

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年5月2日 (02.05.2008)

PCT

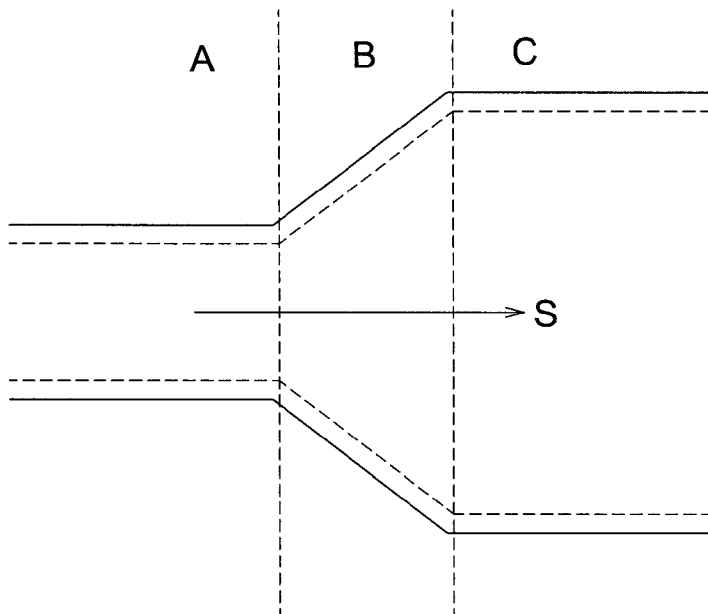
(10) 国際公開番号
WO 2008/050525 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
B29C 55/08 (2006.01)
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤花 憲一郎
(FUJIHANA, Kenichirou) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/066173
- (22) 国際出願日: 2007年8月21日 (21.08.2007)
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-268763 2006年9月29日 (29.09.2006) JP
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, ...)
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタオプト株式会社 (KONICA MINOLTA OPTO, INC.) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: RETARDATION FILM

(54) 発明の名称: 位相差フィルム



(57) Abstract: Disclosed is a retardation film for use in a liquid crystal display device, particularly a retardation film which enables to improve the unevenness in a corner part of a big-screen VA-type liquid crystal panel. In the retardation film, the elastic modulus (E_{23}) as measured in the film-stretching direction under the conditions of a temperature of 23°C and a humidity of 55% RH is 3.4 to 4.4 GPa, and the difference (E_{23-50}) between the elastic modulus (E_{50}) as measured in the film-stretching direction under the conditions of a temperature of 50°C and a humidity of 55% RH and the above-mentioned elastic modulus (E_{23}) satisfies the requirement shown by the formula (1). When the amount of an additive present on a surface of the retardation film to be bounded to a polarizer is defined as 100 by mass, the amount of the additive present on a surface of the retardation film to be adhered to a

glass surface is 20 to 70 by mass. Formula (1): $0.30 \leq E_{23-50} \leq 0.80$ [wherein, $E_{23-50} = E_{23} - E_{50}$.]

(57) 要約: 液晶表示装置に用いられる位相差フィルム、特に大画面VA型液晶パネルにおけるコーナームラを改良することができる位相差フィルムを提供する。位相差フィルムは、温度23°C、湿度55%RHでの測定条件下で測定した該フィルム延伸方向の弾性率(E_{23})が3.4~4.4GPaであり、かつ温度50°C、湿度55%RHでの測定条件下で測定した該フィルム延伸方向の弾性率(E_{50})と、上記の弾性率(E_{23})との差(E_{23-50})が、下記式(1)を満たす。また、偏光子と接合される側の位相差フィルム表面に存在する添加物量を、質量比で100とした場合、ガラス面と粘着される側の位相差フィルム表面に存在する添加物量が、質量比で20~70である。式(1) $0.30 \leq E_{23-50} \leq 0.80$ ただし、 $E_{23-50} = E_{23} - E_{50}$ とする。

WO 2008/050525 A1



KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

位相差フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、液晶表示装置(LCD)あるいは有機EL(エレクトロルミネッセンス)ディスプレイ等の各種の表示装置に用いられる位相差フィルム、特にこれら表示装置に用いられる偏光板用保護フィルム、および位相差フィルムとして用いることのできる複屈折性を有する位相差フィルムに関するものである。

背景技術

[0002] 一般に、液晶表示装置の基本的な構成は、液晶セルの両側に偏光板を設けたものである。偏光板は、一定方向の偏波面の光だけを通すので、液晶表示装置においては、電界による液晶の配向の変化を可視化させる重要な役割を担っており、偏光板の性能によって液晶表示装置の性能が大きく左右される。

[0003] 近年、薄膜の液晶表示装置の表示品質に対する要求が高まっており、VA(垂直配向モード)、OCB、IPS等の種々の液晶表示方式が提案されている。視野角を広くした液晶表示装置には、位相差補正用フィルムを用いることが一般的である。大画面化・高精細化により位相差フィルムに要求される品質は厳しくなっており、フィルム位相差値の幅手方向・長手方向の均一性が要求されている。

[0004] 従来、VA型モードの液晶パネルに使用される偏光板は、画面の縦横方向に偏光軸を有するように液晶セルに貼合される。ここで使用される偏光板を構成する要素のうちの偏光子は、PVAフィルムを大きく引き伸ばすことによって製造されたものであり、温度や湿度によって収縮しようとする結果、偏光子を保護しているセルロースエステルフィルムや貼合されている位相差フィルムに収縮応力が加わり、画面を黒表示させたときの四隅が白く抜ける、いわゆる「コーナームラ」が問題となる場合がある。

[0005] 従来、液晶表示装置に使用する位相差フィルムの弾性率比などについて、様々な提案がなされており、つぎのような特許文献がある。

[0006] 特許文献1には、セルロースエステルフィルム、光学補償シート(位相差板)および楕円偏光板が開示されており、セルロースエステルフィルムの機械方向の引張弾性

率、及び機械方向に垂直な方向の引張弾性率を規定し、さらに機械方向の引張弾性率／機械方向に垂直な方向の引張弾性率の比を調整することにより、セルロースエステルフィルムの厚み方向のレターデーション値(Rth)と面内のレターデーション値(Re)との関係を調整することが記載されている。

特許文献1:特開2001-100039号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記特許文献1に記載の技術では、上記の大画面VA型液晶パネルにおける「コーナームラ」が問題を改良するには、不十分であるという問題があった。

[0008] 本発明の目的は、上記の従来技術の問題を解決し、大画面VA型液晶パネルにおけるコーナームラを改良することができる、位相差フィルムを提供しようとするところにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記の従来技術の問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、大画面VA型液晶パネルにおけるコーナームラの改善には、偏光子の収縮力に応じて保護フィルムあるいは位相差フィルム自体が変形することが好ましいことが、明らかになった。

[0010] 特に、パネルバックライト点灯により位相差フィルムの温度は50°C近くまで達することがあり、その状態で保護フィルムあるいは位相差フィルム単体の弾性率が、温度23°Cでの弾性率に比べて0.3~0.8GPa低いときに、効果が顕著であることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

[0011] しかし一方、23°Cのような常温領域で、保護フィルムあるいは位相差フィルム単体の弾性率が低弾性率では、特に大画面液晶パネル用偏光板において、偏光子の収縮力に対抗できなくなるため、保護フィルムあるいは位相差フィルムに歪みが生じやすくなり、正面コントラストの低下が問題となった。

[0012] 本発明者は、温度23°C、湿度55%RHでの測定条件下で測定した弾性率(E_{23})が3.4~4.4GPaであり、かつ温度50°C、湿度55%での測定条件における弾性率(E_{50})との差(ΔE_{23-50})が0.30~0.80GPaであることを特徴とする、位相差フィルムを

発明するに至った。

- [0013] また本発明は、位相差フィルムのうち、偏光子と接する面の可塑剤量を、ガラス側に接する面の可塑剤量より少なくすることで、コーナームラの発生を大幅に抑制したものである。
- [0014] 推定ではあるが、位相差フィルムの偏光子側の表面を高可塑剤量にすることで、位相差フィルムとPVA(偏光子)の接合力が高まる一方、位相差フィルムのガラス側の表面は可塑剤量が少ないことにより、温度変化によるPVAの収縮によって生じる応力が位相差フィルムに伝わる際、その力が相対的に弱まるため、複屈折の乱れが生じにくいことが要因になっているものと考えられる。
- [0015] 上記の目的を達成するために、請求の範囲第1項の発明は、フィルムの端部を把持し、搬送方向と直交する方向に延伸する手段がフィルム製膜工程の一部に具備されている製造工程において製造される位相差フィルムであって、温度23°C、湿度55%RHでの測定条件下で測定した該フィルム延伸方向の弾性率(E_{23})が3.4~4.4 GPaであり、かつ温度50°C、湿度55%RHでの測定条件下で測定した該フィルム延伸方向の弾性率(E_{50})と、上記の弾性率(E_{23})との差(E_{23-50})が、下記式(1)を満たすものであり、偏光子と接合される側の位相差フィルム表面に存在する添加物量を、質量比で100とした場合、ガラス面と粘着される側の位相差フィルム表面に存在する添加物量が、質量比で20~70であることを特徴としている。
- [0016] 式(1) $0.30 \leq E_{23-50} \leq 0.80$
ただし、 $E_{23-50} = E_{23} - E_{50}$ とする。
- [0017] 請求の範囲第2項の発明は、上記請求の範囲第1項に記載の位相差フィルムであって、フィルムに含まれるフィルムの膜厚が、35~60 μm であることを特徴としている。
- [0018] 請求の範囲第3項の発明は、請求の範囲第1項または第2項に記載の位相差フィルムであって、フィルムに含まれる樹脂の固有粘度(IV)が、1.3~1.7であることを特徴としている。
- [0019] 請求の範囲第4項の発明は、請求の範囲第1項~第3項のうちのいずれか一項に記載の位相差フィルムであって、フィルムに含まれる樹脂の主成分がセルロースエス

テルであり、該セルロースエステルがセルロースアセテートもしく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から選択される少なくとも1種を含有することを特徴としている。

- [0020] 請求の範囲第5項の発明は、請求の範囲第4項に記載の位相差フィルムであって、セルロースエステルのエステル基置換度が、2.42～2.60であることを特徴としている。

発明の効果

- [0021] 請求の範囲第1項の位相差フィルムの発明は、フィルムの端部を把持し、搬送方向と直交する方向に延伸する手段がフィルム製膜工程の一部に具備されている製造工程において製造される位相差フィルムであって、温度23℃、湿度55%RHでの測定条件下で測定した該フィルム延伸方向の弾性率(E_{23})が3.4～4.4GPaであり、かつ温度50℃、湿度55%RHでの測定条件下で測定した該フィルム延伸方向の弾性率(E_{50})と、上記の弾性率(E_{23})との差(E_{23-50})が、下記式(1)を満たすものであり、偏光子と接合される側の位相差フィルム表面に存在する添加物量を、質量比で100とした場合、ガラス面と粘着される側の位相差フィルム表面に存在する添加物量が、質量比で20～70である。

- [0022] 式(1) $0.30 \leq E_{23-50} \leq 0.80$

ただし、 $E_{23-50} = E_{23} - E_{50}$ とする。

- [0023] 本発明の位相差フィルムによれば、温度23℃、湿度55%RHでの測定条件下で測定したフィルム延伸方向の弾性率(E_{23})と、温度50℃、湿度55%RHでの測定条件下で測定したフィルム延伸方向の弾性率(E_{50})との差(E_{23-50})が、上記の式(1)を満たす、すなわち、例えば大画面VA型液晶パネルパネルのバックライト点灯により位相差フィルムの温度は50℃近くまで達することがあり、その状態での位相差フィルム単体の弾性率(E_{50})が、温度23℃での弾性率(E_{23})に比べて0.3～0.8GPaの範囲で低いときに、偏光子の収縮力に応じて保護フィルムあるいは位相差フィルム自体が変形することができて、大画面VA型液晶パネルにおけるコーナームラを改良することができるという効果が顕著であるという効果を奏する。

- [0024] とくに、本発明の位相差フィルムによれば、環境変動によって生じる偏光子の収縮

力に、位相差フィルムが負けることなく、偏光フィルム自体の寸法変化を防止することができ、また、偏光フィルムのいわゆるカールを防止することができて、液晶パネルの製造を生産性よく実施することができるという効果を奏する。

[0025] また請求の範囲第1項の発明は、位相差フィルムのうち、偏光子と接する面の可塑剤量を、ガラス側に接する面の可塑剤量より少なくすることで、コーナームラの発生を大幅に抑制することができるという効果を奏する。

[0026] これは、位相差フィルムの偏光子側の表面可塑剤量を多くすることで、位相差フィルムとPVA(偏光子)の接合力が高まる一方、位相差フィルムのガラス側の表面は可塑剤量が少ないことで、温度変化によるPVAの収縮によって生じる応力が位相差フィルムに伝わる際、その力が相対的に弱まるため、複屈折の乱れが生じにくいことが要因になっているものと、考えられる。

[0027] 請求の範囲第2項の発明は、上記請求の範囲第1項に記載の位相差フィルムであって、フィルムに含まれるフィルムの膜厚が、35~60 μ mであるもので、本発明によれば、近年の薄型ディスプレイ、とくに大きいサイズのTV等の薄型ディスプレイの用途に用いられる位相差フィルムの薄膜化の要望に充分に応えることができるという効果を奏する。

[0028] 請求の範囲第3項の発明は、請求の範囲第1項または第2項に記載の位相差フィルムであって、フィルムに含まれる樹脂の固有粘度(IV)が、1.3~1.7であるもので、本発明によれば、位相差フィルムの製造段階において、フィルムが裂けるのを防止することができるとともに、フィルム延伸工程での破断の危険性を回避することができるという効果を奏する。

[0029] 請求の範囲第4項の発明は、請求の範囲第1項~第3項のうちのいずれか一項に記載の位相差フィルムであって、フィルムに含まれる樹脂の主成分がセルロースエステルであり、該セルロースエステルがセルロースアセテートもしく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から選択される少なくとも1種を含有するもので、本発明によれば、フィルムを構成する樹脂として、上記のようなセルロースエステルを使用することにより、フィルムの透明性を保ちつつ、大画面VA型液晶パネルにおけるコーナームラを改良することができる位相差フィルムが得られると

いう効果を奏する。

- [0030] 請求の範囲第5項の発明は、請求の範囲第4項に記載の位相差フィルムであって、セルロースエステルのエステル基置換度が、2.42～2.60であるもので、本発明によれば、エステル基置換度が上記のように規定されたセルロースエステルを使用することにより、フィルムの透明性を保ちつつ、偏光膜との接着性がよい位相差フィルムが得られるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

- [0031] [図1]フィルム延伸工程での延伸角度を説明する説明図である。
 [図2]本発明の方法に用いられる延伸工程の一例を示す概略平面図である。
 [図3]本発明の方法に用いられるテンター延伸装置の一例を模式的に示す概略平面図である。

符号の説明

- [0032] 1a:左側輪状チェーン(回転駆動装置)
 1b:右側輪状チェーン(回転駆動装置)
 2a:左側クリップ
 2b:右側クリップ
 3a:左側クリップクローザー
 3b:右側クリップクローザー
 4a:左側クリップオープナー
 4b:右側クリップオープナー
 10a:テンター延伸装置

発明を実施するための最良の形態

- [0033] つぎに、本発明の実施の形態を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。
- [0034] 本発明による位相差フィルムは、温度23°C、湿度55%RHでの測定条件下で測定した該フィルム延伸方向の弾性率(E_{23})が3.4～4.4GPaであり、かつ温度50°C、湿度55%RHでの測定条件下で測定した該フィルム延伸方向の弾性率(E_{50})と、上記の弾性率(E_{23})との差(E_{23-50})が、下記式(1)を満たすものである。

[0035] 式(1) $0.30 \leq E_{23-50} \leq 0.80$

ただし、 $E_{23-50} = E_{23} - E_{50}$ とする。

[0036] 本発明において、大画面VA型液晶パネルにおけるコーナームラの改善には、偏光子の収縮力に応じて保護フィルムあるいは位相差フィルム自体が変形することが重要であり、特に、例えば大画面VA型液晶パネルパネルのバックライト点灯により位相差フィルムの温度は50°C近くまで達することがあり、その状態での位相差フィルム単体の弾性率(E_{50})が、温度23°Cでの弾性率(E_{23})に比べて0.3~0.8GPaの範囲で低いときに、効果が顕著であり、本発明によれば、大画面VA型液晶パネルにおけるコーナームラを改良することができるものである。

[0037] 以下、これらについて、詳述する。

[0038] 本発明に係る位相差フィルムは、製造が容易であること、偏光膜との接着性がよいこと、光学的に透明であること等が好ましい要件として挙げられ、中でもポリマーフィルムであることが好ましい。

[0039] 本発明でいう透明とは、可視光の透過率60%以上であることをさし、好ましくは80%以上であり、特に好ましくは90%以上である。

[0040] 上記の性質を有していれば、前記ポリマーフィルムに特に限定はないが、例えば、セルロースジアセテートフィルム、セルローストリアセテートフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム等のセルロースエステル系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリアリレート系フィルム、ポリスルホン(ポリエーテルスルホンも含む)系フィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレンビニルアルコールフィルム、シンジオタクティックポリスチレン系フィルム、ポリカーボネートフィルム、シクロオレフィン系ポリマーフィルム(アトロン(JSR社製)、ゼオネックス、ゼオノア(以上、日本ゼオン社製)、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリエーテルケトンイミドフィルム、ポリアミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ナイロンフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、アクリルフィルムまたはガラス板等を挙げるができる。中でも、セルロースエステル系フィ

ルム、シクロオレフィンポリマーフィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリスルホン(ポリエーテルスルホンを含む)系フィルムが好ましく、本発明においては、特にセルロースエステル系フィルム、シクロオレフィンポリマーフィルム、ポリカーボネート系フィルムが、製造上、コスト面、透明性、接着性等の観点から好ましく用いられる。これらのフィルムは、熔融流延製膜で製造されたフィルムであっても、溶液流延製膜で製造されたフィルムであってもよい。

[0041] また、本発明の位相差フィルムは、特開2000-190385号公報、特開2004-4474号公報、特開2005-195811号公報等に記載の上記フィルム上にポリマー層としてポリアミドまたはポリイミド等の光学異方性層を設けたポリマーフィルムであることも好ましい。

[セルロースエステルフィルム]

本発明に係る位相差フィルムの主成分として好ましいセルロースエステルは、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートが好ましく、中でも、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられる。

[0042] 特に、フィルムに含まれる樹脂の主成分がセルロースエステルであり、該セルロースエステルが、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートの中から選択される少なくとも1種を含有するのが、好ましい。

[0043] このように、本発明において、フィルムを構成する樹脂として、上記のようなセルロースエステルを使用することにより、フィルムの透明性を保ちつつ、大画面VA型液晶パネルにおけるコーナームラを改良することができる。

