するセルロースアシレートのドープ溶液は、溶液濃縮、ろ過が通常実施され、同様に発明協会公開技報公技番号2001-1745号(2001年3月15日発行、発明協会) p. 25に詳細に記載されている。なお、高温で溶解する場合は、使用する有機溶媒の沸点以上の場合がほとんどであり、その場合は加圧状態で用いられる。

10

【0170】

セルロースアシレート溶液は、その溶液の粘度と動的貯蔵弾性率が以下に述べる範囲であることが、流延しやすく好ましい。試料溶液1mLをレオメーター(CLS 500)に直径4cm/2°のSteel Cone(共にTA Instruments社製)を用いて測定する。測定条件はOscillation Step/Temperature Rampで40 ~ 10の範囲を2 /分で可変して測定し、40の静的非ニュートン粘度 n^* (Pa·s)および-5の貯蔵弾性率 G' (Pa)を求める。尚、試料溶液は予め測定開始温度にて液温一定となるまで保温した後に測定を開始する。本発明では、40での粘度が1~400 Pa·sであり、15での動的貯蔵弾性率が500 Pa以上であるのが好ましく、より好ましくは40での粘度が10~200 Pa·s

20

【0171】

本発明においては、前述の特定のセルロースアシレートを用いているので、高濃度のドープが得られるのが特徴であり、濃縮という手段に頼らずとも高濃度でしかも安定性の優れたセルロースアシレート溶液が得られる。更に溶解し易くするために低い濃度で溶解してから、濃縮手段を用いて濃縮してもよい。濃縮の方法としては、特に限定するものはないが、例えば、低濃度溶液を筒体とその内部の周方向に回転する回転羽根外周の回転軌跡との間に導くとともに、溶液との間に温度差を与えて溶媒を蒸発させながら高濃度溶液を得る方法(例えば、特開平4-259511号公報等)、加熱した低濃度溶液をノズルから容器内に吹き込み、溶液をノズルから容器内壁に当たるまでの間で溶媒をフラッシュ蒸発させるとともに、溶媒蒸気を容器から抜き出し、高濃度溶液を容器底から抜き出す方法(例えば、米国特許第2,541,012号、米国特許第2,858,229号、米国特許第4,414,341号、米国特許第4,504,355号各明細書等などに記載の方法)等で実施できる。

30

【0172】

溶液は流延に先だって金網やネルなどの適当な濾材を用いて、未溶解物やゴミ、不純物などの異物を濾過除去しておくのが好ましい。セルロースアシレート溶液の濾過には絶対濾過精度が0.1~100 μ mのフィルタを用いることが好ましく、さらには絶対濾過精度が0.5~25 μ mであるフィルタを用いることが好ましい。フィルタの厚さは、0.1~10mmが好ましく、更には0.2~2mmが好ましい。その場合、ろ過圧力は1.6MPa以下が好ましく、より好ましくは1.2MPa以下、更には1.0MPa以下、特に0.2MPa以下で濾過することが好ましい。濾材としては、ガラス繊維、セルロース繊維、濾紙、四フッ化エチレン樹脂などのフッ素樹脂等の従来公知である材料を好ましく用いることができ、特にセラミックス、金属等が好ましく用いられる。セルロースアシレート溶液の製膜直前の粘度は、製膜の際に流延可能な範囲であればよく、通常10 Pa·s~2000 Pa·sの範囲に調製されることが好ましく、30 Pa·s~1000 Pa·sがより好ましく、40 Pa·s~500 Pa·sが更に好ましい。なお、この時の

40

50

温度はその流延時の温度であれば特に限定されないが、好ましくは - 5 ~ + 7 0 であり、より好ましくは - 5 ~ + 5 5 である。

【 0 1 7 3 】

(製膜)

本発明に関するセルロースアシレートフィルムは、前記セルロースアシレート溶液を用いて製膜を行うことにより得ることができる。製膜方法及び設備は、従来セルローストリアセートフィルム製造に供する溶液流延製膜方法及び溶液流延製膜装置が用いられる。溶解機(釜)から調製されたドーブ(セルロースアシレート溶液)を貯蔵釜で一旦貯蔵し、ドーブに含まれている泡を脱泡して最終調製をする。ドーブをドーブ排出口から、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギヤポンプを通して加圧型ダイに送り、ドーブを加圧型ダイの口金(スリット)からエンドレスに走行している流延部の金属支持体の上に均一に流延され、金属支持体がほぼ一周した剥離点で、生乾きのドーブ膜(ウェブとも呼ぶ)を金属支持体から剥離する。得られるウェブの両端をクリップで挟み、幅保持しながらテンターで搬送して乾燥し、続いて乾燥装置のロール群で搬送し乾燥を終了して巻き取り機で所定の長さに巻き取る。テンターとロール群の乾燥装置との組み合わせはその目的により変わる。電子ディスプレイ用機能性保護膜に用いる溶液流延製膜方法においては、溶液流延製膜装置の他に、下引層、帯電防止層、ハレーション防止層、保護層等のフィルムへの表面加工のために、塗布装置が付加されることが多い。以下に各製造工程について簡単に述べるが、これらに限定されるものではない。

10

【 0 1 7 4 】

まず、調製したセルロースアシレート溶液(ドーブ)は、ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを作製する際に、ドーブをドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドーブは、固形分量が5~40質量%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ドーブは、表面温度が30以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましく用いられ、特に-10~20の金属支持体温度であることが好ましい。さらに特開2000-301555号、特開2000-301558号、特開平07-032391号、特開平03-193316号、特開平05-086212号、特開昭62-037113号、特開平02-276607号、特開昭55-014201号、特開平02-111511号、および特開平02-208650号の各公報に記載の方法を本発明では用いることができる。

20

30

【 0 1 7 5 】

(重層流延)

セルロースアシレート溶液を、金属支持体としての平滑なバンド上或いはドラム上に単層液として流延してもよいし、2層以上の複数のセルロースアシレート液を流延してもよい。複数のセルロースアシレート溶液を流延する場合、金属支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアシレートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよく、例えば特開昭61-158414号、特開平1-122419号、および特開平11-198285号の各公報などに記載の方法が適応できる。また、2つの流延口からセルロースアシレート溶液を流延することによってフィルム化することでもよく、例えば特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、および特開平6-134933号の各公報に記載の方法で実施できる。また、特開昭56-162617号公報に記載の高粘度セルロースアシレート溶液の流れを低粘度のセルロースアシレート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアシレート溶液を同時に押出すセルロースアシレートフィルム流延方法でもよい。更に又、特開昭61-94724号および特開昭61-94725号の各公報に記載の外側の溶液が内側の溶液よりも貧溶媒であるアルコール成分を多く含有させることも好ましい態様である。或いはまた2個の流延口を用いて、第一の流延口により金属支持体に成型したフィルムを剥離し、金属支持体面に接していた側に第二の流延を行なうことにより、フィルムを作製することでも

40

50

よく、例えば特公昭44-20235号公報に記載されている方法である。流延するセルロースアシレート溶液は同一の溶液でもよいし、異なるセルロースアシレート溶液でもよく特に限定されない。複数のセルロースアシレート層に機能を持たせるために、その機能に応じたセルロースアシレート溶液を、それぞれの流延口から押出せばよい。さらにセルロースアシレート溶液は、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV吸収層、偏光層など）を同時に流延することも実施しうる。

【0176】

従来の単層液では、必要なフィルム厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースアシレート溶液を押出すことが必要であり、その場合セルロースアシレート溶液の安定性が悪くて固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良であったりして問題となることが多かった。この解決として、複数のセルロースアシレート溶液を流延口から流延することにより、高粘度の溶液を同時に金属支持体上に押出すことができ、平面性も良化し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースアシレート溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができる。共流延の場合、内側と外側の厚さは特に限定されないが、好ましくは外側が全膜厚の1~50%であることが好ましく、より好ましくは2~30%の厚さである。ここで、3層以上の共流延の場合は金属支持体に接した層と空気側に接した層のトータル膜厚を外側の厚さと定義する。共流延の場合、前述の可塑剤、紫外線吸収剤、マツト剤等の添加物濃度が異なるセルロースアシレート溶液を共流延して、積層構造のセルロースアシレートフィルムを作製することもできる。例えば、スキン層/コア層/スキン層といった構成のセルロースアシレートフィルムを作ることができる。例えば、マツト剤は、スキン層に多く、又はスキン層のみに入れることができる。可塑剤、紫外線吸収剤はスキン層よりもコア層に多く入れることができ、コア層のみにいれてもよい。又、コア層とスキン層で可塑剤、紫外線吸収剤の種類を変更することもでき、例えばスキン層に低揮発性の可塑剤及び紫外線吸収剤の少なくともいずれかを含ませ、コア層に可塑性に優れた可塑剤、或いは紫外線吸収性に優れた紫外線吸収剤を添加することもできる。また、剥離促進剤を金属支持体側のスキン層のみ含有させることも好ましい態様である。また、冷却ドラム法で金属支持体を冷却して溶液をゲル化させるために、スキン層に貧溶媒であるアルコールをコア層より多く添加することも好ましい。スキン層とコア層のTgが異なっても良く、スキン層のTgよりコア層のTgが低いことが好ましい。又、流延時のセルロースアシレートを含む溶液の粘度もスキン層とコア層で異なっても良く、スキン層の粘度がコア層の粘度よりも小さいことが好ましいが、コア層の粘度がスキン層の粘度より小さくてもよい。

【0177】

(流延)

溶液の流延方法としては、調製されたドープを加圧ダイから金属支持体上に均一に押し出す方法、一旦金属支持体上に流延されたドープをブレードで膜厚を調節するドクターブレードによる方法、或いは逆回転するロールで調節するリバースロールコーターによる方法等があるが、加圧ダイによる方法が好ましい。加圧ダイにはコートハンガータイプやTダイタイプ等があるがいずれも好ましく用いることができる。また、ここで挙げた方法以外にも従来知られているセルローストリアセート溶液を流延製膜する種々の方法で実施でき、用いる溶媒の沸点等の違いを考慮して各条件を設定することによりそれぞれの公報に記載の内容と同様の効果が得られる。本発明に関するセルロースアシレートフィルムを製造するのに使用されるエンドレスに走行する金属支持体としては、表面がクロムメッキによって鏡面仕上げされたドラムや表面研磨によって鏡面仕上げされたステンレスベルト（バンドといってもよい）が用いられる。本発明に関するセルロースアシレートフィルムの製造に用いられる加圧ダイは、金属支持体の上方に1基或いは2基以上の設置でもよい。好ましくは1基又は2基である。2基以上設置する場合には流延するドープ量をそれぞれのダイに種々な割合にわけてもよく、複数の精密定量ギヤポンプからそれぞれの割合でダイにドープを送液してもよい。流延に用いられるセルロースアシレート溶液の温度は、-10~55が好ましくより好ましくは25~50である。その場合、工程のすべ

てが同一でもよく、あるいは工程の各所で異なってもよい。異なる場合は、流延直前で所望の温度であればよい。

【0178】

(乾燥)

セルロースアシレートフィルムの製造に係わる金属支持体上におけるドーブの乾燥は、一般的には金属支持体(ドラム或いはベルト)の表面側、つまり金属支持体上にあるウェブの表面から熱風を当てる方法、ドラム或いはベルトの裏面から熱風を当てる方法、温度コントロールした液体をベルトやドラムのドーブ流延面の反対側である裏面から接触させて、伝熱によりドラム或いはベルトを加熱し表面温度をコントロールする液体伝熱方法などがあるが、裏面液体伝熱方式が好ましい。流延される前の金属支持体の表面温度はドーブに用いられている溶媒の沸点以下であれば何度でもよい。しかし乾燥を促進するためには、また金属支持体上での流動性を失わせるためには、使用される溶媒の内の最も沸点の低い溶媒の沸点より1~10 低い温度に設定することが好ましい。尚、流延ドーブを冷却して乾燥することなく剥ぎ取る場合はこの限りではない。

10

【0179】

(延伸処理)

本発明に関するセルロースアシレートフィルムは、延伸処理によりレターデーションを調整することができる。更には、積極的に幅方向に延伸する方法もあり、例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、特開平4-284211号、特開平4-298310号、および特開平11-48271号の各公報などに記載されている。これは、セルロースアシレートフィルムの面内レターデーション値を高い値とするために、製造したフィルムを延伸する。

