

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5334784号
(P5334784)

(45) 発行日 平成25年11月6日 (2013. 11. 6)

(24) 登録日 平成25年8月9日 (2013. 8. 9)

(51) Int. Cl.

F I

B 2 9 C 55/20 (2006. 01)

B 2 9 C 55/20

B 2 9 C 55/08 (2006. 01)

B 2 9 C 55/08

B 2 9 L 7/00 (2006. 01)

B 2 9 L 7:00

請求項の数 6 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2009-227335 (P2009-227335)
 (22) 出願日 平成21年9月30日 (2009. 9. 30)
 (65) 公開番号 特開2011-73294 (P2011-73294A)
 (43) 公開日 平成23年4月14日 (2011. 4. 14)
 審査請求日 平成24年7月27日 (2012. 7. 27)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100083116
 弁理士 松浦 憲三
 (72) 発明者 吉田 俊一
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フ
 イルム株式会社内
 (72) 発明者 ▲高▼瀬 雅典
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フ
 イルム株式会社内
 審査官 大村 博一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィルム延伸方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

走行するフィルムの幅方向の両端部をクリップで把持し、該クリップを前記フィルムとともに走行させながら間隔を拡げることによって前記フィルムを幅方向に延伸する横延伸工程を備え、

該横延伸工程では、前記クリップの走行路を覆うカバーの温度を調節することを特徴とするフィルム延伸方法。

【請求項 2】

前記横延伸工程では、前記クリップの走行路を覆うカバーの温度調節が前記フィルムの幅方向の温度分布を測定し、該温度分布の測定値に応じて、行なわれることを特徴とする請求項 1 に記載のフィルム延伸方法。

【請求項 3】

前記横延伸工程は、
 前記フィルムを加熱する予熱ゾーンと、
 前記クリップの間隔を拡げることによって前記予熱ゾーンで加熱されたフィルムを幅方向に延伸する横延伸ゾーンと、

前記横延伸ゾーンで延伸されたフィルムを該フィルムの結晶化温度以上で熱処理する熱固定ゾーンとで構成される複数のゾーンを備え、

前記複数のゾーンごとに前記カバーの温度を調節することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のフィルム延伸方法。

【請求項 4】

走行するフィルムの幅方向の両端部を把持するクリップと、
前記クリップを前記フィルムとともに走行させながら該クリップの間隔を拡げるクリップ走行手段と、
前記クリップの走行路を覆うように設けられたカバーと、
前記カバーの温度を調節する温度調節装置と、を備えたことを特徴とするフィルム延伸装置。

【請求項 5】

前記フィルムの幅方向の温度分布を測定する温度分布センサと、
前記温度分布センサの測定値に応じて前記温度調節装置を制御する制御装置と、
を備えたことを特徴とする請求項 4 に記載のフィルム延伸装置。

10

【請求項 6】

前記カバーの裏側に断熱材を設けたことを特徴とする請求項 4 または 5 に記載のフィルム延伸装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明はフィルム延伸方法及び装置に係り、特に液晶表示装置に使用される熱可塑性フィルムの製造時にセルロースアシレートフィルムを延伸するフィルム延伸方法及び装置に関する。

20

【背景技術】**【0002】**

液晶表示素子の位相差膜として、熱可塑性フィルムを延伸することによって、面内のレターデーション（ R_e ）、厚み方向のレターデーション（ R_{th} ）を発現させた延伸フィルムが使用されている。

【0003】

熱可塑性フィルムを延伸する方法としては、縦（長手）方向に延伸する方法（縦延伸）、横（幅）方向に延伸する方法（横延伸）、縦延伸と横延伸を順に行う方法（逐次 2 軸延伸）、縦延伸と横延伸を同時に行う方法（同時 2 軸延伸）が挙げられる。

【0004】

これらのうち横延伸や同時 2 軸延伸では、テンターが用いられる。テンターは、フィルムの幅方向の両端部をクリップで把持し、このクリップをフィルムとともに走行させながら間隔を拡げることによって、フィルムを延伸する装置である。

30

【0005】

テンターは通常、複数ゾーンに分けられており、たとえば、フィルムを加熱する予熱ゾーン、フィルムを横方向に延伸する横延伸ゾーン、フィルムの結晶化を行う熱固定ゾーン、フィルムの熱応力を取り除く緩和ゾーンなどが設けられている。これらのゾーンは、フィルムに上方または下方から熱風を吹き付けることによって、それぞれ異なる温度に制御されている。

【0006】

ところで、テンターを用いてフィルムを延伸する際、フィルムの幅方向に温度分布が発生することがある。温度分布が発生した場合、延伸後のフィルムには幅方向に物性の分布が発生するという問題が生じる。このため、フィルムの幅方向の温度分布を防止するために、様々な方法が提案されている。

40

【0007】

たとえば、特許文献 1 は、フィルムの幅方向の端部近傍にヒーターを設置し、このヒーターでフィルムの端部を加熱することによって、フィルムの温度を幅方向に均一化している。

【0008】

特許文献 2 は、フィルムの幅方向に複数のヒーターを並べて配置し、その下流側に設け

50

た複数の温度検出器の温度に基づいてヒーターを制御することによって、フィルムの温度を幅方向に均一化している。

【0009】

特許文献3は、整流板を設けることによりフィルムの端部に熱風を集中的に吹き付けている。これにより、フィルムの幅方向の端部と中央部との温度差を解消している。

【0010】

特許文献4は、フィルムに吹き付ける熱風の量を中央部よりも端部を大きくすることによって、フィルムの幅方向の温度を均一にしている。

【0011】

しかし、これらの特許文献1～4の技術を利用しても、フィルムの幅方向の温度分布を無くすことは非常に困難である。これは、クリップがゾーンと異なる温度になっており、フィルムの端部の温度に影響するためである。具体的に説明すると、クリップは、温度の異なる複数のゾーンを周回走行しており、ゾーンに入った直後はその前のゾーンの温度になっている。たとえば、予熱ゾーンでは、クリップはその前のゾーンの影響を受けて、予熱ゾーンよりも低温になっている。このため、予熱ゾーン内に給気された熱風は、クリップに接触して冷却され、この冷却された熱風がフィルムの端部に吹き付けられる。その結果、フィルムの端部は中央部よりも低温になってしまい、温度分布が発生する。

10

【0012】

この問題を解消する方法として、特許文献5のように、クリップの走行路をカバーで覆う方法が考えられる。クリップをカバーで覆うことによって、ゾーン内に給気された熱風はクリップに接触しなくなるので、フィルムの端部に低温のエアが吹き付けられることを防止でき、フィルムの幅方向の温度分布を緩和することができる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開平11-170364号公報

【特許文献2】特開平10-249933号公報

【特許文献3】特開2000-347036号公報

【特許文献4】特開平5-96619号公報

【特許文献5】特開2006-116938号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

しかしながら、クリップの走行路をカバーで覆った場合であっても、カバーとフィルムとのクリアランスが大きいと、カバー内の温度の影響によって、フィルムの端部の温度が低下するという問題が生じる。この問題を解消するため、クリアランスを小さくすることが望まれるが、クリアランスを小さくした場合には、フィルムの破断時に、破断したフィルムがカバーに接触して破断箇所が拡大するという問題が発生する。

【0015】

本発明はこのような事情に鑑みて成されたもので、クリップの温度によってフィルムに幅方向の温度分布が発生することを防止でき、且つ、フィルムの破断箇所が拡大することを防止できるフィルム延伸方法及び装置を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0016】

前記目的を達成するために、本発明は、走行するフィルムの幅方向の両端部をクリップで把持し、該クリップを前記フィルムとともに走行させながら間隔を拡げることによって前記フィルムを幅方向に延伸する横延伸工程を備え、該横延伸工程では、前記クリップの走行路を覆うカバーの温度を調節することを特徴とするフィルム延伸方法を提供する。

【0017】

本発明によれば、クリップの走行路にカバーを設けているので、クリップの温度によ

50

てフィルムの幅方向に温度分布が生じることを防止できる。また、本発明によれば、カバーの温度を調節するようにしたので、フィルムの幅方向の端部をカバーによって温度調節することができ、フィルムの幅方向の温度分布を防止することができる。

【0018】

本発明のフィルム延伸方法は、前記発明において、前記横延伸工程では、前記クリップの走行路を覆うカバーの温度調節が前記フィルムの幅方向の温度分布を測定し、該温度分布の測定値に応じて、行なわれることが好ましい。

【0019】

フィルムの幅方向の温度分布を測定し、温度分布の測定値に応じてカバーの温度調節を行なうことで、精度良くフィルムの幅方向の温度分布を防止することができる。

10

【0020】

本発明のフィルム延伸方法は、前記発明において、前記横延伸工程は、前記フィルムを加熱する予熱ゾーンと、前記クリップの間隔を拡げることによって前記予熱ゾーンで加熱されたフィルムを幅方向に延伸する横延伸ゾーンと、前記横延伸ゾーンで延伸されたフィルムを該フィルムの結晶化温度以上で熱処理する熱固定ゾーンとで構成される複数のゾーンを備え、前記複数のゾーンごとに前記カバーの温度を調節することが好ましい。

【0021】

本発明によれば、ゾーンごとにカバーの温度を調節するので、全てのゾーンにおいて、フィルムの幅方向の温度分布を抑制することができる。

【0022】

20

前記目的を達成するために、本発明は、走行するフィルムの幅方向の両端部を把持するクリップと、前記クリップを前記フィルムとともに走行させながら該クリップの間隔を拡げるクリップ走行手段と、前記クリップの走行路を覆うように設けられたカバーと、前記カバーの温度を調節する温度調節装置と、を備えたことを特徴とするフィルム延伸装置を提供する。

【0023】

本発明によれば、クリップの走行路を覆うカバーを設けたので、クリップの温度がフィルムの幅方向の温度分布に悪影響を及ぼすことを防止できる。また、本発明によれば、カバーの温度を調節する温度調節装置を設けたので、カバーによってフィルムの幅方向の端部を温度調節することができ、フィルムの幅方向の温度分布をさらに抑制することができる。

30

【0024】

本発明のフィルム延伸装置は、前記発明において、前記フィルムの幅方向の温度分布を測定する温度分布センサと、前記温度分布センサの測定値に応じて前記温度調節装置を制御する制御装置と、を備えることが好ましい。

【0025】

本発明によれば、フィルムの幅方向の温度分布を測定してカバーの温度を調節するので、フィルムの幅方向の温度分布を確実に抑制することができる。

【0026】

本発明のフィルム延伸装置は、前記発明において、前記カバーの裏側に断熱材を設けることが好ましい。

40

【0027】

本発明によれば、カバーの裏側に断熱材を設けたので、温度調節装置がカバーの内側を加熱することを防止でき、カバーの内側のクリップが加熱されて操作不良を生じることを防止できる。

【発明の効果】

【0028】

本発明によれば、クリップの走行路にカバーを設けたので、クリップによってフィルムに幅方向の温度分布が発生することを防止でき、さらにカバーの温度を調節するようにしたので、フィルムの幅方向の端部を温度調節でき、フィルムの幅方向の温度分布を防止す

50

ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 9 】

【図 1】本発明が採用されるフィルム製造装置の構成を模式的に示す図

【図 2】本実施の形態の延伸装置の構成を模式的に示す平面図

【図 3】図 2 の延伸装置の縦断面図

【図 4】延伸装置のクリップの構成を説明する図

【図 5】本発明の特徴部分であるカバーを説明する断面図

【図 6】図 5 と異なる構成のカバーを示す断面図

【図 7】クリップカバーからの距離と膜面温度の関係を示すグラフ。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 0 】

以下添付図面に従って本発明に係るフィルム延伸方法及び装置の好ましい実施の形態について説明する。なお、本実施の形態では、フィルムとして、セルロースアシレートフィルムを製造する例を示すが、本発明はこれに限定するものではなく、飽和ノルボルネン樹脂やポリカーボネイト樹脂などの製造にも適用することができる。

【 0 0 3 1 】

図 1 はフィルム製造装置の概略構成の一例を示している。図 1 に示すように製造装置 10 は主として、セルロースアシレートフィルム 12 (以下、単にフィルムという) を製膜する製膜工程部 14 と、製膜されたフィルム 12 を縦延伸する縦延伸工程部 16 と、縦延伸されたフィルム 12 を横延伸する横延伸工程部 18 と、横延伸されたフィルム 12 を巻き取る巻取工程部 20 と、で構成される。

20

【 0 0 3 2 】

製膜工程部 14 では、押出機 22 で熔融されたセルロースアシレート樹脂がダイ 24 からシート状に押し出され、回転するドラム 26 上にキャストされる。熔融樹脂の押出温度は、190 ~ 240 が好ましく、195 ~ 235 がより好ましく、200 ~ 230 がさらに好ましい。これは、押出温度が低すぎると結晶の融解が不十分となり、製微細な結晶が残存して延伸性を阻害し、配向を十分に上げることができなくなり、逆に、押出温度が高すぎると、熔融樹脂が劣化し、黄色み (YI 値) の程度が悪化してしまうためである。ダイ 24 から押し出された熔融樹脂がドラム 26 の表面で冷却固化され、フィルム 12 になる。

30

【 0 0 3 3 】

フィルム 12 はドラム 26 から剥離された後、縦延伸工程部 16、横延伸工程部 18 に順に送られて延伸される。この延伸は、フィルム 12 中の分子を配向させ、面内のレターデーション (Re) と厚み方向のレターデーション (Rth) を発現させるために行われる。ここで、レターデーション Re、Rth は、以下の式で求められる。

$$Re(nm) = |n(MD) - n(TD)| \times T(nm)$$

$$Rth(nm) = | \{ (n(MD) + n(TD)) / 2 \} - n(TH) | \times T(nm)$$

式中の n(MD)、n(TD)、n(TH) は長手方向、幅方向、厚み方向の屈折率を示し、T は nm 単位で表した厚みを示す。

40

【 0 0 3 4 】

フィルム 12 は、先ず、縦延伸工程部 16 で長手方向に縦延伸される。縦延伸工程部 16 では、フィルム 12 が予熱された後、フィルム 12 が加熱された状態で、二つのニップロール 28、30 で挟持搬送される。出口側のニップロール 30 は、入口側のニップロール 28 よりも早い搬送速度でフィルム 12 を搬送しており、これによってフィルム 12 が縦方向に延伸される。

【 0 0 3 5 】

縦延伸工程部 16 における予熱温度は $T_g - 40$ 以上 $T_g + 60$ 以下が好ましく、 $T_g - 20$ 以上 $T_g + 40$ 以下がより好ましく、 T_g 以上 $T_g + 30$ 以下がさらに好ましい。また、縦延伸工程部 16 の延伸温度は、 T_g 以上 $T_g + 60$ 以下が好ましく

50

、 $Tg + 2$ 以上 $Tg + 40$ 以下がより好ましく、 $Tg + 5$ 以上 $Tg + 30$ 以下がさらに好ましい。縦方向の延伸倍率は 1.01 倍以上 3 倍以下が好ましく、 1.05 倍以上 2.5 倍以下がより好ましく、 1.1 倍以上 2 倍以下がさらに好ましい。

【0036】

縦延伸されたフィルム 12 は、横延伸工程部 18 に送られ、幅方向に横延伸される。横延伸工程部 18 では例えばテンターを好適に用いることができる。テンターは、クリップによってフィルム 12 の幅方向の両端部を把持し、このクリップをフィルム 12 の搬送方向に走行させながら、クリップの間隔を拡げることによってフィルム 12 を幅方向に延伸する装置である。以下、テンターについて詳説する。