[0044] ここで、セルロースエステルのエステル基置換度は、2.42~2.60であるものが好ましい。エステル基置換度がこのように規定されたセルロースエステルを使用することにより、フィルムの透明性を保ちつつ、偏光膜との接着性がよい位相差フィルムが得られるものである。これらのセルロースエステルは、公知の方法で合成することができる。

[0045] 本発明において、フィルムに含まれる樹脂の固有粘度(IV)が、1.3~1.7である

のが好ましく、本発明によれば、位相差フィルムの製造段階において、フィルムが避けるのを防止することができるとともに、フィルム延伸工程での破断の危険性を回避することができる。

[0046] ここで、フィルムに含まれる樹脂の固有粘度(IV)の測定は、ウベローデ型粘度計を用いて行なうことができる。具体的には、溶媒としてテトラヒドロフランを用い、セルロースエステル樹脂を溶媒に溶かして、サンプル濃度0.2g/dl、0.6g/dl、1.0g/dlの溶液(温度20℃)を調製する。ウベローデ型粘度計によって、それぞれの濃度(C)における比粘度(η_{sp})を求め、次式

[0047] [数1]

$$\text{固有粘度} [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

[0048] により濃度零に外挿し、固有粘度 $[\eta]$ を求める。

[0049] 本発明に係る位相差フィルムとして、セルロースエステルを用いる場合、セルロースエステルの原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ(針葉樹由来、広葉樹由来)、ケナフ等を挙げることができる。またそれらから得られたセルロースエステルはそれぞれ任意の割合で混合使用することができる。これらのセルロースエステルは、アシル化剤が酸無水物(無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸)である場合には、酢酸のような有機酸やメチレンクロライド等の有機溶媒を用い、硫酸のようなプロトン性触媒を用いてセルロース原料と反応させて得ることができる。

[0050] アシル化剤が酸クロライド(CH_3COCl 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$)の場合には、触媒としてアミンのような塩基性化合物を用いて反応が行なわれる。具体的には、特開平10-45804号に記載の方法等を参考にして合成することができる。また、本発明に用いられるセルロースエステルは各置換度に合わせて上記アシル化剤量を混合して反応させたものであり、セルロースエステルはこれらアシル化剤がセルロース分子の水酸基に反応する。セルロース分子はグルコースユニットが多数連結したのからなっており、グルコースユニットに3個の水酸基がある。この3個の水酸基にアシル基

が誘導された数を置換度(モル%)という。例えば、セルローストリアセテートはグルコースユニットの3個の水酸基全てにアセチル基が結合している(実際には2.6~3.0)。

- [0051] 本発明に用いられるセルロースエステルとしては、前述のように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、またはセルロースアセテートプロピオネートブチレートのようなアセチル基の他にプロピオネート基またはブチレート基が結合したセルロースの混合脂肪酸エステルが特に好ましく用いられる。なお、プロピオネート基を置換基として含むセルロースアセテートプロピオネートは耐水性に優れ、液晶画像表示装置用のフィルムとして有用である。
- [0052] アシル基の置換度の測定方法はASTM-D817-96の規定に準じて測定することができる。
- [0053] セルロースエステルの数平均分子量は、40000~200000が、成型した場合の機械的強度が強く、かつ、溶液流延法の場合は適度なドープ粘度となり好ましく、さらに好ましくは、50000~150000である。また、質量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)が1.4~4.5の範囲であることが好ましい。
- [0054] ここで、セルロースエステルの平均分子量については、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定できるので、これを用いて数平均分子量(Mn)、及び質量平均分子量(Mw)を算出することができる。
- [0055] 下記に示す装置、材料を用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によりセルロースエステルの質量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)を測定した。平均分子量の測定条件は、以下の通りである。
- [0056] ゲルパーミエーションクロマトグラフィー
溶媒(溶離液):ジクロロメタン
カラム名:昭和電工製 GPCk806-GPCk805-GPCk803 (3本)
試料濃度:0.1(質量%)
流量:1.0(ml/分)
試料注入量:100(μ l)
標準試料:ポリスチレン(Mw:500万~670万)

温度:25°C

検出:RI(示唆屈折率計)

これらセルロースエステルは、一般的に溶液流延製膜法と呼ばれるセルロースエステル溶解液(ドープ)を、例えば、無限に移送する無端の金属ベルトまたは回転する金属ドラムの流延用支持体上加圧ダイからドープを流延(キャスト)し製膜する方法で製造されることが好ましい。

[0057] これらドープの調製に用いられる有機溶媒としては、セルロースエステルを溶解でき、かつ、適度な沸点であることが好ましく、例えば、メチレンクロライド、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセト酢酸メチル、アセトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、シクロヘキサノン、蟻酸エチル、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、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等を挙げるができるが、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物、ジオキソラン誘導体、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン、アセト酢酸メチル等が好ましい有機溶媒(即ち、良溶媒)として挙げられる。

[0058] また、下記の製膜工程に示すように、溶媒蒸発工程において流延用支持体上に形成されたウェブ(ドープ膜)から溶媒を乾燥させる時に、ウェブ中の発泡を防止する観点から、用いられる有機溶媒の沸点としては、30~80°Cが好ましく、例えば、上記記載の良溶媒の沸点は、メチレンクロライド(沸点40.4°C)、酢酸メチル(沸点56.32°C)、アセトン(沸点56.3°C)、酢酸エチル(沸点76.82°C)等である。

[0059] 上記記載の良溶媒の中でも溶解性に優れるメチレンクロライド、あるいは酢酸メチルが好ましく用いられる。

[0060] 上記有機溶媒の他に、0.1質量%~40質量%の炭素原子数1~4のアルコールを含有させることが好ましい。特に好ましくは5~30質量%で前記アルコールが含まれることが好ましい。これらは上記記載のドープを流延用支持体に流延後、溶媒が蒸発を始めアルコールの比率が多くなるとウェブ(ドープ膜)がゲル化し、ウェブを丈夫

にし流延用支持体から剥離することを容易にするゲル化溶媒として用いられ、これらの割合が少ない時は非塩素系有機溶媒のセルロースエステルの溶解を促進する役割もある。

- [0061] 炭素原子数1～4のアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール等を挙げることができる。
- [0062] これらの溶媒のうち、ドープの安定性がよく、沸点も比較的lowく、乾燥性もよいことからエタノールが好ましい。好ましくは、メチレンクロライド70質量%～95質量%に対してエタノール5質量%～30質量%を含む溶媒を用いることが好ましい。メチレンクロライドの代わりに酢酸メチルを用いることもできる。このとき、冷却溶解法によりドープを調製してもよい。
- [0063] 本発明に用いられる可塑剤としては、リン酸エステル系可塑剤、非リン酸エステル系可塑剤が好ましく用いられる。
- [0064] リン酸エステル系可塑剤としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、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、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等が挙げられる。
- [0065] 非リン酸エステル系可塑剤としては、フタル酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、多価アルコール系可塑剤、グリコレート系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、脂肪酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤等を好ましく用いることができるが、特に本発明の効果をj得る上で、好ましくは多価アルコール系可塑剤、ポリエステル系可塑剤及び多価カルボン酸系可塑剤を使用することが好ましい。
- [0066] 多価アルコールエステルは2価以上の脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステルよりなり、分子内に芳香環またはシクロアルキル環を有することが好ましい。
- [0067] 本発明に用いられる多価アルコールは、つぎの一般式(1)で表される。
- [0068] 一般式(1) $R_1 - (OH)_n$
 (ただし、 R_1 はn価の有機基、nは2以上の正の整数を表す)
 好ましい多価アルコールの例としては、例えば以下のようなものをあげることができ

るが、本発明はこれらに限定されるものではない。アドニトール、アラビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジブチレングリコール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ヘキサントリオール、ガラクトール、マンニトール、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール、ピナコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、キシリトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等を挙げるができる。中でも、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが好ましい。

[0069] 本発明の多価アルコールエステルに用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸を用いると、透湿性、保留性を向上させる点で好ましい。好ましいモノカルボン酸の例としては、以下のようなものを挙げるができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0070] 脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数1~32の直鎖または側鎖を持った脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数1~20であることがさらに好ましく、炭素数1~10であることが特に好ましい。酢酸を用いるとセルロースエステルとの相溶性が増すため好ましく、酢酸と他のモノカルボン酸を混合して用いることも好ましい。

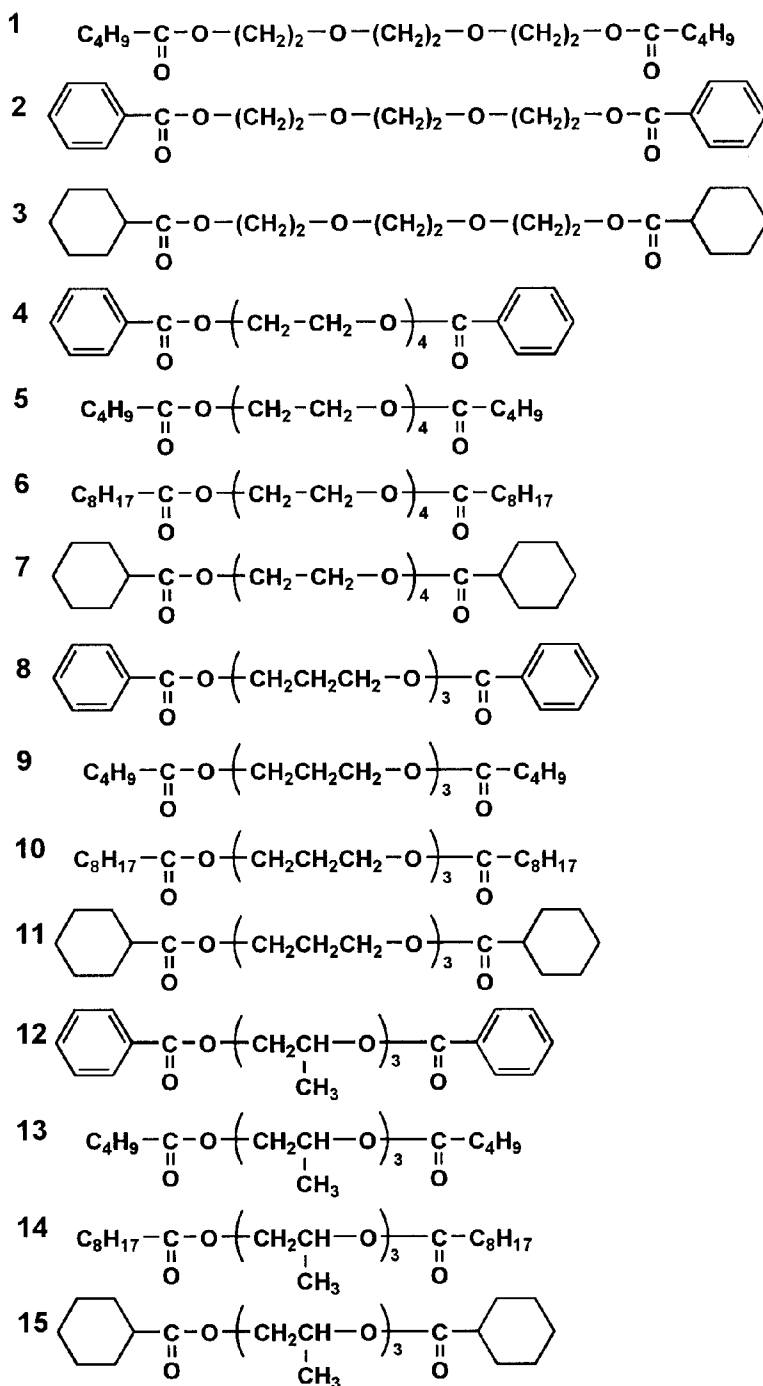
[0071] 好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチルーヘキサノールカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げるができる。好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサノールカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げるができる。好ましい芳香族モノカルボン

酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環にアルキル基を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上持つ芳香族モノカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。特に、安息香酸が好ましい。

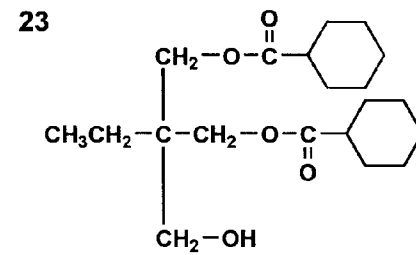
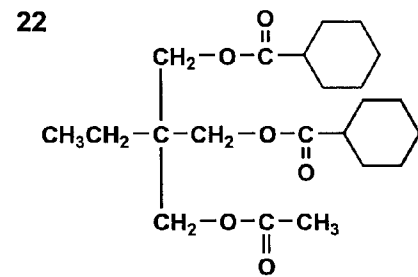
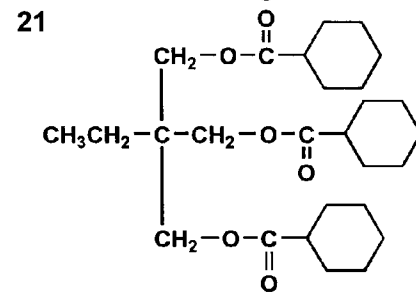
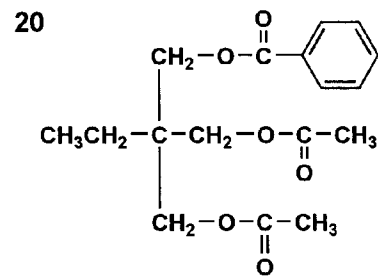
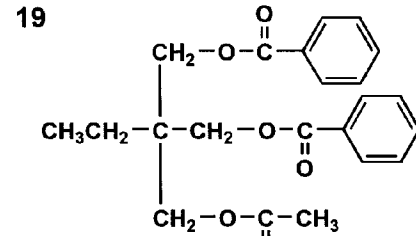
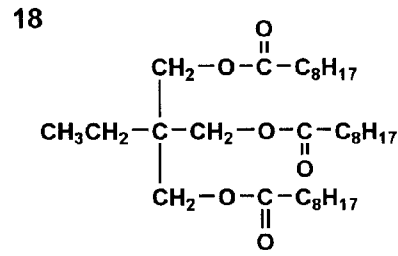
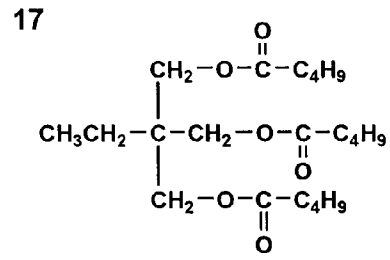
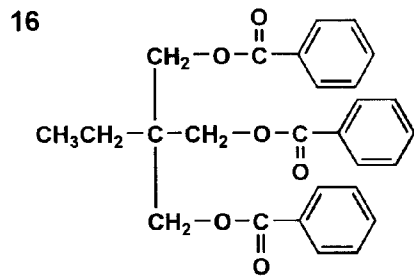
[0072] 多価アルコールエステルの分子量300～1500の範囲であることが好ましく、350～750の範囲であることがさらに好ましい。分子量が大きい方が揮発し難くなるため好ましく、透湿性、セルロースエステルとの相溶性の点では小さい方が好ましい。多価アルコールエステルに用いられるカルボン酸は一種類でもよいし、二種以上の混合であってもよい。また、多価アルコール中のOH基は全てエステル化してもよいし、一部をOH基のままで残してもよい。以下に、多価アルコールエステルの具体的化合物を示す。

[0073] 本発明に係る多価アルコールエステルの含有量は、セルロースエステルフィルム中に1～15質量%含有することが好ましく、特に3～10質量%含有することが好ましい。

[0074] [化1]

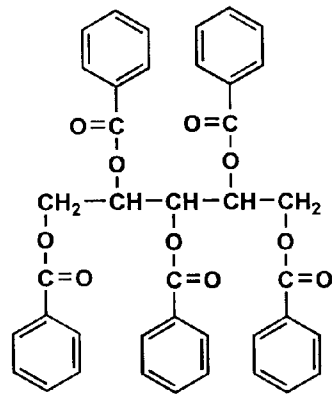


[0075] [化2]

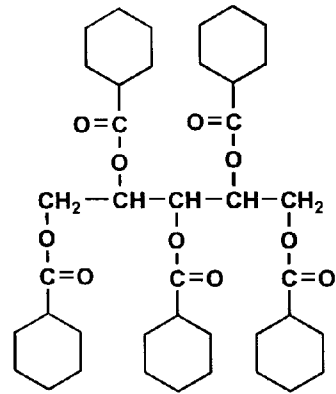


[0076] [化3]

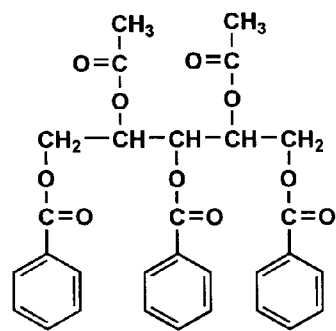
24



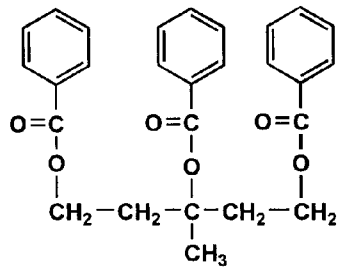
25



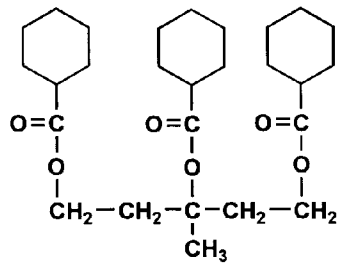
26



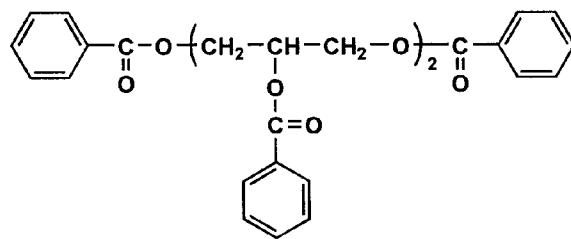
27



28

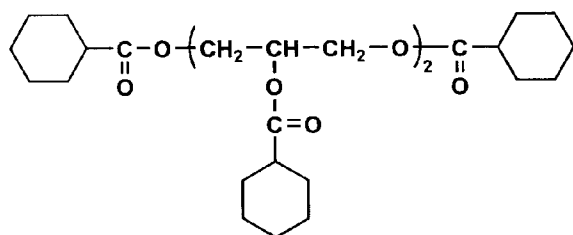


29

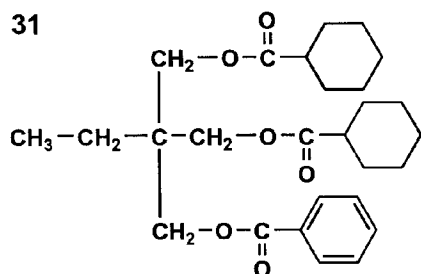


[0077] [化4]

