

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-198280

(P2012-198280A)

(43) 公開日 平成24年10月18日(2012.10.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2F 1/13363 (2006.01)	GO2F 1/13363	2H149
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30	2H191

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2011-60760 (P2011-60760)	(71) 出願人	303000408
(22) 出願日	平成23年3月18日 (2011.3.18)		コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社
			東京都八王子市石川町2970番地
		(72) 発明者	矢野 健太郎
			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
		Fターム(参考)	2H149 AA06 AB05 AB29 BA02 DA02
			DA12 EA02 EA05 EA10 FA02X
			FA02Y FA03W FA51Y FA63 FC08
			FD05 FD06 FD07 FD24
			2H191 FA22X FA22Z FA30X FA30Z FA81Z
			FB02 FD09 FD12 HA11 LA22
			LA25 PA24

(54) 【発明の名称】 垂直配向型液晶表示装置とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】省電力化につながる正面コントラストの向上を達成し、かつ、カラーシフトを小さくして、視野角を広くした垂直配向型液晶表示装置とその製造方法を提供する。

【解決手段】バックライトと、液晶が二枚の透明基板で挟持されている構成の垂直配向型液晶セルと、当該垂直配向型液晶セルの表示面側及びバックライト側に一枚ずつ偏光板を有する垂直配向型液晶表示装置であって、所定要件を満たしていることを特徴とする垂直配向型液晶表示装置。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バックライトと、液晶が二枚の透明基板で挟持されている構成の垂直配向型液晶セルと、当該垂直配向型液晶セルの表示面側及びバックライト側に一枚ずつ偏光板を有する垂直配向型液晶表示装置であって、下記要件 (a) ~ (c) を満たしていることを特徴とする垂直配向型液晶表示装置。

(a) 前記偏光板は、ポリビニルアルコールを用いた偏光子を挟持する二枚の位相差フィルムを有しており、当該偏光板の液晶セル側の位相差フィルムの面内遅相軸が当該偏光子の吸収軸と直交している。

(b) 前記垂直配向型液晶セルの表示面側の偏光板の液晶セル側の位相差フィルムは、総アシル基置換度が 2.0 ~ 2.7 の範囲内にあるセルロースエステル樹脂と、カルボン酸糖エステル化合物と、ポリエステル化合物とを含有しており、かつ N_z 係数が 3.0 以上である。

(c) 前記透明基板のうちバックライト側の透明基板は、カラーフィルタを有している。

【請求項 2】

前記垂直配向型液晶セルの表示面側の偏光板の液晶セル側の位相差フィルムについて、 $23 \sim 55\% RH$ において測定波長 $590 nm$ で測定した、下記式 (I) で定義される面内の位相差値 R_o は $30 \sim 90 nm$ の範囲内にあり、下記式 (II) で定義される厚さ方向の位相差値 R_t は $200 \sim 400 nm$ の範囲内にあり、かつ前記ポリエステル化合物が、芳香族基末端ポリエステル又はヒドロキシル基末端ポリエステルであることを特徴とする請求項 1 に記載の垂直配向型液晶表示装置。

式 (I) : $R_o = (n_x - n_y) \times d (nm)$

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

[上記式中、 R_o は位相差フィルム内の面内位相差値を表し、 R_t はフィルム内の厚さ方向の位相差を表す。また、 d は位相差フィルムの厚さを表し、 n_x は位相差フィルム内の最大 (遅相軸方向) の屈折率を表す。 n_y は位相差フィルム面内で遅相軸に直角な方向 (進相軸方向) の屈折率を表し、 n_z は厚さ方向における位相差フィルムの屈折率を表す。なお、測定条件は、上記と同じである。]

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の垂直配向型液晶表示装置を製造する垂直配向型液晶表示装置の製造方法であって、前記垂直配向型液晶セルの表示面側の偏光板の液晶セル側の位相差フィルムを有する長尺ロール状偏光板を準備し、当該垂直配向型液晶セルに対してロール to パネル製法で貼合することを特徴とする垂直配向型液晶表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、省電力化につながる正面コントラストの向上を達成し、かつ、カラーシフトを小さくして、視野角を広くした垂直配向型液晶表示装置とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置は、CRT (Cathode Ray Tube) に比べて薄くて軽量であり、低電圧で駆動できて消費電力が小さいという利点がある。そのため、液晶表示装置は、テレビ、ノート型 PC (パーソナルコンピュータ)、デスクトップ型 PC、PDA (携帯端末) 及び携帯電話など、種々の電子機器に使用されている。

【0003】

近年、垂直配向型液晶 (誘電率異方性が負の液晶) を利用した垂直配向型 (「VA (Vertical Alignment) 型」ともいう。) 液晶表示装置が、従来の TN 型液晶表示装置に比べて視野角特性が優れていることから、広く使用されるようになった。

【0004】

近年、この垂直配向型液晶表示装置において、更に省電力化の要求が高まっており、遮

10

20

30

40

50

光部分の極小化やカラーフィルタ・オン・アレイ (Color Filter on Array: 以下「COA」と略す。) などによる高開口率化が進められている。

【0005】

また、省電力化の手段として偏光板の透過率を高くする方法が提案されているが、偏光板の透過率だけを高くすると、偏光度が下がり、正面コントラストが低くなってしまいうという問題が発生する。

【0006】

これを解決するには、位相差フィルム、視野角拡大フィルムなど、偏光子(「偏光膜」ともいう。)と液晶セルとの間に配置されるフィルム(保護膜)による偏光解消を抑える方法が用いられているがそれだけでは要求を満たすことができなくなっている。

10

【0007】

特許文献1及び非特許文献1には、位相差フィルムの構成によって正面コントラストが上がることを開示されている。これらの方法は、偏光板の透過率を上げて正面コントラストが維持できる可能性を示唆しているが、これらの方法による正面コントラスト向上手段では、カラーシフトが非常に大きくなってしまふ。本来、垂直配向型液晶表示装置はカラーシフトが小さいが、この構成では垂直配向型液晶表示装置が本来持っている良さを無くしてしまう方法である。

【0008】

また、一方、近年、液晶表示装置の製造工程において、液晶パネルに、枚葉状偏光板を貼合する方法に代わって、ロール状の偏光板を直接貼合する「ロールtoパネル製法」が採用され始めているが、このような製法においても、偏光板のロット間の光学的性能のばらつきがないことが要望されている。

20

【0009】

なお、本願では、ロール状に巻かれた状態で製造される偏光板を「ロール状偏光板」と呼び、そこから所定寸法に切断されたものを「枚葉状偏光板」と呼ぶこととする。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2010-54736号公報

【非特許文献】

30

【0011】

【非特許文献1】SID 2010 Digest of Technical Papers 55.1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上記問題・状況にかんがみてなされたものであり、その解決課題は、省電力化につながる正面コントラストの向上を達成し、かつ、カラーシフトを小さくして、視野角を広くした垂直配向型液晶表示装置とその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

40

【0013】

本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

【0014】

1. バックライトと、液晶が二枚の透明基板で挟持されている構成の垂直配向型液晶セルと、当該垂直配向型液晶セルの表示面側及びバックライト側に一枚ずつ偏光板を有する垂直配向型液晶表示装置であって、下記要件(a)~(c)を満たしていることを特徴とする垂直配向型液晶表示装置。

(a) 前記偏光板は、ポリビニルアルコールを用いた偏光子を挟持する二枚の位相差フィルムを有しており、当該偏光板の液晶セル側の位相差フィルムの面内遅相軸が当該偏光子の吸収軸と直交している。

50

(b) 前記垂直配向型液晶セルの表示面側の偏光板の液晶セル側の位相差フィルムは、総アシル基置換度が2.0～2.7の範囲内にあるセルロースエステル樹脂と、カルボン酸糖エステル化合物と、ポリエステル化合物とを含有しており、かつ n_z 係数が3.0以上である。

(c) 前記透明基板のうちバックライト側の透明基板は、カラーフィルタを有している。

【0015】

2. 前記垂直配向型液晶セルの表示面側の偏光板の液晶セル側の位相差フィルムについて、23・55%RHにおいて測定波長590nmで測定した、下記式(I)で定義される面内の位相差値 R_o は30～90nmの範囲内にあり、下記式(II)で定義される厚さ方向の位相差値 R_t は200～400nmの範囲内にあり、かつ前記ポリエステル化合物が、芳香族基末端ポリエステル又はヒドロキシル基末端ポリエステルであることを特徴とする前記第1項に記載の垂直配向型液晶表示装置。

式(I)： $R_o = (n_x - n_y) \times d$ (nm)

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

〔上記式中、 R_o は位相差フィルム内の面内位相差値を表し、 R_t はフィルム内の厚さ方向の位相差を表す。また、 d は位相差フィルムの厚さを表し、 n_x は位相差フィルムの面内の最大(遅相軸方向)の屈折率を表す。 n_y は位相差フィルム面内で遅相軸に直角な方向(進相軸方向)の屈折率を表し、 n_z は厚さ方向における位相差フィルムの屈折率を表す。なお、測定条件は、上記と同じである。〕

3. 前記第1項又は第2項に記載の垂直配向型液晶表示装置を製造する垂直配向型液晶表示装置の製造方法であって、前記垂直配向型液晶セルの表示面側の偏光板の液晶セル側の位相差フィルムを有する長尺ロール状偏光板を準備し、当該垂直配向型液晶セルに対してロールtoパネル製法で貼合することを特徴とする垂直配向型液晶表示装置の製造方法。

【発明の効果】

【0016】

本発明の上記手段により、省電力化につながる正面コントラストの向上を達成し、かつ、カラーシフトを小さくして、視野角を広くした垂直配向型液晶表示装置とその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の垂直配向型(VA型)液晶表示装置の構成の一例を示す概念図

【図2】ロールtoパネル製法を示す概念図

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明の垂直配向型液晶表示装置は、バックライトと、液晶が二枚の透明基板で挟持されている構成の垂直配向型液晶セルと、当該垂直配向型液晶セルの表示面側及びバックライト側に一枚ずつ偏光板を有する垂直配向型液晶表示装置であって、前記要件(a)～(c)を満たし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3までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

【0019】

本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記垂直配向型液晶セルの表示面側の偏光板の液晶セル側の位相差フィルムについて、23・55%RHにおいて測定波長590nmで測定した、前記式(I)で定義される面内の位相差値 R_o は30～90nmの範囲内にあり、前記式(II)で定義される厚さ方向の位相差値 R_t は200～400nmの範囲内にあり、かつ前記ポリエステル化合物が、芳香族基末端ポリエステル又はヒドロキシル基末端ポリエステルであることが好ましい。さらに、本発明の垂直配向型液晶表示装置の製造方法としては、前記垂直配向型液晶セルの表示面側の偏光板の液晶セル側の位相差フィルムを有する長尺ロール状偏光板を準備し、当該垂直配向型液晶セルに対してロールtoパネル製法で貼合する態様の製造方法であることが好まし

10

20

30

40

50

い。

【0020】

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

【0021】

(垂直配向型液晶表示装置)

本発明の垂直配向型液晶表示装置は、バックライトと、液晶が二枚の透明基板で挟持されている構成の垂直配向型液晶セルと、当該垂直配向型液晶セルの表示面側及びバックライト側に一枚ずつ偏光板を有することを特徴とする。

10

【0022】

また、当該偏光板は、ポリビニルアルコールを用いた偏光子を挟持する二枚の位相差フィルムを有しており、当該偏光板の液晶セル側の位相差フィルムの面内遅相軸が当該偏光子の吸収軸と直交していることを特徴とする。

【0023】

(偏光板)

