

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6146008号  
(P6146008)

(45) 発行日 平成29年6月14日(2017.6.14)

(24) 登録日 平成29年5月26日(2017.5.26)

(51) Int.Cl.

F 1

**G02B** 5/30 (2006.01)  
**B32B** 27/36 (2006.01)  
**C08J** 7/04 (2006.01)  
**G02F** 1/1335 (2006.01)

GO2B 5/30  
B32B 27/36  
C08J 7/04 CFDL  
GO2F 1/1335 510

請求項の数 9 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2012-284048 (P2012-284048)  
(22) 出願日 平成24年12月27日 (2012.12.27)  
(65) 公開番号 特開2014-44387 (P2014-44387A)  
(43) 公開日 平成26年3月13日 (2014.3.13)  
審査請求日 平成27年9月7日 (2015.9.7)  
(31) 優先権主張番号 特願2011-287540 (P2011-287540)  
(32) 優先日 平成23年12月28日 (2011.12.28)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
(31) 優先権主張番号 特願2012-169618 (P2012-169618)  
(32) 優先日 平成24年7月31日 (2012.7.31)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者 000003160  
東洋紡株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号  
(74) 代理人 110000796  
特許業務法人三枝国際特許事務所  
(72) 発明者 村田 浩一  
福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡  
株式会社 敦賀事業所内  
(72) 発明者 佐々木 靖  
東京都品川区東五反田2-10-2 東五  
反田スクエア 東洋紡株式会社 東京支社  
内  
(72) 発明者 伊藤 晃侍  
愛知県犬山市大字木津字前畠344番地  
東洋紡株式会社 犬山工場内  
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置、偏光板及び偏光子保護フィルム

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

リターデーションが3000~30000nmであるポリエステルフィルムの少なくとも片面に、酸成分としてナフタレンジカルボン酸を含むポリエステル樹脂及び粒子を含有する塗布層を有し、該粒子は、屈折率1.7以上3.0以下の金属酸化物である、偏光子保護フィルムが、偏光子の少なくとも片面に積層された偏光板、及び連続的な発光スペクトルを有する白色光源をバックライト光源を有する液晶表示装置。

## 【請求項2】

塗布層が、尿素系架橋剤、エポキシ系架橋剤、メラミン系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、及びカルボジイミド系架橋剤から成る群より選択される少なくとも1種の架橋剤を更に含む、請求項1に記載の液晶表示装置。

## 【請求項3】

ポリエステルフィルムのリターデーションと厚さ方向リターデーションの比(R<sub>e</sub>/R<sub>th</sub>)が0.2以上である、請求項1又は2に記載の液晶表示装置。

## 【請求項4】

ポリエステルフィルムが3層以上からなり、その最外層以外の層に紫外線吸収剤を含有し、380nmの光線透過率が20%以下である、請求項1~3のいずれかに記載の液晶表示装置。

## 【請求項5】

10

20

電子線若しくは紫外線硬化型アクリル樹脂又はシロキサン系熱硬化性樹脂からなるハードコート層が該塗布層上に積層されている、請求項1～4のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項6】

塗布層上に防眩層、反射防止層、低反射層、低反射防眩層、反射防止防眩層及び帯電防止層からなる群より選択される1種以上の層を有する、請求項1～4のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項7】

偏光子保護フィルムが、紫外線硬化型、電子線硬化型又は熱硬化型の接着剤を介して偏光子に積層されている、請求項1～6のいずれかに記載の液晶表示装置。

10

【請求項8】

前記偏光板が液晶に対して射出光側に配される偏光板である、請求項1～7のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項9】

前記連続的な発光スペクトルを有する白色光源が、白色発光ダイオードである、請求項1～8のいずれかに記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示装置、偏光板および偏光子保護フィルムに関する。詳しくは、視認性が良好で、薄型化に適した液晶表示装置、偏光板および偏光子保護フィルムに関する。

20

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置（LCD）に使用される偏光板は、通常ポリビニルアルコール（PVA）などにヨウ素を染着させた偏光子を2枚の偏光子保護フィルムで挟んだ構成となっていて、偏光子保護フィルムとしては通常トリアセチルセルロース（TAC）フィルムが用いられている。近年、LCDの薄型化に伴い、偏光板の薄層化が求められるようになっている。しかし、このために保護フィルムとして用いられているTACフィルムの厚みを薄くすると、充分な機械強度を得ることが出来ず、また透湿性が高くなり偏光子が劣化しやすくなる。また、TACフィルムは非常に高価であり、安価な代替素材が強く求められている。

30

【0003】

そこで、偏光板の薄層化のため、偏光子保護フィルムとして厚みが薄くても高い耐久性が保持できるよう、TACフィルムの代わりにポリエステルフィルムを用いることが提案されている（特許文献1～3）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2002-116320号公報

【特許文献2】特開2004-219620号公報

【特許文献3】特開2004-205773号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ポリエステルフィルムは、TACフィルムに比べ耐久性に優れるが、TACフィルムと異なり複屈折性を有するため、これを偏光子保護フィルムとして用いた場合、光学的歪みにより画質が低下するという問題があった。すなわち、複屈折性を有するポリエステルフィルムは所定の光学異方性（リタデーション）を有することから、偏光子保護フィルムとして用いた場合、斜め方向から観察すると虹状の色斑が生じ、画質が低下する。そのため、特許文献1～3では、ポリエステルとして共重合ポリエステルを用いることで、リタデ

50

ーションを小さくする対策がなされている。しかし、その場合であっても虹状の色斑を完全になくすることはできなかった。

【0006】

本発明は、かかる課題を解決するためのものであり、その目的は、液晶表示装置の薄型化に対応可能（即ち、十分な機械的強度を有する）であり、且つ虹状の色斑による視認性の悪化が発生しない、液晶表示装置および偏光子保護フィルムを提供することである。また、本発明は、偏光子保護フィルム上にハードコート層を積層した際の干渉斑抑制に優れ、且つ、ハードコート層との密着性及び高温高湿下での密着性（耐湿熱性）に優れる偏光子保護フィルムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

【0007】

本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討した結果、特定のリタデーションを有するポリエステルフィルム上に、酸成分としてナフタレンジカルボン酸を含むポリエステル樹脂及び粒子を含有する塗布層を設けた積層フィルムを偏光子保護フィルムとして利用し、これを特定のバックライト光源と組み合せて用いることにより、上記問題を解決できることを見出し、本発明の完成に至った。

【0008】

即ち、代表的な本発明は、以下の通りである。

項1.

リタデーションが3000～30000nmであるポリエステルフィルムの少なくとも片面に、酸成分としてナフタレンジカルボン酸を含むポリエステル樹脂及び屈折率が1.7以上3.0以下の金属酸化物である粒子を含有する塗布層を有する、連続的な発光スペクトルを有する白色光源をバックライト光源とする液晶表示装置用偏光子保護フィルム。

20

項2.

塗布層が、尿素系架橋剤、エポキシ系架橋剤、メラミン系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、及びカルボジイミド系架橋剤から成る群より選択される少なくとも1種の架橋剤を更に含む、項1に記載の偏光子保護フィルム。

項3.

ポリエステルフィルムのリタデーションと厚さ方向リタデーションの比（Re/Rth）が0.2以上である、項1又は2に記載の偏光子保護フィルム。

30

項4.

ポリエステルフィルムが3層以上からなり、その最外層以外の層に紫外線吸収剤を含有し、380nmの光線透過率が20%以下である、項1～3のいずれかに記載の偏光子保護フィルム。

項5.

電子線若しくは紫外線硬化型アクリル樹脂又はシロキサン系熱硬化性樹脂からなるハードコート層が該塗布層上に積層された、項1～4のいずれかに記載の偏光子保護フィルム。

項6.

塗布層上に防眩層、反射防止層、低反射層、低反射防眩層、反射防止防眩層及び帯電防止層からなる群より選択される1種以上の層を有する、項1～5のいずれかに記載の偏光子保護フィルム。

40

項7.

偏光子の少なくとも片側に項1～6のいずれかに記載の偏光子保護フィルムが積層された、連続的な発光スペクトルを有する白色光源をバックライト光源とする液晶表示装置用偏光板。

項8.

偏光子保護フィルムが、紫外線硬化型、電子線硬化型又は熱硬化型の接着剤を介して偏光子に積層されている、項7に記載の液晶表示装置用偏光板。

項9.

バックライト光源が連続的な発光スペクトルを有する白色光源であり、項7又は8に記載

50

の偏光板を有する、液晶表示装置。

項 1 0 .

液晶に対して射出光側に配される偏光板が項 7 に記載の偏光板である、項 9 に記載の液晶表示装置。

項 1 1 .

前記連続的な発光スペクトルを有する白色光源が、白色発光ダイオードである、項 9 又は 10 10 に記載の液晶表示装置。

#### 【発明の効果】

#### 【0 0 0 9】

本発明の液晶表示装置、偏光板および偏光子保護フィルムは、いずれの観察角度においても、顕著な虹状の色斑が見られない良好な視認性を有する。また、本発明の偏光子保護フィルムは、その塗布層上にハードコート層を積層した際の干渉斑抑制に優れ、かつハードコート層との密着性及び高温高湿下での密着性（耐湿熱性）に優れる。そのため、ハードコート層を積層した偏光子保護フィルムとして好適である。好適な一実施形態において、本発明の偏光子保護フィルムは、薄膜化に適した機械的強度を備えている。別の好適な実施形態において、本発明の偏光子保護フィルムは、耐削れ性に優れる。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0 0 1 0】

一般に、液晶パネルは、バックライト光源側から画像を表示する側（視認側又は射出光側）に向かう順に、後面モジュール、液晶セルおよび前面モジュールを有する。後面モジュールおよび前面モジュールは、一般に、透明基板と、その液晶セル側表面に形成された透明導電膜と、その反対側に配置された偏光板とから構成されている。ここで、偏光板は、後面モジュールでは、バックライト光源側に配置され、前面モジュールでは、画像を表示する側（視認側又は射出光側）に配置されている。

#### 【0 0 1 1】

本発明の液晶表示装置は少なくとも、バックライト光源と、2つの偏光板の間に配された液晶セルとを構成部材とする。また、これら以外の他の構成、例えばカラーフィルター、レンズフィルム、拡散シート、反射防止フィルムなどを適宜有しても構わない。

#### 【0 0 1 2】

バックライト光源の構成としては、導光板や反射板などを構成部材とするエッジライト方式であっても、直下型方式であっても構わないが、本発明では、液晶表示装置のバックライト光源として連続的で幅広い発光スペクトルを有する白色光源を用いることが好ましい。ここで、連続的で幅広い発光スペクトルとは、少なくとも 450 nm ~ 650 nm の波長領域、好ましくは可視光の領域において光の強度がゼロになる波長が存在しない発光スペクトルを意味する。このような連続的で幅広い発光スペクトルを有する白色光源としては、例えば、白色発光ダイオード（白色LED）を挙げることができる。本発明において、白色LEDには、蛍光体方式、すなわち化合物半導体を使用した青色光、もしくは紫外光を発する発光ダイオードと蛍光体を組み合わせることにより白色を発する素子や、有機発光ダイオード（Organic Light-emitting diode:OLED）等が含まれる。蛍光体としては、イットリウム・アルミニウム・ガーネット系の黄色蛍光体やテルビウム・アルミニウム・ガーネット系の黄色蛍光体等がある。白色LEDの中でも、化合物半導体を使用した青色発光ダイオードとイットリウム・アルミニウム・ガーネット系黄色蛍光体とを組み合わせた発光素子からなる白色発光ダイオードは、連続的で幅広い発光スペクトルを有しているとともに発光効率にも優れるため、本発明のバックライト光源として好適である。また、本発明は、消費電力の小さい白色LED等の光源を使用することで省エネルギー化にも有効である。

#### 【0 0 1 3】

従来からバックライト光源として広く用いられている冷陰極管や熱陰極管等の蛍光管は、発光スペクトルが特定波長にピークを有する不連続な発光スペクトルしか有していないことから、上記のような本発明の効果を得ることは困難である。

10

20

30

40

50

## 【0014】

偏光板は、PVAなどにヨウ素を染着させた偏光子の両側を2枚の偏光子保護フィルムで挟んだ構成を有するが、本発明では、偏光板を構成する偏光子保護フィルムの少なくとも一つとして、特定範囲のリタデーションを有するポリエステルフィルムを用いることを特徴とする。

