

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年12月27日 (27.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/148554 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/061718
- (22) 国際出願日: 2007年6月11日 (11.06.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-171167 2006年6月21日 (21.06.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタオプト株式会社 (KONICA MINOLTA OPTO, INC.) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 建部 隆 (TAKEBE, Takashi) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP). 清水 邦夫 (SHIMIZU, Kunio) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP). 岡 繁樹 (OKA, Shigeki) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLARIZING PLATE PROTECTIVE FILM, POLARIZING PLATE, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY

(54) 発明の名称: 偏光板保護フィルム、偏光板、液晶表示装置

(57) Abstract: A polarizing plate protective film having a small retardation value variation and having an excellent stability against the polarizer deterioration, the polarizing plate dimensions, and the polarizing plate curl. A polarizing plate protective film is characterized in that the two polarizing plate protective films sandwich a polarizer forming a polarizing plate, that R_o defined by expression (I) below of at least one of the two polarizing plate protective films is 0 to 10 nm, the retardation value R_t defined by expression (II) below is -20 to 20 nm, and that the polarizing plate protective film has a hardcoat layer. Expression (I) $R_o = (n_x - n_y) \times d$ Expression (II) $R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$ (In the expressions, n_x is the refractive index along the slow axis in the plane of the polarizing plate protective film, n_y is the refractive index in the direction perpendicular to the slow axis in the plane, n_z is the refractive index in the direction of the film thickness, and d is the thickness (nm) of the film.)

(57) 要約: 本発明の目的は、リターデーション値変動が少なく、偏光子劣化、偏光板寸法、偏光板カールに対して優れた安定性を有する偏光板保護フィルムを提供することにある。上記偏光板保護フィルムは、偏光板を形成するための偏光子を挟む2枚の偏光板保護フィルムにおいて、該2枚の偏光板保護フィルムのうちの少なくとも1枚が下記式(I)で定義される R_o が0~10nm、下記式(II)により定義されるリターデーション値 R_t が-20~20nmであって、かつハードコート層を有していることを特徴とする。式(I) $R_o = (n_x - n_y) \times d$ 式(II) $R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$ (ここで、偏光板保護フィルムの面内の遅相軸方向の屈折率を n_x 、面内で遅相軸に直交する方向の屈折率を n_y 、フィルムの厚さ方向の屈折率を n_z 、 d はフィルムの厚み(nm)をそれぞれ表す。)

WO 2007/148554 A1

明 細 書

偏光板保護フィルム、偏光板、液晶表示装置

技術分野

- [0001] 本発明は偏光板保護フィルム、偏光板及び液晶表示装置に関し、より詳しくはリターデーション値変動が少なく、偏光子劣化、偏光板寸法、偏光板カールに対して、優れた安定性を有する偏光板保護フィルムに関する。

背景技術

- [0002] 液晶表示装置の高性能・高品位化に伴い、偏光板に用いられる偏光板保護フィルムとして、偏光子の高温高湿下での長期保存性や、偏光板の寸法安定性、偏光板のカール特性に対し苛烈な環境変動に耐えうる性能を持つ偏光板保護フィルムが必要とされている。
- [0003] 特にバックライトと近接している偏光板には、バックライトによる熱での長期耐久性が必要とされている。最近では、バックライトの光効率を上げるために輝度向上フィルムを、バックライトと液晶セルに挟まれる位置に置く液晶表示装置の設計がされるようになってきたが、この輝度向上フィルムを通過した光は偏光していることが多く、偏光板保護フィルムには、バックライトの熱による複屈折性が発現しないようなフィルムの光学設計が求められている。
- [0004] 現在一般に液晶表示装置の偏光板保護フィルムとしては、セルロースエステルを材料としたフィルムが用いられている。セルロースエステルフィルムは一般に平面性の確保等の観点から溶液流延製膜法がとられており、溶媒の蒸発に伴って膜厚方向にフィルムが膨張し、フィルム面内の屈折率に対して厚み方向の屈折率が低い。液晶表示装置の表示モードや、他の位相差フィルム、部材の位相差を加味した結果として、液晶表示装置の視野角を確保するために最適な偏光子保護フィルムに、厚み方向と面内方向の屈折率が等しいフィルム、さらには面内の屈折率の方が高い偏光板保護フィルムが求められてきた。
- [0005] 特許文献1においてエチレン性ポリマーを添加することによって高温高湿下での偏光子の劣化が少なく、かつ、厚み方向の位相差の少ないフィルムが得られることが開

示されている。しかしながら単にエチレン性ポリマーを添加させただけでは、現在要求されている高温高湿下での偏光子の耐久性レベルを達成できないことが分かった。しかも、位相差の低減のため、エチレン性ポリマーを導入すればするほど該偏光子の劣化が激しくなることが分かった。

特許文献1:特開2003-12859号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の目的は、リターデーション値変動が少なく、偏光子劣化、偏光板寸法、偏光板カールに対して、優れた安定性を有する偏光板保護フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の上記課題は以下の構成により達成される。

(1) 偏光板を形成するための偏光子を挟む2枚の偏光板保護フィルムにおいて、該2枚の偏光板保護フィルムのうちの少なくとも1枚が下記式(I)で定義される R_o が0~10nm、下記式(II)により定義される R_t が-20~20nmであって、かつハードコート層を有していることを特徴とする偏光板保護フィルム。

$$\text{式(I)} \quad R_o = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{式(II)} \quad R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

(ここで、偏光板保護フィルムの面内の遅相軸方向の屈折率を n_x 、面内で遅相軸に直交する方向の屈折率を n_y 、フィルムの厚さ方向の屈折率を n_z 、 d はフィルムの厚み(nm)をそれぞれ表す。)

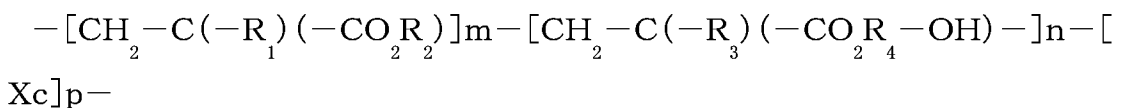
(2) 前記ハードコート層を有する偏光板保護フィルムが、少なくとも分子内に芳香環と親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマーXaと、分子内に芳香環を有さず親水性基を有するエチレン性不飽和モノマーXbとを共重合して得られた重量平均分子量5000以上30000以下のポリマーXを含有するセルロースエステルフィルムであることを特徴とする(1)記載の偏光板保護フィルム。

(3) 前記ハードコート層を有する偏光板保護フィルムが、少なくとも分子内に芳香環と親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマーXaと、分子内に芳香環を有さず親水

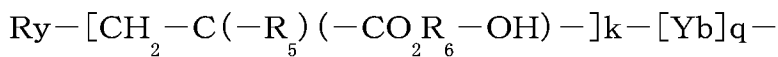
性基を有するエチレン性不飽和モノマーXbとを共重合して得られた重量平均分子量5000以上30000以下のポリマーXおよび芳香環を有さないエチレン性不飽和モノマーYaを重合して得られた重量平均分子量500以上3000以下のポリマーYを含有するセルロースエステルフィルムであることを特徴とする(1)または(2)記載の偏光板保護フィルム。

(4)前記ポリマーXが下記一般式(1)で示され、前記ポリマーYが下記一般式(2)で示されることを特徴とする(1)～(3)いずれかに記載の偏光板保護フィルム。

[0008] 一般式(1)



一般式(2)



(式中、 R_1 、 R_3 、 R_5 は、Hまたは CH_3 を表す。 R_2 は炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基を表す。 R_4 、 R_6 は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を表す。

Ry はOH、Hまたは炭素数3以内のアルキル基を表す。 Xc は、 Xa 、 Xb に重合可能なモノマー単位を表す。 Yb は、 Ya に共重合可能なモノマー単位を表す。 m 、 n 、 k 、 p および q は、モル組成比を表す。ただし $m \neq 0$ 、 $n \neq 0$ 、 $k \neq 0$ 、 $m+n+p=100$ 、 $k+q=100$ である。)

(5)前記ハードコート層を有する偏光板保護フィルムが、少なくとも前記ポリマーX、下記一般式(3)または(4)で表されるポリエステルを含有するセルロースエステルフィルムであることを特徴とする(4)記載の偏光板保護フィルム。

[0009] 一般式(3) $\text{B}_1-(\text{G}-\text{A})_w\text{G}-\text{B}_1$

(式中、 B_1 はモノカルボン酸を表し、 G は2価のアルコールを表し、 A は2塩基酸を表す。 B_1 、 G 、 A はいずれも芳香環を含まない。 w は繰り返し数を表す。複数の B_1 及び G は同じでも異なってもよい。)

一般式(4) $\text{B}_2-(\text{A}-\text{G})_z\text{A}-\text{B}_2$

(式中、 B_2 はモノアルコールを表し、 G は2価のアルコールを表し、 A は2塩基酸を表す。 B_2 、 G 、 A はいずれも芳香環を含まない。 z は繰り返し数を表す。複数の B_2 及び G

は同じでも異なってもよい。)

(6) 前記ハードコート層の厚さが、 $1\sim 30\ \mu\text{m}$ の厚さであることを特徴とする(1)～(5)いずれかに記載の偏光板保護フィルム。

(7) (6) 記載の偏光板保護フィルムを偏光子の少なくとも一方の面に貼合したことを特徴とする偏光板。

(8) (7) 記載の偏光板を使用したことを特徴とする液晶表示装置。

発明の効果

[0010] 本発明によって、リターデーション値変動が少なく、偏光子劣化、偏光板寸法、偏光板カールに対して、優れた安定性を有する偏光板保護フィルム、偏光板および液晶表示装置が得られた。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0012] 本発明の偏光板保護フィルムは、リターデーション値 R_o が $0\sim 10\text{nm}$ 、 R_t が $-20\sim 20\text{nm}$ であって、かつハードコート層を有していることを特徴とする。

[0013] 本発明の R_o および R_t を調整する方法としては、種々の方法が知られておりいずれを採用することもできるが、透明性の点から、分子内に芳香環と親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマー X_a と分子内に芳香環を有せず、親水性基を有するエチレン性不飽和モノマー X_b とを共重合して得られた重量平均分子量 5000 以上 30000 以下のポリマー X 、そしてより好ましくは、芳香環を有さないエチレン性不飽和モノマー Y_a を重合して得られた重量平均分子量 500 以上 3000 以下のポリマー Y とを含有したセルロースエステルフィルムであることが好ましい。

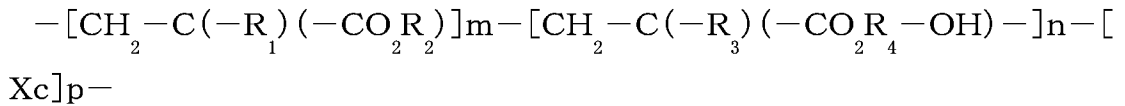
[0014] 〈ポリマー X 、ポリマー Y 〉

一般にモノマー中、特に主鎖に芳香環を有する物質はセルロースエステルの複屈折性と同様に正の複屈折性を持つことが知られており、セルロースエステルフィルムのリターデーション値 R_t を打ち消さないため、負の複屈折性を持つ材料をフィルム中に添加することが好ましい。

[0015] 本発明のポリマー X は分子内に芳香環と親水性基を有しないエチレン性不飽和モ

ノマーXaと分子内に芳香環を有せず、親水性基を有するエチレン性不飽和モノマーXbとを共重合して得られた重量平均分子量5000以上30000以下のポリマーであり、下記一般式(1)で表されるポリマーであることが好ましい。

[0016] 一般式(1)



(式中、 R_1 、 R_3 は、Hまたは CH_3 を表す。 R_2 は炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基を表す。 R_4 は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を表す。 R_y はOH、Hまたは炭素数3以内のアルキル基を表す。Xcは、Xa、Xbに重合可能なモノマー単位を表す。m、nおよびpは、モル組成比を表す。ただし $m \neq 0$ 、 $n \neq 0$ 、 $m+n+p=100$ である。)

本発明のポリマーXを構成するモノマー単位としてのモノマーを下記に挙げるがこれに限定されない。

[0017] Xにおいて、親水性基とは、水酸基、エチレンオキシド連鎖を有する基をいう。

[0018] 分子内に芳香環と親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマーXaは、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル(i-, n-)、アクリル酸ブチル(n-, i-, s-, t-)、アクリル酸ペンチル(n-, i-, s-)、アクリル酸ヘキシル(n-, i-)、アクリル酸ヘプチル(n-, i-)、アクリル酸オクチル(n-, i-)、アクリル酸ノニル(n-, i-)、アクリル酸ミリスチル(n-, i-)、アクリル酸(2-エチルヘキシル)、アクリル酸(ϵ -カプロラクトン)、アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)、アクリル酸(2-エトキシエチル)等、または上記アクリル酸エステルをメタクリル酸エステルに変えたものを挙げることが出来る。中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル(i-, n-)であることが好ましい。

[0019] 分子内に芳香環を有せず、親水性基を有するエチレン性不飽和モノマーXbは、水酸基を有するモノマー単位として、アクリル酸またはメタクリル酸エステルが好ましく、例えば、アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)、アクリル酸(2-ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(3-ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(4-ヒドロキシブチル)、アクリル酸(2-ヒドロキシブチル)、またはこれらアクリル酸をメタクリル酸に置き換えたものを挙げるこ

が出来、好ましくは、アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)及びメタクリル酸(2-ヒドロキシエチル)、アクリル酸(2-ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(3-ヒドロキシプロピル)である。

[0020] Xcとしては、Xa、Xb以外のものでかつ共重合可能なエチレン性不飽和モノマーであれば、特に制限はないが、芳香環を有していないものが好ましい。

[0021] Xa、Xbのモル組成比m:nは99:1～65:35の範囲が好ましく、更に好ましくは95:5～75:25の範囲である。Xcのモル組成比は0～10である。Xcは複数のモノマー単位であってもよい。

[0022] Xaのモル組成比が多いとセルロースエステルとの相溶性が良化するがフィルム厚み方向のリターデーション値Rtが大きくなる。Xbのモル組成比が多いと上記相溶性が悪くなるが、Rtを低減させる効果が高い。また、Xbのモル組成比が上記範囲を超えると製膜時にヘイズが出る傾向があり、これらの最適化を図りXa、Xbのモル組成比を決めることが好ましい。

[0023] このようなポリマーを合成するには、通常の重合では分子量のコントロールが難しく、分子量をあまり大きくしない方法で出来るだけ分子量を揃えることの出来る方法を用いることが望ましい。かかる重合方法としては、クメンペルオキシドやt-ブチルヒドロペルオキシドのような過酸化物重合開始剤を使用する方法、重合開始剤を通常の重合より多量に使用する方法、重合開始剤の他にメルカプト化合物や四塩化炭素等の連鎖移動剤を使用する方法、重合開始剤の他にベンゾキノンやジニトロベンゼンのような重合停止剤を使用する方法、更に特開2000-128911号または同2000-344823号公報にあるような一つのチオール基と2級の水酸基とを有する化合物、あるいは、該化合物と有機金属化合物を併用した重合触媒を用いて塊状重合する方法等を挙げることが出来、何れも本発明において好ましく用いられるが、特に、該公報に記載の方法が好ましい。

[0024] ポリマーXの水酸基価は30～150[mgKOH/g]であることが好ましい。

[0025] (水酸基価の測定方法)

この測定は、JIS K 0070(1992)に準ずる。この水酸基価は、試料1gをアセチル化させたとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに必要とする水酸化カリウムの

mg数と定義される。具体的には試料Xg(約1g)をフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬(無水酢酸20mlにピリジンを加えて400mlにしたもの)20mlを正確に加える。フラスコの口に空気冷却管を装着し、95～100℃のグリセリン浴にて加熱する。1時間30分後、冷却し、空気冷却管から精製水1mlを加え、無水酢酸を酢酸に分解する。次に電位差滴定装置を用いて0.5mol/L水酸化カリウムエタノール溶液で滴定を行い、得られた滴定曲線の変曲点を終点とする。更に空試験として、試料を入れないで滴定し、滴定曲線の変曲点を求める。水酸基価は、次の式によって算出する。

$$[0026] \quad \text{水酸基価} = \{(B - C) \times f \times 28.05 / X\} + D$$

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

ポリマーXの分子量は重量平均分子量が5000以上30000以下であり、更に好ましくは8000以上25000以下である。

[0027] 重量平均分子量を5000以上とすることにより、セルロースエステルフィルムの、高温高湿下における寸法変化が少ない、偏光板保護フィルムとしてカールが少ない等の利点が得られ好ましい。重量平均分子量が30000を以内とした場合は、セルロースエステルとの相溶性がより向上し、高温高湿下におけるブリードアウト、さらには製膜直後でのヘイズの発生が抑制される。

