

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 3 月 9 日 (09.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/025440 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
B32B 23/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015884
- (22) 国際出願日: 2005 年 8 月 31 日 (31.08.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-255180 2004 年 9 月 2 日 (02.09.2004) JP
特願2005-210474 2005 年 7 月 20 日 (20.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐々田 泰行 (SASADA, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TRANSPARENT POLYMER FILM, AND, OPTICAL COMPENSATING FILM, POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE USING THE POLYMER FILM

(54) 発明の名称: 透明ポリマーフィルム、並びに、それを用いた光学補償フィルム、偏光板および液晶表示装置

(57) Abstract: A transparent polymer film, which satisfies $Re < 5$, $|Rth| < 20$, $|Re(700) - Re(400)| < 5$, $|Rth(700) - Rth(400)| < 20$, $|Re(10\%) - Re(80\%)| < 5$, and $|Rth(10\%) - Rth(80\%)| < 15$, and exhibits a moisture permeability in terms of a film thickness of 80 μm of 500 $g/(m^2 \cdot day)$ or more. The above film is excellent in the resistance to moisture, is reduced in optical anisotropy, and can be directly pasted together with a polarizing film.

(57) 要約: $Re < 5$ 、 $|Rth| < 20$ 、 $|Re(700) - Re(400)| < 5$ 、 $|Rth(700) - Rth(400)| < 20$ 、 $|Re(10\%) - Re(80\%)| < 5$ 、 $|Rth(10\%) - Rth(80\%)| < 15$ を満足し、膜厚 80 μm 換算の透湿度が 500 $g/(m^2 \cdot day)$ 以上である透明ポリマーフィルム。該フィルムは、耐湿性に優れ、光学異方性が少なく、偏光膜に直接貼り合わせることができる。

WO 2006/025440 A1

明 細 書

透明ポリマーフィルム、並びに、それを用いた光学補償フィルム、偏光板および液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、耐湿性に優れ、光学異方性が少なく、偏光膜に直接貼り合わせることが可能な透明ポリマーフィルムに関し、また、該透明ポリマーフィルムを用いた光学補償フィルム、偏光板、および液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] ハロゲン化銀写真感光材料、位相差板、偏光板および画像表示装置には、セルロースエステル、ポリエステル、ポリカーボネート、シクロオレフィンポリマービニルポリマー、および、ポリイミド等に代表されるポリマーフィルムが用いられている。これらのポリマーからは、平面性や均一性の点でより優れたフィルムを製造することができるため、光学用途のフィルムとして広く採用されている。

[0003] これらのうち、セルロースエステルフィルムは適切な透湿度を有するため、最も一般的なポリビニルアルコール(PVA)/ヨウ素からなる偏光膜とオンラインで直接貼り合わせることが可能である。そのため、セルロースアシレート、特にセルロースアセテートは偏光板の保護フィルムとして広く採用されている。偏光板の保護フィルムは光学等方性に優れていることが必要とされており、特に偏光膜と液晶セルとの間に配置される保護フィルムの光学特性は液晶表示装置の視認性に大きな影響を及ぼす。

[0004] 一方、近年の広視野角化に伴って位相差の補償性向上が求められるようになっており、偏光膜と液晶セルとの間に配置されるフィルムの位相差が、変化しないことが求められている。即ち、視野角によらずレターデーションが小さいフィルム、換言すれば、面内方向のレターデーション値(R_e ; 以下、単に「 R_e 」と称することがある。)と膜厚方向のレターデーション値(R_{th} ; 以下、単に「 R_{th} 」と称することがある。)がともに小さいフィルムが要求されており、これらのレターデーション値は波長や測定環境によらず、変化しないことが要求されている。しかしながら、従来のセルロースアセテートフィルムでは、視野角によらずレターデーションが小さいフィルムを実現することは容

易ではなく、また、測定環境、とりわけ湿度環境によって R_{th} が大きく変化してしまうという問題があった。

- [0005] 視野角によらずレターデーションが小さいフィルムとして、ポリカーボネートやシクロオレフィンポリマーからなるフィルムが提案されている(例えば、特開2001-318233号公報および特開2002-328233号公報参照参照)。これらのフィルムは、例えば、ZEONOR(日本ゼオン(株)製)や、ARTON(JSR(株)製)などとして市販されている。しかし、これらのフィルムは透湿度が低いため、セルロースアセテートフィルムのように、偏光膜の保護フィルムとして直接貼り合わせることができない。
- [0006] 従って、適度な透湿度を有し、且つ波長や測定環境によらず R_e と R_{th} とが小さいフィルムが求められている。
- [0007] また、透明ポリマーフィルムを、光学補償フィルム、光学補償フィルムの支持体、および、偏光板の保護フィルム、並びに、液晶表示装置のような光学用途に使用する場合、その光学異方性の制御は、表示装置の性能(例えば、視認性)を決定する上で非常に重要な要素となる。したがって、透明ポリマーフィルムの光学異方性を適切に制御することが重要であるのに対し、一般に面内方向のレターデーション(R_e)の制御は容易であるが、厚み方向のレターデーション(R_{th})の制御が難しいとされている。
- [0008] 特に優れた光学フィルムを製造できることから、溶液流延製膜法が最も一般的に採用されている。しかし、前記溶液流延製膜法においては、製膜過程で必然的に膜厚方向へ圧縮力が加わるため、厚み方向のレターデーションが低いフィルムを製造することは非常に困難であった。
- [0009] また、熔融製膜法にて光学フィルムを製造した場合にも、製膜過程や搬送過程でウェブに力がかかることがあるため、レターデーションが低いフィルムを製造することは困難であった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明の目的は、適度な透湿度を有し、波長や測定環境によらず R_e と R_{th} とが小さい透明ポリマーフィルムを提供することにある。また、本発明の目的は、本発明の透

明ポリマーフィルムを、光学補償フィルム、光学補償フィルムの支持体または偏光板の保護フィルムとして直接偏光膜と貼り合わせ、優れた光学性能を発揮することのできる偏光板およびこれを用いた信頼性の高い液晶表示装置を提供することにもある。

課題を解決するための手段

[0011] 前記課題は下記的手段により解決される。

[0012] (1) 下記式(I)～(III)の全てを満足し、且つ、40℃・相対湿度90%における透湿度が、膜厚80 μ m換算で500g/(m²・day)以上である透明ポリマーフィルム。

式(I): $Re < 5$ 、且つ、 $|R_{th}| < 20$

式(II): $|Re(700) - Re(400)| < 5$ 、且つ、
 $|R_{th}(700) - R_{th}(400)| < 20$

式(III): $|Re(10\%) - Re(80\%)| < 5$ 、且つ、
 $|R_{th}(10\%) - R_{th}(80\%)| < 15$

[式中、ReおよびRthは、それぞれ測定波長が632.8nmであるときの面内方向および膜厚方向のレターデーション値(単位;nm)を表し、 $Re(\lambda)$ および $R_{th}(\lambda)$ は、それぞれ波長が λ (単位;nm)であるときの面内方向および膜厚方向のレターデーション値(単位;nm)を表し、 $Re(H\%)$ および $R_{th}(H\%)$ は、それぞれ相対湿度がH(単位;%)における測定波長が632.8nmであるときの面内方向および膜厚方向のレターデーション値を表す。]

[0013] (2) (1)に記載の透明ポリマーフィルム上に、 $0 \leq Re \leq 200\text{nm}$ であり、且つ、 $|R_{th}| \leq 400\text{nm}$ である光学異方性層を設けた光学補償フィルム。

[0014] (3) 第1保護フィルム、第2保護フィルム、および該第1保護フィルムと第2保護フィルムに挟まれた偏光膜からなる偏光板であって、前記第1保護フィルムが少なくとも一枚の(1)に記載の透明ポリマーフィルムからなる偏光板。

[0015] (4) (1)に記載の透明ポリマーフィルムを有する液晶表示装置、特に(3)に記載の偏光板を第1保護フィルムが液晶セル側になるように配置した液晶表示装置。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、適度な透湿度を有し、波長や測定環境によらずReとRthが小さい透明ポリマーフィルムを提供することができ、さらに、優れた光学補償フィルムを提

供することができる。また、本発明の透明ポリマーフィルムは適度な透湿度を有するため、偏光膜とオンラインで貼り合わせることができ、視認性に優れた偏光板や信頼性の高い液晶表示装置を生産性よく提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]押出機の構成を示す概略図である。Lは延伸間隔、22は押出機、32はシリンダー、40は供給口、Aは供給部、Bは圧縮部、Cは計量部である。

発明を実施するための最良の形態

- [0018] 以下において、本発明の透明ポリマーフィルム、光学補償フィルム、偏光板、および、液晶表示装置について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限值および上限値として含む範囲を意味する。

- [0019] 《透明ポリマーフィルム》

本発明の透明ポリマーフィルムは、下記式(I)～(III)の全てを満足し、且つ、40℃・相対湿度90％における透湿度が、膜厚80 μ m換算で500g/(m²・day)以上であることを特徴とする。

$$\text{式(I): } Re < 5, \text{ 且つ, } |R_{th}| < 20$$

$$\text{式(II): } |Re(700) - Re(400)| < 5, \text{ 且つ, } |R_{th}(700) - R_{th}(400)| < 20$$

$$\text{式(III): } |Re(10\%) - Re(80\%)| < 5, \text{ 且つ, } |R_{th}(10\%) - R_{th}(80\%)| < 15$$

[式中、ReおよびRthは、それぞれ測定波長が632.8nmであるときの面内方向および膜厚方向のレターデーション値(単位;nm)を表し、Re(λ)およびRth(λ)は、それぞれ波長が λ (単位;nm)であるときの面内方向および膜厚方向のレターデーション値(単位;nm)を表し、Re(H%)およびRth(H%)は、それぞれ相対湿度がH(単位;%)における測定波長が632.8nmであるときの面内方向および膜厚方向のレターデーション値を表す。]

[0020] 本発明の透明ポリマーフィルムは前記式(I)～(III)の全てを満たすことで、波長によらずReとRthとが小さく、さらに、耐湿性に優れた光学異方性を示す。

[0021] [レターデーション]

まず、本発明における各レターデーションについて説明する。本明細書において、Re、Rth(単位;nm)は次の方法にしたがって求めたものである。まず、フィルムを25℃、相対湿度60%にて24時間調湿後、プリズムカップラー(MODEL2010 Prism Coupler: Metricon製)を用い、25℃、相対湿度60%において、632.8nmのHe-Neレーザーを用いて下記式(a)で表される平均屈折率(n)を求める。

$$\text{式(a): } n = (n_{\text{TE}} \times 2 + n_{\text{TM}}) / 3$$

[式中、 n_{TE} はフィルム平面方向の偏光で測定した屈折率であり、 n_{TM} はフィルム面法線方向の偏光で測定した屈折率である。]

続いて、調湿されたフィルムを、複屈折測定装置(ABR-10A:ユニオプト(株)製)を用い、25℃、相対湿度60%において、サンプルフィルム表面に対し垂直方向および、フィルム面内の遅相軸を傾斜軸(回転軸)としてフィルム面法線から±40°傾斜させた方向から632.8nmのHe-Neレーザーを用いてレターデーション値を測定し、さらに上記で求めた平均屈折率を用いて、 n_x 、 n_y 、 n_z をそれぞれ算出し、下記式(b)および(c)でそれぞれ表される面内方向のレターデーション値(Re)と膜厚方向のレターデーション値(Rth)とを算出する。

$$\text{式(b): } Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{式(c): } Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

[式中、 n_x はフィルム面内の遅相軸(x)方向の屈折率であり、 n_y はフィルム面内の進相軸(y)方向の屈折率であり、 n_z はフィルムの膜厚方向(フィルム面法線方向)の屈折率であり、 d はフィルム膜厚(nm)である。遅相軸はフィルム面内で屈折率が最大となる方向であり、進相軸はフィルム面内で屈折率が最小となる方向である。]

Re(λ)およびRth(λ)(単位;nm)は各々、波長 λ (単位;nm)における面内のレターデーションおよび厚さ方向のレターデーションを表す。

Re(λ)およびRth(λ)は、フィルムを25℃、相対湿度60%にて24時間調湿後、分光エリプソメーター(M-150;日本分光(株)製)を用い、25℃、相対湿度60%に

において、サンプルフィルム表面に対し垂直方向および、フィルム面内の遅相軸を傾斜軸(回転軸)としてフィルム面法線から $\pm 40^\circ$ 傾斜させた方向から、Xe光源を用いて前記方法に基づき波長 λ におけるレターデーション値を測定、算出したものである。

[0022] 相対湿度がH(単位;%)であるときの面内方向および膜厚方向のレターデーション値:Re(H%)およびRth(H%)は、フィルムを25℃、相対湿度H%にて24時間調湿後、25℃、相対湿度H%において、前記方法と同様にして、相対湿度H%における測定波長が632.8nmであるときのレターデーション値を測定、算出したものである。

[0023] 本発明の透明ポリマーフィルムのレターデーション値は、前記式(I)～(III)の全てを満足する。前記式(I)～(III)のいずれか一つでも満たさないと、フィルムのレターデーション値が視野角や波長、測定環境などによって変化してしまう。また、前記式(I)～(III)の全てを満足する本発明の透明ポリマーフィルムは、それぞれ下記式(Ia)～(IIIa)の全てを満たすことが好ましい。

$$\text{式(Ia): } \text{Re} < 4, \text{ 且つ, } | \text{Rth} | < 15$$

$$\text{式(IIa): } | \text{Re}(700) - \text{Re}(400) | < 5, \text{ 且つ, } \\ | \text{Rth}(700) - \text{Rth}(400) | < 15$$

$$\text{式(IIIa): } | \text{Re}(10\%) - \text{Re}(80\%) | < 4, \text{ 且つ, } \\ | \text{Rth}(10\%) - \text{Rth}(80\%) | < 10$$

[0024] 本発明の透明ポリマーフィルムは、それぞれ下記式(Ib)～(IIIb)の全てを満たすことがさらに好ましい。

$$\text{式(Ib): } \text{Re} < 2, \text{ 且つ, } | \text{Rth} | < 10$$

$$\text{式(IIb): } | \text{Re}(700) - \text{Re}(400) | < 5, \text{ 且つ, } \\ | \text{Rth}(700) - \text{Rth}(400) | < 10$$

$$\text{式(IIIb): } | \text{Re}(10\%) - \text{Re}(80\%) | < 2, \text{ 且つ, } \\ | \text{Rth}(10\%) - \text{Rth}(80\%) | < 8$$

[0025] これらのレターデーション値の搬送方向および幅方向のばらつきは、10nm以下であることが好ましく、8nm以下であることがより好ましく、6nm以下であることがさらに好ましい。

[0026] [透湿度]

次に透湿度について説明する。本発明において「透湿度」とは、塩化カルシウムを入れたカップを各々のフィルム試料を用いて蓋をし、且つ密閉したものを、40℃・相対湿度90%の条件で24時間放置した際の調湿前後の質量変化($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$)から評価した値である。

なお、透湿度は、温度の上昇に伴い上昇し、また、湿度の上昇に伴い上昇するが、各条件によらず、フィルム間における透湿度の大小関係は不変である。そのため、本発明においては40℃・相対湿度90%における前記質量変化の値を基準とする。また、透湿度は、膜厚の上昇に伴い低下し、膜厚の低下に伴い上昇するため、まず実測した透湿度に実測した膜厚を乗じ、それを80で割った値を本発明における「膜厚80 μm 換算の透湿度」とした。

[0027] 本発明の透明ポリマーフィルムの透湿度は、80 μm 換算で $500\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上である。前記80 μm 換算の透湿度を $500\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上としたフィルムを少なくとも1枚以上使用すると、偏光膜と貼り合わせた際、偏光膜や接着剤に含まれた水が迅速に乾燥するために生産性の観点や、初期偏光度の低下防止の観点から好ましい。前記80 μm 換算の透湿度としては、 $500 \sim 1500\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ が好ましく、 $600 \sim 1000\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ がさらに好ましい。

[0028] また、本発明の偏光板において、偏光膜を挟んで本発明の透明ポリマーフィルムの反対側に貼合される保護フィルムの透湿度は、80 μm 換算で $500\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 未満であることが好ましい。前記80 μm 換算の透湿度を $500\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 未満としたフィルムを、偏光膜を挟んで本発明の透明ポリマーフィルムの反対側に使用した偏光板を作製し、本発明のフィルムが液晶セル側になるように配置した液晶表示装置を作成すると、湿度もしくは湿熱に対する偏光板の耐久性が向上し、信頼性の高い液晶表示装置を提供することができるため、好ましい。このフィルムの80 μm 換算の透湿度としては、 $500\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 未満が好ましく、 $50 \sim 450\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ がより好ましく、 $100 \sim 400\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ がさらに好ましく、 $150 \sim 300\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ が最も好ましい。

[0029] [膜厚]

偏光板等に加工作業する際のハンドリング性や偏光板のカール、並びに、生産性の観

点から、本発明の透明ポリマーフィルムの膜厚は50～180 μm が好ましく、60～150 μm がより好ましく、80～120 μm がさらに好ましい。また、本発明の透明ポリマーフィルムの膜厚むらは、搬送方向および幅方向のいずれも0～2%であることが好ましく、0～1.5%がさらに好ましく、0～1%であることが特に好ましい。

[0030] [ポリマー]