## 【0015】

上記態様により虹状の色斑の発生が抑制される機構としては、次のように考えている。偏光子の片側に複屈折性を有するポリエステルフィルムを配した場合、偏光子から射出した直線偏光はポリエステルフィルムを通過する際に乱れが生じる。透過した光はポリエステルフィルムの複屈折と厚さの積であるリタデーションに特有の干渉色を示す。そのため、光源として冷陰極管や熱陰極管など不連続な発光スペクトルを用いると、波長によって異なる透過光強度を示し、虹状の色斑が生じる（参照：第15回マイクロオプティカルカンファレンス予稿集、第30～31項）。

10

## 【0016】

これに対して、白色発光ダイオードでは、通常、少なくとも450nm～650nmの波長領域、好ましくは可視光領域において連続的で幅広い発光スペクトルを有する。そして、複屈折体を透過した透過光による干渉色スペクトルは包絡線形状となるため、ポリエステルフィルムのリタデーションを制御することで、光源の発光スペクトルと相似なスペクトルを得ることが可能となる。このように、光源の発光スペクトルと複屈折体を透過した透過光による干渉色スペクトルの包絡線形状とを相似形とすることで、虹状の色斑が発生せずに、視認性が顕著に改善すると考えられる。

20

## 【0017】

以上の原理から、本発明では幅広い発光スペクトルを有する白色発光ダイオードを光源に用いることで、比較的簡便な構成のみで透過光のスペクトルの包絡線形状を光源の発光スペクトルに近似させ、結果として液晶ディスプレイ上の虹斑を抑制することが可能になると考えられる。

## 【0018】

## (ポリエステルフィルム：基材フィルム)

本発明の偏光子保護フィルムの基材フィルムとして用いられるポリエステルフィルムは、3000～30000nmのリタデーションを有する配向ポリエステルフィルムであることが好ましい。リタデーションが3000nm未満では、偏光子保護フィルムとして用いた場合、斜め方向から観察した時に強い干渉色を呈するため、包絡線形状が光源の発光スペクトルと相違し、良好な視認性を確保することができない。好ましいリタデーションの下限値は4500nm以上、次に好ましくは5000nm以上、より好ましくは6000nm以上、更に好ましくは8000nm以上、より更に好ましくは10000nm以上である。

30

## 【0019】

一方、リタデーションの上限は30000nmである。それ以上のリタデーションを有するポリエステルフィルムを用いたとしても更なる視認性の改善効果は実質的に得られないばかりか、フィルムの厚みも相当に厚くなり、工業材料としての取り扱い性が低下するので好ましくない。

40

## 【0020】

ポリエステルフィルムリタデーションは、2軸方向の屈折率と厚みを測定して求めることもできるし、KOBRA-21ADH（王子計測機器株式会社）等の市販の自動複屈折測定装置を用いて求めることもできる。本書において、リタデーションとは面内のリタデーションを意味する。

## 【0021】

本発明では、偏光子保護フィルムの少なくとも一つが上記特定のリタデーションを有する偏光子保護フィルムであることを特徴とする。当該特定のリタデーションを有する偏光子保護フィルムの配置は特に限定されないが、液晶表示装置の入射光側に配される偏光板

50

の入射光側の偏光子保護フィルム、もしくは射出光側に配される偏光板の射出光側の偏光子保護フィルムが当該特定のリタデーションを有するポリエステルフィルムからなる偏光子保護フィルムであることが好ましい。特に好ましい態様は、射出光側に配される偏光板の射出光側の偏光子保護フィルムを当該特定のリタデーションを有するポリエステルフィルムとする態様である。上記以外の位置にポリエステルフィルムを配する場合は、液晶セルの偏光特性を変化させてしまう場合がある。偏光特性が必要とされる箇所には本発明の高分子フィルムを用いることは好ましくない為、このような特定の位置の偏光板の保護フィルムとして使用されることが好ましい。

#### 【0022】

本発明の偏光板は、ポリビニルアルコール（PVA）などにヨウ素を染着させた偏光子の両側を2枚の偏光子保護フィルムで挟んだ構造を有し、いずれかの偏光子保護フィルムが上記特定のリタデーションを有する偏光板保護フィルムであることを特徴とする。他方の偏光子保護フィルムには、TACフィルムやアクリルフィルム、ノルボルネン系フィルムに代表されるような複屈折が無いフィルムを用いることが好ましい。

10

#### 【0023】

ポリエステルフィルムは、ジカルボン酸とジオールとを縮合させて得ることができる。ポリエステルフィルムの製造に使用可能なジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルスルホンカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-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、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、3,3-ジエチルコハク酸、グルタル酸、2,2-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリシン酸、アゼライン酸、ダイマー酸、セバシン酸、スペリン酸、ドデカジカルボン酸等が挙げられる。

20

#### 【0024】

ポリエステルフィルムの製造に使用可能なジオール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、デカメチレングリコール、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、1,6-ヘキサジオール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等が挙げられる。

30

#### 【0025】

ポリエステルフィルムを構成するジカルボン酸成分とジオール成分はそれぞれ1種又は2種以上を用いても良い。ポリエステルフィルムを構成する具体的なポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどが挙げられ、好ましくはポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等である。これらの樹脂は透明性に優れるとともに、熱的、機械的特性にも優れており、延伸加工によって容易にリタデーションを制御することができる。特に、ポリエチレンテレフタレートは固有複屈折が大きく、フィルムの厚みが薄くても比較的容易に大きなリタデーションが得られるので、最も好適な素材である。

40

#### 【0026】

また、ヨウ素色素などの光学機能性色素の劣化を抑制するために、本発明の保護フィルムは、波長380nmの光線透過率が20%以下であることが望ましい。380nmの光線透過率は15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。前記光線透過率が20%以下であれば、光学機能性色素の紫外線による変質を抑制することができる。なお、本発明における透過率は、フィルムの平面に対して垂直方法に測定したものであり、分光光度計（例えば、日立U-3500型）を用いて測定するこ

50

とができる。

【0027】

本発明の保護フィルムの波長380nmの透過率を20%以下にすることは、フィルム中に紫外線吸収剤を添加すること、紫外線吸収剤を含有した塗布液をフィルム表面に塗布すること、紫外線吸収剤の種類、濃度、及びフィルムの厚みを適宜調節すること等によって達成できる。本発明で使用される紫外線吸収剤は公知の物質である。紫外線吸収剤としては、有機系紫外線吸収剤と無機系紫外線吸収剤が挙げられるが、透明性の観点から有機系紫外線吸収剤が好ましい。

【0028】

有機系紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、環状イミノエステル系等、及びその組み合わせが挙げられるが本発明の規定する吸光度の範囲であれば特に限定されない。耐久性の観点からはベンゾトリアゾール系、環状イミノエステル系が特に好ましい。2種以上の紫外線吸収剤を併用した場合には、別々の波長の紫外線を同時に吸収させることができるので、より紫外線吸収効果を改善することができる。ポリエステルフィルムに紫外線吸収剤を配合する場合、ポリエステルフィルムを3層以上の構成とし、その最外層以外の層（即ち、中間層）に紫外線吸収剤を配合することが好ましい。

【0029】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、及びアクリロニトリル系紫外線吸収剤としては、例えば、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシメチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジ-tert-ブチル-6-(5-クロロベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(5-クロロ(2H)-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(tert-ブチル)フェノール、2,2'-メチレンビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノールなどが挙げられる。環状イミノエステル系紫外線吸収剤としては、例えば、2,2'-(1,4-フェニレン)ビス(4H-3,1-ベンゾオキサジノン-4-オン)、2-メチル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-ブチル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-フェニル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オンなどが挙げられる。しかし特にこれらに限定されるものではない。

【0030】

また、紫外線吸収剤以外に、本発明の効果を妨げない範囲で、各種の添加剤を含有させることも好ましい様態である。添加剤として、例えば、無機粒子、耐熱性高分子粒子、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、リン化合物、帯電防止剤、耐光剤、難燃剤、熱安定剤、酸化防止剤、ゲル化防止剤、界面活性剤等が挙げられる。また、高い透明性を奏するためにはポリエステルフィルムに実質的に粒子を含有しないことも好ましい。「粒子を実質的に含有させない」とは、例えば無機粒子の場合、ケイ光X線分析で無機元素を定量した場合に重量で50ppm以下、好ましくは10ppm以下、特に好ましくは検出限界以下となる含有量を意味する。

【0031】

（塗布層）

本発明の偏光子保護フィルムには、酸成分としてナフタレンジカルボン酸を含むポリエステル樹脂と、屈折率1.7以上3.0以下の金属酸化物粒子（粒子A）を含有する塗布層に設けることが好ましい。

【0032】

（1）塗布層の屈折率制御

10

20

30

40

50

本発明の偏光子保護フィルムに設けられる塗布層の屈折率は、ハードコート層と基材ポリエステルフィルムとの中間付近に調整される。ハードコート層に使用する樹脂の組成によって、ハードコート層の屈折率は変動するため、塗布層の屈折率はそれに対応して調整することが望ましく、具体的には塗布層の屈折率を1.6～1.7の範囲に調整することが好ましい。このようにすることで各界面屈折率差を小さくし、干渉斑を抑制する。一般に易接着性を有する塗布層では屈折率が低いため(1.50前後)、塗布層の屈折率を上記範囲に制御する為に本願では、塗布層にナフタレンジカルボン酸を酸成分として含むポリエステル樹脂を用い、さらに屈折率1.7以上3.0以下の金属酸化物粒子(粒子A)を添加する。係る構成により密着性を有しながら、屈折率が高い塗布層にすることができる。これらの組成の詳細については後述する。

10

## 【0033】

(2) 平均粒径200nm以上700nm以下の粒子(粒子B)

平均粒径200nm以上700nm以下の粒子(粒子B)を塗布層に添加することによって干渉斑抑制効果が得られるため、塗布層には、上記粒子Bを添加することが好ましい。粒子Bがこのような効果を奏する理由としては、塗布層に平均粒径の比較的大きい粒子を添加することで、塗布層とハードコート層との界面に凹凸が形成される。このような凹凸構造によって、塗布層とハードコート層との界面で光の散乱が生じる。このようなランダムな光散乱により塗布層と基材ポリエステルフィルムとの界面で生じる反射光との位相の乱れが生じ、その結果、干渉斑の抑制効果が生じると考えられる。従来技術のように塗布厚みを高度に制御する必要もなく、各種の溶剤からなるハードコート層形成用塗布液でも広範囲に適用可能である。

20

## 【0034】

また、粒子Bを塗布層に添加すると、ハードコート層との密着性が向上する。これは、塗布層とハードコート層との界面に凹凸が形成されることによって、塗布層とハードコート層との界面面積が増加し、これが密着性に有利に作用したものと考えられる。

## 【0035】

粒子Bが上記の効果を奏するために、塗布層の厚みは粒子Bの平均粒径より小さいことが好ましく、塗布層の厚みは粒子Bの平均粒径の1/1未満が好ましく、1/2以下がより好ましい。また、塗布層の厚みは粒子Bの平均粒径の1/15以上が好ましく、1/10以上がより好ましく、1/7以上がさらに好ましい。塗布層の厚みが粒子Bの平均粒径の1/15未満であると、透明性が低下する場合がある。

30

## 【0036】

(3) 長鎖のジカルボン酸成分及び/又はジオール成分を含有するポリエステル樹脂

塗布層は、上記のようにナフタレンジカルボン酸成分を含む、比較的硬いポリエステル樹脂を用いながら、平均粒径200nm以上700nm以下の比較的大きい粒子を用いる。そのため、生産性効率の向上により後加工処理でのラインスピードが上昇した場合、塗布層の削れや粒子の脱落が生じることが考えられるが、ポリエステル樹脂の成分として、長鎖のジカルボン酸成分及び/又はジオール成分を更に用いることで、塗布層の顕著な耐削れ性が得られる。

40

## 【0037】

即ち、本発明の塗布層に用いるポリエステル樹脂は、酸成分としてナフタレンジカルボン酸と、下記式(1)で表されるジカルボン酸成分及び/又は下記式(2)で表されるジオール成分とを含むことが好ましい。

(1)  $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$  (式中、nは4～10の整数)(2)  $\text{HO} - (\text{CH}_2)_n - \text{OH}$  (式中、nは4～10の整数)

## 【0038】

このように、特定の長さの炭素成分を有する酸成分及び/又はジオール成分を含有することで、ポリエステル樹脂に柔軟性を付与し、比較的大きな粒子であっても、保持し易く、塗布層の削れや粒子の脱落を顕著に抑制することができる。一方、nが4未満であれば、係る効果は得られず、塗布層の削れ性が生じる場合がある。また、nが10を超えると

50

、ポリエステル樹脂が奏する屈折率が低下し、蛍光灯下での虹彩状色彩の抑制効果が不十分になる場合がある。なお、上記nの上限は9以下がより好ましく、8以下がさらに好ましい。

