

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年11月8日 (08.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/125797 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
B29C 41/24 (2006.01) *B29K 1/00* (2006.01)
B29C 55/02 (2006.01) *B29L 7/00* (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01) *B29L 11/00* (2006.01)
C08L 1/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/058435
(22) 国際出願日: 2007年4月18日 (18.04.2007)
(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2006-121819 2006年4月26日 (26.04.2006) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタオプト株式会社 (KONICA MINOLTA OPTO, INC.) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高木 隆裕 (TAK-AGI, Takahiro) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石

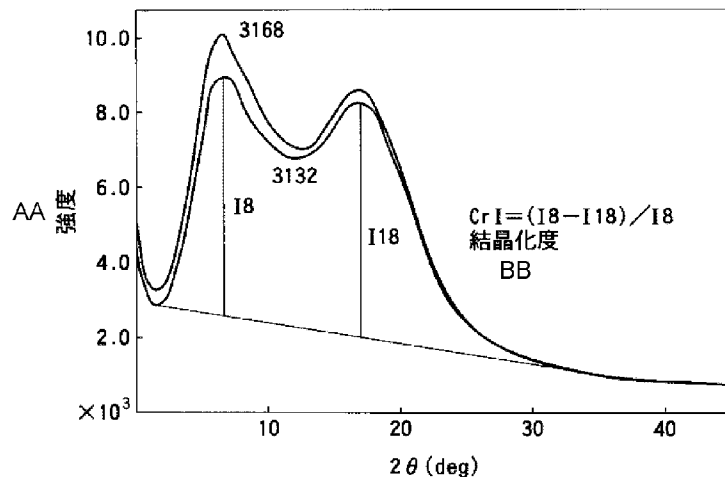
川町2970番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: OPTICAL COMPENSATING RESIN FILM FOR POLARIZING PLATE, METHOD FOR MANUFACTURING OPTICAL COMPENSATING RESIN FILM, POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 偏光板用光学補償樹脂フィルム、光学補償樹脂フィルムの製造方法、偏光板及び液晶表示装置



AA STRENGTH
BB CRYSTALLINITY DEGREE

(57) Abstract: Provided are an optical compensating resin film having improved contrast, a polarizing plate, which uses the optical compensating resin film and has excellent smoothness without color nonuniformity, and a liquid crystal display device. The optical compensating resin film is characterized in that the crystallinity degree is 0.15 or less.

[続葉有]

WO 2007/125797 A1



添付公開書類：
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約： 本発明の目的は、コントラストを改善した光学補償樹脂フィルム、かつ該光学補償樹脂フィルムを用いた、色むらのない優れた平滑性を有する偏光板、及び液晶表示装置を提供することにある。この光学補償樹脂フィルムは、結晶化度が0.15以下であることを特徴とする。

明 細 書

偏光板用光学補償樹脂フィルム、光学補償樹脂フィルムの製造方法、偏光板及び液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は偏光板用光学補償樹脂フィルム、偏光板及び液晶表示装置に関し、より詳しくは光の散乱による光漏れを防ぎ表示画像のコントラストを改善した偏光板用光学補償樹脂フィルム、かつ該光学補償樹脂フィルムを用いたコントラストが高く、色むらのない優れた平滑性を有する偏光板、及び液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、薄型軽量ノートパソコンや薄型で大画面のTVの開発が進み、それに伴って、液晶表示装置等の表示装置で用いられる偏光板の保護フィルムもますます薄膜化、大型化、高性能化への要求が強くなってきている。その中において、従来から液晶表示装置は、視野角が狭いことが問題とされていた。液晶表示装置の視野角を拡大するため、光学補償樹脂フィルムを用いる方法が提案されている(例えば、特許文献1参照)。

[0003] また、現行の偏光板は、保護フィルムとしてセルロースエステルフィルムが使用されており、そのリターデーション値が湿度に依存して可逆に変動することが問題となったが、可塑剤の変更とフィルムの膜厚を調整することで変動を緩和できることが提案されている(例えば、特許文献2参照。)

[0004] 更に、視野角による表示の変化、特に色味変化について問題とされたが、新たに棒状化合物を導入して改善することが提案されている(例えば、特許文献3、4参照。)

[0005] 上記手段を用いることにより視野角による表示の変化、色味変化等を改善することが出来るが、コントラストのレベルが十分ではなく、この問題を解決できる技術的手段が求められていた。

特許文献1:特開平6-222213号公報

特許文献2:特願2005-161095号公報

特許文献3:特開2002-267847号公報

特許文献4:特開2004-4550号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 従って、本発明の目的は、表示画像のコントラストを改善した偏光板用光学補償樹脂フィルム、かつ該光学補償樹脂フィルムを用いた、色むらのない優れた平滑性を有する偏光板、及び液晶表示装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の上記目的は、下記構成により達成された。

[0008] 1. 下記式で定義される R_o が、23°C、55%RHの条件化で20~300nmであるか、或は、下記式で定義される R_t が、23°C、55RHの条件下で70~400nmである偏光板用光学補償樹脂フィルムにおいて、該樹脂フィルムの結晶化度が0.15以下であることを特徴とする偏光板用光学補償樹脂フィルム。

$$R_o = (n_x - n_y) \times d$$

$$R_t = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

(式中、 n_x 、 n_y 、 n_z はそれぞれ屈折率楕円体の主軸x、y、z方向の屈折率を表し、且つ、 n_x 、 n_y は前記樹脂フィルム面内方向の屈折率を、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率を表し、 d はフィルムの厚み(nm)を表す。)

2. 前記1に記載の偏光板用光学補償樹脂フィルムに用いられる樹脂が、セルロースエステルであることを特徴とする偏光板用光学補償樹脂フィルム。

[0009] 3. 前記2に記載の偏光板用光学補償樹脂フィルムに用いられる樹脂が、セルロースエステルであり、該セルロースエステルは、炭素原子数2~4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をXとし、プロピオニル基またはブチリル基の置換度をYとしたとき、下記式(I)及び(II)を同時に満たすことを特徴とする偏光板用光学補償樹脂フィルム。

$$(I) \quad 2.1 \leq X + Y \leq 2.6$$

$$(II) \quad 1.0 \leq X \leq 2.6$$

4. 前記3に記載の偏光板用光学補償樹脂フィルムにおいて、前記セルロースエス

テルが、セルロースアセテートプロピオネートであることを特徴とする偏光板用光学補償樹脂フィルム。

[0010] 5. 前記4に記載の偏光板用光学補償樹脂フィルムにおいて、前記セルロースアセテートプロピオネートが、下記式(III)及び(IV)を満たすことを特徴とする偏光板用光学補償樹脂フィルム。

$$(III) \quad 1.0 \leq X \leq 2.0$$

$$(IV) \quad 0.5 \leq Y \leq 1.3$$

6. 前記2に記載の偏光板用光学補償樹脂フィルムが可塑剤を含有し、該可塑剤の少なくとも一種が下記一般式(1)で表される芳香族末端エステル系可塑剤であることを特徴とする偏光板用光学補償樹脂フィルム。

[0011] 一般式(1) $B-(G-A)_n-G-B$

(式中、Bはベンゼンモノカルボン酸残基、Gは炭素数2～12のアルキレングリコール残基または炭素数6～12のアリールグリコール残基または炭素数が4～12のオキシアルキレングリコール残基、Aは炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸残基または炭素数6～12のアリールジカルボン酸残基を表し、またnは1以上の整数を表す。)

7. 前記1～6のいずれか1項に記載の偏光板用光学補償樹脂フィルムの製造方法であって、DSC測定によるガラス転移温度が170℃～185℃である樹脂を溶液流延し、剥離後フィルムを55℃以下の雰囲気にて90秒以上搬送し、その後、延伸することを特徴とする光学補償樹脂フィルムの製造方法。

[0012] 8. 前記1～6のいずれか1項に記載の偏光板用光学補償樹脂フィルムを少なくとも一方の面に用いたことを特徴とする偏光板。

[0013] 9. 前記8に記載の偏光板を液晶セルの少なくとも一方の面に用いたことを特徴とする液晶表示装置。

発明の効果

[0014] 本発明により、表示画像のコントラストを改善した光学補償樹脂フィルム、かつ該光学補償樹脂フィルムを用いた、色むらのない優れた平滑性を有する偏光板、及び液晶表示装置を提供することが出来る。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]延伸工程での延伸角度を説明する図である。

[図2]本発明に用いられるテンター工程の1例を示す概略図である。

[図3]光漏れ評価装置の概念図である。

[図4]X線回折図である。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 以下本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0017] 本発明は、結晶化度が0.15以下であることを特徴とする光学補償樹脂フィルムにより、光の散乱による光漏れを防ぎ表示画像のコントラストを改善した光学補償樹脂フィルム、更にそれを用いることにより色むらのない優れた平滑性を有する偏光板、液晶表示装置が得られるものである。

[0018] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0019] [光学補償樹脂フィルムの結晶化度]

フィルムの結晶化度は様々な方法により増加するが、例えば残留溶剂量の高い状態にて高温で処理(乾燥)することにより結晶化が進行する。したがって、結晶化を進行させるには、特開2005-206696号公報等に記載のように、フィルムの製造においてフィルムをベルトあるいはドラム上から剥ぎ取った直後に高温で乾燥させることにより結晶化度が高まる方向に動く。

[0020] 本発明者は、表示画像のコントラストを改善できる光学補償樹脂フィルムについて鋭意検討した結果、光学補償樹脂フィルムの結晶化度を0.15以下とすることにより、光漏れを低減し、更には、当該光学補償樹脂フィルムを偏光板用フィルムとして用いることにより、偏光板製造時の取扱い性、色むら、視認性を改善し、表示画像のコントラストが更に改善できることを見出したものである。

[0021] 該光学補償樹脂フィルムの製造において、当該フィルムの結晶化度を調整する方法としては、例えば、フィルムをベルトあるいはドラム上から剥ぎ取った剥離直後に低温で搬送することにより結晶化を抑制することができる。例えば、DSC測定によるガラス転移温度が170℃～185℃である樹脂を溶液流延して、樹脂フィルムを製造する場合には、剥離後のフィルムを55℃以下の雰囲気にて90秒以上搬送する工程を設

けることにより、結晶化度を0.15以下に調整することができる。また、樹脂フィルムを延伸する際の温度を調整することによっても結晶化度を調整することができる。例えば、延伸の際に、樹脂の $T_g - 10^\circ\text{C}$ 以下もしくは $T_g + 10^\circ\text{C}$ 以上の温度で延伸する工程を設けることで、結晶化度を低減することができる。

[0022] また、結晶化度低下は乾燥時の残留溶媒量の影響もあり、効果的な残留溶媒量は溶剤種の組み合わせにより異なる。例えば、メチレンクロライド／エタノール混合溶剤系の場合、剥離直後の、フィルムに対する該混合溶媒の質量比は70%以上150%以下が好ましく、70%以上120%以下が更に好ましく、70%以上100%以下が最も好ましい。エタノールの混合比率については、10%以上が好ましく、12%以上は更に好ましい。

[0023] 残留溶媒量は下記式で定義される。

[0024] 残留溶媒量 = ((加熱処理前の質量 - 加熱処理後の質量) / (加熱処理後の質量)) × 100 (%)

尚、残留溶媒量を測定する際の加熱処理とは、フィルムを 115°C で1時間の加熱処理を行うことを表す。

[0025] 剥離直後の搬送温度は 60°C 以下が好ましく、更に好ましくは 55°C 以下である。 60°C を超える場合は搬送方向に配向が促進され、結晶化度が上昇する。延伸するまでの搬送時間については、90秒以上が好ましく、90秒以下になると残留溶媒による配向の促進がなされ、結晶化度が上昇する場合がある。

[0026] 本発明の光学補償樹脂フィルムの結晶化度は、光漏れを低下させる(液晶表示装置のコントラストを改善させる)という観点から、0.15以下であることが必要である。0.15以上の場合は光漏れが大きくなり、液晶表示装置のコントラストの低下原因となる。

