

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 4 月 17 日(17.04.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/057784 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075333
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 19 日(19.09.2013)
- (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 2012-225780 2012 年 10 月 11 日(11.10.2012) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 英幸(SATO, Hideyuki); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 3 号 東京宝塚ビル 17 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: OPTICAL COMPENSATION FILM, POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 光学補償フィルム、偏光板及び液晶表示装置

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an optical compensation thin film which contains a cellulose acylate and an additive and which when laminated on a polarizer with a photocurable adhesive, exhibits high adhesiveness to the polarizer and can reduce the occurrence of curling and the deterioration of polarization degree. An optical compensation film which contains a cellulose acylate having an acylation degree of 2.0 to 2.5 and an additive and which has a film thickness of 15 to 40 μ m, characterized in that when 50 μ l of hydroxyethyl acrylate droplets are dropped on the film at 23°C and 55%RH, at least one surface of the film exhibits a permeability of 10 to 25 μ l/15sec to the droplets.

(57) 要約: 本発明の課題は、セルロースアシレートと添加剤を含有する薄膜の光学補償フィルムを、光硬化性接着剤を使用して偏光子と貼合する場合に、偏光子との接着性が高く、さらにカールの発生や偏光度の低下を緩和する光学補償フィルムを提供することである。本発明の光学補償フィルムは、アシル基置換度が 2.0～2.5 の範囲内にあるセルロースアシレートと添加剤を含有し、膜厚が 15～40 μ m の範囲内である光学補償フィルムであって、当該光学補償フィルムの少なくとも一方の面が、23°C、55%RH の環境下、ヒドロキシエチルアクリレートの液滴 50 μ l を当該フィルム上に滴下したとき、当該液滴の浸透量が 10～25 μ l/15 秒の範囲内であることを特徴とする。



WO 2014/057784 A1

明 細 書

発明の名称：光学補償フィルム、偏光板及び液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、光学補償フィルム、偏光板及び液晶表示装置に関する。より詳しくは、セルロースアシレートと添加剤を含有する薄膜の光学補償フィルムを、光硬化性接着剤を使用して偏光子と貼合する場合に、偏光子との接着性が高く、さらに偏光度の低下を緩和する光学補償フィルムに関する。

背景技術

[0002] アセチル基置換度の低いジアセチルセルロース（DAC）等の低アシル基置換度のセルロースアシレートフィルムは、リターデーションの発現性が高いため、リターデーション上昇剤を添加しなくても、光学補償フィルムとしての機能を発揮することができる。

これまで、偏光子とセルロースアシレートからなる光学補償フィルムとの接着には、ポリビニルアルコール系接着剤が広く用いられてきた。その際、セルロースアシレートフィルムをあらかじめアルカリケン化液等で表面を親水化する必要があった。しかし、アシル基置換度の低いセルロースアシレートフィルムは、アルカリケン化工程において、フィルムの一部がアルカリケン化液に溶出し、工程を汚染するといった問題点があった。したがって、アルカリケン化工程を必要としない接着剤が望まれていた。

[0003] 近年、偏光子と偏光板保護フィルムを貼合する際の接着剤として、光硬化性接着剤が注目を集めている（例えば、特許文献1及び特許文献2参照。）
。光硬化性接着剤は、アルカリケン化工程を経なくてもフィルムと偏光子と接着できるので、アシル基置換度の低いセルロースアシレートフィルムに適用されることが期待できる。

[0004] しかしながら、上記光硬化性接着剤を用いることによって、新たな課題も発生してきている。

一般に、接着剤はフィルム等にある程度浸みこんで混合層を形成すること

で、最も接着力が発現することがわかっている。しかし、浸透量がある一定量を超えてしまうと、界面に存在する接着剤量が減少し、逆に接着不良を起こすことが判明した。

[0005] 対応として接着剤を厚塗りにすることである程度は回避できるが、接着剤コストの問題と、特にフィルムが薄膜（40 μm 以下）では、浸みこんだ接着剤の硬化収縮によりカールの発生、及び浸みこんだ接着剤の硬化時の発熱によるフィルムの配向角のズレによる偏光度低下が発生しやすく、塗布厚を薄膜（例えば1 μm 以下）にする必要があり、そのような薄膜では接着性不良が生じやすかった。したがって、薄膜フィルムの場合は特に接着剤の浸透量の制御が重要になってくるが、その為にフィルムに浸み込みにくい接着剤のブレンドを強いられる等、接着剤側での選択肢を狭める結果となっていた。

[0006] また、光硬化性接着剤とフィルムのSP値の差を制御して、接着性を向上する試みがなされている（例えば、特許文献3参照。）しかしながら、この場合でも薄膜のフィルムについての接着性は十分ではなく、フィルムの配向角の軸ズレによる偏光度低下が発生しやすい。

したがって、薄膜である光学補償フィルムを光硬化接着した時の、接着性不良、偏光板カール、及び偏光度の低下という問題点の改善が待たれる状況にある。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2009-244860号公報
特許文献2：特開2009-211057号公報
特許文献3：特開2012-144690号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は

、セルロースアシレートと添加剤を含有する薄膜の光学補償フィルムを、光硬化性接着剤を使用して偏光子と貼合する場合に、偏光子との接着性が高く、さらにカールの発生や偏光度の低下を緩和する光学補償フィルムを提供することである。また、当該光学補償フィルムと偏光子とを光硬化性接着剤を使用して貼合した、カール特性に優れた偏光板、及びそれを具備した液晶表示装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、アシル基置換度が低いセルロースアシレートと添加剤を含有し、ヒドロキシエチルアクリレートの浸透量を特定の値の範囲に制御した薄膜の光学補償フィルムによって、光硬化性接着剤を使用して偏光子と貼合する場合に、偏光子との接着性が高く、さらにカールの発生や偏光度の低下を緩和する光学補償フィルムを提供できることを見出し、本発明に至った。

[0010] すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0011] 1. アシル基置換度が2.0～2.5の範囲内にあるセルロースアシレートと添加剤を含有し、膜厚が15～40 μ mの範囲内である光学補償フィルムであって、当該光学補償フィルムの少なくとも一方の面が、23℃、55%RHの環境下、ヒドロキシエチルアクリレートの液滴50 μ lを当該フィルム上に滴下したとき、当該液滴の浸透量が10～25 μ l/15秒の範囲内であることを特徴とする光学補償フィルム。

[0012] 2. 前記セルロースアシレートの重量平均分子量M_wが、120000～200000の範囲内であることを特徴とする第1項に記載の光学補償フィルム。

[0013] 3. 前記セルロースアシレートのCa含有量が、10～60ppmの範囲内であることを特徴とする第1項又は第2項に記載の光学補償フィルム。

[0014] 4. 前記添加剤の温度25℃におけるFedorov法で測定したSP値が、10.0～11.5(c μ l/cm³)^{1/2}の範囲内であることを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の光学補償フィルム。

- [0015] 5. 前記光学補償フィルムの一方向の面の前記添加剤の検出値を d_1 、他方の面の検出値を d_2 としたとき、下記式 (1) により示される r 値が $1.1 \sim 1.5$ の範囲内であることを特徴とする第1項から第4項までのいずれか一項に記載の光学補償フィルム。

$$\text{式 (1)} \quad r = d_1 / d_2$$

6. 第1項に記載の光学補償フィルムのヒドロキシエチルアクリレートの浸透量の範囲を満たす面を、光硬化性接着剤を用いて偏光子の一方向の面に貼り合わせたことを特徴とする偏光板。

- [0016] 7. 第6項に記載の偏光板を具備したことを特徴とする液晶表示装置。

発明の効果

- [0017] 本発明の上記手段により、セルロースアシレートと添加剤を含有する薄膜の光学補償フィルムを、光硬化性接着剤を使用して偏光子と貼合する場合に、偏光子との接着性が高く、さらにカールの発生や偏光度の低下を緩和する光学補償フィルムを提供することができる。また、当該光学補償フィルムと偏光子とを光硬化性接着剤を使用して貼合した、カール特性に優れた偏光板、及びそれを具備した液晶表示装置を提供することができる。

- [0018] 本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

- [0019] 本発明の光学補償フィルムは、当該光学補償フィルムの少なくとも一方の面が、 23°C 、 $55\% \text{RH}$ の環境下、ヒドロキシエチルアクリレート（以下、HEAと略す。）の液滴 $50 \mu\text{l}$ を当該フィルム上に滴下したとき、当該液滴の浸透量が $10 \sim 25 \mu\text{l} / 15 \text{秒}$ の範囲内であることが特徴である。光硬化性接着剤の浸透量の指標として、HEAを使用した理由は、代表的な光硬化性接着剤のモノマーのなかでも、セルロースエステルフィルムに対する、浸透性が最も大きいHEAの浸透量を規定することで、他の組成の接着剤を本発明の光学補償フィルムに使用した場合でも問題なく、本発明の接着性、カール特性、及び偏光度の低下を緩和する効果を得ることができると考えたためである。HEAのSP値は $12.5 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ であり、

ジアセチルセルロースのSP値が $1.2 \sim 1.3$ (cal/cm^3)^{1/2}の範囲内であることから、HEAのセルロースエステルフィルムへの浸透性が大きいことが裏付けられる。

[0020] したがって、本発明の光学補償フィルムは、フィルム側で光硬化性接着剤の浸透性を最適に制御できるため、従来の光硬化性接着剤を用いても接着不良が起こらず、また接着剤を多量に用いることがないため、カールの発生や偏光度の低下を緩和することができる。また、接着剤側の組成や種類の選択肢の自由度が大幅に向上する。

[0021] 本発明者は検討の結果、当該HEAの浸透量を制御する手段として、セルロースアシレートの重量平均分子量Mwを特定の範囲内にすることが効果的であり、さらにCa含有量を多くすること、添加剤のSP値の範囲を特定の範囲にすること、光学補償フィルムの表面における当該添加剤の膜厚方向の分布を制御し、接着剤側の表面の添加剤の含有量を多くすること、及びそれらの手段を適宜組み合わせることで、いずれもHEAが浸透しにくい状態を形成可能であることを見出した。

図面の簡単な説明

[0022] [図1A] HEAのフィルムへの浸透量を測定する液滴体積の模式図

[図1B] HEAのフィルムへの浸透量を測定する液滴体積の模式図

[図2] 共流延ダイ及び流延して多層構造ウェブを形成したところを表した模式図

発明を実施するための形態

[0023] 本発明の光学補償フィルムは、アシル基置換度が低いセルロースアシレートと添加剤を含有し、当該光学補償フィルムの少なくとも一方の面のヒドロキシエチルアクリレート（HEA）の浸透量を特定の値の範囲内とした薄膜の光学補償フィルムであることを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項7までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

[0024] 本発明の実施態様としては、HEAの浸透量を制御し、本発明の効果発現の観点から、前記セルロースアシレートの重量平均分子量Mwが 12000

0～200000の範囲内であることが、効果的である。また、前記セルロースアシレートのCa含有量が10～60ppmの範囲内であることが好ましい。Caイオンはセルロースアシレートの分子間の架橋点となり、見かけのセルロースアシレートの分子量を大きくする効果があるものと推定している。

[0025] 本発明に係る添加剤としては、当該添加剤の温度25℃におけるFedorov法で測定したSP値が10.0～11.5 (cal/cm³)^{1/2}の範囲内であることが好ましく、HEAのSP値と適度に離れていることが、HEAの浸透量を制御することが出来るため、好ましい。また、添加剤のSP値が上記範囲内の場合は、ジアセチルセルロースのSP値と離れすぎることがないので、フィルムの透明性の劣化も見られず好ましい。

[0026] また、前記光学補償フィルムの一方向の面の当該添加剤の分布を他方の面より多くなるように偏らせることで、HEAの浸透量をより制御することができ、好ましい。

HEAの浸透量を制御する手段として、上記好ましい範囲のSP値を有する添加剤を用いること、及び添加剤のフィルム内の分布を調整することとを、適宜組み合わせることが、好ましい。

[0027] さらに、本発明の光学補償フィルムの前記HEAの浸透量の範囲を満たす面を、光硬化性接着剤を用いて偏光子の一方向の面に貼り合わせて偏光板とすることが好ましく、偏光子との接着性が高く、偏光板のカールを防止し、偏光度の低下を緩和することができる。

[0028] 当該偏光板は、液晶表示装置に好適に具備され得る。

[0029] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0030] <光学補償フィルム>

本発明の光学補償フィルムは、アシル基置換度が2.0～2.5の範囲内にあるセルロースアシレートと添加剤を含有し、膜厚が15～40μmの範

囲内である光学補償フィルムであって、当該光学補償フィルムの少なくとも一方の面が、23℃、55%RHの環境下、ヒドロキシエチルアクリレートの液滴50 μ lを当該フィルム上に滴下したとき、当該液滴の浸透量が10～25 μ l/15秒の範囲内であることを特徴とし、かかる構成によって、光硬化性接着剤を使用して偏光子と貼合する場合に、偏光子との接着性が高く、偏光板のカールを防止し、さらに偏光度の低下を緩和する光学補償フィルムを提供するものである。

前記ヒドロキシエチルアクリレートの浸透量は、微小接触角計を用いて測定することができる。例えば、協和界面化学（株）製の微小接触角計（MCA-3）を用いて以下の手順にて測定することができる。

（１）23℃、55%RHの環境下、内径5 μ mのガラス管より、HEAをフィルム上に50 μ l滴下。

（２）滴下直後に、液滴画像を取り込み、微小接触角計付属のソフトにて、液滴の体積を計算する。このときの液滴体積をXとする（図1A）。

（３）滴下直後から1秒毎に画像を取り込み、15秒経過後の写真から計算した液滴体積をYとする（図1B）。

（４）X-Yから、15秒間でフィルムに浸みこんだHEAの体積を求めることができる。

[0031] 以下、本発明の「セルロースアシレートを含む光学補償フィルム」を「セルロースアシレートフィルム」と呼称して説明する。

[0032] <セルロースアシレート>

本発明のセルロースアシレートフィルムは、アシル基置換度が2.0～2.5の範囲内にあるセルロースアシレートを含む。このようにアシル基置換度が低いセルロースアシレートを採用することで、高い位相差発現性が発揮され、位相差の高い光学補償フィルムとする場合であっても薄膜化が可能となる。また、高い位相差を発現させる場合にも、例えば延伸倍率を低く抑えることができ、破断等の故障を回避できる。また、アシル基置換度が2.5を超えるようなセルロースアシレートの場合のように、リターデーション上

昇剤を多量に用いる必要がないため、ヘイズ故障やブリードアウトの発生等を回避することができるなどの利点を得られる。

[0033] ここで、セルロース分子はグルコースユニットが多数連結したものからなっており、グルコースユニットに3個のヒドロキシ基（水酸基）がある。この3個のヒドロキシ基（水酸基）にアシル基が誘導された数を、アシル基置換度という。例えば、ジアセチルセルロース（DAC）は、グルコースユニットの3個のヒドロキシ基（水酸基）のうち、平均して2～2.5個のヒドロキシ基に、アセチル基が結合している。

本発明に係るセルロースアシレートとしては、炭素数2～22程度のカルボン酸エステルが挙げられ、芳香族カルボン酸のエステルでもよいが、特にセルロースの低級脂肪酸エステルであることが好ましい。セルロースの低級脂肪酸エステルにおける低級脂肪酸とは炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。ヒドロキシ基（水酸基）に結合するアシル基は、直鎖であっても分岐してもよく、また環を形成してもよい。さらに別の置換基が置換してもよい。炭素数としては炭素数2～6のアシル基の中で選択することが好ましい。当該アシル基の炭素数は2～4であることが好ましく、炭素数が2～3であることがより好ましい。

[0034] 例えば、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート等や、特開平10-45804号、同8-231761号、米国特許第2319052号等に記載されているようなセルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート等の混合脂肪酸エステルを用いることが好ましい。本願ではなかでもジアセチルセルロースを用いることが特に好ましい。

[0035] セルロースアシレートのアシル基置換度の測定は、ASTMのD-817-91に準じて実施することができ、好ましいアシル基置換度は、2.18～2.45である。

[0036] セルロースアシレートのアシル基置換度が2.0を下回る場合、フィルムの吸水性、透湿性が上昇し、偏光子の保護機能が不十分となる。

[0037] セルロースアシレートの重量平均分子量 M_w は、H E Aの浸透量を制御する上で、1 0 0 0 0 0～2 0 0 0 0 0の範囲内であることが好ましく、1 2 0 0 0 0～2 0 0 0 0 0の範囲内であることがより好ましい。

一般に、ポリマーは高分子量化するほど、溶剤への溶解性が低下することが知られている。本発明では、上記範囲にセルロースアシレートの重量平均分子量 M_w を調整することで、セルロース分子鎖の密度を増してセルロース分子の運動性を低下し、溶剤への溶解性を低下することができ、この効果によって、上記H E Aの浸透量を制御する効果を発現する。また、上記範囲内であると、H E Aの浸透量を効果的に制御できるばかりでなく、溶液流延時のドープ粘度を高くしすぎることがなく、流延時のダイスジ等の外観不良等が発生しにくく、好ましい。

[0038] 重量平均分子量 M_w が1 0 0 0 0 0～1 2 0 0 0 0の範囲の場合は、H E A浸透性が大きくなる傾向があるが、樹脂中のC Aイオン量の調整や後述する添加剤による調整等で、浸透量を調整することも可能である。重量平均分子量 M_w が1 0 0 0 0 0未満の場合、H E A浸透量が大きくなりすぎ、本発明には適しない。

[0039] また、重量平均分子量 M_w が上記範囲内にあることで、H E Aの浸透量を制御することと併せて光学補償フィルムとしての機械的強度等の物性にも優れる。

[0040] セルロースアシレートの数平均分子量 (M_n) は3 0 0 0 0～1 5 0 0 0 0の範囲が、得られたセルロースアシレートフィルムの機械的強度が強く好ましい。さらに4 0 0 0 0～1 0 0 0 0 0の数平均分子量のセルロースアシレートが好ましく用いられる。

[0041] セルロースアシレートの重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) の値は、1. 4～3. 0であることが好ましい。

[0042] セルロースアシレートの数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定される。

[0043] 測定条件は、以下のとおりである。

[0044] 溶媒： メチレンクロライド

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

カラム温度：25℃

試料濃度： 0.1質量%

検出器： RI Model 504（GLサイエンス社製）

ポンプ： L6000（日立製作所（株）製）

流量： 1.0ml/min

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

[0045] 本発明に係るセルロースアシレートは、公知の方法により合成され得る。具体的には、特開平10-45804号公報に記載の方法を参考にして合成することができる。

[0046] セルロースアシレートの原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ（針葉樹由来、広葉樹由来）、ケナフ等が挙げられる。また、それらから得られたセルロースアシレートを、それぞれ任意の割合で混合して使用してもよい。

[0047] 一方、セルロースアシレートの市販品を用いてもよい。セルロースアシレートの市販品としては、ダイセル社のL20、L30、L40、L50、イーストマンケミカル社のCa398-3、Ca398-6、Ca398-10、Ca398-30、Ca394-60Sが挙げられる。

[0048] 本発明におけるセルロースアセテート中のカルシウム（Ca）の含有量は、10～60ppmの範囲内であることが好ましい。この範囲内であれば、輝点異物やフィルムヘイズの上昇も見られず、偏光板の偏光度の低下を抑制できるので好ましい。

[0049] カルシウム（Ca）の定量は、公知の方法を用いることができるが、例え

ば、乾燥したセルロースアシレート完全に燃焼させた後、灰分を塩酸に溶解して前処理を行った上で原子吸光法により測定することができる。測定値は絶乾状態のセルロースアシレート 1 g 中のカルシウム含有量として ppm を単位として得られる。

[0050] 一般的に、Ca イオンはフィルムヘイズの上昇やドープ粘度の上昇等を引き起こすことが知られており、光学補償フィルムに使用するときには、一般的に少ない方が好ましい。しかしながら、本発明者らは、ある一定量の Ca イオンがあることで、ある程度低い分子量のセルロースアシレートを使用した場合でも HEA 浸透量を制御できることを見出した。これは、Ca イオンがセルロースアシレートの分子間の架橋点となり、見かけの分子量が大きくなったためと推定している。したがって、上記範囲の Ca イオンを含有することは、本願の目的には合致するものである。

[0051] 以下、本発明に好ましいセルロースアセテートの合成法について説明する。

[0052] 〈セルロースアセテートの合成〉

(合成例 1)

クラフト法溶解パルプ (α -セルロース含有率 93%) を水解砕後、アセトン置換し乾燥した。このパルプ 100 質量部に対し、500 質量部の酢酸を均一に散布し 40℃ にて 30 分間混合し、前処理活性化した。

[0053] 一方、無水酢酸 250 質量部、硫酸 4.0 質量部の混合物を添加し、常法によりエステル化を行った。内容物は、原料パルプが同伴する水と無水酢酸との反応及びセルロースと無水酢酸との反応により発熱するが、外部冷却により調整し、次に 125 質量部の有機溶媒を添加し、更に、保温したまま酢化反応を行わせた。

[0054] 次いで、熱により反応溶液である有機溶媒を除去した後、35 質量部の 20% 酢酸カルシウム水溶液を添加混合し、系内の硫酸を完全に中和し、且つ、酢酸カルシウム過剰とした（硫酸に対して、1.09 倍等量）。

[0055] 完全中和した反応混合物を 150℃ で 50 分間保持した後、反応混合物を

大気下 100℃とした。反応混合物は攪拌の下に、希酢酸水溶液を加え、フレーク状セルロースアセテートとして分離した後、充分水洗して取り出し乾燥した。得られたフレーク状セルロースアセテートはアセチル基置換度 2.4、数平均分子量は 47500、重量平均分子量が 166000 であった。

[0056] (合成例 2)

合成例 1 において、35 質量部 20% の酢酸カルシウム水溶液の代わりに、29 質量部の 20% 酢酸マグネシウム水溶液に変更した（硫酸に対して 1.00 倍等量）。

[0057] (合成例 3)

合成例 1 において、20% 酢酸カルシウム水溶液の添加量を 39 質量部に変更した（硫酸に対して、1.21 倍等量）。

[0058] (合成例 4)

合成例 2 において、20% 酢酸マグネシウム水溶液の添加量を 37 質量部に変更した（硫酸に対して、1.28 倍等量）。

[0059] (合成例 5)

合成例 1 において、20% 酢酸カルシウム水溶液の添加量を 28 質量部に変更した（硫酸に対して、0.98 倍等量）。

[0060] なお、本発明の光学補償フィルムには、本発明の効果を害しない限りにおいて、上記セルロースアセテート以外のセルロースアシレート及び下記熱可塑性樹脂を併用することもできる。

[0061] 熱可塑性樹脂としては、一般的汎用樹脂としては、ポリエチレン（PE）、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン（PS）、ポリ酢酸ビニル（PVAc）、テフロン（登録商標）（ポリテトラフルオロエチレン、PTFE）、ABS樹脂（アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂）、AS樹脂、アクリル樹脂（PMMA）等を用いることができる。

[0062] また、強度や壊れにくさを特に要求される場合、ポリアミド（PA）、ナ

イロン、ポリアセタール（POM）、ポリカーボネート（PC）、変性ポリフェニレンエーテル（m-PPE、変性PPE、PPO）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、グラスファイバー強化ポリエチレンテレフタレート（GF-PET）、環状ポリオレフィン（COP）等を用いることができる。

[0063] さらに、高い熱変形温度と長期使用できる特性を要求される場合は、ポリフェニレンスルファイド（PPS）、ポリテトラフロロエチレン（PTFE）、ポリスルホン、ポリエーテルサルフォン、非晶ポリアリレート、液晶ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン、熱可塑性ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）等を用いることができる。

[0064] なお、本発明の用途にそって樹脂の種類、分子量の組み合わせを行うことが可能である。

[0065] <添加剤>

本発明のセルロースアシレートフィルムは添加剤を含有することも特徴である。添加剤は、光硬化性接着剤の浸透量を制御する重要な働きをする。

[0066] 一般的に、HEAのフィルムへの浸透量は、セルロースアシレートの性質によるところが大きいと考えられる。しかし、添加剤によってもHEAの浸透量を調整することができる。

[0067] 添加剤によるHEA浸透量を制御するためには、添加剤のSP値をHEAのSP値 $(12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2})$ と適度な差を付けることが有効であり、差は $1.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上であることが好ましく、 $1.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上であることがさらに好ましい。すなわち、SP値が $10.0 \sim 11.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の範囲内である添加剤を選択することが好ましい。

[0068] <SP値の測定>

本願でいう「溶解度パラメーター（SP値）」とは、分子凝集エネルギーの平方根で表される値で、Polymer Hand Book（Second Edition）第IV章 Solubility Paramet

er Valuesに記載があり、その値を用いる。ただし、本願では、単位は $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ であり、 25°C における値を示す。

[0069] なお、データの記載がないものについては、R. F. Fedors, Polymer Engineering Science, 14, p147 (1974) に記載の方法で計算することができる。すなわち、基本的には、下記式にしたがって計算できる。

[0070] $SP\text{値} = (\Delta E / V)^{1/2}$

ここで、 ΔE は凝集エネルギー密度を表す。Vは分子容を表す。

[0071] 例えば、本発明に係るセルロースアシレート、添加剤、HEA、及び他の接着剤組成物のSP値は、上記R. F. Fedorsの考え方に基づいて、Scigress Explorer Ver. 2.4 (富士通(株)製)を用いて算出することができる。

[0072] このような添加剤の添加量は、セルロースアシレートに対して少なくとも5質量%以上含まれることが好ましく、10質量%以上含まれることがさらに好ましく、添加剤のブリードアウトの観点からは20質量%以下含まれることが好ましい。しかし、添加剤の種類によっては、10質量%以上含まれることで、泣き出しや機械物性の低下等のフィルム物性の低下も引き起こす場合がある。