本発明の透明ポリマーフィルムの構成要素となるポリマーとしては、セルロースエステル、ポリエステル、ポリカーボネート、シクロオレフィンポリマー、ビニルポリマー、ポリアミドおよびポリイミド等を挙げることができる。前記ポリマーは、適切な透湿度を達成するために、主鎖もしくは側鎖に水酸基、アミド、イミドまたはエステル等の親水的な構造を有することが好ましい。前記ポリマーとしては、セルロースエステルが好ましい。前記ポリマーとしては、粉末や粒子状のものを使用することができ、また、ペレット化したものも用いることができる。

前記ポリマーの含水率は、1.0質量%以下であることが好ましく、0.7質量%以下であることがさらに好ましく、0.5質量%以下であることが最も好ましい。また、前記含水率は場合により0.2質量%以下であることが好ましい。前記ポリマーの含水率が好ましい範囲内にない場合には、前記ポリマーを加熱などにより乾燥してから使用することが好ましい。

これらのポリマーは単独で用いてもよいし、2種類以上のポリマーを併用してもよい。

[0031] [セルロースエステル]

前記セルロースエステルとしては、セルロースエステル化合物、および、セルロースを原料として生物的或いは化学的に官能基を導入して得られるエステル置換セルロース骨格を有する化合物が挙げられ、その中でもセルロースアシレートが特に好ましい。

なお、本発明の透明ポリマーフィルムの主成分としてのポリマーとしては、上述のセルロースアシレートを用いることが好ましい。ここで、「主成分としてのポリマー」とは、単一のポリマーからなる場合には、そのポリマーのことを示し、複数のポリマーからなる場合には、構成するポリマーのうち、最も質量分率の高いポリマーのことを示す。

[0032] 前記セルロースエステルは、セルロースと酸とのエステルである。前記エステルを構成する酸としては、有機酸が好ましく、カルボン酸がより好ましく、炭素原子数が2〜22の脂肪酸がさらに好ましく、炭素原子数が2〜4の低級脂肪酸が最も好ましい。

前記セルロースアシレートは、セルロースとカルボン酸とのエステルである。前記セルロースアシレートは、セルロースを構成するグルコース単位の2位、3位および6位に存在するヒドロキシル基の水素原子の全部または一部が、アシル基で置換されている。前記アシル基の例としては、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、ピバロイル、ヘプタノイル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、トリデカノイル、テトラデカノイル、ヘキサデカノイル、オクタデカノイル、シクロヘキサンカルボニル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、および、シンナモイルが挙げられる。前記アシル基としては、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ドデカノイル、オクタデカノイル、ピバロイル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイルが好ましく、アセチル、プロピオニル、ブチリルが最も好ましい。

前記セルロースセルロースは、セルロースと複数の酸とのエステルであってもよい。また、前記セルロースアシレートは、複数のアシル基で置換されていてもよい。

[0033] 本発明の透明ポリマーフィルムにおいては、炭素原子数2〜4のカルボン酸とのエステルを有するセルロースアシレートが特に好ましく、具体的には、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、または、セルロースブチレートが挙げられる。これらの具体的な置換度については後述するが、本発明の透明ポリマーフィルムにおいては、 R_e と R_{th} とを低下させるため、前記セルロースエステルの全置換度は適切な範囲内にされることが好ましい。また、前記セルロースエステルとしては、セルロースアセテートよりも疎水的なプロピオニル基やブチリル基を導入することにより、フィルムのレターデーションの湿度依存性を低下させることができる。同時に嵩高い置換基の導入によりフィルムが低密度化するため、透湿度を上昇させることができる。

[0034] 前記セルロースアシレートが、セルロースアセテートプロピオネートやセルロースプロピオネートの場合は、セルロースの水酸基へのアシル置換度が下記式(IV)および(V)の両方を満足することが好ましい。

式(IV): $2.70 \leq SA + SP \leq 3.00$

式(V): $2.00 \leq SP \leq 2.95$

[式中、SAおよびSPは、それぞれセルロースの水酸基に置換されているアセチル基の置換度およびプロピオニル基の置換度を表す。]

[0035] また、前記セルロースの水酸基へのアシル置換度は下記式(IVa)および(Va)の両方を満足することがさらに好ましい。

式(IVa): $2.80 \leq SA + SP \leq 2.95$

式(Va): $2.20 \leq SP \leq 2.95$

[0036] さらに、前記セルロースの水酸基へのアシル置換度は下記式(IVb)および(Vb)の両方を満足することが特に好ましい。

式(IVb): $2.85 \leq SA + SP \leq 2.95$

式(Vb): $2.40 \leq SP \leq 2.90$

[0037] 一方、前記セルロースアシレートが、セルロースアセテートブチレートやセルロースブチレートの場合は、セルロースの水酸基へのアシル置換度が下記式(VI)および(VII)の両方を満足することが好ましい。

式(VI): $2.80 \leq SA + SB \leq 3.00$

式(VII): $1.50 \leq SB \leq 2.50$

[式中、SAおよびSBは、それぞれセルロースの水酸基に置換されているアセチル基の置換度およびブチリル基の置換度を表す。]

[0038] また、前記セルロースの水酸基へのアシル置換度は下記式(VIa)および(VIIa)の両方を満足することがさらに好ましい。

式(VIa): $2.85 \leq SA + SB \leq 3.00$

式(VIIa): $1.50 \leq SB \leq 2.30$

[0039] さらに、前記セルロースの水酸基へのアシル置換度は下記式(VIb)および(VIIb)の両方を満足することが特に好ましい。

式(VIb): $2.90 \leq SA + SB \leq 3.00$

式(VIIb): $1.50 \leq SB \leq 2.00$

[0040] セルロースアセテートブチレートやセルロースブチレートでは、他のセルロースアシ

レートと同様、全置換度の上昇に伴いRthが低下する。しかし、ブチリル基はフレキシブルな構造を有するが故に、製膜時の圧縮力により側鎖が面内に寝てRthを増加させる働きをする。このため、前記セルロースアシレートがセルロースアセテートブチレートやセルロースブチレートの場合は、側鎖がアセチル基やプロピオニル基からなる場合よりも全置換度は高いことが好ましい。

[0041] セルロースアシレートの合成方法について、基本的な原理は、右田伸彦他、木材化学180～190頁(共立出版、1968年)に記載されている。セルロースアシレートの代表的な合成方法としては、カルボン酸無水物－カルボン酸－硫酸触媒による液相アシル化法が挙げられる。具体的には、まず、綿花リンタや木材パルプ等のセルロース原料を適量の酢酸などのカルボン酸で前処理した後、予め冷却したアシル化混液に投入してエステル化し、完全セルロースアシレート(2位、3位および6位のアシル置換度の合計が、ほぼ3.00)を合成する。前記アシル化混液は、一般に溶媒としてのカルボン酸、エステル化剤としてのカルボン酸無水物および触媒としての硫酸を含む。また、前記カルボン酸無水物は、これと反応するセルロースおよび系内に存在する水分の合計よりも、化学量論的に過剰量で使用する事が普通である。

[0042] 次に、アシル化反応終了後に、系内に残存している過剰カルボン酸無水物の加水分解を行うために、水または含水酢酸を添加する。さらに、エステル化触媒を一部中和するために、中和剤(例えば、カルシウム、マグネシウム、鉄、アルミニウムまたは亜鉛の炭酸塩、酢酸塩、水酸化物または酸化物)を含む水溶液を添加してもよい。さらに、得られた完全セルロースアシレートを少量のアシル化反応触媒(一般には、残存する硫酸)の存在下で、20～90℃に保つことにより鹼化熟成し、所望のアシル置換度および重合度を有するセルロースアシレートまで変化させる。所望のセルロースアシレートが得られた時点で、系内に残存している触媒を前記中和剤などを用いて完全に中和するか、或いは、前記触媒を中和することなく水若しくは希酢酸中にセルロースアシレート溶液を投入(或いは、セルロースアシレート溶液中に、水または希酢酸を投入)してセルロースアシレートを分離し、洗浄および安定化处理により目的物であるセルロースアシレートを得ることができる。

[0043] 前記セルロースエステルの重合度は、セルロースエステルを溶液流延製膜する場

合には、粘度平均重合度で150～500が好ましく、200～400がより好ましく、220～350がさらに好ましい。また、セルロースエステルを熔融製膜する場合には、粘度平均重合度で100～300が好ましく、120～250がより好ましく、130～200がさらに好ましい。前記粘度平均重合度は、宇田らの極限粘度法(宇田和夫、斉藤秀夫、繊維学会誌、第18巻第1号、105～120頁、1962年)の記載に従って測定することができる。前記粘度平均重合度の測定方法については、特開平9-95538号公報にも記載がある。

[0044] また、低分子成分が少ないセルロースエステルは、平均分子量(重合度)が高いが、粘度は通常のセルロースエステルよりも低い値になる。このような低分子成分の少ないセルロースエステルは、通常の方法で合成したセルロースエステルから低分子成分を除去することにより得ることができる。低分子成分の除去は、セルロースエステルを適当な有機溶媒で洗浄することにより行うことができる。また、低分子成分の少ないセルロースエステルを合成により得ることもできる。低分子成分の少ないセルロースエステルを合成する場合、アシル化反応における硫酸触媒量を、セルロース100質量に対して0.5～25質量部に調整することが好ましい。前記硫酸触媒の量を前記範囲にすると、分子量分布の点でも好ましい(分子量分布の均一な)セルロースエステルを合成することができる。

[0045] セルロースエステルの原料綿や合成方法については、発明協会公開技報(公技番号2001-1745号、2001年3月15日発行、発明協会)7～12頁にも記載がある。

また、本発明において好ましく使用されるセルロースアシレートの手順については、後述する合成例1および合成例2を参照することができる。

[0046] [ポリマーフィルムの作製]

本発明の透明ポリマーフィルムは、ポリマーや各種添加剤を含有するポリマー溶液から溶液流延製膜方法によって製膜することで作製することができる。また、本発明のポリマーや各種添加剤の混合物の融点が、分解温度よりも低い場合には、熔融流延製膜方法によって製膜することで作製することもできる。本発明の透明ポリマーフィルムは熔融流延製膜方法によって製膜することもでき、熔融流延製膜方法については、特開2000-352620号公報などに記載がある。

[0047] [溶液流延製膜]

＜ポリマー溶液＞

(溶媒)

本発明の透明ポリマーフィルムは、例えば、ポリマーや必要に応じて各種添加剤を含有するポリマー溶液を溶液流延製膜方法等によって製膜することで、作製することができる。

本発明の透明ポリマーフィルムの作製に用いられるポリマー溶液(好ましくはセルロースエステル溶液)の主溶媒としては、該ポリマーの良溶媒である有機溶媒を好ましく用いることができる。このような有機溶媒としては、沸点が80℃以下の有機溶媒が乾燥負荷低減の観点からより好ましい。前記有機溶媒の沸点は、10～80℃であることがさらに好ましく、20～60℃であることが特に好ましい。また、場合により沸点が30～45℃である有機溶媒も前記主溶媒として好適に用いることができる。

[0048] このような主溶媒としては、ハロゲン化炭化水素、エステル、ケトン、エーテル、アルコールおよび炭化水素などが挙げられ、これらは分岐構造若しくは環状構造を有していてもよい。また、前記主溶媒は、エステル、ケトン、エーテルおよびアルコールの官能基(即ち、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OH$)のいずれかを二つ以上有していてもよい。さらに、前記エステル、ケトン、エーテルおよびアルコールの炭化水素部分における水素原子は、ハロゲン原子(特に、フッ素原子)で置換されていてもよい。なお、本発明の透明ポリマーフィルムの作製に用いられるポリマー溶液(好ましくはセルロースエステル溶液)の主溶媒とは、単一の溶媒からなる場合には、その溶媒のことを示し、複数の溶媒からなる場合には、構成する溶媒のうち、最も質量分率の高い溶媒のことを示す。

[0049] 前記ハロゲン化炭化水素としては、塩素化炭化水素がより好ましく、例えば、ジクロロメタンおよびクロロホルムなどが挙げられ、ジクロロメタンがさらに好ましい。

前記エステルとしては、例えば、メチルホルメート、エチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートなどが挙げられる。

前記ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。

前記エーテルとしては、例えば、ジエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテ

ル、ジイソプロピルエーテル、ジメキシメタン、1, 3-ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどが挙げられる。

前記アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノールなどが挙げられる。

前記炭化水素としては、例えば、n-ペンタン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエンなどが挙げられる。

[0050] これら主溶媒と併用される有機溶媒としては、ハロゲン化炭化水素、エステル、ケトン、エーテル、アルコールおよび炭化水素などが挙げられ、これらは分岐構造若しくは環状構造を有していてもよい。また、前記有機溶媒としては、エステル、ケトン、エーテルおよびアルコールの官能基(即ち、-O-、-CO-、-COO-、-OH)のいずれか二つ以上を有していてもよい。さらに、前記エステル、ケトン、エーテルおよびアルコールの炭化水素部分における水素原子は、ハロゲン原子(特に、フッ素原子)で置換されていてもよい。

[0051] 前記ハロゲン化炭化水素としては、塩素化炭化水素がより好ましく、例えば、ジクロロメタンおよびクロロホルムなどが挙げられ、ジクロロメタンがさらに好ましい。

前記エステルとしては、例えば、メチルホルメート、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテート、ペンチルアセテートなどが挙げられる。

前記ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンなどが挙げられる。

前記エーテルとしては、例えば、ジエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメキシメタン、ジメキシエタン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、アニソール、フェネトールなどが挙げられる。

前記アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、

2-メチル-2-ブタノール、シクロヘキサノール、2-フルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールなどが挙げられる。

前記炭化水素としては、例えば、n-ペンタン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

前記2種類以上の官能基を有する有機溶媒としては、例えば、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、メチルアセトアセテートなどが挙げられる。

[0052] 本発明の透明ポリマーフィルムを構成するポリマーがセルロースアシレートを含む場合、全溶媒中に5～30質量%、より好ましくは7～25質量%、さらに好ましくは10～20質量%のアルコールを含有することがバンドからの剥離荷重低減の観点から好ましい。

また、Rth低減の観点から、本発明の透明ポリマーフィルムの作製に用いられる前記ポリマー溶液は、乾燥過程初期においてハロゲン化炭化水素とともに揮発する割合が小さく、次第に濃縮される沸点が95℃以上であり、且つ、セルロースエステルの貧溶媒である有機溶媒を1～15質量%、より好ましくは1.5～13質量%、さらに好ましくは2～10質量%含有することが好ましい。

[0053] 本発明の透明ポリマーフィルムの作製に用いられるポリマー溶液の溶媒として好ましく用いられる有機溶媒の組み合わせの例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、比率の数値は、質量部を意味する。

- [0054] (1)ジクロロメタン/メタノール/エタノール/ブタノール=80/10/5/5
(2)ジクロロメタン/メタノール/エタノール/ブタノール=80/5/5/10
(3)ジクロロメタン/イソブチルアルコール=90/10
(4)ジクロロメタン/アセトン/メタノール/プロパノール=80/5/5/10
(5)ジクロロメタン/メタノール/ブタノール/シクロヘキサン=80/8/10/2 (6)
ジクロロメタン/メチルエチルケトン/メタノール/ブタノール=80/10/5/5
(7)ジクロロメタン/ブタノール=90/10
(8)ジクロロメタン/アセトン/メチルエチルケトン/エタノール/ブタノール=68/1

0/10/7/5

(9)ジクロロメタン/シクロペンタノン/メタノール/ペンタノール=80/2/15/3

(10)ジクロロメタン/メチルアセテート/エタノール/ブタノール=70/12/15/3

(11)ジクロロメタン/メチルエチルケトン/メタノール/ブタノール=80/5/5/10

(12)ジクロロメタン/メチルエチルケトン/アセトン/メタノール/ペンタノール=50
/20/15/5/10

(13)ジクロロメタン/1, 3-ジオキソラン/メタノール/ブタノール=70/15/5/
10

(14)ジクロロメタン/ジオキサン/アセトン/メタノール/ブタノール=75/5/10
/5/5

(15)ジクロロメタン/アセトン/シクロペンタノン/エタノール/イソブチルアルコー
ル/シクロヘキサン=60/18/3/10/7/2

(16)ジクロロメタン/メチルエチルケトン/アセトン/イソブチルアルコール=70/1
0/10/10

(17)ジクロロメタン/アセトン/エチルアセテート/ブタノール/ヘキサン=69/10
/10/10/1

(18)ジクロロメタン/メチルアセテート/メタノール/イソブチルアルコール=65/1
5/10/10

(19)ジクロロメタン/シクロペンタノン/エタノール/ブタノール=85/7/3/5

(20)アセトン/エタノール/ブタノール=80/15/5

(21)メチルアセテート/アセトン/メタノール/ブタノール=75/10/10/5(22)
ジクロロメタン=100

(23)1, 3-ジオキソラン=100

[0055] (溶液濃度)

調製する前記ポリマー溶液中のポリマー濃度は、10～50質量%が好ましく、13～40質量%がさらに好ましく、15～30質量%が最も好ましい。

前記ポリマー濃度は、ポリマーを溶媒に溶解する段階で所定の濃度になるように調整することができる。また予め低濃度(例えば9～14質量%)の溶液を調製した後に、

溶媒を蒸発させる等によって濃縮してもよい。さらに、予め高濃度の溶液を調製後に、希釈してもよい。また、添加剤を添加することで、ポリマーの濃度を低下させることもできる。

[0056] (添加剤)