[0028] 本発明のポリマーXの重量平均分子量は、公知の分子量調節方法で調整することが出来る。そのような分子量調節方法としては、例えば四塩化炭素、ラウリルメルカプタン、チオグリコール酸オクチル等の連鎖移動剤を添加する方法等が挙げられる。また、重合温度は通常室温から130℃、好ましくは50℃から100℃で行われるが、この温度または重合反応時間を調整することで可能である。

[0029] 重量平均分子量の測定方法は下記方法によることが出来る。

[0030] (重量平均分子量測定方法)

重量平均分子量の測定は、高速液体クロマトグラフィーを用いて測定する。

[0031] 測定条件は以下の通りである。

[0032] 溶媒: メチレンクロライド

カラム: Shodex K806, K805, K803G (昭和電工(株)製を3本接続して使用した)

カラム温度: 25°C

試料濃度: 0.1質量%

検出器: RI Model 504 (GLサイエンス社製)

ポンプ: L6000 (日立製作所(株)製)

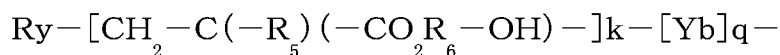
流量: 1.0ml/min

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

[0033] 本発明のポリマーYは芳香環を有さないエチレン性不飽和モノマーYaを重合して得られた重量平均分子量500以上3000以下のポリマーであり、下記一般式(2)で表されるポリマーであることが好ましい。

[0034] 重量平均分子量500以上ではポリマーの残存モノマーが減少し好ましい。また、3000以下とすることは、リターデーション値 R_t 低下性能を維持するために好ましい。

[0035] 一般式(2)



(式中、 R_5 は、Hまたは CH_3 を表す。 R_6 は $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ または $-C_3H_6-$ を表す。 R_y はOH、Hまたは炭素数3以内のアルキル基を表す。 Yb は、Yaに共重合可能なモノマー単位を表す。 k および q は、モル組成比を表す。ただし $k \neq 0$ 、 $k + q = 100$ である。)

芳香環を有さないエチレン性不飽和モノマーを重合して得られるポリマーYを構成するエチレン性不飽和モノマーYaはアクリル酸エステルとして、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル(i-, n-)、アクリル酸ブチル(n-, i-, s-, t-)、アクリル酸ペンチル(n-, i-, s-)、アクリル酸ヘキシル(n-, i-)、アクリル酸ヘプチル(n-, i-)、アクリル酸オクチル(n-, i-)、アクリル酸ノニル(n-, i-)、アクリル酸ミリスチル(n-, i-)、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸(2-エ

チルヘキシル)、アクリル酸(ϵ -カプロラクトン)、アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)、アクリル酸(2-ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(3-ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(4-ヒドロキシブチル)、アクリル酸(2-ヒドロキシブチル)、メタクリル酸エステルとして、上記アクリル酸エステルをメタクリル酸エステルに変えたもの;不飽和酸として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸等を挙げることが出来る。

[0036] Ybは、Yaと共重合可能なエチレン性不飽和モノマーであれば特に制限はないが、ビニルエステルとして、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、オクチル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、桂皮酸ビニル等が好ましい。Ybは複数であってもよい。 $k+q=100$ 、 q は0～30である。

[0037] 上述のポリマーX、ポリマーYは何れもセルロースエステルとの相溶性に優れ、蒸発や揮発もなく生産性に優れ、偏光板用保護フィルムとしての保留性がよく、透湿度が小さく、寸法安定性に優れている。

[0038] ポリマーXとポリマーYのセルロースエステルフィルム中での含有量は、下記式(i)、式(ii)を満足する範囲であることが好ましい。ポリマーXの含有量をXg(質量% = ポリマーXの質量 / セルロースエステルの質量 $\times 100$)、ポリマーYの含有量をYg(質量%)とすると、

$$\text{式(i)} \quad 5 \leq Xg + Yg \leq 35 (\text{質量}\%)$$

$$\text{式(ii)} \quad 0.05 \leq Yg / (Xg + Yg) \leq 0.4$$

式(i)の好ましい範囲は、10～25質量%である。

[0039] ポリマーXとポリマーYは総量として5質量%以上であれば、リターデーション値 R_t の低減に十分な作用をする。また、総量として35質量%以下であれば、偏光子PVAとの接着性が良好である。

[0040] ポリマーXとポリマーYは後述するドープ液を構成する素材として直接添加、溶解するか、もしくはセルロースエステルを溶解する有機溶媒に予め溶解した後ドープ液に

添加することが出来る。

[0041] [ポリエステル]

(一般式(3)または(4)で表されるポリエステル)

本発明のセルロースエステルフィルムは下記一般式(3)または(4)で表されるポリエステルを含有することが好ましい。

[0042] 一般式(3) $B_1 - (G - A -)_w G - B_1$

(式中、 B_1 はモノカルボン酸を表し、Gは2価のアルコールを表し、Aは2塩基酸を表す。 B_1 、G、Aはいずれも芳香環を含まない。wは繰り返し数を表す。複数の B_1 及びGは同じでも異なってもよい。)

一般式(4) $B_2 - (A - G -)_z A - B_2$

(式中、 B_2 はモノアルコールを表し、Gは2価のアルコールを表し、Aは2塩基酸を表す。 B_2 、G、Aはいずれも芳香環を含まない。zは繰り返し数を表す。複数の B_2 及びGは同じでも異なってもよい。)

B_1 で表さ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等を用いることができる。

[0043] 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。

[0044] 脂肪族モノカルボン酸としては炭素数1～32の直鎖または側鎖を持った脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数1～20であることがさらに好ましく、炭素数1～12であることが特に好ましい。酢酸を含有させるとセルロースエステル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。

[0045] 好ましい脂肪族モノカルボン酸としては蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチルーヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、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。

- [0046] B₂で表されるモノアルコール成分としては、特に制限はなく公知のアルコール類を用いることができる。例えば炭素数1～32の直鎖または側鎖を持った脂肪族飽和アルコールまたは脂肪族不飽和アルコールを好ましく用いることができる。炭素数1～20であることがさらに好ましく、炭素数1～12であることが特に好ましい。
- [0047] Gで表される2価のアルコール成分としては、以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 5-ペンチレングリコール、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等を挙げることができるが、これらのうちエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールが好ましく、さらに、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコールを好ましく用いられる。
- [0048] Aで表される2塩基酸(ジカルボン酸)成分としては、脂肪族2塩基酸、脂環式2塩基酸が好ましく、例えば、脂肪族2塩基酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等、特に、脂肪族ジカルボン酸としては炭素原子数4～12もの、これらから選ばれる少なくとも一つのものを使用する。つまり、2種以上の2塩基酸を組み合わせて使用してよい。
- [0049] w、zは繰り返し数を表し、1以上で170以下が好ましい。
- [0050] ポリエステルの重量平均分子量は20000以下が好ましく、10000以下であることがさらに好ましい。特に重量平均分子量が500～10000のポリエステルは、セルロースエステルとの相溶性が良好で、製膜中において蒸発も揮発も起こらない。
- [0051] ポリエステルの重縮合は常法によって行われる。例えば、上記2塩基酸とグリコールの直接反応、上記の2塩基酸またはこれらのアルキルエステル類、例えば2塩基酸のメチルエステルとグリコール類とのポリエステル化反応またはエステル交換反応により

熱溶融縮合法か、あるいはこれら酸の酸クロライドとグリコールとの脱ハロゲン化水素反応の何れかの方法により容易に合成し得るが、重量平均分子量がさほど大きくないポリエステルは直接反応によるのが好ましい。低分子量側に分布が高くあるポリエステルはセルロースエステルとの相溶性が非常によく、フィルム形成後、透湿度も小さく、しかも透明性に富んだセルロースエステルフィルムを得ることができる。

[0052] 分子量の調節方法は、特に制限なく従来の方法を使用できる。例えば、重合条件にもよるが、1価の酸または1価のアルコールで分子末端を封鎖する方法により、これらの1価のものの添加する量によりコントロールできる。この場合、1価の酸がポリマーの安定性から好ましい。

[0053] 例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸等を挙げることができるが、重縮合反応中には系外に溜去せず、停止して反応系外にこのような1価の酸を系外に除去するときに溜去し易いものを選ばれるが、これらを混合使用してもよい。また、直接反応の場合には、反応中に溜去してくる水の量により反応を停止するタイミングを計ることによっても重量平均分子量を調節できる。その他、仕込むグリコールまたは2塩基酸のモル数を偏らせることによってもできるし、反応温度をコントロールしても調節できる。

[0054] 本発明に係るポリエステルは、セルロースエステルに対し1～40質量%含有することが好ましい。

[0055] (ハードコート層)

本発明の偏光板保護フィルムにはハードコート層が設けられており、好ましくは本発明に係るセルロースエステルフィルム上にハードコート層が設けられている。

[0056] 本発明にのハードコート層は、偏光板保護フィルム的一方の面に設けられる。

[0057] ハードコート層としては、活性線硬化樹脂層が好ましく用いられる。

[0058] 活性線硬化樹脂層とは紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応等を経て硬化する樹脂を主たる成分とする層をいう。活性線硬化樹脂としては、エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーを含む成分が好ましく用いられ、紫外線や電子線のような活性線を照射することによって硬化させてハードコート層が形成される。活性線硬化樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂等が代表的なものとして挙げられるが、紫外線照射によって硬化する樹脂が好ましい。

- [0059] 紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型ウレタンアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、または紫外線硬化型エポキシ樹脂等が好ましく用いられる。特にウレタンアクリレート系樹脂であることが好ましい。
- [0060] 紫外線硬化型ウレタンアクリレート系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、またはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する)、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る。例えば、特開昭59-151110号に記載のものを用いることが出来る。
- [0061] 例えば、ユニディック17-806(大日本インキ(株)製)100部とコロネートL(日本ポリウレタン(株)製)1部との混合物等が好ましく用いられる。
- [0062] 紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂としては、一般にポリエステルポリオールに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシアクリレート系のモノマーを反応させると容易に形成されるものを挙げることが出来、特開昭59-151112号に記載のものを用いることが出来る。
- [0063] 紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂の具体例としては、エポキシアクリレートをオリゴマーとし、これに反応性希釈剤、光反応開始剤を添加し、反応させて生成するものを挙げることが出来、特開平1-105738号に記載のものを用いることが出来る。
- [0064] 紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げることが出来る。
- [0065] これら紫外線硬化性樹脂の光反応開始剤としては、具体的には、ベンゾイン及びその誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーズケト

ン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることが出来る。光増感剤と共に使用してもよい。上記光反応開始剤も光増感剤として使用出来る。また、エポキシアクリレート系の光反応開始剤の使用の際、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルホスフィン等の増感剤を用いることが出来る。紫外線硬化樹脂組成物に用いられる光反応開始剤また光増感剤は該組成物100質量部に対して0.1~15質量部であり、好ましくは1~10質量部である。

[0066] 樹脂モノマーとしては、例えば、不飽和二重結合が一つのモノマーとして、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、酢酸ビニル、スチレン等の一般的なモノマーを挙げることが出来る。また不飽和二重結合を二つ以上持つモノマーとして、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、1,4-シクロヘキサジエンジアクリレート、1,4-シクロヘキシルジメチルジアクリレート、前出のトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリルエステル等を挙げることが出来る。

[0067] 本発明において使用し得る紫外線硬化樹脂の市販品としては、アデカオプトマー KR・BYシリーズ:KR-400、KR-410、KR-550、KR-566、KR-567、BY-320B(旭電化(株)製);コーエイハードA-101-KK、A-101-WS、C-302、C-401-N、C-501、M-101、M-102、T-102、D-102、NS-101、FT-102Q8、MAG-1-P20、AG-106、M-101-C(広栄化学(株)製);セイカビームPHC2210(S)、PHC X-9(K-3)、PHC2213、DP-10、DP-20、DP-30、P1000、P1100、P1200、P1300、P1400、P1500、P1600、SCR900(大日精化工業(株)製);KRM7033、KRM7039、KRM7130、KRM7131、UVECRYL29201、UVECRYL29202(ダイセル・ユーシービー(株)製);RC-5015、RC-5016、RC-5020、RC-5031、RC-5100、RC-5102、RC-5120、RC-5122、RC-5152、RC-5171、RC-5180、RC-5181(大日本インキ化学工業(株)製);オーレックスNo. 340クリヤ(中国塗料(株)製);サンラッドH-601、RC-750、RC-700、RC-600、RC-500、RC-611、RC-612(三洋化成工業(株)製);SP-1509、SP-1507(昭和高分子(株)製);RCC-15C(グレ

ース・ジャパン(株)製)、アロニックスM-6100、M-8030、M-8060(東亜合成(株)製)等を適宜選択して利用出来る。

[0068] また、具体的化合物例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げることが出来る。

[0069] これらの活性線硬化樹脂層はグラビアコーター、ディップコーター、リバースコーター、ワイヤーバーコーター、ダイコーター、インクジェット法等公知の方法で基材上に塗設することが出来る。

[0070] 紫外線硬化性樹脂を光硬化反応により硬化させ、硬化皮膜層を形成する為の光源としては、紫外線を発生する光源であれば制限なく使用出来る。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることが出来る。これらの光源は空冷若しくは水冷方式のものが好ましく用いられる。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、活性線の照射量は好ましくは、 $5\sim 300\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり、特に好ましくは $20\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。

[0071] また照射部には窒素パージにより酸素濃度を0.01%~2%に低減することが好ましい。

[0072] また、活性線を照射する際には、フィルムの搬送方向に張力を付与しながら行うことが好ましく、更に好ましくは幅方向にも張力を付与しながら行うことである。付与する張力は $30\sim 300\text{N}/\text{m}$ が好ましい。張力を付与する方法は特に限定されず、バックロール上で搬送方向に張力を付与してもよく、テンターにて幅方向、若しくは2軸方向に張力を付与してもよい。これによって更に平面性が優れたフィルムを得ることが出来る。

[0073] 紫外線硬化樹脂層組成物塗布液の有機溶媒としては、例えば、炭化水素類(トルエン、キシレン、)、アルコール類(メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン)、エステル類(酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル)、グリコールエーテル類、

その他の有機溶媒の中から適宜選択し、或いはこれらを混合し利用出来る。プロピレングリコールモノアルキルエーテル(アルキル基の炭素原子数として1~4)またはプロピレングリコールモノアルキルエーテル酢酸エステル(アルキル基の炭素原子数として1~4)等を5質量%以上、より好ましくは5~80質量%以上含有する上記有機溶媒を用いるのが好ましい。

- [0074] また、紫外線硬化樹脂層組成物塗布液には、特に界面活性効果を有するシリコン化合物を添加することが好ましい。例えば、ポリエーテル変性シリコンオイルなどが好ましく添加される。ポリエーテル変性シリコンオイルの数平均分子量は、例えば、1000~100000、好ましくは、2000~50000が適当であり、数平均分子量が10000~100000の範囲内では、塗膜の乾燥性が速く、塗膜表面にブリードアウトしにくくなり好ましい。
- [0075] シリコン化合物の市販品としては、DKQ8-779(ダウコーニング社製商品名)、SF3771、SF8410、SF8411、SF8419、SF8421、SF8428、SH200、SH510、SH1107、SH3749、SH3771、BX16-034、SH3746、SH3749、SH8400、SH3771M、SH3772M、SH3773M、SH3775M、BY-16-837、BY-16-839、BY-16-869、BY-16-870、BY-16-004、BY-16-891、BY-16-872、BY-16-874、BY22-008M、BY22-012M、FS-1265(以上、東レ・ダウコーニングシリコン社製商品名)、KF-101、KF-100T、KF351、KF352、KF353、KF354、KF355、KF615、KF618、KF945、KF6004、シリコンX-22-945、X22-160AS(以上、信越化学工業社製商品名)、XF3940、XF3949(以上、東芝シリコン社製商品名)、ディスパロンLS-009(楠本化成社製)、グラノール410(共栄社油脂化学工業(株)製)、TSF4440、TSF4441、TSF4445、TSF4446、TSF4452、TSF4460(GE東芝シリコン製)、BYK-306、BYK-330、BYK-307、BYK-341、BYK-344、BYK-361(ビックケミー・ジャパン社製)日本ユニカー(株)製のLシリーズ(例えばL7001、L-7006、L-7604、L-9000)、Yシリーズ、FZシリーズ(FZ-2203、FZ-2206、FZ-2207)等が挙げられ、好ましく用いられる。

