

(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2017-120276

(P2017-120276A)

(43) 公開日 平成29年7月6日(2017.7.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 0 2 B 5/30 (2006.01)	G 0 2 B 5/30	2 H 1 4 9
G 0 2 F 1/1335 (2006.01)	G 0 2 F 1/1335 5 1 0	2 H 1 9 1
		2 H 2 9 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 73 頁)

(21) 出願番号	特願2015-255635 (P2015-255635)	(71) 出願人	000001270
(22) 出願日	平成27年12月28日 (2015.12.28)		コニカミノルタ株式会社
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
		(74) 代理人	110001254
			特許業務法人光陽国際特許事務所
		(72) 発明者	細谷 祐一
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
		Fターム(参考)	2H149 AA02 AB23 AB26 BA02 CA02
			CA08 EA12 FA02X FA03W FA05X
			FD05 FD06 FD22 FD25 FD47
			2H191 FA22X FA22Z FA94X FA94Z FA95X
			FA95Z FB02 FB03 FC05 FC07
			FC08 FC32 FC33 FC41 FD35
			GA22 GA23 HA15 LA03 LA11
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 偏光板及び液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、薄膜偏光板の打抜き性と薄膜表示パネルでの光漏れを改善する偏光板を提供することである。

【解決手段】本発明の偏光板は、膜厚が20 μm以下である第1の保護フィルムと第2の保護フィルムとによって偏光子を挟持している偏光板であって、前記第2の保護フィルムが、極性基を有するシクロオレフィン系樹脂と、分子量が400～1200の範囲で一つ以上の炭素環と窒素を含む複素環又は三つ以上の炭素環を含み、前記炭素環に極性基を有する化合物Aを1～20質量%の範囲内で含有し、面内位相差値R_oが0～5 nmの範囲内、厚さ方向の位相差値R_tが-5～5 nmの範囲内であり、膜厚が5～15 μmの範囲内である位相差フィルムであり、かつ、偏光板としての総厚さが15～50 μm以下であることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

膜厚が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である第 1 の保護フィルムと第 2 の保護フィルムとによって偏光子を挟持している偏光板であって、

前記第 2 の保護フィルムが、極性基を有するシクロオレフィン系樹脂と、分子量が $400\sim 1200$ の範囲で一つ以上の炭素環と窒素を含む複素環又は三つ以上の炭素環を含み、前記炭素環に極性基を有する化合物 A を $1\sim 20$ 質量% の範囲内で含有し、

$23^{\circ}\text{C}\cdot 55\%\text{RH}$ 環境下、 590nm 測定における面内位相差値 R_o が $0\sim 5\text{nm}$ の範囲内、厚さ方向の位相差値 R_t が $-5\sim 5\text{nm}$ の範囲内であり、膜厚が $5\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内である位相差フィルムであり、かつ、

偏光板としての総厚さが $15\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする偏光板。

【請求項 2】

偏光子の膜厚が、 $3\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載の偏光板。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の偏光板を具備し、液晶層と一对のガラス基板を有する液晶セルの前記ガラス基板の合計の厚さが、 $0.075\sim 0.125\text{mm}$ の範囲内であることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、偏光板及び液晶表示装置に関する。より詳しくは、本発明は、薄膜偏光板の打抜き性と薄膜表示パネルでの光漏れを改善する偏光板等に関する。

【背景技術】

【0002】

スマートフォンやタブレットといった中小型モバイル機器では薄膜化の要求が強く、各部材の薄膜化が求められている。

【0003】

前記スマートフォンやタブレットに具備される偏光板も薄膜化の要望が強いが、薄膜偏光板の場合は、偏光子と偏光板保護フィルムとの粘着力が強いとリワーク時に偏光板が破材してしまうため、従来の偏光板に比べてリワーク時の剥がれやすさの観点から粘着剤の粘着力を弱くしている。そのため、偏光板の打抜き時に、偏光板に具備される位相差フィルムと粘着剤の層の間で剥離が発生し、それが原因で打ち抜いた端部が白化してしまうという打抜き性の問題がある。

【0004】

また、偏光板は湿熱環境下において当該偏光板の収縮が発生し、この偏光板の収縮力に液晶セルの剛性が耐えられず、表示パネルが反ってしまうという現象がある。従来の液晶セルのガラス基板の厚さではその剛性のために特に問題にはならなかったが、ガラス板の厚さが薄くなっていくにつれて、ガラス基板の剛性が弱くなり表示パネルの反り（本願ではベンドともいう。）が顕著になってきている。

【0005】

前記「反り」が発生することで偏光板の保護フィルムや位相差フィルムに余分な応力がかかる。これによりフィルムの位相差の設計値が当初設定からズレが生じ、これによって本来黒表示になる部分において、一部光が漏れてしまうという問題が発生する。

【0006】

一方、当該位相差フィルムの代表的な材料としては、シクロオレフィン系樹脂が使用されており、高透明性に加えて、耐吸湿性や耐透湿性に優れた安定性を有するフィルム材料として注目されている。

【0007】

特許文献 1 には、温高湿環境下長時間使用した場合における表示品位の劣化を抑制する

10

20

30

40

50

ために、第1の保護フィルムがセルロースアシレートフィルムであり、第2の保護フィルムがシクロオレフィン系ポリマーフィルムである偏光板が開示されているが、当時の液晶セルに用いられているガラス基板の合計の厚さは0.3mm程度であり、より薄いガラス基板においては、当該構成ではベンドに対する耐性は不十分である。

【0008】

したがって、偏光板の打抜き性及び薄膜ガラス基板使用時の表示パネルの反りによる光漏れを改善する薄膜偏光板の出現が待たれている状況にある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

10

【特許文献1】特開2014-59548号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、薄膜偏光板の打抜き性と薄膜表示パネルでの光漏れを改善する偏光板及びそれを具備した液晶表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、薄膜な第1の保護フィルムと第2の保護フィルムとによって偏光子を挟持する偏光板であり、前記第2の保護フィルムが、特定のシクロオレフィン系樹脂と、特定の化合物Aを含有し、面内及び厚さ方向の位相差値が小さい薄膜な位相差フィルムであり、かつ、偏光板としての総厚さが特定の範囲内である偏光板によって、薄膜偏光板の打抜き性と薄膜パネルでの光漏れを改善する偏光板及びそれを具備した液晶表示装置が得られることを見出した。

20

【0012】

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

【0013】

1. 膜厚が20μm以下である第1の保護フィルムと第2の保護フィルムとによって偏光子を挟持している偏光板であって、

30

前記第2の保護フィルムが、極性基を有するシクロオレフィン系樹脂と、分子量が400～1200の範囲で一つ以上の炭素環と窒素を含む複素環又は三つ以上の炭素環を含み、前記炭素環に極性基を有する化合物Aを1～20質量%の範囲内で含有し、

23℃・55%RH環境下、590nm測定における面内位相差値R_oが0～5nmの範囲内、厚さ方向の位相差値R_tが-5～5nmの範囲内であり、膜厚が5～15μmの範囲内である位相差フィルムであり、かつ、

偏光板としての総厚さが15～50μmの範囲内であることを特徴とする偏光板。

【0014】

2. 偏光子の膜厚が、3～15μmの範囲内であることを特徴とする第1項に記載の偏光板。

40

【0015】

3. 第1項又は第2項に記載の偏光板を具備し、液晶層と一对のガラス基板を有する液晶セルの前記ガラス基板の合計の厚さが、0.075～0.125mmの範囲内であることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の効果】

【0016】

本発明の上記手段により、薄膜偏光板の打抜き性と薄膜表示パネルでの光漏れを改善する偏光板及びそれを具備した液晶表示装置を提供することができる。

【0017】

50

本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のよう

【0018】

本発明の偏光板に係る第2の保護フィルムは、極性基を有するシクロオレフィン系樹脂と前記ベンドを抑制する、分子量が400～1200の範囲で1つ以上の炭素環と窒素を含む複素環又は三つ以上の炭素環を含み、前記炭素環に極性基を有する化合物A（本願ではベンド抑制剤ともいう。）とを含有することを特徴とし、薄膜偏光板を構成しても当該化合物Aを含むシクロオレフィンフィルムを第2の保護フィルムに使用することで粘着剤との接着性が向上することによる打ち抜き加工性の向上と表示パネルの反りを抑制することができることによる光漏れを改善することができる。

10

【0019】

粘着剤との接着力向上については、シクロオレフィン系樹脂は、極性基が少なく、粘着剤との化学的な粘着力が弱い。そのため、前記ベンド抑制剤を加えることで、化合物Aの極性基部分が粘着剤との化学的な粘着力を向上し、打抜き加工時の粘着層と偏光板のはがれを抑制することができる。また、極性基を持つシクロオレフィン系樹脂の方が、極性基のないシクロオレフィン系樹脂より、化合物Aとの相溶性が高く、ヘイズやブリードアウトの観点から好ましいものと推察される。

【0020】

前記光漏れの改善については、表示パネルのベンドを抑制すればよいということが知られている（例えば、特開2013-57706号公報）。

20

【0021】

パネルの反りを抑制するには、まず偏光子の収縮を抑えることが必要であり、シクロオレフィン系樹脂は湿度による寸法変化が低い、ガラス基板の合計の厚さが0.125mm以下になりパネルの剛性が弱くなること、フィルムの薄膜化により偏光子の収縮を抑える力が弱くなることから、シクロオレフィン系樹脂だけではベンドの発生を抑制することは難しい。

【0022】

そのため、本願構成のように、ベンド抑制剤として機能する化合物Aをシクロオレフィン系樹脂に添加することで、シクロオレフィン系樹脂の隙間に当該化合物Aが入り込み、湿度によるフィルムの寸法変化を抑制することができるものと推察される。前記化合物Aは樹脂の隙間に入り込むために分子量は1200以下の低分子量体が必要であり、ブリードアウトの観点からは分子量は400以上であることが好ましい。また、極性基を持つシクロオレフィン系樹脂の方が、化合物Aとの相溶性や相互作用によるフィルムの機械強度を向上する観点から好ましいものと推察される。

30

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明の偏光板の構成の一例を示す概略断面図

【図2】本発明に適用可能な溶液流延法のドープ調製工程、流延工程及び乾燥工程の一例を模式的に示した図

【図3】本発明に適用可能な熔融流延法のドープ調製工程、流延工程及び乾燥工程の一例を模式的に示した図

40

【図4】本発明の液晶表示装置の構成の一例を示す模式図

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明の偏光板は、膜厚が20μm以下である第1の保護フィルムと第2の保護フィルムとによって偏光子を挟持している偏光板であって、前記第2の保護フィルムが、極性基を有するシクロオレフィン系樹脂と、分子量が400～1200の範囲で一つ以上の炭素環と窒素を含む複素環又は三つ以上の炭素環を含み、前記炭素環に極性基を有する化合物Aを1～20質量%の範囲内で含有し、23℃・55%RH環境下、590nm測定における面内位相差値R_oが-5nm≤R_o≤5nm、厚さ方向の位相差値R_tが-5nm≤

50

$R_t \leq 5 \text{ nm}$ であり、膜厚が $5 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲内である位相差フィルムであり、かつ、偏光板としての総厚さが $15 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項3までの各請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

【0025】

本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、偏光子の膜厚が $3 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲内であることが、薄膜な保護フィルムとのバランスをとってバンドを抑制する観点から、好ましい。

【0026】

また、薄膜な液晶表示装置を提供する観点から、本発明の偏光板を具備し、液晶層と一对のガラス基板を有する液晶セルの前記ガラス基板の合計の厚さが、 $0.075 \sim 0.125 \text{ mm}$ の範囲内である液晶表示装置であることが、薄型化の観点で好ましい。

【0027】

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「 $\sim$ 」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

【0028】

《本発明の偏光板の概要》

本発明の偏光板は、膜厚が $20 \mu\text{m}$ 以下である第1の保護フィルムと第2の保護フィルムとによって偏光子を挟持している偏光板であって、

前記第2の保護フィルムが、極性基を有するシクロオレフィン系樹脂と、分子量が $400 \sim 1200$ の範囲で一つ以上の炭素環と窒素を含む複素環又は三つ以上の炭素環を含み、前記炭素環に極性基を有する化合物Aを $1 \sim 20$ 質量%の範囲内で含有し、

$23^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{ RH}$ 環境下、 590 nm 測定における面内位相差値 R_o が $0 \sim 5 \text{ nm}$ の範囲内、厚さ方向の位相差値 R_t が $-5 \sim 5 \text{ nm}$ の範囲内であり、膜厚が $5 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲内である位相差フィルムであり、かつ、

偏光板としての総厚さが $15 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする。

【0029】

偏光板の構成を図1に示す。

【0030】

本発明の偏光板(51)は、図1に示すように、視認側から、第1の保護フィルム(52)、偏光子(53)、第2の保護フィルム(54)の順で構成され、当該第1の保護フィルム(52)の膜厚が、 $20 \mu\text{m}$ 以下の薄膜なフィルムであり、かつ第2の保護フィルム(54)が、極性基を有するシクロオレフィン系樹脂と、分子量が $400 \sim 1200$ の範囲で一つ以上の炭素環と窒素を含む複素環又は三つ以上の炭素環を含み、前記炭素環に極性基を有する化合物Aを $1 \sim 20$ 質量%の範囲内で含有し、面内位相差値 R_o が $0 \sim 5 \text{ nm}$ の範囲内、厚さ方向の位相差値 R_t が $-5 \sim 5 \text{ nm}$ の範囲内であり、膜厚が $5 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲内である位相差フィルムであることを特徴とする。

【0031】

以下、本発明の各構成要素の詳細について、第2の保護フィルムより説明する。

【0032】

〔1〕第2の保護フィルム

第2の保護フィルム(54)は、極性基をもつシクロオレフィン系樹脂と、分子量が $400 \sim 1200$ の範囲で一つ以上の炭素環と窒素を含む複素環又は三つ以上の炭素環を含み、前記炭素環に極性基を有する化合物A(以下、バンド抑制剤ともいう。)を $1 \sim 20$ 質量%の範囲内で含有し、面内位相差値 R_o が $0 \sim 5 \text{ nm}$ の範囲内、厚さ方向の位相差値 R_t が $-5 \sim 5 \text{ nm}$ の範囲内であり、膜厚が $5 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲内である位相差フィルムであることを特徴とする。

【0033】

〔1.1〕極性基を有するシクロオレフィン系樹脂

シクロオレフィン系樹脂としては、種々のシクロオレフィン単量体の重合体を用いる

10

20

30

40

50

ことができるが、ノルボルネン骨格を有するシクロオレフィン単量体を単独重合又は共重合して得られる重合体を用いることが好ましい。

【0034】

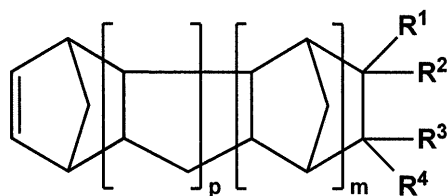
中でも極性基を有するシクロオレフィン単量体を単独重合又は共重合して得られる重合体を用いることが、本発明に係るバンド抑制剤として機能する化合物Aとの相互作用の観点から必要である。

【0035】

本発明に係るシクロオレフィン系樹脂としては、例えば、下記式で表される（共）重合体が挙げられる。

【0036】

【化1】



（式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基又は極性基を表し、置換若しくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基は、酸素原子、窒素原子、イオウ原子又はケイ素原子を有する連結基を介して結合していても良い。 R^1 と R^2 又は R^3 と R^4 の二つが結合して2価の炭化水素基を形成していても良く、炭素環又は複素環を形成していても良い。複数の $R^1 \sim R^4$ の各々は同一であっても異なっても良い。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも一つは極性基である。 p 及び m は、それぞれ独立に、0以上の整数を表す。）

極性基としては、例えば、ヒドロキシ基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数1～10のアシルオキシ基、炭素原子数2～10のアルコキシカルボニル基、アリアルコキシカルボニル基、シアノ基、アミド基、イミド環含有基、トリオルガノシロキシ基、トリオルガノシリル基、アミノ基、アシル基、炭素原子数1～10のアルコキシシリル基、スルホニル含有基及びカルボキシ基等が挙げられる。これらの極性基について、更に具体的に説明すると、上記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられ；アシルオキシ基としては、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基、及びベンゾイルオキシ基等のアリアルカルボニルオキシ基が挙げられ；アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられ；アリアルコキシカルボニル基としては、例えばフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、フルオレニルオキシカルボニル基、ピフェニルオキシカルボニル基等が挙げられ；トリオルガノシロキシ基としては、例えばトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基等が挙げられ；トリオルガノシリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基等が挙げられ；アミノ基としては、例えば第1級アミノ基が挙げられ；アルコキシシリル基としては、例えばトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等が挙げられる。

【0037】

これらの中でも、アルコキシカルボニル基が好ましく、メトキシカルボニル基がより好ましい。

【0038】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が挙げられる。

【0039】

炭素原子数1～30の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基等のアルケニル基；フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の芳香族基等が挙げられる。これらの炭化水素基は置換されていても

良く、置換基としては例えばフッ素原子、塩素原子及び臭素原子等のハロゲン原子、フェニルスルホニル基等が挙げられる。

【0040】

また、置換又は非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基は、直接環構造に結合していても良いし、連結基(linkage)を介して結合していても良い。連結基としては、例えば式： $-(CH_2)_m-$ (mは1～10の整数)で表されるアルキレン基等の炭素原子数1～10の2価の炭化水素基、又は、酸素原子、窒素原子、イオウ原子若しくはケイ素原子を含む連結基が挙げられる。酸素原子、窒素原子、イオウ原子又はケイ素原子を含む連結基の具体例としては、カルボニル基 $[-CO-]$ 、カルボニルオキシ基 $[-COO-]$ 、オキシカルボニル基 $[-OCO-]$ 、スルホニル基 $[-SO_2-]$ 、エーテル結合 $[-O-]$ 、チオエーテル結合 $[-S-]$ 、イミノ基 $[-NH-]$ 、アミド結合 $[-NHCO-]$ 、 $[-CONH-]$ 、シロキサン結合 $[-OSi(R_2)-]$ (式中、Rはメチル基、エチル基等のアルキル基)、及びこれらの基が2種以上連結されてなる基等が挙げられる。

10

【0041】

R^1 と R^2 又は R^3 と R^4 の二つが結合して2価の炭化水素基を形成しても良く、炭素環又は複素環を形成しても良いが形成していない方が好ましい。炭素環又は複素環は、単環構造であっても多環構造であっても良く、当該炭素環又は当該複素環は芳香環であっても非芳香環であっても良いが、非芳香族環の方が好ましい。

20

【0042】

$R^1 \sim R^4$ の少なくとも一つは極性基であり、 $R^1 \sim R^4$ の極性基以外の基は、水素原子であることが好ましい。

【0043】

また、mが0～3の整数、pが0～3の整数であることが好ましく、 $m+p=0 \sim 4$ であることがより好ましく、 $m+p=0 \sim 2$ であることが更に好ましく、 $m=1$ 、 $p=0$ である特に好ましい。

【0044】

$m=1$ 、 $p=0$ である特定単量体は、得られるシクロオレフィン樹脂のガラス転移温度が高くかつ機械的強度も優れたものとなる点で好ましい。

【0045】

上記式で表される(共)重合体の生成に用いられる共重合性単量体の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、ジシクロペンタジエン等のシクロオレフィンを挙げることができる。

30

【0046】

シクロオレフィンの炭素原子数としては、4～20の範囲内が好ましく、更に好ましくは5～12の範囲内である。

【0047】

本発明において、シクロオレフィン系樹脂は1種単独で、又は2種以上を併用することができる。

【0048】

本発明に係るシクロオレフィン系樹脂の好ましい分子量は、下記ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)は8000～100000、更に好ましくは10000～80000、特に好ましくは12000～50000であり、重量平均分子量(M_w)は20000～300000、更に好ましくは30000～250000、特に好ましくは40000～200000の範囲のものが好適である。

40

【0049】

上記数平均分子量 M_n 及び重量平均分子量 M_w は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定する。

【0050】

50

測定条件は以下のとおりである。

【0051】

溶媒： ジクロロメタン

カラム： Shodex K806、K805、K803G（昭和電工（株）製を3本接続して使用した）

カラム温度： 25℃

試料濃度： 0.1質量%

検出器： RI Model 504（GLサイエンス社製）

ポンプ： L6000（日立製作所（株）製）

流量： 1.0ml/min

校正曲線： 標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン（東ソー（株）製） $M_w = 1000000 \sim 500$ の13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

【0052】

数平均分子量及び重量平均分子量が上記範囲にあることによって、シクロオレフィン樹脂の耐熱性、耐水性、耐薬品性、機械的特性、及び本発明の偏光板保護フィルムとしての成形加工性が良好となる。

【0053】

本発明に係るシクロオレフィン系樹脂のガラス転移温度（ T_g ）としては、通常、110℃以上、好ましくは110～350℃、更に好ましくは120～250℃、特に好ましくは120～220℃の範囲内である。 T_g を110℃以上とすると、高温条件下での使用、又はコーティング、印刷等の二次加工により変形が起こりにくいいため好ましい。一方、 T_g を350℃以下とすると、成形加工が困難になる場合を回避し、成形加工時の熱によって樹脂が劣化する可能性を抑制することができる。

【0054】

また、シクロオレフィン系樹脂としては、市販品を好ましく用いることができる。市販品の例としては、JSR（株）からアートン（Art on：登録商標）G、アートンF、アートンR、及びアートンRXという商品名で市販されており、これらを使用できる。

【0055】

〔1.2〕化合物A（バンド抑制剤）

本発明の偏光板は、前記シクロオレフィン系樹脂と共に、分子量が400～1200の範囲で一つ以上の炭素環と窒素を含む複素環又は三つ以上の炭素環を含み、前記炭素環に極性基を有する化合物Aを1～20質量%の範囲内で含有する。好ましくは1～10質量%の範囲内である。

【0056】

ここで、化合物Aの機能としては、シクロオレフィン系樹脂に添加することで、シクロオレフィン系樹脂の隙間に当該化合物Aが入り込み、湿度によるフィルムの寸法変化を抑制し、バンドを改善することが可能な化合物である。当該化合物Aは、樹脂の隙間に入り込むために分子量は1200以下の低分子量体が必要であり、ブリードアウトの観点からは分子量は400以上であることが好ましい。

【0057】

前記極性基とは、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アミノ基、アミド基、シアノ基などが挙げられ、これら極性基はメチレン基などの連結基を介して結合していてもよい。また、カルボニル基、エーテル基、シリルエーテル基、チオエーテル基、イミノ基など極性を有する2価の有機基が連結基となって結合している炭化水素基なども極性基として挙げられる。これらの中では、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基又はアリアルオキシカルボニル基が好ましく、特にアルコキシカルボニル基又はアリアルオキシカルボニル基であることが、シクロオレフィン系樹脂との相溶性の観点から、好ましい。

【0058】

本発明に有用な化合物 A（ベンド抑制剤）を以下に説明する。

【0059】

〈糖エステル系化合物〉

偏光板の第2の保護フィルムにはベンド抑制剤として、ピラノース環又はフラノース環の少なくとも1種を1個以上12個以下有しその構造のOH基の全て若しくは一部をエステル化した糖エステルを用いることが好ましい。

【0060】

本発明に用いられる糖エステルとは、フラノース環又はピラノース環の少なくともいずれかを含む化合物であり、単糖であっても、糖構造が2～12個連結した多糖であってもよい。そして、糖エステルは、糖構造が有するOH基の少なくとも一つがエステル化された化合物が好ましい。本発明に用いられる糖エステルにおいては、平均エステル置換度が、4.0～8.0の範囲内であることが好ましく、5.0～7.5の範囲内であることがより好ましい。

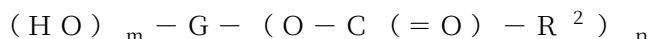
10

【0061】

本発明に適用可能な糖エステルとしては、特に制限はないが、下記一般式(a)で表される糖エステルを挙げることができる。

【0062】

一般式(a)



上記一般式(a)において、Gは、単糖類又は二糖類の残基を表し、 R^2 は、脂肪族基又は芳香族基を表し、mは、単糖類又は二糖類の残基に直接結合しているヒドロキシ基の数の合計であり、nは、単糖類又は二糖類の残基に直接結合している $-(O - C(=O) - R^2)$ 基の数の合計であり、 $3 \leq m + n \leq 8$ であり、 $n \neq 0$ である。

20

【0063】

一般式(a)で表される構造を有する糖エステルは、ヒドロキシ基の数(m)、 $-(O - C(=O) - R^2)$ 基の数(n)が固定された単一種の化合物として単離することは困難であり、式中のm、nの異なる成分が数種類混合された化合物となることが知られている。したがって、ヒドロキシ基の数(m)、 $-(O - C(=O) - R^2)$ 基の数(n)が各々変化した混合物としての性能が重要であり、本発明に係る保護フィルムの場合、平均エステル置換度が、5.0～7.5の範囲内である糖エステルが好ましい。

30

【0064】

上記一般式(a)において、Gは単糖類又は二糖類の残基を表す。単糖類の具体例としては、例えばアロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース、リボース、アラビノース、キシロース、リキソースなどが挙げられる。