【0037】

図 2 は、テンター 40 の内部構成を模式的に示す平面図であり、図 3 はテンター 40 の内部構成を模式的に示す断面図である。なお、図 2 は、カバーを取り外した状態を示しており、カバーは二点鎖線で示している。

【0038】

これらの図に示すように、テンター 40 は、フィルム 12 の幅方向の両端部を把持する多数のクリップ 42 を備え、クリップ 42 は、無端チェーン 48 に一定の間隔で取り付けられている。無端チェーン 48 は、フィルム 12 を挟んで両側に配置されており、それぞれが入口側の原動スプロケット 50 と出口側の従動スプロケット 52 との間に掛け渡される。原動スプロケット 50 は不図示のモータに接続されており、このモータを駆動することによって原動スプロケット 50 が回転される。これにより、無端チェーン 48 が原動スプロケット 50 と従動スプロケット 52 との間を周回走行するので、無端チェーン 48 に取り付けられたクリップ 42 が周回走行される。

【0039】

原動スプロケット 50 と従動スプロケット 52 との間には、無端チェーン 48 (またはクリップ 42) をガイドするためのレール 54 が設けられる。レール 54 は、フィルム 12 を挟んで両側に配置されており、レール 54 同士の間隔はフィルム 12 の搬送方向の上流側よりも下流側が広くなるように構成される。これにより、クリップ 42 が周回走行する際に、クリップ 42 同士の間隔が拡げられるので、クリップ 42 に把持されたフィルム 12 を幅方向に横延伸することができる。

【0040】

原動スプロケット 50 と従動スプロケット 52 にはそれぞれ開放部材 56 が取り付けられている。開放部材 56 は、後述するクリップ 42 のフラップ 64 を把持位置から開放位置に変位させる装置であり、この開放部材 56 によって、フィルム 12 の把持動作と開放動作が自動的に行われる。

【0041】

図 4 (A)、図 4 (B) は、クリップ 42 の構成を模式的に示す側面図であり、図 4 (A) はフィルム 12 を把持した状態を示し、図 4 (B) はフィルム 12 を開放した状態を示している。

【0042】

これらの図に示すように、クリップ 42 は主として、フレーム 60、レバー 62、フラップ 64 で構成される。フレーム 60 はコ字状に形成されており、その下端にフィルム載せ部 66 が設けられる。フレーム 60 の上端にはレバー 62 が回動自在に取り付けられ、このレバー 62 の下端にフラップ 64 が回動自在に取り付けられる。レバー 62 とフラップ 64 との間にはコイルバネ 68 が取り付けられており、コイルバネ 68 が縮まる方向に付勢力が付与される。フラップ 64 には突起 70 が形成されており、コイルバネ 68 の付勢力でフラップ 64 が回動した際、突起 70 によって回動が規制される。

【0043】

上記の如く構成されたクリップ 42 は、フラップ 64 が自重によって図 4 (A) に示す把持位置に移動する。これにより、フラップ 64 とフィルム載せ部 66 とが当接し、両者の間にフィルム 12 の端部を把持することができる。

【 0 0 4 4 】

また、図 4 (B) に示すようにレバー 6 2 の上端に開放部材 5 6 が当接した場合には、レバー 6 2 が揺動してフラップ 6 4 がフィルム載せ部 6 6 から離れ、フラップ 6 4 に把持されたフィルム 2 3 が開放される。開放部材 5 6 は、図 2 に示すように原動スプロケット 5 0 と従動スプロケット 5 2 の位置に設けられているので、原動スプロケット 5 0 と従動スプロケット 5 2 の位置で、フィルム 1 2 の把持動作と開放動作が行われる。したがって、フィルム 1 2 は、原動スプロケット 5 0 の位置でクリップ 4 2 によって把持され、その状態のまま従動スプロケット 5 2 の位置まで走行し、従動スプロケット 5 2 の位置で開放される。

【 0 0 4 5 】

10

ところで、テンター 4 0 の内部は図 2 に示すように、予熱ゾーン、横延伸ゾーン、熱固定ゾーン、熱緩和ゾーンが設けられている。ゾーン同士の間は、不図示の遮風カーテン (不図示) によって仕切られている。また、各ゾーンの内部では、図 3 に示すようにフィルム 1 2 に対して上方または下方、若しくはその両方から、熱風が給気される。熱風は、ゾーン毎に所定の温度に管理された状態で、フィルム 1 2 の幅方向に均一に吹き出される。これにより、各ゾーンの内部が所望の温度に制御される。以下、各ゾーンについて説明する。

【 0 0 4 6 】

予熱ゾーンは、フィルム 1 2 を予熱処理するゾーンであり、クリップ 4 2 の間隔を拡げることなく、フィルム 1 2 を加熱する。その際の温度は、 $T_g - 20$ 以上 $T_g + 80$ 以下が好ましく、 $T_g - 5$ 以上 $T_g + 40$ 以下がより好ましく、 T_g 以上 $T_g + 30$ 以下がさらに好ましい。

20

【 0 0 4 7 】

予熱ゾーンで予熱されたフィルム 1 2 は、横延伸ゾーンに移動する。横延伸ゾーンは、クリップ 4 2 の間隔を広げることによってフィルム 1 2 を幅方向に横延伸するゾーンであり、その際の温度は、 $T_g - 10$ 以上 $T_g + 50$ 以下が好ましく、 $T_g - 5$ 以上 $T_g + 40$ 以下がより好ましく、 T_g 以上 $T_g + 30$ 以下がさらに好ましい。この横延伸処理における延伸倍率は、1.0 倍以上 2.5 倍以下が好ましく、1.05 倍以上 2.3 倍以下がより好ましく、1.1 倍以上 2 倍以下がさらに好ましい。

【 0 0 4 8 】

30

横延伸ゾーンで横延伸されたフィルム 1 2 は、熱固定ゾーンに移動する。熱固定ゾーンは、延伸時の設定倍率を維持しながら、又は、フィルム 1 2 の端部を拘束して緊張させた状態に維持しながら、結晶化温度以上で熱処理を行うゾーンである。この熱固定ゾーンで熱処理されることによって、フィルム 1 2 の結晶化が促進される。

【 0 0 4 9 】

熱固定ゾーンで熱処理されたフィルム 1 2 は、熱緩和ゾーンに移動する。熱緩和ゾーンは、フィルム 1 2 を弛緩した状態で熱処理する工程であり、この熱緩和ゾーンによって、フィルム 1 2 は内部の残留応力や歪み成分が除去される。熱緩和ゾーンの温度は、 T_g 以上が好ましく、 T_g 以上 $T_g + 50$ 以下がより好ましく、 T_g 以上 $T_g + 30$ 以下がさらに好ましい。また、熱緩和処理では、セルロースアシレート 1 2 の幅方向の収縮率が 0 % 以上 30 % 以下であることが好ましく、0 % を超えて 20 % 以下がより好ましく、0.1 ~ 15 % がさらに好ましい。

40

【 0 0 5 0 】

なお、本実施の形態では、テンター 4 0 の内部を予熱ゾーン、横延伸ゾーン、熱固定ゾーン、熱緩和ゾーンに分けたが、ゾーンの種類や配置はこれに限定するものではなく、たとえば横延伸ゾーンの後に、フィルム 1 2 を冷却する冷却ゾーンを設けてもよい。

【 0 0 5 1 】

上述した縦延伸工程、横延伸工程で延伸処理を行うことによって、レターデーション R_e 、 R_{th} を発現させた延伸セルロースアシレート (以下、延伸フィルムという) 1 2 が得られる。延伸フィルム 1 2 は、 R_e が 0 nm 以上 500 nm 以下、より好ましくは 10

50

nm以上400nm以下、さらに好ましくは15nm以上300nm以下、Rthが30nm以上500nm以下、より好ましくは50nm以上400nm以下、さらに好ましくは70nm以上350nm以下である。このうちRe、Rthを満足するものがより好ましく、さらに好ましくは $Re \times 2$ 、Rthを満足するものがさらに好ましい。このような高Rth、低Reを実現するためには、上述のように縦延伸したものを、横(幅)方向に延伸するのが好ましい。即ち、縦方向と横方向の配向の差が面内のレターデーションの差(Re)となるが、縦方向に加えその直交方向である横方向にも延伸することで、縦横の配向の差を小さくし面配向(Re)を小さくできる。一方、縦に加え横にも延伸することで面積倍率は増加するため、厚みの減少に伴い厚み方向の配向は増加し、Rthを増加させることができるためである。さらに、Re、Rthの幅方向、長手方向の場所による変動をいずれも5%以下、より好ましくは4%以下、さらに好ましくは3%以下にすることが好ましい。さらに配向角を $90^\circ \pm 5^\circ$ 以下または $0^\circ \pm 5^\circ$ 以下とすることが好ましく、より好ましくは $90^\circ \pm 3^\circ$ 以下または $0^\circ \pm 3^\circ$ 以下、さらに好ましくは $90^\circ \pm 1^\circ$ 以下または $0^\circ \pm 1^\circ$ 以下とすることが好ましい。また、テンターに入る前のセルロースアシレートフィルム12の面上に幅方向に沿って描いた直線が延伸終了後には凹部に変形したセンター部のずれを幅で割ったボーイング歪みが10%以下、好ましくは5%以下、より好ましくは3%以下とすることが好ましい。

【0052】

なお、本実施の形態では、テンター40で横延伸のみを行ったが、縦方向にも同時に延伸してもよい。この場合、クリップ42の移動時に、クリップ42のピッチ(搬送方向におけるクリップ42同士の間隔)を変化させればよい。クリップ42のピッチを変化させる機構としては、例えばパンタグラフ機構やリニアガイド機構を利用することができる。

【0053】

次に本発明の特徴部分であるカバー46について説明する。

【0054】

カバー46は図2、図3に示すようにクリップ42の走行路を覆うように設けられている。また、図5に示すように、カバー46は、フィルム12側の前面パネル46Aが、フィルム12に対して所定のクリアランスCを持って配置されている。このクリアランスCは、フィルム12が破断した際に、破断したフィルム12が接触しないような十分な大きさになっている。

【0055】

カバー46の前面パネル46Aには、カバー46の外側に平板状の温度調節板74が取り付けられている。温度調節板74は、カバー46の前面パネル46Aの温度を調節する構成であればよく、たとえば温度調節した流体(水や空気)を内部に循環させることによって所定の温度に制御する構成のものや、ペルチェ素子や電子ヒーターなどの加熱源を内部に設けたものが用いられる。

【0056】

温度調節板74は、図2のゾーン毎に設けられ、ゾーン毎に温度が制御される。なお、本実施の形態では、全てのゾーンに温度調節板74を設けた例で説明するが、これに限定するものではなく、任意のゾーンのみ温度調節板74を設けてもよい。ただし、少なくとも横延伸ゾーンのカバー46に温度調節板74を設けることが好ましく、これによって、フィルム12の幅方向に延伸状態の分布が発生することを防止できる。

【0057】

各ゾーンの温度調節板74の温度は、温度分布センサ80の測定値に応じて制御される。温度分布センサ80は、各ゾーンの下流側に、且つ、フィルム12の幅方向に設けられており、フィルム12の幅方向の温度分布を測定するように構成される。なお、温度分布センサ80の構成は、特に限定するものではないが、たとえば赤外線等を用いた非接触式の温度センサによって構成される。

【0058】

温度分布センサ80の測定値は不図示の制御装置に出力される。制御装置は、温度分布

10

20

30

40

50

センサ 80 の測定値に応じて、その温度分布センサ 80 が配置されたゾーンの温度調節板 74 を制御する。たとえば、横延伸ゾーンにおいてフィルム 12 の端部の温度と中央部の温度との差が大きくなった場合、横延伸ゾーンの温度調節板 74 の温度を上昇させる。これにより、横延伸ゾーンではフィルム 12 の端部の温度が上昇するので、端部の温度と中央部の温度との差を小さくすることができる。

【 0 0 5 9 】

図 5 に示すように、カバー 46 の前面パネル 46 A の裏面には断熱材 76 が取り付けられる。断熱材 76 は、平面状に形成されており、前面パネル 46 A の内側面を覆うように構成される。この断熱材 76 によって、温度調節板 74 からの伝熱が断熱材 76 で遮断されるので、カバー 46 の内部が高温になることを防止できる。これにより、クリップ 42 が高温になることを防止でき、クリップ 42 の動きが熱によって低下することを防止できる。なお、カバー 46 そのものを断熱材料で構成してもよい。

10

【 0 0 6 0 】

次に上記の如く構成されたテンター 40 の作用について説明する。

【 0 0 6 1 】

カバー 46 がない従来のテンターの場合は、各ゾーンに給気した熱風がクリップ 42 に直接接触し、熱風の温度が変化するため、フィルム 12 に幅方向の温度分布が発生するという問題が生じる。これを具体的に説明すると、クリップ 42 は温度の異なる複数のゾーン内を周回走行しているため、クリップ 42 の温度と各ゾーンの温度との間には差が生じる。このため、クリップ 42 に接触した熱風は温度が変化し、この熱風が吹き付けられたフィルム 12 の幅方向の端部とその他の部分とでは温度に差が生じる。その結果、カバー 46 のないテンターでは、フィルム 12 の幅方向の温度分布が発生し、延伸度が幅方向で変化する。

20

【 0 0 6 2 】

これに対して、本実施の形態ではクリップ 42 の走行路にカバー 46 が設けられており、熱風がクリップ 42 に直接接触しないようになっている。カバー 46 は、常にそのゾーンの内部に存在するので、そのゾーンと同じ温度に維持される。したがって、熱風がカバー 46 に接触しても、熱風の温度が変化することがないので、フィルム 12 に幅方向の温度分布が発生することを抑制できる。

【 0 0 6 3 】

30

また、カバー 46 を設けた場合には、カバー 46 とフィルム 12 とのクリアランス C が小さすぎると、フィルム 12 の破断時に、破断したフィルム 12 が接触して破断箇所が拡大するおそれがある。このため、カバー 46 とフィルム 12 とのクリアランス C を小さくすることができず、その場合には、フィルム 12 の幅方向の温度分布を抑制する効果が小さくなる。

【 0 0 6 4 】

そこで、本実施の形態では、カバー 46 に温度調節板 74 を設け、この温度調節板 74 でカバー 46 を加熱することによって、フィルム 12 の幅方向の端部を温度調節している。これにより、フィルム 12 に幅方向の温度分布が発生することを防止できる。特に本実施の形態は、フィルム 12 の幅方向の温度分布を温度分布センサ 80 によって測定し、その測定結果に応じて温度調節板 74 を加熱したので、フィルム 12 に幅方向の温度分布が発生することを確実に防止することができる。

40

【 0 0 6 5 】

なお、上述した実施形態は、温度調節板 74 をカバー 46 の前面パネル 46 A に固定したが、温度調節板 74 は、前面パネル 46 A に上下方向に（すなわちフィルム 12 に対して進退する方向に）位置調節自在に取り付けてもよい。この場合、温度調節板 74 の位置を調節し、カバー 46 の前面パネル 46 A よりも温度調節板 74 をフィルム 12 に近づけることによって、フィルム 12 と温度調節板 74 とのクリアランスを小さくすることができ、フィルム 12 の幅方向の温度分布を抑制することができる。すなわち、温度調節板 74 による温度調節と位置調節の両方によって、フィルム 12 の幅方向の温度分布を防止す