20

フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施する。加熱温度は、フィルムのガラス転移温度以下であることが好ましい。フィルムの延伸は、縦あるいは横だけの一軸延伸でもよく同時あるいは逐次2軸延伸でもよい。延伸は1~200%の延伸が行われる。好ましくは1~100%の延伸が、特に好ましくは1から50%延伸を行う。光学フィルムの複屈折は幅方向の屈折率が長さ方向の屈折率よりも大きくなることが好ましい。従って幅方向により多く延伸することが好ましい。また、延伸処理は製膜工程の途中で行ってもよいし、製膜して巻き取った原反を延伸処理しても良い。前者の場合には残留溶剂量を含んだ状態で延伸を行っても良く、残留溶剂量が2乃至30%で好ましく延伸することができる。

30

【0180】

乾燥後得られる本発明に関するセルロースアシレートフィルムの膜厚は、使用目的によって異なり、通常5から500 μm の範囲であることが好ましく、更に20~300 μm の範囲が好ましく、特に30~150 μm の範囲が好ましい。また、光学用として特にVA液晶表示装置用としては40~110 μm であることが好ましい。フィルム厚さの調製は、所望の厚さになるように、ドーブ中に含まれる固形分濃度、ダイの口金のスリット間隙、ダイからの押し出し圧力、金属支持体速度等を調節すればよい。以上のようにして得られたセルロースアシレートフィルムの幅は0.5~3mが好ましく、より好ましくは0.6~2.5m、さらに好ましくは0.8~2.2mである。長さは1ロールあたり100~10000mで巻き取るのが好ましく、より好ましくは500~7000mであり、さらに好ましくは1000~6000mである。巻き取る際、少なくとも片端にナーリングを付与するのが好ましく、幅は3mm~50mmが好ましく、より好ましくは5mm~30mm、高さは0.5~500 μm が好ましく、より好ましくは1~200 μm である。これは片押しであっても両押しであっても良い。

40

全幅の $R e_{(590)}$ 値のばらつきが $\pm 5\text{nm}$ であることが好ましく、 $\pm 3\text{nm}$ であることが更に好ましい。また、 $R t h_{(590)}$ 値のバラツキは $\pm 10\text{nm}$ が好ましく、 $\pm 5\text{nm}$ であることが更に好ましい。また、長さ方向の $R e$ 値、及び $R t h$ 値のバラツキも幅方向のバラツキの範囲内であることが好ましい。

【0181】

50

(セルロースアシレートフィルムの光学特性)

本発明に関するセルロースアシレートフィルムの光学特性は、以下の数式(I)、(II)を満たすことが、液晶表示装置、特にVAモード液晶表示装置の視野角を広くするために好ましい。特に、セルロースアシレートフィルムが偏光板の液晶セル側の保護膜に用いられる場合、好ましい。

数式(I) : $20 \text{ nm} < R e_{(590)} < 200 \text{ nm}$ 、

数式(II) : $70 \text{ nm} < R t h_{(590)} < 400 \text{ nm}$

また、本発明では $R e / R t h$ 比を好ましくは 0.1 乃至 0.8 に調節する。さらに好ましくは、0.25 乃至 0.6 に調節する。これらの調整は添加剤の種類、添加量および延伸倍率により行うことが出来る。

本明細書において、 $R e$ ()、 $R t h$ () は各々、波長 λ における面内のレターデーションおよび厚さ方向のレターデーションを表す。 $R e$ () は K O B R A 21 A D H (王子計測機器(株)製)において波長 λ nm の光をフィルム法線方向に入射させて測定される。 $R t h$ () は前記 $R e$ ()、面内の遅相軸 (K O B R A 21 A D H により判断される) を傾斜軸 (回転軸) としてフィルム法線方向に対して + 40° 傾斜した方向から波長 λ nm の光を入射させて測定したレターデーション値、および面内の遅相軸を傾斜軸 (回転軸) としてフィルム法線方向に対して - 40° 傾斜した方向から波長 λ nm の光を入射させて測定したレターデーション値の計 3 つの方向で測定したレターデーション値を基に K O B R A 21 A D H が算出する。ここで平均屈折率の仮定値は、ポリマーハンドブック (J O H N W I L E Y & S O N S , I N C)、各種光学フィルムのカタログの値を使用することができる。セルロースアシレートの平均屈折率は 1.48 である。これら平均屈折率の仮定値と膜厚を入力することで、K O B R A 21 A D H は n_x 、 n_y 、 n_z を算出する。

【0182】

本発明に関するセルロースアシレートフィルムをVAモードに使用する場合、セルの両側に1枚ずつ合計2枚使用する形態(2枚型)と、セルの上下のいずれか一方の側にのみ使用する形態(1枚型)の2通りがある。

2枚型の場合、 $R e$ は 20 乃至 100 nm が好ましく、30 乃至 70 nm がさらに好ましい。 $R t h$ については 70 乃至 300 nm が好ましく、100 乃至 200 nm がさらに好ましい。

1枚型の場合、 $R e$ は 30 乃至 150 nm が好ましく、40 乃至 100 nm がさらに好ましい。 $R t h$ については 100 乃至 300 nm が好ましく、150 乃至 250 nm がさらに好ましい。

【0183】

本発明に関するセルロースアシレートフィルムのフィルム面内の遅相軸角度のバラつきは、ロールフィルムの基準方向に対して - 2 度から + 2 度の範囲にあることが好ましく、- 1 度から + 1 度の範囲にあることがさらに好ましく、- 0.5 度から + 0.5 度の範囲にあることが最も好ましい。ここで、基準方向とは、セルロースアシレートフィルムを縦延伸する場合はロールフィルムの長手方向であり、横延伸する場合はロールフィルムの幅方向である。

【0184】

また、本発明に関するセルロースアシレートフィルムは、25 ~ 10% RH における $R e$ 値と 25 ~ 80% RH における $R e$ 値との差 $R e$ (= $R e_{10\%RH} - R e_{80\%RH}$) が 0 ~ 10 nm であり、25 ~ 10% RH における $R t h$ 値と 25 ~ 80% RH における $R t h$ 値との差 $R t h$ (= $R t h_{10\%RH} - R t h_{80\%RH}$) が 0 ~ 30 nm であるのが、液晶表示装置の経時による色味変化を少なくする上で好ましい。

また、本発明に関するセルロースアシレートフィルムは、25 ~ 80% RH における平衡含水率が 3.2% 以下であるのが、液晶表示装置の経時による色味変化を少なくする上で好ましい。

含水率の測定法は、本発明に関するセルロースアシレートフィルム試料 7 mm x 35 mm

10

20

30

40

50

mを水分測定器、試料乾燥装置（CA-03、VA-05、共に三菱化学（株））にてカールフィッシャー法で測定する。水分量（g）を試料質量（g）で除して算出する。

【0185】

また、本発明に関するセルロースアシレートフィルムは、60、95%RH、24hrの透湿度（膜厚80 μ m換算）が、400g/m²・24hr以上1800g/m²・24hr以下であるのが、液晶表示装置の経時による色味変化を少なくする上で好ましい。

セルロースアシレートフィルムの膜厚が厚ければ透湿度は小さくなり、膜厚が薄ければ透湿度は大きくなる。そこでどのような膜厚のサンプルでも基準を80 μ mに設け換算する必要がある。膜厚の換算は、（80 μ m換算の透湿度 = 実測の透湿度 × 実測の膜厚 μ m / 80 μ m）として求める。

透湿度の測定法は、「高分子の物性II」（高分子実験講座4 共立出版）の285頁～294頁：蒸気透過量の測定（質量法、温度計法、蒸気圧法、吸着量法）に記載の方法を適用することができる。

ガラス転移温度の測定は、本発明に関するセルロースアシレートフィルム試料（未延伸）5mm×30mmを、25～60%RHで2時間以上調湿した後に動的粘弾性測定装置（パイロン：DVA-225（アイティー計測制御（株）製））で、つかみ間距離20mm、昇温速度2 /分、測定温度範囲30～200、周波数1Hzで測定し、縦軸に対数軸で貯蔵弾性率、横軸に線形軸で温度（ ）をとった時に、貯蔵弾性率が固体領域からガラス転移領域へ移行する際に見受けられる貯蔵弾性率の急激な減少を固体領域で直線1を引き、ガラス転移領域で直線2を引いたときの直線1と直線2の交点を、昇温時に貯蔵弾性率が急激に減少しフィルムが軟化し始める温度であり、ガラス転移領域に移行し始める温度であるため、ガラス転移温度T_g（動的粘弾性）とした。

また、本発明に関するセルロースアシレートフィルムは、ヘイズが0.01～2%であるのが、好ましい。ここで、ヘイズは、以下のようにして測定できる。

ヘイズの測定は、本発明に関するセルロースアシレートフィルム試料40mm×80mmを、25、60%RHでヘイズメーター（HGM-2DP、スガ試験機）でJISK-6714に従って測定する。

また、本発明に関するセルロースアシレートフィルムは、80、90%RHの条件下に48時間静置した場合の質量変化が、0～5%であるのが、好ましい。

また、本発明に関するセルロースアシレートフィルムは、60、95%RHの条件下に24時間静置した場合の寸度変化および90、5%RHの条件下に24時間静置した場合の寸度変化が、いずれも0～5%であるのが、好ましい。

光弾性係数が、50×10⁻¹³cm²/dyne以下であるのが、液晶表示装置の経時による色味変化を少なくする上で好ましい。

具体的な測定方法としては、セルロースアシレートフィルム試料10mm×100mmの長軸方向に対して引っ張り応力をかけ、その際のレターデーションをエリプソメーター（M150、日本分光（株））で測定し、応力に対するレターデーションの変化量から光弾性係数を算出する。

【0186】

（光学異方性層）

さらに、保護フィルムは、高分子フィルム上に光学異方性層を設けたものであっても良い。光学異方性層は、透明なポリマーフィルム上に配向層と光学異方性層をこの順に有したものが好ましい。

【0187】

配向層は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成のような手段で設けることができる。さらに電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により配向機能が生じる配向層も知られているが、ポリマーのラビング処理により形成する配向層が特に好ましい。ラビング処理はポリマー層の表面を紙や布で一定方向に数回こすることにより好ましく実施される。偏光子の吸収軸方向とラビング方向は実質的に平行であることが好ましい。配向層に使用するポリマーの種

10

20

30

40

50

類は、ポリイミド、ポリビニルアルコール、特開平 9 - 1 5 2 5 0 9 号公報に記載された重合性基を有するポリマー等を好ましく使用することができる。配向層の厚さは 0 . 0 1 ~ 5 μm であることが好ましく、0 . 0 5 ~ 2 μm であることがさらに好ましい。

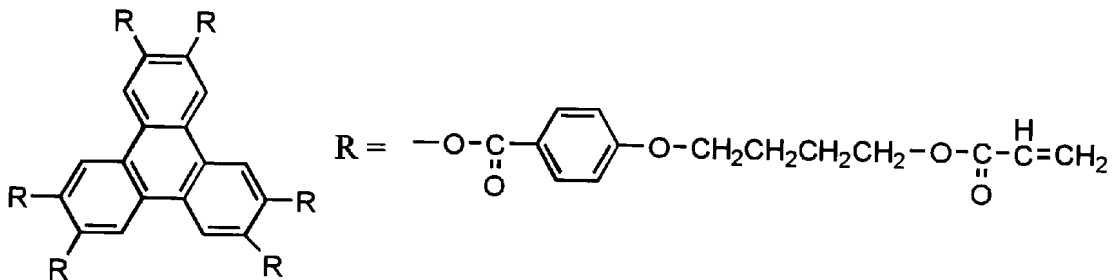
【0188】

光学異方性層は液晶性化合物を含有していることが好ましい。本発明に使用される液晶性化合物はディスコティック化合物（ディスコティック液晶）を有していることが特に好ましい。ディスコティック液晶分子は、D - 1 のトリフェニレン誘導体のように円盤状のコア部を有し、そこから放射状に側鎖が伸びた構造を有している。また、経時安定性を付与するため、熱、光等で反応する基をさらに導入することも好ましく行われる。上記ディスコティック液晶の好ましい例は特開平 8 - 5 0 2 0 6 号公報に記載されている。