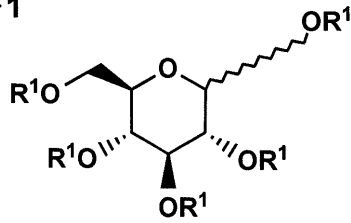
【0065】

以下に、一般式(a)で表される糖エステルの単糖類残基を有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれら例示する化合物に限定されるものではない。

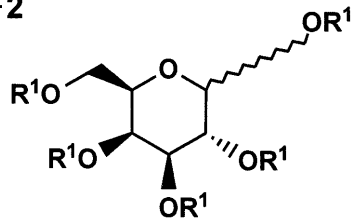
【0066】

【化 2】

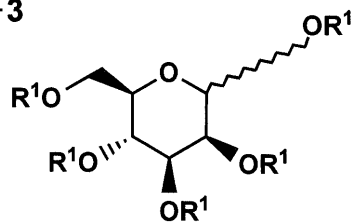
A-1



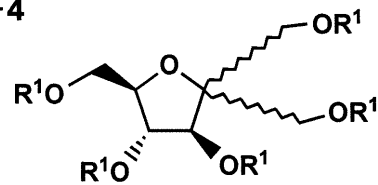
A-2



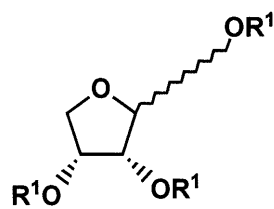
A-3



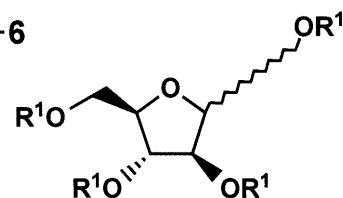
A-4



A-5



A-6



【0067】

また、二糖類残基の具体例としては、例えば、トレハロース、スクロース、マルトース、セロビオース、ゲンチオビオース、ラクトース、イソトレハロース等が挙げられる。

【0068】

以下に、一般式(a)で表される糖エステルの二糖類残基を有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれら例示する化合物に限定されるものではない。

【0069】

10

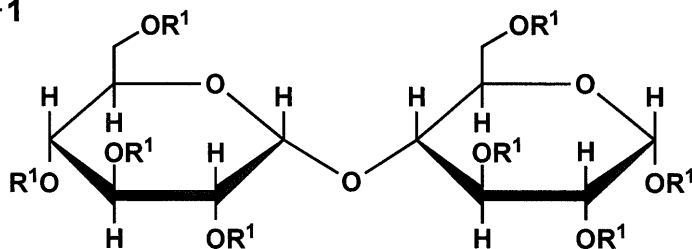
20

30

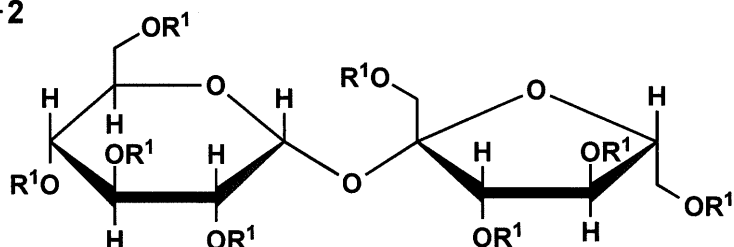
40

【化 3】

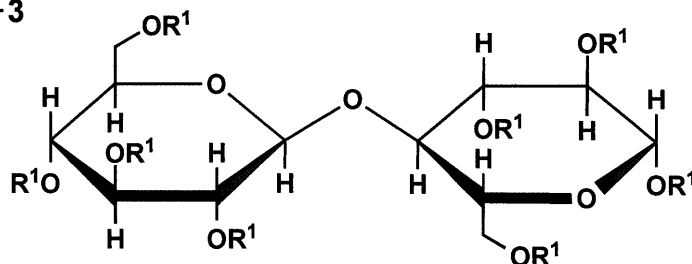
B-1



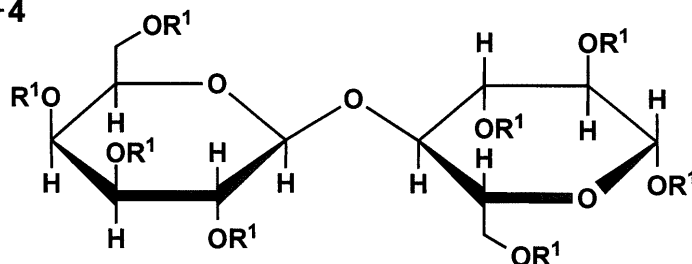
B-2



B-3



B-4



【0070】

一般式 (a) において、 R^2 は、脂肪族基又は芳香族基を表す。ここで、脂肪族基及び芳香族基は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい。

【0071】

また、一般式 (a) において、 m は、単糖類又は二糖類の残基に直接結合しているヒドロキシ基の数の合計であり、 n は、単糖類又は二糖類の残基に直接結合している $-(O-C(=O)-R^2)$ 基の数の合計である。そして、 $3 \leq m+n \leq 8$ であることが必要であり、 $4 \leq m+n \leq 8$ であることが好ましい。また、 $n \neq 0$ である。なお、 n が 2 以上である場合、 $-(O-C(=O)-R^2)$ 基は互いに同じでもよいし異なってもよい。

【0072】

R^2 の定義における脂肪族基は、直鎖であっても、分岐であっても、環状であってもよく、炭素数 1~25 のものが好ましく、1~20 のものがより好ましく、2~15 のものが特に好ましい。脂肪族基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、シクロプロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*tert*-ブチル、アミル、*iso*-アミル、*tert*-アミル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、ビスシクロオクチル、アダマンチル、*n*-デシル、*tert*-オクチル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ジデシル等の各基が挙げられる。

【0073】

また、 R^2 の定義における芳香族基は、芳香族炭化水素基でもよいし、芳香族複素環基でもよく、より好ましくは芳香族炭化水素基である。芳香族炭化水素基としては、炭素数が6～24のものが好ましく、6～12のものがさらに好ましい。芳香族炭化水素基の具体例としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ビフェニル、ターフェニル等の各環が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環が特に好ましい。芳香族複素環基としては、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子のうち少なくとも一つを含む環が好ましい。複素環の具体例としては、例えば、フラン、ピロール、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデン等の各環が挙げられる。芳香族複素環基としては、ピリジン環、トリアジン環、キノリン環が特に好ましい。

10

【0074】

次に、一般式(A)で表される糖エステルの好ましい例を下記に示すが、本発明はこれらの例示する化合物に限定されるものではない。

【0075】

糖エステルは一つの分子中に二つ以上の異なった置換基を含有していても良く、芳香族置換基と脂肪族置換基を1分子内に含有、異なる二つ以上の芳香族置換基を1分子内に含有、異なる二つ以上の脂肪族置換基を1分子内に含有することができる。

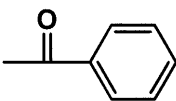
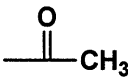
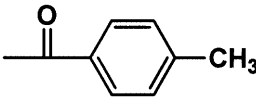
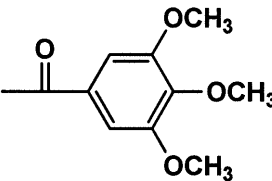
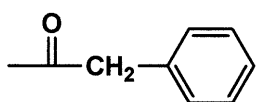
20

【0076】

また、2種類以上の糖エステルを混合して含有することも好ましい。芳香族置換基を含有する糖エステルと、脂肪族置換基を含有する糖エステルを同時に含有することも好ましい。

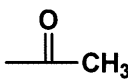
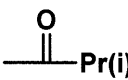
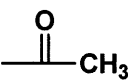
【0077】

【化 4】

化合物名	糖残基	置換基 1 (OR ¹ 基)		置換基 2 (OR ¹ 基)	
		R ¹ の構造	置換度 (n)	R ¹ の構造	置換度 (m)
a 1	B-2		8	—H	0
a 2			7		1
a 3			6		2
a 4			5		3
b 1	A-1		5	—H	0
b 2			4		1
b 3			3		2
b 4			2		3
c 1	B-1		7	—H	1
c 2			6		2
c 3			5		3
d 1	A-5		3	—H	0
d 2			2		1
d 3			1		2
e 1	A-1		5	—H	0
e 2			4		1
e 3			3		2
e 4			2		3

【0078】

【化 5】

化合物名	糖残基	置換基 1 (OR ¹ 基)		置換基 2 (OR ¹ 基)	
		R ¹ の構造	置換度 (n)	R ¹ の構造	置換度 (m)
f 1	B-2		8	—H	0
f 2			7		1
f 3			6		2
f 4			5		3
g 1	B-2		8		0
g 2			7		1
g 3			6		2
g 4			5		3

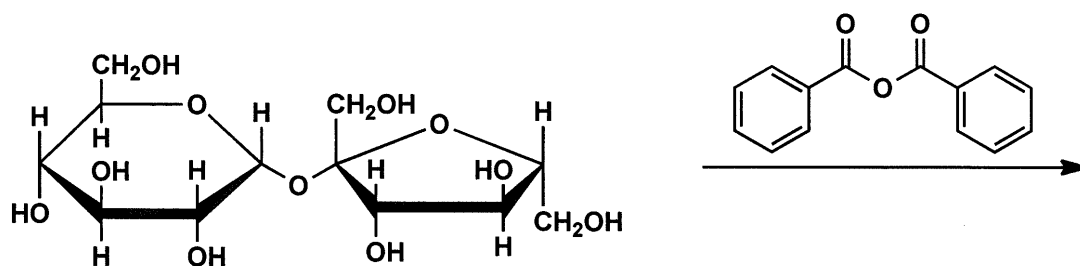
【0079】

〈合成例：一般式 (a) で表される糖エステルの合成例〉

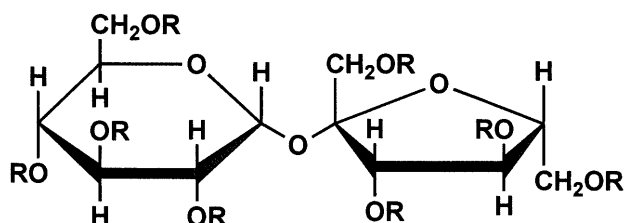
以下に、本発明に好適に用いることのできる糖エステルの合成の一例を示す。

【0080】

【化 6】

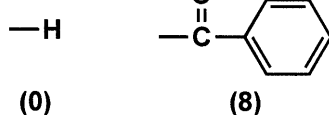


10

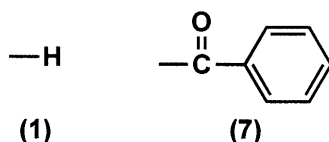


R
(置換数)

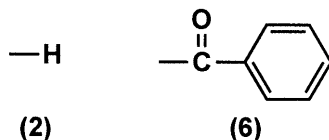
例示化合物A-1



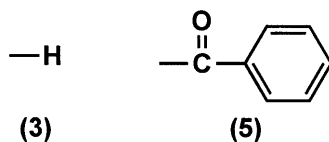
例示化合物A-2



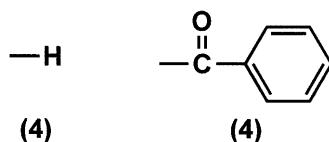
例示化合物A-3



例示化合物A-4



例示化合物A-5



20

30

40

【0081】

攪拌装置、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を備えた四頭コルベンに、ショ糖を34.2 g (0.1モル)、無水安息香酸を180.8 g (0.8モル)、ピリジンを379.7 g (4.8モル)、それぞれ仕込み、攪拌下で窒素ガス導入管から窒素ガスをバブリングさせながら昇温し、70℃で5時間エステル化反応を行った。次に、コルベン内を 4×10^2 Pa以下に減圧し、60℃で過剰のピリジンを留去した後に、コルベン内を 1.3×10 Pa以下に減圧し、120℃まで昇温させ、無水安息香酸、生成した安息香酸の大部分を留去した。そして、次にトルエンを1 L、0.5質量%の炭酸ナトリウム水溶液を300 g添加し、50℃で30分間攪拌した後、静置して、トルエン層を分取した。最後に、分取したトルエン層に水を100 g添加し、常温で30分間水洗した後、トル

50

エン層を分取し、減圧下（ 4×10^2 Pa 以下）、 60°C でトルエンを留去させ、化合物 A-1、A-2、A-3、A-4 及び A-5 の混合物を得た。得られた混合物を HPLC 及び LC-MASS で解析したところ、A-1 が 7 質量%、A-2 が 58 質量%、A-3 が 23 質量%、A-4 が 9 質量%、A-5 が 3 質量%で、糖エステルの平均エステル置換度が、6.57 であった。なお、得られた混合物の一部をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで、それぞれ純度 100% の A-1、A-2、A-3、A-4 及び A-5 を得た。

【0082】

第2の保護フィルムは、ベンゾ抑制剤として、上記の糖エステル系化合物を、フィルム中に 1～20 質量%の範囲内で含有し、1～10 質量%の範囲内で含有することがより好ましい。この範囲内であれば、本発明の優れた効果を呈するとともに、原反保管中におけるブリードアウトなどもなく好ましい。

10

【0083】

〈ポリエステル系化合物〉

第2の保護フィルムはベンゾ抑制剤として、ジカルボン酸とジオールを反応させて得られる繰り返し単位を含むポリエステル系化合物を含有することが好ましい。

【0084】

ポリエステル系化合物を構成するジカルボン酸は、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸又は脂環式ジカルボン酸であり、好ましくは芳香族ジカルボン酸である。ジカルボン酸は、1種類であっても、2種類以上の混合物であってもよい。

20

【0085】

ポリエステル系化合物を構成するジオールは、芳香族ジオール、脂肪族ジオール又は脂環式ジオールであり、好ましくは脂肪族ジオールであり、より好ましくは炭素数 1～4 のジオールである。ジオールは、1種類であっても、2種類以上の混合物であってもよい。

【0086】

なかでも、ポリエステル系化合物は、少なくとも芳香族ジカルボン酸を含むジカルボン酸と、炭素数 1～4 のジオールとを反応させて得られる繰り返し単位を含むことが好ましく、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸とを含むジカルボン酸と、炭素数 1～4 のジオールとを反応させて得られる繰り返し単位を含むことがより好ましい。

【0087】

ポリエステル系化合物の分子の両末端は、封止されていても、封止されていなくてもよいが、フィルムの透湿性を低減する観点からは、封止されていることが好ましい。

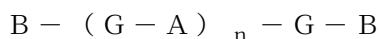
30

【0088】

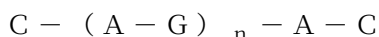
ポリエステル系化合物は、下記一般式 (c) 又は (d) で表される構造を有する化合物であることが好ましい。下記式において、n は 1 以上の整数である。

【0089】

一般式 (c)



一般式 (d)



40

一般式 (c) 及び (d) の A は、炭素原子数 3～20（好ましくは 4～12）のアルキレンジカルボン酸から誘導される 2 価の基、炭素原子数 4～20（好ましくは 4～12）のアルケニレンジカルボン酸から誘導される 2 価の基、又は炭素原子数 8～20（好ましくは 8～12）のアリールジカルボン酸から誘導される 2 価の基を表す。

【0090】

A における炭素原子数 3～20 のアルキレンジカルボン酸から誘導される 2 価の基の例には、1, 2-エタンジカルボン酸（コハク酸）、1, 3-プロパンジカルボン酸（グルタル酸）、1, 4-ブタンジカルボン酸（アジピン酸）、1, 5-ペンタンジカルボン酸（ピメリン酸）、1, 8-オクタンジカルボン酸（セバシン酸）などから誘導される 2 価の基が含まれる。A における炭素原子数 4～20 のアルケニレンジカルボン酸から誘導さ

50

れる 2 価の基の例には、マレイン酸、フマル酸などから誘導される 2 価の基が含まれる。A における炭素原子数 8 ～ 20 のアリールジカルボン酸から誘導される 2 価の基の例には、1, 2-ベンゼンジカルボン酸（フタル酸）、1, 3-ベンゼンジカルボン酸、1, 4-ベンゼンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸などから誘導される 2 価の基が含まれる。

【0091】

A は、1 種類であっても、2 種類以上が組み合わせられてもよい。なかでも、A は、炭素原子数 4 ～ 12 のアルキレンジカルボン酸と炭素原子数 8 ～ 12 のアリールジカルボン酸との組み合わせが好ましい。

【0092】

10

一般式 (c) 及び (d) の G は、炭素原子数 2 ～ 20（好ましくは 2 ～ 12）のアルキレングリコールから誘導される 2 価の基、炭素原子数 6 ～ 20（好ましくは 6 ～ 12）のアリールグリコールから誘導される 2 価の基、又は炭素原子数 4 ～ 20（好ましくは 4 ～ 12）のオキシアルキレングリコールから誘導される 2 価の基を表す。

【0093】

G における炭素原子数 2 ～ 20 のアルキレングリコールから誘導される 2 価の基の例には、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、及び 1, 12-オクタデカンジオール等から誘導される 2 価の基が含まれる。

20

【0094】

G における炭素原子数 6 ～ 20 のアリールグリコールから誘導される 2 価の基の例には、1, 2-ジヒドロキシベンゼン（カテコール）、1, 3-ジヒドロキシベンゼン（レゾルシノール）、1, 4-ジヒドロキシベンゼン（ヒドロキノン）などから誘導される 2 価の基が含まれる。G における炭素原子数が 4 ～ 12 のオキシアルキレングリコールから誘導される 2 価の基の例には、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などから誘導される 2 価の基が含まれる。

30

【0095】

G は、1 種類であっても、2 種類以上が組み合わせられてもよい。なかでも、G は、炭素原子数 2 ～ 12 のアルキレングリコールであることが好ましい。

【0096】

一般式 (c) の B は、芳香環含有モノカルボン酸又は脂肪族モノカルボン酸から誘導される 1 価の基である。

40

【0097】

芳香環含有モノカルボン酸から誘導される 1 価の基における芳香環含有モノカルボン酸は、分子内に芳香環を含有するカルボン酸であり、芳香環がカルボキシ基と直接結合したものだけでなく、芳香環がアルキレン基などを介してカルボキシ基と結合したものも含む。芳香環含有モノカルボン酸から誘導される 1 価の基の例には、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、フェニル酢酸、3-フェニルプロピオン酸などから誘導される 1 価の基が含まれる。

【0098】

脂肪族モノカルボン酸から誘導される 1 価の基の例には、酢酸、プロピオン酸、ブタン

50

酸、カプリル酸、カプロン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸などから誘導される1価の基が含まれる。なかでも、アルキル部分の炭素原子数が1～3であるアルキルモノカルボン酸から誘導される1価の基が好ましく、アセチル基（酢酸から誘導される1価の基）がより好ましい。

【0099】

一般式(d)のCは、芳香環含有モノアルコール又は脂肪族モノアルコールから誘導される1価の基である。

【0100】

芳香環含有モノアルコールは、分子内に芳香環を含有するアルコールであり、芳香環がOH基と直接結合したものだけでなく、芳香環がアルキレン基などを介してOH基と結合したものも含む。芳香環含有モノアルコールから誘導される1価の基の例には、ベンジルアルコール、3-フェニルプロパノールなどから誘導される1価の基が含まれる。

10

【0101】

脂肪族モノアルコールから誘導される1価の基の例には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、イソペンタノール、ヘキサノール、イソヘキサノール、シクロヘキシルアルコール、オクタノール、イソオクタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ノニルアルコール、イソノニルアルコール、tert-ノニルアルコール、デカノール、ドデカノール、ドデカヘキサノール、ドデカオクタノール、アリルアルコール、オレイルアルコールなどから誘導される1価の基が含まれる。なかでも、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素原子数1～3のアルコールから誘導される1価の基が好ましい。

20

【0102】

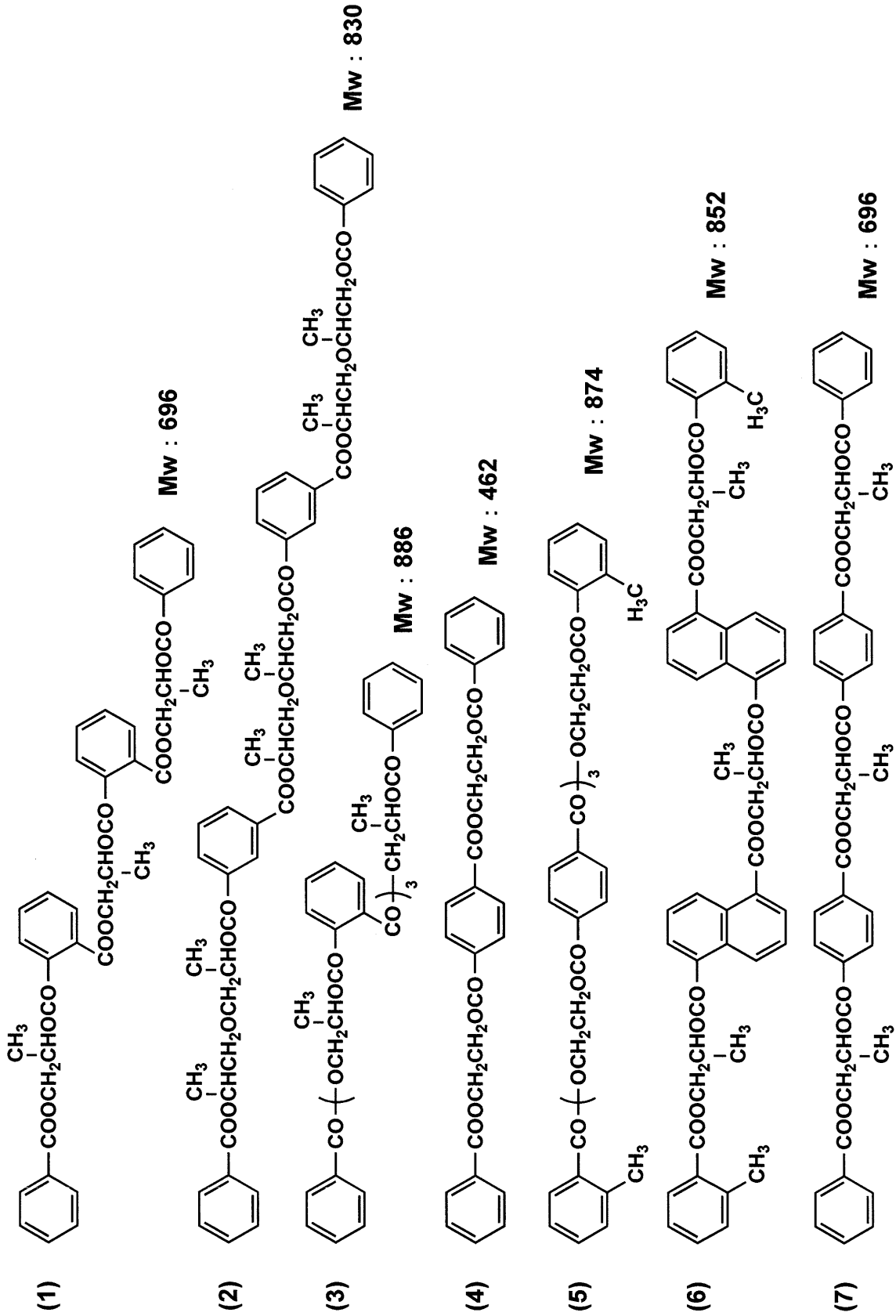
本発明に用いられるポリエステル系化合物の重量平均分子量は、400～1200の範囲である。重量平均分子量が上記範囲内であれば、ブリードアウトを抑制し、目的の効果を達成することができる。重量平均分子量は前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定することができる。

