

(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2009-237047

(P2009-237047A)

(43) 公開日 平成21年10月15日(2009.10.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02B 5/30 (2006.01)	G02B 5/30	2H149
G02F 1/1335 (2006.01)	G02F 1/1335 510	2H191
G02F 1/13363 (2006.01)	G02F 1/13363	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-80208 (P2008-80208)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成20年3月26日 (2008.3.26)	(74) 代理人	110000109 特許業務法人特許事務所サイクス
		(72) 発明者	中村 俊 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	豊田 雅義 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 偏光板及び液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 耐久性に優れた偏光板を提供する。

【解決手段】 偏光子と、該偏光子の少なくとも一方の表面に貼合される環状オレフィン系樹脂フィルムとを含み、該環状オレフィン系樹脂フィルムの前記偏光子との貼合面の平均表面粗さ R_a が、10nm以上200nm以下であり、及び前記偏光子を温度105の雰囲気中に10時間放置した後の偏光子の透過軸方向収縮率が20%以下であることを特徴とする偏光板である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

偏光子と、該偏光子の少なくとも一方の表面に貼合される環状オレフィン系樹脂フィルムとを有し、該環状オレフィン系樹脂フィルムの前記偏光子との貼合面の平均表面粗さ R_a が、10 nm 以上 200 nm 以下であり、及び前記偏光子を温度 105 の雰囲気中に 10 時間放置した後の偏光子の透過軸方向の収縮率が 20 % 以下であることを特徴とする偏光板。

【請求項 2】

前記偏光子と前記環状オレフィン系樹脂フィルムとが、ポリビニルアルコール系接着剤により貼合され、該接着剤が、アセトアセチル基を有するポリビニルアルコールの少なくとも 1 種と、架橋剤の少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする請求項 1 に記載の偏光板。

10

【請求項 3】

前記偏光子の一方の表面に貼合される位相差フィルムを有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の偏光板。

【請求項 4】

前記位相差フィルムが、透明基材と、配向膜と、ディスコティック液晶組成物から形成される光学異方性層とを有することを特徴とする請求項 3 に記載の偏光板。

【請求項 5】

前記透明基材が、セルロースアシレート系フィルムであることを特徴とする請求項 4 に記載の偏光板。

20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の偏光板を少なくとも一枚有することを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 7】

液晶モードが TN、VA、IPS、又は OCB モードであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置。

【請求項 8】

車載用液晶表示装置であることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は偏光板、及びそれを備えた液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、液晶表示装置の光学補償等に利用される光学フィルムとして、ポリマーフィルムからなる透明支持体上に、液晶組成物からなる光学異方性層を有する光学補償フィルムが種々提案されている（例えば、特許文献 1）。透明支持体としては、主に、トリアセチルセルロース（TAC）フィルムが使用されている。

ところで、携帯電話用やノートブック型パーソナルコンピュータ用等の液晶表示装置は、屋内のみならず、屋外において、様々な使用環境で使用されるものである。特に、車載用の液晶表示装置は、過度に高温環境下に曝されることがある。従って、これらの用途の液晶表示装置に用いられる偏光板についても、環境温度が急激に変動等しても、劣化が生じ難いという高い耐久性が求められる。

40

【0003】

一方、環状オレフィン系フィルムについては、種々の光学フィルムとして利用することが提案されている（例えば、特許文献 2 ~ 4）。

【特許文献 1】特許第 2587398 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 114827 号公報

【特許文献 3】特開 2005 - 43740 号公報

50

【特許文献4】特開2007-98643号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

偏光板の耐久性には、環境湿度に依存する偏光特性の変動を軽減するという観点、及び高温環境下でも偏光子と保護フィルムとの剥離が生じ難いという観点の、2つの観点でなされる必要がある。

本発明は、上記双方の観点で耐久性に優れる偏光板、及びそれを用いた耐久性に優れる液晶表示装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者が鋭意検討した結果、環状オレフィン系樹脂フィルムは、偏光子の保護機能に優れ、これを利用することで環境湿度に依存する偏光特性の変動を軽減できるものの、偏光子との接着性が低く、高温環境下では、偏光子との剥離が生じ易いとの知見を得た。この知見に基づいてさらに検討した結果、偏光子と保護フィルムとを貼合する際の界面残留応力を軽減するとともに、剥離の際に界面応力が集中するのを分散することができれば、偏光子と環状オレフィン系樹脂フィルムとの剥離が生じ難くなることを見出した。この知見に基づいてさらに検討し、本発明を完成するに至った。

【0006】

即ち、前記課題を解決するための手段は以下の通りである。

[1] 偏光子と、該偏光子の少なくとも一方の表面に貼合される環状オレフィン系樹脂フィルムとを有し、該環状オレフィン系樹脂フィルムの前記偏光子との貼合面の平均表面粗さRaが、10nm以上200nm以下であり、及び前記偏光子を温度105の雰囲気中に10時間放置した後の偏光子の透過軸方向の収縮率が20%以下であることを特徴とする偏光板。

[2] 前記偏光子と前記環状オレフィン系樹脂フィルムとが、ポリビニルアルコール系接着剤により貼合され、該接着剤が、アセトアセチル基を有するポリビニルアルコールの少なくとも1種と、架橋剤の少なくとも1種とを含有することを特徴とする[1]の偏光板。