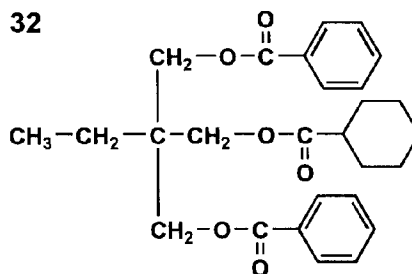
30



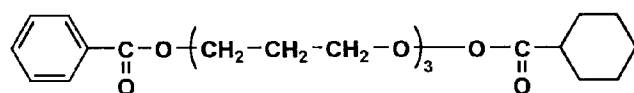
31



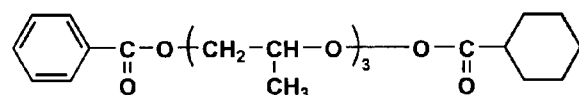
32



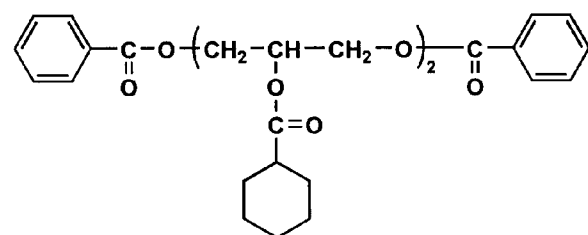
33



34



35



[0078] (ポリエステル系可塑剤)

ポリエステル系可塑剤は特に限定されないが、分子内に芳香環またはシクロアルキル環を有するポリエステル系可塑剤を好ましく用いることができる。好ましいポリエステル系可塑剤としては、特に限定されないが、例えば、下記一般式(2)で表せる芳香族末端エステル系可塑剤が好ましい。

[0079] 一般式(2) $B-(G-A)_n-G-B$

(式中、Bはベンゼンモノカルボン酸残基、Gは炭素数2～12のアルキレングリコール残基または炭素数6～12のアリールグリコール残基または炭素数が4～12のオキシアルキレングリコール残基、Aは炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸残基または炭素数6～12のアリールジカルボン酸残基を表し、またnは1以上の整数を表す。)

一般式(2)中、Bで示されるベンゼンモノカルボン酸残基とGで示されるアルキレングリコール残基またはオキシアルキレングリコール残基またはアリールグリコール残基、Aで示されるアルキレンジカルボン酸残基またはアリールジカルボン酸残基とから構成されるものであり、通常のポリエステル系可塑剤と同様の反応により得られる。

[0080] 本発明で使用されるポリエステル系可塑剤のベンゼンモノカルボン酸成分としては、例えば、安息香酸、パラターシャリブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、ノルマルプロピル安息香酸、アミノ安息香酸、アセトキシ安息香酸等があり、これらはそれぞれ1種または2種以上の混合物として使用することができる。

[0081] 本発明に用いられるポリエステル系可塑剤の炭素数2～12のアルキレングリコール成分としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-プロパンジオール、2-メチル1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール(ネオペンチルグリコール)、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール(3, 3-ジメチロールペンタン)、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール(3, 3-ジメチロールヘプタン)、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2, 4-トリメチル1, 3-ペンタンジオール、2-エチル1, 3-ヘキサジオール、2-メチル1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-オクタデカンジオール等があり、これらのグリコールは、1種または2種以上の混合物として使用される。特に炭素数2～12のアルキレングリコールがセルロースエステルとの相溶性に優れているため、特に好ましい。

[0082] また、本発明に用いられる芳香族末端エステルの炭素数4～12のオキシアルキレ

ングリコール成分としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等があり、これらのグリコールは、1種または2種以上の混合物として使用できる。

[0083] 本発明に用いられる芳香族末端エステル炭素数4~12のアルキレンジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、フマール酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等があり、これらは、それぞれ1種または2種以上の混合物として使用される。炭素数6~12のアリーレンジカルボン酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1,5ナフタレンジカルボン酸、1,4ナフタレンジカルボン酸等がある。

[0084] 本発明で使用されるポリエステル系可塑剤は、数平均分子量が、好ましくは300~1500、より好ましくは400~1000の範囲が好適である。また、その酸価は、0.5mg KOH/g以下、水酸基価は25mgKOH/g以下、より好ましくは酸価0.3mgKOH/g以下、水酸基価は15mgKOH/g以下のものが好適である。

[0085] 以下、本発明に好ましい芳香族末端エステル系可塑剤の合成例を示す。

[0086] 〈サンプルNo. 1(芳香族末端エステルサンプル)〉

反応容器にフタル酸410部、安息香酸610部、ジプロピレングリコール737部、及び触媒としてテトライソプロピルチタネート0.40部を一括して仕込み窒素気流中で攪拌下、還流凝縮器を付して過剰の1価アルコールを還流させながら、酸価が2以下になるまで130~250°Cで加熱を続け生成する水を連続的に除去した。ついで200~230°Cで100~最終的に4×10²Pa以下の減圧下、留出分を除去し、この後濾過して次の性状を有する芳香族末端エステル系可塑剤を得た。

[0087] 粘度(25°C、mPa・s);43400

酸価 ;0.2

〈サンプルNo. 2(芳香族末端エステルサンプル)〉

反応容器に、フタル酸410部、安息香酸610部、エチレングリコール341部、及び触媒としてテトライソプロピルチタネート0.35部を用いる以外はサンプルNo. 1と全く同様にして次の性状を有する芳香族末端エステルを得た。

[0088] 粘度(25°C、mPa・s);31000

酸価 ;0.1

〈サンプルNo. 3(芳香族末端エステルサンプル)〉

反応容器に、フタル酸410部、安息香酸610部、1, 2-プロパンジオール418部、及び触媒としてテトライソプロピルチタネート0.35部を用いる以外はサンプルNo. 1と全く同様にして次の性状を有する芳香族末端エステルを得た。

[0089] 粘度(25°C、mPa・s);38000

酸価 ;0.05

〈サンプルNo. 4(芳香族末端エステルサンプル)〉

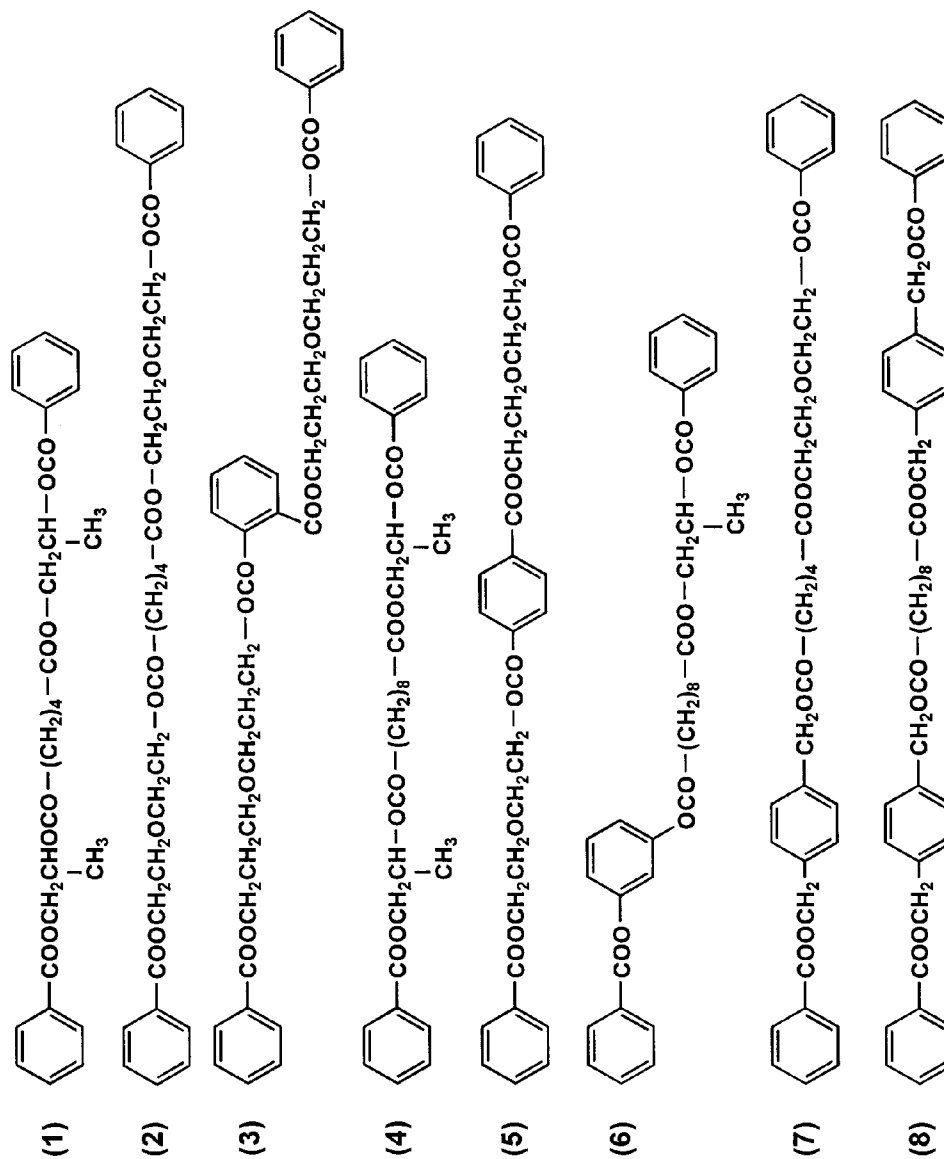
反応容器に、フタル酸410部、安息香酸610部、1, 3-プロパンジオール418部、及び触媒としてテトライソプロピルチタネート0.35部を用いる以外はサンプルNo. 1と全く同様にして次の性状を有する芳香族末端エステルを得た。

[0090] 粘度(25°C、mPa・s);37000

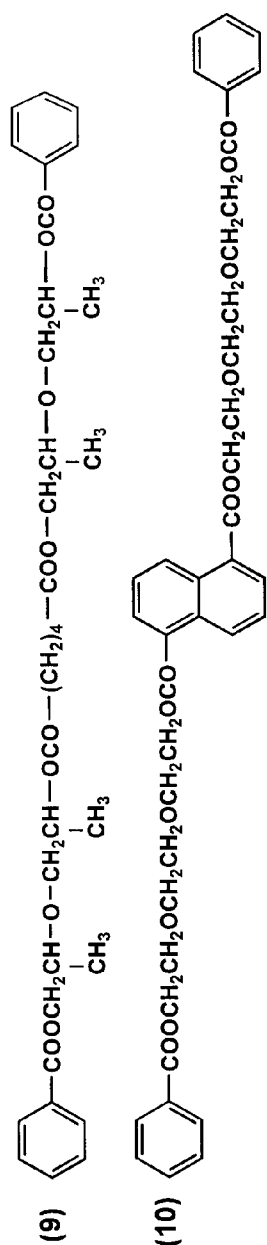
酸価 ;0.05

以下に、本発明に用いられる芳香族末端エステル系可塑剤の具体的化合物を示すが、本発明はこれに限定されない。

[0091] [化5]



[0092] [化6]



[0093] 本発明に有用な多価カルボン酸系可塑剤は2価以上、好ましくは2価～20価の多価カルボン酸とアルコールのエステルよりなる。また、脂肪族多価カルボン酸は2～20価であることが好ましく、芳香族多価カルボン酸、脂環式多価カルボン酸の場合は3価～20価であることが好ましい。

[0094] 本発明に用いられる多価カルボン酸はつぎの一般式(3)で表される。

[0095] 一般式(3) $\text{R}_5(\text{COOH})_m(\text{OH})_n$

(ただし、 R_5 は $(m+n)$ 価の有機基、 m は2以上の正の整数、 n は0以上の整数、CO

OH基はカルボキシル基、OH基はアルコール性またはフェノール性水酸基を表す)

好ましい多価カルボン酸の例としては、例えば以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸のような3価以上の芳香族多価カルボン酸またはその誘導体、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸のような脂肪族多価カルボン酸、酒石酸、タルトロン酸、リンゴ酸、クエン酸のようなオキシ多価カルボン酸等を好ましく用いることができる。特にオキシ多価カルボン酸を用いることが、保留性向上等の点で好ましい。

[0096] 本発明に用いられる多価カルボン酸エステル化合物に用いられるアルコールとしては特に制限はなく公知のアルコール、フェノール類を用いることができる。例えば炭素数1~32の直鎖または側鎖を持った脂肪族飽和アルコールまたは脂肪族不飽和アルコールを好ましく用いることができる。炭素数1~20であることがさらに好ましく、炭素数1~10であることが特に好ましい。また、シクロペンタノール、シクロヘキサノール等の脂環式アルコールまたはその誘導体、ベンジルアルコール、シナミルアルコール等の芳香族アルコールまたはその誘導体等も好ましく用いることができる。

[0097] 多価カルボン酸としてオキシ多価カルボン酸を用いる場合は、オキシ多価カルボン酸のアルコール性またはフェノール性の水酸基をモノカルボン酸を用いてエステル化してもよい。好ましいモノカルボン酸の例としては以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0098] 脂肪族モノカルボン酸としては炭素数1~32の直鎖または側鎖を持った脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数1~20であることがさらに好ましく、炭素数1~10であることが特に好ましい。

[0099] 好ましい脂肪族モノカルボン酸としては酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチルーヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキド

ン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

- [0100] 好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。
- [0101] 好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環にアルキル基を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上もつ芳香族モノカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。特に酢酸、プロピオン酸、安息香酸であることが好ましい。
- [0102] 多価カルボン酸エステル化合物の分子量は特に制限はないが、分子量300～1000の範囲であることが好ましく、350～750の範囲であることがさらに好ましい。保留性向上の点では大きい方が好ましく、透湿性、セルロースエステルとの相溶性の点では小さい方が好ましい。
- [0103] 本発明に用いられる多価カルボン酸エステルに用いられるアルコール類は一種類でもよいし、二種以上の混合であってもよい。
- [0104] 本発明に用いられる多価カルボン酸エステル化合物の酸価は1mgKOH/g以下であることが好ましく、0.2mgKOH/g以下であることがさらに好ましい。
- [0105] 特に好ましい多価カルボン酸エステル化合物の例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、トリエチルシトレート、トリブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート(ATEC)、アセチルトリブチルシトレート(ATBC)、ベンゾイルトリブチルシトレート、アセチルトリフェニルシトレート、アセチルトリベンジルシトレート、酒石酸ジブチル、酒石酸ジアセチルジブチル、トリメリット酸トリブチル、ピロメリット酸テトラブチル等が挙げられる。
- [0106] これらの可塑剤は単独あるいは2種以上混合して用いることができる。可塑剤の使用量は、セルロース誘導体に対して1質量%未満ではフィルムの透湿度を低減させる効果が少ないため好ましくなく、20質量%を越えるとフィルムから可塑剤がブリードアウトし、フィルムの物性が劣化するため、1～20質量%が好ましい。6～16質量%がさらに好ましく、特に好ましくは8～13質量%である。

- [0107] 本発明の位相差フィルムには、紫外線吸収剤が好ましく用いられる。
- [0108] 紫外線吸収剤としては、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な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く用いられる。
- [0109] 本発明に好ましく用いられる紫外線吸収剤の具体例としては、例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0110] ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば下記の紫外線吸収剤を具体例として挙げるが、本発明はこれらに限定されない。
- [0111] UV-1:2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール
 UV-2:2-(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
 UV-3:2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール
 UV-4:2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール
 UV-5:2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール
 UV-6:2, 2-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)
 UV-7:2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール
 UV-8:2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール(TINUVIN171、Ciba製)
 UV-9:オクチル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートと2-エチルヘキシル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル

ル)フェニル]プロピオネートの混合物(TINUVIN109、Ciba製)

また、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては下記の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0112] UV-10:2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン

UV-11:2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン

UV-12:2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン

UV-13:ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニルメタン)

本発明で好ましく用いられる紫外線吸収剤としては、透明性が高く、偏光板や液晶の劣化を防ぐ効果に優れたベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく、不要な着色がより少ないベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が特に好ましく用いられる。

[0113] また、特開2001-187825に記載されている分配係数が9.2以上の紫外線吸収剤は、長尺フィルムの面品質を向上させ、塗布性にも優れている。特に分配係数が10.1以上の紫外線吸収剤を用いることが好ましい。

[0114] また、特開平6-148430号に記載の一般式(1)または一般式(2)、特開2002-47357の一般式(3)、(6)、(7)記載の高分子紫外線吸収剤(または紫外線吸収性ポリマー)あるいは特開2002-169020の段落番号[0027]~[0055]記載の紫外線吸収性共重合ポリマーも好ましく用いられる。高分子紫外線吸収剤としては、PUVA-30M(大塚化学株式会社製)等が市販されている。

[0115] 本発明の位相差フィルムには酸化防止剤を用いることができる。高湿高温の状態に液晶画像表示装置等がおかれた場合には、偏光板保護フィルムの劣化が起こる場合がある。酸化防止剤は、例えば、偏光板保護フィルム中の残留溶媒量のハロゲンやリン酸系可塑剤のリン酸等により偏光板保護フィルムが分解するのを遅らせたり、防いだりする役割を有するので、前記偏光板保護フィルムに含有させるのが好ましい。

[0116] このような酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレン

グリコールービス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールービス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリン)-1, 3, 5-トリアジン、2, 2-チオージエチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N' -ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレイト等を挙げることができる。

[0117] 特に、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコールービス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好ましい。また、例えば、N, N' -ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。

[0118] これらの化合物の添加量は、セルロース誘導体に対して質量割合で1ppm~1.0%が好ましく、10~1000ppmがさらに好ましい。

[0119] また、本発明に係る位相差フィルムには滑り性を付与するため、微粒子を用いることが好ましい。

[0120] 本発明に係る位相差フィルムに添加される微粒子の1次平均粒子径としては、20nm以下が好ましく、さらに好ましくは、5~16nmであり、特に好ましくは、5~12nmである。これらの微粒子は0.1~5 μ mの粒径の2次粒子を形成して位相差フィルムに含まれることが好ましく、好ましい平均粒径は0.1~2 μ mであり、さらに好ましくは0.2~0.6 μ mである。これにより、フィルム表面に高さ0.1~1.0 μ m程度の凹凸を形成し、これによってフィルム表面に適切な滑り性を与えることができる。

[0121] 本発明に用いられる微粒子の1次平均粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡(倍率50万~200万倍)で粒子の観察を行ない、粒子100個を観察し、粒子径を測定しそ

の平均値をもって、1次平均粒子径とした。

[0122] 微粒子の見掛比重としては、70g/リットル以上が好ましく、さらに好ましくは、90～200g/リットルであり、特に好ましくは、100～200g/リットルである。見掛比重が大きい程、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く、また、本発明のように固形分濃度の高いドープを調製する際には、特に好ましく用いられる。