#### 【0039】

ここで、塗布層の耐削れ性は、後述する測定方法により測定することができる。すなわち、後述の塗布層の耐削れ性試験において、黒台紙上で場所によってわずかに粉落ちが確認できる程度以下であることが好ましく、より好ましくは黒台紙上で粉落ちが確認できること（つまり、後述の塗布層の耐削れ性試験において粉落ちが無いこと）である。粉落ちの程度は、目視、蛍光X線分析、XMA、ESCAなどで確認することができる。ここで、粉落ちが無いとは、粉が無機粒子の場合は、より具体的には台紙上の無機粒子が蛍光X線分析において検出限界以下であることをいう。

#### 【0040】

本発明は、上記態様により、ハードコート層との密着性、及び高温高湿下での密着性（耐湿熱性）を維持しながら、蛍光灯下での虹彩状色彩を制御することができる。また好ましい態様においては、優れた塗布層の耐削れ性を有する。さらに、本発明の構成を以下に詳説する。

#### 【0041】

塗布層に含有されるポリエステル樹脂の酸成分として、ナフタレンジカルボン酸を含有させることにより、屈折率が増加し、蛍光灯下での虹彩状色彩を制御し易くなる。また、耐湿熱性を向上させることが可能となる。

#### 【0042】

このようなナフタレンジカルボン酸としては、2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。ポリエステル樹脂中の上記ナフタレンジカルボン酸の割合は酸成分として20モル%以上が好ましく、30モル%以上がより好ましく、50モル%以上がさらに好ましく、60モル%以上がよりさらに好ましい。また、ポリエステル樹脂中の上記ナフタレンジカルボン酸の割合は酸成分として90モル%以下が好ましく、85モル%以下がより好ましく、80モル%以下がさらに好ましい。ポリエステル樹脂中の上記ナフタレンジカルボン酸の割合は、粒子Aとともに塗布層の屈折率が前述の範囲になるよう適宜調整するが、20モル%未満であれば粒子Aの添加量が多くなり、密着性が低下する場合がある。また、90モル%を超える場合は、樹脂の密着性が低下する場合がある。

#### 【0043】

さらに、本発明のポリエステル樹脂は、酸成分として少なくともナフタレンジカルボン酸と、下記式(1)のジカルボン酸成分及び/又は下記式(2)のジオール成分を含有させることが好ましい。ポリエステル樹脂中の下記式(1)のジカルボン酸成分及び/又は下記式(2)のジオール成分は10モル%以上が好ましく、15モル%以上がより好ましく、20モル%以上がさらに好ましい。また、上記ポリエステル樹脂中の下記式(1)のジカルボン酸成分及び/又は下記式(2)のジオール成分は70モル%以下が好ましく、60モル%以下がより好ましく、50モル%以下がさらに好ましい。ポリエステル樹脂中の下記式(1)のジカルボン酸成分及び/又は下記式(2)のジオール成分は10モル%未満であれば、他成分の割合によっては、塗布層の耐削れ性が悪化する場合があり、70モル%以上であれば、屈折率が低下し、蛍光灯下での虹彩状色彩の抑制効果が不十分になる場合がある。なお、ポリエステル樹脂の構成成分については、NMRや質量分析機によっても好適に行うことができる。

(1)  $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$  (式中、nは4～10の整数)

(2)  $\text{HO} - (\text{CH}_2)_n - \text{OH}$  (式中、nは4～10の整数)

#### 【0044】

式(1)のジカルボン酸成分としては、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などが上げられる。また、式(2)のジオール成分としてはブタンジオール、ヘキサンジオール等が上げられる。

#### 【0045】

10

20

30

40

50

ポリエステル樹脂は水、または、水溶性の有機溶剤（例えば、アルコール、アルキルセルソルブ、ケトン系、エーテル系を50質量%未満含む水溶液）または、有機溶剤（例えば、トルエン、酢酸エチル等）に対して溶解または分散したものが使用できる。

【0046】

ポリエステル樹脂を水系塗液として用いる場合には、水溶性あるいは水分散性のポリエステル樹脂が用いられるが、このような水溶性化あるいは水分散化のためには、スルホン酸塩基を含む化合物や、カルボン酸塩基を含む化合物を共重合させることが好ましい。

【0047】

また、本発明の効果を奏する範囲であれば、ポリエステル樹脂中の酸成分としてさらに、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ダイマー酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、4-ナトリウムスルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸等を使用しても良い。10

【0048】

本発明の効果を奏する範囲であれば、ポリエステル樹脂中のジオール成分としてさらに、エチレングリコール、プロパングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、キシレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等を使用しても良い。

【0049】

前記ポリエステル樹脂は塗布層中に、全固形成分中、30質量%以上90質量%以下の割合で含有することが好ましい。より好ましくは40質量%以上80質量%以下である。20。ポリエステル樹脂の含有量が多い場合には、高温高湿下のハードコート層との密着性が低下し、逆に、含有量が少ない場合には、常温、高温高湿下のポリエステルフィルムとの密着性が低下する。

【0050】

塗布層中に架橋構造を形成させるために、架橋剤を含有させても良い。架橋剤を含有させることにより、高温高湿下での密着性を更に向上させることが可能になる。また、塗布層に架橋構造を導入することによりハードコート塗布液溶剤に対する耐溶剤性が向上するため、塗布層の厚みの変動による干渉縞の発現をより好適に抑制することができる。架橋剤としては、尿素系、エポキシ系、メラミン系、イソシアネート系、オキサゾリン系、カルボジイミド系等が挙げられる。これらの中で、塗液の経時安定性、高温高湿処理下の密着性向上といった観点からメラミン系、イソシアネート系、オキサゾリン系、カルボジイミド系が好ましい。また、架橋反応を促進させるため、触媒等を必要に応じて適宜使用される。30

【0051】

架橋剤の塗布層中の含有量としては、全固形成分中、5質量%以上50質量%以下が好ましい。より好ましくは10質量%以上30質量%以下である。少ない場合には、塗布層の樹脂の強度が低下し、高温高湿下での密着性が低下し、多い場合には、塗布層の樹脂の柔軟性が低下し、常温、高温高湿下での密着性が低下する。

【0052】

塗布層中に屈折率1.7以上3.0以下の金属酸化物粒子（粒子A）を含有させることが好ましい。このような金属酸化物としては、TiO<sub>2</sub>（屈折率2.7）、ZnO（屈折率2.0）、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（屈折率1.9）、SnO<sub>2</sub>（屈折率2.1）、ZrO<sub>2</sub>（屈折率2.4）、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>（屈折率2.3）、CeO<sub>2</sub>（屈折率2.2）、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>（屈折率2.1）、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（屈折率1.8）、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（屈折率1.9）、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（屈折率2.0）、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（屈折率2.5）等、及びこれらの金属原子を含む複合酸化物等が挙げられる。本発明の塗布層には、これらの金属酸化物を少なくとも1種又は2種以上を含有する。金属酸化物粒子の屈折率が1.7以上であれば、塗布層の屈折率を前記範囲で調整する点で好ましい。また、金属酸化物粒子の屈折率が3.0以下であればフィルムの透明性を維持する点で好ましい。40

【0053】

50

金属酸化物粒子の塗布層中の含有量としては、用いる金属酸化物粒子の屈折率と適用するハードコート層の屈折率との関係で制御することが好ましく、具体的には全固形成分中、2質量%以上、より好ましくは5質量%以上であり、70質量%以下であることが好ましい。金属酸化物粒子の含有量の下限としては、7質量%以上がより好ましく、8質量%以上がさらに好ましい。また、金属酸化物粒子の含有量の上限としては、50質量%以下がより好ましく、30質量%以下がさらに好ましく、20質量%以下がよりさらに好ましく、15質量%以下が特に好ましい。ハードコート層の屈折率によって、前記範囲内で金属酸化物粒子を添加し、塗布層の屈折率を、1.5～1.7の範囲、好ましくは1.6～1.7の範囲で調整する。金属酸化物粒子の含有量が2質量%未満、あるいは5質量%未満であれば塗布層の屈折率を上記範囲に調整することが困難になる場合がある。また、金属酸化物粒子の含有量が70質量%を越えると塗布層の密着性が低下する場合があるので好ましくない。金属酸化物粒子の平均粒子径は特に限定されないが、フィルムの透明性を維持する点から1～100nmであれば好ましい。

#### 【0054】

本発明において、塗布層中に平均粒径200nm以上700nm以下の粒子（粒子B）を含有させることが好ましい。粒子Bとしては（1）シリカ、カオリナイト、タルク、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、ゼオライト、アルミナ、硫酸バリウム、カーボンブラック、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、炭酸亜鉛、二酸化チタン、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、等の無機粒子、（2）アクリルあるいはメタアクリル系、塩化ビニル系、酢酸ビニル系、ナイロン、スチレン/アクリル系、スチレン/ブタジエン系、ポリスチレン/アクリル系、ポリスチレン/イソブレン系、ポリスチレン/イソブレン系、メチルメタアクリレート/ブチルメタアクリレート系、メラミン系、ポリカーボネート系、尿素系、エポキシ系、ウレタン系、フェノール系、ジアリルフタレート系、ポリエステル系等の有機粒子が挙げられる。

#### 【0055】

前記粒子（粒子B）は、平均粒径が200～700nmのものが好適である。粒径が小さい場合は塗布層とハードコート層の界面の凹凸形成が小さく、散乱効果が減少し、蛍光灯下での虹彩状色彩の抑制効果が不十分となりやすくなる。大きい場合は、塗布層の透明性が悪くなる場合がある。

#### 【0056】

前記粒子（粒子B）は凝集しにくい、真球状のものが好ましい。粒子が凝集すると、散乱の効果が減少し、灯下での虹彩状色彩の抑制効果が不十分となり易くなるだけでなく、光学欠点となる場合がある。また、粒子による光の散乱効果を発揮する点でも、真球状の粒子は好ましい。また、フィルムの透明性を維持する点から、粒子Bは無色透明であることが好ましい。

#### 【0057】

本発明の塗布層中の粒子の平均粒径は、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、倍率12万倍で易接着性フィルムの断面を撮影し、塗布層の断面に存在する10ヶ以上の粒子の最大径を測定し、それらの平均値を求めて得ることができる。その際は、異物や粒子Aの粒子を除くため、100nm以上の粒子を選別して平均を求めることが好ましい。

#### 【0058】

粒子Bの塗布層中の含有量としては、全固形成分中、0.5質量%以上5質量%以下が好ましい。粒子Bの塗布層中の含有量の上限としては、4質量%以下がより好ましく、3質量%以下がさらに好ましく、2質量%以下が特に好ましい。少ない場合は、散乱効果が減少し、蛍光灯下での虹彩状色彩の抑制効果が不十分となりやすくなる。多い場合は、塗布層の透明性が悪くなるだけでなく、膜強度が低下する。

#### 【0059】

塗布層には、塗布時のレベリング性の向上、塗布液の脱泡を目的に界面活性剤を含有させることもできる。界面活性剤は、カチオン系、アニオン系、ノニオン系などいずれのも

10

20

30

40

50

のでも構わないが、シリコン系、アセチレングリコール系又はフッ素系界面活性剤が好ましい。これらの界面活性剤は、蛍光灯下での虹彩状色彩の抑制効果や密着性を損なわない程度の範囲で塗布層に含有させることが好ましい。

【0060】

塗布層に他の機能性を付与するために、蛍光灯下での虹彩状色彩の抑制効果や密着性を損なわない程度の範囲で、各種の添加剤を含有させても構わない。前記添加剤としては、例えば、蛍光染料、蛍光増白剤、可塑剤、紫外線吸収剤、顔料分散剤、抑泡剤、消泡剤、防腐剤、等が挙げられる。

【0061】

本発明において、ポリエステルフィルム上に塗布層を設ける方法としては、溶媒、粒子、樹脂を含有する塗布液をポリエステルフィルムに塗布、乾燥する方法が挙げられる。溶媒として、トルエン等の有機溶剤、水、あるいは水と水溶性の有機溶剤の混合系が挙げられるが、好ましくは、環境問題の点から水単独あるいは水に水溶性の有機溶剤を混合したものが好ましい。

10

【0062】

(ハードコート層積層ポリエステルフィルム)

本発明の偏光子保護ポリエステルフィルムは、前述のポリエステルフィルムの塗布層に、ハードコート層を用いることができる。ハードコート層は特に限定されないが、乾燥、熱、化学反応、もしくは電子線、放射線、紫外線のいずれかを照射することによって重合、および/または反応する樹脂化合物を用いることができる。このような硬化性樹脂としては、メラミン系、アクリル系、シリコン系、ポリビニルアルコール系の硬化性樹脂が挙げられる。特に好ましいハードコート層は、電子線または紫外線硬化型アクリル樹脂またはシロキサン系熱硬化性樹脂からなるハードコート層である。

