

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 9 月 4 日(04.09.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/132691 A1

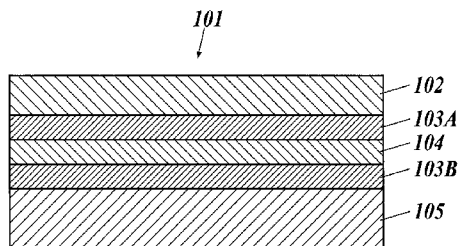
- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *B32B 23/04* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050635
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-035531 2013 年 2 月 26 日(26.02.2013) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 真一郎(SUZUKI, Shinichiro); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所 (KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 3 号 東京宝塚ビル 17 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: POLARIZING SHEET, POLARIZING SHEET PRODUCTION METHOD AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 偏光板、偏光板の製造方法及び液晶表示装置

FIG.1



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a thin-film polarizing sheet that has improved handleability during production, is more suitable for use as a thin film, and has a polarizer with excellent deterioration resistance (adhesion durability and resistance to image unevenness) even when exposed to a high-temperature, high-humidity environment for an extended period of time; a production method for the polarizing sheet; and a liquid crystal display device which includes the polarizing sheet. This polarizing sheet has in the following order: a protective film A, the polarizer, and a protective film B. The polarizing sheet is characterized by: the protective film A being a cellulose ester film; the protective film A including, as a main ingredient, cellulose acetate which has an average degree of acetyl substitution of 2.60-2.95; the protective film A having a thickness of 15-40 μm ; the average value of the Martens hardness of the protective film A in the width direction being 140-230 N/mm^2 at a measurement depth of 1 μm ; the Martens hardness of the protective film A in the width direction having a coefficient of variation of 10.0% or less; and the cellulose ester film that constitutes protective film A and the polarizer being bonded with an ultraviolet-curable adhesive.

(57) 要約:

[続葉有]



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の課題は、高温高湿環境下に長期間曝されても偏光子の劣化耐性（画像ムラ耐性、接着耐久性）に優れ、かつ製造時の取扱い性、薄膜適性が改良された薄膜の偏光板と、その製造方法及び当該偏光板を具備した液晶表示装置を提供することである。本発明の偏光板は、保護フィルムA、偏光子及び保護フィルムBをこの順に有し、保護フィルムAがセルロースエステルフィルムで、平均アセチル基置換度が2.60～2.95の範囲内にあるセルロースアセテートを主成分として含有し、膜厚が15～40 μm の範囲内で、測定深さ1 μm のマルテンス硬度の幅手方向における平均値が、140～230 N/mm^2 の範囲内であり、かつ幅手方向におけるマルテンス硬度の変動係数が10.0%以下であり、保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムと偏光子とが、紫外線硬化型接着剤により貼合されていることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称： 偏光板、偏光板の製造方法及び液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、偏光板とその製造方法、及び当該偏光板を具備した液晶表示装置に関する。より詳しくは、薄膜のセルロースエステルフィルムと薄膜の偏光子とを、紫外線硬化型接着剤を用いて貼合して構成される薄膜の偏光板と、その製造方法及び当該偏光板を具備した液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置は、液晶テレビやパソコンの液晶ディスプレイ等の用途で、需要が拡大している。液晶表示装置の一般的な構成としては、透明電極、液晶層、カラーフィルター等をガラス板で挟み込んだ液晶セルと、その両側に設けられた2枚の偏光板で構成されている。それぞれの偏光板は、通常、偏光子を2枚の透明樹脂フィルムで挟持する構成になっている。このような透明樹脂フィルムの一つとしては、偏光子を保護する目的で、セルロースアセテートなどのセルロースエステルフィルムがよく使用されている。セルロースエステルフィルムは透過率が高く、アルカリ水溶液に浸漬させてその表面をケン化し、親水化することで、偏光子との優れた密着性を実現している。

[0003] 近年、ディスプレイの大型化や薄型化が求められているため、それを構成する偏光板に対しても薄膜化が求められている。具体的には、偏光板を構成する偏光子や保護フィルムとして用いられているセルロースエステルフィルムに対し、薄膜化が要望されている。しかしながら、偏光板を薄くするという観点から、保護フィルムであるセルロースアセテートフィルムを薄くすると、フィルム強度や寸法安定性が低下するといった問題があり、特に、厚さが40 μm 以下の薄膜フィルムになると、上記のような膜物性の低下を引き起こすため、偏光板の薄膜化実現に対し、障害となっている。

[0004] 一方、上記のような薄膜の保護フィルムを有する偏光板の強度を改善するため、偏光子と保護フィルムの接着性の改善や、偏光板用の保護フィルムの

強度の増大等の試みがなされてきた。例えば、透明性、寸法安定性に優れ、低吸湿性を有する樹脂であるアクリル樹脂とセルロースエステル樹脂とを用い、アクリル樹脂の欠点である脆性を改善した偏光板保護フィルムに適したアクリル樹脂を含有するセルロースエステルフィルムが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかし、このアクリル樹脂を含有するセルロースエステルフィルムは、偏光子との密着性が低く、破断点応力や折り曲げ強度が十分ではないことが明らかになった。

[0005] 一方、セルロースエステルフィルムのケン化工程を省略して、偏光板の製造工程を簡略化することを目的として、偏光子とセルロースエステルフィルムとを紫外線硬化型接着剤を用いて貼合する方法が開示されている（例えば、特許文献2及び3参照。）。これらの方法によれば、高温高湿等の過酷な環境条件下においても、偏光子（偏光フィルム）の脱色が生じにくく、耐久性の高い偏光板を得ることができるとされている。

[0006] しかしながら、上記のような薄膜の保護フィルムであるセルロースエステルフィルムと薄膜の偏光子とを紫外線硬化型接着剤により接着及び貼合しようとする場合、付与した紫外線硬化型接着剤の一部がセルロースエステルフィルム内部に浸透してしまい、その結果、紫外線照射時に紫外線硬化型接着層で硬化ムラが生じ、セルロースエステルフィルム面全体としては、耐透湿性の高い領域と低い領域とが生じることが判明した。

[0007] その結果、このような特性を有する偏光板を液晶表示装置に組み入れると、耐湿性が劣化し、外気より湿度（水分）が浸透した領域では、偏光子がダメージを受け、偏光度が面全体で低下することが分かった。特に、このような紫外線硬化型接着剤の接着ムラによる耐湿性の変動現象は、偏光子とセルロースエステルフィルムが薄膜化されているときに、顕著に発現することが判明した。

[0008] 加えて、薄膜の偏光子と、保護フィルムとして薄膜のセルロースエステルフィルムより構成した偏光板では、作製される偏光板が薄膜すぎるにより、偏光板としての剛度が不足し、偏光板製造工程における取扱い性等に課

題を抱えていた。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：国際公開第2009/047924号

特許文献2：特開2010-230806号公報

特許文献3：特開2012-208187号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、保護フィルムとしてセルロースエステルフィルムと、偏光子より構成される偏光板であって、高温高湿環境下に長期間曝されても偏光子の劣化耐性（画像ムラ耐性、接着耐久性）に優れ、かつ製造時の取扱い性及び薄膜適性が改良された薄膜の偏光板と、その製造方法及び当該偏光板を具備した液晶表示装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を進めた結果、保護フィルムA、偏光子及び保護フィルムBをこの順に有する偏光板で、保護フィルムAはセルロースエステルフィルムであり、当該セルロースエステルフィルムとして、
（1）特定範囲の平均アセチル基置換度のセルロースアセテートを主成分として含有し、（2）膜厚が15～40 μ mの範囲内という薄膜構成であり、
（3）測定深さ1 μ mのマルテンス硬度の幅手方向における平均値が、特定の数値範囲内であり、かつ幅手方向におけるマルテンス硬度の変動係数が10.0%以下というバラツキ幅が小さく、前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムと前記偏光子の少なくとも一方の面を紫外線硬化型接着剤により貼合したことを特徴とする偏光板により、高温高湿環境下に長期間曝されても、偏光子の劣化耐性（画像ムラ耐性、接着耐久性）に優れ、かつ製造時の取扱い性、薄膜適性が改良された薄膜の偏光板を実現することが

できることを見出し、本発明に至った。

[0012] すなわち、本発明の上記課題は、下記的手段により解決される。

[0013] 1. 保護フィルムA、偏光子及び保護フィルムBをこの順に有する偏光板であって、

前記保護フィルムAがセルロースエステルフィルムであり、

当該セルロースエステルフィルムは、

(1) 平均アセチル基置換度が2.60～2.95の範囲内にあるセルロースアセテートを主成分として含有し、

(2) 膜厚が15～40 μ mの範囲内であり、

(3) 測定深さ1 μ mのマルテンス硬度の幅手方向における平均値が、140～230N/mm²の範囲内であり、かつ幅手方向におけるマルテンス硬度の変動係数が10.0%以下であり、

かつ、前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムと前記偏光子の少なくとも一方の面とが、紫外線硬化型接着剤により貼合されていることを特徴とする偏光板。

[0014] 2. 前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムの幅手方向における前記マルテンス硬度の変動係数が、5.0%以下であることを特徴とする第1項に記載の偏光板。

[0015] 3. 前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムの幅手方向の両端部からフィルム幅手の長さの5%以内の領域に、フィルム基底面からの高さが1～20 μ mの範囲内であるエンボス部を有し、23℃、55%RHの環境下で、前記エンボス部の表面上の直径5mmの円領域に、1kgの荷重を加えた状態で10分間保存した後の前記エンボス部の凸部の高さをDとし、前記荷重を加える前のエンボス部の凸部の高さをD₀としたとき、下記式(1)で定義される耐エンボスつぶれ率(%)が、両端のエンボス部とも50%以上であることを特徴とする第1項又は第2項に記載の偏光板。

[0016] 式(1)

$$\text{耐エンボスつぶれ率 (\%)} = D / D_0 \times 100 (\%)$$

4. 前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムが、ジカルボン酸とジオールとの重縮合物を含有することを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の偏光板。

[0017] 5. 前記ジカルボン酸の炭素数が、8以上であることを特徴とする第4項に記載の偏光板。

[0018] 6. 前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムが、1) 糖エステル、2) ジカルボン酸とジオールとの重縮合物、3) リン酸エステル化合物、4) 脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステル類、及び5) グリコール酸のエステル類から選ばれる少なくとも3種の化合物を含有することを特徴とする第1項から第5項までのいずれか一項に記載の偏光板。

[0019] 7. 前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムの膜厚が、15～30 μm の範囲内であることを特徴とする第1項から第6項までのいずれか一項に記載の偏光板。

[0020] 8. 前記偏光子の膜厚が、2～15 μm の範囲内であることを特徴とする第1項から第7項までのいずれか一項に記載の偏光板。

[0021] 9. 前記偏光子を挟んで、前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムを有する面とは反対側の面に、前記保護フィルムBとして位相差フィルムを有することを特徴とする第1項から第8項までのいずれか一項に記載の偏光板。

[0022] 10. 前記保護フィルムBである位相差フィルムが、シクロオレフィンポリマーを含有していることを特徴とする第9項に記載の偏光板。

[0023] 11. 前記保護フィルムBである位相差フィルムと前記偏光子の少なくとも一方の面とが、紫外線硬化型接着剤により貼合されていることを特徴とする第9項又は第10項に記載の偏光板。

[0024] 12. 保護フィルムA、偏光子及び保護フィルムBをこの順に有する偏光板の製造方法であって、

前記保護フィルムAがセルロースエステルフィルムであり、

当該セルロースエステルフィルムは、

- (1) 平均アセチル基置換度が2.60～2.95の範囲内にあるセルロースアセテートを主成分として含有し、
- (2) 膜厚が15～40 μm の範囲内であり、
- (3) 測定深さ1 μm のマルテンス硬度の幅手方向における平均値が、140～230 N/mm^2 の範囲内であり、かつ幅手方向におけるマルテンス硬度の変動係数が10%以下であり、

前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムは、下記条件1～条件3から選ばれる少なくとも一つの製造条件を用いて製造し、

かつ、前記偏光板が、前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムと前記偏光子の少なくとも一方の面とを、紫外線硬化型接着剤を用いて貼合して製造することを特徴とする偏光板の製造方法。

- [0025] 条件1：アルコール濃度が0.5～4.0質量%の範囲内であるドーブを用いて成膜して、前記セルロースエステルフィルムを作製すること。
- [0026] 条件2：フィルム中の残留溶媒量が0.5～4.0質量%の範囲内の条件で、延伸処理を施して前記セルロースエステルフィルムを作製すること。
- [0027] 条件3：前記セルロースエステルフィルムのロール積層体を、50℃以上の条件下で、3日以上のエージング処理を施して前記セルロースエステルフィルムを作製すること。
- [0028] 13. 前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムを、前記条件1～条件3の全てを満たす製造条件により作製することを特徴とする第12項に記載の偏光板の製造方法。
- [0029] 14. 前記偏光板を構成する前記保護フィルムBが位相差フィルムであり、前記偏光子と前記保護フィルムBである位相差フィルムとを、紫外線硬化型接着剤を用いて貼合して製造することを特徴とする第12項又は第13項に記載の偏光板の製造方法。
- [0030] 15. 第1項から第11項までのいずれか一項に記載の偏光板を具備していることを特徴とする液晶表示装置。

発明の効果

[0031] 本発明の上記手段により、高温高湿環境下に長期間曝されても偏光子の劣化耐性（画像ムラ耐性、接着耐久性）に優れ、かつ製造時の取扱い性及び薄膜適性が改良された薄膜の偏光板と、その製造方法及び当該偏光板を具備した液晶表示装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]本発明の偏光板の構成の一例を示す概略断面図

[図2]本発明に係る保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムの好ましい溶液流延成膜方法のドープ調製工程、流延工程及び乾燥工程の一例を模式図

[図3]本発明に係る保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムのエンボス部近傍の一例を示す部分断面図

[図4]耐エンボスつぶれ率の測定におけるエンボス部の一例を示す部分断面図

[図5]エンボス部の凸部の耐エンボスつぶれ率の測定方法の一例を示す概略斜視図

[図6]本発明に係る保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムのロール積層体の包装形態の模式図

発明を実施するための形態

[0033] 本発明の偏光板は、保護フィルムA、偏光子及び保護フィルムBをこの順で積層した構成を有し、前記保護フィルムAがセルロースエステルフィルムであり、当該セルロースエステルフィルムが、（１）平均アセチル基置換度が2.60～2.95の範囲内にあるセルロースアセテートを主成分として含有し、（２）膜厚が15～40 μm の範囲内であり、（３）測定深さ1 μm のマルテンス硬度の幅手方向における平均値が、140～230 N/mm^2 の範囲内であり、かつ幅手方向におけるマルテンス硬度の変動係数が10.0%以下であり、前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムと前記偏光子の少なくとも一方の面とが、紫外線硬化型接着剤により貼合されていることを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項15に係る発明に共通する技術的特徴である。

- [0034] 本発明の実施態様としては、本発明の目的とする効果をより発現できる観点から、前記セルロースエステルフィルムの幅手方向における前記マルテンズ硬度の変動係数が、更には5.0%以下であることが好ましい。
- [0035] また、前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムの幅手方向の両端部からフィルム幅手の長さの5%以内の領域に、フィルム基底面から高さが1~20 μ mの範囲内であるエンボス部を有し、前記式(1)で定義される耐エンボスつぶれ率(%)が、両端のエンボス部とも50%以上であることが、均質性の高いセルロースエステルフィルムを得ることができる観点から好ましい。
- [0036] また、前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムが、ジカルボン酸とジオールとの重縮合物を含有すること、前記ジカルボン酸の炭素数が、8以上であることがより好ましい態様である。
- [0037] また、前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムが、1)糖エステル、2)ジカルボン酸とジオールとの重縮合物、3)リン酸エステル化合物、4)脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステル類、及び5)グリコール酸のエステル類から選ばれる少なくとも3種の化合物を含有することが好ましい。
- [0038] また、偏光子を挟んで、前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムを有する面とは反対側の面に、保護フィルムBとして位相差フィルムを有することが好ましい態様であり、更には、前記保護フィルムBである位相差フィルムが、シクロオレフィンポリマーから構成されていることが好ましい。
- [0039] また、前記保護フィルムBである位相差フィルムと前記偏光子の少なくとも一方の面とが、紫外線硬化型接着剤により貼合されていることが好ましい。
- [0040] 本発明の保護フィルムA、偏光子及び保護フィルムBをこの順に有する偏光板の製造方法としては、保護フィルムAはセルロースエステルフィルムであり、当該セルロースエステルフィルムは、平均アセチル基置換度が2.6

0～2.95の範囲内にあるセルロースアセテート（以下、トリアセチルセルロースともいう。）を主成分として含有し、膜厚が15～40 μm の範囲内であり、測定深さ1 μm のマルテンス硬度の幅手方向における平均値が、140～230 N/mm^2 の範囲内であり、かつ幅手方向におけるマルテンス硬度の変動係数が10%以下であり、前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムは、前記条件1～条件3から選ばれる少なくとも一つの製造条件を用いて製造し、前記偏光板が、前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムと前記偏光子の少なくとも一方の面とを、紫外線硬化型接着剤を用いて貼合して製造することを特徴とする。

[0041] 更には、保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムが、前記条件1～条件3の全てを満たす製造条件により作製されたこと、又は、前記偏光板が、更に保護フィルムBとして位相差フィルムを有し、前記偏光子と位相差フィルムとが、紫外線硬化型接着剤を用いて貼合して製造することが好ましい態様である。

[0042] 本発明で規定する上記構成により、本発明の目的とする効果が得られる技術的理由に関しては、その機構の詳細は全て解明されてはいないが、以下のように推測している。

[0043] 本発明者は、上記課題に鑑み、保護フィルムA、偏光子及び保護フィルムBをこの順に積層して構成される偏光板、更に詳しくは、薄膜の偏光子と保護フィルムAである薄膜のセルロースエステルフィルムを有する偏光板に関する特性について鋭意検討を進めた結果、本発明で規定する条件を満たすセルロースエステルフィルムを保護フィルムAとして適用することにより、高温高湿環境下における偏光子の劣化を防止し、取扱い性にも優れた偏光板を見出すことができた。

[0044] すなわち、本発明者は、紫外線硬化型接着剤と保護フィルムAである薄膜のセルロースアセテートフィルムとを貼合した際の界面における挙動を解析した結果、セルロースアセテートフィルムにおいては紫外線硬化型接着剤が浸透しやすく、この現象はセルロースアセテートフィルムの表面硬度が低い

ときに発現し、加えて、その表面における紫外線硬化型接着剤との結合力の不足が生じ、その結果、紫外線硬化型接着剤とセルロースアセテートフィルム間での結合力が低下し、接着力にムラが生じることが判明した。この現象により、上記問題、すなわち、高温高湿環境下に長期間曝された際の偏光子の劣化を引き起こしていると推測した。

[0045] そこで、紫外線硬化型接着剤とセルロースアセテートフィルム間での接着ムラを改良する方法として、フィルム硬度（マルテンス硬度）が一定の範囲になるように制御し、かつフィルム面内におけるフィルム硬度の変動（変動係数）を抑制したセルロースアセテートフィルムを適用することにより、上記課題を解決することができることを見出したものである。加えて、セルロースアセテートフィルムのマルテンス硬度を一定の範囲内とし、かつフィルム面内におけるフィルム硬度の変動も抑制することにより、作製した偏光板が過度に撓みやすくならず、取扱い性も向上することができた。

[0046] 本発明において、保護フィルムAであるセルロースアセテートフィルムのマルテンス硬度を本発明で規定する条件を達成するための具体的な方法について、鋭意検討を進めた結果、特に、下記に挙げる方法が有効であることを見出した。

[0047] 第1の方法としては、セルロースアセテートフィルムの成膜時には、通常、ドープ調製時の有機溶媒としては、アルコール類とジクロロメタンが用いられているが、ドープ調製時のアルコール類の濃度を低く設定することにより、成膜したセルロースアセテートフィルムの硬度が面内で一定になり、変動が抑制されることを見出した。これは、フィルムの成膜時に用いるドープ中において、ジクロロメタンに溶解した酢綿繊維の間にアルコール分子が入り込むと、酢綿の絡まった分子鎖が解きほぐされた状態になるが、アルコール類の濃度を低く設定すると、酢綿が十分に解されることなく、酢綿繊維同士が絡まり、安定した状態で成膜されることになる。その結果、成膜後の膜質が均一となり、マルテンス硬度の分布が抑えられたセルロースアセテートフィルムを得ることができるものと推測している。

- [0048] 第2の方法は、セルロースアセレートフィルムの成膜工程において、延伸加工を行う際のウェブの残留溶媒を少なくすることにより、所望のマルテンス硬度の範囲を得ることができる。これは、ウェブの残留溶媒量が少ない状態で延伸することで、よりマルテンス硬度が高まることを見出したものである。
- [0049] 第3の方法としては、セルロースアセレートフィルムの成膜が完了した後、ロール状に積層して巻取り、この積層ロールの外周部に防湿密封包装加工を行った後、50～60℃の高温環境下で、3日以上のエージング処理を施すことにより、成膜したセルロースアセレートフィルム中にごく少量残留した有機溶媒を除去し、かつフィルム膜中に含まれる可塑剤を表面領域に配向及び析出させることにより、フィルム表面におけるマルテンス硬度の均一性を高めることができることを見出した。
- [0050] 第4の方法としては、セルロースアセレートフィルム作製時に、添加剤として、それぞれ構造あるいは機能が異なる3種以上の化合物を共存させることにより、化合物間の相互作用を高めることにより、フィルム表面におけるマルテンス硬度の均一性を高めることができる。
- [0051] 第5の方法としては、上記で示した第1の方法、第2の方法及び第4の方法を組み合わせ、ロール状のセルロースアセレートフィルムの両端部近傍に設けるエンボス部の特性として、耐エンボスつぶれ率を特定の範囲内とすることにより、形成したエンボス部の硬度が高まり、長尺のセルロースアセレートフィルムをロール状に積層した際にも、エンボス部が積層することによるつぶれを起こしにくくなり、その結果、積層した状態でのセルロースアセレートフィルム同士がくっつきにくくなり、より均一の条件下で上記第3の方法であるエージング処理を施すことができる。
- [0052] 以上の各方法を選択あるいは組み合わせることにより、特定の範囲のマルテンス硬度を有し、かつマルテンス硬度の変動係数が小さく、均質性の高いセルロースアセレートフィルムを得ることができる。
- [0053] このような特性を備えた本発明に係るセルロースアセレートフィルムを、

偏光板を構成する保護フィルムAとして適用することにより、紫外線硬化型接着剤を介して偏光子と貼合する際に、接着面全体が均質性の高い特性となることにより、面内全体で耐透湿性の過不足となるヶ所が無く、均一となり、面全体での偏光度も劣化しないことが判明した。

[0054] 更に、セルロースアセテートフィルムの硬度の均一性が高まることにより、偏光板としての取扱い性も向上したものである。

[0055] また、保護フィルムBとして位相差フィルム、より具体的には、シクロオレフィンポリマーフィルムを適用することが、保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムに対し、防湿性等の観点で有利である。しかしながら、シクロオレフィンポリマーフィルムはセルロースエステルフィルムとは異なり、ケン化後に水のり（ポリビニルアルコール系接着剤）では接着することができないため、偏光子と保護フィルムBである位相差フィルムとを、紫外線硬化型接着剤を用いて貼合することが有効である。この際、保護フィルムAであるセルロースアセテートフィルムと偏光子との貼合で用いる紫外線硬化型接着剤と、偏光子と保護フィルムBである位相差フィルムとの貼合で用いる紫外線硬化型接着剤とは、同一挙動の接着剤層を形成でき、特性が安定し、かつ生産効率に優れる観点から、同一種の紫外線硬化型接着剤を用いることが好ましい。

[0056] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本発明において示す「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0057] 《偏光板》

以下、本発明の偏光板の各構成要素の詳細について説明する。

[0058] [偏光板の構成]

本発明の偏光板は、保護フィルムA、偏光子及び保護フィルムBをこの順に積層した構成を有し、保護フィルムAはセルロースエステルフィルム（セルロースアセテートフィルム）であり、当該セルロースエステルフィルム（セルロースアセテートフィルム）と偏光子とが、紫外線硬化型接着剤を介し

て貼合されている。

[0059] 図1は、本発明の偏光板の構成の一例を示す概略断面図である。

[0060] 図1において、本発明の偏光板101は、表面側より、保護フィルムAであるセルロースアセテートフィルム102と、偏光子104を有し、このセルロースアセテートフィルム102と偏光子104は、紫外線硬化型接着剤層103Aにより接着されている。

[0061] この紫外線硬化型接着剤層103Aは、紫外線等を照射することにより硬化する材料により構成されている。なお、紫外線硬化型接着剤の詳細について後述する。

[0062] 本発明の偏光板101では、更に、保護フィルムAであるセルロースアセテートフィルム102が配置されている面とは反対側の偏光子104の面に、更に紫外線硬化型接着剤層103Bを介して、保護フィルムBとして特定のリターデーション値を備えた位相差フィルム105が積層されている構成である。

[0063] また、図1において記載はしていないが、セルロースエステルフィルム102の更に外側（最表面部）には、必要に応じて、例えば、防眩層、反射防止層、防汚層、ハードコート層等の機能性層を設けても良い。

[0064] [セルロースエステルフィルム]

[セルロースアセテート]

本発明に係る保護フィルムAの形成に用いるセルロースアセテートは、平均アセチル基置換度が2.60～2.95の範囲内にあるトリアセチルセルロース（略称：TAC）である。更には、平均アセチル基置換度としては、2.80～2.94の範囲内であることが好ましい。セルロースエステルにおけるアセチル基置換度は、ASTM-D817-96に準じて測定して求めることができる。

[0065] 本発明において、適用するセルロースアセテートの平均アセチル基置換度が2.60以上であれば、成膜時の流延適性が高く、フィルムとしての取扱い性にも優れている等の特性を得ることができる。