本発明の透明ポリマーフィルムの作製に用いられる前記ポリマー溶液は、各調製工程において用途に応じた各種の液体または固体の添加剤を含むことができる。前記添加剤の例としては、可塑剤(好ましい添加量はポリマーに対して0.01~10質量%、以下同様)、紫外線吸収剤(0.001~1質量%)、平均粒子サイズが5~3000nmである微粒子粉体(0.001~1質量%)、フッ素系界面活性剤(0.001~1質量%)、剥離剤(0.0001~1質量%)、劣化防止剤(0.0001~1質量%)、光学異方性制御剤(0.01~10質量%)、赤外線吸収剤(0.001~1質量%)が含まれる。

[0057] 前記可塑剤や前記光学異方性制御剤は、分子量3000以下の有機化合物であり、好ましくは疎水部と親水部とを併せ持つ化合物である。これらの化合物は、ポリマー鎖間で配向することにより、レターデーション値を変化させる。さらに、これらの化合物は、本発明で特に好ましく用いられるセルロースアシレートと併用することで、フィルムの疎水性を向上させ、レターデーションの湿度変化を低減させることができる。また、前記紫外線吸収剤や前記赤外線吸収剤を併用することで、効果的にレターデーションの波長依存性を制御することもできる。本発明の透明ポリマーフィルムに用いられる添加剤は、いずれも乾燥過程での揮散が実質的にないものが好ましい。

[0058] レターデーションの湿度変化低減を図る観点からは、これらの添加剤の添加量が多いほうが好ましいが、添加量の増大に伴い、ポリマーフィルムのガラス転移温度(T_g)低下や、フィルムの製造工程における添加剤の揮散問題を引き起こしやすくなる。従って、本発明においてより好ましく用いられるセルロースアセテートプロピオネートやセルロースプロピオネートなどのセルロースアシレートをポリマーとして用いる場合、前記分子量3000以下の添加剤の添加量は、前記ポリマーに対し2~10質量%が好ましく、3~10質量%がより好ましく、4~9質量%がさらに好ましい。また、本発明において、より好ましく用いられるセルロースアセテートブチレートやセルロースブチレートの場合、前記分子量3000以下の添加剤の添加量は、前記ポリマーに対し0~

8質量%が好ましく、2～8質量%がより好ましく、4～8質量%がさらに好ましい。

[0059] 本発明の透明ポリマーフィルムを構成するポリマーとしてセルロースアシレートを用いる場合に好適に用いることのできる可塑剤については、特開2001-151901号公報に記載がある。また、赤外吸収剤については、特開平2001-194522号公報に記載がある。添加剤を添加する時期は、添加剤の種類に応じて適宜決定することができる。また、前記添加剤については、公開技報(公技番号2001-1745号、2001年3月15日発行、発明協会)16頁～22頁にも記載がある。なお、本発明の透明ポリマーフィルムが多層構造を有する場合、例えば、特開平2001-151902号公報に記載されているように、各層における添加剤の種類や量が異なってもよい。

[0060] <ポリマー溶液の調製>

前記ポリマー溶液の調製は、例えば、特開昭58-127737号公報、同61-106628号公報、特開平2-276830号公報、同4-259511号公報、同5-163301号公報、同9-95544号公報、同10-45950号公報、同10-95854号公報、同11-71463号公報、同11-302388号公報、同11-322946号公報、同11-322947号公報、同11-323017号公報、特開2000-53784号公報、同2000-273184号公報、同2000-273239号公報に記載されている調製方法に準じて行うことができる。具体的には、ポリマーと溶媒とを混合攪拌し膨潤させ、場合により冷却や加熱等を実施して溶解させた後、これをろ過してポリマー溶液を得る。なお、本発明においてより好ましく用いられるセルロースアセテートプロピオネート、セルロースプロピオネート、セルロースアセテートブチレートやセルロースブチレートポリマー溶液の調製工程においては、一般に溶媒への溶解性に優れるため、積極的に冷却や加熱を行わなくてもよい。

[0061] 本発明におけるポリマー溶液は、30℃での粘度が1～400Pa・sであることが好ましく、10～200Pa・sであることがさらに好ましい。

本発明におけるポリマー溶液の粘度は、試料溶液1mLを直径4cm且つコーン角2°の容器(STEEL CONE、TA Instruments社製)に入れ、レオメーター(CLS 500、TA Instruments社製)を用いて測定することができる。なお、測定条件については、装置に付属の条件(Oscillation Step/Temperature Ramp)を用いて

測定することができる。なお、試料溶液を予め測定開始温度にて液温一定となるまで保温した後に、測定を開始する。

[0062] <流延、乾燥>

本発明の透明ポリマーフィルムは、従来の溶液流延製膜方法に従い、従来の溶液流延製膜装置を用いて製造できる。具体的には、溶解機(釜)で調製されたドープ(ポリマー溶液)を、ろ過後、貯蔵釜で一旦貯蔵し、ドープに含まれている泡を脱泡して最終調製することができる。ドープは30℃に保温し、ドープ排出口から、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギヤポンプを通して加圧型ダイに送り、ドープを加圧型ダイの口金(スリット)からエンドレスに走行している流延部の金属支持体の上に均一に流延する(流延工程)。次いで、金属支持体がほぼ一周した剥離点で、生乾きのドープ膜(ウェブとも呼ぶ)を金属支持体から剥離する。

[0063] 前記流延工程では、2種類以上のポリマー溶液を同時または逐次共流延してもよい。また、前記2種類以上のポリマー溶液は、組成が全く同一であってもよい。2種類以上のポリマー溶液の組成が異なる場合、溶媒または添加剤の種類を溶液毎に変更することもできる。さらに、2種類以上の溶液は、濃度が異なってもよいし、ポリマーの会合体分子量が異なってもよい。また、2種類以上の溶液は、異なる温度で保持してもよい。

[0064] 金属支持体から剥離して得られるウェブの両端をクリップで挟み、幅保持しながらテンターで搬送して乾燥し、続いて乾燥装置のロール群で搬送し乾燥を終了して巻き取り機で所定の長さに巻き取る。テンターとロール群の乾燥装置との組み合わせはその目的により変わる。

ここで、本発明の如く、レターデーション値の低いフィルムを得るためには、ポリマーの一次構造を適切に選択するだけでなく、フィルムのポリマー主鎖の間隔を広げる方法も有効である。そこで、既に述べたような高沸点貧溶媒である有機溶媒や、可塑剤や光学異方性制御剤などの添加剤を含有させる方法が有効である。また、乾燥完了後にフィルムを冷却する際には、フィルム温度がガラス転移温度(T_g)を上回り、主鎖間隔が広がっている状態から急速に冷却し、主鎖間隔が広いままクエンチさせる方法が有効である。従って、通常は100℃/分程度で冷却しているが、-30～10℃程

度の除湿風を吹き込むことにより、110～600℃／分、より好ましくは120～350℃／分、さらに好ましくは150～300℃／分で冷却することが好ましい。

- [0065] このようにして乾燥の終了したフィルム中の残留溶剤量は0～5質量％が好ましく、より好ましくは0～2質量％、さらに好ましくは0～1質量％である。乾燥終了後、両端をトリミングしてフィルムを巻き取る。本発明の透明ポリマーフィルムの好ましい幅は0.5～5mであり、より好ましくは0.7～3mであり、さらに好ましくは1～2mである。また、本発明の透明ポリマーフィルムの好ましい巻長は300～30000mであり、より好ましくは500～10000mであり、さらに好ましくは1000～7000mである。

[0066] [溶融製膜]

＜ポリマーペレット＞

(添加剤)

溶融製膜では、溶液流延製膜で用いられる添加剤と同様の添加剤(可塑剤、紫外線吸収剤、平均粒子サイズが5～3000nmである微粒子粉体、フッ素系界面活性剤、剥離剤、劣化防止剤、光学異方性制御剤、赤外線吸収剤)を使用することができる。ただし、溶融製膜においては、添加剤はポリマーの融点を低下させ、製膜特性を向上させる働きがあるため、ポリマーに対して2～20質量％含有させることが好ましく、3～18質量％含有させることがより好ましく、4～15質量％含有させることがさらに好ましい。2質量％以上であれば上記効果が十分達成させやすく、一方、20質量％以下であれば泣き出し(添加剤の表面析出)の発生を抑えやすい。

前記添加剤および光学異方性制御剤としては、溶液流延製膜で好ましく用いられる有機化合物を使用することができ、さらに下記多価アルコール系可塑剤を好ましく使用することができる。

[0067] (可塑剤)

溶融製膜において好ましく用いられる多価アルコール系可塑剤は、セルロース脂肪酸エステルとの相溶性が良く、また熱可塑化効果が顕著に現れるグリセリンエステル、ジグリセリンエステルなどグリセリン系のエステル化合物や、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールの水酸基にアシル基が結合した化合物などである。

- [0068] 具体的なグリセリンエステルとして、グリセリンジアセテートステアレート、グリセリンジアセテートパルミテート、グリセリンジアセテートミスチレート、グリセリンジアセテートラウレート、グリセリンジアセテートカプレート、グリセリンジアセテートノナネート、グリセリンジアセテートオクタノエート、グリセリンジアセテートヘプタノエート、グリセリンジアセテートヘキサノエート、グリセリンジアセテートペンタノエート、グリセリンジアセテートオレート、グリセリンアセテートジカプレート、グリセリンアセテートジノナネート、グリセリンアセテートジオクタノエート、グリセリンアセテートジヘプタノエート、グリセリンアセテートジカプロエート、グリセリンアセテートジバレレート、グリセリンアセテートジブチレート、グリセリンジプロピオネートカプレート、グリセリンジプロピオネートラウレート、グリセリンジプロピオネートミスチレート、グリセリンジプロピオネートパルミテート、グリセリンジプロピオネートステアレート、グリセリンジプロピオネートオレート、グリセリントリブチレート、グリセリントリペンタノエート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリンプロピオネートラウレート、グリセリンオレートプロピオネートなどが挙げられるが、本発明で用いることができるものはこれに限定されず、これらを単独もしくは併用して使用することができる。
- [0069] この中でも、グリセリンジアセテートカプリレート、グリセリンジアセテートペラルゴネート、グリセリンジアセテートカプレート、グリセリンジアセテートラウレート、グリセリンジアセテートミリステート、グリセリンジアセテートパルミテート、グリセリンジアセテートステアレート、グリセリンジアセテートオレートが好ましい。
- [0070] ジグリセリンエステルの具体的な例としては、ジグリセリントトラアセテート、ジグリセリントトラプロピオネート、ジグリセリントトラブチレート、ジグリセリントトラバレレート、ジグリセリントトラヘキサノエート、ジグリセリントトラヘプタノエート、ジグリセリントトラカプリレート、ジグリセリントトラペラルゴネート、ジグリセリントトラカプレート、ジグリセリントトララウレート、ジグリセリントトラミスチレート、ジグリセリントトラパルミテート、ジグリセリントリアセテートプロピオネート、ジグリセリントリアセテートブチレート、ジグリセリントリアセテートバレレート、ジグリセリントリアセテートヘキサノエート、ジグリセリントリアセテートヘプタノエート、ジグリセリントリアセテートカプリレート、ジグリセリントリアセテートペラルゴネート、ジグリセリントリアセテートカプレート、ジグリセリントリアセテート

ラウレート、ジグリセリントリアセテートミスチレート、ジグリセリントリアセテートパルミテート、ジグリセリントリアセテートステアレート、ジグリセリントリアセテートオレート、ジグリセリンジアセテートジプロピオネート、ジグリセリンジアセテートジブチレート、ジグリセリンジアセテートジバレレート、ジグリセリンジアセテートジヘキサノエート、ジグリセリンジアセテートジヘプタノエート、ジグリセリンジアセテートジカプリレート、ジグリセリンジアセテートジペラルゴネート、ジグリセリンジアセテートジカプレート、ジグリセリンジアセテートジラウレート、ジグリセリンジアセテートジミスチレート、ジグリセリンジアセテートジパルミテート、ジグリセリンジアセテートジステアレート、ジグリセリンジアセテートジオレート、ジグリセリンアセテートトリプロピオネート、ジグリセリンアセテートトリブチレート、ジグリセリンアセテートトリバレレート、ジグリセリンアセテートトリヘキサノエート、ジグリセリンアセテートトリヘプタノエート、ジグリセリンアセテートトリカプリレート、ジグリセリンアセテートトリペラルゴネート、ジグリセリンアセテートトリカプレート、ジグリセリンアセテートトリラウレート、ジグリセリンアセテートトリミスチレート、ジグリセリンアセテートトリパルミテート、ジグリセリンアセテートトリステアレート、ジグリセリンアセテートトリオレート、ジグリセリンラウレート、ジグリセリンステアレート、ジグリセリンカプリレート、ジグリセリンミリストート、ジグリセリンオレートなどのジグリセリンの混酸エステルなどが挙げられるが、本発明で用いることができるものはこれらに限定されず、これらを単独もしくは併用して使用することができる。

[0071] この中でも、ジグリセリントトラアセテート、ジグリセリントトラプロピオネート、ジグリセリントトラブチレート、ジグリセリントトラカプリレート、ジグリセリントトララウレートが好ましい。

[0072] ポリアルキレングリコールの具体的な例としては、平均分子量が200～1000のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどが挙げられるが、本発明で用いることができるものはこれらに限定されず、これらを単独もしくは併用して使用することができる。

[0073] ポリアルキレングリコールの水酸基にアシル基が結合した化合物の具体的な例として、ポリオキシエチレンアセテート、ポリオキシエチレンプロピオネート、ポリオキシエチレンブチレート、ポリオキシエチレンバリレート、ポリオキシエチレンカプロエート、ポ

リオキシエチレンヘプタノエート、ポリオキシエチレンオクタノエート、ポリオキシエチレンノナノエート、ポリオキシエチレンカプレート、ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンミリスチレート、ポリオキシエチレンパルミテート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンオレート、ポリオキシエチレンリノレート、ポリオキシプロピレンアセテート、ポリオキシプロピレンプロピオネート、ポリオキシプロピレンブチレート、ポリオキシプロピレンバリレート、ポリオキシプロピレンカプロエート、ポリオキシプロピレンヘプタノエート、ポリオキシプロピレンオクタノエート、ポリオキシプロピレンノナノエート、ポリオキシプロピレンカプレート、ポリオキシプロピレンラウレート、ポリオキシプロピレンミリスチレート、ポリオキシプロピレンパルミテート、ポリオキシプロピレンステアレート、ポリオキシプロピレンオレート、ポリオキシプロピレンリノレートなどが挙げられるが、本発明で用いることができるものはこれに限定されず、これらを単独もしくは併用して使用することができる。

[0074] さらにこれらの多価アルコール系可塑剤の上記効果を十分に発現させるためには、下記条件でセルロースアシレートと多価アルコールを混合したペレットを混練機で溶融し、ダイ(好ましくはTダイ)から押し出して製膜するが、混練機入口温度(T1)より混練機出口温度(T2)を高くするのが好ましく、さらに好ましくはダイ温度(T3)をT2より高くするのが好ましい。即ち、溶融が進むにつれ温度を上昇してゆくことが好ましい。入口から急激に昇温すると、多価アルコールが先に溶解して液化し、この中でセルロースアシレートは浮遊したようになり、十分な剪断力をスクリュウから受けることができず、不溶解物が発生する。このような十分混合の進んでいないものは、上記のような可塑剤の効果を発現できず、溶融押出し後のメルトフィルムの表裏差を抑制する効果が得られない。さらにこのような溶解不良物は製膜後にフィッシュアイ状の異物となる。このような異物は偏光板で観察しても輝点とならず、むしろフィルム背面から光を投射しスクリーン状で観察することで視認できる。さらにフィッシュアイはダイ出口で尾引きを引き起こし、ダイラインも増加させる。

T1は150～200℃が好ましく、より好ましくは160～195℃、さらに好ましくは165℃～190℃である。T2は190～234℃が好ましく、より好ましくは200～230℃、さら

に好ましくは200～225℃である。このような熔融温度T1, T2は234℃以下であることが肝要である。この温度を超えると製膜フィルムの弾性率が高くなり易い。これは高温で熔融したためにセルロースアシレートに分解が起こり、これが架橋を引き起こし弾性率を上昇させるためと思われる。ダイ温度T3は200～235℃未満が好ましく、より好ましくは205～230℃、さらに好ましくは205℃～225℃である。

[0075] (安定剤)

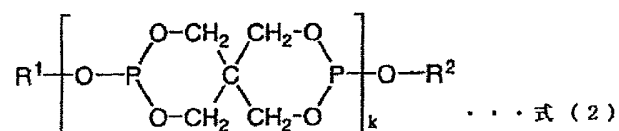
安定剤としてフォスファイト系化合物、亜リン酸エステル系化合物のいずれか、もしくは両方を用いることが好ましい。これにより、経時劣化を抑制できるうえ、ダイラインも改善できる。これは、これらの化合物がレベリング剤として働き、ダイの凹凸により形成されたダイラインを解消するためである。

これらの安定剤の配合量は、ポリマーに対して0.005～0.5質量%であるのが好ましく、より好ましくは0.01～0.4質量%であり、さらに好ましくは0.02～0.3質量%である。