【0103】

ポリエステル系化合物の具体例を、以下に示す。

【0104】

【化 7】



【 0 1 0 5 】

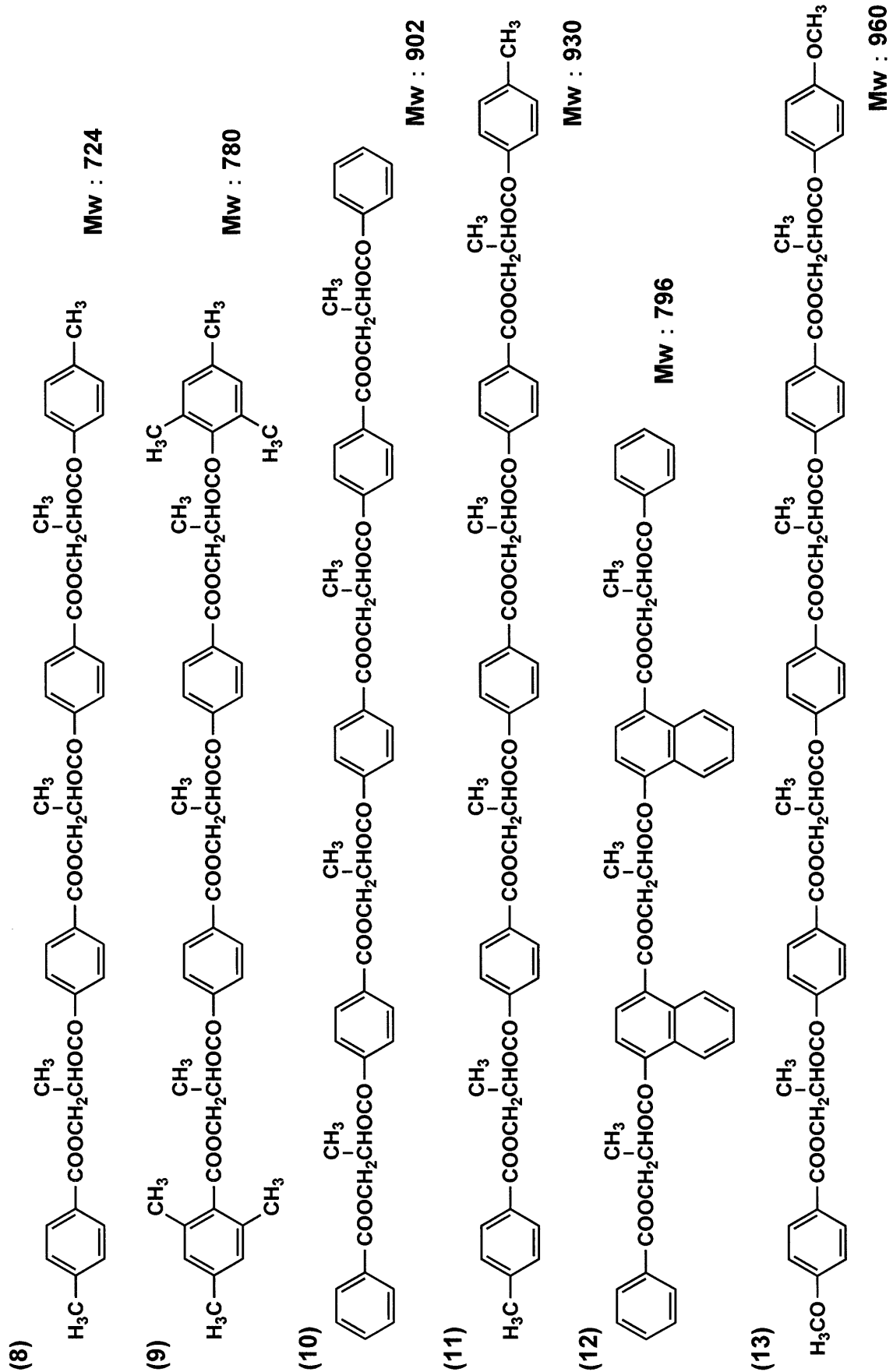
10

20

30

40

【化 8】



【0106】

次に、「脂肪族基」で両末端を封止したポリエステル化合物の具体例を、以下に示す。

【0107】

10

20

30

40

50

P-1: アジピン酸／フタル酸／エタンジオール（1／1／2 モル比）からなる縮合物（重量平均分子量 950）の両末端のアセチルエステル化体

P-2: コハク酸／フタル酸／エタンジオール／（1／1／2 モル比）からなる縮合物（重量平均分子量 900）の両末端のアセチルエステル化体

P-3: グルタル酸／イソフタル酸／1, 3-プロパンジオール（1／1／2 モル比）からなる縮合物（重量平均分子量 1000）の両末端のアセチルエステル化体

P-4: コハク酸／グルタル酸／アジピン酸／テレフタル酸／イソフタル酸／エタンジオール／1, 2-プロパンジオール（1／1／1／1／1／3／2 モル比）からなる縮合物（重量平均分子量 1200）の両末端のプロピルエステル化体

P-5: コハク酸／フタル酸／エタンジオール／（1／1／2 モル比）からなる縮合物（重量平均分子量 800）の両末端のブチルエステル化体

P-6: アジピン酸／テレフタル酸／1, 2-プロパンジオール（1／1／2 モル比）からなる縮合物（重量平均分子量 950）の両末端の2-エチルヘキシルエステル化体

P-7: コハク酸／テレフタル酸／ポリ（平均重合度 5）プロピレンエーテルグリコール／1, 2-プロパンジオール（2／1／1／2 モル比）からなる縮合物（重量平均分子量 850）の両末端の2-エチルヘキシルエステル化体

〈含窒素複素環系化合物〉

第2の保護フィルムはバンド抑制剤と機能し、一つ以上の炭素環と窒素を含む複素環を含み、前記炭素環に極性基を有する化合物Aとして、下記含窒素複素環系化合物を含有することが好ましい。

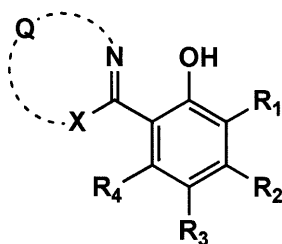
【0108】

前記含窒素複素環系化合物として、下記一般式（e）で表される構造を有する化合物を含有する。

【0109】

【化9】

一般式(e)



（式中、Xがヘテロ原子又は炭素原子を表す。Qは窒素原子及びXとともに芳香族ヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。R₁～R₄はそれぞれ水素原子又は置換基を表す。）

Xはヘテロ原子又は炭素原子を表し、Qは窒素原子及びXとともに芳香族ヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表し、当該芳香族ヘテロ環は、置換基を有していてもよい。

【0110】

芳香族ヘテロ環は、一般に不飽和ヘテロ環であり、好ましくは最多の二重結合を有するヘテロ環である。ヘテロ環は、5員環、6員環又は7員環であることが好ましく、5員環又は6員環であることがさらに好ましい。ヘテロ環のヘテロ原子は、N、S又はOであることが好ましく、Nであることが特に好ましい。芳香族性を有するヘテロ環としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、1, 3, 5-トリアジン環であることが好ましい。中でも、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、1, 3, 5-トリアジン環であることが好ましい。

【0111】

ヘテロ環基は置換基を有してもよく、複数存在する場合は同じでも異なってもよく

、環を形成しても良い。R₁～R₄の置換基、及び上記複素環基の置換基の例としては下記のもの適用できる。

【0112】

ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基（好ましくは炭素数1～30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3～30の置換又は無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4-*n*-ドデシルシクロヘキシル基）、ビシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5～30の置換又は無置換のビシクロアルキル基、つまり、炭素数5～30のビシクロアルカンから水素原子を1個取り去った1価の基である。例えば、ビシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～30の置換又は無置換のアルケニル基、例えば、ビニル基、アリール基）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3～30の置換又は無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3～30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った1価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル基）、ビシクロアルケニル基（置換又は無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5～30の置換又は無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った1価の基である。例えば、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル基、ビシクロ[2, 2, 2]オクト-2-エン-4-イル基）、アルキニル基（好ましくは、炭素数2～30の置換又は無置換のアルキニル基、例えば、エチニル基、プロパルギル基）、アリール基（好ましくは炭素数6～30の置換又は無置換のアリール基、例えばフェニル基、*p*-トリル基、ナフチル基）、ヘテロ環基（好ましくは5又は6員の置換又は無置換の、芳香族又は非芳香族のヘテロ環化合物から1個の水素原子を取り除いた1価の基であり、さらに好ましくは、炭素数3～30の5又は6員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基（好ましくは、炭素数1～30の置換又は無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基）、アリールオキシ基（好ましくは、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-*tert*-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ基）、シリルオキシ基（好ましくは、炭素数3～20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ基、*tert*-ブチルジメチルシリルオキシ基）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは、炭素数2～30の置換又は無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基）、アシルオキシ基（好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2～30の置換又は無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、*p*-メトキシフェニルカルボニルオキシ基）、カルバモイルオキシ基（好ましくは、炭素数1～30の置換又は無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N, N-ジメチルカルバモイルオキシ基、N, N-ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、N, N-ジー*n*-オクチルアミノカルボニルオキシ基、N-*n*-オクチルカルバモイルオキシ基）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数2～30の置換又は無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*tert*-ブトキシカルボニルオキシ基、*n*-オクチルカルボニルオキシ基）、アリールオキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数7～30の置換又は無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、*p*-メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、*p*-*n*-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基）、アミノ基（好ましくは、アミノ基、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルアミノ基

10

20

30

40

50

、炭素数 6～30 の置換又は無置換のアニリノ基、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、N-メチルーアニリノ基、ジフェニルアミノ基)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数 1～30 の置換又は無置換のアシルカルボニルアミノ基、炭素数 6～30 の置換若しくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数 1～30 の置換若しくは無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ基、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ基、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 2～30 の置換又は無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、tert-ブトキシカルボニルアミノ基、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、N-メチルーメトキシカルボニルアミノ基)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数 7～30 の置換又は無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ基、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数 0～30 の置換又は無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ基、N, N-ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ基)、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数 1～30 の置換又は無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数 6～30 の置換又は無置換のアリールスルホニルアミノ基、例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p-メチルフェニルスルホニルアミノ基)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数 1～30 の置換又は無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、n-ヘキサデシルチオ基)、アリールチオ基(好ましくは炭素数 6～30 の置換又は無置換のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ基、p-クロロフェニルチオ基、m-メトキシフェニルチオ基)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数 2～30 の置換又は無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ基)、スルファモイル基(好ましくは炭素数 0～30 の置換又は無置換のスルファモイル基、例えば、N-エチルスルファモイル基、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、N-アセチルスルファモイル基、N-ベンゾイルスルファモイル基、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル基)、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数 1～30 の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基、6～30 の置換又は無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、p-メチルフェニルスルフィニル基)、アルキル及びアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数 1～30 の置換又は無置換のアルキルスルホニル基、6～30 の置換又は無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p-メチルフェニルスルホニル基)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数 2～30 の置換又は無置換のアルキルカルボニル基、炭素数 7～30 の置換又は無置換のアリールカルボニル基、例えば、アセチル基、ピバロイルベンゾイル基)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数 7～30 の置換又は無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル基、o-クロロフェノキシカルボニル基、m-ニトロフェノキシカルボニル基、p-tert-ブチルフェノキシカルボニル基)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数 2～30 の置換又は無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、n-オクタデシルオキシカルボニル基)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数 1～30 の置換又は無置換のカルバモイル基、例えば、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、N, N-ジー-n-オクチルカルバモイル基、N-(メチルスルホニル)カルバモイル基)、アリール及びヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数 6～30

10

20

30

40

50

の置換又は無置換のアリールアゾ基、炭素数 3～30 の置換又は無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ基、p-クロロフェニルアゾ基、5-エチルチオ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルアゾ基)、イミド基(好ましくは、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数 2～30 の置換又は無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数 2～30 の置換又は無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数 2～30 の置換又は無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数 2～30 の置換又は無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基)、シリル基(好ましくは、炭素数 3～30 の置換又は無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基)を挙げることができる。

10

【0113】

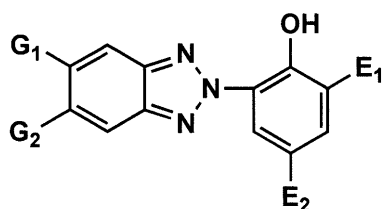
一般式(e)で表される構造を有する化合物は、前記ヘテロ環が、1, 2, 3-トリアゾール環であることが好ましく、以下の一般式(f)で表されるベンゾトリアゾール系化合物であることが好ましい。

【0114】

【化10】

20

一般式(f)



【0115】

式中、G₁は水素原子を表す。G₂は水素原子、シアノ基、塩素原子、フッ素原子、-CF₃基、-CO-G₃基、E₃SO-基又はE₃SO₂-基を表す。

30

【0116】

G₃は炭素原子数1ないし24の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、炭素原子数2ないし18の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、炭素原子数7ないし15のフェニルアルキル基、フェニル基、又は炭素原子数1ないし4のアルキル基1個ないし4個によりフェニル環が置換された前記フェニル基又は前記フェニルアルキル基を表す。

【0117】

E₁は炭素原子数7ないし15のフェニルアルキル基、フェニル基、又は炭素原子数1ないし4のアルキル基1個ないし4個によりフェニル環が置換された前記フェニル基又は前記フェニルアルキル基を表す。

40

【0118】

E₂は炭素原子数1ないし24の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、炭素原子数2ないし18の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、炭素原子数7ないし15のフェニルアルキル基、フェニル基、又は炭素原子数1ないし4のアルキル基1個ないし3個によりフェニル環が置換された前記フェニル基又は前記フェニルアルキル基を表す。

【0119】

又はE₂は1個又はそれより多くの-OH基、-OCO E₁₁基、-OE₄基、-NCO基、-NH₂基、-NHCO E₁₁基、-NHE₄基又は-N(E₄)₂基、又はそれ

50

らの混合物（前記式中、 E_4 は炭素原子数1ないし24の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す）により置換された炭素原子数1ないし24の前記アルキル基又は炭素原子数2ないし18の前記アルケニル基；又は1個又はそれより多くの $-O-$ 基、 $-NH-$ 基、又は $-NE_4-$ 基、又はそれらの混合物により中断され、そして非置換又は1個又はそれより多くの $-OH$ 基、 $-OE_4$ 基又は $-NH_2$ 基、又はそれらの混合物により置換され得る前記アルキル基又は前記アルケニル基を表す。

【0120】

E_{11} は水素原子、炭素原子数1～18の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基、炭素原子数5～12のシクロアルキル基、炭素原子数2～18の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基、炭素原子数6～14のアリール基又は炭素原子数7～15のアラルキル基を表す。

10

【0121】

E_3 は炭素原子数1ないし20のアルキル基、炭素原子数2ないし20のヒドロキシアルキル基、炭素原子数3ないし18のアルケニル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、炭素原子数7ないし15のフェニルアルキル基、炭素原子数6ないし10のアリール基又は炭素原子数1ないし4のアルキル基1個又は2個により置換された前記アリール基、又は1, 1, 2, 2-テトラヒドロペルフルオロアルキル基（この基のペルフルオロアルキル部分は、6個ないし16個の炭素原子からなる）を表す〕で表される化合物、又は、一般式（e）〔式中、 G_1 は水素原子を表し、 G_2 は塩素原子、フッ素原子、 $-CF_3$ 基、 E_3SO- 基又は E_3SO_2- 基を表し、 E_1 は水素原子又は炭素原子数1ないし24の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表し、 E_2 は上記において定義されたものと同じ意味を表し、そして E_3 は炭素原子数1ないし7の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基で表される化合物である。〕

20

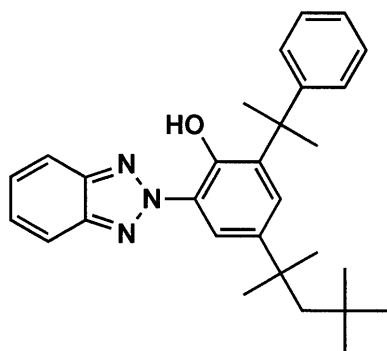
【0122】

以下、本発明に好ましいベンゾトリアゾール系化合物の具体例を、下記の例示化合物1～7に示すが、これに限定されるものではない。

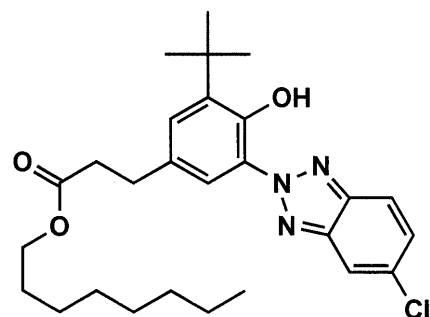
【0123】

【化 1 1】

1

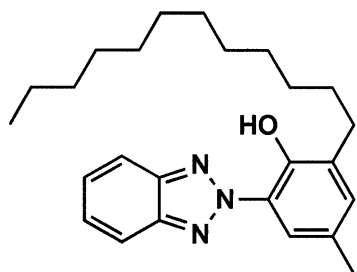


2

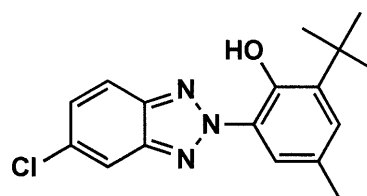


10

3

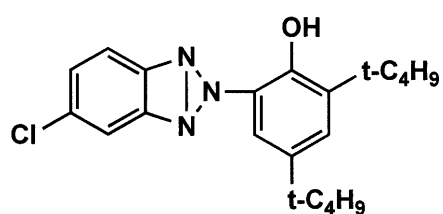


4

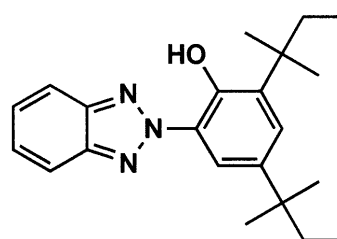


20

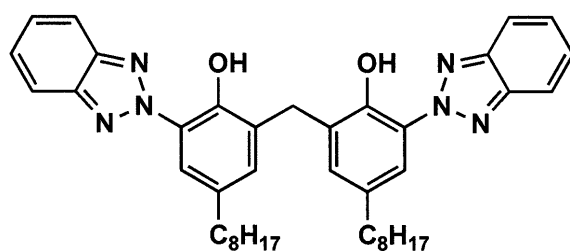
5



6



7



30

【0 1 2 4】

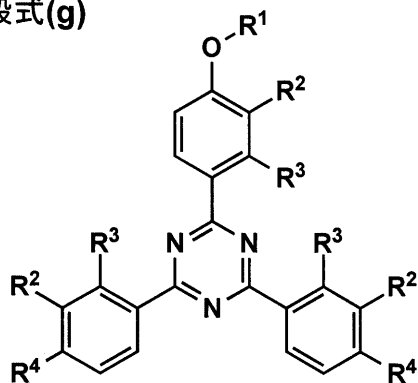
また、本発明に用いられる一般式（e）で表される構造を有する化合物は、前記ヘテロ環が、1, 3, 5-トリアジン環を有する化合物であることが好ましく、好ましい化合物は以下の一般式（g）で表される化合物である。

40

【0 1 2 5】

【化 1 2】

一般式(g)



10

【0 1 2 6】

式中、 R^1 は炭素原子数 1 ～ 12 の直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素原子数 3 ～ 8 のシクロアルキル基、炭素原子数 3 ～ 8 のアルケニル基、炭素原子数 6 ～ 18 のアリール基、炭素原子数 7 ～ 18 のアルキルアリール基又は炭素原子数 7 ～ 18 のアリールアルキル基を表す。ただし、これらのアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 12 のアルキル基又は炭素原子数 1 ～ 12 のアルコキシ基で置換されていてもよく、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、エステル基、アミド基又はイミノ基で中断されていてもよい。また、前記の置換及び中断は組み合わせられてもよい。 R^2 は水素原子、炭素原子数 1 ～ 8 のアルキル基又は炭素原子数 3 ～ 8 のアルケニル基を表し、 R^3 は少なくとも一つはヒドロキシ基であり、ヒドロキシ基でない場合は水素原子を表し、 R^4 は水素原子又は $-O-R^1$ を表す。

20

【0 1 2 7】

本発明に用いられる前記一般式 (g) の R^1 で表される炭素原子数 1 ～ 12 の直鎖又は分岐のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、ヘプチル、 n -オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル等の直鎖又は分岐のアルキル基が挙げられる。

30

【0 1 2 8】

前記一般式 (g) の R^1 で表される炭素原子数 3 ～ 8 のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル等が挙げられる。

【0 1 2 9】

前記一般式 (g) の R^1 で表される炭素原子数 6 ～ 18 のアリール基又は炭素原子 7 ～ 18 のアルキルアリール基としては、例えば、フェニル、ナフチル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-イソプロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-イソブチルフェニル、4-第三ブチルフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、4-オクチルフェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、2,4-ジ第三ブチルフェニル、2,5-ジ第三ブチルフェニル、2,6-ジ第三ブチルフェニル、2,4-ジ第三ペンチルフェニル、2,5-ジ第三アミルフェニル、2,5-ジ第三オクチルフェニル、ビフェニル、2,4,5-トリメチルフェニル等が挙げられ、炭素数 7 ～ 18 のアリールアルキル基としては、例えば、ベンジル、フェネチル、2-フェニルプロパン-2-イル、ジフェニルメチル等が挙げられる。

40

【0 1 3 0】

50

前記一般式 (g) において、 R^1 及び R^2 で表される炭素原子数 3～8 のアルケニル基としては、例えば、直鎖及び分岐のプロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニルが不飽和結合の位置によらず挙げられる。

【0131】

前記一般式 (g) において、 R^2 で表される炭素原子数 1～8 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、第三アミル、オクチル、第三オクチル等が挙げられ、中でもメチル基が、紫外線吸収能力に優れるため好ましい。

【0132】

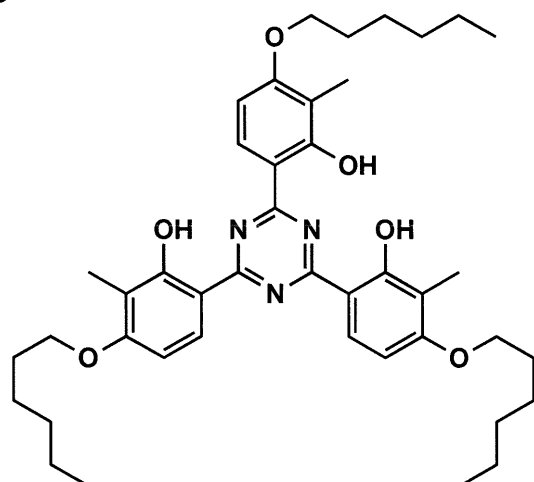
前記一般式 (g) で表されるトリアジン系化合物の具体例として、下記の例示化合物 8～18 を示すが、これに限定されるものではない。