[0066] また、本発明に係るセルロースエステルフィルムの膜厚は、 $15 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とし、更に好ましくは、 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内である。セルロースエステルフィルムの膜厚が $15 \mu\text{m}$ 以上であれば、十分な剛度を備え、取扱い性に優れた特性を得ることができ、 $40 \mu\text{m}$ 以下であれば、薄膜の偏光板の作製に寄与することができる。

[0067] また、上記トリアセチルセルロースの数平均分子量 (M_n) は、 $125000 \sim 155000$ の範囲内であることが好ましく、更には $129000 \sim 152000$ の範囲内であることが好ましい。また、重量平均分子量 (M_w) は、 $265000 \sim 310000$ の範囲内であることが好ましい。数平均分子量 (M_n) に対する重量平均分子量 (M_w) の比率 (M_w/M_n) は、 $1.9 \sim 2.1$ の範囲内であることが好ましい。

[0068] 本発明でいう平均分子量 (M_n 、 M_w) は、それぞれゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定することができる。測定条件は以下のとおりである。

[0069] 溶媒：メチレンクロライド

カラム：Shodex K806、K805、K803G（昭和電工（株）製のカラムを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： 1.0 ml/min

校正曲線：標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン（東ソー（株）製） $M_w = 500 \sim 2800000$ 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、ほぼ等間隔に用いることが好ましい。

[0070] 本発明に係る保護フィルムAを構成するトリアセチルセルロースは、慣用の方法、例えば、硫酸触媒法、酢酸法、メチレンクロライド法などの方法で製造することができ、原材料としては、特に限定はないが、綿花リンター、

木材パルプ（針葉樹由来、広葉樹由来）、ケナフ等を挙げることができる。またそれらから得られたトリアセチルセルロースは、それぞれ任意の割合で混合して使用することができる。また、本発明に係るトリアセチルセルロースは、例えば、特開平10-45804号公報、特開2005-281645号公報等に記載の方法を参考にしても合成することができる。

[0071] なお、セルロースアセテートフィルムの具体的な製造方法の詳細については、後述する。

[0072] 〔マルテンス硬度〕

本発明においては、保護フィルムAであるセルロースエステルフィルム（セルロースアセテートフィルム）の測定深さ1 μm におけるマルテンス硬度として、幅手方向における平均値が、140～230 N/mm^2 の範囲内であり、かつ幅手方向におけるマルテンス硬度の変動係数が10.0%以下であることを特徴とする。本発明に係るマルテンス硬度は、例えば、ISO 14577-1（*1）に準拠した方法で測定することができる。

[0073] （*1）ISO 14577-1:2002 Metallic materials-Instrumented indentation test for hardness and materials parameters

本発明に係るセルロースエステルフィルム（セルロースアセテートフィルム）のマルテンス硬度として140 N/mm^2 以上であれば、搬送時の傷や故障が発生しにくく、ハードコート表面加工を施したときに、高い硬度を実現することができ、230 N/mm^2 以下であれば、しなやかで割れにくく、取扱い性に優れた特性を得ることができる。また、幅手方向におけるマルテンス硬度の変動係数が10.0%以下であれば、マルテンス硬度の幅手方向でのバラツキが小さく、均質性に優れたセルロースエステルフィルムを得ることができる。

[0074] 本発明に係るマルテンス硬度（マルテンス硬さともいう。）は、圧子で測定対象を引っ掻き、一定の深さの凹みを作るのに要した「荷重」で硬さの度

合いを示した指標で、本発明においては、深さ $1\ \mu\text{m}$ における測定値として求める。

[0075] 本発明に係るマルテンス硬度は、セルロースエステルフィルム（セルロースアセテートフィルム）の表面又は裏面側のいずれか一方の面のマルテンス硬度が $140\sim230\text{ N/mm}^2$ の範囲内であり、かつ幅手方向におけるマルテンス硬度の変動係数が 10.0% 以下であることを特徴とするが、その中でも、少なくとも紫外線接着剤に接する面側のマルテンス硬度が、上記で規定する範囲内にあることが特に好ましい。

[0076] マルテンス硬度は、圧子として四角錐圧子あるいは三角錐圧子を用いて測定される。具体的には、下式（2）で示されるように、試験荷重 F を、接触ゼロ点から圧子の侵入した表面積 A_s で除した値と定義される。

[0077] 式（2）

$$\text{マルテンス硬度} = F / A_s$$

本発明に係るマルテンス硬度は、例えば、島津製作所社製のダイナミック超微小硬度計 D U H - 2 1 1 S 等を用いて測定することができる。

[0078] 具体的な測定条件の一例としては、ダイナミック超微小硬度計 D U H - 2 1 1 S（島津製作所社製）を用い、下記の測定条件で測定して求めることができる。

[0079] 圧子形状：三角錐圧子（稜間角 115° ）

測定環境：温度 23°C 、相対湿度 50%

最大試験荷重： 196.13 mN

荷重速度： $6.662\text{ mN}/10\text{ 秒}$

最大荷重クリープ時間： 10 秒

除荷速度： $6.662\text{ mN}/10\text{ 秒}$

本発明に係るマルテンス硬度は、作製したセルロースエステルフィルム（セルロースアセテートフィルム）の幅手方向の 50 ヶ所について、上記方法でマルテンス硬度を測定し、その算術平均値を、本発明でいう「マルテンス硬度の平均値」と定義する。本発明でいうセルロースエステルフィルム（セ

ルロースアセテートフィルム)の幅手方向とは、セルロースエステルフィルムを成膜する工程で、搬送方向(MD方向)に対し直交する方向(TD方向ともいう。)である。

[0080] また、本発明に係るセルロースエステルフィルム(セルロースアセテートフィルム)においては、幅手方向におけるマルテンス硬度の変動係数が10%以下であることを特徴とし、好ましくは5.0%以下である。

[0081] 本発明でいうマルテンス硬度の変動係数は、下式(3)により求めることができる。

[0082] 式(3)

$$\text{マルテンス硬度の変動係数(％)} = (\text{マルテンス硬度の標準偏差} / \text{マルテンス硬度の平均値}) \times 100$$

具体的には、上記の方法と同様にして、幅手方向について、20ヶ所以上、好ましくは50ヶ所についてマルテンス硬度を測定し、その算術平均値であるマルテンス硬度の平均値と、マルテンス硬度の標準偏差を求めることにより算出することができる。

[0083] 本発明において、本発明に係るセルロースエステルフィルム(セルロースアセテートフィルム)のマルテンス硬度の幅手方向における平均値及び変動係数を、本発明で規定する範囲内に調整する方法としては、特に制限はないが、前述のとおり、下記に示す方法を適宜選択あるいは組み合わせることにより達成することができる。以下に、本発明に適用可能な方法を示すが、本発明は、以下に示す方法にのみ制限されるものではない。

[0084] 第1の方法としては、セルロースアセテートフィルムの成膜工程において、ドープ調製時のアルコール類の濃度を低く設定することにより、成膜したセルロースアセテートフィルムの硬度が面内方向で一定になり、変動係数を所望の条件に調製することができる。

[0085] 第2の方法は、セルロースアセテートフィルムの成膜工程において、延伸加工を行う際のウェブの残留溶媒を少なく設定することにより、本発明で規定するマルテンス硬度を得ることができる。

[0086] 第3の方法としては、セルロースアセレートフィルムの成膜が完了した後、ロール状に積層した状態で巻取り、この積層ロールの外周部に防湿密封包装加工を施した後、50～60℃の高温環境下で、3日以上のエージング処理を行う方法である。

[0087] 第4の方法としては、セルロースアセレートフィルム成膜時に、添加剤として、それぞれ構造あるいは機能が異なる3種以上の化合物を共存させることにより、化合物間の相互作用を高め、フィルム表面におけるマルテンス硬度の均質性を向上させることができる。

[0088] 第5の方法としては、上記で示した第1の方法、第2の方法及び第4の方法を組み合わせるとともに、ロール状のセルロースアセレートフィルムの両端部近傍にエンボス加工を施す方法である。

[0089] なお、上記の各技術の詳細については、後述する。

[0090] 次いで、本発明に係る保護フィルムAを構成するセルロースエステルフィルムに添加可能な各種化合物について説明する。

〔ジカルボン酸とジオールの重縮合物〕

本発明に係るセルロースエステルフィルム（セルロースアセレートフィルム）では、ジカルボン酸とジオールとの重縮合物を含有することが好ましい。

[0091] 本発明において、ジカルボン酸とジオールとの重縮合物を含有することにより、フィルムの引き裂き耐性が向上し、延伸加工を施しても破断しにくいフィルムを作製することができる観点から好ましい。

[0092] 本発明に係るセルロースエステルフィルムでは、後述する糖エステル以外に、下記一般式（1）で表される構造を有する重縮合物（以下、ポリエステルともいう。）を含有することが好ましい。

[0093] 一般式（1）



上記一般式（1）において、Bは、脂肪族又は芳香族モノカルボン酸残基を表す。Gは、炭素数が2～12のアルキレングリコール残基、炭素数が6

～12のアリールグリコール残基又は炭素数が4～12のオキシアルキレングリコール残基を表す。Aは、炭素数が4～12のアルキレンジカルボン酸残基又は炭素数が6～12のアリールジカルボン酸残基を表す。nは1以上の整数を表す。

[0094] 本発明に係る重縮合物（ポリエステル化合物）は、ジカルボン酸とジオールを反応させて得られる繰り返し単位を含むポリエステルであり、Aはエステル中のカルボン酸残基を表し、Gはアルコール残基を表す。

[0095] ポリエステルを構成するジカルボン酸は、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸又は脂環式ジカルボン酸であり、好ましくは芳香族ジカルボン酸である。ジカルボン酸は、1種類であっても、2種類以上の混合物であってもよい。本発明においては、重縮合物を構成するジカルボン酸の炭素数としては、8以上であることが好ましい。

[0096] ポリエステルを構成するジオールは、芳香族ジオール、脂肪族ジオール又は脂環式ジオールであり、好ましくは脂肪族ジオールであり、より好ましくは炭素数が1～4のジオールである。ジオールは、1種類であっても、2種類以上の混合物であってもよい。

[0097] 中でも、少なくとも芳香族ジカルボン酸を含むジカルボン酸と、炭素数が1～8のジオールとを反応させて得られる繰り返し単位を含むことが好ましく、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸とを含むジカルボン酸と、炭素数が1～8のジオールとを反応させて得られる繰り返し単位を含むことがより好ましい。

[0098] ポリエステルの分子の両末端は、封止されていても、封止されていなくてもよいが、温湿度変動に対するセルロースエステルフィルムのリターデーション変動を低減する観点からは、封止されていることが好ましい。

[0099] 一般式(1)においてAを構成するアルキレンジカルボン酸の具体例としては、例えば、1,2-エタンジカルボン酸（コハク酸）、1,3-プロパンジカルボン酸（グルタル酸）、1,4-ブタンジカルボン酸（アジピン酸）、1,5-ペンタンジカルボン酸（ピメリン酸）、1,8-オクタンジカ

ルボン酸（セバシン酸）などから誘導される２価の基が含まれる。Aを構成するアルケニレンジカルボン酸の具体例としては、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。Aを構成するアリールジカルボン酸の具体例としては、１，２－ベンゼンジカルボン酸（フタル酸）、１，３－ベンゼンジカルボン酸、１，４－ベンゼンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。

[0100] Aは、１種類であっても、２種類以上が組み合わせられてもよい。中でも、Aとしては、炭素数が４～１２のアルケレンジカルボン酸と炭素数が８～１２のアリールジカルボン酸との組み合わせが好ましい。

[0101] 一般式（１）において、Gは、炭素数が２～１２のアルケングリコールから誘導される２価の基、炭素数が６～１２のアリールグリコールから誘導される２価の基、又は炭素数が４～１２のオキシアルケングリコールから誘導される２価の基を表す。

[0102] Gにおける炭素数が２～１２のアルケングリコールから誘導される２価の基の例には、エチングリコール、１，２－プロピングリコール、１，３－プロピングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，２－プロパンジオール、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、及び１，１２－オクタデカンジオール等から誘導される２価の基が挙げられる。

[0103] Gにおける炭素数が６～１２のアリールグリコールから誘導される２価の基の例には、１，２－ジヒドロキシベンゼン（カテコール）、１，３－ジヒ

ドロキシベンゼン（レゾルシノール）、1, 4-ジヒドロキシベンゼン（ヒドロキノン）などから誘導される2価の基が挙げられる。Gにおける炭素原子数が4～12のオキシアлкレングリコールから誘導される2価の基の例には、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などから誘導される2価の基が挙げられる。

[0104] Gは、1種類であっても、2種類以上が組み合わされてもよい。中でも、Gは、炭素数が2～12のアルキレングリコールであることが好ましい。

[0105] 一般式(1)のBは、芳香環含有モノカルボン酸又は脂肪族モノカルボン酸から誘導される1価の基である。

[0106] 芳香環含有モノカルボン酸から誘導される1価の基における芳香環含有モノカルボン酸は、分子内に芳香環を含有するカルボン酸であり、芳香環がカルボキシ基と直接結合したものだけでなく、芳香環がアルキレン基などを介してカルボキシ基と結合したものも含む。芳香環含有モノカルボン酸から誘導される1価の基の例には、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、フェニル酢酸、3-フェニルプロピオン酸などから誘導される1価の基が挙げられる。

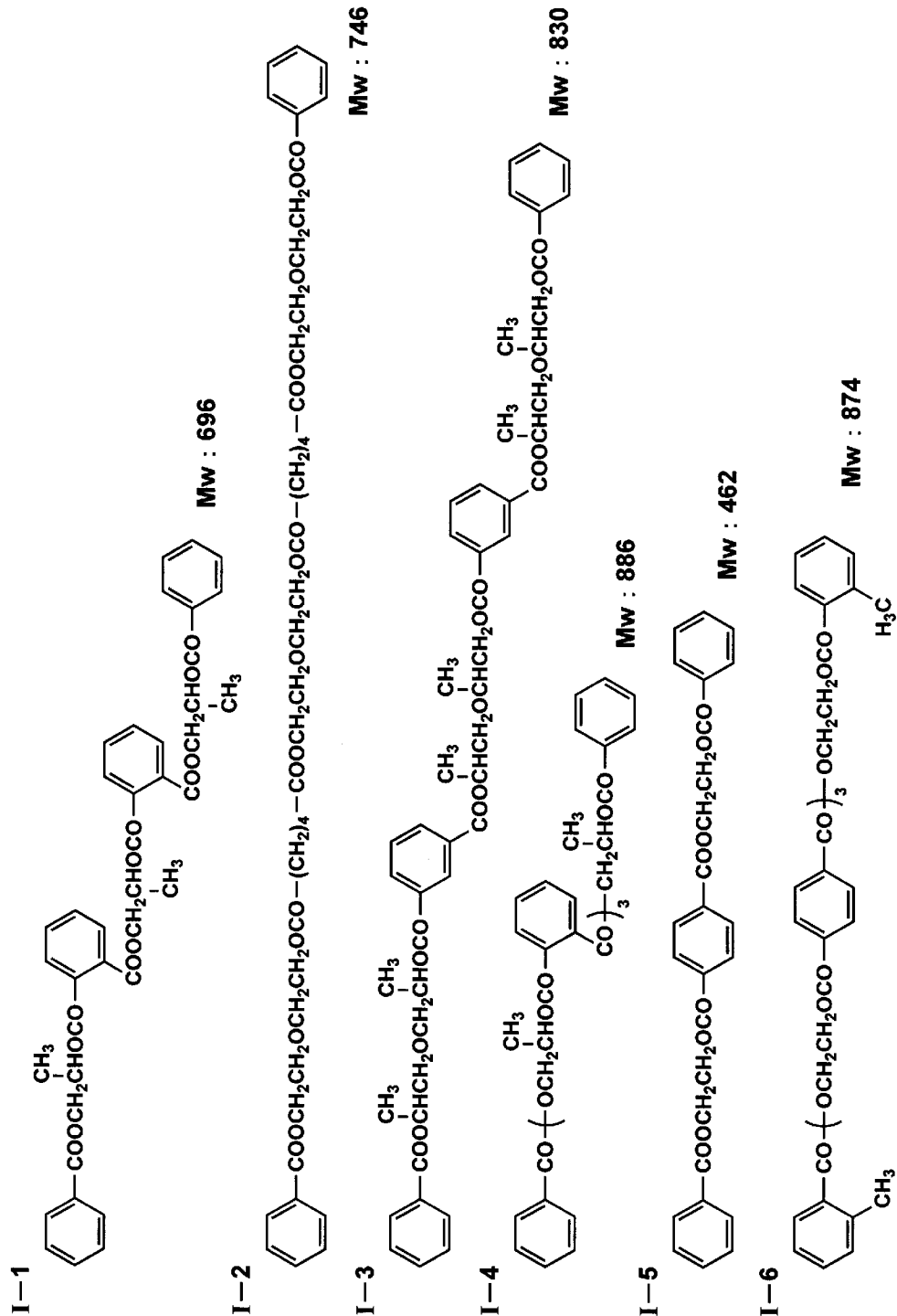
[0107] 脂肪族モノカルボン酸から誘導される1価の基の例には、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、カプリル酸、カプロン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸などから誘導される1価の基が含まれる。中でも、アルキル部分の炭素数が1～3であるアルキルモノカルボン酸から誘導される1価の基が好ましく、アセチル基（酢酸から誘導される1価の基）がより好ましい。

[0108] 本発明に係るポリエステルは、重量平均分子量は、300～3000の範囲であることが好ましく、400～2000の範囲であることがより好ましい。重量平均分子量は前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC

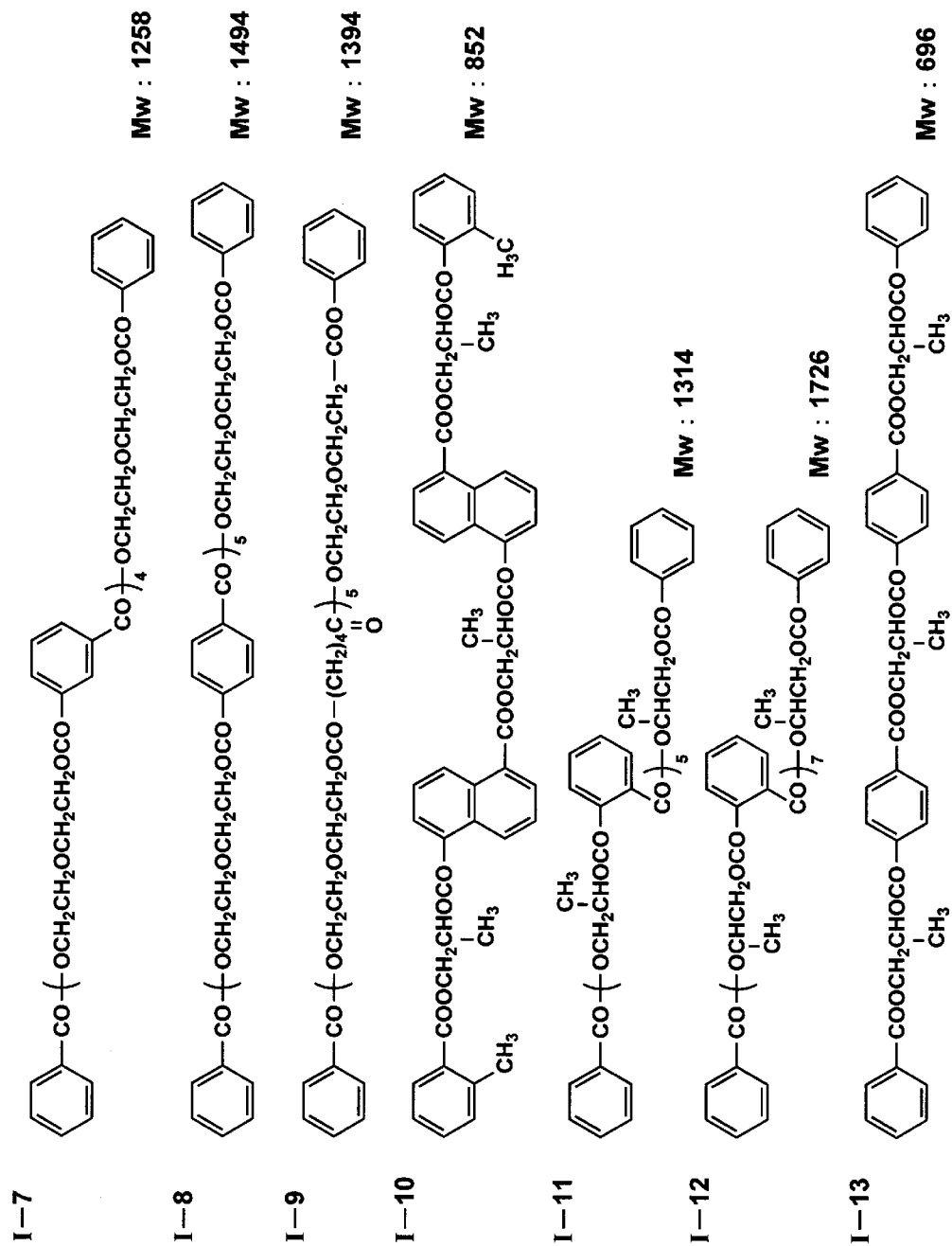
）によって測定することができる。

[0109] 以下、一般式（I）で表される構造を有する本発明に係るジカルボン酸とジオールとの重縮合物（ポリエステル）の具体例 I-1～I-19 を示すが、これに限定されるものではない。

[0110] [化1]



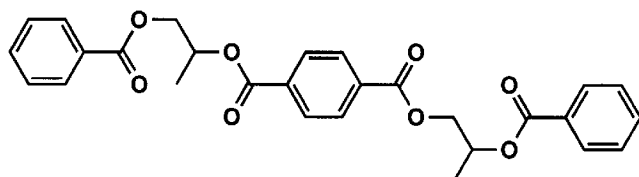
[0111] [化2]



[0112]

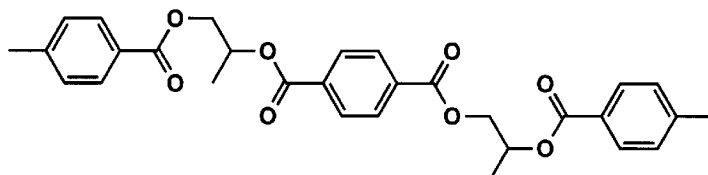
[化3]

I-14



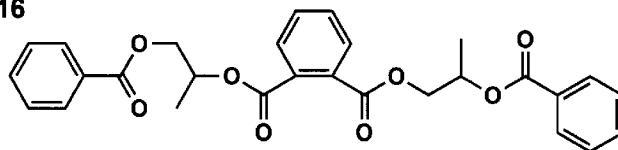
Mw : 491

I-15



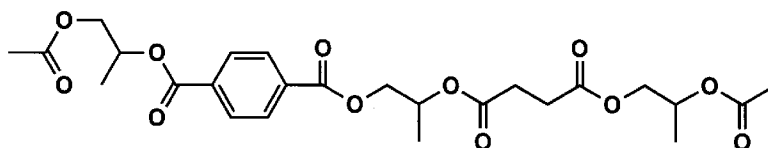
Mw : 519

I-16



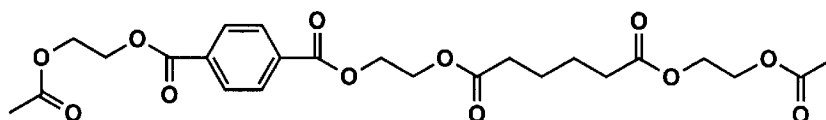
Mw : 491

I-17



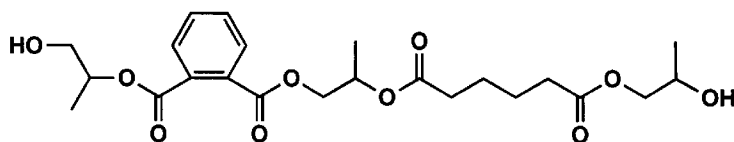
Mw : 525

I-18



Mw : 510

I-19



Mw : 469

[0113] 以下に、本発明に係るジカルボン酸とジオールとの重縮合物であるポリエステル P 1 ～ P 8 の合成の一例を示す。

[0114] 〈ポリエステル P 1 の合成〉

エチレングリコールを 180 g、無水フタル酸を 278 g、アジピン酸を 91 g、安息香酸を 610 g と、0.191 g のエステル化触媒であるテトライソプロピルチタネートを、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた 2 L の四つ口フラスコに添加し、窒素気流中で 230℃ になるまで攪拌しながら徐

々に昇温し、重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後、200℃で未反応のエチレングリコールを減圧留去することにより、ポリエステルP1を得た。ポリエステルP1の酸価は0.20 (KOH mg/g)、数平均分子量は450であった。

[0115] 〈ポリエステルP2の合成〉

1, 2-プロピレングリコールを251 g、無水フタル酸を244 g、アジピン酸を103 g、安息香酸を610 gと、エステル化触媒として0.191 gのテトライソプロピルチタネートを、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた2 Lの四つ口フラスコに添加し、窒素気流中で230℃になるまで攪拌しながら徐々に昇温し、重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後、200℃で未反応の1, 2-プロピレングリコールを減圧留去することにより、ポリエステルP2を得た。ポリエステルP2の酸価は0.10 (KOH mg/g)、数平均分子量は450であった。

[0116] 〈ポリエステルP3の合成〉

1, 4-ブタンジオールを330 g、無水フタル酸を244 g、アジピン酸を103 g、安息香酸を610 gと、エステル化触媒として0.191 gのテトライソプロピルチタネートを、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた2 Lの四つ口フラスコに添加し、窒素気流中で230℃になるまで、攪拌しながら徐々に昇温し、重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後、200℃で未反応の1, 4-ブタンジオールを減圧留去することにより、ポリエステルP3を得た。ポリエステルP3の酸価は0.50 (KOH mg/g)、数平均分子量は2000であった。

[0117] 〈ポリエステルP4の合成〉

1, 2-プロピレングリコールを251 g、テレフタル酸を354 g、安息香酸を610 gと、エステル化触媒として0.191 gのテトライソプロピルチタネートを、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた2 Lの四つ口フラスコに添加し、窒素気流中で230℃になるまで攪拌しながら徐々に昇温し、重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後、200℃で未反

応の1, 2-プロピレングリコールを減圧留去することにより、ポリエステルP4を得た。ポリエステルP4の酸価は0.10 (KOHmg/g)、数平均分子量は400であった。

[0118] <ポリエステルP5の合成>

1, 2-プロピレングリコールを251g、テレフタル酸を354g、p-トリロイル酸を680gと、エステル化触媒として0.191gのテトライソプロピルチタネートを、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた2Lの四つ口フラスコに添加し、窒素気流中で230℃になるまで攪拌しながら徐々に昇温し、重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後、200℃で未反応の1, 2-プロピレングリコールを減圧留去することにより、ポリエステルP5を得た。ポリエステルP5の酸価は0.30 (KOHmg/g)、数平均分子量は400であった。

[0119] <ポリエステルP6の合成>

1, 2-プロピレングリコールを180g、アジピン酸を292gと、エステル化触媒として0.191gのテトライソプロピルチタネートを、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた2Lの四つ口フラスコに添加し、窒素気流中で200℃になるまで、攪拌しながら徐々に昇温し、重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後、200℃で未反応の1, 2-プロピレングリコールを減圧留去することにより、ポリエステルP6を得た。ポリエステルP6の酸価は0.10 (KOHmg/g)、数平均分子量は400であった。

[0120] <ポリエステルP7の合成>

エチレングリコールを160g、アジピン酸を292gと、エステル化触媒として0.191gのテトライソプロピルチタネートを、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた2Lの四つ口フラスコに添加し、窒素気流中で200℃になるまで、攪拌しながら徐々に昇温し、重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後、200℃で未反応のエチレングリコールを減圧留去することにより、ポリエステルP7を得た。ポリエステルP7の酸価は0.