[3] 前記偏光子の一方の表面に貼合される位相差フィルムを有することを特徴とする[1]又は[2]の偏光板。

[4] 前記位相差フィルムが、透明基材と、配向膜と、ディスコティック液晶組成物から形成される光学異方性層とを有することを特徴とする[3]の偏光板。

[5] 前記透明基材が、セルロースアシレート系フィルムであることを特徴とする[4]の偏光板。

[6] [1]～[5]のいずれかの偏光板を少なくとも一枚有することを特徴とする液晶表示装置。

[7] 液晶モードがTN、VA、IPS、又はOCBモードであることを特徴とする[1]～[6]のいずれかの液晶表示装置。

[8] 車載用液晶表示装置であることを特徴とする[6]又は[7]の液晶表示装置。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、耐久性に優れる偏光板及び液晶表示装置を提供することができる。本発明の偏光板は、環境湿度に依存する偏光特性の変動が小さく、及び高温環境下に放置されていても、偏光子と保護フィルムとの剥離といった劣化が生じ難く、上記2つの観点での耐久性に優れる。これを用いることによって、液晶表示装置の耐久性も改善することができ、環境湿度による表示性能の変動や故障が生じ難い、耐久性に優れる液晶表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

10

20

30

40

50

以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

[偏光板]

本発明は、偏光子と、該偏光子の少なくとも一方の表面に貼合される環状オレフィン系樹脂フィルムとを含み、該環状オレフィン系樹脂フィルムの前記偏光子との貼合面の平均表面粗さ R_a が、 $10 \sim 200 \text{ nm}$ であり、及び前記偏光子を温度 105 の雰囲気中に 10 時間放置した後の偏光子の透過軸方向の収縮率が 20% 以下であることを特徴とする偏光板に関する。

【 0009 】

以下、本発明の偏光板に利用可能な種々の部材について説明する。

偏光子：

本発明では、温度 105 の雰囲気中に 10 時間放置した後の偏光子の透過軸方向の収縮率が 20% 以下である偏光子を用いる。偏光子は、通常、ポリビニルアルコール系フィルム等のポリマーフィルムからなる。通常、長尺状のフィルムとして作製され、長手方向に搬送されて、その後、ロール状に巻き取り等される。本明細書では、「偏光子の透過軸方向」とは、この搬送方向をいうものとする。偏光子のほとんどは、延伸処理を経て製造されるが、その際は、少なくともこの偏光子の透過軸方向に延伸される。従って、偏光子には、偏光子の透過軸方向に応力がかかっているため、偏光子はこの偏光子の透過軸方向に収縮する傾向がある。本発明では、この収縮率を 20% 以下にすることで、偏光子と保護フィルムとを貼合する際に生じる界面残留応力を軽減し、偏光子と保護フィルムとが剥離するのを抑制している。この観点で、偏光子の透過軸方向の収縮率は 20% 以下であるのが好ましく、 15% 以下であるのがより好ましい。効果の観点では下限値はなく収縮率が 0% に近づくほど好ましいが、但し、現在既存の材料で達成可能な下限値は、 5% 程度である。

なお、収縮率は、温度 105 の雰囲気中に 10 時間放置する加熱処理の前後で測定した偏光子の透過軸方向の長さから算出することができ、具体的には以下の式から算出される。なお、加熱時の雰囲気は低湿度とし、具体的には相対湿度 $5\% \text{ RH}$ 以下とする。

収縮率 = { 加熱処理前の偏光子の透過軸方向の長さ - 加熱処理後の偏光子の透過軸方向の長さ } / (加熱処理前の偏光子の透過軸方向の長さ) $\times 100$

【 0010 】

偏光子については特に制限はない。種々の偏光子を利用することができる。Optiva Inc. に代表される塗布型偏光子、又はバインダーとヨウ素もしくは二色性色素とからなる偏光子が好ましい。バインダーとヨウ素もしくは二色性色素とからなる偏光子を例として、以下に説明する。

この態様の偏光子は、ポリマー組成物からなる膜を製造した後、該膜をヨウ素又は二色性色素を含む液中に浸漬して、膜中にこれらを浸透させて染色することで作製することができる。偏光機能を持たせるために、ポリマーフィルムを延伸した後に、ヨウ素又は二色性色素で染色するのが好ましい。

主原料として用いられるポリマーの例には、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、ポリビニルトルエン、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、塩素化ポリオレフィン(例、ポリ塩化ビニル)、ポリエステル、ポリイミド、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、カルボキシメチルセルロース、ポリプロピレン、ポリカーボネート及びそれらのコポリマー(例、アクリル酸/メタクリル酸共重合体、スチレン/マレインイミド共重合体、スチレン/ビニルトルエン共重合体、酢酸ビニル/塩化ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体)が含まれる。シランカップリング剤をポリマーとして用いてもよい。

水溶性ポリマー(例、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール)が好ましく、ゼラチン、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコールが更に好ましく、ポリビ

10

20

30

40

50

ニルアルコール及び変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。

【0011】

ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコールの鹸化度は、70～100%が好ましく、80～100%が更に好ましく、95～100%が特に好ましい。ポリビニルアルコールの重合度は、100～5,000が好ましい。

変性ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコールに対して、共重合変性、連鎖移動変性あるいはブロック重合変性により変性基を導入して得られる。共重合変性では、変性基として、 COONa 、 Si(OH)_3 、 $\text{N(CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}$ 、 SO_3Na 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ を導入することができる。連鎖移動変性では、変性基として、 COONa 、 SH 、 $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ を導入することができる。

10

変性ポリビニルアルコールの重合度は、100～3,000が好ましい。変性ポリビニルアルコールについては、特開平8-338913号公報、特開平9-152509号公報、及び特開平9-316127号公報に記載がある。

また、鹸化度が85～95%の未変性ポリビニルアルコール、及びアルキルチオ変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。