20

【0063】

電子線又は紫外線により硬化するアクリル樹脂とは、アクリレート系の官能基を有するものであり、例えば、比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の(メタ)アクリレート等のオリゴマーまたはプレポリマーおよび反応性希釈剤としてエチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステレン、メチルステレン、N-ビニルピロリドン等の単官能モノマー並びに多官能モノマー、例えば、トリメチロールブロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(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、ジエチレングリコールジ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等を含有するものが使用できる。

30

【0064】

電子線又は紫外線硬化型樹脂の場合には、前述の樹脂中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、-アミロキシムエステル、テトラメチルチラウムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等を混合して用いることができる。

40

【0065】

また、シロキサン系熱硬化性樹脂は、酸または塩基触媒下においてオルガノシラン化合物を単独または2種以上混合して加水分解及び縮合反応させて製造することができる。特に、低反射用の場合においてフルオロシラン化合物を1種以上混合して加水分解及び縮合反応させることができが低屈折率性、耐汚染性などの向上においてさらに好ましい。

【0066】

上記のハードコート層は、外光を散乱させる防眩機能(アンチグレア機能)を有していてもよい。防眩機能(アンチグレア機能)は、ハードコート層の表面に凹凸を形成させること

50

とにより得られる。このとき、フィルムのヘーズは、2～50%であることが好ましく、より好ましくは2～40%、特に好ましくは2～30%である。

【0067】

本発明に用いられる塗布層（酸成分としてナフタレンジカルボン酸を含むポリエステル樹脂及び粒子を含有する塗布層）は、ハードコート層だけでなく、防眩層、反射防止層、低反射層、低反射防眩層、反射防止防眩層、又は帯電防止層等との接着性にも優れる。これらの層も、乾燥、熱、化学反応、もしくは電子線、放射線、紫外線のいずれかを照射することによって重合、および／または反応する硬化性樹脂からなるものが多数であるからである。LCDやタッチパネル等の外光からの映りこみ防止の観点から、塗布層上に、防眩層、反射防止層、低反射層、低反射防眩層及び反射防止防眩層からなる群から選択される1種以上の層を積層することも本発明の好ましい態様である。また、帯電防止の観点から帯電防止層を積層することも本発明の好ましい態様である。前記ハードコート層、防眩層、反射防止層、低反射層、低反射防眩層、反射防止防眩層及び帯電防止層のうち、1種のみがポリエステルフィルム上に設けられていてもよく、必要に応じて2種以上を組み合わせて積層されてもよい。例えば、防眩層と帯電防止層の2種を順に積層してもよいし、防眩層に帯電防止機能を付与し、1層で防眩機能及び帯電防止機能を兼ね備える構成であってもよい。これらの層を設けることで偏光板に起因する虹状色斑を軽減する効果も期待できる。なお、防眩層、反射防止層、低反射層、低反射防眩層、反射防止防眩層、及び帯電防止層としては、公知のものを使用することができる。帯電防止層としては、公知の帯電防止剤を含有した層である他、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子を含有した層からなるものであってもよい。

【0068】

フィルム製造工程の任意の段階で、ポリエステルフィルム（例えば、P E T フィルム）の少なくとも片面に、塗布液を塗布し、前記塗布層を形成することができる。塗布液中の樹脂組成物の固形分濃度は、2～35重量%であることが好ましく、特に好ましくは4～15重量%である。

【0069】

塗布液をポリエステルフィルム（例えば、P E T フィルム）に塗布する方法は、公知の任意の方法を用いることができる。例えば、リバースロールコート法、グラビアコート法、キスコート法、ダイコーター法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、ワイヤーバーコート法、パイプドクター法、含浸コート法、カーテンコート法、などが挙げられる。これらの方法を単独で、或いは複数組み合わせて塗工する。

【0070】

本発明においては、塗布層は未延伸あるいは一軸延伸後のポリエステルフィルム（例えば、P E T フィルム）に前記塗布液を塗布、乾燥した後、少なくとも一軸方向に延伸し、次いで熱処理を行って形成させることが好ましい。

【0071】

本発明において、最終的に得られる塗布層の厚みは20～350nm、乾燥後の塗布量は、0.02～0.5g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。塗布層の塗布量が0.02g/m<sup>2</sup>未満であると、接着性に対する効果が殆ど無くなるばかりではなく、蛍光灯下での虹彩状色彩の抑制性が不十分となりやすくなる。一方、塗布量が0.5g/m<sup>2</sup>を越えると、同様に蛍光灯下での虹彩状色彩の抑制効果が不十分となり易くなる。

【0072】

（ハードコート層積層偏光子保護フィルムの製造）

偏光子保護ポリエステルフィルムの塗布層上に、前記の電子線または紫外線硬化型アクリル樹脂またはシロキサン系熱硬化性樹脂を塗布する。塗布液は特に希釈する必要はないが、塗布液の粘度、濡れ性、塗膜厚等の必要に応じて有機溶剤により希釈しても良い。塗布層は、前述のフィルムに前記塗布液を塗布後、必要に応じて乾燥させた後、塗布液の硬化条件に合わせて、電子線または紫外線照射及び加熱することにより塗布層を硬化させることにより、ハードコート層を形成する。

10

20

30

40

50

## 【0073】

本発明において、ハードコート層の厚みは、1～15μmであることが好ましい。ハードコート層の厚みが1μm未満であると、ハードコート層としての耐薬品性、耐擦傷性、防汚性等に対する効果がほとんどなくなる。一方、厚みが15μmを越えるとハードコート層のフレキシブル性が低下し、亀裂等が発生する可能性が増加する。

## 【0074】

さらに、本発明のポリエステルフィルムには、偏光子との接着性を良好にするためにコロナ処理、コーティング処理や火炎処理等を施したりすることも可能である。

## 【0075】

## (偏光子との易接着層)

本発明の偏光子保護フィルムである配向ポリエステルフィルムは、偏光子との接着性を改良のために、上記塗布層が設けられる面とは反対側の面に、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂またはポリアクリル樹脂の少なくとも1種類を主成分とする易接着層を有することが好ましい。ここで、「主成分」とは易接着層を構成する固形成分のうち50質量%以上である成分をいう。易接着層の形成に用いる塗布液は、水溶性又は水分散性の共重合ポリエステル樹脂、アクリル樹脂及びポリウレタン樹脂の内、少なくとも1種を含む水性塗布液が好ましい。これらの塗布液としては、例えば、特許第3567927号公報、特許第3589232号公報、特許第3589233号公報、特許第3900191号公報、特許第4150982号公報等に開示された水溶性又は水分散性共重合ポリエステル樹脂溶液、アクリル樹脂溶液、ポリウレタン樹脂溶液等が挙げられる。

## 【0076】

また、上記態様のほかに、本発明の偏光子保護フィルムの上記塗布層が設けられた面に紫外線硬化型、電子線硬化型、及び/又は熱硬化型の接着剤を介して偏光子を積層させることも好ましい態様である。前述したとおり、本発明の偏光子保護フィルムの塗布層は硬化性樹脂との接着性に優れ、紫外線硬化型、電子線硬化型、熱硬化型等の接着剤との接着性にも優れているためである。紫外線硬化型、電子線硬化型、熱硬化型の接着剤としては、偏光板の製造で用いる接着剤として従来公知のものを使用することができ、特に限定されるものではない。例えば、特開2011-219548、特開2011-186481、特開2011-175273、特開2011-127013等に開示された硬化型樹脂を用いることができる。

## 【0077】

易接着層は、前記塗布液を未延伸又は縦方向の1軸延伸フィルムの片面または両面に塗布した後、100～150で乾燥し、さらに横方向に延伸して得ることができる。最終的な易接着層の塗布量は、0.05～0.20g/m<sup>2</sup>に管理することが好ましい。塗布量が0.05g/m<sup>2</sup>未満であると、得られる偏光子との接着性が不十分となる場合がある。一方、塗布量が0.20g/m<sup>2</sup>を超えると、耐プロッキング性が低下する場合がある。

## 【0078】

易接着層には易滑性を付与するために粒子を添加することが好ましい。微粒子の平均粒径は2μm以下であることが好ましい。粒子の平均粒径が2μmを超えると、粒子が易接着層から脱落しやすくなる。易接着層に含有させる粒子としては、例えば、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、シリカ、アルミナ、タルク、カオリナ、クレー、リン酸カルシウム、雲母、ヘクトライト、ジルコニア、酸化タンゲステン、フッ化リチウム、フッ化カルシウム等の無機粒子や、スチレン系、アクリル系、メラミン系、ベンゾグアナミン系、シリコーン系等の有機ポリマー系粒子等が挙げられる。これらは、単独で易接着層に添加されてもよく、2種以上を組合せて添加することもできる。

## 【0079】

また、塗布液を塗布する方法としては、上記の塗布層と同様に公知の方法を用いることができる。例えば、リバースロール・コート法、グラビア・コート法、キス・コート法、ロールプラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、ワイヤーバーコート法、

10

20

30

40

50

パイプドクター法、などが挙げられ、これらの方法を単独あるいは組み合わせて行うことができる。

【0080】

なお、上記の粒子の平均粒径の測定は次の記方法により行うことができる。粒子を走査型電子顕微鏡（SEM）で写真を撮り、最も小さい粒子1個の大きさが2～5mmとなるような倍率で、300～500個の粒子の最大径（最も離れた2点間の距離）を測定し、その平均値を平均粒径とする。

【0081】

本発明の偏光子保護フィルムであるポリエステルフィルムは、一般的なポリエステルフィルムの製造方法に従って製造することができる。例えば、ポリエステル樹脂を溶融し、シート状に押し出し成形された無配向ポリエステルをガラス転移温度以上の温度において、ロールの速度差を利用して縦方向に延伸した後、テンターにより横方向に延伸し、熱処理を施す方法が挙げられる。

10

【0082】

本発明のポリエステルフィルムは一軸延伸フィルムであっても、二軸延伸フィルムであってもかまわないが、二軸延伸フィルムを偏光子保護フィルムとして用いた場合、フィルム面の真上から観察しても虹状の色斑が見られないが、斜め方向から観察した時に虹状の色斑が観察される場合があるので注意が必要である。

【0083】

この現象は、二軸延伸フィルムが、走行方向、幅方向、厚さ方向で異なる屈折率を有する屈折率楕円体からなり、フィルム内部での光の透過方向によりリタデーションがゼロになる（屈折率楕円体が真円に見える）方向が存在するためである。従って、液晶表示画面を斜め方向の特定の方向から観察すると、リタデーションがゼロになる点を生じる場合があり、その点を中心として虹状の色斑が同心円状に生じることとなる。そして、フィルム面の真上（法線方向）から虹状の色斑が見える位置までの角度を $\theta$ とすると、この角度は、フィルム面内の複屈折が大きいほど大きくなり、虹状の色斑は見え難くなる。二軸延伸フィルムでは角度 $\theta$ が小さくなる傾向があるため、一軸延伸フィルムのほうが虹状の色斑は見え難くなり好ましい。

20

【0084】

しかしながら、完全な1軸性（1軸対称性）フィルムでは配向方向と直交する方向の機械的強度が著しく低下するので好ましくない。本発明は、実質的に虹状の色斑を生じない範囲、または液晶表示画面に求められる視野角範囲において虹状の色斑を生じない範囲で、2軸性（2軸対称性）を有していることが好ましい。

30

【0085】

本発明者等は、保護フィルムの機械的強度を保持しつつ、虹斑の発生を抑制する手段として、保護フィルムのリタデーション（面内リタデーション）と厚さ方向のリタデーション（Rth）との比が特定の範囲に収まるように制御することを見出した。厚さ方向位相差は、フィルムを厚さ方向断面から見たときの2つの複屈折 $N_{xz}$ 、 $N_{yz}$ にそれぞれフィルム厚さ $d$ を掛けて得られる位相差の平均を意味する。面内リタデーションと厚さ方向リタデーションの差が小さいほど、観察角度による複屈折の作用は等方性を増すため、観察角度によるリタデーションの変化が小さくなる。そのため、観察角度による虹状の色斑が発生し難くなると考えられる。

40

【0086】

本発明のポリエステルフィルムのリタデーションと厚さ方向リタデーションの比（Re/Rth）は、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.5以上、さらに好ましくは0.6以上である。上記リタデーションと厚さ方向リタデーションの比（Re/Rth）が大きいほど、複屈折の作用は等方性を増し、観察角度による虹状の色斑の発生が生じ難くなる。そして、完全な1軸性（1軸対称性）フィルムでは上記リタデーションと厚さ方向リタデーションの比（Re/Rth）は2となる。しかし、前述のように完全な1軸性（1軸対称性）フィルムに近づくにつれ配向方向と直交する方向の機械的強度が著しく低下