[0027] 結晶化度は以下に記載の方法にて算出できる。

[0028] [結晶化度の算出方法]

X線回折強度は以下の条件で測定し、式(1)に基づき結晶化度 CrI を算出した。なお、 I_{18} は $2\theta = 8^\circ$ 回折ピーク強度を、 I_{18} は $2\theta = 18^\circ$ の回折ピーク強度を示す。

[0029] 回折ピーク強度は樹脂により異なるが、各スペクトルのピークの強度からベースライ

ンの強度を差し引くことにより算出することができる。

[0030] 式(1) $CrI = (I8 - I18) / I8$

X線発生装置 : 理学電機製RINT TTR2

X線源 : CuK α

出力 : 50kV / 300mA

1stスリット: 0.04mm

2ndスリット: 0.03mm

受光スリット: 0.1mm

〈計数記録装置〉

2 θ / θ : 連続スキャン

測定範囲 : 2 θ = 2~45°

サンプリング : 0.02°

積算時間 : 1.2秒

[ガラス転移温度]

本発明の光学補償樹脂フィルムに用いられる樹脂のガラス転移温度は、光学補償樹脂フィルムの光学特性、機械特性の観点から、150°C~200°Cであることが望ましく、好ましくは170°C~185°Cである。170°C~185°Cの範囲にあれば、光学補償樹脂フィルムの光学特性、機械特性に優れる。本発明におけるガラス転移温度は、示差走査熱量分析装置(セイコー電子工業株式会社製:RDC220)にて、10°C/分の昇温条件で測定したもの、又は、同等の方法で測定したものを表すものとする。

[0031] ガラス転移温度について以下簡単に説明する。

[0032] ガラス転移温度(ガラス転移点ともいう)とは、非晶質固体材料にガラス転移が起きる温度であり、通常T_gと記される。

[0033] 高分子化合物は、結晶部分(分子が密になっている部分)と非結晶部分(分子が疎になっている部分)があり、非結晶部分は柔軟であるのに対し、結晶部分の結合は堅牢である。しかし低温度下では非結晶部分の分子運動が抑制されるため、ガラスのような状態になっている。これが高分子の固体の状態である。そして非結晶部分が運動をし始める温度がガラス転移点である。高分子材料の物性はガラス転移点を境に大

大きく変化し、例えば粘度の急激な低下などが観察される。またガラス転移により大きな吸熱が観察される。特に非結晶性の高分子材料では、ガラス転移が広い温度範囲にわたって徐々に進行するため、ガラス転移点が明確に現れない場合もある。

[0034] 本発明の光学補償樹脂フィルムに用いられる樹脂としては、特に限定はないが、光学フィルムに必要とされる透過率という観点から、ポリカーボネート、ポリエステル、セルロースエステル、ポリシクロオレフィンが好ましく、特に好ましくはセルロースエステル、ポリシクロオレフィンであり、最も好ましいものはセルロースエステルである。

[0035] (セルロースエステル)

本発明に好ましく用いられるセルロースエステルは、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し、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2,319,052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等の混合脂肪酸エステルを用いることが出来る。上記記載の中でも、特に好ましく用いられるセルロースの低級脂肪酸エステルは、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネートである。これらのセルロースエステルは単独或いは混合して用いることが出来る。

[0036] セルローストリアセテートの場合には、平均酢化度(結合酢酸量)54.0~62.5%のものが好ましく用いられ、更に好ましいのは平均酢化度が58.0~62.5%のセルローストリアセテートである。

[0037] セルローストリアセテート以外で好ましいセルロースエステルは、炭素原子数2~4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をXとし、ブチリル基またはプロピオニル基の置換度をYとした時、下記式(I)及び(II)を同時に満たすセルロースエステルである。

[0038] (I) $2.1 \leq X + Y \leq 2.6$

(II) $1.0 \leq X \leq 2.6$

(但し、Xはアセチル基の置換度、Yは炭素数2~4の脂肪酸エステル基の置換度である。)

中でも

(III) $1.0 \leq X \leq 2.0$

$0.5 \leq Y \leq 1.3$

のセルロースアセテートプロピオネートが好ましい。アシル基で置換されていない部分は、通常水酸基として存在しているものである。これらは公知の方法で合成することが出来る。アシル基の置換度の測定方法はASTM-D817-96の規定に準じて測定することができる。

[0039] セルロースエステルは綿花リンター、木材パルプ、ケナフ等を原料として合成されたセルロースエステルを単独或いは混合して用いることが出来る。特に、綿花リンター(以下、単にリンターとすることがある)から合成されたセルロースエステルを単独或いは混合して用いることが好ましい。

[0040] また、一般にセルロースエステルの分子量が大きいと、熱による弾性率の変化率が小さくなるが、分子量を上げすぎると、セルロースエステルの溶解液の粘度が高くなりすぎ、生産性が低下する。セルロースエステルの分子量は、数平均分子量(Mn)で30000~200000のものが好ましく、40000~170000のものが更に好ましい。

[0041] 高速液体クロマトグラフィーを用いたセルロースエステルの数平均分子量、重量平均分子量の測定条件は以下の通りである。

[0042] 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本接続して使用した)

カラム温度: 25°C

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) $M_w = 1000000 \sim 500$ 迄の13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に得ることが好ましい。

- [0043] 次に、本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法について説明する。本発明のセルロースエステルフィルムの製造は、セルロースエステル及び添加剤を溶剤に溶解させてドープ液を形成する工程、ドープ液を支持体上に流延する工程、流延したドープ液を乾燥する工程により行われる。
- [0044] ドープ液中のセルロースエステルの濃度は、濃い方が支持体に流延した後の乾燥負荷が低減できて好ましいが、セルロースエステル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、10～50質量%が好ましく、更に好ましくは15～35質量%である。
- [0045] ドープ液で用いられる溶剤は単独でも併用でもよいが、セルロースエステルの良溶剤と貧溶剤を混合して使用することが生産効率の点で好ましく、良溶剤が多い方がセルロースエステルの溶解性の点で好ましい。良溶剤と貧溶剤の混合比率の好ましい範囲は、良溶剤が70～98質量%であり、貧溶剤が30～2質量%である。
- [0046] 良溶剤、貧溶剤とは、使用するセルロースエステルを単独で溶解するものを良溶剤、単独で膨潤するかまたは溶解しないものを貧溶剤と定義している。その為、セルロースエステルの平均酢化度によっては、良溶剤、貧溶剤が変わり、例えば、アセトンを溶剤として用いるときには、セルロースの酢酸エステル(結合酢酸量55%)、セルロースアセテートプロピオネートでは良溶剤になり、セルロースの酢酸エステル(結合酢酸量60%)では貧溶剤となってしまう。
- [0047] 良溶剤は特に限定されないが、例えば、セルローストリアセテートの場合は、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物やジオキソラン類、セルロースアセテートプロピオネートの場合は、メチレンクロライド、アセトン、酢酸メチルなどが挙げられる。
- [0048] また、貧溶剤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、アセトン、シクロヘキサノン等が好ましく用いられる。
- [0049] 上記記載のドープ液を調製する時の、セルロースエステルの溶解方法としては、一般的な方法を用いることが出来る。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。溶剤の常圧での沸点以上で、かつ加圧下で溶剤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ため好ましい。また、セルロースエステルを貧溶剤と混合して湿潤

或いは膨潤させた後、更に良溶剤を添加して溶解する方法も好ましく用いられる。

- [0050] 加圧は窒素ガスなどの不活性気体を圧入する方法や、加熱によって溶剤の蒸気圧を上昇させる方法によって行ってもよい。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ものは温度コントロールが容易で好ましい。
- [0051] 溶剤を添加しての加熱温度は、高い方がセルロースエステル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。好ましい加熱温度の範囲は45～120℃であり、60～110℃がより好ましく、70℃～105℃の範囲が更に好ましい。また、圧力は設定温度で溶剤が沸騰しないように調整される。
- [0052] 次に、このセルロースエステル溶液を、濾紙などの適当な濾過材を用いて濾過する。濾過材としては、不溶物など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点がある。このため絶対濾過精度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の範囲の濾材が更に好ましい。
- [0053] 濾材の材質は特に制限はなく、通常 of 濾材を使用することが出来るが、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、ステンレス等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。
- [0054] ドープ液の濾過は通常の方法で行うことが出来るが、溶剤の常圧での沸点以上で、かつ加圧下で溶剤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、濾過材前後の差圧(以下、濾圧とすることがある)の上昇が小さく、好ましい。好ましい温度範囲は45～120℃であり、45～70℃がより好ましく、45～55℃の範囲であることが更に好ましい。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以下であることが更に好ましい。
- [0055] 流延(キャスト)工程における支持体は、表面を鏡面仕上げしたステンレスの無端ベルトもしくはドラムが好ましく用いられる。キャスト工程の支持体の温度は、0℃～溶剤の沸点未満の温度で、温度が高い方が乾燥速度が速く出来るので好ましいが、あま

り高すぎると発泡したり、平面性が劣化する場合がある。好ましい支持体温度は0～40℃であり、5～30℃の支持体上に流延することが更に好ましい。支持体の温度を制御する方法は特に制限されないが、温風または冷風を吹きかける方法や、温水バットを支持体に接触させる方法がある。温水バットを用いる方が熱の伝達が効率的に行われるため、支持体の温度が一定になるまでの時間が短く好ましい。温風を用いる場合は、目的の温度よりも高い温度の風を使う必要がある場合がある。

[0056] 本発明は、上記支持体上にセルロースエステル溶液をキャストし剥離後、フィルムを好ましくは55℃以下の雰囲気にて90秒以上搬送し、その後、延伸する製造方法により、フィルム内における樹脂の配向を制御出来、フィルムの結晶化度を低く抑えることが可能になる。

[0057] 上記搬送時の温度、時間については光学補償樹脂フィルムの結晶化度が0.15以下の範囲になるように適宜調整することが出来るが、剥離直後の搬送温度は55℃以下が好ましく、特に好ましくは0℃～50℃の範囲である。延伸するまでの搬送時間については、該搬送温度において90秒以上が好ましく、90秒～300秒の範囲がより好ましい。

[0058] また、光学補償樹脂フィルムの乾燥工程においては、支持体より剥離したフィルムを更に乾燥し、残留溶媒量を3%以下にすることが好ましい、更に好ましくは0.5%以下である。フィルム乾燥工程では一般にロール懸垂方式か、テンター方式でフィルムを搬送しながら乾燥する方式が採られる。

[0059] 支持体より剥離した後の残留溶剤量の多いところで、テンター方式で幅保持または延伸を行うことが、本発明の効果をj得る点及びフィルムの平面性向上の点で好ましい。

[0060] フィルムを乾燥させる手段は特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ロール、マイクロ波等で行う事が出来るが、簡便さの点で熱風で行うことが好ましい。

[0061] 乾燥温度は40～170℃の範囲で段階的に高くしていくことが好ましく、50～170℃の範囲で行うことが寸法安定性を良くするため更に好ましい。好ましい搬送張力の範囲は80～350N/mであり、80～200N/mが更に好ましい。

[0062] フィルムの厚さは特に限定されないが、例えば、10 μm～1mm程度のもの等任意

の厚さのフィルムを作製することが出来る。好ましくは乾燥、延伸等の処理が終わった後の膜厚で10～500 μ mが好ましく、20～120 μ mがより好ましく、30～80 μ mが特に好ましく、30～60 μ mが最も好ましい。