[0073] その場合に好ましい方法としては、フィルム内の全体の添加剤量を制限しながら、当該添加剤を偏光子との接着面側の表面に多く偏在させることで、接着剤との界面付近の添加剤量を多くして、HEAの浸透量を低下させる方法が有効である。この場合は、フィルムのバルクでの物性を損ねることなく、接着剤の浸透性を抑制することができるので、好ましい。

添加剤を片面に偏在させる方法は後述するが、好ましい方法として、剥離時の残留溶媒量を低くして、流延金属支持体(金属支持体、流延支持体、ベルト等呼称される。)上での乾燥を促進することで、添加剤をフィルムの金属支持体面側表面に偏らせることができる。

また、後述する共流延法を用いて、添加剤を多量に含有するスキン層をコ

ア層上に設けることで、添加剤をフィルムの一方の面、例えば金属支持体面側表面に偏らせることができる。

好ましい添加剤は下記一般式（I）で表されるポリエステルが挙げられる。

[0074] <一般式（I）で表される化合物>

一般式（I） $X-O-B-\{O-C(=O)-A-C(=O)-O-B\}_n-O-X$ [式中、Bは炭素数2～6の直鎖若しくは分岐のアルキレン基、又は直鎖若しくは分岐のシクロアルキレン基を表す。Aは炭素数6～14の芳香環、炭素数2～6の直鎖若しくは分岐のアルキレン基、又は炭素数2～6の直鎖若しくは分岐のシクロアルキレン基を表す。Xは水素原子又は炭素数6～14の芳香環を含むモノカルボン酸残基を表す。nは1以上の自然数を表す。]

一般式（I）で表されるポリエステルは、芳香環（炭素数6～14）、直鎖若しくは分岐のアルキレン基、又は直鎖若しくは分岐のシクロアルキレン基（ともに炭素数2～6）を有するジカルボン酸と、炭素数2～6の直鎖若しくは分岐のアルキレンジオール又はシクロアルキレンジオールとの交互共重合により得られる交互共重合体である。

[0075] 芳香族ジカルボン酸と、直鎖若しくは分岐のアルキレン基又はシクロアルキレン基を有するジカルボン酸とは、それぞれ単独で用いても、混合物として用いても構わないが、セルロースアシレートとの相溶性の点から、少なくとも芳香族ジカルボン酸が10%以上含まれることが好ましい。また、芳香環（炭素数6～14）を有するモノカルボン酸で両末端を封止してもよい。

[0076] 芳香環（炭素数6～14）を有するジカルボン酸、つまり炭素数6～16の芳香族ジカルボン酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,8-ナフタレンジカルボン酸、2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、等が挙

げられる。そのなかでも好ましくは、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸である。

[0077] 直鎖若しくは分岐のアルキレン基又はシクロアルキレン基（炭素数2～6）を有するジカルボン酸としては、例えばマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、等が挙げられる。そのなかでも好ましくは、コハク酸、アジピン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸である。

[0078] また、炭素数が2～6の直鎖又は分岐のアルキレンジオール又はシクロアルキレンジオールとしては、例えばエタンジオール（エチレングリコール）、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。そのなかでも、好ましくはエタンジオール（エチレングリコール）、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオールである。

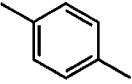
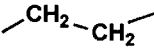
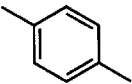
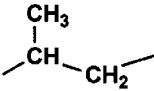
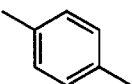
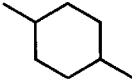
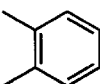
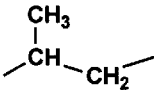
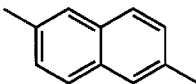
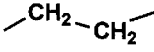
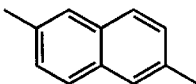
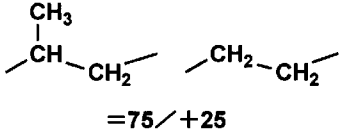
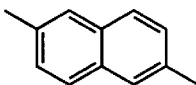
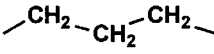
[0079] なかでも、Aが置換基を有していてもよいベンゼン環、ナフタレン環又はビフェニル環であることが、T_g低下能に優れるという観点から好ましい。ここで、ベンゼン環、ナフタレン環又はビフェニル環が有し得る置換基とは、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基又は炭素数1～6のアルコキシ基である。

[0080] ポリエステルの両末端を封止する、芳香環（炭素数6～14）を有するモノカルボン酸としては、例えば安息香酸、オルトトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、パラターシャリブチル安息香酸、ジメチル安息香酸、パラメトキシ安息香酸等が挙げられる。そのなかでも好ましくは安息香酸、パラトルイル酸、パラターシャリブチル安息香酸である。

[0081] 芳香族ポリエステルは、常法により上述したジカルボン酸とアルキレンジオール又はシクロアルキレンジオールとのポリエステル化反応、エステル交換反応による熱溶融縮合法、又はこれら酸の酸クロライドとグリコール類との界面縮合法のいずれかの方法によって容易に合成することができる。さらに、上述した芳香族モノカルボン酸を加えることにより、両末端が封止されたポリエステルを合成することができる。

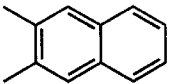
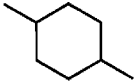
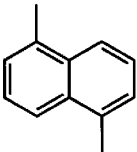
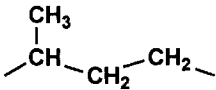
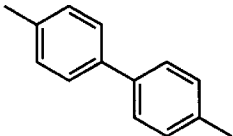
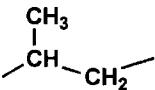
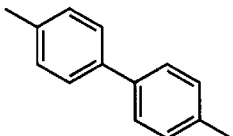
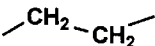
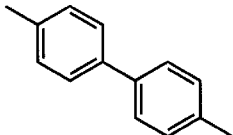
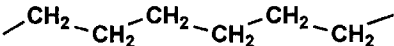
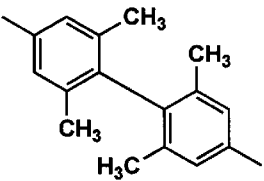
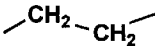
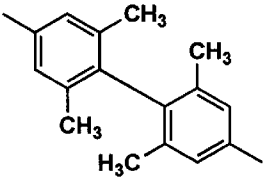
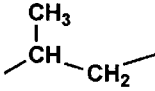
[0082] 以下に、本発明において用いられうる芳香族ポリエステル（PES-1）～（PES-14）、（ar-1）～（ar-20）を例示する。

[0083] [化1]

芳香族 ポリエステル 化合物	芳香族ジカルボン酸骨格(A)	ジオール骨格(B)
(PES-1)		
(PES-2)		
(PES-3)		
(PES-4)		
(PES-5)		
(PES-6)		
(PES-7)		

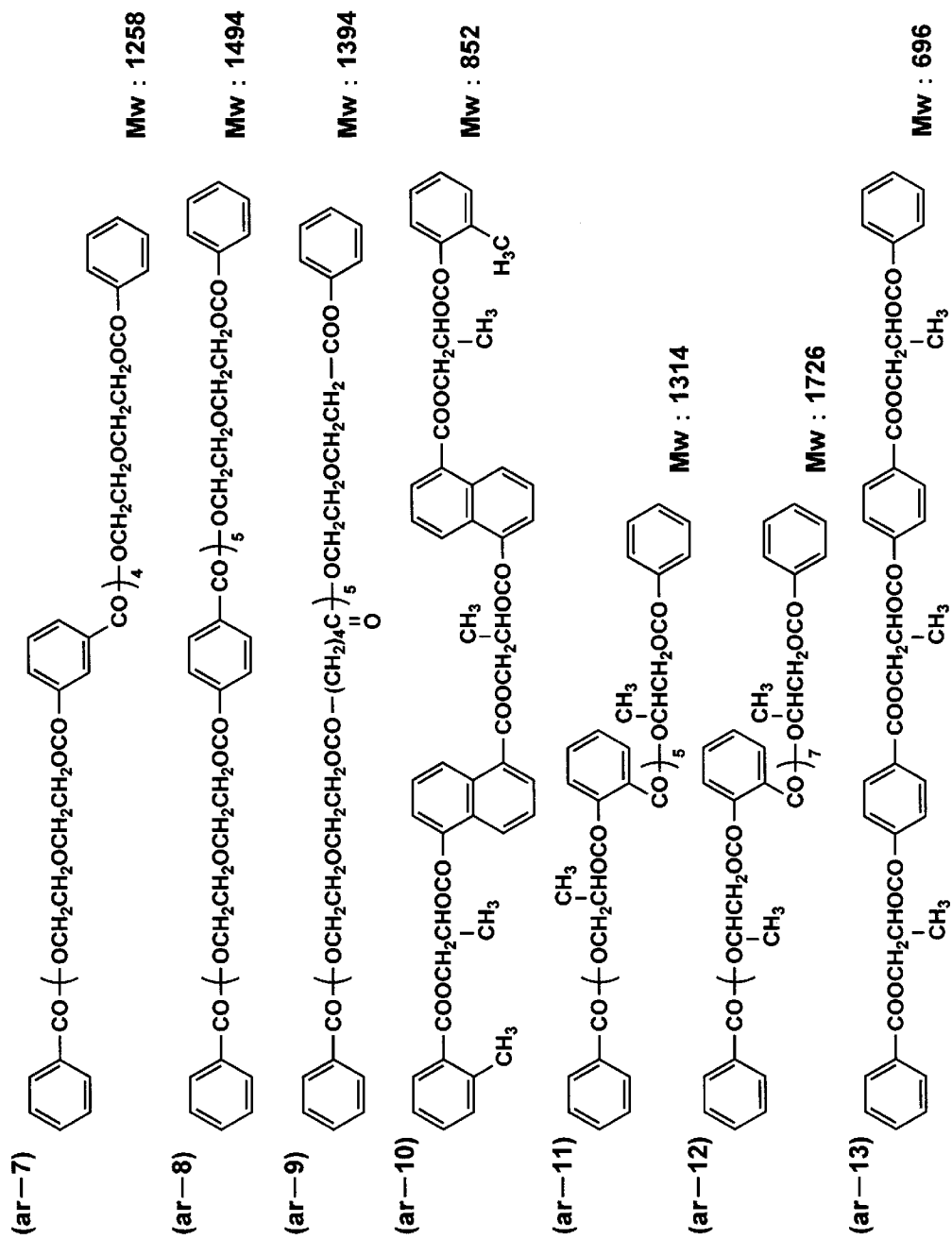
[0084]

[化2]

芳香族 ポリエステル 化合物	芳香族ジカルボン酸骨格(A)	ジオール骨格(B)
(PES-8)		
(PES-9)		
(PES-10)		
(PES-11)		
(PES-12)		
(PES-13)		
(PES-14)		

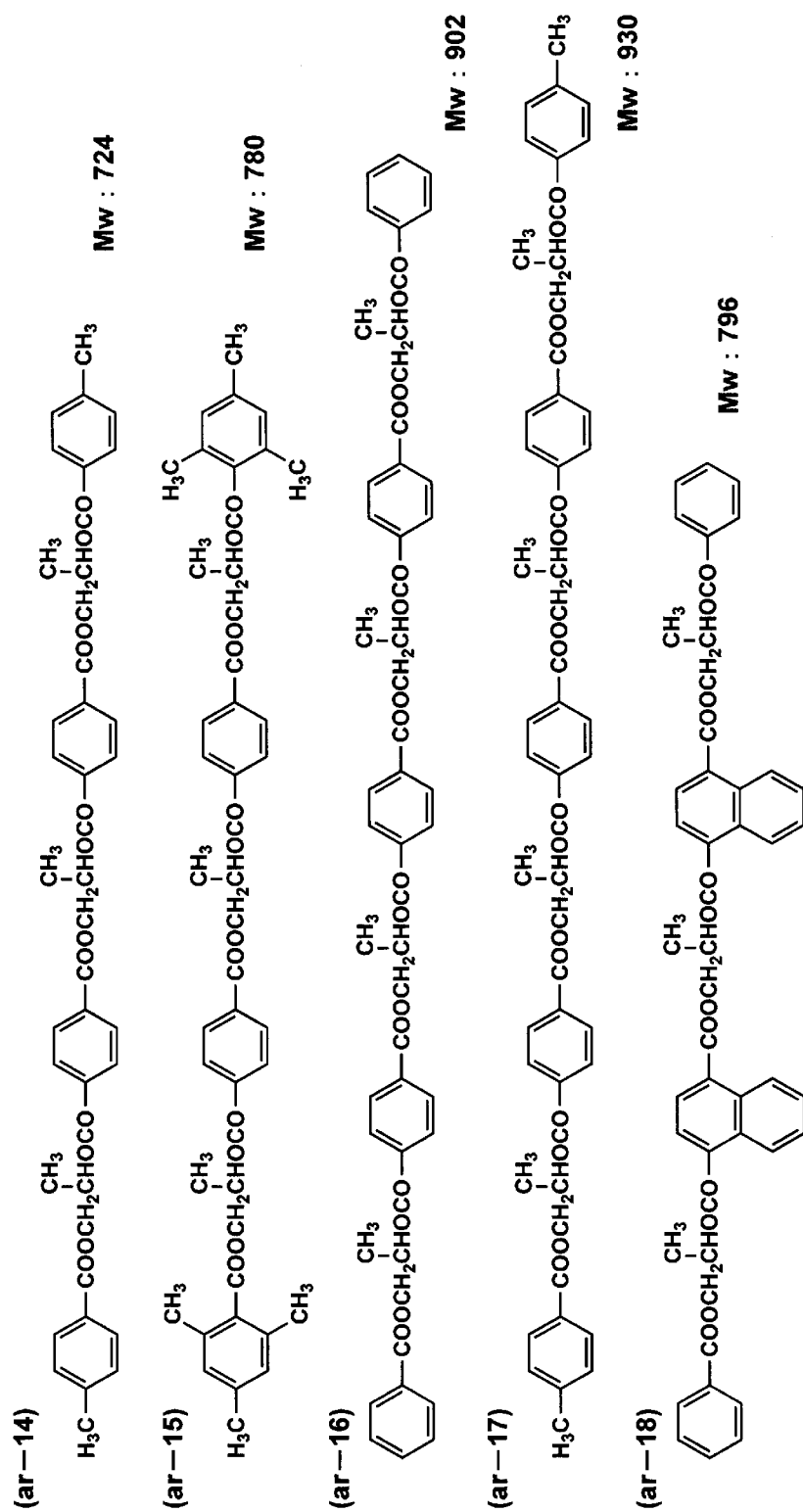
[0085]

[化4]



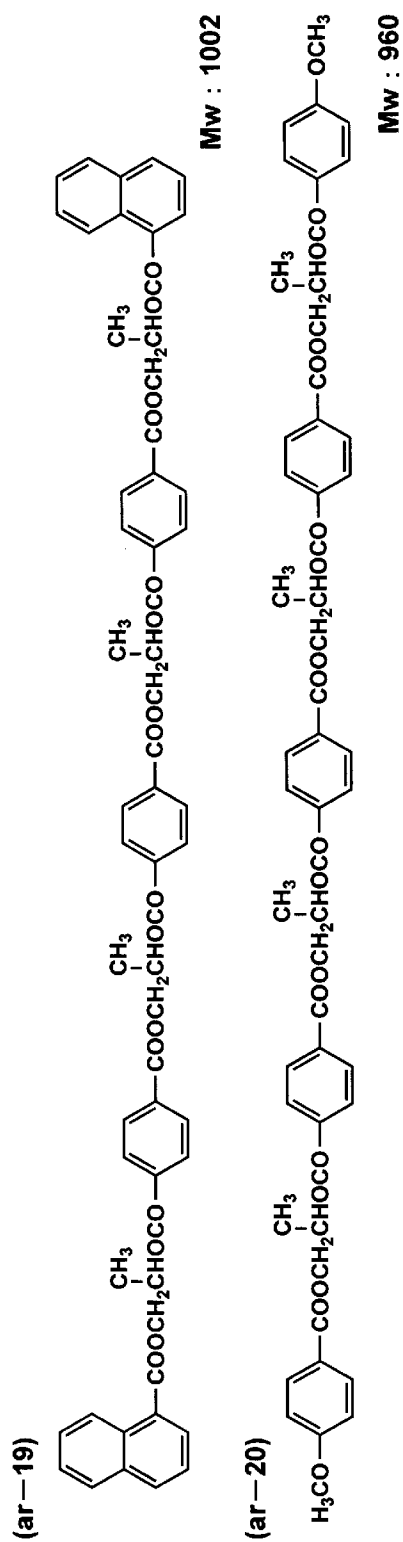
[0087]

[化5]



[0088]

[化6]



[0089] 上記化合物例のS P値を、下記表1に示す。

[0090]

[表1]

	SP値 (cal/cm ³) ^{1/2}
ar-1	11.4
ar-2	10.7
ar-3	10.8
ar-4	11.5
ar-5	11.6
ar-6	11.8
ar-7	11.5
ar-8	11.6
ar-9	10.6
ar-10	12.2
ar-11	11.6
ar-12	11.7
ar-13	11.4
ar-14	11.3
ar-15	11.1
ar-16	11.5
ar-17	11.4
ar-18	12.4
ar-19	12.3
ar-20	10.1

[0091] 本発明のセルロースアシレートフィルムは、偏光子との貼合面とその他の表面における添加剤の検出値に、ある程度の偏りがあることが好ましい。添加剤の検出値は、飛行時間型二次イオン質量分析法を用いて検出される。

[0092] セルロースアシレートフィルム的一方の面の添加剤の検出値を d_1 、他方の面の検出値を d_2 としたとき、下記式 (1) により示される r 値が 1.1 ~ 1.5 の範囲内であることが好ましい。

[0093] 式 (1) $r = d_1 / d_2$

上記 r 値が 1.1 以上であると H E A の浸透量を制限することが可能となる。上記 r 値は 1.1 以上であればよいが、好ましくは 1.2 以上であり、より好ましくは 1.3 以上であり、さらに好ましくは 1.4 以上である。一方、 r 値が 1.5 以下であると偏光板製造時において、H E A の浸透に伴う発熱による偏光板のカール発生が生じにくく、好ましい。

[0094] ここで、飛行時間型二次イオン質量分析法（Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry：TOF-SIMS）とは、固体試料上の原子や分子の化学情報を一分子層以下の感度で測定でき、特定の原子や分子の分布を100nm以下の空間分解能で観察可能な質量分析法である。飛行時間型二次イオン質量分析法は、二次イオン質量分析法（SIMS）の1種であり、一次イオンビームを固体試料に照射し、その際に試料の最表面から放出されるイオン（二次イオン）を検出することによって、分析が行われる。質量分析計として飛行時間型質量分析計（TOF-MS）が用いられることから、TOF-SIMSと称される。

[0095] 飛行時間型二次イオン質量分析法によれば、イオンビームをパルス的に試料に照射することによって、実質的に非破壊的な試料測定が可能であることから、現在では有機材料、高分子材料の分析にも広く応用されるに至っている。

[0096] 〈その他の添加剤〉

その他の好ましい添加剤の一例としては、下記一般式（II）で表される糖エステルが挙げられる。

[0097] 一般式（II） $(\text{HO})_m - \text{G} - (\text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{R}^2)_l$ [式中、Gは単糖類又は二糖類の残基を表す。R²は脂肪族基又は芳香族基を表す。mは単糖類又は二糖類の残基に、直接結合しているヒドロキシ基（水酸基）の数の合計を表す。lは単糖類又は二糖類の残基に直接結合している $-(\text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{R}^2)$ 基の数の合計を表し、 $3 \leq m + l \leq 8$ であり、 $l \neq 0$ である。]

一般式（II）で表される構造を有する化合物は、ヒドロキシ基（水酸基）の合計数m、 $-(\text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{R}^2)$ 基の合計数lが固定された単一種の化合物として単離することは困難であり、式中のm、lの異なる成分が数種類混合された化合物となることが知られている。したがって、ヒドロキシ基（水酸基）の数（m）、 $-(\text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{R}^2)$ 基の数（l）が各々変化した混合物としての性能が重要である。

[0098] 本発明のセルロースアシレートフィルムの場合、ヘイズ特性に対し、一般

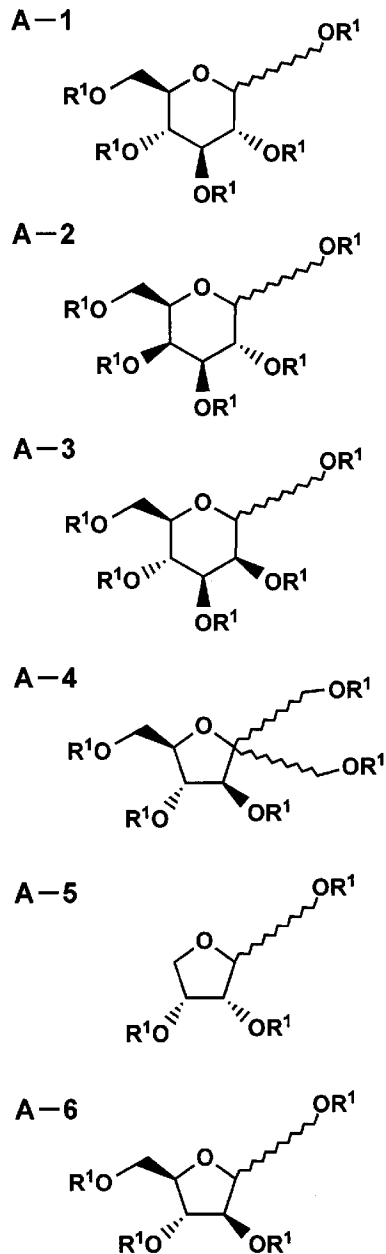
式 (II) で表される構造を有し、かつ $m = 0$ の成分と、 $m > 0$ の成分との混合比率が 45 : 55 ~ 0 : 100 である化合物が好ましい。さらに性能的、コスト的により好ましくは、 $m = 0$ の成分と、 $m > 0$ の成分との混合比率が 10 : 90 ~ 0.1 : 99.9 の範囲である。なお、上記 $m = 0$ の成分と $m > 0$ の成分は、常法により高速液体クロマトグラフィによって測定することが可能である。

[0099] 上記一般式 (II) において G が表す残基の単糖類の具体例としては、例えばアロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース、リボース、アラビノース、キシロース、リキソース等が挙げられる。

[0100] 以下に、一般式 (II) で表される、単糖類残基を有する化合物の構造例を示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

[0101]

[化7]

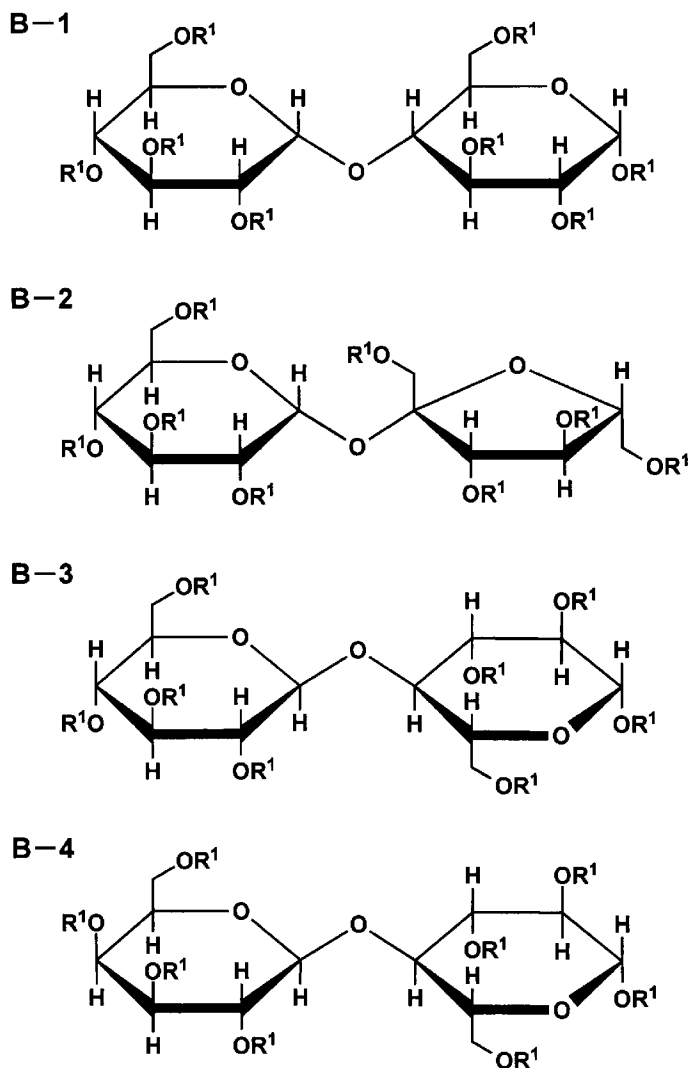


また、Gが表す残基の二糖類の具体例としては、例えばトレハロース、スクロース、マルトース、セロビオース、ゲンチオビオース、ラクトース、イソトレハロース等が挙げられる。

[0102] 以下に、一般式 (II) で表される、二糖類残基を有する化合物の構造例を示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

[0103]

[化8]



[0104] 一般式 (II) において、 R^2 が表す脂肪族基又は芳香族基は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい。

[0105] 一般式 (II) において、 m 、 l は、 $3 \leq m + l \leq 8$ であることが好ましく、 $4 \leq m + l \leq 8$ であることがより好ましい。また、 $l \neq 0$ である。なお、 l が 2 以上である場合、 $-(O-C(=O)-R^2)$ 基は互いに同じでもよいし異なってもよい。

[0106] 一般式 (II) の R^2 の定義における脂肪族基は、直鎖であっても、分岐であっても、環状であってもよい。脂肪族基の炭素数は、炭素数 1 ~ 25 が好ましく、炭素数 1 ~ 20 がより好ましく、炭素数 2 ~ 15 がさらに好ましい。

