

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-83950

(P2010-83950A)

(43) 公開日 平成22年4月15日(2010.4.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 4/00 (2006.01)	C09D 4/00	2H149
G02B 5/30 (2006.01)	G02B 5/30	2H191
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	4F100
B32B 27/16 (2006.01)	B32B 27/16	4J038
B32B 7/02 (2006.01)	B32B 7/02 103	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-252938 (P2008-252938)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成20年9月30日 (2008.9.30)		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
		(74) 代理人	100107515
			弁理士 廣田 浩一
		(74) 代理人	100107733
			弁理士 流 良広
		(74) 代理人	100115347
			弁理士 松田 奈緒子
		(74) 代理人	100136858
			弁理士 池田 浩
		(72) 発明者	中村 俊
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 塗布組成物、光学フィルムの製造方法、光学フィルム、偏光板、及び、OCB、TN、VA、IPSモードの液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】塗布ムラ・乾燥ムラを大幅に抑制する塗布組成物と、該塗布組成物を用いた関連技術を提供すること。

【解決手段】本発明の塗布組成物は、熱及び活性エネルギー線照射のいずれかにより重合可能な化合物と溶媒とを有する塗布組成物であって、前記溶媒が2種以上の溶媒成分を含み、かつ、前記溶媒成分における2種類の溶媒成分AとBとが、該溶媒成分Aの沸点温度をX()とし、該溶媒成分Bの沸点温度をY()としたとき、下記(1)及び(2)式の関係を満たすことを特徴とする。

$$X \quad Y \quad \dots (1)$$

$$30 < Y - X < 80 \quad \dots (2)$$

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱及び活性エネルギー線照射のいずれかにより重合可能な化合物と溶媒とを有する塗布組成物であって、前記溶媒が 2 種以上の溶媒成分を含み、かつ、前記溶媒成分における 2 種類の溶媒成分 A と B とが、該溶媒成分 A の沸点温度を X () とし、該溶媒成分 B の沸点温度を Y () としたとき、下記 (1) 及び (2) 式の関係を満たすことを特徴とする塗布組成物。

$$\begin{array}{llll} X & & Y & \dots (1) \\ 30 & < & Y - X & < & 80 & \dots (2) \end{array}$$

【請求項 2】

塗布組成物における溶媒成分 A の質量を L (k g) とし、塗布組成物の溶媒成分 B の質量を M (k g) としたとき、前記 L と M とが下記式 (3) の関係を満たす請求項 1 に記載の塗布組成物。

$$10 \leq M / (L + M) \times 100 \leq 90 \quad \dots (3)$$

【請求項 3】

重合可能な化合物が、重合性基を有する液晶化合物である請求項 1 から 2 のいずれかに記載の塗布組成物。

【請求項 4】

重合可能な化合物が、重合性基を有するディスコティック液晶化合物である請求項 3 に記載の塗布組成物。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載の塗布組成物を支持体に塗布する塗布工程と、前記塗布組成物中の溶媒を揮発させ、前記溶媒の固形分濃度を 90 % まで乾燥させる乾燥工程とを含み、

さらに、前記乾燥工程は、前記塗布組成物の固形分濃度が 50 % となるように乾燥を行う前半乾燥工程と、前記塗布組成物の固形分濃度が 50 % 以上となるように乾燥を行う後半乾燥工程とを含み、

前記前半乾燥工程の前半乾燥温度 () と、前記後半乾燥温度 () とが異なり、かつ、前記前半乾燥温度 () と前記後半乾燥温度 () と溶媒成分 A の沸点温度 X () と該溶媒成分 B の沸点温度 Y () とが、下記式 (4) 及び (5) の関係を満たすことを特徴とする光学フィルムの製造方法。

$$(X - 60) < \text{前半乾燥温度} < (X - 10) \quad \dots (4)$$

$$(Y - 60) < \text{後半乾燥温度} < (Y - 10) \quad \dots (5)$$

【請求項 6】

請求項 5 に記載の製造方法で作製されることを特徴とする光学フィルム。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の光学フィルムを用いることを特徴とする偏光板。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の偏光板を用いることを特徴とする OCB、TN、VA、IPS モードの液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、沸点の異なる 2 種類の溶媒成分を含む溶媒を用いた塗布組成物、光学フィルムの製造方法、光学フィルム、偏光板、及び、OCB、TN、VA、IPS モードの液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の液晶表示装置は、TV 用途の拡大や、サイズの大型化などが一気に進んでおり、求められる表示品質の要求は高まるばかりの状況であり、液晶表示パネルに用いられるフ

10

20

30

40

50

ィルムについても、同時に品質を高めていく必要がある。

【 0 0 0 3 】

生産性が良好で、サイズの大きなフィルムを作製する方法としては、重合可能な化合物と溶媒とを有する塗布組成物を塗布した後、これを乾燥して溶媒を除去するとともに、熱または活性エネルギー線照射により、化合物を重合させる塗布法が適している。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、塗布法においては、塗布組成物を塗布した後の低固形分濃度時に、風や振動といった外乱によって、塗布膜の塗布ムラ・乾燥ムラが生じやすく、膜厚が均一で平坦化されたフィルムを得ることが難しいという問題がある。

【 0 0 0 5 】

こうした問題を解決するものとして、塗布組成物の溶媒に異なる特性を有する 2 種以上の溶媒成分を用いることが知られている（特許文献 1 参照）。

該特許文献 1 によると、それぞれの溶媒成分が有する特性に応じて、フィルムの塗布ムラ・乾燥ムラを一定程度防止させることができる。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、こうした塗布ムラ・乾燥ムラを大幅に改善する構成は、知られておらず、膜厚が均一で平坦化された（レベリング）フィルムについては、満足なものが存在しないというのが現状である。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 6 - 2 1 9 6 3 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明は、従来における前記問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、塗布ムラ・乾燥ムラを大幅に抑制する塗布組成物と、該塗布組成物を用いた関連技術を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、塗布組成物中の溶媒に異なる沸点を有する溶媒成分を含んでいると、低い沸点の溶媒が先に除去され、短時間で固形分濃度を高くすることができ、外乱の影響を受けることなく、レベリングの効果が高くなるという知見を得た。ここからさらに、(1)塗布直後の低固形分濃度時の保持時間を短くし、膜厚ムラの発生を抑制することに関し、単に乾燥温度を高めることで乾燥を早め、前記保持時間を短くしようとすると、ベナール対流が発生するため、大幅な膜厚ムラの抑制は達成できない。(2)固形分濃度がより高い状態の保持時間を長くし、経時によるレベリング効果を促進させる。(3)レベリングさせるときは、乾燥温度を高くすることで粘度を下げ、レベリングを促進させる、ことを知見し、前半乾燥は急速に乾燥させるため、沸点の低い溶媒成分を使用し、後半乾燥は、沸点の高い溶媒成分を使用することで、レベリング効果を大きくし、膜厚ムラを大幅に抑制することが可能であることを見出し、本発明の完成に至った。

【 0 0 1 0 】

本発明は、本発明者らによる前記知見に基づくものであり、前記課題を解決するための手段としては以下の通りである。即ち、

< 1 > 熱及び活性エネルギー線照射のいずれかにより重合可能な化合物と溶媒とを有する塗布組成物であって、前記溶媒が 2 種以上の溶媒成分を含み、かつ、前記溶媒成分における 2 種類の溶媒成分 A と B とが、該溶媒成分 A の沸点温度を X () とし、該溶媒成分 B の沸点温度を Y () としたとき、下記 (1) 及び (2) 式の関係を満たすことを特徴とする塗布組成物である。

$$\begin{array}{l} X \qquad Y \qquad \qquad \qquad \cdot \cdot \cdot (1) \\ 30 < Y - X < 80 \qquad \qquad \cdot \cdot \cdot (2) \end{array}$$