更に、ポリビニルアルコール、及び変性ポリビニルアルコールは、二種以上を併用してもよい。

【0012】

これらのポリマーから1種又は2種以上をバインダーとして用い、偏光子用のポリマーフィルムを製造することができる。前記バインダーを架橋していてもよい。例えば、バインダーとして、それ自体架橋可能なポリマーを用いて、前記ポリマーフィルムを製造することができる。また、官能基を有するポリマーに、光、熱又はpH変化を与えて、官能基を反応させてポリマー間を架橋させることもできる。また、架橋剤によりポリマーに架橋構造を導入することもできる。架橋剤としては、反応活性の高い化合物が使用され、具体的には、米国再発行特許23297号明細書に記載のある化合物等を用いることができる。また、ホウ素化合物(例、ホウ酸、硼砂)も、架橋剤として用いることができる。

20

なお、バインダーは、架橋反応が終了した後も、反応しなかった架橋剤をある程度含んでいる。ただし、経時的な性能の変動を軽減するためには、残存する架橋剤の量は、バインダー中に1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることが更に好ましい。

30

【0013】

次に、バインダーからなるポリマーフィルムを、ヨウ素又は二色性色素で染色する。染色は、ヨウ素又は二色性色素を含む液に、前記ポリマーフィルムを浸漬することで実施することができる。

前記二色性色素に例には、アゾ系色素、スチルベン系色素、ピラゾロン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノリン系色素、オキサジン系色素、チアジン系色素あるいはアントラキノン系色素が含まれる。二色性色素は、水溶性であることが好ましい。二色性色素は、親水性置換基(例、スルホ、アミノ、ヒドロキシル)を有することが好ましい。

二色性色素の例には、C.I.ダイレクト・イエロー12、C.I.ダイレクト・オレンジ39、C.I.ダイレクト・オレンジ72、C.I.ダイレクト・レッド39、C.I.ダイレクト・レッド79、C.I.ダイレクト・レッド81、C.I.ダイレクト・レッド83、C.I.ダイレクト・レッド89、C.I.ダイレクト・バイオレット48、C.I.ダイレクト・ブルー67、C.I.ダイレクト・ブルー90、C.I.ダイレクト・グリーン59、C.I.アシッド・レッド37が含まれる。

40

二色性色素については、特開平1-161202号公報、特開平1-172906号公報、特開平1-172907号公報、特開平1-183602号公報、特開平1-248105号公報、特開平1-265205号公報、特開平7-261024号公報に記載がある。

【0014】

二色性色素は、遊離酸、又はアルカリ金属塩、アンモニウム塩、もしくはアミン塩等の

50

塩として用いられる。二種類以上の二色性色素を配合することにより、各種の色相を有する偏光子を製造することができる。偏光軸を直交させた時に黒色を呈する化合物（色素）を用いた偏光子、あるいは黒色を呈するように各種の二色性分子を配合した偏光子又は偏光板が、単板透過率及び偏光率とも優れており、好ましい。

【0015】

前記偏光子は、バインダーからなるフィルムを長手方向（偏光子の透過軸方向）に延伸した後に、ヨウ素、二色性染料で染色して作製するのが好ましい。液に浸漬した状態でのウェット延伸が好ましく延伸条件については、バインダーの種類等に応じて決定することができるが、一般的には、延伸倍率は、2.5～30.0倍程度になる。なお、この延伸処理時の延伸倍率を調整することでも、偏光子の透過軸方向の収縮率を前記範囲にすることができる。低延伸倍率で延伸処理を施された偏光子は、偏光子の透過軸方向の収縮率が小さくなる傾向があるが、一方で延伸倍率が低すぎると、偏光性能が低下する為偏光板の性能が悪化する。これらの双方の観点から、延伸倍率は、ウェット延伸では4.0～10倍程度が好ましく、5.0～7.0倍程度が特に好ましい。但し、この範囲に限定されるものではない。

10

【0016】

延伸工程は、数回に分けて行ってもよい。数回に分けることによって、より均一に延伸することができる。多段階の延伸を行う場合は、トータルの延伸倍率が前記範囲となるのが好ましい。延伸は少なくとも偏光子の透過軸方向に沿って行われる。

20

【0017】

環状オレフィン系樹脂フィルム：

本発明では、偏光子の少なくとも一方の表面の保護フィルムとして、環状オレフィン系樹脂フィルムを用いる。環状オレフィン系樹脂フィルムの前記偏光子との貼合面の平均表面粗さ R_a は、10～200nm以下である。環状オレフィン系樹脂フィルムの前記偏光子との貼合面の平均表面粗さ R_a を前記範囲とすることで、界面の応力集中を分散する事が可能となり、高温に曝されても偏光子との間で剥離が生じない事を見出した。この観点では、貼合面の平均表面粗さ R_a は大きいほど好ましく、10nm以上であるのが好ましく、100nm以上であるのがより好ましい。一方、平均表面粗さが大きすぎると、フィルムの面状が悪化する傾向があり、この観点では、200nm以下であるのが好ましく、150nm以下であるのがより好ましい。

30

なお、フィルムの平均表面粗さ R_a は、JIS B 0601-1994によって定義される「算術平均粗さ R_a 」と同様にして求めることができ、具体的には以下の方法で求めることができる。まず、フィルムの表面状態を、触針式表面粗さ計（JIS B 0651など）を用いて押出成形物の引き取り方向と垂直な方向に一定長さ（例えば、測定長5mm）測定し、測定曲線（「断面曲線」ともいう）を作成する。この測定曲線をカットオフ値0.8mmで位相補償型高域フィルターを通して粗さ曲線を求め、この粗さ曲線からその平均線の方法に一定の基準長さを抜き取り、この抜き取り部分の平均線から粗さ曲線までの偏差の絶対値を合計し、平均することにより求められる。

【0018】

種々の方法により、フィルムの平均表面粗さ R_a を前記範囲にすることができる。例えば、前記環状オレフィン系樹脂フィルムを、熔融製膜法で製造する態様では、熔融押出後の熔融物をキャストロールで巻き取らせつつ冷却する工程が通常実施される。この工程に用いるキャストロールの表面粗さ R_a を調整することで、 R_a が前記範囲の環状オレフィン樹脂フィルムを製造することができる。キャストロールの材質については、特に限定されない。例えばゴム、炭素鋼、ステンレス鋼などが挙げられる。キャストロールの平均表面粗さ R_a は、50～