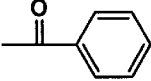
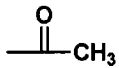
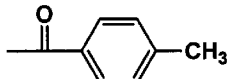
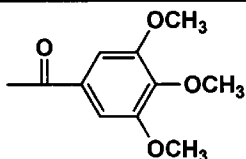
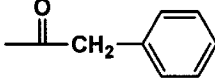
脂肪族基の具体例としては、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*so-
-プロピル、シクロプロピル、*n*-ブチル、*i*so-ブチル、*tert*-ブ
チル、アミル、*i*so-アミル、*tert*-アミル、*n*-ヘキシル、シクロ
ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、ビスクロオクチル、アダマンチル
、*n*-デシル、*tert*-オクチル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシ
ル、ジデシル等が挙げられる。

[0107] また、一般式 (II) の R^2 の定義における芳香族基は、芳香族炭化水素基で
もよいし、芳香族複素環基でもよく、より好ましくは芳香族炭化水素基であ
る。芳香族炭化水素基としては、炭素数が 6 ~ 24 のものが好ましく、6 ~
12 のものがさらに好ましい。芳香族炭化水素基の具体例としては、例えば
ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ビフェニル、ターフェニル等が挙げ
られる。芳香族炭化水素基としては、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニルが
特に好ましい。芳香族複素環基としては、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子
のうち少なくとも一つを含むものが好ましい。複素環の具体例としては、例
えばフラン、ピロール、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン
、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダ
ゾール、プリン、チアゾリン、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾー
ル、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジ
ン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フ
ェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズ
オキサゾール、ベンズチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデン
等が挙げられる。芳香族複素環基としては、ピリジン、トリアジン、キノリ
ンが特に好ましい。

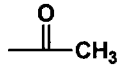
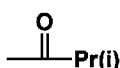
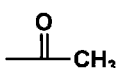
[0108] 次に、一般式 (II) で表される化合物の好ましい例を下記に示すが、本発
明はこれらの具体例に限定されるものではない。

[0109]

[化9]

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

[0110] [化10]

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

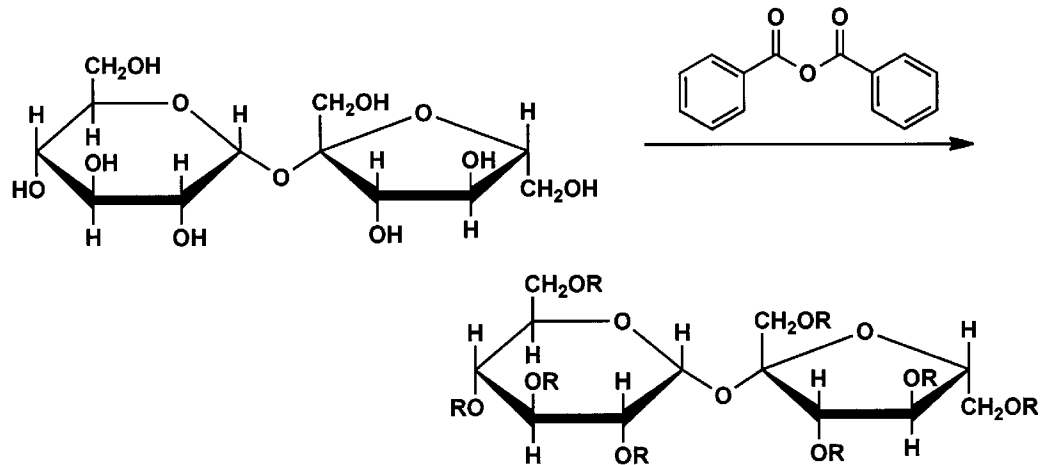
[0111] 以下、一般式 (II) で表される化合物の合成例を示す。

[0112] 攪拌装置、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を備えた四頭コルベンに、ショ糖 34.2 g (0.1 モル)、無水安息香酸 180.8 g (0.8

モル)、ピリジン 379.7 g (4.8 モル) を仕込み、攪拌下に窒素ガス導入管から窒素ガスをバブリングさせながら昇温し、70℃で5時間エステル化反応を行った。次に、コルベン内を 4×10^2 Pa 以下に減圧し、60℃で過剰のピリジンを留去した後に、コルベン内を 1.3×10 Pa 以下に減圧し、120℃まで昇温させ、無水安息香酸、生成した安息香酸の大部分を留去した。そして、次にトルエン 1 L、0.5 質量%の炭酸ナトリウム水溶液 300 g を添加し、50℃で30分間攪拌後、静置して、トルエン層を分取した。最後に、分取したトルエン層に水 100 g を添加し、常温で30分間水洗後、トルエン層を分取し、減圧下 (4×10^2 Pa 以下)、60℃でトルエンを留去させ、下記例示化合物 (C-1)、(C-2)、(C-3)、(C-4) 及び (C-5) の混合物を得た。得られた混合物を HPLC 及び LC-MASS で解析したところ、(C-1) が 7 質量%、(C-2) が 58 質量%、(C-3) が 23 質量%、(C-4) が 9 質量%、(C-5) が 3 質量%であった。なお、得られた混合物の一部をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで、それぞれ純度 100% の (C-1)、(C-2)、(C-3)、(C-4) 及び (C-5) を得た。

[0113]

[化11]



R
(置換数)

例示化合物(C-1)	—H	
	(0)	(8)
例示化合物(C-2)	—H	
	(1)	(7)
例示化合物(C-3)	—H	
	(2)	(6)
例示化合物(C-4)	—H	
	(3)	(5)
例示化合物(C-5)	—H	
	(4)	(4)

[0114] 一般式 (II) で表される化合物は、本発明のセルロースシレートフィルムに対し 5 ～ 15 質量% の範囲内で含有することが好ましい。

[0115] 本発明のセルロースアシレートフィルムは、本発明の効果を得る上で、必要に応じて、従来公知の可塑剤を含有してもよい。上述した一般式 (I) や一般式 (II) で表される化合物は、可塑剤としても用いられるが、これら以

外の可塑剤を含有することもできる。

[0116] 他の可塑剤の具体的な形態は特に限定されないが、好ましくは、多価カルボン酸エステル系可塑剤、グリコレート系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、脂肪酸エステル系可塑剤、多価アルコールエステル系可塑剤、エステル系可塑剤、アクリル系可塑剤等から選択される。これらのうち、可塑剤を2種以上用いる場合は、少なくとも1種は多価アルコールエステル系可塑剤であることが好ましい。

[0117] 多価アルコールエステル系可塑剤は、2価以上の脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステルとからなる可塑剤であり、分子内に芳香環又はシクロアルキル環を有することが好ましい。好ましくは2～20価の脂肪族多価アルコールエステルである。

[0118] 本発明に好ましく用いられる多価アルコールは、次の一般式(III)で表される。

[0119] 一般式(III) $R_{11}-(OH)_n$

[式中、 R_{11} はn価の有機基を表す。nは2以上の整数を表す。OH基はアルコール性又はフェノール性ヒドロキシ基(水酸基)を表す。]

好ましい多価アルコールとしては、例えばアドニトール、アラビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ジブチレングリコール、1,2,4-ブタントリオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ヘキサントリオール、ガラクトール、マンニトール、3-メチルペンタン-1,3,5-トリオール、ピナコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、キシリトール等が挙げられる。特に、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、キシリトールが好ましい。

- [0120] 多価アルコールエステルに用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸を用いると透湿性、保留性を向上させる点で好ましい。
- [0121] 好ましいモノカルボン酸の例としては以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。
- [0122] 脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数 1 ～ 32 の直鎖又は側鎖を有する脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数は 1 ～ 20 であることがさらに好ましく、1 ～ 10 であることが特に好ましい。酢酸を含有させるとセルロースアシレートとの相溶性が増すため好ましく、酢酸と他のモノカルボン酸を混合して用いることも好ましい。
- [0123] 好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチルーヘキサン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。
- [0124] 好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。
- [0125] 好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環にアルキル基、メトキシ基又はエトキシ基等のアルコキシ基を 1 ～ 3 個を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を 2 個以上有する芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。特に安息香酸が好ましい。

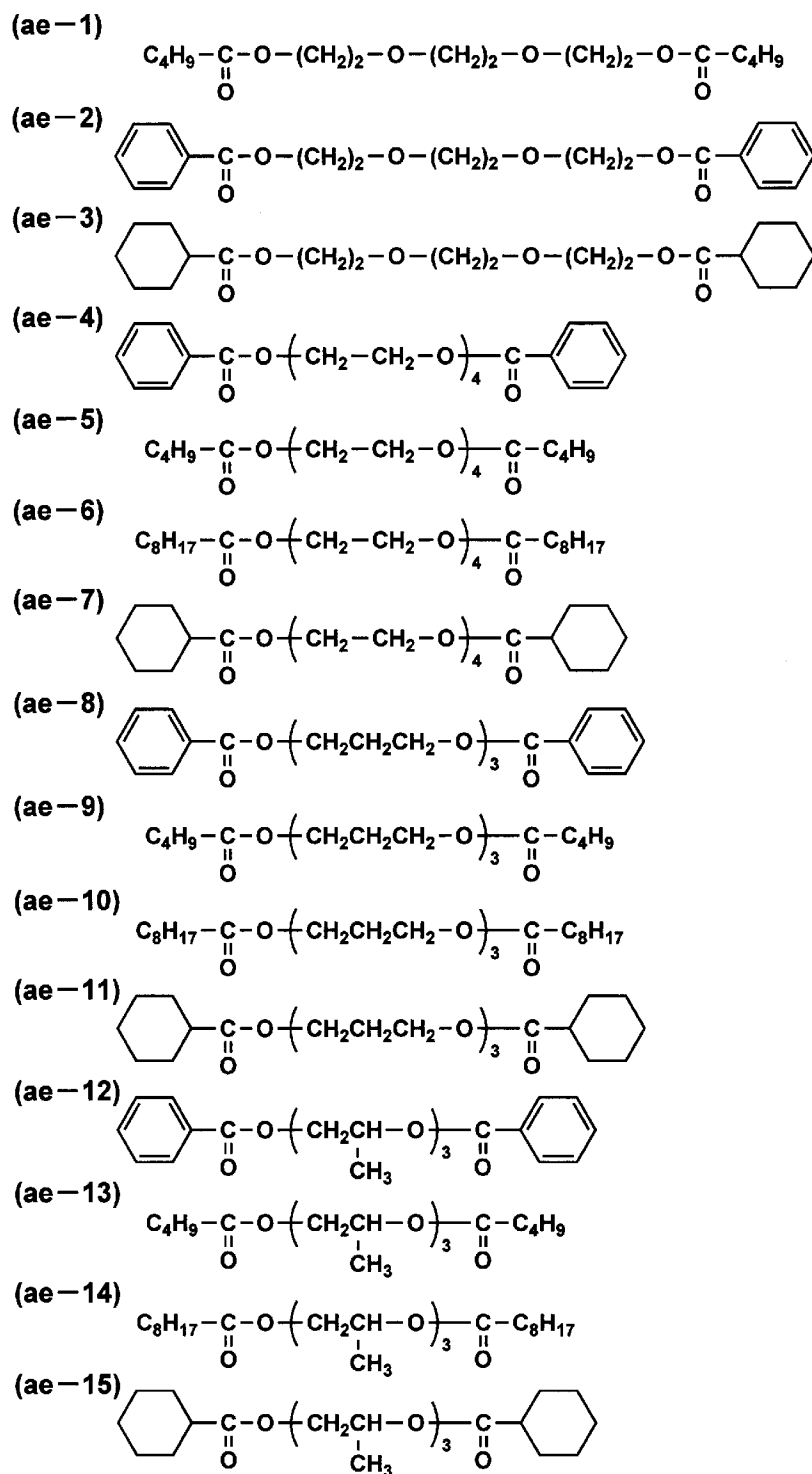
[0126] 多価アルコールエステルの分子量は特に制限はないが、300～1500であることが好ましく、350～750であることがさらに好ましい。分子量が大きい方が揮発し難くなるため好ましく、透湿性、セルロースアシレートとの相溶性の点では小さい方が好ましい。

[0127] 多価アルコールエステルに用いられるカルボン酸は1種類でもよいし、2種以上の混合であってもよい。また、多価アルコール中のOH基は、全てエステル化してもよいし、一部をOH基のままで残してもよい。

[0128] 以下に、多価アルコールエステルの具体的化合物 (ae-1)～(ae-34) を例示する。

[0129]

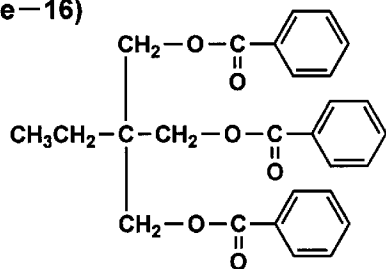
[化12]



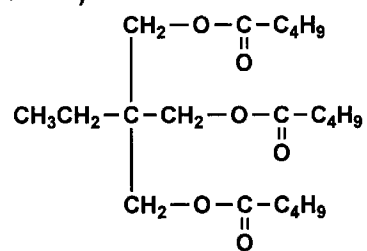
[0130]

[化13]

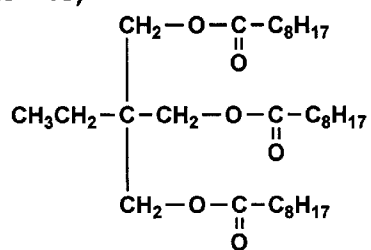
(ae-16)



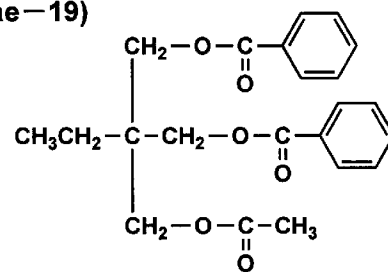
(ae-17)



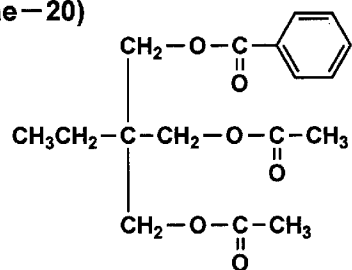
(ae-18)



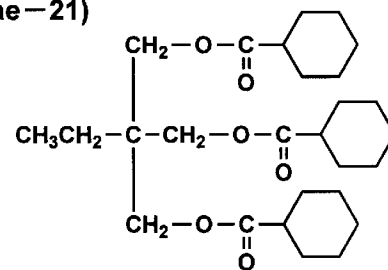
(ae-19)



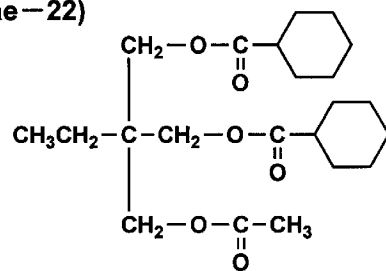
(ae-20)



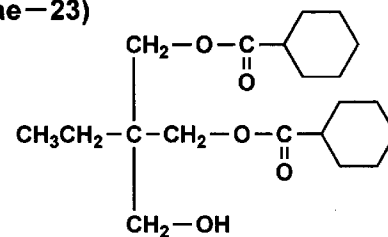
(ae-21)



(ae-22)



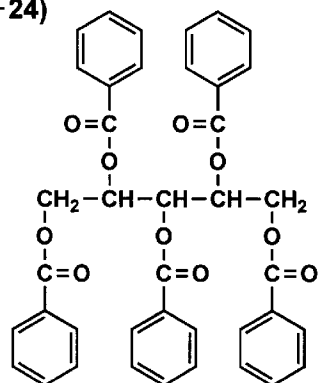
(ae-23)



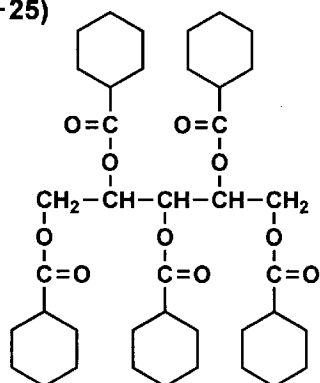
[0131]

[化14]

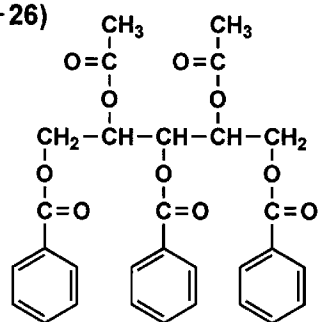
(ae-24)



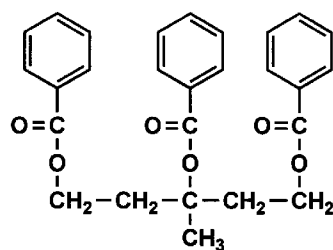
(ae-25)



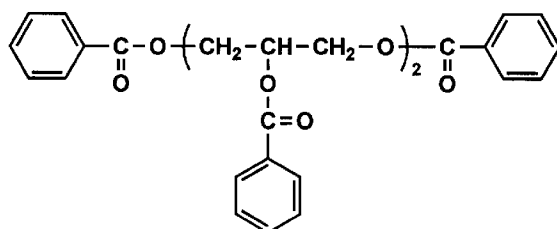
(ae-26)



(ae-27)



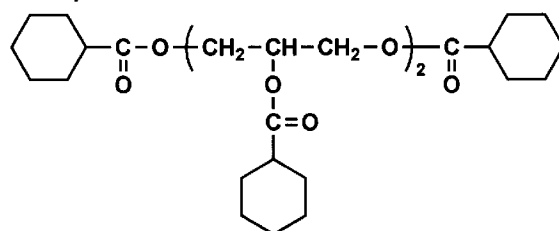
(ae-28)



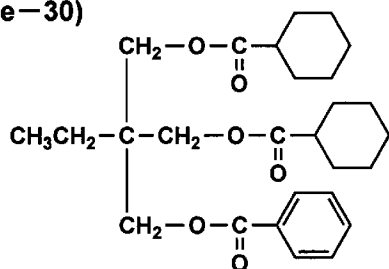
[0132]

[化15]

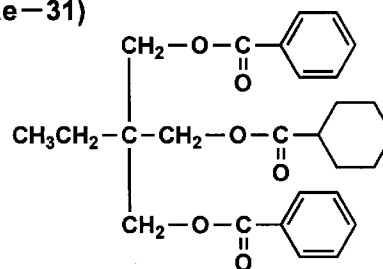
(ae-29)



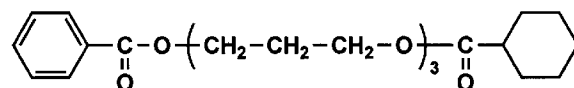
(ae-30)



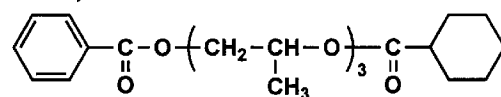
(ae-31)



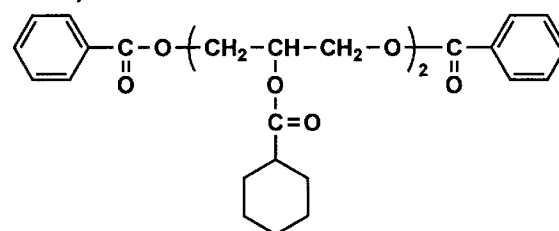
(ae-32)



(ae-33)



(ae-34)



[0133] 上記多価アルコールエステル系化合物のSP値を下記表2に示す。

[0134]

[表2]

	SP値 (cal/cm ³) ^{1/2}
ae-1	9.4
ae-2	10.7
ae-3	9.9
ae-4	10.6
ae-5	9.4
ae-6	9.2
ae-7	9.7
ae-8	10.4
ae-9	9.3
ae-10	9.1
ae-11	9.6
ae-12	10.2
ae-13	9.1
ae-14	8.9
ae-15	9.4
ae-16	11.0
ae-17	9.4
ae-18	9.1
ae-19	10.7
ae-20	10.3
ae-21	9.8
ae-22	9.8
ae-23	10.7
ae-24	11.6
ae-25	10.1
ae-26	11.3
ae-27	11.0
ae-28	11.4
ae-29	10.0
ae-30	10.2
ae-31	10.6
ae-32	10.0
ae-33	9.8
ae-34	10.7

上記多価アルコールエステル系化合物は、セルロースアシレートに対して5～20質量%の範囲で含有することが好ましい。

[0135] グリコレート系可塑剤は特に限定されないが、アルキルフタリルアルキルグリコレート類が好ましく用いることができる。

- [0136] 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。
- [0137] フタル酸エステル系可塑剤としては、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジシクロヘキシルテレフタレート等が挙げられる。
- [0138] クエン酸エステル系可塑剤としては、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が挙げられる。
- [0139] 脂肪酸エステル系可塑剤として、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等が挙げられる。
- [0140] リン酸エステル系可塑剤としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等が挙げられる。
- [0141] 多価カルボン酸エステルとしては、2価以上、好ましくは2～20価の多価カルボン酸とアルコールのエステルよりなる。また、脂肪族多価カルボン酸は2～20価であることが好ましく、芳香族多価カルボン酸、脂環式多価カルボン酸の場合は3価～20価であることが好ましい。

[0142] 多価カルボン酸は次の一般式 (IV) で表される。

[0143] 一般式 (IV) $R_{12} (COOH)_{m1} (OH)_{n1}$

〔式中、 R_{12} は $(m1 + n1)$ 価の有機基を表し、 $m1$ は2以上の整数を表し、 $n1$ は0以上の整数を表し、 $COOH$ 基はカルボキシ基を表し、 OH 基はアルコール性及び／又はフェノール性ヒドロキシ基（水酸基）を表す。〕

好ましい多価カルボン酸の例としては、例えば以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0144] トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸のような3価以上の芳香族多価カルボン酸又はその誘導体、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸のような脂肪族多価カルボン酸、酒石酸、タルトロン酸、リンゴ酸、クエン酸のようなオキシ多価カルボン酸等を好ましく用いることができる。特にオキシ多価カルボン酸を用いることが、保留性向上等の点で好ましい。

[0145] 本発明に用いることのできる多価カルボン酸エステルに用いられるアルコールとしては特に制限はなく公知のアルコール、フェノール類を用いることができる。

[0146] 例えば炭素数1～32の直鎖又は側鎖を持った脂肪族飽和アルコール又は脂肪族不飽和アルコールを好ましく用いることができる。炭素数1～20であることがさらに好ましく、炭素数1～10であることが特に好ましい。

[0147] また、シクロペンタノール、シクロヘキサノール等の脂環式アルコール又はその誘導体、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール等の芳香族アルコール又はその誘導体等も好ましく用いることができる。

[0148] 多価カルボン酸としてオキシ多価カルボン酸を用いる場合は、オキシ多価カルボン酸のアルコール性又はフェノール性のヒドロキシ基（水酸基）を、モノカルボン酸を用いてエステル化しても良い。

[0149] 多価カルボン酸エステルの分子量は特に制限はないが、分子量300～1000の範囲であることが好ましく、350～750の範囲であることがさらに好ましい。保留性向上の点では大きい方が好ましく、透湿性、セルロー

スアシレートとの相溶性の点では小さい方が好ましい。

[0150] 本発明に用いることのできる多価カルボン酸エステルに用いられるアルコール類は1種類でもよいし、2種以上の混合物であってもよい。

[0151] 本発明に用いることのできる多価カルボン酸エステルの酸価は1 mg KOH/g以下であることが好ましく、0.2 mg KOH/g以下であることがさらに好ましい。酸価を上記範囲にすることによって、リターデーションの環境変動も抑制されるため好ましい。

[0152] なお、酸価とは、試料1 g中に含まれる酸（試料中に存在するカルボキシ基）を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数をいう。酸価の値としては、JIS K0070に準拠して測定した値を採用するものとする。

[0153] 特に好ましい多価カルボン酸エステルの例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0154] 例えば、トリエチルシトレート、トリブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート（ATEC）、アセチルトリブチルシトレート（ATBC）、ベンゾイルトリブチルシトレート、アセチルトリフェニルシトレート、アセチルトリベンジルシトレート、酒石酸ジブチル、酒石酸ジアセチルジブチル、トリメリット酸トリブチル、ピロメリット酸テトラブチル等が挙げられる。

[0155] （紫外線吸収剤）

本発明のセルロースアシレートフィルムは、紫外線吸収剤を含有することでもできる。紫外線吸収剤は400 nm以下の紫外線を吸収することにより、セルロースアシレートフィルムの耐久性の向上を目的として添加される。セルロースアシレートフィルムにおける波長370 nmでの透過率が10%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以下、さらに好ましくは2%以下である。

[0156] 本発明に用いられる紫外線吸収剤は特に限定されないが、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、トリアジン系化合物、ニッケル錯塩系化合物、無機粉体等が挙げられる。

[0157] 例えば、5-クロロ-2-(3,5-ジ-sec-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、(2-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2,4-ベンジルオキシベンゾフェノン等があり、また、チヌビン109、チヌビン171、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328等のチヌビン類があり、これらはいずれもBASFジャパン社製の市販品であり好ましく使用できる。

[0158] 本発明で好ましく用いられる紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤であり、特に好ましくはベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、である。

[0159] この他、1,3,5-トリアジン環を有する化合物等の円盤状化合物も紫外線吸収剤として好ましく用いられる。

[0160] また、紫外線吸収剤としては高分子紫外線吸収剤も好ましく用いることができ、特に特開平6-148430号記載のポリマータイプの紫外線吸収剤が好ましく用いられる。

[0161] 紫外線吸収剤の添加方法は、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコールやメチレンクロライド、酢酸メチル、アセトン、ジオキソラン等の有機溶媒又はこれらの混合溶媒に紫外線吸収剤を溶解してからドープに添加するか、又は直接ドープ組成中に添加してもよい。