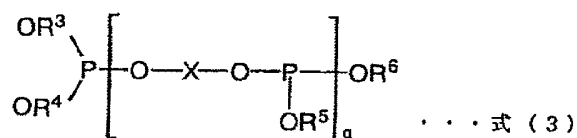
[0076] 1) フォスファイト系安定剤

具体的なホスファイト系着色防止剤は、特に限定されないが、下記式(2)～(4)で示されるホスファイト系着色防止剤が好ましい。

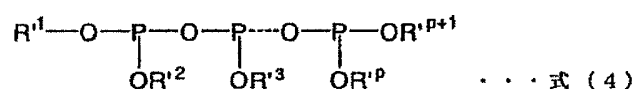
[0077] [化1]



[0078] [化2]



[0079] [化3]



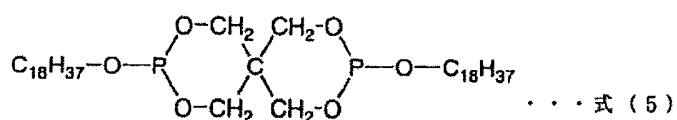
[0080] (ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ ・・・ $R^{p'}$ 、 $R^{p+1'}$ は水素原子または炭素

数4～23のアルキル基、アリール基、アルコシアルキル基、アリールオシアルキル基、アルコシアリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、ポリアリールオシアルキル基、ポリアルコシアルキル基およびポリアルコシアリール基からなる群から選択された基を示す。但し、式(2)、(3)、(4)のそれぞれの式中のRが全て水素原子になることはない。式(3)で示されるホスファイト系着色防止剤中のXは脂肪族鎖、芳香核を側鎖に有する脂肪族鎖、芳香核を鎖中に有する脂肪族鎖および上記鎖中に2個以上連続しない酸素原子を包含する鎖からなる群から選択された基を示す。また、k、qは1以上の整数、pは3以上の整数を示す。)

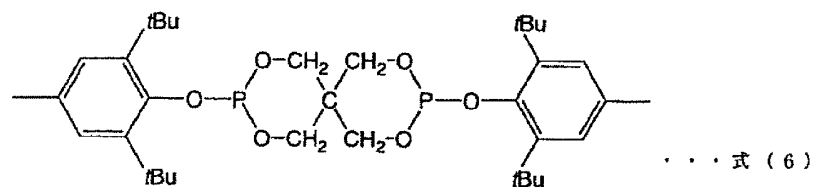
これらのホスファイト系着色防止剤のk、qの数は好ましくは1～10である。k、qの数が1以上にすることで加熱時の揮発性が小さくなり、10以下にすることでセルロースアセテートプロピオネートとの相溶性が向上するため好ましい。また、pの値は3～10が好ましい。3以上にすることで加熱時の揮発性が小さくなり、10以下にすることでセルロースアセテートプロピオネートとの相溶性が向上するため好ましい。

[0081] 上記式(2)で表されるホスファイト系着色防止剤の具体例としては、下記式(5)～(8)で表されるものが好ましい。

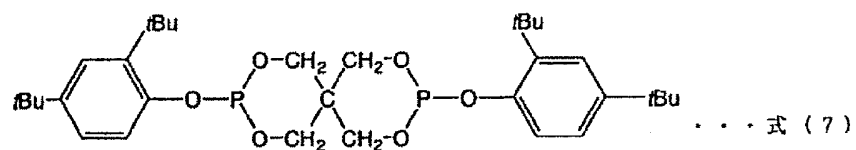
[0082] [化4]



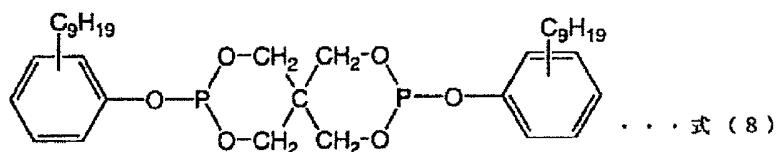
[0083] [化5]



[0084] [化6]

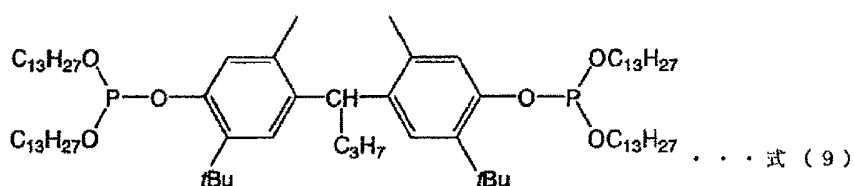


[0085] [化7]

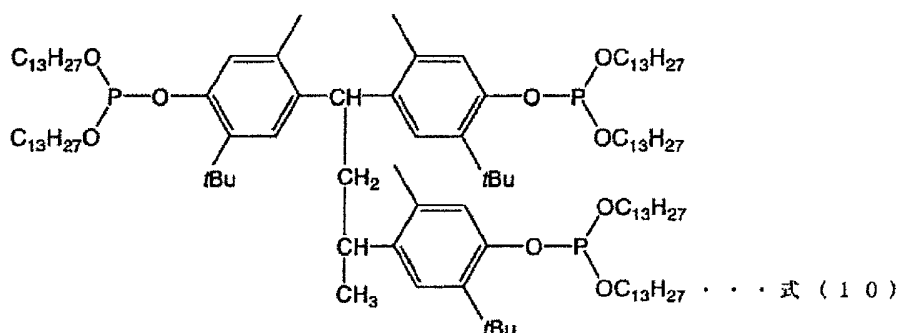


[0086] また、上記式(3)で表されるホスファイト系着色防止剤の具体例としては、下記式(9)、(10)、(11)で表されるものが好ましい。

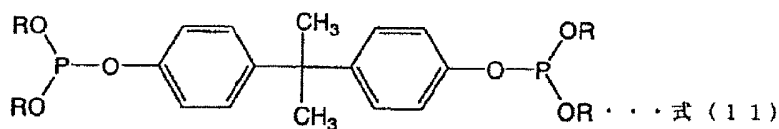
[0087] [化8]



[0088] [化9]



[0089] [化10]



R = C 1 2 ~ 1 5 のアルキル基

[0090] 2) 亜リン酸エステル系安定剤

亜リン酸エステル系安定剤としては、例えばサイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチル

ェニル)オクチルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等が挙げられる。

[0091] 3)その他の安定剤

弱有機酸、チオエーテル系化合物、エポキシ化合物等を安定剤として配合しても良い。

弱有機酸とは、pKaが1以上のものであり、本発明の作用を妨害せず、着色防止性、物性劣化防止性を有するものであれば特に限定されない。例えば酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、フマル酸、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸などが挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用して用いても良い。

チオエーテル系化合物としては、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、パルミチルステアリルチオジプロピオネートが挙げられ、これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用して用いても良い。

エポキシ化合物としては、例えばエピクロルヒドリンとビスフェノールAより誘導されるものが挙げられ、エピクロルヒドリンとグリセリンからの誘導体やビニルシクロヘキセンジオキサイドや3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレートのような環状のものも用いることができる。また、エポキシ化大豆油、エポキシ化ヒマシ油や長鎖- α -オレフィンオキサイド類なども用いることができる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用して用いても良い。

[0092] (ペレット化)

上記セルロースアシレートと添加剤は溶融製膜に先立ち混合しペレット化するのが好ましい。

ペレット化を行うにあたりセルロースアシレートおよび添加物は事前に乾燥を行うことが好ましいが、ベント式押出機を用いることで、これを代用することもできる。乾燥を行う場合は、乾燥方法として、加熱炉内にて90℃で8時間以上加熱する方法等を用いることができるが、この限りではない。ペレット化は上記セルロースアシレートと添加物を2軸混練押出機を用い150℃～250℃で溶融後、ヌードル状に押出したものを水

中で固化し裁断することで作成することができる。また、押出機による溶融後水中に口金より直接押出ながらカットする、アンダーウォーターカット法等によりペレット化を行ってもかまわない。

押出機は十分な、溶融混練が得られる限り、任意の公知の単軸スクリー押出機、非かみ合い型異方向回転二軸スクリー押出機、かみ合い型異方向回転二軸スクリー押出機、かみ合い型同方向回転二軸スクリー押出機などを用いることができる。

好ましいペレットの大きさは断面積が $1\sim 300\text{mm}^2$ 、長さが $1\sim 30\text{mm}$ であり、より好ましくは断面積が $2\sim 100\text{mm}^2$ 、長さが $1.5\sim 10\text{mm}$ である。

またペレット化を行う時に、上記添加剤は押出機の途中にある原料投入口やベント口から投入することもできる。

押出機の回転数は $10\sim 1000\text{rpm}$ が好ましく、より好ましくは $20\sim 700\text{rpm}$ 、さらにより好ましくは $30\sim 500\text{rpm}$ である。回転数が 10rpm 以上であれば、適度な滞留時間を実現できるため、熱劣化による分子量低下や黄色味悪化を生じにくい。回転数が 1000rpm 以下であれば、剪断による分子の切断がおきにくいため、分子量低下や架橋ゲルの発生増加を生じにくい。

ペレット化における押出滞留時間は好ましくは $10\text{秒}\sim 30\text{分}$ 、より好ましくは $15\text{秒}\sim 10\text{分}$ 、さらに好ましくは $30\text{秒}\sim 3\text{分}$ である。十分に溶融ができれば、滞留時間は短い方が、樹脂劣化、黄色み発生を抑えることができる点で好ましい。

[0093] <ペレットの乾燥>

本発明では、上述の方法でペレット化したものを用いるのが好ましく、溶融製膜に先立ちペレット中の水分を減少させることが好ましい。

本発明においてポリマーの含水率を好ましい量に調整するためには、ポリマーを乾燥することが好ましい。乾燥する際には、除湿風乾燥機を用いて乾燥することが多いが、目的とする含水率が得られるのであれば乾燥の手段は特に限定されない(加熱、送風、減圧、攪拌などの手段を単独または組み合わせで用いることで効率的に行うことが好ましい、さらに好ましくは、乾燥ホッパーを断熱構造にすることが好ましい)。乾燥温度として好ましくは $0\sim 200^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくは $40\sim 180^\circ\text{C}$ であり、特に

好ましくは60～150℃である。乾燥温度が低過ぎると乾燥に時間がかかるだけでなく、含有水分率が目標値以下にならず好ましくない。一方、乾燥温度が高過ぎると樹脂が粘着してブロッキングして好ましくない。乾燥風量として好ましくは20～400m³/時間であり、さらに好ましくは50～300m³/時間、特に好ましくは100～250m³/時間である。乾燥風量が少なすぎると乾燥効率が悪く好ましくない。一方、風量を多くしても一定量以上あれば乾燥効果の更なる向上は小さく経済的でない。エアーの露点として、好ましくは0～－60℃であり、さらに好ましくは－10～－50℃、特に好ましくは－20～－40℃である。乾燥時間は少なくとも15分以上必要であり、さらに好ましくは1時間以上、特に好ましくは2時間以上である。一方、50時間を超えて乾燥させても更なる水分率の低減効果は少なく、樹脂の熱劣化の懸念が発生するため乾燥時間を不必要に長くすることは好ましくない。本発明のポリマーは、その含水率が1.0質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以下であることがさらに好ましく、0.01質量%以下であることが特に好ましい。

[0094] <溶融押出し>

上述したポリマーは図1に示すような押出機を用いて溶融押出しする。すなわち、ポリマーはまず押出機の供給口40を介してシリンダー32内に供給される。シリンダー32内は供給口40側から順に、供給口から供給したポリマーを定量輸送する供給部(領域A)とポリマーを溶融混練・圧縮する圧縮部(領域B)と溶融混練・圧縮されたポリマーを計量する計量部(領域C)とで構成される。樹脂は上述の方法により水分量を低減させるために、乾燥することが好ましいが、残存する酸素による溶融樹脂の酸化を防止するために、押出機内を不活性(窒素等)気流中、あるいはベント付き押出機を用い真空排気しながら実施するのがより好ましい。押出機のスクリー圧縮比は2.5～4.5に設定され、L/Dは20～70に設定されている。ここでスクリー圧縮比とは供給部Aと計量部Cとの容積比、即ち(供給部Aの単位長さあたりの容積)÷(計量部Cの単位長さあたりの容積)で表され、供給部Aのスクリー軸の外径d1、計量部Cのスクリー軸の外径d2、供給部Aの溝部径a1、および計量部Cの溝部径a2とを使用して算出される。また、L/Dとはシリンダー内径に対するシリンダー長さの比である。また、押出温度は190～240℃に設定される。押出機内での温度が230℃

を超える場合には、押出機とダイとの間に冷却機を設ける様になると良い。

スクリー圧縮比が2.5を下回って小さ過ぎると、十分に熔融混練されず、未溶解部分が発生したり、せん断発熱が小さ過ぎて結晶の融解が不十分となり、製造後のポリマーフィルムに微細な結晶が残存し易くなり、さらに、気泡が混入し易くなる。これにより、ポリマーフィルムの強度が低下したり、あるいはフィルムを延伸する場合に、残存した結晶が延伸性を阻害し、配向を十分に上げることができなくなる。逆に、スクリー圧縮比が4.5を上回って大き過ぎると、せん断応力がかかり過ぎて発熱により樹脂が劣化し易くなるので、製造後のポリマーフィルムに黄色味が出易くなる。また、せん断応力がかかり過ぎると分子の切断が起こり分子量が低下してフィルムの機械的強度が低下する。したがって、製造後のポリマーフィルムに黄色味が出にくく且つフィルム強度が強くさらに延伸破断しにくくするためには、スクリー圧縮比は2.5～4.5の範囲が良く、より好ましくは2.8～4.2、特に好ましいのは3.0～4.0の範囲である。

また、 L/D が20を下回って小さ過ぎると、熔融不足や混練不足となり、圧縮比が小さい場合と同様に製造後のポリマーフィルムに微細な結晶が残存し易くなる。逆に、 L/D が70を上回って大き過ぎると、押出機内でのポリマーの滞留時間が長くなり過ぎ、樹脂の劣化を引き起こし易くなる。また、滞留時間が長くなると分子の切断が起こったり分子量が低下してポリマーフィルムの機械的強度が低下する。したがって、製造後のポリマーフィルムに黄色味が出にくく且つフィルム強度が強くさらに延伸破断しにくくするためには、 L/D は20～70の範囲が好ましく、より好ましくは22～65の範囲、特に好ましくは24～50の範囲である。

また、押出温度は上述の温度範囲にすることが好ましい。このようにして得たポリマーフィルムは、ヘイズが2.0%以下、イエローインデックス(YI値)が10以下である特性値を有している。

押し出し機の種類として、一般的には設備コストの比較的安い単軸押し出し機が用いられることが多く、フルフライト、マドック、ダルメージ等のスクリータイプがあるが、熱安定性の比較的悪いセルロースアシレート樹脂には、フルフライトタイプが好ましい。また、設備コストは効果であるが、スクリーセグメントを変更することにより、途中

でベント口を設けて不要な揮発成分を脱揮させながら押出ができる二軸押出機を用いることが可能である、二軸押し出し機には大きく分類して同方向と異方向のタイプがありどちらも用いることが可能であるが、滞留部分が発生し難くセルフクリーニング性能の高い同方向回転のタイプが好ましい。二軸押出機は設備が効果であるが、混練性が高く、樹脂の供給性能が高いため、低温での押出が可能となるため、ポリマーの製膜に適している。ベント口を適正に配置することにより、未乾燥状態でのポリマーペレットやパウダーをそのまま使用することも可能である。また、製膜途中で出たフィルムのみ等も乾燥させることなしにそのまま再利用することもできる。

なお、好ましいスクリュウの直径は目標とする単位時間あたりの押出量によって異なるが、好ましくは10～300mm、より好ましくは20～250mm、さらに好ましくは30～150mmである。

[0095] <ろ過>

樹脂中の異物濾過のためや異物によるギアポンプ損傷を避けるために、押し出し機出口にフィルター濾材を設けるいわゆるブレーカープレート式の濾過を行うことが好ましい。またさらに精度高く異物濾過をするために、ギアポンプ通過後にいわゆるリーフ型ディスクフィルターを組み込んだ濾過装置を設けることが好ましい。濾過は、濾過部を1カ所設けて行うことができ、また複数カ所設けて行う多段濾過でも良い。フィルター濾材の濾過精度は高い方が好ましいが、濾材の耐圧や濾材の目詰まりによる濾圧上昇から、濾過精度は15～3 μ mmが好ましくさらに好ましくは10～3 μ mmである。特に最終的に異物濾過を行うリーフ型ディスクフィルター装置を使用する場合では品質の上で濾過精度の高い濾材を使用することが好ましく、耐圧、フィルターライフの適性を確保するために装填枚数にて調整することが可能である。濾材の種類は、高温高压下で使用される点から鉄鋼材料を用いることが好ましく、鉄鋼材料の中でも特にステンレス鋼、スチールなどを用いることが好ましく、腐食の点から特にステンレス鋼を用いることが望ましい。濾材の構成としては、線材を編んだものの他に、例えば金属長繊維あるいは金属粉末を焼結し形成する焼結濾材が使用でき、濾過精度、フィルターライフの点から焼結濾材が好ましい。