本発明に係る位相差フィルムを偏光子保護フィルムとしても用いる場合、偏光板は一般的な方法で作製することができる。本発明に係る位相差フィルムの裏面側に粘着層を設け、沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の少なくとも一方の面に、貼り合わせることが好ましい。

20

【0024】

もう一方の面には本発明に係る位相差フィルムを用いても、別の偏光子保護フィルムを用いてもよい。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、KC4UX、KC5UX、KC8UY、KC4UY、KC12UR、KC8UCR-3、KC8UCR-4、KC8UCR-5、KC8UE、KC4UE、KC4FR-3、KC4FR-4、KC4HR-1、KC8UY-HA、KC8UX-RHA、以上コニカミノルタオプト(株)製)等が好ましく用いられる。

【0025】

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子は、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。

30

【0026】

偏光子は、ポリビニルアルコール水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を行ったものが用いられている。

【0027】

上記粘着層に用いられる粘着剤としては、粘着層の少なくとも一部分において25での貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^9$ Paの範囲である粘着剤が用いられていることが好ましく、粘着剤を塗布し、貼り合わせた後に種々の化学反応により高分子量体又は架橋構造を形成する硬化型粘着剤が好適に用いられる。

40

【0028】

具体例としては、例えば、ウレタン系粘着剤、エポキシ系粘着剤、水性高分子-イソシアネート系粘着剤、熱硬化型アクリル粘着剤等の硬化型粘着剤、湿気硬化ウレタン粘着剤、ポリエーテルメタクリレート型、エステル系メタクリレート型、酸化型ポリエーテルメタクリレート等の嫌気性粘着剤、シアノアクリレート系の瞬間粘着剤、アクリレートとペルオキシド系の二液型瞬間粘着剤等が挙げられる。

【0029】

上記粘着剤としては一液型であっても良いし、使用前に二液以上を混合して使用する型であっても良い。

50

【 0 0 3 0 】

また、上記粘着剤は有機溶剤を媒体とする溶剤系であってもよいし、水を主成分とする媒体であるエマルジョン型、コロイド分散液型、水溶液型などの水系であってもよいし、無溶剤型であってもよい。上記粘着剤液の濃度は、粘着後の膜厚、塗布方法、塗布条件等により適宜決定されれば良く、通常は0.1～50質量%である。

【 0 0 3 1 】

垂直配向型液晶セルの表示面側の偏光板の液晶セル側の位相差フィルム

本発明においては、垂直配向型液晶セルの表示面側の偏光板の液晶セル側の位相差フィルムは、総アシル基置換度が2.0～2.7の範囲内にあるセルロースエステルと、カルボン酸糖エステル化合物と、ポリエステル化合物とを含有しており、かつNz係数が3.0以上であることを特徴とする。

10

【 0 0 3 2 】

本願において、「Nz係数」とは、位相差フィルムの面内の最大（遅相軸方向）の屈折率、位相差フィルム面内で遅相軸に直角な方向（進相軸方向）の屈折率、及び厚さ方向における位相差フィルムの屈折率、をそれぞれ n_x 、 n_y 、 n_z としたとき、 $Nz = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ で定義される値である。すなわち、 R_o と R_t との比（ $R_t / R_o + 0.5$ ）の値である。

【 0 0 3 3 】

本発明においては、当該Nz係数が3.0以上であることを特徴とする。好ましくは、3.5～4.5の範囲内である。当該範囲内に調整することにより、正面コントラスト向上や視野角の向上という効果が得られる。

20

【 0 0 3 4 】

上記範囲内にNz係数を調製する手段としては、添加材を加える、もしくは材料の配合比を変える、フィルムの製膜方法（流延方法、延伸温度、倍率、製膜速度など）を変える、等の手段が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

本発明においては、前記垂直配向型液晶セルの表示面側の偏光板の液晶セル側の位相差フィルムについて、23.55%RHにおいて測定波長590nmで測定した、下記式（I）で定義される面内の位相差値 R_o は30～90nmの範囲内にあり、下記式（II）で定義される厚さ方向の位相差値 R_t は200～400nmの範囲内にあり、かつ前記ポリエステル化合物が、芳香族基末端ポリエステル又はヒドロキシル基末端ポリエステルであることが好ましい。

30

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

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

〔上記式中、 R_o は位相差フィルム内の面内位相差値を表し、 R_t はフィルム内の厚さ方向の位相差を表す。また、 d は位相差フィルムの厚さを表し、 n_x は位相差フィルムの面内の最大（遅相軸方向）の屈折率を表す。 n_y は位相差フィルム面内で遅相軸に直角な方向（進相軸方向）の屈折率を表し、 n_z は厚さ方向における位相差フィルムの屈折率を表す。なお、測定条件は、上記と同じである。〕

本発明においては、上記面内の位相差値 R_o は50～80nmの範囲内にあり、厚さ方向の位相差値 R_t は250～350nmの範囲内にあることが更に好ましい。

40

【 0 0 3 6 】

なお、当該位相差フィルムの波長分散性としては、波長450nmにおける位相差 R_o （450）と、波長630nmにおける位相差 R_o （630）との比（ R_o （450）/ R_o （630））が、0.90以上1.00未満の範囲内であることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

セルロースエステル樹脂、カルボン酸糖エステル化合物、及びポリエステル化合物については、後述する。

【 0 0 3 8 】

カラーフィルタ

50

本発明の垂直配向型液晶表示装置は、カラーフィルタ・オン・アレイ（COA）方式を採用した垂直配向型液晶セルを用いるものである。

【0039】

当該COA方式は、例えば、特開平10-206888号公報などに記載されているように、カラーフィルタが液晶セルの駆動側基板に直接形成されたカラーフィルター型駆動基板と、対向電極（導電層）を備える対向基板とをスペーサを介在させて対向配置し、その間隙部に液晶材料を封入して構成されるものであり、カラーフィルタを反射電極の上に形成し、高精細時に貼り合わせマージンを広くして歩留まりや開口率を向上させることができる。

【0040】

垂直配向型液晶セル

本発明の垂直配向型液晶表示装置は、垂直配向型液晶セルを有することを特徴とするが、本発明に係る液晶セルとしては、従来公知の種々の液晶セルを用いることができる。

【0041】

ただし、本発明においては、誘電率異方性が負の液晶が二枚の透明基板で挟持されている構成の垂直配向型液晶セルを用いることを特徴とする。また、前記透明基板の一方は、薄膜トランジスタ（TFT）とカラーフィルタを有していることを特徴とする。この点については、特開2010-44362号公報に開示されている液晶表示装置の構成が参考となる。なお、透明基板としては、従来公知の透明なガラス又は樹脂を用いることができる。

【0042】

このようなガラス基板間に負の誘電率異方性を有するネマチック液晶を封入することで液晶セルを形成する。負の誘電率異方性を有するネマチック液晶としては、特開2004-204133号、特開2004-250668号、特開2005-047980号等各公報等に記載されている従来公知のものを用いることができる。

【0043】

本発明において、当該液晶セルは、一例として上下基板間に、誘電異方性が負で、 $n = 0.0815$ 、 $\gamma = -4.5$ 程度のネマチック液晶材料などを用いることができる。

【0044】

液晶層の厚さdについては特に制限されないが、前記範囲の特性の液晶を用いる場合、例えば $3.5 \mu\text{m}$ 程度に設定することができる。

【0045】

なお、垂直配向型（VA型）液晶表示装置では、TNモードの液晶表示装置で一般的に使われているカイラル材の添加は、動的応答特性を劣化させるため用いることは少ないが、配向不良を低減するために添加されることもある。

【0046】

また、マルチドメイン構造とする場合には、各ドメイン間の境界領域の液晶分子の配向を調整するのに有利である。

【0047】

なお、「マルチドメイン構造」とは、液晶表示装置の画素を複数の領域に分割した構造をいう。例えば、垂直配向型（VA型）液晶表示装置において、白表示時には液晶分子が傾斜しているので、傾斜方向とその逆方向では、斜めから観察した時の液晶分子の複屈折の大きさが異なり、輝度や色調に差が生じるが、マルチドメイン構造にすると、輝度や色調の視野角特性が改善されるので好ましい。

【0048】

具体的には、画素のそれぞれを液晶分子の初期配向状態が互いに異なる2以上の領域で構成して平均化することで、視野角に依存した輝度や色調の偏りを低減することができる。また、それぞれの画素を、電圧印加状態において液晶分子の配向方向が連続的に変化する互いに異なる2以上の領域から構成しても同様の効果が得られる。

【0049】

10

20

30

40

50

全方向で均等な視野角を得るにはこの分割数を多くすればよいが、4分割あるいは8分割以上とすることで、ほぼ均等な視野角が得られる。特に8分割時は偏光板吸収軸を任意の角度に設定できるので好ましい。

【0050】

(偏光板等に用いる樹脂フィルム基材)

本発明に係る偏光板等に用いる樹脂フィルム基材としては、熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。ここで、「熱可塑性樹脂」とは、ガラス転移温度又は融点まで加熱することによって軟らかくなり、目的の形に成形できる樹脂のことをいう。

【0051】

熱可塑性樹脂としては、一般的汎用樹脂としては、セルロースエステル、ポリエチレン (PE)、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン (PP)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン (PS)、ポリ酢酸ビニル (PVAc)、テフロン (登録商標) (ポリテトラフルオロエチレン、PTFE)、ABS樹脂 (アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂)、AS樹脂、アクリル樹脂 (PMMA) 等があり、溶媒に可溶なものを適宜溶解して本発明の方法で処理することが好ましい。

10

【0052】

また、強度や壊れにくさを特に要求される場合、ポリアミド (PA)、ナイロン、ポリアセタール (POM)、ポリカーボネート (PC)、変性ポリフェニレンエーテル (m-PPE、変性PPE、PPO)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、グラスファイバー強化ポリエチレンテレフタレート (GF-PET)、環状ポリオレフィン (COP) 等を用いることができる。

20

【0053】

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

【0054】

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

30

【0055】

樹脂フィルムの厚さは、用途に応じて、適宜、適当な厚さを選定することが好ましい。厚さの上限は、特に限定される物ではないが、溶液製膜法でフィルム化する場合は、塗布性、発泡、溶媒乾燥などの観点から、上限は150 μ m程度である。

【0056】

樹脂基材は、その全光線透過率が90%以上であることが好ましく、より好ましくは93%以上である。また、現実的な上限としては、99%程度である。かかる全光線透過率にて表される優れた透明性を達成するには、可視光を吸収する添加剤や共重合成分を導入しないようにすることや、ポリマー中の異物を高精度濾過により除去し、フィルム内部の光の拡散や吸収を低減させることが有効である。

40

【0057】

以下、本発明において、特に好適な樹脂について詳細な説明をする。

【0058】

セルロースエステル樹脂

本発明においては、垂直配向型液晶セルの表示面側の偏光板の液晶セル側の位相差フィルムは、総アシル基置換度が2.0~2.7の範囲内にあるセルロースエステル樹脂 (「セルロースエステル」ともいう。) を含有することを特徴とする。

【0059】

上記範囲内にすることにより、好ましいNz係数の範囲内で、透明性に優れ、好ましい波長分散性を有するフィルムが得られる。また、上記範囲内に調整する手段としては、エ

50

エステル化反応条件（時間、温度、試料濃度など）の調整等がある。

【0060】

本発明においては、液晶セル側の位相差フィルム以外の位相差フィルムにセルロースエステル樹脂を用いる場合は、当該セルロースエステル樹脂の総アシル基置換度は、必ずしも上記の範囲内でなくても良い。

【0061】

なお、 α -1,4-グリコシド結合でセルロースを構成しているグルコース単位は、2位、3位及び6位に遊離のヒドロキシル基（水酸基）を有している。本発明に係るセルロースエステルは、これらのヒドロキシル基（水酸基）の一部又は全部をアシル基によりエステル化した重合体（ポリマー）である。