- [0076] 界面活性効果を有する化合物としては、その他エチレンオキッド連鎖を有するノニ

オン系界面活性剤を添加することができる。

- [0077] これらの成分は基材や下層への塗布性を高める。積層体最表面層に添加した場合には、塗膜の撥水、撥油性、防汚性を高めるばかりでなく、表面の耐擦り傷性にも効果を発揮する。これらの成分は、塗布液中の固形分成分に対し、0.01～3質量%の範囲で添加することが好ましい。
- [0078] 紫外線硬化性樹脂組成物塗布液の塗布方法としては、前述のものをを用いることが出来る。塗布量はウェット膜厚として5～80 μm が適当で、好ましくは、10～70 μm である。また、ドライ膜厚としては1～50 μm 、好ましくは1～30 μm である。
- [0079] ハードコート層のドライ膜厚は、偏光板保護フィルムのバックライトの熱による影響を勘案して適宜定められる。
- [0080] 紫外線硬化性樹脂組成物は塗布乾燥中または後に、紫外線を照射するのがよく、前記の5～300 mJ/cm^2 という活性線の照射量を得る為の照射時間としては、0.1秒～5分程度がよく、紫外線硬化性樹脂の硬化効率または作業効率の観点から0.1～10秒がより好ましい。
- [0081] また、これら活性線照射部の照度は50～150 mW/cm^2 であることが好ましい。
- [0082] こうして得た硬化樹脂層に、ブロッキングを防止する為、また対擦り傷性等を高める為、或いは防眩性や光拡散性を持たせる為また屈折率を調整する為に無機化合物或いは有機化合物の微粒子を加えることも出来る。
- [0083] 本発明のハードコート層に微粒子を添加することは好ましく、使用される無機微粒子としては、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、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を挙げることが出来る。特に、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウムなどが好ましく用いられる。
- [0084] また有機微粒子としては、ポリメタアクリル酸メチルアクリレート樹脂粉末、アクリルスチレン系樹脂粉末、ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、シリコン系樹脂粉末、ポリスチレン系樹脂粉末、ポリカーボネート樹脂粉末、ベンゾグアナミン系樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂

粉末、ポリイミド系樹脂粉末、或いはポリ弗化エチレン系樹脂粉末等紫外線硬化性樹脂組成物に加えることが出来る。特に好ましくは、架橋ポリスチレン粒子(例えば、綜研化学製SX-130H、SX-200H、SX-350H)、ポリメチルメタクリレート系粒子(例えば、綜研化学製MX150、MX300)が挙げられる。

[0085] これらの微粒子粉末の平均粒径としては、 $0.005 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。紫外線硬化樹脂組成物と微粒子粉末との割合は、樹脂組成物100質量部に対して、 $0.1 \sim 30$ 質量部となるように配合することが望ましい。

[0086] 紫外線硬化樹脂層は、JIS B 0601で規定される中心線平均粗さ(Ra)が $1 \sim 50 \text{ nm}$ のハードコート層であるか、若しくはRaが $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の防眩層であることが好ましい。中心線平均粗さ(Ra)は光干渉式の表面粗さ測定器で測定することが好ましく、例えばWYKO社製RST/PLUSを用いて測定することが出来る。

[0087] また、本発明ハードコート層には帯電防止剤を含有させることも好ましく、帯電防止剤としては、例えば、Sn、Ti、In、Al、Zn、Si、Mg、Ba、Mo、W及びVからなる群から選択される少なくとも一つの元素を主成分として含有し、かつ、体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるような導電性材料が好ましい。前記帯電防止剤としては、上記の元素を有する金属酸化物、複合酸化物等が挙げられる。

[0088] 金属酸化物の例としては、例えば、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 、 V_2O_5 等、或いはこれらの複合酸化物が好ましく、特に ZnO 、 In_2O_3 、 TiO_2 及び SnO_2 が好ましい。異種原子を含む例としては、例えば ZnO に対してはAl、In等の添加、 TiO_2 に対してはNb、Ta等の添加、また SnO_2 に対しては、Sb、Nb、ハロゲン元素等の添加が効果的である。これら異種原子の添加量は $0.01 \sim 25 \text{ mol\%}$ の範囲が好ましいが、 $0.1 \sim 15 \text{ mol\%}$ の範囲が特に好ましい。また、これらの導電性を有するこれら金属酸化物粉体の体積抵抗率は $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、特に $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

[0089] (セルロースエステル)

本発明のセルロースエステルフィルムにおいて、主たる成分であるセルロースエステルは、セルロースの低級脂肪酸エステルであることが好ましい。セルロースの低級

脂肪酸エステルにおける低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味し、例えば、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート等や、特開平10-45804号、同8-231761号、米国特許第2,319,052号等に記載されているようなセルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等の混合脂肪酸エステルを用いることが出来る。上記記載の中でも、特に好ましく用いられるセルロースの低級脂肪酸エステルは、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネートである。これらのセルロースエステルは単独或いは混合して用いることが出来る。

[0090] セルローストリアセテートの場合には、平均酢化度(結合酢酸量)54.0~62.5%のものが好ましく用いられ、更に好ましいのは平均酢化度が58.0~62.5%のセルローストリアセテートである。

[0091] セルローストリアセテート以外で好ましいセルロースエステルは、炭素原子数2~4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をAcとし、炭素数3~4の脂肪酸エステル基の置換度をPrとした時、下記式(III)及び(IV)を同時に満たすセルロースエステルである。

[0092] (III) $2.1 \leq \text{Ac} + \text{Pr} \leq 2.9$

(IV) $1.0 \leq \text{Ac} \leq 2.9$

(但し、Acはアセチル基の置換度、Prは炭素数3~4の脂肪酸エステル基の置換度である。)

中でも $1.0 \leq \text{Ac} \leq 2.0$ 、 $0.5 \leq \text{Pr} \leq 1.9$ のセルロースアセテートプロピオネートが好ましい。アシル基で置換されていない部分は、通常水酸基として存在しているものである。これらは公知の方法で合成することが出来る。

[0093] また、これらアシル基置換度は、ASTM-D817-96に規定の方法に準じて測定することができる。

[0094] セルロースエステルは綿花リンター、木材パルプ、ケナフ等を原料として合成されたセルロースエステルを単独或いは混合して用いることが出来る。特に、綿花リンター(以下、単にリンターとすることがある)から合成されたセルロースエステルを単独或いは混合して用いることが好ましい。

- [0095] セルロースエステル分子量が大きいと、熱による弾性率の変化率が小さくなるが、分子量を上げすぎると、セルロースエステルの溶解液の粘度が高くなりすぎ、生産性が低下する。セルロースエステルの分子量は、数平均分子量(Mn)で30000～200000のものが好ましく、40000～170000のものが更に好ましい。
- [0096] また、本発明の効果を得る上で、セルロースエステルの重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnの値は、1.4～3.0であることが好ましい。尚、より好ましくは1.7～2.2である。
- [0097] セルロースエステルの平均分子量や分子量分布は、高速液体クロマトグラフィーを用いて公知の方法で測定することができる。これを用いて数平均分子量、重量平均分子量を算出し、その比(Mw/Mn)を計算することができる。
- [0098] 測定条件は以下の通りである。
- 溶媒: メチレンクロライド
- カラム: Shodex K806, K805, K803G(昭和電工(株)製を3本接続して使用した)
- カラム温度: 25℃
- 試料濃度: 0.1質量%
- 検出器: RI Model 504(GLサイエンス社製)
- ポンプ: L6000(日立製作所(株)製)
- 流量: 1.0ml/min
- 校正曲線: 標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン(東ソー(株)製) Mw=1000000～500迄の13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に得ることが好ましい。
- [0099] セルロースエステルは、20mlの純水(電気伝導度0.1 μ S/cm以下、pH6.8)に1g投入し、25℃、1hr、窒素雰囲気下にて攪拌した時のpHが6～7、電気伝導度が1～100 μ S/cmであることが好ましい。pHが6未満の場合、残留有機酸が加熱溶解時にセルロースの劣化を促進させる恐れがあり、pHが7より高い場合、加水分解が促進する恐れがある。また、電気伝導度が100 μ S/cm以上の場合、残留イオンが比較的多く存在するため、加熱溶解時にセルロースを劣化させる要因になると考えら

れる。

[0100] (可塑剤)

本発明のセルロースエステルフィルムを製膜するのに使用されるドープ中には従来から使用されている低分子の可塑剤、低分子の紫外線吸収剤や低分子の酸化防止剤を本質的に含まないことが好ましいが、必要あれば、若干の量の低分子の可塑剤や低分子の紫外線吸収剤を析出しない程度に補助的に添加してもかまわないが、添加する可塑剤としてはリターデーション R_t が上昇しない材料、例えば芳香環を持たない材料が好ましい。

[0101] 本発明のセルロースエステルフィルムは、以下の可塑剤を用いることが出来る。

[0102] リン酸エステル系の可塑剤: 具体的には、トリアセチルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸アルキルエステル、トリシクロベンチルホスフェート、シクロヘキシルホスフェート等のリン酸シクロアルキルエステル、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリナフチルホスフェート、トリキシリルホスフェート、トリスオルト-ビフェニルホスフェート等のリン酸アリールエステルが挙げられる。これらの置換基は、同一でもあっても異なってもよく、更に置換されていても良い。またアルキル基、シクロアルキル基、アリール基のミックスでも良く、また置換基同志が共有結合で結合していても良い。

[0103] またエチレンビス(ジメチルホスフェート)、ブチレンビス(ジエチルホスフェート)等のアルキレンビス(ジアルキルホスフェート)、エチレンビス(ジフェニルホスフェート)、プロピレンビス(ジナフチルホスフェート)等のアルキレンビス(ジアリールホスフェート)、フェニレンビス(ジブチルホスフェート)、ビフェニレンビス(ジオクチルホスフェート)等のアリーレンビス(ジアルキルホスフェート)、フェニレンビス(ジフェニルホスフェート)、ナフチレンビス(ジトリルホスフェート)等のアリーレンビス(ジアリールホスフェート)等のリン酸エステルが挙げられる。これらの置換基は、同一でもあっても異なってもよく、更に置換されていても良い。またアルキル基、シクロアルキル基、アリール基のミックスでも良く、また置換基同志が共有結合で結合していても良い。

[0104] 更にリン酸エステルの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にペンダントさ

れていても良く、また酸化防止剤、酸捕捉剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていても良い。上記化合物の中では、リン酸アリアルエステル、アリーレンビス(ジアリアルホスフェート)が好ましく、具体的にはトリフェニルホスフェート、フェニレンビス(ジフェニルホスフェート)が好ましい。

[0105] エチレングリコールエステル系の可塑剤:具体的には、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールジブチレート等のエチレングリコールアルキルエステル系の可塑剤、エチレングリコールジシクロプロピルカルボキシレート、エチレングリコールジシクロヘキシルカルボキシレート等のエチレングリコールシクロアルキルエステル系の可塑剤、エチレングリコールジベンゾエート、エチレングリコールジ4-メチルベンゾエート等のエチレングリコールアリアルエステル系の可塑剤が挙げられる。これらアルキレート基、シクロアルキレート基、アリレート基は、同一でもあっても異なってもよく、更に置換されていても良い。またアルキレート基、シクロアルキレート基、アリレート基のミックスでも良く、またこれら置換基同志が共有結合で結合していても良い。更にエチレングリコール部も置換されていても良く、エチレングリコールエステルの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にペンダントされていても良く、また酸化防止剤、酸捕捉剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていても良い。

[0106] グリセリンエステル系の可塑剤:具体的にはトリアセチン、トリブチリン、グリセリンジアセテートカプリレート、グリセリンオレートプロピオネート等のグリセリンアルキルエステル、グリセリントリシクロプロピルカルボキシレート、グリセリントリシクロヘキシルカルボキシレート等のグリセリンシクロアルキルエステル、グリセリントリベンゾエート、グリセリン4-メチルベンゾエート等のグリセリンアリアルエステル、ジグリセリントetraアセテート、ジグリセリントetraプロピオネート、ジグリセリンアセテートトリカプリレート、ジグリセリントetraラウレート、等のジグリセリンアルキルエステル、ジグリセリントetraシクロブチルカルボキシレート、ジグリセリントetraシクロペンチルカルボキシレート等のジグリセリンシクロアルキルエステル、ジグリセリントetraベンゾエート、ジグリセリン3-メチルベンゾエート等のジグリセリンアリアルエステル等が挙げられる。これらアルキレート基、シクロアルキルカルボキシレート基、アリレート基は、同一でもあっても異なってい

でもよく、更に置換されていても良い。

[0107] またアルキレート基、シクロアルキルカルボキシレート基、アリレート基のミックスでも良く、またこれら置換基同志が共有結合で結合していても良い。更にグリセリン、ジグリセリン部も置換されていても良く、グリセリンエステル、ジグリセリンエステルの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にペンダントされていても良く、また酸化防止剤、酸捕捉剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていても良い。

[0108] 多価アルコールエステル系の可塑剤:具体的には、トリドデシルトリカルバレート、トリブチル-*meso*-ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボキシレート等のアルキル多価カルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、トリシクロヘキシルトリカルバレート、トリシクロプロピル-2-ヒドロキシ-1, 2, 3-プロパントリカルボキシレート等のアルキル多価カルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、トリフェニル2-ヒドロキシ-1, 2, 3-プロパントリカルボキシレート、テトラ3-メチルフェニルテトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボキシレート等のアルキル多価カルボン酸アリールエステル系の可塑剤、テトラヘキシル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボキシレート、テトラブチル-1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボキシレート等のシクロアルキル多価カルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、テトラシクロプロピル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボキシレート、トリシクロヘキシル-1, 3, 5-シクロヘキシルトリカルボキシレート等のシクロアルキル多価カルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、トリフェニル-1, 3, 5-シクロヘキシルトリカルボキシレート、ヘキサ4-メチルフェニル-1, 2, 3, 4, 5, 6-シクロヘキシルヘキサカルボキシレート等のシクロアルキル多価カルボン酸アリールエステル系の可塑剤、トリドデシルベンゼン-1, 2, 4-トリカルボキシレート、テトラオクチルベンゼン-1, 2, 4, 5-テトラカルボキシレート等のアリール多価カルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、トリシクロペンチルベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、テトラシクロヘキシルベンゼン-1, 2, 3, 5-テトラカルボキシレート等のアリール多価カルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤トリフェニルベンゼン-1, 3, 5-テトラカルボキシレート、ヘキサ4-メチルフェニルベンゼン-1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサカルボキシレート等のアリール多価カルボン酸アリ

ールエステル系の可塑剤が挙げられる。これらアルコキシ基、シクロアルコキシ基は、同一でもあっても異なってもよく、また一置換でも良く、これらの置換基は更に置換されていて良い。アルキル基、シクロアルキル基はミックスでも良く、またこれら置換基同志が共有結合で結合していても良い。更にフタル酸の芳香環も置換されていて良く、ダイマー、トリマー、テトラマー等の多量体でも良い。またフタル酸エステルの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にポリマーへペンダントされていて良く、酸化防止剤、酸捕捉剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていて良い。