10 (KOHmg/g)、数平均分子量は1000であった。

[0121] 〈ポリエステルP8の合成〉

エチレングリコールを251g、無水フタル酸を244g、セバシン酸を200g、安息香酸を610gと、エステル化触媒として0.191gのテトライソプロピルチタネートを、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた2Lの四つ口フラスコに添加し、窒素気流中で230℃になるまで、攪拌しながら徐々に昇温し、重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後、200℃で未反応のエチレングリコールを減圧留去することにより、ポリエステルP8を得た。ポリエステルP8の酸価は0.50 (KOHmg/g)、数平均分子量は2000であった。

[0122] 本発明において、ジカルボン酸とジオールとの重縮合物の保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムにおける含有量は、好ましくは1～40質量%の範囲内であり、より好ましくは1.5～15質量%の範囲内であり、さらに好ましくは2～12質量%の範囲内である。上記範囲内であると、可塑性としての付与効果が発現でき、本発明に係るセルロースエステルフィルムのマルテンス硬度を所望の条件に制御しやすくなる。

[0123] [その他の添加剤]

本発明に係るセルロースエステルフィルム（セルロースアセレートフィルム）においては、（1）糖エステル、既に上記でその詳細を説明した（2）ジカルボン酸とジオールとの重縮合物、（3）リン酸エステル化合物、（4）脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステル類、及び（5）グリコール酸のエステル類の化合物群の中から、少なくとも3種の化合物を含有することが、マルテンス硬度を本発明で規定する範囲内に制御しやすくなる観点から好ましい。

[0124] （1）糖エステル

本発明に係るセルロースエステルフィルム（セルロースアセレートフィルム）においては、セルロースエステル以外の糖エステルを含有することが好ましい。

- [0125] 本発明に係る糖エステルとしては、ピラノース環又はフラノース環の少なくとも1種を1個以上、12個以下有し、その構造のOH基の全て若しくは一部をエステル化した糖エステルであることが好ましい。
- [0126] 本発明に係る糖エステルとは、フラノース環及びピラノース環の少なくとも一つを含む化合物であり、単糖類であっても、糖構造が2～12個連結した多糖類であってもよい。そして、糖エステルは、糖構造が有するOH基の少なくとも一つがエステル化された化合物が好ましい。糖エステルのエステル化率は、ピラノース環又はフラノース環内に存在するOH基の50%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましく、80%以上であることが特に好ましい。50%以上であれば、セルロースエステルフィルムを成膜する際の延伸及び乾燥工程において、熱でフィルムが着色するのを防止することができる。
- [0127] 本発明に係るセルロースエステルフィルムは、マルテンス硬度を制御する観点から、糖エステルをセルロースエステルフィルムに対して1～30質量%の範囲で含有することが好ましく、5～30質量%の範囲で含有することがより好ましい。
- [0128] 糖エステルを構成する糖の例には、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、キシロース、あるいはアラビノース、ラクトース、スクロース、ニストース、1F-フラクトシルニストース、スタキオース、マルチトール、ラクチトール、ラクチュロース、セロビオース、マルトース、セロトリオース、マルトトリオース、ラフィノースあるいはケストースなどが含まれる。さらに、糖エステルを構成する糖の例には、ゲンチオビオース、ゲンチオトリオース、ゲンチオテトラオース、キシロトリオース、ガラクトシルスクロースなども含まれる。もちろん、糖はこれらに限定されない。糖エステルを構成する糖構造は、特にピラノース環とフラノース環を両方含むことが好ましい。
- [0129] 糖エステルを構成する糖の好ましい例は、スクロース、ケストース、ニストース、1F-フラクトシルニストース、スタキオースなどであり、更に好

ましくは、スクロースである。

[0130] 糖エステルでは、ピラノース環又はフラノース環中のOH基の全て又は一部がエステル化されている。エステル化のためのモノカルボン酸は、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。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。

[0131] 糖エステルのエステルを構成する好ましい脂肪族モノカルボン酸の例には、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、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、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、オクテン酸等の不飽和脂肪酸などが含まれる。その中でも、特に、酢酸及び酪酸が好ましい。

[0132] 糖エステルのエステルを構成する好ましい脂環族モノカルボン酸の例には、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、又はそれらの誘導体が含まれる。

[0133] 糖エステルのエステルを構成する好ましい芳香族モノカルボン酸の例には、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、アルコキシ基を導入した芳香族モノカルボン酸、ケイ皮酸、ベンジル酸、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上有する芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体が含まれる。より具体的には、キシリル酸、ヘメリト酸、メシチレン酸、プレーニチル酸、 γ -イソジュリル酸、ジュリル酸、メシト酸、 α -イソジュリル酸、クミン酸、 α -トルイル酸、ヒドロアトロパ酸、アトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、サリチル酸、*o*-アニス酸、*m*-アニス酸、*p*-アニス酸、クレオソート酸

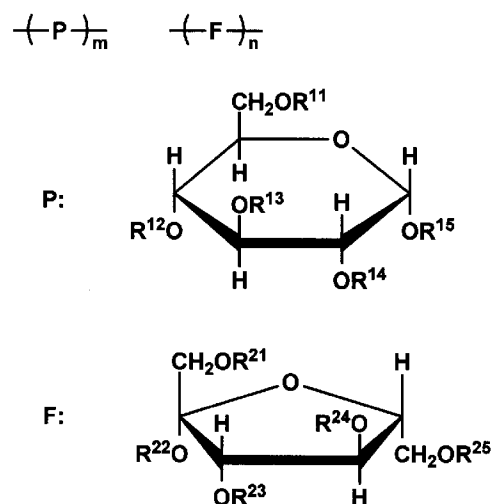
、*o*-ホモサリチル酸、*m*-ホモサリチル酸、*p*-ホモサリチル酸、*o*-ピロカテク酸、 β -レスルシル酸、バニリン酸、イソバニリン酸、ベラトルム酸、*o*-ベラトルム酸、没食子酸、アサロン酸、マンデル酸、ホモアニス酸、ホモバニリン酸、ホモベラトルム酸、*o*-ホモベラトルム酸、フタロン酸、*p*-クマル酸が含まれ、特に安息香酸が好ましい。また、芳香族者カルボン酸を有した糖エステルと、脂肪族を有した糖エステルとを混合して用いることも好ましい。

[0134] オリゴ糖のエステル化合物は、本発明における糖エステルとして用いることができる。オリゴ糖は、デンプン、ショ糖等にアミラーゼなどの酵素を作用させて製造されるもので、好ましいオリゴ糖の例には、マルトオリゴ糖、イソマルトオリゴ糖、フラクトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、キシロオリゴ糖が挙げられる。

[0135] 糖エステルは、下記一般式（A）で表されるピラノース環又はフラノース環の少なくとも1種を、1個以上、12個以下縮合した化合物である。一般式（A）における $R^{11} \sim R^{15}$ 、 $R^{21} \sim R^{25}$ は、各々炭素数が2～22のアシル基又は水素原子を表し、 m 及び n は各々0～12の整数であり、 $m+n$ は1～12の整数である。

[0136] [化4]

一般式(A)



[0137] 上記一般式 (A) において、 $R^{11} \sim R^{15}$ 、 $R^{21} \sim R^{25}$ は、各々ベンゾイル基又は水素原子であることが好ましい。ベンゾイル基は置換基を有していてもよく、例えば、置換基として、アルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、フェニル基が挙げられ、更にこれらのアルキル基、アルケニル基、フェニル基は置換基を有していてもよい。オリゴ糖のエステル化合物も、他の糖エステルと同様な方法で製造することができる。

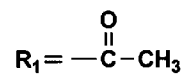
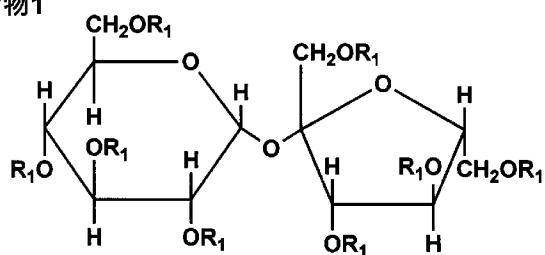
[0138] 本発明に係る糖エステルは、脂肪族アルキル基又は芳香族アルキル基の置換基を有し、脂肪族アルキル基の数を A_L 、及び芳香族アルキル基の数を A_R としたときに、当該脂肪族アルキル基の数が当該芳香族アルキル基の数より多い ($A_R < A_L$) ことが、本発明の目的効果をより発現できる観点から好ましい。

[0139] 以下に、本発明に係る糖エステルの具体例として化合物 1 ～化合物 24 を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

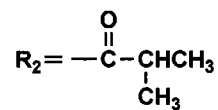
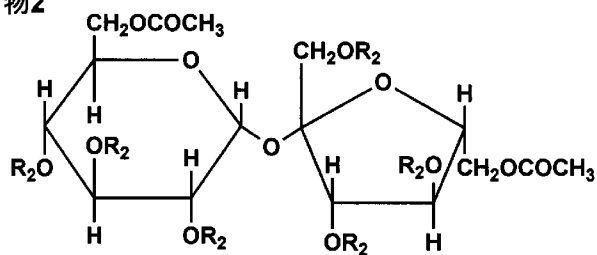
[0140]

[化5]

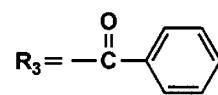
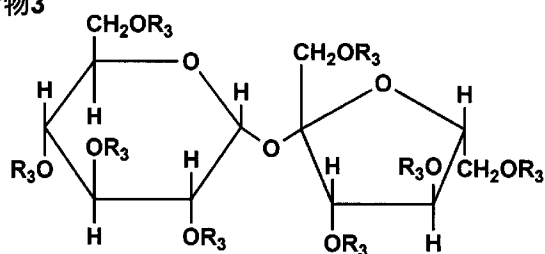
化合物1



化合物2

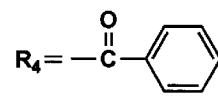
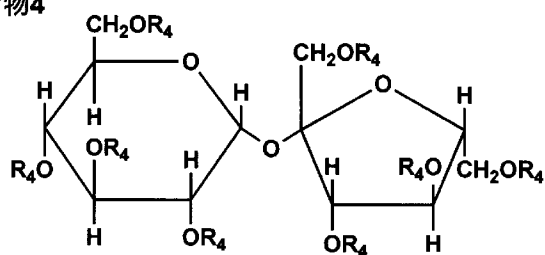


化合物3



平均置換度7.0

化合物4

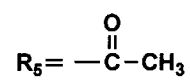
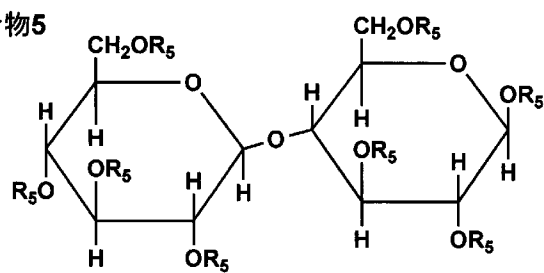


平均置換度6.5

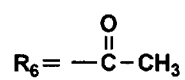
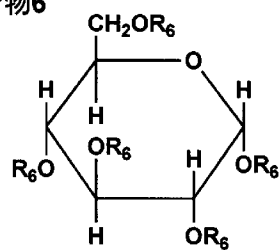
[0141]

[化6]

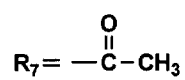
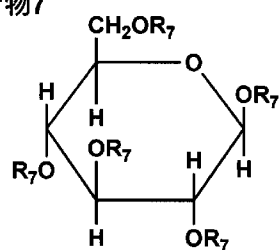
化合物5



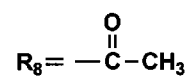
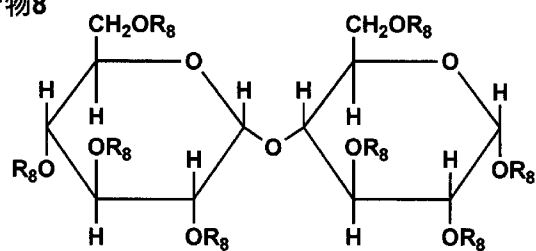
化合物6



化合物7



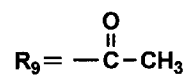
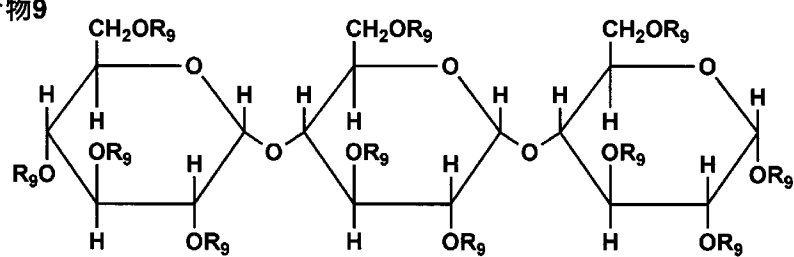
化合物8



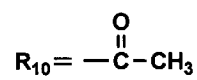
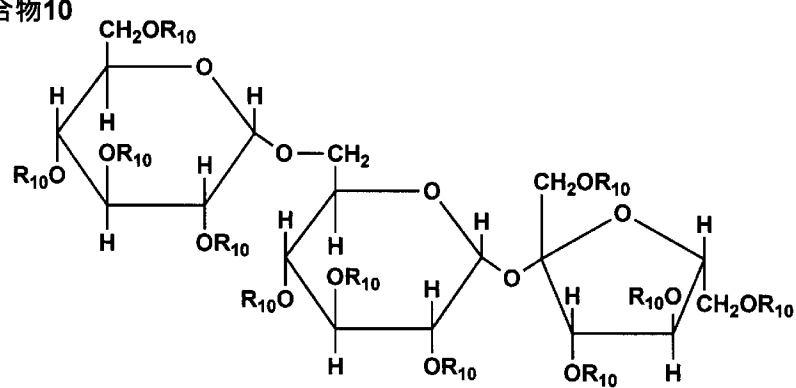
[0142]

[化7]

化合物9



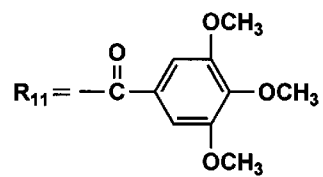
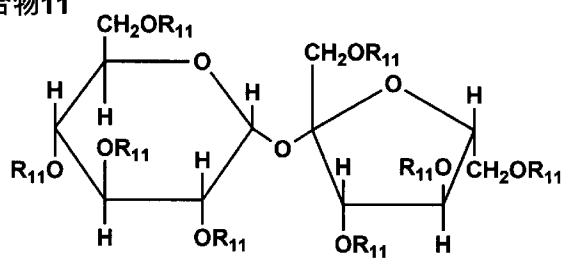
化合物10



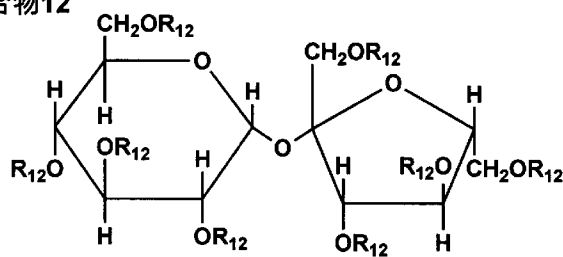
[0143]

[化8]

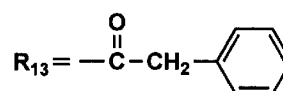
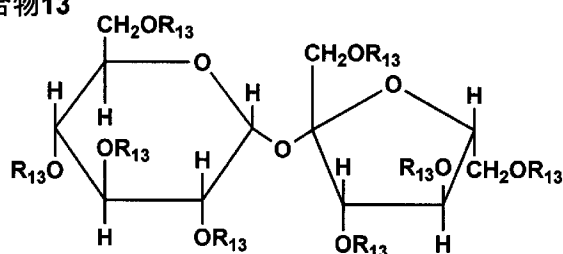
化合物11



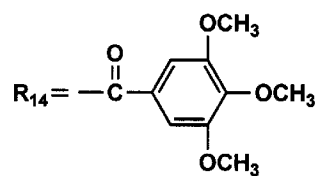
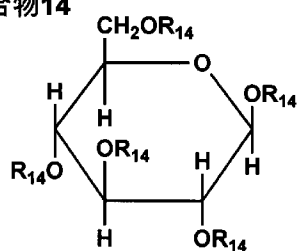
化合物12



化合物13



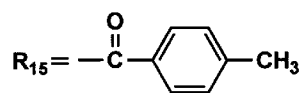
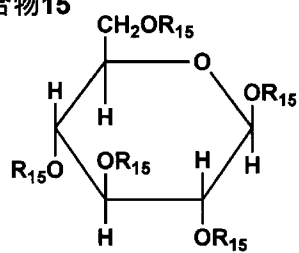
化合物14



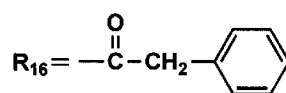
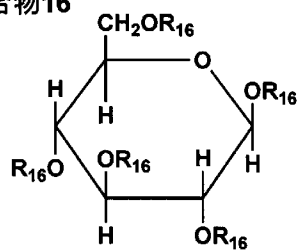
[0144]

[化9]

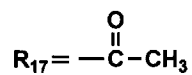
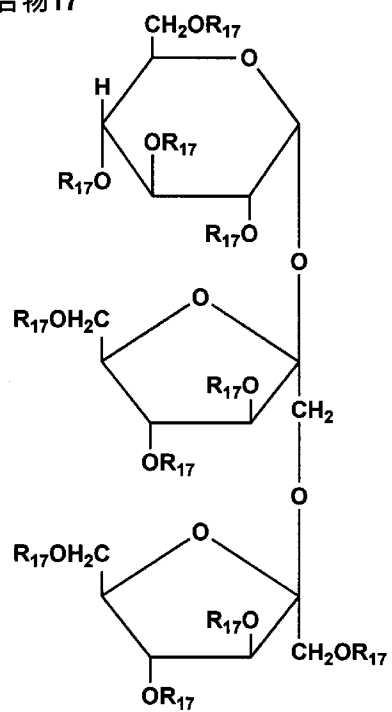
化合物15



化合物16



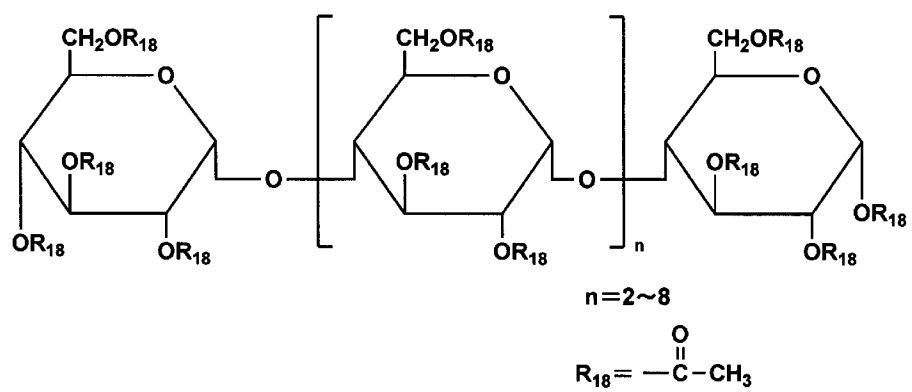
化合物17



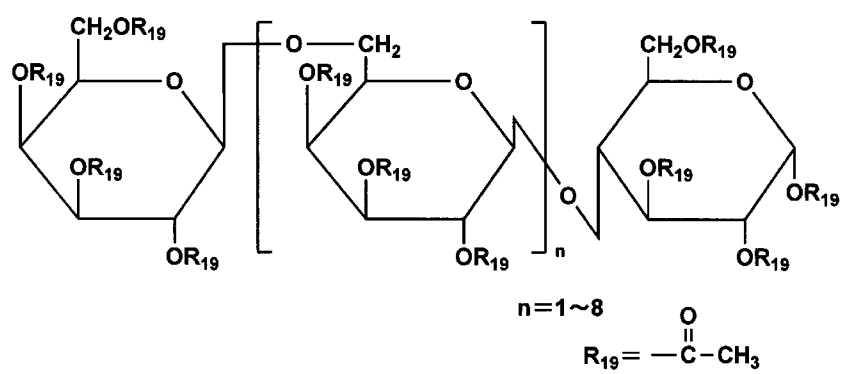
[0145]

[化10]

化合物18



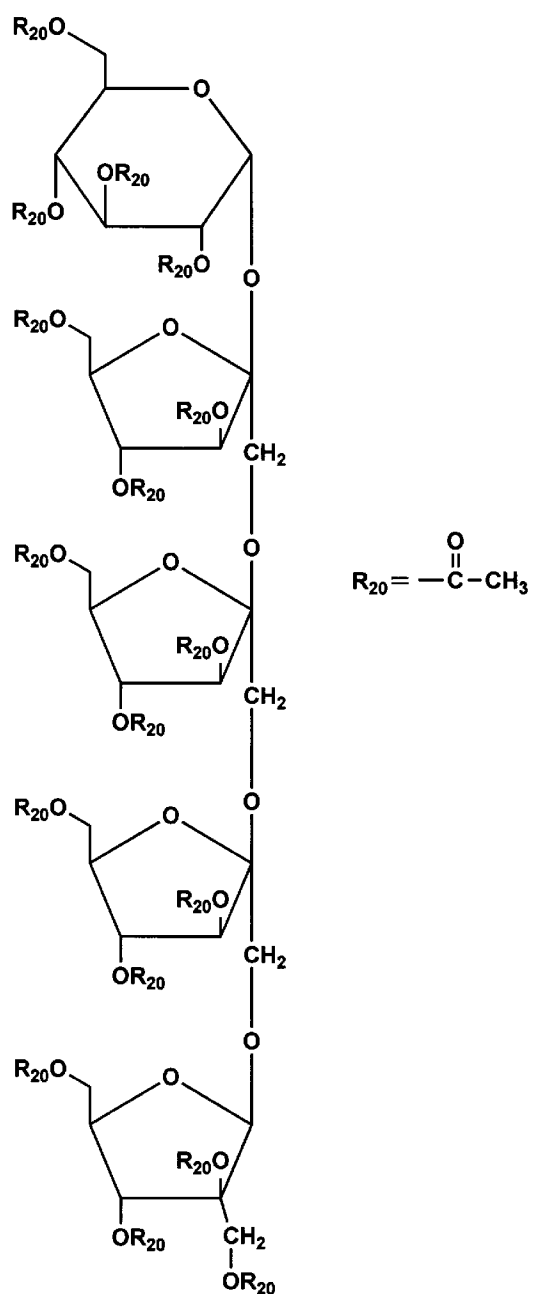
化合物19



[0146]

[化11]

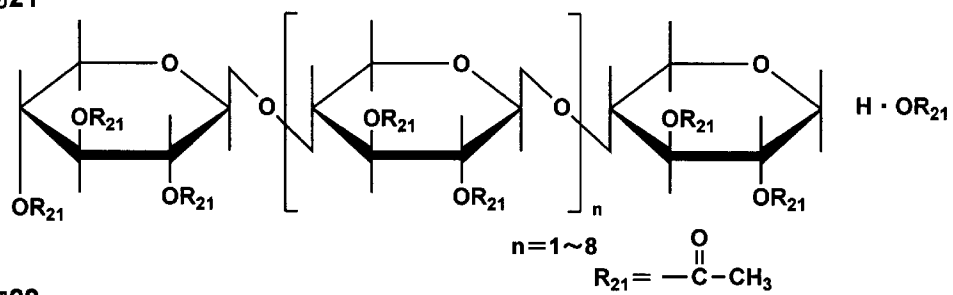
化合物20



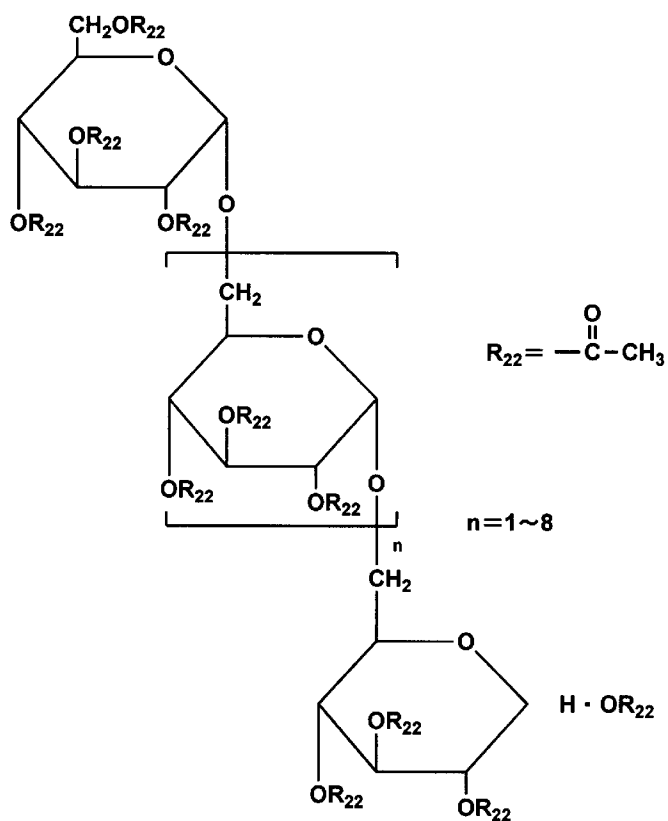
[0147]