- [0063] 本発明の光学補償樹脂フィルムは、幅1～4mのものが好ましく用いられる。
- [0064] 本発明の構成により、平面性にも優れた光学補償樹脂フィルムが得られるため、広幅のセルロースエステルフィルムで著しい効果が認められる。特に幅1.4～4mのものが好ましく用いられ、特に好ましくは1.4～2mである。
- [0065] 本発明のセルロースエステルフィルムには、必要に応じて紫外線吸収剤、染料、マツト剤等の添加剤を添加してもよい。紫外線吸収剤は液晶の劣化防止の観点から、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。本発明においては、特に波長370nm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、更に好ましくは2%以下である。
- [0066] 本発明においては、分子内に芳香族環を2つ以上有する紫外線吸収剤が特に好ましく用いられる。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、ニッケル錯塩系化合物、無機粉体などが挙げられる。好ましく用いられる紫外線吸収剤は、透明性が高く、偏光板や液晶素子の劣化を防ぐ効果に優れたベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく、不要な着色がより少ないベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が特に好ましい。紫外線吸収剤の具体例として、例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製のTINUVIN109、TINUVIN171、TINUVIN326、TINUVIN327、TINUVIN328等を好ましく用いることが出来るが、これらに限定されるものではない。
- [0067] 紫外線吸収剤は単独で用いてもよいし、2種以上の混合物であってもよい。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出来、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。
- [0068] 紫外線吸収剤の添加方法は、アルコールやメチレンクロライド、ジオキソランなどの

有機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、または直接ドープ組成中に添加してもよい。紫外線吸収剤の使用量は化合物の種類、使用条件などにより様ではないが、光学補償樹脂フィルムの乾燥膜厚が30～200 μm の場合は、光学補償樹脂フィルムに対して0.5～4.0質量%が好ましく、0.6g～2.0質量%が更に好ましい。本発明においては、フィルムの黄色みを抑えるために青色染料を添加してもよい。好ましい染料としてはアンスラキノン系染料が挙げられる。これらの染料のフィルムへの添加量は、フィルムの透明性を維持するため0.1～1000 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは10～100 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ である。

- [0069] 本発明には必要に応じてマット剤として、酸化珪素等の微粒子を加えてもよい。マット剤微粒子は有機物によって表面処理されていることが、フィルムのヘイズを低下できるため好ましい。表面処理で好ましい有機物としては、ハロシラン類、アルコキシシラン類、シラザン、シロキサンなどが挙げられる。微粒子の平均径が大きい方がマット効果は大きく、平均径の小さい方は透明性に優れるため、微粒子の一次粒子の平均径は5～50nmが好ましく、更に好ましくは7～20nmである。
- [0070] 酸化珪素の微粒子としては特に限定されないが、例えば、日本アエロジル(株)製のAEROSIL200、200V、300、R972、R972V、R972CF、R974、R202、R805、R812、OX50、TT600などが挙げられ、好ましくはAEROSIL200、200V、R972、R972V、R974、R202、R805、R812などが挙げられる。
- [0071] 各種添加剤はドープ液にバッチ添加してもよいし、添加剤溶解液を別途用意してインライン添加してもよい。添加剤溶解液をインライン添加する場合は、ドープとの混合性を良くするため、少量のセルロースエステルを溶解するのが好ましい。好ましいセルロースエステルの量は、溶剤100質量部に対して1～10質量部で、より好ましくは3～5質量部である。
- [0072] 本発明においてインライン添加、混合を行うためには、例えば、スタチックミキサー(東レエンジニアリング製)、SWJ(東レ静止型管内混合器 Hi-Mixer)等のインラインミキサー等が好ましく用いられる。
- [0073] 本発明の光学補償樹脂フィルムは可塑剤を含有しても良く、その場合、該可塑剤の少なくとも一種が下記一般式(1)で表される芳香族末端エステル系可塑剤である

ことが好ましい。

[0074] 一般式(1) $B-(G-A)_n-G-B$

(式中、Bはベンゼンモノカルボン酸残基、Gは炭素数2～12のアルキレングリコール残基または炭素数6～12のアリールグリコール残基または炭素数が4～12のオキシアルキレングリコール残基、Aは炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸残基または炭素数6～12のアリールジカルボン酸残基を表し、またnは1以上の整数を表す。)

一般式(1)中、Bで示されるベンゼンモノカルボン酸残基とGで示されるアルキレングリコール残基またはオキシアルキレングリコール残基またはアリールグリコール残基、Aで示されるアルキレンジカルボン酸残基またはアリールジカルボン酸残基とから構成されるものであり、通常のポリエステル系可塑剤と同様の反応により得られる。

[0075] 本発明で使用されるエステル系可塑剤のベンゼンモノカルボン酸成分としては、例えば、安息香酸、パラターシャリブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、ノルマルプロピル安息香酸、アミノ安息香酸、アセトキシ安息香酸等があり、これらはそれぞれ1種または2種以上の混合物として使用することが出来る。

[0076] 本発明のエステル系可塑剤の炭素数2～12のアルキレングリコール成分としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-メチル1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール(ネオペンチルグリコール)、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール(3, 3-ジメチロールペンタン)、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール(3, 3-ジメチロールヘプタン)、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2, 4-トリメチル1, 3-ペンタンジオール、2-エチル1, 3-ヘキサジオール、2-メチル1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-オクタデカンジオール等があり、これらのグリコールは、1種または2種以上の混合物として使用される。

[0077] また、本発明の芳香族末端エステルの炭素数4～12のオキシアルキレングリコール成分としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレン

グリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等があり、これらのグリコールは、1種または2種以上の混合物として使用できる。

[0078] また、本発明の芳香族末端エステル炭素数6～12のアリールグリコール成分としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノール等があり、これらのグリコールは、1種または2種以上の混合物として使用できる。

[0079] 本発明の芳香族末端エステル炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等があり、これらは、それぞれ1種または2種以上の混合物として使用される。炭素数6～12のアリーレンジカルボン酸成分としては、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等がある。

[0080] 本発明で使用されるエステル系可塑剤は、数平均分子量が、好ましくは300～2000、より好ましくは500～1500の範囲が好適である。また、その酸価は、0.5mgKOH/g以下、水酸基価は25mgKOH/g以下、より好ましくは酸価0.3mgKOH/g以下、水酸基価は15mgKOH/g以下のものが好適である。

[0081] (芳香族末端エステルの酸価、水酸基価)

酸価とは、試料1g中に含まれる酸(分子末端に存在するカルボキシル基)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。酸価はJIS K0070(1992)に準拠して測定したものである。

[0082] 水酸基価の測定は、JIS K 0070(1992)に準ずる。この水酸基価は、試料1gをアセチル化させたとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに必要とする水酸化カリウムのmg数と定義される。具体的には試料Xg(約1g)をフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬(無水酢酸20mlにピリジンを加えて400mlにしたもの)20mlを正確に加える。フラスコの口に空気冷却管を装着し、95～100℃のグリセリン浴にて加熱する。1時間30分後、冷却し、空気冷却管から精製水1mlを加え、無水酢酸を酢酸に分解する。次に電位差滴定装置を用いて0.5mol/L水酸化カリウムエタノール溶液で滴定を行い、得られた滴定曲線の変曲点を終点とする。更に空試験として、試

料を入れないで滴定し、滴定曲線の変曲点を求める。水酸基価は、次の式によって算出する。

$$[0083] \quad \text{水酸基価} = \{(B - C) \times f \times 28.05 / X\} + D$$

(式中、Bは空試験に用いた0.5mol/Lの水酸化カリウムエタノール溶液の量(ml)、Cは滴定に用いた0.5mol/Lの水酸化カリウムエタノール溶液の量(ml)、fは0.5mol/L水酸化カリウムエタノール溶液のファクター、Dは酸価、また、28.05は水酸化カリウムの1mol量56.11の1/2を表す)

以下、本発明で使用される芳香族末端エステル系可塑剤の合成例を示す。

[0084] 〈サンプルNo. 1 (芳香族末端エステルサンプル)〉

反応容器にフタル酸410部、安息香酸610部、ジプロピレングリコール737部、及び触媒としてテトライソプロピルチタネート0.40部を一括して仕込み窒素気流中で攪拌下、還流凝縮器を付して過剰の1価アルコールを還流させながら、酸価が2以下になるまで130~250℃で加熱を続け生成する水を連続的に除去した。次いで200~230℃で 1.33×10^4 Pa~最終的に 4×10^2 Pa以下の減圧下、留出分を除去し、その後濾過して次の性状を有する芳香族末端エステル系可塑剤を得た。

[0085] 粘度(25℃、mPa·s);43400

酸価 ;0.2

〈サンプルNo. 2 (芳香族末端エステルサンプル)〉

反応容器に、フタル酸410部、安息香酸610部、エチレングリコール341部、及び触媒としてテトライソプロピルチタネート0.35部を用いる以外はサンプルNo. 1と全く同様にして次の性状を有する芳香族末端エステルを得た。

[0086] 粘度(25℃、mPa·s);31000

酸価 ;0.1

〈サンプルNo. 3 (芳香族末端エステルサンプル)〉

反応容器に、フタル酸410部、安息香酸610部、1,2-プロパンジオール418部、及び触媒としてテトライソプロピルチタネート0.35部を用いる以外はサンプルNo. 1と全く同様にして次の性状を有する芳香族末端エステルを得た。

[0087] 粘度(25℃、mPa·s);38000

酸価 ;0.05

〈サンプルNo. 4(芳香族末端エステルサンプル)〉

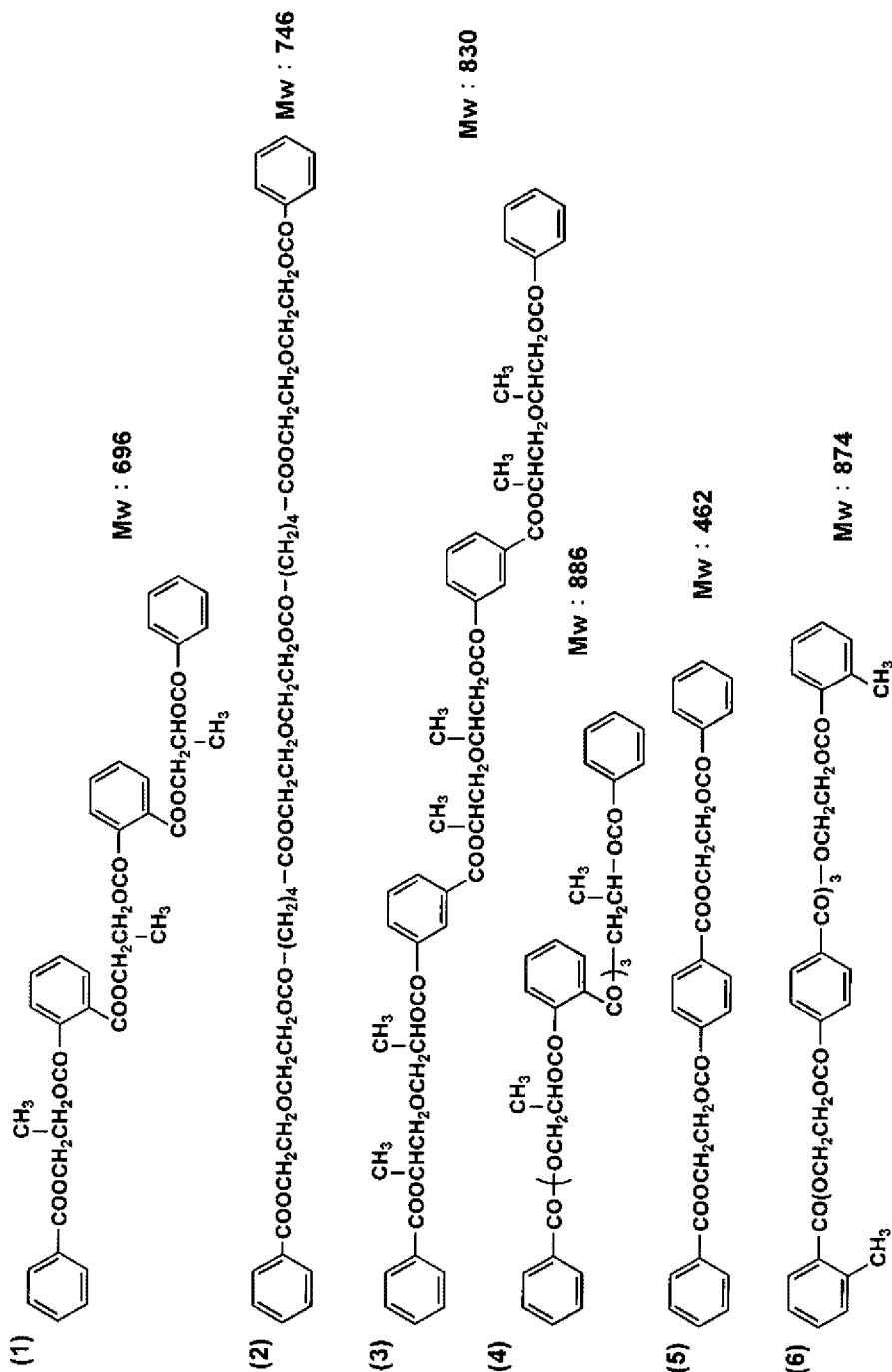
反応容器に、フタル酸410部、安息香酸610部、1,3-プロパンジオール418部、及び触媒としてテトライソプロピルチタネート0.35部を用いる以外はサンプルNo. 1と全く同様にして次の性状を有する芳香族末端エステルを得た。