【0062】

「アシル基置換度」とは、繰り返し単位のグルコースの2位、3位及び6位について、ヒドロキシル基（水酸基）がエステル化されている割合の合計を表す。具体的には、セルロースの2位、3位及び6位のそれぞれのヒドロキシル基（水酸基）が100%エステル化した場合をそれぞれ置換度1とする。したがって、セルロースの2位、3位及び6位のすべてが100%エステル化した場合、置換度は最大の3となる。

【0063】

本願において、「平均アシル基置換度」とは、セルロースエステルを構成する複数のグルコース単位のアシル基置換度を、一単位当たりの平均値として表現したアシル基置換度をいう。

【0064】

なお、アシル基置換度の測定方法は、ASTM-D817-96に準じて測定することができる。

【0065】

アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、ドデカノイル基、トリデカノイル基、テトラデカノイル基、ヘキサデカノイル基、オクタデカノイル基、イソブタノイル基、tert-ブタノイル基、シクロヘキサンカルボニル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基、シンナモイル基などを挙げることができる。

【0066】

これらの中でも、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ドデカノイル基、オクタデカノイル基、tert-ブタノイル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基、シンナモイル基などがより好ましく、特に好ましくはアセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基（アシル基が炭素原子数2~4である場合）であり、より特に好ましくはアセチル基である。

【0067】

本発明に係る位相差フィルムに用いることができるセルロースエステル樹脂は、セルロース（ジ、トリ）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、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、及びセルロースフタレートから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

【0068】

これらの中で特に好ましいセルロースエステルは、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートが挙げられる。

【0069】

混合脂肪酸エステルの置換度として、炭素原子数2~4のアシル基を置換基として有している場合、アセチル基の置換度をXとし、プロピオニル基又はブチリル基の置換度をYとした時、下記式（I）及び（II）を同時に満たすセルロースエステルを含むセルロース樹脂であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0070】

式(I) $1.5 X + Y \quad 3.0$

式(II) $0 X \quad 2.5$

さらに、本発明で用いられるセルロースエステルは、重量平均分子量 M_w / 数平均分子量 M_n 比が $1.5 \sim 5.5$ のものが好ましく用いられ、特に好ましくは $2.0 \sim 5.0$ であり、さらに好ましくは $2.5 \sim 5.0$ であり、さらに好ましくは $3.0 \sim 5.0$ のセルロースエステルが好ましく用いられる。

【0071】

本発明に係るセルロースエステル樹脂の原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ、ケナフなどを挙げることができる。またそれらから得られたセルロースエステルはそれぞれ任意の割合で混合使用することができる。

10

【0072】

本発明に係るセルロースエステルは、公知の方法により製造することができる。一般的には、原料のセルロースと所定の有機酸（酢酸、プロピオン酸など）と酸無水物（無水酢酸、無水プロピオン酸など）、触媒（硫酸など）と混合して、セルロースをエステル化し、セルロースのトリエステルができるまで反応を進める。トリエステルにおいてはグルコース単位の三個のヒドロキシル基（水酸基）は、有機酸のアシル酸で置換されている。同時に二種類の有機酸を使用すると、混合エステル型のセルロースエステル、例えばセルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートを作製することができる。次いで、セルロースのトリエステルを加水分解することで、所望のアシル置換度を有するセルロースエステルを合成する。その後、濾過、沈殿、水洗、脱水、乾燥などの工程を経て、セルロースエステルが出来あがる。

20

【0073】

具体的には特開平10-45804号公報に記載の方法を参考にして合成することができる。

【0074】

本発明において、セルロースエステル樹脂は、20mlの純水（電気伝導度 $0.1 \mu S / cm$ 以下、 $pH 6.8$ ）に1g投入し、25、1hr、窒素雰囲気下にて攪拌した時の pH が $6 \sim 7$ 、電気伝導度が $1 \sim 100 \mu S / cm$ であることが好ましい。

【0075】

アクリル樹脂

本発明に係る位相差フィルムや偏光板等に用いる樹脂フィルム基材に用いることができるアクリル樹脂には、メタクリル樹脂も含まれる。樹脂としては特に制限されるものではないが、メチルメタクリレート単位 $50 \sim 99$ 質量%、及びこれと共重合可能な他の単量体単位 $1 \sim 50$ 質量%からなるものが好ましい。

30

【0076】

共重合可能な他の単量体としては、アルキル数の炭素数が $2 \sim 18$ のアルキルメタクリレート、アルキル数の炭素数が $1 \sim 18$ のアルキルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸等の、 α -不飽和酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和基含有二価カルボン酸、スチレン、 α -メチルスチレン、核置換スチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の、 α -不飽和ニトリル、無水マレイン酸、マレイミド、N-置換マレイミド、グルタル酸無水物等が挙げられ、これらは単独で、あるいは二種以上を併用して用いることができる。

40

【0077】

これらの中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*s*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が好ましく、メチルアクリレートや*n*-ブチルアクリレートが特に好ましく用いられる。

【0078】

アクリル樹脂としては、市販のものも使用することができる。例えば、デルペット60

50

N、80N（旭化成ケミカルズ（株）製）、ダイヤナールBR52、BR80、BR83、BR85、BR88（三菱レイヨン（株）製）、KT75（電気化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0079】

環状オレフィン樹脂

本発明においては、環状オレフィン樹脂を用いることも好ましい。環状オレフィン樹脂としては、ノルボルネン系樹脂、単環の環状オレフィン系樹脂、環状共役ジエン系樹脂、ビニル脂環式炭化水素系樹脂、及び、これらの水素化物等を挙げることができる。これらの中で、ノルボルネン系樹脂は、透明性と成形性が良好なため、好適に用いることができる。

10

【0080】

ノルボルネン系樹脂としては、例えば、ノルボルネン構造を有する単量体の開環重合体若しくはノルボルネン構造を有する単量体と他の単量体との開環共重合体又はそれらの水素化物、ノルボルネン構造を有する単量体の付加重合体若しくはノルボルネン構造を有する単量体と他の単量体との付加共重合体又はそれらの水素化物等を挙げることができる。

【0081】

これらの中で、ノルボルネン構造を有する単量体の開環（共）重合体水素化物は、透明性、成形性、耐熱性、低吸湿性、寸法安定性、軽量性などの観点から、特に好適に用いることができる。

【0082】

ノルボルネン構造を有する単量体としては、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）、トリシクロ[4.3.0.1².⁵]デカ-3,7-ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）、7,8-ベンゾトリシクロ[4.3.0.1².⁵]デカ-3-エン（慣用名：メタノテトラヒドロフルオレン）、テトラシクロ[4.4.0.1².⁵.1⁷.¹⁰]ドデカ-3-エン（慣用名：テトラシクロドデセン）、及びこれらの化合物の誘導体（例えば、環に置換基を有するもの）などを挙げることができる。ここで、置換基としては、例えばアルキル基、アルキレン基、極性基などを挙げることができる。また、これらの置換基は、同一又は相異なって複数個が環に結合していてもよい。ノルボルネン構造を有する単量体は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いることができる。

20

30

【0083】

極性基の種類としては、ヘテロ原子、又はヘテロ原子を有する原子団などが挙げられる。ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、ハロゲン原子などが挙げられる。極性基の具体例としては、カルボキシ基、カルボニルオキシカルボニル基、エポキシ基、ヒドロキシ基、オキシ基、エステル基、シラノール基、シリル基、アミノ基、ニトリル基、スルホン基などが挙げられる。

【0084】

ノルボルネン構造を有する単量体と開環共重合可能な他の単量体としては、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどのモノ環状オレフィン類及びその誘導体、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエンなどの環状共役ジエン及びその誘導体などが挙げられる。

40

【0085】

ノルボルネン構造を有する単量体の開環重合体及びノルボルネン構造を有する単量体と共重合可能な他の単量体との開環共重合体は、単量体を公知の開環重合触媒の存在下に（共）重合することにより得ることができる。

【0086】

ノルボルネン構造を有する単量体と付加共重合可能な他の単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの炭素数2~20の α -オレフィン及びこれらの誘導体；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセンなどのシクロオレフィン及びこれらの誘導体；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-

50

1, 4 - ヘキサジエンなどの非共役ジエンなどが挙げられる。これらの単量体は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも、 α -オレフィンが好ましく、エチレンがより好ましい。

【0087】

ノルボルネン構造を有する単量体の付加重合体及びノルボルネン構造を有する単量体と共重合可能な他の単量体との付加共重合体は、単量体を公知の付加重重合触媒の存在下に重合することにより得ることができる。

【0088】

ノルボルネン構造を有する単量体の開環重合体の水素添加物、ノルボルネン構造を有する単量体とこれと開環共重合可能なその他の単量体との開環共重合体の水素添加物、ノルボルネン構造を有する単量体の付加重合体の水素添加物、及びノルボルネン構造を有する単量体とこれと付加共重合可能なその他の単量体との付加共重合体の水素添加物は、これらの重合体の溶液に、ニッケル、パラジウムなどの遷移金属を含む公知の水素添加触媒を添加し、炭素-炭素不飽和結合を好ましくは90%以上水素添加することによって得ることができる。

【0089】

ノルボルネン系樹脂の中でも、繰り返し単位として、X：ビシクロ[3.3.0]オクタ-2, 4-ジイル-エチレン構造と、Y：トリシクロ[4.3.0.1².5]デカン-7, 9-ジイル-エチレン構造とを有し、これらの繰り返し単位の含有量が、ノルボルネン系樹脂の繰り返し単位全体に対して90質量%以上であり、かつ、Xの含有割合とYの含有割合との比が、X：Yの質量比で100：0～40：60であるものが好ましい。このような樹脂を用いることにより、長期的に寸法変化がなく、光学特性の安定性に優れた位相差フィルム（光学フィルム）を得ることができる。

【0090】

本発明に用いる環状オレフィン樹脂の分子量は使用目的に応じて適宜選定される。溶媒としてシクロヘキサン（重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン）を用いるゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定したポリイソブレン又はポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）で、通常20,000～150,000である。好ましくは25,000～100,000、より好ましくは30,000～80,000である。重量平均分子量がこのような範囲にあるときに、フィルムの機械的強度及び成型加工性が高度にバランスされ好適である。

【0091】

環状オレフィン樹脂のガラス転移温度は、使用目的に応じて適宜選択されればよい。耐久性及び延伸加工性の観点から、好ましくは130～160℃、より好ましくは135～150℃の範囲である。

【0092】

環状オレフィン樹脂の分子量分布（重量平均分子量（Mw）/数平均分子量（Mn））は、緩和時間、生産性等の観点から、1.2～3.5、好ましくは1.5～3.0、さらに好ましくは1.8～2.7である。

【0093】

本発明に用いる環状オレフィン樹脂は、光弾性係数の絶対値が $10 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $7 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下であることがより好ましく、 $4 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下であることが特に好ましい。光弾性係数Cは、複屈折をn、応力を σ としたとき、 $C = \sigma / n$ で表される値である。

【0094】

本発明において、環状オレフィン樹脂には、実質的に粒子を含まないことが好ましい。ここで、実質的に粒子を含まないとは、環状オレフィン樹脂からなるフィルムへ粒子を添加しても、未添加状態からのヘイズの上昇率が0.05%以下の範囲である量までは許容できることを意味する。特に、脂環式ポリオレフィン樹脂は、多くの有機粒子や無機粒子との親和性に欠けるため、上記範囲を超えた粒子を添加した環状オレフィン樹脂フィルム