50

ることができる。

【0066】

なお、上述した実施形態は、カバー46の温度調節装置として、前面パネル46Aに温度調節板74を取り付けたが、カバー46の温度調節装置の構成はこれに限定するものではなく、様々な態様が可能である。たとえば、図6に示すようにカバー46を中空状にし、このカバー46の内部に、温度制御した流体を循環させることによって、カバー46そのものの温度を制御するようにしてもよい。

【0067】

また、カバー46を熱伝導率のよい材質（たとえば金属等）で形成するとともに、カバー46の上面に光を照射して発熱させるようにしてもよい。この場合にもカバー46を加熱することができ、フィルム12の端部を加熱することができる。

10

【0068】

さらに、上述した実施形態は、カバー46を温度調節装置で加熱するようにしたが、フィルム12の幅方向の端部の温度が中央部の温度よりも高い場合には、カバー46を冷却するようにしてもよい。

【0069】

以下、本発明に適した樹脂、製膜方法、フィルム加工方法について説明する。

【0070】

（1）熱可塑性樹脂

上述した延伸を行う熱可塑性樹脂は特に制限されないが、より好ましいのがセルロースアシレートフィルム、および飽和ノルボルネン系フィルムである。これらは、延伸により適度な R_e 、 R_{th} 発現性を有している上、延伸むらが発現しにくく優れているためである。以下、セルロースアシレート樹脂と飽和ノルボルネン系樹脂について説明する。

20

【0071】

（セルロースアシレート樹脂）

本発明で用いるセルロースアシレートは以下の特徴を有するものが好ましい。アシレート基が、下記の置換度、

$$2.5 \leq A + B \leq 3.0$$

$$1.25 \leq B \leq 3$$

を満足することを特徴とするセルロースアシレートフィルム（Aはアセテート基の置換度、Bはプロピオネート基、ブチレート基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基の置換度の総和を示す）。より好ましい置換度は、Bの1/2以上がプロピオネート基の場合に、

30

$$2.6 \leq A + B \leq 2.95$$

$$2.0 \leq B \leq 2.95$$

であり、Bの1/2未満がプロピオネート基の場合に、

$$2.6 \leq A + B \leq 2.95$$

$$1.3 \leq B \leq 2.5、$$

である。さらに好ましい置換度は、Bの1/2以上がプロピオネート基の場合に、

$$2.7 \leq A + B \leq 2.95$$

$$2.4 \leq B \leq 2.9$$

40

であり、Bの1/2未満がプロピオネート基の場合に、

$$2.7 \leq A + B \leq 2.95$$

$$1.3 \leq B \leq 2.0、である。$$

【0072】

本発明では、アセテート基の置換度を少なくし、プロピオネート基、ブチレート基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基の置換度の総和を多くしていることが特徴である。これにより、延伸中に伸びむらが発生し難く、 R_e 、 R_{th} むらが発現しにくい上、結晶融解温度（ T_m ）を下げることができ、溶融製膜の熱による分解で発生する黄変を抑制することもできる。これらの効果は、なるべく大きな置換基を用いることで達成できるが、大きすぎるとガラス転移温度（ T_g ）や弾性率を低下させすぎるため好ましくない。このためア

50

セチル基より大きなプロピオネート基、ブチレート基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基が好ましく、より好ましくはプロピオネート基、ブチレート基であり、さらに好ましくはブチレート基である。

【0073】

これらのセルロースアシレートの合成方法の基本的な原理は、右田他、木材化学180～190頁（共立出版、1968年）に記載されている。代表的な合成方法は、カルボン酸無水物 - 酢酸 - 硫酸触媒による液相酢化法である。具体的には、綿花リンターや木材パルプ等のセルロース原料を適当量の酢酸で前処理した後、予め冷却したカルボン酸化混液に投入してエステル化し、完全セルロースアシレート（2位、3位および6位のアシル置換度の合計が、ほぼ3.00）を合成する。上記カルボン酸化混液は、一般に溶媒としての酢酸、エステル化剤としての無水カルボン酸および触媒としての硫酸を含む。無水カルボン酸は、これと反応するセルロースおよび系内に存在する水分の合計よりも、化学量論的に過剰量で使用する事が普通である。アシル化反応終了後に、系内に残存している過剰の無水カルボン酸の加水分解およびエステル化触媒の一部の中和のために、中和剤（例えば、カルシウム、マグネシウム、鉄、アルミニウムまたは亜鉛の炭酸塩、酢酸塩または酸化物）の水溶液を添加する。次に、得られた完全セルロースアシレートを少量の酢化反応触媒（一般には、残存する硫酸）の存在下で、50～90 に保つことによりケン化熟成し、所望のアシル置換度および重合度を有するセルロースアシレートまで変化させる。所望のセルロースアシレートが得られた時点で、系内に残存している触媒を前記のような中和剤を用いて完全に中和するか、あるいは中和することなく水または希硫酸中にセルロースアシレート溶液を投入（あるいは、セルロースアシレート溶液中に、水または希硫酸を投入）してセルロースアシレートを分離し、洗浄および安定化処理によりセルロースアシレートを得る。

【0074】

本発明で好ましく用いられるセルロースアシレートの重合度は、粘度平均重合度200～700、好ましくは250～550、更に好ましくは250～400であり、特に好ましくは粘度平均重合度250～350である。平均重合度は、宇田らの極限粘度法（宇田和夫、斉藤秀夫、繊維学会誌、第18巻第1号、105～120頁、1962年）により測定できる。更に特開平9-95538号公報に詳細に記載されている。

【0075】

このような重合度の調整には低分子量成分を除去することでも達成できる。低分子量成分が除去されると、平均分子量（重合度）が高くなるが、粘度は通常のセルロースアシレートよりも低くなるため有用である。低分子量成分の除去は、セルロースアシレートを適当な有機溶媒で洗浄することにより実施できる。さらに重合方法でも分子量を調整できる。例えば、低分子量成分の少ないセルロースアシレートを製造する場合、酢化反応における硫酸触媒量を、セルロース100重量に対して0.5～25質量部に調整することが好ましい。硫酸触媒の量を上記範囲にすると、分子量分布の点でも好ましい（分子量分布の均一な）セルロースアシレートを合成することができる。

【0076】

本発明で用いられるセルロースアシレートは、重量平均分子量 M_w / 数平均分子量 M_n 比が1.5～5.5のものが好ましく用いられ、特に好ましくは2.0～5.0であり、更に好ましくは2.5～5.0であり、更に好ましくは3.0～5.0のセルロースアシレートが好ましく用いられる。

【0077】

これらのセルロースアシレートは1種類のみを用いてもよく、2種以上混合しても良い。また、セルロースアシレート以外的高分子成分を適宜混合したものでよい。混合される高分子成分はセルロースエステルと相溶性に優れるものが好ましく、フィルムにしたときの透過率が80%以上、更に好ましくは90%以上、更に好ましくは92%以上であることが好ましい。

【0078】

本発明では、セルロースアシレートに可塑剤を添加することにより、セルロースアシレートの結晶融解温度（ T_m ）を下げるができる。本発明に用いる可塑剤の分子量は特に限定されるものではなく、低分量でもよく高分子量でもよい。可塑剤の種類は、リン酸エステル類、アルキルフタリルアルキルグリコレート類、カルボン酸エステル類、多価アルコールの脂肪酸エステル類などが挙げられる。それらの可塑剤の形状としては固体でもよく油状物でもよい。すなわち、その融点や沸点において特に限定されるものではない。溶融製膜を行う場合は、不揮発性を有するものを特に好ましく使用することができる。

【0079】

リン酸エステルの具体例としては、例えばトリフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリナフチルホスフェート、トリキシリルオスフェート、トリスオルト-ピフェニルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ピフェニルジフェニルホスフェート、1, 4 フェニレン-テトラフェニル燐酸エステル等を挙げることができる。また特表平6-501040号公報の請求項3~7に記載のリン酸エステル系可塑剤を用いることも好ましい。

【0080】

アルキルフタリルアルキルグリコレート類としては、例えばメチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルメチルグリコレート、ブチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルオクチルグリコレート、エチルフタリルオクチルグリコレート、オクチルフタリルメチルグリコレート、オクチルフタリルエチルグリコレート等が挙げられる。

【0081】

カルボン酸エステルとしては、例えばジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートおよびジエチルヘキシルフタレート等のフタル酸エステル類、およびクエン酸アセチルトリメチル、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル等のクエン酸エステル類、ジメチルアジペート、ジブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ビス(2-エチルヘキシル)アジペート、ジイソデシルアジペート、ビス(ブチルジグリコールアジペート)等のアジピン酸エステル類、テトラオクチルピロメリテート、トリオクチルトリメリテートなどの芳香族多価カルボン酸エステル類、ジブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、ジオクチルセバケート、ジエチルアゼレート、ジブチルアゼレート、ジオクチルアゼレートなどの脂肪族多価カルボン酸エステル類、グリセリントリアセテート、ジグリセリントetraアセテート、アセチル化グリセライド、モノグリセライド、ジグリセライドなどの多価アルコールの脂肪酸エステル類などを挙げることができる。またその他、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、トリアセチン等を単独あるいは併用するのが好ましい。

【0082】

また、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートなどのグリコールと二塩基酸とからなる脂肪族ポリエステル類、ポリ乳酸、ポリグリコール酸などのオキシカルボン酸からなる脂肪族ポリエステル類、ポリカプロラクトン、ポリプロピオラクトン、ポリバレロラクトンなどのラクトンからなる脂肪族ポリエステル類、ポリビニルピロリドンなどのビニルポリマー類などの高分子量系可塑剤が挙げられる。可塑剤はこれらを単独もしくは低分量可塑剤と併用して使用することができる。

【0083】

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

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 8 4 】

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。

【 0 0 8 5 】

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ベラルゴネート、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。

【 0 0 8 6 】

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ベラルゴネート、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ベラルゴネート、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ベラルゴネート、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ベラルゴネート、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テート、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。

【0087】

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。

【0088】

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。

【0089】

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ネート、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ネート、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。

【0090】

可塑剤の添加量は、0～20重量%とするものが好ましく、より好ましくは2～18重量%、最も好ましくは4～15重量%である。可塑剤の含有量が20重量%より多い場合、セルロースアシレートの熱流動性は良好になるもの、可塑剤が熔融製膜したフィルムの表面にしみ出したり、また耐熱性であるガラス転移温度T_gが低下する。

【0091】

更に、本発明におけるセルロースアシレートには、要求される性能を損なわない範囲内で、必要に応じて熱劣化防止用、着色防止用の安定剤を添加することができる。

【0092】

安定剤として、ホスファイト系化合物、亜リン酸エステル化合物、フォスフェイト、チオフォスフェイト、弱有機酸、エポキシ化合物等を単独または2種類以上混合して添加してもよい。ホスファイト系安定剤の具体例としては、特開2004-182979の段落[0023]～[0039]に記載の化合物をより好ましく用いることが出来る。亜リン酸エステル系安定剤の具体例としては、特開昭51-70316号公報、特開平10-306175号公報、特開昭57-78431号公報、特開昭54-157159号公報、特開昭55-13765号公報に記載の化合物を用いることが出来る。

【0093】

本発明における安定剤の添加量は、セルロースアシレートに対し0.005～0.5重量%であるのが好ましく、より好ましくは0.01～0.4重量%以上、さらに好ましくは0.05～0.3重量%である。添加量を0.005重量%未満の場合、熔融製膜時の劣化防止及び着色抑制の効果が不十分であるため、好ましくない。一方、0.5重量%以

10

20

30

40

50

上の場合、溶融製膜したセルロースアシレートフィルムの表面にしみ出し、好ましくない。

【0094】

また、劣化防止剤及び酸化防止剤を添加することも好ましい。フェノール系化合物、チオエーテル系化合物、リン系化合物などは劣化防止剤もしくは酸化防止剤として添加することにより、劣化及び酸化防止に相乗効果が現れる。さらに、その他の安定剤としては、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）17頁～22頁に詳細に記載されている素材を好ましく用いることができる。

【0095】

更に、本発明におけるセルロースアシレートには、紫外線防止剤を含有することができ、1種または2種以上の紫外線吸収剤を含有させてもよい。液晶用紫外線吸収剤は、液晶の劣化防止の観点から、波長380nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ、液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましい。例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられる。特に好ましい紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系化合物やベンゾフェノン系化合物である。中でも、ベンゾトリアゾール系化合物は、セルロースエステルセルロースアシレートに対する不要な着色が少ないことから、好ましい。

【0096】

好ましい紫外線防止剤として、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,2-チオ-ジエチレンビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレートなどが挙げられる。

【0097】

また、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕が好ましい。また例えば、N,N'-ビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル〕ヒドラジンなどのヒドラジン系の金属不活性剤やトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイトなどの燐系加工安定剤を併用してもよい。これらの化合物の添加量は、セルロースエステルセルロースアシレートに対して質量割合で1ppm～3.0%が好ましく、10ppm～2%がさらに好ましい。

【0098】

これらの紫外線吸収剤は、市販品として下記のものがあり利用できる。ベンゾトリアゾール系としてはTINUBIN P（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ）、TINUBIN 234（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ）、TINUBIN 320（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ）、TINUBIN 326（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ）、TINUBIN 327（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ）、TINUBIN 328（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ）、スミソープ340（住友化学）などがある。また、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、シーソープ100（シプロ化成）、シーソープ101（シプロ化成）、シーソープ101S（シプロ化成）

）、シーソーブ102（シプロ化成）、シーソーブ103（シプロ化成）、アデカスタイプLA-51（旭電化）、ケミソーブ111（ケミプロ化成）、UVINUL D-49（BASF）などを挙げられる。オキザリックアシッドアニリド系紫外線吸収剤としては、TINUBIN 312（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ）やTINUBIN 315（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ）がある。またサリチル酸系紫外線吸収剤としては、シーソーブ201（シプロ化成）やシーソーブ202（シプロ化成）が上市されており、シアノアクリレート系紫外線吸収剤としてはシーソーブ501（シプロ化成）、UVINUL N-539（BASF）がある。

【0099】

（飽和ノルボルネン系樹脂）

本発明で使用する飽和ノルボルネン系樹脂としては、例えば、（１）ノルボルネン系モノマーの開環（共）重合体を、必要に応じてマレイン酸付加、シクロペンタジエン付加のごときポリマー変性を行なった後に、水素添加した樹脂、（２）ノルボルネン系モノマーを付加型重合させた樹脂、（３）ノルボルネン系モノマーとエチレンや - オレフィンなどのオレフィン系モノマーと付加型共重合させた樹脂などが挙げることができる。重合方法および水素添加方法は、常法により行なうことができる。

【0100】

ノルボルネン系モノマーとしては、例えば、ノルボルネン、およびそのアルキルおよび/またはアルキリデン置換体、例えば、5 - メチル - 2 - ノルボルネン、5 - ジメチル - 2 - ノルボルネン、5 - エチル - 2 - ノルボルネン、5 - ブチル - 2 - ノルボルネン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン等、これらのハロゲン等の極性基置換体；ジシクロペンタジエン、2, 3 - ジヒドロジシクロペンタジエン等；ジメタノオクタヒドロナフタレン、そのアルキルおよび/またはアルキリデン置換体、およびハロゲン等の極性基置換体、例えば、6 - メチル - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a - オクタヒドロナフタレン、6 - エチル - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a - オクタヒドロナフタレン、6 - エチリデン - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a - オクタヒドロナフタレン、6 - クロロ - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a - オクタヒドロナフタレン、6 - シアノ - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a - オクタヒドロナフタレン、6 - ビリジル - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a - オクタヒドロナフタレン、6 - メトキシカルボニル - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a - オクタヒドロナフタレン等；シクロペンタジエンとテトラヒドロインデン等との付加物；シクロペンタジエンの3 ~ 4量体、例えば、4, 9 : 5, 8 - ジメタノ - 3a, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9, 9a - オクタヒドロ - 1H - ベンゾインデン、4, 11 : 5, 10 : 6, 9 - トリメタノ - 3a, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10, 10a, 11, 11a - ドデカヒドロ - 1H - シクロペンタアントラセン；等が挙げられる。