[0088] 粘度(25°C、mPa·s);37000

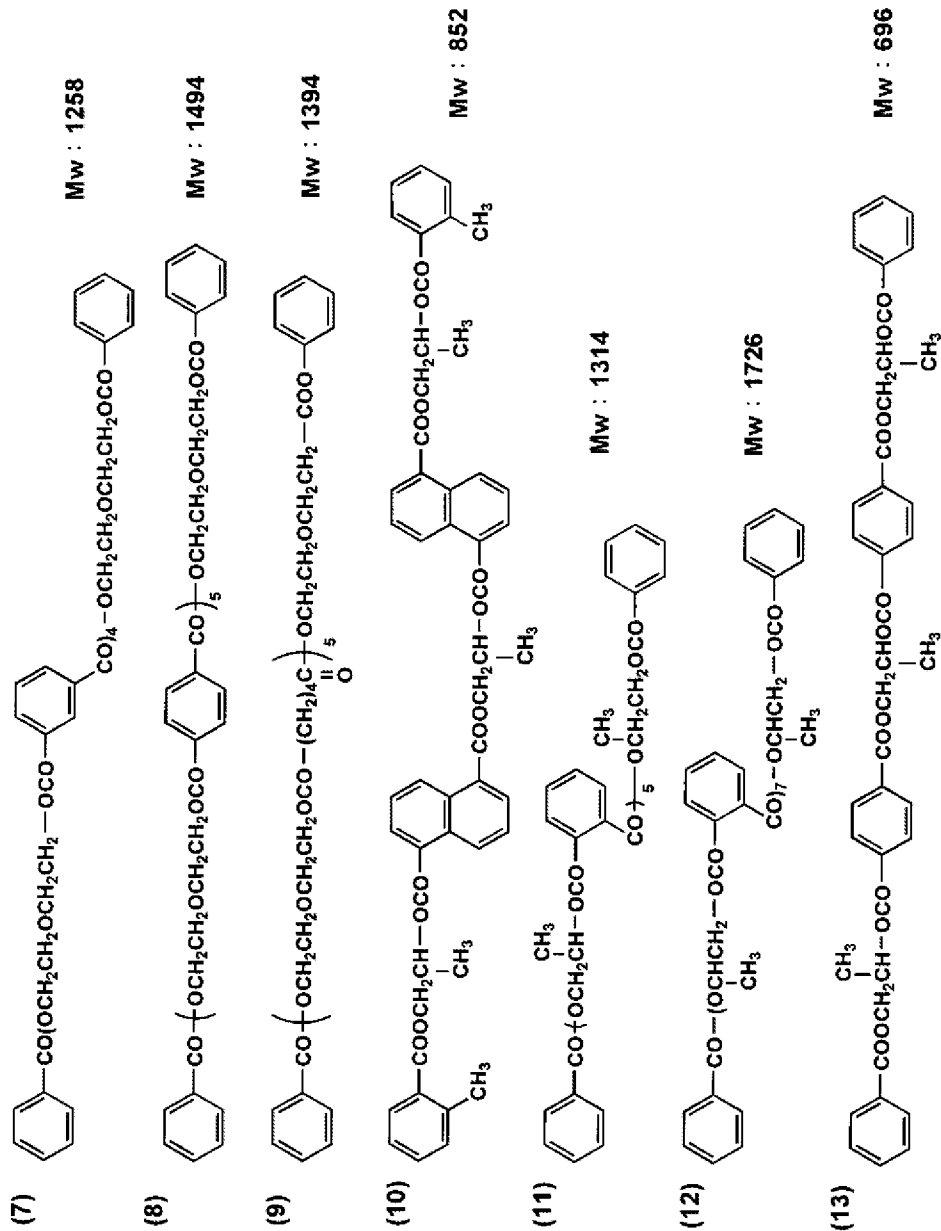
酸価 ;0.05

以下に、芳香族末端エステル系可塑剤の具体的化合物を示すが、本発明はこれに限定されない。

[0089] [化1]



[0090] [化2]



[0091] 本発明に使用される芳香族末端エステル系可塑剤の含有量は、光学補償樹脂フィルム中に1～20質量%含有することが好ましく、特に3～11質量%含有することが好ましい本発明では、可塑剤として更に多価アルコールエステル系可塑剤を含むことが好ましい。

[0092] 本発明で用いられる多価アルコールエステルは、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よりなり、分子内に芳香環またはシクロアルキル環を有することが好ましい。

[0093] 本発明に係る光学補償樹脂フィルムは、上記可塑剤以外の可塑剤を含有することも好ましい。

[0094] 2種以上の可塑剤を含有させることによって、可塑剤の溶出を少なくすることが出来る。その理由は明らかではないが、1種類当たりの添加量を減らすことが出来ることと、2種の可塑剤同士及びセルロースエステルとの相互作用によって溶出が抑制されるものと思われる。

[0095] 本発明で用いることの出来る可塑剤は下記のもので挙げられる。

[0096] 他の可塑剤としては、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、多価アルコール系可塑剤、グリコレート系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、脂肪酸エステル系可塑剤、カルボン酸エステル系可塑剤などを好ましく用いることが出来る

多価アルコールエステルは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よりなり、分子内に芳香環またはシクロアルキル環を有することが好ましい。

[0097] 本発明に用いられる多価アルコールは次の一般式(2)で表される。

[0098] 一般式(2) $R1-(OH)_n$

(ただし、R1はn価の有機基、nは2以上の正の整数を表す)

好ましい多価アルコールの例としては、例えば以下のようなものをあげることが出来るが、本発明はこれらに限定されるものではない。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、キシリトール等を挙げることが出来る。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。

[0099] 本発明の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

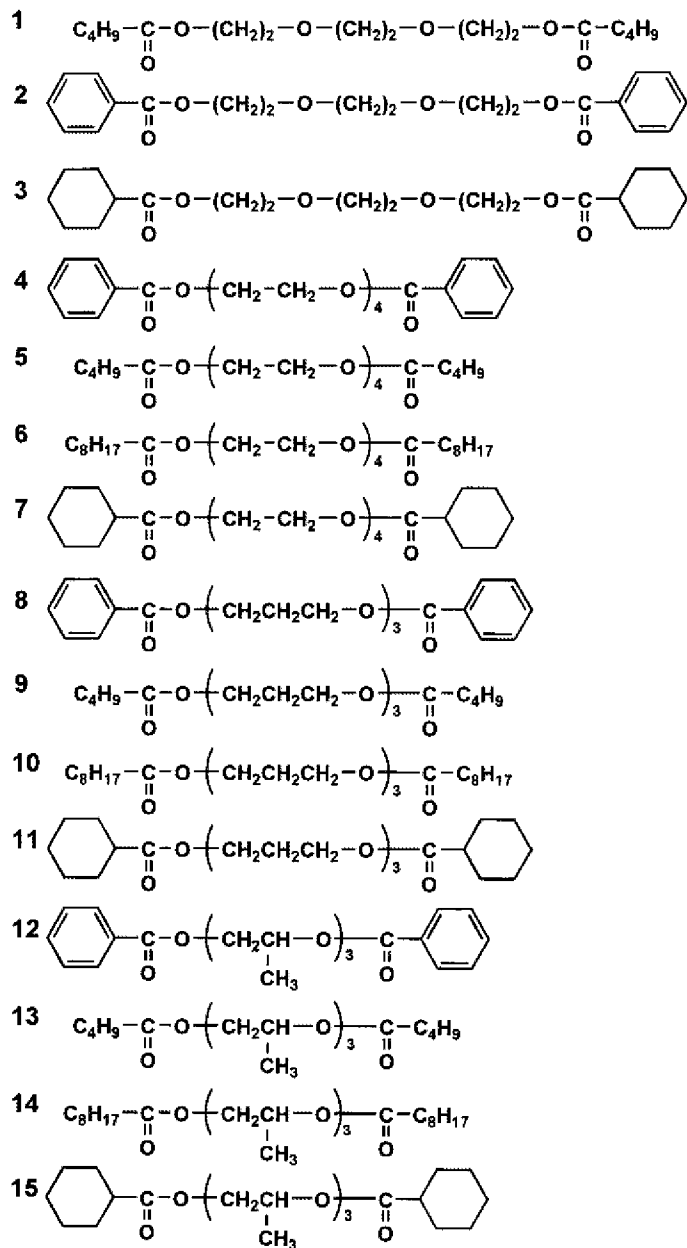
はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸を用いると透湿性、保留性を向上させる点で好ましい。

- [0100] 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。
- [0101] 脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数1～32の直鎖また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であることが更に好ましく、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誘導体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。
- [0102] 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-エチルーヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミスチン酸、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。
- [0103] 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、またはそれらの誘導体を挙げることができる。
- [0104] 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、またはそれらの誘導体を挙げることができるが、特に安息香酸が好ましい。
- [0105] 多価アルコールエステル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であることが更に好ましい。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、セルロース誘導体との相溶性の点では小さい方が好ましい。
- [0106] 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

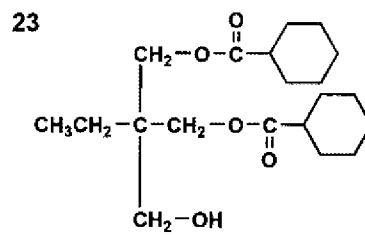
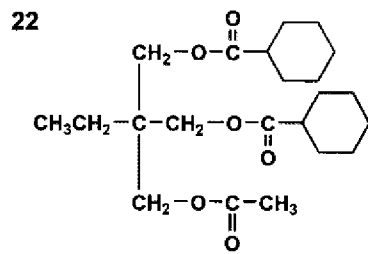
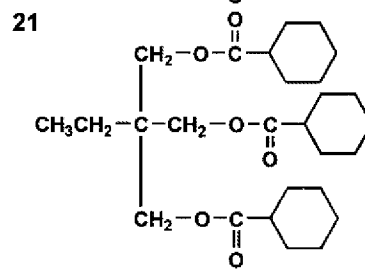
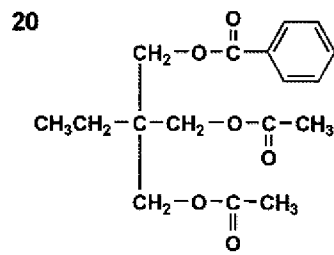
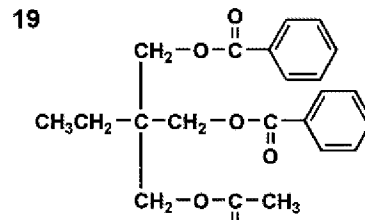
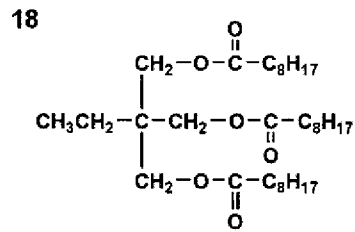
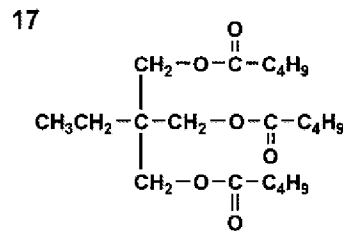
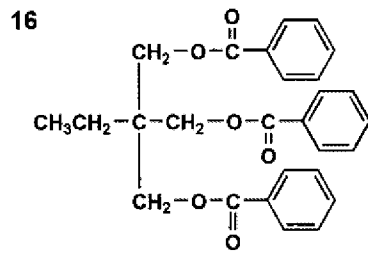
し、一部をOH基のままでもよい。