10

20

30

40

50

を延伸すると、空隙が発生しやすく、その結果として、ヘイズの著しい上昇が生じるおそれがある。

【0095】

ポリカーボネート樹脂

本発明では、種々の公知のポリカーボネート樹脂も使用することができる。本発明においては、特に芳香族ポリカーボネートを用いることが好ましい。当該芳香族ポリカーボネートについて特に制約はなく、所望するフィルム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。

【0096】

一般に、ポリカーボネートと総称される高分子材料は、その合成手法において重縮合反応が用いられて、主鎖が炭酸結合で結ばれているものを総称するが、これらの内でも、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らから重縮合で得られるものを意味する。通常、ビスフェノール-Aと称されている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。

10

【0097】

かかる共重合成分としてこのビスフェノール-A以外に、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。

20

【0098】

また、一部にテレフタル酸及び/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についても本発明は有効である。

30

【0099】

ここで用いられる芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量は、10000以上、20000以下であれば好適に用いられる。粘度平均分子量20000~120000が特に好ましい。粘度平均分子量が10000より低い樹脂を使用すると得られるフィルムの機械的強度が不足する場合があります、また40000以上の高分子量になるとドープの粘度が大きくなり過ぎ取扱い上問題を生じるので好ましくない。粘度平均分子量は市販の高速液体クロマトグラフィ等で測定することができる。

40

【0100】

本発明に係る芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度は200以上であることが高耐熱性のフィルムを得る上で好ましく、より好ましくは230以上である。これらは、上記共重合成分を適宜選択して得ることができる。ガラス転移温度は、DSC装置(示差走査熱量分析装置)にて測定することができ、例えばセイコー電子工業株式会社製:RDC220にて、10/分の昇温条件によって求められる、ベースラインが偏奇し始める温度である。

【0101】

本発明において、上記芳香族ポリカーボネートを含むドープ組成物に用いる溶媒は、メチレンクロライド、及び炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールを4~14質量部含有する混合溶媒であることが好ましい。

50

【0102】

上記炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールの混合量は、好ましくは4～12質量部である。このような混合溶媒を用い、従来よりも高い残留溶媒濃度でウェブを剥離することにより、ウェブ剥離時の強い静電気の発生を抑制し、これによりベルトが損傷したり、フィルムのスジやムラ、微小傷の発生を防止することができる。

【0103】

加えるアルコールの種類は用いる溶媒により制限される。アルコールと当該溶媒とが相容性があることが必要条件である。これらは単独で加えても良いし、二種類以上組み合わせても問題ない。本発明におけるアルコールとしては、炭素数1～6、好ましくは1～4、より好ましくは2～4の鎖状、或いは分岐した脂肪族アルコールが好ましい。具体的にはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ターシャリーブタノールなどが挙げられる。これらのうちエタノール、イソプロパノール、ターシャリーブタノールはほぼ同等の効果が得られるが、メタノールはやや効果が低い。理由は明らかでないが溶媒の沸点、即ち乾燥時の飛び易さが関係しているものと推測している。それ以上の高級アルコールは、高沸点であるためフィルム製膜後も残留しやすくなるので好ましくない。

10

【0104】

アルコールの添加量は慎重に選択されなければならない。これらのアルコールは芳香族ポリカーボネートに対する溶解性には全く乏しく、完全な貧溶媒である。従ってあまり多く加えることはできず、満足すべき剥離性が得られる最少量とすべきである。前述したようにメチレンクロライドに対して4～14質量部、好ましくは4～12質量部である。メチレンクロライド量に対しては、添加量が4～14質量部の範囲であると、当該溶媒のポリマーに対する溶解性、ドープ安定性が向上し、剥離性改善の効果が大きくなる。

20

【0105】

本発明はドープ組成物中、上記メチレンクロライドと脂肪族アルコールで構成されるが、他の溶媒を使用することもできる。その他残りの溶媒としては芳香族ポリカーボネートを高濃度に溶解し、かつアルコールと相容性があること、さらに低沸点溶媒であれば特に限定はない。例えば、芳香族ポリカーボネートに対して溶解力のある溶媒として、塩化メチレン以外にクロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒、1,3-ジオキサラン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル系の溶媒、シクロヘキサノン等のケトン系の溶媒が挙げられる。

30

【0106】

他の溶媒を使用する場合は特に限定はなく、効果を勘案して用いればよい。ここでいう効果とは、溶解性や安定性を犠牲にしない範囲で溶媒を混合することによる、たとえば溶液流延法により製膜したフィルムの表面性の改善（レベリング効果）、蒸発速度や系の粘度調節、結晶化抑制効果などである。これらの効果の度合により混合する溶媒の種類や添加量を決定すればよく、また混合する溶媒として一種又は二種以上用いてもかまわない。

【0107】

好適に用いられる他の溶媒としてはクロロホルム、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン系溶媒、トルエン、キシレンなどの炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、エチレングリコールジメチルエーテル、メトキシエチルアセテートなどのエーテル系溶媒が挙げられる。

40

【0108】

本発明に係るドープ組成物は、結果としてヘイズの低い透明な溶液が得られればいかなる方法で調製してもよい。あらかじめある溶媒に溶解させた芳香族ポリカーボネート溶液に、アルコールを所定量添加してもよいし、アルコールを含む混合溶媒に芳香族ポリカーボネートを溶解させてもよい。ただ先にも述べた様にアルコールは貧溶媒であるため、前者の後から添加する方法ではポリマーの析出によるドープ白濁の可能性があるため、後者の混合溶媒に溶解させる方法が好ましい。

50

【 0 1 0 9 】

ポリエステル樹脂

本発明において用いることができるポリエステル樹脂は、ジカルボン酸とジオールを重合することにより得られ、ジカルボン酸構成単位（ジカルボン酸に由来する構成単位）の70%以上が芳香族ジカルボン酸に由来し、かつジオール構成単位（ジオールに由来する構成単位）の70%以上が脂肪族ジオールに由来する。

【 0 1 1 0 】

芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位の割合は70%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。

【 0 1 1 1 】

脂肪族ジオールに由来する構成単位の割合は70%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。ポリエステル樹脂は、二種以上を併用してもよい。

【 0 1 1 2 】

前記芳香族ジカルボン酸として、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸、4,4-ビフェニルジカルボン酸、3,4-ビフェニルジカルボン酸等及びこれらのエステル形成性誘導体が例示できる。

【 0 1 1 3 】

ポリエステル樹脂には本発明の目的を損なわない範囲でアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸や安息香酸、プロピオン酸、酪酸等のモノカルボン酸を用いることができる。

【 0 1 1 4 】

前記脂肪族ジオールとして、エチレングリコール、1,3-プロピレンジオール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,6-ヘキサジオール等及びこれらのエステル形成性誘導体が例示できる。

【 0 1 1 5 】

ポリエステル樹脂には本発明の目的を損なわない範囲でブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等のモノアルコール類や、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類を用いることもできる。

【 0 1 1 6 】

ポリエステル樹脂の製造には、公知の方法である直接エステル化法やエステル交換法を適用することができる。ポリエステル樹脂の製造時に使用する重縮合触媒としては、公知の三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等のアンチモン化合物、酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム化合物、酢酸チタン等のチタン化合物、塩化アルミニウム等のアルミニウム化合物等が例示できるが、これらに限定されない。

【 0 1 1 7 】

好ましいポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート-イソフタレート共重合樹脂、ポリエチレン-1,4-シクロヘキサジメチレン-テレフタレート共重合樹脂、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキレート樹脂、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート-テレフタレート共重合樹脂、ポリエチレン-テレフタレート-4,4-ビフェニルジカルボキシレート樹脂、ポリ-1,3-プロピレン-テレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート樹脂等がある。

【 0 1 1 8 】

より好ましいポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート-イソフタレート共重合樹脂、ポリエチレン-1,4-シクロヘキサジメチレン-テレフタレート共重合樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート樹脂が挙げられる。

【 0 1 1 9 】

ポリエステル樹脂の固有粘度（フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン = 6

10

20

30

40

50

0 / 40 質量比混合溶媒中、25 で測定した値)は、0.7 ~ 2.0 dl / g が好ましく、より好ましくは0.8 ~ 1.5 dl / g である。固有粘度が0.7以上であるとポリエステル樹脂の分子量が十分に高いために、これを使用して得られるポリエステル樹脂組成物からなる成形物が成形物として必要な機械的性質を有すると共に、透明性が良好となる。固有粘度が2.0以下の場合、成形性が良好となる。

【0120】

(カルボン酸糖エステル化合物)

本発明に係る垂直配向型液晶セルの表示面側の偏光板の液晶セル側の位相差フィルムは、その構成成分の一つとして、カルボン酸糖エステル化合物を含有することを特徴とする。

10

【0121】

本願において、「カルボン酸糖エステル化合物」とは、糖類のヒドロキシル基(水酸基)とカルボン酸のカルボキシル基から導かれるエステル結合を有する化合物をいう。

【0122】

カルボン酸糖エステル化合物を構成するカルボン酸構造単位としては、例えば、メチル安息香酸(トルイル酸)等の芳香族カルボン酸、フェニル酢酸等の芳香族置換脂肪族カルボン酸、ステアリン酸等の脂肪酸が挙げられ、これらカルボン酸は、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基で置換されていても良い。

【0123】

好ましい芳香族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、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、ピ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、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、*o*-イソジュリル酸、ジュリル酸、メシト酸、*o*-イソジュリル酸、クミン酸、*o*-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、*o*-レソルシル酸、パニリン酸、イソパニリン酸、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、ホモパニリン酸、ホモベラトルム酸、*o*-ホモベラトルム酸、フタロン酸、*p*-クマル酸を

20

30

【0124】

好ましい脂肪族カルボン酸としては、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-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等を挙げるができる。

【0125】

カルボン酸糖エステル化合物を構成する糖類としては、通常、単糖類(monosaccharide)、二糖類(disaccharides)、3~6個の単糖類が結合したオリゴ糖類があげられ、これらの内、炭素数が6~48の糖類が好ましく、単糖類及び二糖類が更に好ましい。単糖類としては具体的には例えば、グルコース、果糖、アラビノース、マンノース、ソルビトールが挙げられ、二糖類としては、ショ糖、マルトースが挙げられる。原料の供給面から、グルコース、果糖、ショ糖が特に好ましく、ショ糖が最も好ましい。

40

【0126】

これら糖類は分子内に複数個のヒドロキシル基(水酸基)を有しており、前述のカルボン酸構造単位とエステル結合を形成することができる。

50

【0127】

特に、糖類としてショ糖を用いる場合、ショ糖分子内には8個のヒドロキシル基（水酸基）が存在するが、平均のエステル結合の数（「平均エステル置換度」ともいう。）としては、1.0以上あればよく、好ましくは3.0～8.0であり、更に好ましくは3.5～7.5である。

【0128】

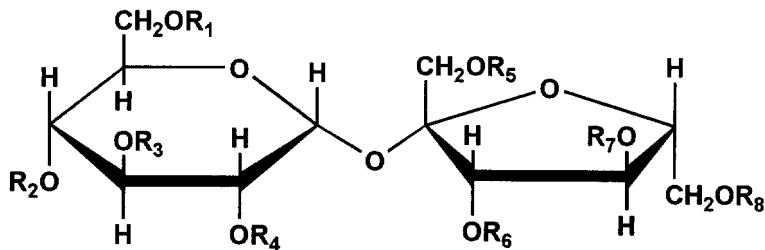
本発明においては、特に、下記一般式（1）で表される、総平均置換度が3.5～7.5の範囲内である化合物を含有させることが好ましい。

【0129】

【化1】

10

一般式(1)