[0123] 1次粒子の平均径が20nm以下、見掛比重が70g/リットル以上の二酸化珪素微粒子は、例えば、気化させた四塩化珪素と水素を混合させたものを1000～1200℃にて空气中で燃焼させることで得ることができる。また例えばアエロジル200V、アエロジルR972V(以上、日本アエロジル株式会社製)の商品名で市販されており、それらを使用することができる。

[0124] 上記記載の見掛比重は二酸化珪素微粒子を一定量メスシリンダーに採り、この時の重さを測定し、下記式で算出したものである。

[0125] 見掛比重(g/リットル) = 二酸化珪素質量(g) / 二酸化珪素の容積(リットル)

本発明に用いられる微粒子の分散液を調製する方法としては、例えば以下に示すような3種類が挙げられる。

《調製方法A》

溶剤と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行なう。これを微粒子分散液とする。微粒子分散液をドープ液に加えて攪拌する。

《調製方法B》

溶剤と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行なう。これを微粒子分散液とする。別に溶剤に少量のセルローストリアセテートを加え、攪拌溶解する。これに前記微粒子分散液を加えて攪拌する。これを微粒子添加液とする。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。

《調製方法C》

溶剤に少量のセルローストリアセテートを加え、攪拌溶解する。これに微粒子を加えて分散機で分散を行なう。これを微粒子添加液とする。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。

[0126] 調製方法Aは二酸化珪素微粒子の分散性に優れ、調製方法Cは二酸化珪素微粒子が再凝集しにくい点で優れている。中でも、上記記載の調製方法Bは二酸化珪素微粒子の分散性と、二酸化珪素微粒子が再凝集しにくい等、両方に優れている好ましい調製方法である。

《分散方法》

二酸化珪素微粒子を溶剤などと混合して分散する時の二酸化珪素の濃度は5質量%～30質量%が好ましく、10質量%～25質量%がさらに好ましく、15～20質量%が最も好ましい。分散濃度は高い方が、添加量に対する液濁度は低くなる傾向があり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

[0127] 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。

[0128] セルロースエステルに対する二酸化珪素微粒子の添加量はセルロースエステル100質量部に対して、二酸化珪素微粒子は0.01質量部～5.0質量部が好ましく、0.05質量部～1.0質量部がさらに好ましく、0.1質量部～0.5質量部が最も好ましい。添加量が多い方が、動摩擦係数に優れ、添加量が少ない方が、凝集物が少なくなる。

[0129] 分散機は通常の分散機が使用できる。分散機は大きく分けてメディア分散機とメディアレス分散機に分けられる。二酸化珪素微粒子の分散にはメディアレス分散機がヘイズが低く好ましい。メディア分散機としてはボールミル、サンドミル、ダイノミルなどが挙げられる。メディアレス分散機としては超音波型、遠心型、高圧型などがあるが、本発明においては高圧分散装置が好ましい。高圧分散装置は、微粒子と溶媒を混合した組成物を、細管中に高速通過させることで、高剪断や高圧状態など特殊な条件を作り出す装置である。

[0130] 高圧分散装置で処理する場合、例えば、管径1～2000 μ mの細管中で装置内部の最大圧力条件が9.807MPa以上であることが好ましい。さらに好ましくは19.613MPa以上である。またその際、最高到達速度が100m/秒以上に達するもの、伝熱

速度が420kJ/時間以上に達するものが好ましい。

[0131] 上記のような高压分散装置には、Microfluidics Corporation社製超高压ホモジナイザ(商品名マイクロフルイダイザ)あるいはナノマイザ社製ナノマイザがあり、他にもマントンゴーリン型高压分散装置、例えば、イズミフードマシナリ製ホモジナイザ、三和機械株式会社社製UHN-01等が挙げられる。

[0132] また、微粒子を含むドープを流延支持体に直接接するように流延することが、滑り性が高く、ヘイズが低いフィルムが得られるので好ましい。

[0133] また、流延後に剥離して乾燥されロール状に巻き取られた後、ハードコート層や反射防止層等の機能性薄膜が設けられる。加工若しくは出荷されるまでの間、汚れや静電気によるゴミ付着等から製品を保護するために通常、包装加工がなされる。この包装材料については、上記目的が果たせれば特に限定されないが、フィルムからの残留溶媒の揮発を妨げないものが好ましい。具体的には、ポリエチレン、ポリエステル、ポリプロピレン、ナイロン、ポリスチレン、紙、各種不織布等が挙げられる。繊維がメッシュクロス状になったものは、より好ましく用いられる。

[0134] 本発明の位相差フィルムはリターデーション制御剤を含有してリターデーションの調整を行うことが好ましい。

(棒状化合物)

本発明の位相差フィルムは、溶液の紫外線吸収スペクトルの最大吸収波長(λ_{max})が250nmより短波長である棒状化合物をリターデーション制御剤として含有することが好ましい。

[0135] リターデーション制御剤の機能の観点では、棒状化合物は、少なくとも一つの芳香族環を有することが好ましく、少なくとも二つの芳香族環を有することがさらに好ましい。棒状化合物は、直線的な分子構造を有することが好ましい。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。

[0136] 例えば、分子軌道計算ソフト(例、WinMOPAC2000、富士通株式会社製)を用いて分子軌道計算を行ない、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、分子構造の角度が140度以上であることを意味する。棒状化合物は、液晶性を示すことが好ましい。棒状化合物は、加熱により液晶性を示す(サーモトロピック液晶性を有する)ことがさらに好ましい。液晶相は、ネマチク相またはスメクティック相が好ましい。

[0137] 棒状化合物としては、下記一般式(4)で表されるトランス-1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸エステル化合物が好ましい。

[0138] 一般式(4) $Ar1-L1-Ar2$

一般式(4)において、Ar1及び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、アリール基(芳香族性炭化水素基)、置換アリール基、芳香族性ヘテロ環基及び置換芳香族性ヘテロ環基を含む。アリール基及び置換アリール基の方が、芳香族性ヘテロ環基及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、及び1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。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、ピリミジン環及びピラジン環が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。

[0139] 置換アリール基及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、カルボキシル、シアノ、アミノ、アルキルアミノ基(例、メチルアミノ、エチルアミノ、ブチルアミノ、ジメチルアミノ)、ニトロ、スルホ、カルバモイル、アルキルカルバモイル基(例、N-メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N, N-ジメチルカルバモイル)、スルファモイル、アルキルスルファモイル基(例、N-

メチルスルファモイル、N-エチルスルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル)、ウレイド、アルキルウレイド基(例、N-メチルウレイド、N, N-ジメチルウレイド、N, N, N'-トリメチルウレイド)、アルキル基(例、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘプチル、オクチル、イソプロピル、s-ブチル、t-アミル、シクロヘキシル、シクロペンチル)、アルケニル基(例、ビニル、アリル、ヘキセニル)、アルキニル基(例、エチニル、ブチニル)、アシル基(例、ホルミル、アセチル、ブチリル、ヘキサノイル、ラウリル)、アシルオキシ基(例、アセトキシ、ブチリルオキシ、ヘキサノイルオキシ、ラウリルオキシ)、アルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ)、アリールオキシ基(例、フェノキシ)、アルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘプチルオキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例、フェノキシカルボニル)、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、ヘキシルオキシカルボニルアミノ)、アルキルチオ基(例、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチオ、ペンチルチオ、ヘプチルチオ、オクチルチオ)、アリールチオ基(例、フェニルチオ)、アルキルスルホニル基(例、メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、ブチルスルホニル、ペンチルスルホニル、ヘプチルスルホニル、オクチルスルホニル)、アミド基(例、アセトアミド、ブチルアミド基、ヘキシルアミド、ラウリルアミド)及び非芳香族性複素環基(例、モルホルル、ピラジニル)が含まれる。

[0140] 置換アリール基及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、カルボキシル、ヒドロキシル、アミノ、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、アルキルチオ基及びアルキル基が好ましい。アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基及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。アルキル部分及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、アミド基及び非芳香族性複素環基が含まれる。アルキル部分及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及びアルコキシ基が好ましい。

[0141] 一般式(4)において、L1は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、二価の飽和ヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 及びそれらの組み合わせからなる群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、1~20であることが好ましく、1~15であることがより好ましく、1~10であることがさらに好ましく、1~8であることがさらにまた好ましく、1~6であることが最も好ましい。

[0142] アルケニレン基及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。アルケニレン基及びアルキニレン基の炭素原子数は、2~10であることが好ましく、2~8であることがより好ましく、2~6であることがさらに好ましく、2~4であることがさらにまた好ましく、2(ビニレンまたはエチニレン)であることが最も好ましい。二価の飽和ヘテロ環基は、3員~9員のヘテロ環を有することが好ましい。ヘテロ環のヘテロ原子は、酸素原子、窒素原子、ホウ素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子またはゲルマニウム原子が好ましい。飽和ヘテロ環の例には、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、ピロリジン環、イミダゾリジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、1,3-ジオキサン環、1,4-ジオキサン環、テトラヒドロチオフェン環、1,3-チアゾリジン環、1,3-オキサゾリジン環、1,3-ジオキサラン環、1,3-ジチオラン環及び1,3,2-ジオキサボロランが含まれる。特に好ましい二価の飽和ヘテロ環基は、ピペラジン-1,4-ジイレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイレン及び1,3,2-ジオキサボロラン-2,5-ジイレンである。

[0143] 組み合わせからなる二価の連結基の例を示す。

[0144] L-1: $-\text{O}-\text{CO}-\text{アルキレン基}-\text{CO}-\text{O}-$

L-2: $-\text{CO}-\text{O}-\text{アルキレン基}-\text{O}-\text{CO}-$

L-3: $-\text{O}-\text{CO}-\text{アルケニレン基}-\text{CO}-\text{O}-$

L-4: $-\text{CO}-\text{O}-\text{アルケニレン基}-\text{O}-\text{CO}-$

L-5: $-\text{O}-\text{CO}-\text{アルキニレン基}-\text{CO}-\text{O}-$

L-6: $-\text{CO}-\text{O}-\text{アルキニレン基}-\text{O}-\text{CO}-$

L-7: $-\text{O}-\text{CO}-\text{二価の飽和ヘテロ環基}-\text{CO}-\text{O}-$

L-8: $-\text{CO}-\text{O}-\text{二価の飽和ヘテロ環基}-\text{O}-\text{CO}-$

一般式(4)の分子構造において、L1を挟んで、Ar1とAr2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、下記一般式(5)で表される化合物がさらに好ましい。

[0145] 一般式(5) $\text{Ar1}-\text{L2}-\text{X}-\text{L3}-\text{Ar2}$

一般式(5)において、Ar1及びAr2は、それぞれ独立に、芳香族基である。芳香族基の定義及び例は、一般式(4)のAr1及びAr2と同様である。

[0146] 一般式(5)において、L2及びL3は、それぞれ独立に、アルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 及びそれらの組み合わせからなる群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、1~10であることが好ましく、1~8であることがより好ましく、1~6であることがさらに好ましく、1~4であることがさらにまた好ましく、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。L2及びL3は、 $-\text{O}-\text{CO}-$ または $-\text{CO}-\text{O}-$ であることが特に好ましい。

[0147] 一般式(5)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。

[0148] 本発明の位相差フィルムの製造は、セルロースエステル及び前記可塑剤などの添加剤を溶剤に溶解させてドープを調製する工程、ドープをベルト状若しくはドラム状の金属支持体上に流延する工程、流延したドープをウェブとして乾燥する工程、金属支持体から剥離する工程、延伸する工程、さらに乾燥する工程、得られたフィルムを

さらに熱処理する工程、冷却後巻き取る工程により行なわれる。本発明の位相差フィルムは固形分中に好ましくはセルロースエステルを70～95質量%含有するものである。

- [0149] ドープを調製する工程について述べる。ドープ中のセルロースエステルの濃度は、濃度が高い方が金属支持体に流延した後の乾燥負荷が低減できて好ましいが、セルロースエステルの濃度が高過ぎると濾過時の負荷が増えて、濾過精度が悪くなる。これらを両立する濃度としては、10～35質量%が好ましく、さらに好ましくは、15～25質量%である。
- [0150] 本発明のドープで用いられる溶剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよいが、セルロースエステルの良溶剤と貧溶剤を混合して使用することが生産効率の点で好ましく、良溶剤が多い方がセルロースエステルの溶解性の点で好ましい。良溶剤と貧溶剤の混合比率の好ましい範囲は、良溶剤が70～98質量%であり、貧溶剤が2～30質量%である。良溶剤、貧溶剤とは、使用するセルロースエステルを単独で溶解するものを良溶剤、単独で膨潤するかまたは溶解しないものを貧溶剤と定義している。そのため、セルロースエステルのアシル基置換度によっては、良溶剤、貧溶剤が変わり、例えばアセトンを経剤として用いる時には、セルロースエステルの酢酸エステル(アセチル基置換度2.4)、セルロースアセテートプロピオネートでは良溶剤になり、セルロースの酢酸エステル(アセチル基置換度2.8)では貧溶剤となる。
- [0151] 本発明に用いられる良溶剤は特に限定されないが、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物やジオキソラン類、アセトン、酢酸メチル、アセト酢酸メチル等が挙げられる。特に好ましくはメチレンクロライドまたは酢酸メチルが挙げられる。
- [0152] また、本発明に用いられる貧溶剤は特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、n-ブタノール、シクロヘキサン、シクロヘキサノン等が好ましく用いられる。また、ドープ中には水が0.01～2質量%含有していることが好ましい。
- [0153] 上記記載のドープを調製する時の、セルロースエステルの溶解方法としては、一般的な方法を用いることができる。加熱と加圧を組み合わせると常圧における沸点以上に加熱できる。溶剤の常圧での沸点以上でかつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら攪拌溶解すると、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生

を防止するため好ましい。また、セルロースエステルを貧溶剤と混合して湿潤あるいは膨潤させた後、さらに良溶剤を添加して溶解する方法も好ましく用いられる。

[0154] 加圧はPa以下であることがより好ましく、1.0MPa以下であることがさらに好ましい。

[0155] ここで、ドープの流延について説明する。

[0156] 流延(キャスト)工程における金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススティールベルト若しくは鋳物で表面をメッキ仕上げしたドラムが好ましく用いられる。キャストの幅は1~4mとすることができる。流延工程の金属支持体の表面温度は-50°C~溶剤が沸騰して発泡しない温度以下に設定される。

[0157] 温度が高い方が、ウェブの乾燥速度が速くできるので好ましいが、余り高過ぎるとウェブが発泡したり、平面性が劣化する場合がある。好ましい支持体温度としては0~100°Cで適宜決定され、5~30°Cがさらに好ましい。あるいは、冷却することによってウェブをゲル化させて残留溶媒を多く含んだ状態でドラムから剥離することも好ましい方法である。金属支持体の温度を制御する方法は特に制限されないが、温風または冷風を吹きかける方法や、温水を金属支持体の裏側に接触させる方法がある。温水を用いる方が熱の伝達が効率的に行なわれるため、金属支持体の温度が一定になるまでの時間が短く好ましい。温風を用いる場合は溶媒の蒸発潜熱によるウェブの温度低下を考慮して、溶媒の沸点以上の温風を使用しつつ、発泡も防ぎながら目的の温度よりも高い温度の風を使う場合がある。特に、流延から剥離するまでの間で支持体の温度及び乾燥風の温度を変更し、効率的に乾燥を行なうことが好ましい。

[0158] セルロースエステルフィルムが良好な平面性を示すためには、金属支持体からウェブを剥離する際の残留溶媒量は10~150質量%が好ましく、さらに好ましくは20~40質量%または60~130質量%であり、特に好ましくは、20~30質量%または70~120質量%である。また、該金属支持体上の剥離位置における温度を-50~40°Cとするのが好ましく、10~40°Cがより好ましく、15~30°Cとするのが最も好ましい。

[0159] 本発明においては、残留溶媒量は下記式で定義される。

[0160] 残留溶媒量(質量%) = $\{(M-N)/N\} \times 100$

なお、Mはウェブまたはフィルムを製造中または製造後の任意の時点で採取した試料の質量で、NはMを115°Cで1時間の加熱後の質量である。

- [0161] また、セルロースエステルフィルムの乾燥工程においては、ウェブを金属支持体より剥離し、さらに乾燥し、残留溶媒量が0.5質量%以下となるまで乾燥される。
- [0162] フィルム乾燥工程では一般にロール乾燥方式(上下に配置した多数のロールをウェブを交互に通し乾燥させる方式)やテンター方式でウェブを搬送させながら乾燥する方式が採られる。
- [0163] 前記金属支持体から剥離する際に、剥離張力及びその後の搬送張力によってウェブは縦方向に延伸するため、本発明においては流延支持体からウェブを剥離する際は、剥離及び搬送張力をできるだけ下げた状態で行なうことが好ましい。具体的には、例えば50~170N/m以下にすることが効果的である。その際、20°C以下の冷風を当て、ウェブを急速に固定化することが好ましい。
- [0164] 本発明によるセルロースエステルフィルムよりなる位相差フィルムを作製するための延伸工程(テンター工程ともいう)の一例を、図1、図2を用いて説明する。
- [0165] 図1、図2において、A、B、Cは延伸工程の各工程、矢印Sはフィルムの進行方向を示している。工程Aは、図示されていないウェブ搬送工程D0から搬送されてきたウェブを把持する工程である。次の工程Bにおいて、図1に示す延伸角度 θ でウェブが幅手方向(ウェブの進行方向と直交する方向)に延伸され、工程Cでは、延伸が終了し、ウェブを把持したまま搬送する。
- [0166] 本発明の位相差フィルムの製造方法においては、フィルム端部を把持し、搬送方向と直交する方向に延伸する手段がフィルム製膜工程の一部に具備されている製造工程において、延伸する際の延伸条件が、下記式(2)の範囲であるものである。
- [0167] 式(2) $60 \leq X \times Y \leq 450$
- 式中、Xは、延伸速度[m/min]、Yは、延伸倍率[%]である。
- [0168] 本発明によれば、フィルムの延伸工程において、延伸速度を制御することによっても、フィルムの配向性の向上が可能であり、フィルムの延伸倍率と併せて制御することで、セルロースエステル樹脂の結晶化や、ポリマーと添加剤のマイクロな相分離を抑制し、フィルムの透明性を保ちつつ、大画面VA型液晶パネルにおけるコーナームラを