40

600nm程度であるのが好ましい。また、キャストロールの温度は、通常は樹脂のガラス転移温度（ T_g ）を基準として、 $(T_g - 30) \sim (T_g + 30)$ 程度とし、好ましくは $(T_g - 20) \sim (T_g + 20)$ 程度である。

【0019】

50

さらに、この工程では、キャストイングロールに巻き付いた樹脂に対して、キャストイングロールの反対側から、タッチロールによって押えることがあるが、このタッチロールの表面粗さ R_a 及び / 又はタッチ線圧を調整することで、 R_a が前記範囲の環状オレフィン樹脂フィルムを製造することができる。タッチロールは通常円筒状である。タッチ線圧は、タッチロールとキャストイングロールとのニップ間隔を一定に保つために、タッチロールはキャストイングロールに向かって押圧するスプリング、及び油圧ピストン等により調整することができる。タッチロールの表面粗さ R_a は $50 \sim 600 \text{ nm}$ 程度であるのが好ましく、タッチ線圧は $50 \sim 200 \text{ Kg f / cm}$ であるのが好ましい。但し、この範囲に制限されるものではない。

なお、環状オレフィン系樹脂フィルムの溶融製膜法による製造方法、それに利用されるキャストイングロール、及びタッチロールについては、特開 $2000 - 280315$ 号公報に詳細な記載があり、参照することができる。

【0020】

環状オレフィン系樹脂フィルムの溶液製膜法による製造方法については、特開 $2007 - 98643$ 号公報に詳細な記載があり、参照することができる。

【0021】

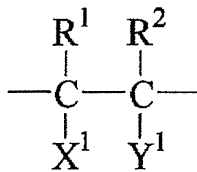
次に、環状オレフィン系樹脂について説明する。以下、環状オレフィン系樹脂のことを、「環状ポリオレフィン」とも称する。環状オレフィン系樹脂フィルムとは、環状ポリオレフィンを主成分として含有するフィルムのことをいう。

環状オレフィン系樹脂の例には、(1) ノルボルネン系重合体、(2) 単環の環状オレフィンの重合体、(3) 環状共役ジエンの重合体、(4) ビニル脂環式炭化水素重合体、及び(1) ~ (4) の水素化物などがある。本発明では、下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を少なくとも1種以上含む付加(共)重合体環状ポリオレフィンおよび必要に応じ、一般式 (I) で表される繰り返し単位の少なくとも1種以上を更に含んでなる付加(共)重合体環状ポリオレフィンである。また、一般式 (III) で表される環状繰り返し単位を少なくとも1種含む開環(共)重合体も好適に使用することができる。

【0022】

【化1】

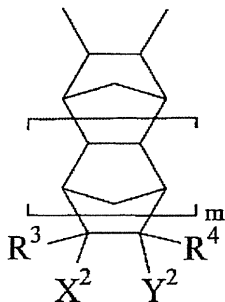
一般式 (I)



【0023】

【化2】

一般式 (II)



【0024】

10

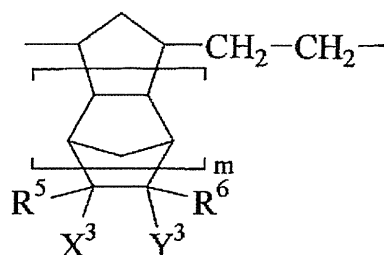
20

30

40

【化3】

一般式(III)



10

【0025】

前記一般式(I)、(II)、及び(III)において、 m は0~4の整数を表す。 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~10の炭化水素基を表し、 $X^1 \sim X^3$ 及び $Y^1 \sim Y^3$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された炭素数1~10の炭化水素基、 $-(CH_2)_nCOOR^{11}$ 、 $-(CH_2)_nOCOR^{12}$ 、 $-(CH_2)_nNCO$ 、 $-(CH_2)_nNO_2$ 、 $-(CH_2)_nCN$ 、 $-(CH_2)_nCONR^{13}R^{14}$ 、 $-(CH_2)_nNR^{13}R^{14}$ 、 $-(CH_2)_nOZ$ 、 $-(CH_2)_nW$ 、または X^1 と Y^1 、 X^2 と Y^2 、あるいは X^3 と Y^3 から構成された $(-CO)_2O$ あるいは $(-CO)_2NR^{15}$ を表す。なお、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、及び R^{15} は水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を表し、 Z は炭化水素基またはハロゲンで置換された炭化水素基を表し、 W は $SiR^{16}_pD_{3-p}$ を表し、(R^{16} は炭素数1~10の炭化水素基を表し、 D はハロゲン原子、 $-OCOR^{16}$ または $-OR^{16}$ を表し、 p は0~3の整数を表す)、 n は0~10の整数を表す。

20

【0026】

$X^1 \sim X^3$ 、及び $Y^1 \sim Y^3$ の全部または一部の置換基に分極性の大きい官能基を導入することにより、光学フィルムの厚さ方向レターデーション(Rth)を大きくし、面内レターデーション(Re)の発現性を大きくすることが出来る。Re発現性の大きなフィルムは、製膜過程で延伸することによりRe値を大きくすることができる。