10

20

30

40

50

< 2 > 塗布組成物における溶媒成分 A の質量を L (k g) とし、塗布組成物の溶媒成分 B の質量を M (k g) としたとき、前記 L と M とが下記式 (3) の関係を満たす前記 < 1 > に記載の塗布組成物である。

$$10 \quad M / (L + M) \times 100 \quad 90 \quad \cdots (3)$$

< 3 > 重合可能な化合物が、重合性基を有する液晶化合物である前記 < 1 > から < 2 > に記載の塗布組成物である。

< 4 > 重合可能な化合物が、重合性基を有するディスコティック液晶化合物である前記 < 3 > に記載の塗布組成物である。

< 5 > 前記 < 1 > から < 4 > のいずれかに記載の塗布組成物を支持体に塗布する塗布工程と、前記塗布組成物中の溶媒を揮発させ、前記溶媒の固形分濃度を 90 % まで乾燥させる乾燥工程とを含み、さらに、前記乾燥工程は、前記塗布組成物の固形分濃度が 50 % となるように乾燥を行う前半乾燥工程と、前記塗布組成物の固形分濃度が 50 % 以上となるように乾燥を行う後半乾燥工程とを含み、前記前半乾燥工程の前半乾燥温度 () と、前記後半乾燥温度 () とが異なり、かつ、前記前半乾燥温度 () と前記後半乾燥温度 () と溶媒成分 A の沸点温度 X () と該溶媒成分 B の沸点温度 Y () とが、下記式 (4) 及び (5) の関係を満たすことを特徴とする光学フィルムの製造方法である。

$$(X - 60) < \text{前半乾燥温度} < (X - 10) \quad \cdots (4)$$

$$(Y - 60) < \text{後半乾燥温度} < (Y - 10) \quad \cdots (5)$$

< 6 > 前記 < 5 > に記載の製造方法で作製されることを特徴とする光学フィルムである。

< 7 > 前記 < 6 > に記載の光学フィルムを用いることを特徴とする偏光板である。

< 8 > 前記 < 7 > に記載の偏光板を用いることを特徴とする O C B 、 T N 、 V A 、 I P S モードの液晶表示装置である。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、従来における前記問題を解決し、前記目的を達成することができ、本発明は、塗布ムラ・乾燥ムラを大幅に抑制する塗布組成物と、該塗布組成物を用いた関連技術を提供することを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 2 】

(塗布組成物)

本発明の塗布組成物は、熱または活性エネルギー線照射により重合可能な化合物と溶媒とを有する塗布組成物であって、前記溶媒が 2 種以上の溶媒成分を含み、かつ、前記溶媒成分における 2 種類の溶媒成分 A と B とが、該溶媒成分 A の沸点温度を X () とし、該溶媒成分 B の沸点温度を Y () としたとき、下記 (1) 及び (2) 式 of 関係を満たすことを特徴とする。

$$X \quad Y \quad \cdots (1)$$

$$30 < Y - X < 80 \quad \cdots (2)$$

【 0 0 1 3 】

< 溶媒 >

前記塗布組成物において使用する 2 種以上の溶媒成分をそれぞれ溶媒成分 A , B , C , $\cdots$ として説明する。

前記溶媒 A としては、重合可能な化合物を可溶化させるものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

例えば、沸点が 100 以下の溶媒成分 (以下のカッコ内の数値は、沸点 () 、表面張力 (d y n / c m) 、粘度 (m P a $\cdot$ s) をこの順で示す) としては、ヘキサン (68 . 7 、 18 . 4 、 0 . 313) 、ヘプタン (98 . 4 、 20 . 3 、 0 . 418) 、シクロヘキサン (80 . 7 、 25 . 3 、 0 . 980) 、ベンゼン (80 . 1 、 28 . 9 、 0 . 649) などの炭化水素類、ジクロロメタン (40 . 4 、 28 . 1 、 0 . 425) 、クロロホルム (61 . 2 、 27 . 1 、 0 . 563) 、四塩化炭素 (76 . 7 、 26 . 8 、 0 . 9

10

20

30

40

50

65)、1,2-ジクロロエタン(83.5、32.2、0.840)、トリクロロエチレン(87.2、29.0、0.58)などのハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル(34.6、17.06、0.233)、ジイソプロピルエーテル(68.5、17.34、0.329)、テトラヒドロフラン(66.16.5、0.52)などのエーテル類、ギ酸エチル(54.2、24.37、0.419)、酢酸メチル(57.8、24.76、0.362)、酢酸エチル(77.1、23.9、0.45)、酢酸イソプロピル(89.24.5、0.569)などのエステル類、アセトン(56.1、23.7、0.337)、メチルエチルケトン(MEK)(79.6、24.6、0.423)などのケトン類、メタノール(64.5、22.55、0.59)、エタノール(78.3、22.1、1.22)、2-プロパノール(82.4、20.8、2.41)、1-プロパノール(97.2、23.8、2.26)などのアルコール類、アセトニトリル(81.6、29.1、0.375)などのシアノ化合物類、二硫化炭素(46.2、32.25、0.363)などが挙げられる。

【0014】

沸点が100を超える溶媒成分としては、例えば、オクタン(125.6、21.76、0.542)、トルエン(110.6、28.53、0.587)、キシレン(138.28.31、0.644)、テトラクロロエチレン(121.2、32.32、0.88)、クロロベンゼン(131.5、33.28、0.803)、ジオキサン(101.3、34.45、1.439)、ジブチルエーテル(142.0、23.40、0.741)、酢酸イソブチル(118.3、23.7、0.697)、シクロヘキサノン(155.7、35.1、2.45)、4-メチル-2-ペンタノン(MIBK、115.9、25.4、0.590)、1-ペンタノール(117.7、25.60、3.31)、N,N-メチルホルムアミド(149.6、36.76、0.924)、などが挙げられる。

【0015】

前記溶媒成分Aの種類としては、ケトン類、芳香族炭化水素類、エステル類、アルコール類が好ましく、ケトン類がより好ましい。中でも、メチルエチルケトンが特に好ましい。

【0016】

前記溶媒成分Bは、前記溶媒成分Aの沸点温度をX()とし、該溶媒成分Bの沸点温度をY()としたとき、下記(1)及び(2)式の関係を満たすものである。

$$\begin{array}{lcl} X & Y & \cdots (1) \\ 30 < Y - X < 80 & & \cdots (2) \end{array}$$

前記(1)及び(2)式を満たすと、相分離を起こすことなく、膜厚ムラを大幅に抑制することができる。

【0017】

前記溶媒成分Bとしては、前記(1)及び(2)式を満たすものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

例えば、前記溶媒成分Aとして、メチルエチルケトン(MEK、79.6、24.6、0.423)を選択した場合、前記溶媒成分Bとしては、1-ブタノール(117.7、23.8、2.95)、1-ペンタノール(137.8、25.6、3.31)、ジアセトンアルコール(DAA、167.9、29.8、3.2)、オクタン(125.6、21.76、0.542)、トルエン(110.6、28.53、0.587)、キシレン(138.28.31、0.644)、テトラクロロエチレン(121.2、32.32、0.88)、クロロベンゼン(131.5、33.28、0.803)、ジブチルエーテル(142.0、23.40、0.741)、酢酸イソブチル(118.3、23.7、0.697)、シクロヘキサノン(155.7、35.1、2.45)、4-メチル-2-ペンタノン(MIBK、115.9、25.4、0.590)、1-ペンタノール(117.7、25.60、3.31)、N,N-メチルホルムアミド(149.6、36.76、0.924)などが挙げられる。

また、前記溶媒成分 A として、シクロヘキサノン (1 5 5 . 7、3 5 . 1 , 2 . 4 5) を選択した場合、前記溶媒成分 B としては、ジメチルスルホキシド (1 8 9、4 3、2 . 1 4)、プロピレングリコール (1 8 8 . 2 , 3 6 . 5 , 5 6) などが挙げられる。

【 0 0 1 8 】

溶媒成分を 3 種以上含有する場合の溶媒の決め方を、3 種の溶媒成分 (溶媒成分 A、溶媒成分 B、溶媒成分 C) を選択する場合を例として以下で説明する。

溶媒成分 C としては、前記溶媒成分 B と同様に、前記 (1) 及び (2) 式の関係を満たす (溶媒成分 B の沸点温度 Y () を溶媒成分 C の沸点温度 Z () とし、溶媒成分 A の沸点温度 X () と溶媒成分 C の沸点温度 Z () とが前記 (1) 及び (2) 式の関係を満たす) ことが好ましい。