改良することができる位相差フィルムが得られるものである。

- [0169] つぎに、流延支持体からウェブを剥離した後から工程Bの開始前、及び／または工程Cの直後に、ウェブ幅方向の端部を切り落とすスリッターを設けることが好ましい。特に、工程A開始直前にウェブ端部を切り落とすスリッターを設けることが好ましい。幅手方向に同一の延伸を行なった際、特に工程B開始前にウェブ端部を切除した場合とウェブ端部を切除しない条件とを比較すると、前者がより光学遅相軸の分布(配向角分布ともいう)を改良する効果が得られる。
- [0170] これは、残留溶媒量の比較的多い剥離から工程Bの幅手延伸工程までの間での長手方向の意図しない延伸を抑制した効果であると考えられる。
- [0171] 延伸工程において、配向角分布を改善するため意図的に異なる温度を持つ区画を作ることも好ましい。また、異なる温度区画の間にそれぞれの区画が干渉を起こさないように、ニュートラルゾーンを設けることも好ましい。
- [0172] なお、延伸操作は多段階に分割して実施してもよく、流延方向、幅手方向に二軸延伸を実施することが好ましい。また、二軸延伸を行なう場合にも同時二軸延伸を行なってもよいし、段階的に実施してもよい。この場合、段階的とは、例えば、延伸方向の異なる延伸を順次行なうことも可能であるし、同一方向の延伸を多段階に分割し、かつ異なる方向の延伸をそのいずれかの段階に加えることも可能である。
- [0173] 金属支持体より剥離したウェブを乾燥させながら搬送し、さらにウェブの両端をピンあるいはクリップ等で把持するテンター方式で幅方向に延伸を行なうことが本発明の効果をj得るために特に好ましく、これによって所定の位相差を付与することができる。この時幅方向のみに延伸してもよいし、同時2軸延伸することも好ましい。好ましい延伸倍率は1.05～2倍が好ましく、好ましくは1.15～1.5倍である。同時2軸延伸の際に縦方向に収縮させてもよく、0.8～0.99、好ましくは0.9～0.99となるように収縮させてもよい。好ましくは、横方向延伸及び縦方向の延伸若しくは収縮により面積が1.12倍～1.44倍となっていることが好ましく、1.15倍～1.32倍となっていることが好ましい。これは縦方向の延伸倍率×横方向の延伸倍率で求めることができる。
- [0174] また、本発明における「延伸方向」とは、延伸操作を行なう場合の直接的に延伸応力を加える方向という意味で使用する場合が通常であるが、多段階に二軸延伸され

る場合に、最終的に延伸倍率の大きくなった方(すなわち、通常遅相軸となる方向)の意味で使用されることもある。

- [0175] ウェブを幅手方向に延伸する場合には、ウェブの幅手方向で配向角分布が悪くなることはよく知られている。RtとRoの値を一定比率とし、かつ、配向角分布を良好な状態で幅手延伸を行なうため、工程A、B、Cで好ましいウェブ温度の相対関係が存在する。工程A、B、C終点でのウェブ温度をそれぞれTa°C、Tb°C、Tc°Cとすると、 $Ta \leq Tb - 10$ であることが好ましい。また、 $Tc \leq Tb$ であることが好ましい。 $Ta \leq Tb - 10$ かつ、 $Tc \leq Tb$ であることがさらに好ましい。
- [0176] 工程Bでのウェブ昇温速度は、配向角分布を良好にするために、 $0.5 \sim 10^\circ\text{C}/\text{秒}$ の範囲が好ましい。
- [0177] 工程Bでの延伸時間は、短時間である方が好ましい。ただし、ウェブの均一性の観点から、最低限必要な延伸時間の範囲が規定される。具体的には $1 \sim 10$ 秒の範囲であることが好ましく、 $4 \sim 10$ 秒がより好ましい。また、工程B、工程Cの温度は該フィルムの温度がガラス転移点 $-30 \sim -1^\circ\text{C}$ の範囲であることが効果的であり、好ましくは $100 \sim 160^\circ\text{C}$ である。
- [0178] 上記延伸工程において、熱伝達係数は一定でもよいし、変化させてもよい。熱伝達係数としては、 $41.9 \sim 419 \times 10^3 \text{J}/\text{m}^2\text{hr}$ の範囲の熱伝達係数を持つことが好ましい。さらに好ましくは、 $41.9 \sim 209.5 \times 10^3 \text{J}/\text{m}^2\text{hr}$ の範囲であり、 $41.9 \sim 126 \times 10^3 \text{J}/\text{m}^2\text{hr}$ の範囲が最も好ましい。
- [0179] 上記工程Bでの幅手方向への延伸速度は、一定で行なってもよいし、変化させてもよい。延伸速度としては、 $50 \sim 500\%/\text{min}$ が好ましく、さらに好ましくは $100 \sim 400\%/\text{min}$ 、 $200 \sim 300\%/\text{min}$ が最も好ましい。
- [0180] 上記工程Bにおいて最初の10cmにおける応力を制御することは本発明の効果をj得る上で好ましく、 $100 \sim 200 \text{N}/\text{mm}$ の範囲で制御することが好ましい。
- [0181] 延伸工程において、雰囲気幅手方向の温度分布が少ないことが、ウェブの均一性を高める観点から好ましく、延伸工程での幅手方向の温度分布は、 $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内が好ましく、 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内がより好ましく、 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内が最も好ましい。上記温度分布を少なくすることにより、ウェブの幅手での温度分布も小さくなることが期待できる。

- [0182] 工程Cに於いて、幅方向に緩和することが好ましい。具体的には、前工程の延伸後の最終的なウェブ幅に対して95～99.5%の範囲になるようにウェブ幅を調整することが好ましい。
- [0183] また、本発明ではポリマーの配向を精度よく行なうために、テンターの左右把持手段によってウェブの把持長(把持開始から把持終了までの距離)を左右で独立に制御できるテンターを用いることも好ましい。
- [0184] テンター延伸装置でウェブの左右両端を把持している部分の長さを左右独立に制御して、ウェブの把持長を左右で異なるものとする手段としては、具体的には、例えば図3に示すようなものがある。
- [0185] 図3は、本発明で用いられるポリマーフィルムを製造するにあたって、好ましく使用されるテンター延伸装置(10a)の一例を模式的に示したものである。
- [0186] 同図において、テンター延伸装置(10a)の左右把持手段(クリップ)(2a)(2b)の把持開始位置を左右で変える、すなわちクリップクローザー(3a)(3b)の設置位置を左右で変えて、把持開始位置を左右で変えることにより、フィルム(F)の左右把持長を変化させ、これによってテンター(10a)内で樹脂フィルム(F)をねじるような力が発生し、テンター(10)以外の搬送による位置ずれを矯正することができ、剥離からテンターまでの搬送距離を長くしてもウェブの蛇行やツレ、皺の発生を効果的に防止することができる。
- [0187] なお、図示のテンター延伸装置(10a)は模式的に記載されているが、通常は、無端チェーンよりなる左右一対の回転駆動装置(輪状のチェーン)(1a)(1b)の1列状態に具備された多数のクリップ(2a)(2b)のうち、フィルム(F)の左右両端部を把持して引っ張るチェーン往路側直線移行部のクリップ(2a)(2b)がフィルム(F)の幅手方向に漸次離れるように、左右のチェーン(1a)(1b)の軌道が設置されており、フィルム(F)の幅手方向の延伸が行なわれるようになされている。
- [0188] また、本発明では皺、つれ、歪み等をさらに精度よく矯正するために、長尺フィルムの蛇行を防止する装置を付加することが好ましく、特開平6-8663号に記載のエッジポジションコントローラー(EPCと称することもある)や、センターポジションコントローラー(CPCと称することもある)等の蛇行修正装置が使用されることが好ましい。これら

の装置は、フィルム耳端をエアースターボセンサーや光センサーにて検知して、その情報に基づいて搬送方向を制御し、フィルムの耳端や幅方向の中央が一定の搬送位置となるようにするもので、そのアクチュエーターとして、具体的には1~2本のガイドロールや駆動付きフラットエキスパンダーロールをライン方向に対して、左右(または上下)にふることで蛇行修正したり、フィルムの左右に小型の2本1組のピンチロールを設置(フィルムの表と裏に1本ずつ設置されていて、それがフィルムの両側にある)し、これにてフィルムを挟み引っ張り蛇行修正したりしている(クロスガイド方式)。これらの装置の蛇行修正の原理は、フィルムが走行中に、例えば左にいこうとする時は前者の方式ではロールをフィルムが右に行くように傾ける方法を取り、後者の方法では右側の1組のピンチロールがニップされて、右に引っ張るといものである。これら蛇行防止装置をフィルム剥離点からテーター延伸装置の間に少なくとも1台設置することが好ましい。

[0189] 延伸工程で処理した後、さらに後乾燥工程(以下、工程D1)を設けるのが好ましい。

[0190] 工程D1でのウェブ搬送張力は、ドープの物性、剥離時及び工程D0での残留溶媒量、工程D1での温度などに影響を受けるが、120~200N/mが好ましく、140~200N/mがさらに好ましい。140~160N/mが最も好ましい。

[0191] 工程D1での搬送方向へウェブの伸びを防止する目的で、テンションカットロールを設けることが好ましい。

[0192] ウェブを乾燥させる手段は特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ロール、マイクロ波等で行なうことができるが、簡便さの点で熱風で行なうことが好ましい。

[0193] ウェブの乾燥工程における乾燥温度は好ましくはフィルムのガラス転移点 -5°C 以下、 100°C 以上で10分以上60分以下の熱処理を行なうことが効果的である。乾燥温度は $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $110\sim 160^{\circ}\text{C}$ で乾燥が行なわれる。さらに好ましくは、 $105\sim 155^{\circ}\text{C}$ 、雰囲気置換率12回/時間以上、好ましくは12~45回/時間の雰囲気下で搬送しながら熱処理することが好ましい。

[0194] 本発明の位相差フィルムは、本発明に係る弾性率の関係をj得る上で、陽電子消滅寿命法により求められる自由体積半径が $0.250\sim 0.350\text{nm}$ であることが好ましく、

特に0.250～0.310nmであることが好ましい。

[0195] ここでいう自由体積は、セルローズ樹脂分子鎖に占有されていない空隙部分を表している。これは、陽電子消滅寿命法を用いて測定することができる。具体的には、陽電子を試料に入射してから消滅するまでの時間を測定し、その消滅寿命から原子空孔や自由体積の大きさ、数濃度等に関する情報を非破壊的に観察することにより求めることができる。

[0196] 本発明による位相差フィルムは、温度23°C、湿度55%RHでの測定条件下で測定した該フィルム延伸方向の弾性率(E_{23})が3.4～4.4GPaであり、かつ温度50°C、湿度55%RHでの測定条件下で測定した該フィルム延伸方向の弾性率(E_{50})との差(E_{23-50})が、下記式(1)を満たすものである。

[0197] 式(1) $0.30 \leq E_{23-50} \leq 0.80$
ただし、 $E_{23-50} = E_{23} - E_{50}$ とする。

[0198] ここで、温度23°C、湿度55%RHでの測定条件下で測定した位相差フィルムの延伸方向の弾性率(E_{23})が、3.4GPa未満であれば、環境変動によって生じる偏光子の収縮力に、位相差フィルムが負けてしまい、偏光フィルム自体の寸法が大きく変化してしまうため、好ましくない。特に大画面用大型偏光フィルムの場合、問題になりやすい。

[0199] また、温度23°C、湿度55%RHでの測定条件下で測定した位相差フィルムの延伸方向の弾性率(E_{23})が、4.4GPaを超えると、偏光フィルムのカールが大きくなることがあり、液晶パネル製造工程において大きな障害になるため、好ましくない。

[0200] そして、本発明においては、温度23°C、湿度55%RHでの測定条件下で測定したフィルム延伸方向の弾性率(E_{23})と、温度50°C、湿度55%RHでの測定条件下で測定した該フィルム延伸方向の弾性率(E_{50})との差(E_{23-50})が、上記の式(1)を満たす、すなわち、例えばパネルバックライト点灯により位相差フィルムの温度は50°C近くまで達することがあり、その状態での位相差フィルム単体の弾性率(E_{50})が、温度23°Cでの弾性率(E_{23})に比べて0.3～0.8GPaの範囲で低いときに、偏光子の収縮力に応じて保護フィルムあるいは位相差フィルム自体が変形することができて、大画面VA型液晶パネルにおけるコーナームラを改良することができるという効果が顕著で

ある。

[シクロオレフィンポリマーフィルム]

本発明に好ましく用いられるシクロオレフィンポリマーフィルムについて説明する。

[0201] 本発明に用いられるシクロオレフィンポリマーは脂環式構造を含有する重合体樹脂からなるものである。

[0202] 好ましいシクロオレフィンポリマーは、環状オレフィンを重合又は共重合した樹脂である。環状オレフィンとしては、ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン、エチルテトラシクロドデセン、エチリデンテトラシクロドデセン、テトラシクロ[7.4.0.110,13.02,7]トリデカ-2,4,6,11-テトラエンなどの多環構造の不飽和炭化水素及びその誘導体;シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン、シクロヘプテン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの単環構造の不飽和炭化水素及びその誘導体等が挙げられる。これら環状オレフィンには置換基として極性基を有していてもよい。極性基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、エステル基、カルボン酸無水物基などが挙げられ、特に、エステル基、カルボキシル基又はカルボン酸無水物基が好適である。

[0203] 好ましいシクロオレフィンポリマーは、環状オレフィン以外の単量体を付加共重合したものであってもよい。付加共重合可能な単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテンなどのエチレンまたは α -オレフィン;1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンなどのジエン等が挙げられる。

[0204] 環状オレフィンは、付加重合反応あるいはメタセシス開環重合反応によって得られる。重合は触媒の存在下で行なわれる。付加重合用触媒として、例えば、バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる重合触媒などが挙げられる。開環重合用触媒として、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる重合

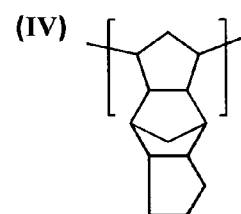
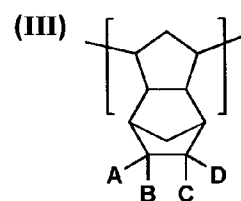
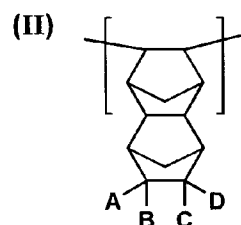
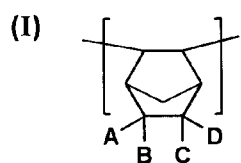
触媒;あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる重合触媒などが挙げられる。重合温度、圧力等は特に限定されないが、通常 $-50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の重合温度、 $0\sim 490\text{N}/\text{cm}^2$ の重合圧力で重合させる。

[0205] 本発明に用いられるシクロオレフィンポリマーは、環状オレフィンを重合又は共重合させた後、水素添加反応させて、分子中の不飽和結合を飽和結合に変えたものであることが好ましい。水素添加反応は、公知の水素化触媒の存在下で、水素を吹き込んで行なう。水素化触媒としては、酢酸コバルト/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリスブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド/n-ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリド/sec-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネート/ジメチルマグネシウムの如き遷移金属化合物/アルキル金属化合物の組み合わせからなる均一系触媒;ニッケル、パラジウム、白金などの不均一系金属触媒;ニッケル/シリカ、ニッケル/けい藻土、ニッケル/アルミナ、パラジウム/カーボン、パラジウム/シリカ、パラジウム/けい藻土、パラジウム/アルミナの如き金属触媒を担体に担持してなる不均一系固体担持触媒などが挙げられる。

[0206] あるいは、シクロオレフィンポリマーとして、下記のノルボルネン系ポリマーも挙げられる。ノルボルネン系ポリマーは、ノルボルネン骨格を繰り返し単位として有していることが好ましく、その具体例としては、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報、特開平2-133413号公報、特開昭63-145324号公報、特開昭63-264626号公報、特開平1-240517号公報、特公昭57-8815号公報、特開平5-39403号公報、特開平5-43663号公報、特開平5-43834号公報、特開平5-70655号公報、特開平5-279554号公報、特開平6-206985号公報、特開平7-62028号公報、特開平8-176411号公報、特開平9-241484号公報等に記載されたものが好ましく利用できるが、これらに限定されるものではない。また、これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0207] 本発明においては、前記ノルボルネン系ポリマーの中でも、下記構造式(I)~(IV)のいずれかで表される繰り返し単位を有するものが好ましい。

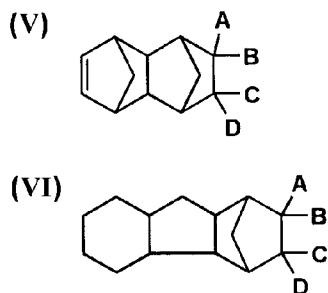
[0208] [化7]



[0209] 前記構造式(I)～(IV)中、A、B、C及びDは、各々独立して、水素原子又は1価の有機基を表す。

[0210] また、前記ノルボルネン系ポリマーの中でも、下記構造式(V)または(VI)で表される化合物の少なくとも1種と、これと共重合可能な不飽和環状化合物とをメタセシス重合して得られる重合体を水素添加して得られる水添重合体も好ましい。

[0211] [化8]



- [0212] 前記構造式中、A、B、C及びDは、各々独立して、水素原子又は1価の有機基を表す。
- [0213] ここで、上記A、B、C及びDは特に限定されないが、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、一価の有機基、又は、少なくとも2価の連結基を介して有機基が連結されてもよく、これらは同じであっても異なってもよい。又、AまたはBとCまたはDは単環または多環構造を形成してもよい。ここで、上記少なくとも2価の連結基とは、酸素原子、イオウ原子、窒素原子に代表されるヘテロ原子を含み、例えばエーテル、エステル、カルボニル、ウレタン、アミド、チオエーテル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、上記連結基を介し、上記有機基はさらに置換されてもよい。
- [0214] また、ノルボルネン系モノマーと共重合可能なその他のモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセレン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20の α -オレフィン、及びこれらの誘導体；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、及びこれらの誘導体；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン；などが用いられる。これらの中でも、 α -オレフィン、特にエチレンが好ましい。
- [0215] これらの、ノルボルネン系モノマーと共重合可能なその他のモノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。ノルボルネン系モノマーとこれと共重合可能なその他のモノマーとを付加共重合する場合は、付加共重

合体中のノルボルネン系モノマー由来の構造単位と共重合可能なその他のモノマー由来の構造単位との割合が、質量比で通常30:70~99:1、好ましくは50:50~97:3、より好ましくは70:30~95:5の範囲となるように適宜選択される。