[0162] 無機粉体のように有機溶媒に溶解しないものは、有機溶媒とセルロースアシレート中にディゾルバーやサンドミルを使用し、分散してからドープに添加する。

[0163] 紫外線吸収剤の使用量は、紫外線吸収剤の種類、使用条件等により一様ではないが、セルロースアシレートフィルムの乾燥膜厚が15~40 μ mの範

囲の場合は、フィルムの全質量に対して0.5～10質量%の範囲が好ましく、0.6～4質量%の範囲がさらに好ましい。

[0164] (酸化防止剤)

酸化防止剤は劣化防止剤とも称される。高湿高温の状態に液晶画像表示装置等が置かれた場合には、セルロースアシレートフィルムの劣化が起こる場合がある。

[0165] 酸化防止剤は、例えば、セルロースアシレートフィルム中の残留溶媒量のハロゲンやリン酸系可塑剤のリン酸等によりセルロースアシレートフィルムが分解するのを遅らせたり、防いだりする役割を有するので、前記セルロースアシレートフィルム中に含有させるのが好ましい。

[0166] このような酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,2-チオージエチレンビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート等を挙げることができる。

[0167] 特に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロ

ロピオネート〕、トリエチレングリコールビス〔3-（3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕が好ましい。また、例えば、N，N'-ビス〔3-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニル〕ヒドラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。

[0168] これらの化合物の添加量は、セルロースアシレートフィルムに対して質量割合で1～5000ppmが好ましく、10～1000ppmの範囲がさらに好ましい。

[0169] （酸捕捉剤）

セルロースアシレートは高温下では酸によっても分解が促進されるため、本発明のセルロースアシレートフィルムに用いる場合においては酸捕捉剤を含有することが好ましい。

[0170] 有用な酸捕捉剤としては、酸と反応して酸を不活性化する化合物であれば制限なく用いることができるが、なかでも米国特許第4137201号明細書に記載されているエポキシ基を有する化合物が好ましい。

[0171] このような酸捕捉剤としてのエポキシ化合物は、当該技術分野において既知であり、種々のポリグリコールのジグリシジルエーテル、特にポリグリコール1モル当たりに約8～40モルのエチレンオキシド等の縮合によって誘導されるポリグリコール、グリセロールのジグリシジルエーテル等がある。また、塩化ビニルポリマー組成物において、又は塩化ビニルポリマー組成物とともに、従来から利用されているような金属エポキシ化合物、エポキシ化エーテル縮合生成物、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル（すなわち、4，4'-ジヒドロキシジフェニルジメチルメタン）、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル等も挙げられる。エポキシ化不飽和脂肪酸エステルは、特に、炭素数2～22の脂肪酸と、炭素数2～4のアルコールとのエステルが好ましく、例えばブチルエポキシステアレート等が挙げられる。他にも、エポキシ化大豆油等のような種々のエポキシ化長鎖脂肪酸トリグリセリド等の組

成物によって代表され、例示され得るエポキシ化植物油、他の不飽和天然油が含まれる。これら油脂は、エポキシ化天然グリセリド又は不飽和脂肪酸とも呼ばれ、これら油脂の脂肪酸は一般に12～22個の炭素原子を含有している。また、市販のエポキシ基含有エポキシド樹脂化合物として、EPON 815Cも好ましく用いることができる。

[0172] さらに上記以外に用いることが可能な酸捕捉剤としては、オキセタン化合物やオキサゾリン化合物、アルカリ土類金属の有機酸塩、アセチルアセトナート錯体、特開平5-194788号公報の段落0068～0105に記載されている化合物が含まれる。

[0173] なお酸捕捉剤は酸掃去剤、酸捕獲剤、酸キャッチャー等と称されることもあるが、本発明においてはこれらの呼称による差異なく用いることができる。

[0174] (微粒子)

本発明のセルロースアシレートフィルムには、取扱性を向上させるため、例えば二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機微粒子や架橋高分子等のマット剤を含有させることが好ましい。なかでも二酸化ケイ素が、セルロースアシレートフィルムのヘイズを小さくできるため、好ましい。

[0175] 微粒子の一次平均粒子径としては、20nm以下が好ましく、より好ましくは5～16nmの範囲であり、特に好ましくは5～12nmの範囲である。

[0176] これらの微粒子は、平均粒子径が0.1～5 μ mの範囲の二次粒子を形成してセルロースアシレートフィルムに含まれることが好ましく、より好ましい平均粒子径は0.1～2 μ mの範囲であり、さらに好ましくは0.2～0.6 μ mの範囲である。これにより、セルロースアシレートフィルムの表面に、高さ0.1～1.0 μ m程度の凹凸を形成することができ、凹凸によっ

て表面に適切な滑り性を与えることができる。

[0177] 本発明に用いられる微粒子の一次平均粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡（倍率50万～200万倍）で粒子の観察を行い、粒子100個を観察し、粒子径を測定しその平均値をもって、一次平均粒子径とする。

[0178] 微粒子は、フィルムの全質量に対して0.5～5質量%の範囲含まれることが好ましく、0.6～4質量%の範囲含まれることがさらに好ましい。

[0179] <セルロースアシレートフィルムの製造方法>

本発明のセルロースアシレートフィルムの製造方法は、ドープを支持体上に流延して得られたセルロースアシレートフィルムを乾燥し、剥離した後に延伸する工程を含む。当該ドープは、アシル基置換度が2.0～2.5の範囲内であるセルロースアシレート及び添加剤を必須に含むので、得られたセルロースアシレートフィルムの両表面における添加剤の存在量がある程度偏るように、上記工程を行うことが好ましい。

[0180] セルロースアシレートフィルムの製造方法は、溶液流延法による方法であってもよいし、熔融流延法による方法であってもよいが、好ましくは溶液流延法による方法である。

[0181] 以下、溶液流延法によるセルロースアシレートフィルムの製造方法を例に挙げて説明するが、下記の形態には限定されない。

[0182] 溶液流延法によるセルロースアシレートフィルムの製造は、例えばアシル基置換度が2.0～2.5の範囲内であるセルロースアシレート及び添加剤並びに必要なに応じてその他の添加剤を溶媒に溶解させてドープを調製する工程、ドープを無限に移行する無端の金属支持体上に流延する工程、流延したドープをウェブとして乾燥する工程、金属支持体から剥離する工程、延伸又は幅保持する工程、さらに乾燥する工程、仕上がったフィルムを巻取る工程を経る。

[0183] まず、ドープを調製する工程について説明する。

[0184] ドープ中のセルロースアシレートの濃度は、濃い方が金属支持体に流延した後の乾燥負荷が低減できることから好ましいが、セルロースアシレートの

濃度が濃すぎると濾過時の負荷が増えて、濾過精度が悪くなる。これらを両立する濃度としては、10～35質量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは、15～25質量%の範囲である。また、添加剤については、ドープ調製釜に規定量をバッチ添加することが好ましい。

[0185] ドープの調製に用いられる溶媒は、単独で用いても2種以上を併用してもよいが、セルロースアシレートの良溶媒と貧溶媒とを混合して使用することが生産効率の点で好ましく、良溶媒が多い方がセルロースアシレートの溶解性の点で好ましい。

[0186] 良溶媒と貧溶媒との混合比率の好ましい範囲は、良溶媒が70～98質量%の範囲であり、貧溶媒が2～30質量%の範囲である。良溶媒、貧溶媒とは、使用するセルロースアシレートを単独で溶解する溶媒が良溶媒と定義され、単独で膨潤するか又は溶解しない溶媒が貧溶媒と定義される。そのため、セルロースアシレートのアシル基置換度によって、良溶媒、貧溶媒が変わる。

[0187] 本発明に用いられる良溶媒は特に限定されないが、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物、ジオキソラン類、アセトン、酢酸メチル、アセト酢酸メチル等が挙げられる。特に好ましくはメチレンクロライド又は酢酸メチルが挙げられる。

[0188] また、本発明に用いられる貧溶媒は特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、n-ブタノール、シクロヘキサン、シクロヘキサノン等が好ましく用いられる。また、ドープ中に0.01～2質量%の範囲の水が含まれていることが好ましい。

[0189] セルロースアシレートの溶解に用いられた溶媒は、再利用され得る。フィルム製膜工程で乾燥によりフィルムから除去された溶媒を回収し、再利用することが可能である。

[0190] 回収溶媒中に、セルロースアシレートに添加されている添加剤、例えば可塑剤、紫外線吸収剤、ポリマー、モノマー成分等が微量含有されていることもあるが、これらが含まれていても好ましく再利用することができるし、必

要であれば精製して再利用することもできる。

上記記載のドープを調製するときの、セルロースアシレートの溶解方法としては、一般的な方法を用いることができる。加熱と加圧を組み合わせると常圧における沸点以上に加熱できる。

[0191] 溶媒の常圧での沸点以上かつ加圧下で、溶媒が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら攪拌溶解すると、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生を防止することができ、好ましい。

[0192] 加熱は外部から行うことが好ましく、例えばジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。

[0193] 溶媒を添加しての加熱温度は、高い方がセルロースアシレートの溶解性の観点から好ましいが、加熱温度が高すぎると必要とされる圧力が大きくなり生産性が悪くなる。

[0194] 好ましい加熱温度の範囲は45～120℃の範囲であり、60～110℃の範囲がより好ましく、70～105℃の範囲がさらに好ましい。

[0195] 加圧は、窒素ガス等の不活性気体を圧入する方法や、加熱によって溶媒の蒸気圧を上昇させる方法によって行ってもよい。圧力は設定温度で溶媒が沸騰しないように調整される。

[0196] また、セルロースアシレートの溶解方法として、セルロースアシレートを貧溶媒と混合して湿潤又は膨潤させた後、さらに良溶媒を添加して溶解させる方法も好ましく用いられる。

[0197] その他、冷却溶解法も好ましく用いられ、これによって酢酸メチル等の溶媒にセルロースアシレートを溶解させることができる。

[0198] 次に、このセルロースアシレート溶液を濾紙等の適当な濾過材を用いて濾過する。濾過材としては、不溶物等を除去するために絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さすぎると、濾過材の目詰まりが発生しやすいという問題がある。このため、絶対濾過精度が0.008mm以下の濾材が好ましく、0.001～0.008mmの範囲の濾材がより好ましく、0.003～0.006mmの範囲の濾材がさらに好ましい。

- [0199] 濾材の材質は特に制限はなく、通常の濾材を使用することができるが、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）等のプラスチック製の濾材や、ステンレススチール等の金属製の濾材が、繊維の脱落等がなく好ましい。
- [0200] 濾過により、原料のセルロースアシレートに含まれていた不純物、特に輝点異物を除去、低減することが好ましい。
- [0201] 輝点異物とは、2枚の偏光板をクロスニコル状態にして配置し、その間に光学フィルム等を置き、一方の偏光板の側から光を当てて、他方の偏光板の側から観察した時に反対側からの光が漏れて見える点（異物）のことをいう。
- [0202] 径が0.01mm以上である輝点異物の数が200個/cm²以下であることが好ましく、より好ましくは100個/cm²以下であり、さらに好ましくは50個/m²以下であり、特に好ましくは0~10個/cm²以下である。また、径が0.01mm以下の輝点異物も少ない方が好ましい。
- [0203] ドープの濾過は通常の方法で行うことができるが、溶媒の常圧での沸点以上かつ加圧下で、溶媒が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら濾過する方法が、濾過前後の濾圧の差の上昇が小さく、好ましい。
- [0204] 好ましい温度範囲は45~120℃の範囲であり、45~70℃の範囲がより好ましく、45~55℃の範囲がさらに好ましい。
- [0205] 濾圧は小さい方が好ましい。濾圧は1.6MPa以下であることが好ましく、1.2MPa以下であることがより好ましく、1.0MPa以下であることがさらに好ましい。
- [0206] ここで、上述したように、得られるセルロースアシレートフィルムの両表面における添加剤の存在量がある程度偏るように、一連の工程を行う。具体的には、製造されたセルロースアシレートフィルムの一方の面と他方の面とにおける添加剤の検出値 d_1 、 d_2 から定まる r 値が、1.1以上となるように、上記の一連の工程を行う。
- [0207] r 値が1.1以上となるように上記工程を行う具体的な手法については特に制限がなく、種々の手法が採用され得る。以下、代表的な三つの実施形態

(第1の形態～第3の形態)について説明するが、このような形態に限定されない。

(第1の形態)

第1の形態は、ドープを調製する際の各種材料の選択により、上記工程の実施を可能とする。具体的には、ドープの必須成分として、セルロースアシレート、添加剤及び溶媒の3成分があるが、これら3成分のそれぞれのハンセンの溶解度パラメーターの値が、所定の関係を満たすように材料を選択する。これにより、得られたセルロースアシレートフィルムにおいて添加剤の分布が厚さ方向に偏らせることができることが判明した。より詳細には、セルロースアシレート、添加剤及び溶媒のそれぞれのハンセンの溶解度パラメーターの値を、この順に、 HSP_C 、 HSP_G 、 HSP_S としたとき、下記式(2)を満足するようにそれぞれの材料を選択すればよい。

[0208] 式(2) $|HSP_G - HSP_C| > |HSP_G - HSP_S|$

ハンセンの溶解度パラメーター(HSP)は、チャールズ・ハンセンによって開発された、物質の溶解性の示すためのパラメーターである。上記ハンセンの溶解度パラメーター HSP_C 、 HSP_G 、 HSP_S の値として、Hansen, Charles (2007). Hansen Solubility Parameters: A user's handbook, Second Editionに記載された方法により測定された値を採用する。なお、セルロースアシレート、添加剤及び溶媒が、それぞれ2種以上の混合物となっている形態もあり得るが、そのような形態における HSP_C 、 HSP_G 、 HSP_S の値としては、混合物として測定された値を採用する。

[0209] 上記式(2)の技術的意義について簡単に説明すると、 $|HSP_G - HSP_C|$ は、添加剤の溶解度パラメーターの値 HSP_G とセルロースアシレートの溶解度パラメーターの値 HSP_C との差の絶対値を意味する。一方、 $|HSP_G - HSP_S|$ は、添加剤の溶解度パラメーターの値 HSP_G と溶媒の溶解度パラメーターの値 HSP_S との差の絶対値を意味する。そして、式(2)が成立するということは、前者が後者よりも大きい、すなわち添加剤の溶解度パラ

メーターの値 HSP_G が、セルロースアシレートの値 HSP_C よりも溶媒の値 HSP_S に近いことを意味する。

[0210] 式(2)を満たすように材料を選択したとき、得られたセルロースアシレートフィルムにおいて、添加剤の分布がフィルムの厚さ方向に偏るメカニズムは完全には明らかではないが、溶解度パラメーターが近いほど溶解性(親和性)がより高いことを意味することから、以下のようなメカニズムが推定されている。すなわち、金属支持体上で乾燥させたときに、支持体に接していない面(空気との界面)から徐々に溶剤が揮発していくため、セルロースアシレートフィルムの厚さ方向で溶剤の濃度勾配が発生する。その際、添加剤の溶剤に対する親和性が、セルロースアシレートに対する親和性よりも高ければ、より溶剤濃度の大きな金属支持体側に偏って存在することになると考えられる。

[0211] 溶解度パラメーターの値 HSP_C 、 HSP_G 、 HSP_S が、上記式(2)を満たす場合、 $|HSP_G - HSP_C|$ は、 $|HSP_G - HSP_S|$ の、1.1倍以上であることが好ましく、1.2倍以上であることがより好ましく、1.5倍以上であることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、製造されたセルロースアシレートフィルムにおける添加剤の厚さ方向の分布の偏りを確実に発現させることが可能となる。

[0212] 続いて、ドープの流延(キャスト)について説明する。

[0213] 流延(キャスト)工程に用いられる金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススティールベルト、又は鋳物で表面をメッキ仕上げしたドラムが好ましく用いられる。

[0214] キャストの幅は1~4 mの範囲とすることができる。流延工程の金属支持体の表面温度は -50°C ~溶媒の沸点未満の温度で、温度が高い方がウェブの乾燥速度が速くできるので好ましい。しかし、余り温度が高すぎるとウェブが発泡したり、平面性が劣化したりする場合がある。

[0215] 好ましい支持体温度の範囲は $0\sim55^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、 $25\sim50^{\circ}\text{C}$ の範囲がさらに好ましい。

[0216] また、冷却することによってウェブをゲル化させて残留溶媒を多く含んだ状態でドラムから剥離することも好ましい方法である。

[0217] 金属支持体の温度を制御する方法は特に制限されないが、温風又は冷風を吹きかける方法や、温水を金属支持体の裏側に接触させる方法がある。温水を用いる方が熱の伝達が効的に行われるため、金属支持体の温度が一定になるまでの時間が短くなり好ましい。温風を用いる場合、目的の温度よりも高い温度の風を使う場合がある。

[0218] 次に、流延によって得られたセルロースアシレートフィルムを乾燥し、剥離する。

[0219] ここで、セルロースアシレートフィルムにおいて添加剤の分布を厚さ方向に偏らせる第2の形態として、ドープを支持体上に流延した後のプロセス条件を制御する方法が挙げられる。

[0220] 具体的には、セルロースアシレートフィルムを支持体から剥離する時点におけるフィルム中の残留溶媒量を少なめにする。すなわち、より過酷な条件下で乾燥することにより、得られたセルロースアシレートフィルムにおいて添加剤の分布が厚さ方向に偏ったものとするのが可能となることが判明した。

より詳細には、支持体から剥離する時点におけるセルロースアシレートフィルム中の残留溶媒量が、90%以下となるようにプロセス条件を制御することが好ましい。なお、支持体から剥離する時点におけるフィルム中の残留溶媒量は、好ましくは85%以下であり、より好ましくは80%以下である。また、この第2の形態による制御と、上述した第1の形態（ドープ調製時の材料の選択）による制御とが併せて実施されてもよい。もちろん、いずれか一方のみの制御によっても、添加剤の分布の偏りを有するセルロースアシレートフィルムを製造することが可能である。

[0221] 残留溶媒量は、下記式（3）で定義される。

[0222] 式（3） 残留溶媒量（質量%） = $\{ (M - N) / N \} \times 100$

〔式中、Mはウェブ又はセルロースアシレートフィルムを製造中又は製造後

の任意の時点で採取した試料の質量を表し、Nは当該試料を115℃にて1時間加熱した後の質量を表す。]

残留溶媒量の値を所定の値以下とするために制御されるプロセス条件としては、支持体からフィルムを剥離する前の乾燥条件が挙げられる。支持体からのフィルム剥離前の乾燥条件の具体的な形態について特に制限はなく、剥離時点でのフィルムの残留溶媒量の値が所定の値以下となるように乾燥条件を制御することは、当業者であれば特段の困難性を伴うことなく実施することが可能である。乾燥条件の一例を挙げると、乾燥温度の範囲は、好ましくは25～50℃程度であり、より好ましくは35～45℃の範囲である。また、乾燥時間は、好ましくは15～150秒間程度であり、より好ましくは25～120秒間である。剥離時点でのフィルムの残留溶媒量の値が所定の値以下となるのであれば、これらの範囲を外れる条件が採用されてもよいことはもちろんである。

[0223] 乾燥工程において採用される乾燥手段について特に制限はなく、公知の知見が適宜参照され得る。乾燥手段の具体例としては、熱風、赤外線、加熱ローラ、マイクロ波等が挙げられるが、簡便さの観点から、熱風で行うことが好ましい。

[0224] 次に、支持体から剥離されたセルロースアシレートフィルム（ウェブ）を延伸する。この際、剥離されたセルロースアシレートフィルム（ウェブ）の両端を、クリップ等で把持するテンター方式で幅方向（セルロースアシレートフィルムの面内で製膜方向に直交する方向）に延伸を行うことが特に好ましい。また、支持体からの剥離張力は、300N/m以下とすることが好ましい。

[0225] 延伸処理時の条件を調節することによって、得られたセルロースアシレートフィルムの膜厚や、リターデーション値を制御することができる。

[0226] 例えば、長手方向の張力を低く又は高くすることでリターデーションを変動させることが可能となる。また、セルロースアシレートフィルムの長手方向（製膜方向又は流延方向ともいう）と幅方向に対して、逐次又は同時に、

二軸延伸又は一軸延伸することでリターデーションを変動させることができる。

[0227] 互いに直交する二軸方向の延伸倍率は、それぞれ最終的には長手方向に0.8～1.5倍、幅方向に1.1～2.0倍の範囲とすることが好ましく、長手方向に0.8～1.1倍、幅方向に1.3～1.7倍の範囲で行うことがより好ましく、幅方向に1.3～1.5倍の範囲で行うことが特に好ましい。

[0228] 本発明のセルロースアシレートフィルムは延伸しやすく、またリターデーションが発現しやすいこともあり、破断等の工程故障に関して耐性が高い。

[0229] 延伸時の温度範囲は120℃～200℃の範囲が好ましく、より好ましくは130℃～170℃の範囲であり、さらに好ましくは140℃を超えて160℃以下である。延伸処理の際のセルロースアシレートフィルム中の残留溶媒量の範囲は0～20%の範囲が好ましく、より好ましくは0～15%の範囲である。より詳細には、例えば温度155℃で残留溶媒量が11%で延伸するか、温度155℃で残留溶媒量が2%で延伸することが好ましい。あるいは、温度160℃で残留溶媒量が11%で延伸するか、160℃で残留溶媒量が1%未満で延伸することが好ましい。

[0230] ウェブを延伸する方法には特に限定はない。例えば、複数のローラに周速差をつけ、その間でローラ周速差を利用して縦方向に延伸する方法、ウェブの両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を進行方向に広げて縦方向に延伸する方法、同様に横方向に広げて横方向に延伸する方法、又は縦横同時に広げて縦横両方向に延伸する方法等が挙げられる。もちろんこれらの方法は、組み合わせて用いてもよい。

[0231] いわゆるテンター法の場合、リニアドライブ方式でクリップ部分を駆動すると滑らかな延伸を行うことができ、破断等の危険性が減少できるので好ましい。

[0232] 製膜工程のこれらの幅保持又は横方向の延伸はテンターによって行うことが好ましく、ピンテンターでもクリップテンターでもよい。

[0233] 上述した延伸後に、さらに乾燥する工程を行い、残留溶媒量を1質量%以下にすることが好ましく、より好ましくは0.1質量%以下であり、さらに好ましくは0~0.01質量%以下である。

[0234] 延伸後の乾燥温度としては、125℃以上であることが好ましく、140℃以上であることがさらに好ましい。150℃を超えると、セルロースアシレートフィルムのガラス転移温度 T_g に近づくことから、リターデーション値の低下や配向角のズレ等が生じる場合があり、好ましくない。

[0235] 以上、溶液流延法による製造方法を例に挙げて説明したが、製造コストの観点から、熔融流延法によって製造してもよい。この場合には、上述した第2の形態による制御によって、所望のセルロースアシレートフィルムを得ることができる。

[0236] 溶液流延法において用いられる溶媒（例えば塩化メチレン等）を用いずに、加熱熔融する熔融流延による成形法は、熔融押出成形法、プレス成形法、インフレーション法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法等に分類できる。これらのなかで、機械的強度及び表面精度等に優れるセルロースアシレートフィルムを得るためには、熔融押し出し法が優れている。熔融流延法によってセルロースアシレートのウェブを得るための具体的な手法について特に制限はなく、公知の知見が適宜参照され得る。

[0237] 溶液流延法、及び熔融流延法の他にも、共流延法によって厚さ方向に添加剤の分布が偏ったセルロースアシレートフィルムを製造することができる。

[0238] 以下、セルロースアシレートフィルムにおける添加剤の分布を厚さ方向に偏らせる第3の形態として、共流延法によるセルロースアシレートフィルムの製造方法を説明する。具体的には、第3の形態に係る製造方法は、添加剤の濃度が異なる複数のドーブを支持体上に共流延する工程、流延して得られたフィルムを乾燥し、剥離した後に延伸する工程を含む。

（第3の形態）

まず、セルロースアシレート、添加剤、その他の添加剤を含む複数のドーブを調製する。共流延するドーブが二つの場合、添加剤の濃度が低いドーブ

Aと、添加剤の濃度が高いドーブBとを調製し、ドーブAが表面層側、ドーブBが金属支持体層側となるように支持体上に共流延すればよい。またその逆でもよい。添加剤の濃度が異なる三つ以上のドーブを共流延する場合、添加剤の濃度が高くなる順に、表面層側から支持体層側に向かって各ドーブを積層して共流延を行うという形態が好ましく挙げられる。なお、この第3の形態におけるドーブ中の添加剤の濃度の具体的な値について特に制限はなく、得られるセルロースアシレートフィルム全体のH E A浸透量を考慮して、適宜調節すればよい。

[0239] 図2は共流延ダイ及び流延して多層構造ウェブ（流延直後はウェブをドーブ膜ともいうことがある）を形成したところを表した模式図である。共流延は図2に示すように、共流延ダイ10の口金部分11に複数（図2では三つ）のスキン層用スリット13と15、コア層用スリット14を有しており、金属支持体16の上に同時にそれぞれのスリットからスキン層用ドーブ17、コア層用ドーブ18、及びスキン層用ドーブ19を流延することにより、スキン層21／コア層22／スキン層23の多層構造のウェブ20を形成する。

[0240] 本発明のセルロースアシレートフィルムには、公知の共流延方法を用いることができる。例えば、金属支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアセテートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよく、例えば特開昭61-158414号公報、特開平1-122419号公報、特開平11-198285号公報の各公報などに記載の方法が適応できる。また、二つの流延口からセルロースアセテート溶液を流延することによってもフィルム化することでもよく、例えば特公昭60-27562号公報、特開昭61-94724号公報、特開昭61-947245号公報、特開昭61-104813号公報、特開昭61-158413号公報、特開平6-134933号公報の各公報に記載の方法で実施できる。また、特開昭56-162617号公報に記載の高粘度セルロースエステル溶液の流れを低粘度のセルロースエステル溶液で包み込み、

その高、低粘度のセルロースエステル溶液を同時に押出すセルロースエステルフィルム流延方法でもよい。更に特開昭61-94724号公報、特開昭61-94725号公報の各公報に記載の外側の溶液が内側の溶液よりも貧溶媒であるアルコール成分を多く含有させることも好ましい態様である。