50

する。

【0087】

一方、本発明のポリエスチルフィルムのリタデーションと厚さ方向リタデーションの比( $R_e / R_{th}$ )は、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.0以下である。観察角度による虹状の色斑発生を完全に抑制するためには、上記リタデーションと厚さ方向位相差の比( $R_e / R_{th}$ )が2である必要は無く、1.2以下で十分である。また、上記比率が1.0以下であっても、液晶表示装置に求められる視野角特性(左右180°、上下120°程度)を満足することは十分可能である。

【0088】

本発明のポリエスチルフィルムの製膜条件を具体的に説明すると、縦延伸温度、横延伸温度は80～130が好ましく、特に好ましくは90～120である。縦延伸倍率は1.0～3.5倍が好ましく、特に好ましくは1.0倍～3.0倍である。また、横延伸倍率は2.5～6.0倍が好ましく、特に好ましくは3.0～5.5倍である。リタデーションを上記範囲に制御するためには、縦延伸倍率と横延伸倍率の比率を制御することが好ましい。縦横の延伸倍率の差が小さすぎるとリタデーション高くすることが難しくなり好ましくない。また、延伸温度を低く設定することもリタデーションを高くする上では好ましい対応である。続く熱処理においては、処理温度は100～250が好ましく、特に好ましくは180～245である。

【0089】

リタデーションの変動を抑制する為には、フィルムの厚み斑が小さいことが好ましい。延伸温度、延伸倍率はフィルムの厚み斑に大きな影響を与えることから、厚み斑の観点からも製膜条件の最適化を行う必要がある。特にリタデーションを高くするために縦延伸倍率を低くすると、縦厚み斑の値が高くなることがある。縦厚み斑の値は延伸倍率のある特定の範囲で非常に高くなる領域があることから、この範囲を外したところで製膜条件を設定することが望ましい。

【0090】

本発明のフィルムの厚み斑は5.0%以下であることが好ましく、4.5%以下であることがさらに好ましく、4.0%以下であることがよりさらに好ましく、3.0%以下であることが特に好ましい。フィルムの厚み斑は、任意の手段で測定することが出来るが、例えば、フィルムの流れ方向に連続したテープ状サンプル(長さ3m)を採取し、(株)セイコー・イーエム製電子マイクロメータ(ミリトロン1240)等の測定機を用いて、1cmピッチで100点の厚みを測定し、厚みの最大値( $d_{max}$ )、最小値( $d_{min}$ )、平均値( $d$ )を求め、下記式にて厚み斑(%)を算出することができる。

$$\text{厚み斑( \% )} = ((d_{max} - d_{min}) / d) \times 100$$

【0091】

前述のように、フィルムのリタデーションを特定範囲に制御することは、延伸倍率や延伸温度、フィルムの厚みを適宜設定することにより行なうことができる。例えば、縦延伸と横延伸の延伸倍率差が高いほど、延伸温度が低いほど、フィルムの厚みが厚いほど、高いリタデーションを得やすくなる。逆に、縦延伸と横延伸の延伸倍率差が低いほど、延伸温度が高いほど、フィルムの厚みが薄いほど低いリタデーションを得やすくなる。また、延伸温度が高いほど、トータル延伸倍率が低いほど、リタデーションと厚さ方向リタデーションの比( $R_e / R_{th}$ )が低いフィルムが得やすくなる。逆に延伸温度が低いほど、トータル延伸倍率が高いほど、リタデーションと厚さ方向リタデーションの比( $R_e / R_{th}$ )が高いフィルムが得やすくなる。最終的な製膜条件は、リタデーションの制御に加えて、加工に必要な物性等を勘案して設定する必要がある。

【0092】

本発明のポリエスチルフィルムの厚みは任意であるが、15～300μmの範囲が好ましく、より好ましくは15～200μmの範囲である。15μmを下回る厚みのフィルムでも、原理的には3000nm以上のリタデーションを得ることは可能である。しかし、その場合にはフィルムの力学特性の異方性が顕著となり、裂け、破れ等を生じやすくなり

10

20

30

40

50

、工業材料としての実用性が著しく低下する。特に好ましい厚みの下限は25μmである。一方、偏光子保護フィルムの厚みの上限は、300μmを超えると偏光板の厚みが厚くなりすぎてしまい好ましくない。偏光子保護フィルムとしての実用性の観点からは厚みの上限は200μmが好ましい。特に好ましい厚みの上限は一般的なTACフィルムと同等程度の100μmである。上記厚み範囲においてもリタデーションを本発明の範囲に制御するために、フィルム基材として用いるポリエステルはポリエチレンテレフタレートが好適である。

#### 【0093】

また、本発明におけるポリエステルフィルムに紫外線吸収剤を配合する方法としては、公知の方法を組み合わせて採用し得るが、例えば予め混練押出機を用い、乾燥させた紫外線吸収剤とポリマー原料とをブレンドしマスターバッチを作製しておき、フィルム製膜時に所定の該マスターバッチとポリマー原料を混合する方法などによって配合することができる。フィルム中に添加する紫外線吸収剤の添加重量は、好ましくは0.3~1.5%であり、より好ましくは0.4~1.0%である。

#### 【0094】

この時マスターバッチの紫外線吸収剤濃度は紫外線吸収剤を均一に分散させ、且つ経済的に配合するために5~30質量%の濃度にするのが好ましい。マスターバッチを作製する条件としては混練押出機を用い、押し出し温度はポリエステル原料の融点以上、290

以下の温度で1~15分間で押し出すのが好ましい。290以上では紫外線吸収剤の減量が大きく、また、マスターバッチの粘度低下が大きくなる。滞留時間1分以下では紫外線吸収剤の均一な混合が困難となる。この時、必要に応じて安定剤、色調調整剤、帯電防止剤を添加しても良い。

#### 【0095】

また、本発明ではフィルムを少なくとも3層以上の多層構造とし、フィルムの中間層に紫外線吸収剤を添加することが好ましい。中間層に紫外線吸収剤を含む3層構造のフィルムは、具体的には次のように作製することができる。外層用としてポリエステルのペレット単独、中間層用として紫外線吸収剤を含有したマスターバッチとポリエステルのペレットを所定の割合で混合し、乾燥したのち、公知の溶融積層用押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押し出し、キャスティングロール上で冷却固化して未延伸フィルムを作る。すなわち、2台以上の押出機、3層のマニホールドまたは合流ブロック（例えば角型合流部を有する合流ブロック）を用いて、両外層を構成するフィルム層、中間層を構成するフィルム層を積層し、口金から3層のシートを押し出し、キャスティングロールで冷却して未延伸フィルムを作る。なお、発明では、光学欠点の原因となる、原料のポリエステル中に含まれている異物を除去するため、溶融押し出しの際に高精度濾過を行うことが好ましい。溶融樹脂の高精度濾過に用いる濾材の濾過粒子サイズ（初期濾過効率95%）は、15μm以下が好ましい。濾材の濾過粒子サイズが15μmを超えると、20μm以上の異物の除去が不十分となりやすい。

#### 【実施例】

#### 【0096】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記実施例によつて制限を受けるものではなく、本発明の趣旨に適合し得る範囲で適宜変更を加えて実施することも可能であり、それらは、いずれも本発明の技術的範囲に含まれる。なお、以下の実施例における物性の評価方法は以下の通りである。

#### 【0097】

##### (1) リタデーション (Re)

リタデーションとは、フィルム上の直交する二軸の屈折率の異方性 ( $N_x \times y = |N_x - N_y|$ ) とフィルム厚み  $d$  (nm) との積 ( $N_x \times y \times d$ ) で定義されるパラメーターであり、光学的等方性、異方性を示す尺度である。二軸の屈折率の異方性 ( $N_x \times y$ ) は、以下の方法により求めた。二枚の偏光板を用いて、フィルムの配向軸方向を求め、配向軸方向が直交するように4cm × 2cmの長方形を切り出し、測定用サンプルとした。こ

10

20

30

40

50

のサンプルについて、直交する二軸の屈折率 ( $N_x, N_y$ )、及び厚さ方向の屈折率 ( $N_z$ ) をアッベ屈折率計 (アタゴ社製、NAR-4T、測定波長 589 nm) によって求め、前記二軸の屈折率差の絶対値 ( $|N_x - N_y|$ ) を屈折率の異方性 ( $N_{xy}$ ) とした。フィルムの厚み  $d$  (nm) は電気マイクロメータ (ファインリューフ社製、ミリトロン 1245D) を用いて測定し、単位を nm に換算した。屈折率の異方性 ( $N_{xy}$ ) とフィルムの厚み  $d$  (nm) の積 ( $N_{xy} \times d$ ) より、リタデーション ( $R_e$ ) を求めた。

## 【0098】

(2) 厚さ方向リタデーション ( $R_{th}$ )

厚さ方向リタデーションとは、フィルム厚さ方向断面から見たときの 2 つの複屈折  $N_{xz}$  ( $= |N_x - N_z|$ )、 $N_{yz}$  ( $= |N_y - N_z|$ ) にそれぞれフィルム厚さ  $d$  を掛けて得られるリタデーションの平均を示すパラメーターである。リタデーションの測定と同様の方法で  $N_x, N_y, N_z$  とフィルム厚み  $d$  (nm) を求め、( $N_{xz} \times d$ ) と ( $N_{yz} \times d$ ) との平均値を算出して厚さ方向リタデーション ( $R_{th}$ ) を求めた。

## 【0099】

## (3) 波長 380 nm における光線透過率

分光光度計 (日立製作所製、U-3500 型) を用い、空気層を標準として各フィルムの波長 300 ~ 500 nm 領域の光線透過率を測定し、波長 380 nm における光線透過率を求めた。

## 【0100】

## (4) 虹斑観察

PVA とヨウ素からなる偏光子の片側に後述する方法で作成したポリエステルフィルムを偏光子の吸収軸とフィルムの配向主軸が垂直になるように貼り付け、その反対の面に TAC フィルム (富士フィルム(株)社製、厚み 80  $\mu$ m) を貼り付けて偏光板を作成した。得られた偏光板を、青色発光ダイオードとイットリウム・アルミニウム・ガーネット系黄色蛍光体とを組み合わせた発光素子からなる白色 LED を光源 (日亜化学、NSPW500CS) とする液晶表示装置の射出光側にポリエステルフィルムが視認側になるように設置した。この液晶表示装置は、液晶セルの入射光側に 2 枚の TAC フィルムを偏光子保護フィルムとする偏光板を有する。液晶表示装置の偏光板の正面、及び斜め方向から目視観察し、虹斑の発生有無について、以下のように判定した。なお、比較例 3 では白色 LED の代わりに冷陰極管を光源とするバックライト光源を用いた。

: いずれの方向からも虹斑の発生無し。

: 斜め方向から観察した時に、一部極薄い虹斑が観察できる。

× : 斜め方向から観察した時に、明確に虹斑が観察できる。

## 【0101】

## (5) 引裂き強度

東洋精機製作所製エレメンドルフ引裂試験機を用いて、JIS P-8116 に従い、各フィルムの引裂き強度を測定した。引裂き方向はフィルムの配向主軸方向と平行となるように行ない、以下のように判定した。なお、配向主軸方向の測定は分子配向計 (王子計測器株式会社製、MOA-6004 型分子配向計) で測定した。

: 引裂き強度が 50 mN 以上

× : 引裂き強度が 50 mN 未満

## 【0102】

## (6) 固有粘度

JIS K 7367-5 に準拠し、溶媒としてフェノール (60 質量 %) と 1,1,2,2-テトラクロロエタン (40 質量 %) の混合溶媒を用い、30 で測定した。

## 【0103】

## (7) 屈折率

ハードコート層の屈折率は、ハードコート層に用いる各樹脂を硬化させた膜について、JIS K 7142 に基づき、アッベ屈折率計を用いて測定を行った。粒子 A の屈折率は 1.90 で乾固させた粒子 A を、屈折率の異なる種々の 25 の液体に懸濁させ、懸濁液