よって、前記溶媒成分 A として、メチルエチルケトン (7 9 . 6、2 4 . 6、0 . 4 2 3) を選択した場合、前記溶媒成分 C としては、前記溶媒成分 B と同様に、1 - ブタノール (1 1 7 . 7、2 3 . 8、2 . 9 5)、1 - ペンタノール (1 3 7 . 8 , 2 5 . 6 , 3 . 3 1)、ジアセトンアルコール (D A A、1 6 7 . 9、2 9 . 8、3 . 2)、オクタン (1 2 5 . 6、2 1 . 7 6、0 . 5 4 2)、トルエン (1 1 0 . 6、2 8 . 5 3、0 . 5 8 7)、キシレン (1 3 8、2 8 . 3 1、0 . 6 4 4)、テトラクロロエチレン (1 2 1 . 2、3 2 . 3 2、0 . 8 8)、クロロベンゼン (1 3 1 . 5、3 3 . 2 8、0 . 8 0 3)、ジブチルエーテル (1 4 2 . 0、2 3 . 4 0、0 . 7 4 1)、酢酸イソブチル (1 1 8 . 3、2 3 . 7、0 . 6 9 7)、シクロヘキサノン (1 5 5 . 7、3 5 . 1、2 . 4 5)、4 - メチル - 2 - ペンタノン (M I B K、1 1 5 . 9、2 5 . 4、0 . 5 9 0)、1 - ペンタノール (1 1 7 . 7、2 5 . 6 0、3 . 3 1)、N、N - メチルホルムアミド (1 4 9 . 6、3 6 . 7 6、0 . 9 2 4) などが挙げられる。

また、前記溶媒成分 A として、シクロヘキサノン (1 5 5 . 7、3 5 . 1、2 . 4 5) を選択した場合、前記溶媒成分 C としては、前記溶媒成分 B と同様に、ジメチルスルホキシド (1 8 9、4 3、2 . 1 4)、プロピレングリコール (1 8 8 . 2 , 3 6 . 5 , 5 6) などが挙げられる。

【 0 0 1 9 】

また、塗布組成物における溶媒成分 A の質量を L (k g) とし、塗布組成物の溶媒成分 B の質量を M (k g) としたとき、前記 L と M とが下記式 (3) の関係を満たすことが好ましい。

$$10 \leq M / (L + M) \times 100 \leq 90 \quad \cdots (3)$$

前記 L と M とが下記式 (3) の関係を満たさない場合は、前記溶媒成分 A、B によるレベリング効果を十分に発揮することができない。

また、前記 L と M の関係、 $M / (L + M) \times 100$ の数値範囲 (%) としては、20 ~ 80 がより好ましい。

【 0 0 2 0 】

前記塗布組成物の粘度としては、固形分濃度、塗布性の観点から、1 m P a · s ~ 6 . 5 m P a · s が好ましく、1 m P a · s ~ 3 . 5 m P a · s がより好ましい。

【 0 0 2 1 】

前記塗布組成物の中の固形分濃度としては、1 質量 % ~ 20 質量 % が好ましく、1 質量 % ~ 15 質量 % がより好ましく、1 質量 % ~ 10 質量 % 以下であることが更に好ましく、1 質量 % ~ 7 質量 % が特に好ましい。

前記固形分濃度が 1 質量 % ~ 20 質量 % であると、塗布時の w e t 膜厚を良好な範囲に確保できるとともに、良好な塗布性を得ることができ、乾燥ムラも発生しにくい。

【 0 0 2 2 】

< 重合可能な化合物 >

前記重合可能な化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択数ことができるが、重合性基を有する液晶化合物が好ましい。

【 0 0 2 3 】

- 重合性基を有する液晶化合物 -

10

20

30

40

50

前記重合性基を有する液晶化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、棒状液晶化合物、ディスコティック液晶化合物などを挙げることができるが、中でもディスコティック液晶化合物が好ましい。

【0024】

[棒状液晶化合物]

前記棒状液晶化合物としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類及びアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。

10

なお、棒状液晶化合物には、金属錯体も含まれる。また、棒状液晶化合物を繰り返し単位中に含む液晶ポリマーも用いることができる。言い換えると、棒状液晶化合物は、(液晶)ポリマーと結合していてもよい。

棒状液晶化合物については、季刊化学総説第22巻「液晶の化学(1994)日本化学会編」の第4章、第7章、及び第11章、及び液晶デバイスハンドブック日本学術振興会第142委員会編の第3章に記載がある。

【0025】

前記棒状液晶化合物の複屈折率としては、0.001~0.7の範囲にあることが好ましい。

前記棒状液晶化合物は、その配向状態を固定するために、重合性基を有することが好ましい。

20

前記重合性基は、不飽和重合性基又はエポキシ基が好ましく、不飽和重合性基が更に好ましく、エチレン性不飽和重合性基が特に好ましい。

【0026】

[ディスコティック液晶化合物]

ディスコティック液晶化合物には、C. Des tr a d eらの研究報告、M o l . C r y s t . 71巻、111頁(1981年)に記載されているベンゼン誘導体、C. Des tr a d eらの研究報告、M o l . C r y s t . 122巻、141頁(1985年)、P h y s i c s l e t t , A , 78巻、82頁(1990)に記載されているトルキセン誘導体、B . K o h n eらの研究報告、A n g e w . C h e m . 96巻、70頁(1984年)に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ . M . L e h nらの研究報告、J . C h e m . C o m m u n . , 1794頁(1985年)、J . Z h a n gらの研究報告、J . A m . C h e m . S o c . 116巻、2655頁(1994年)に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルが含まれる。

30

【0027】

前記ディスコティック液晶化合物には、分子中心の母核に対して、直鎖のアルキル基、アルコキシ基、又は置換ベンゾイルオキシ基が母核の側鎖として放射線状に置換した構造の、液晶性を示す化合物も含まれる。分子又は分子の集合体が、回転対称性を有し、一定の配向を付与できる化合物であることが好ましい。

ディスコティック液晶化合物の好ましい例は、特開平8-50206号公報、特開2006-76992号公報明細書中の段落番号[0052]、特開2007-2220号公報明細書中の段落番号[0040]~[0063]に記載されている。

40

【0028】

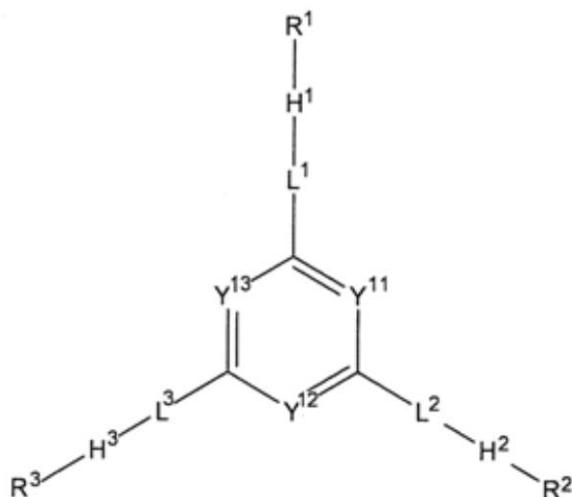
例えば下記一般式(DI)、(DII)で表される化合物が高い複屈折性を示すので好ましい。

更に下記一般式(DI)、(DII)で表される化合物の中でも、ディスコティック液晶性を示す化合物が好ましく、特に、ディスコティックネマチック相を示す化合物が好ましい。

【0029】

【化 1】

一般式 (DI)



10

ただし、前記一般式 (DI) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に下記一般式 (DI - R) を表す。

H^1 、 H^2 及び H^3 は、それぞれ独立に下記一般式 (DI - A) または下記一般式 (DI - B) を表す。 20

L^1 、 L^2 及び L^3 は、それぞれ独立に単結合または二価の連結基を表す。

Y^{11} 、 Y^{12} 及び Y^{13} は、それぞれ独立にメチンまたは窒素原子を表す。

【0030】

一般式 (DI - R)

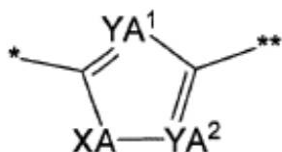
$* - (L^{21} - Q^2)_{n1} - L^{22} - L^{23} - Q^1$