- [0109] ジカルボン酸エステル系の可塑剤:具体的には、ジドデシルマロネート(C1)、ジオクチルアジペート(C4)、ジブチルセバケート(C8)等のアルキルジカルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、ジシクロペンチルサクシネート、ジシクロヘキシルアジペート等のアルキルジカルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、ジフェニルサクシネート、ジ4-メチルフェニルグルタレート等のアルキルジカルボン酸アリールエステル系の可塑剤、ジヘキシル-1, 4-シクロヘキサンジカルボキシレート、ジデシルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボキシレート等のシクロアルキルジカルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、ジシクロヘキシル-1, 2-シクロブタンジカルボキシレート、ジシクロプロピル-1, 2-シクロヘキシルジカルボキシレート等のシクロアルキルジカルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、ジフェニル-1, 1-シクロプロピルジカルボキシレート、ジ2-ナフチル-1, 4-シクロヘキサンジカルボキシレート等のシクロアルキルジカルボン酸アリールエステル系の可塑剤、ジエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート等のアリールジカルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、ジシクロプロピルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等のアリールジカルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、ジフェニルフタレート、ジ4-メチルフェニルフタレート等のアリールジカルボン酸アリールエステル系の可塑剤が挙げられる。これらアルコキシ基、シクロアルコキシ基は、同一でもあっても異なってもよく、また一置換でも良く、これらの置換基は更に置換されていて良い。アルキル基、シクロアルキル基はミックスでも良く、またこれら置換基同志が共有結合で結合していても良い。更にフ

タル酸の芳香環も置換されていて良く、ダイマー、トリマー、テトラマー等の多量体でも良い。またフタル酸エステルの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にポリマーへペンダントされていて良く、酸化防止剤、酸捕捉剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていて良い。

- [0110] 多価カルボン酸エステル系の可塑剤:具体的には、トリドデシルトリカルバレート、トリブチル-*meso*-ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボキシレート等のアルキル多価カルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、トリシクロヘキシルトリカルバレート、トリシクロプロピル-2-ヒドロキシ-1, 2, 3-プロパントリカルボキシレート等のアルキル多価カルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、トリフェニル2-ヒドロキシ-1, 2, 3-プロパントリカルボキシレート、テトラ3-メチルフェニルテトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボキシレート等のアルキル多価カルボン酸アリールエステル系の可塑剤、テトラヘキシル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボキシレート、テトラブチル-1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボキシレート等のシクロアルキル多価カルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、テトラシクロプロピル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボキシレート、トリシクロヘキシル-1, 3, 5-シクロヘキシルトリカルボキシレート等のシクロアルキル多価カルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、トリフェニル-1, 3, 5-シクロヘキシルトリカルボキシレート、ヘキサ4-メチルフェニル-1, 2, 3, 4, 5, 6-シクロヘキシルヘキサカルボキシレート等のシクロアルキル多価カルボン酸アリールエステル系の可塑剤、トリドデシルベンゼン-1, 2, 4-トリカルボキシレート、テトラオクチルベンゼン-1, 2, 4, 5-テトラカルボキシレート等のアリール多価カルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、トリシクロペンチルベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、テトラシクロヘキシルベンゼン-1, 2, 3, 5-テトラカルボキシレート等のアリール多価カルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤トリフェニルベンゼン-1, 3, 5-テトラカルボキシレート、ヘキサ4-メチルフェニルベンゼン-1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサカルボキシレート等のアリール多価カルボン酸アリールエステル系の可塑剤が挙げられる。これらアルコキシ基、シクロアルコキシ基は、同一でもあっても異なってもよく、また一置換でも良く、これらの置換基は更に置換されていて良い。アルキル基、シクロアルキル基はミックスでも良く、またこれら置

換基同志が共有結合で結合していても良い。更にフタル酸の芳香環も置換されていて良く、ダイマー、トリマー、テトラマー等の多量体でも良い。またフタル酸エステルの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にポリマーへペンダントされていて良く、酸化防止剤、酸捕捉剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていていても良い。

[0111] (紫外線吸収剤)

液晶画像表示装置に用いる偏光板保護フィルムや他のフィルムには、紫外線吸収剤が含有されており、紫外線吸収剤は屋外で使用する際に液晶や偏光膜の劣化防止の役割をする。本発明のセルロースエステルフィルムにおいても紫外線吸収剤は好ましく用いられる。紫外線吸収剤は波長370nm以下の紫外線を吸収する性能に優れ、かつ波長400nm以上の可視光の吸収が可及的に少なく、透過率が50%以上であることが好ましい。特に、波長370nmでの透過率が10%以下であることが好ましく、更に好ましくは5%以下である。本発明において、使用し得る紫外線吸収剤としては、例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等を挙げることが出来るが、着色の少ないベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。光に対する安定性を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく、不要な着色がより少ないベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が特に好ましい。例えばチバスペシャルティケミカルズ(株)製のTINUVIN109、TINUVIN171、TINUVIN326、TINUVIN327、TINUVIN328等を好ましく用いることが出来るが、低分子の紫外線吸収剤は使用量によっては可塑剤同様に製膜中にウェブに析出したり、揮発する場合があるので、その添加量は1～10質量%である。

[0112] 本発明においては、上記低分子の紫外線吸収剤より析出等が起こりにくい高分子紫外線吸収剤を、本発明に係るポリマーと共にセルロースエステルフィルムに含有させることがより好ましく、寸法安定性、保留性、透湿性等を損なうことなく、またフィルム中で相分離することなく安定した状態で紫外線を十分にカットすることが出来る。本発明に有用な高分子紫外線吸収剤としては、特開平6-148430号公報に記載さ

れている高分子紫外線吸収剤や、紫外線吸収剤モノマーを含むポリマーは制限なく使用出来る。

[0113] 本発明に用いられる紫外線吸収剤、紫外線吸収性モノマー及びその中間体は公知の文献を参照して合成することが出来る。例えば、米国特許第3, 072, 585号、同3, 159, 646号、同3, 399, 173号、同3, 761, 272号、同4, 028, 331号、同5, 683, 861号、ヨーロッパ特許第86, 300, 416号、特開昭63-227575号、同63-185969号、Polymer Bulletin. V. 20(2)、169-176及びChemical Abstracts V. 109, No. 191389などを参照して合成することが出来る。

[0114] 本発明に用いられる紫外線吸収剤及び紫外線吸収性ポリマーは、他の透明ポリマーに混合する際に、必要に応じて低分子化合物若しくは高分子化合物、無機化合物などを一緒に用いることも出来る。例えば、本発明に用いられる紫外線吸収剤と他の低分子紫外線吸収剤とを同時に他の透明ポリマーに混合したり、本発明に用いられる紫外線吸収性ポリマーと他の低分子紫外線吸収剤とを、同時に他の透明ポリマーに混合することも好ましい態様の一つである。同様に、酸化防止剤、可塑剤、難燃剤などの添加剤を同時に混合することも好ましい態様の一つである。

[0115] セルロースエステルフィルムへの本発明に用いられる紫外線吸収剤及び紫外線吸収性ポリマーの添加方法は、セルロースエステルフィルム中に含有させてもよいし、セルロースエステルフィルム上に塗布してもよい。セルロースエステルフィルム中に含有させる場合、直接添加してもインライン添加してもいずれでも構わない。インライン添加は、予め有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、メチレンクロライドなど）に溶解させた後、インラインミキサー等でドープ組成中に添加する方法である。

[0116] 本発明に用いられる紫外線吸収剤及び紫外線吸収性ポリマーの使用量は、化合物の種類、使用条件などにより様ではないが、紫外線吸収剤である場合には、セルロースエステルフィルム 1m^2 当たり0.2～3.0gが好ましく、0.4～2.0が更に好ましく、0.5～1.5が特に好ましい。また、紫外線吸収ポリマーである場合には、セルロースエステルフィルム 1m^2 当たり0.6～9.0gが好ましく、1.2～6.0が更に好ましく、1.5～3.0が特に好ましい。

[0117] 更に、液晶劣化防止の観点から、波長380nm以下の紫外線吸収性能に優れ、かつ、良好な液晶表示性の観点から、400nm以上の可視光吸収が少ないものが好ましい。本発明においては、特に、波長380nmでの透過率が8%以下であることが好ましく、4%以下が更に好ましく、1%以下であることが特に好ましい。

[0118] 本発明に用いることの出来る市販品としての紫外線吸収剤モノマーとして、UVM-1の1-(2-ベンゾトリアゾール)-2-ヒドロキシ-5-(2-ビニルオキシカルボニルエチル)ベンゼン、大塚化学社製の反応型紫外線吸収剤RUA-93の1-(2-ベンゾトリアゾール)-2-ヒドロキシ-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)ベンゼンまたはこの類似化合物がある。これらを単独又は共重合したポリマーまたはコポリマーも好ましく用いられるが、これらに限定されない。例えば、市販品の高分子紫外線吸収剤として、大塚化学(株)製のPUVA-30Mも好ましく用いられる。紫外線吸収剤は2種以上用いてもよい。紫外線吸収剤のドープへの添加方法は、アルコールやメチレンクロライド、ジオキソラン、酢酸メチルなどの有機溶媒に紫外線吸収剤を溶解してから添加するか、または直接ドープ組成中に添加してもよい。

[0119] また、本発明のセルロースエステルフィルムには、酸化防止剤を含有していてもよい。例えば特開平5-197073号公報に記載されているような、過酸化剤分解剤、ラジカル連鎖禁止剤、金属不活性剤または酸捕捉剤を含有していてもよい。これらの化合物の添加量は、セルロースエステルに対して質量割合で1ppm~1.0%が好ましく、10~1000ppmが更に好ましい。

[0120] また本発明において、セルロースエステルフィルム中に、微粒子のマット剤を含有するのが好ましく、微粒子のマット剤としては、例えば二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機微粒子や架橋高分子微粒子を含有させることが好ましい。中でも二酸化ケイ素がフィルムのヘイズを小さく出来るので好ましい。微粒子の2次粒子の平均粒径は0.01~1.0 μ mの範囲で、その含有量はセルロースエステルに対して0.005~0.3質量%が好ましい。二酸化ケイ素のような微粒子には有機物により表面処理されている場合が多いが、このようなものはフィルムのヘイズを低下出来る

ため好ましい。表面処理で好ましい有機物としては、ハロシラン類、アルコキシシラン類(特にメチル基を有するアルコキシシラン類)、シラザン、シロキサンなどが挙げられる。微粒子の平均粒径が大きい方がマット効果は大きく、反対に平均粒径の小さい方は透明性に優れるため、好ましい微粒子の一次粒子の平均粒径は5～50nmで、より好ましくは7～16nmである。これらの微粒子はセルロースエステルフィルム中では、通常、凝集体として存在しセルロースエステルフィルム表面に0.01～1.0 μ mの凹凸を生成させることが好ましい。二酸化ケイ素の微粒子としてはアエロジル(株)製のAEROSIL 200、200V、300、R972、R972V、R974、R202、R812、OX 50、TT600等を挙げることが出来、好ましくはAEROSIL 200V、R972、R972V、R974、R202、R812である。これらのマット剤は2種以上併用してもよい。2種以上併用する場合、任意の割合で混合して使用することが出来る。この場合、平均粒径や材質の異なるマット剤、例えばAEROSIL 200VとR972Vを質量比で0.1:99.9～99.9:0.1の範囲で使用出来る。

[0121] 次に、本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法について述べる。

[0122] 本発明におけるセルロースエステルドープの調製方法について述べる。セルロースエステルに対する良溶媒を主とする有機溶媒に溶解釜中でフレーク状のセルロースエステルを攪拌しながら溶解し、ドープを形成する。溶解には、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、同9-95557号または同9-95538号公報に記載の如き冷却溶解法で行う方法、特開平11-21379号公報に記載の如き高压で行う方法等種々の溶解方法がある。溶解後ドープを濾材で濾過し、脱泡してポンプで次工程に送る。ドープ中のセルロースエステルの濃度は10～35質量%程度である。更に好ましくは、15～25質量%である。本発明に有用なポリマーをセルロースエステルドープ中に含有させるには、予め有機溶媒に該ポリマーを溶解してから添加、セルロースエステルドープに直接添加等、添加方法については、制限なく行うことが出来る。この場合、ポリマーがドープ中で白濁したり、相分離したりしないように添加する。添加量については、前記の通りである。

[0123] セルロースエステルに対する良溶媒としての有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸

エチル、酢酸アミル、ギ酸エチル、アセトン、シクロヘキサノン、アセト酢酸メチル、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサン、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, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、塩化メチレン、ブロモプロパン等を挙げることが出来、酢酸メチル、アセトン、塩化メチレンを好ましく用いられる。

[0124] しかし最近の環境問題から非塩素系の有機溶媒の方が好ましい傾向にある。また、これらの有機溶媒に、メタノール、エタノール、ブタノール等の低級アルコールを併用すると、セルロースエステルの有機溶媒への溶解性が向上したりドープ粘度を低減出来るので好ましい。特に沸点が低く、毒性の少ないエタノールが好ましい。

[0125] 本発明に用いられるドープに使用する有機溶媒は、セルロースエステルの良溶媒と貧溶媒を混合して使用することが、生産効率の点で好ましく、良溶媒と貧溶媒の混合比率の好ましい範囲は、良溶媒が70～98質量%であり、貧溶媒が2～30質量%である。本発明に用いられる良溶媒、貧溶媒とは、使用するセルロースエステルを単独で溶解するものを良溶媒、単独では溶解しないものを貧溶媒と定義している。

[0126] 本発明に用いられるドープに使用する貧溶媒としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、n-ブタノール、シクロヘキサン、アセトン、シクロヘキサノン等を好ましく使用し得る。本発明に係るポリマーに対しても、有機溶媒の選定は、セルロースエステルの良溶媒を用いるのが好ましい。前記のように、低分子可塑剤を使用する場合には、通常の添加方法で行うことが出来、ドープ中に直接添加しても、予め有機溶媒に溶解してからドープ中に注ぎ入れてもよい。

[0127] 本発明において、前記のような種々の添加剤をセルロースエステルドープに添加する際、セルロースエステルドープと各種添加剤を少量のセルロースエステルとを溶解させた溶液にしてインライン添加し混合を行うことも出来好ましい。例えば、スタチックミキサーSWJ(東レ静止型管内混合器 Hi-Mixer)(東レエンジニアリング製)のよ

うなインラインミキサーを使用するのが好ましい。インラインミキサーを用いる場合、セルロースエステルを高圧下で濃縮溶解したドープに適用するのが好ましく、加圧容器の種類は特に問うところではなく、所定の圧力に耐えることが出来、加圧下で加熱、攪拌が出来ればよい。

[0128] 本発明において、セルロースエステルドープは濾過することによって異物、特に液晶画像表示装置において、画像と認識しまごう異物は除去しなければならない。偏光板用保護フィルムの品質は、この濾過によって決まるといってよい。濾過に使用する濾材は絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さ過ぎると濾過材の目詰まりが発生しやすく、濾材の交換を頻繁に行わなければならない、生産性を低下させるという問題点ある。このため、本発明のセルロースエステルドープの濾材は、絶対濾過精度0.008mm以下のものが好ましく、0.001～0.008mmの範囲がより好ましく、0.003～0.006mmの範囲の濾材が更に好ましい。

[0129] 濾材の材質には特に制限はなく、通常 of 濾材を使用することが出来るが、ポリプロピレン、テフロン(登録商標)等のプラスチック繊維製の濾材やステンレス繊維等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。本発明のセルロースエステルドープの濾過は通常の方法で行うことが出来るが、溶媒の常圧での沸点以上でかつ溶媒が沸騰しない範囲の温度で加圧下加熱しながら濾過する方法が、濾過前後の差圧(以下、濾圧とすることがある)の上昇が小さく、好ましい。好ましい温度範囲は45～120℃であり、45～70℃がより好ましく、45～55℃の範囲であることが更に好ましい。濾圧は小さい方が好ましい。濾圧は 1.6×10^6 Pa以下であることが好ましく、 1.2×10^6 Pa以下であることがより好ましく、 1.0×10^6 Pa以下であることが更に好ましい。

[0130] 原料のセルロースにアシル基の未置換若しくは低置換度のセルロースエステルが含まれていると異物故障(以下輝点とすることがある)が発生することがある。輝点は直交状態(クロスニコル)の2枚の偏光板の間にセルロースエステルフィルムを置き、光を片側から照射して、その反対側から光学顕微鏡(50倍)で観察すると、正常なセルロースエステルフィルムであれば、光が遮断されていて、黒く何も見えないが、異物があるとそこから光が漏れて、スポット状に光って見える現象である。輝点の直径が大きいほど液晶画像表示装置とした場合実害が大きく、50 μ m以下であることが好まし

く、 $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、更に $8\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