10

20

30

40

50

が最も透明にみえる液の屈折率をアッベ屈折率計によって測定した。

【0104】

(8) 平均粒径

偏光子保護フィルムの試料を可視光硬化型樹脂(日本電子データム社製、D-800)に包埋し、室温で可視光にさらして硬化させた。得られた包埋ブロックから、ダイアモンドナイフを装着したウルトラミクロトームを用いて70~100nm程度の厚みの超薄切片を作製し、四酸化ルテニウム蒸気中で30分間染色した。この染色された超薄切片を、透過型電子顕微鏡(日本電子株式会社製、TEM2010)を用いて、ハードコート層の断面を観察し、写真を撮影した。写真の拡大倍率は、10,000~100,000倍の範囲で適宜設定する。なお、本実施例では、拡大倍率を80,000倍(加速電圧200kV)とした。粒子Bの平均粒径を求める場合は、電顕写真から粒径が約100nm以上の粒子を10個以上選別し、それらの粒子の最大径を測定し、その平均値を求めた。これは、粒子Aや異物など明らかに本願の粒子Bでない、粒径の小さい粒子を除くためである。

【0105】

(9) 干渉斑改善性(虹彩状色彩)

後述する実施例で作製したハードコート層を有する偏光子保護フィルムを10cm(フィルム幅方向)×15cm(フィルム長手方向)の面積に切り出し、試料フィルムを作成した。得られた試料フィルムのハードコート層とは反対面に、黒色光沢テープ(日東電工製、ビニルテープNo21;黒)を張り合わせた。この試料フィルムのハードコート面を上面にして3波長形昼白色(ナショナル パルック、F.L 15EX-N 15W)を光源として斜め上から目視でもっとも反射が強く見える位置関係(光源からの距離40~60cm、フィルム面の垂線に対して15~45°の角度)で観察した。

【0106】

目視で観察した結果を、下記の基準でランク分けをする。なお、観察は該評価に精通した5名で行ない、最も多いランクを評価ランクとする。仮に、2つのランクで同数となった場合には、3つに分かれたランクの中心を採用した。例えば、とが各2名でが1名の場合はを、が1名でとが各2名の場合にはを、とが各2名でが1名の場合にはを、それぞれ採用する。

：あらゆる角度からの観察でも虹彩状色彩が見られない

30

：ある角度によっては僅かに虹彩状色彩が見られる

：僅かに虹彩状色彩が観察される

×：はっきりとした虹彩状色彩が観察される

【0107】

(10) 接着性

後述する実施例で作製したハードコート層積層偏光子保護フィルムに、隙間間隔2mmのカッターガイドを用いて、ハードコート層を貫通して基材フィルムに達する100個のマス目状の切り傷をハードコート層面につける。次に、セロハン粘着テープ(ニチバン社製、405番;24mm幅)をマス目状の切り傷面に貼り付け、消しゴムでこすって完全に密着させた。その後、垂直にセロハン粘着テープをハードコート層積層偏光子保護フィルムのハードコート層面から引き剥がして、ハードコート層積層偏光子保護フィルムのハードコート層面から剥がれたマス目の数を目視で数え、下記の式からハードコート層と基材フィルムとの密着性を求めた。なお、マス目の中で部分的に剥離しているものも剥がれたマス目として数え、下記の基準でランク分けをした。

密着性(%) = (1 - 剥がれたマス目の数 / 100) × 100

：100%

：99~90%

：90~70%

×：69~0%

【0108】

40

50

## (11) 耐湿熱性

後述する実施例で作製したハードコート層積層偏光子保護フィルムを、高温高湿槽中で60、95RH%の環境下500時間放置し、その後室温常湿で12時間放置した。そして、前記(10)と同様の方法でハードコート層と基材フィルムの接密着性を求め、下記の基準でランク分けをした。

：100%  
：99～90%  
：90～70%  
×：69～0%

## 【0109】

10

## (12) 塗布層の耐削れ性

摩擦堅牢度試験機（大栄科学精器製作所製、RT-200）に後述する実施例で作製した偏光子保護フィルムを3cm（フィルム幅方向）×20cm（フィルム長手方向）を取り付け、おもり（300g）を付けた荷重ヘッド部（2cm×2cm、200g）と試料フィルムの接触部にアルミ箔（厚さ80μm、算術的平均表面粗さ0.03μm）を用い、10cmの距離を1往復20秒の速度で10往復させた。黒台紙の上に得られた試料フィルムをのせ、粉落ちしているか目視で確認した。

：黒台紙上で粉落ちが確認できない。  
：黒台紙上で場所によってわずかな粉落ちが確認できる。  
：黒台紙上で全体的にわずかな粉落ちが確認できる。  
×：黒台紙上で粉落ちがはっきりと確認できる。

## 【0110】

20

尚、前記、算術的平均表面粗さは非接触表面形状計測システム（VertScan R 550H-M100）を用いて、下記の条件で測定した値である。

## (測定条件)

- ・測定モード：WAVEモード
- ・対物レンズ：50倍
- ・0.5×Tubeレンズ
- ・測定面積 187×139μm

## 【0111】

30

## (製造例1-基材用ポリエステルA)

エステル化反応缶を昇温し200に到達した時点で、テレフタル酸を86.4質量部およびエチレングリコール64.6質量部を仕込み、攪拌しながら触媒として三酸化アンチモンを0.017質量部、酢酸マグネシウム4水和物を0.064質量部、トリエチルアミン0.16質量部を仕込んだ。ついで、加压昇温を行いゲージ圧0.34MPa、240の条件で加压エステル化反応を行った後、エステル化反応缶を常圧に戻し、リン酸0.014質量部を添加した。さらに、15分かけて260に昇温し、リン酸トリメチル0.012質量部を添加した。次いで15分後に、高圧分散機で分散処理を行い、15分後、得られたエステル化反応生成物を重縮合反応缶に移送し、280で減圧下重縮合反応を行った。

40

## 【0112】

重縮合反応終了後、95%カット径が5μmのナスロン製フィルターで濾過処理を行い、ノズルからストランド状に押し出し、予め濾過処理（孔径：1μm以下）を行った冷却水を用いて冷却、固化させ、ペレット状にカットした。得られたポリエチレンテレフタレート樹脂（A）の固有粘度は0.62d1/gであり、不活性粒子及び内部析出粒子は実質上含有していなかった。（以後、PET（A）と略す。）

## 【0113】

## (製造例2-基材用ポリエステルB)

乾燥させた紫外線吸収剤（2,2'-（1,4-フェニレン）ビス（4H-3,1-ベンズオキサジノン-4-オン）10質量部、粒子を含有しないPET（A）（固有粘度が

50

0.62 d1/g) 90 質量部を混合し、混練押出機を用い、紫外線吸収剤含有するポリエチレンテレフタレート樹脂(B)を得た。(以後、PET(B)と略す。)

【0114】

(製造例3-偏光子との易接着層形成用塗布液の調製)

常法によりエステル交換反応および重縮合反応を行って、ジカルボン酸成分として(ジカルボン酸成分全体に対して)テレフタル酸46モル%、イソフタル酸46モル%および5-スルホナトイソフタル酸ナトリウム8モル%、グリコール成分として(グリコール成分全体に対して)エチレングリコール50モル%およびネオペンチルグリコール50モル%の組成の水分散性スルホン酸金属塩基含有共重合ポリエステル樹脂を調製した。次いで、水51.4質量部、イソプロピルアルコール38質量部、n-ブチルセルソルブ5質量部、ノニオン系界面活性剤0.06質量部を混合した後、加熱攪拌し、77に達したら、上記水分散性スルホン酸金属塩基含有共重合ポリエステル樹脂5質量部を加え、樹脂の固まりが無くなるまで攪拌し続けた後、樹脂水分散液を常温まで冷却して、固体分濃度5.0質量%の均一な水分散性共重合ポリエステル樹脂液を得た。さらに、凝集体シリカ粒子(富士シリシア(株)社製、サイリシア310)3質量部を水50質量部に分散させた後、上記水分散性共重合ポリエステル樹脂液99.46質量部にサイリシア310の水分散液0.54質量部を加えて、攪拌しながら水20質量部を加えて、接着性改質塗布液を得た。

【0115】

(製造例4-塗布層用ポリエステル樹脂の重合)

攪拌機、温度計、及び部分還流式冷却器を具備するステンレススチール製オートクレーブに、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル302.9質量部、ジメチル-5-ナトリウムスルホイソフタレート47.4質量部、エチレングリコール198.6質量部、1,6-ヘキサンジオール118.2質量部、及びテトラ-n-ブチルチタネート0.4質量部を仕込み、160から220まで4時間かけてエステル交換反応を行なった。さらに、セバシン酸121.4重量部を加え、エステル化反応を行なった。次いで255まで昇温し、反応系を徐々に減圧した後、30Paの減圧下で1時間30分反応させ、共重合ポリエステル樹脂(X-1)を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂は、淡黄色透明であった。

【0116】

同様の方法で、別の組成の共重合ポリエステル樹脂(X-2)~(X-12)を得た。これらの共重合ポリエステル樹脂に対し、<sup>1</sup>H-NMRで測定した組成及び重量平均分子量の結果を表1に示す。

【0117】

10

20

30

【表1】

		共重合組成(mol%)											
		X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9	X-10	X-11	X-12
ジカルボン酸成分	ナフタレンジカルボン酸	62	57	60	65	59	59	50	60	—	78	62	
	テレフタル酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	80	15	
	イソフタル酸	—	30	22	12	—	—	—	—	34	15	—	
	セバシン酸	30	5	10	15	35	35	45	—	—	—	—	
	テトラデカシニ酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	
	5-ナトリウムスルホイソフタル酸	8	8	8	6	6	6	5	6	5	7	8	
グリコール成分	エチレンジリコール	46	72	68	65	30	20	—	47	—	85	90	
	ジエチレングリコール	3	8	7	7	2	1	—	3	—	—	10	
	ネオペンチルグリコール	—	—	—	—	—	—	—	50	—	15	—	
	ブタジオール	—	—	—	—	28	39	50	—	100	—	—	
	ヘキサンジオール	51	20	25	28	40	40	50	—	—	—	—	
	ドデカジオール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	52	
物性	重量平均分子量	48000	46000	46000	46000	48000	50000	50000	48000	48000	55000	45000	

10

20

30

40

【0118】

(製造例5 - 塗布層用ポリエステルの水分散液の調製)

攪拌機、温度計と還流装置を備えた反応器に、ポリエステル樹脂(X-1)20質量部

50

、エチレングリコール t - ブチルエーテル 15 質量部を入れ、110 で加熱、攪拌し樹脂を溶解した。樹脂が完全に溶解した後、水 65 質量部を上記ポリエステル溶液に攪拌しつつ徐々に添加した。添加後、液を攪拌しつつ室温まで冷却して、固体分 20 質量 % の乳白色のポリエステルの水分散液 (Y-1) を作製した。同様にポリエステル樹脂 (X-1) の代わりにポリエステル樹脂 (X-2) ~ (X-12) を使用して、水分散液を作製し、水分散液 (Y-2) ~ (Y-12) とした。

【0119】

(製造例 6 - 塗布層形成用塗布液の調製)

下記の塗剤を混合し、塗布液 (Z-1) を作成した。粒子 A は屈折率 2.1 の  $\text{SnO}_2$  10  
、粒子 B は平均 1 次粒径 約 500 nm のシリカ粒子である。

水	40.16 質量 %
イソプロパノール	30.00 質量 %
ポリエステル水分散液 (Y-1)	18.19 質量 %
ロックポリイソシアネート水分散液 (C)	2.08 質量 %
粒子 A	9.37 質量 %

(多木化学製セラメース S-8、固体分濃度 8 質量 %)

粒子 B	0.17 質量 %
(日本触媒製シー ホスター K E W 50、固体分濃度 15 質量 %)	

シリコン系界面活性剤	0.03 質量 %
(固体分濃度 100 %)	

【0120】

(製造例 7 - ロックポリイソシアネート架橋剤の重合)

攪拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコにヘキサメチレンジイソシアネートを原料としたイソシアヌレート構造を有するポリイソシアネート化合物 (旭化成ケミカルズ製、デュラネート T P A ) 100 質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 55 質量部、ポリエチレンジコールモノメチルエーテル (平均分子量 750) 30 質量部を仕込み、窒素雰囲気下、70 で 4 時間保持した。その後、反応液温度を 50 に下げ、メチルエチルケトオキシム 47 質量部を滴下した。反応液の赤外スペクトルを測定し、イソシアネート基の吸収が消失したことを確認し、固体分 75 質量 % のロックポリイソシアネート水分散液 (C) を得た。

【0121】

(製造例 8 - オキサゾリン系架橋剤の重合)