(一般式 (DI - R) 中、 $*$ は一般式 (DI) における $H^1 \sim H^3$ 側と結合する位置を表し、 L^{21} は単結合または二価の連結基を表し、 Q^2 は少なくとも 1 種類の環状構造を有する二価の基を表し、 $n1$ は 0 ~ 4 の整数を表し、 L^{22} は、 $** - O -$ 、 $** - O - CO -$ 、 $** - CO - O -$ 、 $** - O - CO - O -$ 、 $** - S -$ 、 $** - NH -$ 、 $** - SO_2 -$ 、 $** - CH_2 -$ 、 $** - CH = CH -$ または $** - C \equiv C -$ を表し、 $**$ は Q^2 側と結合する位置を表し、 L^{23} は、 $- O -$ 、 $- S -$ 、 $- C(=O) -$ 、 $- SO_2 -$ 、 $- NH -$ 、 $- CH_2 -$ 、 $- CH = CH -$ および $- C \equiv C -$ ならびにこ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を表し、 Q^1 は重合性基または水素原子を表し、前記重合性基が水素原子を含む場合該水素原子は置換基で置換されていてもよい。 $n1$ が 2 以上のとき、複数個の $- L^{21} - Q^2$ は、それぞれ、同一でも異なってもよい。) 30

【0031】

一般式 DI - A

【化 2】



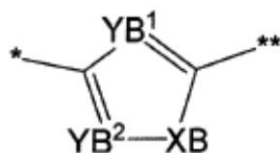
40

(一般式 (DI - A) 中、 YA^1 および YA^2 は、それぞれ独立にメチンまたは窒素原子を表し、 XA は、酸素原子、硫黄原子、メチレンまたはイミノを表す。 $*$ は上記一般式 (DI) における $L^1 \sim L^3$ 側と結合する位置を表し、 $**$ は上記一般式 (DI) における $R^1 \sim R^3$ 側と結合する位置を表す。) 50

【0032】

一般式 D I - B

【化 3】



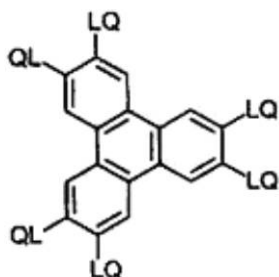
(一般式 (D I - B) 中、Y B¹および Y B²は、それぞれ独立にメチンまたは窒素原子を表し、X Bは、酸素原子、硫黄原子、メチレンまたはイミノを表す。*は上記一般式 (D I) における L¹ ~ L³側と結合する位置を表し、**は上記一般式 (D I) における R¹ ~ R³側と結合する位置を表す。)

10

【0033】

【化 4】

一般式 (DII)



20

ただし、前記一般式 (D I I) 中、L Q (又は Q L) は、二価の連結基 (L) と重合性基 (Q) との組み合わせを意味する。二価の連結基 (L) は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-C O-、-N H-、-O-、-S- 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ことが好ましい。二価の連結基 (L) は、アルキレン基、アリ-レン基、-C O-、-N H-、-O- 及び -S- からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基であることが更に好ましい。二価の連結基 (L) は、アルキレン基、アリーレン基、-C O- 及び -O- からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基であることが特に好ましい。前記アルキレン基の炭素原子数は、1 ~ 12 であることが好ましい。前記アルケニレン基の炭素原子数は、2 ~ 12 であることが好ましい。前記アリ-レン基の炭素原子数は、6 ~ 10 であることが好ましい。

30

重合性基 (Q) は、重合反応の種類に応じて決定する。重合性基 (Q) は、不飽和重合性基又はエポキシ基であることが好ましく、不飽和重合性基であることが更に好ましく、エチレン性不飽和重合性基であることが特に好ましい。

【0034】

40

また、前記円盤状液晶化合物の好ましい例には、特開 2005-301206 号公報に記載の化合物も含まれる。

【0035】

(光学フィルムの製造方法)

【0036】

本発明の光学フィルムの製造方法は、塗布工程と、乾燥工程とを含む。また、必要に応じて、その他の工程を含む。その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、光学フィルムの製造方法として知られている公知の工程を用いることができる。

【0037】

50

< 塗布工程 >

前記塗布工程は、塗布組成物を支持体に塗布する工程である。

塗布の方法としては、例えばカーテンコーティング法、ディップコーティング法、スピニングコーティング法、印刷コーティング法、スプレーコーティング法、スロットコーティング法、ロールコーティング法、スライドコーティング法、ブレードコーティング法、グラビアコーティング法、ワイヤーバー法等の公知の塗布方法が挙げられる。

塗膜を乾燥する際には、加熱してもよい。塗膜を乾燥して溶媒を除去すると同時に、塗膜中の液晶化合物の分子を配向させて、所望の配向状態を得る。

【 0 0 3 8 】

< 乾燥工程 >

前記乾燥工程は、前記塗布組成物中の溶媒を揮発させ、前記溶媒の固形分濃度を 9 0 % まで乾燥させる乾燥工程である。

【 0 0 3 9 】

前記乾燥工程は、前記塗布組成物の固形分濃度が 5 0 % となるように乾燥を行う前半乾燥工程と、前記塗布組成物の固形分濃度が 5 0 % 以上となるように乾燥を行う後半乾燥工程とを含み、前記前半乾燥工程の前半乾燥温度 () と、前記後半乾燥温度 () とは異なる温度とする。

【 0 0 4 0 】

ここでいう固形分濃度とは、

$$\text{固形分濃度 (\%)} = \text{固形分} / (\text{揮発分} + \text{固形分}) \times 100$$

である。

前記固形分及び (揮発分 + 固形分) は、重量測定により、以下の式 (6) 及び式 (7) により求めることができる。

$$\text{固形分} = [A : \text{乾燥終了した膜の重量}] - [B : \text{塗布前の支持体の重量}] \cdots (6)$$

$$\text{揮発分} + \text{固形分} = [C : \text{ある乾燥ゾーンでサンプルした膜の重量}] - [B : \text{塗布前の支持体の重量}] \cdots (7)$$

【 0 0 4 1 】

前記前半乾燥温度 () と前記後半乾燥温度 () としては、これらの温度が、前記溶媒成分 A の沸点温度 X () と、前記該溶媒成分 B の沸点温度 Y () とに対して、下記式 (4) 及び (5) の関係を満たすことが好ましい。

$$(X - 60) < \text{前半乾燥温度} < (X - 10) \cdots (4)$$

$$(Y - 60) < \text{後半乾燥温度} < (Y - 10) \cdots (5)$$

上記 (4) 及び (5) 式を満たすと、前記沸点の低い溶媒成分 A (沸点温度 X) が、前半乾燥で除去され、前記沸点の高い溶媒成分 B (沸点温度 Y) が後半乾燥で除去される。このとき、前記溶媒成分 A を含む前記塗布組成物の支持体上での保持時間を、乾燥開始から短くすることができ、前記溶媒成分 B を含む前記塗布組成物の支持体上での保持時間を、乾燥開始から長くとることができるので、レベリング効果を大きくし、膜厚ムラを大幅に抑制することが可能となる。

【 0 0 4 2 】

以下、添付図面により、光学フィルムの製造工程を例示して説明するが、本発明における光学フィルムの製造工程としては、これらに限らない。図 1 は、光学フィルムの製造工程の概略を示す図であり、塗布機 3 としては、例えば、ワイヤーバーを備えたバー塗布装置を使用することができ、複数のバックアップローラに支持されて走行するウェブの下面に塗布液が塗布されて塗布膜が形成される。乾燥装置 10 としては、本発明において前半乾燥ゾーン 4 と後半乾燥ゾーン 5 に区切られており、かつ、自由に温度をコントロールできる形態が好ましい。加温方法としては、塗膜に隣接させたヒーターにより温度をコントロールする方法、乾燥ゾーン中に給気・排気を行い、給気風の温度をコントロールする方法でも良い。また前半乾燥ゾーン 4 ・後半乾燥ゾーン 5 のゾーン長は任意に設定することができ、塗布速度と溶媒の塗布量・乾燥時間を勘案し設定することが好ましい。

【 0 0 4 3 】

(光学フィルム)

本発明の光学フィルムは、前記塗布組成物を用いた前記光学フィルムの製造方法により製造されることを特徴とし、さらに、必要に応じて、他の光学フィルムの構成を含むのが好ましい。