- [0216] 合成したポリマーの分子鎖中に残留する不飽和結合を水素添加反応により飽和させる場合には、耐光劣化や耐候劣化性などの観点から、水素添加率を90%以上、好ましくは95%以上、特に好ましくは99%以上とする。
- [0217] このほか、本発明で用いられるシクロオレフィンポリマーとしては、特開平5-2108号公報段落番号[0014]~[0019]記載の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂、特開2001-277430号公報段落番号[0015]~[0031]記載の熱可塑性ノルボルネン系ポリマー、特開2003-14901号公報段落番号[0008]~[0045]記載の熱可塑性ノルボルネン系樹脂、特開2003-139950号公報段落番号[0014]~[0028]記載のノルボルネン系樹脂組成物、特開2003-161832号公報段落番号[0029]~[0037]記載のノルボルネン系樹脂、特開2003-195268号公報段落番号[0027]~[0036]記載のノルボルネン系樹脂、特開2003-211589号公報段落番号[0009]~[0023]脂環式構造含有重合体樹脂、特開2003-211588号公報段落番号[0008]~[0024]記載のノルボルネン系重合体樹脂若しくはビニル脂環式炭化水素重合体樹脂などが挙げられる。
- [0218] 具体的には、日本ゼオン株式会社製ゼオネックス、ゼオノア、JSR株式会社製アートン、三井化学株式会社製アペル(APL8008T、APL6509T、APL6013T、APL5014DP、APL6015T)などが好ましく用いられる。
- [0219] 本発明で使用されるシクロオレフィンポリマーの分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液(重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン溶液)のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法で測定したポリイソプレンまたはポリスチレン換算の質量平均分子量で、通常、5000~500000、好ましくは8000~200000、より好ましくは10000~100000の範囲であるときに、成形体の機械的強度、及び成形加工性が高度にバランスされて好適である。
- [0220] シクロオレフィンポリマーフィルムは、必要に応じて、プラスチックフィルムに一般的に配合することができる添加剤を含有していてもよい。そのような添加剤としては、熱

安定剤、耐光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、及び充填剤などが挙げられ、その含有量は本発明の目的を損ねない範囲で選択することができる。

[0221] シクロオレフィンポリマーフィルムの成形方法は格別な限定はなく、加熱溶融成形法、溶液流延法のいずれも用いることができる。加熱溶融成形法は、さらに詳細に、押し出し成形法、プレス成形法、インフレーション成形法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法などに分類できるが、これらの方法の中でも、機械強度、表面精度等に優れたフィルムを得るためには、押し出し成形法、インフレーション成形法、及びプレス成形法が好ましく、押し出し成形法が最も好ましい。成形条件は、使用目的や成形方法により適宜選択されるが、加熱溶融成形法による場合は、シリンダー温度が、通常150～400℃、好ましくは200～350℃、より好ましくは230～330℃の範囲で適宜設定される。樹脂温度が過度に低いと流動性が悪化し、フィルムにヒケやひずみを生じ、樹脂温度が過度に高いと樹脂の熱分解によるボイドやシルバーストリークが発生したり、フィルムが黄変するなどの成形不良が発生するおそれがある。フィルムの厚みは、通常5～300 μm 、好ましくは10～200 μm 、より好ましくは20～100 μm の範囲である。厚みが薄過ぎる場合は、積層時の取り扱いが困難となり、厚過ぎる場合は、積層後の乾燥時間が長くなって生産性が低下する。

[0222] シクロオレフィンポリマーフィルムは、その表面の濡れ張力が、好ましくは40mN/m以上、より好ましくは50mN/m以上、さらに好ましくは55mN/m以上である。表面の濡れ張力が上記範囲にあると、フィルムと偏光膜との接着強度が向上する。表面の濡れ張力を調整するために、例えば、コロナ放電処理、オゾンの吹き付け、紫外線照射、火炎処理、化学薬品処理、その他公知の表面処理を施すことができる。

[0223] 延伸前のシートは厚さが50～500 μm 程度の厚さが必要であり、厚さムラは小さいほど好ましく、全面において±8%以内、好ましくは±6%以内、より好ましくは±4%以内である。

[0224] 上記シクロオレフィンポリマーフィルムを本発明の位相差フィルムにするには、前述したセルロースエステルフィルムと同様な製造法により得ることができる。また、シートを少なくとも一軸方向に延伸することにより得られる。なお、実質的な一軸延伸、例えば、分子の配向に影響のない範囲で延伸した後、分子を配向させるべく一軸方向に

延伸する二軸延伸であってもよい。延伸するには前記テンター装置等を用いることが好ましい。

- [0225] 延伸倍率は1.1～10倍、好ましくは1.3～8倍であり、この範囲で所望のリターデーションとなるようにすればよい。延伸倍率が低過ぎるとリターデーションの絶対値が上がらずに所定の値とならず、高過ぎると破断することもある。
- [0226] 延伸は、通常、シートを構成する樹脂のガラス転移温度(Tg)～Tg+50℃、好ましくはTg～Tg+40℃の温度範囲で行なわれる。延伸温度が低過ぎると破断し、高過ぎると分子配向しないため、所望の位相差フィルムが得られない。
- [0227] このようにして得たフィルムは、延伸により分子が配向されて、所望の大きさのリターデーションを持たせることができる。本発明において589nmにおける面内位相差値Roは30～100nmであり、40～70nmであることがより好ましい。また、厚み方向の位相差値Rtは70～300nmであり、100～250nmであることがより好ましい。
- [0228] リターデーションは、延伸前のシートのリターデーションと延伸倍率、延伸温度、延伸配向フィルムの厚さにより制御することができる。延伸前のシートが一定の厚さの場合、延伸倍率が大きいフィルムほどリターデーションの絶対値が大きくなる傾向があるので、延伸倍率を変更することによって所望のリターデーションの延伸配向フィルムを得ることができる。
- [0229] リターデーションのバラツキは小さいほど好ましく、本発明のシクロオレフィンポリマーフィルムは、波長589nmのリターデーションのバラツキが通常±50nm以内、好ましくは±30nm以下、より好ましくは±20nm以下の小さなものである。
- [0230] リターデーションの面内でのバラツキや厚さムラは、それらの小さな延伸前のシートを用いるほか、延伸時にシートに応力が均等にかかるようにすることにより、小さくすることができる。そのためには、均一な温度分布下、好ましくは±5℃以内、さらに好ましくは±2℃以内、特に好ましくは±0.5℃以内に温度を制御した環境で延伸することが望ましい。

[ポリカーボネート系フィルム]

ポリカーボネート系フィルムを作製するのに用いられるポリカーボネート系樹脂としては種々があり、化学的性質及び物性の点から芳香族ポリカーボネートが好ましく、

特にビスフェノールA系ポリカーボネートが好ましい。その中でもさらに好ましくはビスフェノールAにベンゼン環、シクロヘキサン環、又は脂肪族炭化水素基などを導入したビスフェノールA誘導体を用いたものが挙げられるが、特に中央炭素に対して非対称にこれらの基が導入された誘導体を用いて得られた、単位分子内の異方性を減少させた構造のポリカーボネートが好ましい。例えばビスフェノールAの中央炭素の2個のメチル基をベンゼン環に置き換えたもの、ビスフェノールAのそれぞれのベンゼン環の一の水素をメチル基やフェニル基などで中央炭素に対し非対称に置換したものをを用いて得られるポリカーボネートが好ましい。

- [0231] 具体的には、4, 4′-ジヒドロキシジフェニルアルカンまたはこれらのハロゲン置換体からホスゲン法またはエステル交換法によって得られるものであり、例えば4, 4′-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4′-ジヒドロキシジフェニルエタン、4, 4′-ジヒドロキシジフェニルブタン等をあげることができる。
- [0232] 本発明に使用されるポリカーボネート樹脂よりなる位相差フィルムは、ポリスチレン系樹脂あるいはメチルメタクリレート系樹脂あるいはセルロースアセテート系樹脂等の透明樹脂と混合して使用しても良いし、またセルロースアセテート系フィルムの少なくとも一方の面にポリカーボネート樹脂を積層してもよい。
- [0233] 本発明において使用できるポリカーボネート系フィルムの作製方法は、特に限定されるものではない。すなわち押出法によるフィルム、溶媒キャスト法によるフィルム、カレンダー法によるフィルムなどのいずれを使用してもよい。本発明においては1軸延伸あるいは2軸延伸のどちらかを使用し、セルロースエステルフィルムの好ましい製造法と同様な製造法により、本発明の温度23°C、湿度55%RHでの測定条件下で測定したフィルム延伸方向の弾性率(E_{23})と、温度50°C、湿度55%RHでの測定条件下で測定した該フィルム延伸方向の弾性率(E_{50})との差(E_{23-50})が、前記式(1)の関係を満たし、かつ面内及び厚み方向の位相差値の範囲を満たすポリカーボネート系フィルムが得られる。
- [0234] 本発明において使用されるポリカーボネート系フィルムはガラス転移点(Tg)が110°C以上であって、吸水率(23°C水中、24時間の条件で測定した値)が0.3%以下のものを使用するのがよい。より好ましくはTgが120°C以上であって、吸水率が0.2%

以下のものを使用するのがよい。

[0235] ここで、本発明の目的である液晶表示装置の正面コントラストを高くするためには、偏光膜と液晶セルの間に配置されるフィルムを構成するポリマーの歪みをなるべく少なくすることが重要である。前述の通り、延伸フィルムにおいては、フィルムを構成するポリマーをすみやかに配向させて、光漏れを発生させる原因をできるだけ除いてやることが必要であるが、同様の理由で正面コントラストの観点では、フィルムの膜厚も重要であり、本発明の位相差フィルムは、膜厚が $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。フィルムの膜厚が厚くなると、前述の光漏れを発生させる要素が膜厚分だけ増加するばかりでなく、特に、フィルムの膜厚が $100\mu\text{m}$ を越えると、膜厚の増加によって光漏れしやすくなる傾向が見られる。好ましいフィルムの膜厚は、 $80\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましいフィルムの膜厚は、 $35\sim 60\mu\text{m}$ である。本発明による位相差フィルムの膜厚が、 $35\sim 60\mu\text{m}$ の範囲のものであれば、近年の薄型ディスプレイ、とくに大きいサイズのTV等の薄型ディスプレイの用途に用いられる位相差フィルムの薄膜化の要望に充分に応えることができる。

(偏光板)

偏光板は一般的な方法で作製することができる。本発明の位相差フィルムの裏面側をアルカリ鹼化処理し、沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光膜の少なくとも一方の面に、完全鹼化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせることを好ましい。もう一方の面には該フィルムを用いても、別の偏光板保護フィルムを用いてもよい。市販のセルロースエステルフィルム(例えば、コニカミノルタタック KC8UX、KC4UX、KC5UX、KC8UCR3、KC8UCR4、KC8UY、KC4UY、KC12UR、KC8UCR-3、KC8UCR-4、KC8UCR-5、KC8UY-HA、KC8UX-RHA、KC8UX-RHA-N、以上コニカミノルタオプト株式会社製、フジタック TD80UF、T80UZ、T40UZ、反射防止フィルム(富士フィルムCVクリアビューUA)、富士写真フィルム株式会社製)等が好ましく用いられる。本発明の位相差フィルムに対して、もう一方の面に用いられる偏光板保護フィルムは面内リターデーション R_o が $0\sim 20\text{nm}$ で、 R_t が $-50\sim 50\text{nm}$ の光学的に等方性の偏光板保護フィルムであることが好ましい。また該偏光板保護フィルムには $8\sim 20\mu\text{m}$ の厚さのハードコート層もしくはアンチ

グレア層を有することも好ましく、例えば、特開2003-114333号公報、特開2004-203009号公報、2004-354699号公報、2004-354828号公報等記載のハードコート層もしくはアンチグレア層を有する偏光板保護フィルムが好ましく用いられる。さらに、該ハードコート層もしくはアンチグレア層に反射防止層、防汚層等が積層されていることが好ましい。

[0236] あるいは、さらにディスコチック液晶、棒状液晶、コレステリック液晶などの液晶化合物を配向させて形成した光学異方層を有している光学補償フィルムを兼ねる偏光板保護フィルムを用いることも好ましい。例えば、特開2003-98348記載の方法で光学異方性層を形成することができる。本発明の偏光板と組み合わせて使用することによって、平面性に優れ、安定した視野角拡大効果を有する液晶表示装置を得ることができる。

[0237] 偏光板の主たる構成要素である偏光膜とは、一定方向の偏波面の光だけを通す素子であり、現在知られている代表的な偏光膜は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムで、これはポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと二色性染料を染色させたものがある。偏光膜は、ポリビニルアルコール水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を行なったものが用いられている。該偏光膜の面上に、本発明の光学フィルムの片面を貼り合わせて偏光板を形成する。好ましくは完全鹼化ポリビニルアルコール等を主成分とする水系の接着剤によって貼り合わせる。

[0238] また、エチレン変性ポリビニルアルコールも偏光膜として好ましく用いられる。偏光膜の膜厚は5~30 μ m、特に10~25 μ mであることが好ましい。

(表示装置)

本発明の位相差フィルムを用いた偏光板で構成された液晶表示装置は、通常の偏光板と比較して高い表示品質を発現させるために用いる。特にマルチドメイン型の液晶表示装置、より好ましくは複屈折モードによってマルチドメイン型の液晶表示装置に使用することが本発明の効果をより発揮できる。

[0239] マルチドメイン化は、画像表示の対称性の向上にも適しており、種々の方式が報告されている「置田、山内:液晶, 6(3)、303(2002)」。該液晶表示セルは、「山田、山

原:液晶, 7(2),184(2003)」にも示されているが、これらに限定されない。

[0240] 本発明の偏光板は垂直配向モードに代表されるMVA (Multi-domain Vertical Alignment) モード、特に4分割されたMVAモード、電極配置によってマルチドメイン化された公知のPVA (Patterned Vertical Alignment) モード、電極配置とカイラル能を融合したCPA (Continuous Pinwheel Alignment) モードに効果的に用いることができる。また、OCB (Optical Compensated Bend) モードへの適合においても光学的に二軸性を有するフィルムの特案が開示されており「T.Miyashita,T.Uchida:J.SID,3(1),29(1995)」、本発明の偏光板によって表示品質において、本発明の効果を発現することもできる。本発明の偏光板を用いることによって本発明の効果が発現できれば、液晶モード、偏光板の配置は限定されるものではない。本発明の位相差フィルムは中でも、垂直配向モード液晶表示装置に好ましく用いられ、特にMVA (Multi-domain Vertical Alignment) モードの液晶表示装置に好ましく用いられる。

[0241] 表示セルの表示品質は、人の観察において左右対称であることが好ましい。従って、表示セルが液晶表示セルである場合、実質的に観察側の対称性を優先してドメインをマルチ化することができる。ドメインの分割は、公知の方法を採用することができ、2分割法、より好ましくは4分割法によって、公知の液晶モードの性質を考慮して決定できる。

[0242] 液晶表示装置はカラー化及び動画表示用の装置しても応用されつつあり、本発明における表示品質は、コントラストの改善や偏光板の耐性が向上したことにより、疲れにくく忠実な動画表示が可能となる。

[0243] 本発明の液晶表示装置は、本発明の位相差フィルムを用いた偏光板を液晶セルの一方の面のみに配置するか、もしくは両面に配置するものである。このとき偏光板に含まれる本発明の位相差フィルムが液晶セル側となるように用いることで表示品質の向上に寄与できる。

実施例

[0244] 以下、本発明の実施例および比較例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

(主ドープの調製)

| | |
|--|--------|
| セルロースアセテートプロピオネート | 100質量部 |
| (総置換度2.50、数平均分子量70000、質量平均分子量180000、固有粘度(I V)1.4:セルロースエステルAという) | |
| 芳香族末端エステル系可塑剤(化合物一例(1)) | 6質量部 |
| 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(紫 外線吸収剤) | 1質量部 |
| エチルフタルエチルグリコレート | 4質量部 |
| ジクロロメタン | 450質量部 |
| エチルアルコール | 50質量部 |

上記組成の主ドープ液を調製した。まず、加圧溶解タンクにメチレンクロライドとエチルアルコールを添加した。溶剤の入った加圧溶解タンクにセルロースエステルAを攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、さらに可塑剤及び紫外線吸収剤を添加、溶解させた。これを安積濾紙株式会社製の安積濾紙No. 244を使用して濾過し、主ドープ液を調製した。

〈微粒子分散液の調製〉

| | |
|-------------------------------|-------|
| 微粒子(アエロジルR972V(日本アエロジル株式会社製)) | 11質量部 |
| (一次粒子の平均径16nm、見掛け比重90g/リットル) | |
| エチルアルコール | 89質量部 |

上記の材料をディゾルバーで50分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行ない、微粒子分散液を調製した。

〈微粒子添加液の調製〉

| | |
|------------|-------|
| メチレンクロライド | 99質量部 |
| セルロースエステルA | 4質量部 |
| 微粒子分散液 | 11質量部 |

メチレンクロライドを入れた溶解タンクに、上記のセルロースエステルAを添加し、加熱して完全に溶解させた後、これを安積濾紙株式会社製の安積濾紙No. 244を使用して濾過した。濾過後のセルロースエステル溶液を十分に攪拌しながら、ここに上

記微粒子分散液をゆっくりと添加した。さらに、二次粒子の粒径が所定の大きさとなるようにアトライターにて分散を行なった。これを日本精線株式会社製のファインポアNFで濾過し、微粒子添加液を調製した。

[0245] つぎに、主ドープ液100質量部と、微粒子添加液5質量部とを加えて、インラインミキサー(東レ静止型管内混合機、Hi-Mixer、SWJ)で十分に混合し、ついでベルト流延装置を用い、幅2mのステンレスバンド支持体に均一に流延した。ステンレスバンド支持体上で、剥離張力130N/m、残留溶媒量100質量%の条件で剥離を行なった。

[0246] ステンレスバンドの温度は、流延から剥離までの距離を二等分し、その二等分した前半の平均温度を32°C、後半の平均温度を28°Cに保たれるよう、ベルト表面および裏面に供給される温風の温度を制御した。

[0247] ついで、テンターでウェブ(フィルム)の幅手方向両端部を把持し、温度140°C、延伸倍率1.25倍、延伸速度40mm/秒の条件で延伸を行ない、延伸後、その幅を維持したまま130°Cで20分間熱処理を行ない、幅手方向の張力を緩和させた後幅保持を解放し、さらに125°Cに設定された第3乾燥ゾーンで30分間搬送させて乾燥を行ない、幅1.4m、かつ端部に幅1cm、高さ6 μ mのナーリングを有する膜厚45 μ mの位相差フィルムを作製した。

実施例2

主ドープおよび微粒子添加液は実施例1と共通とし、ステンレスバンドの温度、テンターによる延伸条件を下記のように変更し製膜を行った。

ステンレスバンドの前半平均温度を35°C、後半平均温度を25°Cとし、テンター延伸条件は温度130°C、延伸倍率1.23倍、延伸速度40mm/秒の条件で位相差フィルムを作製した。上記の条件以外については実施例1と同様に実施した。

実施例3

主ドープおよび微粒子添加液は実施例1と共通とし、ステンレスバンドの温度、テンターによる延伸条件を下記のように変更し製膜を行った。

ステンレスバンドの前半平均温度を30°C、後半平均温度を33°Cとし、テンター延伸条件は温度135°C、延伸倍率1.3倍、延伸速度34mm/秒の条件で位相差フィルム