[0107] 以下に、多価アルコールエステルを例示する。

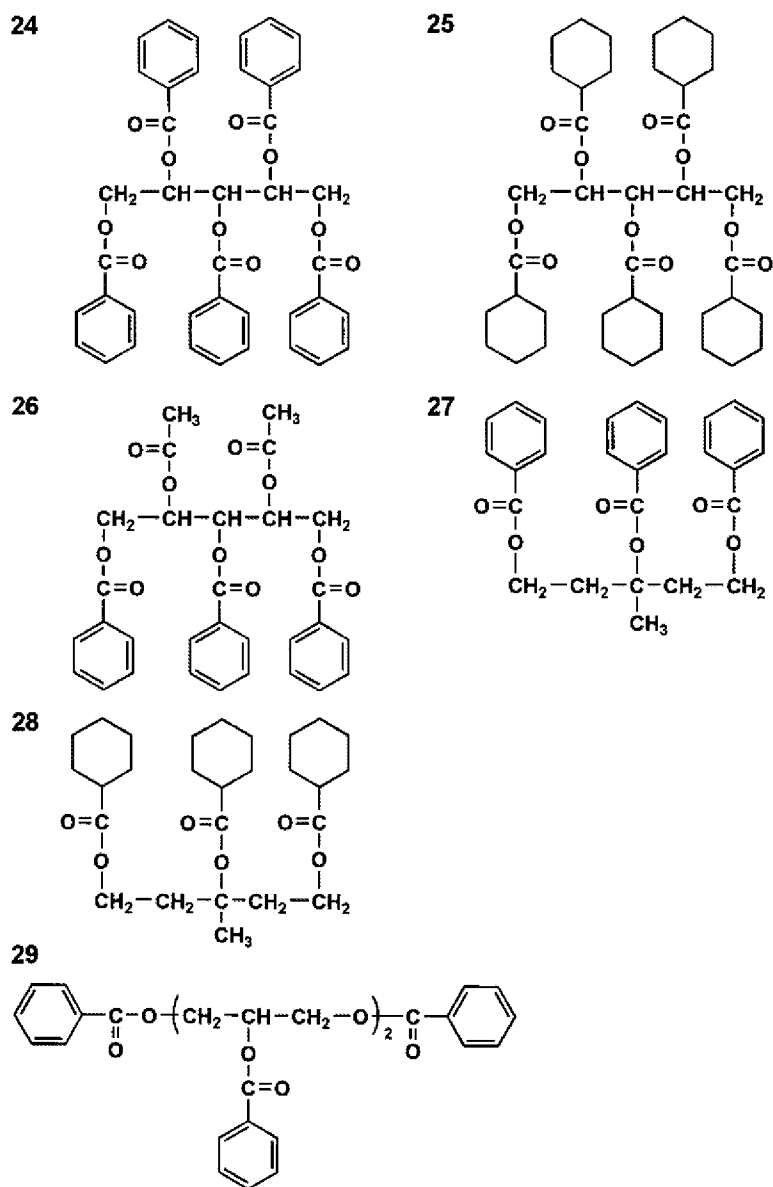
[0108] [化3]



[0109] [化4]

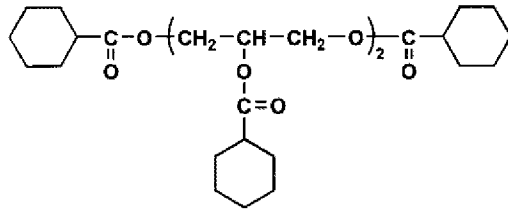


[0110] [化5]

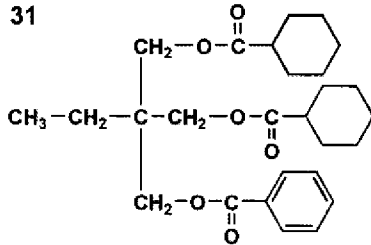


[0111] [化6]

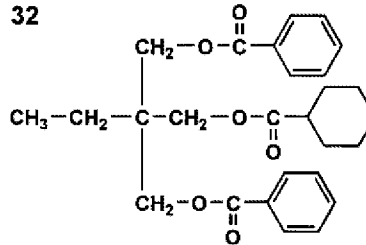
30



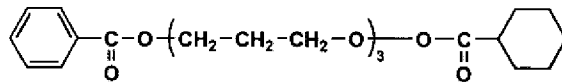
31



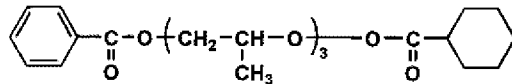
32



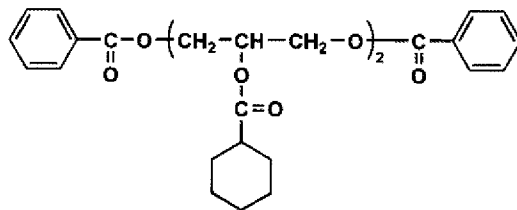
33



34



35



[0112] 本発明には多価カルボン酸系可塑剤も好ましく用いられ、2価以上、好ましくは2価～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可塑剤が使用出来る。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。

[0113] 本発明に用いられる多価カルボン酸は次の一般式(3)で表される。

[0114] 一般式(3) $R_5(COOH)_m(OH)_n$

(但し、 R_5 は $(m+n)$ 価の有機基、 m は2以上の正の整数、 n は0以上の整数、 $COOH$ 基はカルボキシル基、 OH 基はアルコール性またはフェノール性水酸基を表す)

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。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またはその誘導体、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。

- [0115] 本発明に使用出来る多価カルボン酸エステル化合物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。例えば炭素数1~32の直鎖または側鎖を持った脂肪族飽和アルコールまた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。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またはその誘導体、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またはその誘導体等も好ましく用いることができる。
- [0116] 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またはフェノール性の水酸基をモノカルボン酸を用いてエステル化してもよい。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。
- [0117] 脂肪族モノカルボン酸としては炭素数1~32の直鎖または側鎖を持った脂肪酸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。
- [0118] 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-エチルーヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミスチン酸、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。
- [0119] 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

キサソカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げるができる。

- [0120] 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個以上もつ芳香族モノカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げるができる。特に酢酸、プロピオン酸、安息香酸であることが好ましい。
- [0121] 多価カルボン酸エステル化合物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、セルロースエステルとの相溶性の点では小さい方が好ましい。
- [0122] 本発明に用いられ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一種類でもよいし、二種以上の混合であってもよい。
- [0123] 本発明に用いられる多価カルボン酸エステル化合物の酸価は1mgKOH/g以下であることが好ましく、0.2mgKOH/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。
- [0124] 特に好ましい多価カルボン酸エステル化合物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。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。
- [0125] これらの可塑剤は単独或いは2種以上混合して用いることができる。可塑剤の使用量は、セルロースエステルに対して4～20質量%が好ましく、6～16質量%が更に好ましく、特に好ましくは7～11質量%である。可塑剤の添加量が多すぎると、フィルムが柔らかくなりすぎるため熱による弾性率の低下率が大きくなり、添加量が少なすぎるとフィルムの透湿性が低下する。
- [0126] (光学補償樹脂フィルム)

液晶ディスプレイは、異方性を持つ液晶材料や偏光板を使用するために正面から見た場合に良好な表示が得られても、斜めから見ると表示性能が低下するという視野角の問題があり、性能向上のためにも視野角補償板が必要である。平均的な屈折率分布はセルの厚み方向で大きく、面内方向でより小さいものとなっている。その為補償板としては、この異方性を相殺できるもので、膜厚方向の屈折率が面内方向より小さな屈折率を持つ、いわゆる負の一軸性構造を持つものが有効とされている。

[0127] 本発明では、ガラス転移温度が170℃～185℃の樹脂フィルムが延伸されて製造されることが好ましい。また、光学補償樹脂フィルムは、下記式で定義されるリターデーション値 R_o が23℃、55%RHの条件下で20～300nmであるか、或は、 R_t が23℃、55%RHの条件下で70～400nmであり、両方満たすことが好ましい。

[0128] $R_o = (n_x - n_y) \times d$

$R_t = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$

(式中、 n_x 、 n_y 、 n_z はそれぞれ屈折率楕円体の主軸 x 、 y 、 z 方向の屈折率を表し、かつ、 n_x 、 n_y はフィルム面内方向の屈折率を、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率を表す。また、 $n_x \geq n_y$ であり、 d はフィルムの厚み(nm)を表す。)

尚、リターデーション値 R_o 、 R_t は自動複屈折率計を用いて測定することが出来る。例えば、KOBRA-21ADH(王子計測機器(株))を用いて、23℃、55%RHの環境下で、波長が590nmで求めることが出来る。

[0129] 本発明に係る光学補償樹脂フィルムを作製する際の延伸工程(テンター工程ともいう)の一例を、図2を用いて説明する。

[0130] 図2において、工程Aでは、図示されていないフィルム搬送工程D0から搬送されてきたフィルムを把持する工程であり、次の工程Bにおいて、図1に示すような延伸角度でフィルムが幅手方向(フィルムの進行方向と直交する方向)に延伸され、工程Cにおいては、延伸が終了し、フィルムが把持したまま搬送される工程である。

[0131] フィルム剥離後から工程B開始前及び/または工程Cの直後に、フィルム幅方向の端部を切り落とすスリッターを設けることが好ましい。特に、A工程開始直前にフィルム端部を切り落とすスリッターを設けることが好ましい。幅手方向に同一の延伸を行った際、特に工程B開始前にフィルム端部を切除した場合とフィルム端部を切除しない

条件とを比較すると、前者がより配向角分布を改良する効果が得られる。

[0132] これは、残留溶媒量の比較的多い剥離から幅手延伸工程Bまでの間での長手方向の意図しない延伸を抑制した効果であると考えられる。

[0133] テンター工程において、配向角分布を改善するため意図的に異なる温度を持つ区画を作ることも好ましい。また、異なる温度区画の間にそれぞれの区画が干渉を起こさないように、ニュートラルゾーンを設ける事も好ましい。

[0134] 尚、延伸操作は多段階に分割して実施してもよく、流延方向、幅手方向に二軸延伸を実施することが好ましい。また、二軸延伸を行う場合にも同時二軸延伸を行ってもよいし、段階的に実施してもよい。この場合、段階的とは、例えば、延伸方向の異なる延伸を順次行うことも可能であるし、同一方向の延伸を多段階に分割し、かつ異なる方向の延伸をそのいずれかの段階に加えることも可能である。即ち、例えば、次のような延伸ステップも可能である。

[0135] ・流延方向に延伸－幅手方向に延伸－流延方向に延伸－流延方向に延伸

・幅手方向に延伸－幅手方向に延伸－流延方向に延伸－流延方向に延伸

また、同時2軸延伸には、一方向に延伸し、もう一方を張力を緩和して収縮させる場合も含まれる。同時2軸延伸の好ましい延伸倍率は幅方向に $\times 1.05 \sim \times 1.5$ 倍で長手方向(流延方向)に $\times 0.8 \sim \times 1.3$ 倍であり、特に幅方向に $\times 1.1 \sim \times 1.5$ 倍、長手方向に $\times 0.8 \sim \times 0.99$ 倍とすることが好ましい。特に好ましくは幅方向に $\times 1.1 \sim \times 1.4$ 倍、長手方向に $\times 0.9 \sim \times 0.99$ 倍である。