20

【0130】

なお、一般式（1）中、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基、又は、置換若しくは無置換のアリールカルボニル基を表し、 $R_1 \sim R_8$ は、同じであっても、異なってもよい。

【0131】

一般式（1）で表される化合物の好ましい具体例としては、表1に示す化合物が挙げられる。なお、下表中に記載のRは、 $R_1 \sim R_8$ のうちのいずれかを表す。アルキルカルボニル基及びアリールカルボニル基の置換基としては、下表に示すアルキルカルボニル基及びアリールカルボニル基が有するフェニル基、アルコキシ基等の置換基が好ましい。

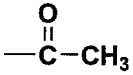
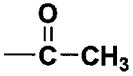
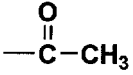
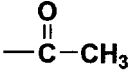
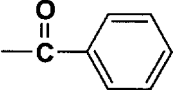
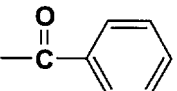
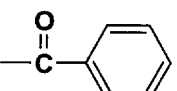
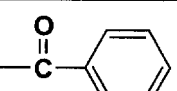
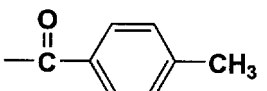
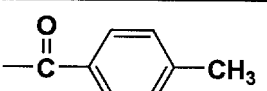
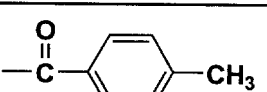
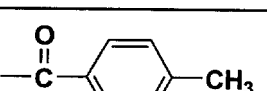
30

【0132】

当該一般式（1）で表される化合物、及び参考化合物を、以下に記載するが、これらに限定されない。

【0133】

【化 2】

化合物番号	R	平均置換度
1-1		3.3
1-2		4.2
1-3		5.7
1-4		6.0
1-5		3.5
1-6		4.0
1-7		5.5
1-8		6.0
1-9		3.2
1-10		4.4
1-11		5.5
1-12		6.0

10

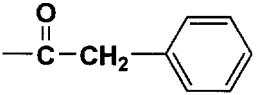
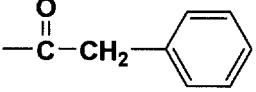
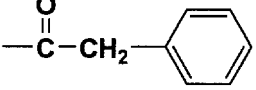
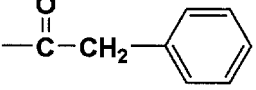
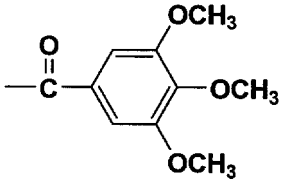
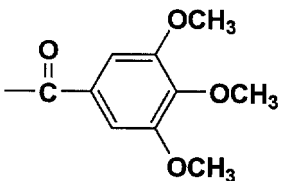
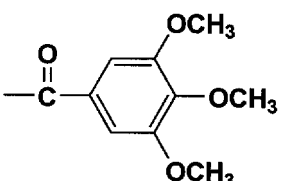
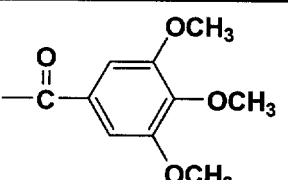
20

30

40

【 0 1 3 4 】

【化3】

化合物番号	R	平均置換度
1-13		3.0
1-14		4.0
1-15		5.5
1-16		6.0
1-17		3.1
1-18		4.7
1-19		5.3
1-20		6.0

10

20

30

40

【0135】

(合成例：本発明に係る化合物の合成)

【0136】

a以下に減圧し、120まで昇温させ、無水安息香酸、生成した安息香酸の大部分を留去した。そして、次にトルエン1L、0.5質量%の炭酸ナトリウム水溶液300gを添加し、50で30分間攪拌後、静置して、トルエン層を分取した。最後に、分取したトルエン層に水100gを添加し、常温で30分間水洗後、トルエン層を分取し、減圧下(4×10²Pa以下)、60でトルエンを留去させ、化合物A-1、A-2、A-3、A-4及びA-5の混合物を得た。得られた混合物をHPLC及びLC-MASSで解析したところ、A-1が7質量%、A-2が58質量%、A-3が23質量%、A-4が9質量%、A-5が3質量%であった。なお、得られた混合物の一部を、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製することで、それぞれ純度100%のA-1、A-2、A-3、A-4及びA-5を得た。

10

【0138】

置換度分布は、エステル化反応時間の調節、又は置換度違いの化合物を混合することにより目的の置換度に調整してもよい。

【0139】

芳香族基末端ポリエステル系化合物

本発明においては、垂直配向型液晶セルの表示面側の偏光板の液晶セル側の位相差フィルムが、ポリエステル化合物を含有していることを特徴とする。当該ポリエステル化合物としては、従来、光学フィルムに含有されている種々のポリエステル化合物を用いることができる。

20

【0140】

本発明では、特に、下記一般式(I)で表される芳香族基末端ポリエステル系化合物を使用することが好ましい。

【0141】

一般式(I): B-(G-A)_n-G-B

(式中、Bはアリアルカルボン酸残基、Gは炭素数2~12のアルキレングリコール残基又は炭素数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、Aは炭素数4~12のアルキレンジカルボン酸残基又は炭素数6~12のアリールジカルボン酸残基を表し、またnは1以上の整数を表す。)

一般式(I)中、Bで示されるアリアルカルボン酸残基とGで示されるアルキレングリコール残基又はオキシアルキレングリコール残基又はアリールグリコール残基、Aで示されるアルキレンジカルボン酸残基又はアリールジカルボン酸残基とから構成されるものであり、通常のポリエステル系化合物と同様の反応により得られる。

30

【0142】

本発明で使用される芳香族基末端ポリエステル系化合物のアリアルカルボン酸成分としては、例えば、安息香酸、パラターシャリブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、ノルマルプロピル安息香酸、アミノ安息香酸、アセトキシ安息香酸等があり、これらはそれぞれ1種又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0143】

本発明に用いることのできる芳香族基末端ポリエステル系化合物の炭素数2~12のアルキレングリコール成分としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、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、1,12-オクタデカンジオール等があり、これらのグリコールは、1種

40

50

又は2種以上の混合物として使用される。

【0144】

特に炭素数2～12のアルキレングリコールがセルロースエステルとの相溶性に優れているため、特に好ましい。

【0145】

また、上記芳香族基末端ポリエステル系化合物の炭素数4～12のオキシアルキレングリコール成分としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等があり、これらのグリコールは、1種又は2種以上の混合物として使用できる。

【0146】

芳香族基末端ポリエステル系化合物の炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等があり、これらは、それぞれ1種又は2種以上の混合物として使用される。

【0147】

炭素数6～12のアリーレンジカルボン酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1,5ナフタレンジカルボン酸、1,4ナフタレンジカルボン酸等がある。

【0148】

本発明で使用される芳香族基末端ポリエステル系化合物は、nが1以上100以下であることが好ましく、数平均分子量が、好ましくは300～1500、より好ましくは400～1000の範囲が好適である。

【0149】

また、その酸価は、0.5mg KOH/g以下、ヒドロキシル(水酸基)価は25mg KOH/g以下、より好ましくは酸価0.3mg KOH/g以下、ヒドロキシル(水酸基)価は15mg KOH/g以下のものである。