【0027】

ノルボルネン系付加(共)重合体は、特開平10-7732号、特表2002-504184号、US2004229157A1号あるいはWO2004/070463A1号等に関示されている。ノルボルネン系多環状不飽和化合物同士を付加重合することによって得られる。また、必要に応じ、ノルボルネン系多環状不飽和化合物と、エチレン、プロピレン、ブテン；ブタジエン、イソプレンのような共役ジエン；エチリデンノルボルネンのような非共役ジエン；アクリロニトリル、アクリル酸、メタアクリル酸、無水マレイン酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイミド、酢酸ビニル、塩化ビニルなどの線状ジエン化合物とを付加重合することもできる。このノルボルネン系付加(共)重合体は、三井化学(株)よりアペルの商品名で発売されており、ガラス転移温度(Tg)の異なる例えばAPL8008T(Tg70)、APL6013T(Tg125)あるいはAPL6015T(Tg145)などのグレードがある。ポリプラスチック(株)よりTOPAS8007、同6013、同6015などのペレットが発売されている。更に、Ferrania社よりAppear3000が発売されている。

30

40

【0028】

ノルボルネン系重合体水素化物は、特開平1-240517号、特開平7-196736号、特開昭60-26024号、特開昭62-19801号、特開2003-1159767号あるいは特開2004-309979号等に関示されているように、多環状不飽和化合物を付加重合あるいはメタセシス開環重合したのち水素添加することにより作られる。本発明に用いるノルボルネン系重合体において、 $R^5 \sim R^6$ は水素原子又は $-CH_3$ が好ましく、 X^3 、及び Y^3 は水素原子、Cl、 $-COOCH_3$ が好ましく、その他の基は適

50

宜選択される。このノルボルネン系樹脂は、JSR(株)からアトン(Artton) GあるいはアトンFという商品名で発売されており、また日本ゼオン(株)からゼオノア(Zeonor)ZF14、ZF16、ゼオネックス(Zeonex)250あるいはゼオネックス280という商品名で市販されており、これらを使用することができる。

【0029】

前記環状オレフィン系樹脂フィルムは、前記環状ポリオレフィンの1種又は2種以上を主成分として含有し、及び所望により添加剤を含有する。添加剤の例には、劣化防止剤、紫外線防止剤、レターデーション(光学異方性)調節剤、微粒子、剥離促進剤、赤外吸収剤、などが含まれる。

前記劣化(酸化)防止剤の例には、2,6-ジ-*t*-ブチル,4-メチルフェノール、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどのフェノール系あるいはヒドロキノン系酸化防止剤を添加することができる。さらに、トリス(4-メトキシ-3,5-ジフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリストールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトなどのリン系酸化防止剤が含まれる。酸化防止剤の添加量は、環状ポリオレフィン100質量部に対して、0.05~5.0質量部を添加することが好ましい。

前記紫外線吸収剤の例には、ヒンダードフェノール系化合物、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが含まれる。ヒンダードフェノール系化合物の例としては、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、*N,N'*-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレートなどが挙げられる。ベンゾトリアゾール系化合物の例としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、(2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*tert*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*tert*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、*N,N'*-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、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-3',5'-ジ-*tert*-アミルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕などが挙げられる。これらの紫外線防止剤の添加量は、環状ポリオレフィンに対して質量割合で1ppm~1.0%が好ましく、10~1000ppmが更に好ましい。

マット剤微粒子は、フィルム面のすべり性の悪さを改良するためには、フィルム表面に凹凸を付与すること等を目的として添加される。その例としては、平均粒径0.1μm~3.0μmの無機化合物微粒子またはポリマー微粒子であり、より好ましくは0.15μm~2.0μm、さらに好ましくは0.2μm~1.0μmである。無機化合物のマット剤の例には、硫酸バリウム、マンガンコロイド、二酸化チタン、硫酸ストロンチウムバリ

10

20

30

40

50

ウム、二酸化ケイ素、などの無機物の微粉末が含まれる。高分子化合物のマット剤の例には、ポリテトラフルオロエチレン、セルロースアセテート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチレンカーボネート、澱粉等の粒子が含まれる。

【0030】

本発明に用いる環状オレフィン系樹脂フィルムは、延伸等の処理が施されていてもよい。縦又は横一軸延伸、又は二軸延伸処理が施されていてもよい。

【0031】

また、前記環状オレフィン系樹脂フィルムには、偏光子との接着性を改善するために、その貼合面に、表面処理を施してもよい。表面処理としては、コロナ放電処理又は大気圧プラズマ処理が好ましい。コロナ放電処理も大別すると大気圧プラズマ処理に含まれるが、ここでは直接コロナ放電によるプラズマ領域に直接被処理体を曝すものをコロナ放電処理と呼称し、プラズマ領域と被処理体表面が離れているものを大気圧プラズマ処理と呼称する。コロナ処理は工業的な実用例が豊富で低コストである反面、処理体表面の物理的ダメージが大きいというデメリットがある。一方、大気圧プラズマ処理の実用例は比較的少なく、コストもコロナ処理よりは高い反面、処理体表面のダメージが小さく、比較的処理強度が高く設定可能というメリットがある。従って、使用するポリマーフィルムのダメージと処理後の接着性の改善レベルとの関係によって、両者の内で好ましい方の処理法を選択すればよい。

【0032】

本発明に用いる環状オレフィン系樹脂フィルムの厚みは特に限定されないが、30～200 μm 程度であるのが好ましく、40～80 μm であるのがより好ましい。

【0033】

接着剤：

前記偏光子と前記環状オレフィン系樹脂フィルムとを貼合する際には、接着剤を利用することができる。前記接着層を形成する材料としては、例えば、従来公知の接着剤、粘着剤、アンカーコート剤等が挙げられる。前記接着層は、接着体の表面にアンカーコート層が形成され、その上に接着剤層が形成されたような、多層構造であってもよいし、紫外線硬化型接着剤を利用することもできる。ポリビニルアルコール系の接着剤は接着性、ハンドリング性等から偏光子の接着剤として広く用いられており、未変性及び変性ポリビニルアルコールから選択される1種又は2種以上を主成分として含有し、及び所望によりそれを架橋する作用を有する架橋剤の1種又は2種以上を含有する接着剤である。変性ポリビニルアルコールの変性基の例には、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基が含まれる。偏光子と前記環状オレフィン系樹脂フィルムとの貼合には、アセトアセチル基を有するポリビニルアルコールの少なくとも1種と、架橋剤の少なくとも1種とを含有する接着剤を用いるのが好ましく、架橋剤としてヘキサメチレンジアミンを用いるのがより好ましい。

