

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-538269

(P2007-538269A)

(43) 公表日 平成19年12月27日(2007.12.27)

(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 予備審査請求 未請求 (全 75 頁)

(21) 出願番号	特願2006-544765 (P2006-544765)	(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
(86) (22) 出願日	平成17年5月20日 (2005.5.20)	(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
(85) 翻訳文提出日	平成18年11月15日 (2006.11.15)	(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/009717	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(87) 国際公開番号	W02005/114272	(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
(87) 国際公開日	平成17年12月1日 (2005.12.1)	(72) 発明者	網中 英一郎 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2004-150640 (P2004-150640)		
(32) 優先日	平成16年5月20日 (2004.5.20)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2004-223220 (P2004-223220)		
(32) 優先日	平成16年7月30日 (2004.7.30)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

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】

高い光学補償機能を有しつつ、液晶セルへの貼り付け工程で不良を起こさないようにカールを調整した偏光板、および該偏光板を使用した視野角性能に優れる液晶表示装置を提供するため、該偏光板は、偏光膜および保護膜を有し、該偏光板の25〜60%RH下におけるカール量が-30mm乃至+15mmである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

偏光膜と少なくとも 1 枚の保護膜とを含む偏光板であって、前記偏光膜の 25 ～ 60 % RH 下におけるカール量が - 30 mm 乃至 + 15 mm の範囲にあることを特徴とする偏光板。

【請求項 2】

厚み d_1 を有する第 1 の保護膜；偏光膜；および厚み d_2 を有する第 2 の保護膜をこの順で有し、前記第 1 の保護膜が、前記偏光膜と液晶セルとの間にあり、かつ前記厚み d_1 と厚み d_2 が下記数式 (I) を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の偏光板。

$$\text{数式 (I)} : 0.3 \times d_1 \leq d_2 \leq 1.3 \times d_1$$

10

【請求項 3】

弾性率 E_1 を有する第 1 の保護膜；偏光膜；および弾性率 E_2 を有する第 2 の保護膜をこの順で有し、前記第 1 の保護膜が、前記偏光膜と液晶セルとの間にあり、かつ前記弾性率 E_1 と弾性率 E_2 が下記数式 (II) を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の偏光板。

$$\text{数式 (II)} : 0.3 \times E_1 \leq E_2 \leq 1.3 \times E_1$$

【請求項 4】

厚み d_1 および弾性率 E_1 を有する第 1 の保護膜；偏光膜；および厚み d_2 および弾性率 E_2 を有する第 2 の保護膜をこの順で有し、前記第 1 の保護膜が、前記偏光膜と液晶セルとの間にあり、かつ前記厚み d_1 および d_2 と前記弾性率 E_1 および E_2 が、下記式 (III) を満たすことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の偏光板。

20

$$\text{数式 (III)} : 0.3 \times E_1 \times d_1 \leq E_2 \times d_2 \leq 1.3 \times E_1 \times d_1$$

【請求項 5】

吸湿膨張係数 C_1 を有する第 1 の保護膜；偏光膜；および吸湿膨張係数 C_2 を有する第 2 の保護膜をこの順で有し、前記第 1 の保護膜が、前記偏光膜と液晶セルとの間にあり、かつ前記吸湿膨張係数 C_1 および C_2 が下記数式 (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偏光板。

$$\text{数式 (IV)} : 0.3 \times C_1 \leq C_2 \leq 1.3 \times C_1$$

【請求項 6】

前記偏光膜と液晶セルとの間にある第 1 の保護膜は、数式 (V) および (VI) で定義される $Re(\lambda)$ および $Rth(\lambda)$ が、下記数式 (VII) 及び (VIII) を満たすことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の偏光板。

30

$$\text{数式 (V)} : Re(\lambda) = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{数式 (VI)} : Rth(\lambda) = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

$$\text{数式 (VII)} : 20 \text{ nm} \leq Re_{(590)} \leq 200 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (VIII)} : 0 \text{ nm} \leq Rth_{(590)} \leq 400 \text{ nm}$$

[式中、 $Re(\lambda)$ は波長 λ nm における正面レターデーション値 (単位: nm)、 $Rth(\lambda)$ は波長 λ nm における膜厚方向のレターデーション値 (単位: nm) である。また n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率であり、 d はフィルムの厚さである。]

40

【請求項 7】

前記偏光膜と液晶セルとの間にある第 1 の保護膜の $Re(\lambda)$ および $Rth(\lambda)$ が、下記数式 (IX) 乃至 (XII) を満たすことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の偏光板。

$$\text{数式 (IX)} : 0 \leq Re_{(590)} \leq 10 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (X)} : |Rth_{(590)}| \leq 25 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (XI)} : |Re_{(400)} - Re_{(700)}| \leq 10 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (XII)} : |Rth_{(400)} - Rth_{(700)}| \leq 35 \text{ nm}$$

【請求項 8】

前記偏光膜と液晶セルとの間にある第 1 の保護膜が、セルロースの水酸基がアセチル基

50

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(XIII)、(XIV)みたすことを特徴とする請求項1乃至7記載のいずれかに記載の偏光板。

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

$$\text{数式 (XIV)} : 0 < B$$

【請求項9】

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8に記載の偏光板。

10

【請求項10】

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8に記載の偏光板。

【請求項11】

セルロースの6位の水酸基の置換度が0.75以上であることを特徴とする請求項8乃至10のいずれかに記載の偏光板。

【請求項12】

液晶セルに面する偏光膜の一方の側に配置される第1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(XV)および(XVI)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11のいずれかに記載の偏光板。

20

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

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

【請求項13】

アシル基がアセチル基であることを特徴とする請求項12に記載の偏光板。

【請求項14】

前記偏光膜と液晶セルとの間にある第1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請求項1乃至13のいずれかに記載の偏光板。

30

【請求項15】

前記偏光膜と液晶セルとの間にある第1の保護膜が、棒状化合物および円盤状化合物の少なくとも1種であるレターデーション発現剤を含有していることを特徴とする請求項1乃至6、8乃至14のいずれかに記載の偏光板。

【請求項16】

前記偏光膜と液晶セルとの間にある第1の保護膜が、アシル置換度が2.85~3.00のセルロースアシレートフィルムに、Re()およびRth()を低下させる化合物を少なくとも1種、セルロースアシレート固形分に対して0.01~30質量%含むことを特徴とする請求項1乃至5、7乃至15のいずれかに記載の偏光板。

40

【請求項17】

前記偏光膜と液晶セルとの間にある第1の保護膜が、高分子フィルムと光学異方性層を有することを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載の偏光板。

【請求項18】

液晶セルと反対側の偏光膜の一方の側に配置される第2の保護膜が、ハードコート層、防眩層、反射防止層の少なくとも一層を有することを特徴とする請求項1乃至17記載のいずれかに記載の偏光板。

【請求項19】

50

請求項 1 乃至 18 のいずれかに記載の偏光板を用いた液晶表示装置。

【請求項 20】

第 1 の偏光板；液晶セル；および第 2 の偏光板をこの順に有する液晶表示装置であって、前記第 1 の偏光板が、前記偏光膜と液晶セルとの間の保護膜 A を有し、前記保護膜 A は数式 (V) および (VI) で定義される $Re_{(\lambda)}$ および $Rth_{(\lambda)}$ が、下記数式 (VII) 及び (VIII) を満たし、前記第 2 の偏光板が、前記偏光膜と液晶セルとの間の保護膜 B を有し、前記保護膜 B が下記数式 (XVII) を満たすことを特徴とする請求項 19 に記載の液晶表示装置。

$$\text{数式 (V)} : Re_{(\lambda)} = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{数式 (VI)} : Rth_{(\lambda)} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

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

$$\text{数式 (VIII)} : 0 \text{ nm} < Rth_{(590)} < 400 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (XVII)} : 50 < Rth_{(590)} < 150 \text{ nm}$$

[式中、 $Re_{(\lambda)}$ は波長 λ nm における正面レターデーション値 (単位: nm)、 $Rth_{(\lambda)}$ は波長 λ nm における膜厚方向のレターデーション値 (単位: nm) である。また n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率であり、 d はフィルムの厚さである。]

10

【請求項 21】

前記保護膜 B が上記数式 (V) で定義される $Re_{(\lambda)}$ が下記数式 (XVIII) を満たすことを特徴とする請求項 20 に記載の液晶表示装置。

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

20

【請求項 22】

第 1 の偏光板；液晶セル；および第 2 の偏光板をこの順に有する液晶表示装置であって、前記第 1 の偏光板が、前記偏光膜と液晶セルとの間の保護膜 A を有し、前記保護膜 A は数式 (V) および (VI) で定義される $Re_{(\lambda)}$ および $Rth_{(\lambda)}$ が、下記数式 (VII) 及び (VIII) を満たし、前記第 2 の偏光板が、前記偏光膜と液晶セルとの間の保護膜 B を有し、前記保護膜 B が下記数式 (XVIII) を満たすことを特徴とする請求項 19 に記載の液晶表示装置。

$$\text{数式 (V)} : Re_{(\lambda)} = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{数式 (VI)} : Rth_{(\lambda)} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

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

$$\text{数式 (VIII)} : 0 \text{ nm} < Rth_{(590)} < 400 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (XVIII)} : Rth_{(590)} < 35 \text{ nm}$$

[式中、 $Re_{(\lambda)}$ は波長 λ nm における正面レターデーション値 (単位: nm)、 $Rth_{(\lambda)}$ は波長 λ nm における膜厚方向のレターデーション値 (単位: nm) である。また n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率であり、 d はフィルムの厚さである。]

30

【請求項 23】

前記保護膜 B が上記数式 (V) 及び (VI) で定義される $Re_{(\lambda)}$ および $Rth_{(\lambda)}$ が下記数式 (IX) 乃至 (XII) を満たすことを特徴とする請求項 22 に記載の液晶表示装置。

$$\text{数式 (IX)} : 0 < Re_{(590)} < 10 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (X)} : |Rth_{(590)}| < 25 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (XI)} : |Re_{(400)} - Re_{(700)}| < 10 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (XII)} : |Rth_{(400)} - Rth_{(700)}| < 35 \text{ nm}$$

40

【請求項 24】

第 1 の偏光板；液晶セル；および第 2 の偏光板をこの順に有する液晶表示装置であって、前記第 1 の偏光板が、前記偏光膜と液晶セルとの間の保護膜 A を有し、前記第 2 の偏光板が、前記偏光膜と液晶セルとの間の保護膜 B を有し、前記保護膜 A および保護膜 B の上記数式 (VI) で定義される $Rth_{(\lambda)}$ の和である $Rth_{(\lambda)} \text{ total}$ と液晶セルの $n \times d \text{ cell}$ とが下記数式 (XX) を満たすことを特徴とする請求項 19 に記載の液晶表示装置。

50

数式 (XX) : $0.9 \text{ Rth}_{(590)} \text{ total} / n \times d \text{ cell} \geq 1.1$

[式中、 n は液晶セル中の液晶の複屈折であり、 $d \text{ cell}$ はセルギャップである。]

【請求項 25】

保護膜Aは数式 (V) および (VI) で定義される $\text{Re}_{(\lambda)}$ および $\text{Rth}_{(\lambda)}$ が、下記数式 (VII) 及び (VIII) を満たし、かつ保護膜Bが下記数式 (XVII) を満たすことを特徴とする請求項 24 に記載の液晶表示装置。

数式 (V) : $\text{Re}_{(\lambda)} = (n_x - n_y) \times d$

数式 (VI) : $\text{Rth}_{(\lambda)} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$

数式 (VII) : $20 \text{ nm} \leq \text{Re}_{(590)} \leq 200 \text{ nm}$

数式 (VIII) : $0 \text{ nm} \leq \text{Rth}_{(590)} \leq 400 \text{ nm}$

数式 (XVII) : $50 \leq \text{Rth}_{(590)} \leq 150 \text{ nm}$

[式中、 $\text{Re}_{(\lambda)}$ は波長 $\lambda \text{ nm}$ における正面レターデーション値 (単位: nm)、 $\text{Rth}_{(\lambda)}$ は波長 $\lambda \text{ nm}$ における膜厚方向のレターデーション値 (単位: nm) である。また n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率であり、 d はフィルムの厚さである。]

【請求項 26】

前記保護膜Bが $\text{Re}_{(\lambda)}$ について下記数式 (XVIII) を満たすことを特徴とする請求項 25 に記載の液晶表示装置。

数式 (XVIII) : $\text{Re}_{(590)} \leq 20 \text{ nm}$

【請求項 27】

第1の偏光板; 液晶セル; および第2の偏光板をこの順に有する液晶表示装置であって、前記第1の偏光板が、前記偏光膜と液晶セルとの間の保護膜Aを有し、前記第2の偏光板が、前記偏光膜と液晶セルとの間の保護膜Bを有し、前記保護膜Aおよび保護膜Bの上記数式 (VI) で定義される $\text{Rth}_{(\lambda)}$ の和である $\text{Rth}_{(\lambda)} \text{ total}$ と液晶セルの $n \times d \text{ cell}$ とが下記数式 (XXI) を満たすことを特徴とする請求項 19 に記載の液晶表示装置。

数式 (XXI) : $0.6 \leq \text{Rth}_{(590)} \text{ total} / n \times d \text{ cell} \leq 0.8$

[式中、 n は液晶の複屈折であり、 $d \text{ cell}$ はセルギャップである。]

【請求項 28】

液晶セルの両側に一对の偏光板を有する液晶表示装置であって、一方の偏光板の液晶セル側に配置される保護膜Aが数式 (V) および (VI) で定義される $\text{Re}_{(\lambda)}$ および $\text{Rth}_{(\lambda)}$ が、下記数式 (VII) 及び (VIII) を満たし、かつ他方の偏光板の液晶セル側に配置される保護膜Bが下記数式 (XVIII) を満たすことを特徴とする請求項 27 に記載の液晶表示装置。

数式 (V) : $\text{Re}_{(\lambda)} = (n_x - n_y) \times d$

数式 (VI) : $\text{Rth}_{(\lambda)} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$

数式 (VII) : $20 \text{ nm} \leq \text{Re}_{(590)} \leq 200 \text{ nm}$

数式 (VIII) : $0 \text{ nm} \leq \text{Rth}_{(590)} \leq 400 \text{ nm}$

数式 (XVIII) : $\text{Rth}_{(590)} \leq 35 \text{ nm}$

[式中、 $\text{Re}_{(\lambda)}$ は波長 $\lambda \text{ nm}$ における正面レターデーション値 (単位: nm)、 $\text{Rth}_{(\lambda)}$ は波長 $\lambda \text{ nm}$ における膜厚方向のレターデーション値 (単位: nm) である。また n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率であり、 d はフィルムの厚さである。]

【請求項 29】

前記保護膜Bが上記数式 (V) 及び (VI) で定義される $\text{Re}_{(\lambda)}$ および $\text{Rth}_{(\lambda)}$ が下記数式 (IX) 乃至 (XII) を満たすことを特徴とする請求項 28 に記載の液晶表示装置。

数式 (IX) : $0 \leq \text{Re}_{(590)} \leq 10 \text{ nm}$

数式 (X) : $|\text{Rth}_{(590)}| \leq 25 \text{ nm}$

数式 (XI) : $|\text{Re}_{(400)} - \text{Re}_{(700)}| \leq 10 \text{ nm}$

数式 (XII) : $|\text{Rth}_{(400)} - \text{Rth}_{(700)}| \leq 35 \text{ nm}$

【請求項 30】

10

20

30

40

50

液晶セルが垂直配向モードであることを特徴とする請求項 19 乃至 29 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶セルに貼り付ける際のカールを改良した偏光板と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° 捻れた配列状態になる 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】

ところで、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、光学的等方性が要求される用途、例えば偏光板には、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 200 nm の正面レターデーション (Re)、70 乃至 400 nm 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。正面レターデーション値と膜厚方向レターデーション値とは、それぞれ下記数式 (V) および (VI) にしたがって算出される光学特性値である。

$$\text{数式 (V)} : R e = (n x - n y) \times d$$

$$\text{数式 (VI)} : R t h = \{ (n x + n y) / 2 - n z \} \times d$$

（式中、nx はフィルム平面内の x 方向の屈折率であり、ny はフィルム平面内の y 方向の屈折率であり、nz はフィルム面と直交する方向の屈折率であり、d はフィルムの厚み (μm) である。

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

10

20

30

40

50

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つて、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。

10

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。

【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0911656A2号明細書

【特許文献3】特開2002-71957号公報

20

【特許文献4】特開2003-270442号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述の文献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、液晶表示装置は大型化が急速に進んでおり、特に特許文献3および4に記載の該混合脂肪酸セルロースエステルフィルムは弾性率が低い、熱膨張係数が大きい、吸湿膨張係数が大きい等のために、該混合脂肪酸セルロースエステルフィルムを液晶セルの視野角補償機能を有する保護フィルムとして使用した偏光板ではカールが大きく、液晶セルへの偏光板貼り付け工程で貼り付け不良が発生しやすいことが問題となつてきている。

30

そのため、このような液晶セルへの偏光板貼り付け工程における不良が生じない光学補償機能を有する偏光板の開発が要望されている。

本発明の目的は、高い光学補償機能を有しつつ、液晶セルへの貼り付け工程で不良を起こさないようにカールを調整した偏光板、および該偏光板を使用した視野角性能に優れた液晶表示装置を提供することである。