[化12]

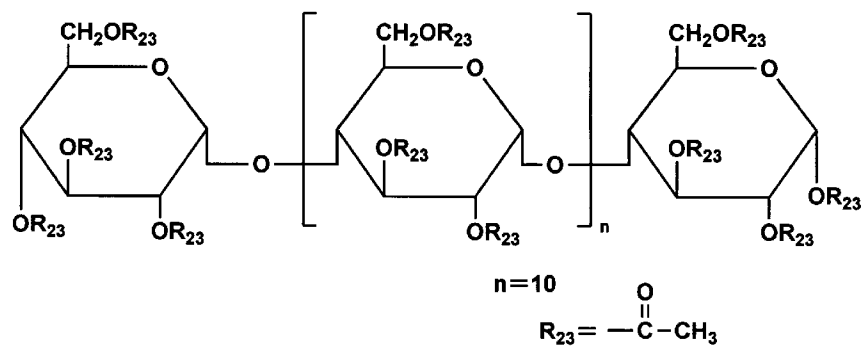
化合物21



化合物22



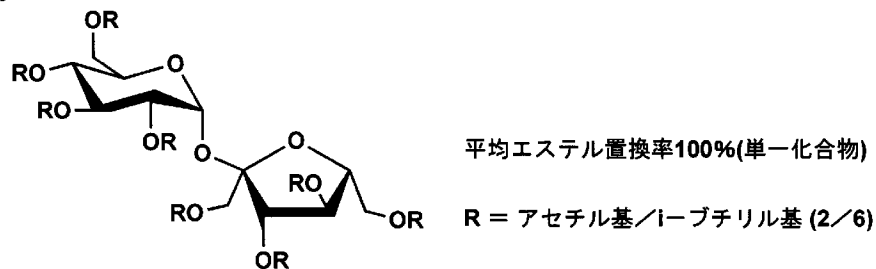
化合物23



[0148]

[化13]

化合物24



[0149] 本発明に係る糖エステルは、前述の糖に、アシル化剤（エステル化剤ともいい、例えば、アセチルクロライドの酸ハロゲン化物、無水酢酸等の無水物等が挙げられる。）を反応させることによって製造することが可能である。置換度の分布は、アシル化剤の量、添加タイミング、エステル化反応時間の調節によってなされるが、置換度違いの糖エステルの混合、あるいは純粋に単離した置換度違いの化合物を混合することが好ましい。

[0150] （３）リン酸エステル化合物

本発明に適用可能なリン酸エステル化合物としては、トリアリールリン酸エステル、ジアリールリン酸エステル、モノアリールリン酸エステル、アリールホスホン酸化合物、アリールホスフィンオキシド化合物、縮合アリールリン酸エステル、ハロゲン化アルキルリン酸エステル、含ハロゲン縮合リン酸エステル、含ハロゲン縮合ホスホン酸エステル、含ハロゲン亜リン酸エステル等が挙げることができる。

[0151] 具体的なリン酸エステル化合物としては、トリフェニルホスフェート、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド、フェニルホスホン酸、トリス（β-クロロエチル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、トリス（トリブロモネオペンチル）ホスフェート等が挙げられる。

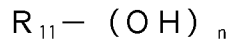
[0152] （４）脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステル類

本発明に係る保護フィルムAを構成するセルロースエステルフィルムにおいては、多価アルコールエステル類を適用することが好ましいが、本発明に適用可能な多価アルコールエステル類の一つとしては、2価以上の脂肪族多

価アルコールとモノカルボン酸のエステルとからなる化合物（以下、本発明に係る多価アルコールエステル類ともいう。）であり、分子内に芳香環又はシクロアルキル環を有する化合物が好ましい。好ましくは2～20価の脂肪族多価アルコールエステルである。

[0153] 本発明に係る多価アルコールエステル類の形成に好ましく用いられる多価アルコールの一例としては、下記一般式（III）で表される化合物である。

[0154] 一般式（III）



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

[0155] 好ましい多価アルコールとしては、例えば、アドニトール、アラビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ジブチレングリコール、1,2,4-ブタントリオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ヘキサントリオール、ガラクトール、マンニトール、3-メチルペンタン-1,3,5-トリオール、ピナコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、キシリトール等が挙げられる。特に、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、キシリトールが好ましい。

[0156] 本発明に係る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。

[0157] 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。

[0158] 脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数が1～32の直鎖又は側鎖を有する脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数は1～20であることがさらに好ましく、炭素数が1～10であることが特に好ましい。

[0159] 好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチルーヘキサン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。その中でも、酢酸を含有させることが、セルロースアシレートとの相溶性が増すため好ましく、酢酸と他のモノカルボン酸を混合して用いることも好ましい。

[0160] 好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。

[0161] 好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環にアルキル基、メトキシ基又はエトキシ基等のアルコキシ基を1～3個を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上有する芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。特に安息香酸が好ましい。

[0162] 本発明に係る多価アルコールエステル類の分子量は、特に制限はないが、300～1500の範囲内であることが好ましく、350～750の範囲内であることがさらに好ましい。分子量が1500以下であれば、揮発し難くなるため好ましく、分子量が300以上であれば、透湿性、セルロースアシレートとの相溶性の点では好ましい。

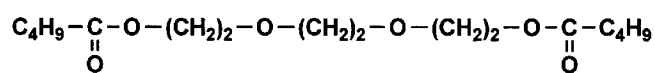
[0163] 本発明に係る多価アルコールエステル類に用いられるカルボン酸は 1 種類でもよいし、2 種以上の混合であってもよい。また、多価アルコール中の OH 基は、全てエステル化してもよいし、一部を未置換の状態で OH 基として残してもよい。

[0164] 以下に、本発明に適用可能な多価アルコールエステル類の具体的化合物 (ae-1) ~ (ae-34) を例示する。

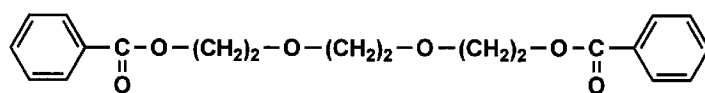
[0165]

[化14]

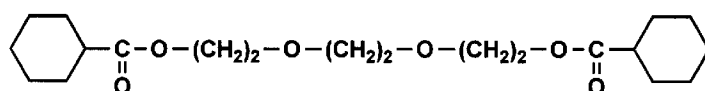
(ae-1)



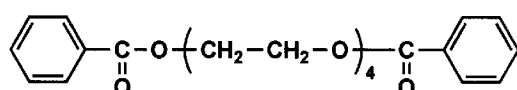
(ae-2)



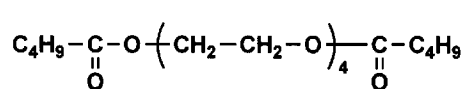
(ae-3)



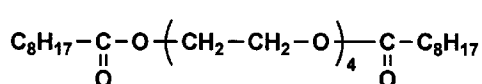
(ae-4)



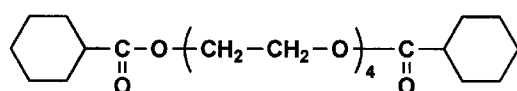
(ae-5)



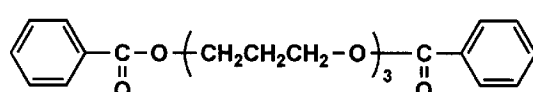
(ae-6)



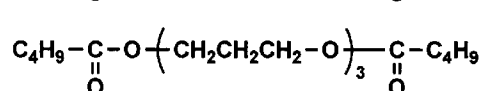
(ae-7)



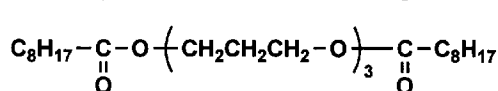
(ae-8)



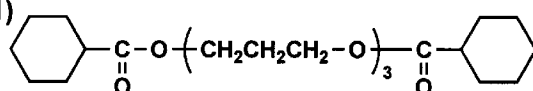
(ae-9)



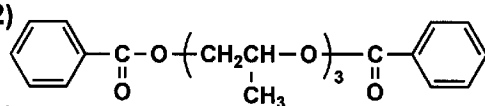
(ae-10)



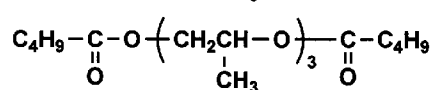
(ae-11)



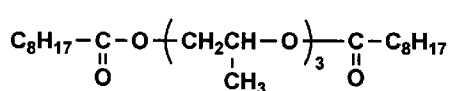
(ae-12)



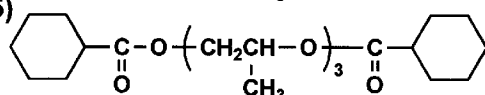
(ae-13)



(ae-14)



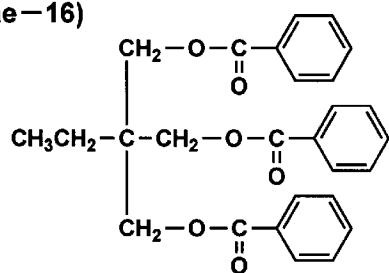
(ae-15)



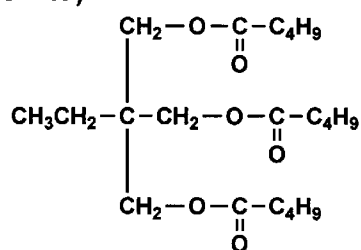
[0166]

[化15]

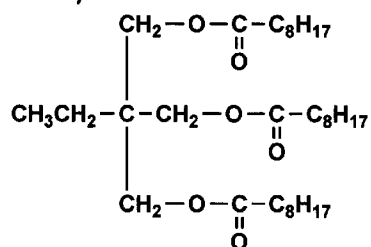
(ae-16)



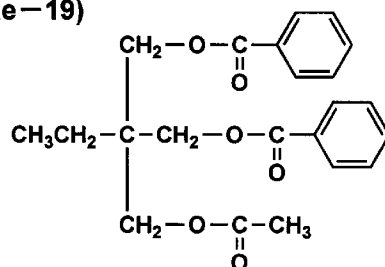
(ae-17)



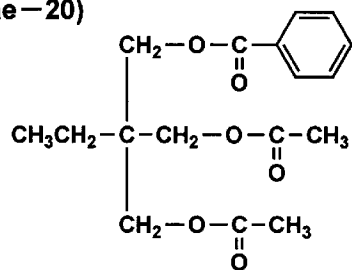
(ae-18)



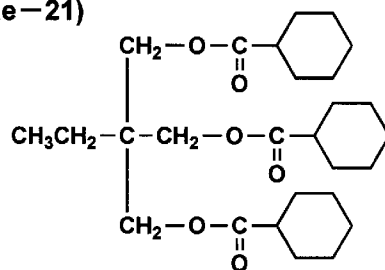
(ae-19)



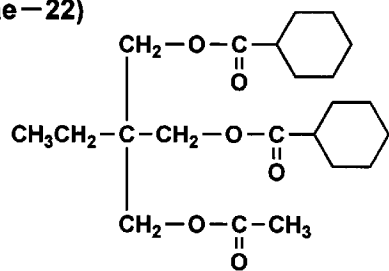
(ae-20)



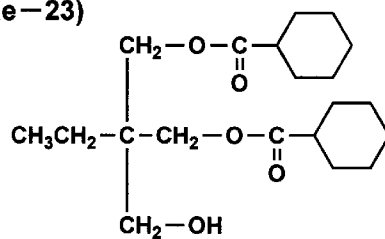
(ae-21)



(ae-22)



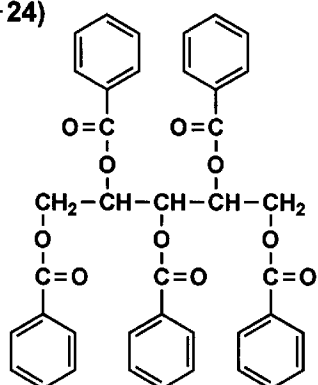
(ae-23)



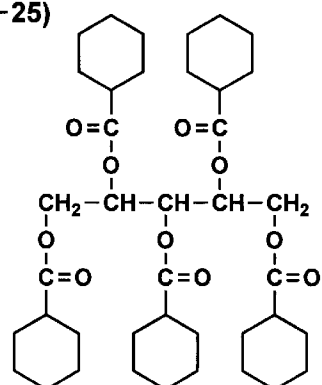
[0167]

[化16]

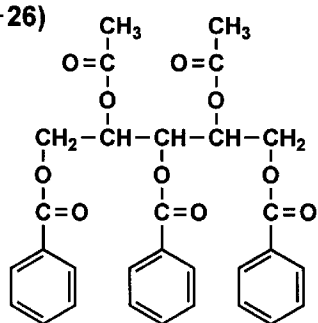
(ae-24)



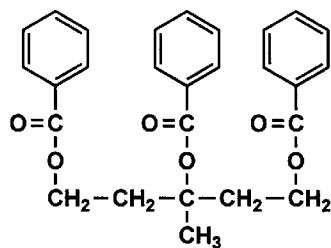
(ae-25)



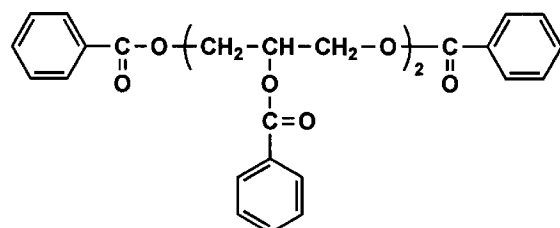
(ae-26)



(ae-27)



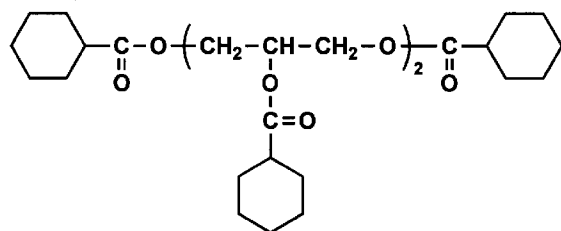
(ae-28)



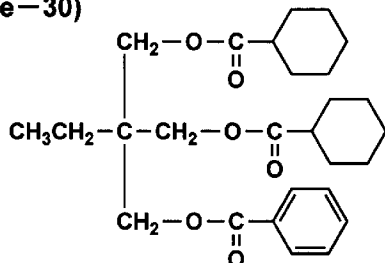
[0168]

[化17]

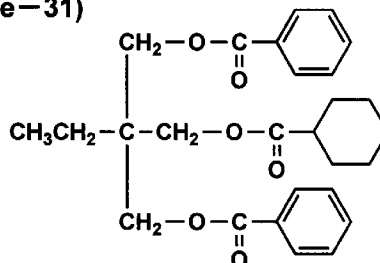
(ae-29)



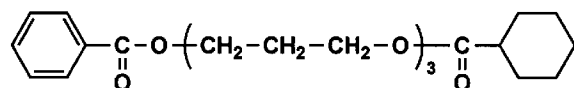
(ae-30)



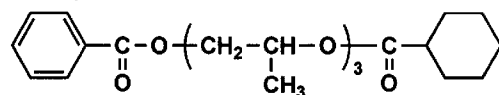
(ae-31)



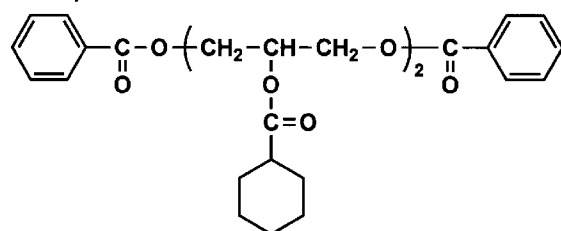
(ae-32)



(ae-33)



(ae-34)



[0169] (5) グリコール酸のエステル類

また、本発明においては、多価アルコールエステル類の一種として、グリコール酸のエステル類（グリコレート化合物）を用いることが好ましい。

[0170] 本発明に適用可能なグリコレート化合物としては、特に限定されないが、アルキルフタリルアルキルグリコレート類が好ましく用いることができる。

[0171] アルキルフタリルアルキルグリコレート類としては、例えば、メチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチ

ルフタリルオクチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルメチルグリコレート、ブチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルオクチルグリコレート、エチルフタリルオクチルグリコレート、オクチルフタリルメチルグリコレート、オクチルフタリルエチルグリコレート等が挙げられ、好ましくはエチルフタリルエチルグリコレートである。

[0172] (6) 可塑剤

本発明に係るセルロースエステルフィルムには、上記糖エステル、ジカルボン酸とジオールの縮合物、リン酸エステル化合物、脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステル類、グリコール酸のエステル類以外に、分子量が10000以下の公知の可塑剤の効果を阻害しない範囲で用いることもできる。

[0173] 可塑剤の含有量は、セルロースエステル（セルロースアセテート）に対して好ましくは1～20質量%の範囲であり、より好ましくは4.0～15質量%の範囲である。可塑剤の含有量が上記範囲内であると、可塑性の付与効果が発現でき、セルロースエステルフィルムからの可塑剤の耐染みだし性にも優れる。

[0174] (7) その他の添加剤

〈7.1〉紫外線吸収剤

本発明に係るセルロースエステルフィルムには、液晶表示装置の表面側（視認側）に配置する保護フィルムAとして用いるものであり、紫外線吸収剤を含有することが耐光性を向上する観点から好ましい。紫外線吸収剤は400nm以下の紫外線を吸収することで、耐光性を向上させることを目的としており、特に波長370nmにおける透過率が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。

- [0175] 本発明で好ましく用いられる紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤であり、特に好ましくはベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤及びベンゾフェノン系紫外線吸収剤である。
- [0176] 本発明に適用可能な紫外線吸収剤の具体例としては、5-クロロ-2-(3,5-ジ-sec-ブチル-2-ヒドロキシルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、(2-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2,4-ベンジルオキシベンゾフェノン等があり、また、チヌビン109、チヌビン171、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328、チヌビン928等のチヌビン類があり、これらはいずれもBASFジャパン社製の市販品であり、好ましく使用できる。これらの紫外線吸収剤の中では、ハロゲンフリーの化合物が好ましい。
- [0177] この他には、1,3,5トリアジン環を有する化合物等の円盤状化合物も紫外線吸収剤として好ましく用いられる。
- [0178] 本発明に係るセルロースエステルフィルムは、紫外線吸収剤を2種以上含有することが好ましい。
- [0179] また、紫外線吸収剤としては高分子紫外線吸収剤も好ましく用いることができ、特に特開平6-148430号公報に記載のポリマータイプの紫外線吸収剤を好ましく用いることができる。また、紫外線吸収剤は、ハロゲン基を有していないことが好ましい。
- [0180] 紫外線吸収剤の添加方法は、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコールやメチレンクロライド、酢酸メチル、アセトン、ジオキソラン等の有機溶媒あるいはこれらの混合溶媒に紫外線吸収剤を溶解してから、セルロースエステルフィルムの成膜に用いるドープに添加するか、又は直接ドープ調製時に添加してもよい。
- [0181] また、紫外線吸収剤が無機粉体のような有機溶媒に溶解しないものは、有

機溶媒とセルロースエステル（セルロースアセテート）の混合液中にディゾルバーやサンドミルを使用し、分散してからドープに添加する。

[0182] 紫外線吸収剤の使用量は、紫外線吸収剤の種類、使用条件等により様ではないが、セルロースエステルフィルムの乾燥膜厚が15～50 μ mの範囲内である場合には、セルロースエステルフィルムに対して0.5～10質量%の範囲内で添加することが好ましく、0.6～4質量%の範囲内が更に好ましい。

[0183] 〈7.2〉酸化防止剤

酸化防止剤は、劣化防止剤ともいわれている。高湿高温環境下に液晶画像表示装置などが長期間置かれた場合には、構成しているセルロースエステルフィルムの劣化が生じる場合があり、そのような劣化を防止する目的で、セルロースエステルフィルム中に酸化防止剤を添加することが好ましい。

[0184] 酸化防止剤は、例えば、セルロースエステルフィルム中の残留溶媒に含まれるハロゲンやリン酸系可塑剤のリン酸等によりセルロースエステルフィルムが分解するのを遅らせたり、抑制したりする役割を有する。

[0185] 本発明に適用可能な酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系化合物が好ましく用いられ、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-（3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、2,4-ビス-（*n*-オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ）-1,3,5-トリアジン、2,2-チオージエチレンビス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、オクタデシル-3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、*N,N'*-ヘキサメチレンビス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド）、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリ

ス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、トリス－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－イソシアヌレート等を挙げることができる。

[0186] 特に、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ペンタエリスリチル－テトラキス〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、トリエチレングリコール－ビス〔３－（３－ｔ－ブチル－５－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕が好ましい。また、例えば、Ｎ，Ｎ’－ビス〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニル〕ヒドラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）フォスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。

[0187] これらの化合物の添加量は、セルロースエステル（セルロースアセテート）に対して質量割合で１ｐｐｍ～１．０％の範囲内が好ましく、１０～１０００ｐｐｍの範囲内であることが更に好ましい。

[0188] 〈７．３〉微粒子（マツト剤）

本発明に係るセルロースエステルフィルムには、表面の滑り性を高めるため、必要に応じて微粒子（マツト剤）を含有させてもよい。

[0189] 微粒子は、無機微粒子であっても有機微粒子であってもよい。無機微粒子の例としては、二酸化ケイ素（シリカ）、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムなどが含まれる。中でも、二酸化ケイ素や酸化ジルコニウムが好ましく、得られるフィルムのヘイズの増大を抑制することができる点から、より好ましくは二酸化ケイ素である。

[0190] 二酸化ケイ素の微粒子は市販品としても入手可能であり、例えば、アエロジルＲ９７２、Ｒ９７２Ｖ、Ｒ９７４、Ｒ８１２、２００、２００Ｖ、３００、Ｒ２０２、ＯＸ５０、ＴＴ６００、ＮＡＸ５０（以上、日本アエロジル

(株)製)、シーホスターKE-P10、KE-P30、KE-P50、KE-P100(以上、日本触媒(株)製)などが挙げられる。中でも、アエロジルR972V、NAX50、シーホスターKE-P30などが、得られるフィルムのヘイズを低く保ちつつ、摩擦係数を低減させることができるため特に好ましい。

[0191] 微粒子の一次粒子径は、5～50nmの範囲内であることが好ましく、7～20nmの範囲内であることがより好ましい。一次粒子径が大きい方が、得られるフィルムの滑り性を高める効果は大きい、透明性が低下しやすい。そのため、微粒子は、粒子径が0.05～0.3 μ mの範囲内にある二次凝集体(二次粒子)として含有されていてもよい。微粒子の一次粒子又はその二次凝集体の大きさは、透過型電子顕微鏡にて倍率50万～200万倍で一次粒子又は二次凝集体を観察し、一次粒子又は二次凝集体100個の粒子径の平均値として求めることができる。

[0192] 微粒子の添加量は、セルロースエステル(セルロースアセテート)に対して0.05～1.0質量%の範囲内であることが好ましく、0.1～0.8質量%の範囲内であることがより好ましい。

[0193] [セルロースエステルフィルムの製造方法]

本発明に係る保護フィルムA(セルロースエステルフィルム)であるセルロースアセテートフィルムの製造方法としては、通常のインフレーション法、T-ダイ法、カレンダー法、切削法、流延法、エマルジョン法、ホットプレス法等の公知の各種成膜製造法を使用することができるが、着色の抑制、異物欠点の抑制、ダイラインなどの光学欠点の抑制などの観点から、成膜方法としては、溶液流延成膜法又は熔融流延成膜法から選択することが好ましく、特に溶液流延法であることが、マルテンス硬度分布が均一な表面を得ることができる観点から好ましい。

[0194] [溶液流延成膜法]

以下、本発明に係る保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムの製造方法として、溶液流延法による製造例について説明する。

[0195] 本発明に係るセルロースエステルフィルムを溶液流延法で製造する場合、セルロースエステル等を溶解してドープを調製するが、ドープを調製するのに有用な有機溶媒は、セルロースエステル（セルロースアセテート）及びその他の化合物を同時に溶解するものであれば制限なく用いることができる。

[0196] 例えば、塩素系有機溶媒としては、塩化メチレン、非塩素系有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2, 2, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン等を挙げることができ、塩化メチレン、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトンを好ましく使用することができる。

[0197] ドープには、上記有機溶媒の他に、1～40質量%の炭素数が1～4の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有させることが好ましい。ドープ中で当該脂肪族アルコールの比率が高くなるとウェブがゲル化し、金属支持体からの剥離が容易になり、また、当該脂肪族アルコールの割合が少ないときは、非塩素系有機溶媒系でのセルロースエステル（セルロースアセテート）及びその他の化合物の溶解を促進する役割もある。