なお、偏光子と前記環状オレフィン系樹脂フィルムとの間の接着剤層の厚みは、乾燥後に0.01～10 μm の範囲にあることが好ましく、0.05～5 μm の範囲にあることが特に好ましい。

【0034】

本発明の偏光板は、偏光子の少なくとも一方の表面に、保護フィルムとして、前記環状オレフィン系樹脂フィルムを有する。勿論、双方の表面に、保護フィルムとして、前記環状オレフィン系樹脂フィルムを有していてもよい。本発明の偏光板の一例は、偏光子、偏光子の一方の表面に、前記環状オレフィン系樹脂フィルム、及び前記偏光子の他方の表面に位相差フィルムを有する楕円偏光板である。この態様の偏光板は、液晶表示装置に利用され、位相差フィルムを内側、即ち液晶セル側にして配置されるのが好ましい。

【0035】

前記位相差フィルムの一例は、透明基材と、配向膜と、ディスコティック液晶組成物から形成される光学異方性層とを有する位相差フィルムである。この例の位相差フィルムを

保護フィルムとして利用する態様では、偏光子の表面と、透明基材の裏面（即ち配向膜及び光学異方性層が形成されていない側の面）とを貼合するのが好ましい。透明基材としては、種々のポリマーフィルムを用いることができる。前記環状オレフィン系樹脂フィルムであっても勿論よい。中でも、従来、偏光子の保護フィルムとして汎用されている、セルロースアシレート系フィルムが好ましい。

【0036】

前記光学異方性層の一例は、棒状液晶及び円盤状液晶等から選択される液晶を含有する組成物を硬化させることで形成された層である。液晶は、重合反応及び架橋反応などの硬化反応により、その配向状態に固定されているので、光学異方性層中では、もはや液晶性を失っているであろう。使用可能な液晶については特に制限はない。種々の文献に記載の棒状及び円盤状液晶等を利用することができる。前記組成物を光硬化性又は熱硬化性とするためには、重合性液晶が用いられるとともに、光重合開始剤又は熱重合開始剤が併用されるであろう。

前記光学異方性層の形成方法の一例は、液晶と重合開始剤とを含む塗布液を調製し、該塗布液を表面に塗布し、その後、乾燥により所望の配向状態とした後、光照射又は熱供与して、重合反応を進行させて硬化させる方法がある。この方法によれば、液晶の配向によって発現された様々な光学特性を示す光学異方性層を形成することができる。

【0037】

配向膜は、前記光学異方性層の形成に利用される。ポリビニルアルコール膜、ポリイミド膜、等を、塗布等により透明基材の表面に形成し、その後、膜面をラビング処理することで作製することができる。

【0038】

[液晶表示装置]

本発明の液晶表示装置は、本発明の偏光板を少なくとも一枚有する。反射型液晶表示装置には、通常、液晶セルの表示面側とバックライト側にそれぞれ一枚ずつ偏光板が配置されている。双方の偏光板が、本発明の偏光板であるのが、効果の点で好ましい。

【0039】

本発明の液晶表示装置のモードについて制限はない。捩れ配向を利用するTN (Twisted Nematic) モード、捩れ配向を利用しない、VA (Vertically Aligned)、IPS (In-plane Switching)、及びOCB (Optically Compensated Birefringence) モードのいずれの液晶表示装置についても、本発明の効果が得られる。特に、本発明の偏光板は高温下に曝されても偏光子との保護フィルムの剥離が生じ難いので、急激な温度上昇がある車載用の液晶表示装置として有用である。

【実施例】

【0040】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

1. 偏光子の作製

偏光子A～Cをそれぞれ、以下の方法で作製した。

平均重合度2400、ケン化度99.9モル%の厚み75 μ mのポリビニルアルコールフィルムを、30の温水中に60秒間浸漬し膨潤させた。次いで、ヨウ素/ヨウ化カリウム（質量比=0.5/8）の濃度0.3%の水溶液に浸漬し、3.5倍まで延伸させながらフィルムを染色した。その後、65のホウ酸エステル水溶液中で、トータルの延伸倍率が5.0倍になるようにして、延伸を行った。延伸後に、40のオープンにて3分間乾燥を行い、偏光子を得た。この偏光子を偏光子Aとして用いた。この偏光子Aを、温度105で10時間加熱処理したところ、その偏光子の透過軸方向の収縮率は5%であった。

10

20

30

40

50

トータルの延伸倍率を6.0倍にした以外は、偏光子Aと同様の方法で偏光子Bを作製した。この偏光子Bの上記と同一の熱処理後の偏光子の透過軸方向の収縮率は15%であった。

トータルの延伸倍率を7.0倍にした以外は、偏光子Aと同様の方法で偏光子Cを作製した。この偏光子Cの上記と同一の熱処理後の偏光子の透過軸方向の収縮率は25%であった。

【0041】

2. 環状オレフィン系樹脂フィルム of 作製

環状オレフィン系樹脂(COC)フィルムA~Cをそれぞれ、以下の方法で製造した。

ジシクロペンタジエン85質量%とエチルテトラシクロドデセン15質量%との開環重合体の水素添加物で、重量平均分子量(Mw)が52,600、分子量1,000以下の成分の割合が0.5質量%で、重合体の水添率(¹H-NMRにより測定)が99.9%であり、ガラス転移温度(DSC法により測定)が103、5%加熱限界温度が375で、260における溶融粘度が 2×10^3 ポイズの環状オレフィン樹脂100質量部に対して、酸化防止剤としてフェノール系老化防止剤[ペンタエリスリチル-テトラキス(3-(3,5-ジ-ターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)]0.2質量部を二軸混練機押出機により添加し、ペレット状成形材料(490K)とした。