【0006】

また、TV用途の液晶表示装置では視野角だけでなく、色味変化(特に黒表示における色味変化)を小さくすることが要求されている。本発明のもう1つの目的は、広視野角と色味変化の低減を両立することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋭意検討した結果、偏光板のセル側およびセルと反対側の保護膜の厚み、弾性率、吸湿膨張係数を調節することにより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。また、視認側偏光板の保護フィルムとバックライト側の保護フィルムの光学特性の調整、さらには視認側偏光板の保護フィルム、バックライト側の保護フィルムおよび液晶セルの光学特性の関係を調整することにより広視野角と色味変化の低減が両立できる。

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。

50

1. 偏光膜と少なくとも1枚の保護膜とを含む偏光板であって、前記偏光膜の25〜60%RH下におけるカール量が-30mm乃至+15mmの範囲にあることを特徴とする偏光板。

2. 厚み d_1 を有する第1の保護膜；偏光膜；および厚み d_2 を有する第2の保護膜をこの順で有し、前記第1の保護膜が、前記偏光膜と液晶セルとの間にあり、かつ前記厚み d_1 と厚み d_2 が下記数式(I)を満たすことを特徴とする1に記載の偏光板。

$$\text{数式 (I)} : 0.3 \times d_1 \leq d_2 \leq 1.3 \times d_1$$

3. 弾性率 E_1 を有する第1の保護膜；偏光膜；および弾性率 E_2 を有する第2の保護膜をこの順で有し、前記第1の保護膜が、前記偏光膜と液晶セルとの間にあり、かつ前記弾性率 E_1 と弾性率 E_2 が下記数式(II)を満たすことを特徴とする1に記載の偏光板。

$$\text{数式 (II)} : 0.3 \times E_1 \leq E_2 \leq 1.3 \times E_1$$

4. 厚み d_1 および弾性率 E_1 を有する第1の保護膜；偏光膜；および厚み d_2 および弾性率 E_2 を有する第2の保護膜をこの順で有し、前記第1の保護膜が、前記偏光膜と液晶セルとの間にあり、かつ前記厚み d_1 および d_2 と前記弾性率 E_1 および E_2 が、下記数式(III)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偏光板。

$$\text{数式 (III)} : 0.3 \times E_1 \times d_1 \leq E_2 \times d_2 \leq 1.3 \times E_1 \times d_1$$

5. 吸湿膨張係数 C_1 を有する第1の保護膜；偏光膜；および吸湿膨張係数 C_2 を有する第2の保護膜をこの順で有し、前記第1の保護膜が、前記偏光膜と液晶セルとの間にあり、かつ前記吸湿膨張係数 C_1 および C_2 が下記数式(IV)を満たすことを特徴とする1乃至4のいずれかに記載の偏光板。

$$\text{数式 (IV)} : 0.3 \times C_1 \leq C_2 \leq 1.3 \times C_1$$

6. 前記偏光膜と液晶セルとの間にある第1の保護膜は、数式(V)および(VI)で定義される $Re(\lambda)$ および $Rth(\lambda)$ が、下記数式(VII)及び(VIII)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偏光板。

$$\text{数式 (V)} : Re(\lambda) = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{数式 (VI)} : Rth(\lambda) = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

$$\text{数式 (VII)} : 20 \text{ nm} \leq Re(590) \leq 200 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (VIII)} : 0 \text{ nm} \leq Rth(590) \leq 400 \text{ nm}$$

[式中、 $Re(\lambda)$ は波長 λ nmにおける正面レターデーション値(単位: nm)、 $Rth(\lambda)$ は波長 λ nmにおける膜厚方向のレターデーション値(単位: nm)である。また n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率であり、 d はフィルムの厚さである。]

7. 前記偏光膜と液晶セルとの間にある第1の保護膜の $Re(\lambda)$ および $Rth(\lambda)$ が、下記数式(IX)乃至(XII)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偏光板。

$$\text{数式 (IX)} : 0 \leq Re(590) \leq 10 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (X)} : |Rth(590)| \leq 25 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (XI)} : |Re(400) - Re(700)| \leq 10 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (XII)} : |Rth(400) - Rth(700)| \leq 35 \text{ nm}$$

8. 前記偏光膜と液晶セルとの間にある第1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の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(XIII)、(XIV)を満たすことを特徴とする1乃至7に記載のいずれかに記載の偏光板。

$$\text{数式 (XIII)} : 2.0 \leq A + B \leq 3.0$$

$$\text{数式 (XIV)} : 0 < B$$

9. 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8に記載の偏光板。

10

20

30

40

50

10．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8に記載の偏光板。

11．セルロースの6位の水酸基の置換度が0.75以上であることを特徴とする8乃至10のいずれかに記載の偏光板。

12．液晶セルに面する偏光膜の一方の側に配置される第1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(XV)および(XVI)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11のいずれかに記載の偏光板。

$$\text{数式 (XV)} : 2.0 \leq \text{DS}2 + \text{DS}3 + \text{DS}6 \leq 3.0$$

$$\text{数式 (XVI)} : \text{DS}6 / (\text{DS}2 + \text{DS}3 + \text{DS}6) \geq 0.315$$

13．アシル基がアセチル基であることを特徴とする12に記載の偏光板。

14．前記偏光膜と液晶セルとの間にある第1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13のいずれかに記載の偏光板。

15．前記偏光膜と液晶セルとの間にある第1の保護膜が、棒状化合物および円盤状化合物の少なくとも1種であるレターデーション発現剤を含有していることを特徴とする1乃至6、8乃至14のいずれかに記載の偏光板。

16．前記偏光膜と液晶セルとの間にある第1の保護膜が、アシル置換度が2.85～3.00のセルロースアシレートフィルムに、 $Re(\lambda)$ および $Rth(\lambda)$ を低下させる化合物を少なくとも1種、セルロースアシレート固形分に対して0.01～30質量%含むことを特徴とする1乃至5、7乃至15のいずれかに記載の偏光板。

17．前記偏光膜と液晶セルとの間にある第1の保護膜が、高分子フィルムと光学異方性層を有することを特徴とする1乃至16のいずれかに記載の偏光板。

18．液晶セルと反対側の偏光膜の一方の側に配置される第2の保護膜が、ハードコート層、防眩層、反射防止層の少なくとも一層を有することを特徴とする1乃至17に記載のいずれかにの偏光板。

19．1乃至18のいずれかに記載の偏光板を用いた液晶表示装置。

20．第1の偏光板；液晶セル；および第2の偏光板をこの順に有する液晶表示装置であって、前記第1の偏光板が、前記偏光膜と液晶セルとの間の保護膜Aを有し、前記保護膜Aは数式(V)および(VI)で定義される $Re(\lambda)$ および $Rth(\lambda)$ が、下記数式(VII)及び(VIII)を満たし、前記第2の偏光板が、前記偏光膜と液晶セルとの間の保護膜Bを有し、前記保護膜Bが下記数式(XVII)を満たすことを特徴とする19に記載の液晶表示装置。

$$\text{数式 (V)} : Re(\lambda) = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{数式 (VI)} : Rth(\lambda) = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

$$\text{数式 (VII)} : 20 \text{ nm} \leq Re_{(590)} \leq 200 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (VIII)} : 0 \text{ nm} \leq Rth_{(590)} \leq 400 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (XVII)} : 50 \leq Rth_{(590)} \leq 150 \text{ nm}$$

[式中、 $Re(\lambda)$ は波長 λ nmにおける正面レターデーション値(単位: nm)、 $Rth(\lambda)$ は波長 λ nmにおける膜厚方向のレターデーション値(単位: nm)である。また n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率であり、 d はフィルムの厚さである。]

21．前記保護膜Bが上記数式(V)で定義される $Re(\lambda)$ が下記数式(XVIII)を満たすことを特徴とする20に記載の液晶表示装置。

$$\text{数式 (XVIII)} : Re_{(590)} \leq 20 \text{ nm}$$

22．第1の偏光板；液晶セル；および第2の偏光板をこの順に有する液晶表示装置であって、前記第1の偏光板が、前記偏光膜と液晶セルとの間の保護膜Aを有し、前記保護

10

20

30

40

50

膜Aは数式(V)および(VI)で定義される $Re_{(\lambda)}$ および $Rth_{(\lambda)}$ が、下記数式(VII)及び(VIII)を満たし、前記第2の偏光板が、前記偏光膜と液晶セルとの間の保護膜Bを有し、前記保護膜Bが下記数式(XVIII)を満たすことを特徴とする19に記載の液晶表示装置。

$$\text{数式(V)} : Re_{(\lambda)} = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{数式(VI)} : Rth_{(\lambda)} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

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

$$\text{数式(VIII)} : 0 \text{ nm} < Rth_{(590)} < 400 \text{ nm}$$

$$\text{数式(XVIII)} : Rth_{(590)} < 35 \text{ nm}$$

[式中、 $Re_{(\lambda)}$ は波長 λ nmにおける正面レターレーション値(単位: nm)、 $Rth_{(\lambda)}$ は波長 λ nmにおける膜厚方向のレターレーション値(単位: nm)である。また n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率であり、 d はフィルムの厚さである。]

23. 前記保護膜Bが上記数式(V)及び(VI)で定義される $Re_{(\lambda)}$ および $Rth_{(\lambda)}$ が下記数式(IX)乃至(XII)を満たすことを特徴とする22に記載の液晶表示装置。

$$\text{数式(IX)} : 0 < Re_{(590)} < 10 \text{ nm}$$

$$\text{数式(X)} : |Rth_{(590)}| < 25 \text{ nm}$$

$$\text{数式(XI)} : |Re_{(400)} - Re_{(700)}| < 10 \text{ nm}$$

$$\text{数式(XII)} : |Rth_{(400)} - Rth_{(700)}| < 35 \text{ nm}$$

24. 第1の偏光板;液晶セル;および第2の偏光板をこの順に有する液晶表示装置であって、前記第1の偏光板が、前記偏光膜と液晶セルとの間の保護膜Aを有し、前記第2の偏光板が、前記偏光膜と液晶セルとの間の保護膜Bを有し、前記保護膜Aおよび保護膜Bの上記数式(VI)で定義される $Rth_{(\lambda)}$ の和である $Rth_{(\lambda)}total$ と液晶セルの $n \times d_{cell}$ とが下記数式(XX)を満たすことを特徴とする19に記載の液晶表示装置。

$$\text{数式(XX)} : 0.9 < Rth_{(590)}total / n \times d_{cell} < 1.1$$

[式中、 n は液晶セル中の液晶の複屈折であり、 d_{cell} はセルギャップである。]

25. 保護膜Aは数式(V)および(VI)で定義される $Re_{(\lambda)}$ および $Rth_{(\lambda)}$ が、下記数式(VII)及び(VIII)を満たし、かつ保護膜Bが下記数式(XVII)を満たすことを特徴とする24に記載の液晶表示装置。

$$\text{数式(V)} : Re_{(\lambda)} = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{数式(VI)} : Rth_{(\lambda)} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

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

$$\text{数式(VIII)} : 0 \text{ nm} < Rth_{(590)} < 400 \text{ nm}$$

$$\text{数式(XVII)} : 50 < Rth_{(590)} < 150 \text{ nm}$$

[式中、 $Re_{(\lambda)}$ は波長 λ nmにおける正面レターレーション値(単位: nm)、 $Rth_{(\lambda)}$ は波長 λ nmにおける膜厚方向のレターレーション値(単位: nm)である。また n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率であり、 d はフィルムの厚さである。]

26. 前記保護膜Bが $Re_{(\lambda)}$ について下記数式(XVIII)を満たすことを特徴とする25に記載の液晶表示装置。

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

27. 第1の偏光板;液晶セル;および第2の偏光板をこの順に有する液晶表示装置であって、前記第1の偏光板が、前記偏光膜と液晶セルとの間の保護膜Aを有し、前記第2の偏光板が、前記偏光膜と液晶セルとの間の保護膜Bを有し、前記保護膜Aおよび保護膜Bの上記数式(VI)で定義される $Rth_{(\lambda)}$ の和である $Rth_{(\lambda)}total$ と液晶セルの $n \times d_{cell}$ とが下記数式(XXI)を満たすことを特徴とする19に記載の液晶表示装置。

$$\text{数式(XXI)} : 0.6 < Rth_{(590)}total / n \times d_{cell} < 0.8$$

[式中、 n は液晶の複屈折であり、 d_{cell} はセルギャップである。]

28. 液晶セルの両側に一对の偏光板を有する液晶表示装置であって、一方の偏光板の液晶セル側に配置される保護膜Aが数式(V)および(VI)で定義される $Re_{(\lambda)}$ および

10

20

30

40

50

$R t h_{(\quad)}$ が、下記数式 (VII) 及び (VIII) を満たし、かつ他方の偏光板の液晶セル側に配置される保護膜 B が下記数式 (XVIII) を満たすことを特徴とする 27 に記載の液晶表示装置。

$$\text{数式 (V)} : R e_{(\quad)} = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{数式 (VI)} : R t h_{(\quad)} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

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

$$\text{数式 (VIII)} : 0 \text{ nm} < R t h_{(590)} < 400 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (XVIII)} : R t h_{(590)} < 35 \text{ nm}$$

[式中、 $R e_{(\quad)}$ は波長 \quad nm における正面レターデーション値 (単位: nm)、 $R t h_{(\quad)}$ は波長 \quad nm における膜厚方向のレターデーション値 (単位: nm) である。また n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率であり、 d はフィルムの厚さである。]

29. 前記保護膜 B が上記数式 (V) 及び (VI) で定義される $R e_{(\quad)}$ および $R t h_{(\quad)}$ が下記数式 (IX) 乃至 (XII) を満たすことを特徴とする 28 に記載の液晶表示装置。

$$\text{数式 (IX)} : 0 < R e_{(590)} < 10 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (X)} : | R t h_{(590)} | < 25 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (XI)} : | R e_{(400)} - R e_{(700)} | < 10 \text{ nm}$$

$$\text{数式 (XII)} : | R t h_{(400)} - R t h_{(700)} | < 35 \text{ nm}$$

30. 液晶セルが垂直配向モードであることを特徴とする 19 乃至 29 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【発明の効果】

【0008】

本発明の偏光板は、カールが小さく、液晶セルへの偏光板の貼り付け時における貼り付け不良が改善され、かつ視野角補償効果に優れる。

また、本発明の偏光板を使用することにより、貼り付け不良による偏光板のロス、および偏光板の貼り付け作業のやり直しによる液晶パネル製造時間のロスを低減することができる。

さらには、本発明の液晶表示装置では広視野角と色味変化の低減を両立することができる。

【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) アクリロイル」との記載は、「アクリロイル及びメタクリロイルの少なくともいずれか」の意味を表す。「(メタ) アクリレート」、「(メタ) アクリル酸」等も同様である。

【0010】

まず、本発明のセルロースアシレートフィルムについて説明する。

本発明のセルロースアシレートフィルムは、特定のセルロースアシレートを原料として用いて形成されている。光学異方性の発現性を大きくする場合と、小さくする場合で使用

【0011】

(光学異方性を大きくする場合のセルロースアシレート)

まず、本発明において用いられる光学異方性の発現性を大きくする場合の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。

前記の特定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 (XIII) 及び (XIV) を満足するセルロースアシレートである。

10

20

30

40

50

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

$$\text{数式 (XIV)} : 0 < B$$

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。

本発明では、水酸基の A と B との置換度の総和（A + B）は、上記式（XIII）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 の置換度は上記式（XIV）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。

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。

【0012】

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、下記式（XV）および（XVI）を満たすことが好ましい。

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

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

上記式（XV）および（XVI）を満たすことにより、溶剤への溶解性が向上し、また光学異方性の湿度依存性を小さくすることができる。

【0013】

前記炭素原子数 3 以上のアシル基（B）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。これらの好ましい B 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、iso ブタノイル、t ブタノイル、シクロヘキサンカルボニル、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。

【0014】

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。

【0015】

（光学異方性を小さくする場合のセルロースアシレート）

光学異方性を小さくする場合、セルロースの水酸基へのアシル置換度が 2.50 ~ 3.00 であることが好ましい。

00であることがのぞましい。さらには置換度が2.75~3.00であることがのぞましく、2.85~3.00であることがよりのぞましい。

【0016】

セルロースの水酸基に置換する炭素原子数2~22のアシル基のうち、炭素数2~22のアシル基としては、脂肪族基でもアリル基でもよく特に限定されず、単一でも2種類以上の混合物でもよい。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。これらの好ましいアシル基としては、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、ヘプタノイル、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、iso-ブタノイル、t-ブタノイル、シクロヘキサノールカルボニル、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、アセチル、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、シンナモイルなどが好ましく、アセチル、プロピオニル、ブタノイルがより好ましい。

10

【0017】

本発明者が鋭意検討した結果、上述のセルロースの水酸基に置換するアシル置換基のうちで、アセチル基、プロピオニル基及びブタノイル基の少なくとも2種類から実質的になる場合、その全置換度が2.50~3.00の場合にセルロースアシレートフィルム光学異方性が低下できることがわかった。より好ましいアシル置換度は2.75~3.00であり、さらにのぞましくは2.85~3.00である。

20

【0018】

(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。

30

40

【0019】

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。

前記セルロースアシレートは、粒子状で使用することが好ましい。使用する粒子の90

50

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、第18巻第1号、105～120頁、1962年）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。