【0101】

本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲内において、開環重合可能な他のシクロオレフィン類を併用することができる。このようなシクロオレフィンの具体例としては、例えば、シクロペンテン、シクロオクテン、5, 6 - ジヒドロジシクロペンタジエンなどのごとき反応性の二重結合を1個有する化合物が例示される。

【0102】

本発明で使用する飽和ノルボルネン系樹脂は、トルエン溶媒によるゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（GPC）法で測定した数平均分子量が通常25000 ~ 100000、好ましくは30000 ~ 80000、より好ましくは35000 ~ 70000の範囲のものである。数平均分子量が小さすぎると物理的強度が劣り、大きすぎると成形の際の操作性が悪くなる。

【0103】

本発明では、飽和ノルボルネン樹脂のガラス転位温度（Tg）は100 以上250 以下が好ましく、より好ましくは115 以上220 以下、さらに好ましくは130

10

20

30

40

50

以上 200 以下である。

【0104】

本発明で用いる熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂には、所望により、フェノール系やリン系などの老化防止剤、耐電防止剤、紫外線吸収剤などの各種添加剤を添加してもよい。特に、液晶は通常、紫外線により劣化するので、ほかに紫外線防護フィルターを積層するなどの防護手段を取らない場合は、紫外線吸収剤を添加することが好ましい。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾル系紫外線吸収剤、アクリルニトリル系紫外線吸収剤などを用いることができ、それらの中でもベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく、添加量は、通常 10 ~ 10000 ppm、好ましくは 100 ~ 10000 ppm である。また、溶液流延法によりシートを作製する場合は、表面粗さを小さくするため、レベリング剤の添加が好ましい。レベリング剤としては、例えば、フッ素系ノニオン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリング剤、シリコン系レベリング剤など塗料用レベリング剤を用いることができ、それらの中でも溶媒との相溶性の良いものが好ましく、添加量は、通常 5 ~ 50000 ppm、好ましくは 10 ~ 20000 ppm である。

10

【0105】

(2) 製膜

これらの樹脂は溶液製膜、熔融製膜いずれでもフィルム化することができるが、飽和ノルボルネン樹脂の場合は熔融製膜法が好ましく、セルロースアシレート樹脂の場合はどちらも好ましい。以下、溶液製膜と熔融製膜について説明する。

20

【0106】

(溶液製膜)

セルロースアシレート樹脂の溶液製膜に用いる溶剤は、下記の (a) 塩素系溶剤、(b) 非塩素系溶剤のいずれも用いることができる。

(a) 塩素系溶剤

塩素系有機溶媒は、好ましくはジクロロメタン、クロロホルムである。特にジクロロメタンが好ましい。また、塩素系有機溶媒以外の有機溶媒を混合することも特に問題ない。その場合は、ジクロロメタンは少なくとも 50 質量% 使用することが必要である。

【0107】

本発明の併用される非塩素系有機溶媒について以下に記す。すなわち、好ましい非塩素系有機溶媒としては、炭素原子数が 3 ~ 12 のエステル、ケトン、エーテル、アルコール、炭化水素などから選ばれる溶媒が好ましい。エステル、ケトン、エーテルおよびアルコールは、環状構造を有していてもよい。エステル、ケトンおよびエーテルの官能基 (すなわち、-O-、-CO- および -COO-) のいずれかを二つ以上有する化合物も溶媒として用いることができ、たとえばアルコール性水酸基のような他の官能基を同時に有していてもよい。二種類以上の官能基を有する溶媒の場合、その炭素原子数はいずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。炭素原子数が 3 ~ 12 のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが挙げられる。炭素原子数が 3 ~ 12 のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが挙げられる。炭素原子数が 3 ~ 12 のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1, 4 - ジオキサン、1, 3 - ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが挙げられる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2 - エトキシエチルアセテート、2 - メトキシエタノールおよび 2 - ブトキシエタノールが挙げられる。

30

40

【0108】

また塩素系有機溶媒と併用されるアルコールとしては、好ましくは直鎖であっても分枝を有していても環状であってもよく、その中でも飽和脂肪族炭化水素であることが好ましい。アルコールの水酸基は、第一級 ~ 第三級のいずれであってもよい。アルコールの例に

50

は、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、t - ブタノール、1 - ペタノール、2 - メチル - 2 - ブタノールおよびシクロヘキサノールが含まれる。なおアルコールとしては、フッ素系アルコールも用いられる。例えば、2 - フルオロエタノール、2, 2, 2 - トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロパノールなども挙げられる。さらに炭化水素は、直鎖であっても分岐を有していても環状であってもよい。芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素のいずれも用いることができる。脂肪族炭化水素は、飽和であっても不飽和であってもよい。炭化水素の例には、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンが含まれる。

【0109】

10

塩素系有機溶媒と併用される非塩素系有機溶媒については、特に限定されないが、酢酸メチル、酢酸エチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、アセトン、ジオキソラン、ジオキサン、炭素原子数が4 ~ 7のケトン類またはアセト酢酸エステル、炭素数が1 ~ 10のアルコールまたは炭化水素から選ばれる。なお好ましい併用される非塩素系有機溶媒は、酢酸メチル、アセトン、蟻酸メチル、蟻酸エチル、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセチル酢酸メチル、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、およびシクロヘキサノール、シクロヘキサン、ヘキサンを挙げることができる。

【0110】

本発明の好ましい主溶媒である塩素系有機溶媒の組み合わせとしては以下を挙げることができるが、これらに限定されるものではない(下記の括弧内の数字は質量部を示す)。

20

- ・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)
- ・ジクロロメタン/アセトン/メタノール/プロパノール(80/10/5/5)
- ・ジクロロメタン/メタノール/ブタノール/シクロヘキサン(80/10/5/5)
- ・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)
- ・ジクロロメタン/アセトン/メチルエチルケトン/エタノール/イソプロパノール(72/9/9/4/6)
- ・ジクロロメタン/シクロペンタノン/メタノール/イソプロパノール(80/10/5/5)
- ・ジクロロメタン/酢酸メチル/ブタノール(80/10/10)
- ・ジクロロメタン/シクロヘキサノン/メタノール/ヘキサン(70/20/5/5)
- ・ジクロロメタン/メチルエチルケトン/アセトン/メタノール/エタノール(50/20/20/5/5)
- ・ジクロロメタン/1, 3ジオキソラン/メタノール/エタノール(70/20/5/5)
- ・ジクロロメタン/ジオキサン/アセトン/メタノール/エタノール(60/20/10/5/5)
- ・ジクロロメタン/アセトン/シクロペンタノン/エタノール/イソブタノール/シクロヘキサン(65/10/10/5/5/5)
- ・ジクロロメタン/メチルエチルケトン/アセトン/メタノール/エタノール(70/10/10/5/5)
- ・ジクロロメタン/アセトン/酢酸エチル/エタノール/ブタノール/ヘキサン(65/10/10/5/5/5)
- ・ジクロロメタン/アセト酢酸メチル/メタノール/エタノール(65/20/10/5)
- ・ジクロロメタン/シクロペンタノン/エタノール/ブタノール(65/20/10/5)

30

40

(b) 非塩素系溶剤

好ましい非塩素系有機溶媒は、炭素原子数が3 ~ 12のエステル、ケトン、エーテルから選ばれる溶媒が好ましい。エステル、ケトンおよびエーテルは、環状構造を有していてもよい。エステル、ケトンおよびエーテルの官能基(すなわち、-O-、-CO-および-COO-)のいずれかを2つ以上有する化合物も、主溶媒として用いることができ、たとえばアルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。2種類以上の官能基を有する主溶媒の場合、その炭素原子数はいずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。炭素原子数が3 ~ 12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロ

50

ピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが挙げられる。炭素原子数が3～12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが挙げられる。炭素原子数が3～12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが挙げられる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが挙げられる。

【0111】

さらに、本発明のセルロースアシレートの好ましい溶媒は、異なる3種類以上の混合溶媒であって、第1の溶媒が酢酸メチル、酢酸エチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、アセトン、ジオキソラン、ジオキサンから選ばれる少なくとも一種あるいは或いはそれらの混合液であり、第2の溶媒が炭素原子数が4～7のケトン類またはアセト酢酸エステルから選ばれ、第3の溶媒として炭素数が1～10のアルコールまたは炭化水素から選ばれ、より好ましくは炭素数1～8のアルコールである。なお第1の溶媒が、2種以上の溶媒の混合液である場合は、第2の溶媒がなくてもよい。第1の溶媒は、さらに好ましくは酢酸メチル、アセトン、蟻酸メチル、蟻酸エチルあるいはこれらの混合物であり、第2の溶媒は、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセチル酢酸メチルが好ましく、これらの混合液であってもよい。

【0112】

第3の溶媒であるアルコールの好ましくは、直鎖であっても分枝を有していても環状であってもよく、その中でも飽和脂肪族炭化水素であることが好ましい。アルコールの水酸基は、第一級～第三級のいずれであってもよい。アルコールの例には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノールおよびシクロヘキサノールが含まれる。なおアルコールとしては、フッ素系アルコールも用いられる。例えば、2-フルオロエタノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノールなども挙げられる。さらに炭化水素は、直鎖であっても分岐を有していても環状であってもよい。芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素のいずれも用いることができる。脂肪族炭化水素は、飽和であっても不飽和であってもよい。炭化水素の例には、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンが含まれる。これらの第3の溶媒であるアルコールおよび炭化水素は単独でもよいし2種類以上の混合物でもよく特に限定されない。第3の溶媒としては、好ましい具体的化合物は、アルコールとしてはメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、およびシクロヘキサノール、シクロヘキサン、ヘキサンを挙げることができ、特にメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールである。

【0113】

以上の3種類の混合溶媒は、第1の溶媒が20～95質量%、第2の溶媒が2～60質量%さらに第3の溶媒が2～30質量%の比率で含まれることが好ましく、さらに第1の溶媒が30～90質量%であり、第2の溶媒が3～50質量%、さらに第3のアルコールが3～25質量%含まれることが好ましい。また特に第1の溶媒が30～90質量%であり、第2の溶媒が3～30質量%、第3の溶媒がアルコールであり3～15質量%含まれることが好ましい。なお、第1の溶媒が混合液で第2の溶媒を用いない場合は、第1の溶媒が20～90質量%、第3の溶媒が5～30質量%の比率で含まれることが好ましく、さらに第1の溶媒が30～86質量%であり、さらに第3の溶媒が7～25質量%含まれることが好ましい。以上の本発明で用いられる非塩素系有機溶媒は、さらに詳細には発明協会公開技報（公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）にて12頁～16頁に詳細に記載されている。

【0114】

本発明の好ましい非塩素系有機溶媒の組み合わせは以下挙げることができるが、これらに限定されるものではない（括弧内の数字は質量部を示す）。

- ・酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノール/ブタノール(75/10/5/5/5)
- ・酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノール/プロパノール(75/10/5/5/5)
- ・酢酸メチル/アセトン/メタノール/ブタノール/シクロヘキサン(75/10/5/5/5)
- ・酢酸メチル/アセトン/エタノール/ブタノール(81/8/7/4)
- ・酢酸メチル/アセトン/エタノール/ブタノール(82/10/4/4)
- ・酢酸メチル/アセトン/エタノール/ブタノール(80/10/4/6)
- ・酢酸メチル/メチルエチルケトン/メタノール/ブタノール(80/10/5/5)
- ・酢酸メチル/アセトン/メチルエチルケトン/エタノール/イソプロパノール(75/8/8/4/5) 10
- ・酢酸メチル/シクロペンタノン/メタノール/イソプロパノール(80/10/5/5)
- ・酢酸メチル/アセトン/ブタノール(85/10/5)
- ・酢酸メチル/シクロペンタノン/アセトン/メタノール/ブタノール(60/15/15/5/5)
- ・酢酸メチル/シクロヘキサノン/メタノール/ヘキサン(70/20/5/5)
- ・酢酸メチル/メチルエチルケトン/アセトン/メタノール/エタノール(50/20/20/5/5)
- ・酢酸メチル/1、3ジオキソラン/メタノール/エタノール(70/20/5/5)
- ・酢酸メチル/ジオキサン/アセトン/メタノール/エタノール(60/20/10/5/5) 20
- ・酢酸メチル/アセトン/シクロペンタノン/エタノール/イソブタノール/シクロヘキサン(65/10/10/5/5/5)
- ・ギ酸メチル/メチルエチルケトン/アセトン/メタノール/エタノール(50/20/20/5/5)
- ・ギ酸メチル/アセトン/酢酸エチル/エタノール/ブタノール/ヘキサン(65/10/10/5/5/5)
- ・アセトン/アセト酢酸メチル/メタノール/エタノール(65/20/10/5)
- ・アセトン/シクロペンタノン/エタノール/ブタノール(65/20/10/5)
- ・アセトン/1、3ジオキソラン/エタノール/ブタノール(65/20/10/5)
- ・1、3ジオキソラン/シクロヘキサノン/メチルエチルケトン/メタノール/ブタノール(55/20/10/5/5/5) 30

さらに下記のように、溶解後、一部の溶剤をさらに追加添加し、多段で溶解することも好ましい（括弧内の数字は質量部を示す）。

- ・酢酸メチル/アセトン/エタノール/ブタノール(81/8/7/4)でセルロースアシレート溶液を作製し、ろ過・濃縮後に2質量部のブタノールを追加添加
- ・酢酸メチル/アセトン/エタノール/ブタノール(81/10/4/2)でセルロースアシレート溶液を作製し、ろ過・濃縮後に4質量部のブタノールを追加添加
- ・酢酸メチル/アセトン/エタノール(84/10/6)でセルロースアシレート溶液を作製し、ろ過・濃縮後に5質量部のブタノールを追加添加

本発明では、塩素系、非塩素系溶剤いずれの場合でも、溶媒にセルロースアシレートを10～40質量%溶解していることが好ましく、より好ましくは13～35質量%であり、特に15～30質量%である。溶解に先立ち、0～50で0.1時間～100時間膨潤させることが好ましい。なお、種々の添加剤は膨潤工程の前に添加しても良く、膨潤工程中あるいは後でもよく、さらには、この後冷却溶解中あるいは後でも構わない。

【0115】

本発明では、セルロースアシレートを溶解するために、冷却・昇温法を用いても良い。冷却・昇温法は、特開平11-323017号公報、特開平10-67860号公報、特開平10-95854号公報、特開平10-324774号公報、特開平11-302388号公報に記載のような方法を用いることができる。即ち、溶剤とセルロースアシレートを混合し膨潤させたものを、冷却ジャケットを付与したスクリュウ型混練機を用い溶解

10

20

30

40

50

する。

【0116】

さらに本発明のドープは、濃縮、ろ過を実施することが好ましく、これら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）にて25頁に詳細に記載されているものを使用できる。