本発明に係るセルロースエステルフィルムの成膜においては、得られるセルロースエステルフィルムの面内におけるマルテンス硬度の均一性を高め、幅手方向におけるマルテンス硬度の変動係数を10%以下に抑える点から、アルコール濃度が0.5～4.0質量%の範囲内にあるドープを用いて成膜する方法を適用することが好ましい。

[0198] 特に、メチレンクロライド、及び炭素数が1～4の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有する溶媒に、セルロースエステル（セルロースアセテート）及びその他の化合物を、計15～45質量%の範囲内で溶解させたド

ープ組成物を用いることが好ましい。

[0199] 炭素数が1～4の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*s*o*-プロパノール、*n*-ブタノール、*s*ec-ブタノール、*t*er*t*-ブタノールを挙げることができる。これらの内、ドーブの安定性、沸点も比較的低く、乾燥性もよいこと等からメタノール及びエタノールが好ましい。

[0200] 以下、本発明に係るセルロースエステルフィルムの好ましい成膜方法の具体的な内容について説明する。

[0201] 1) 溶解工程

セルロースエステル（セルロースアセテート）に対する良溶媒を主とする有機溶媒に、溶解釜中で当該セルロースエステル（セルロースアセテート）、場合によって、本発明に適用可能な添加剤である、糖エステル、重縮合物（ポリエステル）、多価アルコールエステル、又はその他の化合物を攪拌しながら溶解してドーブを調製する工程、あるいは該セルロースエステル（セルロースアセテート）溶液に、本発明に適用可能な添加剤である糖エステル、ポリエステル、多価アルコールエステル、又はその他の化合物溶液を混合して主溶解液であるドーブを調製する工程である。

[0202] 本発明に係るセルロースエステル（セルロースアセテート）の成膜工程においては、アルコール濃度が0.5～4.0質量%の範囲内であるドーブを用いて成膜して、セルロースエステルフィルムを作製することが好ましい態様の一つである。

[0203] セルロースエステル（セルロースアセテート）と、本発明に好適に用いられる添加剤である糖エステル、ポリエステル、多価アルコールエステル、又はその他の化合物の溶解方法としては、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下で行う方法、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、特開平9-95544号公報、特開平9-95557号公報、又は特開平9-95538号公報等に記載されている冷却溶解法で行う方法、特開平11-21379号公報に記載されている高圧で行う方法等、種々の溶解方法を適用することができる。

が、特に、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法が好ましい。

[0204] ドープ中のセルロースエステル（セルロースアセテート）の濃度は、10～40質量%の範囲であることが好ましい。溶解中又は溶解後のドープに、各種化合物を加えて溶解あるいは分散した後、濾材を用いて濾過し、次いで、脱泡して送液ポンプで次工程に送る。

[0205] 濾過条件としては、捕集粒子径が0.5～5 μm の範囲内で、かつ濾水時間が10～25 sec / 100 mlの範囲内にある濾材を適用することが好ましい。

[0206] この方法では、例えば、マット材である微粒子の分散時に残存する凝集物や主ドープ添加時に生じる凝集物を、捕集粒子径が0.5～5 μm の範囲内で、かつ濾水時間が10～25 sec / 100 mlの範囲内にある濾材を用いることで、これらの凝集物だけ除去することができる。主ドープは、微粒子の濃度も添加液に比べ十分に低いため、濾過時に凝集物同士がくっついて急激な濾圧上昇することもない。

[0207] 図2は、本発明に好ましい溶液流延成膜方法のドープ調製工程、流延工程及び乾燥工程の一例を模式的に示した図である。

[0208] 各種添加剤は、仕込釜41で調製あるいは準備した後、ポンプ43により仕込釜41から濾過器44に送液し、濾過器44で大きな凝集物を除去した後、添加剤のストック釜42へ送液する。その後、各添加剤のストック釜42より主ドープ溶解釜1へ各種添加液を添加する。

[0209] その後、主ドープは、ポンプ2で主濾過器3に送液して濾過され、これに、別ラインで調製された紫外線吸収剤添加液が導管16よりインライン添加される。なお、紫外線吸収剤添加液の調製工程の詳細な説明は、省略する。

[0210] 多くの場合、主ドープには返材が10～50質量%の範囲内で含まれることがある。

[0211] 返材とは、セルロースエステルフィルムを細かく粉砕したフィルム片で、セルロースエステルフィルムを成膜するときに発生する、フィルムの両サイド部分を切り落としたフィルム端部や、擦り傷などでフィルムの規定値を越

えたセルロースエステルフィルム原反が使用される。

[0212] また、ドープ調製に用いられる樹脂の原料としては、あらかじめセルロースエステル（セルロースアセテート）及びその他の化合物などをペレット化したものも、好ましく用いることができる。

[0213] 2) 流延工程

ドープを、送液ポンプ（例えば、加圧型定量ギヤポンプ）を通して加圧ダイ30に送液し、無限に移送する無端の金属ベルト、例えば、ステンレスベルトや、あるいは回転する金属ドラム等の金属支持体31上の流延位置に、加圧ダイ30のスリットからドープを流延する工程である。

[0214] ダイの口金部分のスリット形状は調整することができ、膜厚を均一にしやすい加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイやTダイ等があり、いずれも好ましく用いられる。金属支持体の表面は鏡面となっている。成膜速度を上げるため、加圧ダイ30を金属支持体31上に2基以上設け、ドープ量を分割して積層塗設してもよい。あるいは複数のドープを同時に流延する共流延法によって積層構造のフィルムを得ることも好ましい成膜方法である。

[0215] 3) 溶媒蒸発工程

ウェブ（以下、流延用支持体上にドープを流延し、形成されたドープ膜をウェブという。）を流延用の金属支持体31上で加熱し、溶媒を蒸発させる工程である。

[0216] 溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法又は支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱方法が、乾燥効率が良く好ましい。また、それらを組み合わせる方法も好ましく用いられる。流延後の金属支持体31上のウェブを40～100℃の雰囲気下、支持体上で乾燥させることが好ましい。40～100℃の雰囲気下に維持するには、この温度の温風をウェブ上面に当てるか赤外線等の手段により加熱することが好ましい。

[0217] 面品質、透湿性、剥離性の観点から、30～120秒以内で当該ウェブを

金属支持体 3 1 から剥離することが好ましい。

[0218] 4) 剥離工程

金属支持体 3 1 上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置 3 3 で剥離する工程である。剥離されたウェブは次工程に送られる。

[0219] 金属支持体 3 1 上の剥離位置 3 3 における温度は、好ましくは 1 0 ～ 4 0 ℃の範囲内であり、さらに好ましくは 1 1 ～ 3 0 ℃の範囲内である。

[0220] なお、剥離する時点での金属支持体 3 1 上でのウェブの剥離時残留溶媒量は、乾燥の条件の強弱、金属支持体 3 1 の長さ等により、5 0 ～ 1 2 0 質量 % の範囲内で剥離することが好ましいが、残留溶媒量がより多い時点で剥離する場合、ウェブが柔らか過ぎると剥離時平面性を損ね、剥離張力によるツレや縦スジが発生しやすいため、経済速度と品質との兼ね合いで剥離時の残留溶媒量が設定される。

[0221] ウェブの残留溶媒量は、下式 (4) で定義される。

[0222] 式 (4) : 残留溶媒量 (%) = (ウェブの加熱処理前質量 - ウェブの加熱処理後質量) / (ウェブの加熱処理後質量) × 1 0 0

なお、残留溶媒量を測定する際の加熱処理としては、1 1 5 ℃で 1 時間の加熱処理を行うことを表す。

[0223] 金属支持体 3 1 とフィルムを剥離する際の剥離張力は、通常、1 9 6 ～ 2 4 5 N / m の範囲内であるが、剥離の際に皺が入りやすい場合、1 9 0 N / m 以下の張力で剥離することが好ましい。

[0224] 本発明においては、当該金属支持体 3 1 上の剥離位置 3 3 における温度を - 5 0 ～ 4 0 ℃の範囲内とするのが好ましく、1 0 ～ 4 0 ℃の範囲内がより好ましく、1 5 ～ 3 0 ℃の範囲内とするのが最も好ましい。

[0225] 5) 乾燥及び延伸工程

剥離後、ウェブをクリップでウェブの両端を挟持して搬送するテンター延伸装置 3 4、及び乾燥装置内に複数配置したローラー 3 6 に交互に通して搬送する乾燥装置 3 5 を用いて、ウェブを乾燥する。

[0226] 乾燥手段は、ウェブの両面に熱風を吹かせるのが一般的であるが、風の代

わりにマイクロウェーブを当てて加熱する手段もある。余り急激な乾燥は出来上がりのフィルムの平面性を損ねやすい。高温による乾燥は、残留溶媒が8質量%以下くらいから行うのがよい。全体を通し、乾燥はおおむね40～250℃の範囲内で行われる。特に40～200℃の範囲内で乾燥させることが好ましい。

[0227] 延伸工程にテンター延伸装置34を用いる場合は、テンターの左右把持手段によってフィルムの把持長（把持開始から把持終了までの距離）を左右で独立に制御できる装置を用いることが好ましい。また、テンター工程において、平面性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。

[0228] 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ことも好ましい。

[0229] なお、延伸工程における延伸操作は、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、特に好ましい。また、二軸延伸を行う場合には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。延伸倍率は、流延方向と幅手方向を足し合わせて、フィルムの元幅に対して1.05～2.5倍、好ましくは、1.1～1.5倍の範囲内であることが好ましい。更に好ましくは、1.1～1.4倍の範囲内である。

[0230] 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。

[0231] ・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
本発明に係るセルロースエステルフィルムにおいては、乾燥後、フィルム中の残留溶媒量が0.5～4.0質量%の条件内で延伸処理を施すことが、所望のマルテンス硬度を得ることができる観点から好ましい。

[0232] テンター延伸工程において、雰囲気幅手方向の温度分布が少ないことが

、フィルムの均一性を高める観点から好ましく、テンター延伸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。

[0233] 6) エンボス加工工程

本発明に係るセルロースエステルフィルムは、膜厚が $15 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲内という薄膜であることを特徴とするため、セルロースエステルフィルムをロール状に積層した状態で保管するとき、巻ずれや光学品質（膜面均質性）の劣化に対し懸念があるが、セルロースエステルフィルムの両端部にエンボス部を付与するエンボス加工することによって、それらを効果的に防止することができる。

[0234] エンボス部とは、長尺状フィルムを巻取る前に、巻取られたフィルムの対面する裏面と表面が完全に密着するのを防止するため、フィルムの端部に微小の連続した凹凸からなる一定の幅の文様をつけたものである。フィルムの一面（例えば、上面）を凸状に突出させた際、当該フィルムの他面（例えば下面）に前記凸状に対応して相対的に凹状が形成される。

[0235] 本発明に係るセルロースエステルフィルムは、 $140 \sim 230 \text{ N/mm}^2$ の範囲内という高いマルテンス硬度を備えており、形成するエンボスも硬くなりことにより、巻取ったフィルム同士が完全に接着、あるいは、部分的に接着してフィルムの表面の状態に影響を与え、故障を引き起こすのを、エンボスの付与効果により防ぐことができる。

[0236] 本発明に係るセルロースエステルフィルムにおいては、フィルム幅手方向の両端部からフィルム幅手長の 5% 以内の領域に、高さが $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内であるエンボス部を形成し、 23°C 、 $55\% \text{ RH}$ 下で、当該エンボス部の表面上の直径 5 mm の円領域に、 1 kg の荷重を加えた状態で 10 分間保持した後、当該エンボス部の凸部の高さを D とし、前記荷重を加える前の当該エンボス部の凸部の高さを D_0 としたとき、下記式（１）で定義される耐エンボスつぶれ率（ $\%$ ）が、両端のエンボス部とも 50% 以上とすることが好ましい。

[0237] 式(1) : 耐エンボスつぶれ率 (%) = $D/D_0 \times 100$ (%)

図3は、セルロースエステルフィルム102のエンボス部近傍の構造の一例を示す断面図である。図3に示されるように、エンボス部51を構成する複数の凸部51Aの高さ D_0 は、好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内であり、より好ましくは $2 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲内である。凸部51Aの高さ D_0 とは、フィルム面F（エンボスが形成されていない基底部分のフィルム面）から凸部51Aの頂点までの高さをいう。凸部51Aの高さが $1 \mu\text{m}$ 以上であれば、セルロースエステルフィルム同士が密着しにくくなり、好ましい。一方、凸部51Aの高さが $20 \mu\text{m}$ 以下であれば、ロール積層体のエンボス加工を施していない幅手方向中央部にたわみが生じることがなく、セルロースエステルフィルムとしての平面性を維持することができる。エンボス部である凸部51Aは、セルロースエステルフィルム102のフィルム幅長を100%としたとき、各端部から5%以内の領域に形成することが、セルロースエステルフィルムの有効面積を十分に確保することができる観点から好ましい。

[0238] 凸部51Aの幅 w は、 $0.05 \sim 5 \text{ mm}$ の範囲内とすることが好ましい。凸部51Aの幅 w とは、エンボス部51の断面において、凸部51Aが、フィルム面Fと交わる凸部51A内の2点間の距離として表される。凸部51Aと凸部51Aの間隔 b は、 $0.1 \sim 5 \text{ mm}$ の範囲内であることが好ましく、 $0.5 \sim 2 \text{ mm}$ の範囲内であることがより好ましい。凸部51Aと凸部51Aの間隔 b は、エンボス部51の断面において、隣接する二つの凸部51Aが、それぞれフィルム面Fと交わる凸部51A間の距離で表される。

[0239] エンボス部51の幅 w は、セルロースエステルフィルム102の幅に対して $0.12 \sim 2.1\%$ の範囲内であることが好ましい。具体的には、エンボス部51の幅 w は、セルロースエステルフィルム102の幅の大きさにもよるが、 $5 \sim 25 \text{ mm}$ の範囲内であり、 $10 \sim 20 \text{ mm}$ の範囲内とすることが好ましい。エンボス部51の幅 w が上記範囲内であれば、セルロースエステルフィルムとして使用できる面積を確保しやすく、かつセルロースエステルフィルムの表裏面での密着を防止することができる。

[0240] 本発明に係るセルロースエステルフィルムは、セルロースエステルフィルム102のエンボス部51に力が加わっても、エンボス部の凸部51Aがつぶれにくいこと、即ち、エンボス部51が、高いマルテンス硬度を有することで、ロール状に積層した際の巻形状の劣化を抑制することができる特性を備えている。

[0241] 具体的には、以下の方法で測定されるエンボス部の凸部51Aの耐エンボスつぶれ率(%)の平均値が、フィルムの左右の両端部において50%以上であることが好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。

[0242] エンボス部の凸部51Aの耐エンボスつぶれ率(%)は、以下の方法で測定することができる。図4は、耐エンボスつぶれ率の測定におけるエンボス部51の一例を示す部分断面図であり、図5は、エンボス部の凸部51Aの耐エンボスつぶれ率の測定方法の一例を示す概略斜視図である。

[0243] (1) セルロースエステルフィルム102のエンボス部51を含む領域を切り出して、サンプルフィルム50Aを得る(図5参照)。そして、サンプルフィルム50Aのエンボス部51の凸部51Aの高さ D_0 (図4における、荷重を加える前の凸部51Aの高さ D_0)を、厚さ測定機で測定する。厚さ測定機としては、例えば、定圧厚さ測定機(株式会社テクロック製 PG-02)を用いることができる。

[0244] (2) 次に、図5に示されるように、ステージ52上にサンプルフィルム50Aを配置する。そして、フィルム面に対して垂直に載置された直径5mmの金属製の円筒棒53Aと、その上に配置された分銅53Bとからなる合計1kgの分銅53を載せる。このようにして、エンボス部51の表面上の直径5mmの円領域に1kgの荷重を加えた状態で、23℃、55%RHの環境下で10分間、この状態を保持する。その後、荷重を除いた(分銅を除いた)後の、エンボス部51の凸部51Aの高さD(図4における荷重を加えた後の凸部の高さD)を、厚さ測定機で測定する。

[0245] (3) 前記(1)項で測定した荷重を加える前の凸部の高さ D_0 と、前記(2)項で測定した荷重を加えた状態の凸部の高さDとを、前記式(1)に当

てはめて、耐エンボスつぶれ率を算出する。

[0246] 測定は、エンボス部の位置を任意に変えて10回行い、耐エンボスつぶれ率(%)の平均値を求める。

[0247] エンボス部の凸部の耐エンボスつぶれ率(%)の調整は、特に限定されるものではなく種々な方法を採用することができるが、本発明に係る特性を備えたセルロースエステルフィルムを適用することに加えて、以下に示すエンボス加工条件で行うことが好ましい。

[0248] 具体的には、(1)エンボスローラーの表面温度、(2)バックローラーの表面温度、(3)エンボスローラーのローラー径、及び(4)バックローラーの材質のうち2つ以上を種々組み合わせて調整することができる。中でも、(1)エンボスローラーの表面温度と、(2)バックローラーの表面温度を調整することが好ましく、さらに(3)エンボスローラー径を調整することがより好ましく、更に(4)バックローラーの材質を選択することが特に好ましい。エンボス部の凸部の耐エンボスつぶれ率を高めるためには、例えば(1)エンボスローラーの表面温度を高くし、かつ(2)バックローラーの表面温度を高くすることが好ましい。

[0249] 7) 巻取り工程

ウェブ中の残留溶媒量が2質量%以下となってからセルロースエステルフィルムとして、図2に示す巻取り機37により巻取る工程であり、残留溶媒量を0.4質量%以下にすることにより寸法安定性の良好なフィルムを得ることができる。特に、0.00~0.10質量%の範囲で巻取ることが好ましい。

[0250] 巻取り方法は、一般に使用されているものを用いればよく、定トルク法、定テンション法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法等があり、それらを使いわければよい。

[0251] 本発明に係るセルロースエステルフィルムは、長尺フィルムであることが好ましく、具体的には、100~10000mの範囲の巻長であることが好ましく、特に好ましくは巻きの長さが5000m以上のセルロースエステル

フィルムのロール積層体である。また、フィルムの幅は1～4 mであることが好ましく、1.4～3 mであることがより好ましい。また、本発明に係るセルロースエステルフィルムの厚さは、前述のとおり、15～40 μm の範囲であることを特徴とし、好ましくは15～30 μm の範囲内である。

[0252] 8) ロール積層体のエージング処理

上記方法により作製したセルロースエステルフィルム積層体は、外周部に包装加工を施した後、50℃以上の条件下で、3日以上のエージング処理を施すことが、マルテンス硬度の変動係数を所望の条件に設定することができる観点から好ましい製造条件である。

[0253] 本発明に係るセルロースエステルフィルムのロール積層体は、包装用樹脂フィルム、中でも、包装用樹脂フィルムにアルミ蒸着された防湿フィルムで外周部を包装した後、巻き軸部分を紐若しくはゴムバンドで留めた保管形態にすることが好ましい。

[0254] 図6に、本発明に係る保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムのロール積層体の包装形態の一例を模式図に示す。

図6に示す本発明に係る保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムのロール積層体の包装形態210の具体例では、筒状の巻芯201に、ロール状に巻き取られたセルロースエステルフィルムの周面及び左右両側面の全体が、シート状の包装材料203により覆われており、包装材料203のロール周方向の両端部が互いに重ね合わせられ、これら包装材料203の端部同士の接合部分にガムテープ204が貼り付けられて、包装材料203端部同士の接触部分に実質的に隙間がなく、内部へのゴミ等の侵入を防ぐようにするとともに、ロール状フィルムの左右両端部より外側に突出した巻芯201の両端部201aの周面と包装材料203の左右両端部との接合部分は、紐又はゴムバンド205で留められて、巻芯両端部201aの周面と包装材料203の左右両端部との間に実質的に僅かな隙間があり、緩い密閉状態となされているものである形態が好ましい。従来のように、左右両端部をガムテープで何重にも留めて、実質的に隙間がなく内部を密閉状態とするより

も、巻き軸部分を紐若しくはゴムバンドで留めた形態であることが、保管中又は輸送中にロール体の適度な吸湿及び放湿が可能となり、光学フィルムの光学特性及び物性の均一性を高めるうえで好ましい態様である。

[0255] ロール積層体の包装形態を構成する包装材料 203 としては、ポリエチレン若しくはポリプロピレン等のポリオレフィン系合成樹脂のフィルム、またポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系合成樹脂のフィルムなどが挙げられる。また、包装材料 203 の厚さは、防湿性を維持する観点から $10\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、また剛性など取り扱い上の観点から、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、包装材料 203 の防湿性は、包装材料 203 を構成する合成樹脂フィルムの厚さにより変化するため、合成樹脂フィルムの厚さを調整することで、包装材料 203 の防湿性を適宜調整することができる。

[0256] ここで、包装材料 203 の防湿度としては、JIS Z 0208 で規定される 1 日あたりの透湿度が $10\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下であれば、所望のマルテンス硬度と、幅手方向におけるマルテンス硬度の変動係数を実現することができ、加えて、巻き形状の劣化や異物故障を防止でき、それに起因した傷発生が生じにくくなるので、好ましい。

[0257] なお、本発明に係るセルロースエステルフィルムのロール積層体の包装形態 200 においては、セルロースエステルフィルムのロール積層体を、JIS Z 0208 で規定される 1 日あたりの透湿度が $5\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下である包装材料 203 により包装することが好ましく、さらに、透湿度が $1\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下である包装材料 203 により包装することがより好ましい。その理由は、フィルムの保管及び輸送などの物流状態における保管時の劣化（巻き形状の劣化、フィルム同士の貼り付き故障の発生及び異物故障）をより一層抑えることができる。

[0258] なお、JIS Z 0208 で規定される 1 日あたりの透湿度が $5\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下、あるいは $1\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下である包装材料 203 としては、例えば、ポリエチレン及びポリプロピレンなどのポリオレフィン系合成樹脂フィルムと、

ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系合成樹脂フィルムとが積層された複合材料、または、これらのフィルムに、アルミニウムなどの金属が蒸着されるか、若しくは金属の薄膜が貼合されて積層されている複合材料などが挙げられる。これらの複合材料よりなる包装材料 203 においては、その厚さとしては、防湿性を維持する観点から $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、また剛性など取り扱い上の観点から $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。そして、包装材料 203 の防湿性は、複合材料の厚さにより変化するため、厚さを調整することで、包装材料 203 の防湿性を適宜調整することができる。

[0259] 特に、ポリエチレン及びポリプロピレンなどのポリオレフィン系合成樹脂フィルムと、ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系合成樹脂フィルムとが積層された複合材料、またこれらのフィルムに、アルミニウムなどの金属箔が蒸着されるか、若しくは金属の薄膜が貼合されて積層体を構成している複合材料は、高い防湿性が得られるうえに、材料が軽量であるため、取り扱い上、特に好ましく利用することができる。

[0260] 上記のような形態を有する包装材料 203 は、本発明に係るセルロースエステルフィルムのロール積層体に対し、少なくとも 1 重に巻くことで前記効果を発現することができるが、好ましくは 2 重以上巻いた包装形態であり、このような形態で 50°C 以上の条件下で、3 日以上のエージング処理を施すことが、所望のマルテンス硬度及び幅手方向におけるマルテンス硬度の変動係数を得ることができる観点から好ましい。

[0261] 上記包装形態で包装された本発明に係るセルロースエステルフィルムのロール積層体は、倉庫における長期保管やトラック、又は船舶による輸送中でも、巻き形状の劣化がなく、均一なマルテンス硬度を有するセルロースエステルフィルムを提供することができる。

[0262] [偏光子]

本発明の偏光板の主たる構成要素である偏光子は、一定方向の偏波面の光

だけを通す素子であり、現在知られている代表的な偏光子は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムである。ポリビニルアルコール系偏光フィルムには、ポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと、二色性染料を染色させたものがある。

[0263] 偏光子としては、ポリビニルアルコール水溶液を成膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を行った偏光子が用いられ得る。偏光子の膜厚は、おおむね2～30 μm の範囲内であるが、本発明においては、2～15 μm の範囲内であることが好ましい態様である。

[0264] また、特開2003-248123号公報、特開2003-342322号公報等に記載のエチレン単位の平均含有量1～4モル%、重合度2000～4000、ケン化度99.0～99.99モル%の範囲にあるエチレン変性ポリビニルアルコールも好ましく用いられる。中でも、熱水切断温度が66～73℃の範囲内にあるエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムが好ましく用いられる。このエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムを用いた偏光子は、偏光性能及び耐久性能に優れているうえに、色斑が少なく、大型液晶表示装置に特に好ましく適用することができる。

[0265] また、特開2011-100161号公報、特許第4691205号公報、特許4751481号公報、特許第4804589号公報等に記載の方法で、塗布型の偏光子を作製し、本発明に係る保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムと貼り合わせて偏光板を作製することも好ましい。

[0266] [紫外線硬化型接着剤]

本発明の偏光板においては、上記説明した保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムと偏光子の少なくとも一方の面とが、紫外線硬化型接着剤により貼合されていることを特徴の一つとする。

[0267] また、後述する保護フィルムBである位相差フィルムと偏光子とが、同じく紫外線硬化型接着剤により貼合されていることが好ましい態様である。

[0268] 本発明においては、保護フィルムAと偏光子との貼合、あるいは保護フィ

ルムBと偏光子との貼合に紫外線硬化型接着剤を適用することにより、高生産性で、偏光子の耐久性に優れた特性を得ることができる。

[0269] 〔紫外線硬化型接着剤の組成〕

偏光板に適用可能な紫外線硬化型接着剤組成物としては、光ラジカル重合を利用した光ラジカル重合型組成物、光カチオン重合を利用した光カチオン重合型組成物、並びに光ラジカル重合及び光カチオン重合を併用したハイブリッド型組成物が知られている。