10

【0189】

【化15】



20

ディスコティック液晶性分子 (I)

【0190】

ディスコティック液晶分子は、配向層付近ではラビング方向にプレチルト角を持ってほぼフィルム平面に平行に配向しており、反対の空気面側ではディスコティック液晶分子が面に垂直に近い形で立って配向している。ディスコティック液晶層全体としては、ハイブリッド配向を取っており、この層構造によってTNモードのTF T - LCDの視野角拡大を実現することができる。

30

【0191】

上記光学異方性層は、一般にディスコティック化合物及び他の化合物（更に、例えば重合性モノマー、光重合開始剤）を溶剤に溶解した溶液を配向層上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱した後、UV光の照射等により重合させ、さらに冷却することにより得られる。本発明に用いるディスコティック液晶性化合物のディスコティックネマチック液晶相 - 固相転移温度としては、70 ~ 300 が好ましく、特に70 ~ 170 が好ましい。

【0192】

また、上記光学異方性層に添加するディスコティック化合物以外の化合物としては、ディスコティック化合物と相溶性を有し、液晶性ディスコティック化合物に好ましい傾斜角の変化を与えられるか、あるいは配向を阻害しない限り、どのような化合物も使用することができる。これらの中で、重合性モノマー（例、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基及びメタクリロイル基を有する化合物）、含フッ素トリアジン化合物等の空気界面側の配向制御用添加剤が、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、ヒドロキシプロピルセルロース及びセルロースアセテートブチレート等のポリマーを挙げることができる。これらの化合物は、ディスコティック化合物に対して一般に0 . 1 ~ 50質量%、好ましくは0 . 1 ~ 30質量%の添加量にて使用される。

40

光学異方性層の厚さは、0 . 1 ~ 10 μm であることが好ましく、0 . 5 ~ 5 μm であることがさらに好ましい。

【0193】

50

また、光学異方性層は、非液晶性化合物を溶媒中に溶解させ、支持体上に塗布し、加熱乾燥させて作製した非液晶性ポリマー層でも良い。この場合、非液晶性化合物は例えば、耐熱性、耐薬品性、透明性に優れ、剛性にも富むことから、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリアリールエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド等のポリマーを用いることができる。これらのポリマーは、いずれか一種類を単独で使用してもよいし、例えば、ポリアリールエーテルケトンとポリアミドとの混合物のように、異なる官能基を持つ2種以上の混合物として使用してもよい。このようなポリマーの中でも、高透明性、高配向性、高延伸性であることから、ポリイミドが好ましい。また、支持体としては、TACフィルムが好ましい。

また、非液晶層と支持体の積層体を、1.05倍にテンター横軸延伸し、支持体側を偏光子に貼合することも好ましい。 10

さらには、光学異方性層は、選択反射の波長域が350nm以下であるコレステリック液晶の配向固化層であっても良い。コレステリック液晶としては、例えば特開平3-67219号公報や特開平3-140921号公報、特開平5-61039号公報や特開平6-186534号公報、特開平9-133810号公報などに記載された、前記の選択反射特性を示す適宜なものを用いる。配向固化層の安定性等の点より好ましく用いるものは、例えばコレステリック液晶ポリマーやカイラル剤配合のネマチック液晶ポリマー、光や熱等による重合処理で斯かる液晶ポリマーを形成する化合物などからなるコレステリック液晶層を形成しうるものである。

この場合の光学異方性層は、例えば支持基材上にコレステリック液晶をコーティングする方法などにより形成することができる。その場合、位相差の制御等を目的に必要に応じて、同種又は異種のコレステリック液晶を重ね塗りする方式なども採ることができる。コーティング処理には、例えばグラビア方式やダイ方式、ディッピング方式などの適宜な方式を採ることができる。前記の支持基材にはTACフィルム、又はその他のポリマーフィルムなどの適宜なものを用いる。 20

前記において光学異方性層の形成に際しては、液晶を配向させるための手段が採られる。その配向手段については特に限定はなく、液晶化合物を配向させうる適宜な手段を採ることができる。ちなみにその例としては、配向膜上に液晶をコーティングして配向させる方式があげられる。またその配向膜としては、ポリマー等の有機化合物からなるラビング処理膜や無機化合物の斜方蒸着膜、マイクログループを有する膜、あるいは - トリコサン酸やジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリル酸メチルの如き有機化合物のラングミュア・プロジェクト法によるLB膜を累積させた膜などがあげられる。さらに光の照射で配向機能が生じる配向膜などもあげられる。一方、延伸フィルム上に液晶をコーティングして配向させる方式(特開平3-9325号公報)、電場や磁場等の印加下に液晶を配向させる方式などもあげられる。なお液晶の配向状態は、可及的に均一であることが好ましく、またその配向状態で固定された固化層であることが好ましい。 30

【0194】

本発明に関するセルロースアシレートフィルムを偏光板保護膜として用いる場合、偏光板の作製方法は特に限定されず、一般的な方法で作製することができる。例えば、得られたセルロースアシレートフィルムをアルカリ処理し、ポリビニルアルコールフィルムを沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の両面に完全ケン化ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリ処理の代わりに特開平6-94915号公報、特開平6-118232号公報に記載されているような易接着加工を施してもよい。保護膜処理面と偏光子を貼り合わせるのに使用される接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアルコール系接着剤や、ブチルアクリレート等のビニル系ラテックス等が挙げられる。偏光板は偏光子及びその両面を保護する保護膜で構成されており、更に該偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合して構成してもよい。プロテクトフィルム及びセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護する目的で用いられる。この場合 40 50

、プロテクトフィルムは、偏光板の表面を保護する目的で貼合され、偏光板を液晶セルへ貼合する面の反対側面に用いられる。又、セパレートフィルムは液晶セルへ貼合する接着層をカバーする目的で用いられ、偏光板を液晶セルへ貼合する面側に用いられる。

本発明に関するセルロスアシレートフィルムの偏光子への貼り合せ方は、偏光子の透過軸と本発明に関するセルロスアシレートフィルムの遅相軸を一致させるように貼り合せることが好ましい。

なお、偏光板クロスニコル下で作製した偏光板は、本発明に関するセルロスアシレートフィルムの遅相軸と偏光子の吸収軸（透過軸と直交する軸）との直交精度が 1° より大きいと、偏光板クロスニコル下での偏光度性能が低下して光抜けが生じ、液晶セルと組み合わせた場合に、十分な黒レベルやコントラストが得られない為、本発明に関するセルロスアシレートフィルムの主屈折率 n_x の方向と偏光板の透過軸の方向とは、そのずれが 1° 以内、好ましくは 0.5° 以内であることが好ましい。

【0195】

（表面処理）

本発明に関するセルロスアシレートフィルムは、場合により表面処理を行うことによって、セルロスアシレートフィルムと各機能層（例えば、下塗層およびバック層）との接着の向上を達成することができる。表面処理としては、例えばグロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、酸またはアルカリ処理を用いることができる。ここでいうグロー放電処理とは、 $10^{-3} \sim 20$ Torrの低圧ガス下でおこる低温プラズマでもよく、更にまた大気圧下でのプラズマ処理も好ましい。プラズマ励起性気体とは上記のような条件においてプラズマ励起される気体をいい、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、テトラフルオロメタンの様なフロン類及びそれらの混合物などがあげられる。これらについては、詳細が発明協会公開技報公技番号2001-1745号（2001年3月15日発行、発明協会）p. 30-32に詳細に記載されている。なお、近年注目されている大気圧でのプラズマ処理は、例えば $10 \sim 1000$ KeV下で $20 \sim 500$ Kgyの照射エネルギーが用いられ、より好ましくは $30 \sim 500$ KeV下で $20 \sim 300$ Kgyの照射エネルギーが用いられる。これらの中でも特に好ましくは、アルカリ鹼化処理でありセルロスアシレートフィルムの表面処理としては極めて有効である。

【0196】

アルカリ鹼化処理は、セルロスアシレートフィルムを鹼化液の槽に直接浸漬する方法または鹼化液をセルロスアシレートフィルム塗布する方法で実施することが好ましい。塗布方法としては、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、パーコーティング法およびE型塗布法を挙げることができる。アルカリ鹼化処理塗布液の溶媒は、鹼化液をセルロスアシレートフィルムに対して塗布するために、濡れ性が良く、また鹼化液溶媒によってセルロスアシレートフィルム表面に凹凸を形成させずに、面状を良好なまま保つ溶媒を選択することが好ましい。具体的には、アルコール系溶媒が好ましく、イソプロピルアルコールが特に好ましい。また、界面活性剤の水溶液を溶媒として使用することもできる。アルカリ鹼化塗布液のアルカリは、上記溶媒に溶解するアルカリが好ましく、KOH、NaOHがさらに好ましい。鹼化塗布液のpHは10以上が好ましく、12以上がさらに好ましい。アルカリ鹼化時の反応条件は、室温で1秒以上5分以下が好ましく、5秒以上5分以下がさらに好ましく、20秒以上3分以下が特に好ましい。アルカリ鹼化反応後、鹼化液塗布面を水洗あるいは酸で洗浄したあと水洗することが好ましい。

【0197】

また、本発明の偏光板は、偏光板の他方の側の保護膜の表面にハードコート層、防眩層、反射防止層の少なくとも一層を設けたものであるのが好ましい（図2）。すなわち、偏光板の液晶表示装置への使用時において液晶セルと反対側に配置される保護膜には反射防止層などの機能性膜を設けることが好ましく、かかる機能性膜としてハードコート層、防眩層、反射防止層の少なくとも一層を設けるのが好ましい。なお、各層はそれぞれ別個の

層として設ける必要はなく、例えば、防眩層を、反射防止層やハードコート層にその機能を持たせることにより、例えば反射防止層を反射防止層及び防眩層として機能させることにより設けても良い。

【0198】

(反射防止層)

本発明では、保護膜上に少なくとも光散乱層と低屈折率層がこの順で積層されてなる反射防止層又は保護膜上に中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層がこの順で積層した反射防止層が好適に用いられる。以下にそれらの好ましい例を記載する。

【0199】

保護膜上に光散乱層と低屈折率層を設けた反射防止層の好ましい例について述べる。

10

光散乱層には、マット粒子が分散されているのが好ましく、光散乱層のマット粒子以外の部分の素材の屈折率は1.50~2.00の範囲にあることが好ましく、低屈折率層の屈折率は1.20~1.49の範囲にあることが好ましい。本発明において光散乱層は、防眩性とハードコート性を兼ね備えており、1層でもよいし、複数層、例えば2層~4層で構成されていてもよい。

【0200】

反射防止層は、その表面凹凸形状として、中心線平均粗さRaが0.08~0.40µm、10点平均粗さRzがRaの10倍以下、平均山谷距離Smが1~100µm、凹凸最深部からの凸部高さの標準偏差が0.5µm以下、中心線を基準とした平均山谷距離Smの標準偏差が20µm以下、傾斜角0~5度の面が10%以上となるように設計することで、十分な防眩性と目視での均一なマット感が達成され、好ましい。また、C光源下での反射光の色味がa*値-2~2、b*値-3~3、380nm~780nmの範囲内での反射率の最小値と最大値の比0.5~0.99であることで、反射光の色味がニュートラルとなり、好ましい。またC光源下での透過光のb*値が0~3とすることで、表示装置に適用した際の白表示の黄色味が低減され、好ましい。また、面光源上と本発明の反射防止フィルムの間120µm×40µmの格子を挿入してフィルム上で輝度分布を測定した際の輝度分布の標準偏差が20以下であると、高精細パネルに本発明のフィルムを適用したときのギラツキが低減され、好ましい。

20

【0201】

本発明で用いることができる反射防止層は、その光学特性として、鏡面反射率2.5%以下、透過率90%以上、60度光沢度70%以下とすることで、外光の反射を抑制でき、視認性が向上するため好ましい。特に鏡面反射率は1%以下がより好ましく、0.5%以下であることが最も好ましい。ヘイズ20%~50%、内部ヘイズ/全ヘイズ値の比が0.3~1、光散乱層までのヘイズ値から低屈折率層を形成後のヘイズ値の低下が15%以内、くし幅0.5mmにおける透過像鮮明度20%~50%、垂直透過光/垂直から2度傾斜方向の透過率比が1.5~5.0とすることで、高精細LCDパネル上でのギラツキ防止、文字等のボケの低減が達成され、好ましい。