[0136] また、本発明における「延伸方向」とは、延伸操作を行う場合の直接的に延伸応力を加える方向という意味で使用する場合は通常であるが、多段階に二軸延伸される場合に、最終的に延伸倍率の大きくなった方(即ち、通常遅相軸となる方向)の意味で使用されることもある。特に、寸法変化率に関する記載の場合の単に「延伸方向」という表現の場合には主として後者の意味で使用される。残留溶媒量は前記式により表される。

[0137] フィルムを幅手方向に延伸する場合には、フィルムの幅手方向で光学遅相軸の分布(以下、配向角分布)が悪くなることはよく知られている。RtとRoの値を一定比率とし、かつ、配向角分布を良好な状態で幅手延伸を行うため、工程A、B、Cで好ましい

フィルム温度の相対関係が存在する。工程A、B、C終点でのフィルム温度をそれぞれ $T_a^{\circ}\text{C}$ 、 $T_b^{\circ}\text{C}$ 、 $T_c^{\circ}\text{C}$ とすると、 $T_a \leq T_b - 10$ であることが好ましい。また、 $T_c \leq T_b$ であることが好ましい。 $T_a \leq T_b - 10$ かつ、 $T_c \leq T_b$ であることが更に好ましい。

[0138] 工程Bでのフィルム昇温速度は、配向角分布を良好にするために、 $0.5 \sim 10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ の範囲が好ましい。

[0139] 工程Bでの延伸時間は、結晶化度を小さくするためには短時間である方が好ましい。但し、フィルムの均一性の観点から、最低限必要な延伸時間の範囲が規定される。具体的には $1 \sim 10$ 秒の範囲であることが好ましく、 $4 \sim 10$ 秒がより好ましい。また、工程Bの温度は $40 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $120 \sim 160^{\circ}\text{C}$ である。

[0140] また、結晶化度を低減するために、延伸の際に、樹脂の $T_g - 10^{\circ}\text{C}$ 以下もしくは $T_g + 10^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で延伸する工程を設けることが好ましい。

[0141] 上記テンター工程において、熱伝達係数は一定でもよいし、変化させてもよい。熱伝達係数としては、 $41.9 \sim 419 \times 10^3 \text{J}/\text{m}^2\text{hr}$ の範囲の熱伝達係数を持つことが好ましい。更に好ましくは、 $41.9 \sim 209.5 \times 10^3 \text{J}/\text{m}^2\text{hr}$ の範囲であり、 $41.9 \sim 126 \times 10^3 \text{J}/\text{m}^2\text{hr}$ の範囲が最も好ましい。

[0142] 結晶化度を小さくするため、上記工程Bでの幅手方向への延伸速度は、一定で行ってもよいし、変化させてもよい。延伸速度としては、 $50 \sim 500\%/\text{min}$ が好ましく、更に好ましくは $100 \sim 400\%/\text{min}$ 、 $200 \sim 300\%/\text{min}$ が最も好ましい。

[0143] テンター工程において、雰囲気幅手方向の温度分布が少ない事が、フィルムの均一性を高める観点から好ましく、テンター工程での幅手方向の温度分布は、 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内が好ましく、 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以内がより好ましく、 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内が最も好ましい。上記温度分布を少なくすることにより、フィルムの幅手での温度分布も小さくなるのが期待出来る。

[0144] 工程Cに於いて、結晶化度を小さくするため、幅方向に緩和する事が好ましい。具体的には、前工程のフィルム幅に対して $95 \sim 99.5\%$ の範囲になるようにフィルム幅を調整する事が好ましい。

[0145] テンター工程で処理した後、更に後乾燥工程(以下、工程D1)を設けるのが好ましい。 $50 \sim 140^{\circ}\text{C}$ で行うのが好ましい。更に好ましくは、 $80 \sim 140^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、最

も好ましくは110～130℃の範囲である。

- [0146] 工程D1で、フィルムの幅方向の雰囲気温度分布が少ない事は、フィルムの均一性を高める観点から好ましい。±5℃以内が好ましく、±2℃以内がより好ましく、±1℃以内が最も好ましい。
- [0147] 工程D1でのフィルム搬送張力は、ドープの物性、剥離時及び工程D0での残留溶媒量、工程D1での温度などに影響を受けるが、80～200N/mが好ましく、90～180N/mが更に好ましい。100～150N/mが最も好ましい。
- [0148] 工程D1での搬送方向へフィルムの伸びを防止する目的で、テンションカットロールを設けることが好ましい。乾燥終了後、巻き取り前にスリッターを設けて端部を切り落とすことが良好な巻姿を得るため好ましい。
- [0149] (偏光板)
本発明の偏光板について述べる。
- [0150] 偏光板は一般的な方法で作製することが出来る。本発明の光学補償樹脂フィルムの裏面側をアルカリ鹼化処理し、処理した光学補償樹脂フィルムを、ポリビニルアルコール系フィルムをヨウ素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光膜の少なくとも一方の面に、完全鹼化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせることを好ましい。もう一方の面にも該光学補償樹脂フィルムを用いても、別の偏光板保護フィルムを用いてもよく、市販のセルロースエステルフィルムを用いることも好ましい。
- [0151] もう一方の面に用いられる市販のセルロースエステルフィルムとして、コニカミノルタタック KC8UX2M、KC4UX、KC5UX、KC4UY、KC8UY、KC12UR、KC8UCR-3、KC8UCR-4、KC8UCR-5(コニカミノルタオプト(株)製)等も好ましく用いられる。
- [0152] 偏光板の主たる構成要素である偏光膜とは、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膜は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムで、これ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。偏光膜は、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ものが用いられている。該偏光膜の面上に、本発明の光学補償

樹脂フィルムの片面を貼り合わせて偏光板を形成する。好ましくは完全鹼化ポリビニルアルコール等を主成分とする水系の接着剤によって貼り合わせる。

[0153] 偏光膜は一軸方向(通常は長手方向)に延伸されているため、偏光板を高温高湿の環境下に置くと延伸方向(通常は長手方向)は縮み、延伸と垂直方向(通常は幅方向)には伸びる。偏光板保護用フィルムの膜厚が薄くなるほど偏光板の伸縮率は大きくなり、特に偏光膜の延伸方向の収縮量が大きい。通常、偏光膜の延伸方向は偏光板保護用フィルムの流延方向(MD方向)と貼り合わせるため、偏光板保護用フィルムを薄膜化する場合は、特に流延方向の伸縮率を抑える事が重要である。本発明に係る光学補償樹脂フィルムは極めて寸法安定に優れる為、このような偏光板保護フィルムとして好適に使用される。

[0154] 即ち60℃、90%RHの条件での耐久性試験によっても波打ち状のむらが増加することはなく、裏面側に別の偏光板保護フィルムを有する偏光板であっても、耐久性試験後に視野角特性が変動することなく良好な視認性を提供することが出来る。

[0155] (液晶表示装置)

本発明の偏光板を液晶表示装置に組み込むことによって、種々の視認性に優れた本発明の液晶表示装置を作製することが出来る。本発明の光学補償樹脂フィルムは反射型、透過型、半透過型LCD或いはTN型、STN型、OCB型、HAN型、VA型(PVA型、MVA型)、IPS型等の各種駆動方式のLCDで好ましく用いられる。特にVA型の30型以上の大画面の液晶表示装置で、コントラストが高く、色むらや波打ちむらが少なく、長時間の鑑賞でも目が疲れないという効果があった。

実施例

[0156] 以下に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。

[0157] 実施例1

《光学補償樹脂フィルム101の作製》

用いる樹脂、可塑剤、紫外線吸収剤、微粒子について表1に示す。

[0158] [表1]

樹脂

樹脂	名称	Tg
A	ポリシクロオレフィン	170°C
B	セルロースエステル1	175°C
C	セルロースエステル2	178°C
D	ポリカーボネート	186°C
E	セルロースエステル3	163°C

可塑剤

A	トリフェニルホスフェート
B	エチルフタルルエチルグリコレート
C	トリメチロールプロパントリベンゾエート
D	芳香族末端エステルサンプルNo.1
E	芳香族末端エステルサンプルNo.13

紫外線吸収剤

A	チヌビン326(チバスベシャルティケミカルズ製)
B	チヌビン109(チバスベシャルティケミカルズ製)
C	チヌビン171(チバスベシャルティケミカルズ製)

微粒子	AEROSIL R972V(日本アエロジル製)
-----	-------------------------

[0159] 表1中、セルロースエステル1、2、3については以下のセルロースエステルを用いた。

[0160] セルロースエステル1:セルロースアセテートプロピオネート;アセチル基置換度1.95、プロピオニル基置換度0.7、総アシル基置換度2.65

セルロースエステル2:セルロースアセテートプロピオネート;アセチル基置換度1.8、プロピオニル基置換度0.7、総アシル基置換度2.5

セルロースエステル3:セルローストリアセテート(アセチル基置換度2.92)

〈微粒子分散液〉

微粒子 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た。

[0161] 〈微粒子添加液〉

メチレンクロライドを入れた溶解タンクに樹脂B(セルロースエステル)を添加し、加熱して完全に溶解させた後、これを安積濾紙(株)製の安積濾紙No.244を使用して濾過した。濾過後のセルロースエステル溶液を十分に攪拌しながら、ここに微粒子

分散液をゆっくりと添加した。更に、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NFで濾過し、微粒子添加液を調製した。

[0162]	メチレンクロライド	99質量部
	樹脂B(セルロースエステル1)	4質量部
	微粒子分散液	11質量部

下記組成の主ドープ液を調製した。まず加圧溶解タンクにメチレンクロライドとエタノールを添加した。溶剤の入った加圧溶解タンクに樹脂B(セルロースエステル)を攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、更に可塑剤及び紫外線吸収剤を添加、溶解させた。これを安積濾紙(株)製の安積濾紙No. 244を使用して濾過し、主ドープ液を調製した。

[0163] 主ドープ液100質量部と微粒子添加液2質量部となるように加えて、インラインミキサー(東レ静止型管内混合機 Hi-Mixer、SWJ)で十分に混合し、次いでベルト流延装置を用い、幅2mのステンレスバンド支持体に均一に流延した。ステンレスバンド支持体上で、残留溶媒量が80%になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスバンド支持体から剥離した。剥離後からテンターまでの搬送時の温度は55℃とし温度分布は±1℃以下に保った。また、下記テンター装置までの搬送時間を100秒となるように調整した。延伸は、剥離の際に張力をかけて縦(MD)延伸倍率が1.0倍となるように延伸し、次いで、テンターでウェブ両端部を把持し、幅手(TD)方向の延伸倍率が1.2倍となるように延伸し、延伸開始時の残留溶媒は15%であった。

[0164] 延伸後、その幅を維持したまま数秒間保持し、幅方向の張力を緩和させた後幅保持を解放し、更に130℃に設定された第3乾燥ゾーンで30分間搬送させて乾燥を行い、幅1.5m、かつ端部に幅1cm、高さ8μmのナーリングを有する膜厚40μmの本発明の光学補償樹脂フィルム(セルロースエステルフィルム)101を作製した。

[0165]	〈主ドープ液の組成〉	
	メチレンクロライド	300質量部
	エタノール	57質量部
	樹脂B(セルロースエステル1)	100質量部

可塑剤(C) 5.5質量部

可塑剤(D) 5.5質量部

樹脂、可塑剤、紫外線吸収剤、乾燥温度、幅手方向の延伸倍率を表2に記載のよう
に変更した以外は、上記と同様にして本発明の光学補償樹脂フィルム102~104、
比較の光学補償樹脂フィルム201~205を作製した。

[0166] 作製した光学補償樹脂フィルムの結晶化度について、以下の算出方法にて算出し
、表2に示した。

[0167] [結晶化度の算出方法]