を作製した。上記の条件以外については実施例1と同様に実施した。

実施例4

主ドーブの調整を次の条件で行った。

使用した原料種は実施例1と共通とし、ジクロロメタンおよびエチルアルコールの比率を変化させたドーブを調整した。

| | | |
|--------|--|--------|
| [0248] | セルロースアセテートプロピオネート | 100質量部 |
| | (総置換度2.50、数平均分子量70000、質量平均分子量180000、固有粘度(IV)1.4:セルロースエステルAという) | |
| | 芳香族末端エステル系可塑剤(化合物一例(1)) | 6質量部 |
| | 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 (紫外線吸収剤) | 1質量部 |
| | エチルフタリルエチルグリコレート | 4質量部 |
| | ジクロロメタン | 400質量部 |
| | エチルアルコール | 100質量部 |

以降、実施例1と同様の手段によりフィルム製膜を行う。

このときステンレスバンドの前半温度および後半温度ともに28°Cに保つようベルト表面および裏面に供給される温風の温度を制御した。

また、テンター延伸条件は温度145°C、延伸倍率1.35倍、延伸速度30mm/秒の条件で位相差フィルムを作製した。

その他記載のない部分については、実施例1と同様にして製膜を行った。

実施例5

(主ドーブの調整)

使用した原料種は実施例1と共通とし、ドーブ濃度を下記のように調整した。

| | | |
|--------|--|--------|
| [0249] | セルロースアセテートプロピオネート | 100質量部 |
| | (総置換度2.50、数平均分子量70000、質量平均分子量180000、固有粘度(IV)1.4:セルロースエステルAという) | |
| | 芳香族末端エステル系可塑剤(化合物一例(1)) | 6質量部 |
| | 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 | |

| | |
|------------------|--------|
| (紫外線吸収剤) | 1質量部 |
| エチルフタリルエチルグリコレート | 4質量部 |
| ジクロロメタン | 360質量部 |
| エチルアルコール | 40質量部 |

以降、実施例1と同様の手段によりフィルム製膜を行う。

このときステンレスバンドの前半温度および後半温度ともに25°Cに保つようベルト表面および裏面に供給される温風の温度を制御した。

また、テンター延伸条件は温度130°C、延伸倍率1.35倍、延伸速度50mm/秒の条件で位相差フィルムを作製した。

その他記載のない部分については、実施例1と同様にして製膜を行った。

実施例6および7

(主ドープの調整)

使用した原料種は実施例1と共通とし、ドープ濃度と溶媒混合比率を下記のように調整した。

| | | |
|--------|--|--------|
| [0250] | セルロースアセテートプロピオネート | 100質量部 |
| | (総置換度2.50、数平均分子量70000、質量平均分子量180000、固有粘度(IV)1.4:セルロースエステルAという) | |
| | 芳香族末端エステル系可塑剤(化合物一例(1)) | 6質量部 |
| | 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 | |
| | (紫外線吸収剤) | 1質量部 |
| | エチルフタリルエチルグリコレート | 4質量部 |
| | ジクロロメタン | 320質量部 |
| | エチルアルコール | 80質量部 |

以降、実施例1と同様の手段によりフィルム製膜を行う。

実施例6では、ステンレスバンドの前半温度を38°Cおよび後半温度を40°Cに保つようベルト表面および裏面に供給される温風の温度を制御した。また、テンター条件は温度155°C、延伸倍率1.35倍、延伸速度30mm/秒の条件で位相差フィルムを作製した。

実施例7では、ステンレスバンドの前半温度を35°Cおよび後半温度を33°Cに保つようベルト表面および裏面に供給される温風の温度を制御した。

また、テンター延伸条件は温度150°C、延伸倍率1.35倍、延伸速度15mm/秒の条件で位相差フィルムを作製した。

その他記載のない部分については、実施例1と同様にして製膜を行った。

実施例8

実施例5と同一の主ドープを使用し、ステンレスバンドの前半温度を22°Cおよび後半温度を33°Cに保つようベルト表面および裏面に供給される温風の温度を制御した。

また、延伸条件は温度160°C、延伸倍率1.45倍、延伸速度25mm/秒の条件で位相差フィルムを作製した。

その他記載のない部分については、実施例1と同様にして製膜を行った。

実施例9

主ドープ調整の際に、セルロースエステルAに代えて、下記のセルロースエステルを使用し、かつ延伸温度135°C、延伸倍率1.29倍、および膜厚45 μ mの位相差フィルムを作製した。このときのステンレスバンドの温度は、前半温度を30°Cおよび後半温度を35°Cに保つようベルト表面および裏面に供給される温風の温度を制御した。

[0251] 上記以外は実施例1の場合と同様にして実施した。

(主ドープの調製)

セルロースアセテートブチレート 100質量部

(総置換度2.42、数平均分子量110000、重量平均分子量230000固有粘度(IV)1.4)

芳香族末端エステル系可塑剤(化合物一例(1)) 6質量部

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(紫外線吸収剤) 1質量部

エチルフタリルエチルグリコレート 4質量部

ジクロロメタン 225質量部

エチルアルコール 25質量部

上記組成の主ドープ液を調製した。

以降、流延までの条件は実施例1と同様に実施した。

ステンレスバンド温度を、前半の平均温度を20°C、後半の平均温度を30°Cに保たれるよう、ベルト表面および裏面に供給される温風の温度を制御した。テンター延伸条件は温度158°C、延伸倍率1.34倍、延伸速度15mm/秒の条件で位相差フィルムを作製した。

実施例10

主ドープ調製の際に、セルロースエステルAに代えて、下記のセルロースエステルを使用し、主ドープ調整の際に、セルロースエステルAに代えて、下記のセルロースエステルを使用し、かつ延伸温度145°C、延伸倍率1.36倍、および延伸速度45mm/秒で位相差フィルムを作製した。このときのステンレスバンドの温度は、前半温度を40°Cおよび後半温度を35°Cに保つようベルト表面および裏面に供給される温風の温度を制御した。

上記以外は実施例1の場合と同様にして実施した。

[0252] セルロースアセテートブチレート: 総置換度2.42、数平均分子量110000、質量平均分子量230000、固有粘度(IV)1.4。

実施例11

主ドープ調整の際に、セルロースエステルAに代えて、下記のセルロースエステルを使用し、かつ延伸温度175°C、延伸倍率1.55倍、および延伸速度15mm/秒で位相差フィルムを作製した。このときのステンレスバンドの温度は、前半後半温度ともに20°Cに保つようベルト表面および裏面に供給される温風の温度を制御した。

上記以外は実施例1の場合と同様にして実施した。

[0253] セルロースアセテートブチレート: 総置換度2.79、数平均分子量150000、質量平均分子量300000、固有粘度(IV)2.2。

実施例12

熔融流延製膜法によるシクロオレフィン系ポリマーフィルムの作製

窒素雰囲気下、脱水したシクロヘキサン500部に、1-ヘキセン1.2部、ジブチルエーテル0.15部、トリイソブチルアルミニウム0.30部を室温で反応器に入れ混合し

た後、45°Cに保ちながら、トリシクロ[4. 3. 0. 12, 5]デカー-3, 7-ジエン(ジシクロペンタジエン、以下、DCPと略記)20部、1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン(以下、MTFと略記)140部、及び8-メチルーテトラシクロ[4. 4. 0. 12, 5. 17, 10]-ドデカー-3-エン(以下、MTDと略記)40部からなるノルボルネン系モノマー混合物と、六塩化タングステン(0. 7%トルエン溶液)40部とを、2時間かけて連続的に添加し重合した。重合溶液にブチルグリシジルエーテル1. 06部とイソプロピルアルコール0. 52部を加えて重合触媒を不活性化し重合反応を停止させた。

[0254] ついで、得られた開環重合体を含有する反応溶液100部に対して、シクロヘキサン270部を加え、さらに水素化触媒としてニッケル-アルミナ触媒(日揮化学社製)5部を加え、水素により5MPaに加圧して攪拌しながら温度200°Cまで加温した後、4時間反応させ、DCP/MTF/MTD開環重合体水素化ポリマーを20%含有する反応溶液を得た。

[0255] 濾過により水素化触媒を除去した後、軟質重合体(クラレ社製;セプトン2002)、及び酸化防止剤(チバススペシャルティ・ケミカルズ社製;イルガノックス1010)を、得られた溶液にそれぞれ添加して溶解させた(いずれも重合体100部あたり0. 1部)。

[0256] ついで、溶液から、溶媒であるシクロヘキサン及びその他の揮発成分を、円筒型濃縮乾燥器(日立製作所製)を用いて除去し、水素化ポリマーを溶融状態で押出機からストランド状に押出し、冷却後ペレット化して回収した。

[0257] 重合体中の各ノルボルネン系モノマーの共重合比率を、重合後の溶液中の残留ノルボルネン類組成(ガスクロマトグラフィー法による)から計算したところ、DCP/MTF/MTD=10/70/20でほぼ仕込組成に等しかった。

[0258] この開環重合体水素添加物の、質量平均分子量(Mw)は31, 000、分子量分布(Mw/Mn)は2. 5、水素添加率は99. 9%、Tgは134°Cであった。

[0259] 得られた開環重合体水素添加物のペレットを、空気を流通させた熱風乾燥器を用いて70°Cで2時間乾燥して水分を除去した。

[0260] ついで、前記ペレットを、リップ幅1. 5mのコートハンガータイプのTダイを有する単軸押出機(三菱重工業株式会社製:スクリー径90mm、Tダイリップ部材質は炭化タングステン、溶融樹脂との剥離強度44N)を用いて、溶融押出成形して長さ2500

m、厚さ60 μ mの環状オレフィン樹脂フィルムを製造した。押出成形は、クラス10000以下のクリーンルーム内で、熔融樹脂温度240°C、Tダイ温度240°Cの成形条件にて行なった。

[0261] このフィルムについては、実施例1の位相差フィルムと同様にして、剥離張力85N/m、残留溶媒量5質量%、冷風温度23°Cの条件で剥離を行ない、テンターでウェブ両端部を把持し、図2に示すB工程開始より10cmの位置までの応力を135N/mm、温度160°C、延伸倍率を1.3倍の条件で延伸を行ない、得られた環状オレフィン樹脂フィルムは両耳をスリットし、幅1.4mに加工し、膜厚80 μ mの位相差フィルム17を得た。また、巻き取る際にプロテクトフィルムとしてポリエステルフィルムと一緒に巻き取った。このようにして作製したフィルムの厚み方向の紫外線吸収剤の分布を後述の添加剤量測定の方法に従い測定した結果、表1に記載のようになった。

実施例13

溶液流延製膜法によるポリカーボネート系フィルムの作製

〈ドープ組成物〉

ポリカーボネート樹脂

(粘度平均分子量4万、ビスフェノールA型) 100質量部

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(紫外線吸収剤) 1.0質量部

メチレンクロライド 430質量部

メタノール 90質量部

上記組成物を密閉容器に投入し、加圧下で80°Cに保温し攪拌しながら完全に溶解して、ドープ組成物を得た。

[0262] つぎに、このドープ組成物を濾過し、冷却して33°Cに保ち、ステンレス鋼製バンド支持体上に均一に流延し、33°Cで5分間乾燥した。ついで支持体上からウェブ(フィルム)を剥離する際に、上記実施例1の位相差フィルムと同様にして、剥離張力120N/m、残留溶媒量45質量%、冷風温度23°Cの条件で剥離を行ない、テンターでウェブ両端部を把持し、図2に示すB工程開始より10cmの位置までの応力を140N/mm、温度125°C、延伸倍率を1.21倍の条件で延伸を行ない、延伸処理を行な

い、幅1.4m、膜厚65 μ mの位相差フィルムを得た。このようにして作製したフィルムの厚み方向の紫外線吸収剤の分布を後述の添加剤量測定の方法に従い測定した結果、表1に記載のようになった。

比較例1

(主ドープの調製)

セルロースアセテートプロピオネート 100質量部

(総置換度2.50、数平均分子量70000、重量平均分子量180000、固有粘度(IV)1.4:セルロースエステルAという)

芳香族末端エステル系可塑剤(化合物一例(1)) 6質量部

2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)

ベンゾトリアゾール(紫外線吸収剤) 1質量部

エチルフタリルエチルグリコレート 4質量部

ジクロロメタン 470質量部

エチルアルコール 30質量部

上記組成の主ドープ液を調製した。まず、加圧溶解タンクにメチレンクロライドとエチルアルコールを添加した。溶剤の入った加圧溶解タンクにセルロースエステルAを攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、さらに可塑剤及び紫外線吸収剤を添加、溶解させた。これを安積濾紙株式会社製の安積濾紙No. 244を使用して濾過し、主ドープ液を調製した。

微粒子分散液の調整および微粒子添加液の調整は、実施例1に記載と同様に実施した。

つぎに、主ドープ液100質量部と、微粒子添加液5質量部とを加えて、インラインミキサー(東レ静止型管内混合機、Hi-Mixer、SWJ)で十分に混合し、ついでベルト流延装置を用い、幅2mのステンレスバンド支持体に均一に流延した。ステンレスバンド支持体上で、剥離張力130N/m、残留溶媒量100質量%の条件で剥離を行なった。

ステンレスバンドの温度は、前半の平均温度を30°C、後半の平均温度を25°Cに保たれるよう、ベルト表面および裏面に供給される温風の温度を制御した。テーター延

伸条件は温度120°C、延伸倍率1.2倍、延伸速度40mm/秒の条件で位相差フィルムを作製した。

比較例2

(主ドープの調製)

セルロースアセテートプロピオネート 100質量部

(総置換度2.50、数平均分子量70000、重量平均分子量180000、固有粘度(IV)1.4:セルロースエステルAという)

芳香族末端エステル系可塑剤(化合物一例(1)) 6質量部

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(紫外線吸収剤) 1質量部

エチルフタリルエチルグリコレート 4質量部

ジクロロメタン 630質量部

エチルアルコール 70質量部

上記組成の主ドープ液を調製した。

以降、流延までの条件は実施例1と同様に実施した。

ステンレスバンドの温度は、前半の平均温度を15°C、後半の平均温度を20°Cに保たれるよう、ベルト表面および裏面に供給される温風の温度を制御した。テンター延伸条件は温度110°C、延伸倍率1.15倍、延伸速度20mm/秒の条件で位相差フィルムを作製した。

比較例3

主ドープの調整は実施例1と同様にし、ステンレスバンド温度を、前半後半ともに平均温度を55°Cに保たれるよう、ベルト表面および裏面に供給される温風の温度を制御した。テンター延伸条件は温度140°C、延伸倍率1.30倍、延伸速度70mm/秒の条件で位相差フィルムを作製した。

比較例4

主ドープの調整は実施例1と同様にし、ステンレスバンド温度を、前半の平均温度を25°C、後半の平均温度を15°Cに保たれるよう、ベルト表面および裏面に供給される温風の温度を制御した。テンター延伸条件は温度100°C、延伸倍率1.17倍、延伸

速度20mm/秒の条件で位相差フィルムを作製した。

比較例5

主ドープの調整は実施例1と同様にし、ステンレスバンド温度を、前半の平均温度を35°C、後半の平均温度を20°Cに保たれるよう、ベルト表面および裏面に供給される温風の温度を制御した。テンター延伸条件は温度105°C、延伸倍率1.17倍、延伸速度40mm/秒の条件で位相差フィルムを作製した。

比較例6

主ドープの調整は実施例1と同様にし、ステンレスバンド温度を、前半の平均温度を15°C、後半の平均温度を30°Cに保たれるよう、ベルト表面および裏面に供給される温風の温度を制御した。テンター延伸条件は温度175°C、延伸倍率1.43倍、延伸速度30mm/秒の条件で位相差フィルムを作製した。

比較例7

(主ドープの調製)

セルロースアセテートプロピオネート 100質量部

(総置換度2.60、数平均分子量80000、重量平均分子量190000、固有粘度(IV)1.7)

芳香族末端エステル系可塑剤(化合物一例(1)) 6質量部

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(紫外線吸収剤) 1質量部

エチルフタリルエチルグリコレート 4質量部

ジクロロメタン 400質量部

エチルアルコール 100質量部

上記組成の主ドープ液を調製した。

以降、流延までの条件は実施例1と同様に実施した。

ステンレスバンド温度を、前半後半ともに平均温度を15°Cに保たれるよう、ベルト表面および裏面に供給される温風の温度を制御した。テンター延伸条件は温度100°C、延伸倍率1.30倍、延伸速度10mm/秒の条件で位相差フィルムを作製した。

比較例8

(主ドーパの調製)

セルロースアセテートブチレート 100質量部

(総置換度2.42、数平均分子量110000、重量平均分子量230000、固有粘度(I
V)1.4)

芳香族末端エステル系可塑剤(化合物一例(1)) 6質量部

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(紫外線吸収剤) 1質量部

エチルフタリルエチルグリコレート 4質量部

ジクロロメタン 350質量部

エチルアルコール 150質量部

上記組成の主ドーパ液を調製した。

以降、流延までの条件は実施例1と同様に実施した。

ステンレスバンド温度を、前半の平均温度を35°C、後半の平均温度を25°Cに保たれるよう、ベルト表面および裏面に供給される温風の温度を制御した。テンター延伸条件は温度135°C、延伸倍率1.28倍、延伸速度35mm/秒の条件で位相差フィルムを作製した。

比較例9

(主ドーパの調製)

セルロースアセテートブチレート 100質量部

(総置換度2.42、数平均分子量110000、重量平均分子量230000、固有粘度(I
V)1.4)

芳香族末端エステル系可塑剤(化合物一例(1)) 6質量部

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(紫外線吸収剤) 1質量部

エチルフタリルエチルグリコレート 4質量部

ジクロロメタン 225質量部

エチルアルコール 25質量部

上記組成の主ドーパ液を調製した。

以降、流延までの条件は実施例1と同様に実施した。

ステンレスバンド温度を、前半の平均温度を20°C、後半の平均温度を30°Cに保たれるよう、ベルト表面および裏面に供給される温風の温度を制御した。テンター延伸条件は温度158°C、延伸倍率1.34倍、延伸速度15mm/秒の条件で位相差フィルムを作製した。

評価試験

上記実施例1～13、及び比較例1～9で得られた位相差フィルムについて、温度23°C、湿度55%RHの測定条件下でのフィルム延伸方向の弾性率(E_{23})、及び温度50°C、湿度55%RHでの測定条件下で測定した該フィルム延伸方向の弾性率(E_{50})をそれぞれ測定するとともに、弾性率(E_{23})と弾性率(E_{50})との差(E_{23-50})を算出して、得られた結果を下記の表1に示した。

[弾性率の測定]

上記実施例1～13及び比較例1～9で得られた位相差フィルムの各試料を、温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $55 \pm 5\% \text{RH}$ の環境下で、24時間放置した後、各試料のTD方向が長手となるように、幅10mm×長さ200mmの短冊状に断裁した。ついで、ミニベア社製のTG-2KN型引っ張り試験器を用いて、チャッキング圧0.25MPa、標線間距離 $100 \pm 10\text{mm}$ で、上記短冊状試料をセットし、引っ張り速度 $100 \pm 10\text{mm}/\text{min}$ の速度で引っ張る。引っ張り試験は断裁時と同じ環境下で行った。