【0044】

前記光学フィルムとしては、前記塗布組成物を液晶化合物を少なくとも一種含有する組成物として、表面(例えば、配向膜表面)に配置し、液晶化合物の分子を所望の配向状態とし、重合により硬化させ、その配向状態を固定して形成するのが好ましい。固定する配向状態は、ハイブリッド配向状態であるのが好ましい。ハイブリッド配向とは、層の厚み方向で液晶分子のダイレクタの方向が連続的に変化する配向状態をいう。棒状分子の場合は、ダイレクタは長軸方向、円盤状分子の場合は、ダイレクタは円盤面に垂直方向となる。

10

【0045】

前記液晶化合物の分子を所望の配向状態とするため、及び前記塗布組成物の塗布性もしくは硬化性の良化のために、前記塗布組成物は一種以上の添加剤を含んでもよい。

前記液晶化合物(特に棒状液晶化合物)の分子をハイブリッド配向させるために、層の空気界面側の配向を制御し得る添加剤(以下、「空気界面配向制御剤」という)を添加してもよい。該添加剤として、フッ化アルキル基及びスルホニル基等の親水性基を有する低分子量もしくは高分子量の化合物が挙げられる。使用可能な空気界面配向制御剤の具体例には、特開2006-267171号公報等に記載の化合物が含まれる。

20

【0046】

また、前記塗布組成物には、塗布性の良化のために界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系化合物が好ましく、具体的には、例えば特開2001-330725号公報中の段落番号[0028]~[0056]に記載の化合物が挙げられる。また市販の「メガファックF780」(大日本インキ化学工業株式会社製)などを用いてもよい。

【0047】

また、前記塗布組成物には、重合開始剤を含有しているのが好ましい。前記重合開始剤は、熱重合開始剤であっても光重合開始剤であってもよいが、制御が容易である等の観点から、光重合開始剤が好ましい。光の作用によりラジカルを発生させる光重合開始剤の例としては、 α -カルボニル化合物(米国特許第2367661号、同2367670号の各明細書記載)、アシロインエーテル(米国特許第2448828号明細書記載)、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物(米国特許第2722512号明細書記載)、多核キノン化合物(米国特許第3046127号、同2951758号の各明細書記載)、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ(米国特許第3549367号明細書記載)、アクリジン及びフェナジン化合物(特開昭60-105667号公報、米国特許第4239850号明細書記載)及びオキサジアゾール化合物(米国特許第4212970号明細書記載)、アセトフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ベンジル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物等が好ましい。アセトフェノン系化合物としては、例えば、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシメチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、p-ジメチルアミノアセトン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン等が挙げられる。ベンジル系化合物としては、例えば、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジル- β -メトキシエチルアセタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。ベンゾインエーテル系化合物としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン-n-プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、ベン

30

40

50

ゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラーズケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン等が挙げられる。チオキサントン系化合物としては、例えば、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。このような芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤の中でも、アセトフェノン系化合物及びベンジル系化合物が、硬化特性、保存安定性、臭気等の面で特に好ましい。これらの芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤は、1種又は2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用することができる。

また、感度を高める目的で重合開始剤に加えて、増感剤を用いてもよい。増感剤の例には、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルホスフィン、及びチオキサントン等が含まれる。

【0048】

前記光重合開始剤は複数種を組み合わせてもよく、使用量は、塗布液の固形分の0.01質量%~20質量%であることが好ましく、0.5質量%~5質量%であることがより好ましい。前記液晶化合物の重合のための光照射は紫外線を用いることが好ましい。

【0049】

前記塗布組成物は、重合性液晶化合物とは別に、非液晶性の重合性モノマーを含有してもよい。重合性モノマーとしては、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基又はメタクリロイル基を有する化合物が好ましい。なお、重合性の反応性官能基数が2以上の多官能モノマー、例えば、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパンアクリレートを用いると、耐久性が改善されるので好ましい。

前記非液晶性の重合性モノマーは、非液晶性成分であるので、その添加量が、液晶化合物に対して15質量%を超えることはなく、0~10質量%程度であるのが好ましい。

【0050】

前記光学フィルムは、前記塗布組成物を塗布液として調製し、該塗布液を、例えば、支持体上に形成された配向膜の表面に塗布し、前記乾燥工程において前記溶媒を除去するとともに、前記液晶化合物の分子を配向させ、その後、重合により硬化させて、形成することができる。

【0051】

次に、紫外線照射等によって重合を進行させて、配向状態を固定化し、前記光学フィルムを形成する。重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $20\text{ mJ/cm}^2 \sim 50\text{ J/cm}^2$ であることが好ましく、 $100\text{ mJ/cm}^2 \sim 800\text{ mJ/cm}^2$ であることがより好ましい。光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。

【0052】

前記光学フィルムの厚さは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0053】

前記光学フィルムは、配向膜を利用して形成するのが好ましい。利用可能な配向膜の例としては、ポリビニルアルコール膜やポリイミド膜等が挙げられる。

【0054】

(偏光板)

本発明の偏光板は、前記塗布組成物を用いた前記光学フィルムの製造方法により製造された前記光学フィルムを用いることを特徴とする。

前記偏光板としては、前記光学フィルムを含むものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、偏光子とを有し、更に必要に応じてその他の構成を有してなる。

【0055】

(偏光子)

10

20

30

40

50

前記偏光子は、Optiva Inc. に代表される塗布型偏光子、又はバインダーとヨウ素、もしくは二色性色素とからなる偏光子が好ましい。

前記ヨウ素及び二色性色素は、バインダー中で配向することで偏光性能を発現する。ヨウ素及び二色性色素は、バインダー分子に沿って配向するか、もしくは二色性色素が液晶のような自己組織化により一方向に配向することが好ましい。

現在市販の偏光子は、延伸したポリマーを、浴槽中のヨウ素もしくは二色性色素の溶液に浸漬し、バインダー中にヨウ素、もしくは二色性色素をバインダー中に浸透させることで作製されるのが一般的である。

また、市販の偏光子は、ポリマー表面から4 μm 程度（両側合わせて8 μm 程度）にヨウ素もしくは二色性色素が分布しており、十分な偏光性能を得るためには、少なくとも10 μm の厚みが必要である。浸透度は、ヨウ素もしくは二色性色素の溶液濃度、同浴槽の温度、同浸漬時間により制御することができる。

したがって、上記のように、バインダーの厚みの下限は、10 μm であることが好ましい。厚みの上限は、偏光板を液晶表示装置に使用した場合に発生する光漏れ現象の観点からは、薄ければ薄い程よい。現在市販の偏光板（約30 μm ）以下であることが好ましく、25 μm 以下が好ましく、20 μm 以下が更に好ましい。20 μm 以下であると、光漏れ現象は、17インチの液晶表示装置で観察されなくなる。

【0056】

偏光子のバインダーは架橋していてもよい。偏光子のバインダーとして、それ自体架橋可能なポリマーを用いてもよい。官能基を有するポリマー、又はポリマーに官能基を導入して得られたポリマーに、光、熱あるいはpH変化を与えて、官能基を反応させてポリマー間を架橋させ、偏光子を形成することができる。

また、架橋剤によりポリマーに架橋構造を導入してもよい。反応活性の高い化合物である架橋剤を用いてバインダー間に架橋剤に由来する結合基を導入して、バインダー間を架橋することにより形成することができる。

架橋は一般に、架橋可能なポリマー、又はポリマーと架橋剤との混合物を含む塗布液を、支持体上に塗布した後、加熱することにより実施できる。最終商品の段階で耐久性が確保できればよいので、架橋させる処理は、最終の偏光板を得るまでのいずれの段階で行ってもよい。

【0057】

上記した様に、偏光子のバインダーとしては、それ自体架橋可能なポリマーあるいは架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができる。

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

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

【0058】

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

変性ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコールに対して、共重合変性、連鎖移動

10

20

30

40

50

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

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

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

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

【0059】

架橋剤については、米国再発行特許 23297 号明細書に記載があり、本発明に用いることができる。また、ホウ素化合物（例、ホウ酸、硼砂）も、架橋剤として用いることができる。

バインダーの架橋剤は、多く添加すると、偏光子の耐湿熱性を向上させることができる。ただし、バインダーに対して架橋剤を 50 質量%以上添加すると、ヨウ素、もしくは二色性色素の配向性が低下する。架橋剤の添加量は、バインダーに対して、 $0.1 \sim 20$ 質量%が好ましく、 $0.5 \sim 15$ 質量%が更に好ましい。