30

【0202】

(低屈折率層)

本発明で用いることができる低屈折率層の屈折率は、好ましくは1.20~1.49であり、更に好ましくは1.30~1.44の範囲にある。さらに、低屈折率層は下記式を満たすことが低反射率化の点で好ましい。

40

$$(m/4) \times 0.7 < n1d1 < (m/4) \times 1.3$$

式中、mは正の奇数であり、n1は低屈折率層の屈折率であり、そして、d1は低屈折率層の膜厚(nm)である。また、λは波長であり、500~550nmの範囲の値である。

【0203】

低屈折率層を形成する素材について以下に説明する。

低屈折率層は、低屈折率バインダーとして、含フッ素ポリマーを含むことが好ましい。フッ素ポリマーとしては動摩擦係数0.03~0.20、水に対する接触角90~120

50

。、純水の滑落角が70°以下の熱または電離放射線により架橋する含フッ素ポリマーが好ましい。本発明の偏光板を画像表示装置に装着した時、市販の接着テープとの剥離力が低いほどシールやメモを貼り付けた後に剥がれ易くなり好ましく、引張り試験機で測定した場合に500gf以下が好ましく、300gf以下がより好ましく、100gf以下が最も好ましい。また、微小硬度計で測定した表面硬度が高いほど、傷がつき難く、0.3GPa以上が好ましく、0.5GPa以上がより好ましい。

【0204】

低屈折率層に用いられる含フッ素ポリマーとしてはパーフルオロアルキル基含有シラン化合物（例えば（ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシル）トリエトキシシラン）の加水分解に引き続く脱水縮合物の他、含フッ素モノマー単位と架橋反応性付与のための構成単位を構成成分とする含フッ素共重合体が挙げられる。

10

【0205】

含フッ素モノマーの具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール等）、（メタ）アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類（例えばビスコート6FM（大阪有機化学製）やM-2020（ダイキン製）等）、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等が挙げられるが、好ましくはパーフルオロオレフィン類であり、屈折率、溶解性、透明性、入手性等の観点から特に好ましくはヘキサフルオロプロピレンである。

20

【0206】

架橋反応性付与のための構成単位としては、グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルビニルエーテルのように分子内にあらかじめ自己架橋性官能基を有するモノマーの重合によって得られる構成単位、カルボキシル基やヒドロキシ基、アミノ基、スルホ基等を有するモノマー（例えば（メタ）アクリル酸、メチロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアクリレート、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、マレイン酸、クロトン酸等）の重合によって得られる構成単位、これらの構成単位に高分子反応によって（メタ）アクリルロイル基等の架橋反応性基を導入した構成単位（例えばヒドロキシ基に対してアクリル酸クロリドを作用させる等の手法で導入できる）が挙げられる。

30

【0207】

また上記含フッ素モノマー単位、架橋反応性付与のための構成単位以外に溶剤への溶解性、皮膜の透明性等の観点から適宜フッ素原子を含有しないモノマーを共重合することもできる。併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えばオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレン誘導体（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド類（N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

40

【0208】

上記のポリマーに対しては特開平10-25388号および特開平10-147739号各公報に記載のごとく適宜硬化剤を併用しても良い。

【0209】

（光散乱層）

光散乱層は、表面散乱および内部散乱の少なくともいずれかによる光拡散性と、フィルム耐擦傷性を向上するためのハードコート性をフィルムに付与する目的で形成される。

50

従って、ハードコート性を付与するためのバインダー、光拡散性を付与するためのマット粒子、および必要に応じて高屈折率化、架橋収縮防止、高強度化のための無機フィラーを含んで形成される。また、このような光散乱層を設けることにより、該光散乱層が防眩層としても機能し、偏光板が防眩層を有することになる。

【0210】

光散乱層の膜厚は、ハードコート性を付与する目的で、1～10 μmが好ましく、1.2～6 μmがより好ましい。薄すぎるとハード性が不足し、厚すぎるとカールや脆性が悪化して加工適性が不足となる。

【0211】

光散乱層のバインダーとしては、飽和炭化水素鎖またはポリエーテル鎖を主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素鎖を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。また、バインダーポリマーは架橋構造を有することが好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有するバインダーポリマーとしては、エチレン性不飽和モノマーの重合体が好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有し、かつ架橋構造を有するバインダーポリマーとしては、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの(共)重合体が好ましい。バインダーポリマーを高屈折率にするには、このモノマーの構造中に芳香族環や、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄原子、リン原子、及び窒素原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含むものを選択することもできる。

【0212】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル(例、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジエチレンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート)、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,2,3-シクロヘキサントリ(メタ)アクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート)、上記のエチレンオキサイド変性体、ビニルベンゼンおよびその誘導体(例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン)、ビニルスルホン(例、ジビニルスルホン)、アクリルアミド(例、メチレンビスアクリルアミド)およびメタクリルアミドが挙げられる。上記モノマーは2種以上併用してもよい。

【0213】

高屈折率モノマーの具体例としては、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が挙げられる。これらのモノマーも2種以上併用してもよい。

【0214】

これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合は、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

従って、エチレン性不飽和基を有するモノマー、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤、マット粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を保護膜上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して反射防止膜を形成することができる。これらの光ラジカル開始剤等は公知のものを使用することができる。

【0215】

ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合体が好ましい。多官能エポキシ化合物の開環重合は、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

従って、多官能エポキシ化合物、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤、マット粒子および

無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を保護膜上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して反射防止膜を形成することができる。

【0216】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりにまたはそれに加えて、架橋性官能基を有するモノマーを用いてポリマー中に架橋性官能基を導入し、この架橋性官能基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。

架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシ基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。

これら架橋性官能基を有するバインダーポリマーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

【0217】

光散乱層には、防眩性付与の目的で、フィラー粒子より大きく、平均粒径が1~10 μm、好ましくは1.5~7.0 μmのマット粒子、例えば無機化合物の粒子または樹脂粒子が含有される。

上記マット粒子の具体例としては、例えばシリカ粒子、TiO₂粒子等の無機化合物の粒子；アクリル粒子、架橋アクリル粒子、ポリスチレン粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子等の樹脂粒子が好ましく挙げられる。なかでも架橋スチレン粒子、架橋アクリル粒子、架橋アクリルスチレン粒子、シリカ粒子が好ましい。マット粒子の形状は、球状あるいは不定形のいずれも使用できる。

【0218】

また、粒子径の異なる2種以上のマット粒子を併用して用いてもよい。より大きな粒子径のマット粒子で防眩性を付与し、より小さな粒子径のマット粒子で別の光学特性を付与することが可能である。

【0219】

さらに、上記マット粒子の粒子径分布としては単分散であることが最も好ましく、各粒子の粒子径は、それぞれ同一に近ければ近いほど良い。例えば平均粒子径よりも20%以上粒子径が大きな粒子を粗大粒子と規定した場合には、この粗大粒子の割合は全粒子数の1%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1%以下であり、さらに好ましくは0.01%以下である。このような粒子径分布を持つマット粒子は通常の合成反応後に、分級によって得られ、分級の回数を上げることやその程度を強くすることにより、より好ましい分布のマット剤を得ることができる。

【0220】

上記マット粒子は、形成された光散乱層のマット粒子量が好ましくは10~1000 mg/m²、より好ましくは100~700 mg/m²となるように光散乱層に含有される。

マット粒子の粒度分布はコールターカウンター法により測定し、測定された分布を粒子数分布に換算する。

【0221】

光散乱層には、層の屈折率を高めるために、上記のマット粒子に加えて、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなり、平均粒径が0.2 μm以下、好ましくは0.1 μm以下、より好ましくは0.06 μm以下である無機フィラーが含有されることが好ましい。また逆に、マット粒子との屈折率差を大きくするために、高屈折率マット粒子を用いた光散乱層では層の屈折率を低目に保つためにケイ素の酸化物を用いることも好ましい。好ましい粒径は前述の無機フィラーと同じである。

10

20

30

40

50

光散乱層に用いられる無機フィラーの具体例としては、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、ITOと SiO_2 等が挙げられる。 TiO_2 および ZrO_2 が高屈折率化の点で特に好ましい。該無機フィラーは表面をシランカップリング処理又はチタンカップリング処理されることも好ましく、フィラー表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。

これらの無機フィラーの添加量は、光散乱層の全質量の10～90%であることが好ましく、より好ましくは20～80%であり、特に好ましくは30～75%である。

なお、このようなフィラーは、粒径が光の波長よりも十分小さいために散乱が生じず、バインダーポリマーに該フィラーが分散した分散体は光学的に均一な物質として振舞う。

【0222】

光散乱層のバインダーおよび無機フィラーの混合物のバルクの屈折率は、1.50～2.00であることが好ましく、より好ましくは1.51～1.80である。屈折率を上記範囲とするには、バインダー及び無機フィラーの種類及び量割合を適宜選択すればよい。どのように選択するかは、予め実験的に容易に知ることができる。

【0223】

光散乱層は、特に塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状均一性を確保するために、フッ素系、シリコン系の何れかの界面活性剤、あるいはその両者を光散乱層形成用の塗布組成物中に含有する。特にフッ素系の界面活性剤は、より少ない添加量において、本発明の反射防止フィルムの塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状故障を改良する効果が現れるため、好ましく用いられる。面状均一性を高めつつ、高速塗布適性を持たせることにより生産性を高めることが目的である。

【0224】

次に保護膜上に中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層がこの順で積層された反射防止層について述べる。

保護膜上に少なくとも中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層（最外層）の順序の層構成から成る反射防止層は、以下の関係を満足する屈折率を有する様に設計される。

高屈折率層の屈折率 > 中屈折率層の屈折率 > 保護膜の屈折率 > 低屈折率層の屈折率

また、保護膜と中屈折率層の間に、ハードコート層を設けてもよい。更には、中屈折率ハードコート層、高屈折率層及び低屈折率層からなってもよい。

例えば、特開平8-122504号公報、同8-110401号公報、同10-300902号公報、特開2002-243906号公報、特開2000-111706号公報等に記載の反射防止層が挙げられる。

また、各層に他の機能を付与させてもよく、例えば、防汚性の低屈折率層、帯電防止性の高屈折率層としたもの（例、特開平10-206603号公報、特開2002-243906号公報等）等が挙げられる。

反射防止層のヘイズは、5%以下あることが好ましく、3%以下がさらに好ましい。また、膜の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0225】

（高屈折率層および中屈折率層）

反射防止膜の高い屈折率を有する層は、平均粒径100nm以下の高屈折率の無機化合物微粒子及びマトリックバインダーを少なくとも含有する硬化膜から成る。

高屈折率の無機化合物微粒子としては、屈折率1.65以上の無機化合物が挙げられ、好ましくは屈折率1.9以上のものが挙げられる。例えば、Ti、Zn、Sb、Sn、Zr、Ce、Ta、La、In等の酸化物、これらの金属原子を含む複合酸化物等が挙げられる。

このような微粒子とするには、粒子表面が表面処理剤で処理されること（例えば、シランカップリング剤等：特開平11-295503号公報、同11-153703号公報、特開2000-9908号公報、アニオン性化合物或は有機金属カップリング剤：特開2001-310432号公報等）、高屈折率粒子をコアとしたコアシェル構造とすること

10

20

30

40

50

(特開2001-166104号公報等)、特定の分散剤併用(例、特開平11-153703号公報、米国特許第6210858号明細書、特開2002-277609号公報等)等挙げられる。

マトリックスを形成する材料としては、従来公知の熱可塑性樹脂、硬化性樹脂皮膜等が挙げられる。

更に好ましい材料としては、ラジカル重合性及びカチオン重合性の少なくともいずれかの重合性基を2個以上有する多官能性化合物含有組成物、加水分解性基を含有する有機金属化合物を含有する組成物、及びその部分縮合体を含有する組成物から選ばれる少なくとも1種の組成物が挙げられる。