[0131] 尚、輝点の直径とは、輝点の投影面積を同じ面積の真円の直径として求めた値を意味する。輝点は上記の直径のものが $400\text{個}/\text{cm}^2$ 以下であれば実用上問題ないが、 $300\text{個}/\text{cm}^2$ 以下が好ましく、 $200\text{個}/\text{cm}^2$ 以下がより好ましい。このような輝点の発生数及び大きさを減少させるために、細かい異物を十分濾過する必要がある。また、特開2000-137115号公報に記載のような、一度製膜したセルロースエステルフィルムを粉碎品をドープにある割合再添加して、セルロースエステル及びその添加剤の原料とする方法は輝点を低減することが出来るため好ましく用いることが出来る。

[0132] 次に、セルロースエステルドープを金属支持体上に流延する工程、金属支持体上での乾燥工程及びウェブを金属支持体から剥離する剥離工程について述べる。金属支持体は無限に移行する無端の金属ベルト或いは回転する金属ドラムであり、その表面は鏡面となっている。流延工程は、上記の如きドープを加圧型定量ギヤポンプを通して加圧ダイに送液し、流延位置において、金属支持体上に加圧ダイからドープを流延する工程である。その他の流延する方法は流延されたドープ膜をブレードで膜厚を調節するドクターブレード法、或いは逆回転するロールで調節するリバースロールコーターによる方法等があるが、口金部分のスリット形状を調整出来、膜厚を均一にし易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ダイ等があるが、何れも好ましく用いられる。製膜速度を上げるために加圧ダイを金属支持体上に2基以上設け、ドープ量を分割して重層してもよい。膜厚の調節には、所望の厚さになるように、ドープ濃度、ポンプの送液量、ダイの口金のスリット間隙、ダイの押し出し圧力、金属支持体の速度等をコントロールするのがよい。

[0133] 金属支持体上での乾燥工程は、ウェブ(金属支持体上に流延した以降のドープ膜の呼び方をウェブとする)を支持体上で加熱し溶媒を蒸発させる工程である。溶媒を蒸発させるには、ウェブ側及び支持体裏側から加熱風を吹かせる方法、支持体の裏面から加熱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。またそれらを組み合わせる方法も好ましい。また、ウェブの膜厚が薄ければ乾燥が早い。金属支持体の温度は全体が同じでも、位置によって異なってもよい。

[0134] 本発明に適した金属支持体上での乾燥方法は、例えば、金属支持体温度を0～40℃、好ましくは5～30℃として流延するのが好ましい。ウェブに当てる乾燥風は30～45℃程度が好ましいが、これに限定されない。

[0135] 剥離工程は、金属支持体上で有機溶媒を蒸発させて、金属支持体が一周する前にウェブを剥離する工程で、その後ウェブは乾燥工程に送られる。金属支持体からウェブを剥離する位置のことを剥離点といい、また剥離を助けるロールを剥離ロールという。ウェブの厚さにもよるが、剥離点でのウェブの残留溶媒量(下記式)があまり大き過ぎると剥離し難かったり、逆に支持体上で十分に乾燥させてから剥離すると、途中でウェブの一部が剥がれたりすることがある。通常、残留溶媒量が20～180質量%でウェブの剥離が行われる。

[0136] 本発明において好ましい剥離残留溶媒量は20～40質量%または60～150質量%で、特に好ましくは80～140質量%である。製膜速度を上げる方法(残留溶媒量が出来ただけ多いうちに剥離するため製膜速度を上げることが出来る)として、残留溶媒量が多くとも剥離出来るゲル流延法(ゲルキャストイング)がある。その方法としては、ドープ中にセルロースエステルに対する貧溶媒を加えて、ドープ流延後、ゲル化する方法、支持体の温度を低めてゲル化する方法等がある。また、ドープ中に金属塩を加える方法もある。支持体上でゲル化させ膜を強くすることによって、剥離を早め製膜速度を上げることが出来る。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なったり、剥離張力によるツレや縦スジが発生し易く、経済速度と品質との兼ね合いで残留溶媒量を決められる。

[0137] 本発明で用いる残留溶媒量は下記の式で表せる。

[0138] 残留溶媒量(質量%) = $\{(M - N) / N\} \times 100$

ここで、Mはウェブの任意時点での質量、NはMを110℃で3時間乾燥させた時の質量である。

[0139] また、セルロースエステルフィルムの乾燥工程においては、支持体より剥離したフィルムを更に乾燥し、残留溶媒量を2.0質量%以下にすることが好ましい、より好ましくは1.0質量%、更に好ましくは、0.5質量%以下である。

[0140] ウェブ乾燥工程ではロールを千鳥状に配置したロール乾燥装置、ウェブの両端をク

リップで把持しながら、幅保持或いは若干幅方向に延伸するテンター乾燥装置でウェブを搬送しながら乾燥する方式が採られる。本発明においては、テンター乾燥装置支持体より剥離した後任意の過程で、また任意の残留溶媒量の多いところで、幅保持または延伸することによって光学性能の湿度安定性を良好ならしめるため特に好ましい。ウェブを乾燥させる手段は特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ロール、マイクロ波等で行う。簡便さの点で熱風で行うのが好ましい。乾燥温度は40～180℃の範囲で段階的に高くしていくことが好ましく、50～160℃の範囲で行うことが更に好ましい。また、リターデーション値 R_t 、 R_o を低下させる効果があることから、高温下での乾燥時間を長時間とることが好ましい。

[0141] 本発明のセルロースエステルフィルムは、平面性確保のため、MD(フィルム搬送方向)/TD(搬送方向に垂直方向)共に1%以上延伸することが好ましい。面内に位相差を持たないフィルムを作製する場合にはMD延伸率とTD延伸率は近いことが好ましいが、MDとTD方向の延伸率が異なってもかまわない。ただし、MD延伸率とTD延伸率の総和は小さい方がリターデーション値 R_t は低くなるため、適宜調整する。また、 R_t の低減効果の観点から、いずれの延伸時においても高温下で行うことが好ましい。

[0142] 尚、延伸操作は多段階に分割して実施してもよく、流延方向、幅手方向に二軸延伸を実施することが好ましい。また、二軸延伸を行う場合にも同時二軸延伸を行ってもよいし、段階的に実施してもよい。この場合、段階的とは、例えば、延伸方向の異なる延伸を順次行うことも可能であるし、同一方向の延伸を多段階に分割し、かつ異なる方向の延伸をそのいずれかの段階に加えることも可能である。

[0143] 本発明の偏光板保護フィルムに用いられるセルロースエステルフィルムの膜厚は、バックライトの熱による耐熱性によるため一義的に定めることができないが、一般的には10～100 μm が好ましく、10～80 μm が更に好ましく、15～60 μm が特に好ましい。対擦り傷性等のために液晶表示装置の最外層に設けられるハードコート層よりも厚めになることが多い。

[0144] セルロースエステルフィルムの幅は、1.4m以上、好ましくは1.4m～4mの範囲が、生産性の観点から大サイズの液晶表示装置に好ましい。

[0145] 本発明のセルロースエステルフィルムは、横電界スイッチングモード型 (IPSモード型ともいう) 液晶表示装置に用いられる偏光板保護フィルムに適しており、リターデーション値 R_o 、 R_t が $0\text{nm} \leq R_o \leq 10\text{nm}$ 、かつ $-20\text{nm} \leq R_t \leq 20\text{nm}$ の範囲にある。

[0146] 式 (I) $R_o = (n_x - n_y) \times d$

式 (II) $R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$

(ここで、偏光板保護フィルムの面内の遅相軸方向の屈折率を n_x 、面内で遅相軸に直交する方向の屈折率を n_y 、フィルムの厚さ方向の屈折率を n_z 、 d はフィルムの厚み (nm) をそれぞれ表す。)

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

[0147] (偏光板)

本発明の偏光板、それを用いた本発明の液晶表示装置について説明する。

[0148] 〈偏光子〉

偏光板の主たる構成要素である偏光子とは、一定方向の偏波面の光だけを通す素子であり、現在知られている代表的な偏光膜は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムで、これはポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと二色性染料を染色させたものがある。

[0149] 本発明では、特にエチレン単位の含有量 $1 \sim 4$ モル%、重合度 $2000 \sim 4000$ 、けん化度 $99.0 \sim 99.99$ モル% のエチレン変性ポリビニルアルコールから製膜され、熱水切断温度が $66 \sim 73^\circ\text{C}$ であるエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムも好ましく用いられる。また、フィルムの TD 方向に 5cm 離れた二点間の熱水切断温度の差が 1°C 以下であることが、色斑を低減させるうえでさらに好ましく、さらにフィルムの TD 方向に 1cm 離れた二点間の熱水切断温度の差が 0.5°C 以下であることが、色斑を低減させるうえでさらに好ましい。さらにまたフィルムの厚みが $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが色斑を低減させるうえで特に好ましい。

[0150] 本発明に用いられるエチレン変性ポリビニルアルコール (エチレン変性 PVA) としては、エチレンとビニルエステル系モノマーとを共重合して得られたエチレン-ビニル

エステル系重合体をけん化し、ビニルエステル単位をビニルアルコール単位としたものを用いることができる。このビニルエステル系モノマーとしては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサティック酸ビニル等を挙げることができ、これらのなかでも酢酸ビニルを用いるのが好ましい。

- [0151] エチレン変性PVAにおけるエチレン単位の含有量(エチレンの共重合量)は、1～4モル%であり、好ましくは1.5～3モル%であり、より好ましくは2～3モル%である。エチレン単位の含有量が1モル%未満の場合には、得られる偏光フィルムにおける偏光性能および耐久性能の向上効果や色斑の低減効果が小さくなり、好ましくない。一方、エチレン単位の含有量が4モル%を超えると、エチレン変性PVAの水との親和性が低くなり、フィルム膜面の均一性が低下して、偏光フィルムの色斑の原因となりやすいため不適である。
- [0152] さらに、エチレンとビニルエステル系モノマーを共重合させる際には、必要に応じて、共重合可能なモノマーを発明の効果を損なわない範囲内(好ましくは15モル%以下、より好ましくは5モル%以下の割合)で共重合させることもできる。
- [0153] このようなビニルエステル系モノマーと共重合可能なモノマーとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等の炭素数3～30のオレフィン類;アクリル酸およびその塩;アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類;メタクリル酸およびその塩;メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類;アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩、N-メチロールアクリルアミドおよびその誘導体等のアクリルアミド誘導体;メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタク

リルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩、N-メチロールメタクリルアミドおよびその誘導体等のメタクリルアミド誘導体;N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン等のN-ビニルアミド類;メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、i-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等のビニルエーテル類;アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類;塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類;酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物;マレイン酸およびその塩またはそのエステル;イタコン酸およびその塩またはそのエステル;ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物;酢酸イソプロペニル、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン等のN-ビニルアミド類を挙げることができる。

[0154] 偏光子を構成するエチレン変性PVAの重合度は、偏光フィルムのPVAの重合度は偏光性能と耐久性の点から2000~4000であり、2200~3500が好ましく、2500~3000が特に好ましい。エチレン変性PVAの重合度が2000より小さい場合には、偏光フィルムの偏光性能や耐久性能が低下し、好ましくない。また、重合度が4000以下であると、偏光子の色斑が生じにくく好ましい。

[0155] エチレン変性PVAの重合度は、GPC測定から求めた重量平均重合度である。この重量平均重合度は、単分散PMMAを標品として移動相に20ミリモル/リットルのトリフルオロ酢酸ソーダを加えたヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)を用い、40℃でGPC測定を行って求めた値である。

[0156] 偏光子を構成するエチレン変性PVAのけん化度は、偏光フィルムの偏光性能および耐久性の点から99.0~99.99モル%であり、99.9~99.99モル%がより好ましく、99.95~99.99モル%が特に好ましい。

[0157] エチレン変性PVAフィルムを製造する方法として、水を含むエチレン変性PVAを使用した溶融押出方式による製膜法の他に、例えばエチレン変性PVAを溶剤に溶解したエチレン変性PVA溶液を使用して、流延製膜法、湿式製膜法(貧溶媒中への吐出)、ゲル製膜法(エチレン変性PVA水溶液を一旦冷却ゲル化した後、溶媒を抽

出除去し、エチレン変性PVAフィルムを得る方法)、およびこれらの組み合わせによる方法などを採用することができる。これらのなかでも流延製膜法および溶融押出製膜法が、良好なエチレン変性PVAフィルムを得る観点から好ましい。得られたエチレン変性PVAフィルムは、必要に応じて乾燥および熱処理が施される。

[0158] エチレン変性PVAフィルムを製造する際に使用されるエチレン変性PVAを溶解する溶剤としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、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、トリメチロールプロパン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、グリセリン、水などを挙げることができる。これらのうち1種または2種以上を使用することができる。これらのなかでも、ジメチルスルホキシド、水、またはグリセリンと水の混合溶媒が好適に使用される。

[0159] エチレン変性PVAフィルムを製造する際に使用されるエチレン変性PVA溶液または水を含むエチレン変性PVAにおけるエチレン変性PVAの割合はエチレン変性PVAの重合度に応じて変化するが、20～70質量%が好適であり、25～60質量%がより好適であり、30～55質量%がさらに好適であり、35～50質量%が最も好適である。エチレン変性PVAの割合が70質量%を超えるとエチレン変性PVA溶液または水を含むエチレン変性PVAの粘度が高くなり過ぎて、フィルムの原液を調製する際に濾過や脱泡が困難となり、異物や欠点のないフィルムを得ることが困難となる。また、エチレン変性PVAの割合が20質量%より低いとエチレン変性PVA溶液または水を含むエチレン変性PVAの粘度が低くなり過ぎて、目的とする厚みを有するPVAフィルムを製造することが困難になる。また、このエチレン変性PVA溶液または水を含むエチレン変性PVAには、必要に応じて可塑剤、界面活性剤、二色性染料などを含有させてもよい。

[0160] エチレン変性PVAフィルムを製造する際に可塑剤として、多価アルコールを添加することが好ましい。多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジグリセリン、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパンなどを挙げることができる。これらのうち1種または2種以上を使用することができる。これらの中でも延伸性向上効果からジ

グリセリンやエチレングリコールやグリセリンが好適に使用される。

[0161] 多価アルコールの添加量としてはエチレン変性PVA100質量部に対し1～30質量部が好ましく、3～25質量部がさらに好ましく、5～20質量部が最も好ましい。1質量部より少ないと、染色性や延伸性が低下する場合があります、30質量部より多いと、エチレン変性PVAフィルムが柔軟になりすぎて、取り扱い性が低下する場合があります。

[0162] エチレン変性PVAフィルムを製造する際には、界面活性剤を添加することが好ましい。界面活性剤の種類としては特に限定はないが、アニオン性またはノニオン性の界面活性剤が好ましい。アニオン性界面活性剤としては、たとえば、ラウリン酸カリウムなどのカルボン酸型、オクチルサルフェートなどの硫酸エステル型、ドデシルベンゼンスルホネートなどのスルホン酸型のアニオン性界面活性剤が好適である。ノニオン性界面活性剤としては、たとえば、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのアルキルエーテル型、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどのアルキルフェニルエーテル型、ポリオキシエチレンラウレートなどのアルキルエステル型、ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテルなどのアルキルアミン型、ポリオキシエチレンラウリン酸アミドなどのアルキルアミド型、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテルなどのポリプロピレングリコールエーテル型、オレイン酸ジエタノールアミドなどのアルカノールアミド型、ポリオキシアルキレンアリルフェニルエーテルなどのアリルフェニルエーテル型などのノニオン性界面活性剤が好適である。これらの界面活性剤の1種または2種以上の組み合わせで使用する事ができる。

[0163] 界面活性剤の添加量としては、エチレン変性PVA100質量部に対して0.01～1質量部が好ましく、0.02～0.5質量部がさらに好ましく、0.05～0.3質量部が最も好ましい。0.01質量部より少ないと、製膜性や剥離性向上の効果が現れにくく、1質量部より多いと、界面活性剤がエチレン変性PVAフィルムの表面に溶出してブロッキングの原因になり、取り扱い性が低下する場合があります。

[0164] エチレン変性PVAフィルムの熱水切断温度は66～73℃であることが好ましく、68～73℃がより好ましく、70℃～73℃がさらに好ましい。エチレン変性PVAフィルムの熱水切断温度が66℃よりも低い場合には、溶解しかけたフィルムを延伸するような状態となり分子配向が起こりにくいため、偏光フィルムの偏光性能が不十分になる。熱