＜セルロースアシレートフィルムの物性＞

本発明のセルロースアシレートフィルムの膜厚は、薄膜であることが好ましく、15～40 μ mの範囲が用いられる。偏光板の軽量化及びカール耐性の観点から、好ましくは、15～35 μ mの範囲である。

[0241] 本発明のセルロースアシレートフィルムの幅は、1～4mの範囲である。特に幅1.4～4mの範囲の幅が好ましく、より好ましくは1.6～3mの範囲である。幅が4mを超えると搬送が困難となる場合がある。

[0242] 本発明のセルロースアシレートフィルムの面内方向のリターデーション値 R_o 、厚さ方向のリターデーション値 R_{th} は、下記式(4)、(5)により求められる。

[0243] 式(4) $R_o = (n_x - n_y) \times d$ [nm]

式(5) $R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$ [nm]

[式中、 n_x はセルロースアシレートフィルム面内の遅相軸方向の屈折率を表す。 n_y はセルロースアシレートフィルム面内の進相軸方向の屈折率を表す。 n_z はセルロースアシレートフィルムの厚さ方向の屈折率を表す。屈折率の測定条件は23℃、55%RHの環境下、波長590nmである。dはセルロースアシレートフィルムの厚さ(nm)を表す。]

上記リターデーション値 R_o 、 R_{th} は、得られたセルロースアシレートフィルムから試料35mm×35mmを切り出し、23℃・55%RHで2時間調湿し、自動複屈折計(KOBRA21ADH、王子計測(株)やAxometrics社製Axoscan)で、590nmにおける垂直方向から測定した値と、セルロースアシレートフィルム面を傾けながら同様に測定したリターデーション値の外挿値から算出することができる。

[0244] 本発明のセルロースアシレートフィルムは、求められる光学補償効果によ

って必要とされる位相差は異なるものの、高い位相差発現性を活かす観点から、リターデーション値 R_o 、 R_{th} が、下記範囲を満たすことが好ましい。

$$[0245] \quad 10 \leq R_o \text{ (nm)} \leq 100$$

$$70 \leq R_{th} \text{ (nm)} \leq 300$$

ここで、リターデーション値 R_o は、好ましくは30～70 (nm) の範囲であり、より好ましくは40～60 (nm) の範囲であり、さらに好ましくは45～55 (nm) の範囲である。

[0246] また、リターデーション値 R_{th} は、好ましくは90～230 (nm) の範囲であり、より好ましくは100～170 (nm) の範囲であり、さらに好ましくは110～160 (nm) の範囲である。

[0247] セルロースアシレートフィルムの遅相軸又は進相軸が、セルロースアシレートフィルム面内に存在し、製膜方向とのなす角を θ_1 とすると θ_1 は -1° 以上 $+1^\circ$ 以下であることが好ましく、 -0.5° 以上 $+0.5^\circ$ 以下であることがより好ましい。

[0248] この θ_1 は配向角として定義でき、 θ_1 の測定は、自動複屈折計KOBRA-21ADH (王子計測機器) を用いて行うことができる。 θ_1 が各々上記範囲を満たすことは、表示画像において高い輝度を得ること、光漏れを抑制又は防止することに寄与でき、カラー液晶表示装置においては忠実な色再現を得ることに寄与できる。

[0249] セルロースアシレートフィルムの透湿度は、40℃、90%RHで300～1800 g/m²・24 hの範囲が好ましく、さらに400～1500 g/m²・24 hの範囲が好ましく、40～1300 g/m²・24 hの範囲が特に好ましい。透湿度はJIS Z0208に記載の方法に従い測定することができる。

[0250] セルロースアシレートフィルムの破断伸度の範囲は、10～80%の範囲であることが好ましく、20～50%の範囲であることがより好ましい。

[0251] セルロースアシレートフィルムの可視光透過率の範囲は、90%以上であ

ることが好ましく、93%以上であることがより好ましい。

- [0252] セルロースアシレートフィルムのヘイズは、1%未満であることが好ましく、0~0.1%の範囲であることがより好ましい。

＜光硬化性接着剤＞

偏光子とセルロースアシレートフィルムとを貼合するための光硬化性接着剤の好ましい例には、以下の(α)~(δ)の各成分を含有する光硬化性接着剤組成物が含まれる。

- [0253] (α) カチオン重合性化合物
(β) 光カチオン重合開始剤
(γ) 380nmより長い波長の光に極大吸収を示す光増感剤
(δ) ナフタレン系光増感助剤
(カチオン重合性化合物(α))

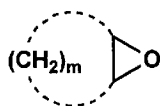
光硬化性接着剤組成物の主成分であり、重合硬化により接着力を与える成分となるカチオン重合性化合物(α)は、カチオン重合により硬化する化合物であればよいが、特に分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物を含むことが好ましい。エポキシ化合物には、分子内に芳香環を有する芳香族エポキシ化合物、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有し、そのうちの少なくとも1個が脂環式環に結合している脂環式エポキシ化合物、分子内に芳香環を有さず、エポキシ基とそれが結合する2個の炭素原子を含む環（通常はオキシラン環）の一方の炭素原子が別の脂肪族炭素原子に結合している脂肪族エポキシ化合物等がある。本発明に用いる光硬化性接着剤組成物は、カチオン重合性化合物(α)として、特に芳香環を含まないエポキシ樹脂、脂環式エポキシ化合物を主成分とするものが好ましい。脂環式エポキシ化合物を主成分とするカチオン重合性化合物を用いれば、貯蔵弾性率の高い硬化物を与え、その硬化物（接着剤層）を介してセルロースアシレートフィルムと偏光子が接着された偏光板において、偏光子が割れにくくなる。

- [0254] 脂環式エポキシ化合物は上述のように、分子内に少なくとも2個のエポキ

シ基を有し、そのうちの少なくとも1個が脂環式環に結合しているものである。ここで、脂環式環に結合しているエポキシ基とは、下記一般式（e p）に示すように、エポキシ基（—O—）の2本の結合手が脂環式環を構成する2個の炭素原子（通常は隣り合う炭素原子）にそれぞれ直接結合していることを意味する。下記一般式（e p）において、mは2～5の整数を表す。

[0255] [化16]

一般式(ep)

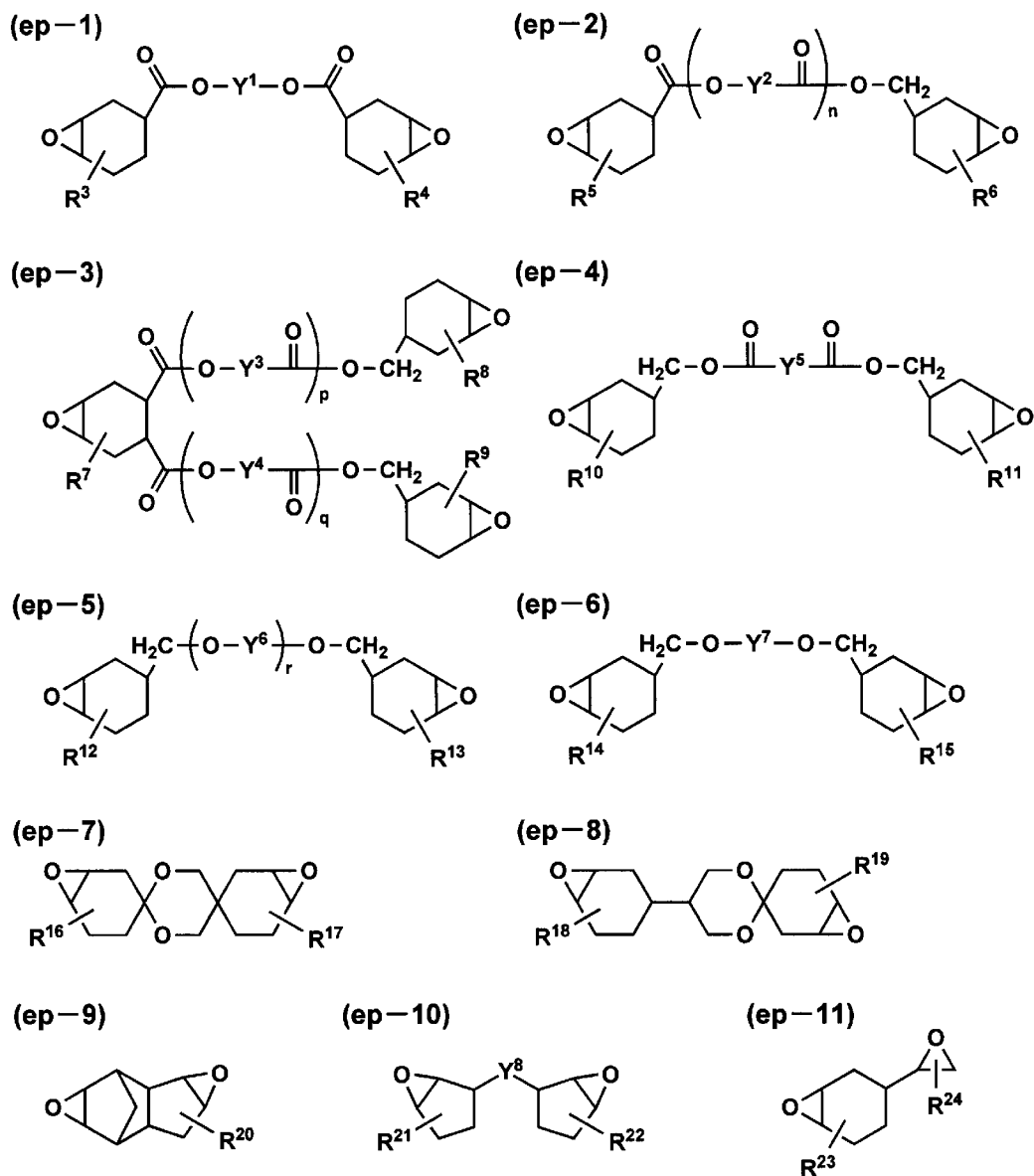


[0256] 一般式（e p）における $(CH_2)_m$ 中の水素原子を1個又は複数個取り除いた形の基が、他の化学構造に結合した化合物が、脂環式エポキシ化合物となりうる。脂環式環を構成する水素は、メチル基やエチル基のように、直鎖状アルキル基で適宜置換されていてもよい。なかでも、エポキシシクロペンタン環（上記一般式（e p）において $m=3$ のもの）や、エポキシシクロヘキサン環（上記一般式（e p）において $m=4$ のもの）を有する化合物が好ましい。

[0257] 脂環式エポキシ化合物のなかでも、入手が容易で硬化物の貯蔵弾性率を高める効果が大きいことから、下記化合物（e p-1）～（e p-11）のいずれかがさらに好ましい。

[0258]

[化17]



[0259] 上記式中、 $R^1 \sim R^{24}$ は、各々独立に水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基を表し、 $R^1 \sim R^{24}$ がアルキル基の場合、脂環式環に結合する位置は1位～6位の任意の数である。炭素原子数1～6のアルキル基は、直鎖でもよく、分岐を有していてもよく、脂環式環を有していてもよい。 Y^8 は、酸素原子又は炭素原子数1～20のアルカンジイル基を表す。 $Y^1 \sim Y^7$ は、各々独立に直鎖でもよく、分岐を有していてもよく、脂環式環を有していてもよい炭素原子数1～20のアルカンジイル基を表す。 n 、 p 、 q 及び r は、各々

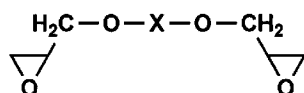
独立に 0 ～ 20 の数を表す。

[0260] 上記式 (ep-1) ～ (ep-11) で表される化合物のうち、式 (ep-2) で示される脂環式エポキシ化合物が、入手が容易なので好ましい。式 (ep-2) の脂環式エポキシ化合物は、3, 4-エポキシシクロヘキシルメタノール（そのシクロヘキサン環に炭素数 1 ～ 6 のアルキル基が結合していてもよい）と、3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸（そのシクロヘキサン環に炭素数 1 ～ 6 のアルキル基が結合していてもよい）とのエステルである。そのようなエステルの具体例として、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル 3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（式 (ep-2) において、 $R^5 = R^6 = H$ 、 $n = 0$ である化合物）、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（式 (ep-2) において、 $R^5 = 6\text{-メチル}$ 、 $R^6 = 6\text{-メチル}$ 、 $n = 0$ である化合物）等が挙げられる。

[0261] また、脂環式エポキシ化合物に、脂環式エポキシ基を実質的に有さないエポキシ樹脂を併用することが有効である。脂環式エポキシ化合物を主成分とし、これに脂環式エポキシ基を実質的に有さないエポキシ樹脂を併用したものを、カチオン重合性化合物とすれば、硬化物の高い貯蔵弾性率を保持しながら、偏光子とセルロースアシレートフィルムとの密着性を一層高めることができる。ここでいう脂環式エポキシ基を実質的に有さないエポキシ樹脂とは、分子内にエポキシ基とそれが結合する 2 個の炭素原子を含む環（通常はオキシラン環）の一方の炭素原子が別の脂肪族炭素原子に結合している化合物である。その例として、多価アルコール（フェノール）のポリグリシジルエーテルを挙げることができる。なかでも、入手が容易で偏光子とセルロースアシレートフィルムとの密着性を高める効果が大きいことから、下記一般式 (ge) で示されるジグリシジルエーテル化合物が好ましい。

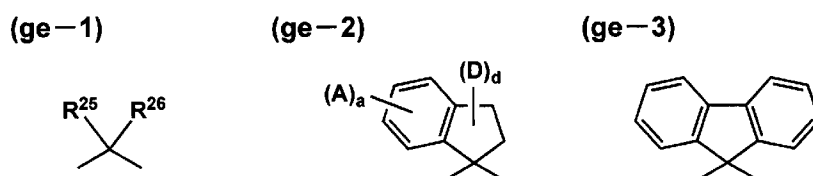
[0262] [化18]

一般式(ge)



〔式中、Xは直接結合、メチレン基、炭素原子数1～4のアルキリデン基、脂環式炭化水素基、O、S、SO₂、SS、SO、CO、OCO又は下記式（ge-1）～（ge-3）で表される3種の置換基からなる群から選ばれる置換基を表し、アルキリデン基はハロゲン原子で置換されていてもよい。〕

[化19]



[0263] 式（ge-1）において、R²⁵及びR²⁶は、それぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数1～10のアルキル基又はアルコキシ基により置換されてもよいフェニル基あるいは炭素原子数1～10のアルキル基又はアルコキシ基により置換されてもよい炭素原子数3～10のシクロアルキル基を表し、R²⁵及びR²⁶は互いに連結して環を形成してもよい。

[0264] 式（ge-2）において、A及びDは、それぞれ独立して、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアリールアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数2～20の複素環基又はハロゲン原子を表し、当該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基中のメチレン基は、不飽和結合、-O-又は-S-で中断されていてもよい。aは0～4の数を表し、dは0～4の数を表す。

[0265] 一般式（ge）のジグリシジルエーテル化合物としては、例えばビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、ビスフェノールSのジグリシジルエーテルのようなビスフェノール型エポ

キシ樹脂；テトラヒドロキシフェニルメタンのグリシジルエーテル、テトラヒドロキシベンゾフェノンのグリシジルエーテル、エポキシ化ポリビニルフェノールのような多官能型のエポキシ樹脂；脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテル；脂肪族多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル；アルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられ、なかでも、脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテルが、入手が容易なので好ましい。

[0266] 上記の脂肪族多価アルコールとしては、例えば炭素数2～20の範囲内のものを例示できる。より具体的には、例えばエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、3, 5-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等の脂肪族ジオール；シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサジオール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF等の脂環式ジオール；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキシトール類、ペンチトール類、グリセリン、ポリグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、テトラメチロールプロパン等の三価以上のポリオールが挙げられる。

[0267] 脂環式エポキシ化合物と脂環式エポキシ基を実質的に有さないエポキシ樹脂を併用する場合、両者の配合割合は、カチオン重合性化合物全体の量を基準に、脂環式エポキシ化合物を50～95質量%、そして脂環式エポキシ基を実質的に有さないエポキシ樹脂を5質量%以上とするのが好ましい。脂環式エポキシ化合物をカチオン重合性化合物全体中で50質量%以上配合する

ことにより、硬化物の80℃における貯蔵弾性率が1000MPa以上になり、このような硬化物（接着剤層）を介して偏光子とセルロースアシレートフィルムとが接着された偏光板において、偏光子が割れにくくなる。また、脂環式エポキシ基を実質的に有さないエポキシ樹脂を、カチオン重合性化合物全体に対して5質量%以上配合することにより、偏光子とセルロースアシレートフィルムとの密着性が向上する。脂環式エポキシ基を実質的に有さないエポキシ樹脂の量は、カチオン重合性化合物が脂環式エポキシ化合物との二成分系である場合には、カチオン重合性化合物全体の量を基準に50質量%まで許容されるが、その量が余り多くなると、硬化物の貯蔵弾性率が低下し、偏光子が割れやすくなるので、カチオン重合性化合物全体の量を基準に45質量%以下とするのが好ましい。

[0268] 光硬化性接着剤組成物を構成するカチオン重合性化合物（ α ）として、以上説明したような脂環式エポキシ化合物及び脂環式エポキシ基を実質的に有さないエポキシ樹脂を併用する場合、それぞれが上述した量となる範囲において、これらに加えて、他のカチオン重合性化合物を含んでいてもよい。他のカチオン重合性化合物としては、式（ep-1）～（ep-11）及び一般式（ge）以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物等が挙げられる。

[0269] 式（ep-1）～（ep-11）及び式（ge）以外のエポキシ化合物には、式（ep-1）～（ep-11）以外の分子内に少なくとも1個の脂環式環に結合するエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物、式（ge）以外の脂肪族炭素原子に結合するオキシラン環を有する脂肪族エポキシ化合物、分子内に芳香環とエポキシ基を有する芳香族エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物における芳香環が水素化されている水素化エポキシ化合物等がある。

[0270] 式（ep-1）～（ep-11）以外の分子内に少なくとも1個の脂環式環に結合するエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物の例として、4-ビニルシクロヘキセンジエポキシドや1,2:8,9-ジエポキシリモネンの如きビニルシクロヘキセン類のジエポキシド等がある。

- [0271] 一般式 (g e) 以外の脂肪族炭素原子に結合するオキシラン環を有する脂肪族エポキシ化合物の例として、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル等がある。
- [0272] 分子内に芳香環とエポキシ基を有する芳香族エポキシ化合物は、分子内に少なくとも2個のフェノール性ヒドロキシ基（水酸基）を有する芳香族ポリヒドロキシ化合物のグリシジルエーテルであることができ、その具体例として、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、ビスフェノールSのジグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル等がある。
- [0273] 芳香族エポキシ化合物における芳香環が水素化されている水素化エポキシ化合物は、上記の芳香族エポキシ化合物の原料である分子内に少なくとも2個のフェノール性ヒドロキシ基（水酸基）を有する芳香族ポリヒドロキシ化合物を、触媒の存在下、加圧下で選択的に水素化反応を行って、得られた水素化ポリヒドロキシ化合物をグリシジルエーテル化して得ることができる。具体例として、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールSのジグリシジルエーテル等が挙げられる。
- [0274] これら式 (e p - 1) ~ (e p - 1 1) 及び一般式 (g e) 以外のエポキシ化合物のうち、脂環式環に結合するエポキシ基を有し、先に定義した脂環式エポキシ化合物に分類される化合物を配合する場合は、式 (e p - 1) ~ (e p - 1 1) で示される脂環式エポキシ化合物との和が、カチオン重合性化合物の合計量を基準に95質量%を超えない範囲で用いられる。
- [0275] また、任意のカチオン重合性化合物となりうるオキセタン化合物は、分子内に4員環エーテル（オキセタニル基）を有する化合物である。その具体例としては、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、1, 4-ビス〔(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシメチル〕ベンゼン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、ジ〔(3-エチル-3-オキセタ

ニル)メチル]エーテル、3-エチル-3-(2-エチルヘキシルオキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(シクロヘキシルオキシメチル)オキセタン、フェノールノボラックオキセタン、1,3-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ベンゼン、オキセタニルシルセスキオキサン、オキセタニルシリケート等が挙げられる。

[0276] カチオン重合性化合物全体の量を基準に、オキセタン化合物を30質量%以下の割合で配合することにより、エポキシ化合物だけをカチオン重合性化合物として用いた場合に比べ、硬化性が向上するといった効果が期待できることがある。

(光カチオン重合開始剤(β))

本発明では、以上のようなカチオン重合性化合物を、活性エネルギー線の照射によってカチオン重合させて硬化させ、接着剤層を形成することから、光硬化性接着剤組成物には、光カチオン重合開始剤(β)を配合することが好ましい。

[0277] 光カチオン重合開始剤は、可視光線、紫外線、X線、電子線のような活性エネルギー線の照射によって、カチオン種又はルイス酸を発生させ、カチオン重合性化合物(α)の重合反応を開始するものである。光カチオン重合開始剤は、光で触媒的に作用するため、カチオン重合性化合物(α)に混合しても保存安定性や作業性に優れる。活性エネルギー線の照射によりカチオン種やルイス酸を生じる化合物として、例えば、芳香族ジアゾニウム塩；芳香族ヨードニウム塩や芳香族スルホニウム塩のようなオニウム塩；鉄-アレン錯体等を挙げることができる。

[0278] 芳香族ジアゾニウム塩としては、例えばベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロボレート等が挙げられる。

[0279] 芳香族ヨードニウム塩としては、例えばジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネー

ト、ジ（４－ノニルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

[0280] 芳香族スルホニウム塩としては、例えばトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、４，４′－ビス〔ジフェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、４，４′－ビス〔ジ（ β －ヒドロキシエトキシ）フェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、４，４′－ビス〔ジ（ β －ヒドロキシエトキシ）フェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、７－〔ジ（*p*－トルイル）スルホニオ〕－２－イソプロピルチオキサントンヘキサフルオロアンチモネート、７－〔ジ（*p*－トルイル）スルホニオ〕－２－イソプロピルチオキサントンテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、４－フェニルカルボニル－４′－ジフェニルスルホニオ－ジフェニルスルフィドヘキサフルオロホスフェート、４－（*p*－*tert*－ブチルフェニルカルボニル）－４′－ジフェニルスルホニオ－ジフェニルスルフィドヘキサフルオロアンチモネート、４－（*p*－*tert*－ブチルフェニルカルボニル）－４′－ジ（*p*－トルイル）スルホニオ－ジフェニルスルフィドテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

[0281] 鉄－アレン錯体としては、例えばキシレン－シクロペンタジエニル鉄（II）ヘキサフルオロアンチモネート、クメン－シクロペンタジエニル鉄（II）ヘキサフルオロホスフェート、キシレン－シクロペンタジエニル鉄（II）トリス（トリフルオロメチルスルホニル）メタナイド等が挙げられる。

[0282] これらの光カチオン重合開始剤は、それぞれ単独で使用してもよいし、２種以上を混合して使用してもよい。これらのなかでも特に芳香族スルホニウム塩は、３００nm付近の波長領域でも紫外線吸収特性を有することから、硬化性に優れ、良好な機械強度や接着強度を有する硬化物を与えることができ、好ましく用いられる。

[0283] 光カチオン重合開始剤 (β) の配合量は、カチオン重合性化合物 (α) 全体 100 質量部に対して 1 ~ 10 質量部の範囲とする。カチオン重合性化合物 (α) 100 質量部あたり光カチオン重合開始剤を 1 質量部以上配合することにより、カチオン重合性化合物 (α) を十分に硬化させることができ、得られる偏光板に高い機械強度と接着強度を与える。一方、その量が多くなると、硬化物中のイオン性物質が増加することで硬化物の吸湿性が高くなり、偏光板の耐久性能を低下させる可能性があるため、光カチオン重合開始剤 (β) の量は、カチオン重合性化合物 (α) 100 質量部あたり 10 質量部以下とする。

[0284] 光カチオン重合開始剤 (β) の配合量は、カチオン重合性化合物 (α) 100 質量部あたり 2 質量部以上とするのが好ましく、また 6 質量部以下とするのが好ましい。

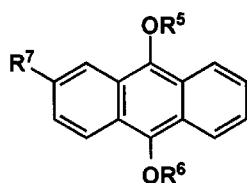
(光増感剤 (γ))

本発明に用いられ得る光硬化性接着剤組成物は、以上のようなエポキシ化合物を含むカチオン重合性化合物 (α) 及び光カチオン重合開始剤 (β) に加えて、380 nm より長い波長の光に極大吸収を示す光増感剤 (γ) を含有する。上記光カチオン重合開始剤 (β) は、300 nm 付近又はそれより短い波長に極大吸収を示し、その付近の波長の光に感応して、カチオン種又はルイス酸を発生させ、カチオン重合性化合物 (α) のカチオン重合を開始させるが、それよりも長い波長の光にも感応するように、380 nm より長い波長の光に極大吸収を示す光増感剤 (γ) が配合される。

[0285] このような光増感剤 (γ) としては、下記一般式 (a t) で示されるアントラセン系化合物が有利に用いられる。

[0286] [化20]

一般式(at)



〔式中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基又は炭素数2～12のアルコキシアルキル基を表す。 R^7 は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。〕