【0020】

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。

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。

【0021】

本発明の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。

【0022】

（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、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、例えば特開平2001-151901号公報などに記載されている。

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

10

20

30

40

50

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、p-tert-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'-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が特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0023】

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。

【0024】

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。

【0025】

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。

【0026】

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。

【0027】

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。

【0028】

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、(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2001-194522号公報に記載されている。 10

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10~1000ppmが好ましく、50~1%500ppm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。またインライン添加する紫外線吸収剤液に添加してもよい。特開平5-34858号公報に記載の染料を用いることができる。

【0029】

これらの添加剤を添加する時期はドープ作製工程において何れで添加しても良いが、ドープ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。例えば特開平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および/またはセルロースアシレートの種類の選択によって、セルロースアシレートフィルムの動的粘弾性測定機(バイロン: DVA-225(アイティー計測制御株式会社))で測定するガラス転移点Tgを70~150に、引張試験機(ストログラフ-R2(東洋精機))で測定する弾性率を1500~4000MPaすることが好ましい。より好ましくは、ガラス転移点Tgが80~135、弾性率が1500~3000MPaである。すなわち、本発明の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、弾性率を上記の範囲とすることが好ましい。セルロースアシレートフィルムの吸湿膨張係数は、好ましくは20~80ppm/%RH、さらに好ましくは25~70ppm/%RHであり、前記添加剤の種類や添加量および/またはセルロースアシレートの種類の選択によって適宜調整できる。 20 30

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。

【0030】

(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。 40

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、棒状および円盤状化合物の少なくとも1種であることができる。

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。

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1 50

00質量部に対して、0.05乃至20質量部の範囲で使用することが好ましく、0.1乃至10質量部の範囲で使用することがより好ましく、0.2乃至5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2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Rthレーダ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Rthレーダーションを必要とする場合には好ましく使用される。

二種類以上のレーダ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ーダーション発現剤は、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。

【0031】

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。

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。

【0032】

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。

【0033】

(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。

【0034】

(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

10

20

30

40

50

複素環を形成してもよい。

【0035】

(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 : $-O-CO-アルケニレン-$

10

20

【0036】

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。

30

【0037】

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。

40

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。

【0038】

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。

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。

50

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。

10

【0039】

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。

20

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。

30

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レ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。

【0040】

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。

40

【0041】

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。



上記一般式（1）において、Ar¹およびAr²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、アリアル基（芳香族性炭化水素基）、置換アリアル基

50

、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。

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。

10

【0042】

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、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基)、アリールオキシ基 (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)、アリー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)、アリールチオ基 (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。

20

30

【0043】

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。

40

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、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニ

50

ルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、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。

【0044】

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。

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。

【0045】

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。

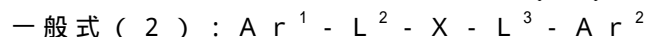
アルケニレン基およびアルキニレン基の炭素原子数は、好ましくは2乃至10であり、より好ましくは2乃至8であり、さらに好ましくは2乃至6であり、さらに好ましくは2乃至4であり、最も好ましくは2(ビニレンまたはエチニレン)である。

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。

【0046】

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。

棒状化合物としては、下記式一般式(2)で表される化合物がさらに好ましい。



上記一般式(2)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。芳香族基の定義および例は、一般式(1)の Ar^1 および Ar^2 と同様である。

【0047】

一般式(2)において、 L^2 および L^3 は、それぞれ独立に、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ およびそれらの組み合わせからなる基より選ばれる二価の連結基である。

アルキレン基は、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。

アルキレン基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましく、より好ましくは1乃至8であり、さらに好ましくは1乃至6であり、さらに好ましくは1乃至4であり、1または2(メチレンまたはエチレン)であることが最も好ましい。

L^2 および L^3 は、 $-O-CO-$ または $-CO-O-$ であることが特に好ましい。

【0048】

一般式(2)において、Xは、1,4-シクロヘキシレン、ビニレンまたはエチニレンである。

一般式(1)又は(2)で表される化合物の具体例としては、特開2004-109657号公報の〔化1〕乃至〔化11〕に記載の化合物が挙げられる。

【0049】

その他、好ましい化合物を以下に示す。

【0050】

10

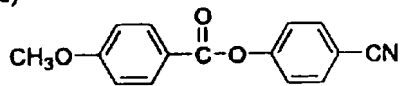
20

30

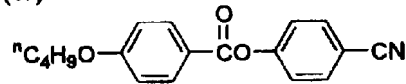
40

【化 1】

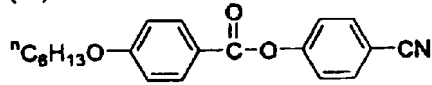
(46)



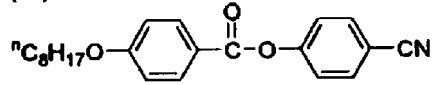
(47)



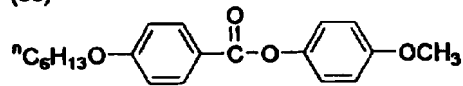
(48)



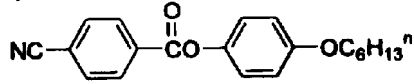
(49)



(50)

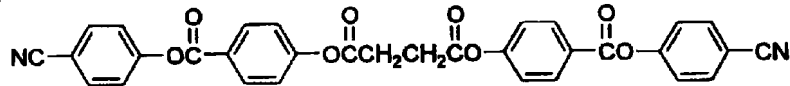


(51)

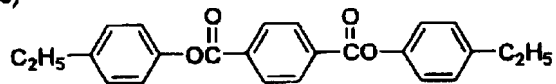


10

(52)

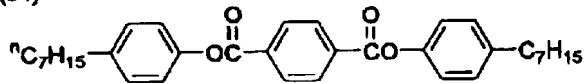


(53)

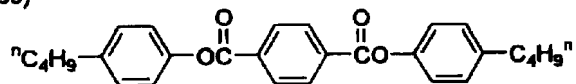


20

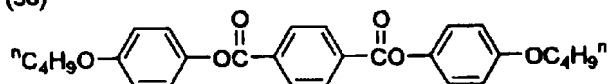
(54)



(55)

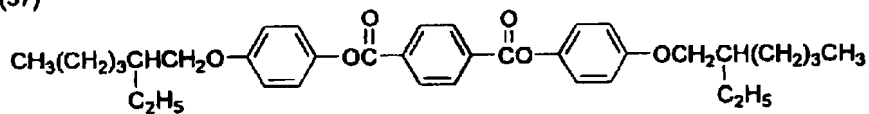


(56)

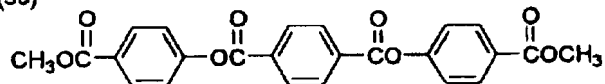


30

(57)



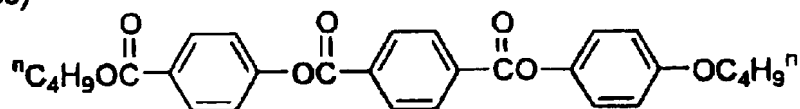
(58)



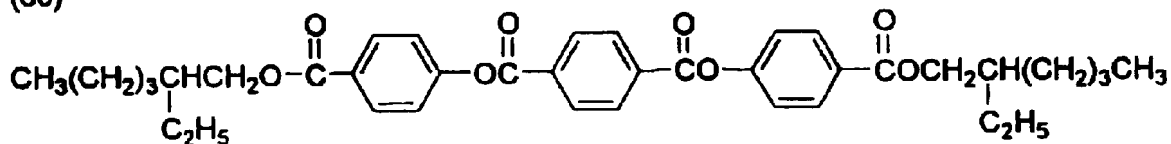
【 0 0 5 1 】

【化2】

(59)

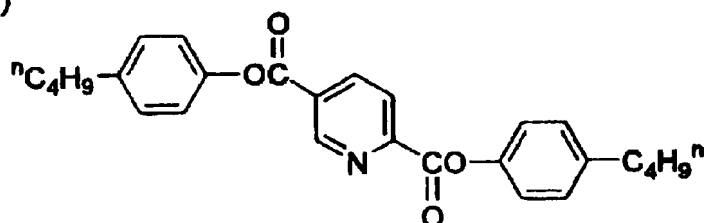


(60)

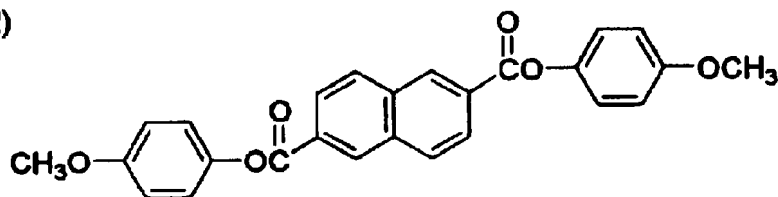


10

(61)

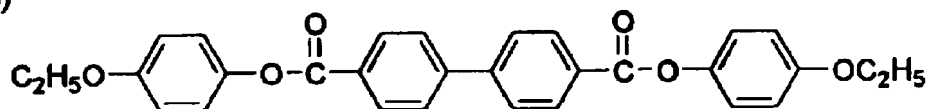


(62)



20

(63)



30

【0052】

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 250 nm 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。

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 (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。

【0053】

40

(レターデーション低下剤)

まず最初にセルロースアシレートフィルム of 光学的異方性を低下させる化合物について説明する。本発明の発明者らは、鋭意検討した結果、フィルム中のセルロースアシレートが面内および膜厚方向に配向するのを抑制する化合物を用いて光学的異方性を十分に低下させ、Re及びRthをゼロあるいはゼロに近くにすることに成功した。このためには、光学的異方性を低下させる化合物はセルロースアシレートに十分に相溶し、化合物自身が棒状の構造や平面性の構造を持たないことが有利である。具体的には芳香族基のような平面性の官能基を複数持っている場合、それらの官能基を同一平面ではなく、非平面に持つような構造が有利である。

【0054】

50

(Log P 値)

本発明のセルロースアシレートフィルムを作製するにあたっては、上述のようにフィルム中のセルロースアシレートが面内および膜厚方向に配向するのを抑制して光学異方性を低下させる化合物のうち、オクタノール - 水分配係数 (Log P 値) が 0 ないし 7 である化合物が好ましい。Log P 値が 7 を超える化合物は、セルロースアシレートとの相溶性に乏しく、フィルムの白濁や粉吹きを生じやすい。また、Log P 値が 0 よりも小さな化合物は親水性が高いために、セルロースアシレートフィルムの耐水性を悪化させる場合がある。Log P 値としてさらに好ましい範囲は 1 ないし 6 であり、特に好ましい範囲は 1.5 ないし 5 である。

オクタノール - 水分配係数 (Log P 値) の測定は、JIS 日本工業規格 Z 7 2 6 0 - 1 0 7 (2 0 0 0) に記載のフラスコ浸とう法により実施することができる。また、オクタノール - 水分配係数 (Log P 値) は実測に代わって、計算化学的手法あるいは経験的方法により見積もることも可能である。計算方法としては、Crippen's fragmentation 法 (J.Chem.Inf.Comput.Sci.,27,21(1987).)、Viswanadhan's fragmentation 法 (J.Chem.Inf.Comput.Sci.,29,163(1989).)、Broto's fragmentation 法 (Eur.J.Med.Chem.- Chim.Theor.,19,71(1984).) などが好ましく用いられるが、Crippen's fragmentation 法 (J.Chem.Inf.Comput.Sci.,27,21(1987).) がより好ましい。

ある化合物の Log P の値が測定方法あるいは計算方法により異なる場合に、該化合物が上記の範囲内であるかどうかは、Crippen's fragmentation 法により判断することが好ましい。

【0055】

(光学異方性を低下する化合物の物性)

光学異方性を低下させる化合物は、芳香族基を含有しても良いし、含有しなくても良い。また光学異方性を低下させる化合物は、分子量が 1 5 0 以上 3 0 0 0 以下であることが好ましく、1 7 0 以上 2 0 0 0 以下であることが好ましく、2 0 0 以上 1 0 0 0 以下であることが特に好ましい。これらの分子量の範囲であれば、特定のモノマー構造であっても良いし、そのモノマーユニットが複数結合したオリゴマー構造、ポリマー構造でも良い。

光学異方性を低下させる化合物は、好ましくは、2 5 度で液体であるか、融点が 2 5 ~ 2 5 0 度の固体であり、さらに好ましくは、2 5 度で液体であるか、融点が 2 5 ~ 2 0 0 度の固体である。また光学異方性を低下させる化合物は、セルロースアシレートフィルム作製のドープ流延、乾燥の過程で揮散しないことが好ましい。

光学異方性を低下させる化合物の添加量は、セルロースアシレートの 0.01 ないし 30 質量%であることが好ましく、1 ないし 2 5 質量%であることがより好ましく、5 ないし 2 0 質量%であることが特に好ましい。

光学異方性を低下させる化合物は、単独で用いても、2 種以上化合物を任意の比で混合して用いてもよい。

光学異方性を低下させる化合物を添加する時期はドープ作製工程中の何れであってもよく、ドープ調製工程の最後に行ってもよい。

【0056】

光学異方性を低下させる化合物は、少なくとも一方の側の表面から全膜厚の 1 0 % までの部分における該化合物の平均含有率が、該セルロースアシレートフィルムの中央部における該化合物の平均含有率の 8 0 - 9 9 % である。本発明の化合物の存在量は、例えば、特開平 8 - 5 7 8 7 9 号公報に記載の赤外吸収スペクトルを用いる方法などにより表面および中心部の化合物量を測定して求めることができる。