10

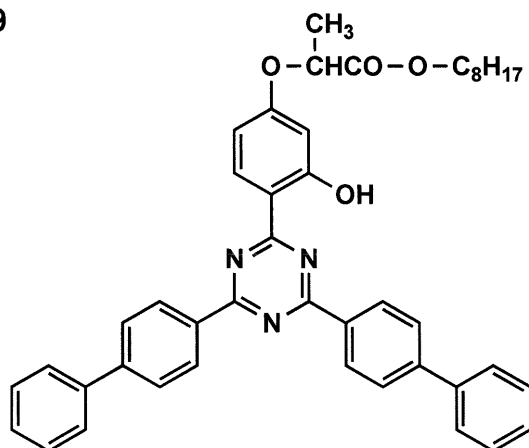
【0133】

【化 1 3】

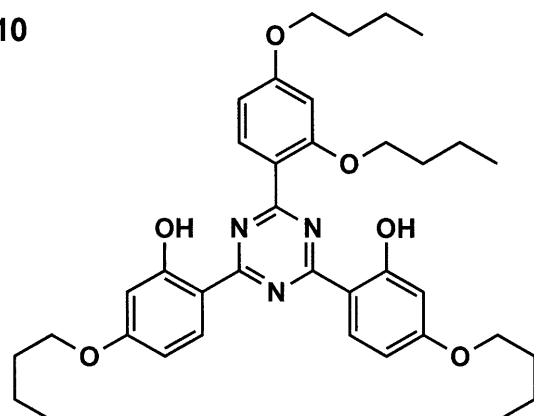
8



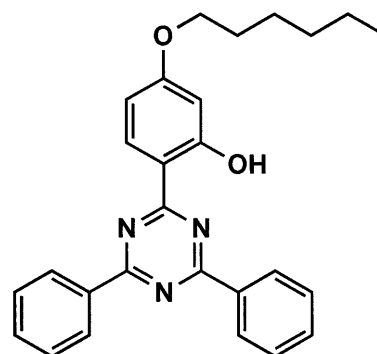
9



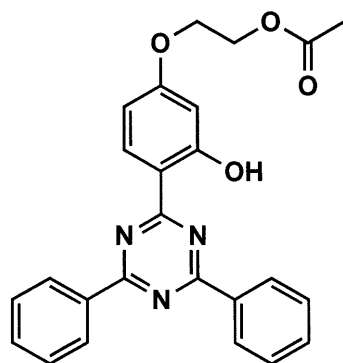
10



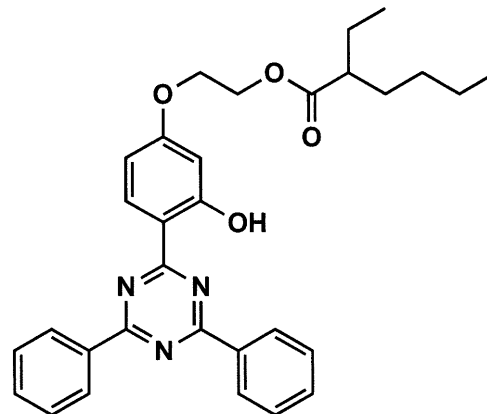
11



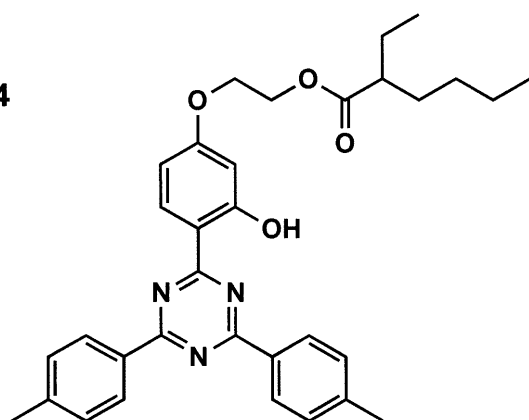
12



13



14



【 0 1 3 4】

10

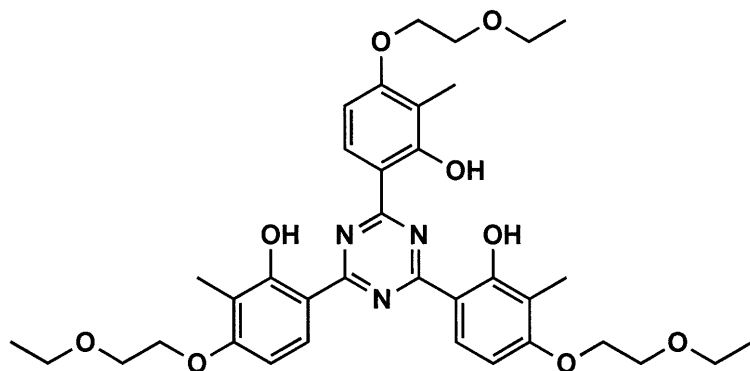
20

30

40

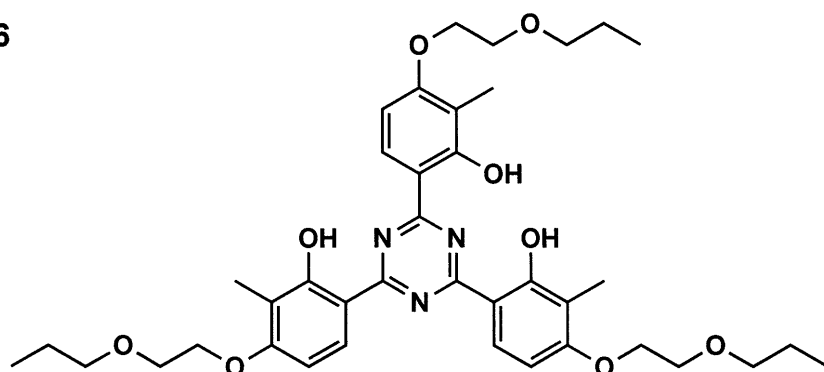
【化 1 4】

15



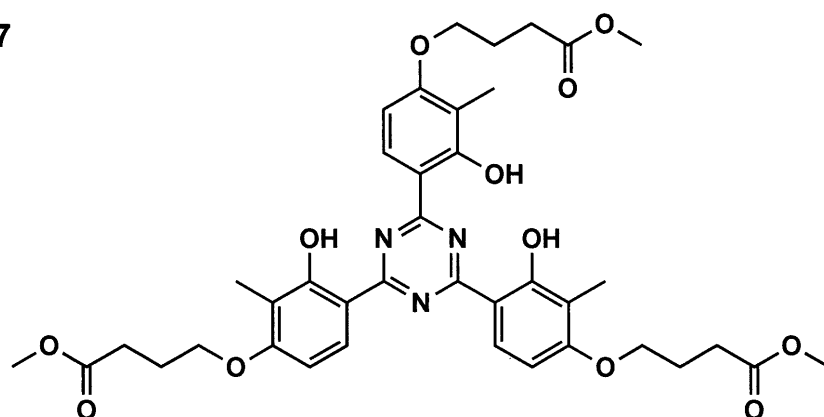
10

16



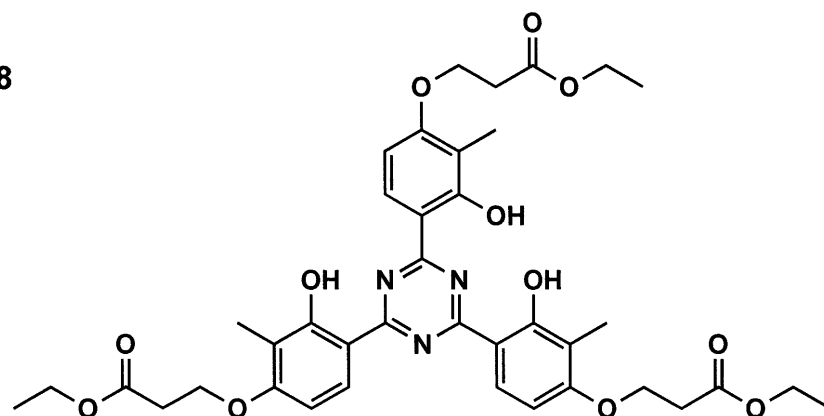
20

17



30

18



40

【0 1 3 5】

本発明において、一般式（e）で表される構造を有する化合物は1種単独で、又は2種以上を併用することができる。

【0 1 3 6】

50

一般式 (e) で表される構造を有する化合物の分子量は、当該化合物と溶媒又はシクロオレフィン系樹脂との相溶性の観点から、本発明の第 2 の保護フィルムの乾燥膜厚が 5 ～ 15 μm の場合は、400 ～ 1200 の範囲内である。400 ～ 1200 の範囲内であれば、化合物自体の析出やブリードアウトの発生を抑制でき、ドープ内で化合物を均一に分散させることができる。

【0137】

前述した一般式 (e) で表される構造を有する化合物の添加方法は、例えばメタノール、エタノール、ブタノール等のアルコールやジクロロメタン、酢酸メチル、アセトン、ジオキソラン等の有機溶媒又はこれらの混合溶媒に溶解してからドープに添加するか、又は直接ドープ組成中に添加してもよい。また、有機溶媒は、1 種類の有機溶媒を単独で用いてもよく、2 種類以上の有機溶媒を任意の割合で混合して用いてもよい。

10

【0138】

一般式 (e) で表される構造を有する化合物の使用量は、本発明の効果を奏する範囲で特に制限ないが、ブリードアウトや析出の防止の観点から、シクロオレフィン系樹脂に対して 1 ～ 20 質量% の範囲内であり、1 ～ 10 質量% の範囲内がより好ましい。

【0139】

また、トリアジン系化合物として、以下の化合物もベンド抑制剤として有用である。

【0140】

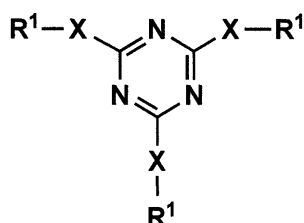
下記一般式 (h) で表される構造を有するトリアジン化合物を前記一般式 (e) で表される構造を有する化合物と同様に用いることが好ましい。

20

【0141】

【化 15】

一般式(h)



30

【0142】

上記一般式 (h) 中、 R^1 は、各々独立に、オルト位、メタ位及びパラ位の少なくともいずれかに置換基を有する芳香族環又は複素環を表す。

【0143】

X は、各々独立に、単結合又は NR^2 を表す。ここで、 R^2 は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基又は複素環基を表す。

【0144】

R^1 が表す芳香族環は、フェニル又はナフチルであることが好ましく、フェニルであることが特に好ましい。 R^1 が表す芳香族環はいずれかの置換位置に少なくとも一つの置換基を有してもよい。前記置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、アルキル置換スルファモイル基、アルケニル置換スルファモイル基、アリール置換スルファモイル基、スルオンアミド基、カルバモイル、アルキル置換カルバモイル基、アルケニル置換カルバモイル基、アリール置換カルバモイル基、アミド基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基及びアシル基が含まれる。

40

【0145】

R^1 が表す複素環基は、芳香族性を有することが好ましい。芳香族性を有する複素環は、一般に不飽和複素環であり、好ましくは最多の二重結合を有する複素環である。複素環

50

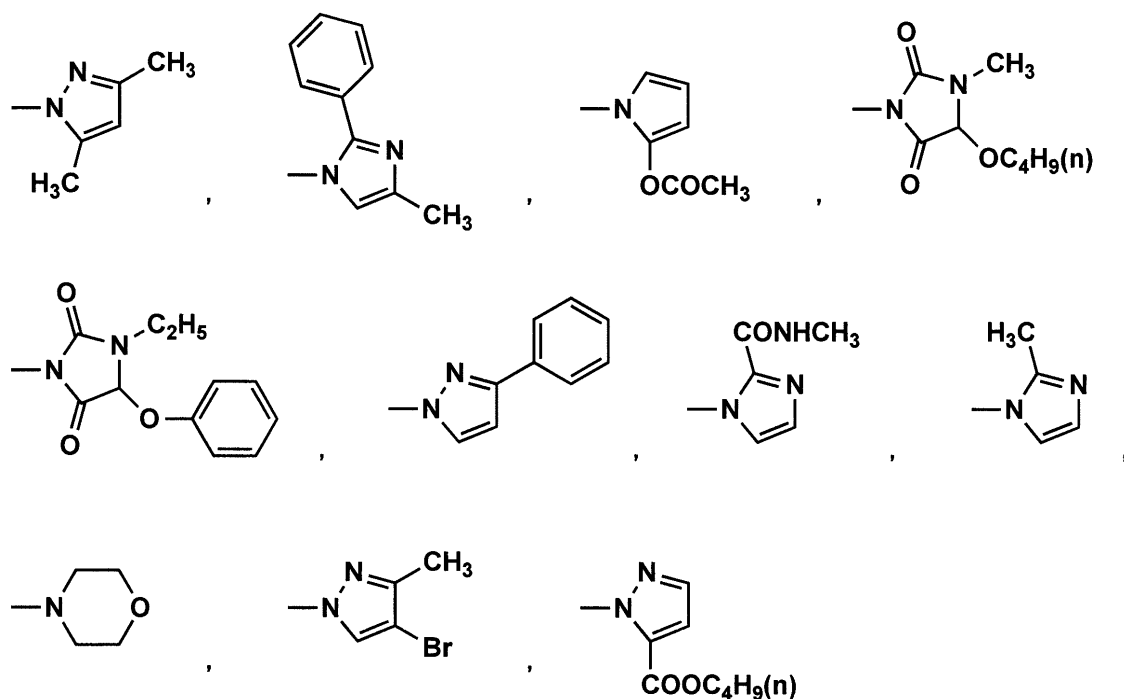
は5員環、6員環又は7員環であることが好ましく、5員環又は6員環であることがさらに好ましく、6員環であることが最も好ましい。複素環のヘテロ原子は、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子であることが好ましく、窒素原子であることが特に好ましい。芳香族性を有する複素環としては、ピリジン環（複素環基としては、2-ピリジル又は4-ピリジル）が特に好ましい。複素環基は、置換基を有していてもよい。複素環基の置換基の例は、上記アリール部分の置換基の例と同様である。

【0146】

Xが単結合である場合の複素環基は、窒素原子に遊離原子価をもつ複素環基であることが好ましい。窒素原子に遊離原子価をもつ複素環基は、5員環、6員環又は7員環であることが好ましく、5員環又は6員環であることがさらに好ましく、5員環であることが最も好ましい。複素環基は、複数の窒素原子を有していてもよい。また、複素環基は、窒素原子以外のヘテロ原子（例えば、O、S）を有していてもよい。以下に、窒素原子に遊離原子価をもつ複素環基の例を示す。

【0147】

【化16】



【0148】

R²が表すアルキル基は、環状アルキル基であっても鎖状アルキル基であってもよいが、鎖状アルキル基が好ましく、分岐を有する鎖状アルキル基よりも、直鎖状アルキル基がより好ましい。

【0149】

アルキル基の炭素原子数は、1～30であることが好ましく、1～20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がさらにまた好ましく、1～6であることが最も好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基）及びアシルオキシ基（例えば、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基）が含まれる。

【0150】

R²が表すアルケニル基は、環状アルケニル基であっても鎖状アルケニル基であってもよいが、鎖状アルケニル基を表すのが好ましく、分岐を有する鎖状アルケニル基よりも、直鎖状アルケニル基を表すのがより好ましい。アルケニル基の炭素原子数は、2～30であることが好ましく、2～20であることがより好ましく、2～10であることがさらに好ましく、2～8であることがさらにまた好ましく、2～6であることが最も好ましい。

アルケニル基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、前述のアルキル基の置換基と同様である。

【0151】

R^2 が表す芳香族環基及び複素環基は、 R^1 が表す芳香族環及び複素環と同様であり、好ましい範囲も同様である。芳香族環基及び複素環基はさらに置換基を有していてもよく、置換基の例には R^1 の芳香族環及び複素環の置換基と同様である。

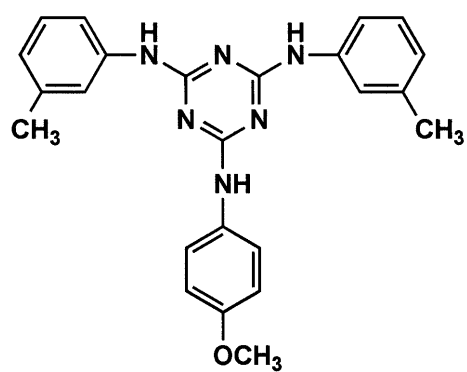
【0152】

以下に一般式 (h) で表される化合物の具体例を挙げるが、これに限定されない。

【0153】

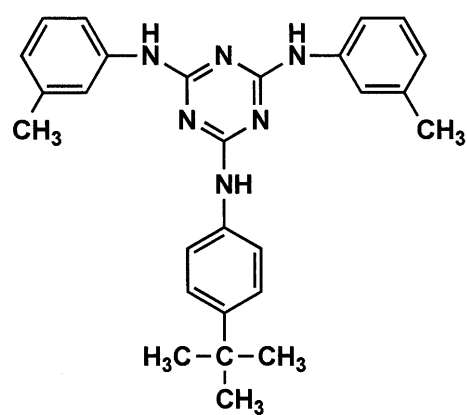
【化 1 7】

h-(1)

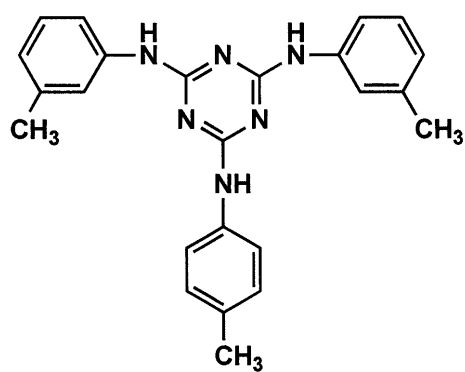


10

h-(2)

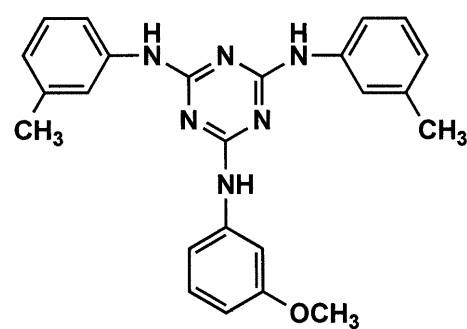


h-(3)

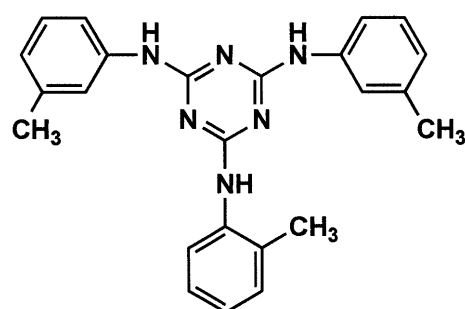


20

h-(4)

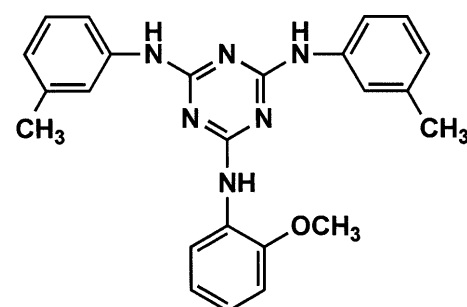


h-(5)

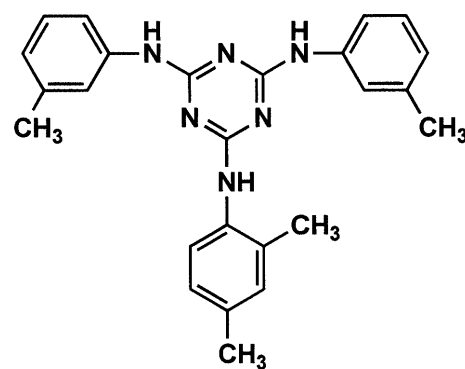


30

h-(6)



h-(7)

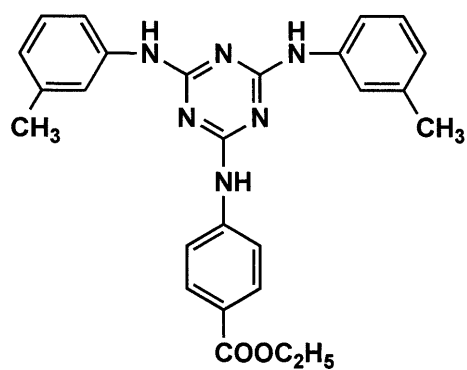


40

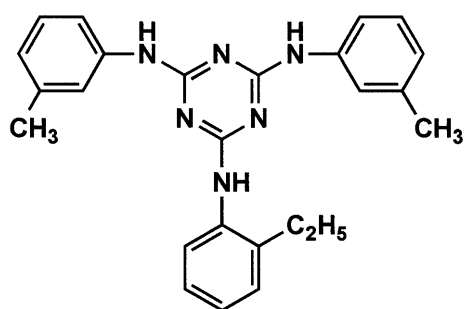
【 0 1 5 4】

【化 1 8】

h-(8)

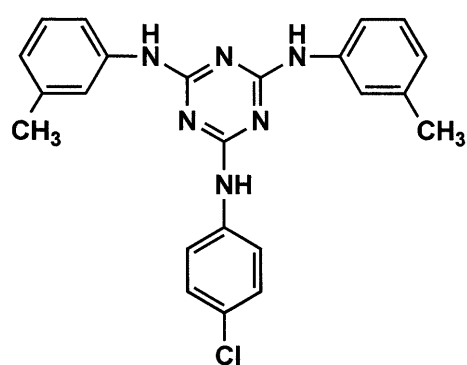


h-(9)

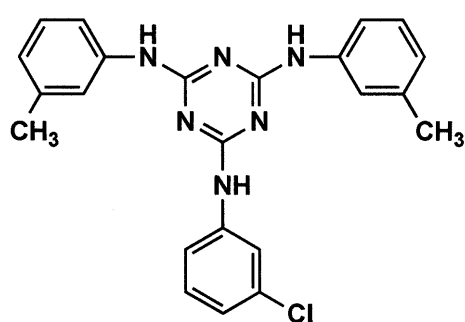


10

h-(10)

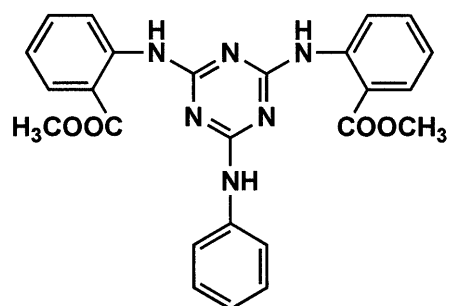


h-(11)

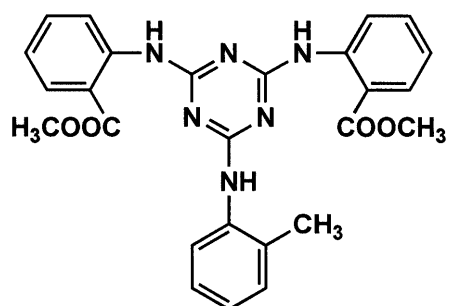


20

h-(12)

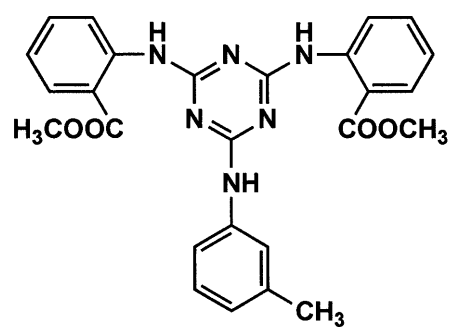


h-(13)

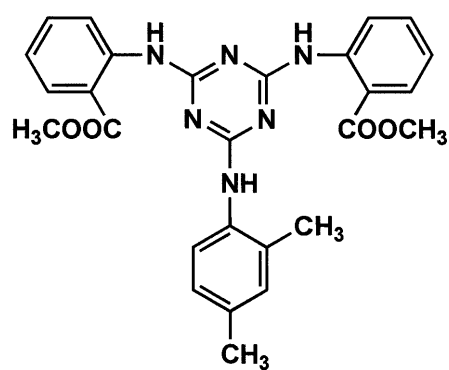


30

h-(14)



h-(15)



40

【0 1 5 5】

〔1. 3〕その他の添加剤

本発明に係る第2の保護フィルムは、酸化防止剤及びマツト剤を含んでもよい。

【0 1 5 6】

50

〈酸化防止剤〉

本発明に係るシクロオレフィン系樹脂には、保存安定性を向上する観点から酸化防止剤として機能するフェノール系化合物を含有することができる。酸化防止剤はフェノール系化合物を単独で使用しても、他の一般的な酸化防止剤であるヒンダードアミン系化合物、リン系化合物、イオウ系化合物、アクリレート系化合物、ベンゾフラノン系化合物等を本発明の効果を阻害しない範囲で併用することもできる。

【0157】

シクロオレフィン系樹脂100質量部に対する前記フェノール系化合物の添加量は適宜設計できるが、0.001～10質量部の範囲であることが好ましく、0.05～5質量部の範囲であることがより好ましい。

10

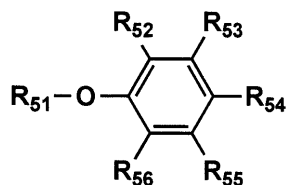
【0158】

フェノール系化合物は既知の化合物であり、例えば、米国特許第4839405号明細書の第12～14欄に記載されており、2,6-ジアルキルフェノール誘導体化合物が含まれる。このような化合物のうち好ましい化合物として、下記一般式(i)で表される化合物が好ましい。

【0159】

【化19】

一般式(i)



20

【0160】

式中、R₅₁～R₅₆はそれぞれ水素原子又は置換基を表す。置換基としては、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子等）、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、tertブチル基等）、シクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アラルキル基（例えばベンジル基、2-フェネチル基等）、アリール基（例えばフェニル基、ナフチル基、p-トリル基、p-クロロフェニル基等）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基等）、シアノ基、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基等）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基等）、アリールチオ基（例えばフェニルチオ基等）、スルホニルアミノ基（例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等）、ウレイド基（例えば3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基、1,3-ジメチルウレイド基等）、スルファモイルアミノ基（ジメチルスルファモイルアミノ基等）、カルバモイル基（例えばメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基等）、スルファモイル基（例えばエチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基等）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基等）、スルホニル基（例えばメタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、フェニルスルホニル基等）、アシル基（例えばアセチル基、プロパノイル基、ブチロイル基等）、アミノ基（メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基等）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、アミンオキシド基（例えばピリジン-オキシド基）、イミド基（例えばフタルイミド基等）、ジスルフィド基（例えばベンゼンジスルフィド基、ベンゾチアゾリル-2-ジスルフィド基等）、カルボキシ基、スルホ基、ヘテロ環基（例えば、ピロール基、ピロリジル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、ベンズイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンズオキサゾリル基等）等が挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。

30

40

50

【0161】

また、 R_{51} は水素原子、それぞれ R_{52} 、 R_{56} は t -ブチル基であるフェノール系化合物が好ましい。

【0162】

フェノール系酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系化合物であることが好ましく、当該化合物の具体例としては、 n -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 -オクタデシル 3-(3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-アセテート、 n -オクタデシル 3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、 n -ヘキシル 3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニルベンゾエート、 n -ドデシル 3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニルベンゾエート、ネオドデシル 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、ドデシル β -(3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、エチル α -(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ- t -ブチルフェニル)イソブチレート、オクタデシル α -(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ- t -ブチルフェニル)イソブチレート、オクタデシル α -(4-ヒドロキシ-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-(n -オクチルチオ)エチル 3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-(n -オクタデシルチオ)エチル 3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート、2-(n -オクタデシルチオ)エチル 3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート、2-(n -オクタデシルチオ)エチル 3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-(2-ヒドロキシエチルチオ)エチル 3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ジエチルグリコールビス-(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-(n -オクタデシルチオ)エチル 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、ステアルアミド N, N-ビス-[エチレン 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 -ブチルイミノ N, N-ビス-[エチレン 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-(2-ステアロイルオキシエチルチオ)エチル 3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-(2-ステアロイルオキシエチルチオ)エチル 7-(3-メチル-5- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘプタノエート、1, 2-プロピレングリコールビス-[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]、エチレングリコールビス-[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]、ネオペンチルグリコールビス-[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]、エチレングリコールビス-(3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート)、グリセリン-1- n -オクタデカノエート-2, 3-ビス-(3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート)、ペンタエリスリトール-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]、1, 1, 1-トリメチロールエタン-トリス-[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]、ソルビトールヘキサ-[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-ヒドロキシエチル 7-(3-メチル-5- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-ステアロイルオキシエチル 7-(3-メチル-5- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘプタノエート、1, 6- n -ヘキサジオール-ビス[(3', 5'-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリトリトール-テトラキス(3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)等が挙げられる。