[0096] <熔融押出し>

上記の如く構成された押出機によってポリマーが溶融され、必要に応じ濾過機、ギアポンプを経由して溶融樹脂がダイに連続的に送られる。ダイはダイス内の溶融樹脂の滞留が少ない設計であれば、一般的に用いられるTダイ、フィッシュテールダイ、ハンガーコートダイの何れのタイプでも構わない。Tダイを用いる場合は、その直前に樹脂温度の均一性アップのためのスタティックミキサーを入れることも問題ない。Tダイ出口部分のクリアランスは一般的にフィルム厚みの1.0～5.0倍が良く、好ましくは1.2～3倍、さらに好ましくは1.3～2倍である。リップクリアランスがフィルム厚みの1.0倍小さい場合には製膜により面状の良好なシートを得ることが困難である。また、リップクリアランスがフィルム厚みの5.0倍を超えて大きい場合にはシートの厚み精度が低下するため好ましくない。ダイはフィルムの厚み精度を決定する非常に重要な設備であり、厚み調整がシビアにコントロールできるものが好ましい。通常厚み調整は40～50mm間隔で調整可能であるが、好ましくは35mm間隔以下、さらに好ましくは25mm間隔以下でフィルム厚み調整が可能なタイプが好ましい。また、セルロールアシレート樹脂は、溶融粘度の温度依存性、せん断速度依存性が高いことから、ダイの温度ムラや巾方向の流速ムラのできるだけ少ない設計が重要である。また、下流のフィルム厚みを計測して、厚み偏差を計算し、その結果をダイの厚み調整にフィードバックさせる自動厚み調整ダイも長期連続生産の厚み変動の低減に有効である。

フィルムの製造は設備コストの安い単層製膜装置が一般的に用いられるが、場合によっては機能層を外層に設けたために多層製膜装置を用いて2種以上の構造を有するフィルムの製造も可能である。一般的には機能層を表層に薄く積層することが好ましいが、特に層比を限定するものではない。

- [0097] 上記方法にて、ダイよりシート上に押し出された溶融樹脂をキャストイングドラム上で冷却固化し、フィルムを得る。この時、静電印加法、エアナイフ法、エアーチャンバー法、バキュームノズル法、タッチロール法等の方法を用い、キャストイングドラムと溶融押し出したシートの密着を上げることが好ましい。このような密着向上法は、溶融押し出したシートの全面に実施してもよく、一部に実施しても良い。特にエッジピニングと呼ばれる、フィルムの両端部にのみを密着させる方法が取られることも多いが、これに限定される物ではない。

キャストイングドラムは複数本用い、徐冷する法がより好ましい、特に一般的には3本の冷却ロールを用いることが比較的よく行われているが、この限りではない。ロールの直径は50～5000mmが好ましく、より好ましくは100～2000mm、さらに好ましくは150～1000mmである。複数本あるロールの間隔は、面間で0.3～300mmが好ましく、より好ましくは1～100mm、さらに好ましくは3～30mmである。

キャストイングドラムは60～160℃が好ましく、より好ましくは70～150℃、さらに好ましくは80～140℃である。この後、キャストイングドラムから剥ぎ取り、ニップロールを経た後巻き取る。巻き取り速度は10～100m/分が好ましく、より好ましくは15～80m/分、さらに好ましくは20～70m/分である。

製膜幅は好ましくは0.7～5m、より好ましくは1～4m、さらに好ましくは1.3～3mである。また、いわゆるタッチロール法を用いる場合、タッチロール表面は、ゴム、テフロン等の樹脂でもよく、金属ロールでも良い。さらに、金属ロールの厚みを薄くすることでタッチしたときの圧力によりロール表面が若干くぼみ、圧着面積が広くなりフレキシブルロールと呼ばれる様なロールを用いることも可能である。タッチロール温度は60～160℃が好ましく、より好ましくは70～150℃、さらに好ましくは80～140℃である。

[0098] このようにして得たシートは両端をトリミングし、巻き取ることが好ましい。トリミングされた部分は、粉碎処理された後、或いは必要に応じて造粒処理や解重合・再重合等の処理を行った後、同じ品種のフィルム用原料としてまたは異なる品種のフィルム用原料として再利用してもよい。トリミングカッターはロータリーカッター、シャード、ナイフ等の何れのタイプの物を用いても構わない。材質についても、炭素鋼、ステンレス鋼何れを用いても構わない。一般的には、超硬刃、セラミック刃を用いると刃物の寿命が長く、また切り粉の発生が抑えられて好ましい。

また、巻き取り前に、少なくとも片面にラミフィルムを付けることも、傷防止の観点から好ましい。好ましい巻き取り張力は1kg/m幅～50kg/幅、より好ましくは2kg/m幅～40kg/幅、さらに好ましくは3kg/m幅～20kg/幅である。巻き取り張力が1kg/m幅以上であれば、フィルムを均一に巻き取りやすい。また、巻き取り張力が50kg/幅以下であれば、フィルムが堅巻きになりやすく、巻き外観が良好で、フィルムのコブの部

分がクリープ現象により延びてフィルムの変うちの原因になったりフィルムの伸びによる残留複屈折が生じたりしにくい。巻き取り張力は、ラインの途中のテンションコントロールにより検知し、一定の巻き取り張力になるようにコントロールされながら巻き取ることが好ましい。製膜ラインの場所により、フィルム温度に差がある場合には熱膨張により、フィルムの長さが僅かに異なる場合があるため、ニップロール間のドロー比率を調整し、ライン途中でフィルムに規定以上の張力がかからない様にする必要がある。

巻き取り張力はテンションコントロールの制御により、一定張力で巻き取ることもできるが、巻き取った直径に応じてテーパーをつけ、適正な巻取り張力にすることがより好ましい。一般的には巻き径が大きくなるにつれて張力を少しずつ小さくするが、場合によっては、巻き径が大きくなるにしたがって張力を大きくする方が好ましい場合もある。

[0099] [フィルムの延伸]

ReおよびRthを調整するために、本発明の透明ポリマーフィルムを延伸させることもできる。延伸は、製膜中未乾燥の状態で実施してもよく(例えば、流延後支持体から剥ぎ取った後から乾燥完了までの間)、乾燥終了後に実施してもよい。これらの延伸は製膜工程中、オンラインで実施してもよく、製膜完了後、一度巻き取った後オフラインで実施してもよい。

[0100] 前記延伸は $T_g \sim (T_g + 50^\circ\text{C})$ で実施するのが好ましく、より好ましくは $(T_g + 1^\circ\text{C}) \sim (T_g + 30^\circ\text{C})$ 、さらに好ましくは $(T_g + 2^\circ\text{C}) \sim (T_g + 20^\circ\text{C})$ である。また、ここでの延伸は積極的にレターデーションを出すためのものではなく、製膜時にフィルムにかかる搬送方向のドローにより副次的に発生してしまったReをキャンセルするためのものである。このため、好ましい延伸方向は幅方向であり、好ましい延伸倍率は0.1%~20%、より好ましくは0.5%~10%であり、さらに好ましくは1%~8%である。これらの延伸は1段で実施しても、多段で実施してもよい。なお、ここで云う「延伸倍率(%)」とは、以下の式を用いて求めたものを意味する。

$$\text{延伸倍率(\%)} = 100 \times \{ (\text{延伸後の長さ}) - (\text{延伸前の長さ}) \} / \text{延伸前の長さ}$$

[0101] このような延伸は出口側の周速を速くした2対以上のニップロールを用いて、長手

方向に延伸してもよいが(縦延伸)、フィルムの両端をチャックで把持しこれを直交方向(長手方向および直角方向)に広げることが好ましい(横延伸)。

[0102] さらに R_e と R_{th} との比を自由に制御するためには、縦延伸の場合、ニップロール間をフィルム幅で割った値(縦横比)を制御することで達成できる。即ち前記縦横比を小さくすることで、 R_{th}/R_e 比を大きくすることができる。例えば、横延伸の場合には、直交方向に延伸すると同時に縦方向にも延伸したり、逆に緩和させたりすることで制御することができる。即ち、縦方向に延伸することで R_{th}/R_e 比を大きくすることができ、逆に縦方向に緩和することで R_{th}/R_e 比を小さくすることができる。

[0103] 前記延伸における延伸速度は10～10000%/分が好ましく、より好ましくは20～1000%/分であり、さらに好ましくは30～800%/分である。

また製膜方向(長手方向)とフィルムの R_e の遅相軸とのなす角度 θ は、 $0 \pm 3^\circ$ 、 $+90 \pm 3^\circ$ 若しくは $-90 \pm 3^\circ$ であることが好ましく、 $0 \pm 2^\circ$ 、 $+90 \pm 2^\circ$ 若しくは $-90 \pm 2^\circ$ であることがより好ましく、 $0 \pm 1^\circ$ 、 $+90 \pm 1^\circ$ 若しくは $-90 \pm 1^\circ$ であることがさらに好ましい。

[0104] [表面処理]

本発明の透明ポリマーフィルムには、適宜、表面処理を行うことにより、各機能層(例えば、下塗層、バック層、光学異方性層)との接着を改善することが可能となる。前記表面処理には、グロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、鹼化処理(酸鹼化処理、アルカリ鹼化処理)が含まれ、特にグロー放電処理およびアルカリ鹼化処理が好ましい。ここでいう「グロー放電処理」とは、プラズマ励起性気体存在下でフィルム表面にプラズマ処理を施す処理である。

[0105] 前記グロー放電処理は、 10^{-3} ～20Torr(0.13～2700Pa)の低圧ガス下で実施する低温プラズマ処理を含む。また、大気圧下でのプラズマ処理も、好ましいグロー放電処理である。前記プラズマ励起性気体としては、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、フロン(例、テトラフルオロメタン)およびそれらの混合物が用いられる。大気圧でのプラズマ処理は、好ましくは10～1000KeV、さらに好ましくは30～500KeVで実施する。照射エネルギーは、20～500kGyが好ましく、20～300kGyがさらに好ましい。前記グロー放電処理については、発明協会公

開技報(公技番号2001-1745号、2001年3月15日発行、発明協会)30頁～32頁に記載がある。

- [0106] 前記アルカリ鹼化処理は、ポリマーがセルロースアシレートの場合に特に好ましく用いられ、フィルムにアルカリ鹼化液を塗布するか、或いはフィルムをアルカリ鹼化液に浸漬することにより実施することができる。

前記アルカリ鹼化液の塗布方法としては、例えば、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、バーコーティング法またはE型塗布法を採用できる。また、アルカリ鹼化液の溶媒は、フィルムに対する濡れ性がよく、フィルム表面に凹凸を形成させずに面状を良好なまま保つことのできるものが望ましい。具体的に前記溶媒としては、アルコールが好ましく、イソプロピルアルコールが特に好ましい。また、水(好ましくは、界面活性剤の水溶液)を溶媒として使用することもできる。前記アルカリ鹼化処理に用いられるアルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物が好ましく、KOHおよびNaOHがさらに好ましい。アルカリ鹼化液のpHは、10以上が好ましく、12以上がさらに好ましい。アルカリ鹼化時の反応条件は、室温で1秒～5分が好ましく、5秒～5分がさらに好ましく、20秒～3分が最も好ましい。アルカリ鹼化反応後、鹼化液塗布面を水洗するか、或いは酸で洗浄したあと水洗することが好ましい。また、塗布式鹼化処理と後述の配向膜解塗設とを、連続して行うこともでき、この場合工程数を減少することができる。これらの鹼化方法については、具体的には、例えば、特開2002-82226号公報、国際公開第02/46809号パンフレットに内容の記載が挙げられる。

- [0107] フィルム表面と機能層との接着性を改善するため、表面処理に加えて、或いは表面処理に代えて、本発明の透明ポリマーフィルム上に下塗層(接着層)を設けることができる。前記下塗層については、発明協会公開技報(公技番号2001-1745号、2001年3月15日発行、発明協会)32頁に記載があり、これらを適宜、使用することができる。

また、本発明の透明ポリマーフィルム上に設けられる機能性層については、発明協会公開技報(公技番号2001-1745号、2001年3月15日発行、発明協会)32頁～45頁に記載があり、これに記載のものを適宜、使用することができる。

[0108] 《光学補償フィルム》

本発明の透明ポリマーフィルムは、液晶表示装置の光学補償フィルム(本発明の光学補償フィルム)として用いることができる。なお、「光学補償フィルム」とは、一般に液晶表示装置に用いられ、位相差を補償する光学材料のことを意味し、位相差板および光学補償シートなどと同義である。また、光学補償フィルムは複屈折性を有し、液晶表示装置の表示画面の着色を取り除いたり、視野角特性を改善したりする目的で用いられる。

[0109] 本発明の透明ポリマーフィルムは波長や測定環境によらず R_e および R_{th} が小さいため、これを光学補償フィルムの支持体として用い、その上に液晶等からなる光学異方性層を設けると、想定した光学性能を有し、且つ、湿度等の環境変化に伴うレターデーション値の変動の少ない光学補償フィルムが得られる。

[0110] 本発明の透明ポリマーフィルムを液晶表示装置の光学補償フィルムとして用いる場合、併用する光学異方性層の R_e および R_{th} は $0 \leq R_e \leq 200\text{nm}$ 且つ $|R_{th}| \leq 400\text{nm}$ であることが好ましく、 R_e および R_{th} がこの範囲であればどのような光学異方性層でもよい。尚、この場合における R_e および R_{th} も、測定波長が632.8nmである場合のものを意味する。また、本発明の光学補償フィルムには、液晶表示装置の液晶セルの光学性能や駆動方式に制限されず、光学補償フィルムとして要求されるどのような光学異方性層であつても適用することができる。本発明の光学補償フィルムに適用される光学異方性層は、例えば、液晶性化合物を含有する組成物から形成してもよいし、複屈折を持つポリマーフィルムから形成してもよい。

前記液晶性化合物としては、ディスコティック液晶性化合物または棒状液晶性化合物が好ましい。

[0111] [ディスコティック液晶性化合物]

本発明において前記液晶性化合物として使用可能なディスコティック液晶性化合物の例には、様々な文献(例えば、C. Destrad et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111(1981);日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節(1994);B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794(1985);J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc.

, vol. 116, page 2655(1994))に記載の化合物が含まれる。

- [0112] 前記光学異方性層において、ディスコティック液晶性分子は配向状態で固定されているのが好ましく、重合反応により固定されているのが最も好ましい。また、ディスコティック液晶性分子の重合については、特開平8-27284公報に記載がある。ディスコティック液晶性分子を重合により固定するためには、ディスコティック液晶性分子の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。重合性基を有するディスコティック液晶性分子については、特開2001-4387号公報に開示されている。

- [0113] [棒状液晶性化合物]

本発明において前記液晶性化合物として使用可能な棒状液晶性化合物の例には、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が含まれる。また、前記棒状液晶性化合物としては、以上のような低分子液晶性化合物だけではなく、高分子液晶性化合物も用いることができる。

- [0114] 前記光学異方性層において、棒状液晶性分子は配向状態で固定されているのが好ましく、重合反応により固定されているのが最も好ましい。本発明に使用可能な重合性棒状液晶性化合物の例は、例えば、Makromol. Chem., 190巻、2255頁(1989年)、Advanced Materials 5巻、107頁(1993年)、米国特許4,683,327号、同5,622,648号、同5,770,107号各明細書、国際公開第95/22586号、同95/24455号、同97/00600号、同98/23580号、同98/52905号各パンフレット、特開平1-272551号、同6-16616号、同7-110469号、同11-80081号、および特開2001-328973号等の各公報に記載の化合物が含まれる。

- [0115] (ポリマーフィルムからなる光学異方性層)

前記光学異方性層は、ポリマーフィルムから形成してもよい。前記ポリマーフィルムは、光学異方性を発現し得るポリマーから形成することができる。前記光学異方性を

発現し得るポリマーの例には、ポリオレフィン(例、ポリエチレン、ポリプロピレン、ノルボルネン系ポリマー)、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、および、セルロースエステル(例、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート)が含まれる。また、前記ポリマーとしては、これらポリマーの共重合体若しくはポリマー混合物を用いてもよい。

[0116] 前記ポリマーフィルムの光学異方性は、延伸により得ることが好ましい。この際、前記延伸は一軸延伸または二軸延伸であることが好ましい。具体的には、2つ以上のロールの周速差を利用した縦一軸延伸、またはポリマーフィルムの両サイドを掴んで幅方向に延伸するテンター延伸、或いは、これらを組み合わせての二軸延伸が好ましく、これらは1段で実施しても、多段で実施してもよい。なお、二枚以上のポリマーフィルムを用いる場合、二枚以上のフィルム全体の光学的性質が上述の条件を満足してもよい。また、前記ポリマーフィルムは、複屈折のムラを少なくするために溶剤キャスト法により製造することが好ましい。前記ポリマーフィルムの厚さは、20～500 μ mであることが好ましく、40～100 μ mであることが最も好ましい。

[0117] また、光学異方性層を形成するポリマーフィルムとして、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリエステルイミドおよびポリアリールエーテルケトンからなる群から選ばれる少なくとも1種のポリマー材料を用い、これを溶媒に溶解した溶液を基材に塗布し、溶媒を乾燥させてフィルム化する方法も好ましく用いることができる。この際、前記ポリマーフィルムと基材とを延伸して光学異方性を発現させて光学異方性層として用いる手法も好ましく用いることができる。この際、本発明の透明ポリマーフィルムは前記基材として好ましく用いられる。また、前記ポリマーフィルムを別の基材の上で作製しておき、ポリマーフィルムを基材から剥離させたのちに本発明の透明ポリマーフィルムと貼合し、あわせて光学異方性層として用いることも好ましい。