【0057】

以下に本発明で好ましく用いられる、セルロースアシレートフィルムの光学異方性を低下させる化合物の具体例を示すが、本発明はこれら化合物に限定されない。

【0058】

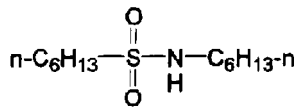
10

20

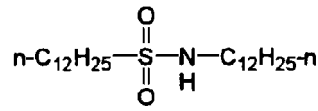
30

40

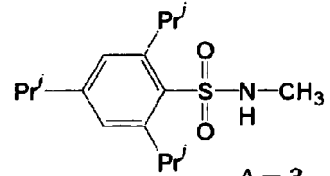
【化 3】



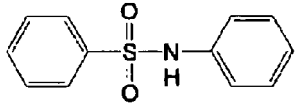
A-1



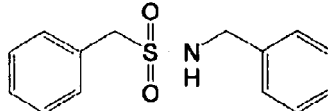
A-2



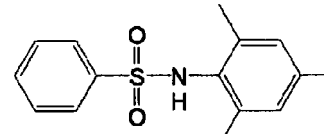
A-3



A-4

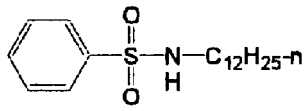


A-5

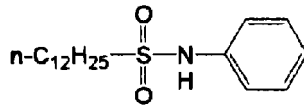


A-6

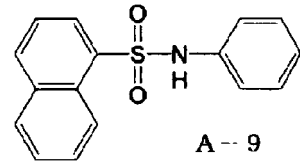
10



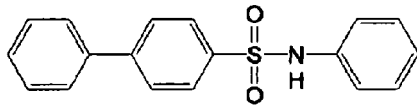
A-7



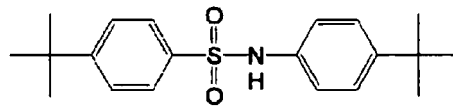
A-8



A-9

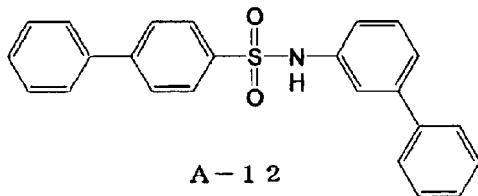


A-10

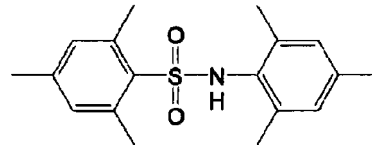


A-11

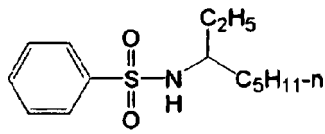
20



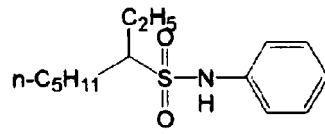
A-12



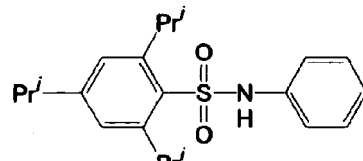
A-13



A-14

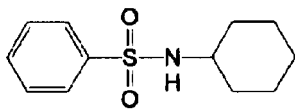


A-15

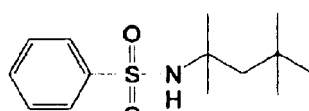


A-16

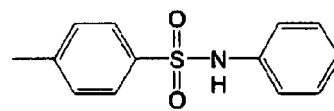
30



A-17

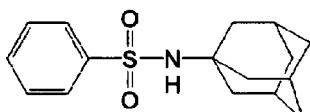


A-18

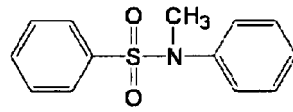


A-19

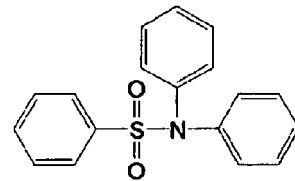
40



A-20



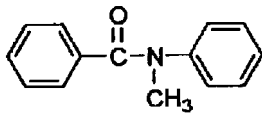
A-21



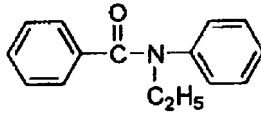
A-22

【化 4】

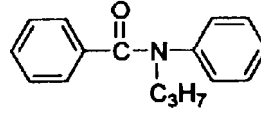
FA-1



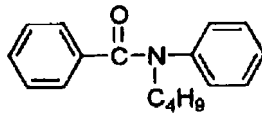
FA-2



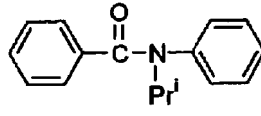
FA-3



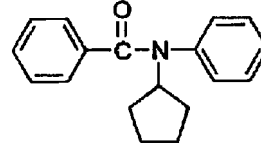
FA-4



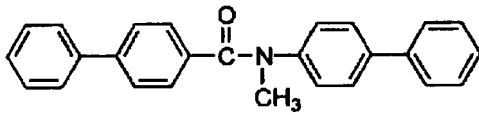
FA-5



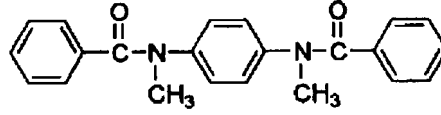
FA-6



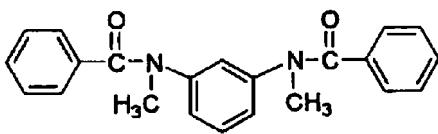
FA-7



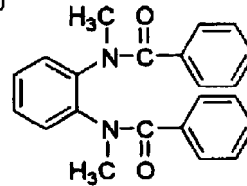
FA-8



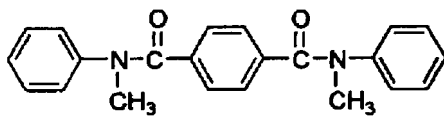
FA-9



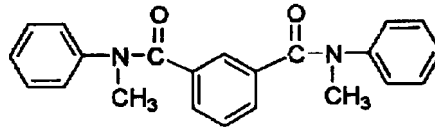
FA-10



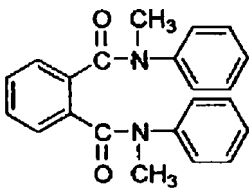
FA-11



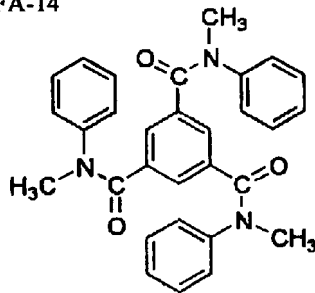
FA-12



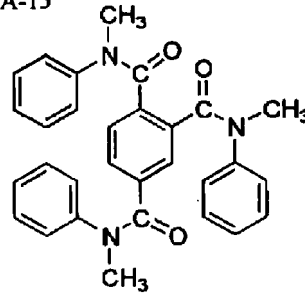
FA-13



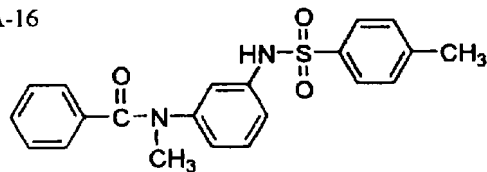
FA-14



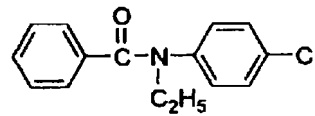
FA-15



FA-16



FA-17



10

20

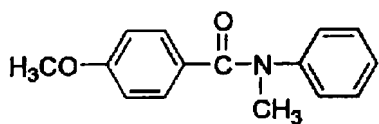
30

40

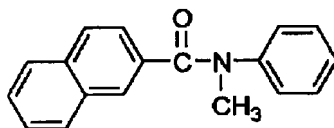
【 0 0 6 0 】

【化5】

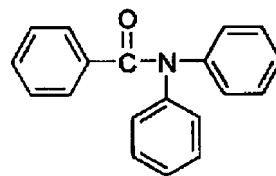
FA-18



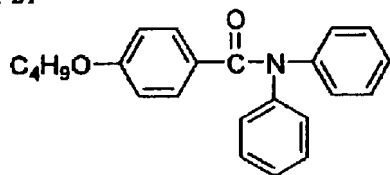
FA-19



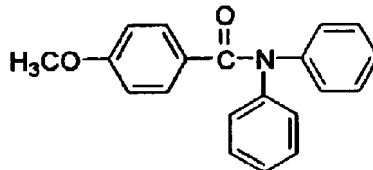
FA-20



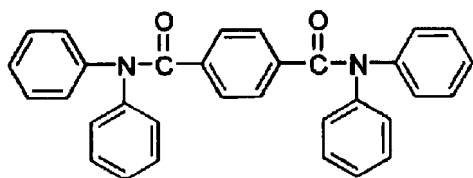
FA-21



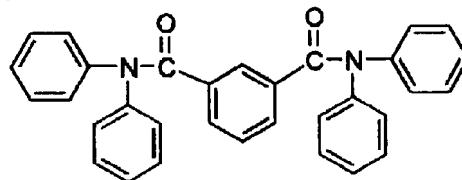
FA-22



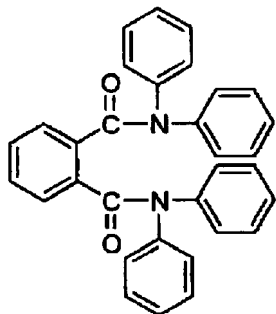
FA-23



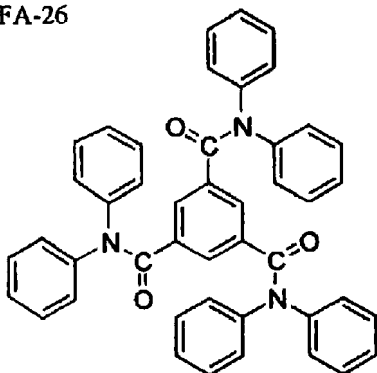
FA-24



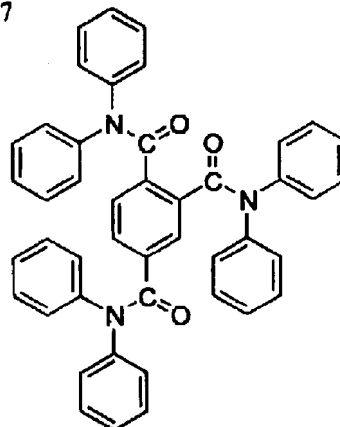
FA-25



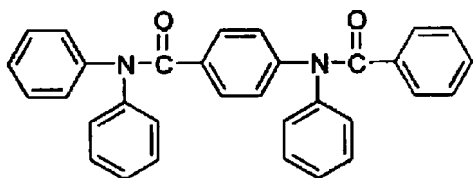
FA-26



FA-27



FA-28



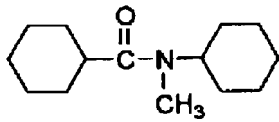
10

20

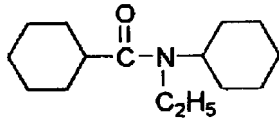
30

【化6】

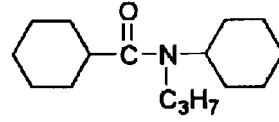
FB-1



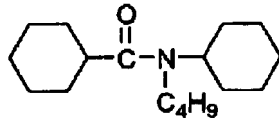
FB-2



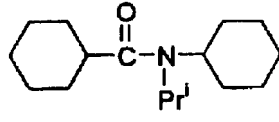
FB-3



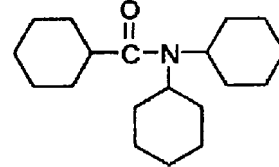
FB-4



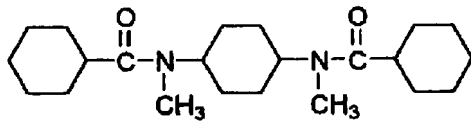
FB-5



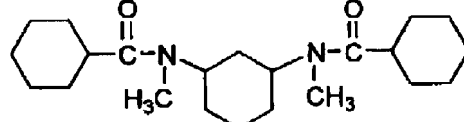
FB-6



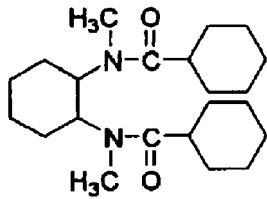
FB-7



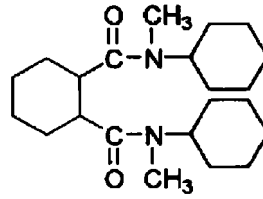
FB-8



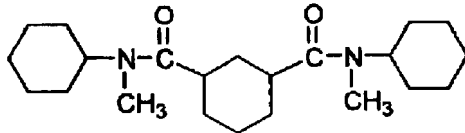
FB-9



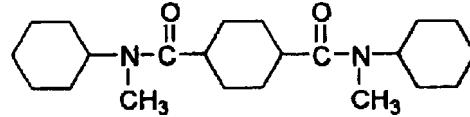
FB-10



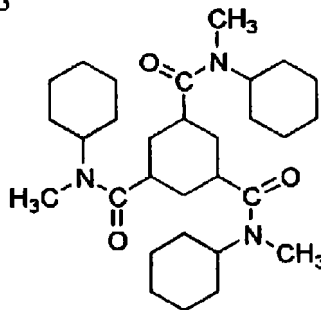
FB-11



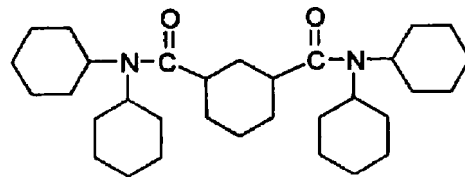
FB-12



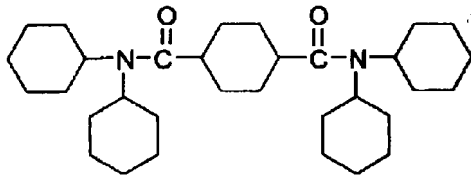
FB-13



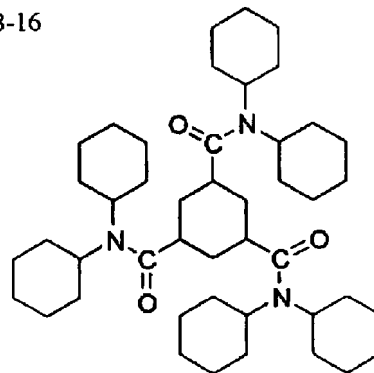
FB-14



FB-15



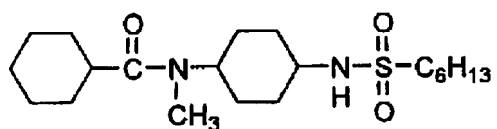
FB-16



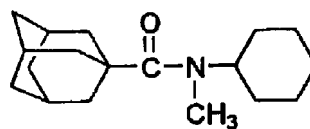
【0062】

【化 7】

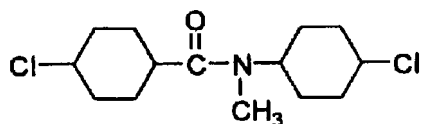
FB-17



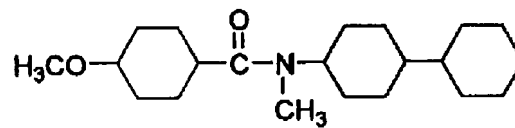
FB-18



FB-19

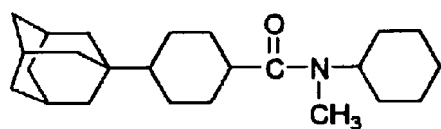


FB-20

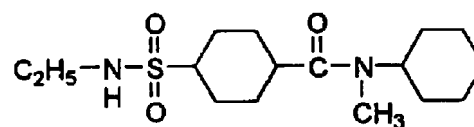


10

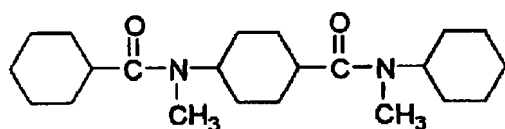
FB-21



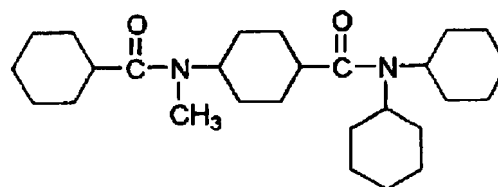
FB-22



FB-23



FB-24

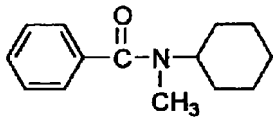


20

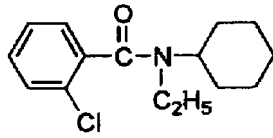
【 0 0 6 3 】

【化 8】

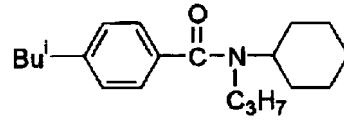
FC-1



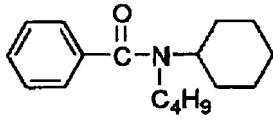
FC-2



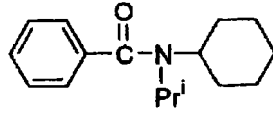
FC-3



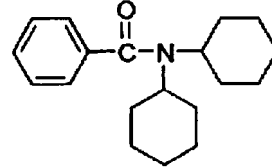
FC-4



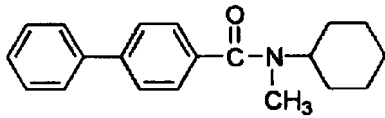
FC-5



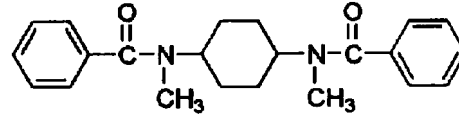
FA-6



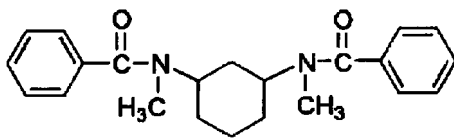
FC-7



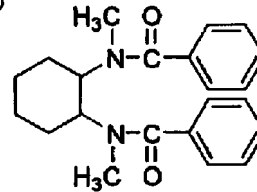
FC-8



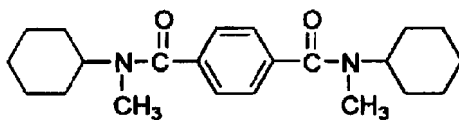
FC-9



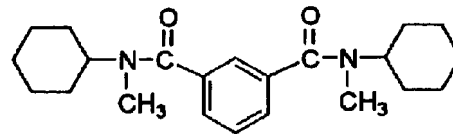
FC-10



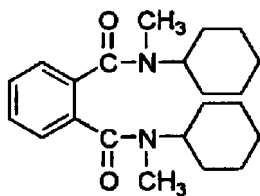
FC-11



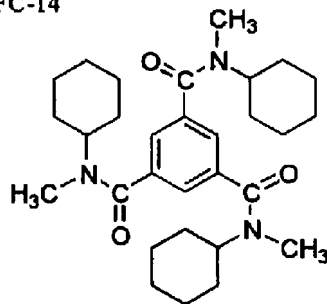
FC-12



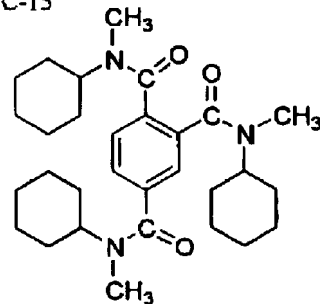
FC-13



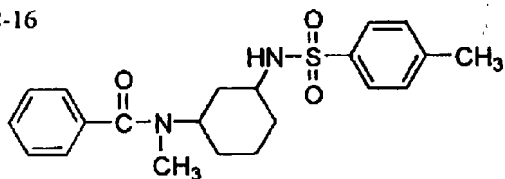
FC-14



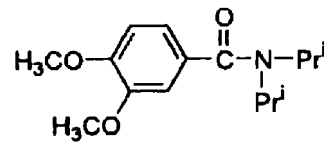
FC-15



FC-16



FC-17



【 0 0 6 4 】

10

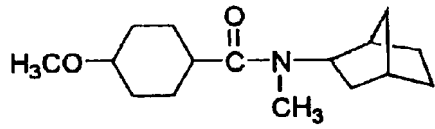
20

30

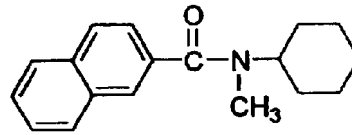
40

【化 9】

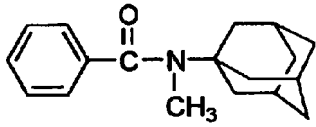
FC-18



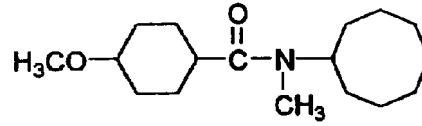
FC-19



FC-20

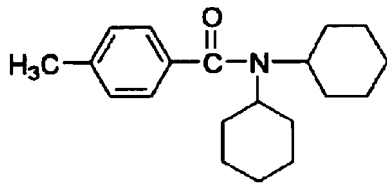


FC-21

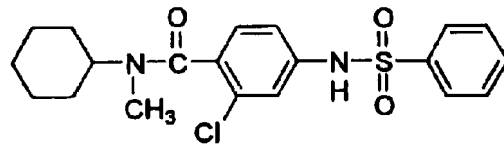


10

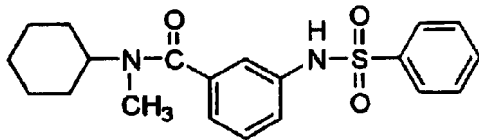
FC-22



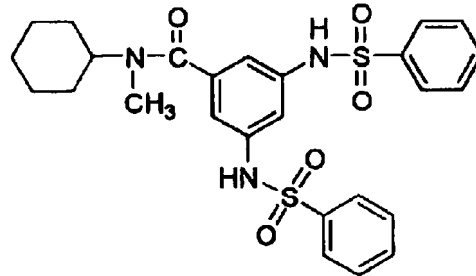
FC-23



FC-24



FC-25

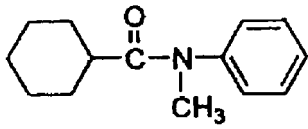


20

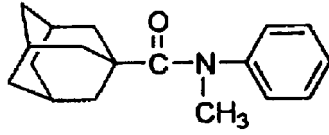
【 0 0 6 5 】

【化 1 0】

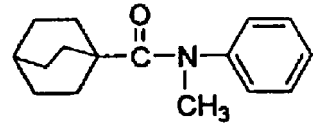
FD-1



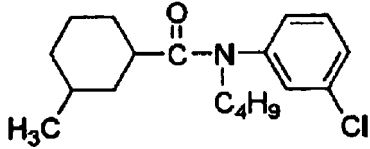
FD-2



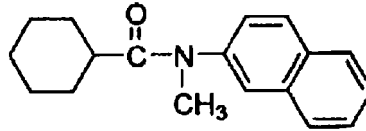
FD-3



FD-4

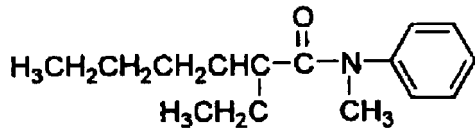


FD-5

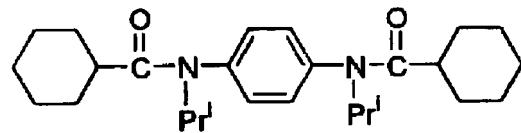


10

FD-6

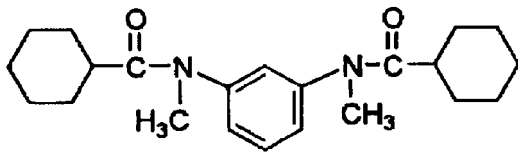


FD-7

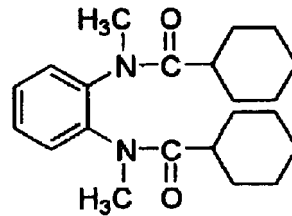


20

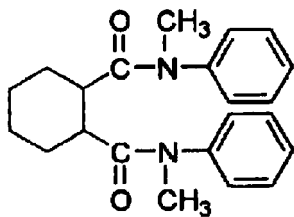
FD-8



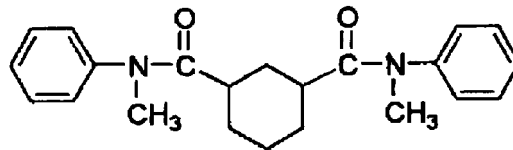
FD-9



FD-10

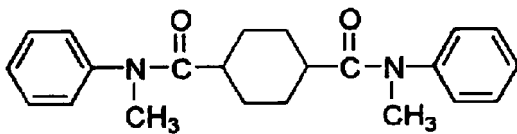


FD-11

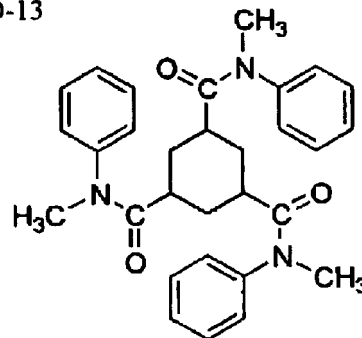


30

FD-12



FD-13

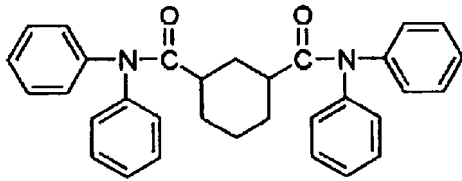


40

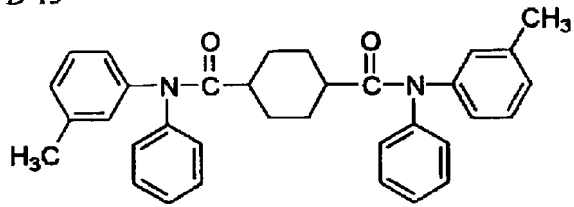
【 0 0 6 6 】

【化 1 1】

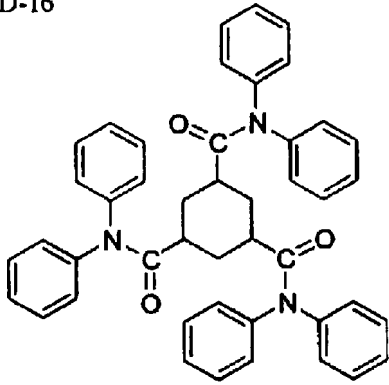
FD-14



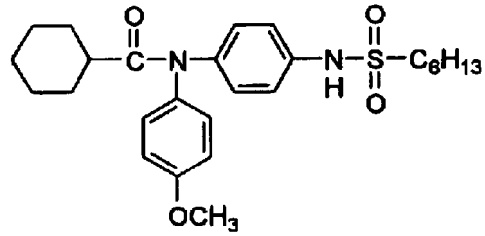
FD-15



FD-16

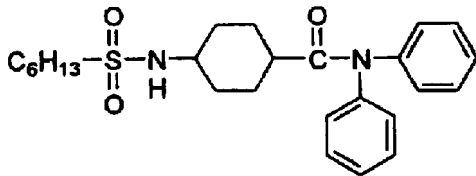


FD-17

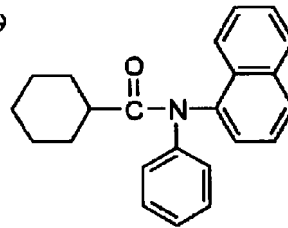


10

FD-18

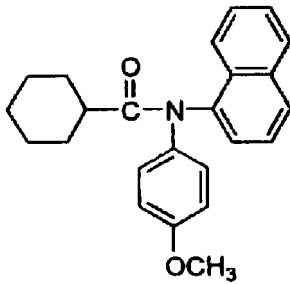