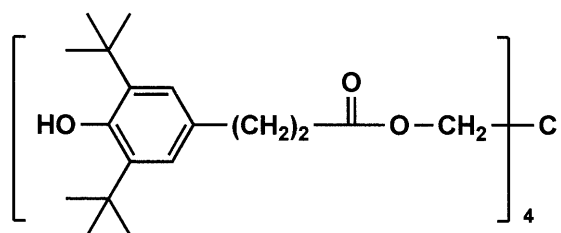
【0163】

中でも有用なヒンダードフェノール系酸化防止剤の具体例として、下記の例示化合物を示すが、これに限定されるものではない。

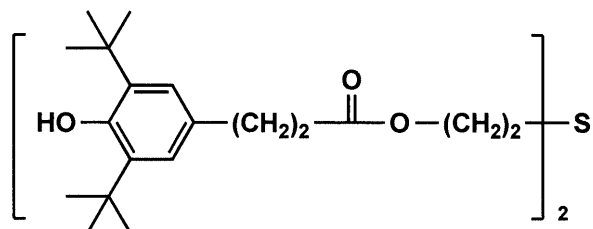
【0164】

【化 2 0】

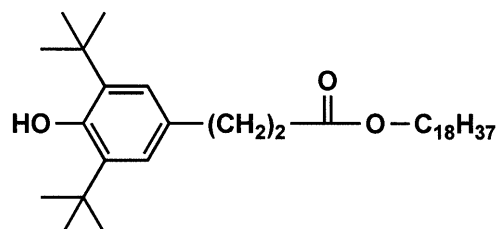
i-1



i-2

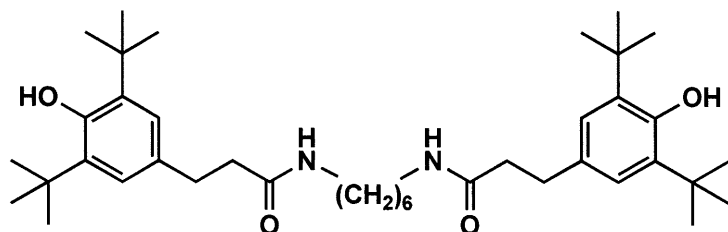


i-3



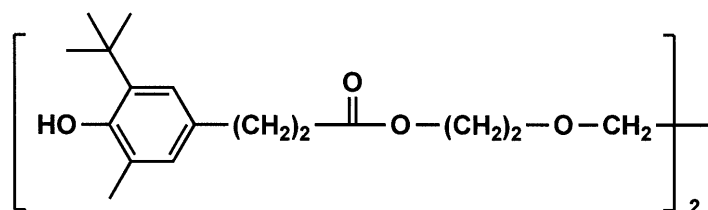
10

i-4



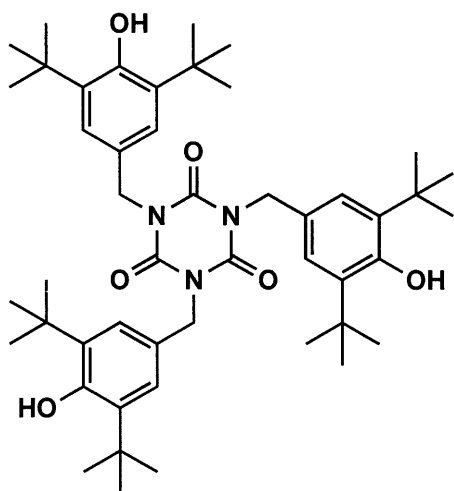
20

i-5



30

i-6



40

【0165】

また、上記タイプのフェノール化合物は、例えば、BASFジャパン株式会社から、“Irganox1035”、“Irganox1076”及び“Irganox1010”という商品名で市販されている。

50

【0166】

〈マット剤〉

本発明に係る第2の保護フィルムには、作製されたフィルムがハンドリングされる際に、傷が付いたり、搬送性が悪化することを防止するために、マット剤として、微粒子を添加することが好ましい。

【0167】

微粒子としては、無機化合物の微粒子や樹脂の微粒子が挙げられる。無機化合物の微粒子の例として、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウム等を挙げることができる。微粒子はケイ素を含むものが、濁度が低くなる点で好ましく、特に二酸化ケイ素が好ましい。

10

【0168】

微粒子の一次粒子の平均粒径は、5～400nmの範囲内が好ましく、さらに好ましいのは10～300nmの範囲内である。これらは主に粒径0.05～0.3μmの範囲内の2次凝集体として含有されていてもよく、平均粒径80～400nmの範囲内の粒子であれば凝集せずに一次粒子として含まれていることも好ましい。

【0169】

フィルム中のこれらの微粒子の含有量は、0.01～1質量%の範囲内であることが好ましく、特に0.05～0.5質量%の範囲内であることが好ましい。

20

【0170】

共流延法による多層構成のフィルムの場合は、表面にこの添加量の微粒子を含有することが好ましい。

【0171】

二酸化ケイ素の微粒子は、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R805、R812、R816、200、200V、300、R202、OX50、TT600、NKC130、R711、R7200、RY200、RY200S、RY300、R104、R105、RA200H、RA200HS（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、使用することができる。

【0172】

酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976及びR811（以上日本アエロジル株式会社製）の商品名で市販されており、使用することができる。

30

【0173】

樹脂の微粒子の例として、シリコーン樹脂、フッ素樹脂及びアクリル樹脂を挙げることができる。シリコーン樹脂が好ましく、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール103、同105、同108、同120、同145、同3120及び同240（以上東芝シリコーン株式会社製）の商品名で市販されており、使用することができる。

【0174】

これらの中でもアエロジルR812、200V、アエロジルR972V等が、基材フィルムのヘイズを低く保ちながら、摩擦係数を下げる効果が大きいため特に好ましく用いられる。

40

【0175】

本発明に係る保護フィルムにおいては、少なくとも一方の面の動摩擦係数が0.2～1.0の範囲内であることが好ましい。

【0176】

〔2〕第2の保護フィルム（シクロオレフィンフィルム）の製造方法

本発明に係る第2の保護フィルム（以下、シクロオレフィンフィルムという。）の製造方法は、溶液流延製膜法又は熔融流延製膜法を採用することができるが、溶液流延製膜法によって製造することが好ましい。

50

【0177】

〈溶液流延製膜法〉

本発明に係るシクロオレフィンフィルムは、少なくともシクロオレフィン系樹脂、化合物 A、及び他の添加剤を有機溶媒を用いてドープを調製する工程（ドープ調製工程）と、前記ドープを支持体上に流延してウェブ（流延膜ともいう。）を形成する工程（流延工程）と、支持体上でウェブから溶媒を蒸発させる工程（溶媒蒸発工程）、ウェブを支持体から剥離する工程（剥離工程）、得られたフィルムを乾燥させる工程（予備乾燥工程）、フィルムを延伸する工程（延伸工程）、延伸後のフィルムを更に乾燥させる工程（本乾燥工程）、得られたシクロオレフィンフィルムを巻取る工程（巻取り工程）によって製造されることが好ましい。

10

【0178】

以上の工程を、図を用いて説明する。

【0179】

図 2 は、本発明に好ましい溶液流延製膜法のドープ調製工程、流延工程、乾燥工程及び巻取り工程の一例を模式的に示した図である。

【0180】

分散機によって溶媒と本発明に用いられるシリカ粒子を分散させた微粒子分散液は仕込み釜 41 から濾過器 44 を通過しストック釜 42 にストックされる。一方主ドープであるシクロオレフィン系樹脂は溶媒とともに溶解釜 1 にて溶解され、適宜ストック釜 42 に保管されている微粒子分散液が添加されて混合され主ドープを形成する。得られた主ドープは、濾過器 3、ストック釜 4 から濾過器 6 によって濾過され、合流管 20 によって添加剤が添加されて、混合機 21 で混合されて加圧ダイ 30 に液送される。

20

【0181】

一方、添加剤（本発明に係る化合物 A、マット剤、及び酸化防止剤など）は、溶媒に溶解され、添加剤仕込み釜 10 から濾過器 12 を通過してストック釜 13 にストックされる。その後、濾過器 15 を通して導管 16 を経由して合流管 20、混合機 21 によって主ドープと混合される。

【0182】

加圧ダイ 30 に液送された主ドープは、金属ベルト状の支持体 31 上に流延されてウェブ 32 を形成し、所定の乾燥後剥離位置 33 で剥離されフィルムを得る。剥離されたウェブ 32 は、多数の搬送ローラーに通しながら、所定の残留溶媒量になるまで乾燥された後、延伸装置 34 によって長手方向又は幅手方向に延伸される。延伸後、乾燥装置 35 によって所定の残留溶媒量になるまで、搬送ローラー 36 に通しながら乾燥し、巻取り装置 37 によって、ロール状に巻取られる。

30

【0183】

以下、各工程について説明する。

【0184】

（1）ドープ調製工程

シクロオレフィン系樹脂に対する良溶媒を主とする有機溶媒に、溶解釜中で当該シクロオレフィン系樹脂及び化合物 A、場合によって、酸化防止剤、マット剤又はその他の化合物を攪拌しながら溶解しドープを調製する工程、又は当該シクロオレフィン系樹脂溶液に、前記化合物 A、場合によっては酸化防止剤、マット剤又はその他の化合物溶液を混合して主溶解液であるドープを調製する工程である。

40

【0185】

本発明に係る第 2 の保護フィルムを溶液流延法で製造する場合、ドープを形成するのに有用な有機溶媒は、シクロオレフィン系樹脂、化合物 A、又は酸化防止剤及びその他の化合物を同時に溶解するものであることが好ましい。

【0186】

用いられる有機溶媒として、以下の溶媒が好ましく用いられる。

【0187】

50

溶液流延法に用いられる溶媒としては、例えば、クロロホルム、ジクロロメタンなどの塩素系溶媒；トルエン、キシレン、ベンゼン、及びこれらの混合溶媒などの芳香族系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、2-ブタノールなどのアルコール系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、酢酸エチル、ジエチルエーテル；などが挙げられる。これら溶媒は1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0188】

有機溶媒が良溶媒と貧溶媒の混合溶媒である場合、当該良溶媒は、例えば、塩素系有機溶媒としては、ジクロロメタン、非塩素系有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、メチルエチルケトン、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、ギ酸エチル、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-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、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*so-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール等が挙げられ、中でもジクロロメタンであることが好ましい。

【0189】

本発明に用いられる貧溶媒はアルコール系溶媒であることが好ましく、メタノール、エタノール及びブタノールから選択されることが、剥離性を改善し、高速度流延を可能にする観点から好ましい。中でもエタノールが上記観点から好ましい。

【0190】

本発明では、混合溶媒であれば、前記良溶媒を溶媒全体量に対して55質量%以上を用いることが好ましく、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上用いることである。

【0191】

また、本発明に係るシクロオレフィンフィルムは、アルコール系溶媒と水とを組み合わせ用いることが、フィルムの強度を上げるために好ましく用いることができる。水は全溶媒量に対して0.1~1質量%含むことが好ましい。0.1質量%以上であれば、他のアルコール系溶媒やシクロオレフィン系樹脂や化合物Aと相互作用しやすくなるため好ましく、1質量%以内であれば疎水性の強いシクロオレフィン系樹脂のゲル化を抑制し、異物の発生を抑えることができる。

【0192】

シクロオレフィン系樹脂及び化合物A、その他の化合物の溶解には、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下で行う方法、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、特開平9-95544号公報、特開平9-95557号公報、又は特開平9-95538号公報に記載の如き冷却溶解法で行う方法、特開平11-21379号公報に記載されている高圧で行う方法等種々の溶解方法を用いることができるが、0.8~4MPaの範囲で行うことが溶解性の観点から好ましい。

【0193】

ドープ中のシクロオレフィン系樹脂の濃度は、10~40質量%の範囲であることが好ましい。溶解中又は後のドープに化合物を加えて溶解及び分散した後、濾材で濾過し、脱泡して送液ポンプで次工程に送る。

【0194】

ドープの溶解温度は、特に限定されるものではないが、15~50℃の範囲内で調製することが好ましい。溶解温度が、15℃以上であれば十分に樹脂や添加剤を溶解できるため、異物の少ないフィルムが得られる。また50℃以下であれば、得られるフィルムの着色を抑制できる観点から好ましい。

【0195】

ドープの濾過については、好ましくはリーフディスクフィルターを具備する主な濾過器 3 で、ドープを例えば、90%捕集粒子径が微粒子の平均粒子径の10倍～100倍の濾材で濾過することが好ましい。

【0196】

本発明において、濾過に使用する濾材は、絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さすぎると、濾過材の目詰まりが発生しやすく、濾材の交換を頻繁に行わなければならない、生産性を低下させるという問題点ある。

【0197】

このため、本発明において、シクロオレフィン系樹脂含有ドープに使用する濾材は、絶対濾過精度0.008mm以下のものが好ましく、0.001～0.008mmの範囲が、より好ましく、0.003～0.006mmの範囲の濾材がさらに好ましい。

10

【0198】

濾材の材質には、特に制限はなく、通常の濾材を使用することができるが、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）等のプラスチック繊維製の濾材やステンレス繊維等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。

【0199】

本発明において、濾過の際のドープの流量が、 $10 \sim 80 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 、好ましくは $20 \sim 60 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2)$ であることが好ましい。ここで、濾過の際のドープの流量が、 $10 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 以上であれば、効率的な生産性となり、濾過の際のドープの流量が、 $80 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 以内であれば、濾材にかかる圧力が適正となり、濾材を破損させることがなく、好ましい。

20

【0200】

濾圧は、3500kPa以下であることが好ましく、3000kPa以下が、より好ましく、2500kPa以下であることがさらに好ましい。なお、濾圧は、濾過流量と濾過面積を適宜選択することで、コントロールできる。

【0201】

多くの場合、主ドープには返材が10～50質量%程度含まれることがある。

【0202】

返材とは、例えば、シクロオレフィンフィルムを細かく粉砕した物で、シクロオレフィンフィルムを製膜するときに発生する、フィルムの両サイド部分を切り落とした物や、擦り傷などでフィルムの規定値を越えたシクロオレフィンフィルム原反が使用される。

30

【0203】

また、ドープ調製に用いられる樹脂の原料としては、あらかじめシクロオレフィン系樹脂及びその他の化合物などをペレット化したものも、好ましく用いることができる。

【0204】

(2) 流延工程

(2.1) ドープの流延

ドープを、送液ポンプ（例えば、加圧型定量ギヤポンプ）を通して加圧ダイ30に送液し、無限に移送する無端の金属支持体31、例えば、ステンレスベルト、又は回転する金属ドラム等の金属支持体上の流延位置に、加圧ダイスリットからドープを流延する工程である。

40

【0205】

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の範囲、好ましくは1.3～3mの範囲、さらに好ましくは1.5～2.8mの範囲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 $-50^{\circ}\text{C} \sim$ 溶媒が沸騰して発泡しない温度以下、さらに好ましくは $-30 \sim 0^{\circ}\text{C}$ の範囲に設定される。温度が高い方がウェブ（流延用金属支持体上にドープを流延し、形成されたドープ膜をウェブという。）の乾燥速度が速くできるので好ましいが、余り高すぎるとウェブの発泡等により平面性が劣化する場合がある。好ましい支持体

50

温度としては0～100℃で適宜決定され、5～30℃の範囲が更に好ましい。または、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。

【0206】

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、温風又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、効率的に乾燥を行うことが好ましい。

10

【0207】

ダイは、ダイの口金部分のスリット形状を調整でき、膜厚を均一にしやすい加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイやTダイ等があり、いずれも好ましく用いられる。金属支持体の表面は鏡面となっている。製膜速度を上げるために加圧ダイを金属支持体上に2基以上設け、ドープ量を分割して積層してもよい。

【0208】

(2.2) 溶媒蒸発工程

ウェブを流延用金属支持体上で加熱し、溶媒を蒸発させる工程であり、後述する剥離時の残留溶媒量を制御する工程である。

20

【0209】

溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法又は支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱方法が、乾燥効率が良く好ましい。また、それらを組み合わせる方法も好ましく用いられる。流延後の支持体上のウェブを30～100℃の雰囲気下、支持体上で乾燥させることが好ましい。30～100℃の雰囲気下に維持するには、この温度の温風をウェブ上面に当てるか赤外線等の手段により加熱することが好ましい。

【0210】

面品質、透湿性、剥離性の観点から、30～180秒以内に当該ウェブを支持体から剥離することが好ましい。

30

【0211】

(2.3) 剥離工程

金属支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置で剥離する工程である。剥離されたウェブはフィルムとして次工程に送られる。

【0212】

金属支持体上の剥離位置における温度は好ましくは10～40℃の範囲であり、さらに好ましくは11～30℃の範囲である。

【0213】

本発明では、前記溶媒蒸発工程でウェブ中の溶媒を蒸発するが、剥離する時点での金属支持体上でのウェブの残留溶媒量は、15～100質量%の範囲内とすることが好ましい。残留溶媒量の制御は、前記溶媒蒸発工程における乾燥温度及び乾燥時間で行うことが好ましい。

40

【0214】

前記残留溶媒量が15質量%以上であると、支持体上での乾燥過程において、マット剤が厚さ方向に分布を持たずフィルム中に均一に分散した状態になるため、好ましい。

【0215】

また、前記残留溶媒量が100質量%以内であれば、フィルムが自己支持性を有し、フィルムの剥離不良を回避でき、ウェブの機械的強度も保持できることから剥離時の平面性が向上し、剥離張力によるツレや縦スジの発生を抑制できる。

【0216】

50

ウェブ又はフィルムの残留溶媒量は下記式（Ｚ）で定義される。

【０２１７】

式（Ｚ）

残留溶媒量（％）＝（ウェブ又はフィルムの加熱処理前質量－ウェブ又はフィルムの加熱処理後質量）／（ウェブ又はフィルムの加熱処理後質量）×１００

なお、残留溶媒量を測定する際の加熱処理とは、１１５℃で１時間の加熱処理を行うことを表す。

【０２１８】

金属支持体からウェブを剥離してフィルムとする際の剥離張力は、通常、１９６～２４５Ｎ／ｍの範囲内であるが、剥離の際に皺が入りやすい場合、１９０Ｎ／ｍ以下の張力で剥離することが好ましい。

10

【０２１９】

本発明においては、当該金属支持体上の剥離位置における温度を－５０～４０℃の範囲内とするのが好ましく、１０～４０℃の範囲内がより好ましく、１５～３０℃の範囲内とするのが最も好ましい。

【０２２０】

（３）乾燥及び延伸工程

乾燥工程は予備乾燥工程、本乾燥工程に分けて行うこともできる。

【０２２１】

（３．１）予備乾燥工程

金属支持体からウェブ剥離して得られたフィルムは、予備乾燥させる。フィルムの予備乾燥は、フィルムを、上下に配置した多数のローラーにより搬送しながら乾燥させてもよいし、テント乾燥機のようにフィルムの両端部をクリップで固定して搬送しながら乾燥させてもよい。

20

【０２２２】

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、加熱ローラー、マイクロ波等を行うことができるが、簡便さの点で、熱風を行うことが好ましい。

【０２２３】

ウェブの予備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℃以下であって、３０℃以上の温度で１分以上３０分以下の熱処理を行うことが効果的である。乾燥温度は４０～１５０℃の範囲内、更に好ましくは５０～１００℃の範囲内で乾燥が行われる。

30

【０２２４】

（３．２）延伸工程

本発明に係るシクロオレフィンフィルムは、延伸装置３４にて残留溶媒量下で延伸処理を行うことで、フィルム中の樹脂にシリカ粒子を均一に分散させたり、フィルムの平面性を向上したり、フィルム内の分子の配向を制御することで、所望の位相差値Ｒｏ及びＲｔを得ることができる。

【０２２５】

本発明に係るシクロオレフィンフィルムの製造方法では、当該フィルムを延伸する工程において、延伸開始時の残留溶媒量を１質量％以上１５質量％未満とすることが好ましい。より好ましくは２～１０質量％の範囲内であり、前記残留溶媒量の範囲であると、延伸時に不均一な応力がフィルムにかかることを回避することができる。

40

【０２２６】

本発明に係るシクロオレフィンフィルムは、長手方向（ＭＤ方向、流延方向ともいう。）及び／又は幅手方向（ＴＤ方向ともいう。）、及び／又は斜め方向に延伸することが好ましく、少なくとも延伸装置によって、幅手方向に延伸して製造することが好ましい。

【０２２７】

延伸操作は多段階に分割して実施してもよい。また、二軸延伸を行う場合には同時二軸延伸を行ってもよいし、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

50

方向の異なる延伸を順次行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。

【0228】

すなわち、例えば、次のような延伸ステップも可能である：

- ・長手方向に延伸→幅手方向に延伸→長手方向に延伸→長手方向に延伸
- ・幅手方向に延伸→幅手方向に延伸→長手方向に延伸→長手方向に延伸
- ・幅手方向に延伸→斜め方向に延伸

また、同時二軸延伸には、一方向に延伸し、もう一方を、張力を緩和して収縮させる場合も含まれる。

【0229】

本発明に係るシクロオレフィンフィルムは、延伸後の膜厚が所望の範囲になるように長手方向及び／又は幅手方向に、好ましくは幅手方向に、フィルムのガラス転移温度を T_g としたときに、 $(T_g + 5) \sim (T_g + 50)^\circ\text{C}$ の温度範囲で延伸することが好ましい。上記温度範囲で延伸すると、位相差の調整がしやすく、また延伸応力を低下できるのでヘイズが低くなる。また、破断の発生を抑制し、平面性、フィルム自身の着色性に優れた第2の保護フィルムが得られる。延伸温度は、 $(T_g + 10) \sim (T_g + 40)^\circ\text{C}$ の範囲で行うことが好ましい。

【0230】

なお、ここでいうガラス転移温度 T_g とは、市販の示差走査熱量測定器を用いて、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定し、JIS K 7121 (1987) に従い求めた中間点ガラス転移温度 (T_{mg}) である。具体的なフィルムのガラス転移温度 T_g の測定方法は、JIS

K 7121 (1987) に従って、セイコーインスツル（株）製の示差走査熱量計 DSC 220 を用いて測定する。

【0231】

本発明に係るシクロオレフィンフィルムは、フィルムを少なくとも幅手方向に、元幅に対して $1 \sim 40\%$ の範囲内の延伸率で延伸することが好ましく、さらにフィルムの長手方向及び幅手方向において、それぞれ $5 \sim 40\%$ の範囲内の延伸率で延伸することがより好ましい。特に当該延伸率の範囲は、元幅に対して $10 \sim 30\%$ の範囲内で延伸することがさらに好ましい。本発明でいう延伸率とは、延伸前のフィルムの長手又は幅手の長さに対して、延伸後のフィルムの長手又は幅手の長さの比率 (%) をいう。

【0232】

長手方向に延伸する方法には特に限定はない。例えば、複数のロールに周速差をつけ、その間でロール周速差を利用して縦方向に延伸する方法、ウェブの両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を進行方向に広げて縦方向に延伸する方法、又は縦横同時に広げて縦横両方向に延伸する方法などが挙げられる。もちろんこれ等の方法は、組み合わせて用いてもよい。

【0233】

幅手方向に延伸するには、例えば、特開昭 62-46625 号公報に示されているような乾燥全工程又は一部の工程を幅方向にクリップ又はピンでウェブの幅両端を幅保持しつつ乾燥させる方法（テンター方式と呼ばれる）、中でもクリップを用いるテンター方式、ピンを用いるピンテンター方式が好ましく用いられる。

【0234】

幅手方向への延伸に際し、フィルム幅手方向に $100 \sim 500\%/\text{min}$ の延伸速度で延伸することが、好ましい。

【0235】

延伸速度は、特に $250\%/\text{min}$ 以上であれば、平面性が向上し、またフィルムを高速で処理することができるため、生産適性の観点で好ましく、 $500\%/\text{min}$ 以内であれば、フィルムが破断することなく処理することができ、好ましい。

【0236】

好ましい延伸速度は、 $300 \sim 400\%/\text{min}$ の範囲内であり、低倍率の延伸時に有

10

20

30

40

50

効である。延伸速度は下記式 1 によって定義されるものである。

【0237】

式 (D)

$$\text{延伸速度 (\% / min)} = [(d_1 / d_2) - 1] \times 100 (\%) / t$$

式 (D) において、 d_1 は延伸後の本発明に係るシクロオレフィンフィルムの前記延伸方向の幅寸法であり、 d_2 は延伸前の第 2 の保護フィルムの前記延伸方向の幅寸法であり、 t は延伸に要する時間 (min) である。

【0238】

本発明に係るシクロオレフィンフィルムは、延伸することにより所望の位相差値を付与することができる。

10

【0239】

本発明に係るシクロオレフィンフィルムの膜厚は $5 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、下記式で表される測定波長 590 nm における面内位相差値 R_o が $0 \sim 5 \text{ nm}$ の範囲内、厚さ方向の位相差値 R_t が $-5 \sim 5 \text{ nm}$ の範囲内であることが、第 2 の保護フィルムとして用いる際に、軽量で薄膜な偏光板を提供することができ、また IPS モード型液晶表示装置用の偏光板として最適な位相差を付与できる観点から、好ましい。

【0240】

$$\text{式 (i)} \quad R_o = (n_x - n_y) \times d$$

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

式 (i)、(ii) において、 n_x は、フィルム平面内の遅相軸方向の屈折率である。 n_y は、フィルム平面内の遅相軸方向に垂直な方向の屈折率である。 n_z は、フィルム面に垂直な方向の屈折率である。 d は、フィルムの厚さ (nm) である。

20

【0241】

面内方向のリターデーション値 R_o 、及びフィルム膜厚方向のリターデーション値 R_t は自動複屈折率計アクソスキャン (Axo Scan Mueller Matrix Polarimeter: アクソメトリックス社製) を用いて、 $23^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{ RH}$ の環境下、 590 nm の波長において、三次元屈折率測定を行い、得られた屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z から算出することができる。