[0270] 光ラジカル重合型組成物としては、例えば、特開2008-009329号公報に記載のヒドロキシ基やカルボキシ基等の極性基を含有するラジカル重合性化合物及び極性基を含有しないラジカル重合性化合物を特定割合で含む組成物等が知られている。特に、ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物であることが好ましい。ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物の好ましい例には、(メタ)アクリロイル基を有する化合物が含まれる。(メタ)アクリロイル基を有する化合物の例には、N置換(メタ)アクリルアミド系化合物、(メタ)アクリレート系化合物などが含まれる。(メタ)アクリルアミドは、アクリアミド又はメタクリアミドを意味する。

[0271] また、光カチオン重合型組成物としては、特開2011-028234号公報に記載されているような、(α)カチオン重合性化合物、(β)光カチオン重合開始剤、(γ)380nmより長い波長の光に極大吸収を示す光増感剤、及び(δ)ナフタレン系光増感助剤等の各成分から構成される紫外線硬化型接着剤組成物が挙げられる。ただし、これ以外の紫外線硬化型接着剤が用いられてもよい。

[0272] (前処理工程)

前処理工程は、セルロースエステルフィルムの偏光子との接着面に対し、易接着処理を行う工程である。偏光子の両面のそれぞれに保護フィルムA及び保護フィルムBを接着させる場合は、それぞれの保護フィルムの、偏光子と接着する面側に易接着処理を行う。易接着処理としては、コロナ処理、プ

ラズマ処理等が挙げられる。

[0273] (紫外線硬化型接着剤の塗布工程)

紫外線硬化型接着剤の塗布工程としては、偏光子と保護フィルムAとの接着面のうち少なくとも一方に、上記紫外線硬化型接着剤を塗布する。偏光子又は保護フィルムAの表面に直接、紫外線硬化型接着剤を塗布する場合、その塗布方法としては、特に限定はなく、例えば、ドクターブレード、ワイヤーバー、ダイコーター、カンマコーター、グラビアコーター等、各種湿式塗布方式が利用できる。また、偏光子と保護フィルムAの間に、紫外線硬化型接着剤を流延させたのち、ロール等で加圧して均一に押し広げる方法も利用できる。

[0274] (貼合工程)

上記の方法により紫外線硬化型接着剤を塗布した後は、貼合工程で処理される。この貼合工程では、例えば、先の塗布工程で偏光子の表面に紫外線硬化型接着剤を塗布した場合、そこに保護フィルムAが重ね合わされる。先の塗布工程で、はじめに保護フィルムAの表面に紫外線硬化型接着剤を塗布する方式の場合には、そこに偏光子が重ね合わされる。また、偏光子と保護フィルムAの間に紫外線硬化型接着剤を流延させた場合は、その状態で偏光子と保護フィルムAとが重ね合わされる。

偏光子の両面に保護フィルムA及び後述する保護フィルムBである位相差フィルムを接着する場合であって、両面とも紫外線硬化型接着剤を用いる場合は、偏光子の両面にそれぞれ、紫外線硬化型接着剤を介して保護フィルムA及び保護フィルムB（位相差フィルム）が重ね合わされる。そして、通常は、この状態で両面（偏光子の片面に保護フィルムAを重ね合わせた場合は、偏光子側と保護フィルムA側、また偏光子の両面に保護フィルムA及び保護フィルムB（位相差フィルム）を重ね合わせた場合は、その両面の保護フィルムA及び保護フィルムB（位相差フィルム）側）から加圧ローラー等で挟んで加圧することになる。加圧ローラーの材質は、金属やゴム等を用いることが可能である。両面に配置される加圧ローラーは、同じ材質であっても

よいし、異なる材質であってもよい。

[0275] (硬化工程)

硬化工程では、未硬化の紫外線硬化型接着剤に紫外線を照射して、カチオン重合性化合物（例えば、エポキシ化合物やオキセタン化合物）やラジカル重合性化合物（例えば、アクリレート系化合物、アクリルアミド系化合物等）を含む紫外線硬化型接着剤層を硬化させ、紫外線硬化型接着剤を介して重ね合わせた偏光子と保護フィルムA、あるいは偏光子と保護フィルムB（位相差フィルム）とを接着させる。偏光子の片面に保護フィルムAを貼合する場合、活性エネルギー線は、偏光子側又は保護フィルムA側のいずれから照射してもよい。また、偏光子の両面に保護フィルムA及び保護フィルムB（位相差フィルム）を貼合する場合、偏光子の両面にそれぞれ紫外線硬化型接着剤を介して保護フィルムA及び保護フィルムB（位相差フィルム）を重ね合わせた状態で、紫外線を照射し、両面の紫外線硬化型接着剤を同時に硬化させる方法が有利である。

[0276] 紫外線の照射条件は、本発明に適用する紫外線硬化型接着剤を硬化しうる条件であれば、任意の適切な条件を採用できる。紫外線の照射量は、積算光量で $50 \sim 1500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲内であることが好ましく、 $100 \sim 500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲内であるのがさらに好ましい。

[0277] 偏光板の製造工程を、連続したオンライン方式で行う場合、ライン速度（搬送速度）は、接着剤の硬化時間にもよるが、好ましくは $1 \sim 500 \text{ m} / \text{min}$ の範囲内であり、より好ましくは $5 \sim 300 \text{ m} / \text{min}$ の範囲内であり、さらに好ましくは $10 \sim 100 \text{ m} / \text{min}$ の範囲内である。ライン速度が $1 \text{ m} / \text{min}$ 以上であれば、生産性を確保することができ、又は保護フィルムAへのダメージを抑制することができ、耐久性に優れた偏光板を作製することができる。また、ライン速度が $500 \text{ m} / \text{min}$ 以下であれば、紫外線硬化型接着剤の硬化が十分となり、目的とする硬度を備え、接着性に優れた紫外線硬化型接着剤層を形成することができる。

[0278] (保護フィルムB)

本発明の偏光板においては、保護フィルムA及び偏光子とともに、保護フィルムBを有することを特徴とする。

[0279] 保護フィルムBとしては、位相差フィルムであることが好ましい。

[0280] 本発明に係る位相差フィルムの作製に用いることのできる樹脂材料としては、特に制限はないが、セルロース系樹脂（例えば、セルロースエステルフィルム（本発明に係る保護フィルムA（セルロースアセテート）等）、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、シクロオレフィンポリマー等を挙げることができるが、その中でも、シクロオレフィンポリマーから構成されるフィルムであることが好ましい。

[0281] 〈セルロース系樹脂〉

本発明に適用可能なセルロース系樹脂としては、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートブチレート又はセルロースアセテートフタレートのようなアセチル基の他にプロピオネート基、ブチレート基又はフタル基が結合したセルロースの混合脂肪酸エステルを用いることができる。なお、ブチレートを形成するブチリル基としては、直鎖状でも分岐していてもよい。

[0282] 本発明において用いられるセルロースエステルとしては、特に、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートが挙げられる。セルロースアセテートとしては、平均アセチル基置換度が2.00以上であることが好ましく、より好ましくは2.00～2.95の範囲であり、2.20～2.90の範囲であることが更に好ましい。

[0283] セルロース系樹脂から構成される当該保護フィルムBは、市販品として入手することができ、例えば、市販のセルロースエステルフィルム（例えば、コニカミノルタタック KC8UX、KC5UX、KC4UX、KC8UCR3、KC4SR、KC4BR、KC4CR、KC4DR、KC4FR、KC4KR、KC8UY、KC6UY、KC4UY、KC4UE、KC8UE、KC8UY-HA、KC2UA、KC4UA、KC6UA、KC2UAH

、KC4UAH、KC6UAH、以上、コニカミノルタ（株）製）が挙げられる。

[0284] 〈ポリカーボネート系樹脂〉

本発明に係る位相差フィルムの作製に用いることのできるポリカーボネート樹脂としては、芳香族2価フェノールとカーボネート前駆体との反応によって得られる芳香族ポリカーボネートが挙げられる。

[0285] 本発明で使用する芳香族ポリカーボネートについては、フィルムの所望の諸特性が得られる芳香族ポリカーボネートであれば、特に制約はない。一般に、ポリカーボネートと称される高分子材料は、その合成方法として重縮合反応を用い、主鎖が炭酸結合で結ばれているものを総称するが、これらのなかでも、一般に、フェノール誘導体と、ホスゲン、ジフェニルカーボネートからの重縮合で得られるものを意味する。通常、ビスフェノールーAと呼称されている2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンをビスフェノール成分とする繰り返し単位で表される芳香族ポリカーボネートが好ましく選ばれるが、適宜各種ビスフェノール誘導体を選択することで、芳香族ポリカーボネート共重合体を構成することができる。

[0286] ポリカーボネート系樹脂を構成する共重合成分としては、上記説明したビスフェノールーAの他には、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-フェニルエタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフロロプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等を挙げることができる。

[0287] また、一部にテレフタル酸又はイソフタル酸成分を含む芳香族ポリエステルカーボネートを使用することも可能である。このような構成単位をビスフェノール-Aからなる芳香族ポリカーボネートの構成成分の一部に使用することにより、芳香族ポリカーボネートの性質、例えば、耐熱性、溶解性を改良することができるが、このような共重合体も本発明で用いることができる。

[0288] 上記説明した以外に、例えば、特開2006-131660号公報、特開2006-143832号公報、特開2006-232897号公報、特開2008-163107号公報、特開2008-222965号公報、特開2008-285638号公報、特開2010-134232号公報、特開2010-241883号公報、特開2010-261008号公報、特開2011-148942号公報、特開2011-168742号公報等に記載されているポリカーボネート系樹脂も、適宜選択して用いることができる。

[0289] 〈シクロオレフィンポリマー〉

本発明に係る位相差フィルム（保護フィルムB）としては、シクロオレフィンポリマーにより構成されるフィルムを用いることが、特に好ましい。

[0290] 本発明に適用可能なシクロオレフィンポリマーは、脂環式構造を含有する重合体樹脂から構成されるものである。好ましいシクロオレフィンポリマーとしては、環状オレフィンを重合又は共重合した樹脂である。環状オレフィンとしては、例えば、ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン、エチルテトラシクロドデセン、エチリデンテトラシクロドデセン、テトラシクロ〔7.4.0.110,13.02,7〕トリデカ-2,4,6,11-テトラエンなどの多環構造の不飽和炭化水素及びその誘導体；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノー1H-インデン、シクロヘプテン、シクロペンタジエン、シク

ロヘキサジエンなどの単環構造の不飽和炭化水素及びその誘導体等が挙げられる。これら環状オレフィンには、置換基として極性基を有していてもよい。極性基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、エステル基、カルボン酸無水物基などが挙げられ、特に、エステル基、カルボキシ基又はカルボン酸無水物基が好適である。

[0291] 好ましいシクロオレフィンポリマーは、環状オレフィン以外の単量体を付加共重合したものであってもよい。付加共重合可能な単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテンなどのエチレン又は α -オレフィン；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンなどのジエン等が挙げられる。

[0292] 環状オレフィンは、付加重合反応、あるいはメタセシス開環重合反応によって得ることができる。重合反応は、通常、触媒の存在下で行われる。

[0293] 付加重合用触媒として、例えば、バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる重合触媒などが挙げられる。

[0294] 開環重合用触媒としては、例えば、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの金属のハロゲン化物、硝酸塩又はアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる重合触媒、あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物又はアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる重合触媒などが挙げられる。

[0295] 重合温度、圧力等の条件は、特に限定されないが、通常-50～100℃の重合温度、0～490N/cm²の圧力範囲で重合させる。

[0296] シクロオレフィンポリマーは、環状オレフィンを重合又は共重合させた後、水素添加反応させて、分子中の不飽和結合を飽和結合に変換する方法を適用することが好ましい。水素添加反応は、公知の水素化触媒の存在下で、水素ガスを吹き込んで行う。

[0297] 水素化触媒としては、例えば、酢酸コバルト／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド／*n*-ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリド／*sec*-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネート／ジメチルマグネシウムのような遷移金属化合物／アルキル金属化合物の組み合わせからなる均一系触媒；ニッケル、パラジウム、白金などの不均一系金属触媒；ニッケル／シリカ、ニッケル／ケイ藻土、ニッケル／アルミナ、パラジウム／カーボン、パラジウム／シリカ、パラジウム／ケイ藻土、パラジウム／アルミナのような金属触媒を担体に担持してなる不均一系固体担持触媒などが挙げられる。

[0298] あるいは、シクロオレフィンポリマーとして、下記のノルボルネン系樹脂も挙げることができる。ノルボルネン系樹脂は、ノルボルネン骨格を繰り返し単位として有していることが好ましく、その具体例としては、例えば、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報、特開平2-133413号公報、特開昭63-145324号公報、特開昭63-264626号公報、特開平1-240517号公報、特公昭57-8815号公報、特開平5-2108号公報、特開平5-39403号公報、特開平5-43663号公報、特開平5-43834号公報、特開平5-70655号公報、特開平5-279554号公報、特開平6-206985号公報、特開平7-62028号公報、特開平8-176411号公報、特開平9-241484号公報、特開2001-277430号公報、特開2003-139950号公報、特開2003-14901号公報、特開2003-161832号公報、特開2003-195268号公報、特開2003-211588号公報、特開2003-211589号公報、特開2003-268187号公報、特開2004-133209号公報、特開2004-309979号公報、特開2005-121813号公報、特開2005-164632号公報、特開2006-72309号公報、特開2006-178191号公報、特開2006-215333号公報、特開2006-268065号公報、特開2006-299199号公報等に記載されたも

のが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、シクロオレフィンポリマーは、市販品として入手することもでき、具体的には、日本ゼオン（株）製のゼオネックス、ゼオノア（以上、商品名）、JSR（株）製のアートン（商品名）、三井化学（株）製のアペル（商品名、APL8008T、APL6509T、APL6013T、APL5014DP、APL6015T）などが好ましく用いられる。

[0299] シクロオレフィンポリマーの分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液（重合体樹脂が溶解しない場合は、トルエン溶液）のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法で測定したポリイソプレン又はポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常、5000～500000の範囲内であり、好ましくは8000～200000の範囲内であり、より好ましくは10000～100000の範囲内であるときに、成形体の機械的強度、及び成形加工性が高度にバランスされて好適である。

[0300] 保護フィルムBとして、シクロオレフィンポリマーを適用する場合には、従来のような表面をケン化後に水のり（ポリビニルアルコール系接着剤）等により接着することができないため、偏光子と保護フィルムB（位相差フィルム）とを、紫外線硬化型接着剤を用いて貼合する方法を適用することが有効である。

[0301] （表示装置）

本発明に係るセルロースエステルフィルムである保護フィルムAを具備した偏光板は、種々の表示装置に用いることができるが、特に、液晶表示装置に適用することが好ましい。

[0302] 本発明の偏光板を具備する液晶表示装置としては、例えば、TN（Twisted Nematic）方式、STN（Super Twisted Nematic）方式、IPS（In-Plane Switching）方式、OCB（Optically Compensated Birefringence）方式、VA（Vertical Alignment）

方式（MVA；Multi-domain Vertical AlignmentやPVA；Patterned Vertical Alignmentも含む）、HAN（Hybrid Aligned Nematic）方式、等に好ましく用いることができる。コントラストを高めるためには、VA（MVA、PVA）方式が好ましい。

[0303] 本発明の偏光板は、本発明に係る保護フィルムA（セルロースエステルフィルム）とともに、保護フィルムBである位相差フィルムとして、斜め延伸された $\lambda/4$ 位相差フィルムを用いて、有機エレクトロルミネセンス表示装置に適用する有機エレクトロルミネセンス用偏光板としても、好ましく用いられる。有機EL表示装置の構成を下記に示すが、これに限定されるものではない。

[0304] ガラスやポリイミド等を用いた基板上に順に金属電極、TFT、有機発光層、透明電極（ITO等）、絶縁層、封止層を有する有機EL素子上に、偏光子を本発明に係る保護フィルムAと、保護フィルムBによって挟持して構成される本発明の偏光板（円偏光板）を設けて、有機EL画像表示装置を構成する。この場合、保護フィルムB（ $\lambda/4$ 位相差フィルム）を有機EL素子側に配置することが必要である。

[0305] 一般に、有機EL画像表示装置は、透明基板上に金属電極と有機発光層と透明電極とを順に積層して発光体である素子（有機EL素子）を形成している。ここで、有機発光層は、種々の有機薄膜の積層体であり、例えば、トリフェニルアミン誘導体等からなる正孔注入層と、アントラセン等の蛍光性の有機固体からなる発光層との積層体や、あるいはこのような発光層とペリレン誘導体等からなる電子注入層の積層体や、またあるいはこれらの正孔注入層、発光層、及び電子注入層の積層体等、種々の組み合わせをもった構成が知られている。

[0306] 有機EL画像表示装置は、透明電極と金属電極の間に電圧を印加することによって、有機発光層に正孔と電子と注入され、これら正孔と電子との再結合によって生じるエネルギーが蛍光物資を励起し、励起された蛍光物質が基

底状態に戻るときに光を放射する、という原理で発光する。途中の再結合というメカニズムは、一般のダイオードと同様であり、このことから予想できるように、電流と発光強度は印加電圧に対して整流性を伴う強い非線形性を示す。

[0307] 有機EL画像表示装置においては、有機発光層での発光を取り出すために、少なくとも一方の電極が透明であることが必要であり、通常、酸化インジウムスズ（ITO）などの透明導電体で形成した透明電極を陽極として用いていることが好ましい。一方、電子注入を容易にして発光効率を上げるには、陰極に仕事関数の小さな物質を用いることが重要で、通常Mg-Ag、Al-Liなどの金属電極を用いている。

[0308] このような構成の有機EL画像表示装置において、有機発光層は、厚さ10nm程度と極めて薄い膜で形成されている。このため、有機発光層も透明電極と同様、光をほぼ完全に透過する。その結果、非発光時に透明基板の表面から入射し、透明電極と有機発光層とを透過して金属電極で反射した光が、再び透明基板の表面側へと出るため、外部から視認したとき、有機EL画像表示装置の表示面が鏡面のように見える。

[0309] 電圧の印加によって発光する有機発光層の表面側に透明電極を備えるとともに、有機発光層の裏面側に金属電極を備えてなる有機EL素子を含む有機EL画像表示装置において、透明電極の表面側（視認側）に円偏光板を設けることで、それを通過する光が、透明基板、透明電極、有機薄膜を透過し、金属電極で反射して、再び有機薄膜、透明電極、透明基板を透過して、円偏光板によって再び直線偏光となるため、この直線偏光は、偏光板の偏光方向と直交しているので、偏光板を透過できない。その結果、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。

[0310] 本発明の偏光板は、本発明に係るセルロースエステルフィルムとともに、位相差フィルムとして、斜め延伸された $\lambda/4$ 位相差フィルムを用いて、有機エレクトロルミネセンス表示装置に適用する有機エレクトロルミネッセンス用偏光板としても、好ましく用いられる。

実施例

[0311] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量%」を表す。

[0312] 実施例 1

《セルロースアセテートフィルムの作製》

〔セルロースアセテートフィルム 1 の作製〕

(微粒子分散希釈液の調製)

10 質量部のアエロジル 972 V (日本アエロジル社製、一次平均粒子径 : 16 nm、見掛け比重 90 g/L) と、90 質量部のエタノールとの混合液を、ディゾルバーで 30 分間攪拌して混合した後、高圧式分散機であるマントンゴーリン型ホモジナイザーを用いて分散して、微粒子分散液を調製した。

[0313] 得られた微粒子分散液に、88 質量部のジクロロメタンを攪拌しながら投入し、ディゾルバーで 30 分間攪拌混合して、希釈した。得られた溶液をアドバンテック東洋社製のポリプロピレンワインドカートリッジフィルター 品番 : TCW-1N-PPS (濾過精度 : 1 μ m) を用いて濾過し、微粒子分散希釈液を得た。

[0314] (インライン添加液の調製)

紫外線吸収剤として 15 質量部のチヌビン 928 (2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(1-メチル-1-フェニルエチル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール、BASF ジャパン社製) と、100 質量部のジクロロメタンとを密閉容器に投入し、加熱攪拌して完全に溶解させた後、濾過した。得られた紫外線吸収剤溶液に、36 質量部の前記微粒子分散希釈液を攪拌しながら加えて、さらに 30 分間攪拌した後、6 質量部のセルロースエステル 1 (平均アセチル基置換度 = 2.90、 $M_n = 90000$ 、 $M_w = 152000$ 、 $M_w/M_n = 1.7$) を攪拌しながら加えて 60 分間さらに攪拌した。得られた溶液を、日本精線 (株) 製フ

ラインメットNFで濾過して、インライン添加液を得た。濾材は、公称濾過精度 $20\mu\text{m}$ のものを用いた。

[0315] (ドープ1の調製)

下記の各成分を密閉容器に投入し、加熱及び攪拌しながら完全に溶解させた。得られた溶液を安積濾紙(株)製の安積濾紙No. 24で濾過して、主ドープ1を得た。

[0316] 〈主ドープ1の調製〉

セルロースアセテート1 (平均アセチル基置換度 = 2.90、 $M_n = 90000$ 、 $M_w = 152000$ 、 $M_w/M_n = 1.7$)	88.0質量部
リン酸化合物；トリフェニルホスフェート(TPP)	3.0質量部
糖エステル；化合物4：化合物24 = 1：1(質量比)の混合物	3.0質量部
重縮合エステル*B(ジカルボン酸 炭素数8以上)；ポリエステルP8	3.0質量部
グリコレート化合物：エチルフタリルエチルグリコレート(EPG)	3.0質量部
ジクロロメタン	430質量部
エタノール	11質量部

〈ドープの調製〉

100質量部の主ドープ1と、2.5質量部のインライン添加液とを、インラインミキサー(東レ静止型管内混合機 Hi-Mixer、SWJ)で十分に混合して、ドープ1を調製した。調製したドープ1におけるアルコール(エタノール)濃度は、3.0質量%である。

[0317] (成膜工程)

得られたドープ1を、ベルト流延装置を用いてステンレスバンド支持体上に、ドープ1の液温度 35°C 、幅 1.95mの条件で均一に流延させた。ステンレスバンド支持体上で、得られたドープ膜中の有機溶媒を、残留溶媒量が100質量%になるまで蒸発させてウェブを形成した後、ステンレスバン

ド支持体からウェブを剥離した。得られたウェブを、 35°C でさらに乾燥させた後、幅 1.90 m となるようにスリットした。その後、ウェブを、 160°C の条件で、テンターでTD方向（フィルムの幅手方向）に 1.2 倍に延伸した。延伸開始時のウェブの残留溶剂量は 2.0 質量%であった。また、ステンレスバンド支持体の回転速度とテンターの運転速度から算出されるMD方向の延伸倍率は 1.0 倍であった。その後、得られたフィルムを、乾燥装置内を多数のロールで搬送させながら 120°C で 15 分間乾燥させた後、 2.2 m 幅にスリットし、幅方向両端部に、凸部の高さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 、凸部の幅 w が $100\text{ }\mu\text{m}$ 、凸部同士の間隔が $1000\text{ }\mu\text{m}$ のエンボス部（エンボス部の幅 w ： 15 mm ）を形成した。エンボス加工は、以下の条件で行った。

[0318] 〈エンボス加工条件〉

エンボスロール；

材質：ステンレス製

ロール径： 30 cm

表面温度： 270°C

バックロール；

材質：金属製（クロム製）

温度： 60°C

フィルムの搬送速度； $90\text{ m}/\text{分}$

フィルムの搬送張力； $120\text{ N}/\text{m}$

エンボスロールとバックロールとのクリアランス； $27\text{ }\mu\text{m}$

エンボスロールとバックロールとによるニップ圧； 150 Pa

このようにして得られた、幅 2.2 m 、長さ 4000 m 、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ の長尺状のセルロースアセテートフィルムを長さ方向に巻き取って、セルロースアセテートフィルムの積層ロール体1を得た。

[0319] （積層ロール体のエージング処理）

図6に記載の方法に従って、包装形態の積層ロール体1Aを作製した。

[0320] 積層ロール体1の外周を、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン樹脂フィルムにア

ルミニウムが蒸着されている防湿フィルム包装材料を用いて、2重に包装し、巻き芯端部を輪ゴム留めして、積層ロール体1Aを作製した。

[0321] 次いで、作製した積層ロール体1Aを、50℃の定温環境下で、3日間のエージング処理を施して、セルロースアセテートフィルム1を作製した。

[0322] [セルロースアセテートフィルム2～22の作製]

上記セルロースアセテートフィルム1の作製において、ドープ調製時のアルコール（エタノール）濃度、延伸処理時のウェブの残留溶媒濃度、成膜後の膜厚、及びエージング条件を、表1に記載の条件にそれぞれ変更した以外は同様にして、セルロースアセテートフィルム2～22を作製した。

[0323] [セルロースアセテートフィルム23の作製]

上記セルロースアセテートフィルム1の作製において、セルロースアセテート1（アセチル基置換度：2.90）に代えて、下記のセルロースアセテート2を用いた以外は同様にして、セルロースアセテートフィルム23を作製した。

[0324] セルロースアセテート2：平均アセチル基置換度2.10、重量平均分子量 $M_w = 151000$ 、数平均分子量 $M_n = 100000$ 、 $M_w/M_n = 1.5$

《セルロースアセテートフィルムの特性値の評価》

上記作製した長さ4000mの各セルロースアセテートフィルムについて、外周部から1000mの位置で評価用試料（長さ10cm、幅2.2m）をサンプリングし、下記の各評価を行った。

[0325] [マルテンス硬度平均値の測定]