FD-19

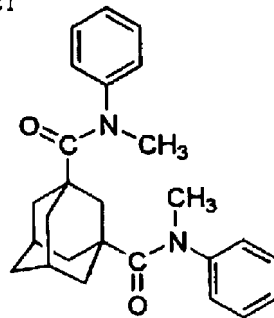


20

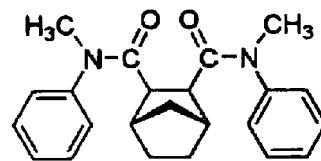
FD-20



FD-21



FD-22

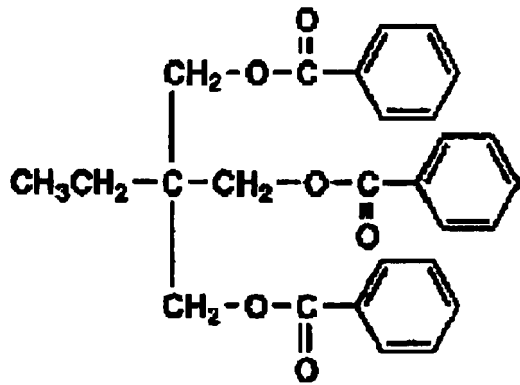


30

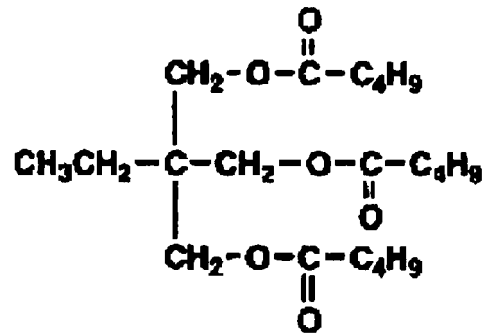
【 0 0 6 7 】

【化 1 2】

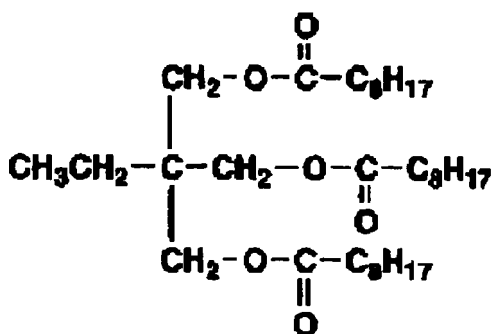
I-1



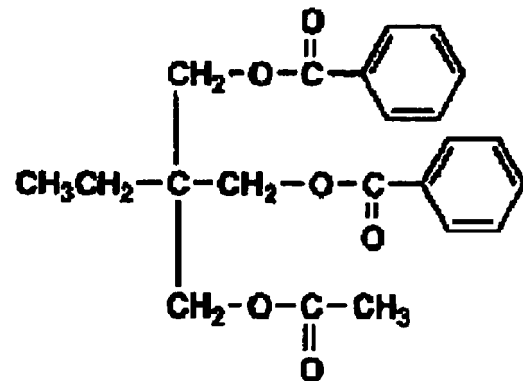
I-2



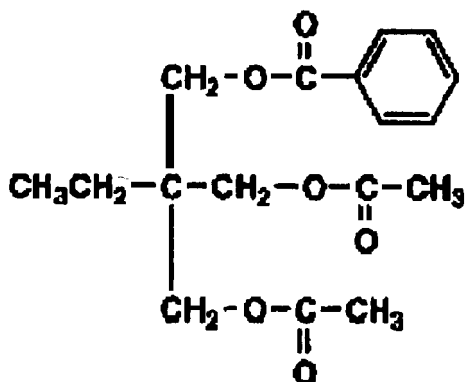
I-3



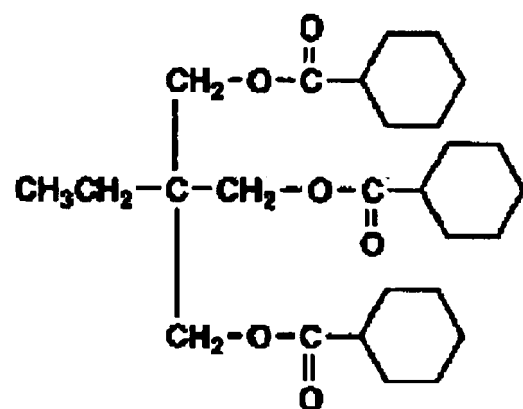
I-4



I-5



I-6



【0068】

[波長分散調整剤]

セルロースアシレートフィルムの波長分散を低下させる化合物について説明する。本発明の発明者らは、鋭意検討した結果、200～400nmの紫外領域に吸収を持ち、フィルムの $|Re(400) - Re(700)|$ および $|Rth(400) - Rth(700)|$ を低下させる化合物を少なくとも1種、セルロースアシレート固形分に対して0.01～30質量%含むことによってセルロースアシレートフィルムのRe、Rthの波長分散を調整することに成功した。添加量としては0.1～30質量%含むことによってセルロースアシレートフィルムのRe、Rthの波長分散を調整できる。

【0069】

10

20

30

40

50

セルロースアシレートフィルムの R_e 、 R_{th} の値は一般に短波長側よりも長波長側が大きい波長分散特性となる。したがって相対的に小さい短波長側の R_e 、 R_{th} を大きくすることによって波長分散を平滑にすることが要求される。一方 200 ~ 400 nm の紫外領域に吸収を持つ化合物は短波長側よりも長波長側の吸光度が大きい波長分散特性をもつ。この化合物自身がセルロースアシレートフィルム内部で等方的に存在していれば、化合物自身の複屈折性、ひいては R_e 、 R_{th} の波長分散は吸光度の波長分散と同様に短波長側が大きいと想定される。

【0070】

したがって上述したような、200 ~ 400 nm の紫外領域に吸収を持ち、化合物自身の R_e 、 R_{th} の波長分散が短波長側が大きいと想定されるものを用いることによって、セルロースアシレートフィルムの R_e 、 R_{th} の波長分散を調整することができる。このためには波長分散を調整する化合物はセルロースアシレートに十分均一に相溶することが要求される。このような化合物の紫外領域の吸収帯範囲は 200 ~ 400 nm が好ましいが、220 ~ 395 nm がより好ましく、240 ~ 390 nm がさらに好ましい。

10

【0071】

また、近年テレビやノートパソコン、モバイル型携帯端末などの液晶表示装置ではより少ない電力で輝度を高めるために、液晶表示装置に用いられる光学部材の透過率が優れたものが要求されている。その点においては、200 ~ 400 nm の紫外領域に吸収を持ち、フィルムの $|R_e(400) - R_e(700)|$ および $|R_{th}(400) - R_{th}(700)|$ を低下させる化合物をセルロースアシレートフィルムに添加する場合、分光透過率が優れていることが要求される。本発明のセルロースアシレートフィルムにおいては、波長 380 nm における分光透過率が 45 % 以上 95 % 以下であり、かつ波長 350 nm における分光透過率が 10 % 以下であることが好ましい。

20

【0072】

上述のような、本発明で好ましく用いられる波長分散調整剤は揮散性の観点から分子量が 250 ~ 1000 であることが好ましい。より好ましくは 260 ~ 800 であり、更に好ましくは 270 ~ 800 であり、特に好ましくは 300 ~ 800 である。これらの分子量の範囲であれば、特定のモノマー構造であっても良いし、そのモノマーユニットが複数結合したオリゴマー構造、ポリマー構造でも良い。

30

【0073】

波長分散調整剤は、セルロースアシレートフィルム作製のドーブ流延、乾燥の過程で揮散しないことが好ましい。

【0074】

(化合物添加量)

上述した本発明で好ましく用いられる波長分散調整剤の添加量は、セルロースアシレートの 0.01 ないし 30 質量% であることが好ましく、0.1 ないし 20 質量% であることがより好ましく、0.2 ないし 10 質量% であることが特に好ましい。

【0075】

(化合物添加の方法)

またこれら波長分散調整剤は、単独で用いても、2種以上化合物を任意の比で混合して用いてもよい。

40

またこれら波長分散調整剤を添加する時期はドーブ作製工程中の何れであってもよく、ドーブ調製工程の最後に行ってもよい。

【0076】

本発明に好ましく用いられる波長分散調整剤の具体例としては、例えばベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノ基を含む化合物、オキシベンゾフェノン系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられるが、本発明はこれら化合物だけに限定されるものではない。

【0077】

[マット剤微粒子]

50

本発明のセルロースアシレートフィルムには、マツ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でより好ましい。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。 10

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。

【0078】

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。 20

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。

【0079】

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。

【0080】

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。 30

【0081】

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ツト剤の添加量は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。 40

【0082】

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。

【0083】

次に、本発明の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)

本発明の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。

【0084】

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み合わ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。

【0085】

・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

10

20

30

40

50

-)、
- ・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) 10
 - ・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)、 20
 - ・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)、 30
- などを挙げるができる。

【0086】

(非塩素系溶媒)

次に、本発明の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、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 40 50

- 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。

【0087】

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。

10

【0088】

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、シクロヘキサノール、ヘキサノール、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、ヘキサノール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。

20

30

【0089】

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。

40

【0090】

- ・ 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 /

50

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(75/8/10/5/7、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)、

【0091】

・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)

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

・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。

【0092】

(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

10

20

30

40

50

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の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。

【0093】

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、溶剤への溶解性の点で好ましい。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。

【0094】

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0.2μmのテフロン(登録商標)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ペ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。

【0095】

(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、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。さらに本発明のセルロースアシレートのドーブ溶液は、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1

10

20

30

40

50

5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。

【0096】

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 $\eta^*(Pa \cdot s)$ 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 \cdot 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 \cdot sで、15での動的貯蔵弾性率が100~100万である。さらには低温での動的貯蔵弾性率が大きいほど好ましく、例えば流延支持体が-5の場合は動的貯蔵弾性率が-5で1万~100万 Paであることが好ましく、支持体が-50の場合は-50での動的貯蔵弾性率が1万~500万 Paが好ましい。

【0097】

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。

【0098】

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、0.1~10 mmが好ましく、更には0.2~2 mmが好ましい。その場合、ろ過圧力は1.6 MPa以下が好ましく、より好ましくは1.2 MPa以下、更には1.0 MPa以下、特に0.2 MPa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 \cdot s~2000 Pa \cdot sの範囲に調製されることが好ましく、30 Pa \cdot s~1000 Pa \cdot sがより好ましく、40 Pa \cdot s~500 Pa \cdot sが更に好ましい。なお、この時の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~+70であり、より好ましくは-5~+55である。

【0099】

(製膜)