【0150】

本発明に係る一般式(I)に示す芳香族基末端ポリエステル系化合物は、セルロースエステルに対して、0.5～30質量%含有させることが好ましい。

【0151】

以下に、本発明に用いることのできる芳香族基末端ポリエステル系化合物の具体的化合物を示すが、本発明はこれに限定されない。

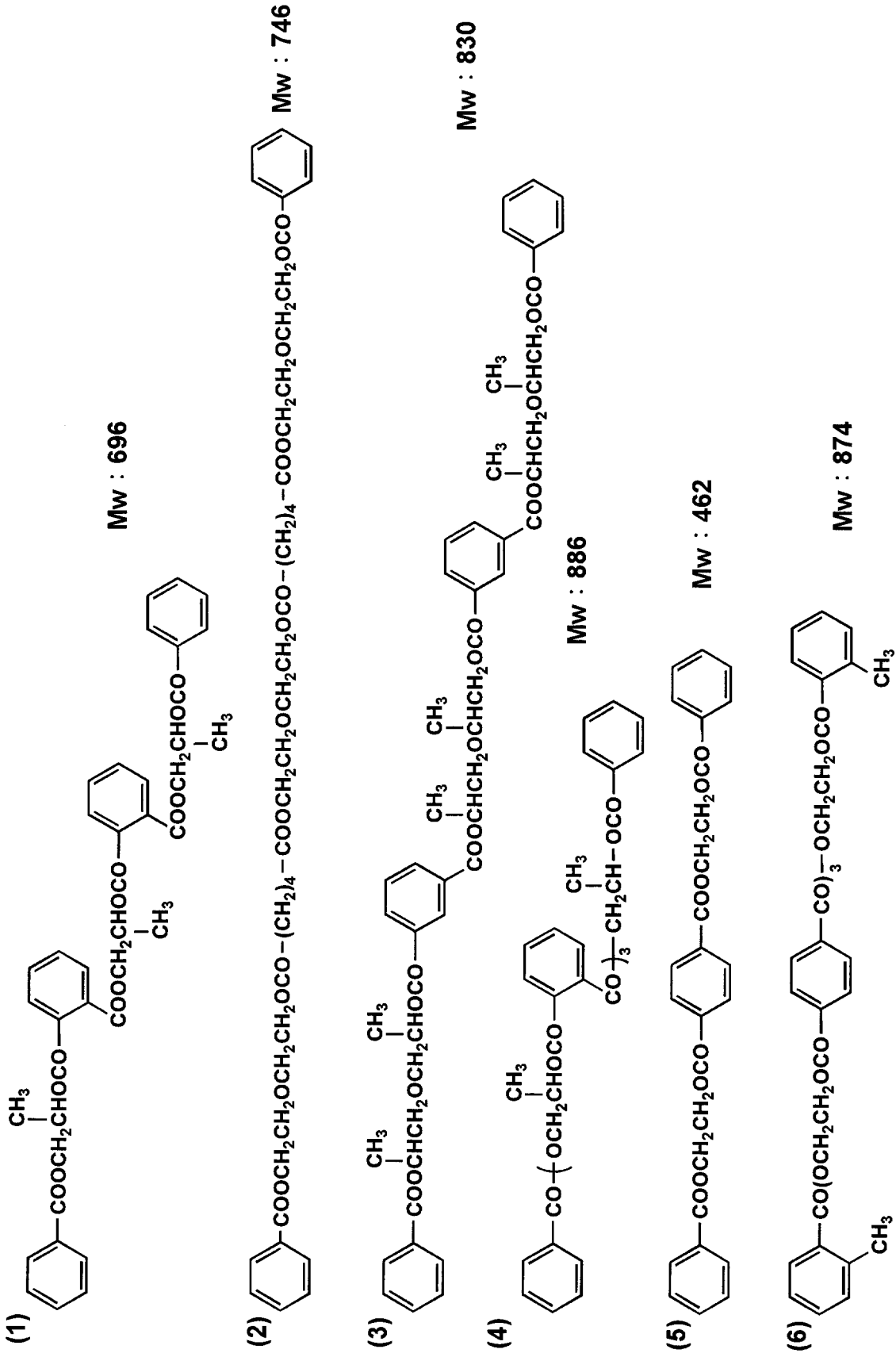
【0152】

10

20

30

【化 5】



10

20

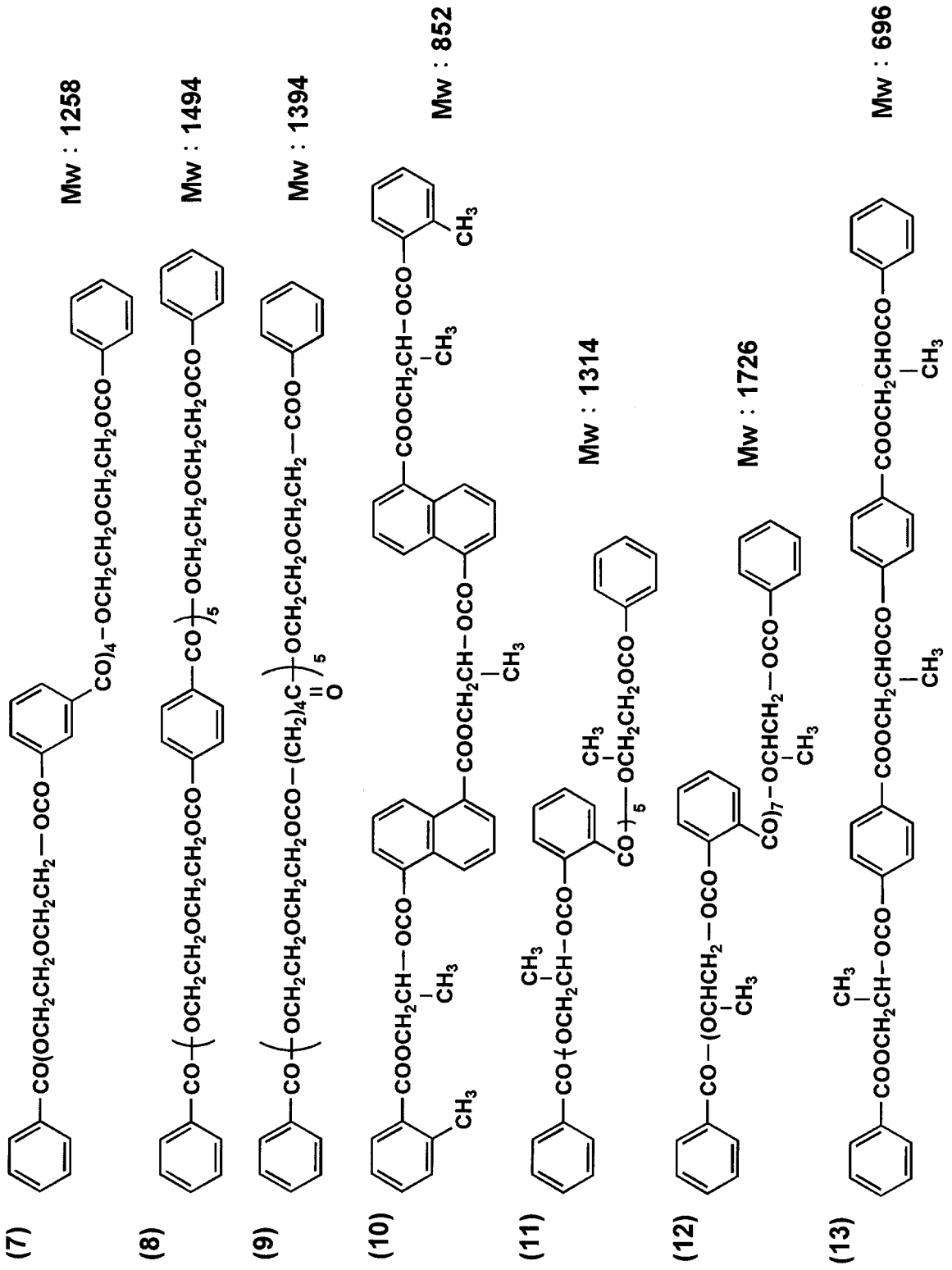
30

40

【 0 1 5 3 】

50

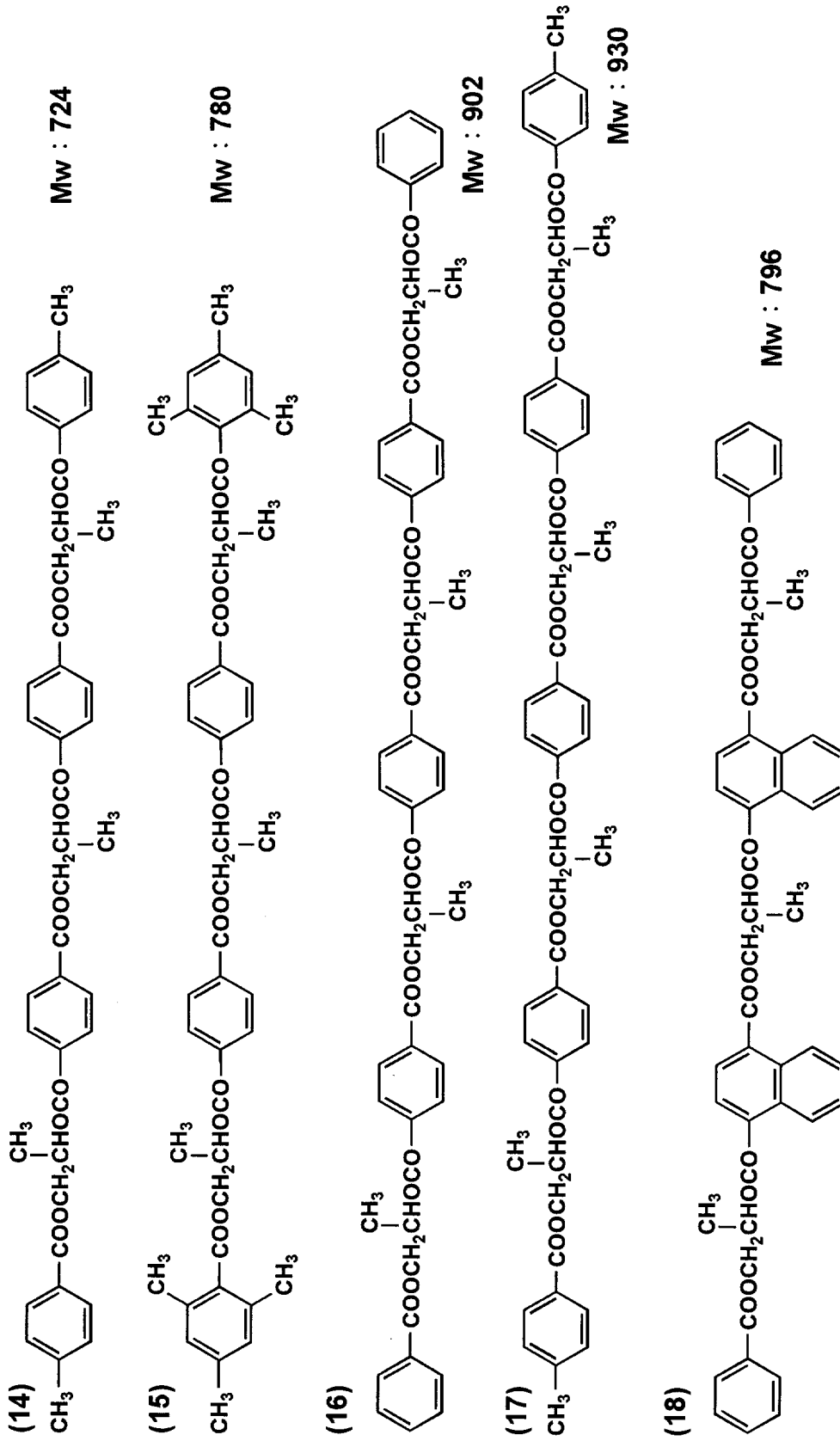
【化 6】



10
20
30
40

【 0 1 5 4 】

【化 7】



10

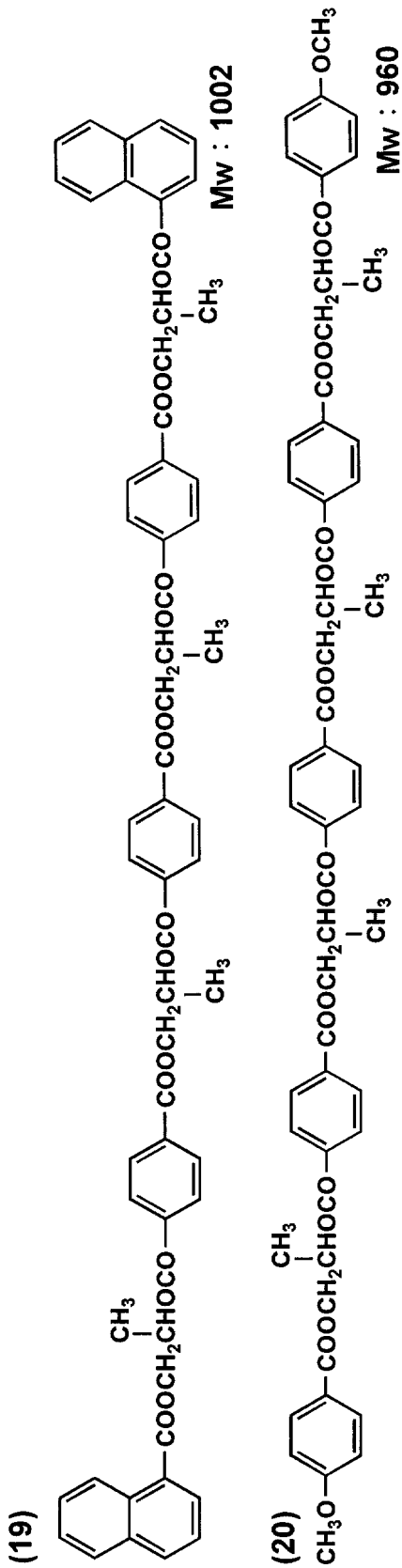
20

30

40

【 0 1 5 5 】

【化 8】



10

20

30

40

【 0 1 5 6 】

本発明に係るセルロースエステルフィルムは、位相差値の変動を抑制して、表示品位を

50

安定化する為に、本発明に係る糖エステル化合物を、セルロースエステルフィルム中の 0.5 ~ 30 質量% 含むことが好ましく、特に、5 ~ 30 質量% 含むことが好ましい。

【0157】

本発明に係る一般式(I)に示す芳香族基末端ポリエステル系化合物と糖エステル化合物の含有量は、質量比で 99 : 1 ~ 1 : 99 の範囲で選択することができ、両化合物の全量は、セルロースエステルに対して、1 ~ 40 質量% であることが好ましい。

【0158】

<ヒドロキシル基末端ポリエステル>

本発明においては、垂直配向型液晶セルの表示面側の偏光板の液晶セル側の位相差フィルムが、ポリエステル化合物を含有していることを特徴とする。当該ポリエステル化合物としては、従来、光学フィルムに含有されている種々のポリエステル化合物を用いることができる。

10

【0159】

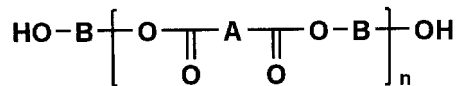
本発明においては、ポリエステル化合物として、下記一般式(II)で表される様に化学構造式の末端部分にヒドロキシル基を有するポリエステル(「ヒドロキシル基末端ポリエステル」という。)も好ましい。

【0160】

【化9】

一般式(II)

20



【0161】

(式中、Bは炭素数が2~6の直鎖若しくは分岐のアルキレン、又はシクロアルキレン基を表し、Aは炭素数が6~14の芳香族環を、nは1以上の自然数を表す。)

上式で表される化合物は、芳香環を有するジカルボン酸(芳香族ジカルボン酸ともいう。)と、炭素数が2~6の直鎖若しくは分岐のアルキレン又はシクロアルキレンジオールから得られ、両末端がモノカルボン酸で封止されていないことが特徴である。