[0118] 《偏光板》

本発明の透明ポリマーフィルムまたは光学補償フィルムは、偏光板(本発明の偏光板)の保護フィルムとして用いることができる。本発明の偏光板は、偏光膜とその両面

を保護する二枚の偏光板保護フィルム(透明ポリマーフィルム)からなり、本発明の透明ポリマーフィルム等は少なくとも一方の偏光板保護フィルムとして用いることができる。

本発明の透明ポリマーフィルムを前記偏光板保護フィルムとして用いる場合、本発明の透明ポリマーフィルムには前記表面処理(特開平6-94915号、同6-118232号の各公報にも記載)を施して親水化しておくことが好ましく、例えば、グロー放電処理、コロナ放電処理、または、アルカリ鹼化処理などを施すことが好ましい。特に、本発明の透明ポリマーフィルムを構成するポリマーがセルロースアシレートの場合には、前記表面処理としてはアルカリ鹼化処理が最も好ましく用いられる。

[0119] また、前記偏光膜としては、例えば、ポリビニルアルコールフィルムを沃素溶液中に浸漬して延伸したもの等を用いることができる。ポリビニルアルコールフィルムを沃素溶液中に浸漬して延伸した偏光膜を用いる場合、接着剤を用いて偏光膜の両面に本発明の透明ポリマーフィルムの表面処理面を貼り合わせることができる。前記接着剤としては、ポリビニルアルコールまたはポリビニルアセタール(例、ポリビニルブチラール)の水溶液や、ビニル系ポリマー(例、ポリブチルアクリレート)のラテックスを用いることができる。特に好ましい接着剤は、完全鹼化ポリビニルアルコールの水溶液である。

偏光板の製造後、該偏光板を使用する前には、偏光板の一方の面に外部保護フィルム、反対面にセパレートフィルムが貼り合わされている。外部保護フィルムおよびセパレートフィルムは、偏光板の出荷や製品検査において偏光板を保護する目的で用いられる。外部保護フィルムは、偏光板を液晶セルへ貼合する面の反対面側に用いられる。また、セパレートフィルムは、偏光板を液晶セルへ貼合するための接着層をカバーする目的で用いられる。

[0120] 一般に液晶表示装置は、二枚の偏光板の間に液晶セルが設けられ、また、一般に液晶セルは、2枚の基板の間に液晶注入される。従って、通常の液晶表示装置では、4枚の偏光板保護フィルムを有する。本発明の透明ポリマーフィルムは、4枚の偏光板保護フィルムのいずれに用いてもよい。ただし、本発明の透明ポリマーフィルムは透湿度が高いという特徴を有しており、液晶表示装置として使用する際の偏光板の

経時劣化をより改善するために、本発明の透明ポリマーフィルムは、液晶表示装置における偏光膜と液晶層（液晶セル）との間に配置される保護フィルムとして、特に有利に用いることができる。

この場合、液晶表示装置として使用する際の偏光板の経時劣化をより改善するために、偏光膜を挟んで本発明の透明ポリマーフィルムの反対側に配置される保護フィルムとしては、 40°C ・相対湿度90%における透湿度が膜厚 $80\mu\text{m}$ 換算で $500\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ 未満である透明ポリマーフィルムが好ましく用いられ、具体的には、透湿度が膜厚 $80\mu\text{m}$ 換算で100以上500未満 $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ であることがより好ましく、250以上500未満 $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ であることがさらに好ましい。このようなポリマーフィルムとして、例えば、セルロースエステル、ポリエステル、ポリカーボネート、シクロオレフィンポリマー、ビニルポリマー、ポリアミドやポリイミド等のフィルムを挙げることができるが、このうち、本発明の透明ポリマーフィルムと膨張係数のような物理的性質が近似したフィルムが好ましく用いられる。例えば、本発明の透明ポリマーフィルムがセルロースアシレートフィルムの場合には、 40°C ・相対湿度90%における透湿度が膜厚 $80\mu\text{m}$ 換算で $500\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ 未満であるセルロースアシレートフィルムが好ましく用いられ、このようなフィルムとしてはセルローストリアセテートフィルムなどが挙げられる。前記偏光膜を挟んで本発明の透明ポリマーフィルムの反対側に配置される保護フィルムには、透明ハードコート層、防眩層、反射防止層などを設けることができ、特に液晶表示装置の表示側最表面の偏光板保護フィルムとして好ましく用いられる。

[0121] 《液晶表示装置》

本発明の透明ポリマーフィルム、光学補償フィルムおよび偏光板は、様々な表示モードの液晶表示装置に用いることができる。以下にこれらのフィルムが用いられる各液晶モードについて説明する。これらのモードのうち、本発明の透明ポリマーフィルム、光学補償フィルムおよび偏光板は特にIPSモードの液晶表示装置に好ましく用いられる。これらの液晶表示装置は、透過型、反射型および半透過型のいずれでもよい。

[0122] (TN型液晶表示装置)

本発明の透明ポリマーフィルムは、TNモードの液晶セルを有するTN型液晶表示装置の位相差板の支持体として用いてもよい。TNモードの液晶セルとTN型液晶表

示装置とについては、古くからよく知られている。TN型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、特開平3-9325号、特開平6-148429号、特開平8-50206号および特開平9-26572号の各公報の他、モリ(Mori)他の論文(Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36(1997)p. 143や、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36(1997)p. 1068)に記載がある。

[0123] (STN型液晶表示装置)

本発明の透明ポリマーフィルムは、STNモードの液晶セルを有するSTN型液晶表示装置の位相差板の支持体として用いてもよい。一般的にSTN型液晶表示装置では、液晶セル中の棒状液晶性分子が90~360度の範囲にねじられており、棒状液晶性分子の屈折率異方性(Δn)とセルギャップ(d)との積(Δnd)が300~1500nmの範囲にある。STN型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、特開2000-105316号公報に記載がある。

[0124] (VA型液晶表示装置)

本発明の透明ポリマーフィルムは、VAモードの液晶セルを有するVA型液晶表示装置の位相差板や位相差板の支持体として用いてもよい。VA型液晶表示装置は、例えば特開平10-123576号公報に記載されているような配向分割された方式であっても構わない。

[0125] (IPS型液晶表示装置およびECB型液晶表示装置)

本発明の透明ポリマーフィルムは、IPSモードおよびECBモードの液晶セルを有するIPS型液晶表示装置およびECB型液晶表示装置の位相差板や位相差板の支持体、または偏光板の保護フィルムとして特に有利に用いられる。これらのモードは黒表示時に液晶材料が略平行に配向する態様であり、電圧無印加状態で液晶分子を基板面に対して平行配向させて、黒表示する。これらの態様において本発明の透明ポリマーフィルムを用いた偏光板は視野角拡大、コントラストの良化に寄与する。

[0126] (OCB型液晶表示装置およびHAN型液晶表示装置)

本発明の透明ポリマーフィルムは、OCBモードの液晶セルを有するOCB型液晶表示装置或いはHANモードの液晶セルを有するHAN型液晶表示装置の位相差板の支持体としても有利に用いられる。OCB型液晶表示装置或いはHAN型液晶表示

装置に用いる位相差板には、レターデーションの絶対値が最小となる方向が位相差板の面内にも法線方向にも存在しないことが好ましい。OCB型液晶表示装置或いはHAN型液晶表示装置に用いる位相差板の光学的性質も、光学的異方性層の光学的性質、支持体の光学的性質および光学的異方性層と支持体との配置により決定される。OCB型液晶表示装置或いはHAN型液晶表示装置に用いる位相差板については、特開平9-197397号公報に記載がある。また、モリ(Mori)他の論文(Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38(1999)p. 2837)に記載がある。

[0127] (反射型液晶表示装置)

本発明の透明ポリマーフィルムは、TN型、STN型、HAN型、GH(Guest-Host)型の反射型液晶表示装置の位相差板としても有利に用いられる。これらの表示モードは古くからよく知られている。TN型反射型液晶表示装置については、特開平10-123478号、国際公開第98/48320号パンフレット、特許第3022477号公報に記載がある。反射型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、国際公開第00/65384号パンフレットに記載がある。

[0128] (その他の液晶表示装置)

本発明の透明ポリマーフィルムは、ASM(Axially Symmetric Aligned Microcell)モードの液晶セルを有するASM型液晶表示装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。ASMモードの液晶セルは、セルの厚さが位置調整可能な樹脂スペーサーにより維持されているとの特徴がある。その他の性質は、TNモードの液晶セルと同様である。ASMモードの液晶セルとASM型液晶表示装置とについては、クメ(Kume)他の論文(Kume et al., SID 98 Digest 1089 (1998))に記載がある。

[0129] (ハードコートフィルム、防眩フィルム、反射防止フィルム)

本発明の透明ポリマーフィルムは、場合により、ハードコートフィルム、防眩フィルム、反射防止フィルムへ適用してもよい。LCD、PDP、CRT、EL等のフラットパネルディスプレイの視認性を向上する目的で、本発明の透明ポリマーフィルムの片面または両面にハードコート層、防眩層、反射防止層の何れか或いは全てを付与することができる。このような防眩フィルム、反射防止フィルムとしての望ましい実施態様は、発

明協会公開技報(公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)54頁～57頁に詳細に記載されており、本発明の透明ポリマーフィルムにおいても好ましく用いることができる。

実施例

[0130] 《測定法》

まず、本実施例中で用いた特性の測定法および評価法を以下に示す。

[レターデーション]

幅方向5点(中央、端部(両端からそれぞれ全幅の5%の位置)、および中央部と端部の中間部2点)を長手方向に100mごとにサンプリングし、2cm□の大きさのサンプルを取り出し、下記の方法に従って求めた各点の平均値を求めた。

フィルムのレターデーション値は、フィルムを25℃、相対湿度60%にて24時間調湿後、プリズムカップラー(MODEL2010 Prism Coupler: Metricon製)を用い、25℃、相対湿度60%において、632.8nmのHe-Neレーザーを用いて下記式(a)で表される平均屈折率(n)を求めた。

$$\text{式(a): } n = (n_{\text{TE}} \times 2 + n_{\text{TM}}) / 3$$

[式中、 n_{TE} はフィルム平面方向の偏光で測定した屈折率であり、 n_{TM} はフィルム面法線方向の偏光で測定した屈折率である。]

続いて、調湿されたフィルムを、複屈折測定装置(ABR-10A:ユニオプト(株)製)を用い、25℃、相対湿度60%において、サンプルフィルム表面に対し垂直方向および、フィルム面内の遅相軸を傾斜軸(回転軸)としてフィルム面法線から±40° 傾斜させた方向から、632.8nmのHe-Neレーザーを用いてレターデーション値を測定し、さらに上記で求めた平均屈折率を用いて、 n_x 、 n_y 、 n_z をそれぞれ算出し、下記式(b)および(c)でそれぞれ表される面内方向のレターデーション値(Re)と膜厚方向のレターデーション値(Rth)とを算出した。

$$\text{式(b): } Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{式(c): } Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

[式中、 n_x はフィルム面内の遅相軸(x)方向の屈折率であり、 n_y はフィルム面内の進相軸(y)方向の屈折率であり、 n_z はフィルムの膜厚方向(フィルム面法線方向)の屈

折率であり、 d はフィルム膜厚(nm)である。遅相軸はフィルム面内で屈折率が最大となる方向であり、進相軸はフィルム面内で屈折率が最小となる方向である。]

$Re(\lambda)$ および $Rth(\lambda)$ は、フィルムを25℃、相対湿度60%にて24時間調湿後、分光エリプソメーター(M-150;日本分光(株)製)を用い、25℃、相対湿度60%において、サンプルフィルム表面に対し垂直方向および、フィルム面内の遅相軸を傾斜軸(回転軸)としてフィルム面法線から $\pm 40^\circ$ 傾斜させた方向からXe光源を用いて前記方法に基づき、波長 λ におけるレターデーション値を測定、算出した。

[0131] 相対湿度が H (単位;%)であるときの面内方向および膜厚方向のレターデーション値: $Re(H\%)$ および $Rth(H\%)$ は、フィルムを25℃、相対湿度 $H\%$ にて24時間調湿後、25℃、相対湿度 $H\%$ において、前記方法と同様にして、相対湿度 $H\%$ における測定波長が632.8nmであるときのレターデーション値を測定、算出した。

[0132] [透湿度]

透湿度は、塩化カルシウムを入れたカップを各々のフィルム試料を用いて蓋をし、且つ密閉したものを、40℃・相対湿度90%の条件で24時間放置し、調湿前後の質量変化($g/(m^2 \cdot day)$)からフィルムの透湿度を評価した値である。

[0133] [偏光度]

作製した2枚の偏光板を吸収軸を並行に重ね合わせた場合の透過率(Tp)および吸収軸を直交させて重ね合わせた場合の透過率(Tc)を測定し、下記式で表される偏光度(P)を算出した。

$$\text{偏光度 } P = ((Tp - Tc) / (Tp + Tc))^{0.5}$$

[0134] 《合成例1》 セルロースアセテートプロピオネートの合成

セルロース(広葉樹パルプ)150g、酢酸75gを、反応容器である還流装置を付けた5Lセパラブルフラスコに取り、60℃に調節したオイルバスにて加熱しながら、2時間激しく攪拌した。このような前処理を行ったセルロースは膨潤、解砕されて、フラッフ状を呈した。反応容器を2℃の氷水浴に30分間置き冷却した。

別途、アシル化剤としてプロピオン酸無水物1545g、硫酸10.5gの混合物を作製し、 -30°C に冷却した後に、上記の前処理を行ったセルロースを収容する反応容器に一度に加えた。30分経過後、外設温度を徐々に上昇させ、アシル化剤の添加から2

時間経過後に内温が25℃になるように調節した。反応容器を5℃の氷水浴にて冷却し、アシル化剤の添加から0.5時間後に内温が10℃、2時間後に内温が23℃になるように調節し、内温を23℃に保ってさらに3時間攪拌した。反応容器を5℃の氷水浴にて冷却し、5℃に冷却した25質量%含水酢酸120gを1時間かけて添加した。内温を40℃に上昇させ、1.5時間攪拌した。次いで反応容器に、50質量%含水酢酸に酢酸マグネシウム4水和物を硫酸の2倍モル溶解した溶液を添加し、30分間攪拌した。25質量%含水酢酸1L、33質量%含水酢酸500mL、50質量%含水酢酸1L、水1Lをこの順に加え、セルロースアセテートプロピオネートを沈殿させた。得られたセルロースアセテートプロピオネートの沈殿は温水にて洗浄を行った。このときの洗浄条件を変化させることで、残硫酸根量を変化させたセルロースアセテートプロピオネートを得ることができる。洗浄後、20℃の0.005質量%水酸化カルシウム水溶液中で0.5時間攪拌し、洗浄液のpHが7になるまで、さらに水で洗浄を行った後、70℃で真空乾燥させた。

¹H-NMRおよび、GPC測定によれば、得られたセルロースアセテートプロピオネートは、アセチル化度0.30、プロピオニル化度2.63、重合度320であった。硫酸根の含有量は、ASTM D-817-96により測定した。

[0135] 《合成例2》 セルロースアセテートブチレートの合成

セルロース(広葉樹パルプ)100g、酢酸135gを、反応容器である還流装置を付けた5Lセパラブルフラスコに取り、60℃に調節したオイルバスにて加熱しながら、1時間放置した。その後、60℃に調節したオイルバスにて加熱しながら、1時間激しく攪拌した。このような前処理を行ったセルロースは膨潤、解砕されて、フラッフ状を呈した。反応容器を5℃の氷水浴に1時間置き、セルロースを十分に冷却した。

別途、アシル化剤として酤酸無水物1080g、硫酸10.0gの混合物を作製し、-20℃に冷却した後に、前処理を行ったセルロースを収容する反応容器に一度に加えた。30分経過後、外設温度を20℃まで上昇させ、5時間反応させた。反応容器を5℃の氷水浴にて冷却し、約5℃に冷却した12.5質量%含水酢酸2400gを1時間かけて添加した。内温を30℃に上昇させ、1時間攪拌した。次いで反応容器に、酢酸マグネシウム4水和物の50質量%水溶液を100g添加し、30分間攪拌した。酢酸100

0g、50質量%含水酢酸2500gを徐々に加え、セルロースアセテートブチレートを沈殿させた。得られたセルロースアセテートブチレートの沈殿は温水にて洗浄を行った。このときの洗浄条件を変化させることで、残硫酸根量を変化させたセルロースアセテートブチレートを得ることができる。洗浄後、0.005質量%水酸化カルシウム水溶液中で0.5時間攪拌し、さらに、洗浄液のpHが7になるまで水で洗浄を行った後、70°Cで乾燥させた。得られたセルロースアセテートブチレートはアセチル化度0.84、ブチリル化度2.12、重合度268であった。

[0136] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0137] 《実施例101～110、比較例101～105》

(素材)

下記素材を用いてフィルムを作成した。

1) ポリマー

各実施例および比較例において、下記表1に記載されたポリマーを下記の方法に従ってそれぞれ調製した。調製したポリマーを120°Cに加熱して乾燥し、含水率を0.5質量%以下とした後、30質量部を使用した。

[0138] ・ポリマーA:

下記方法に従い、表1における「ポリマーA」としてセルロースアセテートブチレート(アセチル置換度1.29、ブチリル置換度1.66、重合度230)を調製した。

[0139] 触媒としての硫酸(セルロース100質量部に対し7.8質量部)とカルボン酸無水物との混合物を-20°Cに冷却してからセルロースに添加し、40°Cでアシル化を行った。この時、カルボン酸無水物の種類およびその量を調整することで、アシル基の種類およびその置換比を調整した。またアシル化後に40°Cで熟成を行って全置換度を調整した。このようにして得たセルロースアシルレートの置換度および重合度は下記の方法で求めた。