サンプリングした試料の幅手方向（2.2m）について、下記の方法に従ってランダムに選択した50ヶ所のマルテンス硬度（N/mm²）を測定し、その算術平均値を求めた。

[0326] マルテンス硬度は、ダイナミック超微小硬度計 D U H - 2 1 1 S（島津製作所社製）を用い、下記の測定条件で測定して求めた。

[0327] 圧子形状：三角錐圧子（稜間角115°）

測定環境：温度 23℃、相対湿度 50%

最大試験荷重：196.13 mN

荷重速度：6.662 mN/10 秒

最大荷重クリープ時間：10 秒

除荷速度：6.662 mN/10 秒

〔マルテンス硬度の変動係数の測定〕

上記測定した幅手方向の 50ヶ所におけるマルテンス硬度（N/mm²）の測定値を用い、下式に従って幅手方向におけるマルテンス硬度の変動係数を算出した。

[0328] マルテンス硬度の変動係数（%）＝（マルテンス硬度の標準偏差／マルテンス硬度の平均値）×100

〔耐エンボスつぶれ率の測定〕

図4及び図5に示す方法に従って、エンボス部の凸部の耐エンボスつぶれ率（%）を測定した。測定の手順は、以下のとおりである。

[0329] （1）セルロースアセテートフィルム102のエンボス部51を含む領域を切り出して、サンプルフィルム50Aを作製した（図5参照）。次いで、サンプルフィルム50Aのエンボス部51の凸部の高さD₀（図4における、荷重を加える前の凸部の高さD₀）を、厚さ測定機で測定した。厚さ測定機としては、定圧厚さ測定機（株式会社テクロックPG-02）を用いた。

[0330] （2）次いで、図5に示されるように、ステージ52上にサンプルフィルム50Aを配置した。そして、フィルム面に対して垂直に載置された直径5 mmの金属製の円筒棒53Aと、その上に配置された分銅53Bとの合計質量が1 kgとなるように分銅53を載せる。このようにして、エンボス部51の表面上の直径5 mmの円領域に1 kgの荷重を加えた状態で、23℃、55%RHの環境下で10分間保持した後、エンボス部51の凸部の高さD（図4における荷重を加えた後の凸部の高さD）を、厚さ測定機で測定した。

[0331] （3）前記（1）で測定された荷重を加える前の凸部の高さD₀と、前記（

2) で測定した荷重を加えた後の凸部の高さ D とを、下式に当てはめて、耐エンボスつぶれ率を算出した。

[0332] 耐エンボスつぶれ率 (%) = $D / D_0 \times 100$ (%)

測定は、エンボス部の任意の位置 10ヶ所について測定し、耐エンボスつぶれ率 (%) の平均値を求めた。

[0333] 以上により得られた各測定結果を、表 1 に示す。

[0334]

[表1]

セルロース アセテート フィルム 番号	製膜条件					エージング条件		フィルム特性値		
	セルロースエステル		ドーブ中の アルコール濃度 (質量%)	延伸処理時 残留溶媒量 (質量%)	膜厚 (μm)	加熱条件 温度／日数	防湿包装	マルデンス硬度		耐エンボス つぶれ率 (%)
	番号	平均アセチル基 置換度						平均値 (N/mm^2)	変動係数 (%)	
1	1	2.90	3.0	2.0	25	50°C／3日	2重包装	225	0.5	78
2	1	2.90	7.0	7.0	25	—	—	105	15.0	30
3	1	2.90	3.0	2.0	25	50°C／3日	—	205	9.0	60
4	1	2.90	3.0	2.0	25	50°C／3日	1重包装	215	6.0	65
5	1	2.90	6.0	5.0	25	—	—	115	13.0	35
6	1	2.90	5.0	4.5	25	—	—	122	11.0	45
7	1	2.90	3.0	2.0	25	—	—	155	8.0	58
8	1	2.90	3.0	2.0	25	50°C／1日	2重包装	172	1.2	65
9	1	2.90	0.2	0.3	25	—	—	245	2.2	90
10	1	2.90	0.5	2.0	25	50°C／3日	2重包装	228	1.5	82
11	1	2.90	7.0	4.2	25	—	—	135	12.0	45
12	1	2.90	4.0	4.0	25	50°C／3日	2重包装	178	8.5	68
13	1	2.90	0.4	0.2	25	—	—	238	0.1	60
14	1	2.90	3.0	0.5	25	50°C／3日	2重包装	228	0.3	71
15	1	2.90	3.0	3.8	25	50°C／3日	2重包装	151	9.5	53
16	1	2.90	3.0	2.0	12	50°C／3日	2重包装	150	11.0	42
17	1	2.90	3.0	2.0	15	50°C／3日	2重包装	195	2.3	52
18	1	2.90	3.0	2.0	38	50°C／3日	2重包装	228	1.5	78
19	1	2.90	3.0	2.0	45	50°C／3日	2重包装	235	2.0	77
20	1	2.90	5.0	4.5	25	50°C／3日	2重包装	148	9.2	55
21	1	2.90	5.0	2.0	25	—	—	142	9.7	65
22	1	2.90	3.0	4.5	25	—	—	143	9.8	55
23	2	2.10	3.0	2.0	25	50°C／3日	2重包装	138	10.5	51

[0335] 《偏光子の作製》

〔偏光子の準備〕

(偏光子 1 の作製)

平均重合度が 2400、ケン化度が 99.9 モル%の厚さ 75 μm のポリビニルアルコールフィルムを、30℃の温水中に 60 秒間浸漬し膨潤させた。次いで、得られたフィルムを、ヨウ素／ヨウ化カリウム（質量比＝0.5／8）の濃度 0.3%の水溶液に浸漬し、3.5 倍まで延伸させながら染色した。その後、得られたフィルムを、65℃のホウ酸エステル水溶液中で、トータルの延伸倍率が 6 倍となるように延伸した。その後、得られたフィルムを、40℃のオーブンにて 3 分間乾燥して、厚さ 25 μm の偏光子 1 を得た。

[0336] (偏光子 2 の作製)

平均重合度が 2400、ケン化度が 99.9 モル%の厚さ 30 μm のポリビニルアルコールフィルムを、30℃の温水中に 60 秒間浸漬し膨潤させた。次いで、得られたフィルムを、ヨウ素／ヨウ化カリウム（質量比＝0.5／8）の濃度 0.3%の水溶液に浸漬し、3.5 倍まで延伸させながら染色した。その後、得られたフィルムを、65℃のホウ酸エステル水溶液中で、トータルの延伸倍率が 6 倍となるように延伸した。その後、得られたフィルムを、40℃のオーブンにて 3 分間乾燥して、厚さ 10 μm の偏光子 2 を得た。

[0337] (偏光子 3 の作製)

特許 4751481 号の実施例 1 記載の偏光子（非晶性 PET 樹脂基材上に塗布されている状態）を偏光子 3 とした。偏光子 3 の厚さは 3 μm に調整した。

[0338] [紫外線硬化型接着剤 1 の調製]

下記の各成分を混合した後、脱泡して、紫外線硬化型接着剤 1 を調製した。なお、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートは、50%プロピレンカーボネート溶液として配合し、下記にはトリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートの固形分量を表示した。表 2 には、UV 接着剤 1 と略記した。

[0339] 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート 45質量部

エポリードGT-301 (ダイセル化学社製の脂環式エポキシ樹脂)

40質量部

1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル 15質量部

トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート 2.3質量部

9, 10-ジブトキシアントラセン 0.1質量部

1, 4-ジエトキシナフタレン 2.0質量部

《保護フィルムBの作製》

(保護フィルムB1の作製: シクロオレフィンポリマーフィルム)

ノルボルネン系樹脂〔日本ゼオン(株)、ゼオノア(登録商標)1420、表2の保護フィルムBの欄には、B1: COPと略記する〕を250℃にて溶融押出して、延伸機にて幅手方向(TD方向)に延伸することにより、乾燥膜厚が25μm、延伸方向 $\theta = 90^\circ$ 、 $R_o = 138\text{ nm}$ 、 $R_t = 69\text{ nm}$ の保護フィルムB1(位相差フィルム)を得た。

[0340] なお、保護フィルムB1のリターデーション値 R_o 及び R_t は下記の方法に従って測定した。

[0341] 上記リターデーション値は、自動複屈折計KOBRA-WPR(王子計測機器)を用い、下式に従って測定した。

[0342] 式(i): $R_o = (n_x - n_y) \times d \text{ (nm)}$

式(ii): $R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \text{ (nm)}$

式(i)及び式(ii)において、 n_x は、フィルムの面内方向において屈折率が最大になる方向xにおける屈折率を表す。 n_y は、フィルムの面内方向において、前記方向xと直交する方向yにおける屈折率を表す。 n_z は、フィルムの厚さ方向zにおける屈折率を表す。 d は、フィルムの厚さ(nm)を表す。

[0343] (保護フィルムB2の作製: セルロースアセテートプロピオネートフィルム)

下記の方法に従って、保護フィルムB2としてセルロースアセテートプロピオネートフィルム（表2の保護フィルムBの欄には、B2：CAPと略記する。）を作製した。

[0344] 〈微粒子分散液B2の調製〉

微粒子（アエロジル R972V 日本アエロジル（株）製） 11質量部
エタノール 89質量部

以上をディゾルバーで50分間攪拌混合した後、高圧式分散機であるマントンゴーリン型ホモジナイザーで分散を行った。

[0345] 〈微粒子添加液B2の調製〉

溶解タンクにメチレンクロライドを入れ後、十分に攪拌しながら、微粒子分散液B2をゆっくりと添加した。さらに、二次粒子の粒径が所定の大きさとなるようにアトライターにて分散を行った。これを日本精線（株）製のファインメットNFで濾過し、微粒子添加液B2を調製した。

[0346] メチレンクロライド 99質量部
微粒子分散液B2 5質量部

〈ドープB2の調製〉

下記組成のドープB2を調製した。はじめに、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。この有機溶媒の入った加圧溶解タンクに、セルロースアセテートプロピオネート（平均アセチル基置換度：1.56、プロピオニル基置換度：0.90、Mw：180000）を攪拌しながら投入した。これを加熱、攪拌しながら、完全に溶解し、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B2を調製した。次いで、主ドープB2に、添加剤1、重縮合エステル及び微粒子添加液B2を投入し、攪拌しながら溶解及び濾過してドープB2を調製した。

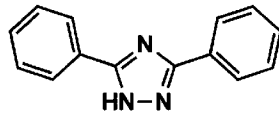
[0347] メチレンクロライド 340質量部
エタノール 64質量部

セルロースアセテートプロピオネート（平均アセチル置換度：1.56、プロピオニル基置換度：0.90、Mw：180000） 100質量部

添加剤 1 : トリアゾール環化合物 (下記参照)	4. 0 質量部
重縮合エステル : ポリエステル P 2	5. 0 質量部
微粒子添加液 B 2	1. 0 質量部

[0348] [化18]

添加剤1



[0349] <ドーブの流延～フィルムの作製>

次いで、図 2 に示すような無端ベルト方式の成膜装置を用い、上記調製したドーブ B 2 を、温度 33℃、1500mm 幅でステンレスベルト支持体上に均一に流延した。ステンレスベルトの温度は 30℃に制御した。

[0350] 次いで、ステンレスベルト支持体上で、流延（キャスト）したフィルム中の残留溶媒量が 88%になるまで溶媒を蒸発させ、次いで剥離張力 130N/m で、ステンレスベルト支持体上から剥離した。

[0351] 剥離したセルロースアセテートプロピオネートフィルムを、160℃の熱をかけながらテンターを用いて幅方向に 1.15 倍延伸した。延伸開始時の残留溶媒は 10%であった。

[0352] 次いで、乾燥ゾーンを多数のロールで搬送させながら乾燥を終了させた。乾燥温度は 130℃で、搬送張力は 100N/m とした。

[0353] 以上のようにして、乾燥膜厚 45μm、2000m 長のセルロースアセテートプロピオネートフィルムである保護フィルム B 2 を得た。

[0354] 上記作製した保護フィルム B 2 の前記測定方法で求めたリターデーション値は、 $R_o = 70\text{nm}$ 、 $R_t = 150\text{nm}$ であった。

[0355] 《偏光板の作製》

[偏光板 1 の作製]

下記の方法に従って、図 1 に記載の構成からなる偏光板 1 (101) を作製した。カッコ内の数値は、図 1 に記載した各構成要素の符号を示す。

[0356] まず、保護フィルム B である位相差フィルム (105) として、上記作製

した保護フィルムB 1（シクロオレフィンポリマーフィルム）を使用し、その表面にコロナ放電処理を施した。なお、コロナ放電処理の条件は、コロナ出力強度2.0 kW、ライン速度18 m／分とした。次いで、位相差フィルム（105）のコロナ放電処理面に、上記調製した紫外線硬化型接着剤1を、硬化後の膜厚が約3 μ mとなるようにバーコーターで塗工して光硬化型樹脂層（103B）を形成した。得られた光硬化型樹脂層（103B）に、上記作製したポリビニルアルコールーヨウ素系の偏光子2（104、厚さ10 μ m）を貼合した。

[0357] 次いで、保護フィルムA（102）として上記作製したセルロースアセテートフィルム1（詳細な構成は、表1に記載。）を用い、その表面にコロナ放電処理を施した。コロナ放電処理の条件は、コロナ出力強度2.0 kW、速度18 m／分とした。

[0358] 次いで、保護フィルムA（102）のコロナ放電処理面に、上記調製した紫外線硬化型接着剤1を、硬化後の膜厚が約3 μ mとなるようにバーコーターで塗工して紫外線硬化型接着剤層（103A）を形成した。

[0359] この紫外線硬化型接着剤層（103A）に、位相差フィルム（105）の片面に貼合された偏光子（104）を貼合して、保護フィルムA（102）／紫外線硬化型接着剤層（103A）／偏光子（104）／紫外線硬化型接着剤層（103B）／保護フィルムB（位相差フィルム、105）が積層された積層体を得た。その際に、位相差フィルム（105）の遅相軸と偏光子（104）の吸収軸が互いに直交になるように貼合した。

[0360] この積層体の両面側から、ベルトコンベヤー付き紫外線照射装置（ランプは、フュージョンUVシステムズ社製のDバルブを使用）を用いて、積算光量が750 mJ／cm²となるように紫外線を照射し、それぞれの紫外線硬化型接着剤層（103A、103B）を硬化させ、総膜厚が66 μ mの偏光板1（101）を作製した。

[0361] 〔偏光板2～26の作製〕

上記偏光板1の作製において、保護フィルムAの種類、保護フィルムBの

種類、及び偏光子の種類を、表2に記載の組み合わせに変更した以外は同様にして、偏光板2～26を作製した。

[0362] 〔偏光板27の作製〕

(偏光子4の作製)

平均厚さが $52\mu\text{m}$ 、水分率が4.4%のポリビニルアルコールフィルムを予備膨潤、染色、湿式法による一軸延伸、固定処理、乾燥、熱処理の順番で、連続的に処理して、偏光子4を作製した。

具体的な作製方法は、ポリビニルアルコールフィルムを温度 30°C の水中に30秒間浸して予備膨潤し、ヨウ素濃度 $0.4\text{g}/\text{リットル}$ 、ヨウ化カリウム濃度 $40\text{g}/\text{リットル}$ の温度 35°C の水溶液中に3分間浸して膨潤した。続いて、ホウ酸濃度4%の 50°C の水溶液中でフィルムにかかる張力が $700\text{N}/\text{m}$ となる条件下で、6倍に一軸延伸を行った後、ヨウ化カリウム濃度 $40\text{g}/\text{リットル}$ 、ホウ酸濃度 $40\text{g}/\text{リットル}$ 、塩化亜鉛濃度 $10\text{g}/\text{リットル}$ の温度 30°C の水溶液中に5分間浸漬して固定処理を行った。その後、ポリビニルアルコールフィルムを取り出し、温度 40°C で熱風乾燥し、更に温度 100°C で5分間熱処理を行った。得られた偏光子4は、平均厚さが $25\mu\text{m}$ 、偏光性能については透過率が43.0%、偏光度が99.5%、二色性比が40.1であった。

[0363] (貼合)

下記工程a～工程eに従って、偏光子4と、保護フィルムB（位相差フィルム）として、偏光板1の作製に用いたのと同様のコロナ放電処理済みの保護フィルムB1（COP）と、保護フィルムAとして、偏光板1の作製に用いたのと同様のコロナ放電処理済みのセルロースアセテートフィルム1を貼り合わせた。

[0364] 工程a：上記調製した偏光子4を、固形分2質量%のポリビニルアルコール接着剤溶液の貯留槽中に1～2秒間浸漬した。

[0365] 工程b：保護フィルムB1（位相差フィルム）と、保護フィルムA（セルロースアセテートフィルム1）について、下記条件でアルカリケン化処理し

、水洗、中和、水洗の順に行い、次いで100℃で乾燥した。次いで、工程aでポリビニルアルコール接着剤溶液に浸漬した偏光子4に付着した過剰の接着剤を軽く取り除き、この偏光子4に、保護フィルムB1（位相差フィルム）と、保護フィルムA（セルロースアセテートフィルム1）とを挟み込んで、積層物を作製した。

[0366] 〈アルカリケン化処理〉

ケン化工程	1. 5M-KOH	50℃	45秒
水洗工程	水	30℃	60秒
中和工程	10質量% HCl水溶液	30℃	45秒
水洗工程	水	30℃	60秒

工程c：上記作製した積層物を、二つの回転するローラー間に挟み、20～30N/cm²の圧力で約2m/minの速度で貼り合わせた。このとき、気泡が入らないように注意して実施した。

[0367] 工程d：工程cで作製した試料を、温度80℃の乾燥機中にて5分間乾燥処理し偏光板27を作製した。

[0368] 《偏光板の評価》

上記作製した偏光板1～27について、下記に示す方法に従って、各評価を行った。

[0369] 〔耐久性1の評価：画像ムラ耐性の評価〕

上記作製した偏光板を具備した液晶表示装置を作製した。具体的には、日立製IPSモード液晶テレビWooo W32-L7000を準備し、あらかじめ貼合されていたバックライト側の偏光板を剥がし、上記作製した各偏光板を液晶セルのガラス面に貼合した。作製した偏光板の吸収軸が、あらかじめ貼合されていた偏光板の吸収軸と同一方向となるように貼り合わせた液晶表示装置1～27を作製し、以下の方法によって画像ムラを評価した。

[0370] 作製した各液晶表示装置を、60℃、90%RHのチャンバー内で、100時間放置した。その後、チャンバーから液晶表示装置を取り出して、常温で液晶表示装置に黒表示させた状態で、表示画面の4頂点付近の輝度と表示

画面中央付近の輝度との差（画像ムラ）を目視観察した。以下の基準で画像ムラ耐性を評価した。

[0371] ◎：画像全面にわたり、画像ムラが認められない

○：非常に細かく注意すると、部分的に僅かな画像ムラが認められる

△：まばらに画像ムラが散在するが、実用上は許容される範囲の品質である

×：かなり強い画像ムラの発生が認められる

××：全面にわたり、画像ムラの発生が認められる

〔耐久性2の評価：接着耐久性〕

上記作製した各偏光板を温度衝撃試験機にて、23℃、55%RHの環境下で1時間保管し、次いで50℃、14%RHの環境下で1時間保管し、最後に40℃、85%RHの環境下で1時間保管する操作を1サイクルとし、計1000回のサイクル処理を行った。

[0372] 次いで、上記サイクル処理を施した各偏光板について、紫外線硬化型接着剤層と各保護フィルム間での膜剥がれの有無を目視観察し、下記の基準に従って接着耐久性の評価を行った。

[0373] ◎：全面にわたり全く膜剥がれの発生が認められない

○：ほぼ全面にわたり膜剥がれの発生が認められない

△：各偏光板の4隅の一部でごく弱い剥離が認められるが、実用上許容される品質である

×：明らかな膜剥がれの発生が認められ、実用上問題となる品質である

〔取扱い性の評価〕

上記作製した各偏光板を、30cm×21cmのサイズに断裁し、それぞれ10枚準備した。それぞれのサンプルについて、捌き性、端部の一ヶ所を保持しての折れ曲げ耐性、シワの発生の有無等の評価し、下記の基準に従って取扱い性を評価した。

[0374] ◎：適度の剛性を備え、シワや折れ曲げが全く発生せず、取扱い性及び捌き性が良好である

○：シワや折れ曲げがほぼ発生せず、取扱い性及び捌き性について大きな問題は無い

△：10枚中、1～2枚で弱いシワや折れ曲げが発生するが、ほぼ取扱い性及び捌き性については実用上許容範囲内である

×：10枚中、3枚以上で明らかなシワや折れ曲げが発生するか、あるいは剛性が強すぎて、取扱い性及び捌き性に問題がある。

[0375] 〔薄膜適性の評価〕

作製した各偏光板の総膜厚を測定し、下記の基準に従って薄膜適性の評価を行った。△以上のランクであれば、ディスプレイの薄型化の要請に対し、偏光板として適性を有していると判定した。

[0376] ○：偏光板の総膜厚が、70 μm 未満である

△：偏光板の総膜厚が、71 μm 以上、80 μm 未満である

×：偏光板の層膜厚が、80 μm 以上である

以上により得られた各評価結果を、表2に示す。

[0377]

[表2]

偏光板 番号	保護 フィルム A * 1	偏光子		保護 フィルム B	貼合方式	各評価結果				備考
		番号	厚さ (μm)			耐久性の評価		取扱い 性	薄膜 適性	
						画像ムラ 耐性	接着 耐久性			
1	1	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	◎	◎	◎	○	本発明
2	2	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	×	△	×	○	比較例
3	3	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	△	△	○	○	本発明
4	4	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	○	○	○	○	本発明
5	5	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	×	×	×	○	比較例
6	6	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	×	×	×	○	比較例
7	7	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	○	○	△	○	本発明
8	8	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	◎	○	○	○	本発明
9	9	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	×	△	×	○	比較例
10	10	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	△	○	○	○	本発明
11	11	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	×	△	×	○	比較例
12	12	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	○	△	○	○	本発明
13	13	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	×	△	×	○	比較例
14	14	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	○	○	○	○	本発明
15	15	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	○	○	○	○	本発明
16	16	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	○	○	×	○	比較例
17	17	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	○	○	△	○	本発明
18	18	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	○	○	○	△	本発明
19	19	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	○	○	○	×	比較例
20	20	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	△	○	△	○	本発明
21	21	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	△	○	△	○	本発明
22	22	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	△	○	△	○	本発明
23	23	2	10	B1 : COP	UV接着剤 1	×	△	△	○	比較例
24	1	1	25	B1 : COP	UV接着剤 1	○	○	△	△	本発明
25	1	3	3	B1 : COP	UV接着剤 1	○	○	○	○	本発明
26	1	2	10	B2 : CAP	UV接着剤 1	○	○	○	○	本発明
27	1	4	25	B1 : COP	PVA方式	△	×	○	△	比較例

*1 : セルロースアセテートフィルム

[0378] 表 2 に記載の結果より明らかなように、本発明で規定する構成からなる本発明の偏光板は、比較例に対し、耐久性（画像ムラ耐性、層間の接着耐久性）、取扱い性及び偏光板としての薄膜適性に優れていることが分かる。

[0379] 実施例 2

《セルロースアセテートフィルム 3 1 ～ 4 6 の作製》

実施例 1 に記載のセルロースアセテートフィルム 1 の作製において、ドーブを構成する添加剤（可塑剤）として、リン酸エステル化合物、糖エステル化合物、重縮合エステル化合物 A、重縮合エステル化合物 B、脂肪族多価ア

ルコールとモノカルボン酸のエステル、及びグルコール酸のエステルの組み合わせ及び添加量を、表 3 に記載の構成に変更した以外は、製造条件を含めセルロースアセテートフィルム 1 の作製方法と同様にして、セルロースアセテートフィルム 3 1 ～ 4 6 を作製した。

[0380] なお、表 3 に記載の各添加剤（可塑剤）の詳細は、以下のとおりである。

[0381] 糖エステル化合物；化合物 4 ：化合物 2 4 = 1 ： 1 （質量比）の混合物
脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステル類；例示化合物 a e - 8

グリコール酸のエステル；エチルフタルリエチルグリコレート（E P E G）

リン酸エステル化合物；トリフェニルホスフェート（T P P）

重縮合エステル化合物＊ A （ジカルボン酸 炭素数 8 未満）；ポリエステル P 1

重縮合エステル化合物＊ B （ジカルボン酸 炭素数 8 以上）；ポリエステル P 8

《セルロースアセテートフィルムの特性値の評価》

上記作製した長尺の各セルロースアセテートフィルムについて、外周部から 1 0 0 0 m の位置で評価用試料（長さ 1 0 c m、幅 2 . 2 m）をサンプリングし、実施例 1 に記載の方法と同様にして、マルテンス硬度平均値の測定、マルテンス硬度の変動係数の測定、及び耐エンボスつぶれ率の測定を行い、得られた各測定結果を、表 3 に示す。

[0382]

[表3]

セルロース アセテート フィルム 番号	ドープ組成						フィルム特性値		
	糖エステル 化合物 (質量%)	* 1 (質量%)	グリコール酸 のエステル (質量%)	リン酸エステル 化合物 (質量%)	重縮合エステル化合物		膜厚 (μm)	マルデンス硬度 平均値 (N/mm^2)	耐エンボス つぶれ率 (%)
					* A (質量%)	* B (質量%)			
1	3.0	—	3.0	3.0	—	3.0	25	225	0.5
31	3.0	—	2.0	3.0	2.0	2.0	25	219	0.3
32	3.0	—	2.0	3.0	3.0	—	25	223	0.7
33	3.0	—	3.0	—	3.0	—	25	209	1.1
34	3.0	—	3.0	—	—	3.0	25	204	0.9
35	3.0	—	—	3.0	3.0	—	25	211	1.0
36	3.0	3.0	—	3.0	—	3.0	25	220	0.8
37	—	3.0	—	3.0	3.0	—	25	200	1.5
38	—	—	3.0	3.0	3.0	—	25	204	1.2
39	4.0	—	4.0	—	—	—	25	192	1.8
40	4.0	—	—	4.0	—	—	25	188	1.7
41	—	4.0	—	—	4.0	—	25	181	2.4
42	—	—	4.0	—	4.0	—	25	185	2.1
43	—	—	—	4.0	4.0	—	25	180	1.9
44	—	—	—	—	8.0	—	25	182	3.0
45	—	—	—	8.0	—	—	25	175	5.1
46	8.0	—	—	—	—	—	25	172	5.0