例えば、特開2000-47004号公報、同2001-315242号公報、同2001-31871号公報、同2001-296401号公報等に記載の化合物が挙げられる。 10

【0226】

また、金属アルコキドの加水分解縮合物から得られるコロイド状金属酸化物と金属アルコキド組成物から得られる硬化性膜も好ましい。例えば、特開2001-293818号公報等に記載されている。

高屈折率層の屈折率は、1.70~2.20であることが好ましい。高屈折率層の厚さは、5nm~10 μ mであることが好ましく、10nm~1 μ mであることがさらに好ましい。

中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1.50~1.70であることが好ましい。また、厚さは5nm~10 μ mであることが好ましく、10nm~1 μ mであることがさらに好ましい。 20

【0227】

(低屈折率層)

低屈折率層は、高屈折率層の上に順次積層して成る。低屈折率層の屈折率は1.20~1.55であることが好ましい。より好ましくは1.30~1.50である。

低屈折率層は、耐擦傷性、防汚性を有する最外層として構築することが好ましい。耐擦傷性を大きく向上させる手段として表面への滑り性付与が有効で、従来公知のシリコーンの導入、フッ素の導入等から成る薄膜層の手段を適用できる。 30

また、含フッ素化合物はフッ素原子を35~80質量%の範囲で含む架橋性若しくは重合性の官能基を含む化合物が好ましい。

例えば、特開平9-222503号公報明細書段落番号[0018]~[0026]、同11-38202号公報明細書段落番号[0019]~[0030]、特開2001-40284号公報明細書段落番号[0027]~[0028]、特開2000-284102号公報等に記載の化合物が挙げられる。

含フッ素化合物の屈折率は1.35~1.50であることが好ましい。より好ましくは1.36~1.47である。

シリコーン化合物としてはポリシロキサン構造を有する化合物であり、高分子鎖中に硬化性官能基あるいは重合性官能基を含有して、膜中で橋かけ構造を有するものが好ましい。例えば、反応性シリコーン(例、サイラプレーン(チッソ(株)製等)、両末端にシラノール基含有のポリシロキサン(特開平11-258403号公報等)等が挙げられる。 40

架橋又は重合性基を有する含フッ素ポリマー及びシロキサンポリマーの少なくともいずれかの架橋又は重合反応は、重合開始剤、増感剤等を含有する最外層を形成するための塗布組成物を塗布と同時に又は塗布後に光照射や加熱することにより低屈折率層を形成することが好ましい。

又、シランカップリング剤等の有機金属化合物と特定のフッ素含有炭化水素基含有のシランカップリング剤とを触媒共存下に縮合反応で硬化するゾルゲル硬化膜も好ましい。

例えば、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物またはその部分加水分解縮合物(特開昭58-142958号公報、同58-147483号公報、同58-147484号 50

公報、特開平 9 - 1 5 7 5 8 2 号公報、同 1 1 - 1 0 6 7 0 4 号公報記載等記載の化合物)、フッ素含有鎖基であるポリ「パーフルオロアルキルエーテル」基を含有するシリル化合物(特開 2 0 0 0 - 1 1 7 9 0 2 号公報、同 2 0 0 1 - 4 8 5 9 0 号公報、同 2 0 0 2 - 5 3 8 0 4 号公報記載の化合物等)等が挙げられる。

低屈折率層は、上記以外の添加剤として充填剤(例えば、二酸化珪素(シリカ)、含フッ素粒子(フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム)等の一次粒子平均径が 1 ~ 1 5 0 nm の低屈折率無機化合物、特開平 1 1 - 3 8 2 0 号公報の段落番号 [0 0 2 0] ~ [0 0 3 8] に記載の有機微粒子等)、シランカップリング剤、滑り剤、界面活性剤等を含有することができる。

低屈折率層が最外層の下層に位置する場合、低屈折率層は気相法(真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマ C V D 法等)により形成されても良い。安価に製造できる点で、塗布法が好ましい。

低屈折率層の膜厚は、3 0 ~ 2 0 0 nm であることが好ましく、5 0 ~ 1 5 0 nm であることがさらに好ましく、6 0 ~ 1 2 0 nm であることが最も好ましい。

【 0 2 2 8 】

(ハードコート層)

ハードコート層は、反射防止層を設けた保護膜に物理強度を付与するために、保護膜の表面に設ける。特に、透明支持体と前記高屈折率層の間に設けることが好ましい。ハードコート層は、光及び/又は熱の硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成されることが好ましい。硬化性化合物における硬化性官能基としては、光重合性官能基が好ましい。又加水分解性官能基含有の有機金属化合物や有機アルコキシシリル化合物も好ましい。

これらの化合物の具体例としては、高屈折率層で例示したと同様のものが挙げられる。ハードコート層の具体的な構成組成物としては、例えば、特開 2 0 0 2 - 1 4 4 9 1 3 号公報、同 2 0 0 0 - 9 9 0 8 号公報、国際公開第 0 0 / 4 6 6 1 7 号パンフレット等記載のものが挙げられる。

高屈折率層はハードコート層を兼ねることができる。このような場合、高屈折率層で記載した手法を用いて微粒子を微細に分散してハードコート層に含有させて形成することが好ましい。

ハードコート層は、平均粒径 0 . 2 ~ 1 0 μ m の粒子を含有させて防眩機能(アンチグレア機能)を付与した防眩層を兼ねることもできる。

ハードコート層の膜厚は、用途により適切に設計することができる。ハードコート層の膜厚は、0 . 2 ~ 1 0 μ m であることが好ましく、より好ましくは 0 . 5 ~ 7 μ m である。

ハードコート層の強度は、J I S K 5 4 0 0 に従う鉛筆硬度試験で、H 以上であることが好ましく、2 H 以上であることがさらに好ましく、3 H 以上であることが最も好ましい。又、J I S K 5 4 0 0 に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

【 0 2 2 9 】

(反射防止層の他の層)

さらに、前方散乱層、プライマー層、帯電防止層、下塗り層や保護層等を設けてもよい。

【 0 2 3 0 】

(帯電防止層)

帯電防止層を設ける場合には体積抵抗率が $1 0^{-8}$ (cm^{-3}) 以下の導電性を付与することが好ましい。吸湿性物質や水溶性無機塩、ある種の界面活性剤、カチオンポリマー、アニオンポリマー、コロイダルシリカ等の使用により $1 0^{-8}$ (cm^{-3}) の体積抵抗率の付与は可能であるが、温湿度依存性が大きく、低湿では十分な導電性を確保できない問題がある。そのため、導電性層素材としては金属酸化物が好ましい。金属酸化物には着色しているものがあるが、これらの金属酸化物を導電性層素材として用いるとフィルム全体が

10

20

30

40

50

着色してしまい好ましくない。着色のない金属酸化物を形成する金属としてZn, Ti, Sn, Al, In, Si, Mg, Ba, Mo, W, 又はVをあげることができ、これらを主成分とした金属酸化物を用いることが好ましい。具体的な例としては、ZnO, TiO₂, SnO₂, Al₂O₃, In₂O₃, SiO₂, MgO, BaO, MoO₃, WO₃, V₂O₅等、あるいはこれらの複合酸化物がよく、特にZnO, TiO₂, 及びSnO₂が好ましい。異種原子を含む例としては、例えばZnOに対してはAl, In等の添加物、SnO₂に対してはSb, Nb, ハロゲン元素等の添加、またTiO₂に対してはNb, Ta等の添加が効果的である。更にまた、特公昭59-6235号公報に記載の如く、他の結晶性金属粒子あるいは繊維状物(例えば酸化チタン)に上記の金属酸化物を付着させた素材を使用しても良い。尚、体積抵抗値と表面抵抗値は別の物性値であり単純に比較することはできないが、体積抵抗値で10⁻⁸(cm⁻³)以下の導電性を確保するためには、該導電層が概ね10⁻¹⁰(/)以下の表面抵抗値を有していればよく更に好ましくは10⁻⁸(/)である。導電層の表面抵抗値は帯電防止層を最表層としたときの値として測定されることが必要であり、本特許に記載の積層フィルムを形成する途中の段階で測定することができる。

10

【0231】

〔液晶表示装置〕

本発明の液晶表示装置は、本発明の偏光板を用いた液晶表示装置(第1形態)、本発明の偏光板のいずれかをセル上下に2枚用いたVAモード液晶表示装置(第2形態)、及び本発明の偏光板のいずれか1枚をバックライト側に用いたVAモード液晶表示装置(第3形態)である。

20

すなわち、本発明の偏光板は、液晶表示装置に有利に用いられる。本発明の偏光板は、様々な表示モードの液晶セルに用いることができる。TN(Twisted Nematic)、IPS(In-Plane Switching)、FLC(Ferroelectric Liquid Crystal)、AFLC(Anti-ferroelectric Liquid Crystal)、OCB(Optically Compensatory Bend)、STN(Super Twisted Nematic)、VA(Vertically Aligned)およびHAN(Hybrid Aligned Nematic)のような様々な表示モードが提案されている。このうち、VAモードに好ましく用いることができる。

30

【0232】

VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。

VAモードの液晶セルには、(1)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル(特開平2-176625号公報記載)に加えて、(2)視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した(MVAモードの)液晶セル(SID97, Digest of tech. Papers(予稿集)28(1997)845記載)、(3)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード(n-ASMモード、CPAモード)の液晶セル(日本液晶討論会の予稿集58~59(1998)記載)および(4)SURVIVALモードの液晶セル(LCDインターナショナル98で発表)が含まれる。

40

VAモードの液晶表示装置としては、液晶セル(VAモードセル)およびその両側に配置された二枚の偏光板からなるものが挙げられる。液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を担持している。(図3)

【0233】

本発明の透過型液晶表示装置の別の態様では、液晶セルと偏光子との間に配置される偏光板の保護膜として、本発明に関するセルロスアシレートフィルムが用いられる。一方の偏光板の(液晶セルと偏光子との間の)保護膜のみに上記のセルロスアシレートフィルムを用いてもよいし、あるいは双方の偏光板の(液晶セルと偏光子との間の)二枚の保

50

護膜に、上記のセルロースアシレートフィルムを用いてもよい。液晶セルへの貼り合わせは、本発明に関するセルロースアシレートフィルムをVAセル側にすることが好ましい。一方の偏光板の（液晶セルと偏光子との間の）保護膜のみに上記のセルロースアシレートフィルムを用いた場合、これが、上側偏光板（観察側）、下側偏光板（バックライト側）のどちら側でもよく、機能的には何ら問題がない。ただし、上側偏光板として使用すると機能性膜を観察側（上側）に設ける必要性があり生産得率が下がる可能性があるため、下側偏光板として使用する場合が高いと考えられ、より好ましい実施形態であると考えられる。

そして、光源側及び観察者側の両方を本発明の偏光板で形成したものが第2形態の液晶表示装置であり、光源側のみを本発明の偏光板で形成したものが第3形態の液晶表示装置である。

10

【0234】

液晶セルと反対側に配置される保護膜は、通常のセルロースアシレートフィルムでも良く、たとえば、市販のKC4UX2M（コニカオプト（株）製40 μ m）、KC5UX（コニカオプト（株）製60 μ m）、KC80UVSFD（コニカオプト（株）製80 μ m）、TD80U（富士写真フィルム（株）製80 μ m）、TF80U（富士写真フィルム（株）製80 μ m）等が挙げられるが、これらに限定されない。

【実施例】

【0235】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されない。

20

【0236】

[セルロースアシレートフィルムの製膜（フィルム1～19）]

（セルロースアシレート）

表1に記載のアシル基の種類、置換度の異なるセルロースアシレートを調製した。これは、触媒として硫酸（セルロース100質量部に対し7.8質量部）を添加し、アシル置換基の原料となるカルボン酸を添加し40でアシル化反応を行った。この時、カルボン酸の種類、量を調整することでアシル基の種類、置換度を調整した。またアシル化後の40で熟成を行った。さらにこのセルロースアシレートの低分子量成分をアセトンで洗浄し除去した。なお、表中CABとは、セルロースアセテートブチレート（アシル基がアセチル基とブチリル基からなるセルロースエステル誘導体）の略称であり、CAPとは、セルロースアセテートプロピオネート（アシル基がアセチル基とプロピオニル基からなるセルロースエステル誘導体）の略称であり、CTAとは、セルローストリアセテート（アシル基がアセチル基のみからなるセルロースエステル誘導体）を意味する。