[0263] そして、得られた引張応力-歪み曲線より、弾性率算出開始点を10N、終了点を30Nとし、その間に引いた接線を外挿し、各試料について、MD方向及びTD方向の弾性率(E_{23})を求めた。

[0264] さらに、上記引っ張り試験機のフィルムセット部およびチャック部に対して、任意に加熱および加湿可能なユニットを設置し、庫内を温度 $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $55 \pm 5\% \text{RH}$ の状態に保った。各試料を上記庫内に2時間放置した後、上記の場合と同様の方法で、引っ張り試験を実施し、各試料について、弾性率(E_{50})を求めた。

[0265] また、上記実施例1～13及び比較例1～9で得られた位相差フィルムについて、面内位相差値 R_o 、厚み方向の位相差値 R_t を測定し、得られた結果を下記の表1に示した。

[表面可塑剤量の測定]

フィルム表面の添加剤量は、ナイフを用いてフィルムの表面から10ミクロン程削りとり、質量を測定した後、これをアセトン中に溶解し、ここに含まれる添加剤量をガスクロマトグラフィー(ヒューレット・パッカード社製のガスクロマトグラフィー5890型SERISIIを使用)にて定量分析する方法で、行なった。

[位相差値 R_o 、 R_t の測定]

アッペ屈折率計(1T)と分光光源を用いて、上記実施例1~13及び比較例1~9で得られた位相差フィルムの各試料の平均屈折率を測定した。また、市販のマイクロメーターを用いて、上記実施例1~13及び比較例1~9で得られた位相差フィルムの各試料の厚さを測定した。

[0266] 自動複屈折計KOBRA-21ADH(王子計測機器株式会社製)を用いて、温度23°C、湿度55%RHの環境下24時間放置した上記実施例1~13及び比較例1~9で得られた位相差フィルムの各試料について、同環境下、波長が589nmにおいて位相差フィルムの各試料のリタレーション測定を行なった。

[0267] 上述の平均屈折率と膜厚を下記式に入力し、面内位相差値 R_o 、厚み方向の位相差値 R_t を求めた。また、遅相軸の方向も同時に測定した。

[0268]
$$R_o = (n_x - n_y) \times d$$

$$R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式中、 n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率、 d はフィルムの厚さ(nm)である。

[0269] ついで、上記実施例1~13及び比較例1~9で得られた位相差フィルムの各試料を用いて、下記の要領で偏光板を作製し、以下の評価を実施した。

《偏光板の作製》

厚さ120 μ mのポリビニルアルコールフィルムを、一軸延伸(温度110°C、延伸倍率5倍)した。これをヨウ素0.075g、ヨウ化カリウム5g、水100gからなる水溶液に60秒間浸漬し、ついでヨウ化カリウム6g、ホウ酸7.5g、水100gからなる68°Cの水溶液に浸漬した。これを水洗、乾燥し偏光膜を得た。

[0270] ついで、下記工程1~5に従って、この偏光膜と、上記実施例1~13及び比較例1

～9で得られた位相差フィルムの各試料よりなる表面側フィルムと、裏面側のセルロースエステルフィルムとしてコニカミノルタタックKC8UX-RHAフィルム(コニカミノルタオプト株式会社製)とを貼り合わせて、偏光板を作製した。

[0271] 工程1: 上記実施例1～13及び比較例1～9で得られた位相差フィルムの各試料を、温度50°Cの1モル/Lの水酸化ナトリウム溶液に60秒間浸漬し、ついで水洗し乾燥して、偏光膜と貼合する側を鹼化したセルロースエステルフィルムを得た。なお、実施例12と13及び比較例6と7で得られた位相差フィルムの各試料は、ケン化処理工程の代わりにプラズマ処理を行ない、親水化した。

[0272] 工程2: 前記偏光膜を、固形分2質量%のポリビニルアルコール接着剤槽中に1～2秒浸漬した。

[0273] 工程3: 工程2で偏光膜に付着した過剰の接着剤を軽く拭き除き、これを工程1で処理した位相差フィルムの各試料の上に乗せて、さらに反射防止層が外側になるように積層し、配置した。

[0274] 工程4: 工程3で積層した位相差フィルムと偏光膜とセルロースエステルフィルム試料とを、圧力20～30N/cm²、搬送スピードは約2m/分で貼合した。

[0275] 工程5: 80°Cの乾燥機中に工程4で作製した上記実施例1～13及び比較例1～9で得られた位相差フィルムの各試料と、偏光膜と、セルロースエステルフィルムとを貼り合わせた積層フィルムを2分間乾燥し、偏光フィルムを作製した。

《液晶表示装置の作製》

市販の液晶TV(シャープ社製 アクオス32AD5)の偏光板を剥離し、上記実施例1～13及び比較例1～9で得られた位相差フィルムを用いてそれぞれ作製した偏光フィルムを、液晶セルのガラス面に貼合した。

[0276] その際、その偏光板の貼合の向きは、各位相差フィルムの面が液晶セル側となるように、かつ、予め貼合されていた偏光板と同一の方向に吸収軸が向くように行ない、液晶表示装置をそれぞれ作製した。

《コーナームラの評価》

上記実施例1～13及び比較例1～9で得られた位相差フィルムを用いて作製した

偏光フィルムを使用した各液晶表示装置を、温度 $45^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $95 \pm 3\% \text{RH}$ の環境下に24時間保管した。その後すぐさま温度 23°C 、湿度 $55\% \text{RH}$ の部屋に移し、パネルバックライトを点灯させる。点灯から24時間後、黒表示させた状態での四隅の正面輝度を測定し、平均値を算出する。なお、ここでいう「四隅」とは、有効表示画面の対角線上であって、隅からの距離が50mmのところをいう。

[0277] 各液晶表示装置について、コーナームラの発生を、上記四隅の正面輝度の平均値と、画面中央部の正面輝度との比によって、下記の5段階で評価した。評価ランクは以下のとおりである。なお、液晶表示装置の画面中央部の正面輝度を1とした。得られた結果を下記の表1に示した。

評価ランク

A:コーナームラの発生なし

(四隅正面輝度平均;1.00~1.05)

B:裸眼ではコーナームラを認識できない

(四隅正面輝度平均;1.06~1.10)

C:コーナームラとして見えるが、使用にあたって支障はない

(四隅正面輝度平均;1.11~1.20)

D:表示品質上問題がある

(四隅正面輝度平均;1.21~1.30)

E:表示品質上重大な問題がある

(四隅正面輝度平均;1.31以上)

[0278] [表1]

| | 弾性率(E_{23}) (GPa) | 弾性率(E_{50}) (GPa) | 差(E_{23-50}) (GPa) | 膜厚 (μm) | ガラス面貼合側可塑性比率 (偏光子接合側を100) | R_0 (nm) | R_t (nm) | コーナームラ ランク |
|--------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| 実施例 1 | 3.70 | 3.20 | 0.50 | 45 | 44 | 40 | 120 | A |
| 実施例 2 | 4.10 | 3.50 | 0.60 | 40 | 20 | 30 | 145 | A |
| 実施例 3 | 4.37 | 4.05 | 0.32 | 45 | 57 | 50 | 135 | A |
| 実施例 4 | 4.40 | 3.66 | 0.74 | 45 | 70 | 45 | 125 | A |
| 実施例 5 | 3.41 | 3.09 | 0.32 | 35 | 35 | 45 | 130 | A |
| 実施例 6 | 3.49 | 2.85 | 0.64 | 60 | 66 | 65 | 200 | A |
| 実施例 7 | 4.05 | 3.25 | 0.80 | 65 | 67 | 75 | 220 | B |
| 実施例 8 | 3.40 | 2.63 | 0.77 | 30 | 21 | 35 | 100 | B |
| 実施例 9 | 3.77 | 3.22 | 0.55 | 45 | 44 | 40 | 130 | B |
| 実施例 10 | 3.45 | 3.15 | 0.30 | 45 | 53 | 45 | 110 | B |
| 実施例 11 | 4.05 | 3.33 | 0.72 | 45 | 58 | 25 | 100 | C |
| 実施例 12 | 3.55 | 2.80 | 0.75 | 80 | 70 | 95 | 300 | C |
| 実施例 13 | 3.50 | 3.03 | 0.47 | 65 | 65 | 100 | 250 | C |
| 比較例 1 | 3.49 | 2.85 | 0.64 | 60 | 19 | 70 | 195 | D |
| 比較例 2 | 3.70 | 3.20 | 0.50 | 45 | 10 | 25 | 80 | D |
| 比較例 3 | 3.41 | 3.09 | 0.32 | 35 | 77 | 35 | 135 | D |
| 比較例 4 | 4.10 | 3.50 | 0.60 | 40 | 71 | 55 | 115 | D |
| 比較例 5 | 4.40 | 3.66 | 0.74 | 45 | 95 | 55 | 145 | D |
| 比較例 6 | 1.90 | 1.77 | 0.13 | 60 | 98 | 50 | 100 | D |
| 比較例 7 | 3.20 | 2.52 | 0.68 | 50 | 18 | 70 | 250 | D |
| 比較例 8 | 2.90 | 2.75 | 0.15 | 65 | 75 | 65 | 135 | E |
| 比較例 9 | 4.50 | 3.30 | 1.20 | 33 | 18 | 40 | 100 | E |

[0279] 上記表1の結果から明らかなように、本発明の実施例1～13で得られた位相差フィルムを用いて作製した偏光フィルムを使用した液晶パネルでは、コーナームラの評価結果がランクA～Cであり、液晶パネルのコーナームラ発生を改善することができた。

[0280] また本発明の実施例1～13で得られた位相差フィルムによれば、位相差フィルムの

うち、偏光子と接する面の可塑剤量を、ガラス側に接する面の可塑剤量より少なくすることで、コーナームラの発生を大幅に抑制することができた。

[0281] これは、位相差フィルムの偏光子側の表面を低可塑剤量にすることで、位相差フィルムとPVA(偏光子)の接合力が高まる一方、位相差フィルムのガラス側の表面は可塑剤量多いことで、温度変化によるPVAの収縮によって生じる応力が位相差フィルムに伝わる際、その力が相対的に弱まるため、複屈折の乱れが生じにくいことが要因になっているものと、考えられる。

[0282] これに対し、比較例1～9で得られた位相差フィルムを用いて作製した偏光フィルムを使用した液晶パネルでは、液晶パネル四隅の正面輝度の平均値が1.21～1.30であり、コーナームラの評価結果はランクDであった。ランクDではコーナームラが発生しており、液晶パネルの表示品質上、問題がある。また、比較例8、9で得られた位相差フィルムを用いて作製した偏光フィルムを使用した液晶パネルでは、液晶パネル四隅の正面輝度の平均値が1.31以上であり、コーナームラの評価結果はランクEであった。ランクEでは明かなコーナームラが発生しており、液晶パネルの表示品質上、重大な問題がある。

請求の範囲

- [1] フィルムの端部を把持し、搬送方向と直交する方向に延伸する手段がフィルム製膜工程の一部に具備されている製造工程において製造される位相差フィルムであつて、温度23°C、湿度55%RHでの測定条件下で測定したフィルム延伸方向の弾性率(E_{23})が、3.4~4.4GPaであり、かつ温度50°C、湿度55%RHでの測定条件における弾性率(E_{50})との差(ΔE_{23-50})が、下記式(1)を満たすものであり、偏光子と接合される側の位相差フィルム表面に存在する添加物量を、質量比で100とした場合、ガラス面と粘着される側の位相差フィルム表面に存在する添加物量が、質量比で20~70であることを特徴とする、位相差フィルム。

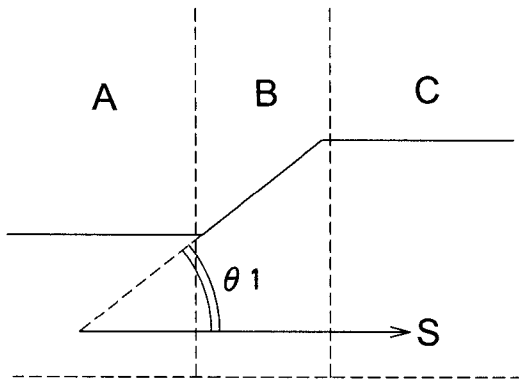
$$\text{式(1)} \quad 0.30 \leq \Delta E_{23-50} \leq 0.80$$

ただし、 $\Delta E_{23-50} = E_{23} - E_{50}$ とする。

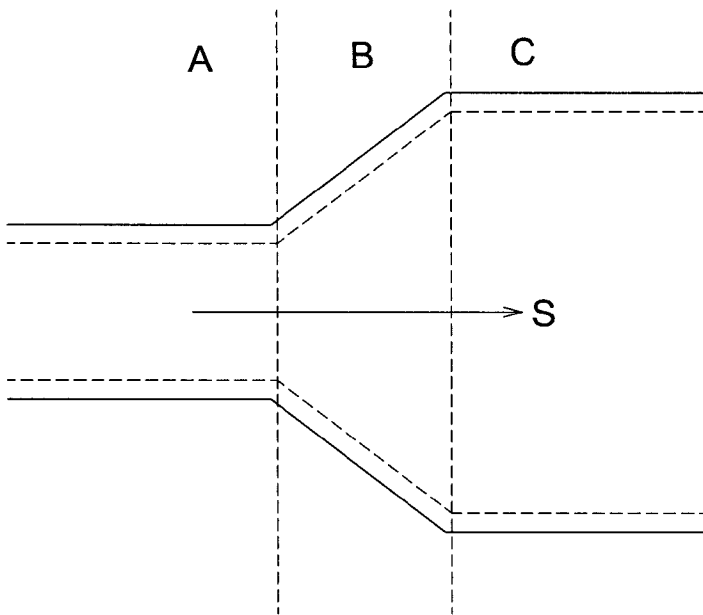
ここでいう添加物とは、位相差フィルムを構成する材料のうち、主たる樹脂及び溶媒以外の材料を指す。

- [2] フィルムの膜厚が、35~60 μm であることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の位相差フィルム。
- [3] 樹脂の固有粘度(IV)が、1.3~1.7であることを特徴とする、請求の範囲第1項または第2項に記載の位相差フィルム。
- [4] 樹脂の主成分がセルロースエステルであり、該セルロースエステルがセルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートよりなる群の中から選ばれた少なくとも1種を含有することを特徴とする、請求の範囲第1項乃至第3項のうちのいずれか一項に記載の位相差フィルム。
- [5] セルロースエステルが、2.42~2.60のエステル基置換度を有するものであることを特徴とする、請求の範囲第4項に記載の位相差フィルム。

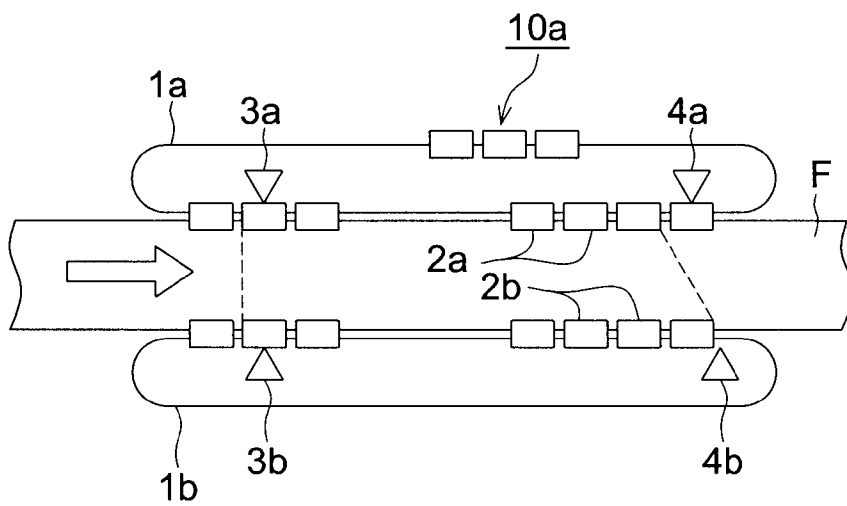
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/066173

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01) i, B29C55/08(2006.01) i, C08J5/18(2006.01) i

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)

G02B5/30, B29C55/08, C08J5/18

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

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2007 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2007 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2007 |

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 2001-55402 A (Konica Corp.), 27 February, 2001 (27.02.01), Par. Nos. [0024], [0033], [0039], [0090] (Family: none) | 1-5 |
| X | JP 2003-232920 A (Konica Corp.), 22 August, 2003 (22.08.03), Par. Nos. [0032], [0049], [0092], [0172] (Family: none) | 1-5 |
| A | Co-edited by Asahi Kasei Amidasu Kabushiki Kaisha, 'Plastics' Henshubu, Plastic Databook, Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd., 01 December, 1992 (01.12.92), p.120 | 1-5 |

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "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 |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "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 |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "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 |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "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 | |

Date of the actual completion of the international search
08 November, 2007 (08.11.07)

Date of mailing of the international search report
20 November, 2007 (20.11.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/066173

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 6-3524 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 14 January, 1994 (14.01.94), Par. No. [0027] (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 2003-531923 A (Ticona GmbH), 28 October, 2003 (28.10.03), Fig. 1 & US 2003/0166781 A1 & EP 1268661 A & WO 2001/64786 A1 & DE 10009646 A & CA 2403755 A | 1-5 |
| A | JP 2006-30457 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 February, 2006 (02.02.06), Par. Nos. [0009], [0123] (Family: none) | 1-5 |

| | | |
|--|--|------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, B29C55/08(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G02B5/30, B29C55/08, C08J5/18 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | JP 2001-55402 A (コニカ株式会社) 2001. 02. 27, 段落【0024】、【0033】、【0039】、【0090】 (ファミリーなし) | 1-5 |
| X | JP 2003-232920 A (コニカ株式会社) 2003. 08. 22, 段落【0032】、【0049】、【0092】、【0172】 (ファミリーなし) | 1-5 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 08. 11. 2007 | 国際調査報告の発送日 20. 11. 2007 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 杉山 輝和 電話番号 03-3581-1101 内線 3271 | 20 3909 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | 旭化成アミダス株式会社, 「プラスチック」編集部 共編, プラスチック・データブック, 工業調査会, 1992. 12. 01, p. 120 | 1-5 |
| A | JP 6-3524 A (呉羽化学工業株式会社) 1994. 01. 14, 段落【0027】(ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP 2003-531923 A (ティコナ ゲゼルシャフト ミット ベシュレ ンクテル ハフツング) 2003. 10. 28 図1 & US 2003/0166781 A1 & EP 1268661 A & WO 2001/64786 A1 & DE 10009646 A & CA 2403755 A | 1-5 |
| A | JP 2006-30457 A (富士写真フイルム株式会社) 2006. 02. 02, 段落【0009】、【0123】(ファミリーなし) | 1-5 |