バインダーは、架橋反応が終了した後でも、反応しなかった架橋剤をある程度含んでいる。ただし、残存する架橋剤の量は、バインダー中に 1.0 質量%以下であることが好ましく、 0.5 質量%以下であることが更に好ましい。

バインダー中に 1.0 質量%を超える量で架橋剤が含まれていると、耐久性に問題が生じる場合がある。すなわち、架橋剤の残留量が多い偏光子を液晶表示装置に組み込み、長期使用、あるいは高温高湿の雰囲気下に長期間放置した場合に、偏光度の低下が生じることがある。

【0060】

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

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

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

【0061】

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

【0062】

偏光子は、バインダーを偏光子の長手方向（MD 方向）に延伸した後に、ヨウ素、二色性染料で染色することが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

延伸法の場合、延伸倍率は、2.5～30.0倍が好ましく、3.0～10.0倍が更に好ましい。延伸は、空気中でのドライ延伸で実施できる。

また、水に浸漬した状態でのウェット延伸を実施してもよい。ドライ延伸の延伸倍率は、2.5～5.0倍が好ましく、ウェット延伸の延伸倍率は、3.0～10.0倍が好ましい。

延伸工程は、数回に分けて行ってもよい。数回に分けることによって、高倍率延伸でもより均一に延伸することができる。

延伸前に、横あるいは縦に若干の延伸（幅方向の収縮を防止する程度）を行ってもよい。延伸は、二軸延伸におけるテンター延伸を左右異なる工程で行うことによって実施できる。上記二軸延伸は、通常のフィルム製膜において行われている延伸方法と同様である。

10

【 0 0 6 4 】

また、本発明の偏光板を液晶表示装置に用いる場合、視認側表面に反射防止層を設置するのが好ましく、該反射防止層を偏光子の視認側の保護層と兼用してもよい。

液晶表示装置の視角による色味変化抑制の観点から、反射防止層の内部ヘイズを50%以上にすることが好ましい。これら好ましい具体例としては、特開2001-33783号公報、特開2001-343646号公報、及び特開2002-328228号公報に記載がある。

【 0 0 6 5 】

液晶表示装置のコントラスト比を高めるためには、偏光子の透過率は高い方が好ましく、偏光度も高い方が好ましい。

20

本発明の偏光子の透過率は、波長550nmの光において、30～50%の範囲にあることが好ましく、35～50%の範囲にあることが更に好ましく、40～50%の範囲にあることが特に好ましい。

偏光度は、波長550nmの光において、90～100%の範囲にあることが好ましく、95～100%の範囲にあることが更に好ましく、99～100%の範囲にあることが特に好ましい。

【 0 0 6 6 】

〔偏光板の製造方法〕

上記光学フィルムに、公知の手法を用いて、偏光子を貼合せることによって、偏光板を製造できる。

30

【 0 0 6 7 】

（液晶表示装置）

本発明の液晶表示装置は、前記偏光板を用いることを特徴とし、OCB方式の液晶表示装置、TN方式の液晶表示装置、VA方式の液晶表示装置、ISP方式の液晶表示装置に用いられるものである。

前記液晶表示装置の構成としては、少なくとも、前記偏光板と、液晶セルとを備える。

【 0 0 6 8 】

本発明の光学フィルムを用いた偏光板は、複屈折モードの液晶表示装置、特にOCB方式の液晶表示装置等、光学フィルムが装着されないと黒／白表示が困難な液晶表示装置に有利に用いられる。

40

透過型液晶表示装置は、液晶セル及びその両側に配置された二枚の偏光板からなる。液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を担持している。

光学フィルムは、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。

【 0 0 6 9 】

OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に（対称的に）配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置であり、米国特許4583825号明細書、及び米国特許5410422号明細書に開示されている。棒状液晶分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向

50

モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。

そのため、この液晶モードは、OCB (Optically Compensatory Bend) 液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。

また、OCB方式は、高速応答駆動が可能なため、フィールドシーケンシャル駆動方式と組み合わせることが好ましい。

【0070】

本発明の液晶表示装置に用いられる液晶セルは、無電圧印加状態（液晶層に電圧を印加しない状態での液晶セル中の液晶材料の配向状態下）での $\Delta n d$ 値が、800以上1,200未満であることが好ましい。

10

【実施例】

【0071】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。

(1) 光学フィルムの作製方法

【0072】

< 支持体S-1の作製 >

< セルロースアセテート溶液の調製 >

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

20

【0073】

[セルロースアセテート溶液組成]

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

【0074】

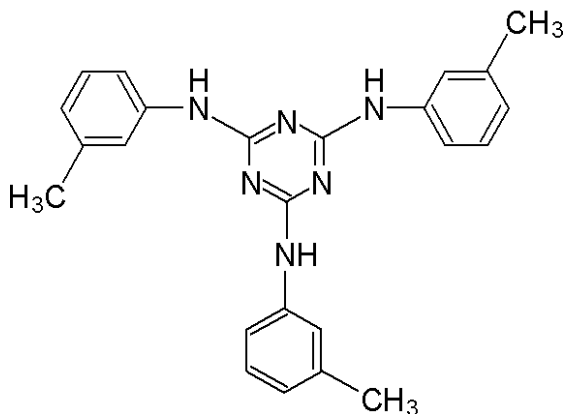
別のミキシングタンクに、酢化度60.9%のセルロースアセテート（リンター）4質量部、下記のレターデーション上昇剤25質量部、シリカ微粒子（平均粒子サイズ：20nm）0.5質量部、メチレンクロリド80質量部、及びメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。

30

【0075】

【化5】

レターデーション上昇剤



40

【0076】

前記セルロースアセテート溶液470質量部に、上記レターデーション上昇剤溶液を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤のセルロースアセテートに対する質量比を調整し、所望の光学特性に調整した。

50

【 0 0 7 7 】

< 配向膜の作製 >

鹼化処理をした前記支持体 S - 1 上に、下記表 1 に示す組成の配向膜塗布液を # 1 6 のワイヤーバーコーターで 2 8 m L / m ² 塗布した。6 0 の温風で 6 0 秒、更に 9 0 の温風で 1 5 0 秒乾燥し、配向膜を作製した。乾燥後の配向膜の厚みは、1 . 1 μ m であった。

【 0 0 7 8 】

< 配向膜塗布液組成 >

【 表 1 】

10

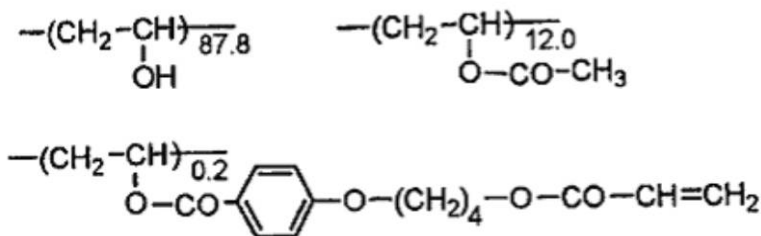
成分	
下記に示す変性ポリビニルアルコール	10 質量部
水	371 質量部
メタノール	119 質量部
グルタルアルデヒド(架橋剤)	0.5 質量部
クエン酸エステル(三協化学(株)製 AS-3)	0.35 質量部

【 0 0 7 9 】

- 変性ポリビニルアルコール -

【 化 6 】

20



【 0 0 8 0 】

< 配向処理 >

30

前記配向膜を塗設した支持体 S - 1 に対し、その延伸方向に対して 9 0 ° にラビング処理されるようにラビングロールを設定し、4 5 0 r p m で回転させて、配向膜設置表面にラビング処理を施した。

【 0 0 8 1 】

(2) 評価方法

暗室内に置かれた高輝度バックライトを有するシャーカステンに直行させた偏光板を 2 枚配置し、上記作製したサンプルをシャーカステン上に設置した偏光板の間に挟みこみ、偏光板の透過軸とサンプルのラビング軸が 4 5 ° になるようにセットし目視での官能評価を行った。

- ムラが認識出来ない
- わずかに見えるが気にならない
- 見える
- × はっきりと見える

40

【 0 0 8 2 】

(3) 実施例

(実施例 1)

< 塗布組成物の調製 >

前記光学フィルムの塗設に準じ、S U S ポット中に、溶媒成分 A (1 2 2 . 4 質量部) としてメチルエチルケトン (M E K 、沸点 8 0) と、溶媒成分 B (8 1 . 6 質量部) として 4 - メチル - 2 - ペンタノン (M I B K 、沸点 1 1 6) とを加え、溶媒における溶