【0242】

延伸工程では、通常、延伸した後、保持・緩和が行われる。すなわち、本工程は、フィルムを延伸する延伸段階、フィルムを延伸状態で保持する保持段階及びフィルムを延伸した方向に緩和する緩和段階をこれらの順序で行うことが好ましい。保持段階では、延伸段階で達成された延伸率での延伸を、延伸段階における延伸温度で保持する。緩和段階では、延伸段階における延伸を保持段階で保持した後、延伸のための張力を解除することによって、延伸を緩和する。緩和段階は、延伸段階における延伸温度以下で行えば良い。

30

【0243】

(3.3) 乾燥工程

乾燥工程では、乾燥装置 35 によって延伸後のフィルムを加熱して乾燥させる。

【0244】

フィルム中に含有する有機溶媒量を調整するのに、乾燥工程の条件を適宜調整して行うことが好ましい。

40

【0245】

熱風等によりフィルムを加熱する場合、使用済みの熱風 (溶媒を含んだエアーや濡れ込みエアー) を排気できるノズルを設置して、使用済み熱風の混入を防ぐ手段も好ましく用いられる。熱風温度は、 $40 \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲がより好ましい。また、乾燥時間は 5 秒～60 分程度が好ましく、10 秒～30 分がより好ましい。

【0246】

また、加熱乾燥手段は熱風に制限されず、例えば、赤外線、加熱ローラー、マイクロ波等を用いることができる。簡便さの観点からは、千鳥状に配置した搬送ローラー 36 でフィルムを搬送しながら、熱風等で乾燥を行うことが好ましい。乾燥温度は残留溶媒量、搬

50

送における伸縮率等を考慮して、40～350℃の範囲がより好ましい。

【0247】

乾燥工程においては、残留溶媒量が一般的には0.5質量%以下になるまで、フィルムを乾燥することが好ましい。

【0248】

(4) 巻取り工程

(4.1) ナーリング加工

所定の熱処理又は冷却処理の後、巻取り前にスリッターを設けて端部を切り落とすことが良好な巻姿を得るため好ましい。更に、幅手両端部にはナーリング加工をすることが好ましい。

10

【0249】

ナーリング加工は、加熱されたエンボスローラーをフィルム幅手端部に押し当てることにより形成することができる。エンボスローラーには細かな凹凸が形成されており、これ押し当てることでフィルムに凹凸を形成し、端部を嵩高くすることができる。

【0250】

本発明に係るシクロオレフィンフィルムの幅手両端部のナーリングの高さは4～20μmの範囲、幅5～20mmの範囲が好ましい。

【0251】

(4.2)

良好な巻姿を得る別の手段として、巻き取る前に、フィルム同士のブロッキングを防止する目的で、マスキングフィルム（プロテクトフィルムともいう。）を重ねて同時に巻き取ってもよいし、延伸フィルムの少なくとも一方、好ましくは両方の端にテープ等を張り合わせながら巻き取ってもよい。マスキングフィルムとしては、上記フィルムを保護することができるものであれば特に制限されず、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムなどが挙げられる。

20

【0252】

また、本発明においては、上記のナーリング加工は、フィルムの製膜工程において乾燥終了後、巻取りの前に設けることが好ましい。

【0253】

(4.3) 巻取り工程

フィルム中の残留溶媒量が2質量%以下となってからフィルムとして巻取る工程であり、残留溶媒量を好ましくは1質量%以下にすることにより寸法安定性の良好なフィルムを得ることができる。

30

【0254】

巻取り方法は、一般に使用されているものを用いればよく、定トルク法、定テンション法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法等があり、それらを使い分ければよい。

【0255】

〈溶融流延製膜法〉

本発明に係るシクロオレフィンフィルムは、溶融流延製膜法（以下、溶融押出法ともいう。）によっても製造することができ、その一例を以下に示す。

40

【0256】

溶融押出法を用いてシクロオレフィンフィルムを製造する方法は、ガラス転移温度以上の温度に加熱溶融したシクロオレフィン系樹脂をダイスからフィルム状に押し出してシクロオレフィンフィルムを形成する工程（A）と、前記シクロオレフィンフィルムを、製膜用支持体で受けて、フィルムを冷却する工程（B）を有する。ガラス転移温度以上の温度に加熱しているシクロオレフィン系樹脂は溶融しているが、そのシクロオレフィン系樹脂は、冷却されてガラス転移温度未満になり、硬化する。そのため、ガラス転移温度以上の柔らかいシクロオレフィン系樹脂をフィルム状に製膜し、その後、冷却して硬化させることにより、所望のシクロオレフィンフィルムを得ることができる。

50

【0257】

シクロオレフィンフィルムの製造方法に係る、前記工程（A）及び（B）のうちの少なくとも工程（B）においては、樹脂フィルムの中央領域と第一固定領域との間に第一伸張領域を設け、かつ樹脂フィルムの中央領域と第二伸張領域との間に第二伸張領域を設けることが好ましい。したがって、工程（B）においてシクロオレフィンフィルムは、その幅方向において、第一固定領域、第一伸張領域、中央領域、第二伸張領域及び第二固定領域をこの順に備える。また、前記の第一伸張領域及び第二伸張領域は、同一張力を与えられた場合、第一伸張領域及び第二伸張領域の伸び量が、中央領域の伸び量より大きくなるように設けられている。

【0258】

このような構成を有することにより、シクロオレフィンフィルムの製造方法は、その中央領域においてゼロに近い厚さ方向の位相差値 R_t を有するシクロオレフィンフィルムを製造できる。

【0259】

次いで、図を交えて、溶融流延法によるシクロオレフィンフィルムの製造方法について説明する。

【0260】

図3は、本発明に適用可能な溶融流延法のドーブ調製工程、流延工程及び乾燥工程の一例を模式的に示した図である。

【0261】

図3に示すように、シクロオレフィンフィルム（410）の製造装置（400）は、ダイス（510）と、支持体としてのキャストロール（520）と、密着装置としての静電ピニング装置（531及び532）と、剥離装置としての剥離ロール（540）と、トリミング装置（550）と、巻取り装置としての巻取り軸（560）とを備える。

【0262】

ダイス（510）は、図示しない樹脂供給装置からガラス転移温度以上の温度を有する単一の樹脂を、矢印 A_{110} で示すように供給されうるように設けられている。また、ダイス（510）は、このように供給された樹脂を、リップ（516）を通じてフィルム状に押し出して、溶融状態の樹脂からなる樹脂フィルム（420）を得られるように設けられている。

【0263】

図3に示すように、キャストロール（520）は、ダイス（510）から押し出されたシクロオレフィンフィルム（420）を受けうる支持面としての外周面（521）を有するロールである。このキャストロール（520）は、ダイス（510）に対向する位置に設けられている。

【0264】

また、キャストロール（520）は、図示しない駆動装置から与えられる駆動力によって、矢印 A_{120} で示すように回転しうるように設けられている。そのため、キャストロール（520）は、外周面（521）で受けたシクロオレフィンフィルム（420）を、当該キャストロール（520）の回転によって搬送しうる構成を有している。

【0265】

さらに、キャストロール（520）は、温度調整が可能に設けられている。そのため、キャストロール（520）は、外周面（521）で受けたシクロオレフィンフィルム（420）を、所望の温度に冷却しうる構成を有している。キャストロール（520）の温度は、シクロオレフィンフィルム（420）がキャストロール（520）の周面（521）で受けられてから剥離ロール（540）によって剥離されるまでの期間において、シクロオレフィンフィルム（420）に含まれる樹脂のガラス転移温度未満にシクロオレフィンフィルム（420）を冷却できるように設定されている。

【0266】

剥離ロール（540）は、キャストロール（520）と平行に、矢印 A_{140} で示すよ

10

20

30

40

50

うに回転しうるように設けられている。また、この剥離ロール（５４０）は、キャストロール（５２０）によってシクロオレフィンフィルム（４２０）に含まれる樹脂のガラス転移温度未満まで冷却されたシクロオレフィンフィルム（４２０）を、キャストロール（５２０）の外周面（５２１）から剥離できるように設けられている。さらに、剥離ロール（５４０）は、剥離したシクロオレフィンフィルム（４２０）を、トリミング装置（５５０）に送り出しうるように設けられている。

【０２６７】

トリミング装置（５５０）は、剥離ロール（５４０）によって剥離されたシクロオレフィンフィルム（４２０）から、少なくとも第一固定領域及び第二固定領域を切り除くための装置である。

【０２６８】

このトリミング装置（５５０）は、外周に刃を備えて対に設けられたトリミングナイフ（５５１及び５５２）を備える。トリミング装置（５５０）は、シクロオレフィンフィルム（４２０）から端部フィルム（４２８）を切り除いて残った中央領域を含むシクロオレフィンフィルム（４１０）を、巻取り軸（５６０）に送り出しうるように設けられている。

【０２６９】

巻取り軸（５６０）は、図示しない駆動装置によって、矢印 A_{160} で示すように回転しうるように設けられている。そのため、巻取り装置（５６０）は、トリミング装置（５５０）から送られてきたシクロオレフィンフィルム（４１０）を巻き取って、フィルムロール（４３０）を得られる構成を有する。

【０２７０】

以上のようにして、光学的な等方性を有するシクロオレフィンフィルム（４１０）が得られる。このシクロオレフィンフィルム（４１０）は、ゼロに近い厚さ方向の位相差値 R_t を有する。また、シクロオレフィンフィルム（４１０）の面内方向の位相差値 R_o は、通常、ゼロに近い値となる。

【０２７１】

さらに、このような方法で作製されたシクロオレフィンフィルム（４１０）は、第２の保護フィルムとして用いる観点から、通常、高い透明性を有する。具体的には、シクロオレフィンフィルム（４１０）の１mm厚換算での全光線透過率は、８０％以上であることが好ましく、９０％以上であることがより好ましい。また、シクロオレフィンフィルムの１mm厚換算でのヘイズは、０．３％以下であることが好ましく、０．２％以下であることが特に好ましい。ここで、全光線透過率は、JIS K 7361-1997に準拠して測定しうる。また、ヘイズは、JIS K 7136-1997に準拠して測定しうる。

【０２７２】

溶融流延法を用いたシクロオレフィンフィルムの製造方法の詳細に関しては、例えば、特開２０１５－１８７６２９号公報に記載されている内容を参照することができる。

【０２７３】

〔３〕第１の保護フィルム

第１の保護フィルムは、膜厚が２０ μm 以下であることを特徴とし、種々な樹脂フィルムを用いることができる。膜厚は好ましくは１０～２０ μm の範囲内であり、１０ μm 以上であれば、視認側の保護フィルムとしての機械的強度を具備することが可能であり、２０ μm 以下であれば薄膜な偏光板の部材として薄膜化に寄与できる。当該膜厚は、フィルム製造段階におけるドーブの流延量、及び延伸処理条件によって制御することができる。

【０２７４】

好ましい樹脂としては、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、メタクリル酸－マレイン酸共重合体、ポリスチレン樹脂、透明フッ素樹脂、ポリイミド、フッ素化ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、セルロースアシレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、脂環式ポリオレフィン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリス

10

20

30

40

50

ルホン樹脂、シクロオレフィンコポリマー、フルオレン環変性ポリカーボネート樹脂、脂環変性ポリカーボネート樹脂、フルオレン環変性ポリエステル樹脂、アクリロイル化合物などの熱可塑性樹脂を含む基材が挙げられる。該樹脂は、単独でも又は2種以上組み合わせても用いることができる。中でも、光学特性、偏光子との接着性等の観点からセルロースアシレート樹脂又はアクリル樹脂を用いたフィルムであることが好ましい。

【0275】

〈セルロースアシレート樹脂〉

本発明に係る第1の保護フィルムの好ましい形態の一つは、セルロースアシレート樹脂を含有するセルロースアシレートフィルムである。

【0276】

第1の保護フィルムに用いるセルロースアシレートには特に限定はないが、セルロースアシレートとしては、炭素数2～22程度のカルボン酸エステルであり、芳香族カルボン酸のエステルでもよく、特にセルロースの低級脂肪酸エステルであることが好ましい。

【0277】

セルロースの低級脂肪酸エステルにおける低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味している。ヒドロキシ基に結合するアシル基は、直鎖であっても分岐してもよく、また環を形成してもよい。更に別の置換基が置換してもよい。同じ置換度である場合、前記炭素数が多いと複屈折性が低下するため、炭素数としては炭素数2～6のアシル基の中で選択することが好ましい。前記セルロースアシレートとしての炭素数が2～4であることが好ましく、炭素数が2～3であることがより好ましい。

【0278】

前記セルロースアシレートは、混合酸由来のアシル基を用いることもでき、特に好ましくは炭素数が2と3、或いは炭素数が2と4のアシル基を用いることができる。本実施形態で用いられるセルロースアシレートとしては、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、又は、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又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を用いることができる。なお、ブチレートを形成するブチリル基としては、直鎖状でも分岐していてもよい。本実施形態において好ましく用いられるセルロースアシレートとしては、特に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、セルロースアセテートフタレートである。

【0279】

また、リターデーション値は、セルロースアシレートの前記アシル基の種類とセルロース樹脂骨格のピラノース環へのアシル基の置換度等によって、適宜制御することができる。

【0280】

本発明において好ましいセルロースアシレートとしては、下記式(I)及び(II)を同時に満足するものが好ましい。

【0281】

$$\text{式 (I)} \quad 2.0 \leq X + Y \leq 3.0$$

$$\text{式 (II)} \quad 0 \leq Y \leq 2.0$$

上記式(I)及び式(II)において、Xはアセチル基の置換度、Yはプロピオニル基又はブチリル基の置換度である。上記2式を満足するものは、優れた光学特性を示す偏光板用の保護フィルムを製造するのに適している。

【0282】

この中でも、特に、トリアセチルセルロース、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。

【0283】

好ましくは $2.8 \leq X \leq 3.0$ のトリアセチルセルロースが用いられる。

【0284】

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では、1.5

10

20

30

40

50

$\leq X \leq 2.9$ であり、 $0.1 \leq Y \leq 1.5$ 、 $2.8 \leq X + Y \leq 3.0$ であることが好ましい。アシル基の置換度の測定方法は、ASTM-D817-96に準じて測定することができる。

【0285】

前記アシル基の置換度が低過ぎると、セルロース樹脂の骨格を構成するピラノース環のヒドロキシ基に対して未反応部分が多くなり、該ヒドロキシ基が多く残存することにより、リターデーションの湿度変化や偏光板用の保護フィルムとして偏光子を保護する能力が低下してしまうことがあり、好ましくない。

【0286】

本発明で用いられるセルロースアシレートの数平均分子量は、60000～300000の範囲が、得られるフィルムの機械的強度が強く好ましい。更に70000～200000のものが好ましく用いられる。

【0287】

セルロースアシレートの数平均分子量は、高速液体クロマトグラフィーにより下記条件で測定することができる。

【0288】

溶媒：アセトン

カラム：MPW×1（東ソー（株）製）

試料濃度：0.2（質量／容量）%

流量：1.0 ml／分

試料注入量：300 μl

標準試料：標準ポリスチレン

温度：23℃

セルロースアシレート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、ケナフなど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アシレートはそれぞれ任意の割合で混合使用することができる。

【0289】

セルロースアシレートは、セルロース原料の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ジクロロメタン等の溶媒を用い、硫酸のようなプロトン性触媒を用いて反応が行われる。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われる。具体的には特開平10-45804号公報に記載の方法を参考にして合成することができる。

【0290】

また、混酸セルロースアシレートの場合には、特開平10-45804号公報に記載の方法で得ることができる。

【0291】

また、セルロースアシレートは、セルロースアシレート中の微量金属成分によっても影響を受ける。これらは製造工程で使われる水に関係していると考えられるが、不溶性の核となり得るような成分は少ないほうが好ましく、鉄、カルシウム、マグネシウム等の金属イオンは、有機の酸性基を含んでいる可能性のあるポリマー分解物等と塩形成することにより不溶物を形成する場合があります、少ないことが好ましい。鉄（Fe）分の含量、カルシウム（Ca）分含量、マグネシウム（Mg）分含量等の金属成分は、絶乾したセルロースアシレートをマイクロダイジェスト湿式分解装置にて硫酸分解し、アルカリ溶融で前処理を行った後、ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光分析装置）を用いて分析することができる。

【0292】

上記説明したセルロースアシレート樹脂の他に、セルロースエーテル樹脂、セルロースエーテルエステル樹脂などが挙げられる。

【0293】

10

20

30

40

50

そのほかには、例えば、特開 2011-56787 号公報、特開 2007-99876 号公報、特開 2005-83997 号公報等に記載のセルロースエーテル樹脂、セルロースエーテルエステル樹脂もセルロースアシレート樹脂と同様に用いることができる。

【0294】

〈アクリル樹脂〉

本発明に用いることのできるアクリル樹脂には、メタクリル樹脂も含まれ、アクリレート／メタクリレートの誘導体、特にアクリレートエステル／メタクリレートエステルの（共）重合体が好ましい。アクリル樹脂としては、特に制限されるものではないが、メチルメタクリレート単位が 51～99 質量%、及びこれと共重合可能な他のアクリル樹脂の単量体単位が 1～50 質量%からなるものが、高品位の光学フィルムを得るために好ましい。

10

【0295】

本発明に用いられるアクリル樹脂において、メチルメタクリレート単位と共重合可能な他のアクリル樹脂の単量体としては、アルキル基の炭素数が 2～18 のアルキルメタクリレート、アルキル数の炭素数が 1～18 のアルキルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸等の α 、 β -不飽和酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和基含有二価カルボン酸、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の α 、 β -不飽和ニトリル、無水マレイン酸、マレイミド、N-置換マレイミド、グルタル酸無水物等が挙げられ、これらは単独で、又は 2 種以上の単量体を併用して共重合成分として用いることができる。

20

【0296】

これらの中でも、共重合体の耐熱分解性や流動性の観点から、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、s-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が好ましく、メチルアクリレートや n-ブチルアクリレートが特に好ましく用いられる。

【0297】

高温、高湿の環境にも性能変化の少ない透明性の高い光学フィルムを形成できるアクリル樹脂としては、共重合成分として脂環式アルキル基を含有するか、又は分子内環化により分子主鎖に環状構造を形成させたアクリル樹脂が好ましい。分子主鎖に環状構造を形成させたアクリル樹脂の例としては、例えば、特開 2012-133078 号公報に記載の段落番号〔0195〕～同〔0202〕に記載のラクトン環含有重合体を含むアクリル系の熱可塑性樹脂が挙げられ、好ましい樹脂組成や合成方法は、例えば、特開 2012-066538 号公報及び特開 2006-171464 号公報に記載されている。また、他の好ましい態様として、グルタル酸無水物を共重合成分として含有する樹脂が挙げられ、共重合成分や具体的合成方法については、例えば、特開 2004-070296 号公報に記載されている。

30

【0298】

本発明においては、ドーブ中の有機溶媒の含有量を少なくでき、乾燥時間の短縮ができ、かつ形成するフィルムの面状に優れるという観点から、本発明に用いられるアクリル樹脂の重量平均分子量 (Mw) としては、80000 以上であることが好ましい。また、積層したときのフィルム面状を更に改良することができる観点から、アクリル樹脂の重量平均分子量としては、100000～400000 の範囲であることが好ましい。

40

【0299】

アクリル樹脂の重量平均分子量の上限は、粘度が過度に高くなることなく溶液流延適性を維持でき、また、ドーブ調製時に有機溶媒や添加剤との相溶性を確保することができるという理由から、上限としては 400000 とすることが好ましい。

【0300】

アクリル樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定することができる。

【0301】

50

アクリル樹脂の製造方法としては、特に制限は無く、懸濁重合、乳化重合、塊状重合、又は溶液重合等の公知の方法を用いることができる。

【0302】

また、本発明においては、本発明に用いられるアクリル樹脂としては、市販のものも使用することができる。例えば、デルベット60N、80N（以上、旭化成ケミカルズ（株）製）、ダイヤナールBR52、BR80、BR83、BR85、BR88（以上、三菱レイヨン（株）製）、KT75（電気化学工業（株）製）等が挙げられる。このような市販品のアクリル樹脂は、2種以上を併用することもできる。

【0303】

〈第1の保護フィルムの添加剤〉

本発明に係る第1の保護フィルムに用いられる添加剤としては、公知の可塑剤である多価カルボン酸エステル系可塑剤、グリコレート系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、脂肪酸エステル系可塑剤、多価アルコールエステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤及びアクリル系可塑剤等が挙げられ、さらに公知の位相差調整剤である特開2006-113239号公報記載の1, 3, 5-トリアジン系化合物、棒状化合物等が挙げられる。

【0304】

また、前述の糖エステル系化合物、ポリエステル系化合物等、酸化防止剤及びマツト剤等を適宜好ましく用いることができる。

【0305】

〈第1の保護フィルムの製造方法〉

本発明に係る第1の保護フィルムは、溶液流延製膜法で製造されたフィルムであってもよいし、溶融流延製膜法で製造されたフィルムであってもよく、どちらも好ましく用いることができるが、特に好ましくは、前述の溶液流延製膜法で製造されたフィルムである。

【0306】

第2の保護フィルムの製造と同様に、溶液流延製膜法で製造されたフィルムの製造は、セルロースアシレート又はアクリル樹脂及び添加剤を有機溶媒に溶解させてドープを調製する工程、ドープを無限に移行する無端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、延伸又は幅保持する工程、更に乾燥する工程、仕上がったフィルムを巻取る工程により行われる。詳細は前述のとおりである。

【0307】

〔4〕偏光板

本発明の偏光板は、本発明に係る第1の保護フィルム及び第2の保護フィルムが、紫外線硬化型接着剤又は水系接着剤を用いて、偏光子の両面に貼合されている構成である。

【0308】

また、本発明の偏光板が視認側の偏光板として用いられる場合は、偏光板用の保護フィルムには、防眩層又はクリアハードコート層、反射防止層、帯電防止層、防汚層等を設けることが好ましい。

【0309】

〈偏光子〉

本発明の偏光板の主たる構成要素である偏光子は、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子は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムである。ポリビニルアルコール系偏光フィルムには、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。

【0310】

偏光子としては、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、好ましくはヨウ素化合物で耐久性処理を行った偏光子が用いられ得る。偏光子の膜厚は、薄膜偏光板を形成するために、3～15 μmの範囲内であることが好ましく、特に5～12 μmであることが好ましい。

【0311】

また、特開 2003-248123 号公報、特開 2003-342322 号公報等に記載のエチレン単位の含有量 1~4 モル%、重合度 2000~4000、ケン化度 99.0~99.99 モル%のエチレン変性ポリビニルアルコールも好ましく用いられる。中でも、熱水切断温度が 66~73℃であるエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムが好ましく用いられる。このエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムを用いた偏光子は、偏光性能及び耐久性能に優れている上に、色ムラが少なく、表示装置に特に好ましく用いられ、スマートフォンやタブレット等の中小型液晶表示装置に好適である。

【0312】

また、薄膜な偏光子は、例えば、熱可塑性樹脂層上に親水性高分子層を塗布方式で積層した後、好ましくは延伸処理を施して延伸積層体を形成し、次いで二色性物質で該親水性高分子層を染色処理して偏光機能を付与した後、該熱可塑性樹脂層を剥離して偏光子とすることが好ましい。当該偏光子は最終的に前記親水性高分子層のことを指し、前記熱可塑性樹脂層を剥離するため、その膜厚は 15 μm 以下という薄膜化が可能である。

【0313】

前記熱可塑性樹脂層は、親水性高分子層を形成するための基材として機能する。用いられる熱可塑性樹脂層は、例えばポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) を含むオレフィン系樹脂や、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT) を含むエステル系樹脂がある。

【0314】

熱可塑性樹脂層 (延伸前) の厚さは、適宜に決定できるが、一般には強度や取扱性等の作業性、薄層性などの点より 1~500 μm 程度である。特に 1~300 μm が好ましく、5~200 μm がより好ましい。熱可塑性樹脂層の厚さは、5~150 μm の場合に特に好適である。

【0315】

前記親水性高分子層は、親水性高分子を主成分として含有する層であり、該親水性高分子層は後述する染色処理によって二色性物質を吸着したものである。これにより、親水性高分子層が、本発明の偏光板において、薄膜な偏光子として機能することになる。

【0316】

親水性高分子層を構成する親水性高分子については、特に制限はないが、ポリビニルアルコール系材料が好ましく例示される。

【0317】

薄膜な偏光子は、熱可塑性樹脂層上に親水性高分子層を積層して積層体を形成し、更に延伸処理して延伸積層体を形成する。該延伸処理は、染色処理する後や同時に行ってもよいが、染色処理する前に行うことが、配向する親水性高分子の分子に沿って染色を可能にするため、均一な偏光特性を付与する観点からも好ましい。

【0318】

例えば、熱可塑性樹脂層に、親水性高分子を含有する水溶液を塗布した後、乾燥、延伸することにより得ることができる。延伸処理は、一軸延伸、二軸延伸、斜め延伸などが施される。

【0319】

続いて、二色性物質による染色処理することにより、親水性高分子層に二色性物質が吸着されて偏光子として機能するようになる。

【0320】

当該延伸積層体を形成し偏光子を作製する詳細については、特開 2011-100161 号公報を参照することができる。

〈偏光板の作製〉

本発明の偏光板は、一般的な方法で作製することができる。本発明に係る第 1 の保護フィルムの偏光子対向面側を適宜表面処理し、ヨウ素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の少なくとも一方の面に、後述する水系接着剤 (水糊ともいう。) や紫外線硬化型接着剤を用いて貼り合わせることができる。もう一方の面にも第 2 の保護フィルムを貼合する。