30

【0237】

（溶解）

表1に記載のセルロースアシレート、可塑剤（TPP：トリフェニルフォスフェート、BDP：ビフェニルジフェニルフォスフェート）、下記紫外線吸収剤1、2、下記レターション発現剤1、2を次の混合溶剤、ジクロロメタン/メタノール（87/13質量部）に綿の質量濃度が15質量%となるように攪拌しながら投入して加熱攪拌し溶解させた。このとき、同時にセルロースアシレート100質量部に対して微粒子であるマット剤（AEROSIL R972、日本エアロジル（株）製）0.05質量部を投入し、加熱しながら攪拌させた。表1の添加剤量は綿質量100に対する添加剤の質量である。

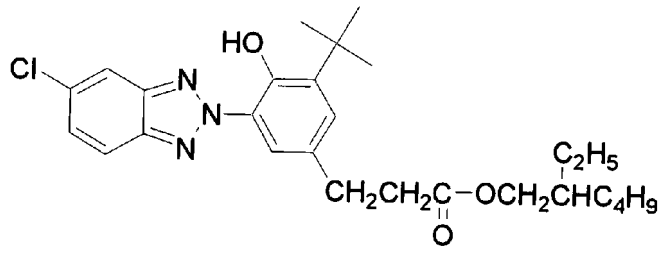
40

【0238】

紫外線吸収剤 1

【0239】

【化16】



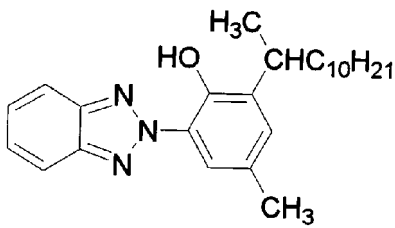
10

【0240】

紫外線吸収剤 2

【0241】

【化17】



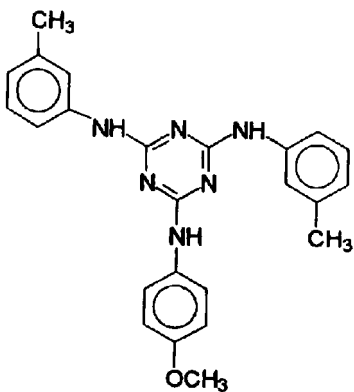
20

【0242】

レターデーション発現剤 1

【0243】

【化18】



30

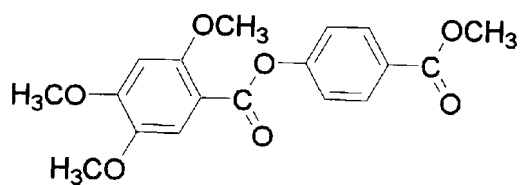
【0244】

レターデーション発現剤 2

【0245】

40

【化 1 9】



10

【 0 2 4 6】

(流延)

上述のドープをバンド流延機を用いて流延した。残留溶剂量が25から35質量%でバンドから剥ぎ取ったフィルムを、延伸温度が約 $T_g - 10 \sim T_g + 10$ の範囲の条件で、テンターを用いて18～31%の延伸倍率(表1参照)で幅方向に延伸して、セルロースアシレートフィルム1～19を製膜した。表1に、テンターでの延伸倍率を示してある。

【 0 2 4 7】

【表 1】

フィルム名	綿	置換度 A	置換度 種類	置換度 B	全置換度 A+B	6位 置換度	6位置換度 全置換度	可塑剤種	添加量	添加剤種	添加剤量	延伸 倍率 [%]
1	CTA	2.750	-	0	2.750	0.965	0.351	TPP/BDP	7.8/3.9	レターデーション発現剤1	3.5	20
2	CTA	2.82	-	0	2.82	0.908	0.322	TPP/BDP	7.8/3.9	レターデーション発現剤1/レターデーション発現剤2	1.4/2.1	25
3	CTA	2.870	-	0	2.870	0.907	0.316	TPP/BDP	7.8/3.9	レターデーション発現剤1	2.7	25
4	CTA	2.849	-	0	2.849	0.934	0.328	TPP/BDP	7.8/3.9	レターデーション発現剤1	4	23
5	CAP	1.900	Pr	0.80	2.700	0.897	0.332	TPP/BDP	7.8/3.9	紫外線吸収剤1/紫外線吸収剤2	0.3/0.7	31
6	CAP	0.180	Pr	2.47	2.650	0.883	0.333	TPP/BDP	3.9/1.9	レターデーション発現剤1	2.5	25
7	CAB	1.400	Bu	1.30	2.700	0.880	0.326	TPP/BDP	3.9/1.9	紫外線吸収剤1/紫外線吸収剤2	0.3/0.7	20
8	CAB	0.300	Bu	2.50	2.800	0.890	0.318	TPP/BDP	3.9/1.9	紫外線吸収剤1/紫外線吸収剤2	0.4/0.8	18
9	CTA	2.750	-	0	2.750	0.965	0.351	TPP/BDP	7.8/3.9	レターデーション発現剤1	5.1	25
10	CTA	2.751	-	0	2.751	0.905	0.329	TPP/BDP	7.8/3.9	レターデーション発現剤1	5.1	25
11	CTA	2.779	-	0	2.779	0.923	0.332	TPP/BDP	7.8/3.9	レターデーション発現剤1	5.1	25
12	CTA	2.750	-	0	2.750	0.965	0.351	TPP/BDP	5.85/2.93	レターデーション発現剤1	5.1	25
13	CTA	2.750	-	0	2.750	0.965	0.351	TPP/BDP	7.8/3.9	レターデーション発現剤1	5.1	24
14	CTA	2.870	-	0	2.870	0.907	0.316	TPP/BDP	7.8/3.9	レターデーション発現剤1/レターデーション発現剤2	2.4/3.6	25
15	CTA	2.785	-	0	2.785	0.910	0.327	TPP/BDP	7.8/3.9	レターデーション発現剤1	6.5	20
16	CAP	1.900	Pr	0.80	2.700	0.897	0.332	TPP/BDP	7.8/3.9	レターデーション発現剤1	5	20
17	CAP	0.180	Pr	2.47	2.650	0.883	0.333	TPP/BDP	2/1	紫外線吸収剤1/紫外線吸収剤2	0.3/0.7	30.5
18	CAB	1.100	Bu	1.60	2.700	0.881	0.326	TPP/BDP	3.9/1.9	レターデーション発現剤1	5	30
19	CAB	0.300	Bu	2.50	2.800	0.890	0.318	TPP/BDP	3.9/1.9	レターデーション発現剤1	3	20
								TPP/BDP	3.9/1.9	レターデーション発現剤1	3	20

10

20

30

40

なお、T_gの測定法は以下のものである。すなわち、フィルム試料（未延伸）5 mm × 30 mmを、25 ~ 60 % RHで2時間以上調湿した後に動的粘弾性測定装置（パイブロン：DVA-225（アイティー計測制御株式会社製））で、つかみ間距離20 mm、昇温速度2 /分、測定温度範囲30 ~ 200、周波数1 Hzで測定し、縦軸に対数軸で貯蔵弾性率、横軸に線形軸で温度（ ）をとった時に、貯蔵弾性率が固体領域からガラス転移領域へ移行する際に見受けられる貯蔵弾性率の急激な減少を固体領域で直線1を引き、ガラス転移領域で直線2を引いたときの直線1と直線2の交点を、昇温時に貯蔵弾性率が急激に減少しフィルムが軟化し始める温度であり、ガラス転移領域に移行し始める温度であるため、ガラス転移温度T_g（動的粘弾性）とした。実施例に記載のフィルムのT_gは、上記の方法で調べると、すべて110 ~ 160 の範囲であった。

10

【0249】

作製したセルロースアシレートフィルム（光学補償シート）1 ~ 19を、25 ~ 60 % RHで2時間以上調湿し、複屈折測定装置（KOBRA 21ADH、王子計測器（株）製）を用いて、25 ~ 60 % RHで波長590 nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。結果を表2に示す。

【0250】

本実施例で得られたフィルムのヘイズは、全て0.1 ~ 0.9、マット剤の2次平均粒子径が1.0 μm以下であり、80 ~ 90 % RHの条件下に48時間静置した場合の質量変化は0 ~ 3 %であった。さらに、どのサンプルも光弾性係数は $50 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ 以下であった。

20

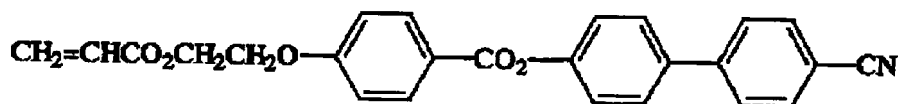
【0251】

[光学異方性層付保護膜（フィルム20、21）の作製]

[光学異方性層付保護膜20]

【0252】

[化20]



30

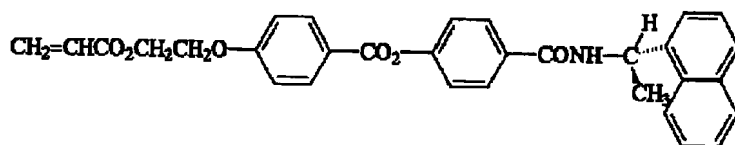
【0253】

上記式で表されるネマティック液晶性化合物と、下記式で表されるカイラル剤を選択反射波長が290 ~ 310 nmとなるように混合し、それに光重合開始剤を添加してなるコレステリック型液晶液を二軸延伸PETフィルム上にコーティングし、80 で3分間熱処理後、紫外線を照射して架橋処理し、厚さが1.9 μmで、Reが2 nm、Rthが132 nmの位相差膜を得、それを厚さ15 μmのアクリル系粘着層を介し市販のセルロースアシレートフィルム（フジタックTD80U（富士写真フィルム（株）製））と積層し、二軸延伸PETフィルムを剥離してReが2 nmで、Rthが182 nmの積層位相差板すなわち光学異方性層付保護膜20を得た。

40

【0254】

[化21]



【0255】

[光学異方性層付保護膜21]

50

2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルから合成されたポリイミドをシクロヘキサノン中に溶解させ、15質量%の溶液を調製した。このポリイミド溶液を、厚さ80 μm のTACフィルム(富士写真フィルム(株)製TD80U)(基材)上に塗布し、120 $^{\circ}\text{C}$ で10分間乾燥させて、厚さ5 μm の非液晶性ポリマー層と、TACフィルムとの積層体を得た。この積層体を、1.05倍にテンター横軸延伸して、厚さ73 μm の積層体である、光学異方性層付保護膜21を得た。この積層体は、光学補償層である延伸TACフィルムと、光学補償層である延伸された非液晶性ポリマー層の積層体である。

【0256】

[反射防止機能付き保護膜(フィルム22、23)の作製]

[反射防止機能付き保護膜22]

(光散乱層用塗布液の調製)

ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物(PETA、日本化薬(株)製)50gをトルエン38.5gで希釈した。更に、重合開始剤(イルガキュア184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)を2g添加し、混合攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.51であった。

さらにこの溶液にポリトン分散機にて10000rpmで20分分散した平均粒径3.5 μm の架橋ポリスチレン粒子(屈折率1.60、SX-350、綜研化学(株)製)の30%トルエン分散液を1.7gおよび平均粒径3.5 μm の架橋アクリル-スチレン粒子(屈折率1.55、綜研化学(株)製)の30%トルエン分散液を13.3g加え、最後に、フッ素系表面改質剤(FP-1)0.75g、シランカップリング剤(KBM-5103、信越化学工業(株)製)を10gを加え、完成液とした。

上記混合液を孔径30 μm のポリプロピレン製フィルターでろ過して光散乱層の塗布液を調製した。

【0257】

(低屈折率層用塗布液の調製)