50

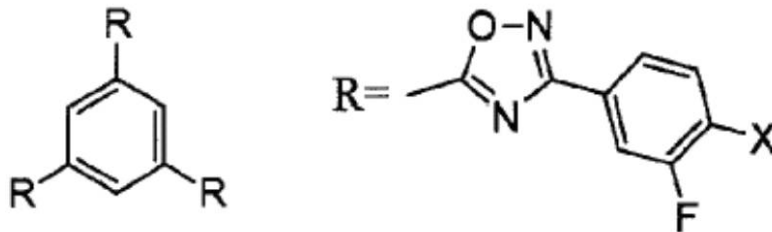
媒成分 B の比が 40 % となるように溶媒を調製した。

この溶媒 204.0 質量部に、下記のディスコティック化合物 A 90 質量部、下記のディスコティック化合物 B 10 質量部、光重合開始剤（イルガキュアー 907、チバガイギー社製）3 質量部、増感剤（カヤキュアー DETX、日本化薬（株）製）1 質量部を溶解して塗布組成物を調製した。

【0083】

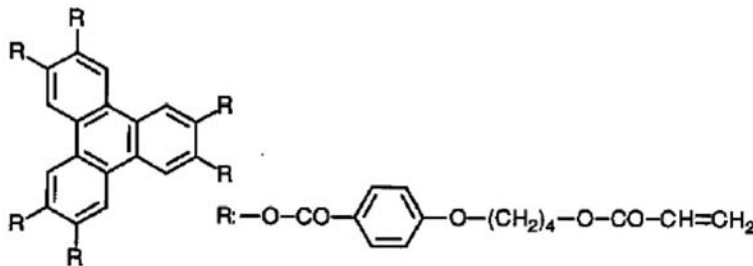
・ディスコティック液晶化合物 A；特開 2006-76992 号公報中に D-112 として記載のディスコティック液晶化合物

【化 7】



・ディスコティック液晶化合物 B；特開 2001-166144 号公報に化 44 として記載のディスコティック液晶化合物

【化 8】



【0084】

< 塗布工程 >

図 1 に示すように、送出し部 1 から供給され、ラビング処理部 2 において前記配向処理（ラビング処理）された前記支持体 S-1 上に、塗布機 3 を用い、バーコーター法により、#3.2 のワイヤーバーで 5.52 mL/m² の塗布量で前記塗布組成物を塗布し、固形分濃度が低い状態の塗布膜を形成した。

【0085】

< 乾燥工程 >

これを、前半乾燥ゾーン 4 において、50 の前半乾燥温度で前半乾燥を行い、前記溶媒 A である MEK が十分に乾燥する時間をかけた後（固形分濃度が 50 % 以上となった状態）、後半乾燥ゾーン 5 において、引き続き 50 の後半乾燥温度で後半乾燥を行い、溶媒を除去した。前半・後半の乾燥ゾーンを通過する時間はそれぞれ 20 秒とした。

なお、塗布膜の固形分濃度は、非接触の赤外線膜厚計（クラボウ社製；KG-300CM）を用い塗布膜の膜厚を測定することにより 50 % 以上であることを確認した。

【0086】

< 光学フィルムの作製 >

前記溶媒が除去された塗布膜を 130 の加熱ゾーン 6 に 2 分滞在させることで液晶化合物を配向させた。次に、90 で 120 W/cm 高圧水銀灯（UV 照射装置 7）を用い

10

20

30

40

50

て紫外線照射し、ディスコティック液晶化合物を重合させ、その後、室温まで放冷した。
このようにして実施例 1 の塗布組成物を用いた光学フィルムを作製した。

この実施例 1 に係る光学フィルムについて、前記 (2) の評価方法により、膜厚ムラの評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 0 8 7 】

(実施例 2)

溶媒成分 B に、4 - メチル - 2 - ペンタノン (M I B K、沸点 1 1 6) に代えて、シクロヘキサノン (沸点 1 5 6) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 の塗布組成物を調製した。

また、実施例 1 と同様の塗布工程、乾燥工程、光学フィルムの作製を行って、実施例 2 に係る光学フィルムを作製した。

この実施例 2 に係る光学フィルムについて、前記 (2) の評価方法により、膜厚ムラの評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 0 8 8 】

(実施例 3)

溶媒成分 A に、メチルエチルケトン (M E K、沸点 8 0) に代えて、4 - メチル - 2 - ペンタノン (M I B K、沸点 1 1 6) を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして、実施例 3 の塗布組成物を調製した。

また、実施例 1 と同様の塗布工程、乾燥工程、光学フィルムの作製を行って、実施例 3 に係る光学フィルムを作製した。

この実施例 3 に係る光学フィルムについて、前記 (2) の評価方法により、膜厚ムラの評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 0 8 9 】

(実施例 4)

溶媒成分 B に、シクロヘキサノン (沸点 1 1 6) に代えて、ジアセトンアルコール (D A A、沸点 1 6 8) を用いたこと以外は、実施例 3 と同様にして、実施例 4 の塗布組成物を調製した。

また、実施例 1 と同様の塗布工程、乾燥工程、光学フィルムの作製を行って、実施例 4 に係る光学フィルムを作製した。

この実施例 4 に係る光学フィルムについて、前記 (2) の評価方法により、膜厚ムラの評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 0 9 0 】

(実施例 5)

実施例 2 と同様にして、実施例 5 の塗布組成物を調製した。

後半乾燥温度を、5 0 から 1 3 0 に変えたこと以外は、実施例 2 と同様にして、乾燥工程を行った。

また、実施例 1 と同様の塗布工程、光学フィルムの作製を行って、実施例 5 に係る光学フィルムを作製した。

この実施例 5 に係る光学フィルムについて、前記 (2) の評価方法により、膜厚ムラの評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 0 9 1 】

(実施例 6)

実施例 4 と同様にして、実施例 6 の塗布組成物を調製した。

前半乾燥温度を、5 0 から 8 0 に変え、後半乾燥温度を 5 0 から 1 4 0 に変えたこと以外は、実施例 4 と同様にして、乾燥工程を行った。

また、実施例 1 と同様の塗布工程、光学フィルムの作製を行って、実施例 6 に係る光学フィルムを作製した。

この実施例 6 に係る光学フィルムについて、前記 (2) の評価方法により、膜厚ムラの評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 0 9 2 】

10

20

30

40

50

(実施例 7)

実施例 2 と同様にして、実施例 7 の塗布組成物を調製した。

前半乾燥温度を、50 から 10 に変え、後半乾燥温度を 50 から 130 に変えたこと以外は、実施例 2 と同様にして、乾燥工程を行った。

また、実施例 1 と同様の塗布工程、光学フィルムの作製を行って、実施例 7 に係る光学フィルムを作製した。

この実施例 7 に係る光学フィルムについて、前記 (2) の評価方法により、膜厚ムラの評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【0093】

(実施例 8)

実施例 2 と同様にして、実施例 8 の塗布組成物を調製した。

前半乾燥温度を、50 から 80 に変え、後半乾燥温度を 50 から 130 に変えたこと以外は、実施例 2 と同様にして、乾燥工程を行った。

また、実施例 1 と同様の塗布工程、光学フィルムの作製を行って、実施例 8 に係る光学フィルムを作製した。

この実施例 8 に係る光学フィルムについて、前記 (2) の評価方法により、膜厚ムラの評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【0094】

(実施例 9)

実施例 2 と同様にして、実施例 8 の塗布組成物を調製した。

後半乾燥温度を 50 から 80 に変えたこと以外は、実施例 2 と同様にして、乾燥工程を行った。

また、実施例 1 と同様の塗布工程、光学フィルムの作製を行って、実施例 9 に係る光学フィルムを作製した。

この実施例 9 に係る光学フィルムについて、前記 (2) の評価方法により、膜厚ムラの評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【0095】

(実施例 10)

実施例 2 と同様にして、実施例 10 の塗布組成物を調製した。

後半乾燥温度を 50 から 160 に変えたこと以外は、実施例 2 と同様にして、乾燥工程を行った。

また、実施例 1 と同様の塗布工程、光学フィルムの作製を行って、実施例 10 に係る光学フィルムを作製した。

この実施例 10 に係る光学フィルムについて、前記 (2) の評価方法により、膜厚ムラの評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【0096】