【0117】

（溶融製膜）

（a）セルロースアシレートフィルム

〔乾燥〕

樹脂は粉体のまま用いても良いが、製膜の厚み変動を少なくするためにはペレット化したものを用いるのがより好ましい。この樹脂は含水率を1%以下、より好ましくは0.5%以下にした後、溶融押出し機のホッパーに投入する。このときホッパーを $T_g - 50$ 以上 $T_g + 30$ 以下、より好ましくは $T_g - 40$ 以上 $T_g + 10$ 以下、さらに好ましくは $T_g - 30$ 以上 T_g 以下にする。これによりホッパー内での水分の再吸着を抑制し、上記乾燥の効率をより発現し易くできる。

【0118】

〔混練押出し〕

120 以上250 以下、より好ましくは140 以上220 以下、さらに好ましくは150 以上200 以下で混練し溶融する。この時、溶融温度は一定温度で行ってもよく、いくつかに分けて制御しても良い。好ましい混練時間は2分以上60分以下であり、より好ましくは3分以上40分以下であり、さらに好ましくは4分以上30分以下である。さらに、溶融押出し機内を不活性（窒素等）気流中、あるいはベント付き押出し機を用い真空排気しながら実施するのも好ましい。

【0119】

〔キャスト〕

溶融した樹脂をギヤポンプに通し、押し出し機の脈動を除去した後、金属メッシュフィルター等でろ過を行い、この後ろに取り付けたT型のダイから冷却ドラム上にシート状に押し出す。押し出しは単層で行ってもよく、マルチマニホールドダイやフィードブロックダイを用いて複数層押し出ししても良い。この時、ダイのリップの間隔を調整することで幅方向の厚みむらを調整することができる。

【0120】

この後キャストリングドラム上に押し出す。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、キャストリ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、溶融押し出しシートの全面に実施してもよく、一部に実施しても良い。

【0121】

キャストリングドラムは60 以上160 以下が好ましく、より好ましくは70 以上150 以下、さらに好ましくは80 以上150 以下である。この後、キャストリ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10m/分以上100m/分以下が好ましく、より好ましくは15m/分以上80m/分以下、さらに好ましくは20m/分以上70m/分以下である。

【0122】

製膜幅は1m以上5m以下、さらに好ましくは1.2m以上4m以下、さらに好ましくは1.3m以上3m以下が好ましい。このようにして得られた未延伸フィルムの厚みは30 μ m以上400 μ m以下が好ましく、より好ましくは40 μ m以上300 μ m以下、さらに好ましくは50 μ m以上200 μ m以下である。

【0123】

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又は異なる品種のフィルム用原料とし

10

20

30

40

50

て再利用してもよい。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。

【0124】

(b) 飽和ノルボルネンフィルム

飽和ノルボルネン樹脂のペレットを熔融押出し機に入れ、100以上200以下で1分以上10時間以下脱水した後、混練押出しする。混練は1軸あるいは2軸の押出し機を使用できる。

【0125】

熔融温度を240～320、より好ましくは250～310、さらに好ましくは260～300にし、キャストドラムの温度を80～170、より好ましくは90以上160以下、さらに好ましくは100以上150以下とする以外は、上記セルロースアシレートフィルムと同様に製膜することができる。

10

【0126】

上記方法で製膜した熱可塑性フィルムの厚みむらは長手方向、幅方向いずれも0%以上2%以下が好ましく、より好ましくは0%以上1.5%以下、さらに好ましくは0%以上1%以下であり、これらを上記方法で延伸し、本発明の熱可塑性フィルムを得る。

【0127】

(3) 熱可塑性フィルムの加工

上述の方法で2軸に延伸した延伸熱可塑性フィルムは単独で使用してもよく、これらと偏光板とを組み合わせ使用してもよく、これらの上に液晶層や屈折率を制御した層(低反射層)やハードコート層を設けて使用しても良い。これらは以下の工程により達成できる。

20

【0128】

(表面処理)

熱可塑性フィルムは表面処理を行うことによって、各機能層(例えば、下塗層およびバック層)との接着の向上させることができる。例えばグロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、酸またはアルカリ処理を用いることができる。ここでいうグロー放電処理とは、10-3～20 Torrの低圧ガス下でおこる低温プラズマでもよく、更にまた大気圧下でのプラズマ処理も好ましい。プラズマ励起性気体とは上記のような条件においてプラズマ励起される気体をいい、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、テトラフルオロメタンの様なフロン類及びそれらの混合物などがあげられる。これらについては、詳細が発明協会公開技報(公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)にて30頁～32頁に詳細に記載されている。なお、近年注目されている大気圧でのプラズマ処理は、例えば10～1000 KeV下で20～500 Kgyの照射エネルギーが用いられ、より好ましくは30～500 KeV下で20～300 Kgyの照射エネルギーが用いられる。

30

【0129】

これらの中でも特に好ましくは、セルロースアシレートフィルムの場合、アルカリ鹼化処理であり飽和ノルボルネンフィルムの場合グロー放電処理、コロナ処理、火炎処理である。

40

【0130】

アルカリ鹼化処理は、鹼化液に浸漬しても良く(浸漬法)、鹼化液を塗布しても良い(塗布法)。浸漬法の場合は、NaOHやKOH等のpH10～14の水溶液を20～80に加温した槽を0.1分から10分通過させたあと、中和、水洗、乾燥することで達成できる。

【0131】

塗布方法の場合、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、バーコーティング法およびE型塗布法を用いることができる。アルカリ鹼化処理塗布液の溶媒は、鹼化液の透明支持体に対して塗布するために濡れ性が良く、また鹼化液溶媒によって透明支持体表面に凹凸を形成させずに、面状を良好なまま保つ

50

溶媒を選択することが好ましい。具体的には、アルコール系溶媒が好ましく、イソプロピルアルコールが特に好ましい。また、界面活性剤の水溶液を溶媒として使用することもできる。アルカリ鹼化塗布液のアルカリは、上記溶媒に溶解するアルカリが好ましく、 KOH 、 NaOH がさらに好ましい。鹼化塗布液の pH は10以上が好ましく、12以上がさらに好ましい。アルカリ鹼化時の反応条件は、室温で1秒以上5分以下が好ましく、5秒以上5分以下がさらに好ましく、20秒以上3分以下が特に好ましい。アルカリ鹼化反応後、鹼化液塗布面を水洗あるいは酸で洗浄したあと水洗することが好ましい。また、塗布式鹼化処理と後述の配向膜解塗設を、連続して行うことができ、工程数を減少できる。これらの鹼化方法は、具体的には、例えば、特開2002-82226号公報、WO02/46809号公報に内容の記載が挙げられる。

10

【0132】

機能層との接着のため下塗り層を設けることも好ましい。この層は上記表面処理をした後、塗設しても良く、表面処理なしで塗設しても良い。下塗り層についての詳細は、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）にて32頁に記載されている。

【0133】

これらの表面処理、下塗り工程は、製膜工程の最後に組み込むこともでき、単独で実施することもでき、後述の機能層付与工程の中で実施することもできる。

【0134】

（機能層の付与）

20

本発明の熱可塑性フィルムに、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）にて32頁～45頁に詳細に記載されている機能性層を組み合わせることが好ましい。中でも好ましいのが、偏光層の付与（偏光板）、光学補償層の付与（光学補償シート）、反射防止層の付与（反射防止フィルム）である。

【0135】

（イ）偏光層の付与（偏光板の作成）

（イ-1）使用素材

現在、市販の偏光層は、延伸したポリマーを、浴槽中のヨウ素もしくは二色性色素の溶液に浸漬し、バインダー中にヨウ素、もしくは二色性色素を浸透させることで作製されるのが一般的である。偏光膜は、Optiva Inc.に代表される塗布型偏光膜も利用できる。偏光膜におけるヨウ素および二色性色素は、バインダー中で配向することで偏光性能を発現する。二色性色素としては、アゾ系色素、スチルベン系色素、ピラゾロン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノリン系色素、オキサジン系色素、チアジン系色素あるいはアントラキノ系色素が用いられる。二色性色素は、水溶性であることが好ましい。二色性色素は、親水性置換基（例、スルホ、アミノ、ヒドロキシル）を有することが好ましい。例えば、発明協会公開技法、公技番号2001-1745号、58頁（発行日2001年3月15日）に記載の化合物が挙げられる。

30

【0136】

偏光膜のバインダーは、それ自体架橋可能なポリマーあるいは架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができ、これらの組み合わせを複数使用することができる。バインダーには、例えば特開平8-338913号公報明細書中段落番号[0022]記載のメタクリレート系共重合体、スチレン系共重合体、ポリオレフィン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリカーボネート等が含まれる。シランカップリング剤をポリマーとして用いることができる。水溶性ポリマー（例、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール）が好ましく、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールがさらに好ましく、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールが最も好ましい。重合度が異なるポリビニルアルコールまたは変性ポリビニルアルコールを2種類併用することが特に好ましい。

40

50

ポリビニルアルコールの鹸化度は、70～100%が好ましく、80～100%がさらに好ましい。ポリビニルアルコールの重合度は、100～5000であることが好ましい。変性ポリビニルアルコールについては、特開平8-338913号、特開平9-152509号、及び特開平9-316127号の各公報に記載がある。ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールは、二種以上を併用してもよい。

【0137】

バインダー厚みの下限は、10 μ mであることが好ましい。厚みの上限は、液晶表示装置の光漏れの観点からは、薄ければ薄い程よい。現在市販の偏光板（約30 μ m）以下であることが好ましく、25 μ m以下が好ましく、20 μ m以下がさらに好ましい。

【0138】

偏光膜のバインダーは架橋していてもよい。架橋性の官能基を有するポリマー、モノマーをバインダー中に混合しても良く、バインダーポリマー自身に架橋性官能基を付与しても良い。架橋は、光、熱あるいはpH変化により行うことができ、架橋構造をもったバインダーを形成することができる。架橋剤については、米国再発行特許23297号明細書に記載がある。また、ホウ素化合物（例、ホウ酸、硼砂）も、架橋剤として用いることができる。バインダーの架橋剤の添加量は、バインダーに対して、0.1乃至20質量%が好ましい。偏光素子の配向性、偏光膜の耐湿熱性が良好となる。

【0139】

架橋反応が終了後でも、未反応の架橋剤は1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。このようにすることで、耐候性が向上する。

【0140】

（イ-2）偏光層の延伸

偏光膜は、偏光膜を延伸するか（延伸法）、もしくはラビングした（ラビング法）後に、ヨウ素、二色性染料で染色することが好ましい。

【0141】

延伸法の場合、延伸倍率は2.5乃至30.0倍が好ましく、3.0乃至10.0倍がさらに好ましい。延伸は、空気中でのドライ延伸で実施できる。また、水に浸漬した状態でのウェット延伸を実施してもよい。ドライ延伸の延伸倍率は、2.5乃至5.0倍が好ましく、ウェット延伸の延伸倍率は、3.0乃至10.0倍が好ましい。延伸はMD方向に平行に行っても良く（平行延伸）、斜め方向に行っても良い（斜め延伸）。これらの延伸は、1回で行っても、数回に分けて行ってもよい。数回に分けることによって、高倍率延伸でもより均一に延伸することができる。

【0142】

a) 平行延伸法

延伸に先立ち、PVAフィルムを膨潤させる。膨潤度は1.2～2.0倍（膨潤前と膨潤後の重量比）である。この後、ガイドロール等を介して連続搬送しつつ、水系媒体浴内や二色性物質溶解の染色浴内で、15～50、就中17～40の浴温で延伸する。延伸は2対のニップロールで把持し、後段のニップロールの搬送速度を前段のそれより大きくすることで達成できる。延伸倍率は、延伸後/初期状態の長さ比（以下同じ）に基づくが前記作用効果の点より好ましい延伸倍率は1.2～3.5倍、就中1.5～3.0倍である。この後、50から90において乾燥させて偏光膜を得る。

【0143】

b) 斜め延伸法

これには特開2002-86554号公報に記載の斜め方向に傾斜め方向に張り出したテンターを用い延伸する方法を用いることができる。この延伸は空気中で延伸するため、事前に含水させて延伸しやすくすることが必用である。好ましい含水率は5%以上100%以下、より好ましくは10%以上100%以下である。

【0144】

延伸時の温度は40以上90以下が好ましく、より好ましくは50以上80以

10

20

30

40

50

下である。湿度は50%rh以上100%rh以下が好ましく、より好ましくは70%rh以上100%rh以下、さらに好ましくは80%rh以上100%rh以下である。長手方向の進行速度は、1m/分以上が好ましく、より好ましくは3m/分以上である。

【0145】

延伸の終了後、50以上100以下より好ましくは60以上90以下で、0.5分以上10分以下乾燥する。より好ましくは1分以上5分以下である。

【0146】

このようにして得られた偏光膜の吸収軸は10度から80度が好ましく、より好ましくは30度から60度であり、さらに好ましくは実質的に45度(40度から50度)である。

10

【0147】

(イ-3) 貼り合せ

上記醗化後のセルロースアシレートフィルムと、延伸して調製した偏光層を貼り合わせ偏光板を調製する。張り合わせる方向は、セルロースアシレートフィルムの流延軸方向と偏光板の延伸軸方向が45度になるように行うのが好ましい。

【0148】

貼り合わせの接着剤は特に限定されないが、PVA系樹脂(アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基等の変性PVAを含む)やホウ素化合物水溶液等が挙げられ、中でもPVA系樹脂が好ましい。接着剤層厚みは乾燥後に0.01乃至10μmが好ましく、0.05乃至5μmが特に好ましい。

20

【0149】

このようにして得た偏光板の光線透過率は高い方が好ましく、偏光度も高い方が好ましい。偏光板の透過率は、波長550nmの光において、30乃至50%の範囲にあることが好ましく、35乃至50%の範囲にあることがさらに好ましく、40乃至50%の範囲にあることが最も好ましい。偏光度は、波長550nmの光において、90乃至100%の範囲にあることが好ましく、95乃至100%の範囲にあることがさらに好ましく、99乃至100%の範囲にあることが最も好ましい。

【0150】

さらに、このようにして得た偏光板は、 $\lambda/4$ 板と積層し、円偏光を作成することができる。この場合、 $\lambda/4$ の遅相軸と偏光板の吸収軸を45度になるように積層する。この時、 $\lambda/4$ は特に限定されないが、より好ましくは低波長ほどレターデーションが小さくなるような波長依存性を有するものがより好ましい。さらには長手方向に対し20度~70度傾いた吸収軸を有する偏光膜、および液晶性化合物からなる光学異方性層から成る $\lambda/4$ 板を用いることが好ましい。

30

【0151】

(ロ) 光学補償層の付与(光学補償シートの作成)

光学異方性層は、液晶表示装置の黒表示における液晶セル中の液晶化合物を補償するためのものであり、セルロースアシレートフィルムの上に配向膜を形成し、さらに光学異方性層を付与することで形成される。

【0152】

(ロ-1) 配向膜

上記表面処理したセルロースアシレートフィルム上に配向膜を設ける。この膜は、液晶性分子の配向方向を規定する機能を有する。しかし、液晶性化合物を配向後にその配向状態を固定してしまえば、配向膜はその役割を果たしているために、本発明の構成要素としては必ずしも必須のものではない。即ち、配向状態が固定された配向膜上の光学異方性層のみを偏光子上に転写して本発明の偏光板を作製することも可能である。

【0153】

配向膜は、有機化合物(好ましくはポリマー)のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・プロジェット法(LB膜)による有機化合物(例、トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロラ

50

イド、ステアリル酸メチル)の累積のような手段で設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。

【0154】

配向膜は、ポリマーのラビング処理により形成することが好ましい。配向膜に使用するポリマーは、原則として、液晶性分子を配向させる機能のある分子構造を有する。

【0155】

本発明では、液晶性分子を配向させる機能に加えて、架橋性官能基(例、二重結合)を有する側鎖を主鎖に結合させるか、あるいは、液晶性分子を配向させる機能を有する架橋性官能基を側鎖に導入することが好ましい。

【0156】

配向膜に使用されるポリマーは、それ自体架橋可能なポリマーあるいは架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができるし、これらの組み合わせを複数使用することができる。ポリマーの例には、例えば特開平8-338913号公報明細書中段落番号[0022]記載のメタクリレート系共重合体、スチレン系共重合体、ポリオレフィン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリカーボネート等が含まれる。シランカップリング剤をポリマーとして用いることができる。水溶性ポリマー(例、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール)が好ましく、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールがさらに好ましく、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールが最も好ましい。重合度が異なるポリビニルアルコールまたは変性ポリビニルアルコールを2種類併用することが特に好ましい。ポリビニルアルコールの鹸化度は、70~100%が好ましく、80~100%がさらに好ましい。ポリビニルアルコールの重合度は、100~5000であることが好ましい。

【0157】

液晶性分子を配向させる機能を有する側鎖は、一般に疎水性基を官能基として有する。具体的な官能基の種類は、液晶性分子の種類および必要とする配向状態に応じて決定する。例えば、変性ポリビニルアルコールの変性基としては、共重合変性、連鎖移動変性またはブロック重合変性により導入できる。変性基の例には、親水性基(カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、アミノ基、アンモニウム基、アミド基、チオール基等)、炭素数10~100個の炭化水素基、フッ素原子置換の炭化水素基、チオエーテル基、重合性基(不飽和重合性基、エポキシ基、アジリニジル基等)、アルコキシシリル基(トリアルコキシ、ジアルコキシ、モノアルコキシ)等が挙げられる。これらの変性ポリビニルアルコール化合物の具体例として、例えば特開2000-155216号公報明細書中の段落番号[0022]~[0145]、特開2002-62426号公報明細書中の段落番号[0018]~[0022]に記載のもの等が挙げられる。

【0158】

架橋性官能基を有する側鎖を配向膜ポリマーの主鎖に結合させるか、あるいは、液晶性分子を配向させる機能を有する側鎖に架橋性官能基を導入すると、配向膜のポリマーと光学異方性層に含まれる多官能モノマーとを共重合させることができる。その結果、多官能モノマーと多官能モノマーとの間だけではなく、配向膜ポリマーと配向膜ポリマーとの間、そして多官能モノマーと配向膜ポリマーとの間も共有結合で強固に結合される。従って、架橋性官能基を配向膜ポリマーに導入することで、光学補償シートの強度を著しく改善することができる。

【0159】

配向膜ポリマーの架橋性官能基は、多官能モノマーと同様に、重合性基を含むことが好ましい。具体的には、例えば特開2000-155216号公報明細書中段落番号[0080]~[0100]記載のもの等が挙げられる。配向膜ポリマーは、上記の架橋性官能基とは別に、架橋剤を用いて架橋させることもできる。

10

20

30

40

50

【0160】

架橋剤としては、アルデヒド、N-メチロール化合物、ジオキサン誘導体、カルボキシル基を活性化することにより作用する化合物、活性ビニル化合物、活性ハロゲン化合物、イソオキサゾールおよびジアルデヒド澱粉が含まれる。二種類以上の架橋剤を併用してもよい。具体的には、例えば特開2002-62426号公報明細書中の段落番号[0023]～[024]記載の化合物等が挙げられる。反応活性の高いアルデヒド、特にグルタルアルデヒドが好ましい。

【0161】

架橋剤の添加量は、ポリマーに対して0.1～20質量%が好ましく、0.5～15質量%がさらに好ましい。配向膜に残存する未反応の架橋剤の量は、1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。このように調節することで、配向膜を液晶表示装置に長期使用、或は高温高湿の雰囲気下に長期間放置しても、レチキュレーション発生のない十分な耐久性が得られる。

10

【0162】

配向膜は、基本的に、配向膜形成材料である上記ポリマー、架橋剤を含む透明支持体上に塗布した後、加熱乾燥（架橋させ）し、ラビング処理することにより形成することができる。架橋反応は、前記のように、透明支持体上に塗布した後、任意の時期に行っても良い。ポリビニルアルコールのような水溶性ポリマーを配向膜形成材料として用いる場合には、塗布液は消泡作用のある有機溶媒（例、メタノール）と水の混合溶媒とすることが好ましい。その比率は質量比で水：メタノールが0：100～99：1が好ましく、0：100～91：9であることがさらに好ましい。これにより、泡の発生が抑えられ、配向膜、更には光学異方層の層表面の欠陥が著しく減少する。

20

【0163】

配向膜の塗布方法は、スピンコーティング法、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、ロッドコーティング法またはロールコーティング法が好ましい。特にロッドコーティング法が好ましい。また、乾燥後の膜厚は0.1乃至10μmが好ましい。加熱乾燥は、20～110で行なうことができる。十分な架橋を形成するためには60～100が好ましく、特に80～100が好ましい。乾燥時間は1分～36時間で行なうことができるが、好ましくは1分～30分である。pHも、使用する架橋剤に最適な値に設定することが好ましく、グルタルアルデヒドを使用した場合は、pH4.5～5.5で、特に5が好ましい。

30

【0164】

配向膜は、透明支持体上又は上記下塗層上に設けられる。配向膜は、上記のようにポリマー層を架橋したのち、表面をラビング処理することにより得ることができる。

【0165】

前記ラビング処理は、LCDの液晶配向処理工程として広く採用されている処理方法を適用することができる。即ち、配向膜の表面を、紙やガーゼ、フェルト、ゴムあるいはナイロン、ポリエステル繊維などを用いて一定方向に擦ることにより、配向を得る方法を用いることができる。一般的には、長さおよび太さが均一な繊維を平均的に植毛した布などを用いて数回程度ラビングを行うことにより実施される。

40

【0166】

工業的に実施する場合、搬送している偏光層のついたフィルムに対し、回転するラビングロールを接触させることで達成するが、ラビングロールの真円度、円筒度、振れ（偏芯）はいずれも30μm以下であることが好ましい。ラビングロールへのフィルムのラップ角度は、0.1乃至90°が好ましい。ただし、特開平8-160430号公報に記載されているように、360°以上巻き付けることで、安定なラビング処理を得ることもできる。フィルムの搬送速度は1～100m/minが好ましい。ラビング角は0～60°の範囲で適切なラビング角度を選択することが好ましい。液晶表示装置に使用する場合は、40乃至50°が好ましく、45°が特に好ましい。

【0167】

50

このようにして得た配向膜の膜厚は、0.1乃至10 μm の範囲にあることが好ましい。

【0168】

次に、配向膜の上に光学異方性層の液晶性分子を配向させる。その後、必要に応じて、配向膜ポリマーと光学異方性層に含まれる多官能モノマーとを反応させるか、あるいは、架橋剤を用いて配向膜ポリマーを架橋させる。

【0169】

光学異方性層に用いる液晶性分子には、棒状液晶性分子および円盤状液晶性分子が含まれる。棒状液晶性分子および円盤状液晶性分子は、高分子液晶でも低分子液晶でもよく、さらに、低分子液晶が架橋され液晶性を示さなくなったものも含まれる。

10

【0170】

(ロ-2) 棒状液晶性分子

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

【0171】

なお、棒状液晶性分子には、金属錯体も含まれる。また、棒状液晶性分子を繰り返し単位中に含む液晶ポリマーも、棒状液晶性分子として用いることができる。言い換えると、棒状液晶性分子は、(液晶)ポリマーと結合していてもよい。

20

【0172】

棒状液晶性分子については、季刊化学総説第22巻液晶の化学(1994)日本化学会編の第4章、第7章および第11章、および液晶デバイスハンドブック日本学術振興会第142委員会編の第3章に記載がある。

【0173】

棒状液晶性分子の複屈折率は、0.001乃至0.7の範囲にあることが好ましい。棒状液晶性分子は、その配向状態を固定するために、重合性基を有することが好ましい。重合性基は、ラジカル重合性不飽和基或はカチオン重合性基が好ましく、具体的には、例えば特開2002-62427号公報明細書中の段落番号[0064]~[0086]記載の重合性基、重合性液晶化合物が挙げられる。

30

【0174】

(ロ-3) 円盤状液晶性分子

円盤状(ディスクティック)液晶性分子には、C. Destradéらの研究報告、Mol. Cryst. 71巻、111頁(1981年)に記載されているベンゼン誘導体、C. Destradéらの研究報告、Mol. Cryst. 122巻、141頁(1985年)、Physics Lett, A, 78巻、82頁(1990)に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohneらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁(1984年)に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Commun., 1794頁(1985年)、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁(1994年)に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルが含まれる。

40

【0175】

円盤状液晶性分子としては、分子中心の母核に対して、直鎖のアルキル基、アルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基が母核の側鎖として放射線状に置換した構造である液晶性を示す化合物も含まれる。分子または分子の集合体が、回転対称性を有し、一定の配向を付与できる化合物であることが好ましい。円盤状液晶性分子から形成する光学異方性層は、最終的に光学異方性層に含まれる化合物が円盤状液晶性分子である必要はなく、例えば、低分子の円盤状液晶性分子が熱や光で反応する基を有しており、結果的に熱、光で反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失った化合物も含まれる。円盤状液晶性分

50

子の好ましい例は、特開平 8 - 5 0 2 0 6 号公報に記載されている。また、円盤状液晶性分子の重合については、特開平 8 - 2 7 2 8 4 公報に記載がある。

【 0 1 7 6 】

円盤状液晶性分子を重合により固定するためには、円盤状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。円盤状コアと重合性基は、連結基を介して結合する化合物が好ましく、これにより重合反応においても配向状態を保つことが出来る。例えば、特開 2 0 0 0 - 1 5 5 2 1 6 号公報明細書中の段落番号 [0 1 5 1] ~ [0 1 6 8] 記載の化合物等が挙げられる。

【 0 1 7 7 】

ハイブリッド配向では、円盤状液晶性分子の長軸（円盤面）と偏光膜の面との角度が、光学異方性層の深さ方向でかつ偏光膜の面からの距離の増加と共に増加または減少している。角度は、距離の増加と共に減少することが好ましい。さらに、角度の変化としては、連続的増加、連続的減少、間欠的増加、間欠的減少、連続的増加と連続的減少を含む変化、あるいは、増加及び減少を含む間欠的变化が可能である。間欠的变化は、厚さ方向の途中で傾斜角が変化しない領域を含んでいる。角度は、角度が変化しない領域を含んでいても、全体として増加または減少していればよい。さらに、角度は連続的に変化することが好ましい。

【 0 1 7 8 】

偏光膜側の円盤状液晶性分子の長軸の平均方向は、一般に円盤状液晶性分子あるいは配向膜の材料を選択することにより、またはラビング処理方法の選択することにより、調整することができる。また、表面側（空気側）の円盤状液晶性分子の長軸（円盤面）方向は、一般に円盤状液晶性分子あるいは円盤状液晶性分子と共に使用する添加剤の種類を選択することにより調整することができる。円盤状液晶性分子と共に使用する添加剤の例としては、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマー及びポリマーなどを挙げることができる。長軸の配向方向の変化の程度も、上記と同様に、液晶性分子と添加剤との選択により調整できる。

【 0 1 7 9 】

（ロ - 4）光学異方性層の他の組成物

上記の液晶性分子と共に、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマー等を併用して、塗工膜の均一性、膜の強度、液晶分子の配向性等を向上することが出来る。液晶性分子と相溶性を有し、液晶性分子の傾斜角の変化を与えられるか、あるいは配向を阻害しないことが好ましい。

【 0 1 8 0 】

重合性モノマーとしては、ラジカル重合性若しくはカチオン重合性の化合物が挙げられる。好ましくは、多官能性ラジカル重合性モノマーであり、上記の重合性基含有の液晶化合物と共重合性のものが好ましい。例えば、特開 2 0 0 2 - 2 9 6 4 2 3 号公報明細書中の段落番号 [0 0 1 8] ~ [0 0 2 0] 記載のものが挙げられる。上記化合物の添加量は、円盤状液晶性分子に対して一般に 1 ~ 5 0 質量%の範囲にあり、5 ~ 3 0 質量%の範囲にあることが好ましい。

【 0 1 8 1 】

界面活性剤としては、従来公知の化合物が挙げられるが、特にフッ素系化合物が好ましい。具体的には、例えば特開 2 0 0 1 - 3 3 0 7 2 5 号公報明細書中の段落番号 [0 0 2 8] ~ [0 0 5 6] 記載の化合物が挙げられる。

【 0 1 8 2 】

円盤状液晶性分子とともに使用するポリマーは、円盤状液晶性分子に傾斜角の変化を与えられることが好ましい。

【 0 1 8 3 】

ポリマーの例としては、セルロースエステルを挙げることができる。セルロースエステルの好ましい例としては、特開 2 0 0 0 - 1 5 5 2 1 6 号公報明細書中の段落番号 [0 1 7 8] 記載のものが挙げられる。液晶性分子の配向を阻害しないように、上記ポリマーの

10

20

30

40

50

添加量は、液晶性分子に対して 0.1 ~ 10 質量% の範囲にあることが好ましく、0.1 ~ 8 質量% の範囲にあることがより好ましい。

【0184】

円盤状液晶性分子のディスコティックネマティック液晶相 - 固相転移温度は、70 ~ 300 が好ましく、70 ~ 170 がさらに好ましい。

【0185】

(ロ - 5) 光学異方性層の形成

光学異方性層は、液晶性分子および必要に応じて後述の重合性開始剤や任意の成分を含む塗布液を、配向膜の上に塗布することで形成できる。

【0186】

塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド (例、N, N - ジメチルホルムアミド)、スルホキシド (例、ジメチルスルホキシド)、ヘテロ環化合物 (例、ピリジン)、炭化水素 (例、ベンゼン、ヘキサン)、アルキルハライド (例、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタン)、エステル (例、酢酸メチル、酢酸ブチル)、ケトン (例、アセトン、メチルエチルケトン)、エーテル (例、テトラヒドロフラン、1, 2 - ジメトキシエタン) が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

【0187】

塗布液の塗布は、公知の方法 (例、ワイヤーバーコーティング法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法) により実施できる。

【0188】

光学異方性層の厚さは、0.1 乃至 20 μm であることが好ましく、0.5 乃至 15 μm であることがさらに好ましく、1 乃至 10 μm であることが最も好ましい。

【0189】

(ロ - 6) 液晶性分子の配向状態の固定

配向させた液晶性分子を、配向状態を維持して固定することができる。固定化は、重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。光重合反応が好ましい。

【0190】

光重合開始剤の例には、 α - カルボニル化合物 (米国特許 2 3 6 7 6 6 1 号、米国特許 2 3 6 7 6 7 0 号の各明細書記載)、アシロインエーテル (米国特許 2 4 4 8 8 2 8 号明細書記載)、 α - 炭化水素置換芳香族アシロイン化合物 (米国特許 2 7 2 2 5 1 2 号明細書記載)、多核キノン化合物 (米国特許 3 0 4 6 1 2 7 号、米国特許 2 9 5 1 7 5 8 号の各明細書記載)、トリアリールイミダゾールダイマーと p - アミノフェニルケトンとの組み合わせ (米国特許 3 5 4 9 3 6 7 号明細書記載)、アクリジンおよびフェナジン化合物 (特開昭 6 0 - 1 0 5 6 6 7 号公報、米国特許 4 2 3 9 8 5 0 号明細書記載) およびオキサジアゾール化合物 (米国特許 4 2 1 2 9 7 0 号明細書記載) が含まれる。