まず初めに、次のようにしてゾル液aを調製した。攪拌機、還流冷却器を備えた反応器、メチルエチルケトン120部、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(KBM5103、信越化学工業(株)製)100部、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート3部を加え混合したのち、イオン交換水30部を加え、60 $^{\circ}\text{C}$ で4時間反応させたのち、室温まで冷却し、ゾル液aを得た。質量平均分子量は1600であり、オリゴマー成分以上の成分のうち、分子量が1000~20000の成分は100%であった。また、ガスクロマトグラフィー分析から、原料のアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランは全く残存していなかった。

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7228、固形分濃度6%、JSR(株)製)13g、シリカゾル(シリカ、MEK-STの粒子サイズ違い、平均粒径45nm、固形分濃度30%、日産化学(株)製)1.3g、上記ゾル液a0.6gおよびメチルエチルケトン5g、シクロヘキサノン0.6gを添加、攪拌の後、孔径1 μm のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0258】

(反射防止層付き透明保護膜の作製)

80 μm の厚さのトリアセチルセルロースフィルム(フジタックTD80U、富士写真フィルム(株)製)をロール形態で巻き出して、上記の機能層(光散乱層)用塗布液を線数180本/インチ、深度40 μm のグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度30m/分の条件で塗布し、60 $^{\circ}\text{C}$ で150秒乾燥の後、さらに窒素パーズ下で160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm²、照射量250mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ

10

20

30

40

50

6 μm の機能層を形成し、巻き取った。

該機能層（光散乱層）を塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出してその光散乱層側に、該調製した低屈折率層用塗布液を線数180本/インチ、深度40 μm のグラビアパターンを有する直径50 mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30 rpm、搬送速度15 m/分の条件で塗布し、120 で150秒乾燥の後、更に140 で8分乾燥させてから窒素パージ下で240 W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400 mW/cm²、照射量900 mJ/cm²の紫外線を照射し、厚さ100 nmの低屈折率層を形成し、巻き取り、反射防止機能付き保護膜（フィルム22）を作製した。

【0259】

10

〔反射防止機能付き保護膜23〕

（ハードコート層用塗布液の調製）

トリメチロールプロパントリアクリレート（TMP TA、日本化薬（株）製）750.0質量部に、質量平均分子量3000のポリ（グリシジルメタクリレート）270.0質量部、メチルエチルケトン730.0 g、シクロヘキサノン500.0 g及び光重合開始剤（イルガキュア184、日本チバガイギー（株）製）50.0 gを添加して攪拌した。孔径0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層用の塗布液を調製した。

【0260】

20

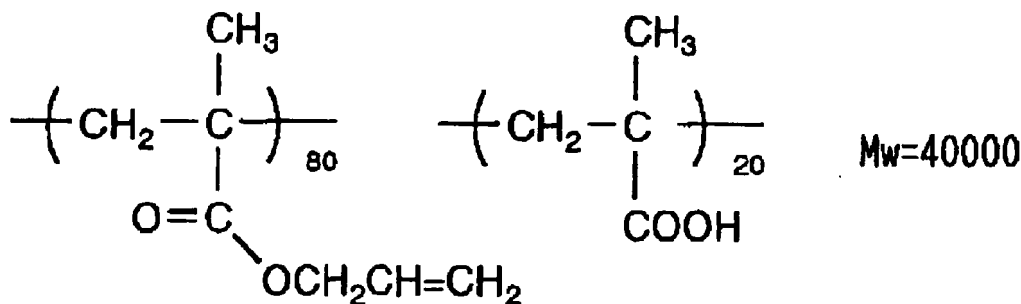
（二酸化チタン微粒子分散液の調製）

二酸化チタン微粒子としては、コバルトを含有し、かつ水酸化アルミニウムと水酸化ジルコニウムを用いて表面処理を施した二酸化チタン微粒子（MPT-129、石原産業（株）製）を使用した。

この粒子257.1 gに、下記分散剤38.6 g、およびシクロヘキサノン704.3 gを添加してダイノミルにより分散し、質量平均径70 nmの二酸化チタン分散液を調製した。

【0261】

【化22】



30

【0262】

40

（中屈折率層用塗布液の調製）

上記の二酸化チタン分散液88.9 gに、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA）58.4 g、光重合開始剤（イルガキュア907）3.1 g、光増感剤（カヤキュア-D E T X、日本化薬（株）製）1.1 g、メチルエチルケトン482.4 gおよびシクロヘキサノン1869.8 gを添加して攪拌した。十分に攪拌ののち、孔径0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して中屈折率層用塗布液を調製した。

【0263】

（高屈折率層用塗布液の調製）

上記の二酸化チタン分散液586.8 gに、ジペンタエリスリトールペンタアクリレー

50

トとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）47.9 g、光重合開始剤（イルガキュア907、日本チバガイギー（株）製）4.0 g、光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）1.3 g、メチルエチルケトン455.8 g、およびシクロヘキサノン1427.8 gを添加して攪拌した。孔径0.4 μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液を調製した。

【0264】

（低屈折率層用塗布液の調製）

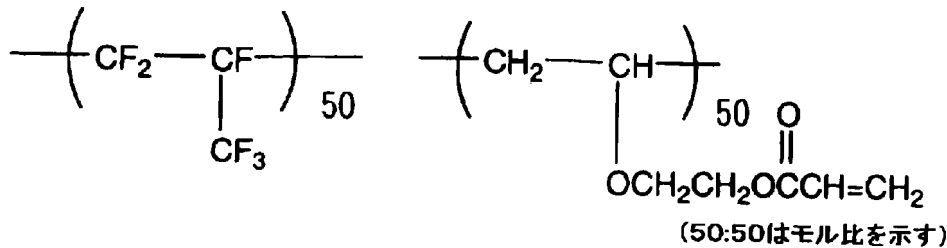
下記共重合体（P-1）をメチルイソブチルケトンに7質量%の濃度になるように溶解し、末端メタクリレート基含有シリコン樹脂X-22-164C（信越化学（株）製）を固形分に対して3%、光ラジカル発生剤イルガキュア907（商品名）を固形分に対して5質量%添加し、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0265】

共重合体（P-1）

【0266】

【化23】



【0267】

（反射防止層付透明保護膜の作製）

膜厚80 μmのトリアセチルセルロースフィルム（フジタックTD80U、富士写真フイルム（株）製）上に、ハードコート層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100 で乾燥した後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら160 W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400 mW/cm²、照射量300 mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ8 μmのハードコート層を形成した。

ハードコート層の上に、中屈折率層用塗布液、高屈折率層用塗布液、低屈折率層用塗布液を3つの塗布ステーションを有するグラビアコーターを用いて連続して塗布した。

【0268】

中屈折率層の乾燥条件は100、2分間とし、紫外線硬化条件は酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら180 W/cm²の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400 mW/cm²、照射量400 mJ/cm²の照射量とした。硬化後の中屈折率層は屈折率1.630、膜厚67 nmであった。

【0269】

高屈折率層および低屈折率層の乾燥条件はいずれも90、1分の後、100、1分とし、紫外線硬化条件は酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら240 W/cm²の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度600 mW/cm²、照射量600 mJ/cm²の照射量とした。

硬化後の高屈折率層は屈折率1.905、膜厚107 nm、低屈折率層は屈折率1.440、膜厚85 nmであった。このようにして、反射防止層付き透明保護膜（フィルム23）を作製した。

【0270】

[偏光板の作製]

(偏光板 1 の作製)

厚み 75 μm 、重合度 2400 のポリビニルアルコール (PVA) フィルムを 30 の温水で 40 秒間膨潤させた後、ヨウ素濃度 0.06 質量%、ヨウ化カリウム 6 質量% の水溶液中に 30 で 60 秒浸漬して染色し、次いでホウ酸濃度 4 質量%、ヨウ化カリウム 3 質量% の水溶液中に 40 で 60 秒浸漬している間に、縦方向が元の長さの 5.0 倍になるように延伸した。その後、50 で 4 分間乾燥させて、偏光子を得た。

【 0271 】

既に作製済みのセルロースアシレートフィルム 1 と富士写真フィルム (株) 製 TD80U を、1.5 モル / リットルで 55 の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬した後、水で十分に水酸化ナトリウムを洗い流した。その後、0.005 モル / リットルで 35 の希硫酸水溶液に 1 分間浸漬した後、水に浸漬し希硫酸水溶液を十分に洗い流した。最後に試料を 120 で十分に乾燥させた。

10

前記のように鹼化処理を行ったセルロースアシレートフィルム 1 と富士写真フィルム (株) 製 TD80U を前記の偏光子フィルムを挟むようにポリビニルアルコール系接着剤を用いて貼り合せ、さらに 70 で 30 分間加熱した。この後、幅方向から 3 cm、カッターにて耳きりをし、有効幅 1200 mm、長さ 50 m のロール形態の偏光板 1 を作製した。

【 0272 】

(偏光板 2 ~ 25 の作製)

また、既に作製済みの保護膜 2 ~ 23 のうち表 2 に示すものおよび市販のセルロースアシレートフィルムを用いて、偏光板 1 の場合と同様にして、偏光板 2 ~ 25 を作製した。ここで市販のセルロースアシレートフィルムとしてはフジタック TF80U、フジタック TD80U (それぞれ富士写真フィルム (株) 製)、および KC80UVSFD (コニカオプト (株) 製) を用いた。

20

このとき、偏光子および偏光子両側の保護膜はロール形態で作製されているため各ロールフィルムの長手方向が平行となっており連続的に貼り合わされる。また、セル側に配置される保護膜においては偏光子の透過軸と各セルロースアシレートフィルム 1 ~ 19 の遅相軸とは平行になっている。

光学異方性層付保護膜 20、21 の場合は、透明支持体側を、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて偏光子の片側に貼り付けた。透明支持体の遅相軸および偏光子の透過軸が平行になるように配置した。

30

【 0273 】

(偏光板 26 の作製)

同様にして、偏光子 (表 2 偏光板 No. 26 参照) の両側が市販のセルロースアシレートフィルム (富士写真フィルム (株) 製 TD80U) である偏光板を作製した。その片側に厚さ 25 μm のアクリル系粘着層を介し厚さ 90 μm の延伸フィルムを接着して、偏光板 31 を得た。なお前記の延伸フィルムは、厚さ 100 μm のノルボルネン系樹脂フィルム (JSR (株) 製、ARTON) をテンターを介し横延伸処理して得たものであり、Re 95 nm、Rth 50 nm のものである。なお Re、Rth は、王子計測機器社製、KOBRA 21ADH を用いて、25 ~ 60 % RH 雰囲気下にて測定した。

40

【 0274 】

【表 2】

偏光板No.	液晶セル側保護膜					液晶セルと反対側の保護膜	
	フィルム名	厚み [μm]	Re [nm]	Rth [nm]	Re/Rth	フィルム名	厚み [μm]
1	1	80	33	160	0.206	TD80U	80
2	2	92	42	138	0.304	TF80U	80
3	3	92	33	136	0.243	TD80U	80
4	3	92	33	136	0.243	フィルム22	80
5	4	92	51	130	0.392	TF80U	80
6	5	80	45	125	0.360	KC80UVSFD	80
7	5	80	45	125	0.360	フィルム23	80
8	6	93	39	115	0.339	TD80U	80
9	7	93	24	140	0.171	KC80UVSFD	80
10	8	92	31	150	0.207	TF80U	80
11	9	92	70	220	0.318	TD80U	80
12	9	92	70	220	0.318	フィルム22	80
13	9	92	70	220	0.318	フィルム23	80
14	10	80	61	220	0.277	TD80U	80
15	11	92	72	260	0.277	TF80U	80
16	12	92	61	240	0.254	TF80U	80
17	13	92	70	195	0.359	TD80U	80
18	14	97	50	220	0.227	TD80U	80
19	15	92	71	241	0.295	TF80U	80
20	16	134	76	210	0.362	KC80UVSFD	80
21	17	91	61	262	0.233	TD80U	80
22	18	92	62	201	0.308	KC80UVSFD	80
23	19	93	50	242	0.207	TF80U	80
24	20	88	2	182	0.011	TD80U	80
25	21	73	60	200	0.300	TD80U	80
26	TD80U	80	2	50	0.040	TD80U	80

10

20

30

【0275】

(反射率測定)