水切断温度が73℃より高いと、フィルムが延伸されにくくなり、偏光フィルムの偏光性能が低くなるため好ましくない。エチレン変性PVAフィルムに乾燥および熱処理を施す際に、その処理の温度および時間を変化させることにより、フィルムの熱水切断温度を調整することができる。

[0165] 偏光子の作製に用いられるエチレン変性PVAフィルムは厚みが10～50 μm であることが好ましく、20～40 μm であることがさらに好ましい。厚みが10 μm より小さいと、フィルム強度が低すぎて均一な延伸が行いにくく、偏光フィルムの色斑が発生しやすい。厚みが50 μm を超えると、エチレン変性PVAフィルムを一軸延伸して偏光フィルムを作成した際に端部のネックインによる厚み変化が発生し易くなり、偏光フィルムの色斑が強調されやすいので好ましくない。

[0166] また、エチレン変性PVAフィルムから偏光フィルムを製造するには、例えばエチレン変性PVAフィルムを染色、一軸延伸、固定処理、乾燥処理をし、さらに必要に応じて熱処理を行えばよく、染色、一軸延伸、固定処理の操作の順番に特に制限はない。また、一軸延伸を二回またはそれ以上行っても良い。

[0167] 染色は、一軸延伸前、一軸延伸時、一軸延伸後のいずれでも可能である。染色に用いる染料としては、ヨウ素－ヨウ化カリウム；ダイレクトブラック17、19、154；ダイレクトブラウン44、106、195、210、223；ダイレクトレッド2、23、28、31、37、39、79、81、240、242、247；ダイレクトブルー1、15、22、78、90、98、151、168、202、236、249、270；ダイレクトバイオレット9、12、51、98；ダイレクトグリーン1、85；ダイレクトイエロー8、12、44、86、87；ダイレクトオレンジ26、39、106、107などの二色性染料などが、1種または2種以上の混合物で使用できる。通常染色は、PVAフィルムを上記染料を含有する溶液中に浸漬させることにより行うことが一般的であるが、PVAフィルムに混ぜて製膜するなど、その処理条件や処理方法は特に制限されるものではない。

[0168] 一軸延伸は、湿式延伸法または乾熱延伸法が使用でき、ホウ酸水溶液などの温水中（前記染料を含有する溶液中や後記固定処理浴中でもよい）または吸水後のエチレン変性PVAフィルムを用いて空気中で行うことができる。延伸温度は、特に限定されないが、エチレン変性PVAフィルムを温水中で延伸（湿式延伸）する場合は30～

90℃が好適であり、また乾熱延伸する場合は50～180℃が好適である。また一軸延伸の延伸倍率(多段の一軸延伸の場合には合計の延伸倍率)は、偏光フィルムの偏光性能の点から4倍以上が好ましく、特に5倍以上が最も好ましい。延伸倍率の上限は特に制限はないが、8倍以下であると均一な延伸が得られやすいので好ましい。延伸後のフィルムの厚さは、2～20 μm が好ましく、5～15 μm がより好ましい。

- [0169] エチレン変性PVAフィルムへの上記染料の吸着を強固にすることを目的に、固定処理を行うことが多い。固定処理に使用する処理浴には、通常、ホウ酸および／またはホウ素化合物が添加される。また、必要に応じて処理浴中にヨウ素化合物を添加してもよい。
- [0170] 得られた偏光子の乾燥処理は、30～150℃で行うのが好ましく、50～150℃で行うのがより好ましい。
- [0171] 以上のようにして得られた偏光子は、片面に本発明の偏光板保護フィルムを使用し、もう一方の面にも本発明のセルロースエステルフィルムを用いても、別の偏光板保護フィルムを用いてもよい。
- [0172] 本発明の偏光板保護フィルムであるセルロースエステルフィルムに対して、もう一方の面に用いられる偏光板保護フィルムは市販のセルロースエステルフィルムを用いることが出来る。例えば、市販のセルロースエステルフィルムとして、KC8UX2M、KC4UX、KC4FR、KC5UX、KC4UY、KC8UY、KC12UR、KC8UCR-3、KC8UCR-4、KC8UCR-5、KC8UY-HA、KC8UX-RHA(以上、コニカミノルタオプト(株)製)、或いは、セルロースエステルフィルム以外の環状オレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート等のフィルムを用いてもよい。
- [0173] 一般的に、液晶表示装置の最外層(視認面)に該当する面に用いられる偏光板保護フィルムは8～20 μm の厚さのハードコート層もしくはアンチグレア層を有することが好ましい。例えば、特開2003-114333号公報、特開2004-203009号公報、2004-354699号公報、2004-354828号公報等記載のハードコート層もしくはアンチグレア層を有する偏光板保護フィルムが好ましく用いられる。更に、該ハードコート層もしくはアンチグレア層の上に少なくとも低屈折率層を含む反射防止層を有することが好ましく、該低屈折率層には中空微粒子を含有することが特に好ましい。

[0174] ここでいう中空微粒子は、(1)多孔質粒子と該多孔質粒子表面に設けられた被覆層とからなる複合粒子、又は(2)内部に空洞を有し、かつ内容物が溶媒、気体又は多孔質物質で充填された空洞粒子である。尚、低屈折率層用塗布液には(1)複合粒子又は(2)空洞粒子のいずれかが含まれていればよく、また双方が含まれていてもよい。

[0175] 尚、空洞粒子は、内部に空洞を有する粒子であり、空洞は粒子壁で囲まれている。空洞内には、調製時に使用した溶媒、気体又は多孔質物質等の内容物で充填されている。このような無機微粒子の平均粒子径が5～300nm、好ましくは10～200nmの範囲にあることが望ましい。使用される無機微粒子は、形成される透明被膜の厚さに応じて適宜選択され、形成される低屈折率層等の透明被膜の膜厚の2/3～1/10の範囲にあることが望ましい。これらの無機微粒子は、低屈折率層の形成のため、適当な媒体に分散した状態で使用することが好ましい。分散媒としては、水、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール)及びケトン(例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン)、ケトンアルコール(例えばジアセトンアルコール)が好ましい。

[0176] 複合粒子の被覆層の厚さ又は空洞粒子の粒子壁の厚さは、1～20nm、好ましくは2～15nmの範囲にあることが望ましい。複合粒子の場合、被覆層の厚さが1nm未満の場合は、粒子を完全に被覆することが出来ないことがあり、低屈折率の効果が十分得られないことがある。また、被覆層の厚さが20nmを越えると、複合粒子の多孔性(細孔容積)が低下し低屈折率の効果が十分得られなくなることがある。また空洞粒子の場合、粒子壁の厚さが1nm未満の場合は、粒子形状を維持出来ないことがあり、また厚さが20nmを越えても、低屈折率の効果が十分に現れないことがある。

[0177] 前記複合粒子の被覆層又は空洞粒子の粒子壁は、シリカを主成分とする。また複合粒子の被覆層又は空洞粒子の粒子壁には、シリカ以外の成分が含まれていてもよく、具体的には、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 P_2O_3 、 Sb_2O_3 、 MoO_3 、 ZnO 、 WO_3 などが挙げられる。複合粒子を構成する多孔質粒子としては、シリカからなるもの、シリカとシリカ以外の無機化合物とからなるもの、 CaF_2 、 NaF 、 NaAlF_6 、 MgF_2 などからなるものが挙げられる。このうち特にシリカとシリカ以外の無機化合物

との複合酸化物からなる多孔質粒子が好適である。シリカ以外の無機化合物としては、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 P_2O_3 、 Sb_2O_3 、 MoO_3 、 ZnO_2 、 WO_3 等との1種又は2種以上を挙げることが出来る。このような

多孔質粒子では、シリカを SiO_2 で表し、シリカ以外の無機化合物を酸化物換算(MOX)で表した時のモル比 MOX/SiO_2 が、0.0001～1.0、好ましくは0.001～0.3の範囲にあることが望ましい。多孔質粒子のモル比 MOX/SiO_2 が0.0001未満のものは得ることが困難であり、得られたとしても導電性を発現しない。また、多孔質粒子のモル比 MOX/SiO_2 が、1.0を越えると、シリカの比率が少なくなるので、細孔容積が小さく、かつ屈折率の低い粒子を得られないことがある。

[0178] このような多孔質粒子の細孔容積は、0.1～1.5ml/g、好ましくは0.2～1.5ml/gの範囲であることが望ましい。細孔容積が0.1ml/g未満では、十分に屈折率の低下した粒子が得られず、1.5ml/gを越えると微粒子の強度が低下し、得られる被膜の強度が低下することがある。

[0179] 尚、このような多孔質粒子の細孔容積は水銀圧入法によって求めることが出来る。また、空洞粒子の内容物としては、粒子調製時に使用した溶媒、気体、多孔質物質等が挙げられる。溶媒中には空洞粒子調製する際に使用される粒子前駆体の未反応物、使用した触媒等が含まれていてもよい。また多孔質物質としては、前記多孔質粒子で例示した化合物からなるものが挙げられる。これらの内容物は、単一の成分からなるものであってもよいが、複数成分の混合物であってもよい。

[0180] このような無機微粒子の製造方法としては、例えば特開平7-133105号公報の段落番号[0010]～[0033]に開示された複合酸化物コロイド粒子の調製方法が好適に採用される。具体的に、複合粒子が、シリカ、シリカ以外の無機化合物とからなる場合、以下の第1～第3工程から無機化合物粒子は製造される。

[0181] 第1工程:多孔質粒子前駆体の調製

第1工程では、予め、シリカ原料とシリカ以外の無機化合物原料のアルカリ水溶液を個別に調製するか、又は、シリカ原料とシリカ以外の無機化合物原料との混合水溶液を調製しておき、この水溶液を目的とする複合酸化物の複合割合に応じて、pH10以上のアルカリ水溶液中に攪拌しながら徐々に添加して多孔質粒子前駆体を調製

する。

- [0182] シリカ原料としては、アルカリ金属、アンモニウム又は有機塩基のケイ酸塩を用いる。アルカリ金属のケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム(水ガラス)やケイ酸カリウムが用いられる。有機塩基としては、テトラエチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類を挙げることが出来る。尚、アンモニウムのケイ酸塩又は有機塩基のケイ酸塩には、ケイ酸液にアンモニア、第4級アンモニウム水酸化物、アミン化合物等を添加したアルカリ性溶液も含まれる。
- [0183] 或いは更にディスコチック液晶、棒状液晶、コレステリック液晶などの液晶化合物を配向させて形成した光学異方層を有している光学補償フィルムを兼ねる偏光板保護フィルムを用いることも好ましい。例えば、特開2003-98348記載の方法で光学異方性層を形成することが出来る。
- [0184] 本発明の偏光板は、更に該偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合して構成することが出来る。プロテクトフィルム及びセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護する目的で用いられる。この場合、プロテクトフィルムは、偏光板の表面を保護する目的で貼合され、偏光板を液晶板へ貼合する面の反対面側に用いられる。また、セパレートフィルムは液晶板へ貼合する接着層をカバーする目的で用いられ、偏光板を液晶セルへ貼合する面側に用いられる。
- [0185] 本発明の偏光板は、膜厚が30~60 μm の偏光板保護フィルムAと膜厚が30~60 μm の位相差板を兼ねる偏光板保護フィルムBとが偏光子を挟持してなる膜厚が80~160 μm の偏光板であって、該偏光板の23℃、55%RHにおけるスティフネス(S_T)が、20~80(g)の範囲であることが好ましい。
- [0186] 尚、偏光板の23℃、55%RHにおけるスティフネスの測定法は以下の通りである。
- [0187] <スティフネスの測定>
- 偏光板を幅35mm、長さ105mmの寸法に切り出し、5mmの幅の両面テープで両端を固定し、フィルムの長さ100mmの部分で輪を作る。両端を張り合わせた部分を下にして台に固定し、輪の上部から垂直に押し込み、輪を10mm押し込んだ時の荷

重(g)をロードセルで読みとり、スティフネスとした。この際、測定環境は23℃、55%RHを保持した。

[0188] (液晶表示装置)

本発明の偏光板を市販のVAモード、IPS(In Plane Switching)モード型液晶表示装置に組み込むことによって、視認性に優れ、視野角が拡大された本発明の液晶表示装置を作製することが出来る。本発明において横電界スイッチングモードとは、フリンジ電場スイッチング(FFS:Fringe-Field Switching)モードも含み、IPSモードと同様に本発明の偏光板を組み込むことができ、同様の効果をもつ本発明の液晶表示装置を作製することが出来る。

[0189] 液晶表示装置に本発明の偏光板保護フィルムを設置する場合、駆動用液晶セルとバックライトの間であって、かつ本発明のハードコート層を有する偏光板保護フィルムがバックライト側に位置するように配置される。この配置によって本発明の効果が発揮され、そして、本発明の偏光板保護フィルムとバックライトの間に偏光を利用する輝度向上フィルムが使用されている場合、本発明は、最大限の効果を発揮する。輝度向上フィルムとしてはDBEF(住友スリーエム(株)社製輝度向上フィルム)等が挙げられる。

実施例

[0190] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(ポリマーX、Yの合成)

特開2000-344823公報に記載の重合方法により塊状重合を行った。すなわち、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計、投入口及び環流冷却管を備えたフラスコに下記メチルメタクリレートとルテノセンを導入しながら内容物を70℃に加熱した。次いで、十分に窒素ガス置換した下記β-メルカプトプロピオン酸の半分を攪拌下フラスコ内に添加した。β-メルカプトプロピオン酸添加後、攪拌中のフラスコ内の内容物を70℃に維持し2時間重合を行った。更に、窒素ガス置換したβ-メルカプトプロピオン酸の残りの半分を追加添加後、更に攪拌中の内容物の温度が70℃に維持し重合を4時間行った。反応物の温度を室温に戻し、反応物に5質量%ベンゾキノンのテトラヒ

ドロフラン溶液を20質量部添加して重合を停止させた。重合物をエバポレーターで減圧下80℃まで徐々に加熱しながらテトラヒドロフラン、残存モノマー及び残存チオール化合物を除去してポリマーAC11を得た。重量平均分子量は1000であった。

メチルメタクリレート 100質量部

ルテノセン(金属触媒) 0.05質量部

β -メルカプトプロピオン酸 12質量部

また、反応停止剤の量、入れるタイミングを調整して、AC9～10、12～13を得た。さらに、特開2003-12859号公報に記載されている方法を参考にして、ポリマーAC1～8を合成した。作成した試料を表1、表2に示す。

[0191] [表1]

$(\text{HEA})_{x_a}-(\text{MMA})_{x_b}$

化合物名	x_a モル組成比	x_b モル組成比	M _w
AC1	1	99	4000
AC2	5	95	5000
AC3	10	90	8000
AC4	20	80	12000
AC5	40	60	18000
AC6	40	60	25000
AC7	50	50	30000
AC8	50	50	32000

MMA：メチルメタクリレート

HEA：2-ヒドロキシエチルアクリレート

[0192] [表2]

AC9	PMMA	400
AC10	PMMA	500
AC11	PMMA	1000
AC12	PMMA	2000
AC13	PMMA	3000
AC14	PMMA	3200

[0193] (ポリエステル重合)

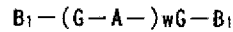
三つ口フラスコに、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計、除水管を取り付ける。除水管は、分留管、その先に頭頂温度計と冷却管、また冷却管の下に目盛り(ml)の付い

た水の受器を設け、受器には上部に排気管を有している。フラスコに186gのエチレングリコール、236gのコハク酸を入れ、窒素ガスをゆっくり流しながら内温を80～90℃に加温し、攪拌を開始する。1時間かけて温度を150～160℃に上昇させる。この際頭頂温度が100℃を超えないように(水だけを系外に溜去させ、グリコールが溜出しないように)して、水を排出させ、更に温度を190～200℃とし、水が72g溜出したところで内温を110～120℃に下げ、酢酸を120g加えて再度温度を150～160℃に上昇させる。さらに水が36g溜出したところで内温を110～120℃に下げ、更に80℃に下げた。その後、アセトンで析出させて、析出物を濾取しK1を得た。K1の分子量をGPCにより測定した結果、重量平均分子量は434であった。

(K2～11の重合)