一般式(a t)で示されるアントラセン系化合物の具体例としては、9, 10-ジメトキシアントラセン、9, 10-ジオトキシアントラセン、9, 10-ジプロポキシアントラセン、9, 10-ジイソプロポキシアントラセン、9, 10-ジブトキシアントラセン、9, 10-ジペンチルオキシアントラセン、9, 10-ジヘキシルオキシアントラセン、9, 10-ビス(2-メトキシエトキシ)アントラセン、9, 10-ビス(2-エトキシエトキシ)アントラセン、9, 10-ビス(2-ブトキシエトキシ)アントラセン、9, 10-ビス(3-ブトキシプロポキシ)アントラセン、2-メチル又は2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセン、2-メチル又は2-エチル-9, 10-ジオトキシアントラセン、2-メチル又は2-エチル-9, 10-ジプロポキシアントラセン、2-メチル又は2-エチル-9, 10-ジイソプロポキシアントラセン、2-メチル又は2-エチル-9, 10-ジブトキシアントラセン、2-メチル又は2-エチル-9, 10-ジペンチルオキシアントラセン、2-メチル又は2-エチル-9, 10-ジヘキシルオキシアントラセン等が挙げられる。

[0287] 光硬化性接着剤組成物に上記のような光増感剤(γ)を配合することにより、それを配合しない場合に比べて、光硬化性接着剤組成物の硬化性が向上する。光硬化性接着剤組成物を構成するカチオン重合性化合物(α)の100質量部に対する光増感剤(γ)の配合量を、0.1質量部以上とすることにより、硬化性が向上する効果が発現する。一方、光増感剤(γ)の配合量が多くなると、低温保管時に析出する等の問題が生じることから、カチオン重合性化合物(α)100質量部に対して2質量部以下の配合量とする。偏光板のニュートラルグレーを維持する観点から、偏光子とセルロースアシレートフィルムとの接着性が適度に保たれる範囲で、光増感剤(γ)の配合量

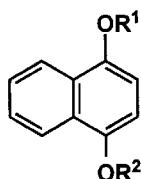
を少なくする方が有利である。例えば、カチオン重合性化合物 (α) 100 質量部に対し、光増感剤 (γ) の量を 0.1 ~ 0.5 質量部、さらには 0.1 ~ 0.3 質量部の範囲とするのが好ましい。

[0288] (光増感助剤 (δ))

本発明に用いられ得る光硬化性接着剤組成物は、上述したエポキシ化合物を含むカチオン重合性化合物 (α)、光カチオン重合開始剤 (β) 及び光増感剤 (γ) に加えて、下記一般式 (nf) で示されるナフタレン系光増感助剤 (δ) を含有する。

[0289] [化21]

一般式(nf)



[式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。]

ナフタレン系光増感助剤 (δ) の具体例としては、1, 4-ジメトキシナフタレン、1-エトキシ-4-メトキシナフタレン、1, 4-ジエトキシナフタレン、1, 4-ジプロポキシナフタレン、1, 4-ジブトキシナフタレン等が挙げられる。

[0290] 光硬化性接着剤組成物にナフタレン系光増感助剤 (δ) を配合することにより、それを配合しない場合に比べて、光硬化性接着剤組成物の硬化性が向上する。光硬化性接着剤組成物を構成するカチオン重合性化合物 (α) の 100 質量部に対するナフタレン系光増感助剤 (δ) の配合量を 0.1 質量部以上とすることにより、硬化性が向上する効果が発現する。一方、ナフタレン系光増感助剤 (δ) の配合量が多くなると、低温保管時に析出する等の問題を生じることから、カチオン重合性化合物 (α) 100 質量部に対して 10 質量部以下の配合量とする。好ましくは、カチオン重合性化合物 (α) 100 質量部に対して 5 質量部以下の配合量である。

[0291] さらに、本発明に用いられ得る光硬化性接着剤組成物には、本発明の効果を損なわない限り、任意成分である他の成分として、添加剤成分を含有させることができる。添加剤成分としては、前述の光カチオン重合開始剤及び光増感剤（ γ ）の他、光増感剤（ γ ）以外の光増感剤、熱カチオン重合開始剤、ポリオール類、イオントラップ剤、酸化防止剤、光安定剤、連鎖移動剤、粘着付与剤、熱可塑性樹脂、充填剤、流動調整剤、可塑剤、消泡剤、レベリング剤、色素、有機溶剤等を配合することができる。

[0292] 添加剤成分を含有させる場合、添加剤成分の使用量は、前述のカチオン重合性化合物（ α ）の100質量部に対して1000質量部以下であることが好ましい。使用量が1000質量部以下である場合、本発明に用いられ得る光硬化性接着剤組成物の必須成分であるカチオン重合性化合物（ α ）、光カチオン重合開始剤（ β ）、光増感剤（ γ ）及び光増感助剤（ δ ）の組合せによる、保存安定性の向上、変色防止、硬化速度の向上、良好な接着性の確保という効果を良好に発揮させることができる。

[0293] 偏光子とセルロースアシレートフィルムとを貼合するための接着剤の好ましい他の例には、以下の（ $\alpha 1$ ）、（ $\alpha 2$ ）及び（ $\beta 1$ ）の3成分を必須に含有する光硬化性接着剤組成物が含まれる。

[0294] （ $\alpha 1$ ）分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物
（ $\alpha 2$ ）分子内に少なくとも1個のオキセタン基を有するオキセタン化合物

（ $\beta 1$ ）光カチオン重合開始剤

以下、上記（ $\alpha 1$ ）のエポキシ化合物、上記（ $\alpha 2$ ）のオキセタン化合物、上記（ $\beta 1$ ）の光カチオン重合開始剤を、それぞれ単に、エポキシ化合物（ $\alpha 1$ ）、オキセタン化合物（ $\alpha 2$ ）、光カチオン重合開始剤（ $\beta 1$ ）という。

[0295] エポキシ化合物（ $\alpha 1$ ）とオキセタン化合物（ $\alpha 2$ ）の質量比（エポキシ化合物（ $\alpha 1$ ）：オキセタン化合物（ $\alpha 2$ ））は、90：10～10：90程度となるようにすることが好ましい。また、光カチオン重合開始剤（ $\beta 1$ ）

）は、組成物中に約0.5～20質量%の割合で配合することが好ましい。

[0296] この光硬化性接着剤は任意に、(ε)成分として分子内に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する不飽和化合物を含有することができる。このような不飽和化合物(ε)を含有する場合は、(ζ)成分として光ラジカル重合開始剤を含有することが好ましい。さらにこの光硬化性接着剤は、(η)成分として重合性を有しない他の成分を含有することもできる。

[0297] 上記(ε)成分の不飽和化合物、(ζ)成分としての光ラジカル重合開始剤、(η)成分としての重合性を有しない他の成分を、それぞれ単に、不飽和化合物(ε)、光ラジカル重合開始剤(ζ)、重合性を有しない他の成分(η)という。

[0298] (エポキシ化合物(α1))

本発明に用いられ得る光硬化性接着剤組成物において、エポキシ化合物(α1)は、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するものであれば特に限定されず、一般に知られている各種の硬化性エポキシ化合物を用いることができる。好ましいエポキシ化合物(α1)として、分子内に少なくとも2個のエポキシ基と少なくとも1個の芳香環を有する化合物(以下、芳香族系エポキシ化合物という)や、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有し、そのうちの少なくとも1個は脂環式環を構成する隣り合う2個の炭素原子との間で形成されている化合物(以下、脂環式エポキシ化合物という)等が例として挙げられる。

[0299] 芳香族系エポキシ化合物としては、本発明の効果を妨げない限り、特に限定されないが、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルのようなビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のようなノボラック型エポキシ樹脂；その他、ビフェニル型エポキシ樹脂、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、スチレンーブタジエン共重合体のエ

ポキシ化物、スチレンーイソプレン共重合体のエポキシ化物、末端カルボン酸ポリブタジエンとビスフェノール A 型エポキシ樹脂の付加反応物等が例として挙げられる。

[0300] ここで、エポキシ樹脂とは、分子中に平均 2 個以上のエポキシ基を有し、反応により硬化する化合物又はポリマーをいう。この分野での慣例に従い、硬化性のエポキシ基を分子内に 2 個以上有するものであれば、モノマーであってもエポキシ樹脂ということがある。

[0301] 脂環式エポキシ化合物としては、本発明の効果を妨げない限り特に限定されないが、ジシクロペンタジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンジオキサイド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペートのようなエポキシ化シクロヘキシル基を少なくとも一つ有する化合物等が例として挙げられる。

[0302] 上記以外にも、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテルのような脂肪族系エポキシ化合物；水添ビスフェノール A のジグリシジルエーテルのような芳香環が水素化されているエポキシ化合物；両末端ヒドロキシ基（水酸基）のポリブタジエンの両末端がグリシジルエーテル化された化合物、ポリブタジエンの内部エポキシ化物、スチレンーブタジエン共重合体の二重結合が一部エポキシ化された化合物（例えば、（株）ダイセル製のエポフレンド）、エチレンーブチレン共重合体とポリイソプレンのブロックコポリマーのイソプレン単位が一部エポキシ化された化合物（例えば、K R A T O N 社製の L-207）のようなポリマー系のエポキシ化合物等も、エポキシ化合物（ $\alpha 1$ ）となり得る。

[0303] これらのなかでも、芳香族系エポキシ化合物が、偏光板に用いられたときの耐久性等に優れ、特に偏光子及びセルロースアシレートフィルムに対する接着性に優れることから好ましい。さらに、この芳香族系エポキシ化合物と

しては、芳香族化合物のグリシジルエーテル又は芳香族化合物のグリシジルエステル等が好ましい例として挙げられる。芳香族化合物のグリシジルエーテルの具体例として、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルのようなビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のようなノボラック型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；ヒドロキノンジグリシジルエーテル；レゾルシンジグリシジルエーテル等が好ましく挙げられる。また芳香族化合物のグリシジルエステルの具体例としては、テレフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル等が好ましく挙げられる。

なかでも、芳香族化合物のグリシジルエーテルが、偏光子とセルロースアシレートフィルム間の密着性や、偏光板に用いたときの耐久性においてより優れるため、特に好ましい。芳香族化合物のグリシジルエーテルのなかでも、とりわけ好ましい化合物として、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。

[0304] エポキシ化合物 ($\alpha 1$) は、1種類を単独で用いることもできるし、2種類以上を混合して用いることもできる。例えば、芳香族系エポキシ化合物を2種類以上混合して用いることもできるし、芳香族系エポキシ化合物を主体とし、脂環式エポキシ化合物を混合することもできる。

[0305] (オキセタン化合物 ($\alpha 2$))

本発明に用いられ得る光硬化性接着剤において、オキセタン化合物 ($\alpha 2$) は、分子内に少なくとも1個のオキセタニル基を有するものであれば特に限定されず、やはりオキセタニル基を有する種々の化合物を用いることができる。オキセタン化合物 ($\alpha 2$) として、分子内に1個のオキセタニル基を有する化合物（以下、単官能オキセタンという）、分子内に2個以上のオキセタニル基を有する化合物（以下、多官能オキセタンという）が好ましい例として挙げられる。

[0306] 単官能オキセタンとしては、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタンのようなアルコキシアルキル基含有単官能オキセタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタンのような芳香族基含有単官能オキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンのようなヒドロキシ基(水酸基)含有単官能オキセタン等が好ましい例として挙げられる。

[0307] 多官能オキセタンとしては、例えば3-エチル-3-[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシメチル]オキセタン、1,4-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシメチル]ベンゼン、1,4-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ベンゼン、1,3-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ベンゼン、1,2-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ベンゼン、4,4'-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ビフェニル、2,2'-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ビフェニル、2,7-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ナフタレン、ビス[4-{(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ}フェニル]メタン、ビス[2-{(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ}フェニル]メタン、2,2-ビス[4-{(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ}フェニル]プロパン、ノボラック型フェノール-ホルムアルデヒド樹脂の3-クロロメチル-3-エチルオキセタンによるエーテル化変性物、3(4),8(9)-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシメチル]トリシクロ[5.2.1.0^{2.6}]デカン、2,3-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシメチル]ノルボルナン、1,1,1-トリス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシメチル]プロパン、1-ブトキシ-2,2-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシメチル]ブタン、1,2-ビス[{2-(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ}エチルチオ]エタン、ビス[{4-(3-エチルオキセタン-3-イル)メチルチオ}フェニル]

ル] スルフィド、1, 6-ビス〔(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシ〕-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキサン、3-〔(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシ〕プロピルトリエトキシシランの加水分解縮合物、テトラキス〔(3-エチルオキシタン-3-イル) メチル〕シリケートの縮合物等が挙げられる。

[0308] オキシタン化合物 ($\alpha 2$) は、塗工性や、偏光板に用いたときのセルロースアシレートフィルムとの密着性の観点から、分子量500以下の室温で液状のものが好ましい。さらに、偏光板が優れた耐久性を持つ点で、単官能オキシタンであれば分子内に芳香環を有するもの又は多官能オキシタンが、より好ましい。このような好ましいオキシタン化合物の例として、3-エチル-3-フェノキシメチルオキシタン、3-エチル-3-〔(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシメチル〕オキシタン、1, 4-ビス〔(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシメチル〕ベンゼン等が挙げられる。

[0309] オキシタン化合物 ($\alpha 2$) も、1種類を単独で用いることができる他、2種類以上を混合して用いることもできる。

[0310] エポキシ化合物 ($\alpha 1$) とオキシタン化合物 ($\alpha 2$) の質量比 (エポキシ化合物 ($\alpha 1$) : オキシタン化合物 ($\alpha 2$)) は、90 : 10 ~ 10 : 90 とする。この質量比に過不足があると、本発明に用いられ得る光硬化性接着剤組成物における重要な特性の一つである、短時間で硬化させるという効果が十分に発揮されない。好ましい質量比は、硬化前には低粘度で塗工性に優れ、硬化後に十分な密着性と可撓性を発現できることから、70 : 30 ~ 20 : 80 程度であり、より好ましくは60 : 40 ~ 25 : 75 程度である。

[0311] (光カチオン重合開始剤 ($\beta 1$))

本発明に用いられ得る光硬化性接着剤組成物は、硬化成分として上述のエポキシ化合物 ($\alpha 1$) 及びオキシタン化合物 ($\alpha 2$) を含有し、これらはいずれもカチオン重合により硬化するものであることから、そのカチオン重合を開始させるため、光カチオン重合開始剤 ($\beta 1$) が配合される。光カチオン重合開始剤 ($\beta 1$) は、可視光線、紫外線、X線、電子線等の活性エネルギー

ギー線の照射によって、カチオン種又はルイス酸を発生させ、エポキシ基やオキセタニル基の重合反応を開始させる。

[0312] 光カチオン重合開始剤 (β 1) を配合することにより、常温での硬化が可能となり、偏光子の耐熱性や膨張又は収縮による歪みを考慮する必要性が小さく、セルロースアシレートフィルムを良好に接着することができる。また、光カチオン重合開始剤 (β 1) は、活性エネルギー線の照射で触媒的に作用するため、エポキシ化合物 (α 1) 及びオキセタン化合物 (α 2) に混合しても、保存安定性や作業性に優れる。

[0313] このような活性エネルギー線の照射によりカチオン種やルイス酸を生じさせる光カチオン重合開始剤 (β 1) として、例えば芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩や芳香族スルホニウム塩のようなオニウム塩、鉄—アレン錯体等を挙げることができる。

[0314] 芳香族ジアゾニウム塩としては、例えばベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロボレート等が挙げられる。

[0315] 芳香族ヨードニウム塩としては、例えばジフェニルヨードニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ (4-ノニルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

[0316] 芳香族スルホニウム塩としては、例えばトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジフェニル [4- (フェニルチオ) フェニル] スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル [4- (フェニルチオ) フェニル] スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス (ジフェニルスルホニオ) ジフェニルスルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス [ジ (β -ヒドロキシエトキシ) フェニルスルホニオ] ジフェニル

スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス〔ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、7-〔ジ(p-トルイル)スルホニオ〕-2-イソプロピルチオキサントンヘキサフルオロアンチモネート、7-〔ジ(p-トルイル)スルホニオ〕-2-イソプロピルチオキサントンテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-フェニルカルボニル-4'-ジフェニルスルホニオ-ジフェニルスルフィドヘキサフルオロホスフェート、4-(p-tert-ブチルフェニルカルボニル)-4'-ジフェニルスルホニオ-ジフェニルスルフィドヘキサフルオロアンチモネート、4-(p-tert-ブチルフェニルカルボニル)-4'-ジ(p-トルイル)スルホニオ-ジフェニルスルフィドテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が挙げられる。

[0317] 鉄-アレン錯体としては、例えばキシレン-シクロペンタジエニル鉄(II)ヘキサフルオロアンチモネート、クメン-シクロペンタジエニル鉄(II)ヘキサフルオロホスフェート、キシレン-シクロペンタジエニル鉄(II)-トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メタナイド等が挙げられる。

[0318] これらの光カチオン重合開始剤(β1)は、それぞれ1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。これらのなかでも特に芳香族スルホニウム塩は、300nm以上の波長領域でも紫外線吸収特性を有することから、硬化性に優れ、良好な機械強度や接着強度を有する硬化物を与えることができるため、好ましく用いられる。

[0319] 光カチオン重合開始剤(β1)は、市販品を容易に入手することが可能であり、例えば、それぞれ商品名で、カヤラッドPCI-220、カヤラッドPCI-620(以上、日本化薬(株)製)、UVI-6992(ダウ・ケミカル社製)、アデカオプトマーSP-150、アデカオプトマーSP-170(以上、(株)ADEKA製)、CI-5102、CIT-1370、CIT-1682、CIP-1866S、CIP-2048S、CIP-2064S(以上、日本曹達(株)製)、DPI-101、DPI-102、

DPI-103、DPI-105、MPI-103、MPI-105、BBI-101、BBI-102、BBI-103、BBI-105、TPS-101、TPS-102、TPS-103、TPS-105、MDS-103、MDS-105、DTS-102、DTS-103（以上、みどり化学（株）製）、PI-2074（ローディア社製）、イルガキュアー250、イルガキュアーPAG103、イルガキュアーPAG108、イルガキュアーPAG121、イルガキュアーPAG203（以上、BSFジャパン社製）、CPI-100P、CPI-101A、CPI-200K、CPI-210S（以上、サンアプロ（株）製）等が挙げられる。なかでも、ジフェニル〔4-（フェニルチオ）フェニル〕スルホニウムをカチオン成分として含む、UVI-6992、CPI-100P、CPI-101A、CPI-200K、CPI-210Sが好ましい。

[0320] 光カチオン重合開始剤（ β 1）の配合割合は、光硬化性接着剤全体を基準として、0.5～20質量%の範囲とする。配合割合が0.5質量%を下回ると、光硬化性接着剤の硬化が不十分になり、機械強度や接着強度が低下する。一方、配合割合が20質量%を越えると、硬化物中のイオン性物質が増加することで硬化物の吸湿性が高くなり、耐久性が低下する可能性があるもので、好ましくない。

[0321] 偏光子とセルロースアシレートフィルムとを貼合するための光硬化性接着剤の他の好ましい例として、以下の（ ε ）及び（ ζ ）の各成分を含有するラジカル系光硬化性接着剤組成物が挙げられる。

[0322] （ ε ）分子内に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する不飽和化合物

（ ζ ）光ラジカル重合開始剤

（不飽和化合物（ ε ））

光硬化性接着剤は、必要に応じて、分子内に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する不飽和化合物（ ε ）を含有することが好ましい。

[0323] このような不飽和化合物（ ε ）の典型的な例として、分子内に少なくとも

1 個の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリル系化合物を挙げることができる。

[0324] （メタ）アクリル系化合物としては、特に限定されないが、例えば（メタ）アクリレート類、（メタ）アクリルアミド類、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリロイルモルホリン、（メタ）アクリルアルデヒド等が挙げられる。

[0325] 分子内に 1 個の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレート類（以下、単官能（メタ）アクリレートという）としては、特に限定されないが、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートのようなアルキル（メタ）アクリレート類；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートのようなヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、1, 4-シクロヘキサジメチロールモノ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレートのような脂環式単官能（メタ）アクリレート類；ベンジル（メタ）アクリレート、p-クミルフェノールアルキレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート、o-フェニルフェノールアルキレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート、フェノールアルキレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート、ノニルフェノールアルキレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレートのような芳香族環を有する単官能（メタ）アクリレート類（ここで、アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等が挙げられる）；2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、

エトキシメチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルアルコールのアルキレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレートのようなアルコキシアルキル（メタ）アクリレート類；エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ペンタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールモノ（メタ）アクリレートのような二価アルコールのモノ（メタ）アクリレート類；ジエチレングリコールのモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールのモノ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールのモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールのモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールのモノ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールのモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールのモノ（メタ）アクリレートのようなポリアルキレングリコールのモノ（メタ）アクリレート類；グリシジル（メタ）アクリレート；テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート；カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートのようなテトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート類；3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート；N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート；2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート等が挙げられる。

[0326] また、分子内に2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレート類としては、特に限定されないが、例えば、次のような化合物が挙げられる。

[0327] トリシクロデカンジメチロールジ（メタ）アクリレート、1, 4-シクロヘキサンジメチロールジ（メタ）アクリレート、ノルボルナンジメチロールジ（メタ）アクリレート、水素添加ビスフェノールAのジ（メタ）アクリレートのような脂環式環を有するジ（メタ）アクリレート類；ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレートを含むビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノー

ルAジグリシジルエーテルのジ（メタ）アクリレートのような芳香族環を有するジ（メタ）アクリレート類；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレートのようなアルキレングリコールのジ（メタ）アクリレート類；ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートのようなポリアルキレングリコールのジ（メタ）アクリレート類；グリセリンのジ又はトリ（メタ）アクリレート、ジグリセリンのジ又はトリ（メタ）アクリレートのようなグリセリン類のジ又はトリ（メタ）アクリレート類；グリセリン類のアルキレンオキサイド付加物のジ又はトリ（メタ）アクリレート類；ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレートのようなビスフェノールアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート類；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートのようなポリオールポリ（メタ）アクリレート類；これらポリオールのアルキレンオキサイド付加物のポリ（メタ）アクリレート類；イソシアヌ酸アルキレンオキサイド付加物のジ又はトリ（メタ）アクリレート類；1，3，5-トリ（メタ）アクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン等が挙げられる。

[0328] （メタ）アクリルアミド類としては、（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチル（メタ）アクリルアミ

ド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-（3-N，N-ジメチルアミノプロピル）（メタ）アクリルアミド、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレンビス（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0329] また、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレートのようなオリゴマーも、（メタ）アクリル系化合物として使用できる。

[0330] さらに、（メタ）アクリロイル基とともに、それ以外のエチレン性不飽和結合を有する化合物も、（メタ）アクリル系化合物として使用できる。その具体例として、アリル（メタ）アクリレート、N，N-ジアリル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0331] 不飽和化合物（ ε ）としては、特に限定されず、以上の（メタ）アクリル系化合物以外にも、N-ビニル-2-ピロリドン、アジピン酸ジビニル、セバシン酸ジビニルのようなビニル化合物；トリアリルイソシアヌレート、トリアリルアミン、テトラアリルピロメリテート、N，N，N'，N'-テトラアリル-1，4-ジアミノブタン、テトラアリルアンモニウム塩、アリルアミンのようなアリル化合物；マレイン酸及びイタコン酸のような不飽和カルボン酸等も使用することもできる。

[0332] これら不飽和化合物（ ε ）のなかでも、（メタ）アクリル系化合物が好ましい。さらに、それを含む接着剤を介して偏光子とセルロースアシレートフィルムとを接着し、偏光板を作製したとき、耐熱性等の耐久性を高める観点から、分子内に少なくとも1個の脂環式骨格又は芳香環骨格を有する（メタ）アクリル系化合物が、より好ましい。かかる分子内に少なくとも1個の脂環式骨格又は芳香環骨格を有する（メタ）アクリル系化合物の具体例としては、上述した脂環式単官能（メタ）アクリレート類、芳香族環を有する単官能（メタ）アクリレート類、脂環式環を有するジ（メタ）アクリレート類又は芳香族環を有するジ（メタ）アクリレート類が、好ましく挙げられる。これらのなかでもとりわけ、トリシクロデカン骨格を有するジ（メタ）アクリレートが好ましく、このような特に好ましい（メタ）アクリル系化合物の具

体例としては、トリシクロデカンジメチロールジ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0333] 不飽和化合物（ ε ）は、硬化速度や、偏光子とセルロースアシレートフィルム間の密着性、接着層の弾性率、接着物の耐久性等を調節するために、使用することができる。不飽和化合物（ ε ）は、1種類を単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。

[0334] 不飽和化合物（ ε ）を配合する場合、その配合割合は、組成物全体を基準として35質量%以下とするのが好ましい。これにより、偏光子とセルロースアシレートフィルム間の密着性が優れたものとなる。

[0335] 不飽和化合物（ ε ）の量が35質量%以下であると、偏光子との十分な接着強度が得られる。不飽和化合物（ ε ）の配合割合は、30質量%以下とすることがより好ましく、5～25質量%程度、とりわけ10～20質量%程度とするのがさらに好ましい。

[0336] （光ラジカル重合開始剤（ ζ ））

光硬化性接着剤が不飽和化合物（ ε ）を含む場合、そのラジカル重合性を促進し、硬化速度を十分なものとするために、光ラジカル重合開始剤（ ζ ）を配合することが好ましい。

[0337] 光ラジカル重合開始剤（ ζ ）の具体例としては、特に限定されないが、例えば4'-フェノキシ-2,2-ジクロロアセトフェノン、4'-tert-ブチル-2,2-ジクロロアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 α , α -ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリ

ノフェニル) ブタン-1-オンのようなアセトフェノン系光重合開始剤; ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルのようなベンゾインエーテル系光重合開始剤; ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノンのようなベンゾフェノン系光重合開始剤; 2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントンのようなチオキサントン系光重合開始剤; 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシライド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシライド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシライドのようなアシルホスフィンオキシライド系光重合開始剤; 1, 2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオフェニル)]-, 2-(*o*-ベンゾイルオキシム)のようなオキシム・エステル系光重合開始剤; カンファーン等が挙げられる。