本発明の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テ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プ(セルロースアシレート溶液)を貯蔵釜で一旦貯蔵し、ドー

10

20

30

40

50

ブに含まれている泡を脱泡して最終調製をする。ドープをドープ排出口から、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、ドープ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、生乾きのドープ膜（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

【0100】

まず、調製したセルロースアシレート溶液（ドープ）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、ドープ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。流延前のドープは、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。ドープは、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

【0101】

（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でより、フィルムを作製することでもよく、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。 40

【0102】

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 50

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、マッ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、マット剤は、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。

10

20

【0103】

(流延)

溶液の流延方法としては、調製されたドーブ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ブ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。本発明の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。本発明の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ブ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ブを送液してもよい。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。

30

40

【0104】

(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

50

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。

【0105】

(延伸処理)

本発明の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。

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。

【0106】

乾燥後得られる本発明の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。

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、 $R_{th(590)}$ 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_{th} 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。

【0107】

(セルロースアシレートフィルムの光学特性)

本発明のセルロースアシレートフィルムの光学特性は、

$$\text{数式(V)} : R_{e(\quad)} = (n_x - n_y) \times d、$$

$$\text{数式(VI)} : R_{th(\quad)} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

で表される R_e レターデーション値、 R_{th} レターデーション値がそれぞれ、以下の数式(VII)、(VIII)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。

10

20

30

40

50

数式 (VII) : $20 \text{ nm} \leq \text{Re}_{(590)} \leq 200 \text{ nm}$ 、

数式 (VIII) : $70 \text{ nm} \leq \text{Rth}_{(590)} \leq 400 \text{ nm}$

[式中、 $\text{Re}_{(\lambda)}$ は波長 $\lambda \text{ nm}$ における正面レターレーション値(単位: nm)、 $\text{Rth}_{(\lambda)}$ は波長 $\lambda \text{ nm}$ における膜厚方向のレターレーション値(単位: nm)である。また n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率であり、 d はフィルムの厚さである。]

また、セルロースアシレートフィルムの光学異方性の影響を小さくしたい場合は、液晶セル側に配置される保護膜(セルロースアシレートフィルム)の $\text{Re}_{(\lambda)}$ および $\text{Rth}_{(\lambda)}$ が、下記数式 (IX)乃至 (XII)を満たすことが好ましい。

数式 (IX) : $0 \leq \text{Re}_{(590)} \leq 10 \text{ nm}$

数式 (X) : $|\text{Rth}_{(590)}| \leq 25 \text{ nm}$

数式 (XI) : $|\text{Re}_{(400)} - \text{Re}_{(700)}| \leq 10 \text{ nm}$

数式 (XII) : $|\text{Rth}_{(400)} - \text{Rth}_{(700)}| \leq 35 \text{ nm}$

【0108】

本発明の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まいずつ合計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、 Re は20乃至100 nm が好ましく、30乃至70 nm がさらに好ましい。 Rth 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、 Re は30乃至150 nm が好ましく、40乃至100 nm がさらに好ましい。 Rth 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。

【0109】

本発明の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。

【0110】

また、本発明のセルロースアシレートフィルムは、25~10%RHにおける Re 値と25~80%RHにおける Re 値との差 $\text{Re} (= \text{Re}_{10\%RH} - \text{Re}_{80\%RH})$ が0~10 nm であり、25~10%RHにおける Rth 値と25~80%RHにおける Rth 値との差 $\text{Rth} (= \text{Rth}_{10\%RH} - \text{Rth}_{80\%RH})$ 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、本発明の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、本発明のセルロースアシレートフィルム試料7mm×35mm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。

【0111】

また、本発明の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 μm 換算)が、400 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 以上1800 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 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 μm に設け換算する必要がある。膜厚の換算は、(80 μm 換算の透湿度 = 実測の透湿度 × 実測の膜厚 μm / 80 μm)として求める。

10

20

30

40

50

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、本発明の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(ハーフロン: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。

【0112】

弾性率の測定は、本発明のセルロースアシレートフィルム試料10mm×150mmを、25~60%RHで2時間以上調湿した後、引張り試験機(ストログラフR2(東洋精機製))で、チャック間距離100mm、温度25、延伸速度10mm/分で行なった。

吸湿膨張係数の測定は、25~80%RH下に2時間以上放置したフィルムの寸法をピンゲージで測定した値L₈₀から25%RH下に2時間以上放置したフィルムの寸法をピンゲージで測定した値L₁₀から、次式にて求めた。

$$(L_{10} - L_{80}) / (80\%RH - 10\%RH) \times 1000000$$

また、本発明の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、本発明の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JIS K-6714に従って測定する。

また、本発明の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、本発明の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、 $50 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{ dyne}$ 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した。

【0113】

(偏光板)

次に、本発明の偏光板について説明する。

本発明の偏光板は、上述の本発明の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、少なくとも一方の保護膜として、本発明の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、本発明の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。本発明では液晶セル側の保護膜と、液晶セルと反対側の保護膜の厚み、弾性率、吸湿膨張係数の関係を調整し、偏光板のカールを調節している。

【0114】

本発明の偏光板は、偏光膜の液晶セル側に配置される保護膜の厚みd₁と、偏光膜の液

10

20

30

40

50

晶セルと反対側に配置される保護膜の厚み d_2 が下記数式 (I) を満たすことが好ましい。

$$\text{数式 (I)} : 0.3 \times d_1 \leq d_2 \leq 1.3 \times d_1$$

上記数式 (I) を満たすことにより、弾性率、吸湿膨張係数がほぼ同じ保護膜を組み合わせる場合に偏光板のカールが -30 mm 乃至 +15 mm の範囲となり、好ましい結果が得られる。

また、本発明の偏光板は、偏光膜の液晶セル側に配置される保護膜の弾性率 E_1 と、偏光膜の液晶セルと反対側に配置される保護膜の弾性率 E_2 が下記数式 (II) を満たすことが好ましい。それにより、厚み、吸湿膨張係数がほぼ同じ保護膜を組み合わせる場合に偏光板のカールが -30 mm 乃至 +15 mm の範囲となり、好ましい結果が得られる。

$$\text{数式 (II)} : 0.3 \times E_1 \leq E_2 \leq 1.3 \times E_1$$

さらに、偏光膜の液晶セル側に配置される保護膜の厚み d_1 と、偏光膜の液晶セルと反対側に配置される保護膜の厚み d_2 が下記式 (III) を満たすことが好ましい。

$$\text{数式 (III)} : 0.3 \times E_1 \times d_1 \leq E_2 \times d_2 \leq 1.3 \times E_1 \times d_1$$

数式 (III) を満たすことにより、厚み、弾性率が異なる保護膜を組み合わせる場合にも偏光板のカールが -30 mm 乃至 +15 mm の範囲となる。

【0115】

さらに、本発明の偏光板は、偏光膜の液晶セル側に配置される保護膜の吸湿膨張係数 C_1 と、偏光膜の液晶セルと反対側に配置される保護膜の吸湿膨張係数 C_2 が下記数式 (IV) を満たすことが好ましい。

$$\text{数式 (IV)} : 0.3 \times C_1 \leq C_2 \leq 1.3 \times C_1$$

上記数式を満たすことにより、偏光板作製時に対して偏光板を液晶セルに貼り合わせる時の湿度が高くなった場合の偏光板カールを -30 mm 乃至 +15 mm の範囲がとなり、好ましい結果が得られる。

【0116】

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ーテル系偏光子がある。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。本発明の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、特開平6-118232号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、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面側に用いられる。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。

本発明のセルロースアシレートフィルムの偏光子への貼り合せ方は、図1に示すように、偏光子の透過軸と本発明のセルロースアシレートフィルム(図中のTAC)の遅相軸を一致させるように貼り合わせることを好ましい。

なお、偏光板クロスニコル下で作製した偏光板は、本発明のセルロー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、本発明のセルロースアシレ

10

20

30

40

50

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。

【0117】

液晶セルへの偏光板の貼り付けは、一般的には多数の穴の開いた吸引治具に偏光板を取り付け、粘着剤が塗設された面のセパレートフィルムを剥がし、粘着剤面を液晶セルに接触させ、ローラーで加圧することにより貼り付けを行う。この際、偏光板が液晶セル側に凹になるようにカールしていると、吸引治具への吸着が十分に行われず、吸引治具への取り付け角度のズレが生じ、液晶セルへの貼り付け角度がずれ、設計どおりの表示特性が得られない。また、液晶セルへの貼り付け途中に偏光板が吸引治具から脱落し、貼り付け作業を続けることができず、作業中断となる場合もある。

10

このような偏光板貼り付け不良を生じさせないためには偏光板のカール量を -30 mm 乃至 $+15\text{ mm}$ の範囲とすることが好ましく、 -20 mm 乃至 $+5\text{ mm}$ の範囲とすることがさらに好ましく、 -10 mm 乃至 0 mm の範囲とすることが最も好ましい。ここで、液晶セルに貼り付ける面（粘着剤塗設面）側に凹となる場合を+（プラス）カール、凸となる場合を-（マイナス）カールと呼ぶ。カール量の制御は、液晶セル側の保護膜と、液晶セルと反対側の保護膜の厚み、弾性率、吸湿膨張係数の関係を調整によって、行うことができる。

カールの測定は、 $230\text{ mm} \times 305\text{ mm}$ の大きさの偏光板を、平らな台の上で端部が持ち上がる面を下にして置き、 $25 \sim 60\%$ RHの環境に2時間以上を放置した後に、台の面を基準とし偏光板端部の最も離れた位置の高さを測定し、カール量とする。液晶セルに貼り付ける面側に凹となる場合を+（プラス）カール、凸となる場合を-（マイナス）カールとする。

20

セパレートフィルム、プロテクトフィルムがついている場合は、それらのフィルムはつけたままで測定した。

【0118】

（表面処理）

本発明のセルロー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、セルロー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、 $10^{-3} \sim 20\text{ Torr}$ 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 $10 \sim 1000\text{ KeV}$ 下で $20 \sim 500\text{ Kgy}$ の照射エネルギーが用いられ、より好ましくは $30 \sim 500\text{ KeV}$ 下で $20 \sim 300\text{ Kgy}$ 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ー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。

30

40

【0119】

アルカリ鹼化処理は、セルロー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ー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、バ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、鹼化液をセルロー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ー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

50

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。

【0120】

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。すなわち、図2に示すように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(TAC2)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。

10

【0121】

(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。前者の構成では一般的に鏡面反射率は1%と以上となりLow Reflection(LR)フィルムと呼ばれる。後者の構成では鏡面反射率0.5%以下を実現するものが可能となりAnti Reflection(AR)フィルムと呼ばれる。

20

【0122】

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

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。

30

【0123】

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0.08~0.40 μ m、10点平均粗さRzがRaの10倍以下、平均山谷距離Smが1~100 μ m、凹凸最深部からの凸部高さの標準偏差が0.5 μ m以下、中心線を基準とした平均山谷距離Smの標準偏差が20 μ m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120 μ m \times 40 μ m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。

40

【0124】

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%

50

以内、くし幅 0.5 mm 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。

【0125】

(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、低屈折率層は下記数式 (XVII) を満たすことが低反射率化の点で好ましい。

$$\text{数式 (XVII)} : (m/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m/4) \times 1.3$$

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 ~ 550 nm の範囲の値である。

【0126】

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°、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 500 gf 以下が好ましく、300 gf 以下がより好ましく、100 gf 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、0.3 GPa 以上が好ましく、0.5 GPa 以上がより好ましい。

【0127】

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) の加水分解物、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。

【0128】

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 6 FM (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。

【0129】

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。

【0130】

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。

【0131】

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。

【0132】

(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、フィルムの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。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ツト粒子、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。

【0133】

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 μ mが好ましく、1.2~6 μ m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。

【0134】

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。

【0135】

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、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、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-シクロヘキサンテトラメタクリレート、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。

【0136】

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。

【0137】

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、マツ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。

10

【0138】

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、マツ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。

【0139】

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。

20

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、カルボキシル基、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。

30

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。

【0140】

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 μ m、好ましくは1.5~7.0 μ mのマツト粒子、例えば無機化合物の粒子または樹脂粒子が含有される。

上記マツ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。

40

【0141】

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

【0142】

さらに、上記マツ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

50

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。

【0143】

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 $10 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $100 \sim 700 \text{ mg/m}^2$ 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。

【0144】

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 $0.2 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.06 \mu\text{m}$ 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。

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 $10 \sim 90\%$ であることが好ましく、より好ましくは $20 \sim 80\%$ であり、特に好ましくは $30 \sim 75\%$ 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。

【0145】

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、 $1.50 \sim 2.00$ であることが好ましく、より好ましくは $1.51 \sim 1.80$ 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。

【0146】

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。

【0147】

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(ARフィルム)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2002-243

10

20

30

40

50

906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。

【0148】

(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ス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。 10

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、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(：特開2001-166104等)、特定の分散剤併用(例、特開平11-153703号公報、米国特許番号6210858B1号明細書、特開2002-2776069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。 20

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。

【0149】

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。 30

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。

【0150】

(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。

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- 50

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。

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また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号公報、特開平9-157582号公報、同11-106704号公報記載等記載の化合物)、フッ素含有長鎖基であるポリ「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2000-117902号公報、同2001-48590号公報、同2002-53804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1~150nmの低屈折率無機化合物、特開平11-3820号公報の段落番号[0020]~[0038]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CVD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、30~200nmであることが好ましく、50~150nmであることがさらに好ましく、60~120nmであることが最も好ましい。

【0151】

(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2002-144913号公報、同2000-9908号公報、W000/46617号公報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0.2~10 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、0.2~10 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、JIS K 5400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。又、JIS K 5400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。

【0152】

(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。

【0153】

(帯電防止層)

帯電防止層を設ける場合には体積抵抗率が 10^{-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 10^{-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, 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 , TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3 , SiO_2 , MgO , BaO , MoO_3 , V_2O_5 等、あるいはこれらの複合酸化物がよく、特に ZnO , TiO_2 , 及び SnO_2 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、 SnO_2 に対してはSb, Nb, ハロゲン元素等の添加、また TiO_2 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} (cm^{-3})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} (cm^{-3})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、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。

【0154】

(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1枚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1枚ずつ用いたVAモード、OCBモードおよびTN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のみ用いたVAモード液晶表示装置(第3形態)である。

すなわち、本発明のセルロースアシレートフィルムは光学補償シートとして有利に用いられる。また、本発明のセルロースアシレートフィルムを用いた偏光板は、液晶表示装置に有利に用いられる。本発明のセルロースアシレートフィルムは、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(Supper 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モードまたはOCBモードに好ましく用いることができる。

【0155】

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

10

20

30

40

50

- 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)SURVAIVAL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。

VAモードの液晶表示装置としては、図3に示すように、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(TAC1、偏光子及びTAC2からなる偏光板)からなるものが挙げられる。液晶セルは、特に図示しないが二枚の電極基板の間に液晶を担持している。

本発明の透過型液晶表示装置の一つの態様では、本発明のセルロースアシレートフィルムを光学補償シートとして用い、液晶セルと一方の偏光板との間に、一枚配置するか、あるいは液晶セルと双方の偏光板との間に二枚配置する。

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、本発明のセルロー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ー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、本発明のセルロースアシレートフィルム(TAC1)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、図3の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。

図3の保護膜(TAC2)は、通常のセルロースアシレートフィルムでも良く、本発明のセルロースアシレートフィルムより薄いことが好ましい。たとえば、40~80 μ mが好ましく、市販のKC4UX2M(コニカオプト株式会社製40 μ m)、KC5UX(コニカオプト株式会社製60 μ m)、TD80(富士写真フィルム製80 μ m)等が挙げられるが、これらに限定されない。

【実施例】

【0156】

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。

【0157】

[実施例1：バンド流延機によるセルロースアシレートフィルムの製膜(フィルム1~18、28、29)]

(1)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(アシル基がアセテートとブチリル(Bu)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(アシル基がアセテート基とプロピオニル(Pr)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

10

20

30

40

50

リアセレート（アシル基がアセレート基のみからなるセルロースエステル誘導体）を意味する。

（２）溶解

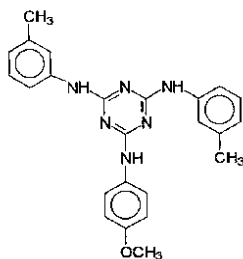
表１に記載のセルロースアシレート、可塑剤（ＴＰＰ：トリフェニルフォスフェート、ＢＤＰ：ビフェニルジフェニルフォスフェート）、紫外線吸収剤（ＵＶ１：２（２'-ヒドロキシ-３',５'-ジ-tert-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール）、ＵＶ２：２（２'-ヒドロキシ-３',５'-ジ-アミルフェニル）-５-クロルベンゾトリアゾール）、下式（Ａ）のレターデーション発現剤１３、下式（Ｂ）のレターデーション発現剤１９を次の混合溶剤、ジクロロメタン/メタノール（８７/１３質量部）に綿の質量濃度が１５質量％となるように攪拌しながら投入して加熱攪拌し溶解させた。このとき、同時にセルロースアシレート１００質量部に対して微粒子であるマツト剤（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。

【０１５８】

【化１３】

レターデーション発現剤

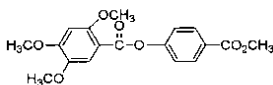
(A)



【０１５９】

【化１４】

(B)