[置換度]

セルロースアシレートのアシル置換度は、Carbohydr. Res. 273(1995)83-91 (手塚他)に記載の方法で ^{13}C -NMRにより求めた。

[重合度]

製造したセルロースアシレートを絶対乾燥した後、約0.2gを精秤し、ジクロロメタン：エタノール＝9：1（質量比）の混合溶剤100mLに溶解した。これをオストワルド粘度計にて25℃で落下秒数を測定し、重合度DPを以下の式により求めた。

$$\eta_{\text{rel}} = T/T_0$$

$$[\eta] = \ln(\eta_{\text{rel}})/C$$

$$\text{DP} = [\eta]/K_m$$

[式中、Tは測定試料の落下秒数、 T_0 は溶剤単独の落下秒数、lnは自然対数、Cは濃度(g/L)、 K_m は 6×10^{-4} である。]

[0140] ・ポリマーB:

前記ポリマーAの調製方法に従い、表1における「ポリマーB」としてセルロースアセテートプロピオネート(アセチル置換度0.32、プロピオニル置換度2.60、重合度250)を調製した。

[0141] ・ポリマーC:

前記ポリマーAの調製方法に従い、表1における「ポリマーC」としてセルロースアセテートプロピオネート(アセチル置換度0.15、プロピオニル置換度2.78、重合度250)を調製した。

[0142] ・ポリマーD:

前記ポリマーAの調製方法に従い、表1における「ポリマーD」としてセルロースアセテートプロピオネート(アセチル置換度0.12、プロピオニル置換度2.75、重合度250)を調製した。

[0143] ・ポリマーE:

前記ポリマーAの調製方法に従い、表1における「ポリマーE」としてセルロースアセテートプロピオネート(アセチル置換度2.00、プロピオニル置換度0.80、重合度270)を調製した。

[0144] ・ポリマーF:

表1における「ポリマーF」としては、イーストマンケミカルジャパン(株)製の「CAB38 1-20」(アセチル置換度1.00、ブチリル置換度1.66、重合度220)を使用した。

[0145] ・ポリマーG:

表1における「ポリマーG」としては、イーストマンケミカルジャパン(株)製のCAP48 2-20(アセチル置換度0.18、プロピオニル置換度2.49、重合度240)を使用した。

[0146] 2) 溶媒

各実施例および比較例において、下記表1に従って下記溶媒AまたはBを使用した。なお、下記溶媒の含水率は、いずれも0.2質量%以下であった。

・溶媒A:ジクロロメタン/ブタノール(92/8質量部)

・溶媒B:ジクロロメタン/メタノール/ブタノール(81/15/4質量部)

[0147] 3) 添加剤

各実施例および比較例において、下記表1に従って下記組成の添加剤A～Eのいずれかを使用した。表1における添加剤の使用量は、ポリマー100質量部に対する添加量を表す。

[0148] ・添加剤A:

トリフェニルホスフェート(1.2質量部)

ビフェニルジフェニルホスフェート(0.6質量部)

Sumisorb130(住友化学工業(株)製)(0.6質量部)

二酸化ケイ素微粒子(粒子サイズ20nm、モース硬度 約7)(0.08質量部)

[0149] ・添加剤B:

トリチルアルコール(1.8質量部)

Sumisorb130(住友化学工業(株)製)(0.6質量部)

二酸化ケイ素微粒子(粒子サイズ20nm、モース硬度 約7)(0.08質量部)

[0150] ・添加剤C:

ベンゼンスルホンアニリド(1.8質量部)

Sumisorb130(住友化学工業(株)製)(0.6質量部)

二酸化ケイ素微粒子(粒子サイズ20nm、モース硬度 約7)(0.08質量部)

[0151] ・添加剤D:

トリフェニルホスフェート(0.2質量部)

ビスフェニルジフェニルホスフェート(0.1質量部)

二酸化ケイ素微粒子(粒子サイズ20nm、モース硬度 約7)(0.08質量部)

[0152] ・添加剤E:

トリフェニルホスフェート(2.4質量部)

ビスフェニルジフェニルホスフェート(1.2質量部)

Sumisorb130(住友化学工業(株)製)(0.6質量部)

二酸化ケイ素微粒子(粒子サイズ20nm、モース硬度 約7)(0.08質量部)

[0153] ・添加剤F:

ポリエチレングリコール(分子量600)(2.4質量部)

Sumisorb130(住友化学工業(株)製)(0.6質量部)

ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト(0.009質量部)

二酸化ケイ素微粒子(粒子サイズ20nm、モース硬度 約7)(0.08質量部)

[0154] ・添加剤G:

グリセリンジアセテートオレート(2.4質量部)

Sumisorb130(住友化学工業(株)製)(0.6質量部)

ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト(0.009質量部)

二酸化ケイ素微粒子(粒子サイズ20nm、モース硬度 約7)(0.08質量部)

[0155] (溶液流延製膜)

1) 膨潤、溶解

各実施例および比較例において、攪拌羽根を有し外周を冷却水が循環する400リットルのステンレス製溶解タンクに、表1記載の溶媒および添加剤を投入して攪拌、分散させながら、前記ポリマーを徐々に添加した。投入完了後、室温にて2時間攪拌し、3時間膨潤させた後に再度攪拌を実施し、ポリマー溶液を得た。

なお、攪拌には、15m/sec(剪断応力 $5 \times 10^4 \text{ kgf/m/sec}^2$ [$4.9 \times 10^5 \text{ N/m}$])

／sec²))の周速で攪拌するディゾルバータイプの偏芯攪拌軸および中心軸にアンカー翼を有して周速1m／sec(剪断応力 1×10^4 kgf／m／sec²[9.8×10^4 N／m／sec²])で攪拌する攪拌軸を用いた。膨潤は、高速攪拌軸を停止し、アンカー翼を有する攪拌軸の周速を0.5m／secとして実施した。

[0156] 2)ろ過

得られたポリマー溶液を、絶対濾過精度0.01mmの濾紙(#63、東洋濾紙(株)製)で濾過し、さらに絶対濾過精度 $2.5 \mu\text{m}$ の濾紙(FH025、ポール社製)にて濾過してポリマー溶液を得た。

[0157] 3)流延、乾燥

(透明ポリマーフィルムの作製)

前記ポリマー溶液を30℃に加温し、流延ギーサー(特開平11-314233号公報に記載)を通して15℃に設定したバンド長60mの鏡面ステンレス支持体上に流延した。流延スピードは15m／分、塗布幅は200cmとした。流延部全体の空間温度は、15℃に設定した。そして、流延部の終点部から50cm手前で、流延して回転してきたポリマーフィルムをバンドから剥ぎ取り、45℃の乾燥風を送風した。次に100℃で5分、さらに110℃で10分乾燥した後、30秒でフィルムを室温まで冷却し、目的物である透明ポリマーフィルム(セルロースアシレートフィルム)を得た。得られたフィルムは両端を3cm裁断し、さらに端から2～10mmの部分に高さ $125 \mu\text{m}$ の厚みだし加工(ナーリング)を付与し、1000mロール状に巻き取った(実施例101～105、109、110、比較例101～105)。

[0158] (溶融製膜)

1)ペレット化

各実施例および比較例において、真空排気付き2軸混練押出し機に、表1記載のポリマー、添加剤を投入し、スクリュウ回転数300rpm、混練時間40秒、押出し量200kg／hrでダイから押出し、60℃の水中で固化した後に裁断して、直径2mm、長さ3mmの円柱状のペレットを得た。

2)ろ過、溶融押出し

上記方法で調製したペレットを、露点温度-40℃の脱湿風を用いて100℃で5時

間乾燥し含水率を0.01質量%以下にした。これを80℃のホッパーに投入し、熔融押出し機の入り口温度(T1)を190℃、出口温度(T2)を210℃、ダイの温度(T3)を220℃に調整した。なお、これに用いたスクリーンの直径(出口側)は60mm、L/D=50、圧縮比4であった。スクリーンの入り口側はスクリーン内部にペレットの(T_g-5℃)のオイルを循環し冷却した。樹脂のバレル内の滞留時間は5分であった。バレル内の温度は、バレル入口が最低温度となり、バレル出口が最高温度となるように設定した。押出機から押出された樹脂はギアポンプで一定量計量され送り出されるが、この時ギアポンプ前の樹脂圧力が10MPaの一定圧力で制御できるように、押出機の回転数を変更させた。ギアポンプから送り出されたメルト樹脂は濾過精度5 μ mのリーフディスクフィルターにて濾過し、スタティックミキサーを経由してスリット間隔0.8mmのハンガーコートダイから押出し、(T_g-10℃)のキャストイングドラムで固化した。この時、各水準静電印加法(10kVのワイヤーをメルトのキャストイングドラムへの着地点から10cmのところに設置)を用い両端10cmずつ静電印加を行った。固化したメルトをキャストイングドラムから剥ぎ取り、巻き取り直前に両端を7.5cm裁断し、両端に幅10mm、高さ50 μ mのナーリングをつけた後、30m/分で3000m巻き取った。フィルムの幅は1.5mであった(実施例106~108)。

[0159] (透明ポリマーフィルムの評価)

得られた各透明ポリマーフィルムについて下記の評価を行った。結果を下記表1に示す。

[0160] [面状]

フィルム面状は、得られた透明ポリマーフィルムの表面を目視により観察し、次の評価尺度に従って評価した。

○:フィルムの表面に横段ムラやブツが認められなかった。

×:フィルムの表面に著しいうねりが生じてしまい、光学フィルムとしては適用できなかった。

××:支持体上のドーブの乾燥を十分に行うことができず、支持体上に著しい剥げ残りが生じてしまい、剥離することができなかった。

[0161] [レターデーション]

前述した方法で透明ポリマーフィルムのレターデーション値を測定した。

[0162] [透湿度]

前述した方法で透明ポリマーフィルムの膜厚80 μ m換算の透湿度を測定した。

[0163] [表1]

[illegible]

[0164] 《実施例201》

(光学補償フィルムの作製)

実施例101で得られた透明ポリマーフィルムを特開2003-315541号公報の実施例1に記載の方法に準じて光学補償フィルム試料を作製した。

[0165] 具体的には、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)と、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TFMB)とから合成されたポリイミド(質量平均分子量(Mw)7万、 Δn が約0.04)を、シクロヘキサノン(溶媒)に溶解し、25質量%に調製した溶液を、実施例101において得られた透明ポリマーフィルム上に塗布した。その後100℃で10分熱処理し、熱処理後、130℃で15%縦一軸延伸することにより膜厚5.7 μm のポリイミド層が実施例1で得られた透明ポリマーフィルム上に形成された光学補償フィルムを得た。この光学補償フィルムの光学特性は、 $R_e = 70\text{nm}$ 、 $R_{th} = 220\text{nm}$ 、配向軸のズレ角度は $\pm 0.3^\circ$ 以内で、 $n_x > n_y > n_z$ の複屈折層を持つ光学補償フィルムであった。

[0166] 《実施例202》

実施例201において、実施例101で得られた透明ポリマーフィルムの代わりに実施例106で得られた透明フィルムに変更した以外は実施例201と同様にして光学補償フィルムを得た。この光学補償フィルムの光学特性は、 $R_e = 75\text{nm}$ 、 $R_{th} = 260\text{nm}$ であった。

[0167] 《比較例201》

実施例201において、実施例101で得られた透明ポリマーフィルムの代わりに比較例101で得られた透明フィルムに変更した以外は実施例201と同様にして光学補償フィルムを得た。この光学補償フィルムの光学特性は、 $R_e = 75\text{nm}$ 、 $R_{th} = 260\text{nm}$ であった。

[0168] 《実施例301～310、比較例301～307》

(偏光板の作製)

得られたフィルムを鹼化処理し、偏光板を作製した。

[0169] 1) フィルムの鹼化

水酸化ナトリウム360質量部を水3000質量部に溶解させてアルカリ水溶液を調製

し、アルカリ溶液槽に移した後、液温を55℃に調整した。この鹼化液に表2のフィルムAおよびフィルムB欄に記載のフィルムを2分間浸漬した後、フィルムを水洗し、その後、0.05mol/Lの硫酸水溶液に30秒浸漬した後、さらに水洗浴を通した。そして、エアナイフによる水切りを3回繰り返し、水を落とした後に70℃の乾燥ゾーンに15秒間滞留させて乾燥し、鹼化処理したフィルムを作製した。

[0170] 2) 偏光層の作製

特開平2001-141926号公報の実施例1に従い、2対のニップロール間に周速差を与え、長手方向に延伸し、厚み20 μ mの偏光層を調製した。

[0171] 3) 貼り合わせ

このようにして得た偏光層と、前記鹼化処理したフィルムのうちから2枚選び(それぞれフィルムA、フィルムBとし、下記表2に各実施例および比較例における組み合わせを記載した。)、フィルムの鹼化面を偏光膜側に配置し、これらで前記偏光層を挟んだ後、PVA((株)クラレ製、PVA-117H)3%水溶液を接着剤として、偏光軸とフィルムの長手方向とが直交するように貼り合わせた。

なお、下記表2中、「TD80UF」とは、フジタックTD80UF(富士写真フイルム(株)製;40℃・相対湿度90%における透湿度=430g/($\text{m}^2 \cdot \text{day}$)(膜厚80 μ m換算))を示し、「TF80UL」とは、フジタックTF80UL(富士写真フイルム(株)製;40℃・相対湿度90%における透湿度=430g/($\text{m}^2 \cdot \text{day}$)(膜厚80 μ m換算))、 $|R_e| = 7\text{nm}$ 、 $|R_{th}| = 52\text{nm}$ 、 $R_e(700) - R_e(400) = 11\text{nm}$ 、 $R_{th}(700) - R_{th}(400) = 23\text{nm}$ 、 $R_e(10\%) - R_e(80\%) = 12\text{nm}$ 、 $R_{th}(10\%) - R_{th}(80\%) = 35\text{nm}$)を示し、「ポリカーボネート」とは、パンライトC1400(帝人化成(株)製;40℃・相対湿度90%における透湿度=30g/($\text{m}^2 \cdot \text{day}$)(膜厚80 μ m換算))を示し、「COC1」とは、アートンフィルム(膜厚80 μ m、JSR(株)製;40℃・相対湿度90%における透湿度=30g/($\text{m}^2 \cdot \text{day}$)(膜厚80 μ m換算))を示す。また、「COC2」とは、ゼオノアフィルム(膜厚100 μ m、日本ゼオン製;40℃・相対湿度90%における透湿度=0g/($\text{m}^2 \cdot \text{day}$)(膜厚80 μ m換算))、 $R_e = 5\text{nm}$ 、 $R_{th} = 6\text{nm}$ 、 $R_e(700) - R_e(400) = 1\text{nm}$ 、 $R_{th}(700) - R_{th}(400) = 1\text{nm}$ 、 $R_e(10\%) - R_e(80\%) = 0\text{nm}$ 、 $R_{th}(10\%) - R_{th}(80\%) = 1\text{nm}$)を示す。

[0172] (偏光板の評価)

[初期偏光度]

前記偏光板の偏光度を前述した方法で算出した。結果を下記表2に示す。

[0173] [経時偏光度]

前記偏光板のフィルムA側を粘着剤でガラス板に貼り合わせ、60℃・相対湿度95%の条件で500時間放置し、放置後の偏光度(経時偏光度)を前述の方法で算出した。結果を下記表2に示す。本発明の透明ポリマーフィルムの透湿度は「TD80UF」などの市販セルロースアセテートフィルムと比較して高いため、偏光板の偏光度低下が懸念されるが、このような配置でガラス板に貼り合わせるにより、偏光度低下が回避できることが分かった。

[0174] [表2]

	フィルムA	フィルムB	初期偏光度 [%]	経時偏光度 [%]
実施例301	実施例101	TD80UF	99.9	99.9
実施例302	実施例102	TD80UF	99.9	99.9
実施例303	実施例103	TD80UF	99.9	99.9
実施例304	実施例104	TD80UF	99.9	99.9
実施例305	実施例105	TD80UF	99.9	99.9
実施例306	実施例106	TD80UF	99.9	99.9
実施例307	実施例107	TD80UF	99.9	99.9
実施例308	実施例108	TD80UF	99.9	99.9
実施例309	実施例109	TD80UF	99.9	99.9
実施例310	実施例110	TD80UF	99.9	99.9
比較例301	ポリカーボネート	ポリカーボネート	(貼合性不十分のため、測定不能)	
比較例302	COC1	COC1	(貼合性不十分のため、測定不能)	
比較例303	COC2	COC2	(貼合性不十分のため、測定不能)	
比較例304	比較例101	TD80UF	99.9	99.9
比較例305	比較例102	TD80UF	99.9	99.9
比較例306	比較例103	TD80UF	99.9	99.9
比較例307	TF80UL	TF80UL	99.9	99.9

[0175] 《実施例311～312、比較例308》

実施例301において、表3記載のフィルムを使用し、さらに上記「1)フィルムの鹼化」における鹼化面を、ポリイミドを塗布していない側に変更し、上記「3)貼り合わせ」に

において光学補償フィルムの遅相軸方向と偏光板の吸収軸とが直交するように貼り合せた以外は実施例301と同様にして偏光板を作製し、同様の評価を行なった。結果を下記表3に示す。

[0176] [表3]