分光光度計(日本分光(株)製)を用いて、380~780nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を機能性膜側から測定し、450~650nmの積分球平均反射率を求めたところ、反射防止層付き透明保護膜であるフィルム22を使用した偏光板4、12では2.3%、反射防止層付き透明保護膜であるフィルム23を使用した偏光板7、13では0.4%であった。

【0276】

[粘着剤層の塗工]

[実施例1]

(アクリル系ポリマー溶液の作製)

n-ブチルアクリレート(n-BA)75重量部、メチルアクリレート(MA)20重量部、2-ヒドロキシアクリレート(2-HEA)5重量部、酢酸エチル100重量部およびアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.2重量部を反応容器に入れ、この反応容器内の空気を窒素ガスで置換した後、攪拌下に窒素雰囲気中で、この反応容器を60に昇温させ、4時間反応させた。4時間後、トルエン100重量部、メチルスチレンダイマー5重量部およびAIBN2重量部を加え、90に昇温し、さらに4時間反応させた。反応後、酢酸エチルで希釈し、固形分20%のアクリルポリマー溶液を得た。ポリマー溶液の固形分100重量部にイソシアネート系架橋剤(商品名:コロネートL、日本

40

50

ポリウレタン（株）製）1.0重量部を添加し、よく攪拌して粘着剤組成物を得た。

【0277】

（粘着剤付偏光板1A乃至26Aの作製）

上記で作製した偏光板1乃至26に粘着剤を塗工する。

上記アクリルポリマー溶液を含有する粘着剤組成物を剥離処理したポリエステルフィルム上に粘着剤層を形成し（厚みは表3参照）、それを偏光板（セル側保護フィルム上）に転写し、温度23℃、湿度65%の条件で7日間熟成させて粘着剤付偏光板1A乃至26Aを作製した。さらにその粘着剤層の上にセパレートフィルムを貼り付けた。セルと反対側の保護フィルム上にはプロテクトフィルムを貼り付けた。

【0278】

[比較例1]

（粘着剤付偏光板1B乃至1E、11Bの作製）

粘着剤層の厚みを表3の値（5μm、30μm、50μm、60μm、25μm）としたこと以外は実施例1と同様として、上記で作製した偏光板1及び11を用いて、粘着剤付偏光板1B乃至1E、及び11Bを作製した。

【0279】

[粘着剤付偏光板1Fの作製]

粘着剤層の厚みを表4の値（600μm）としたこと以外は実施例1と同様として、上記で作製した偏光板1を用いて、粘着剤付偏光板1Fを作製した。

【0280】

[偏光板の寸度変化測定]（寸度変化率S2）

長辺が偏光板吸収軸方向となるように切り出した50mm×250mmの試料から、セパレートフィルム及びプロテクトフィルムを剥離し、25～60%RHの雰囲気下で2日以上調湿後、自動ピンゲージ（新東科学（株）製）にて、両端に6mmの穴を200mm間隔に開け、間隔の原寸（L3）を最小目盛1/1000mmまで測定した。そして50～95%RHで120時間サーモ処理して、25～60%RHに20時間調湿後、パンチ間隔の寸法（L4）を測定した。寸度変化率 $S2 = \{ (L4 - L3) / L3 \} \times 100$ で求めた。

【0281】

[パネルへの実装]

[実施例2]

（VAパネルへの実装）

VAモードの液晶TV（LC-20C5、シャープ（株）製）の表裏の偏光板および位相差板を剥し、表と裏側に実施例1、比較例1等で作製した偏光板1A～26A、1B乃至1E、11B、1F、および、視野角補償板のない市販の偏光板（HLC2-5618、サンリツ（株）製）を、41cm×30cmの大きさに切り出して（辺に対して偏光板の吸収軸が平行になるように切り出した）、25～60%RHの雰囲気下で2日以上調湿後、ラミネーターロールを用いて、表3の組み合わせで貼り付けた。（セパレートフィルム、及びプロテクトフィルムは剥離した。）

この際、視認側の偏光板の吸収軸をパネル水平方向に、バックライト側の偏光板の吸収軸をパネル鉛直方向となり、粘着材面が液晶セル側となるように配置した。

【0282】

（ガラス板に貼った場合の寸法変化）（寸度変化率S1）

液晶セル用ガラスに貼着した偏光板について、25～60%RHの雰囲気下で非接触三次元CNC画像測定機（（株）ミットヨ製）にて偏光板吸収軸方向の偏光板原寸（L1）を最小目盛1/10000mmまで測定した。そして50～95%RHで120時間サーモ処理して、25～60%RHに20時間調湿後、サーモ前と同じ箇所の偏光板寸法（L2）を測定した。寸度変化率 $S1 = \{ (L2 - L1) / L1 \} \times 100$ で求めた。

【0283】

上記で求めた寸度変化率S1と先に求めたS2とから、 $100 \times (S1 / S2)$ を計算

10

20

30

40

50

し、その値とS 1とを表3に示した。

【0284】

(光漏れ評価)

上記で作製した、偏光板を貼り合せた20インチの液晶パネルを使用し、液晶TVを組み立て、バックライトを点灯させ、下記のように光漏れの評価を行った。結果を表3に示す。

：4隅の光漏れがない

：4隅のうち、どこかにうっすらと光漏れがある

：4隅のうち、1～3箇所光漏れがある

×：4隅に光漏れがある

××：4隅にはっきりとした光漏れがある

【0285】

【表 3】

バックライト側偏光板		視認側偏光板		バックライト側偏光板の寸度変化		視認側偏光板の寸度変化		4隅の光漏れ		視野角補償性	備考
偏光板No.	粘着剤厚み (μm)	偏光板No.	粘着剤厚み (μm)	100×(S1/S2) (%)	S1 (%)	100×(S1/S2) (%)	S1 (%)	50°C95%RH	50°C95%RH		
1A	200	1A	200	64	-0.23	64	-0.23	◎	◎	○	本発明
2A	150	2A	150	50	-0.19	50	-0.19	◎	◎	○	本発明
3A	200	3A	200	65	-0.24	65	-0.24	◎	◎	○	本発明
3A	200	4A	250	65	-0.24	70	-0.28	◎	◎	○	本発明
5A	300	5A	300	78	-0.34	78	-0.34	◎	◎	○	本発明
6A	220	6A	220	68	-0.26	68	-0.26	◎	◎	○	本発明
6A	220	7A	270	68	-0.26	76	-0.32	◎	◎	○	本発明
8A	350	8A	350	83	-0.4	83	-0.4	◎	◎	○	本発明
9A	170	9A	170	55	-0.21	55	-0.21	◎	◎	○	本発明
10A	120	10A	120	44	-0.17	44	-0.17	◎	◎	○	本発明
11A	200	市販偏光板	25	64	-0.23	23	-0.09	◎	◎	○	本発明
市販偏光板	25	12A	150	23	-0.09	50	-0.19	◎	◎	○	本発明
市販偏光板	25	13A	200	23	-0.09	65	-0.24	◎	◎	○	本発明
14A	250	市販偏光板	25	70	-0.28	23	-0.09	◎	◎	○	本発明
15A	300	市販偏光板	25	78	-0.34	23	-0.09	◎	◎	○	本発明
16A	220	市販偏光板	25	68	-0.26	23	-0.09	◎	◎	○	本発明
17A	270	市販偏光板	25	76	-0.32	23	-0.09	◎	◎	○	本発明
18A	350	市販偏光板	25	83	-0.4	23	-0.09	◎	◎	○	本発明
19A	170	市販偏光板	25	55	-0.21	23	-0.09	◎	◎	○	本発明
20A	120	市販偏光板	25	44	-0.17	23	-0.09	◎	◎	○	本発明
21A	200	市販偏光板	25	63	-0.25	23	-0.09	◎	◎	○	本発明
22A	150	市販偏光板	25	52	-0.19	23	-0.09	◎	◎	○	本発明
23A	200	市販偏光板	25	65	-0.24	23	-0.09	◎	◎	○	本発明
24A	170	26A	200	55	-0.21	65	-0.24	◎	◎	○	本発明
25A	230	市販偏光板	25	69	-0.27	23	-0.09	◎	◎	○	本発明
11B	25	市販偏光板	25	23	-0.09	23	-0.09	x	x	○	比較例
1C	30	1C	30	26	-0.10	26	-0.10	x	x	○	比較例
1D	50	1E	60	30	-0.12	32	-0.13	△	△	○	比較例
1B	5	1B	5	5	-0.03	5	-0.03	x x	x x	○	比較例
1F	600	1F	600	95	-1.30	95	-1.30	◎	◎	○	本発明*
市販偏光板	25	市販偏光板	25	23	-0.09	23	-0.09	x	x	x	本発明* 参考

*...【請求項1】(100×(S1/S2)(%))については実施例であるが、【請求項2】(S1(%))については実施例でない。

(視野角特性)

また、測定機 (E Z - C o n t r a s t 1 6 0 D、E L D I M社製) を用いて、黒表示 (L 1) から白表示 (L 8) までの 8 段階で視野角 (コントラスト比が 1 0 以上で黒側の階調反転のない範囲) を測定した。ともに市販偏光板 (粘着剤厚み 2 5 μ m) を用いたものを除き、表 3 の組み合わせでいずれの偏光板を使用した場合も、良好な視野角特性が得られた。

【 0 2 8 7 】

(まとめ)

サーモ処理後の寸度変化は表 3 のようであり、 $100 \times (S1 / S2)$ が 4 0 % 未満の偏光板同士を用いたもの (各比較例) は光漏れが生じたが、 $100 \times (S1 / S2)$ が 4 0 ~ 1 0 0 % の偏光板を用いたもの (本発明) は光漏れが生じなかった。

10

また、S 1 についても、- 0 . 1 5 % より大きい偏光板同士を用いたもの (各比較例) は光漏れが生じたが、S 1 が - 0 . 1 5 ~ - 1 . 0 % の偏光板を用いたもの (本発明) は光漏れが生じなかった。ただし、S 1 が - 1 . 0 % より小さい偏光板を用いたもの (偏光板 1 F 使用) は、寸度変化率 (S 1) が大きくなりすぎ、その点で他の本発明の粘着剤付偏光板に劣るものであった。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 2 8 8 】

【 図 1 】 本発明の粘着剤付偏光板の一例の断面構造を模式的に示す図である。

【 図 2 】 本発明の粘着剤付偏光板の別の例の断面構造を模式的に示す図である。

20

【 図 3 】 本発明の液晶表示装置の一例の断面構造を模式的に示す図である。

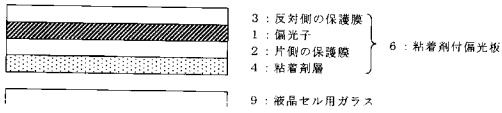
【 符号の説明 】

【 0 2 8 9 】

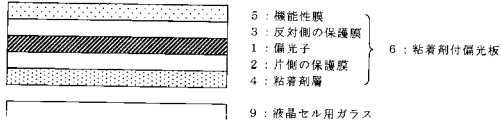
- 1 , 1 1 , 2 1 偏光子
- 2 , 1 2 , 2 2 片側の保護膜 (液晶セル側に配置される)
- 3 , 1 3 , 2 3 反対側の保護膜
- 4 粘着剤層
- 5 , 1 5 機能性膜 (ハードコート層、防眩層、反射防止層)
- 6 , 1 6 , 2 6 粘着剤付偏光板
- 9 液晶セル用ガラス
- 3 1 液晶
- 3 2 , 3 3 液晶セル用ガラス
- 3 4 液晶セル (V A モードセル)

30

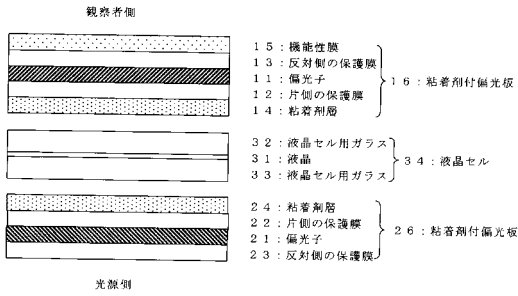
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 大軽 郁子

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 田口 慶一

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA04 BA06 BA27 BA42 BB03 BB12 BB33 BB43 BB52

BB63 BB65 BC02 BC14 BC22

2H091 FA07X FA07Z FA08X FA08Z FD11 FD15 GA17 LA03