温度計、窒素ガス導入管、還流冷却器、滴下ロート、および攪拌機を備えたフラスコに水性媒体としてのイオン交換水 58 質量部とイソプロパノール 58 質量部との混合物、および、重合開始剤 (2,2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) · 二塩酸塩) 4 質量部を投入した。一方、滴下ロートに、オキサゾリン基を有する重合性不飽和单量体としての 2-イソプロペニル-2-オキサゾリン 16 質量部、メトキシポリエチレンジコールアクリレート (エチレングリコールの平均付加モル数・9 モル、新中村化学製) 32 質量部、およびメタクリル酸メチル 32 質量部の混合物を投入し、窒素雰囲気下、70 において 1 時間にわたり滴下した。滴下終了後、反応溶液を 9 時間攪拌し、冷却することで固体分濃度 40 質量 % のオキサゾリン基を有する水溶性樹脂 (D) を得た。

【0122】

(製造例 9 - カルボジイミド系架橋剤の重合)

攪拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコにヘキサメチレンジイソシアネート 168 質量部とポリエチレンジコールモノメチルエーテル (M 400、平均分子量 400) 220 質量部を仕込み、120 で 1 時間、攪拌し、更に 4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 26 質量部とカルボジイミド化触媒として 3-メチル-1-フェニル-2-fosfオレン-1-オキシド 3.8 質量部 (全イソシアネートに対し 2 重量 %) を加え、窒素気流下 185 で更に 5 時間攪拌した。反応液の赤外スペクトルを測定し、波長 2200 ~ 2300 cm<sup>-1</sup> の吸収が消失したことを確認した。60 まで放冷し、イオ

10

20

30

40

50

ン交換水を 567 質量部加え、固形分 40 質量 % のカルボジイミド水溶性樹脂 (E) を得た。

【0123】

(実施例 1)

基材フィルム中間層用原料として粒子を含有しない PET (A) 樹脂ペレット 90 質量部と紫外線吸収剤を含有した PET (B) 樹脂ペレット 10 質量部を 135 で 6 時間減圧乾燥 (1 Torr) した後、押出機 2 (中間層 II 層用) に供給し、また、PET (A) を常法により乾燥して押出機 1 (外層 I 層および外層 III 層用) にそれぞれ供給し、285 で溶解した。この 2 種のポリマーを、それぞれステンレス焼結体の濾材 (公称濾過精度 10  $\mu\text{m}$  粒子 95 % カット) で濾過し、2 種 3 層合流プロックにて、積層し、口金よりシート状にして押し出した後、静電印加キャスト法を用いて表面温度 30 のキャスティングドラムに巻きつけて冷却固化し、未延伸フィルムを作った。この時、I 層、II 層、III 層の厚さの比は 10 : 80 : 10 となるように各押し出し機の吐出量を調整した。

【0124】

次いで、リバースロール法によりこの未延伸 PET フィルムに、片面が上記偏光子との易接着層形成用塗布液、もう一方の面が、上記塗布液 (Z-1) になるように両面に易接着塗布層を塗布し、80 で 20 秒間乾燥した。なお、最終 (延伸後) の乾燥後の塗布量が 0.15 g / m<sup>2</sup> になるように調整した。

【0125】

この塗布層を形成した未延伸フィルムをテンター延伸機に導き、フィルムの端部をクリップで把持しながら、温度 125 の熱風ゾーンに導き、幅方向に 4.0 倍に延伸した。次に、幅方向に延伸された幅を保ったまま、温度 225 、30 秒間で処理し、さらに幅方向に 3 % の緩和処理を行い、フィルム厚み約 50  $\mu\text{m}$  の一軸配向 PET フィルムである偏光子保護フィルムを得た。電子顕微鏡で観察したところ、塗布層の厚みは 120 nm であった。

【0126】

得られた偏光子保護フィルムの塗布層面に、下記組成のハードコート層形成用塗布液 (C-1) を #10 ワイヤーバーを用いて塗布し、70 で 1 分間乾燥し、溶剤を除去した。次いで、ハードコート層を塗布したフィルムに高圧水銀灯を用いて 300 mJ / cm<sup>2</sup> の紫外線を照射し、厚み 5  $\mu\text{m}$  のハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。ハードコート層の屈折率は 1.55 であった。評価結果を表 2 に示す。

ハードコート層形成用塗布液 (C-1)

イソプロパノール	48.47 質量 %
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (新中村化学製 A-DPH)	21.25 質量 %
ポリエチレングリコールジアクリレート (新中村化学製 A-400)	5.67 質量 %
ZrO <sub>2</sub> ゾル (日産化学工業製 OZ-30M、固形分濃度 30 質量 %)	23.61 質量 %
光重合開始剤 (チバスペシャリティーケミカルズ社製イルガキュア 184)	1.00 質量 %

【0127】

(実施例 2)

未延伸フィルムの厚みを変更することにより、厚み約 100  $\mu\text{m}$  とすること以外は実施例 1 と同様にして一軸配向 PET フィルムである偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

【0128】

(実施例 3)

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様の方法により作製された未延伸フィルムを、加熱されたロール群及び赤外線ヒーターを用いて 105<sup>10</sup> に加熱し、その後周速差のあるロール群で走行方向に 1.5 倍延伸した後、実施例 1 と同様の方法で幅方向に 4.0 倍延伸して、フィルム厚み約 50  $\mu\text{m}$  の二軸配向 PET フィルムである偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

【 0129 】

( 実施例 4 )

実施例 3 と同様の方法で、走行方向に 2.0 倍、幅方向に 4.0 倍延伸して、フィルム厚み約 50  $\mu\text{m}$  の二軸配向 PET フィルムである偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

【 0130 】

( 実施例 5 )

実施例 3 と同様の方法で、走行方向に 3.3 倍、幅方向に 4.0 倍延伸して、フィルム厚み約 75  $\mu\text{m}$  の二軸配向 PET フィルムである偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

【 0131 】

( 実施例 6 )

実施例 1 と同様の方法で、中間層に紫外線吸収剤を含有する PET 樹脂 (B) を用いずに、フィルム厚み 50  $\mu\text{m}$  の一軸配向 PET フィルムである偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。得られたフィルムは虹状の色斑は解消されたが、380 nm の光線透過率が高く、光学機能性色素を劣化させる懸念がある。

【 0132 】

( 実施例 7 )

実施例 3 と同様の方法で、走行方向に 4.0 倍、幅方向に 1.0 倍延伸して、フィルム厚み約 100  $\mu\text{m}$  の一軸配向 PET フィルムである偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。得られたフィルムは Re が 3000 nm 以上で視認性は良好であるが、機械強度はやや劣っていた。

【 0133 】

( 実施例 8 )

実施例 3 と同様の方法で、走行方向に 3.5 倍、幅方向に 3.7 倍延伸して、フィルム厚み約 250  $\mu\text{m}$  の二軸配向 PET フィルムである偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。得られたフィルムは Re が 4500 nm 以上であるが、Re / Rth 比が 0.2 を下回ったため、斜め方向での極薄い虹斑が認められた。

【 0134 】

( 実施例 9 )

実施例 1 と同様の方法で、走行方向に 1.0 倍、幅方向に 3.5 倍延伸して、フィルム厚み約 75  $\mu\text{m}$  の一軸配向 PET フィルムである偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

【 0135 】

( 実施例 10 )

実施例 1 と同様の方法を用い、未延伸フィルムの厚みを変更することにより、厚み約 275  $\mu\text{m}$  の一軸配向 PET フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

10

20

30

40

50

## 【0136】

(実施例11)

粒子Bを除いた以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

## 【0137】

(実施例12)

粒子Bを除き、ハードコート層形成用塗布液(C-1)を下記(C-2)に変更した以外は実施例1と同様にして、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。を得た。ハードコート層の屈折率は1.55であった。

ハードコート層形成用塗布液(C-2)

メチルエチルケトン	39.00	質量%
トルエン	9.47	質量%
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (新中村化学製A-DPH)	21.25	質量%
ポリエチレングリコールジアクリレート (新中村化学製A-400)	5.67	質量%
SnO <sub>2</sub> ゾル (石原産業製FSS-10T、固体分濃度30質量%)	23.61	質量%
光重合開始剤 (チバスペシャリティーケミカルズ社製イルガキュア184)	1.00	質量%

## 【0138】

(実施例13)

粒子Bを平均粒径100nmのシリカ粒子(日産化学工業製スノーテックスZL、固体分濃度40質量%)に変更した以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

## 【0139】

(実施例14)

ポリエステル水分散液をY-11に変更した以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

## 【0140】

(実施例15)

ポリエステル水分散液をY-12に変更した以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

## 【0141】

(実施例16)

塗布液(Z-1)を下記に変更したこと以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

(塗布液Z-1)

水	44.54	質量%
イソプロパノール	30.00	質量%
ポリエステル水分散体(Y-1)	12.21	質量%
ロックポリイソシアネート水分散液(C)	3.67	質量%
粒子A (多木化学製セラメースS-8、固体分濃度8質量%)	9.38	質量%
粒子B	0.17	質量%

10

20

30

40

50

(日本触媒製シー ホスター K E W 5 0、 固形分濃度 1 5 質量 % )  
 シリコン系界面活性剤 0 . 0 3 質量 %  
 ( 固形分濃度 1 0 0 質量 % )

## 【 0 1 4 2 】

(実施例 1 7 )

塗布液 ( Z - 1 ) を下記に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

水	3 7 . 2 9 質量 %	
イソプロパノール	3 0 . 0 0 質量 %	10
ポリエステル水分散体 ( Y - 1 )	2 2 . 0 9 質量 %	
ロックポリイソシアネート水分散液 ( C )	1 . 0 4 質量 %	
粒子 A	9 . 3 8 質量 %	

(多木化学製セラメース S - 8、 固形分濃度 8 質量 % )

粒子 B 0 . 1 7 質量 %

(日本触媒製シー ホスター K E W 5 0、 固形分濃度 1 5 質量 % )

シリコン系界面活性剤 0 . 0 3 質量 %  
 ( 固形分濃度 1 0 0 質量 % )

## 【 0 1 4 3 】

(実施例 1 8 )

20

塗布液 ( Z - 1 ) を下記に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

水	3 5 . 7 6 質量 %	
イソプロパノール	3 0 . 0 0 質量 %	
ポリエステル水分散体 ( Y - 1 )	2 4 . 1 7 質量 %	
ロックポリイソシアネート水分散液 ( C )	0 . 4 9 質量 %	
粒子 A	9 . 3 8 質量 %	

(多木化学製セラメース S - 8、 固形分濃度 8 質量 % )

粒子 B 0 . 1 7 質量 %

30

(日本触媒製シー ホスター K E W 5 0、 固形分濃度 1 5 質量 % )

シリコン系界面活性剤 0 . 0 3 質量 %  
 ( 固形分濃度 1 0 0 質量 % )

## 【 0 1 4 4 】

(実施例 1 9 )

粒子 B を平均粒径 2 3 0 n m のシリカ粒子 ( 扶桑化学工業製クオートロン P L - 2 0 、 固形分濃度 2 4 質量 % ) に変更した以外は実施例 1 と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

## 【 0 1 4 5 】

(実施例 2 0 )

40

粒子 B を平均粒径 3 0 0 n m のアクリル粒子 ( ガンツ化成製ガンツパール P M - 0 3 0 、 固形分濃度 4 1 質量 % ) に変更した以外は実施例 1 と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

## 【 0 1 4 6 】

(実施例 2 1 )

粒子 B を平均粒径 4 5 0 n m のシリカ粒子 ( 日産化学工業製 M P 4 5 4 0 M 、 固形分濃度 4 0 質量 % ) に変更した以外は実施例 1 と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート

50

層積層偏光子保護フィルムを得た。

【0147】

(実施例22)

粒子Bを平均粒径700nmの架橋ポリスチレン粒子(三井化学製グロスデール207-S、固体分濃度53質量%)に変更した以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

【0148】

(実施例23)

粒子Aを屈折率2.4のZrO<sub>2</sub>(日産化学工業製ZR-40BL、固体分濃度40質量%)、粒子Bを平均粒径230nmのシリカ粒子(扶桑化学工業製クオートロンPL-20、固体分濃度24質量%)に変更した以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

10

【0149】

(実施例24)

粒子Aを屈折率2.4のZrO<sub>2</sub>(日産化学工業製ZR-40BL、固体分濃度40質量%)、粒子Bを平均粒径300nmのアクリル粒子(ガンツ化成製ガンツパールPM-030、固体分濃度41質量%)に変更した以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

20

【0150】

(実施例25)

粒子Aを屈折率2.4のZrO<sub>2</sub>(日産化学工業製ZR-40BL、固体分濃度40質量%)、粒子Bを平均粒径450nmのシリカ粒子(日産化学工業製MP4540M、固体分濃度40質量%)に変更した以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

【0151】

(実施例26)

30

粒子Aを屈折率2.4のZrO<sub>2</sub>(日産化学工業製ZR-40BL、固体分濃度40質量%)に変更した以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