光学補償樹脂フィルム試料のX線回折強度は以下の条件で測定し、式(1)に基づ
き結晶化度CrIを算出した。なお、I8は $2\theta = 8^\circ$ 回折ピーク強度を、I18は $2\theta = 18^\circ$
の強度を示す。

[0168] 回折ピーク強度は各スペクトルのピークの強度からベースラインの強度を差し引くこ
と
により算出した。

[0169] X線回折図の例を図4に示す。

[0170] 式(1) $CrI = (I8 - I18) / I8$

X線発生装置 : 理学電機製RINT TTR2

X線源 : CuK α

出力 : 50kV / 300mA

1stスリット: 0.04mm

2ndスリット: 0.03mm

受光スリット: 0.1mm

〈計数記録装置〉

$2\theta / \theta$: 連続スキャン

測定範囲 : $2\theta = 2 \sim 45^\circ$

サンプリング : 0.02°

積算時間 : 1.2秒

[0171] [表2]

光学補償 フィルム No.	主ドープ： 微粒子添加液 混合比率		主ドープ組成						剥離後 搬送温度 (秒)	剥離後 T0延伸 (倍)	膜厚 (μm)	結晶 化度	備考
	主ドープ (質量部)	微粒子 添加液 (質量部)	樹脂	可塑剤	紫外線吸収剤			メチレン クロライド					
101	100	2	B (100kg)	C (5.5kg)	D (5.5kg)	—	—	—	300kg	57kg	40	0.06	本発明
102	100	2	C (100kg)	C (5.5kg)	E (5.5kg)	—	—	—	300kg	57kg	40	0.04	本発明
103	100	0	A (100kg)	—	—	—	—	—	307kg	13kg	60	0.05	本発明
104	100	2	B (100kg)	C (5.5kg)	D (5.5kg)	—	—	—	300kg	57kg	40	0.15	本発明
201	100	0	D (100kg)	—	—	—	—	—	300kg	57kg	60	0.35	比較例
202	100	2	E (100kg)	A (9.5kg)	B (2.2kg)	A (0.4kg)	B (0.7kg)	C (0.6kg)	307kg	13kg	40	0.39	比較例
203	100	2	B (100kg)	C (5.5kg)	D (5.5kg)	—	—	—	300kg	57kg	40	0.31	比較例
204	100	2	B (100kg)	C (5.5kg)	D (5.5kg)	—	—	—	300kg	57kg	40	0.29	比較例
205	100	2	B (100kg)	C (5.5kg)	D (5.5kg)	—	—	—	300kg	57kg	40	0.16	比較例

[0172] [リターデーション値の測定]

得られた各々のサンプルについてリターデーション値Ro、Rtを下記式により求め、表3に示した。

[0173] $Ro = (nx - ny) \times d$

$$R_t = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

(式中、 n_x 、 n_y 、 n_z はそれぞれ屈折率楕円体の主軸 x 、 y 、 z 方向の屈折率を表し、かつ、 n_x 、 n_y はフィルム面内方向の屈折率を、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率を表す。また、 $n_x \geq n_y$ であり、 d はフィルムの厚み(nm)を表す。)

リターデーション値 R_o 、 R_t はKOBRA-21ADH(王子計測機器(株))を用いて、23°C、55%RHの環境下で、波長が590nmで求めた。

[0174] [表3]

光学補償フィルムNo.	R_o (nm)	R_t (nm)
101	45	125
102	46	123
103	67	161
104	45	125
201	47	123
202	45	125
203	47	123
204	46	123
205	47	123

[0175] [光漏れ値の測定]

得られた各々のサンプルについて、図3に示すフィルムの光もれ測定装置により、光漏れ値を測定した。具体的には、レーザー光源からの光を偏光子、サンプルフィルム、検光子の順に透過させ、フォトメータにて光量を測定することにより、黒表示での光漏れ量を測定した。測定にあたっては、偏光子と検光子の角度を調整することで、最小の光量となるようにした。光漏れ値は小さい値ほど光漏れが少ないことを表す。

[0176] 光漏れ値は以下の式により求めることが出来る。

[0177] 光漏れ値 $P = 1 - (I/I_o)$

$$\text{漏れ光 } I = I_o \cdot \sin^2(2\theta) \cdot \sin^2(\pi R_o / \lambda)$$

$$\text{光漏れ値 } P = 1 - (I/I_o)$$

$$= 1 - \{ \sin^2(2\theta) \cdot \sin^2(\pi R_o / \lambda) \}$$

$$\text{配向角 } \theta = 1/2 \times \text{Asin}[\text{SQRT}\{(I/I_o) / \sin^2(\pi R_o / \lambda)\}]$$

}}

上式中、

I_0 : 入射光強度

θ : 配向角

R_0 : 面内リターデーション

λ : 入射波長(400nm)

SQRT: 平方根

を表す。

[0178] 《偏光板101、102、104、202～205の作製》

厚さ120 μ mのポリビニルアルコールフィルムを、一軸延伸(温度110°C、延伸倍率5倍)した。これをヨウ素0.075g、ヨウ化カリウム5g、水100gからなる水溶液に60秒間浸漬し、次いでヨウ化カリウム6g、ホウ酸7.5g、水100gからなる68°Cの水溶液に浸漬した。これを水洗、乾燥し偏光膜を得た。

[0179] 次いで、下記工程1～5に従って偏光膜と前記光学補償樹脂フィルム101、102、104、202～205と、裏面側には下記セルロースエステルフィルムを偏光板保護フィルムとして貼り合わせて偏光板を作製した。

[0180] 工程1: 60°Cの2モル/Lの水酸化ナトリウム溶液に90秒間浸漬し、次いで水洗し乾燥して、偏光子と貼合する側を鹼化した光学補償樹脂フィルムを得た。

[0181] 工程2: 前記偏光膜を固形分2質量%のポリビニルアルコール接着剤槽中に1～2秒浸漬し、これを光学補償樹脂フィルムの上のせて配置した。

[0182] 工程3: 工程2で積層した光学補償樹脂フィルム101、102、104、202～205と偏光膜と裏面側セルロースエステルフィルムを圧力20～30N/cm²、搬送スピードは約2m/分で貼合した。

[0183] 工程4: 80°Cの乾燥機中に工程3で作製した偏光膜と光学補償樹脂フィルム101、102、104、202～205と裏面側セルロースエステルフィルムとを貼り合わせた試料を2分間乾燥し、偏光板101、102、104、202～205を作製した。

[0184] (裏面側セルロースエステルフィルムの作製)

〈微粒子分散液〉

微粒子 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た。

[0185] 〈微粒子添加液〉

メチレンクロライドを入れた溶解タンクに樹脂Bを添加し、加熱して完全に溶解させた後、これを安積濾紙(株)製の安積濾紙No. 244を使用して濾過した。濾過後のセルロースエステル溶液を十分に攪拌しながら、ここに上記微粒子分散液をゆっくりと添加した。更に、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NFで濾過し、微粒子添加液を調製した。

[0186] メチレンクロライド	99質量部
樹脂E(セルロースエステル3)	4質量部
微粒子分散液	11質量部

下記組成の主ドープ液を調製した。まず加圧溶解タンクにメチレンクロライドとエタノールを添加した。溶剤の入った加圧溶解タンクに樹脂Eを攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、更に可塑剤及び紫外線吸収剤を添加、溶解させた。これを安積濾紙(株)製の安積濾紙No. 244を使用して濾過し、主ドープ液を調製した。

[0187] 主ドープ液100質量部と微粒子添加液5質量部となるように加えて、インラインミキサー(東レ静止型管内混合機 Hi-Mixer、SWJ)で十分に混合し、次いでベルト流延装置を用い、幅2mのステンレスバンド支持体に均一に流延した。ステンレスバンド支持体上で、残留溶媒量が110%になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスバンド支持体から剥離した。剥離の際に張力をかけて縦(MD)延伸倍率が1.1倍となるように延伸し、次いで、テンターでウェブ両端部を把持し、幅手(TD)方向の延伸倍率が1.1倍となるように延伸した。延伸後、その幅を維持したまま数秒間保持し、幅方向の張力を緩和させた後幅保持を解放し、更に125°Cに設定された第3乾燥ゾーンで30分間搬送させて乾燥を行い、幅1.5m、かつ端部に幅1cm、高さ8 μ mのナーリングを有する膜厚40 μ mのセルロースエステルフィルムを作製した。

[0188] 〈主ドープ液の組成〉

メチレンクロライド	450質量部
-----------	--------

エタノール	30質量部
樹脂E(セルロースエステル3)	100質量部
可塑剤(C)	2.2質量部
可塑剤(D)	9.5質量部
紫外線吸収剤(A)	0.4質量部
紫外線吸収剤(B)	0.7質量部
紫外線吸収剤(C)	0.6質量部

《偏光板103、201の作製》

厚さ120 μ mのポリビニルアルコールフィルムを、一軸延伸(温度110°C、延伸倍率5倍)した。これをヨウ素0.075g、ヨウ化カリウム5g、水100gからなる水溶液に60秒間浸漬し、次いでヨウ化カリウム6g、ホウ酸7.5g、水100gからなる68°Cの水溶液に浸漬した。これを水洗、乾燥し偏光膜を得た。

- [0189] 次いで、下記工程1～5に従って偏光膜と前記光学補償樹脂フィルム103、201と、裏面側には上記セルロースエステルフィルムを偏光板保護フィルムとして貼り合わせて偏光板を作製した。
- [0190] 工程1:前記偏光膜を固形分10質量%のシリコーン系接着剤を塗布した。
- [0191] 工程2:工程1で偏光膜に付着した過剰の接着剤を軽く拭き除き、これを光学補償樹脂フィルムの上のせて配置した。
- [0192] 工程3:工程2で積層した光学補償樹脂フィルム103、201と偏光膜と裏面側セルロースエステルフィルムを圧力20～30N/cm²、搬送スピードは約2m/分で貼合した。
- [0193] 工程4:80°Cの乾燥機中に工程3で作製した偏光膜と光学補償樹脂フィルム103、201と裏面側セルロースエステルフィルムとを貼り合わせた試料を2分間乾燥し、偏光板103、201を作製した。
- [0194] 得られた偏光板の各々について下記リワーク性を評価した。
- [0195] [リワーク性(偏光板収率)の評価]
- 作製した偏光板を20cm×20cmの大きさの正方形に断裁し、アクリル系接着剤を用いてガラス基板と貼り合わせる。次いで、貼り合わせた偏光板を角の部分から5N

の強さでガラスから剥がす。この作業を1種類のサンプルについて100枚の偏光板で行い、偏光板に裂け目が入って、完全に剥離されなかった偏光板の枚数を数える。リワーク性は以下の基準でランク付けする。

[0196] ○ :0~5枚

○△:6~10枚

△ :11~15枚

× :16枚以上

リワーク性は△レベル以上であれば実用上問題ないが、○△レベル以上であることが好ましく、○レベルであることが特に好ましい。

[0197] 結果を下記表4に示す。

[0198] 《液晶表示装置の作製》

視野角測定を行う液晶パネルを以下のようにして作製し、液晶表示装置としての特性を評価した。

[0199] SONY製32型テレビBRAVIA KDL-32V1000の予め貼合されていた両面の偏光板を剥がして、上記作製した偏光板101~104、201~205をそれぞれ液晶セルのガラス面に貼合した。

[0200] その際、その偏光板の貼合の向きは、前記光学補償樹脂フィルム101~104、201~205の面が、液晶セル側となるように、かつ、予め貼合されていた偏光板と同一の方向に吸収軸が向くように行い、液晶表示装置101~104、201~205を各々作製した。また、使用した偏光板は、性能がばらつきやすい長尺セルロースエステルフィルムの端の部分から切り出したものを使用した。

[0201] [正面コントラストの評価]

23°C55%RHの環境で、この液晶表示装置のバックライトを1週間連続点灯した後、測定を行った。測定にはELDIM社製EZ-Contrast160Dを用いて、液晶表示装置で白表示と黒表示の表示画面の法線方向からの輝度を測定し、その比を正面コントラストとした。同じ測定条件下では、値が高い程コントラストに優れており、相対的に評価することができる。