[0338] 光ラジカル重合開始剤(ξ)は、1種類を単独で又は2種類以上を所望の性能に応じて配合し、用いることができる。光ラジカル重合開始剤(ξ)を配合する場合、その配合割合は、組成物全体を基準として、10質量%以下が好ましく、0.1~3質量%程度がより好ましい。光ラジカル重合開始剤(ξ)の量が多くなりすぎると、十分な強度が得られないことがある。また、その量が不足すると、接着剤が十分に硬化しないことがある。

[0339] (他の成分(η))

さらに、本発明に用いられ得る光硬化性接着剤組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、前記(α1)~(ξ)成分とは異なる他の成分を、任意に配合することができる。

[0340] このような他の成分に属する一つのタイプとして、エポキシ化合物(α1)やオキセタン化合物(α2)以外のカチオン重合性を有する化合物を挙げ

ることができる。具体例としては、特に限定されないが、分子内に1個のエポキシ基を有するエポキシ化合物等が挙げられる。また、他の成分に属する別のタイプとして、重合性を有しない他の成分(η)を挙げることができる。重合性を有しない他の成分(η)を配合する場合、その配合割合は、組成物全体を基準に10質量%以下程度とするのが好ましい。

[0341] 重合性を有しない他の成分(η)の例として、特に限定されないが、光増感剤を挙げられる。光増感剤を配合することにより、反応性が向上し、硬化物の機械強度や接着強度を向上させることができる。光増感剤としては、例えばカルボニル化合物、有機硫黄化合物、過硫化合物、レドックス系化合物、アゾ及びジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素等が挙げられる。

[0342] 具体的な光増感剤としては、特に限定されず、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 α , α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノンのようなベンゾイン誘導体；ベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンのようなベンゾフェノン誘導体；2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンのようなチオキサントン誘導体；2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノンのようなアントラキノン誘導体；N-メチルアクリドン、N-ブチルアクリドンのようなアクリドン誘導体；その他、 α , α -ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、フルオレノン、キサントン、ウラニル化合物、ハロゲン化合物等が挙げられる。

[0343] これらのなかには、上記光ラジカル重合開始剤(ζ)に該当する化合物もあるが、ここでいう光増感剤は、光カチオン重合開始剤(β 1)に対する増感剤として機能するものであれば特に限定されない。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0344] 光増感剤は、本発明に用いられ得る光硬化性接着剤組成物中のカチオン重合性モノマー(上記エポキシ化合物(α 1)とオキセタン化合物(α 2))を含み、上述した他のカチオン重合性を有する化合物が配合されている場合は

それも含む。)の総量を100質量部として、0.1~20質量部の範囲で含有するのが好ましい。

[0345] また、重合性を有しない他の成分(η)として、熱カチオン重合開始剤を使用することもできる。熱カチオン重合開始剤として、ベンジルスルホニウム塩、チオフェニウム塩、チオラニウム塩、ベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、ヒドラジニウム塩、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、アミンイミド等を挙げることができる。これらの開始剤は、市販品を容易に入手することが可能であり、例えば、いずれも商品名で示して、アデカオプトンCP77及びアデカオプトンCP66(以上、(株)ADEKA製)、CI-2639、CI-2624(以上、日本曹達(株)製)、サンエイドSI-60L、サンエイドSI-80L、サンエイドSI-100L(以上、三新化学工業(株)製)等が挙げられる。

[0346] ポリオール類はカチオン重合を促進する性質を有するので、やはり重合性を有しない他の成分(η)として使用することができる。ポリオール類としては、フェノール性ヒドロキシ基(水酸基)以外の酸性基が存在しないものが好ましく、例えばヒドロキシ基(水酸基)以外の官能基を有しないポリオール化合物、ポリエステルポリオール化合物、ポリカプロラクトンポリオール化合物、フェノール性ヒドロキシ基(水酸基)を有するポリオール化合物、ポリカーボネートポリオール化合物等を挙げることができる。

[0347] さらに本発明の効果を損なわない限り、重合性を有しない他の成分(η)として、シランカップリング剤、イオントラップ剤、酸化防止剤、光安定剤、連鎖移動剤、増感剤、粘着付与剤、熱可塑性樹脂、充填剤、流動調整剤、可塑剤、消泡剤、レベリング剤、色素、有機溶剤等を配合することもできる。

[0348] 重合性を有しない他の成分(η)として、セルロースアシレートフィルムとの密着性をさらに向上させる目的で、熱可塑性樹脂を配合することも有効である。熱可塑性樹脂としては、偏光子の耐久性を高める観点から、ガラス転移温度が70℃以上であるものが好ましく、特に好ましい例としてはメチ

ルメタクリレート系ポリマー等が挙げられる。

[0349] <偏光子>

偏光板の主たる構成要素である偏光子は、一定方向の偏波面の光だけを通す素子であり、現在知られている代表的な偏光子は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムである。ポリビニルアルコール系偏光フィルムには、ポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと、二色性染料を染色させたものがある。

[0350] 偏光子としては、ポリビニルアルコール水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を行った偏光子が用いられ得る。偏光子の膜厚は $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、特に $10 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

[0351] また、特開2003-248123号公報、特開2003-342322号公報等に記載のエチレン単位の含有量1~4モル%、重合度2000~4000、ケン化度99.0~99.99モル%のエチレン変性ポリビニルアルコールも好ましく用いられる。なかでも、熱水切断温度が $66 \sim 73^\circ\text{C}$ であるエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムが好ましく用いられる。このエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムを用いた偏光子は、偏光性能及び耐久性に優れているうえに、色ムラが少なく、大型液晶表示装置に特に好ましく用いられる。

[0352] <偏光板の製造方法>

偏光板は、光硬化性接着剤を用いて、偏光子の一方の面に、本発明のセルロースアシレートフィルムのヒドロキシエチルアクリレートの浸透量を満たす面を貼り合わせるにより製造することができる。例えば貼合時、セルロースアシレートフィルムの両表面のうち、 r 値が1.1以上を満たす d_1 が検出された表面を、光硬化性接着剤を用いて偏光子に貼り合わせる事が好ましい。

[0353] なお、偏光板を構成する偏光子の他方の面には、本発明のセルロースアシレートフィルムを用いてもよいし、他の光学フィルムを貼合することも好ま

しい。このような他の光学フィルムとしては、例えば、市販のセルロースエステルフィルム（例えば、コニカミノルタタック KC8UX、KC5UX、KC8UCR3、KC8UCR4、KC8UCR5、KC8UY、KC4UY、KC4UE、KC8UE、KC8UY-HA、KC8UX-RHA、KC8UXW-RHA-C、KC8UXW-RHA-NC、KC4UXW-RHA-NC、以上コニカミノルタ（株）製）が好ましく用いられる。

[0354] 以下、光硬化性接着剤を用いた偏光板の製造方法の一例を説明する。

[0355] 偏光板は、セルロースアシレートフィルムの偏光子を接着する面を易接着処理する前処理工程と、偏光子とセルロースアシレートフィルムの接着面のうち、本発明に係るヒドロキシエチルアクリレートの浸透量を満たす面に、下記の光硬化性接着剤を塗布する接着剤塗布工程と、接着剤層を介して偏光子とセルロースアシレートフィルムとを接着し、貼り合わせる貼合工程と、接着剤層を介して偏光子とセルロースアシレートフィルムとが接着された状態で接着剤層を硬化させる硬化工程とを含む製造方法によって製造することができる。

[0356] （前処理工程）

前処理工程では、偏光子と接着するセルロースアシレートフィルムの表面が易接着処理される。偏光子の両面にそれぞれセルロースアシレートフィルムが接着される場合は、それぞれのセルロースアシレートフィルムに対し易接着処理が行われる。次の接着剤塗布工程では、易接着処理された表面が偏光子との貼合面として扱われるので、例えばセルロースアシレートフィルムの両表面のうち、 r 値が 1.1 以上を満たす、 d_1 が検出された表面を易接着処理する。

[0357] （接着剤塗布工程）

接着剤塗布工程では、偏光子とセルロースアシレートフィルムの接着面のうち、ヒドロキシエチルアクリレートの浸透量を満たす面に、上記光硬化性接着剤が塗布される。偏光子又はセルロースアシレートフィルムの表面に直接、光硬化性接着剤を塗布する場合、その塗布方法に特別な限定はない。例

例えば、ドクターブレード、ワイヤーバー、ダイコーター、カンマコーター、グラビアコーター等、種々の塗工方式が利用できる。また、偏光子とセルローズアシレートフィルムの上に、光硬化性接着剤を流延させたのち、ローラ等で加圧して均一に押し広げる方法も利用できる。

[0358] (貼合工程)

こうして光硬化性接着剤を塗布した後は、貼合工程に供される。この貼合工程では、例えば、先の塗布工程で偏光子の表面に光硬化性接着剤を塗布した場合、そこにセルローズアシレートフィルムが重ね合わされる。先の塗布工程でセルローズアシレートフィルムの上に光硬化性接着剤を塗布した場合は、そこに偏光子が重ね合わされる。また、偏光子とセルローズアシレートフィルムの上に光硬化性接着剤を流延させた場合は、その状態で偏光子とセルローズアシレートフィルムとが重ね合わされる。偏光子の両面にセルローズアシレートフィルムを接着する場合であって、両面とも光硬化性接着剤を用いる場合は、偏光子の両面にそれぞれ、光硬化性接着剤を介してセルローズアシレートフィルムが重ね合わされる。そして通常は、この状態で両面（偏光子の片面にセルローズアシレートフィルムを重ね合わせた場合は、偏光子側とセルローズアシレートフィルム側、また偏光子の両面にセルローズアシレートフィルムを重ね合わせた場合は、その両面のセルローズアシレートフィルム側）からローラ等で挟んで加圧することになる。ローラの材質は、金属やゴム等を用いることが可能である。両面に配置されるローラは、同じ材質であってもよいし、異なる材質であってもよい。

[0359] (硬化工程)

硬化工程では、未硬化の光硬化性接着剤に活性エネルギー線を照射して、エポキシ化合物やオキセタン化合物を含む接着剤層を硬化させ、光硬化性接着剤を介して重ね合わせた偏光子とセルローズアシレートフィルムとを接着させる。偏光子の片面にセルローズアシレートフィルムを貼合する場合、活性エネルギー線は、偏光子側又はセルローズアシレートフィルム側のいずれから照射してもよい。また、偏光子の両面にセルローズアシレートフィルム

を貼合する場合、偏光子の両面にそれぞれ光硬化性接着剤を介してセルロースアシレートフィルムを重ね合わせた状態で、いずれか一方のセルロースアシレートフィルム側から活性エネルギー線を照射し、両面の光硬化性接着剤を同時に硬化させるのが有利である。ただし、いずれか一方のセルロースアシレートフィルムに紫外線吸収剤が配合されている場合であって、活性エネルギー線が紫外線である場合、通常、紫外線吸収剤が配合されていない他方のセルロースアシレートフィルム側から紫外線が照射される。

[0360] 活性エネルギー線としては、可視光線、紫外線、X線、電子線等を用いることができるが、取扱いが容易で硬化速度も十分であることから、一般には紫外線が好ましく用いられる。活性エネルギー線の光源は特に限定されないが、波長400nm以下に発光分布を有する、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ、LEDランプ等を用いることができる。

[0361] 光硬化性接着剤への光照射強度は、目的とする組成物毎に決定されるものであって、やはり特に限定されないが、重合開始剤の活性化に有効な波長領域の照射強度が、UV-B（280～320nmの中波長域紫外線）として1～3000mW/cm²の範囲となるように調整することが好ましい。照射強度が1mW/cm²を下回ると、反応時間が長くなりすぎ、照射強度が3000mW/cm²を超えると、ランプから輻射される熱及び光硬化性接着剤の重合時の発熱によって、光硬化性接着剤の黄変や偏光子の劣化を生じる可能性がある。

[0362] 光硬化性接着剤への光照射時間は、硬化する組成物毎に制御されるものであって、特に限定されないが、照射強度と照射時間の積で表される積算光量が10～5000mJ/cm²の範囲となるように設定されることが好ましい。積算光量が10mJ/cm²を下回ると、重合開始剤に由来する活性種の発生が十分でなく、接着剤層の硬化が不十分となる可能性がある。一方、積算光量が5000mJ/cm²を超えると、照射時間が非常に長くなり、生産性

向上には不利なものとなる。

[0363] 活性エネルギー線を照射して光硬化性接着剤を硬化させるにあたっては、偏光子の偏光度、透過率、色相、セルロースアシレートフィルムの透明性といった、偏光板の諸機能が低下しない条件で硬化させることが好ましい。

[0364] 以上のようにして得られた偏光板において、接着剤層の厚さは、特に限定されないが、通常50 μm 以下であり、好ましくは20 μm 以下、より好ましくは10 μm 以下、さらに好ましくは5 μm 以下である。

[0365] <液晶表示装置>

本発明の偏光板は、液晶表示装置に好適に用いることができる。本発明の偏光板が用いられた液晶表示装置は、優れた光学補償機能を有するセルロースアシレートフィルムが用いられていることから、視認性に優れている。また、このような液晶表示装置は、偏光子とセルロースアシレートフィルム間の密着性が高いことから、耐久性にも優れている。

[0366] 偏光板のセルロースアシレートフィルム側の表面と、液晶セルの少なくとも一方の表面との貼合は、公知の手法により行われ得る。場合によっては、接着層を介して貼合されてもよい。

[0367] 液晶表示装置のモード（駆動方式）についても特に制限はなく、STN、TN、OCB、HAN、VA（MVA、PVA）、IPS、OCB等の各種駆動モードの液晶表示装置が用いられ得る。好ましくは、VA（MVA、PVA）型の液晶表示装置である。これらの液晶表示装置に、本発明の偏光板を用いることで、30型以上の大画面の液晶表示装置であっても、環境変動が少なく、色味ムラ、正面コントラスト等の視認性に優れた液晶表示装置を得ることができる。

実施例

[0368] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

[0369] 実施例1

＜セルロースアシレートドープ１０１の調製＞

（微粒子分散液１の調製）

微粒子（アエロジル R 9 7 2 V 日本アエロジル（株）製）

１１質量部

エタノール

８９質量部

以上をディゾルバーで５０分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行って、微粒子分散液１を調製した。

[0370] （微粒子添加液１の調製）

メチレンクロライドを入れた溶解タンクに十分攪拌しながら、微粒子分散液１をゆっくりと添加した。メチレンクロライドと微粒子分散液の質量は、下記のとおりである。さらに、二次粒子の粒径が所定の大きさとなるようにアトライターにて分散を行った。これを日本精線（株）製のファインメット N F で濾過し、微粒子添加液１を調製した。

[0371] メチレンクロライド ９９質量部

微粒子分散液１ ５質量部

（主ドープの調製）

下記組成の主ドープを調製した。

[0372] ・メチレンクロライド ３４０質量部

・エタノール ６４質量部

・セルロースアシレート（合成例１：平均アセチル基置換度 2.45、重量平均分子量 M_w 166000、数平均分子量 M_n 47500、Ca 含有量 12 ppm、Sp 値 12.1 (cal/cm^3)^{1/2}) １００質量部

・添加剤（一般式（I）で表される化合物 $a r - 14$: SP 値 11.3 (cal/cm^3)^{1/2}、SP 値差（|HEA-添加剤|）1.2）

５質量部

・微粒子添加液１ １質量部

まず、加圧溶解タンクに上記組成のメチレンクロライドとエタノールを添

加した。この溶剤の入った加圧溶解タンクに、上記セルロースアシレート、添加剤及び微粒子添加液 1 を、攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解させた後、安積濾紙（株）製の安積濾紙 No. 244 を使用して濾過し、主ドープを調製した。

[0373] <セルロースアシレートドープ 102～115 の調製>

表 3 記載のセルロースアシレート種類、添加剤種類に変更した以外は、セルロースアシレートドープ 101 と同様にして、セルロースアシレートドープ 102～115 を調製した。

[0374] 表 3 中、セルロースアシレート種類の項で、市販品 1 は Ca 398-6（イーストマンケミカル製）、及び市販品 2 は Ca 398-10（イーストマンケミカル製）を表す。

[0375] 表 3 には、セルロースアシレート種類、平均アセチル基置換度、数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w 、Ca 含有量、セルロースアシレートの SP 値、添加剤種類、添加量、添加剤 SP 値、SP 値差（|HEA-添加剤|）について記載されている。

[0376] 以下、分子量、Ca 含有量、及び SP 値の測定方法である。

[0377] （数平均分子量 M_n 、及び重量平均分子量 M_w の測定）

セルロースアシレートの数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定される。

[0378] 測定条件は、以下のとおりである。

[0379] 溶媒： メチレンクロライド

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

カラム温度： 25℃

試料濃度： 0.1 質量%

検出器： RI Model 504（GLサイエンス社製）

ポンプ： L6000（日立製作所（株）製）

流量： 1.0 ml/min

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

[0380] (カルシウム(Ca)含有量の定量)

カルシウム(Ca)含有量の定量は、乾燥したセルロースアシレートを完全に燃焼させた後、灰分を塩酸に溶解して前処理を行った上で原子吸光法により測定した。測定値は絶乾状態のセルロースアシレート1g中のカルシウム含有量としてppmを単位として得られる。

[0381] (SP値の測定)

溶解度パラメーター(SP値)は、Polymer Hand Book (Second Edition) 第IV章 Solubility Parameter Valuesに記載があり、その値を用いた。ただし、本願では、単位は $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ であり、25℃における値を示す。

[0382] なお、データの記載がないものについては、R. F. Fedors, Polymer Engineering Science, 14, p147 (1974)に記載の方法で計算した。基本的には、下記式にしたがって計算する。

$$[0383] \quad SP \text{ 値} = (\Delta E / V)^{1/2}$$

ここで、 ΔE は凝集エネルギー密度を表す。Vは分子容を表す。

[0384] 例えば、本発明に係るセルロースアシレート、添加剤、HEA、及び他の接着剤組成物のSP値は、上記R. F. Fedorsの考え方に基づいて、Scigress Explorer Ver. 2.4 (富士通(株)製)を用いて算出した。

[0385] <セルロースアシレートフィルム201の作製>

上記調製したセルロースアシレートドープ102を用いて、無端の金属支持体流延装置を用い、ドープを温度33℃、1500mm幅で金属支持体上に均一に流延した。金属支持体の温度は30℃に制御した。

[0386] 金属支持体上で、流延（キャスト）したセルロースアシレートフィルム中の残留溶媒量が89%になるまで溶媒を蒸発させ、次いで剥離張力130N/mで、金属支持体上から剥離した。

[0387] 剥離したセルロースアシレートフィルムを、160℃の熱を加えながらテンターを用いて幅方向に1.15倍延伸した。延伸開始時の残留溶媒量は10%であった。

[0388] 次いで、乾燥ゾーンを多数のローラで搬送させながら乾燥を終了させた。乾燥温度は130℃、搬送張力は100N/mとした。

[0389] 以上のようにして、乾燥膜厚35μm、長さ2000mのセルロースアシレートフィルム201を得た。セルロースアシレートフィルム201の金属支持体側をB面、金属支持体側とは反対側（空気面側）をA面とした。

[0390] <セルロースアシレートフィルム202～216の作製>

ドープ組成物及び製造条件を、下記表4に示すように変更した以外は、セルロースアシレートフィルム201と同様にして、セルロースアシレートフィルム202～216を作製した。

[0391] 表4には、各セルロースアシレートフィルム201～216のドープNo.、剥離時の残留溶媒量、フィルム膜厚、SP値差（|HEA-添加剤|）、A面及びB面に含まれる添加剤の検出値より求めたr値、フィルム膜厚、及びA面及びB面におけるHEA浸透量の値が記載されている。

[0392] <セルロースアシレートフィルムのA面及びB面の添加剤分布：r値>

作製したセルロースアシレートフィルム201のB面（金属支持体側）とA面（B面とは反対側）の添加剤の検出値を、飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）で測定したところ、B面>A面であり、下記式で表されるr値は1.26であった。

[0393] 式（1） $r = d_1 / d_2$

d_1 ：フィルムB面（金属支持体側）の添加剤の検出値

d_2 ：フィルムA面（B面とは反対側）の添加剤の検出値

（r値の測定方法）

下記測定条件によって、飛行時間型二次イオン質量分析法を用いて、セルロースアシレートフィルム201の各表面における添加剤a r - 14の検出値を得た。同様に、セルロースアシレートフィルム202～216の添加剤分布：r値も得た。

[0394] 測定装置：2100TRIFT2 (Physical Electronics社製)

測定モード：冷却測定 (温度範囲-95～-105℃)

一次イオン：Ga (15 kV)

測定領域：60 μm角

積算時間：2分

添加剤 (a r - 14) の場合の参照イオンm/Z：119

〈セルロースアシレートフィルムのA面及びB面のHEA浸透量〉

HEAの浸透量は、協和界面化学 (株) 製の微小接触角計 (MCA-3) を用いて以下の手順にて測定した。

(1) 23℃、55%RHの環境下、内径5 μmのガラス管より、HEAをフィルム上に50 p l 滴下した。

(2) 滴下直後に、液滴画像を取り込み、微小接触角計付属のソフトにて、液滴の体積を計算する。このときの液滴体積をXとする (図1A)。

(3) 滴下直後から1秒毎に画像を取り込み、15秒経過後の写真から計算した液滴体積をYとする (図1B)。

(4) X-Yから、15秒間でフィルムに浸みこんだHEAの体積を求めた。

[0395] 〈セルロースアシレートフィルムのリターデーション値〉

セルロースアシレートフィルム201～216の面内方向のリターデーション値R_o、厚さ方向のリターデーション値R_{t h}を、下記式(4)、(5)により求めた。

[0396] 式(4) $R_o = (n_x - n_y) \times d$ [nm]

式(5) $R_{t h} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$ [nm]

〔式中、 n_x はセルロースアシレートフィルム面内の遅相軸方向の屈折率を表す。 n_y はセルロースアシレートフィルム面内の進相軸方向の屈折率を表す。 n_z はセルロースアシレートフィルムの厚さ方向の屈折率を表す。屈折率の測定条件は23℃、55%RHの環境下、波長590nmである。dはセルロースアシレートフィルムの厚さ（nm）を表す。〕

上記リターデーション値 R_o 、 R_{th} は、得られたセルロースアシレートフィルムから試料35mm×35mmを切り出し、25℃×55%RHで2時間調湿し、自動複屈折計（KOBRA 21ADH、王子計測（株））で、590nmにおける垂直方向から測定した値と、セルロースアシレートフィルム面を傾けながら同様に測定したリターデーション値の外挿値から算出する。

[0397] セルロースアシレートフィルム201～216のリターデーション値 R_o 、 R_{th} はいずれも下記範囲内にあり、本発明のセルロースアシレートフィルムは、光学補償フィルムとしての機能（位相差値）を満たすことがわかった。

[0398] $10 \leq R_o \text{ (nm)} \leq 100$
 $70 \leq R_{th} \text{ (nm)} \leq 300$

[表3]

ドープ No.	セルローズアシレート						添加剤			Δ SP値 HEA-添加剤 (cal/cm ³) ^{1/2}
	種類	平均 アセチル基 置換度	数平均分子量 (Mn)	重量平均分子量 (Mw)	Ca含有量 (ppm)	SP値 (cal/cm ³) ^{1/2}	種類	添加量 (質量部)	SP値 (cal/cm ³) ^{1/2}	
101	合成例 1	2.45	47500	166000	12	12.1	ar-14	5	11.3	1.2
102	合成例 1	2.45	47500	166000	12	12.1	ar-14	10	11.3	1.2
103	合成例 1	2.45	47500	166000	12	12.1	ar-18	5	12.4	0.1
104	合成例 1	2.45	47500	166000	12	12.1	ar-18	10	12.4	0.1
105	合成例 2	2.41	54000	200000	2	12.2	ar-9	8	10.6	1.9
106	合成例 3	2.47	45500	115000	55	12.1	ar-14	8	11.3	1.2
107	合成例 3	2.47	45500	115000	55	12.1	ar-6	8	11.8	0.7
108	合成例 4	2.27	50000	190000	3	12.5	ar-18	10	12.4	0.1
109	合成例 5	2.14	45000	120000	8	12.7	ar-14	10	11.3	1.2
110	合成例 5	2.14	45000	120000	8	12.7	ar-9	10	10.6	1.9
111	市販品 1	2.46	35500	95500	10	12.1	ar-9	10	10.6	1.9
112	市販品 1	2.46	35500	95500	10	12.1	ar-14	10	11.3	1.2
113	市販品 2	2.42	42500	116000	9	12.2	ar-16	10	11.5	1.0
114	市販品 2	2.42	42500	116000	9	12.2	ar-18	8	12.4	0.1
115	市販品 2	2.42	42500	116000	9	12.2	ar-9	8	10.6	1.9

[表4]

セルロース アシレート フィルム No.	ドープ No.	剥離時 残留溶媒 (質量%)	フィルム 膜厚 (μm)	ΔSP 値 HEA-添加剤 (cal/cm^3) ^{1/2}	A面、B面の 添加剤 分布：r 値 (B面>A面)	偏光子 との 接着面	HEA浸透量 (pl) (微小接触角計 ／15秒)
201	102	89	35	1.2	1.26	A	19
						B	17
202	102	105	35	1.2	1.06	A	23
						B	22
203	104	85	18	0.1	1.27	A	24
						B	23
204	104	70	40	0.1	1.31	A	24
						B	21
205	105	78	32	1.9	1.29	A	16
						B	10
206	105	98	10	1.9	1.21	A	17
						B	17
207	106	95	28	1.2	1.17	A	25
						B	22
208	107	101	33	0.7	1.07	A	25
						B	25
209	108	86	24	0.1	1.25	A	23
						B	20
210	109	75	36	1.2	1.38	A	24
						B	23
211	110	81	34	1.9	1.32	A	24
						B	21
212	111	79	36	1.9	1.26	A	32
						B	27
213	111	83	45	1.9	1.26	A	33
						B	29
214	113	105	34	1.0	1.03	A	28
						B	26
215	114	50	36	0.1	1.45	A	28
						B	26
216	115	58	36	1.9	1.45	A	24
						B	21