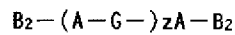
K1と同様の方法で表3、表4に示すような2価のアルコール、2価のカルボン酸を組み合わせて加え加温し、攪拌する。水が溜出したところで内温を下げ、表3、表4に示すモノアルコール、若しくはモノカルボン酸を加えて再度温度を上昇、攪拌する。さらに水が溜出したところで内温を下げ、アセトンで析出させて、析出物を濾取し、K2～11を得た。なお溜出水量を変化させる事により分子量を調整し、K5, K7に関しては、2種類あるアルコール、カルボン酸の混合比をそれぞれ1:1とした。得られたポリマーの重量平均分子量は以下の通りであった。以下括弧内の数値は重量平均分子量である。K2(800)、K3(234)、K4(3000)、K5(6000)、K6(10000)、K7(11000)、K8(234)、K9(1000)、K10(8000)、K11(10000)。作成した試料を表3、表4に示す。

[0194] [表3]



化合物名	B 1	G	A	M w	
K 1	CH ₃ COO—	—C ₂ H ₄ —O—	—CO—C ₂ H ₄ —COO—	430	
K 2	CH ₃ COO—	—C ₂ H ₄ —O—	—CO—C ₂ H ₄ —COO—	800	
K 3	HC00—	—C ₂ H ₄ —O—	—CO—COO—	230	
K 4	C ₇ H ₁₅ COO—	—C ₂ H ₄ —O—	—CO—C ₂ H ₄ —COO—	3000	
K 5	CH ₃ COO—	—C ₂ H ₄ —O—	—CO—C ₂ H ₄ —COO—	6000	*混合比 1 : 1
		—C ₄ H ₈ —O—	—CO—C ₄ H ₈ —COO—		
K 6	C ₁₁ H ₂₃ COO—	—C ₁₂ H ₂₄ —O—	—CO—C ₁₀ H ₂₀ —COO—	10000	
K 7	C ₁₁ H ₂₃ COO—	—C ₂ H ₄ —O—	—CO—C ₂ H ₄ —COO—	11000	*混合比 1 : 1
		—C ₁₂ H ₂₄ —O—	—CO—C ₁₀ H ₂₀ —COO—		

[0195] [表4]



化合物名	B 2	A	G	M w
K 8	CH ₃ O—	—CO—COO—	—C ₂ H ₄ —O—	230
K 9	C ₂ H ₅ O—	—CO—C ₂ H ₄ —COO—	—C ₂ H ₄ —O—	1000
K 10	C ₂ H ₅ O—	—CO—COO—	—C ₄ H ₈ —O—	8000
K 11	C ₂ H ₅ O—	—CO—COO—	—C ₂ H ₄ —O—	10000

[0196] (セルロースエステルフィルムS1の作製)

〈ドープ組成物〉

セルローストリアセテート(酢化度61.5%)

100質量部

2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール

2質量部

AC1(ポリマーX)

30質量部

メチレンクロライド

475質量部

エタノール

50質量部

ドープ組成物を密封容器に投入し、70℃まで加熱し、攪拌しながら、セルローストリアセテート(TAC)を完全に溶解しドープを得た。溶解に要した時間は4時間であつ

た。ドープ組成物を濾過した後、ベルト流延装置を用い、ドープ温度35℃で22℃のステンレスバンド支持体上に均一に流延した。ステンレスバンド支持体の温度は20℃であった。

[0197] その後、剥離可能な範囲まで乾燥させた後、ステンレスバンド支持体上からドープを剥離した。このときのドープの残留溶媒量は25%であった。ドープ流延から剥離までに要した時間は3分であった。ステンレスバンド支持体から剥離した後、テンターで幅方向に1.01倍に延伸しながら120℃で乾燥させた後、幅保持を解放して、多数のロールで搬送させながら120℃で乾燥させた後、さらに135℃の乾燥ゾーンで乾燥を終了させ、フィルム両端に幅10mm、高さ5 μ mのナーリング加工を施して、膜厚40 μ mのセルロースエステルフィルムS1を作製した。フィルム幅は1300mm、巻き取り長は3000mとした。巻き取り張力は、初期張力150N/1300mm、最終巻張力100N/1300mmとした。

(セルロースエステルフィルムS2～S35の作製)

セルロースエステルフィルムS1の作製において、AC1を表5に示したポリマーXとその添加量に替え、さらに一部のフィルムにはポリマーY、及びポリエステルを添加し、膜厚を表5、表6記載のように変えてセルロースエステルフィルムS2～S35を作製した。

[0198] [表5]

セルロース エステル フィルムNo.	表面加工	ポリマ- X		ポリマ- Y		ポリエステル		膜厚 (μm)	平面性	R t (nm)	R o (nm)	R t 安定性	寸法 安定性	
		化合物	質量%	化合物	質量%	化合物	質量%							
S 1	CHC	AC 1	30	—	—	—	—	40	○	-20	2	○	C	実施例
S 2	CHC	AC 2	20	—	—	—	—	40	○	-10	1	◎	B	実施例
S 3	CHC	AC 3	15	—	—	—	—	40	○	-5	0	◎	B	実施例
S 4	CHC	AC 3	15	—	—	—	—	80	◎	-5	0	○	B	実施例
S 5	CHC	AC 4	10	—	—	—	—	40	○	0	0	◎	B	実施例
S 6	CHC	AC 4	10	—	—	—	—	50	◎	0	0	◎	B	実施例
S 7	CHC	AC 5	10	—	—	—	—	40	○	0	0	◎	B	実施例
S 8	CHC	AC 6	5	—	—	—	—	40	○	5	0	◎	B	実施例
S 9	CHC	AC 7	5	—	—	—	—	40	○	5	0	◎	B	実施例
S 10	CHC	AC 8	15	—	—	—	—	40	○	-5	1	○	C	実施例
S 11	CHC	AC 3	15	AC 9	10	—	—	80	◎	-10	1	△	D	実施例
S 12	CHC	AC 3	15	AC 10	5	—	—	80	◎	-5	0	○	A	実施例
S 13	CHC	AC 3	10	AC 11	10	—	—	25	○	-5	0	◎	A	実施例
S 14	CHC	AC 3	10	AC 11	5	—	—	40	○	0	0	◎	A	実施例
S 15	CHC	AC 3	10	AC 12	10	—	—	80	◎	-5	0	○	A	実施例
S 16	AG	AC 4	10	AC 12	5	—	—	40	○	-10	1	◎	A	実施例
S 17	AG	AC 4	10	AC 13	5	—	—	50	◎	-5	0	◎	A	実施例
S 18	CHC/AR	AC 4	15	AC 14	5	—	—	40	○	-10	1	○	C	実施例

[0199] [表6]

セルロース エステル フィルムNo.	表面加工	ポリマーX		ポリマーY		ポリエステル		膜厚 (μm)	平面性	R t (nm)	R o (nm)	R t 安定性	寸法 安定性	
		化合物	質量%	化合物	質量%	化合物	質量%							
S19	CHC	AC3	5	—	—	K1	30	40	○	-15	2	◎	A	実施例
S20	CHC	AC3	10	—	—	K2	10	80	◎	-10	1	○	A	実施例
S21	CHC	AC3	5	—	—	K2	20	40	○	-10	1	◎	B	実施例
S22	CHC	AC3	10	—	—	K3	5	40	○	-5	0	◎	B	実施例
S23	CHC	AC3	5	—	—	K4	10	80	◎	0	0	○	A	実施例
S24	CHC	AC3	10	—	—	K5	10	40	○	-5	1	◎	B	実施例
S25	CHC	AC3	10	—	—	K6	5	40	○	0	0	◎	B	実施例
S26	CHC	AC3	15	—	—	K7	5	80	◎	-5	0	○	A	実施例
S27	CHC	AC4	15	—	—	K8	5	80	◎	0	0	○	A	実施例
S28	CHC	AC4	10	—	—	K9	10	80	◎	-5	0	○	A	実施例
S29	CHC	AC4	5	—	—	K9	15	40	○	0	0	◎	B	実施例
S30	CHC	AC4	10	—	—	K10	5	80	◎	0	0	○	B	実施例
S31	CHC	AC4	15	—	—	K11	5	40	○	0	0	◎	B	実施例
S32	なし	AC3	10	AC11	5	—	—	40	○	0	0	△	F	比較例
S33	なし	AC3	10	AC12	10	—	—	80	◎	-5	0	X	E	比較例
S34	なし	AC3	5	—	—	K2	20	40	○	-10	1	△	F	比較例
S35	なし	AC4	10	—	—	K9	10	80	◎	-5	0	X	E	比較例

[0200] <ハードコート層及びバックコート層を有するセルロースエステルフィルムの作製>

セルロースエステルフィルムS1~15、S18~31上に、下記のハードコート層用塗布液を孔径0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層塗布液を調製し、これをマイクログラビアコーターを用いて塗布し、90℃で乾燥の後、紫外線ランプを用い照射部の照度が100mW/cm²で、照射量を0.1J/cm²として塗布層を

硬化させ、ドライ膜厚 $10\mu\text{m}$ のハードコート層を形成しハードコートフィルムを作製した。

(ハードコート層塗布液)

下記材料を攪拌、混合しハードコート層塗布液とした。

アクリルモノマー;KAYARAD DPHA(ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、日本化薬製) 220質量部

イルガキュア184(チバススペシャルティケミカルズ(株)製) 20質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 110質量部

酢酸エチル 110質量部

更に、下記バックコート層組成物をウェット膜厚 $10\mu\text{m}$ となるように押し出しコーターで塗布し、 85°C にて乾燥し巻き取り、バックコート層を設けた。

(バックコート層組成物)

アセトン 54質量部

メチルエチルケトン 24質量部

メタノール 22質量部

ジアセチルセルロース 0.6質量部

超微粒子シリカ2%アセトン分散液

(日本アエロジル(株)製アエロジル200V) 0.2質量部

以上の工程を経て、セルロースエステルフィルムのハードコート層を塗設したハードコートフィルム、H1~15、H18~31を得た。

[0201] さらに、H18には、下記の反射防止層を塗設した。

[0202] <反射防止層の塗設>

上記作製したハードコートフィルムH18上に、下記のように高屈折率層、次いで、低屈折率層の順に反射防止層を塗設し、反射防止フィルムを作製した。

[0203] (高屈折率層)

ハードコートフィルム上に、下記高屈折率層塗布組成物を押し出しコーターで塗布し、 80°C で1分間乾燥させ、次いで紫外線を $0.1\text{J}/\text{cm}^2$ 照射して硬化させ、更に 100°C で1分熱硬化させ、厚さが 78nm となるように高屈折率層を設けた。

この高屈折率層の屈折率は1.62であった。

[0204] (高屈折率層塗布組成物)

金属酸化物微粒子のイソプロピルアルコール溶液(固形分20%、ITO粒子、粒径5nm)
55質量部

金属化合物: $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (テトラ-*n*-ブトキシチタン) 1.3質量部

電離放射線硬化型樹脂: ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
3.2質量部

光重合開始剤: イルガキュア184(チバスペシャルティケミカルズ(株)製)
0.8質量部

直鎖ジメチルシリコーン-EOブロックコポリマー(FZ-2207、日本ユニカー株)製の10%プロピレングリコールモノメチルエーテル液 1.5質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 120質量部

イソプロピルアルコール 240質量部

メチルエチルケトン 40質量部

(低屈折率層)

前記高屈折率層上に、下記の低屈折率層塗布組成物を押し出しコーターで塗布し、100℃で1分間乾燥させた後、紫外線を0.1J/cm²照射して硬化させ、更に120℃で5分間熱硬化させ、厚さ95nmとなるように低屈折率層を設け、反射防止フィルムを作製した。なお、この低屈折率層の屈折率は1.37であった。

[0205] (低屈折率層塗布組成物の調製)

〈テトラエトキシシラン加水分解物Aの調製〉

テトラエトキシシラン289gとエタノール553gを混和し、これに0.15%酢酸水溶液157gを添加し、25℃のウォーターバス中で30時間攪拌することで加水分解物Aを調製した。

テトラエトキシシラン加水分解物A 110質量部

中空シリカ系微粒子(下記P-2) 30質量部

KBM503(シランカップリング剤、信越化学(株)製) 4質量部

直鎖ジメチルシリコーン-EOブロックコポリマー(FZ-2207、日本ユニカー

(株)製の10%プロピレングリコールモノメチルエーテル液	3質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	400質量部
イソプロピルアルコール	400質量部

〈中空シリカ系微粒子P-2の調製〉

平均粒径5nm、 SiO_2 濃度20質量%のシリカゾル100gと純水1900gの混合物を80℃に加温した。この反応母液のpHは10.5であり、同母液に SiO_2 として0.98質量%のケイ酸ナトリウム水溶液9000gと Al_2O_3 として1.02質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液9000gとを同時に添加した。その間、反応液の温度を80℃に保持した。反応液のpHは添加直後、12.5に上昇し、その後、ほとんど変化しなかった。添加終了後、反応液を室温まで冷却し、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度20質量%の $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 核粒子分散液を調製した(工程(a))。

[0206] この核粒子分散液500gに純水1700gを加えて98℃に加温し、この温度を保持しながら、ケイ酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂で脱アルカリして得られたケイ酸液(SiO_2 濃度3.5質量%)3000gを添加して第1シリカ被覆層を形成した核粒子の分散液を得た(工程(b))。

[0207] 次いで、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度13質量%になった第1シリカ被覆層を形成した核粒子分散液500gに純水1125gを加え、さらに濃塩酸(35.5%)を滴下してpH1.0とし、脱アルミニウム処理を行った。次いで、pH3の塩酸水溶液10Lと純水5Lを加えながら限外濾過膜で溶解したアルミニウム塩を分離し、第1シリカ被覆層を形成した核粒子の構成成分の一部を除去した $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 多孔質粒子の分散液を調製した(工程(c))。

[0208] 上記多孔質粒子分散液1500gと、純水500g、エタノール1.750g及び28%アンモニア水626gとの混合液を35℃に加温した後、エチルシリケート(SiO_2 28質量%)104gを添加し、第1シリカ被覆層を形成した多孔質粒子の表面をエチルシリケートの加水分解重縮合物で被覆して第2シリカ被覆層を形成した。次いで、限外濾過膜を用いて溶媒をエタノールに置換した固形分濃度20質量%の中空シリカ系微粒子(P-2)の分散液を調製した。

[0209] この中空シリカ系微粒子の第1シリカ被覆層の厚さは3nm、平均粒径は47nm、M

O_x/SiO_2 (モル比)は0.0017、屈折率は1.28であった。ここで、平均粒径は動的
光散乱法により測定した。

[0210] (加熱処理)

作製した反射防止層を塗設したフィルムを、加熱処理室にて80℃で4日間の加熱
処理を行い、反射防止層を塗設したH18を得た。

[0211] また、セルロースエステルフィルムS16、17には、上記ハードコート層の代わりに下
記のAG機能を有するハードコート層を塗設した。

＜AG機能を有するハードコートフィルムの作製＞

透明樹脂として、屈折率1.67のジルコニウム含有UVアクリレート樹脂(商品名:K
Z7391、固形分濃度42%、JSR製)を100部、屈折率1.51のジペンタエリスリトール
ヘキサアクリレートを18部混合し、硬化時の屈折率が1.60、固形分濃度51%の透
明樹脂溶液を得た。この透明樹脂溶液100部と、光開始剤として2-ヒドロキシ-2-
メチルプロピオフェノン1部、樹脂微粒子として、屈折率1.42、平均粒径2.4 μm の
シリコーン樹脂製楕状樹脂微粒子(高さ1.7 μm 、口径1.8 μm 、厚み0.35 μm)3
.6部と、屈折率1.42、平均粒径2.4 μm のシリコーン樹脂製真球状樹脂微粒子5
.4部、溶媒としてメチルイソブチルケトン41部を添加し、サンドミルにて30分間分散
することによって塗料を得た。得られた塗料を、膜厚80 μm 、透過率94%のTACか
らなる透明基体上に、リバースコーティング方式にて塗布し、100℃で2分間乾燥し
た後、120W/cm集光型高圧水銀灯1灯で紫外線照射を行い(照射距離10cm、
照射時間30秒)、塗工膜を硬化させて、厚さ1.8 μm の防眩層を有するAG機能を
有するハードコートフィルムH16、17を作製した。

[評価]

得られたセルロースエステルフィルムS1～S35について下記の評価を行い結果を
表5、表6に示した。

(平面性)