【0191】

光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の 0.01 乃至 20 質量% の範囲にあることが好ましく、0.5 乃至 5 質量% の範囲にあることがさらに好ましい。

【0192】

液晶性分子の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。

【0193】

照射エネルギーは、20 mJ / cm^2 乃至 50 J / cm^2 の範囲にあることが好ましく、20 乃至 5000 mJ / cm^2 の範囲にあることがより好ましく、100 乃至 800 mJ / cm^2 の範囲にあることがさらに好ましい。また、光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。保護層を、光学異方性層の上に設けてもよい。

【0194】

この光学補償フィルムと偏光層を組み合わせることも好ましい。具体的には、上記のよ

10

20

30

40

50

うな光学異方性層用塗布液を偏光膜の表面に塗布することにより光学異方性層を形成する。その結果、偏光膜と光学異方性層との間にポリマーフィルムを使用することなく、偏光膜の寸度変化にともなう応力（歪み×断面積×弾性率）が小さい薄い偏光板が作成される。本発明に従う偏光板を大型の液晶表示装置に取り付けると、光漏れなどの問題を生じることなく、表示品位の高い画像を表示することができる。

【0195】

偏光層と光学補償層の傾斜角度は、LCDを構成する液晶セルの両側に貼り合わされる2枚の偏光板の透過軸と液晶セルの縦または横方向のなす角度にあわせるように延伸することが好ましい。通常の傾斜角度は45°である。しかし、最近では、透過型、反射型および半透過型LCDにおいて必ずしも45°でない装置が開発されており、延伸方向はLCDの設計にあわせて任意に調整できることが好ましい。

10

【0196】

（ロ-7）液晶表示装置

このような光学補償フィルムが用いられる各液晶モードについて説明する。

【0197】

（TNモード液晶表示装置）

カラーTF-T液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。TNモードの黒表示における液晶セル中の配向状態は、セル中央部で棒状液晶性分子が立ち上がり、セルの基板近傍では棒状液晶性分子が寝た配向状態にある。

20

【0198】

（OCBモード液晶表示装置）

棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に（対称的に）配向させるベンド配向モードの液晶セルである。ベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置は、米国特許4583825号、米国特許5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB（Optically Compensatory Bend）液晶モードとも呼ばれる。

【0199】

OCBモードの液晶セルもTNモード同様、黒表示においては、液晶セル中の配向状態は、セル中央部で棒状液晶性分子が立ち上がり、セルの基板近傍では棒状液晶性分子が寝た配向状態にある。

30

【0200】

（VAモード液晶表示装置）

電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向しているのが特徴であり、VAモードの液晶セルには、（1）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル（特開平2-176625号公報記載）に加えて、（2）視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した（MVAモードの）液晶セル（SID97、Digest of tech. Papers（予稿集）28（1997）845記載）、（3）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード（n-ASMモード）の液晶セル（日本液晶討論会の予稿集58～59（1998）記載）および（4）SURVAIV ALモードの液晶セル（LCDインターナショナル98で発表）が含まれる。

40

【0201】

（その他液晶表示装置）

ECBモードおよびSTNモードの液晶表示装置に対しては、上記と同様の考え方で光学的に補償することができる。

【0202】

（ハ）反射防止層の付与（反射防止フィルム）

反射防止膜は、一般に、防汚性層でもある低屈折率層、及び低屈折率層より高い屈折率を有する少なくとも一層の層（即ち、高屈折率層、中屈折率層）とを透明基体上に設けて

50

成る。

【0203】

屈折率の異なる無機化合物（金属酸化物等）の透明薄膜を積層させた多層膜として、化学蒸着（CVD）法や物理蒸着（PVD）法、金属アルコキシド等の金属化合物のゾルゲル方法でコロイド状金属酸化物粒子皮膜を形成後に後処理（紫外線照射：特開平9-157855号公報、プラズマ処理：特開2002-327310号公報）して薄膜を形成する方法が挙げられる。

【0204】

一方、生産性が高い反射防止膜として、無機粒子をマトリックスに分散されてなる薄膜を積層塗布してなる反射防止膜が各種提案されている。

10

【0205】

上述したような塗布による反射防止フィルムに最上層表面が微細な凹凸の形状を有する防眩性を付与した反射防止層から成る反射防止フィルムも挙げられる。

【0206】

本発明のセルローズアシレートフィルムは上記いずれの方式にも適用できるが、特に好ましいのが塗布による方式（塗布型）である。

【0207】

（ハ-1）塗布型反射防止フィルムの層構成

基体上に少なくとも中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層（最外層）の順序の層構成から成る反射防止膜は、以下の関係を満足する屈折率を有する様に設計される。

20

【0208】

高屈折率層の屈折率 > 中屈折率層の屈折率 > 透明支持体の屈折率 > 低屈折率層の屈折率又、透明支持体と中屈折率層の間に、ハードコート層を設けてもよい。更には、中屈折率ハードコート層、高屈折率層及び低屈折率層からなってもよい。

【0209】

例えば、特開平8-122504号公報、特開平8-110401号公報、特開平10-300902号公報、特開2002-243906号公報、特開2000-111706号公報等が挙げられる。また、各層に他の機能を付与させてもよく、例えば、防汚性の低屈折率層、帯電防止性の高屈折率層としたもの（例、特開平10-206603号公報、特開2002-243906号公報等）等が挙げられる。

30

【0210】

反射防止膜のヘイズは、5%以下あることが好ましく、3%以下がさらに好ましい。又膜の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0211】

（ハ-2）高屈折率層および中屈折率層

反射防止膜の高い屈折率を有する層は、平均粒径100nm以下の高屈折率の無機化合物超微粒子及びマトリックスバインダーを少なくとも含有する硬化性膜から成る。高屈折率の無機化合物微粒子としては、屈折率1.65以上の無機化合物が挙げられ、好ましくは屈折率1.9以上のものが挙げられる。例えば、Ti、Zn、Sb、Sn、Zr、Ce、Ta、La、In等の酸化物、これらの金属原子を含む複合酸化物等が挙げられる。

40

【0212】

このような超微粒子とするには、粒子表面が表面処理剤で処理されること（例えば、シランカップリング剤等：特開平11-295503号公報、特開平11-153703号公報、特開2000-9908、アニオン性化合物或は有機金属カップリング剤：特開2001-310432号公報等）、高屈折率粒子をコアとしたコアシェル構造とすること（：特開2001-166104等）、特定の分散剤併用（例、特開平11-153703号公報、特許番号US6210858B1、特開2002-2776069号公報等）等が挙げられる。

【0213】

50

マトリックスを形成する材料としては、従来公知の熱可塑性樹脂、硬化性樹脂皮膜等が挙げられる。更に、ラジカル重合性及び／又はカチオン重合性の重合性基を少なくとも2個以上含有の多官能性化合物含有組成物、加水分解性基を含有の有機金属化合物及びその部分縮合体組成物から選ばれる少なくとも1種の組成物が好ましい。例えば、特開2000-47004号公報、特開2001-315242号公報、特開2001-31871号公報、特開2001-296401号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【0214】

また、金属アルコキドの加水分解縮合物から得られるコロイド状金属酸化物と金属アルコキド組成物から得られる硬化性膜も好ましい。例えば、特開2001-293818号公報等に記載されている。

10

【0215】

高屈折率層の屈折率は、一般に1.70～2.20である。高屈折率層の厚さは、5nm～10μmであることが好ましく、10nm～1μmであることがさらに好ましい。

【0216】

中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1.50～1.70であることが好ましい。

【0217】

(ハ-3) 低屈折率層

低屈折率層は、高屈折率層の上に順次積層して成る。低屈折率層の屈折率は1.20～1.55である。好ましくは1.30～1.50である。

20

【0218】

耐擦傷性、防汚性を有する最外層として構築することが好ましい。耐擦傷性を大きく向上させる手段として表面への滑り性付与が有効で、従来公知のシリコンの導入、フッ素の導入等から成る薄膜層の手段を適用できる。

【0219】

含フッ素化合物の屈折率は1.35～1.50であることが好ましい。より好ましくは1.36～1.47である。また、含フッ素化合物はフッ素原子を35～80質量%の範囲で含む架橋性若しくは重合性の官能基を含む化合物が好ましい。

【0220】

例えば、特開平9-222503号公報明細書段落番号[0018]～[0026]、特開平11-38202号公報明細書段落番号[0019]～[0030]、特開2001-40284号公報明細書段落番号[0027]～[0028]、特開2000-284102号公報等に記載の化合物が挙げられる。

30

【0221】

シリコン化合物としてはポリシロキサン構造を有する化合物であり、高分子鎖中に硬化性官能基あるいは重合性官能基を含有して、膜中で橋かけ構造を有するものが好ましい。例えば反応性シリコン(例、サイラプレーン(チツソ(株)製等)、両末端にシラノール基含有のポリシロキサン(特開平11-258403号公報等)等が挙げられる。

【0222】

架橋又は重合性基を有する含フッ素及び／又はシロキサンのポリマーの架橋又は重合反応は、重合開始剤、増感剤等を含有する最外層を形成するための塗布組成物を塗布と同時にまたは塗布後に光照射や加熱することにより実施することが好ましい。

40

【0223】

また、シランカップリング剤等の有機金属化合物と、特定のフッ素含有炭化水素基含有のシランカップリング剤とを触媒共存下に縮合反応で硬化するゾルゲル硬化膜も好ましい。

【0224】

例えば、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物またはその部分加水分解縮合物(特開昭58-142958号公報、特開昭58-147483号公報、特開昭58-147484号公報、特開平9-157582号公報、特開平11-106704号公報記載等

50

記載の化合物)、フッ素含有長鎖基であるポリ「パーフルオロアルキルエーテル」基を含有するシリル化合物(特開2000-117902号公報、特開2001-48590号公報、特開2002-53804号公報記載の化合物等)等が挙げられる。

【0225】

低屈折率層は、上記以外の添加剤として充填剤(例えば、二酸化珪素(シリカ)、含フッ素粒子(フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム)等の一次粒子平均径が1~150nmの低屈折率無機化合物、特開平11-3820公報の段落番号[0020]~[0038]に記載の有機微粒子等)、シランカップリング剤、滑り剤、界面活性剤等を含有することができる。

【0226】

低屈折率層が最外層の下層に位置する場合、低屈折率層は気相法(真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等)により形成されても良い。安価に製造できる点で、塗布法が好ましい。

【0227】

低屈折率層の膜厚は、30~200nmであることが好ましく、50~150nmであることがさらに好ましく、60~120nmであることが最も好ましい。

【0228】

(ハ-4)ハードコート層

ハードコート層は、反射防止フィルムに物理強度を付与するために、透明支持体の表面に設ける。特に、透明支持体と前記高屈折率層の間に設けることが好ましい。

【0229】

ハードコート層は、光及び/又は熱の硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成されることが好ましい。硬化性官能基としては、光重合性官能基が好ましく、又加水分解性官能基含有の有機金属化合物は有機アルコキシシリル化合物が好ましい。これらの化合物の具体例としては、高屈折率層で例示したと同様のものが挙げられる。

【0230】

ハードコート層の具体的な構成組成物としては、例えば、特開2002-144913号公報、特開2000-9908号公報、WO0/46617号公報等記載のものが挙げられる。

【0231】

高屈折率層はハードコート層を兼ねることができる。このような場合、高屈折率層で記載した手法を用いて微粒子を微細に分散してハードコート層に含有させて形成することが好ましい。

【0232】

ハードコート層は、平均粒径0.2~10 μ mの粒子を含有させて防眩機能(アンチグレア機能)を付与した防眩層(後述)を兼ねることもできる。ハードコート層の膜厚は用途により適切に設計することができる。ハードコート層の膜厚は、0.2~10 μ mであることが好ましく、より好ましくは0.5~7 μ mである。ハードコート層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。又、JIS K5400に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

【0233】

(ハ-5)前方散乱層

前方散乱層は、液晶表示装置に適用した場合の、上下左右方向に視角を傾斜させたときの視野角改良効果を付与するために設ける。上記ハードコート層中に屈折率の異なる微粒子を分散することで、ハードコート機能と兼ねることもできる。

【0234】

例えば、前方散乱係数を特定化した特開11-38208号公報、透明樹脂と微粒子の相対屈折率を特定範囲とした特開2000-199809号公報、ヘイズ値を40%以上と規定した特開2002-107512号公報等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0235】

(ハ-6) その他の層

上記の層以外にプライマー層、帯電防止層、下塗り層や保護層等を設けてもよい。

【0236】

(ハ-7) 塗布方法

反射防止フィルムの各層は、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート、マイクログラビア法やエクストルージョンコート法(米国特許2681294号明細書)により、塗布により形成することができる。

【0237】

(ハ-8) アンチグレア機能

反射防止膜は、外光を散乱させるアンチグレア機能を有していてもよい。アンチグレア機能は、反射防止膜の表面に凹凸を形成することにより得られる。反射防止膜がアンチグレア機能を有する場合、反射防止膜のヘイズは、3~30%であることが好ましく、5~20%であることがさらに好ましく、7~20%であることが最も好ましい。

【0238】

反射防止膜表面に凹凸を形成する方法は、これらの表面形状を十分に保持できる方法であればいずれの方法でも適用できる。例えば、低屈折率層中に微粒子を使用して膜表面に凹凸を形成する方法(例えば、特開2000-271878号公報等)、低屈折率層の下層(高屈折率層、中屈折率層又はハードコート層)に比較的大きな粒子(粒径0.05~2μm)を少量(0.1~50質量%)添加して表面凹凸膜を形成し、その上にこれらの形状を維持して低屈折率層を設ける方法(例えば、特開2000-281410号公報、特開2000-95893号公報、特開2001-100004号公報、特開2001-281407号公報等)、最上層(防汚性層)を塗設後の表面に物理的に凹凸形状を転写する方法(例えば、エンボス加工方法として、特開昭63-278839号公報、特開平11-183710号公報、特開2000-275401号公報等記載)等が挙げられる。

【0239】

次に本発明における各種測定方法について説明する。

(Re、Rth、幅方向、長手方向のRe、Rth変動の測定方法)

MD方向(長手方向)サンプリングは、長手方向に0.5m間隔で100点、1cm角の大きさに切り出した。TD方向(幅方向)サンプリングは、製膜全幅にわたり1cm角の大きさに50点、等間隔で切り出した。Re、Rth測定は、上記サンプルフィルムを25~60%rhに3時間以上調湿後、自動複屈折計(KOBRA-21ADH/PR:王子計測器(株)製)を用いて、25~60%rhにおいて、サンプルフィルム表面に対し垂直方向および、フィルム面法線から±40°傾斜させた方向から波長550nmにおけるレターデーション値を測定した。垂直方向から面内のレターデーション(Re)、垂直方向±40°方向の測定値からRthを算出した。上記サンプリング点の全平均をRe、Rthとした。

【0240】

Re、Rth変動は、上記MD方向100点、TD方向50点の各最大値と最小値の差を、各平均値で割り、百分率で示したものをRe、Rth変動とした。

【0241】

(セルロースアシレートの変換度)