偏光子との貼合の向きは、例えば、偏光子の吸収軸と各保護フィルムの遅相軸が直交するように貼合することが好ましい。

【0321】

（水糊）

本発明に係る偏光板は、本発明に係るシクロオレフィンフィルムを水系接着剤を用いて偏光子に貼り合わせることが、コスト及び密着性の観点から好ましい。

【0322】

水系接着剤としては、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液からなる接着剤、水系二液型ウレタン系エマルジョン接着剤等が挙げられる。

【0323】

とりわけ、第1の保護フィルムとしてケン化処理等で表面処理（親水化処理）されたセルロースエステルフィルムを用いる場合には、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液からなる水系接着剤を用いることが好ましい。

【0324】

ポリビニルアルコール系樹脂としては、酢酸ビニルの単独重合体であるポリ酢酸ビニルをケン化処理して得られるビニルアルコールホモポリマーのほか、酢酸ビニルとこれに共重合可能な他の単量体との共重合体をケン化処理して得られるポリビニルアルコール系共重合体又はそれらの水酸基を部分的に変性した変性ポリビニルアルコール系重合体等を用いることができる。水系接着剤は、多価アルデヒド、水溶性エポキシ化合物、メラミン系化合物、ジルコニア化合物、亜鉛化合物等の添加剤を含むことができる。

【0325】

水系接着剤を偏光子及び／又は本発明に係るシクロオレフィンフィルム、若しくは第1の保護フィルムの貼合面に塗工し、これらのフィルムを接着剤層を介して貼合し、好ましくは貼合ロール等を用いて加圧し密着させることにより貼合工程が実施される。水系接着剤の塗工方法は特に制限されず、流延法、マイヤーバーコート法、グラビアコート法、カンマコーター法、ドクタープレート法、ダイコート法、ディップコート法、噴霧法等の従来公知の方法を用いることができる。

【0326】

偏光子上に、本発明に係るシクロオレフィンフィルム、若しくは第1の保護フィルムを貼合するにあたり、フィルムの貼合面には、偏光子との接着性を向上させるために、プラズマ処理、コロナ処理、紫外線照射処理、フレイム（火炎）処理、ケン化処理等の表面処理（易接着処理）を行うことができ、中でも、プラズマ処理、コロナ処理又はケン化処理を行うことが好ましい。例えば、第2の保護フィルムとしてシクロオレフィンフィルムの場合、通常プラズマ処理やコロナ処理が行われる。また、第1の保護フィルムとしてセルロースエステルフィルムからなる場合には、通常ケン化処理が行われる。ケン化処理としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのようなアルカリ水溶液に浸漬する方法が挙げられる。

【0327】

本発明に係るシクロオレフィンフィルムは、液晶表示装置とされた際に、偏光子の液晶セル側に設けられることが好ましく、偏光子の外側のフィルムは、セルロースエステルフィルム等の従来の偏光板保護フィルムを用いることが好ましい。

【0328】

（紫外線硬化型接着剤）

本発明の偏光板においては、本発明に係る第1及び第2の保護フィルムと偏光子とが、紫外線硬化型接着剤により接着されていることが好ましい。

【0329】

本発明においては、保護フィルムと偏光子との貼合に紫外線硬化型接着剤を適用することにより、薄膜でも強度が高く、平面性に優れた偏光板を得ることができる。

【0330】

〈紫外線硬化型接着剤の組成〉

偏光板用の紫外線硬化型接着剤組成物としては、光ラジカル重合を利用した光ラジカル重合型組成物、光カチオン重合を利用した光カチオン重合型組成物、並びに光ラジカル重合及び光カチオン重合を併用したハイブリッド型組成物が知られている。

【0331】

光ラジカル重合型組成物としては、特開2008-009329号公報に記載のヒドロキシ基やカルボキシ基等の極性基を含有するラジカル重合性化合物及び極性基を含有しないラジカル重合性化合物を特定割合で含む組成物）等が知られている。特に、ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物であることが好ましい。ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物の好ましい例には、（メタ）アクリロイル基を有する化合物が含まれる。（メタ）アクリロイル基を有する化合物の例には、N置換（メタ）アクリルアミド系化合物、（メタ）アクリレート系化合物などが含まれる。（メタ）アクリルアミドは、アクリアミド又はメタクリアミドを意味する。

10

【0332】

また、光カチオン重合型組成物としては、特開2011-028234号公報に開示されているような、（α）カチオン重合性化合物、（β）光カチオン重合開始剤、（γ）380nmより長い波長の光に極大吸収を示す光増感剤、及び（δ）ナフタレン系光増感助剤の各成分を含有する紫外線硬化型接着剤組成物が挙げられる。ただし、これ以外の紫外線硬化型接着剤が用いられてもよい。

【0333】

20

（1）前処理工程

前処理工程は、保護フィルムの偏光子との接着面に易接着処理を行う工程である。易接着処理としては、コロナ処理、プラズマ処理等が挙げられる。

【0334】

（紫外線硬化型接着剤の塗布工程）

紫外線硬化型接着剤の塗布工程としては、偏光子と偏光板用の保護フィルムとの接着面のうち少なくとも一方に、上記紫外線硬化型接着剤を塗布する。偏光子又は保護フィルムの表面に直接、紫外線硬化型接着剤を塗布する場合、その塗布方法に特段の限定はない。例えば、ドクターブレード、ワイヤーバー、ダイコーター、カンマコーター、グラビアコーター等、種々の湿式塗布方式が利用できる。また、偏光子と保護フィルムの間に、紫外線硬化型接着剤を塗布したのち、ローラー等で加圧して均一に押し広げる方法も利用できる。

30

【0335】

（貼合工程）

上記の方法により紫外線硬化型接着剤を塗布した後は、貼合工程で処理される。この貼合工程では、例えば、先の塗布工程で偏光子の表面に紫外線硬化型接着剤を塗布した場合、そこに第1又は第2の保護フィルムが重ね合わされる。また、第1又は第2の保護フィルムの表面に紫外線硬化型接着剤を塗布する方式の場合には、そこに偏光子が重ね合わされる。また、偏光子と保護フィルムの間に紫外線硬化型接着剤を流延させた場合は、その状態で偏光子と保護フィルムとが重ね合わされる。そして、通常は、この状態で両面の保護フィルム側から加圧ローラー等で挟んで加圧することになる。加圧ローラーの材質は、金属やゴム等を用いることが可能である。両面に配置される加圧ローラーは、同じ材質であってもよいし、異なる材質であってもよい。

40

【0336】

（硬化工程）

硬化工程では、未硬化の紫外線硬化型接着剤に紫外線を照射して、カチオン重合性化合物（例えば、エポキシ化合物やオキセタン化合物）やラジカル重合性化合物（例えば、アクリレート系化合物、アクリルアミド系化合物等）を含む紫外線硬化型接着剤層を硬化させ、紫外線硬化型接着剤を介して重ね合わせた偏光子と本発明に係る保護フィルムを接着させる。偏光子の両面に保護フィルムを貼合する本発明の構成においては、偏光子の両面

50

にそれぞれ紫外線硬化型接着剤を介して保護フィルムを重ね合わせた状態で、紫外線を照射し、両面の紫外線硬化型接着剤を同時に硬化させるのが有利である。

【0337】

紫外線の照射条件は、本発明に適用する紫外線硬化型接着剤を硬化しうる条件であれば、任意の適切な条件を採用できる。紫外線の照射量は積算光量で $50 \sim 1500 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲であることが好ましく、 $100 \sim 500 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲であるのがさらに好ましい。本発明では第1の保護フィルム側から紫外線照射することが歩留り向上の点でも好ましい。

【0338】

前記偏光子の保護フィルムが貼合されている面とは反対側の面には、前記他の熱可塑性樹脂が、水糊又は紫外線硬化型接着剤を用いて偏光子と貼合されていることが好ましい。

第1の保護フィルムが、セルロースアシレート系樹脂フィルムの場合は、偏光子と貼合される面がケン化処理され、ポリビニルアルコール系水糊によって貼合されることが好ましい。

【0339】

〔5〕液晶表示装置

上記本発明に係る保護フィルムを貼合した本発明の偏光板を液晶表示装置に用いることによって、種々の視認性に優れた本発明の液晶表示装置を作製することができる。

【0340】

本発明の偏光板は、STN、TN、OCB、HAN、VA(MVA、PVA)、IPS、OCBなどの各種駆動方式の液晶表示装置に用いることができる。好ましくはIPS型液晶表示装置である。

【0341】

液晶表示装置には、通常視認側の偏光板とバックライト側の偏光板の2枚の偏光板が用いられるが、本発明の偏光板を両方の偏光板として用いることも好ましく、片側の偏光板として用いることも好ましい。

【0342】

IPS型液晶表示装置における上記偏光板の貼合の向きは、特開2005-234431号公報を参照して行うことができるが、液晶表示装置の種類（テレビジョン、スマートフォン、タブレット等）によって最適な方向で貼合される。

【0343】

本発明に用いる液晶セルは、液晶層と、前記液晶層を挟持する一对の基板とを含み、前記一对の基板の厚さが $0.075 \sim 0.125 \text{ mm}$ の範囲内のガラス基板であることが、液晶表示装置の薄型化、軽量化の観点から好ましい。

【0344】

図4は、上記説明した本発明の偏光板101A及び101Bを液晶セル101Cの両面に配置した液晶表示装置100の構成の一例を示す概略断面図である。

【0345】

図4において、液晶層107の両面を、透明基材としてガラス基板108A及び108Bで挟持して液晶セル101Cを構成し、それぞれのガラス基板108A及び108Bのそれぞれの表面に、粘着層106を介して、図4に示す構成の偏光板101A及び101Bが配置されて、液晶表示装置100を構成している。

【0346】

当該偏光板101A及び101Bにおいて、本発明では、少なくとも第1の保護フィルムが、102の位置に、第2の保護フィルムが105の位置に貼合されている。本発明に係る保護フィルムはそれぞれ紫外線硬化型接着剤103A、103Bによって偏光子104に貼合されている。特に、IPS型液晶表示装置であることが好ましい。

【0347】

液晶セル101Cは、液晶物質の両面を配向膜、透明電極及びガラス基板（108A及び108B）が配置されて構成している。

【0348】

耐久性、平面性等に優れ、歩留りも改善した本発明の偏光板を液晶表示装置に具備することにより、液晶セルを構成するガラス基材を薄膜化してもベンドが生じにくくすることができ、その結果、薄膜化が達成された液晶表示装置を得ることができる。

【0349】

液晶セル101Cに用いることのできるガラス基板108A及び108Bを構成する材質としては、例えば、ソーダライムガラス、ケイ酸塩ガラスなどが挙げられ、ケイ酸塩ガラスであることが好ましく、具体的には、シリカガラス又はホウケイ酸ガラスであることがより好ましい。

【0350】

ガラス基板を構成するガラスは、アルカリ成分を実質的に含有していない無アルカリガラスであること、具体的には、アルカリ成分の含有量が1000ppm以下であるガラスであることが好ましい。ガラス基板中のアルカリ成分の含有量は、500ppm以下であることが好ましく、300ppm以下であることがより好ましい。アルカリ成分を含有するガラス基材は、フィルム表面で陽イオンの置換が発生し、ソーダ吹き現象が生じやすい。それにより、フィルム表層の密度が低下しやすく、ガラス基板が破損しやすいからである。

【0351】

液晶表示装置を構成する液晶セルのガラス基板108A及び108Bの厚さは、0.075～0.125mmの範囲内であることが好ましい。このような厚さとすることは、液晶表示装置の薄型化形成に寄与することができる点で好ましい。

【0352】

ガラス基板は、公知の方法、例えばフロート法、ダウンドロー法、オーバーフローダウンドロー法などにより成形されうる。なかでも、成形時にガラス基材の表面が成形部材と接触せず、得られるガラス基材の表面に傷がつきにくいことなどから、オーバーフローダウンドロー法が好ましい。

【0353】

また、このようなガラス基板は、市販品としても入手することができ、例えば、日本電気硝子社製のガラス基材（厚さ100～200μm）等を挙げることができる。

【0354】

また、図4に示すような偏光板101A、101Bと、液晶セル101Cを構成するガラス基板108A、108Bとは、粘着層106を介して接着されている。

【0355】

粘着層としては、両面テープ、例えば、リンテック社製の厚さ25μmの両面テープ（基材レステープ MO-3005C）等や、又は前記活性光線硬化型樹脂層の形成に用いる組成物を適用することができる。

【0356】

本発明の偏光板が用いられた液晶表示装置は、本発明の効果以外にも、層間の密着性に優れ、退色耐性、表示画像のエッグムラ耐性等に優れる利点を有する。

【0357】

偏光板の位相差フィルム側の表面と、液晶セルの少なくとも一方の表面との貼合は、公知の手法により行われる。場合によっては、接着層を介して貼合されてもよい。

【実施例】

【0358】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量%」を表す。

【0359】

実施例1

実施例で用いた材料を下記に示す。

【0360】

〈シクロオレフィン系樹脂〉

シクロオレフィン系樹脂 1（表中、G7810と表記。）：JSR（株）製ARTONG7810

シクロオレフィン系樹脂 2（表中、COP2と表記）：以下の手順にて合成した。

【0361】

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1.2, 5.1.7, 1.0]-3-ドデセン(DNM) 75質量%、ジシクロペンタジエン(DCP) 24質量%、2-ノルボルネン1質量%、分子量調節剤の1-ヘキセン9部及びトルエン200部を、窒素置換した反応容器に仕込んで110℃に加熱した。これにトリエチルアルミニウム0.005部、メタノール変性WC16（無水メタノール：PhPOCl₂：WC16=103：630：427質量比）0.005部を加え1時間反応させることにより重合体を得た。得られた重合体の溶液をオートクレーブに入れ、さらにトルエンを200部加えた。次に、水素添加触媒であるRuHCl(CO)[P(C₆H₅)]₃を0.006部添加し、90℃まで加熱した後、水素ガスを反応器へ投入し、圧力を10MPaとした。その後、圧力を10MPaに保ったまま、165℃、3時間の反応を行った。反応終了後、多量のメタノール溶液に沈殿させ、更に沈殿物をトルエン及びメタノールを用いて再沈殿精製して、水素結合受容性基としてメトキシカルボニル基を有する単量体を75質量%保有するシクロオレフィン系樹脂 2（重量平均分子量7.2万）を得た。

10

【0362】

20

〈セルロースアシレート〉

トリアセチルセルロース（表中、TACと表記）：アセチル基置換度=2.9、重量平均分子量20万

〈アクリル系樹脂（表中、アクリルと表記）〉

特開2000-128911号公報に記載の重合方法により塊状重合を行った。具体的には、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計、投入口及び還流冷却管を備えたフラスコにモノマーとしてメチルアクリレート(MMA)を投入し、窒素ガスを導入してフラスコ内を窒素ガスで置換し、アクリル系化合物を得た。

【0363】

次いで、チオグリセロール添加後、4時間重合を行い、内容物を室温に戻し、それにベンゾキノン5質量%テトラヒドロフラン溶液20質量部添加し、重合を停止させた。内容物をエバポレーターに移し、80℃で減圧下、テトラヒドロフラン、残存モノマー及び残存チオグリセロールを除去し、GPCを用いて測定した重量平均分子量が14万であるアクリル系樹脂であるポリメチルメタクリレートを得た。

30

【0364】

〈化合物A（ベンド抑制剤）〉

〈ポリエステル系化合物〉

ポリエステル系化合物 1（表中、ポリエステル1と表記）：以下の手順にて合成した。

【0365】

1, 2-プロパンジオール251g、無水フタル酸278g、アジピン酸91g、安息香酸610g、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート0.191gを、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた2Lの四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中230℃になるまで、攪拌しながら徐々に升温する。15時間脱水縮合反応させ、反応終了後200℃で未反応の1, 2-プロパンジオールを減圧留去することにより、本発明に係る芳香族末端ポリエステル系化合物1を得た。酸価0.10、重量平均分子量450であった。

40

【0366】

ポリエステル系化合物 2（表中、ポリエステル2と表記）：以下の手順にて合成した。

【0367】

反応容器にテレフタル酸/p-トルイル酸/1, 2-プロパンジオールをモル比で10/10/10の割合で添加し、末端をモノカルボン酸として酢酸を用いて封止した以外は

50

ポリエステル系化合物 1 と同様にして、重量平均分子量 450 の芳香族末端封止でない本発明に係るポリエステル系化合物 2 を得た。

【0368】

(ベンゾトリアゾール系化合物)

ベンゾトリアゾール系化合物 1 (ベンゾトリアゾール 1 (BzT-1) と表記)

ベンゾトリアゾール系化合物 2 (ベンゾトリアゾール 2 (BzT-2) と表記)

(トリアジン系化合物)

トリアジン系化合物 1 (トリアジン 1 と表記) : 下記に示す化合物

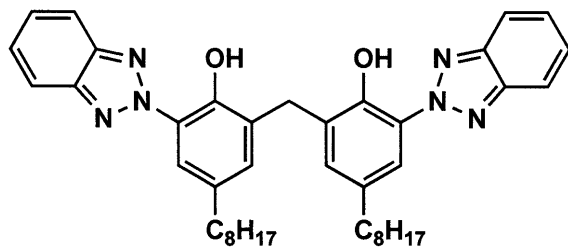
トリアジン系化合物 2 (トリアジン 2 と表記) : 例示化合物 h-(1)

(糖エステル系化合物)

糖エステル系化合物 1 (糖エステルと表記) : 例示化合物 a3 (置換度 6)

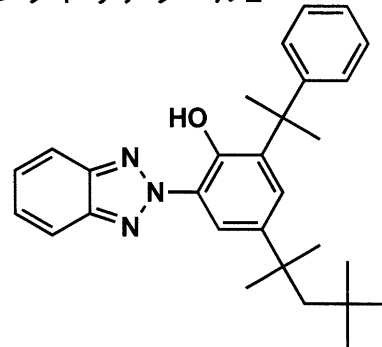
【化 21】

ベンゾトリアゾール1



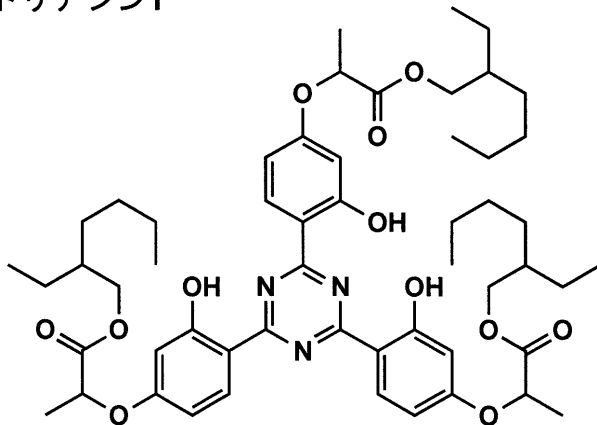
分子量 : 659

ベンゾトリアゾール2



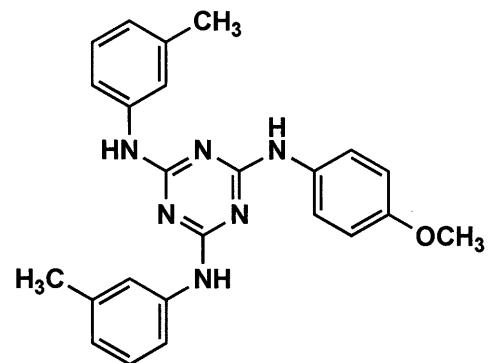
分子量 : 442

トリアジン1



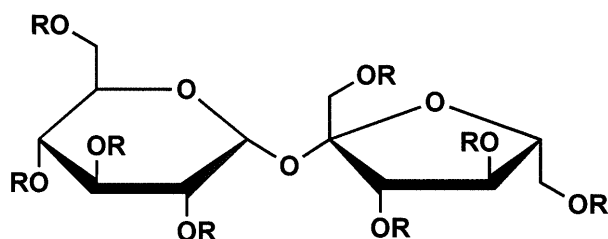
分子量 : 958

トリアジン2

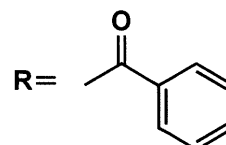


分子量 : 412

糖エステル (置換度6)



分子量 : 967



10

20

30

40

50

【 0 3 6 9 】

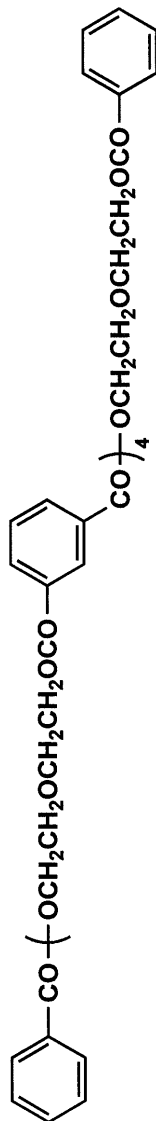
＜比較のポリエステル系化合物＞

比較ポリエステル 1：重量平均分子量 1 2 5 8

比較ポリエステル 2：重量平均分子量 7 4 6、炭素環 2 個

【化 2 2】

比較ポリエステル1



Mw : 1258

比較ポリエステル2



Mw : 746

【 0 3 7 0 】

＜偏光板 1 0 1 の作製＞

10

20

30

40

50

〈第 1 の保護フィルムの作製〉

(微粒子分散液の調製)

シリカ微粒子 (アエロジル R 9 7 2 日本アエロジル (株) 製) 1 1 質量%

ジクロロメタン 8 9 質量%

以上をディゾルバーで 5 0 分間攪拌混合した後、マントンゴーリン分散機を用いて分散を行い、微粒子分散液を調製した。

(微粒子添加液 1 の調製)

溶解タンクにジクロロメタンを入れ、ジクロロメタンを十分に攪拌しながら上記調製した微粒子分散液を 5 0 質量%となるようにゆっくりと添加した。更に、二次粒子の粒子径が、所定の大きさとなるようにアトライターにて分散を行った。これを日本精線 (株) 製のファインメット N F で濾過して、微粒子添加液 1 を調製した。

10

【0 3 7 1】

(ドーブの調製)

エタノールの入った加圧溶解タンクに、セルロースアシレート (T A C) を攪拌しながら投入した。次いで、微粒子添加液を表 1 に記載の添加量になるように添加した後、5 0 °C の溶解温度で 3 時間加熱し、攪拌しながら、完全に溶解した。その後、安積濾紙 (株) 製の安積濾紙 N o. 2 4 4 を使用して濾過し、ドーブを調製した。ドーブの組成を下記に示す。

【0 3 7 2】

セルロースアシレート (T A C) 1 0 0 質量%

20

ジクロロメタン 2 9 0 . 0 質量%

微粒子添加液 フィルム中で 0 . 3 0 質量%になる量を添加

バンド流延装置を用い、前記調製したドーブをステンレス製の流延支持体 (支持体温度 2 2 °C) に流延した。ドーブ中の残留溶媒量が略 2 0 質量%の状態で剥ぎ取り、フィルムの幅方向の両端をテンターで把持し、残留溶媒量が 1 0 質量%の状態、1 2 5 °C の温度下で幅方向に 1 . 0 5 倍 (5 %) 延伸しつつ乾燥した。その後、9 0 °C の熱処理装置のロール間を 3 0 分かけて搬送することによりさらに乾燥させ巻取って、第 1 の保護フィルム 1 0 1 を作製した。フィルムの厚さは 2 0 μ m であった。

【0 3 7 3】

〈第 2 の保護フィルムの作製〉

30

第 1 の保護フィルム 1 0 1 の作製において、下記のドーブを用いた以外は同様にして、第 2 の保護フィルム 1 0 1 を作製した。

【0 3 7 4】

(ドーブの調製)

シクロオレフィン系樹脂 1 (G 7 8 1 0) 1 0 0 . 0 質量%

ジクロロメタン 2 9 0 . 0 質量%

微粒子添加液 フィルム中で 0 . 3 0 質量%になる量を添加

〈偏光子 1 0 1 の作製〉

ポリビニルアルコールフィルムの厚さ 6 0 μ m の長尺ポリビニルアルコールフィルムを、ガイドロールを介して連続搬送しつつ、ヨウ素とヨウ化カリウム配合の染色浴 (3 0 °C) に浸漬して染色処理と 2 . 5 倍の延伸処理を施した後、ホウ酸とヨウ化カリウムを添加した酸性浴 (6 0 °C) 中で、トータルとして 5 倍となる延伸処理と架橋処理を施し、得られた厚さ 1 2 μ m のヨウ素 - P V A 系偏光子を、乾燥機中で 5 0 °C、3 0 分間乾燥させて水分率 4 . 9 % の偏光子 1 0 1 を得た。

40

【0 3 7 5】

〈偏光板 1 0 1 の作製〉

上記作製した偏光子 1 0 1 を第 1 の保護フィルム 1 0 1 及び第 2 の保護フィルム 1 0 1 で両面から挟持して、下記紫外線硬化型接着剤液を介して、接着し偏光板 1 0 1 を作製した。

【0 3 7 6】

50

その際、偏光子の吸収軸と本発明の光学フィルムの遅相軸とが直交するように貼合した。

【0377】

〔紫外線硬化型接着剤液1の調製〕

下記の各成分を混合した後、脱泡して、紫外線硬化型接着剤液1を調製した。なお、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートは、50%プロピレンカーボネート溶液として配合し、下記にはトリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートの固形分量を表示した。