30

【0162】

炭素数6~16の芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,8-ナフタレンジカルボン酸、2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、等が挙げられる。その中でも好ましくは、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸である。

【0163】

炭素数が2~6の直鎖もしくは分岐のアルキレンもしくはシクロアルキレンジオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。その中でも、好ましくはエタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオールである。

40

【0164】

中でも、Aが置換基を有していてもよいナフタレン環もしくはビフェニル環であること

50

が本発明の効果を得る上で好ましい。ここで置換基とは、炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基、アルケニル機、アルコキシル基である。

【0165】

本発明に係るポリエステル化合物のヒドロキシル（水酸基）価（OH 価）としては、100 mg KOH / g 以上 500 mg KOH / g 以下であることが望ましく、170 mg KOH / g ~ 400 mg KOH / g であることがさらに望ましい。ヒドロキシル（水酸基）価がこの範囲より大きくても小さくても、低アセチル置換度のセルロースアセテートとの相溶性が低下する。

【0166】

この範囲より大きい場合はポリエステル化合物の疎水性が大きくなる為、この範囲より小さい場合はポリエステル化合物同士の分子間相互作用（水素結合等）が強くなるため、フィルム中での析出が進行するためだと考えられる。

10

【0167】

またヒドロキシル（水酸基）価の測定は、日本工業規格 J I S K 1 5 5 7 - 1 : 2 0 0 7 に記載の無水酢酸法等を適用できる。

【0168】

本発明に係るポリエステル化合物の数平均分子量（Mn）は、下記式から計算することができる。

【0169】

$Mn = (\text{分子中のヒドロキシル基（水酸基）の数}) \times 56110 / (\text{ヒドロキシル（水酸基）価})$

20

$$= 2 \times 56110 / (\text{ヒドロキシル（水酸基）価})$$

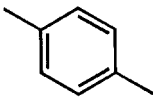
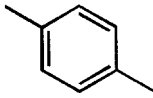
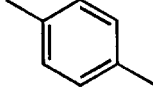
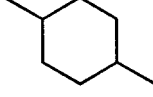
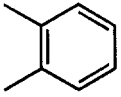
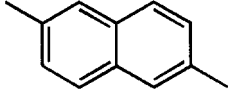
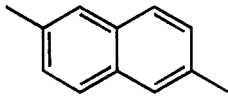
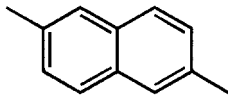
本発明に係るポリエステル化合物は、常法により上記ジカルボン酸とジオールとのポリエステル化反応又はエステル交換反応による熱溶融縮合法か、あるいはこれら酸の酸クロライドとグリコール類との界面縮合法のいずれかの方法によっても容易に合成できる。

【0170】

以下に、本発明に係るポリエステル化合物を例示する。

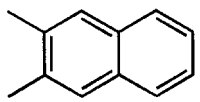
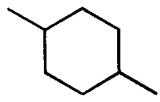
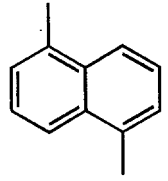
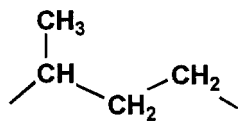
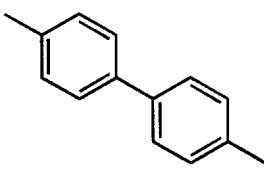
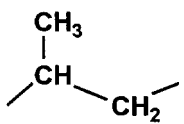
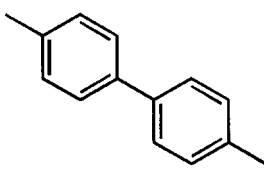
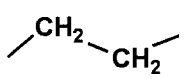
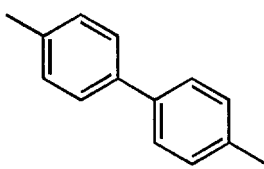
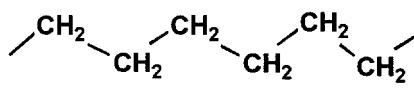
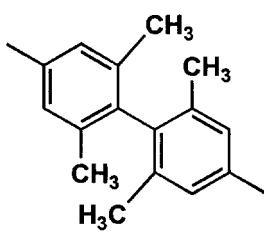
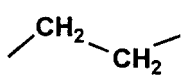
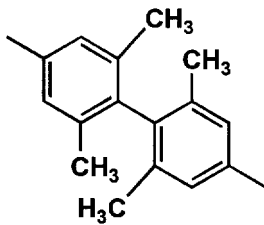
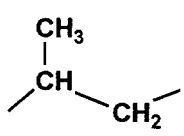
【0171】

【化10】

	芳香族ジカルボン酸骨格(A)	ジオール骨格(B)	
PES-1		$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	
PES-2		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	10
PES-3			
PES-4		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	
PES-5		$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	20
PES-6		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$ $\text{CH}_2\text{-CH}_2$	
PES-7		$\begin{array}{c} =75/+25 \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \end{array}$	30

【0172】

【化 1 1】

	芳香族ジカルボン酸骨格(A)	ジオール骨格(B)	
PES-8			
PES-9			10
PES-10			
PES-11			20
PES-12			
PES-13			30
PES-14			40

【0173】

一般式(II)で表される化合物はセルロースアセテートに対し、1質量%以上5質量%未満添加することが好ましい。

【0174】

(その他添加剤)

本発明に係る熱可塑性樹脂基材には、目的に応じて種々の化合物等を添加剤として含有させることができる。例えば、位相差（リターデーション）上昇剤、可塑剤、酸化防止剤、酸捕捉剤、光安定剤、紫外線吸収剤、光学異方性制御剤、マツト剤、帯電防止剤、剥離剤、等を含有させることができる。

【0175】

位相差（リターデーション）上昇剤は、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物が好ましい。芳香族化合物は、樹脂の100質量部に対して、0.01乃至20質量部の範囲で使用することが好ましい。そして、0.05乃至15質量部の範囲で使用することが好ましく、0.1乃至10質量部の範囲で使用することがさらに好ましい。二種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。芳香族炭化水素環は、6員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環又は7員環であることが好ましく、5員環又は6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環及び1,3,5-トリアジン環が含まれる。これらについては、特開2004-109410号、特開2003-344655号、特開2000-275434号、特開2000-111914号、特開平12-275434号公報などに詳細が記載されている。

10

20

【0176】

（マツト剤）

本発明に係る熱可塑性樹脂基材には、作製されたフィルムがハンドリングされる際に、傷が付いたり、搬送性が悪化することを防止するために、マツト剤として、微粒子を添加することも好ましい。

【0177】

微粒子としては、無機化合物の例として、二酸化珪素、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、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等を挙げることができる。微粒子は珪素を含むものが、濁度が低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。

30

【0178】

微粒子の一次粒子の平均粒径は5~400nmが好ましく、更に好ましいのは10~300nmである。これらは主に粒径0.05~0.3μmの2次凝集体として含有されていてもよく、平均粒径80~400nmの粒子であれば凝集せずに一次粒子として含まれていることも好ましい。フィルム中のこれらの微粒子の含有量は0.01~1質量%であることが好ましく、特に0.05~0.5質量%が好ましい。共流延法による多層構成の位相差フィルム（光学フィルム）の場合は、表面にこの添加量の微粒子を含有することが好ましい。

40

【0179】

二酸化珪素の微粒子は、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

【0180】

酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976及びR811（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

【0181】

樹脂の例として、シリコーン樹脂、フッ素樹脂及びアクリル樹脂を挙げることができる

50

。シリコーン樹脂が好ましく、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール 103、同 105、同 108、同 120、同 145、同 3120 及び同 240 (以上東芝シリコーン(株)製)の商品名で市販されており、使用することができる。

【0182】

これらの中でもアエロジル 200V、アエロジル R972V が位相差フィルム(光学フィルム)のヘイズを低く保ちながら、摩擦係数を下げる効果が大きいため特に好ましく用いられる。本発明に係る位相差フィルム(光学フィルム)においては、少なくとも一方の面の動摩擦係数が 0.2 ~ 1.0 であることが好ましい。

【0183】

(位相差フィルムの製造方法)

本発明に係る樹脂フィルム基材をフィルムとして製造する方法としては、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製造法が使用できるが、着色抑制、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流延法による溶液流延法、及び熔融流延法が好ましい。

【0184】

以下、本発明に係る位相差フィルムを作製する場合の製造方法について詳述する。

【0185】

<溶液流延法による位相差フィルムの製造方法>

《有機溶媒》

本発明に係る位相差フィルム(光学フィルム)を溶液流延法で製造する場合、ドーブを形成するのに有用な有機溶媒は、セルロースエステル樹脂等の熱可塑性樹脂を溶解するものであれば制限なく用いることができる。

【0186】

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、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン、乳酸エチル、乳酸、ジアセトンアルコール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、乳酸エチル等を好ましく使用し得る。

【0187】

ドーブには、上記有機溶媒の他に、1~40質量%の炭素原子数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てもよい。ドーブ中の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、アルコールの割合が少ない時は非塩素系有機溶媒系での熱可塑性樹脂の溶解を促進する役割もある。

【0188】

特に、メチレンクロライド、及び炭素数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、熱可塑性樹脂は、少なくとも計10~45質量%溶解させたドーブ組成物であることが好ましい。

【0189】

炭素原子数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、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-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 low、乾燥性もよいこと等からエタノールが好ましい。

【0190】

以下、本発明に係る位相差フィルム(光学フィルム)(以下、単に「フィルム」ともいう。)の好ましい製膜方法について説明する。

【0191】

10

20

30

40

50

1) 溶解工程

熱可塑性樹脂に対する良溶媒を主とする有機溶媒に、溶解釜中で熱可塑性樹脂、その他の添加剤を攪拌しながら溶解しドープを形成する工程である。

【0192】

熱可塑性樹脂の溶解には、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号公報、特開平9-95557号公報、又は特開平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圧で行う方法等種々の溶解方法を用いることができるが、特に主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法が好ましい。

【0193】

返材とは、フィルムを細かく粉碎した物で、フィルムを製膜するときが発生する、フィルムの両サイド部分を切り落とした物や、擦り傷などでスペックアウトしたフィルム原反のことをいい、これも再使用される。

【0194】

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、あるいは回転する金属ドラム等の金属支持体上の流延位置に、加圧ダイスリットからドープを流延する工程である。

【0195】

ダイの口金部分のスリット形状を調整でき、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。製膜速度を上げるために加圧ダイを金属支持体上に二基以上設け、ドープ量を分割して重層してもよい。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。

【0196】

3) 溶媒蒸発工程

ウェブ（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呼ぶ）を流延用支持体上で加熱し、溶媒を蒸発させる工程である。

【0197】

溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法及び/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、裏面液体伝熱方法の乾燥効率が良く好ましい。又、それらを組み合わせる方法も好ましく用いられる。流延後の支持体上のウェブを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。

【0198】

面品質、透湿性、剥離性の観点から、30～120秒以内で該ウェブを支持体から剥離することが好ましい。

【0199】

4) 剥離工程

金属支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置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。

【0200】

金属支持体上の剥離位置における温度は好ましくは10～40であり、さらに好ましくは11～30である。

【0201】

なお、剥離する時点での金属支持体上でのウェブの剥離時残留溶媒量は、乾燥の条件の強弱、金属支持体の長さ等により50～120質量%の範囲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易いため、経済速度と品質との兼ね合いで剥離

10

20

30

40

50

時の残留溶媒量が決められる。

【0202】

ウェブの残留溶媒量は下記式で定義される。

【0203】

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) × 100

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

【0204】

金属支持体とフィルムを剥離する際の剥離張力は、通常、196 ~ 245 N/mであるが、剥離の際に皺が入り易い場合、190 N/m以下の張力で剥離することが好ましく、さらには、剥離できる最低張力 ~ 166.6 N/m、次いで、最低張力 ~ 137.2 N/mで剥離することが好ましいが、特に好ましくは最低張力 ~ 100 N/mで剥離することである。