【0152】

(実施例27)

粒子Aを屈折率2.4のZrO<sub>2</sub>(日産化学工業製ZR-40BL、固体分濃度40質量%)、粒子Bを平均粒径700nmの架橋ポリスチレン粒子(三井化学製グロスデール207-S、固体分濃度53質量%)に変更した以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

40

【0153】

(実施例28)

粒子Aを屈折率2.7のTiO<sub>2</sub>(石原産業製TTO-W-5、固体分濃度30質量%)、粒子Bを平均粒径230nmのシリカ粒子(扶桑化学工業製クオートロンPL-20、固体分濃度24質量%)に変更した以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

【0154】

(実施例29)

50

粒子Aを屈折率2.7のTiO<sub>2</sub>（石原産業製TTO-W-5、固体分濃度30質量%）、粒子Bを平均粒径300nmのアクリル粒子（ガント化成製ガントパールPM-030、固体分濃度41質量%）に変更した以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

【0155】

（実施例30）

粒子Aを屈折率2.7のTiO<sub>2</sub>（石原産業製TTO-W-5、固体分濃度30質量%）、粒子Bを平均粒径450nmのシリカ粒子（日産化学工業製MP4540M、固体分濃度40質量%）に変更した以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

10

【0156】

（実施例31）

粒子Aを屈折率2.7のTiO<sub>2</sub>（石原産業製TTO-W-5、固体分濃度30質量%）に変更した以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

【0157】

（実施例32）

20

粒子Aを屈折率2.7のTiO<sub>2</sub>（石原産業製TTO-W-5、固体分濃度30質量%）、粒子Bを平均粒径700nmの架橋ポリスチレン粒子（三井化学製グロスデール207-S、固体分濃度53質量%）に変更した以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

【0158】

（実施例33）

ハードコート層形成用塗布液（C-1）をハードコート層形成用塗布液（C-2）に変更した以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

30

【0159】

（実施例34）

ブロックポリイソシアネート水分散液（C）を、オキサゾリン基を有する水溶性樹脂（D）に変更した以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

【0160】

（実施例35）

ブロックポリイソシアネート水分散液（C）をカルボジイミド水溶性樹脂（E）に変更した以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

40

【0161】

（実施例36）

ブロックポリイソシアネート水分散液（C）をメラミン樹脂（大日本インキ製ベッカミンM-3、固体分濃度60質量%）に変更した以外は実施例1と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例1と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

【0162】

50

## (実施例 3 7 )

ポリエステル水分散液を Y - 2 に変更した以外は実施例 1 と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

## 【 0 1 6 3 】

## (実施例 3 8 )

ポリエステル水分散液を Y - 3 に変更した以外は実施例 1 と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

## 【 0 1 6 4 】

10

## (実施例 3 9 )

ポリエステル水分散液を Y - 4 に変更した以外は実施例 1 と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

## 【 0 1 6 5 】

## (実施例 4 0 )

ポリエステル水分散液を Y - 5 に変更した以外は実施例 1 と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

## 【 0 1 6 6 】

20

## (実施例 4 1 )

ポリエステル水分散液を Y - 6 に変更した以外は実施例 1 と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

## 【 0 1 6 7 】

## (実施例 4 2 )

ポリエステル水分散液を Y - 7 に変更した以外は実施例 1 と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

## 【 0 1 6 8 】

30

## (実施例 4 3 )

ポリエステル水分散液を Y - 8 に変更した以外は実施例 1 と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

## 【 0 1 6 9 】

## (実施例 4 4 )

ポリエステル水分散液を Y - 9 に変更した以外は実施例 1 と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

## 【 0 1 7 0 】

40

## (実施例 4 5 )

塗布液 ( Z - 1 ) を下記に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

水	4 0 . 1 6 質量 %
イソプロパノール	3 0 . 0 0 質量 %
ポリエステル水分散体 ( Y - 1 )	2 4 . 2 7 質量 %
プロックポリイソシアネート水分散液 ( C )	2 . 7 8 質量 %
粒子 A	2 . 5 9 質量 %

( 石原産業製 T T O - W - 5 、 固形分濃度 3 0 質量 % )

50

粒子 B

0 . 1 7 質量 %

(日本触媒製シー ホスター K E W 5 0 、 固形分濃度 1 5 質量 % )

シリコン系界面活性剤

0 . 0 3 質量 %

( 固形分濃度 1 0 0 質量 % )

【 0 1 7 1 】

( 実施例 4 6 )

塗布液 ( Z - 1 ) を下記に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

水

4 0 . 1 6 質量 %

10

イソプロパノール

3 0 . 0 0 質量 %

ポリエステル水分散体 ( Y - 1 )

2 4 . 9 7 質量 %

ブロックポリイソシアネート水分散液 ( C )

2 . 8 6 質量 %

粒子 A

1 . 8 1 質量 %

( 石原産業製 T T O - W - 5 、 固形分濃度 3 0 質量 % )

粒子 B

0 . 1 7 質量 %

( 日本触媒製シー ホスター K E W 5 0 、 固形分濃度 1 5 質量 % )

シリコン系界面活性剤

0 . 0 3 質量 %

( 固形分濃度 1 0 0 質量 % )

【 0 1 7 2 】

( 実施例 4 7 )

塗布液 ( Z - 1 ) を下記に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

水

4 0 . 1 6 質量 %

20

イソプロパノール

3 0 . 0 0 質量 %

ポリエステル水分散体 ( Y - 1 )

2 5 . 9 1 質量 %

ブロックポリイソシアネート水分散液 ( C )

2 . 9 6 質量 %

粒子 A

0 . 7 7 質量 %

( 石原産業製 T T O - W - 5 、 固形分濃度 3 0 質量 % )

粒子 B

0 . 1 7 質量 %

30

( 日本触媒製シー ホスター K E W 5 0 、 固形分濃度 1 5 質量 % )

シリコン系界面活性剤

0 . 0 3 質量 %

( 固形分濃度 1 0 0 質量 % )

【 0 1 7 3 】

( 実施例 4 8 )

液晶表示装置の光源を有機発光ダイオード ( OLED ) として虹斑観察を行ったこと、及びハードコート層表面に凹凸を付与した防眩層に変えた以外は、実施例 1 と同様にした。

【 0 1 7 4 】

( 比較例 1 )

40

実施例 3 と同様の方法で、走行方向に 3 . 6 倍、幅方向に 4 . 0 倍延伸して、フィルム厚み約 3 8  $\mu$  m の二軸配向 P E T フィルムである偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。得られたフィルムはリターデーションが低く、斜め方向から観察した時に虹状の色斑が観察された。

【 0 1 7 5 】

( 比較例 2 )

実施例 1 と同様の方法を用い、未延伸フィルムの厚みを変更することにより、厚み約 1 0  $\mu$  m の一軸配向 P E T フィルムである偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保

50

護フィルムを得た。得られたフィルムは非常に裂けやすく、コシ感が無いので偏光子保護フィルムとして用いることが出来なかった。また、リタデーションも低く、虹状の色斑が観察された。

【 0 1 7 6 】

( 比較例 3 )

液晶表示装置の光源を冷陰極管として虹斑観察を行った以外は、実施例 1 と同様にした。

【 0 1 7 7 】

( 比較例 4 )

ポリエステル水分散液を Y - 10 に変更した以外は実施例 1 と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。 10

【 0 1 7 8 】

( 比較例 5 )

粒子 A を屈折率 1.46 の SiO<sub>2</sub> ( 日産化学工業製スノーテックス ZL、固体分濃度 40 質量 % ) に変更した以外は実施例 1 と同様にして偏光子保護フィルムを得た。得られた偏光子保護フィルムに実施例 1 と同様の方法でハードコート層を設け、ハードコート層積層偏光子保護フィルムを得た。

【 0 1 7 9 】

以上の実施例及び比較例について測定した結果を以下の表 2 ( 2 - 1 及び 2 - 2 ) に示す。 20

【表 2 - 1】

△	厚さ μm	延伸倍率		Nx	Ny	Nz	R <sub>e</sub> (nm)	R <sub>th</sub> (nm)	R <sub>e</sub> / R <sub>th</sub> 比	虹斑 銀繁	強度	透過率 (%)	粒子A		干渉 斑改善性	耐湿性	接着性	耐削 丸性
		縦	横										粒径 (nm)	屈折率 化合物				
実施例1	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	◎	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	◎	◎	◎
実施例2	100	1.0	4.0	1.594	1.696	1.513	10200	13233	0.771	◎	○	1.0	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	◎	◎	◎
実施例3	50	1.5	4.0	1.608	1.686	1.508	3915	6965	0.562	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	◎	◎	◎
実施例4	50	2.0	4.0	1.617	1.681	1.502	3215	7341	0.438	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	◎	◎	◎
実施例5	75	3.3	4.0	1.640	1.688	1.498	3570	12480	0.286	○	○	2.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	◎	◎	◎
実施例6	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	◎	○	79.0	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	◎	◎	◎
実施例7	100	4.0	1.0	1.735	1.570	1.520	16500	13250	1.245	◎	×	1.0	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	◎	◎	◎
実施例8	250	3.5	3.7	1.660	1.687	1.522	6750	37875	0.178	○	○	0.4	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	◎	◎	◎
実施例9	75	1.0	3.5	1.580	1.678	1.525	7350	7800	0.942	○	○	2.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	◎	◎	◎
実施例10	275	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	28476	36314	0.784	○	○	0.3	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	◎	◎	◎
実施例11	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	-	○	○	△
実施例12	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	-	△	○	△
実施例13	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	100	○	△	○
実施例14	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	○	○	×
実施例15	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	△	○	○
実施例16	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	○	○	○
実施例17	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	○	○	○
実施例18	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	○	○	○
実施例19	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	230	○	○	○
実施例20	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	300	○	○	○
実施例21	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	450	○	○	○
実施例22	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	700	○	○	○
実施例23	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.4	ZrO <sub>2</sub>	230	○	○	○
実施例24	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.4	ZrO <sub>2</sub>	300	○	○	○
実施例25	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.4	ZrO <sub>2</sub>	450	○	○	○

	厚さ μm	延伸倍率	Nx	Ny	Nz	Re (nm)	Rth (nm)	Re/ Rth比	虹斑 頻繁	強度	透過率 (%)	屈折率 化合物	粒子A	粒子B 粒径 (nm)	干涉 斑紋性	接觸 性	耐熱性	耐 性
実施例26	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.4	ZrO <sub>2</sub>	500	○	○	○
実施例27	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.4	ZrO <sub>2</sub>	700	○	○	○
実施例28	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.7	TiO <sub>2</sub>	230	○	○	○
実施例29	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.7	TiO <sub>2</sub>	300	○	○	○
実施例30	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.7	TiO <sub>2</sub>	450	○	○	○
実施例31	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.7	TiO <sub>2</sub>	500	○	○	○
実施例32	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.7	TiO <sub>2</sub>	700	○	○	○
実施例33	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	○	○	○
実施例34	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	○	○	○
実施例35	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.7	TiO <sub>2</sub>	700	○	○	○
実施例36	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	○	○	○
実施例37	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	○	○	○
実施例38	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	○	○	○
実施例39	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	○	○	○
実施例40	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	○	○	○
実施例41	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	○	○	○
実施例42	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	○	○	○
実施例43	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	○	○	○
実施例44	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	○	○	○
実施例45	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.7	TiO <sub>2</sub>	500	○	○	○
実施例46	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.7	TiO <sub>2</sub>	500	○	○	○
実施例47	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.7	TiO <sub>2</sub>	500	○	○	○
実施例48	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	○	○	○
比較例1	38	3.6	4.0	1.649	1.680	1.497	1178	6365	0.185	×	○	15.0	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	○	○	○
比較例2	10	1.0	4.0	1.591	1.698	1.513	1070	1318	0.812	×	×	56.0	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	○	○	○
比較例3	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	×	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	○	○	○
比較例4	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	2.1	SnO <sub>2</sub>	500	×	○	○
比較例5	50	1.0	4.0	1.593	1.697	1.513	5177	6602	0.784	○	○	8.5	1.46	SiO <sub>2</sub>	500	×	○	○

---

フロントページの続き

(72)発明者 中谷 充晴

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社 総合研究所内

審査官 吉川 陽吾

(56)参考文献 特開2011-008169 (JP, A)

国際公開第2011/114884 (WO, A1)

特開2011-181875 (JP, A)

特開2011-059488 (JP, A)

特開2008-208223 (JP, A)

特開2008-266392 (JP, A)

特開2008-132768 (JP, A)

特開2004-284331 (JP, A)

特開2009-031631 (JP, A)

米国特許出願公開第2012/0189832 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 02 B 5 / 30