幅90cm、長さ100cmの大きさに各試料を切り出し、50W蛍光灯を5本並べて試
料台に45°の角度から照らせるように高さ1.5mの高さに固定し、試料台の上に各
フィルム試料を置き、フィルム表面に反射して見える凹凸を目で見て、次のように判

定した。この方法によって「つれ」、「しわ」及び「カール」の判定ができる。

[0212] ◎: 蛍光灯が5本とも真っすぐに見えた

○: 蛍光灯が少し曲がって見えるところがある

△: 蛍光灯が全体的に少し曲がって見える

×: 蛍光灯が大きくうねって見える

(Ro、Rtの測定)

アッペ屈折率計(4T)を用いてセルロースエステルフィルムの平均屈折率を測定した。また、市販のマイクロメーターを用いてフィルムの厚さを測定した。

[0213] 自動複屈折計KOBRA-21ADH(王子計測機器(株)製)を用いて、23℃、55% RHの環境下24時間放置したフィルムにおいて、同環境下、波長が590nmにおけるフィルムのリターデーション測定を行った。上述の平均屈折率と膜厚を下記式に入力し、面内リターデーション(Ro)及び厚み方向のリターデーション(Rt)の値を得た。

[0214] 式(i) $R_o = (n_x - n_y) \times d$

式(II) $R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$

(ここで、セルロースエステルフィルムの面内の遅相軸方向の屈折率を n_x 、面内で遅相軸に直交する方向の屈折率を n_y 、フィルムの厚さ方向の屈折率を n_z 、 d はフィルムの厚み(nm)をそれぞれ表す。)

(Rt安定性)

作製したセルロースエステルフィルムを、23℃、80%RHで10時間処理した後Rtを測定し、さらにこのフィルムを23℃、20%RHで10時間処理し、Rtを測定し、下記基準で4段階評価した。

[0215] $\Delta R_t (\text{nm}) = R_t (23^\circ\text{C}, 80\%\text{RH}) - R_t (23^\circ\text{C}, 20\%\text{RH})$

◎: ΔR_t が10nm未満

○: ΔR_t が10～15nm未満

△: ΔR_t が15～20nm未満

×: ΔR_t が20nm以上

(寸法安定性)

作製したセルロースエステルフィルムに、フィルムの搬送方向(MD方向)とそれと垂

直な方向(TD方向)に目印(十字)をそれぞれ2箇所つけて80℃、90%RHで120時間処理し、処理前と処理後の目印(十字)の距離を光学顕微鏡で測定し、下記基準で5段階評価した。

[0216] 寸法変化率(%) = $[(a1 - a2) / a1] \times 100$

a1: 熱処理前の距離

a2: 熱処理後の距離

A: 寸法変化率が0.1%未満

B: 寸法変化率が0.1%～0.5%未満

C: 寸法変化率が0.5%～1.0%未満

D: 寸法変化率が1.0%～1.5%未満

E: 寸法変化率が1.5%～2.0%未満

F: 寸法変化率が2.0%～3.0%未満

G: 寸法変化率が3.0%～5.0%以上

上表から、本発明のセルロースエステルフィルムは比較に対して、平面性、Rt安定性、寸法安定性が優れていることが分かる。

(偏光板1～31の作製)

上記セルロースエステルフィルムH1～H31を40℃の2.5mol/L水酸化ナトリウム水溶液で60秒間アルカリ処理し、3分間水洗して鹼化処理層を形成し、アルカリ処理フィルムを得た。次にこのフィルムを偏光子の片面に、完全鹼化型ポリビニルアルコール5%水溶液を粘着剤として貼り合わせ、もう一方にはKC4UY(コニカミノルタオプト(株)社製)を貼り合せて乾燥させ、偏光板1～11、16～31を作製した。

[0217] また、もう一方をKC4UYの代わりにKC4FR(コニカミノルタオプト(株)社製)、また本発明の偏光板であるS14を貼り合せて、それぞれ偏光板12、13、14、15を作製した。(偏光板32～38の作製)

表7に示すセルロースエステルフィルムの組み合わせで、上記偏光板1～31の作製と同様に偏光子にフィルムを貼り合せ、偏光板32～38を作製した。なお、偏光板36の片側にはKC8UX-HA(Ro:1.0nm、Rt:48nm、コニカミノルタオプト(株)社製)、37にはKC8UX-H(Ro:1.2nm、Rt:49nm、コニカミノルタオプト(株)社製)

、38にはKC8UY-HA(Ro:1.0nm、Rt:55nm、コニカミノルタオプト(株)社製)をそれぞれ用いた。

[0218] 得られた偏光板1～38について下記の評価を行った。

[0219] (偏光板劣化)

上記作製した偏光板を80℃、90%RHで120時間処理し、処理前と処理後の透過率を測定し、下記基準で5段階評価した。

[0220] 透過率の差 $\Delta T(\%) = T_d(\text{高温、高湿処理後の透過率}) - T_0(\text{高温、高湿処理前の透過率})$

◎ : ΔT が1%未満

○ : ΔT が1%～5%未満

△ : ΔT が5%～10%未満

× : ΔT が10%～15%未満

×× : ΔT が15%以上

(偏光板寸法変化)

作製した偏光板に、偏光子の吸収軸の方向に目印(十字)をそれぞれ2箇所つけて80℃、90%RHで120時間処理し、処理前と処理後の目印(十字)の距離を光学顕微鏡で測定し、下記基準で5段階評価した。

[0221] 寸法変化率(%) = $[(a1 - a2) / a1] \times 100$

a1:熱処理前の距離

a2:熱処理後の距離

A:寸法変化率が0.1%未満

B:寸法変化率が0.1%～0.5%未満

C:寸法変化率が0.5%～1.0%未満

D:寸法変化率が1.0%～1.5%未満

E:寸法変化率が1.5%～2.0%未満

F:寸法変化率が2.0%～3.0%未満

G:寸法変化率が3.0%～5.0%以上

(視野角変動)

〈液晶表示装置の作製〉

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

[0222] 日立製32型ディスプレイW32-L7000の予め貼合されていた裏側(バックライト側)の偏光板のみを剥がして、上記作製した偏光板1～38をそれぞれバックライト側になるよう液晶セルのガラスに貼合した。その際、偏光板の貼合の向きは、予め貼合されていた偏光板と同一の方向に吸収軸が向くように行い、液晶表示装置1～38を作製した。

[0223] なお偏光板14、15、35に関しては、表7の示す通り本発明のセルロースエステルフィルムS14が、ガラスセルに合わさるように貼合した。

[0224] 以上のようにして作製した液晶表示装置1～38を用いて下記の評価を行った。

[0225] 23℃、55%RHの環境で、ELDIM社製EZ-Contrast160Dを用いて液晶表示装置の視野角測定を行った。続いて上記偏光板を60℃、90%RHで500時間処理し、同様に測定を行った。さらに、上記偏光板を60℃、90%RHで1000時間処理したものを同様に測定し、下記基準で3段階評価した。

[0226] ◎:視野角変動がない

△:視野角変動が認められる

×:視野角変動が非常に大きい

(CM(コーナームラ))

上記記載の視野角評価と同様に、偏光板を貼り付け、液晶表示装置1～38を作製した。これらの液晶表示装置1～38を、60℃で300時間処理した後、23℃55%RHに戻した。その後、電源を入れてバックライトを点灯させてから2時間後の黒表示の光漏れを目視で観察し、下記基準で評価した。

[0227] ◎:光漏れが全くない

○:弱い光漏れが1～2箇所ある

△:強い光漏れが1～2箇所ある

×:強い光漏れが3箇所以上ある

最終的な結果を表7に示す。

[0228] [表7]

偏光板 No.	偏光板構成			偏光板		CM (コーナームラ)	視野角変動		
	バックライト側 フィルム	偏光子	セル側 フィルム	劣化	寸法 変化		(500h)	(1000h)	
1	H 1	—	4UY	○	C	△	○	△	実施例
2	H 2	—	4UY	◎	A	○	◎	○	実施例
3	H 3	—	4UY	◎	A	○	◎	○	実施例
4	H 4	—	4UY	◎	A	○	◎	○	実施例
5	H 5	—	4UY	◎	A	○	◎	○	実施例
6	H 6	—	4UY	◎	A	○	◎	○	実施例
7	H 7	—	4UY	◎	A	○	◎	○	実施例
8	H 8	—	4UY	◎	A	○	◎	○	実施例
9	H 9	—	4UY	◎	A	○	◎	○	実施例
10	H10	—	4UY	△	C	△	○	△	実施例
11	H11	—	4UY	△	C	△	○	△	実施例
12	H12	—	4FR	○	A	○	◎	◎	実施例
13	H13	—	4FR	○	A	○	◎	◎	実施例
14	H14	—	S14	◎	A	○	◎	◎	実施例
15	H15	—	S14	○	A	○	◎	◎	実施例
16	H16	—	4UY	◎	A	○	◎	◎	実施例
17	H17	—	4UY	◎	A	○	◎	◎	実施例
18	H18	—	4UY	△	C	△	△	△	実施例
19	H19	—	4UY	○	A	○	◎	○	実施例
20	H20	—	4UY	◎	A	○	◎	◎	実施例
21	H21	—	4UY	○	A	○	◎	○	実施例
22	H22	—	4UY	◎	A	○	◎	○	実施例
23	H23	—	4UY	◎	A	○	◎	◎	実施例
24	H24	—	4UY	○	A	○	◎	○	実施例
25	H25	—	4UY	◎	A	○	◎	○	実施例
26	H26	—	4UY	◎	A	○	◎	◎	実施例
27	H27	—	4UY	◎	A	○	◎	◎	実施例
28	H28	—	4UY	◎	A	○	◎	◎	実施例
29	H29	—	4UY	○	A	○	◎	○	実施例
30	H30	—	4UY	◎	A	○	◎	○	実施例
31	H31	—	4UY	◎	A	○	◎	○	実施例
32	S 32	—	4UY	×	D	×	△	×	比較例
33	S 33	—	4UY	△	D	×	△	△	比較例
34	S 34	—	4FR	×	E	×	△	×	比較例
35	S 35	—	S14	△	D	×	△	△	比較例
36	8UX—HA	—	4UY	×	E	×	△	×	比較例
37	8UX—H	—	4UY	×	E	×	△	×	比較例
38	8UY—HA	—	4UY	△	D	×	○	△	比較例

[0229] 上表から、本発明の偏光板保護フィルムを用いた偏光板、液晶表示装置は比較に対して、偏光板劣化、寸法変化、コーナームラ、視野角変動が優れていることが分かる。

請求の範囲

- [1] 偏光板を形成するための偏光子を挟む2枚の偏光板保護フィルムにおいて、該2枚の偏光板保護フィルムのうちの少なくとも1枚が下記式(I)で定義されるRoが0～10nm、下記式(II)により定義されるRtが－20～20nmであって、かつハードコート層を有していることを特徴とする偏光板保護フィルム。

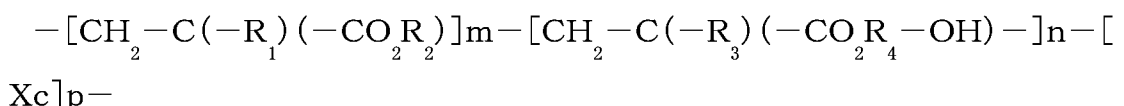
$$\text{式(I)} \quad R_o = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{式(II)} \quad R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

(ここで、偏光板保護フィルムの面内の遅相軸方向の屈折率を n_x 、面内で遅相軸に直交する方向の屈折率を n_y 、フィルムの厚さ方向の屈折率を n_z 、 d はフィルムの厚み(nm)をそれぞれ表す。)

- [2] 前記ハードコート層を有する偏光板保護フィルムが、少なくとも分子内に芳香環と親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマーXaと、分子内に芳香環を有さず親水性基を有するエチレン性不飽和モノマーXbとを共重合して得られた重量平均分子量5000以上30000以下のポリマーXを含有するセルロースエステルフィルムであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の偏光板保護フィルム。
- [3] 前記ハードコート層を有する偏光板保護フィルムが、少なくとも分子内に芳香環と親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマーXaと、分子内に芳香環を有さず親水性基を有するエチレン性不飽和モノマーXbとを共重合して得られた重量平均分子量5000以上30000以下のポリマーXおよび芳香環を有さないエチレン性不飽和モノマーYaを重合して得られた重量平均分子量500以上3000以下のポリマーYを含有するセルロースエステルフィルムであることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の偏光板保護フィルム。
- [4] 前記ポリマーXが下記一般式(1)で示され、前記ポリマーYが下記一般式(2)で示されることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項いずれかの項に記載の偏光板保護フィルム。

一般式(1)



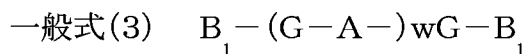
一般式(2)



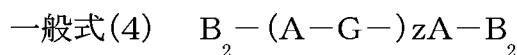
(式中、 R_1 、 R_3 、 R_5 は、Hまたは CH_3 を表す。 R_2 は炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基を表す。 R_4 、 R_6 は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ または $-\text{C}_3\text{H}_6-$ を表す。

Ry はOH、Hまたは炭素数3以内のアルキル基を表す。 Xc は、 Xa 、 Xb に重合可能なモノマー単位を表す。 Yb は、 Ya に共重合可能なモノマー単位を表す。 m 、 n 、 k 、 p および q は、モル組成比を表す。ただし $m \neq 0$ 、 $n \neq 0$ 、 $k \neq 0$ 、 $m + n + p = 100$ 、 $k + q = 100$ である。)

- [5] 前記ハードコート層を有する偏光板保護フィルムが、少なくとも前記ポリマーX、下記一般式(3)または(4)で表されるポリエステルを含有するセルロースエステルフィルムであることを特徴とする請求の範囲第4項記載の偏光板保護フィルム。



(式中、 B_1 はモノカルボン酸を表し、 G は2価のアルコールを表し、 A は2塩基酸を表す。 B_1 、 G 、 A はいずれも芳香環を含まない。 w は繰り返し数を表す。複数の B_1 及び G は同じでも異なってもよい。)



(式中、 B_2 はモノアルコールを表し、 G は2価のアルコールを表し、 A は2塩基酸を表す。 B_2 、 G 、 A はいずれも芳香環を含まない。 z は繰り返し数を表す。複数の B_2 及び G は同じでも異なってもよい。)

- [6] 前記ハードコート層の厚さが、1～30 μm の厚さであることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項いずれかの項に記載の偏光板保護フィルム。
- [7] 請求の範囲第6項記載の偏光板保護フィルムを偏光子の少なくとも一方の面に貼合したことを特徴とする偏光板。
- [8] 請求の範囲第7項記載の偏光板を使用したことを特徴とする液晶表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/30, G02F1/1335

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-117914 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 11 May, 2006 (11.05.06), Claims (Family: none)	1, 6-8 2
X Y	JP 2006-137909 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 01 June, 2006 (01.06.06), Claims; Par. Nos. [0209], [0250] (Family: none)	1, 6-8 2
Y A	JP 2002-363420 A (Konica Corp.), 18 December, 2002 (18.12.02), Claims; Par. Nos. [0034], [0042], [0108], [0109], [0159], [0164] (Family: none)	2 3-5

☒ 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
31 August, 2007 (31.08.07)

Date of mailing of the international search report
11 September, 2007 (11.09.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061718

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-146165 A (Nitto Denko Corp.), 08 June, 2006 (08.06.06), Par. No. [0064] (Family: none)	2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02B5/30, G02F1/1335

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007年

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 請求の範囲の番号
X Y	J P 2006-117914 A (富士写真フイルム株式会社)、 2006.05.11、【特許請求の範囲】、(ファミリーなし)	1,6-8 2
X Y	J P 2006-137909 A (富士写真フイルム株式会社)、 2006.06.01、【特許請求の範囲】、【0209】、【0250】、 (ファミリーなし)	1,6-8 2

☒ 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

31.08.2007

国際調査報告の発送日

11.09.2007

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

堀井 康司

20

3713

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-363420 A (コニカ株式会社)、 2002.12.18、【特許請求の範囲】、【0034】、【0042】、 【0108】、【0109】、【0159】、【0164】、 (ファミリーなし)	2
A		3-5
Y		2
	JP 2006-146165 A (日東電工株式会社)、 2006.06.08、【0064】、(ファミリーなし)	