* 1 : 脂肪酸多価アルコールと

モノカルボン酸のエステル

* A : ジカルボン酸炭素数8未満

* B : ジカルボン酸炭素数8以上

[0383] 《偏光板 31 ~ 46 の作製》

実施例 1 に記載の偏光板 1 の作製において、保護フィルム A として、セル

ロースアセテートフィルム 1 に代えて、上記作製したセルロースアセテートフィルム 31～46 をそれぞれ用いた以外は同様にして、偏光板 31～46 を作製した。

[0384] 《偏光板の評価》

上記作製した偏光板 31～46 及び実施例 1 で作製した偏光板 1 について、実施例 1 に記載の方法と同様にして、耐久性 1 の評価：画像ムラ耐性の評価、耐久性 2 の評価：接着耐久性の評価、取扱い性の評価及び薄膜適性の評価を行い、得られた結果を表 4 に示す。

[0385] [表4]

偏光板 番号	保護 フィルムA * 1	保護 フィルムB	貼合方式	各評価結果				備考
				耐久性の評価		取扱い 性	薄膜 適性	
				画像ムラ 耐性	接着 耐久性			
1	1	COP	UV接着剤 1	◎	◎	◎	○	本発明
31	31	COP	UV接着剤 1	◎	◎	◎	○	本発明
32	32	COP	UV接着剤 1	◎	○	◎	○	本発明
33	33	COP	UV接着剤 1	○	○	◎	○	本発明
34	34	COP	UV接着剤 1	○	◎	◎	○	本発明
35	35	COP	UV接着剤 1	○	○	◎	○	本発明
36	36	COP	UV接着剤 1	○	◎	◎	○	本発明
37	37	COP	UV接着剤 1	○	○	○	○	本発明
38	38	COP	UV接着剤 1	○	○	○	○	本発明
39	39	COP	UV接着剤 1	○	○	△	○	本発明
40	40	COP	UV接着剤 1	○	○	△	○	本発明
41	41	COP	UV接着剤 1	○	○	△	○	本発明
42	42	COP	UV接着剤 1	○	○	△	○	本発明
43	43	COP	UV接着剤 1	○	○	△	○	本発明
44	44	COP	UV接着剤 1	△	○	○	○	本発明
45	45	COP	UV接着剤 1	△	○	△	○	本発明
46	46	COP	UV接着剤 1	△	○	△	○	本発明

* 1：セルロースアセテートフィルム

[0386] 表 4 に記載の結果より明らかなように、本発明の偏光板で各添加剤（可塑剤）の組み合わせを適宜変更した偏光板は、耐久性（画像ムラ耐性、層間の接着耐久性）、取扱い性及び偏光板としての薄膜適性に優れていることが分かる。

[0387] 実施例 3

《液晶表示装置の作製》

市販のVA型液晶表示装置（SONY製40型ディスプレイKLV-40J3000）を用い、液晶セルの両面に貼合されていた偏光板を剥離し、実施例1及び実施例2で作製した本発明の偏光板を、保護フィルムBがそれぞれ液晶セルの外側に位置するようにして、液晶セルの両面に、アクリル系の粘着剤を用いて偏光板を貼合して本発明の液晶表示装置を作製した。

[0388] 作製した本発明の液晶表示装置は、画像ムラが少なく、視野角やコントラストが良好であることを確認することができた。

[0389] また、本発明の偏光板を、有機エレクトロルミネセンス表示装置に適用する有機エレクトロルミネセンス用偏光板としても、良好な特性を得ることができることを確認することができた。

産業上の利用可能性

[0390] 本発明の偏光板は、高温高湿環境下に長期間曝されても偏光子の劣化耐性（画像ムラ耐性、接着耐久性）に優れ、かつ製造時の取扱い性及び薄膜適性が改良された薄膜の偏光板であり、種々の表示装置、特に、液晶表示装置に好適に利用できる。また、有機エレクトロルミネセンス表示装置に適用する有機エレクトロルミネセンス用偏光板としても、好ましく用いられる。

符号の説明

- [0391] 1 溶解釜
 3、6、12、15 濾過器
 4、13 ストック釜
 5、14 送液ポンプ
 8、16 導管
 10 紫外線吸収剤仕込釜
 20 合流管
 21 混合機
 30 加圧ダイ
 31 金属支持体（金属ベルト）

- 3 2 ウェブ
- 3 3 剥離位置
- 3 4 テンター延伸装置
- 3 5 乾燥装置
- 4 1 仕込釜
- 4 2 ストック釜
- 4 3 ポンプ
- 4 4 濾過器
- 5 0 A サンプルフィルム
- 5 1 エンボス部（凸部）
- 5 2 ステージ
- 5 3 A 円筒棒
- 5 3 B 分銅
- 5 3 分銅
- F フィルム面
- w エンボス部の幅
- 1 0 1 偏光板
- 1 0 2 保護フィルム A（セルロースアセテートフィルム）
- 1 0 3 A、1 0 3 B 紫外線硬化型接着剤層
- 1 0 4 偏光子
- 1 0 5 保護フィルム B（位相差フィルム）
- 2 0 1 巻芯
- 2 0 1 a 巻芯の両端部
- 2 0 3 包装材料
- 2 0 4 ガムテープ
- 2 0 5 紐又はゴムバンド
- 2 1 0 セルロースアセテートフィルムのロール体の包装形態

請求の範囲

[請求項1] 保護フィルムA、偏光子及び保護フィルムBをこの順に有する偏光板であって、

前記保護フィルムAがセルロースエステルフィルムであり、

当該セルロースエステルフィルムは、

(1) 平均アセチル基置換度が2.60～2.95の範囲内にあるセルロースアセテートを主成分として含有し、

(2) 膜厚が15～40 μm の範囲内であり、

(3) 測定深さ1 μm のマルテンス硬度の幅手方向における平均値が、140～230 N/mm^2 の範囲内であり、かつ幅手方向におけるマルテンス硬度の変動係数が10.0%以下であり、

かつ、前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムと前記偏光子の少なくとも一方の面とが、紫外線硬化型接着剤により貼合されている

ことを特徴とする偏光板。

[請求項2] 前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムの幅手方向における前記マルテンス硬度の変動係数が、5.0%以下であることを特徴とする請求項1に記載の偏光板。

[請求項3] 前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムの幅手方向の両端部からフィルム幅手の長さの5%以内の領域に、フィルム基底面からの高さが1～20 μm の範囲内であるエンボス部を有し、23℃、55%RHの環境下で、前記エンボス部の表面上の直径5mmの円領域に、1kgの荷重を加えた状態で10分間保存した後の前記エンボス部の凸部の高さをDとし、前記荷重を加える前のエンボス部の凸部の高さをD₀としたとき、下記式(1)で定義される耐エンボスつぶれ率(%)が、両端のエンボス部とも50%以上であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の偏光板。

式(1)

$$\text{耐エンボスつぶれ率 (\%)} = D / D_0 \times 100 (\%)$$

- [請求項4] 前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムが、ジカルボン酸とジオールとの重縮合物を含有することを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の偏光板。
- [請求項5] 前記ジカルボン酸の炭素数が、8以上であることを特徴とする請求項4に記載の偏光板。
- [請求項6] 前記セルロースエステルフィルムが、1) 糖エステル、2) ジカルボン酸とジオールとの重縮合物、3) リン酸エステル化合物、4) 脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステル類、及び5) グリコール酸のエステル類から選ばれる少なくとも3種の化合物を含有することを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の偏光板。
- [請求項7] 前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムの膜厚が、15～30 μm の範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項6までのいずれか一項に記載の偏光板。
- [請求項8] 前記偏光子の膜厚が、2～15 μm の範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項7までのいずれか一項に記載の偏光板。
- [請求項9] 前記偏光子を挟んで、前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムを有する面とは反対側の面に、前記保護フィルムBとして位相差フィルムを有することを特徴とする請求項1から請求項8までのいずれか一項に記載の偏光板。
- [請求項10] 前記保護フィルムBである位相差フィルムが、シクロオレフィンポリマーを含有していることを特徴とする請求項9に記載の偏光板。
- [請求項11] 前記保護フィルムBである位相差フィルムと前記偏光子の少なくとも一方の面とが、紫外線硬化型接着剤により貼合されていることを特徴とする請求項9又は請求項10に記載の偏光板。
- [請求項12] 保護フィルムA、偏光子及び保護フィルムBをこの順に有する偏光板の製造方法であって、

前記保護フィルムAがセルロースエステルフィルムであり、
当該セルロースエステルフィルムは、

(1) 平均アセチル基置換度が2.60～2.95の範囲内にある
セルロースアセテートを主成分として含有し、

(2) 膜厚が15～40 μm の範囲内であり、

(3) 測定深さ1 μm のマルテンス硬度の幅手方向における平均値
が、140～230 N/mm^2 の範囲内であり、かつ幅手方向におけ
るマルテンス硬度の変動係数が10%以下であり、

前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムは、下記条
件1～条件3から選ばれる少なくとも一つの製造条件を用いて製造し
、

かつ、前記偏光板が、前記保護フィルムAであるセルロースエステ
ルフィルムと前記偏光子の少なくとも一方の面とを、紫外線硬化型接
着剤を用いて貼合して製造することを特徴とする偏光板の製造方法。

条件1：アルコール濃度が0.5～4.0質量%の範囲内であるド
ープを用いて成膜して、前記セルロースエステルフィルムを作製する
こと。

条件2：フィルム中の残留溶媒量が0.5～4.0質量%の範囲内
の条件で、延伸処理を施して前記セルロースエステルフィルムを作製
すること。

条件3：前記セルロースエステルフィルムのロール積層体を、50
°C以上の条件下で、3日以上のエージング処理を施して前記セルロー
スエステルフィルムを作製すること。

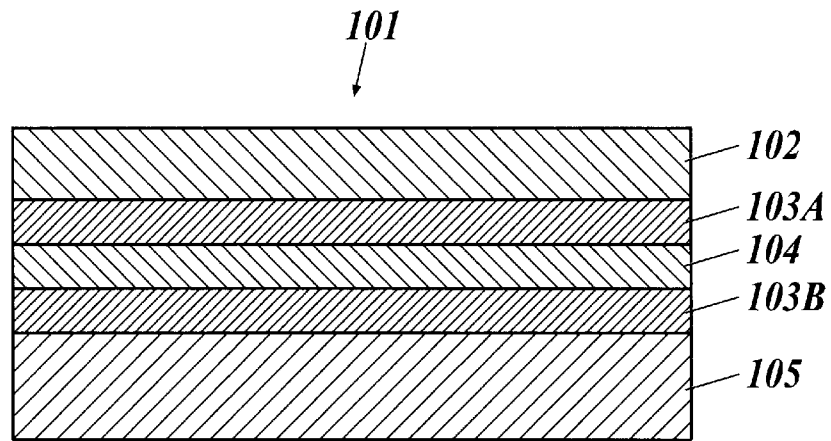
[請求項13] 前記保護フィルムAであるセルロースエステルフィルムを、前記条
件1～条件3の全てを満たす製造条件により作製することを特徴とす
る請求項12に記載の偏光板の製造方法。

[請求項14] 前記偏光板を構成する前記保護フィルムBが位相差フィルムであり
、前記偏光子と前記保護フィルムBである位相差フィルムとを、紫外

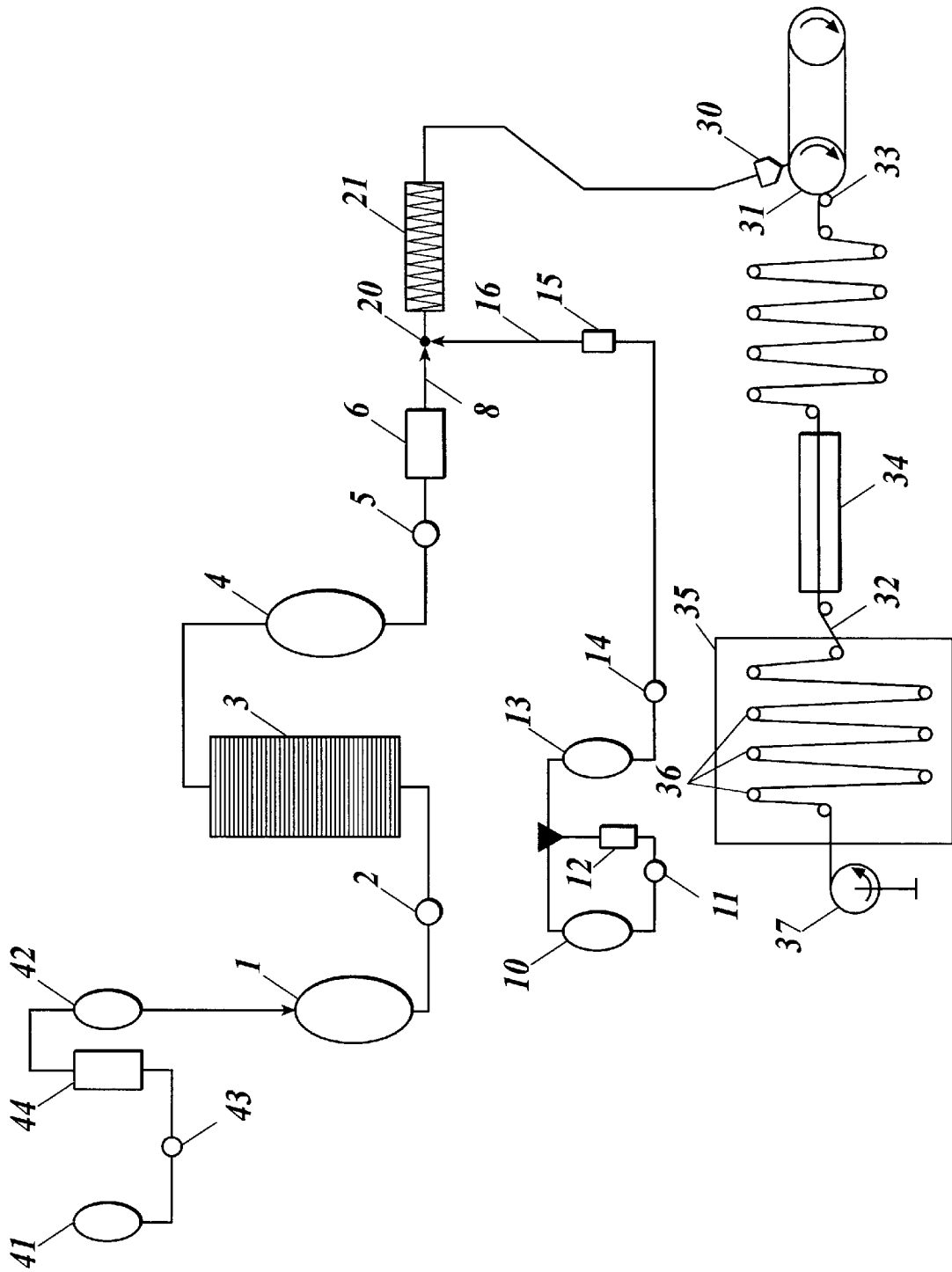
線硬化型接着剤を用いて貼合して製造することを特徴とする請求項 1
2 又は請求項 1 3 に記載の偏光板の製造方法。

[請求項15] 請求項 1 から請求項 1 1 までのいずれか一項に記載の偏光板を具備
していることを特徴とする液晶表示装置。

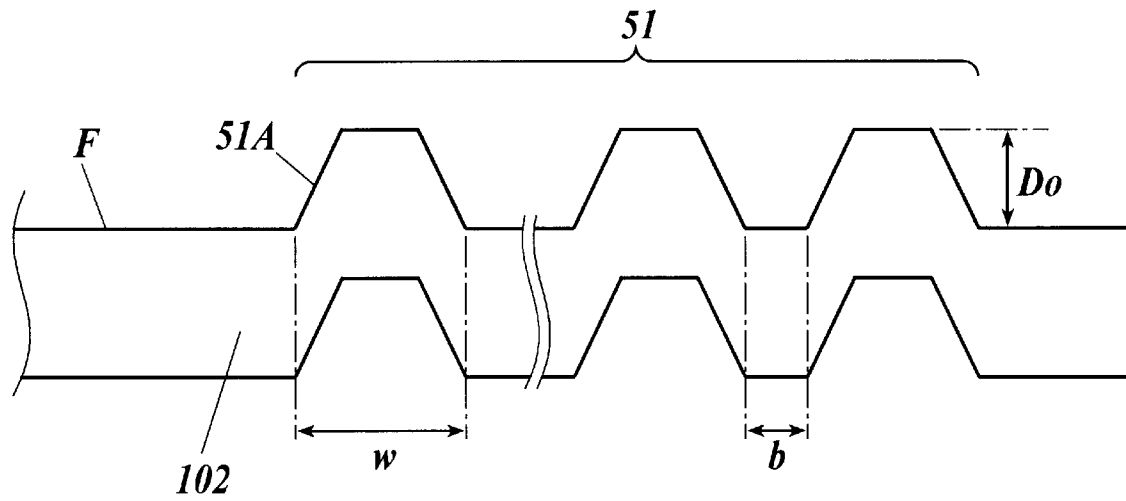
[図1]

FIG.1

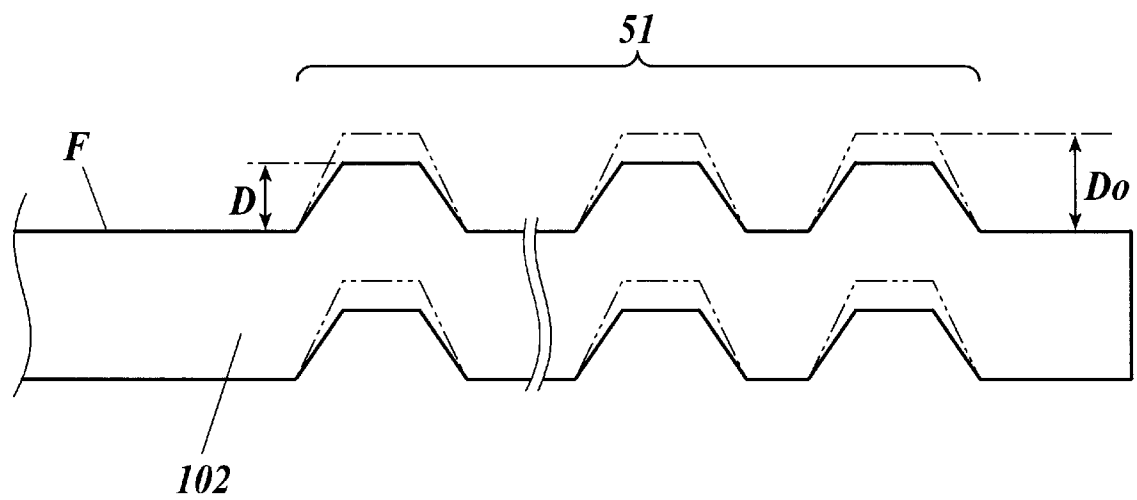
[図2]

FIG.2

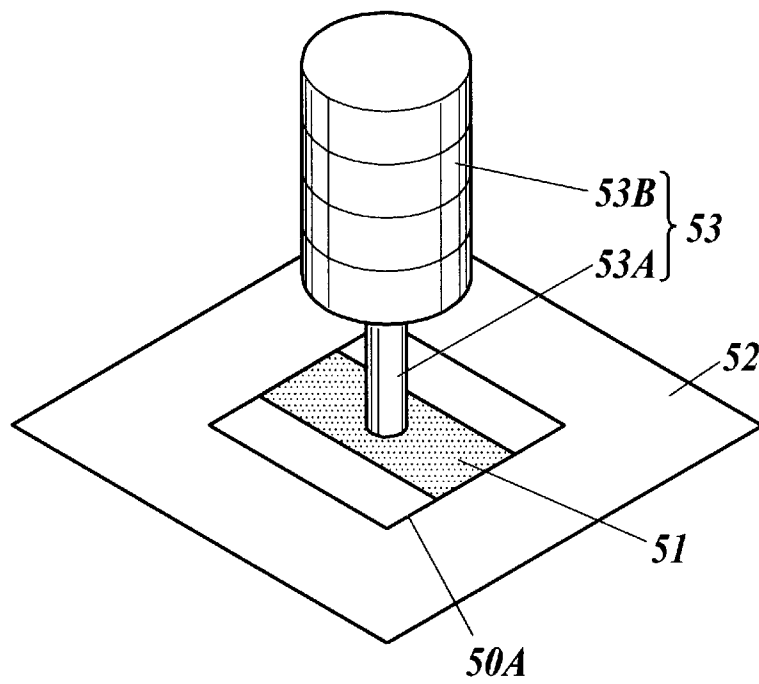
[図3]

FIG.3

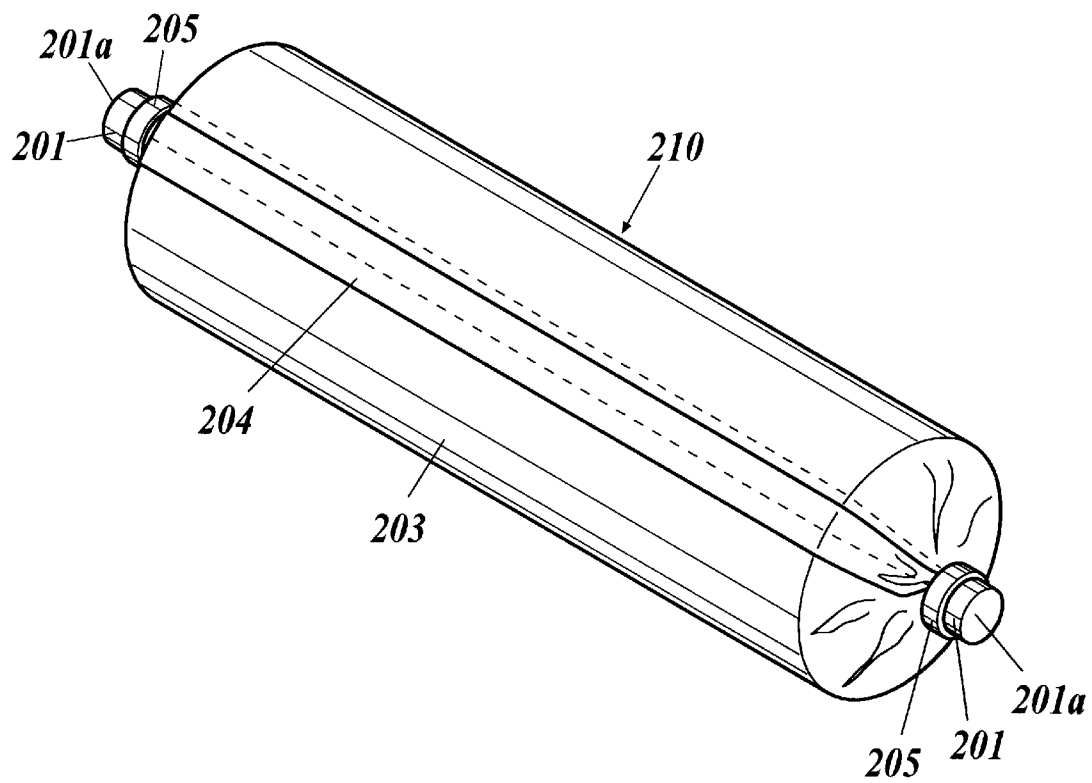
[図4]

FIG.4

[図5]

FIG.5

[図6]

FIG.6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B23/04(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/30, B32B7/02, B32B23/04, G02F1/1335

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2011-195605 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 06 October 2011 (06.10.2011), claim 1; paragraphs [0023], [0064], [0070], [0124], [0125] (Family: none)	1-12, 14, 15 13
Y A	JP 2013-11799 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 January 2013 (17.01.2013), paragraph [0108] (Family: none)	1-12, 14, 15 13
Y A	WO 2009/119122 A1 (Konica Minolta Opto, Inc.), 01 October 2009 (01.10.2009), paragraph [0009] (Family: none)	1-12, 14, 15 13

☒ 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
26 February, 2014 (26.02.14)

Date of mailing of the international search report
11 March, 2014 (11.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050635

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2012-163652 A (Konica Minolta Advanced Layers, Inc.), 30 August 2012 (30.08.2012), paragraphs [0072], [0082] (Family: none)	1-12, 14, 15 13
Y	JP 5105033 B1 (Konica Minolta Advanced Layers, Inc.), 19 December 2012 (19.12.2012), paragraphs [0010], [0043], [0044] (Family: none)	3-6
Y	JP 2013-22800 A (Konica Minolta Advanced Layers, Inc.), 04 February 2013 (04.02.2013), paragraph [0013] (Family: none)	4-6
Y A	JP 2006-349728 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 28 December 2006 (28.12.2006), paragraph [0192] (Family: none)	12, 14 13
Y A	JP 2006-293201 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 26 October 2006 (26.10.2006), paragraphs [0022], [0114] (Family: none)	12, 14 13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B23/04(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/30, B32B7/02, B32B23/04, G02F1/1335

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2011-195605 A（コニカミノルタオプト株式会社）2011. 10. 06, 【請求項1】、【0023】、【0064】、【0070】、【0124】、 【0125】（ファミリーなし）	1-12, 14, 15 13
Y A	JP 2013-11799 A（住友化学株式会社）2013. 01. 17, 【0108】（フ ァミリーなし）	1-12, 14, 15 13
Y A	WO 2009/119122 A1（コニカミノルタオプト株式会社）2009. 10. 01, [0009]（ファミリーなし）	1-12, 14, 15 13

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

早川 貴之

20

3314

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

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 請求項の番号
Y A	JP 2012-163652 A (コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社) 2012.08.30, 【0072】、【0082】 (ファミリーなし)	1-12, 14, 15 13
Y	JP 5105033 B1 (コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社) 2012.12.19, 【0010】、【0043】、【0044】 (ファミリー なし)	3-6
Y	JP 2013-22800 A (コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社) 2013.02.04, 【0013】 (ファミリーなし)	4-6
Y A	JP 2006-349728 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2006.12.28, 【0192】 (ファミリーなし)	12, 14 13
Y A	JP 2006-293201 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2006.10.26, 【0022】、【0114】 (ファミリーなし)	12, 14 13