【0042】

上記のペレットを用いて、溶融押出シート成形装置(単軸押出機)によりシートを形成した。なお、製造条件は以下の通りであり、引取手段としては、キャストイングロールのみを用いた。キャストイングロールに引き取られる樹脂をキャストイングロールと反対側から押さえる、タッチロールも配置し、そのタッチ線圧を調整可能とした。また、Tダイのリップ部の剥離強度は、リップ部と同じ表面を持つテストピースを用いて、測定機としてTCM500を用い測定した。

・スクリー:メーティングタイプ

・樹脂の溶融温度:260

・ダイ:Tダイ(リップ部材質;WC、平均粗さRa;0.14μm、剥離強度;35N)

・シートの厚み:100μm

・キャストイングロール面の平均粗さRaは、0.05μm

・キャストイングロールの温度は145

・タッチロール面の平均粗さRaは70nm

・タッチロールの温度は130

・タッチ線圧は100kgf/cm

この様にして、COCフィルムAを作製した。このフィルムAの表面平均粗さRaは、5nmであった。

【0043】

タッチロールとして、面の平均粗さRaが140nmであるロールを用い、及びタッチ線圧を100kgf/cmにした以外は、COCフィルムAと同様にして、COCフィルムBを作製した。このフィルムBの表面平均粗さRaは、15nmであった。

タッチロールとして、面の平均粗さRaが800nmであるロールを用い、及びタッチ線圧を100kgf/cmにした以外は、COCフィルムAと同様にして、COCフィルムCを作製した。このフィルムCの表面平均粗さRaは、180nmであった。

タッチロールとして、面の平均粗さRaが800nmであるロールを用い、及びタッチ線圧を200kgf/cmにした以外は、COCフィルムAと同様にして、COCフィルムDを作製した。このフィルムDの表面平均粗さRaは、230nmであった。

【0044】

3. 接着剤 of 調製

以下の接着剤A及びBを準備した。

PVA（重合度1700、ケン化度98モル%）のみの樹脂溶液（濃度5%水溶液）を調製し、接着剤Aとして用いた。

アセトアセチル（AA）基を有する変性PVA（重合度1700、ケン化度88モル%、AA化度6モル%）100質量部、ヘキサメチレンジアミン10質量部を含む樹脂溶液（濃度を5%に調製した水溶液）を調製し、接着剤Bとして用いた。

【0045】

4. 偏光板の製造

偏光子A～Cのいずれかを用い、その両面に、COCフィルムA～Dのいずれかを、接着剤A又はBを用いて貼合し、偏光板を作製した。これらの組合せを下記表に示す。なお、接着剤A又はBは、COCフィルムA～Dのいずれかの表面に、乾燥後の厚みが0.5 μm となるように塗布して、偏光子の両面に貼り合わせ、50、5分間、熱風乾燥機中で熱処理をして、偏光板を作製した。

10

【0046】

また、表中の実施例6で用いた偏光板に、以下で作製したフィルムAの基材側と偏光板のCOC側を粘着剤で貼合し、位相差フィルム付き偏光板を作製し、実施例7の偏光板とした。

<フィルムAの作製>

<基板フィルムの作製>

<<セルロースアセテート溶液の調製>>

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液Bを調製した。

20

【0047】

[セルロースアセテート溶液組成]

・酢化度60.9%のセルロースアセテート	100質量部
・トリフェニルホスフェート	7.8質量部
・ビフェニルジフェニルホスフェート	3.9質量部
・メチレンクロリド	300質量部
・メタノール	45質量部

【0048】

上記セルロースアセテート溶液470質量部に、上記レターデーション上昇剤溶液18.5質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤のセルロースアセテートに対する質量比は3.5%であった。残留溶剂量が35質量%のフィルムをバンドから剥離した後、140の温度で、フィルムのテンターを用いて25%の延伸倍率で横延伸した後、クリップを外して130で45秒間乾燥させ、フィルム形態の第2の光学異方性層を製造した。製造されたセルロースアセテートフィルムの残留溶剂量は0.2質量%であり、膜厚は88 μm であった。

30

【0049】

<基板フィルムの鹼化処理>

作製した基板フィルム的一方の面に、1.5規定の水酸化カリウムのイソプロピルアルコール溶液を25 mL/m^2 となるように塗布し、25で5秒間放置した後、流水で10秒洗浄し、25の空気を吹き付けることでフィルムの表面を乾燥した。このようにして、第2の光学異方性層の一方の表面のみを鹼化した。

40

【0050】

<配向膜の形成>

鹼化処理した第2の光学異方性層の一方の面に、下記の組成の配向膜塗布液を#14のワイヤーバーコーターで24 mL/m^2 塗布した。60の温風で60秒、更に90の温風で150秒乾燥した。

次に、第2の光学異方性層の延伸方向（遅相軸とほぼ一致）と45°の方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