(実施例 11)

溶媒成分 A の添加量を 173 . 4 質量部、溶媒成分 B の添加量を 30 . 6 質量部とし、溶媒における溶媒成分 B の比を 15 % としたこと以外は、実施例 5 と同様にして、実施例 11 の塗布組成物を調製した。

また、実施例 5 と同様の塗布工程、乾燥工程、光学フィルムの作製を行って、実施例 11 に係る光学フィルムを作製した。

この実施例 11 に係る光学フィルムについて、前記 (2) の評価方法により、膜厚ムラの評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【0097】

(実施例 12)

溶媒成分 A の添加量を 30 . 6 質量部、溶媒成分 B の添加量を 173 . 4 質量部とし、溶媒における溶媒成分 B の比を 85 % としたこと以外は、実施例 5 と同様にして、実施例 12 の塗布組成物を調製した。

また、実施例 5 と同様の塗布工程、乾燥工程、光学フィルムの作製を行って、実施例 1

10

20

30

40

50

2 に係る光学フィルムを作製した。

この実施例 1 2 に係る光学フィルムについて、前記 (2) の評価方法により、膜厚ムラの評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 0 9 8 】

< 比較例 1 >

溶媒成分 B を加えないこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の塗布組成物を調製した。

また、実施例 1 と同様の塗布工程、乾燥工程、光学フィルムの作製を行って、比較例 1 に係る光学フィルムを作製した。

この比較例 1 に係る光学フィルムについて、前記 (2) の評価方法により、膜厚ムラの評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 0 9 9 】

< 比較例 2 >

溶媒成分 B を加えないこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 の塗布組成物を調製した。

前半乾燥温度を 5 0 から 2 5 に変え、後半乾燥温度を 5 0 から 2 5 に変えたこと以外は、実施例 1 と同様にして、乾燥工程を行った。

また、実施例 1 と同様の塗布工程、光学フィルムの作製を行って、比較例 2 に係る光学フィルムを作製した。

この比較例 2 に係る光学フィルムについて、前記 (2) の評価方法により、膜厚ムラの評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 0 0 】

< 比較例 3 >

溶媒成分 B を加えないこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 の塗布組成物を調製した。

前半乾燥温度を 5 0 から 8 0 に変え、後半乾燥温度を 5 0 から 8 0 に変えたこと以外は、実施例 1 と同様にして、乾燥工程を行った。

また、実施例 1 と同様の塗布工程、光学フィルムの作製を行って、比較例 3 に係る光学フィルムを作製した。

この比較例 3 に係る光学フィルムについて、前記 (2) の評価方法により、膜厚ムラの評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 0 1 】

< 比較例 4 >

溶媒成分 B に、4 - メチル - 2 - ペンタノン (M I B K 、沸点 1 1 6) に代えて、1 - プロパノール (沸点 9 7) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 の塗布組成物を調製した。

また、実施例 1 と同様の塗布工程、乾燥工程、光学フィルムの作製を行って、比較例 4 に係る光学フィルムを作製した。

この比較例 4 に係る光学フィルムについて、前記 (2) の評価方法により、膜厚ムラの評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 0 2 】

< 比較例 5 >

溶媒成分 B に、4 - メチル - 2 - ペンタノン (M I B K 、沸点 1 1 6) に代えて、ジアセトンアルコール (D A A 、沸点 1 6 8) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 5 の塗布組成物を調製した。

また、実施例 1 と同様の塗布工程、乾燥工程、光学フィルムの作製を行って、比較例 5 に係る光学フィルムを作製した。

この比較例 5 に係る光学フィルムについて、前記 (2) の評価方法により、膜厚ムラの評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 0 3 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	溶媒成分A	溶媒成分B	溶媒成分Bの比率 (%)	溶媒成分Aの沸点 X(°C)	溶媒成分Bの沸点 Y(°C)	溶媒沸点 差Y-X (°C)	前半乾燥 温度(°C)	後半乾燥 温度(°C)	X-前半 乾燥温度 (°C)	Y-後半 乾燥温度 (°C)	膜厚ムラ
実施例1	MEK	MIBK	40	80	116	36	50	50	30	66	△
実施例2	MEK	シクロ ヘキサノン	40	80	156	76	50	50	30	106	○
実施例3	MIBK	シクロ ヘキサノン	40	116	156	40	50	50	66	106	○
実施例4	MIBK	DAA	40	116	168	52	50	50	66	118	○
実施例5	MEK	シクロ ヘキサノン	40	80	156	76	50	130	30	26	◎
実施例6	MIBK	DAA	40	116	168	52	80	140	36	28	◎
実施例7	MEK	シクロ ヘキサノン	40	80	156	76	10	130	70	26	△
実施例8	MEK	シクロ ヘキサノン	40	80	156	76	80	130	0	26	○
実施例9	MEK	シクロ ヘキサノン	40	80	156	76	50	80	30	76	○
実施例10	MEK	シクロ ヘキサノン	40	80	156	76	50	160	30	-4	△
実施例11	MEK	シクロ ヘキサノン	15	80	156	76	50	130	30	26	△
実施例12	MEK	シクロ ヘキサノン	85	80	156	76	50	130	30	26	△
比較例1	MEK	—	40	80	—	—	50	50	30	—	×
比較例2	MEK	—	40	80	—	—	25	25	55	—	×
比較例3	MEK	—	40	80	—	—	80	80	0	—	×
比較例4	MEK	1-プロパ ノール	40	80	97	17	50	50	30	47	×
比較例5	MEK	DAA	40	80	168	88	50	50	30	118	× (相分離)

10

20

30

【図面の簡単な説明】

【0104】

【図1】図1は光学フィルムの製造工程の概略を示す図である。

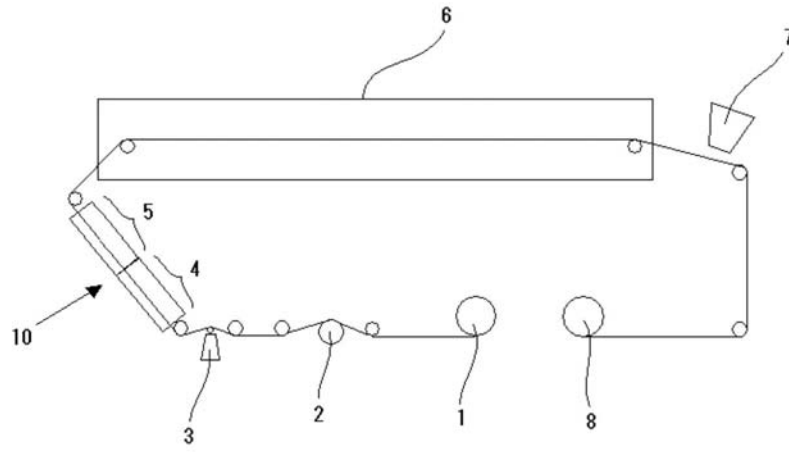
【符号の説明】

【0105】

- 1 送出し部
- 2 ラビング処理部
- 3 塗布機
- 4 前半乾燥ゾーン
- 5 後半乾燥ゾーン
- 6 加熱ゾーン
- 7 UV照射装置
- 8 巻取り部
- 10 乾燥装置

40

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
G 0 2 F 1/1335 (2006.01)	G 0 2 F 1/1335 5 1 0	
G 0 2 F 1/13363 (2006.01)	G 0 2 F 1/13363	

(72)発明者 豊田 雅義

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) 2H149 AA04 AA06 AA07 AA08 AB02 BA02 DA02 DA12 DB04 DB15
EA02 FA02Z FA03Z FA34Y FA51Z FA57Z FA58Y FA59Y FD25
2H191 FA22X FA22Z FA30X FA30Z FA40X FB05 FB22 FC05 FC09 FC32
FC33 FC41 GA22 HA06 HA11 HA13 HA15 KA02 LA13 LA22
PA79 PA82 PA86 PA87
4F100 AJ06 AK01A AK21 AT00B BA02 EH46A EJ54 EJ86 JA11A JB14A
4J038 FA011 FA111 FA271 JA02 JA03 JA07 JA17 JA25 JA32 JA55
KA04 KA06 MA09 NA19 NA24 PA17 PA19 PB08