セルロースアシレートのアシル置換度は、Carbohydr. Res. 273(1975)83-91(手塚他)に記載の方法で¹³C-NMRにより求めた。

【実施例】

【0242】

以下に、溶液製膜方法による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。従って、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。

【 0 2 4 3 】

(実施例 1)

[セルロースアシレート溶液]

(低置換度層用セルロースアシレート溶液「コア層」の調製)

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアシレート溶液を調製した。各セルロースアシレート溶液の固形分濃度が下記表 1 に記載の値となるように溶剤 (メチレンクロライドおよびメタノール) の量は適宜調整した。

・セルロースアセテート (置換度 2 . 4 5)	1 0 0 . 0 質量部	
・化合物 A	2 0 . 0 質量部	10
・メチレンクロライド	3 6 5 . 5 質量部	
・メタノール	5 4 . 6 質量部	

化合物 B はテレフタル酸 / フタル酸 / アジピン酸 / エチレングリコール共重合体 (共重合比 [モル %] = 2 2 . 5 / 2 . 5 / 2 5 / 5 0) であり末端はアセチル基で封止されている。

【 0 2 4 4 】

(高置換度層用セルロースアシレート溶液「スキン層」の調製)

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアシレート溶液を調製した。各セルロースアシレート溶液の固形分濃度が下記表 2 に記載の値となるように溶剤 (メチレンクロライドおよびメタノール) の量は適宜調整した。

・セルロースアセテート (置換度 2 . 7 9)	1 0 0 . 0 質量部	
・化合物 A	1 1 . 0 質量部	
・シリカ微粒子 R 9 7 2 (日本エアロジル製)	0 . 1 5 質量部	20
・メチレンクロライド	3 9 5 . 0 質量部	
・メタノール	5 9 . 0 質量部	

[溶液製膜]

上記の如く調製されたドーブは、フィルム製膜ラインに送られて製膜される。調製されたドーブは静置脱泡された後、送液ポンプによりフィルタを経由して流延ダイに送られる。5 0 m / 分で移動する流延バンドに流延 (流延速度 5 0 m / 分) した後、流延バンドからフィルムとして剥離し、剥離したフィルムを乾燥した。フィルムの乾膜後の膜厚は 8 0 μ m であった。

【 0 2 4 5 】

実施例 1 では、低置換度層用セルロースアシレートが「コア層」として流延ダイから押し出され、高置換度層用セルロースアシレートが「コア層」の両面を覆う「スキン層」として流延ダイから押し出される。流延ダイからスキン層 / コア層 / スキン層の 3 層で構成されるフィルム状樹脂が流延され、フィルムが形成される。

【 0 2 4 6 】

[延伸]

上記溶液製膜で製造されたセルロースアシレートフィルムを、T g + 5 で縦方向に 1 . 2 倍延伸した後、図 2 に示すテンター 4 0 で横延伸した。対向するクリップ 4 2 間の距離を 1 0 0 0 m m とした。カバーがクリップの走行路を覆うように設けられている。また、カバーは、フィルム側の前面パネルが、フィルムに対して所定のクリアランスを持って配置されている。クリアランスは、フィルムが破断した際に、破断したフィルムが接触しないような十分な大きさになっている。カバーの前面パネルには、カバーの外側に平板状の温度調節板が取り付けられている。フィルムの幅方向に沿って、クリップからの距離に応じて、横延伸ゾーンでのフィルムの温度を測定した。具体的には、クリップからの距離が 5 0 0 (m m)、4 0 0 (m m)、3 0 0 (m m)、2 0 0 (m m)、1 0 0 (m m)、5 0 (m m) の温度を測定した。クリップ間の距離が 1 0 0 0 m m であるので、クリップからの距離が 5 0 0 (m m) の温度がフィルムの中央の温度となる。実施例 1 では、温度調節板によりカバーが 1 7 0 に調整される。

10

20

30

40

50

【 0 2 4 7 】

(実施例 2)

実施例 2 において、温度調節板によりカバーを 1 8 1 に調整した以外は、実施例 1 と同様にした。クリップからの距離が 5 0 0 (mm)、4 0 0 (mm)、3 0 0 (mm)、2 0 0 (mm)、1 0 0 (mm)、5 0 (mm) の温度を測定した。

【 0 2 4 8 】

(実施例 3)

実施例 3 において、温度調節板によりカバーを 1 9 0 に調整した以外は、実施例 1 と同様にした。クリップからの距離が 5 0 0 (mm)、4 0 0 (mm)、3 0 0 (mm)、2 0 0 (mm)、1 0 0 (mm)、5 0 (mm) の温度を測定した。

【 0 2 4 9 】

(比較例 1)

比較例 1 において、クリップの走行路を覆うカバーを設けなかった以外は、実施例 1 と同様にした。クリップからの距離が 5 0 0 (mm)、4 0 0 (mm)、3 0 0 (mm)、2 0 0 (mm)、1 0 0 (mm)、5 0 (mm) の温度を測定した。

【 0 2 5 0 】

(比較例 2)

比較例 2 において、温度調節板をカバーに設けなかった以外は、実施例 1 と同様にした。クリップからの距離が 5 0 0 (mm)、4 0 0 (mm)、3 0 0 (mm)、2 0 0 (mm)、1 0 0 (mm)、5 0 (mm) の温度を測定した。

【 0 2 5 1 】

(測定結果)

表 1 は実施例 1 - 3、比較例 1 - 2 の温度測定の結果をまとめた表である。図 7 は、クリップカバーからの距離と膜面温度の関係を示すグラフである。表 1 および図 7 から明らかなように、クリップカバーがない比較例 1 ではフィルムの中央部とフィルムの端部とに温度分布が生じた。また、温度調節板を有しないクリップカバーを設けた比較例 2 では、比較例 1 に比較して、フィルムの中央部とフィルムの端部との温度差は小さかった。しかしながら、温度分布として十分に均一であると言えなかった。

【 0 2 5 2 】

実施例 1 - 3 では温度調節板によりクリップカバーの温度を調整したので、温度分布がほぼ均一であった。特にフィルムの中央部とほぼ同じ温度にカバーを調整した実施例 2 では、フィルムの中央部とフィルムの端部との温度差はほとんどなかった。表 1 および図 7 から明らかなように、フィルムの中央部の温度に対し、約 ± 10 の範囲にクリップカバーを温度調整することが好ましいことが理解できる。

【 0 2 5 3 】

【 表 1 】

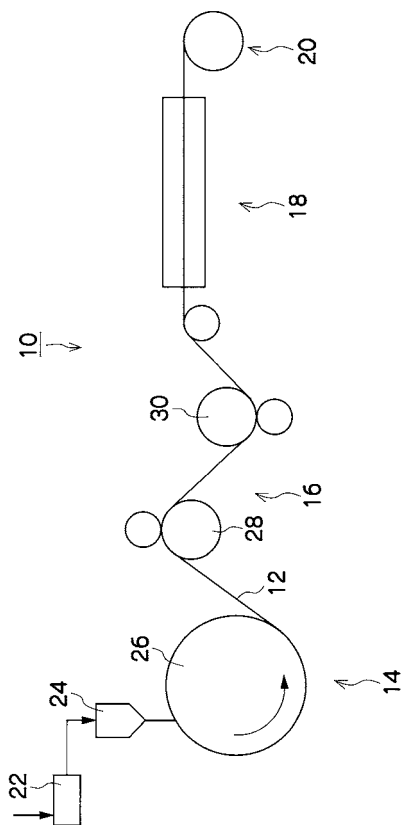
距離 / mm	膜面温 / °C				
	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3
500	179.9	180.9	181.0	181.2	181.4
400	179.6	180.8	181.0	181.2	181.5
300	179.5	180.7	180.9	181.2	181.5
200	179.1	180.4	180.7	181.2	181.7
100	176.8	179.6	180.2	181.2	182.0
50	171.9	178.2	179.4	181.1	182.7
カバー	なし	163.0	170.0	181.0	190.0

【符号の説明】

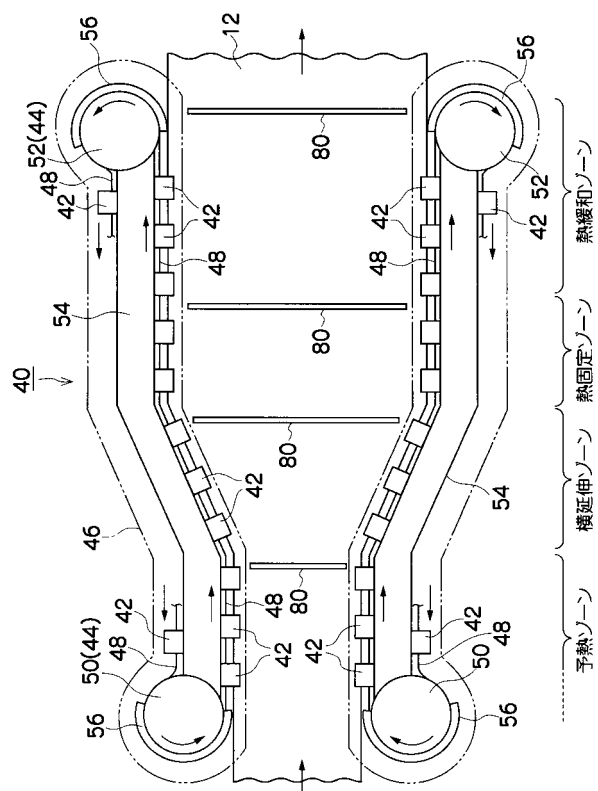
【 0 2 5 4 】

10 ... フィルム製造装置、12 ... フィルム、14 ... 製膜工程部、16 ... 縦延伸工程部、18 ... 横延伸工程部、20 ... 巻取工程部、22 ... 押出機、24 ... ダイ、26 ... ドラム、28 ... ニップローラ、30 ... ニップローラ、40 ... テンター（延伸装置）、42 ... クリップ、46 ... カバー、48 ... 無端チェーン、50 ... 原動スプロケット、52 ... 従動スプロケット、54 ... レール、56 ... 開放部材、60 ... フレーム、62 ... レバー、64 ... フラップ、66 ... フィルム載せ部、68 ... コイルパネ、70 ... 突起、74 ... 温度調節板、80 ... 温度分布センサ

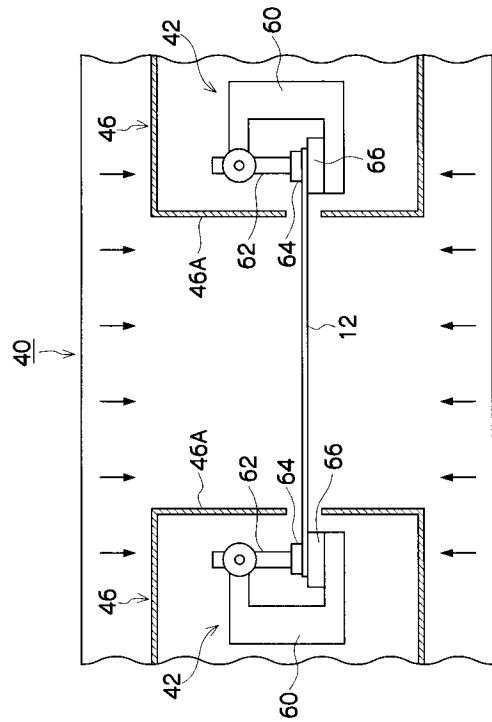
【 図 1 】



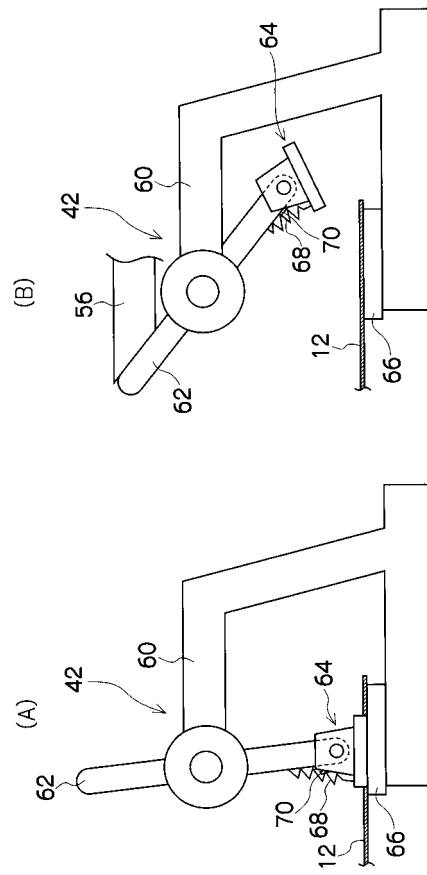
【 図 2 】



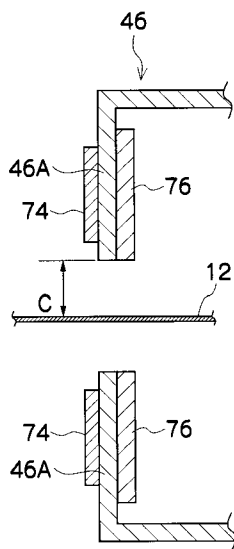
【図 3】



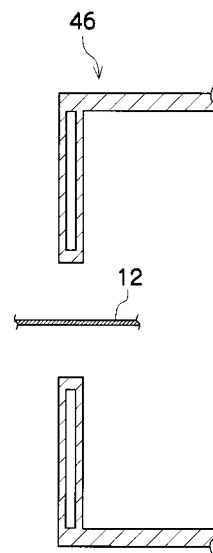
【図 4】



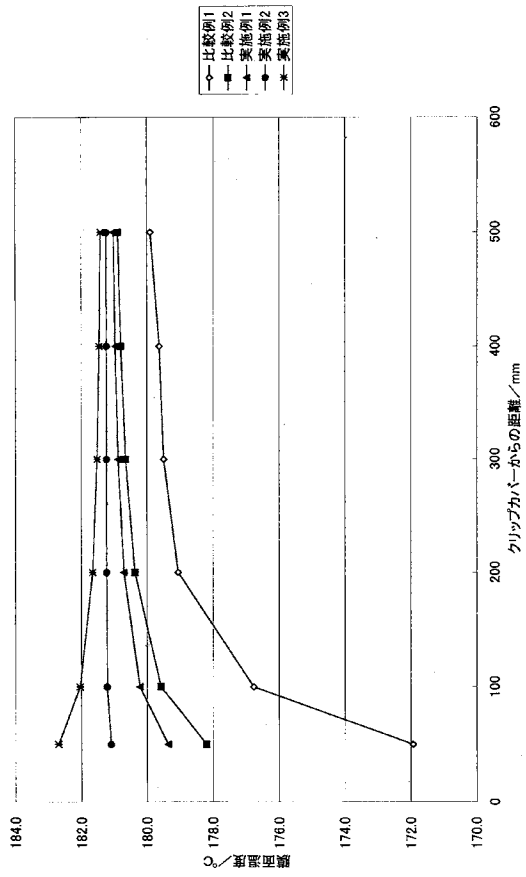
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-255892(JP,A)
特開2006-224618(JP,A)
特開2007-175974(JP,A)
特開2006-116938(JP,A)
特開2006-116937(JP,A)
特開2004-230713(JP,A)
特開平11-302406(JP,A)
特開昭63-041126(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C	55/00 - 55/30
B29C	41/00 - 41/52
C08J	5/00 - 5/02
C08J	5/12 - 5/22
G02B	5/30
B65H	20/00 - 20/40