【0378】

3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート	45質量部	10
エポリドGT-301（ダイセル社製の脂環式エポキシ樹脂）	40質量部	
1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル	15質量部	
トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート	2.3質量部	
9, 10-ジブトキシアントラセン	0.1質量部	
1, 4-ジオキシナフタレン	2.0質量部	

なお、偏光板作製は、フィルムの表面にコロナ出力強度2.0kW、ライン速度18m/分でコロナ放電処理を施し、コロナ放電処理面に、上記調製した紫外線硬化型接着剤液1を、硬化後の膜厚が約3μmとなるようにバーコーターで塗工して紫外線硬化型接着剤層を形成した。

20

【0379】

上記偏光板は一方の光学フィルム側から、ベルトコンベヤー付き紫外線照射装置（ランプは、フュージョンUVシステムズ社製のDバルブを使用）を用いて、積算光量が750mJ/cm²となるように紫外線を照射し、紫外線硬化型接着剤層を硬化させた。

【0380】

＜偏光板102の作製＞

偏光板101の作製において、第2の保護フィルムを以下の手順にて作製した以外は同様にして、偏光板102を作製した。

【0381】

＜第2の保護フィルムの作製＞

第2の保護フィルム101の作製において、化合物Aとしてベンゾトリアゾール1を添加し下記のドーブを調製して用いた以外は同様にして、第2の保護フィルム102を作製した。

30

【0382】

（ドーブの調製）

シクロオレフィン系樹脂1（G7810）	100.0質量%
ジクロロメタン	290.0質量%
ベンゾトリアゾール1	1.0質量%
微粒子添加液	フィルム中で0.30質量%になる量を添加

＜偏光板103～108の作製＞

偏光板102の作製において、第2の保護フィルムに添加する化合物Aの種類を、ベンゾトリアゾール1からベンゾトリアゾール2、ポリエステル1、ポリエステル2、トリアジン1、トリアジン2及び糖エステルに代え、加えて添加量を変化させた以外は同様にして第2の保護フィルム103～108を作製し、それぞれ用いて偏光板103～108を作製した。

40

【0383】

＜偏光板109～112の作製＞

偏光板104の作製において、第1の保護フィルムの膜厚を10μm及び15μmに代え、加えて第1の保護フィルムに添加する樹脂の種類を、TACからアクリル及びCOP2に代えた以外は同様にして、第1の保護フィルム109～112を作製し、それを用い

50

て偏光板 109～112 を作製した。

【0384】

＜偏光板 113～119 の作製＞

偏光板 104 の作製において、第 2 の保護フィルムに添加する化合物 A であるポリエステル 1 の添加量及び膜厚を変化させて、第 2 の保護フィルム 113～119 を作製し、それを用いて偏光板 113～119 を作製した。

【0385】

なお、偏光板 116 は、偏光板 115 の第 2 の保護フィルムの延伸倍率を調整して、表 1 に記載の位相差値に変更した以外は同様にして作製した。

【0386】

＜偏光板 120、121 及び 122 の作製：比較例＞

偏光板 104 の作製において、第 1 の保護フィルムの膜厚を 20 μm から 25 μm に変化した以外は同様にして偏光板 120 を作製した。また、偏光子 101 の膜厚を 12 μm から 20 μm に変化した以外は同様にして、偏光板 121 を作製した。さらに、偏光板 104 の作製において、第 2 の保護フィルムの膜厚を 15 μm から 25 μm に変化した以外は同様にして偏光板 122 を作製した。

【0387】

＜偏光板 123 及び 124 の作製：比較例＞

偏光板 104 の作製において、第 2 の保護フィルムに添加する化合物 A であるポリエステル 1 を、比較ポリエステル 1 及び比較ポリエステル 2 に代えた以外は同様にして、第 2 の保護フィルム 123 及び 124 を作製し、それを用いて偏光板 123 及び 124 を作製した。

【0388】

以上作製した偏光板 101～124 を用いて、以下の評価を実施した。

【0389】

＜評価＞

〔1〕位相差値 R_o 、 R_t の測定

上記作製した第 2 の保護フィルムについて、フィルム面内の位相差値 R_o 、及びフィルム膜厚方向の位相差値 R_t を、自動複屈折率計アクソスキャン (Axo Scan Mueller Matrix Polarimeter: アクソメトリックス社製) を用いて、23 $^{\circ}\text{C}$ ・55%RH の環境下、590 nm の波長において、三次元屈折率測定を行い、得られた屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z から算出して求めた。

【0390】

$$\text{式 (i)} \quad R_o = (n_x - n_y) \times d$$

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

式 (i)、(ii) において、 n_x は、フィルム平面内の遅相軸方向の屈折率である。 n_y は、フィルム平面内の遅相軸方向に垂直な方向の屈折率である。 n_z は、フィルム面に垂直な方向の屈折率である。 d は、フィルムの厚さ (nm) である。

【0391】

〔2〕膜厚の測定

常法に従って、第 1、第 2 の保護フィルム及び偏光子の膜厚を測定した。

【0392】

〔3〕偏光板の打抜き性

得られた偏光板を吸収軸方向に 6.5 cm、吸収軸に対して直角方向に 11.5 cm の大きさの長方形になるようにトムソン刃で打ち抜きを行う。打ち抜いた端部四辺の白化を確認し以下の基準で評価した。

【0393】

打ち抜いた偏光板の四辺のうち

○：一辺も白化が発生しなかった

△：一～二辺が白化してしまった

×：三～四辺が白化してしまった

〔４〕ベンド評価

打抜き試験で裁断した偏光板をアクリル系粘着剤を用いて0.100 μmの厚さのガラス基板に7 cm×12 cmの大きさに貼り付け、60℃・90%RHの環境で500時間保管し、その後、常温常湿（23℃・55%RH）に24時間置いたときのガラス基板の反り量を測定した。

【0394】

○：反り量 0～0.2 mm未満の場合

△：反り量 0.2以上～0.4 mm未満の場合

×：反り量 0.4 mm以上の場合

10

〔５〕光漏れ評価

上記作製した偏光板を用い、下記の方法に従って、液晶表示装置を作製した。

【0395】

液晶セルとして、対向する二枚の合計の厚さがそれぞれ表1に記載されている厚さとなるガラス基板と、それらの間に配置された液晶層とを有するIPS方式の液晶セルを準備した。そして、粘着層を介して上記作製した偏光板101を、それぞれ第2の保護フィルムが液晶セル側になるように貼り合わせて、液晶表示装置101～123を得た。貼り合わせは、視認側の偏光板（図4に記載の101A）の偏光子の吸収軸とバックライト側の偏光板（図4に記載の101B）の偏光子の吸収軸とが直交するようにした。

【0396】

20

上記作製した各液晶表示装置に対して、60℃・90%RHの環境で500時間保管し、その後、常温常湿（23℃・55%RH）に24時間置き、暗室にて、黒表示時の画面四隅からの光漏れによる表示ムラの発生の様子を目視観察し、以下の基準で評価した。

【0397】

○：光漏れによる表示ムラの発生がない

△：光漏れによる表示ムラの発生がやや認められる

×：光漏れによる表示ムラが明らかに発生する

以上、偏光板の構成及び評価結果を表1に示した。

【0398】

【表 1】

偏光板/ フィルム/ 偏光子 No.	第1の 保護フィルム		偏光子 膜厚 [μm]	第2の保護フィルム					偏光板		ガラス 基板	評価			備考
	樹脂	膜厚 [μm]		樹脂	化合物A	分子量	添加量 [質量%]	膜厚 [μm]	Ro [nm]	Rt [nm]		打抜き性	バンド 反り量	光漏れ	
101	TAC	20	12	G7810	—	—	—	15	5.0	15.0	47	0.100	×	×	比較例
102	TAC	20	12	G7810	BzT-1	659	1	15	3.6	4.0	47	0.100	○	○	本発明
103	TAC	20	12	G7810	BzT-2	442	3	15	2.5	3.5	47	0.100	○	○	本発明
104	TAC	20	12	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	47	0.100	○	○	本発明
105	TAC	20	12	G7810	トリアジン1	958	5	15	2.8	3.3	47	0.100	○	○	本発明
106	TAC	20	12	G7810	トリアジン2	412	5	15	2.6	3.2	47	0.100	○	○	本発明
107	TAC	20	12	G7810	ポリエステル2	450	5	15	2.5	3.0	47	0.100	○	○	本発明
108	TAC	20	12	G7810	糖エステル	967	5	15	2.8	3.4	47	0.100	○	○	本発明
109	TAC	10	12	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	37	0.100	○	○	本発明
110	TAC	15	12	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	42	0.100	○	○	本発明
111	アクリル	20	12	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	47	0.100	○	○	本発明
112	COP2	20	12	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	47	0.100	○	○	本発明
113	TAC	20	12	G7810	ポリエステル1	450	5	10	1.8	2.0	42	0.100	○	○	本発明
114	TAC	20	12	G7810	ポリエステル1	450	5	5	1.0	1.1	37	0.100	○	○	本発明
115	TAC	20	12	G7810	ポリエステル1	450	10	15	2.1	2.5	47	0.100	○	○	本発明
116	TAC	20	12	G7810	ポリエステル1	450	10	15	5.0	5.0	47	0.100	○	○	本発明
117	TAC	20	12	G7810	ポリエステル1	450	15	15	1.9	2.3	47	0.100	○	○	本発明
118	TAC	20	12	G7810	ポリエステル1	450	20	15	1.7	2.0	47	0.100	○	○	本発明
119	TAC	20	12	G7810	ポリエステル1	450	30	15	1.4	1.8	47	0.100	×	×	比較例
120	TAC	25	12	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	52	0.100	×	×	比較例
121	TAC	20	20	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	55	0.100	×	×	比較例
122	TAC	20	12	G7810	ポリエステル1	450	5	25	3.3	4.0	57	0.100	×	×	比較例
123	TAC	20	12	G7810	比較ポリエステル1	1258	5	15	5.4	5.8	47	0.100	×	×	比較例
124	TAC	20	12	G7810	比較ポリエステル2	746	5	15	6.0	6.4	47	0.100	×	×	比較例

表 1 の結果から、本発明の構成の偏光板 1 0 2 ～ 1 1 8 は、薄膜な偏光板でありながら、偏光板打抜き性、ベンド反り量及び液晶表示装置の光漏れに優れていることが分かった。

【0400】

比較例である化合物 A の添加量が上限を超える偏光板 1 1 9 は、化合物 A のブリードアウトが大きく、透明性が失われるため表示装置には適さない結果であった。

【0401】

また、偏光板の総膜厚が上限を超える偏光板 1 2 0、1 2 1 及び 1 2 2 は打抜き性及びベンド反り量が劣位にあり、本発明の効果が得られにくい結果であった。

【0402】

すなわち、偏光板 1 2 0 は、第 1 の保護フィルムの膜厚が厚いために、偏光板を打ち抜く際の力を強くする必要があり、端部に白化が発生しやすくなってしまう結果であった。

【0403】

偏光板 1 2 1 は、偏光子の膜厚が厚くなると偏光子の収縮力が強くなるため、より反りやすくなってしまう結果であった。

【0404】

偏光板 1 2 2 は、第 2 の保護フィルムの膜厚が厚いために、偏光板を打ち抜く際の力を強くする必要があり、やはり端部に白化が発生しやすくなってしまう結果であった。

【0405】

また、比較のポリエステル系化合物を用いた偏光板 1 2 3、1 2 4 は、偏光板打抜き性、ベンド反り量及び液晶表示装置の光漏れがともに劣位にあった。

【0406】

すなわち、偏光板 1 2 3 は、ポリエステルの分子量が大きすぎると、樹脂同士の隙間に上手く入り込まず、湿度によるフィルムの寸法変化を抑制することができない結果であった。

【0407】

偏光板 1 2 4 は、ポリエステルの炭素環が 2 個で本発明の範囲外だと、シクロオレフィン系樹脂との相溶性の観点からフィルムの強度が落ちてしまい、打ち抜き時にフィルム自身が割れやすくなってしまう結果であった。

【0408】

また、偏光板 1 1 4 の構成において、第 2 の保護フィルムの膜厚を 3 μm として作製しようとしたところ、製膜工程で破断してしまい、フィルムが作製できなかった。

【0409】

実施例 2

薄膜な偏光子を得るために、以下の手順にて積層型偏光子を作製した。

【0410】

〈積層型偏光子の作製〉

(熱可塑性樹脂層)

下記フィルムを準備し、これを熱可塑性樹脂層とした。

【0411】

結晶性エステル系熱可塑性樹脂として、膜厚 2 0 0 μm 、長さ 1 0 0 0 m のアモルファス・ポリエチレンテレフタレートフィルム (A-PET) (三菱樹脂社製ノバクリアー、ガラス転移温度 8 0 $^{\circ}\text{C}$) を用いた。

【0412】

(親水性高分子層)

親水性高分子としてポリビニルアルコール粉末 (日本酢ビポパール (株) 製、平均重合度 2 5 0 0、ケン化度 9 9. 0 モル % 以上、商品名: J C-2 5) を 9 5 $^{\circ}\text{C}$ の熱水中に溶解させ濃度 8 質量 % のポリビニルアルコール水溶液を調製した。得られたポリビニルアルコール水溶液を、積層用の前記熱可塑性樹脂層上に、リップコーターを用いて塗工し、8 0 $^{\circ}\text{C}$ で 2 0 分間乾燥させ、熱可塑性樹脂層と親水性高分子層からなる積層体 1 を作製した

10

20

30

40

50

。なお、親水性高分子層の厚さは12 μm であった。

【0413】

(延伸工程)

上記積層体を搬送方向(MD方向)に160℃で5倍の自由端一軸延伸を実施した。なお、延伸後の親水性高分子層の厚さは5 μm であった。

【0414】

(染色工程)

次いで、延伸積層体を60℃の温浴に60秒浸漬し、水100質量部あたりヨウ素を0.05質量部及びヨウ化カリウムを5質量部それぞれ含有する水溶液に、温度28℃で60秒間浸漬した。次いで、緊張状態に保ったまま、水100質量部あたりホウ酸を7.5質量部及びヨウ化カリウムを6質量部それぞれ含有するホウ酸水溶液に、温度73℃で300秒間浸漬した。その後、15℃の純水で10秒間洗浄した。水洗したフィルムを緊張状態に保ったまま、70℃で300秒間乾燥し、熱可塑性樹脂層と親水性高分子層からなる染色された積層型偏光子を得た。

【0415】

同様な操作により延伸後の親水性高分子層の厚さが、1 μm 、3 μm 、7 μm となるように調整して、それぞれ積層型偏光子を作製した。

【0416】

<偏光板201～212の作製>

実施例1と同様にして、上記作製した積層型偏光子をそれぞれ第1の保護フィルム及び第2の保護フィルムと表2記載の組み合わせで用いて、偏光板201～213を作製した。偏光板作製時には、上記熱可塑性樹脂層は剥離して、親水性高分子層(偏光子)のみ使用した。

【0417】

作製した偏光板201～212に実施例1で作製した偏光板104を加えて、実施例1と同様な評価を実施し、結果を表2に記載した。

【0418】

10

20

【表 2】

偏光板/ フィルム/ 偏光子 No.	第1の 保護フィルム		偏光子 膜厚 [μm]	第2の保護フィルム						偏光板 膜厚 [μm]	ガラス 基板 厚さ [mm]	評価			備考
	樹脂	膜厚 [μm]		樹脂	化合物A	分子 量	添加 量 [質量%]	膜厚 [μm]	R _o [nm]	R _t [nm]		打抜き性	バンド 反り量	光漏れ	
201	TAC	20	1	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	0.100	—	—	—	参考例
202	TAC	20	3	G7810	なし	なし	なし	15	10.0	15.0	0.100	×	×	×	比較例
203	TAC	20	3	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	0.100	○	○	○	本発明
204	TAC	20	5	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	0.100	○	○	○	本発明
205	アクリル	20	5	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	0.100	○	○	○	本発明
206	COP2	20	5	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	0.100	○	○	○	本発明
207	TAC	10	7	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	0.100	○	○	○	本発明
208	TAC	15	7	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	0.100	○	○	○	本発明
209	TAC	20	7	G7810	ポリエステル2	450	5	15	2.5	3.0	0.100	○	○	○	本発明
210	TAC	20	7	G7810	糖エステル	967	5	15	2.8	3.4	0.100	○	○	○	本発明
211	TAC	15	7	G7810	ポリエステル1	450	5	10	1.8	2.0	0.100	○	○	○	本発明
212	TAC	15	7	G7810	ポリエステル1	450	5	5	1.0	1.1	0.100	○	○	○	本発明
104	TAC	20	12	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.1	2.5	0.100	○	○	○	本発明

【0419】

表2の結果から、本発明の薄膜な偏光子を用いた偏光板203～212は、実施例1を

10

20

30

40

50

再現し、さらに薄膜な偏光板でありながら、偏光板打抜き性、ベンド反り量及び液晶表示装置の光漏れに優れていることが分かった。

【0420】

なお、偏光子の膜厚が1 μm である偏光板201は、偏光板の作製が困難であった。

【0421】

実施例3

＜偏光板301～315の作製＞

実施例1と同様にして、液晶表示装置に用いるガラス基板の合計の厚さを変化させ、それぞれ第1の保護フィルム及び第2の保護フィルムと表3記載の組み合わせで用いて、偏光板301～315を作製した

作製した偏光板301～315について、実施例1のベンド評価と光漏れの評価を実施し、結果を表3に記載した。

【0422】

【表 3】

偏光板/ フィルム/ 偏光子 No.	第1の 保護フィルム		偏光子 膜厚 [μm]	第2の保護フィルム						偏光板 膜厚 [μm]	ガラス 基板 厚さ [mm]	評価		備考
	樹脂	膜厚 [μm]		樹脂	化合物A	分子量	添加量 [質量%]	膜厚 [μm]	Ro [nm]	Rt [nm]		バンド 反り量	光漏れ	
301	TAC	20	12	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	0.050	—	—	参考例
302	TAC	20	12	G7810	なし			15	5.0	15.0	0.075	×	×	比較例
303	TAC	20	12	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	0.075	○	○	本発明
304	TAC	20	12	G7810	ポリエステル2	450	5	15	2.3	2.8	0.075	○	○	本発明
305	TAC	20	12	G7810	糖エステル	967	5	15	2.5	3.0	0.075	○	○	本発明
306	アクリル	20	12	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	0.075	○	○	本発明
307	COP2	20	12	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	0.075	○	○	本発明
308	TAC	10	12	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	0.075	○	○	本発明
309	TAC	15	12	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	0.075	○	○	本発明
310	TAC	20	12	G7810	ポリエステル1	450	5	10	1.8	2.0	0.075	○	○	本発明
311	TAC	20	12	G7810	ポリエステル1	450	5	5	1.0	1.1	0.075	○	○	本発明
312	TAC	20	12	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.1	2.5	0.125	○	○	本発明
313	TAC	20	12	G7810	なし			15	5.0	15.0	0.125	×	×	比較例
314	TAC	20	12	G7810	ポリエステル1	450	5	15	2.3	2.8	0.300	○	○	本発明
315	TAC	20	12	G7810	なし			15	5.0	15.0	0.300	△	△	比較例

【0423】

表3の結果から、本発明の構成の偏光板303～312は、液晶セルのガラス基板の合計の厚さを0.075～0.125mmの範囲まで薄型化しても、バンド反り量及び液晶表示装置の光漏れに優れていることが分かった。

【0424】

10

20

30

40

50

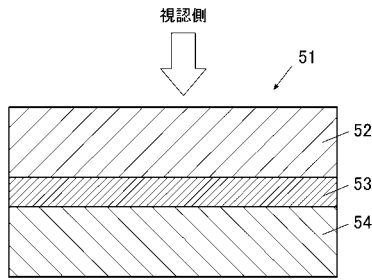
なお、ガラス基板の厚さを極めて薄型化した偏光板 3 0 1 は、ガラス基板が薄すぎて製造が困難であった。

【符号の説明】

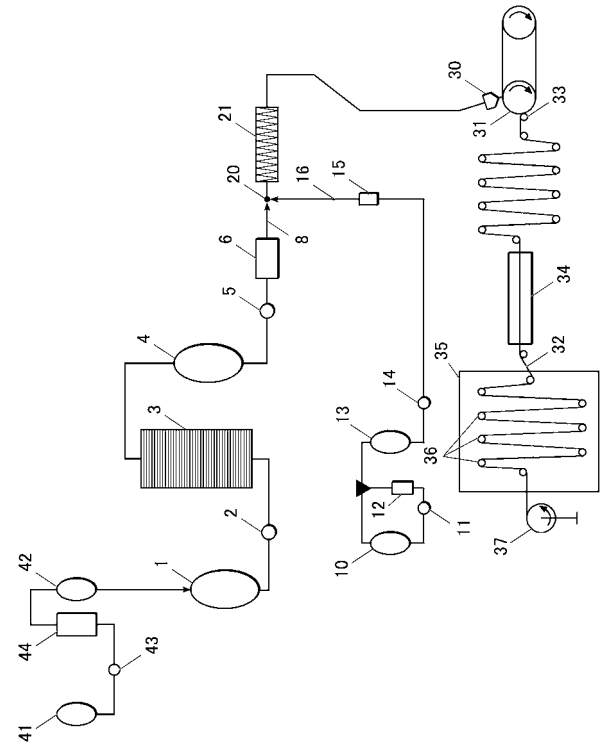
【0 4 2 5】

1	溶解釜	
3、6、12、15	濾過器	
4、13	ストック釜	
5、14	送液ポンプ	
8、16	導管	
10	添加剤仕込釜	10
20	合流管	
21	混合機	
30	加圧ダイ	
31	金属支持体	
32	ウェブ	
33	剥離位置	
34	テンター延伸装置	
35	乾燥装置	
41	仕込釜	
42	ストック釜	20
43	ポンプ	
44	濾過器	
51	偏光板	
52、102A、102B	第1の保護フィルム	
53、104A、104B	偏光子	
54、105A、105B	第2の保護フィルム	
100	液晶表示装置	
101A、101B	偏光板	
101C	液晶セル	
103A、103B、103C、103D	紫外線硬化型接着剤	30
106	粘着層	
107	液晶層	
108A、108B	ガラス基板	
400	製造装置	
410、420	シクロオレフィンフィルム	
430	フィルムロール	
510	ダイス	
516	リップ	
520	キャストロール	
521	外周面	40
531、532	静電ピニング装置	
540	剥離ロール	
550	トリミング装置	
551、552	トリミングナイフ	

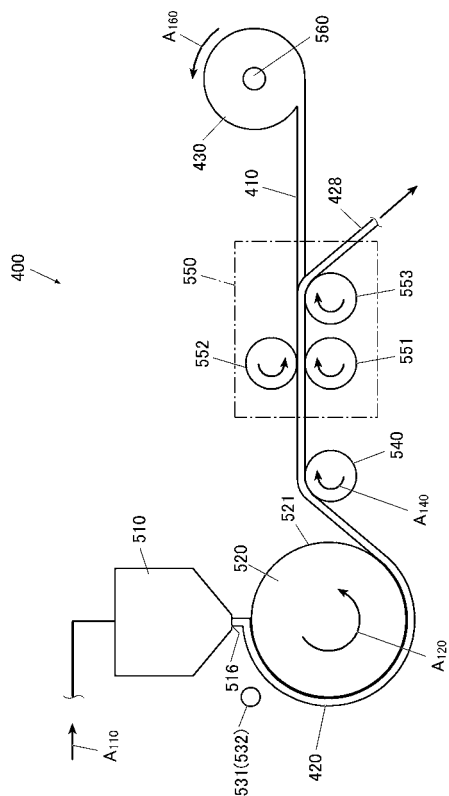
【図 1】



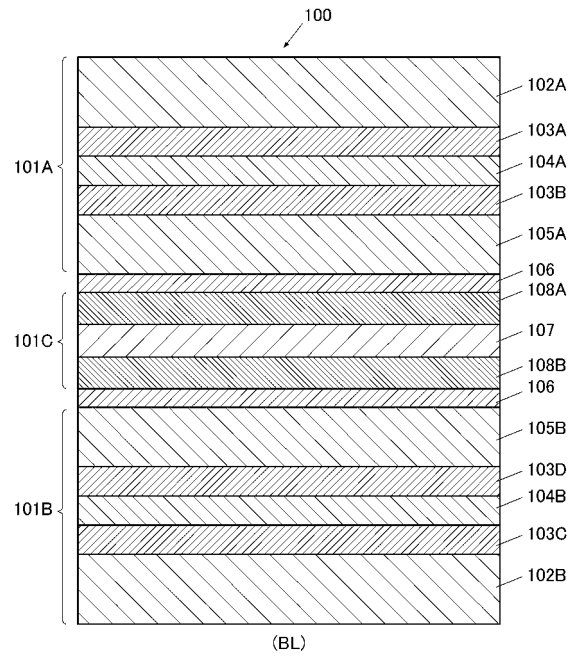
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H291 FA22X FA22Z FA94X FA94Z FA95X FA95Z FB02 FB03 FC05 FC07
FC08 FC32 FC33 FC41 FD35 GA22 GA23 HA15 LA03 LA11