[0202] 正面コントラスト=表示装置の法線方向から測定した白表示の輝度/表示装置の

法線方向から測定した黒表示の輝度

[色むらの評価]

各液晶表示装置について、画面を黒表示として、表面の色むらを目視で評価した。

[0203] ○:色むらは分らず、黒がしまって見える

△:色むらが認識される

×:色むらがかなり気になる

[視認性の評価]

上記作製した各液晶表示装置について、60℃、90%RHの条件で100時間放置した後、23℃、55%RHに戻した。その結果、表示装置の表面を観察すると本発明の偏光板を用いたものは、平面性に優れていたのに対し、比較の表示装置は細かい波打ち状のむらが認められ、長時間見ていると目が疲れやすかった。

[0204] ○:表面に波打ち状のむらが認められない

△:表面に細かい波打ち状のむらがやや認められる

×:表面に細かい波打ち状のむらが認められる

[0205] [表4]

偏光板/ 液晶表示装置 No.	光学補償 フィルム No.	光漏れ値	リワーク性	液晶表示装置			備考
				正面 コントラスト	色むら	視認性	
101	101	23.5	○	710	○	○	本発明
102	102	23.1	○	725	○	○	本発明
103	103	23.3	○	715	○	△	本発明
104	104	24.5	○	700	○	△	本発明
201	201	26.2	○△	640	×	×	比較例
202	202	27.5	△	610	△	×	比較例
203	203	25.8	○△	630	△	×	比較例
204	204	25.3	△	635	△	×	比較例
205	205	24.7	△	665	△	×	比較例

[0206] 本発明の光学補償樹脂フィルム101~104は比較フィルムに比べて、結晶化度が小さいため、光漏れ値が小さく光学補償樹脂フィルムとして優れていることが分る。

[0207] 液晶表示装置101~104、201~205の評価結果を表4に示す。結果から本発明の光学補償樹脂フィルムを用いた液晶表示装置101~104は液晶表示装置201~205と比較して、正面コントラスト比が高く、平面性に優れ、かつ色むら、視認性にも

優れた液晶表示装置を提供出来ることが確認された。

請求の範囲

- [1] 下記式で定義される R_o が、23°C、55%RHの条件化で20~300nmであるか、或は、下記式で定義される R_t が、23°C、55RHの条件下で70~400nmである偏光板用光学補償樹脂フィルムにおいて、該樹脂フィルムの結晶化度が0.15以下であることを特徴とする偏光板用光学補償樹脂フィルム。

$$R_o = (n_x - n_y) \times d$$

$$R_t = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

(式中、 n_x 、 n_y 、 n_z はそれぞれ屈折率楕円体の主軸x、y、z方向の屈折率を表し、且つ、 n_x 、 n_y は前記樹脂フィルム面内方向の屈折率を、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率を表し、 d はフィルムの厚み(nm)を表す。)

- [2] 請求の範囲第1項に記載の偏光板用光学補償樹脂フィルムに用いられる樹脂が、セルロースエステルであることを特徴とする偏光板用光学補償樹脂フィルム。
- [3] 請求の範囲第2項に記載の偏光板用光学補償樹脂フィルムに用いられる樹脂が、セルロースエステルであり、該セルロースエステルは、炭素原子数2~4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をXとし、プロピオニル基またはブチリル基の置換度をYとしたとき、下記式(I)及び(II)を同時に満たすことを特徴とする偏光板用光学補償樹脂フィルム。

$$(I) \quad 2.1 \leq X + Y \leq 2.6$$

$$(II) \quad 1.0 \leq X \leq 2.6$$

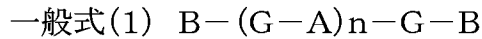
- [4] 請求の範囲第3項に記載の偏光板用光学補償樹脂フィルムにおいて、前記セルロースエステルが、セルロースアセテートプロピオネートであることを特徴とする偏光板用光学補償樹脂フィルム。
- [5] 請求の範囲第4項に記載の偏光板用光学補償樹脂フィルムにおいて、前記セルロースアセテートプロピオネートが、下記式(III)及び(IV)を満たすことを特徴とする偏光板用光学補償樹脂フィルム。

$$(III) \quad 1.0 \leq X \leq 2.0$$

$$(IV) \quad 0.5 \leq Y \leq 1.3$$

- [6] 請求の範囲第2項に記載の偏光板用光学補償樹脂フィルムが可塑剤を含有し、該

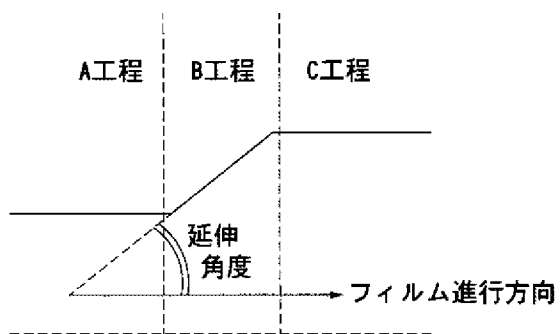
可塑剤の少なくとも一種が下記一般式(1)で表される芳香族末端エステル系可塑剤であることを特徴とする偏光板用光学補償樹脂フィルム。



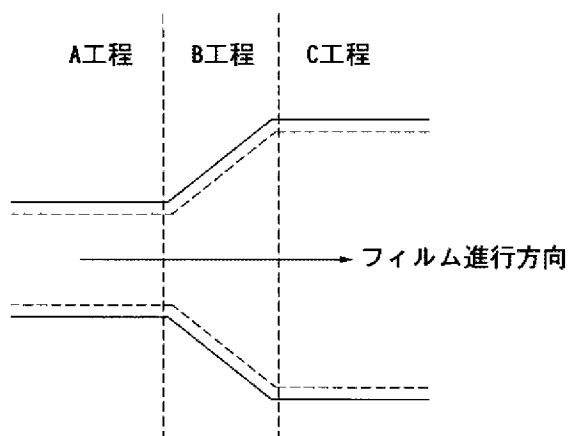
(式中、Bはベンゼンモノカルボン酸残基、Gは炭素数2～12のアルキレングリコール残基または炭素数6～12のアリールグリコール残基または炭素数が4～12のオキシアルキレングリコール残基、Aは炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸残基または炭素数6～12のアリーレンジカルボン酸残基を表し、またnは1以上の整数を表す。)

- [7] 請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載の偏光板用光学補償樹脂フィルムの製造方法であって、DSC測定によるガラス転移温度が170℃～185℃である樹脂を溶液流延し、剥離後フィルムを55℃以下の雰囲気にて90秒以上搬送し、その後、延伸することを特徴とする光学補償樹脂フィルムの製造方法。
- [8] 請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載の偏光板用光学補償樹脂フィルムを少なくとも一方の面に用いたことを特徴とする偏光板。
- [9] 請求の範囲第8項に記載の偏光板を液晶セルの少なくとも一方の面に用いたことを特徴とする液晶表示装置。

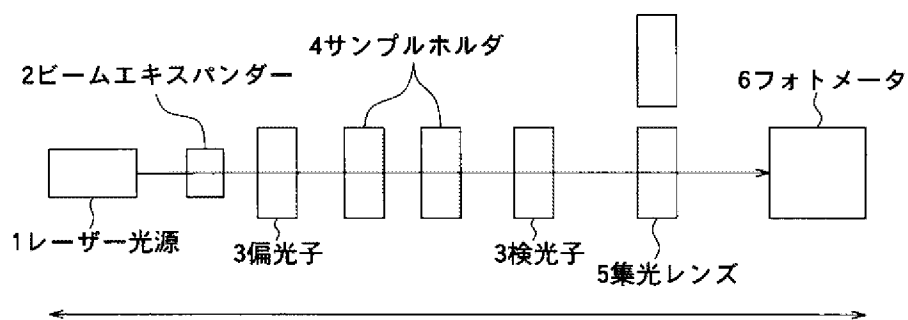
[図1]



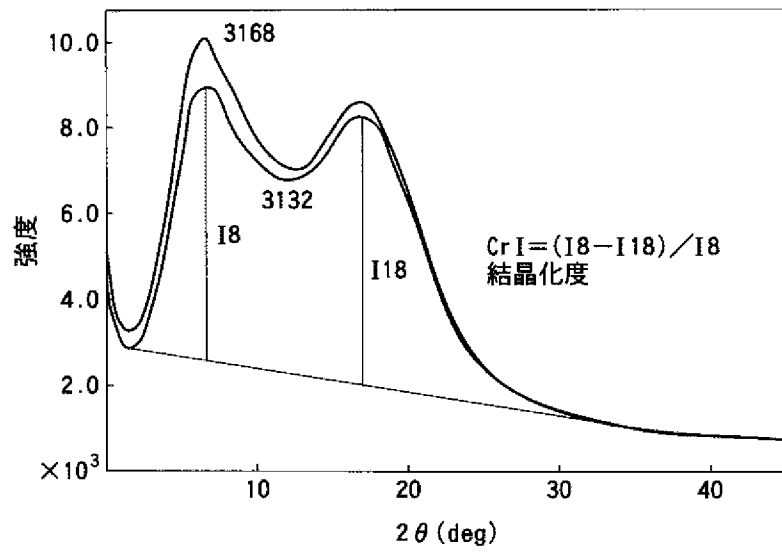
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058435

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, B29C41/24(2006.01)i, B29C55/02(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L1/10(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, B29K1/00(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n, B29L11/00(2006.01)n

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, B29C41/24, B29C55/02, C08K5/10, C08L1/10, G02F1/1335, B29K1/00, B29L7/00, B29L11/00

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
Y A	JP 2004-279931 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 October, 2004 (07.10.04), Par. Nos. [0018], [0021], [0039], [0042], [0053], [0054]; tables 1, 2 & KR 2004/071581 A	1-6,8,9 7
Y	JP 2006-71875 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 16 March, 2006 (16.03.06), Claim 1 (Family: none)	1-6,8,9
Y	JP 2005-272756 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 06 October, 2005 (06.10.05), Par. Nos. [0076] to [0082], [0127] to [0129] (Family: none)	1-6,8,9

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
05 July, 2007 (05.07.07)

Date of mailing of the international search report
17 July, 2007 (17.07.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, B29C41/24(2006.01)i, B29C55/02(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L1/10(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, B29K1/00(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n, B29L11/00(2006.01)n</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. G02B5/30, B29C41/24, B29C55/02, C08K5/10, C08L1/10, G02F1/1335, B29K1/00, B29L7/00, B29L11/00</p>												
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2007年											
日本国実用新案登録公報	1996-2007年											
日本国登録実用新案公報	1994-2007年											
<p>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)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y A</td> <td>JP 2004-279931 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 10. 07 【0018】、【0021】、【0039】、【0042】、【0053】、【0054】、【表1】、【表2】 & KR 2004/071581 A</td> <td>1-6, 8, 9 7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2006-71875 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2006. 03. 16 【請求項1】 (ファミリーなし)</td> <td>1-6, 8, 9</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	Y A	JP 2004-279931 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 10. 07 【0018】、【0021】、【0039】、【0042】、【0053】、【0054】、【表1】、【表2】 & KR 2004/071581 A	1-6, 8, 9 7	Y	JP 2006-71875 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2006. 03. 16 【請求項1】 (ファミリーなし)	1-6, 8, 9
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号										
Y A	JP 2004-279931 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 10. 07 【0018】、【0021】、【0039】、【0042】、【0053】、【0054】、【表1】、【表2】 & KR 2004/071581 A	1-6, 8, 9 7										
Y	JP 2006-71875 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2006. 03. 16 【請求項1】 (ファミリーなし)	1-6, 8, 9										
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>05.07.2007</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>17.07.2007</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>谷山 稔男</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3271</p>										
		20	8909									

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-272756 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2005.10.06 【0076】 - 【0082】、【0127】 - 【0129】 (ファミリーなし)	1-6, 8, 9