【０１６０】

（流延）

上述のドープをバンド流延機を用いて流延した。残留溶剤量が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 $T_g - 5 \sim T_g + 5$ の範囲の条件で、テンターを用いて０％～３０％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を製膜した。表１に、テンターの延伸倍率を示してある。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）について、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５９０ｎｍにおける R_e レターデーション値および R_{th} レターデーション値を測定した。また、作製したセルロースアシレートフィルム１から１８、２８、２９の機械方向の弾性率、吸湿膨張係数を測定した。結果を表２の「液晶セル側保護膜」の欄に示した。

【０１６１】

本実施例で得られたフィルムのヘイズは、全て０．１～０．９、マツト剤の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。また、６０～９５％ＲＨ及び９０～５％ＲＨの条件下に２４時間静置した場合の寸度変化は０～４．５％であった。さらに、どのサンプルも光弾性係数は $5.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{ dyne}$ 以下であった。

【０１６２】

10

20

30

40

50

[実施例 2 : ドラム流延機によるセルロースアシレートフィルム of 製膜 (フィルム 19 ~ 21、27)]

(1) 溶解

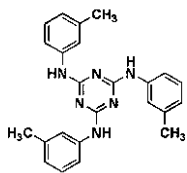
実施例 1 と同様に調整した表 1 に記載のセルロースアシレート C T A、可塑剤、上記式 (A) のレターデーション発現剤 13、下記式 (C) のレターデーション発現剤 18、レターデーション低下剤 (A - 19)、波長分散調整剤 (2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノン ; H O B P) を次の混合溶剤、ジクロロメタン / メタノール / ブタノール (82 / 15 / 3 質量部) に綿の質量濃度が 18 質量 % となるように攪拌しながら投入して加熱攪拌し溶解させた。このとき、同時にセルロースアシレート 100 質量部に対して微粒子であるマツト剤 (A E R O S I L R 972、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。

10

【 0163 】

【 化 15 】

(C)



20

【 0164 】

(流延)

ドープを流延口から 0 に冷却したドラム上に流延した。溶媒含有率 70 質量 % の場外で剥ぎ取り、フィルムの巾方向の両端をピンテナー (特開平 4 - 1009 号公報の図 3 に記載のピンテナー) で固定し、溶媒含有率が 3 乃至 5 質量 % の状態で、横方向 (機械方向に垂直な方向) の延伸率が 3 % となる間隔を保ちつつ乾燥した。その後、熱処理装置のロール間を搬送することにより、さらに乾燥し、フィルム 19 から 21、27 を作製した。作製したセルロースアシレートフィルムについて、複屈折測定装置 (KOBRA 21ADH、王子計測器 (株) 製) を用いて、25 ~ 60 % R H で波長 590 nm における R e レターデーション値および R t h レターデーション値を測定した。また、作製したセルロースアシレートフィルム 19 から 21、27 の機械方向の弾性率、吸湿膨張係数を測定した。結果を表 2 の「液晶セル側保護膜」の欄に示した。

30

【 0165 】

本実施例で得られたフィルムのヘイズは、全て 0.1 ~ 0.9、マツト剤の 2 次平均粒子径が 1.0 μ m 以下であり、80 ~ 90 % R H 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。また、60 ~ 95 % R H 及び 90 ~ 5 % R H の条件下に 24 時間静置した場合の寸度変化は 0 ~ 4.5 % であった。さらに、どのサンプルも光弾性係数は $5.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ 以下であった。

【 0166 】

[実施例 3 : 光学異方性層を有する光学補償シート (フィルム 22) の作製]

40

(鹼化処理)

作製したフィルム 15 を温度 60 の誘電式加熱ロールを通過させ、フィルム表面温度を 40 に昇温した後に、下記の組成のアルカリ溶液をバーコータを用いて、14 ml / m² 塗布し、110 に加熱したスチーム式遠赤外線ヒーター ((株) ノリタケカンパニー製) の下に 10 秒間滞留させた後、同じくバーコータを用いて純水を 3 ml / m² 塗布した。このときのフィルム温度は 40 であった。次いでファウンテンコータによる水洗とエアナイフによる水切りを 3 回繰り返して後に、70 の乾燥ゾーンに 2 秒滞留させて乾燥した。

【 0167 】

< アルカリ溶液組成 >

50

水酸化カリウム	4.7 質量部
水	15.7 質量部
イソプロパノール	64.8 質量部
プロピレングリコール	14.9 質量部
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{10}H$ (界面活性剤)	1.0 質量部

【0168】

(配向膜の形成)

作製したセルロースアセテートフィルム上に、下記の組成の塗布液を#14のワイヤーコーターで 24 ml/m^2 塗布した。60の温風で60秒、さらに90の温風で150秒乾燥した。次に、セルロースアセテートフィルムの長手方向(搬送方向)を 0° とし、時計方向の 135° 方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

【0169】

<配向膜塗布液組成>

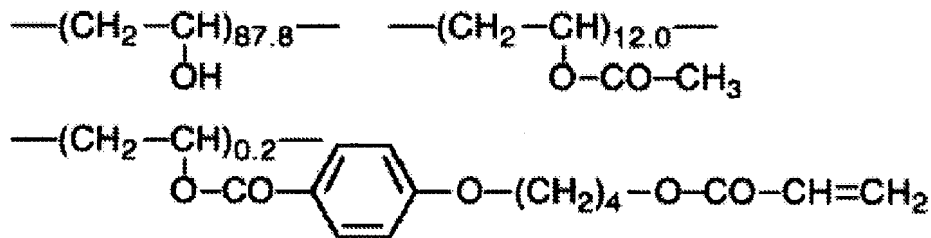
下記の変性ポリビニルアルコール	40 質量部
水	72.8 質量部
メタノール	22.8 質量部
グルタルアルデヒド(架橋剤)	2 質量部
クエン酸エステル(AS3、三共化学(株))	0.69 質量部

【0170】

【化16】

20

変性ポリビニルアルコール



【0171】

(光学異方性層の形成)

配向膜上に、下記のディスコティック液晶化合物41.01Kg、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)4.06Kg、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)0.29Kg、光重合開始剤(イルガキュアー907、チバガイギー社製)1.35Kg、増感剤(カヤキュアーDET X、日本化薬(株)製)0.45Kg、クエン酸エステル(三協化学製 AS3)0.45Kgを、102Kgのメチルエチルケトンに溶解した塗布液に、フルオロ脂肪族基含有共重合体(メガファックF780 大日本インキ(株)製)を0.1Kgを加え、#2.7のワイヤーバーを391回転でフィルムの搬送方向と同じ方向に回転させて、20m/分で搬送されているフィルム15の配向膜面に連続的に塗布した。室温から100に連続的に加温する工程で、溶媒を乾燥させ、その後、135の乾燥ゾーンで、ディスコティック液晶化合物層にあたる膜面風速がフィルム搬送方向に平行に 1.5 m/sec となるようにし、約90秒間加熱し、ディスコティック液晶化合物を配向させた。次に、80の乾燥ゾーンに搬送させて、フィルムの表面温度が約100の状態、紫外線照射装置(紫外線ランプ:出力160W/cm、発光長1.6m)により、照度600mWの紫外線を4秒間照射し、架橋反応を進行させ、ディスコティック液晶化合物をその配向に固定した。その後、室温まで放冷し、円筒状に巻き取ってロール状の形態にした。このようにして、ロール状光学補償フィルム22を作製した。

エリブソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長546nmで測定

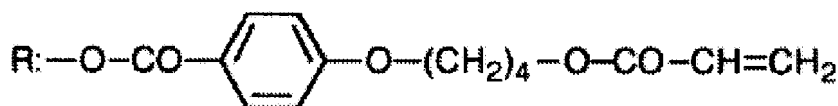
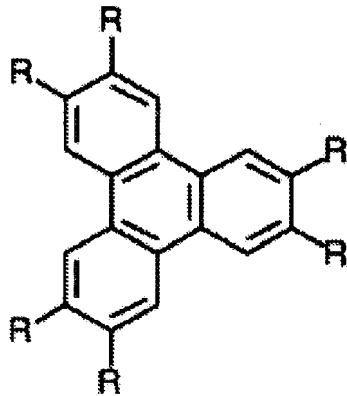
50

した光学異方性層の R e レターデーション値は 28 nm であった。また、光学異方性層中のディスコティック液晶化合物の円盤面と支持体面との角度（傾斜角）は、層の深さ方向で連続的に変化し、平均で 33° であった。さらに、サンプルから光学異方性層のみを剥離し、光学異方性層の分子対称軸の平均方向を測定したところ、光学補償フィルム 22 の長手方向に対して、45.5° であった。また、作製した光学補償フィルム 22 の機械方向の弾性率、吸湿膨張係数を測定した。結果を表 2 の「液晶セル側保護膜」の欄に示した。

【 0 1 7 2 】

【 化 1 7 】

円盤状液晶性化合物



【 0 1 7 3 】

[実施例 4 : 光学異方性層を有する光学補償シート（フィルム 23、24）の作製]

実施例 2 で作製したフィルム 19 および 20 を使用し、実施例 3 と同様に鹼化処理および配向膜作製を行った。次に、セルロースアセテートフィルムの長手方向（搬送方向）を 0° とし、時計方向の 180° 方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

配向膜上に、上記ディスコティック液晶化合物 91.0 Kg、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）9.0 Kg、セルロースアセテートブチレート（CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製）2.0 Kg、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 Kg、光重合開始剤（イルガキュア-907、チバガイギー社製）3.0 Kg、増感剤（カヤキュア-DET X、日本化薬（株）製）1.0 Kg を、207 Kg のメチルエチルケトンに溶解した塗布液に、フルオロ脂肪族基含有共重合体（メガファック F780 大日本インキ（株）製）を 0.4 Kg を加え、#3.2 のワイヤーバーを 391 回転でフィルムの搬送方向と同じ方向に回転させて、20 m / 分で搬送されているフィルム 19 および 20 の配向膜面に連続的に塗布した。室温から 100° に連続的に加温する工程で、溶媒を乾燥させ、その後、135° の乾燥ゾーンで、ディスコティック液晶化合物層にあたる膜面風速がフィルム搬送方向に平行に 5.0 m / sec となるようにし、約 90 秒間加熱し、ディスコティック液晶化合物を配向させた。次に、80° の乾燥ゾーンに搬送させて、フィルムの表面温度が約 100° の状態で、紫外線照射装置（紫外線ランプ：出力 160 W / cm、発光長 1.6 m）により、照度 600 mW の紫外線を 4 秒間照射し、架橋反応を進行させ、ディスコティック液晶化合物をその配向に固定した。その後、室温まで放冷し、円筒状に巻き取ってロール状の形態にした。このようにして、ロール状光学補償フィルム 23 および 24 を作製した。

エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長 633 nm で測定した光学異方性層の R e レターデーション値は 45 nm であった。また、光学異方性層中

10

20

30

40

50

のディスコティック液晶化合物の円盤面と支持体面との角度（傾斜角）は、層の深さ方向で連続的に変化し、平均で 38° であった。さらに、サンプルから光学異方性層のみを剥離し、光学異方性層の分子対称軸の平均方向を測定したところ、光学補償フィルム23および24の長手方向に対して、 -0.3° であった。また、光学補償フィルム23、24の機械方向の弾性率、吸湿膨張係数を測定した。結果を表2の「液晶セル側保護膜」の欄に示した。

【0174】

[実施例5：保護膜（フィルム25）の作製]

2、2'-ビス（3,4-ジス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%の溶液を調整した。このポリイミド溶液を実施例2で作製したフィルム21上に乾燥後の膜厚で 6μ 分塗布し、 150° で5分間乾燥させた後、 150° の雰囲気下でテンター延伸機で幅方向に15%延伸し、フィルム25を得た。作製したフィルムについて、複屈折測定装置（KOBRA 21ADH、王子計測器（株）製）を用いて、 $25\sim 60\%$ RHで波長 590nm におけるRetarder値およびRth Retarder値を測定した。またフィルム25の膜厚は $75\mu\text{m}$ であった。また、作製した保護膜（フィルム25）の機械方向の弾性率、吸湿膨張係数を測定した。結果を表2の「液晶セル側保護膜」の欄に示した。

【0175】

[実施例6：保護膜（フィルム26）の作製]

支持体をフィルム21からTD80U（富士写真フィルム（株）製）とし、乾燥後の膜厚で $5.5\mu\text{m}$ となるようにポリイミド溶液を塗布した以外は実施例5と同様にしてフィルム26を作製した。フィルム26の膜厚は $75\mu\text{m}$ であった。また、作製した保護膜（フィルム26）の機械方向の弾性率、吸湿膨張係数を測定した。結果を表2の「液晶セル側保護膜」の欄に示した。

【0176】

[実施例7：反射防止機能付き保護膜（フィルム30）の作製]

（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。

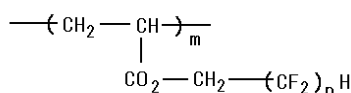
さらにこの溶液にポリトロン分散機にて 10000rpm で20分分散した平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ の架橋ポリスチレン粒子（屈折率 1.60 、SX-350、綜研化学（株）製）の30%トルエン分散液を 1.7g および平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ の架橋アクリル-スチレン粒子（屈折率 1.55 、綜研化学（株）製）の30%トルエン分散液を 13.3g 加え、最後に、フッ素系表面改質剤（FP-1） 0.75g 、シランカップリング剤（KBM-5103、信越化学工業（株）製）を 10g を加え、完成液とした。

上記混合液を孔径 $30\mu\text{m}$ 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。

【0177】

【化18】

FP-1



mは約36であり、nは6である。

【0178】

10

20

30

40

50

(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℃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、上記のように調製したゾル液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1μm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。

【0179】

(反射防止層付き透明保護膜の作製)

80μm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40μm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℃で150秒乾燥の後、さらに窒素パージ下で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6μm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40μm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15m/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240W/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900mJ/cm²の紫外線を照射し、厚さ100nm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30)を作製した。作製した反射防止機能付き保護膜(フィルム30)の機械方向の弾性率、吸湿膨張係数を測定した。結果を表2の「液晶セルと反対側の保護膜」の欄に示した。

【0180】

[実施例8：反射防止機能付き保護膜(フィルム31)の作製]

(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(TMPTA、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730.0g、シクロヘキサノン500.0g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)50.0gを添加して攪拌した。孔径0.4μm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。

【0181】

(二酸化チタン微粒子分散液の調製)

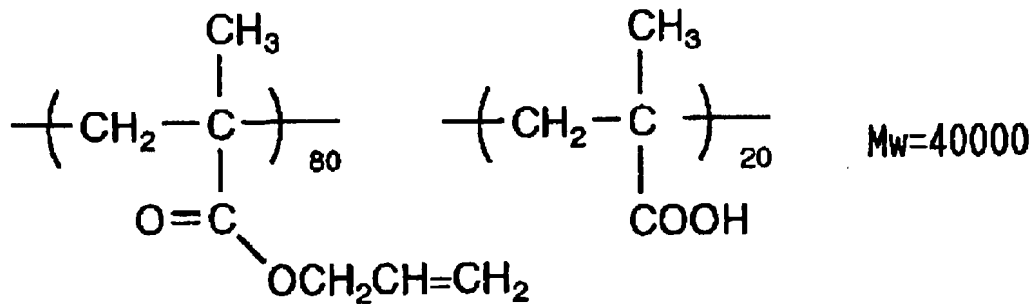
二酸化チタン微粒子としては、コバルトを含有し、かつ水酸化アルミニウムと水酸化ジルコニウムを用いて表面処理を施した二酸化チタン微粒子(MPT-129、石原産業(株)製)を使用した。

この粒子257.1gに、下記分散剤38.6g、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。

【0182】

【化19】



10

【0183】

(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-DETX、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。

20

【0184】

(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。

30

【0185】

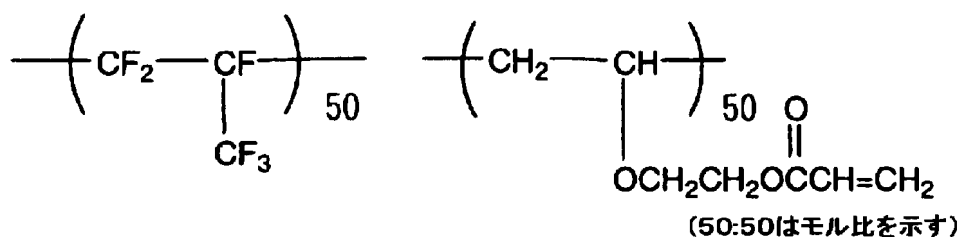
(低屈折率層用塗布液の調製)

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ーン樹脂 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。

【0186】

【化20】

P-1



40

【0187】

(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

50

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300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ8μm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。

【0188】

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180W/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400mW/cm²、照射量400mJ/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67nmであった。

10

【0189】

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240W/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600mW/cm²、照射量600mJ/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107nm、低屈折率層は屈折率1.440、膜厚85nm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31）を作製した。作製した反射防止機能付き保護膜（フィルム31）の機械方向の弾性率、吸湿膨張係数を測定した。

20

【0190】

[実施例9]

（偏光板の作製）

厚さ80μmのポリビニルアルコール（PVA）フィルムを、ヨウ素濃度0.05質量%のヨウ素水溶液中に30で60秒浸漬して染色し、次いでホウ酸濃度4質量%濃度のホウ酸水溶液中に60秒浸漬している間に元の長さの5倍に縦延伸した後、50で4分間乾燥させて、厚さ20μmの偏光膜を得た。