偏光板	フィルムA	フィルムB	初期偏光度 [%]	経時偏光度 [%]
実施例 3 1 1	実施例 2 0 1	T D 8 0 U F	99.9	99.9
実施例 3 1 2	実施例 2 0 2	T D 8 0 U F	99.9	99.9
比較例 3 0 8	比較例 2 0 1	T D 8 0 U F	99.9	99.9

[0177] 尚、比較例304～308の偏光板は、初期偏光度および経時偏光度については実施例301～312の偏光板と同様の性能を有していたが、後述するように液晶表示装置に設置したところ、視野角特性や色味変化に劣るものであった。

[0178] 《実施例401～410》

(液晶表示装置への実装評価)

各実施例における透明ポリマーフィルム、光学補償フィルムおよび偏光板を用いて、液晶表示装置へ実装評価することにより、その光学性能が十分であるか確認テストを実施した。なお、ここではIPS型、VA型、およびOCB型液晶セルを用いたが、本発明の透明プラスチックフィルム、光学補償フィルムおよび偏光板の用途は液晶表示装置の動作モードに限定されることはない。

[0179] (IPS型液晶表示装置への実装評価1)

アートンフィルム(JSR(株)製)を一軸延伸して、 R_e が270nm、 R_{th} が0nmの光学補償フィルムを作製した。これに実施例301～310の偏光板を、光学補償フィルムの面内の遅相軸方向と偏光板の透過軸とが直交するように貼り合わせて光学補償機能を持たせた積層体を作製し、それぞれ実施例401～410とした。

実施例401～410において、前記積層体をそれぞれ2組ずつ作製し、光学補償フィルムが各々液晶セル側となるように、「実施例401～410における積層体／IPS型の液晶セル／実施例401～410における積層体」の順番に重ね合わせて組み込ん

だ液晶表示装置を作製した。この際、上下の偏光板の透過軸を直交させ、上側の偏光板の透過軸は液晶セルの分子長軸方向と平行（即ち光学補償層の遅相軸と液晶セルの分子長軸方向とは直交）とした。液晶セルや電極・基板はIPSとして従来から用いられているものをそのまま使用した。また、液晶セルの配向は水平配向であり、液晶は正の誘電率異方性を有しており、IPS液晶用に開発され市販されているものを用いた。液晶セルの物性は、液晶の Δn :0.099、液晶層のセルギャップ:3.0 μ m、プレチルト角:5°、ラビング方向:基板上下とも75°であった。

- [0180] 前記のように作製した全ての液晶表示装置において、装置正面からの方位角方向45°、極角方向70°における黒表示時の光漏れ率を測定したところ、0.10%以下と良好な視野角特性であり、レターデーションの波長分散性が小さいために、表示色味に優れていることも分かった。

これに対し、比較例304～307の偏光板を用いて、全く同様の評価を行ったところ、全ての液晶表示装置において、光漏れ率が0.5%程度と、視野角特性に劣ることが分かった。

さらに、実施例101～110における透明ポリマーフィルムを用いた液晶表示装置では、レターデーションの湿度依存性が小さい。そのため、比較例101～103における透明ポリマーフィルムを用いた液晶表示装置において、外部湿度変化による光漏れ率の変化が観測されたのに対し、実施例101～110における透明ポリマーフィルムを用いた液晶表示装置ではそのような問題は発生しないことが分かった。

- [0181] (IPS型液晶表示装置への実装評価2)

一枚のガラス基板上に、隣接する電極間の距離が20 μ mとなるように電極を配設し、その上にポリイミド膜を配向膜として設け、ラビング処理を行なった。別に用意した一枚のガラス基板の一方の表面にポリイミド膜を設け、ラビング処理を行なって配向膜とした。二枚のガラス基板を、配向膜同士を対向させて、基板の間隔（ギャップ;d）を3.9 μ mとし、二枚のガラス基板のラビング方向が平行となるようにして重ねて貼り合わせ、次いで屈折率異方性（ Δn ）が0.0769および誘電率異方性（ $\Delta \epsilon$ ）が正の4.5であるネマチック液晶組成物を封入した。液晶層の $d \cdot \Delta n$ の値は300nmであった。

[0182] このIPSモード液晶セルの一方に、実施例302の偏光板の吸収軸が液晶セルのラビング方向と平行になるように、且つフィルムA側が液晶セル側になるように貼り合せた。続いて、液晶セルの他方に比較例306における偏光板をクロスニコルの配置で貼り付け、実施例302の偏光板側にバックライトが配置されるように液晶表示装置を作製した。

[0183] 以上と同様に実施例302の偏光板の代わりに比較例306における偏光板を用いて実装評価を行い、液晶表示装置の黒の色味を極角 60° における全方位角方向の変化(Δuv)で評価したところ、実施例302を用いた場合では、 Δuv が0.05以下となり、実質的に色味変化は感じられなかったのに対し、比較例306における偏光板を2枚用いた場合には、 Δuv が0.05を超えてしまい、色味変化が明らかに認められた。しかも、 R_e や R_{th} が小さく、波長依存性も小さい本発明の透明フィルムおよび偏光板を用いることにより、色味変化が改善されることも分かった。

[0184] (VA型、OCB型液晶表示装置への実装評価)

実施例101～107のフィルムを用いて、特開平10-48420号公報の実施例1に記載の液晶表示装置、特開平9-26572号公報の実施例1に記載のディスコティック液晶分子を含む光学異方性層、ポリビニルアルコールを塗布した配向膜、特開2000-154261号公報の図2～9に記載のVA型液晶表示装置、特開2000-154261号公報の図10～15に記載のOCB型液晶表示装置での評価をしたところ、いずれの場合においてもコントラスト視野角が良好な性能が得られた。

[0185] (VA型液晶表示装置への実装評価)

実施例311の光学補償フィルム側が液晶セル側となるように粘着剤でVA型液晶表示装置へ貼り合せた。なお、液晶セルの反対側には偏光板の吸収軸同士が直交するように比較例311における偏光板を粘着剤を介してVA液晶パネルに貼り合せた。以上のようにして得られた液晶表示装置の視野角特性を測定したところ、良好な特性を示すことが分かった。

同様に実施例311の代わりに実施例312を用いて実装評価を行ったところ、実施例311の場合と同様に良好な特性を示すことが分かった。

これに対し、実施例311の代わりに比較例308を用いて実装評価を行ったところ、

比較例308を用いた場合では左右上下の視野角が劣ることがわかり、本発明の透明ポリマーフィルム、光学補償フィルムおよび偏光板がVA用の位相差フィルムとしても優れるものであることが分かった。

産業上の利用可能性

- [0186] 本発明によれば、適度な透湿度を有し、波長や測定環境によらず R_e と R_{th} が小さい透明ポリマーフィルムを提供することができ、さらに、優れた光学補償フィルムを提供することができる。また、本発明の透明ポリマーフィルムは適度な透湿度を有するため、偏光膜とオンラインで貼り合わせることができ、視認性に優れた偏光板や信頼性の高い液晶表示装置を生産性よく提供することができる。したがって、本発明は産業上の利用可能性が高い。

請求の範囲

- [1] 下記式(I)～(III)の全てを満足し、且つ、40℃・相対湿度90%における透湿度が、膜厚80 μm 換算で500g/($\text{m}^2 \cdot \text{day}$)以上であることを特徴とする透明ポリマーフィルム。

$$\text{式(I): } Re < 5, \text{ 且つ, } |R_{th}| < 20$$

$$\text{式(II): } |Re(700) - Re(400)| < 5, \text{ 且つ, } |R_{th}(700) - R_{th}(400)| < 20$$

$$\text{式(III): } |Re(10\%) - Re(80\%)| < 5, \text{ 且つ, } |R_{th}(10\%) - R_{th}(80\%)| < 15$$

[式中、ReおよびRthは、それぞれ測定波長が632.8nmであるときの面内方向および膜厚方向のレターデーション値(単位;nm)を表し、 $Re(\lambda)$ および $R_{th}(\lambda)$ は、それぞれ波長が λ (単位;nm)であるときの面内方向および膜厚方向のレターデーション値(単位;nm)を表し、 $Re(H\%)$ および $R_{th}(H\%)$ は、それぞれ相対湿度がH(単位;%)における測定波長が632.8nmであるときの面内方向および膜厚方向のレターデーション値を表す。]

- [2] 膜厚が50～180 μm であることを特徴とする請求項1に記載の透明ポリマーフィルム。

- [3] 前記ポリマーフィルムの主成分であるポリマーがセルロースアシレートであることを特徴とする請求項1または2に記載の透明ポリマーフィルム。

- [4] 前記セルロースアシレートが下記式(IV)および(V)の両方を満足することを特徴とする請求項3に記載の透明ポリマーフィルム。

$$\text{式(IV): } 2.70 \leq SA + SP \leq 3.00$$

$$\text{式(V): } 2.00 \leq SP \leq 2.95$$

[式中、SAおよびSPは、それぞれセルロースの水酸基に置換されているアセチル基の置換度およびプロピオニル基の置換度を表す。]

- [5] 前記セルロースアシレートが下記式(VI)および(VII)の両方を満足することを特徴とする請求項3に記載の透明ポリマーフィルム。

$$\text{式(VI): } 2.80 \leq SA + SB \leq 3.00$$

式(VII): $1.50 \leq SB \leq 2.50$

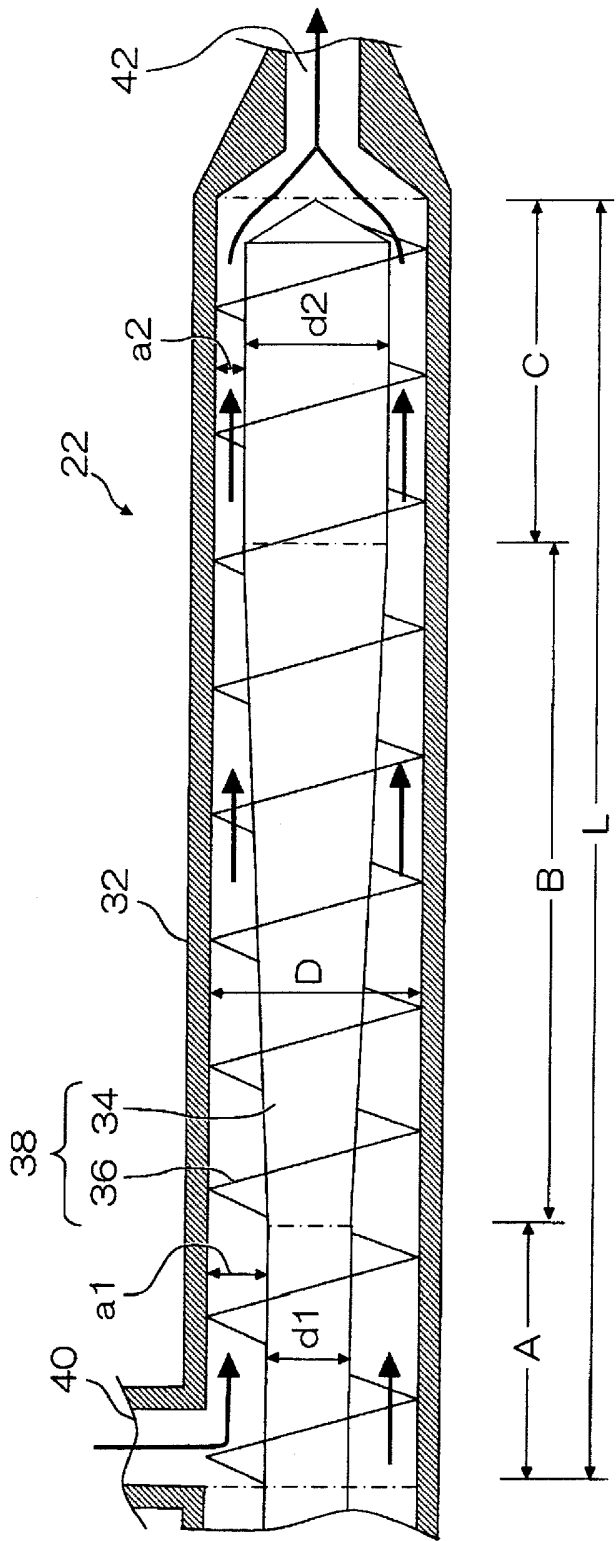
[式中、SAおよびSBは、それぞれセルロースの水酸基に置換されているアセチル基の置換度およびブチリル基の置換度を表す。]

- [6] 分子量が3000以下の添加剤を前記セルロースアシレートに対して2～10質量%含有することを特徴とする請求項3～5のいずれか1項に記載の透明ポリマーフィルム。
- [7] 分子量が3000以下の添加剤を前記セルロースアシレートに対して8質量%以下の量で含有することを特徴とする請求項3～5のいずれか1項に記載の透明ポリマーフィルム。
- [8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の透明ポリマーフィルム上に、 $0 \leq Re \leq 200\text{nm}$ であり、且つ、 $|R_{th}| \leq 400\text{nm}$ である光学異方性層を設けたことを特徴とする光学補償フィルム。
- [9] 前記光学異方性層がディスコティック液晶層を含有することを特徴とする請求項8に記載の光学補償フィルム。
- [10] 前記光学異方性層が棒状液晶層を含有することを特徴とする請求項8または9に記載の光学補償フィルム。
- [11] 前記光学異方性層がポリマーフィルムからなることを特徴とする請求項8～10のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。
- [12] 前記ポリマーフィルムが、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリエステルイミドおよびポリアリールエーテルケトンからなる群から選ばれる少なくとも1種のポリマー材料を含むことを特徴とする請求項11に記載の光学補償フィルム。
- [13] 第1保護フィルム、第2保護フィルム、および該第1保護フィルムと第2保護フィルムに挟まれた偏光膜からなる偏光板であって、前記第1保護フィルムが少なくとも一枚の請求項1～7のいずれか1項に記載の透明ポリマーフィルムからなることを特徴とする偏光板。
- [14] 第1保護フィルム、第2保護フィルム、および該第1保護フィルムと第2保護フィルムに挟まれた偏光膜からなる偏光板であって、前記第1保護フィルムが少なくとも一枚

の請求項8～12のいずれか1項に記載の光学補償フィルムからなることを特徴とする偏光板。

- [15] 前記第2保護フィルムが、40℃・相対湿度90%における透湿度が膜厚80 μ m換算で500g/($\text{m}^2 \cdot \text{day}$)未満の透明ポリマーフィルムからなることを特徴とする請求項13または14に記載の偏光板。
- [16] 表面にハードコート層、防眩層および反射防止層の少なくとも一層を設けた請求項13～15のいずれかに記載の偏光板。
- [17] 請求項1～7のいずれか1項に記載の透明ポリマーフィルムを有する液晶表示装置。
。
- [18] 請求項13～16のいずれか1項に記載の偏光板を第1保護フィルムが液晶セル側になるように配置した液晶表示装置。
- [19] VA型である請求項17または18に記載の液晶表示装置。
- [20] IPS型である請求項17または18に記載の液晶表示装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015884

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30 (2006.01), **B32B7/02** (2006.01), **B32B23/20** (2006.01),
C08J5/18 (2006.01), **G02F1/1335** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/30 (2006.01), **B32B7/02** (2006.01), **B32B23/20** (2006.01),
C08J5/18 (2006.01), **G02F1/1335** (2006.01)

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-343528 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 December, 2001 (14.12.01), Full text; all drawings & US 2002/0192397 A1 & EP 1237017 A1	1-20

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 October, 2005 (18.10.05)

Date of mailing of the international search report
25 October, 2005 (25.10.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015884

<The Subject to be searched>

Claim 1 includes all the transparent polymer films exhibiting the desired characteristics that "they satisfy all of the formulae (I) to (III) and exhibit a moisture permeability at 40°C and a relative humidity of 90 % in terms of a film thickness of 80 µm of 500 g/(m²·day) or more", but only a transparent polymer film wherein cellulose acylate satisfies both of the formulae (IV) and (V), or satisfies both of the formulae (VI) and (VII), which is described in the present specification, is disclosed in the meaning of PCT Article 5, and therefore, claim 1 lacks the support in the meaning of PCT Article 6.

Accordingly, the search has been carried out only with respect to the scope supported by and disclosed in the specification, that is, the part to which claims 4 or 5 of claims 1 to 20 relates.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ **G02B5/30** (2006.01), **B32B7/02** (2006.01), **B32B23/20** (2006.01), **C08J5/18** (2006.01), **G02F1/1335** (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ **G02B5/30** (2006.01), **B32B7/02** (2006.01), **B32B23/20** (2006.01), **C08J5/18** (2006.01), **G02F1/1335** (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001 - 343528 A（富士写真フイルム株式会社） 2001. 12. 14, 全文 全図 & US 2002/0192397 A1 & EP 1237017 A1	1-20

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 10. 2005

国際調査報告の発送日

25. 10. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/JP）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山村 浩

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

2V

3309

<調査の対象について>

請求の範囲1は、「式(I)～(III)の全てを満足し、且つ、40℃・相対湿度90%における透湿度が、膜厚80μm換算で500g/(m²・day)以上である」という所望の特性を有するあらゆる透明ポリマーフィルムを包含するものであるが、PCT第5条の意味において開示されているのは、明細書に記載された、セルロースアシレートが、式(IV)および(V)の両方を満足する、または式(VI)および(VII)の両方を満足する透明ポリマーフィルムのみであり、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、請求の範囲1～20のうち請求の範囲4～5に関する部分についてのみ行った。