【0051】

50

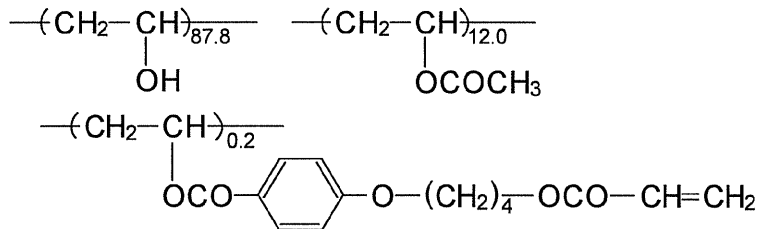
【配向膜塗布液組成】

・ 下記の変性ポリビニルアルコール	10 質量部
・ 水	371 質量部
・ メタノール	119 質量部
・ グルタルアルデヒド（架橋剤）	0.5 質量部

【0052】

【化4】

変性ポリビニルアルコール



10

【0053】

< 光学異方性層の形成 >

204.0 質量部のメチルエチルケトンに、下記のディスコティック化合物 9.1 質量部、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート（V#360、大阪有機化学（株）製）9 質量部、セルロースアセテートブチレート（CAB531-1、イーストマンケミカル社製）0.5 質量部、光重合開始剤（イルガキュア-907、チバガイギー社製）3 質量部、増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）1 質量部を溶解して塗布液を調製した。

20

配向膜上に塗布液を、#3.2のワイヤーバーで5.52 mL/m²塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、130 の恒温槽中で2分間加熱し、ディスコティック化合物を配向させた。

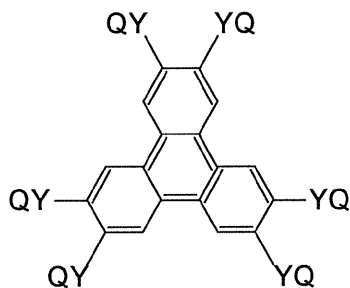
次に、90 で120 W/cm高圧水銀灯を用いて、4 sec紫外線照射しディスコティック化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、第1の光学異方性層を形成し、光学フィルムを作製した。

【0054】

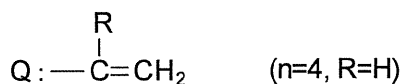
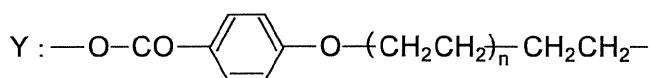
30

【化5】

ディスコティック液晶性化合物



40



【0055】

5. 液晶セルの作製

(バンド配向液晶セルの作製)

ITO電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング

50

処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、液晶セルの厚さを $7.2 \mu\text{m}$ に設定した。液晶セルの間に n が 0.1396 の液晶性化合物 (ZLI 1132、メルク社製) を注入し、 $n_d = 1005 \text{ nm}$ のベンド配向の液晶セル A を作製した。

【0056】

6. 液晶表示装置の作製

ベンド配向液晶セル A と、上記実施例 7 で作製した偏光板とを組み合わせる液晶表示装置を作製した。

なお、液晶セル A と、一对の偏光板との配置は、偏光板の光学異方性層側と液晶セル A の基板が貼合され、液晶セルのラビング方向とそれに対向する光学異方性層のラビング方向とが反平行になるようにし、大きさが 20 インチである液晶表示装置を作製した。

10

【0057】

7. 偏光板の評価

7-1 耐久性試験

高温ドライ試験：

各偏光板を、温度 105 の恒温恒湿槽に、 480 時間放置した後に、偏光子と保護フィルムとの剥離について調べ、耐久性を評価した。

高温高湿試験：

各偏光板を、温度 80 ・相対湿度 90% の恒温恒湿槽に、 480 時間放置した後に、偏光子と保護フィルムとの剥離について調べ、耐久性を評価した。

20

双方の試験とも、耐久性評価基準は以下の通りである。

- ： 剥れ問題無し
- ： 若干剥れがあるが、問題にならない程度
- ： 剥れあるが、実用上許容できる程度
- ×： 剥れが顕著で、高耐久性用途には適用不可

【0058】

7-2 面状試験

シャーカステンの上に偏光板の透過軸を直交させるように置いた状態で各偏光板の面状評価を行った。評価基準は以下の通りである。

- ： 目視で面状悪化が認識出来ない。
- ×： 直線状のスジなどが目視で認識出来、面状が悪い。

30

【0059】

【表 1】

	COCフィルム		偏光子		接着剤		耐久性		面状
	種類	R a	種類	収縮率	種類	AA基	高温 ドライ	高温 高湿	
実施例 1	B	15 nm	A	5%	A	無し	○	○	○
実施例 2	B	15 nm	B	15%	A	無し	△	△	○
比較例 1	B	15 nm	C	25%	A	無し	×	×	○
実施例 3	C	180 nm	A	5%	A	無し	○	○	○
実施例 4	C	180 nm	B	15%	A	無し	○	△	○
比較例 2	C	180 nm	C	25%	A	無し	△	×	○
比較例 3	A	5 nm	A	5%	A	無し	×	×	○
比較例 4	D	230 nm	A	5%	A	無し	○	○	×
比較例 5	D	230 nm	B	15%	A	無し	○	○	×
実施例 5	B	130 nm	A	5%	B	有り	◎	◎	○
実施例 6	B	130 nm	B	15%	B	有り	◎	◎	○
実施例 7 *1	B	130 nm	B	15%	B	有り	◎ パネル 確認	◎ パネル 確認	○ パネル 確認

10

20

【0060】

上記表に示した結果から、本発明の偏光板は、高温ドライ及び高温・高湿のいずれの環境下に放置されても、偏光子と保護フィルムとの剥離が生じ難く、耐久性に優れることが理解できる。特に、高温に曝される車載用液晶表示装置に有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H149 AA04 AA06 AA07 AA08 AB05 AB13 AB16 BA02 CA02 DA02
DA12 DB04 DB15 EA02 EA12 EA22 EA29 FA02Y FA02Z FA03W
FA04X FA08Y FA34Y FA57Y FA58Y FA59Y FA63 FD17 FD46
2H191 FA22X FA22Z FA30X FA30Z FB02 FB05 FD09 FD10 FD12 HA06
HA11 HA13 HA15 KA02 LA04 LA06 LA25 MA03 PA08 PA86