[0400] <偏光板 301～316 の作製>

<接着剤 301 の調製>

下記表 5 で示される各成分を混合した後、脱泡して、光硬化性接着剤液を調製した。

[0401] (接着剤液組成)

ヒドロキシエチルアクリルアミド (HEAA)

50 質量部

ヒドロキシエチルアクリレート (H E A) 50 質量部

イルガキュアー 907 (B A S F ジャパン製) 1.5 質量部

〈接着剤 302 ~ 305 の調製〉

表 5 に示す各成分を混合した後、脱泡して、光硬化性接着剤液 302 ~ 305 を各々調製した。表 5 に示した化合物の略称は、各々表 6 に記載の化合物であり、表 5 中の数字は各々質量部を表す。

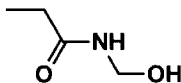
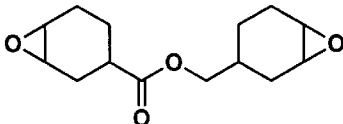
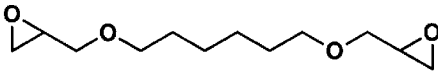
[0402] なお、表 3 にはジアセチルセルロース (D A C) と接着剤との S P 値差 ($\Delta S P \text{ 値} | D A C - \text{接着剤} |$) を示した。

[0403]

[表5]

接着剤 No.	ラジカル重合性化合物					カチオン重合性化合物		光重合開始剤		光増感剤	
	HEAA	ACMO	4HBA	HEA	TPGDA	N-メチロール アクリルアミド	セロキサイド 2021P	1,4-ブタンジオール ジグリシジルエーテル	イルガキュア 907		CPI-100P
301	50	—	—	50	—	—	—	—	1.5	—	—
302	30	50	—	—	20	—	—	—	1.5	—	—
303	—	50	—	—	20	30	—	—	1.5	—	—
304	20	50	10	20	—	—	—	—	1.5	—	—
305	—	—	—	—	—	—	70	30	—	2	2

[表6]

略称	名称／構造式	SP値 (cal/cm ³) ^{1/2}	ΔSP値 DAC-接着剤 (cal/cm ³) ^{1/2}
HEAA	ヒドロキシエチルアクリルアミド	14.4	1.4~2.4
ACMO	アクリロイルモルホリン	11.2	0.8~1.8
4HBA	4-ヒドロキシブチルアクリレート	11.6	0.4~1.4
HEA	ヒドロキシエチルアクリレート	12.5	0.0~0.5
TPGDA	トリプロピレングリコールジアクリレート	9.4	2.6~3.6
N-メチロール アクリルアミド		15.4	2.4~3.4
セロキサイド 2021P		10.3	1.7~2.7
1,4-ブタンジオール ジグリシジルエーテル		9.4	2.6~3.6

[0405] (偏光子の作製)

厚さ70μmのポリビニルアルコールフィルムを、35℃の水で膨潤させた。得られたフィルムを、ヨウ素0.075g、ヨウ化カリウム5g及び水100gからなる水溶液に60秒間浸漬し、さらにヨウ化カリウム3g、ホウ酸7.5g及び水100gからなる45℃の水溶液に浸漬した。得られたフィルムを、延伸温度55℃、延伸倍率5倍の条件で一軸延伸した。この一軸延伸フィルムを、水洗した後、乾燥させて、厚さ20μmの偏光子を得た。

[0406] (偏光板の作製)

セルロースアシレートフィルム201~216をそれぞれ用いた偏光板を、下記のように作製した。

[0407] まず、KC4UA（コニカミノルタ（株）製）フィルムを準備し、その表面にコロナ放電処理を施した。なお、コロナ放電処理の条件は、コロナ出力強度2.0kW、ライン速度18m/分とした。次いで、当該フィルムのコロナ放電処理面に、上記調製した接着剤液を、硬化後の膜厚が約3μmとな

るようにバーコーターで塗工して接着剤層を形成した。得られた接着剤層に、前述のようにして作製したポリビニルアルコール・ヨウ素系偏光子を貼合した。

[0408] 同様にして、セルロースアシレートフィルム201～216のA面表面に、コロナ放電処理を施した。コロナ放電処理の条件は、コロナ出力強度2.0 kW、ライン速度18 m/分とした。次いで、セルロースアシレートフィルム201～216のコロナ放電処理面に、上記調製した接着剤液を、硬化後の膜厚が約0.8 μ mとなるようにバーコーターで塗工して接着剤層を形成した。

[0409] この接着剤層に、KC4UA（コニカミノルタ（株）製）フィルムが片面に貼合された偏光子を貼合して、セルロースアシレートフィルム201～216（A面）／偏光子／KC4UA（コニカミノルタ（株）製）の積層物を得た。その際に、セルロースアシレートフィルム201～216の遅相軸と偏光子の吸収軸が互いに直交になるように貼合した。

[0410] この積層物のセルロースアシレートフィルム201～216側から、ベルトコンベア付き紫外線照射装置（ランプは、フュージョンUVシステムズ社製のDバルブを使用）を用いて、積算光量が750 mJ/cm²となるように紫外線を照射し、接着剤層を硬化させた。

[0411] 同様にして、セルロースアシレートフィルム201～216のB面表面にコロナ放電処理を行い、セルロースアシレートフィルム201～216（B面）／偏光子／KC4UA（コニカミノルタ（株）製）の積層物を得た。

[0412] このようにして、セルロースアシレートフィルム201～216のそれぞれを用いて、偏光子が2枚のフィルムで挟持された偏光板301～316を作製した。

[0413] なお、セルロースアシレートフィルム205を上記コロナ放電処理の代わりに、下記条件でアルカリケン化処理を行った、セルロースアシレートフィルム217を作製した。セルロースアシレートフィルム217のHEA浸透量を測定したところ、A面及びB面ともに、7 pL/15秒であった。

[0414] セルロースアシレートフィルム 217 に、接着剤 301 を塗布し、セルロースアシレートフィルム 217 / 偏光子 / KC4UA の積層物を得たところ、接着することができず偏光板が得られなかった。HEA 浸透量が低すぎるために、フィルムと接着剤との混合層が形成できなかったことを示している。

[0415] 〈アルカリケン化処理〉

ケン化工程	1. 5 モル / L - KOH 水溶液	50℃	20 秒
水洗工程	水	30℃	60 秒

また、偏光板 314 は接着剤 301 の塗布厚を 3 μ m とした以外は同様にして偏光板を作製した。

[0416] 各偏光板 301 ~ 316 の作製に用いたセルロースアシレートフィルム 201 ~ 216 がいずれであるか、またその偏光子との貼合面が A 面又は B 面のいずれであるかは、下記表 7 に示すとおりである。

[0417] 〈偏光板の評価〉

得られた偏光板 301 ~ 316 について、以下の測定方法により、偏光子とセルロースアシレートフィルムとの密着性と、偏光板の偏光度を測定し、評価した。評価結果は、下記表 2 に示される。

(偏光子とセルロースアシレートフィルムとの接着性の評価方法)

偏光板 301 ~ 316 を、各々 10 枚ずつ温度 60℃、90%RH の湿熱条件下に 500 時間静置した。その後、偏光板 301 ~ 316 を構成する偏光子とセルロースアシレートフィルムとを手で剥離することができるか否かにより、接着性を評価した。

[0418] 評価基準は、以下のとおりである。

[0419] ○ : 10 枚とも手で剥離することができなかった

△ : 手で剥離することができたフィルムが 2 枚以内

× : 手で剥離することができたフィルムが 3 枚以上

(偏光板カールの評価方法)

偏光板を巾手方向 35 mm、長手方向 1 mm に切り取ってカール測定用サ

ンプルを作製した。これを25℃、55%RH雰囲気下で3日間放置した後、カール度の測定を行った。カール度は曲率半径の逆数を表すが、具体的にはJIS-K7619-1988のA法に準じて測定した。カール度に対する評価は以下のとおりである。

○：0～5%

△：5～30%

×：30%～100%

(偏光板の偏光度の評価方法)

偏光板301～316の偏光度を、日本分光(株)製「V-7100」を用いて測定した。

[0420] 具体的には、偏光板の平行透過率(H0)及び直交透過率(H90)を測定し、式：偏光度(%) = { (H0 - H90) / (H0 + H90) }^{1/2} × 100より偏光度を算出した。ここで、平行透過率(H0)は、同じ偏光板2枚を互いの吸収軸が平行となるように重ね合わせて作製した平行型積層偏光板の透過率の値である。一方、直交透過率(H90)は、同じ偏光板2枚を互いの吸収軸が直交するように重ね合わせて作製した直交型積層偏光板の透過率の値である。これらの透過率は、JIS Z 8701(1982年版)の2度視野(C光源)により、視感度補正を行ったY値である。

[0421] 偏光度に対する評価基準は、以下のとおりである。

○：偏光度が99.990以上

△：偏光度が99.980以上99.990未満

×：偏光度が99.980未満

[0422]

[表7]

偏光板 No.	セルロース アシレート フィルムNo.	ドープ No.	フィルム 膜厚 (μm)	重量平均 分子量 (Mw)	Ga 含有量 (ppm)	添加剤SP値 (cal/cm^2) ^{1/2}	r 値	接着面	HEA浸透量(p1) (微小接触角計 /15秒)	接着剤 No.	塗布厚 (μm)	接着性	偏光板 カール	偏光度 低下	備考
301	201	102	35	166000	12	11.3	1.26	A	19	301	0.8	○	○	○	実施例
								B	17	301	0.8	○	○	○	実施例
302	202	102	35	166000	12	11.3	1.06	A	23	301	0.8	△	○	△	実施例
								B	22	301	0.8	△	○	△	実施例
303	203	104	15	166000	12	12.4	1.27	A	24	301	0.8	△	△	△	実施例
								B	23	301	0.8	△	△	△	実施例
304	204	104	40	166000	12	12.4	1.31	A	24	301	0.8	△	△	△	実施例
								B	21	301	0.8	△	△	△	実施例
305	205	105	32	200000	2	10.6	1.29	A	16	301	0.8	○	○	○	実施例
								B	10	301	0.8	△	○	○	実施例
306	206	105	10	200000	2	10.6	1.21	A	17	301	0.8	○	×	△	比較例
								B	17	301	0.8	○	×	△	比較例
307	207	106	28	115000	55	11.3	1.17	A	25	301	0.8	△	○	△	実施例
								B	22	301	0.8	△	○	△	実施例
308	208	107	33	115000	55	11.8	1.07	A	25	301	0.8	△	△	△	実施例
								B	25	301	0.8	△	△	△	実施例
309	209	108	24	190000	3	12.4	1.25	A	23	301	0.8	△	△	△	実施例
								B	20	301	0.8	○	△	△	実施例
310	210	109	36	120000	8	11.3	1.38	A	24	301	0.8	△	△	△	実施例
								B	23	301	0.8	△	△	△	実施例
311	211	110	34	120000	8	10.6	1.32	A	24	301	0.8	△	○	△	実施例
								B	21	301	0.8	○	○	△	実施例
312	212	111	36	95500	10	10.6	1.26	A	32	301	0.8	×	×	×	比較例
								B	27	301	0.8	×	△	×	比較例
313	213	111	45	95500	10	10.6	1.26	A	33	301	3.0	○	△	×	比較例
								B	29	301	3.0	○	△	×	比較例
314	214	113	34	116000	9	11.5	1.03	A	28	301	0.8	△	△	×	比較例
								B	26	301	0.8	△	△	×	比較例
315	215	114	36	116000	9	12.4	1.45	A	28	301	0.8	△	△	×	比較例
								B	26	301	0.8	△	△	×	比較例
316	216	115	36	116000	9	10.6	1.45	A	24	301	0.8	△	△	△	実施例
								B	21	301	0.8	△	△	△	実施例

[0423] 評価の結果、本発明の偏光板は、いずれも偏光子との接着性に優れたものであり、しかも、偏光板カールに優れ、かつ偏光子との貼合時の軸ずれに起

因する偏光板の偏光度の低下も抑制されることがわかる。

[0424] すなわち、セルロースアシレート重量平均分子量 M_w を大きくすること、Ca含有量を多くすること、添加剤のSP値の範囲を特定の範囲にすること、及び光学補償フィルムの表面における当該添加剤の膜厚方向の分布を制御し、接着剤側の表面の添加剤の含有量を多くすること、及びそれらの組み合わせは、HEAの浸透量を本発明の範囲内に制御でき、上記効果を得るのに有効であることがわかる。

[0425] 一方、比較例のセルロースアシレートフィルムを用いた偏光板は、いずれも偏光子との接着性が劣り、偏光板カール及び偏光度の低下がみられ満足のいくレベルで抑制できていない。

[0426] 実施例2

＜セルロースアシレートフィルム218の作製＞

図2に示す流延用支持体として無端の金属支持体を有する流延設備を用いて、下記の手順にしたがって、3層同時流延法（共流延法）によりセルロースアシレートフィルム218を作製した。

[0427] 流延ドープとして実施例1で調製したセルロースアシレートドープを各々用いた。

[0428] 流延用金属支持体である無端の金属支持体16面側より、スキン層（B面）としてセルロースアシレートドープ102を、コア層としてセルロースアシレートドープ105を、スキン層（A面）としてセルロースアシレートドープ101を、同時に流延ダイ10に供給し、一度の流延操作によって、スキン層（B面）／コア層／スキン層（A面）から構成される積層体である流延膜20を無端の金属支持体16上に供給した。各ドープの供給量は、最終的に乾燥が完了した後の各層の膜厚が、スキン層（B面）／コア層／スキン層（A面）＝ $3\mu\text{m}$ ／ $30\mu\text{m}$ ／ $3\mu\text{m}$ となる条件とした。

[0429] 無端の金属支持体16上に供給したドープ積層体を 40°C の乾燥風により乾燥して、セルロースアシレートフィルムを形成した後、無端の金属支持体16より剥離した。剥離したセルロースアシレートフィルムを、 160°C の

熱を加えながらテンターを用いて幅方向に 1.15 倍延伸した。延伸開始時の残留溶媒量は 10% であった。

[0430] 次いで、乾燥ゾーンを多数のローラで搬送させながら乾燥を終了させた。

乾燥温度は 130℃、搬送張力は 100N/m とした。

[0431] 以上のようにして、乾燥膜厚 36 μm 、長さ 2000m のセルロースアシレートフィルム 218 を得た。

[0432] <セルロースアシレートフィルム 219～222 の作製>

表 8 記載のスキン層 (A 面) / コア層 / スキン層 (B 面) の構成で各々実施例 1 で調製したセルロースアシレートドープを用いた以外は、セルロースアシレートフィルム 218 と同様にして、3 層同時流延法によりセルロースアシレートフィルム 219～222 を作製した。

[0433] [表 8]

セルロースアシレート フィルム No.	スキン層 (A 面)		コア層		スキン層 (B 面)	
	ドープ No.	膜厚 (μm)	ドープ No.	膜厚 (μm)	ドープ No.	膜厚 (μm)
218	101	3	105	30	102	3
219	102	2	105	30	104	4
220	107	3	105	31	114	3
221	101	4	105	30	103	3
222	109	3	105	30	112	4

[0434] <偏光板 317-1～317-3 の作製>

作製したセルロースアシレートフィルム 218 の A 面及び B 面にコロナ放電処理を行い、実施例 1 と同様にして、接着剤 301 を塗布厚 0.8 μm とし、セルロースアシレートフィルム 218 / 偏光子 / KC4UA (コニカミノルタ (株) 製) の積層物を作製し、この積層物のセルロースアシレートフィルム 218 側から、ベルトコンベア付き紫外線照射装置 (ランプは、フュージョン UV システムズ社製の D バルブを使用) を用いて、積算光量が 750 mJ/cm^2 となるように紫外線を照射し、接着剤層を硬化させた。

[0435] このようにして、セルロースアシレートフィルム 218 の A 面及び B 面の

それぞれを用いて、偏光子が2枚のフィルムで挟持された偏光板317-1を作製した。

[0436] 同様にして、接着剤の種類を302及び305に変更して、表9に示した偏光板317-2及び317-3を作製した。

[0437] <偏光板318-1～318-3、319-1～319-3、320-1～320-3、及び321-1～321-3の作製>

表9の構成により、セルロースアシレートフィルムの種類をセルロースアシレートフィルム219～222に変更し、更に接着剤の種類を301～305の範囲から選択しながら、偏光板317-1～317-3の作製と同様にして、上記偏光板318-1～318-3、319-1～319-3、320-1～320-3、及び321-1～321-3を作製した。

[0438] 得られた偏光板を用いて、実施例1と同様にして、偏光子とセルロースアシレートフィルムとの接着性、偏光板カール、及び偏光板の偏光度の評価を行い、結果を表9に示した。

[0439]

[表9]

偏光板 No.	セルロース アシレート フィルムNo.	接着面	HEA浸透量 (pl) (微小接触角計 ／15秒)	接着剤 No.	接着性	偏光板 カール	偏光度 低下	備考
317-1	218	A	23	301	△	△	△	実施例
		B	16		○	○	○	実施例
317-2		A	23	302	△	△	△	実施例
		B	16		○	○	○	実施例
317-3		A	23	305	△	○	△	実施例
		B	16		○	○	○	実施例
318-1	219	A	18	303	○	○	○	実施例
		B	22		△	△	△	実施例
318-2		A	18	304	○	○	○	実施例
		B	22		△	△	△	実施例
318-3		A	18	305	○	○	○	実施例
		B	22		△	○	△	実施例
319-1	220	A	17	301	○	○	○	実施例
		B	26		×	△	×	比較例
319-2		A	17	303	○	○	○	実施例
		B	27		×	△	×	比較例
319-3		A	17	305	○	○	○	実施例
		B	26		×	△	×	比較例
320-1	221	A	22	302	△	△	△	実施例
		B	25		△	△	△	実施例
320-1		A	22	304	△	△	△	実施例
		B	25		△	△	△	実施例
320-1		A	22	305	△	△	△	実施例
		B	25		△	△	△	実施例
321-1	222	A	23	301	△	△	△	実施例
		B	31		×	×	×	比較例
321-2		A	23	303	△	△	△	実施例
		B	32		×	×	×	比較例
321-3		A	23	305	△	△	△	実施例
		B	32		×	×	×	比較例

[0440] 表9から、本発明の偏光板は、いずれも偏光子との接着性に優れたものであり、しかも、偏光板カールに優れ、かつ偏光子との貼合時の軸ずれに起因する偏光板の偏光度の低下も抑制されることがわかる。

[0441] 共流延によって、フィルムA面若しくはB面の、セルロースアシレートの重量平均分子量Mwを大きくすること、Ca含有量を多くすること、添加剤のSP値の範囲を特定の範囲にすること、及び添加剤の含有量を多くすること

とによって、H E Aの浸透量を本発明の範囲内に制御でき、上記効果を得るのに有効であることがわかる。

[0442] 一方、比較例のセルロースアシレートフィルムを用いた偏光板は、いずれも偏光子との接着性が劣り、偏光板カール及び偏光度の低下がみられ満足のいくレベルではない。

産業上の利用可能性

[0443] 本発明の本発明の光学補償フィルムは、セルロースアシレートと添加剤を含有する薄膜の光学補償フィルムであり、光硬化性接着剤を使用して偏光子と貼合する場合に、偏光子との接着性が高く、さらにカールの発生や偏光度の低下を緩和する特性を有し、薄膜の偏光板や液晶表示装置に好適に利用できる。

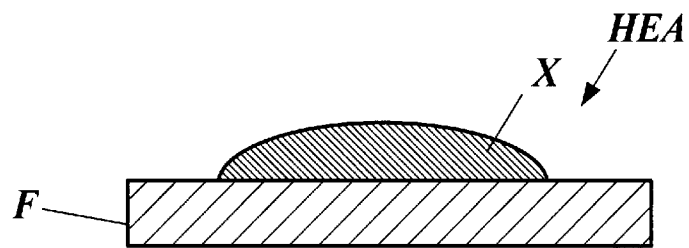
符号の説明

[0444] F セルロースアシレートフィルム
X H E A滴下直後の液滴体積
Y H E A滴下15秒後の液滴体積
10 共流延ダイ
11 口金部分
13、15 スキン層用スリット
14 コア層用スリット
16 金属支持体
17、19 スキン層用ドープ
18 コア層用ドープ
20 多層構造ウェブ
21 スキン層
22 コア層
23 スキン層

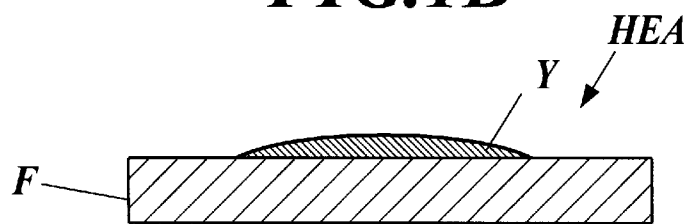
請求の範囲

- [請求項1] アシル基置換度が2.0～2.5の範囲内にあるセルロースアシレートと添加剤を含有し、膜厚が15～40 μ mの範囲内である光学補償フィルムであって、当該光学補償フィルムの少なくとも一方の面が、23℃、55%RHの環境下、ヒドロキシエチルアクリレートの液滴50 μ lを当該フィルム上に滴下したとき、当該液滴の浸透量が10～25 μ l/15秒の範囲内であることを特徴とする光学補償フィルム。
- [請求項2] 前記セルロースアシレートの重量平均分子量M_wが、120000～200000の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の光学補償フィルム。
- [請求項3] 前記セルロースアシレートのCa含有量が、10～60ppmの範囲内であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の光学補償フィルム。
- [請求項4] 前記添加剤の温度25℃におけるFedor's法で測定したSP値が、10.0～11.5 (cal/cm³)^{1/2}の範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の光学補償フィルム。
- [請求項5] 前記光学補償フィルムの一方向の面の前記添加剤の検出値をd₁、他方向の面の検出値をd₂としたとき、下記式(1)により示されるr値が1.1～1.5の範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の光学補償フィルム。
- 式(1) $r = d_1 / d_2$
- [請求項6] 請求項1に記載の光学補償フィルムのヒドロキシエチルアクリレートの浸透量の範囲を満たす面を、光硬化性接着剤を用いて偏光子の一方向の面に貼り合わせたことを特徴とする偏光板。
- [請求項7] 請求項6に記載の偏光板を具備したことを特徴とする液晶表示装置。

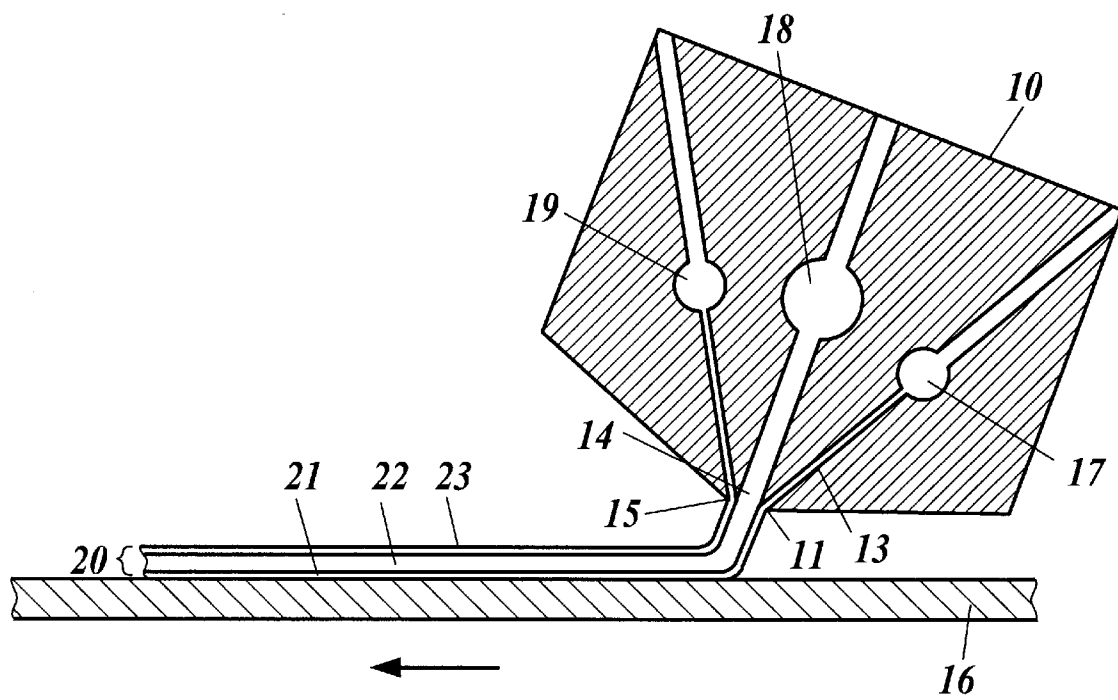
[図1A]

FIG.1A

[図1B]

FIG.1B

[図2]

FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/30, G02F1/1335

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	WO 2012/043385 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 05 April 2012 (05.04.2012), paragraph [0006] & TW 201224026 A	1-7
A	JP 2009-251017 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 29 October 2009 (29.10.2009), paragraphs [0114] to [0118], [0127] to [0128], [0469] to [0471] (Family: none)	1-7

☐ 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
24 October, 2013 (24.10.13)

Date of mailing of the international search report
05 November, 2013 (05.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/30, G02F1/1335

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 請求項の番号
A	WO 2012/043385 A1（積水化学工業株式会社）2012.04.05, [0006] & TW 201224026 A	1-7
A	JP 2009-251017 A（コニカミノルタオプト株式会社）2009.10.29, 【0114】－【0118】、【0127】－【0128】、【0469】－【0471】（ファミリーなし）	1-7

☐ 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

2 4 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 5 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

20

3212

井海田 隆

電話番号 03-3581-1101 内線 3271