表2に示す実施例1から7で作製した保護膜および市販のセルロースアシレートフィルムを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。

30

前記のように鹼化処理を行った実施例1から7で作製した保護膜および市販のセルロースアシレートを表2に示す組合せで前記の偏光膜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偏光板1~27を得た。

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T40UZ、フジタックTF80UL、フジタックTD80UL（それぞれ富士写真フィルム（株）製）、およびKC4UX2MW、KC80UVSFD（それぞれコニカオプト（株）製）を用いた。これら市販のセルロースアシレートフィルムについても機械方向の弾性率および吸湿膨張係数を測定した。結果を表2の「液晶セルと反対側の保護膜」の欄に示した。

40

このとき、偏光膜および偏光膜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。また図1に示すように、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実施例1で作製したセルロースアシレートフィルムの遅相軸とは平行になっている。

上記で作製した偏光板のセル側の面にはアクリル系の粘着剤、さらにその粘着剤の上にセパレートフィルムを貼り付けた。セルと反対側の面にはプロテクトフィルムを貼り付けた。

【0191】

50

[実施例 10]

分光光度計（日本分光（株）製）を用いて、380～780 nm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、450～650 nm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30を使用した偏光板16、19および20では2.3%、反射防止層付き透明保護膜であるフィルム31を使用した偏光板18では0.4%であった。ここで反射防止層付き透明保護膜上のプロテクトフィルムは剥がして反射率測定を行った。

【 0192 】

[実施例 11]

(カールの測定)

実施例9で作製した偏光板1から17、21から27は偏光板の吸収軸方向を305 mm、偏光板の透過軸方向を230 mmとする長方形に打抜いた。偏光板18から20は偏光板の吸収軸に対して45度傾けて305 mm×230 mmの長方形に打抜いた。平らな台の上で端部が持ち上がる面を下にして置き、25～60% RHの環境に2時間以上を放置した後に、台の面を基準とし偏光板端部の最も離れた位置の高さを測った。

ここで、液晶セルに貼り付ける面（粘着剤塗設面）側に凹となる場合を+（プラス）カール、凸となる場合を-（マイナス）カールと呼ぶ。結果は表2に記載した。

(偏光板貼付け試験)

上記で打抜いた偏光板を、偏光板貼付け機にセットし0.7 mm厚さのガラス板に貼り付ける試験を実施した。偏光板1から7、9から15、18、19、21から27は貼付け機の吸引機構の付いた貼付け治具上での浮き、ガラス板貼付け後の気泡の発生、ガラス板の辺に対する偏光板の辺のズレは発生しなかった。

一方、偏光板8、16、17、20はカールが大きく、貼付け機の吸引機構の付いた貼付け治具と偏光板との間に隙間が発生し、偏光板を安定して貼付け治具で吸引固定することができず、ガラス板へ貼付ける際に偏光板の貼付け治具からの落下、偏光板とガラス板の間の気泡発生、貼付け角度のズレが発生した。

【 0193 】

10

20

【表 1】

フィルム名	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	CAP 1.9	Pr	0.8	2.7	0.897	0.332	TPP/BDP	7.8/3.9	紫外線吸収剤UV1/UV2	0.7/0.3	31
2	CAP 0.18	Pr	2.47	2.65	0.883	0.333	TPP/BDP	3.9/1.9	カタール・シヨシ調節剤13	3	15
3	CAB 1.4	Bu	1.3	2.7	0.88	0.326	TPP/BDP	3.9/1.9	紫外線吸収剤UV1/UV2	0.7/0.3	20
4	CAB 0.3	Bu	2.5	2.8	0.89	0.318	TPP/BDP	3.9/1.9	紫外線吸収剤UV1/UV2	0.7/0.3	20
5	CTA 2.785	-	0	2.785	0.91	0.327	TPP/BDP	7.8/3.9	カタール・シヨシ調節剤13	5	23
6	CTA 2.849	-	0	2.849	0.934	0.328	TPP/BDP	7.8/3.9	カタール・シヨシ調節剤13	4	23
7	CTA 2.87	-	0	2.87	0.907	0.316	TPP/BDP	7.8/3.9	カタール・シヨシ調節剤13	2.7	25
8	CAP 1.9	Pr	0.8	2.7	0.897	0.332	TPP/BDP	7.8/3.9	紫外線吸収剤UV1/UV2	0.7/0.3	31
9	CAP 0.18	Pr	2.47	2.65	0.883	0.333	TPP/BDP	2/1	カタール・シヨシ調節剤13	5	30
10	CAB 1.1	Bu	1.6	2.7	0.881	0.326	TPP/BDP	3.9/1.9	カタール・シヨシ調節剤13	3	20
11	CAB 0.3	Bu	2.5	2.8	0.89	0.318	TPP/BDP	3.9/1.9	カタール・シヨシ調節剤13	3	20
12	CTA 2.785	-	0	2.785	0.91	0.327	TPP/BDP	7.8/3.9	カタール・シヨシ調節剤13	5	20
13	CTA 2.847	-	0	2.847	0.947	0.333	TPP/BDP	7.8/3.9	カタール・シヨシ調節剤13	5	20
14	CTA 2.87	-	0	2.87	0.907	0.316	TPP/BDP	7.8/3.9	カタール・シヨシ調節剤13	6.5	20
15	CTA 2.87	-	0	2.87	0.907	0.316	TPP/BDP	7.8/3.9	カタール・シヨシ調節剤13	5	20
16	CAB 0.3	Bu	2.5	2.8	0.89	0.318	TPP/BDP	3.9/1.9	紫外線吸収剤UV1/UV2	0.7/0.3	20
17	CAB 1.1	Bu	1.6	2.7	0.881	0.326	TPP/BDP	3.9/1.9	カタール・シヨシ調節剤13	3	20
18	CAP 1.9	Pr	0.8	2.7	0.897	0.332	TPP/BDP	7.8/3.9	紫外線吸収剤UV1/UV2	0.7/0.3	31
19	CTA 2.87	-	0	2.87	0.907	0.316	TPP/BDP	7.8/3.9	カタール・シヨシ調節剤13	2.4	-
20	CTA 2.87	-	0	2.87	0.907	0.316	TPP/BDP	7.8/3.9	カタール・シヨシ調節剤13	3	-
21	CTA 2.92	-	0	2.92	0.923	0.316	-	-	カタール・シヨシ低下剤A-19/波長分散調整剤HOBP	15/2	-
27	CTA 2.87	-	0	2.87	0.907	0.316	TPP/BDP	7.8/3.9	カタール・シヨシ調節剤18	1.4	-
28	CTA 2.79	-	0	2.79	0.9	0.323	TPP/BDP	7.8/3.9	カタール・シヨシ調節剤13	5.9	25
29	CTA 2.79	-	0	2.79	0.9	0.323	TPP/BDP	7.8/3.9	カタール・シヨシ調節剤13/カタール・シヨシ調節剤19	2.2/3.2	28

10

20

30

40

【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						備考	
	フィルム名	厚み [μm]	Re [nm]	Rth [nm]	弾性率 [MPa]	弾性率×厚み [MPa·m]	吸湿膨張係数 [ppm/%RH]	フィルム名	厚み [μm]	弾性率 [MPa]	弾性率×厚み [MPa·m]	吸湿膨張係数 [ppm/%RH]		カル [mm]
1	1	80	45	125	2352	0.19	61	KC4UX2MW	40	2996	0.12	53	-23	本発明
2	2	93	39	138	1700	0.16	31	T40UZ	40	2813	0.11	53	-10	本発明
3	3	93	24	140	2100	0.20	55	KC4UX2MW	40	2996	0.12	53	-24	本発明
4	4	92	28	138	1500	0.14	28	T40UZ	40	2813	0.11	53	-2	本発明
5	5	60	48	132	2900	0.17	56	フィルム1	80	2352	0.19	61	6	本発明
6	6	92	51	130	3000	0.28	63	TF80UL	80	3224	0.26	53	-5	本発明
7	7	92	33	136	3136	0.29	51	KC80UVSFD	80	2996	0.24	53	-10	本発明
8	16	92	28	138	1500	0.14	28	TD80UL	80	3528	0.28	59	74	比較試験
9	8	134	76	210	2352	0.32	61	TD80UL	80	3528	0.28	59	-7	本発明
10	9	91	61	263	1700	0.15	31	KC4UX2MW	40	2996	0.12	53	-6	本発明
11	10	92	58	233	2000	0.18	55	フィルム2	93	1700	0.16	31	-13	本発明
12	11	93	56	229	1500	0.14	28	T40UZ	40	2813	0.11	53	-2	本発明
13	12	92	74	220	2900	0.27	56	T80UZ	80	3119	0.25	53	-4	本発明
14	13	92	47	211	3000	0.28	63	TF80UL	80	3224	0.26	53	-5	本発明
15	14	97	50	210	3038	0.29	51	TF80UL	80	3224	0.26	53	-7	本発明
16	17	92	58	233	2000	0.18	55	フィルム30	80	3843	0.31	59	41	比較試験
17	18	134	76	210	2352	0.32	61	T40UZ	40	2813	0.11	53	-40	比較試験
18	22	94	-	-	3038	0.29	53	フィルム31	80	3843	0.31	59	6	本発明
19	23	82	-	-	3701	0.30	55	フィルム30	80	3843	0.31	59	1	本発明
20	24	60	-	-	3579	0.21	55	フィルム30	80	3843	0.31	59	27	比較試験
21	21	80	2	1	2901	0.23	50	KC80UVSFD	80	2996	0.24	53	3	本発明
22	25	74	61	220	3010	0.22	41	フィルム1	80	2352	0.19	61	-5	本発明
23	26	73	60	210	3611	0.26	55	KC80UVSFD	80	2996	0.24	53	-6	本発明
24	27	80	9	80	3801	0.30	57	TD80UL	80	3528	0.28	59	-4	本発明
25	28	92	67	217	3015	0.28	60	TD80UL	80	3528	0.28	59	1	本発明
26	29	93	66	190	3030	0.28	62	TD80UL	80	3528	0.28	59	0	本発明
27	TD80UL	80	2	43	3528	0.28	59	TD80UL	80	3528	0.28	59	0	本発明

10

20

30

40

50

[実施例 1 2]

(パネルへの実装)

V A パネルへの実装 (2 枚型)

V A モードの液晶 T V (L C - 2 0 C 5 - S、シャープ (株) 社製) 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 9 で作製した偏光板 1 から 8 を貼り付けた。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、粘着剤面が液晶セル側となるように配置した。

プロテクトフィルムを剥した後、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。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。 10

【 0 1 9 6 】

V A パネルへの実装 (1 枚型)

V A モードの液晶 T V (L C - 2 0 C 5 - S、シャープ (株) 社製) の表裏の偏光板および位相差板を剥し、表側に視野角補償板のない市販の偏光板 (H L C 2 - 5 6 1 8、サンリツ (株) 製) を、裏側に実施例 9 で作製した偏光板 9 から 1 7、2 2、2 3 を貼り付けた。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となり、粘着剤面が液晶セル側となるように配置した。

プロテクトフィルムを剥した後、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。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。 20

【 0 1 9 7 】

V A パネルへの実装 (1 枚型) 2

実施例 9 で作製した偏光板を表 3 の組合せで MVA モードの液晶セルの視認側およびバックライト側に貼り付けた。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となり、粘着剤面が液晶セル側となるように配置した。ここで MVA モードの液晶セルとしては、 n_d が表 3 記載のように 2 6 0 n m、2 8 0 n m、3 0 0 n m、3 2 0 n m、3 4 0 n m、3 6 0 n m のものを用いた。

プロテクトフィルムを剥した後、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) および白表示 (L 8) の輝度および色味の測定を行った。ここで、視認側偏光板とバックライト側偏光板の吸収軸の二等分線方位においてコントラスト比 2 0 となる極角を視野角とした。また、黒表示において液晶セル法線方向から上記の二等分線方位に視角を倒していったときの色味変化の $x y$ 色度を $x y$ 色度図上にプロットした時の、液晶セル法線方向の色度座標 (x_0 、 y_0) と、前記 (x_0 、 y_0) から最も離れた色度 (x 、 y) の距離を色変化 xy とした。色変化 $x y$ および視野角の測定結果を表 3 に記した。 30

【 0 1 9 8 】

【表 3】

液晶表示装置No.	検認用偏光板No.	Re(590)[nm]	Rth(590)[nm]	ハーフ波長偏光板No.	Re(590)[nm]	Rth(590)[nm]	Rth(590)total[nm]	液晶セルΔnd	Rth(590)total/液晶セルΔnd	色変化視野角°	備考
1	21	2	1	6	51	130	131	280	0.47	0.1	40 比較試料
2	21	2	1	28	86	190	191	280	0.68	0.1	60 本発明
3	25	67	217	21	2	1	218	300	0.73	0.15	75 本発明
4	21	2	1	10	61	263	264	300	0.88	0.25	80 比較試料
5	21	2	1	10	61	263	264	280	0.94	0.17	75 本発明
6	27	2	43	6	51	130	173	360	0.48	0.11	41 比較試料
7	27	2	43	28	68	190	233	300	0.78	0.16	80 本発明
8	28	66	190	27	2	43	233	280	0.83	0.27	80 比較試料
9	27	2	43	25	67	217	260	300	0.87	0.3	80 比較試料
10	27	2	43	10	61	263	306	300	1.02	0.15	70 本発明
11	24	9	80	26	66	190	270	340	0.79	0.16	75 本発明
12	24	9	80	26	66	190	270	320	0.84	0.3	80 比較試料
13	24	9	80	26	66	190	270	280	1.04	0.12	60 本発明
14	25	67	217	24	9	80	297	300	0.99	0.13	70 本発明
15	24	9	80	10	61	263	343	340	1.01	0.14	70 本発明
16	24	9	80	10	61	263	343	280	1.23	0.05	40 比較試料

10

20

30

40

【図面の簡単な説明】

50

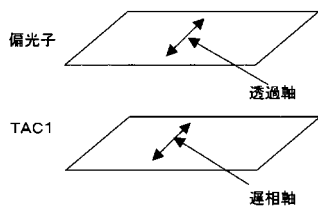
【 0 1 9 9 】

【 図 1 】 本発明の偏光板の製造時におけるセルロースアシレートフィルムの貼り合わせ方法を示す模式図である。

【 図 2 】 本発明の偏光板の断面構造を模式的に示す断面図である。

【 図 3 】 本発明の液晶表示装置の断面構造を模式的に示す断面図である。

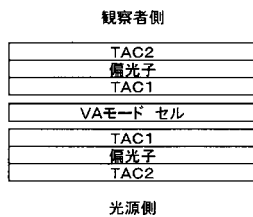
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONALSEARCHREPORT		International application No. PCT/JP2005/009717
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ G02B5/30, G02F1/1335, 1/13363 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ G02B5/30, G02F1/1335, 1/13363 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2005 Registered utility model specifications of Japan 1996-2005 Published registered utility model applications of Japan 1994-2005 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-240955 A (KONICA CORP.) 2003.08.27, Full text	1-6, 8-10, 14, 17-30
Y	(Family: none)	7, 11-13, 15-16
X	JP 2003-029036 A (KONICA CORP.) 2003.01.29, Full text; all drawings	1-14, 18-30
Y	(Family: none)	15-17
X	JP 2003-270442 A (KONICA CORP.) 2003.09.25, Full text, all drawings	1-6, 8-14, 17-30
Y	(Family: none)	7, 15-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25.08.2005		Date of mailing of the international search report 13.9.2005
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigasaki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Masaaki Moriuchi Telephone No. +81-3-3581-1101 Ext. 3271
		2V 9222

INTERNATIONALSEARCHREPORT

International application No. PCT/JP2005/009717
--

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-075638 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 2003.03.12, Full text; all drawings	1-6,12-15,17 -30
Y	(Family: none)	7-11,16
X	JP 2001-296423 A (TEIJIN LTD.) 2001.10.26, Full text; all drawings	1-5,7,14 17
Y	(Family: none)	
X	JP 2004-70295 A (NITTO DENKO CORP.) 2004.03.04, Full text; all drawings	1-5,7,14 17
Y	& WO 03/104862 A1 & KR 2005016535 A	
X	JP 2002-328233 A (KANEGAFUCHI CHEM. IND. CO., LTD.) 2002.11.15, Full text	1-5,7,14 17
Y	(Family: none)	
X	JP 2000-258632 A (NITTO DENKO CORP.) 2000.09.22, Full text; all drawings (Family: none)	1-5,7,14,17
X	JP 2002-258049 A (NITTO DENKO CORP.) 2002.09.11, Full text	1-5,14
Y	(Family: none)	
Y	JP 2003-195051 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 2003.07.09, Full text; all drawings	1,14-15,17-1 8
Y	(Family: none)	
Y	JP 2004-20626 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 2004.01.22, Full text; all drawings	14,15,17
Y	(Family: none)	
Y	JP 2001-247717 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 2001.09.11, Full text	16
Y	(Family: none)	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 川西 弘之

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA06 BA42 BB03 BB12 BB33 BB42 BB49 BB62 BB65
BC22
2H091 FA08X FA08Z FB02 FC01 FD06 GA16 HA09 KA02 KA10 LA02
LA19 LA20