10

【0205】

本発明においては、当該金属支持体上の剥離位置における温度を -50 ~ 40 とするのが好ましく、10 ~ 40 がより好ましく、15 ~ 30 とするのが最も好ましい。

【0206】

5) 乾燥及び延伸工程

剥離後、ウェブを乾燥装置内に複数配置したロールに交互に通して搬送する乾燥装置、及び/又はクリップでウェブの両端をクリップして搬送するテンター延伸装置を用いて、ウェブを乾燥する。

20

【0207】

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。余り急激な乾燥はでき上がりのフィルムの平面性を損ね易い。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、乾燥は概ね40 ~ 250 で行われる。特に40 ~ 160 で乾燥させることが好ましい。

【0208】

テンター延伸装置を用いる場合は、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。

30

【0209】

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。

【0210】

なお、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も好ましい。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。

40

【0211】

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。

【0212】

- ・流延方向に延伸 - 幅手方向に延伸 - 流延方向に延伸 - 流延方向に延伸
- ・幅手方向に延伸 - 幅手方向に延伸 - 流延方向に延伸 - 流延方向に延伸

また、同時二軸延伸には、一方向に延伸し、もう一方を、張力を緩和して収縮させる場合も含まれる。同時二軸延伸の好ましい延伸倍率は幅手方向、長手方向ともに×1.01倍 ~ ×1.5倍の範囲でとることができる。

50

【0213】

テンターを行う場合のウェブの残留溶媒量は、テンター開始時に20～100質量%であるのが好ましく、かつウェブの残留溶媒量が10質量%以下になる迄テンターを掛けながら乾燥を行うことが好ましく、さらに好ましくは5質量%以下である。

【0214】

テンターを行う場合の乾燥温度は、30～160 が好ましく、50～150 がさらに好ましく、70～140 が最も好ましい。

【0215】

テンター工程において、雰囲気幅手方向の温度分布が少ないことが、フィルムの均一性を高める観点から好ましく、テンター工程での幅手方向の温度分布は、±5 以内が好ましく、±2 以内がより好ましく、±1 以内が最も好ましい。

10

【0216】

6) 巻き取り工程

ウェブ中の残留溶媒量が2質量%以下となってからフィルムとして巻き取り機により巻き取る工程であり、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%で巻き取ることが好ましい。

【0217】

巻き取り方法は、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、それらを使い分ければよい。

20

【0218】

本発明に係るフィルムは、長尺フィルムであることが好ましく、具体的には、100m～1000m程度のものを示し、通常、ロール状で提供される形態のものである。また、フィルムの幅は1.3～4mであることが好ましく、1.4～2.5mであることがより好ましい。

【0219】

本発明に係るフィルムの膜厚に特に制限はないが、20～200μmであることが好ましい。

【0220】

< 溶融流延製膜法による位相差フィルムの製造方法 >

本発明に係る樹脂フィルム基材を、位相差フィルムとして、溶融流延製膜法により製造する場合の方法について説明する。

30

【0221】

溶融ペレット製造工程

溶融押出に用いる熱可塑性樹脂フィルムを構成する組成物は、通常あらかじめ混練してペレット化しておくことが好ましい。

【0222】

ペレット化は、公知の方法でよく、例えば、乾燥した熱可塑性樹脂と目的に応じて添加剤をフィーダーで押出機に供給し一軸や二軸の押出機を用いて混練し、ダイからストランド状に押し出し、水冷又は空冷し、カッティングすることでできる。

40

【0223】

原材料は、押出する前に乾燥しておくことが原材料の分解を防止する上で重要である。特にセルロースエステルは吸湿しやすいので、除湿熱風乾燥機や真空乾燥機で70～140 で3時間以上乾燥し、水分率を200ppm以下、さらに100ppm以下にしておくことが好ましい。

【0224】

添加剤は、押出機に供給押出機合してもよいし、それぞれ個別のフィーダーで供給してもよい。酸化防止剤等少量の添加剤は、均一に混合するため、こと前に混合しておくことが好ましい。

50

【0225】

酸化防止剤の混合は、固体同士で混合してもよいし、必要により、酸化防止剤を溶剤に溶解しておき、熱可塑性樹脂に含浸させて混合してもよく、あるいは噴霧して混合してもよい。

【0226】

真空ナウターミキサーなどが乾燥と混合を同時にできるので好ましい。また、フィーダー部やダイからの出口など空気と触れる場合は、除湿空気や除湿したN₂ガスなどの雰囲気下にすることが好ましい。

【0227】

押出機は、せん断力を抑え、樹脂が劣化（分子量低下、着色、ゲル生成等）しないようにペレット化可能でなるべく低温で加工することが好ましい。例えば、二軸押出機の場合、深溝タイプのスクリューを用いて、同方向に回転させることが好ましい。混練の均一性から、噛み合いタイプが好ましい。

10

【0228】

以上のようにして得られたペレットを用いてフィルム製膜を行う。ペレット化せず、原材料の粉末をそのままフィーダーで押出機に供給し、そのままフィルム製膜することも可能である。

【0229】

溶融混合物をダイから冷却ロールへ押し出す工程

まず、作製したペレットを一軸や二軸タイプの押出機を用いて、押し出す際の溶融温度T_mを200～300程度とし、リーフディスクタイプのフィルターなどで過し異物を除去した後、Tダイからフィルム状に共押し出し、冷却ロール上で固化し、弾性タッチロールと押圧しながら流延する。

20

【0230】

供給ホッパーから押出機へ導入する際は真空下又は減圧下や不活性ガス雰囲気下にして酸化分解等を防止することが好ましい。なお、T_mは、押出機のダイ出口部分の温度である。

【0231】

ダイに傷や可塑剤の凝結物等の異物が付着するとスジ状の欠陥が発生する場合がある。このような欠陥のことをダイラインとも呼ぶが、ダイライン等の表面の欠陥を小さくするためには、押出機からダイまでの配管には樹脂の滞留部が極力少なくなるような構造にすることが好ましい。ダイの内部やリップにキズ等が極力無いものを用いることが好ましい。

30

【0232】

押出機やダイなどの溶融樹脂と接触する内面は、表面粗さを小さくしたり、表面エネルギーの低い材質を用いるなどして、溶融樹脂が付着し難い表面加工が施されていることが好ましい。具体的には、ハードクロムメッキやセラミック溶射したものを表面粗さ0.2S以下となるように研磨したものが挙げられる。

【0233】

本発明において冷却ロールには特に制限はないが、高剛性の金属ロールで内部に温度制御可能な熱媒体又は冷媒体が流れるような構造を備えるロールであり、大きさは限定されないが、溶融押し出されたフィルムを冷却するのに十分な大きさであればよく、通常冷却ロールの直径は100mmから1m程度である。

40

【0234】

冷却ロールの表面材質は、炭素鋼、ステンレス、アルミニウム、チタンなどが挙げられる。さらに表面の硬度を上げたり、樹脂との剥離性を改良するため、ハードクロムメッキや、ニッケルメッキ、非晶質クロムメッキなどや、セラミック溶射等の表面処理を施すことが好ましい。

【0235】

冷却ロール表面の表面粗さは、Raで0.1μm以下とすることが好ましく、さらに0

50

．05 μm以下とすることが好ましい。ロール表面が平滑であるほど、得られるフィルムの表面も平滑にできるのである。もちろん表面加工した表面はさらに研磨し上述した表面粗さとすることが好ましい。

【0236】

本発明において、弾性タッチロールとしては、特開平03-124425号、特開平08-224772号、特開平07-100960号、特開平10-272676号、WO97/028950、特開平11-235747号、特開2002-36332号、特開2005-172940号や特開2005-280217号公報に記載されているような表面が薄膜金属スリーブ被覆シリコンゴムロールを使用することができる。

【0237】

冷却ロールからフィルムを剥離する際は、張力を制御してフィルムの変形を防止することが好ましい。

【0238】

延伸工程

本発明では、上記のようにして得られたフィルムは冷却ロールに接する工程を通過後、さらに少なくとも1方向に1.01~3.0倍延伸することもできる。

【0239】

好ましくは縦（フィルム搬送方向）、横（巾方向）両方向にそれぞれ1.1~2.0倍延伸することが好ましい。

【0240】

延伸する方法は、公知のロール延伸機やテンターなどを好ましく用いることができる。特に位相差フィルム（光学フィルム）が、偏光子保護フィルムを兼ねる場合は、延伸方向を巾方向とすることで、偏光フィルムとの積層がロール形態で、できるので好ましい。

【0241】

巾方向に延伸することで位相差フィルム（光学フィルム）の遅相軸は巾方向になる。

【0242】

通常、延伸倍率は1.1~3.0倍、好ましくは1.2~2倍であり、延伸温度は、通常、フィルムを構成する樹脂のT_g~T_g+50の温度範囲で行われる。

【0243】

延伸は、長手方向もしくは幅手方向で制御された均一な温度分布下で行うことが好ましい。好ましくは±2以内、さらに好ましくは±1以内、特に好ましくは±0.5以内である。

【0244】

上記の方法で作製したフィルム状樹脂フィルムを位相差フィルムとして用いる場合、当該位相差フィルム（光学フィルム）の位相差（リターデーション）調整や寸法変化率を小さくする目的で、フィルムを長手方向や幅手方向に収縮させてもよい。

【0245】

長手方向に収縮するには、例えば、巾延伸を一時クリップアウトさせて長手方向に弛緩させる、又は横延伸機の隣り合うクリップの間隔を徐々に狭くすることによりフィルムを収縮させるという方法がある。

【0246】

遅相軸方向の均一性も重要であり、フィルム巾方向に対して、角度が-5~+5°であることが好ましく、さらに-1~+1°の範囲にあることが好ましく、特に-0.5~+0.5°の範囲にあることが好ましく、特に-0.1~+0.1°の範囲にあることが好ましい。これらのばらつきは延伸条件を最適化することで達成できる。

【0247】

本発明に係る位相差フィルムは、長尺フィルムであることが好ましく、具体的には、100m~10000m程度のものを示し、通常、ロール状で提供される形態のものである。また、フィルムの幅は1.3~4mであることが好ましく、1.4~2.5mであることがより好ましい。

10

20

30

40

50

【0248】

本発明に係る位相差フィルムの膜厚に特に制限はなく、目的に応じて変化させることが好ましい。例えば、偏光子保護フィルムに使用する場合は、20～200 μmであることが好ましい。

【0249】

(液晶表示装置の製造方法)

本発明に係る位相差フィルムは、ロールtoパネル製法で製造される液晶表示装置に特により好ましく用いられる。

【0250】

なお、本願において、「ロールtoパネル製法」とは、ロール状の長尺偏光板を液晶セルの縦と横の両方のサイズにあらかじめカットすることなく、液晶セルの縦の幅と液晶セルの横の幅に相当する長尺ロールから直接偏光板を繰り出し、液晶セルに貼合したのち、レーザーカッターなどで液晶セルサイズにカットする製法である(図2参照)。この場合、液晶セルに偏光板を貼合する際に貼合ロールが押しあてられるが、長尺偏光板であるため、一般的には、貼合時に無理な力がかかりやすく偏光板にムラが生じやすいが、本発明に係る前記条件を満たす位相差フィルムを用いた場合には、ムラは生じ難く、光学的性能のロット間ばらつきは無視できる程度である。

10

【実施例】

【0251】

以下、本発明について実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

【0252】

<カルボン酸糖エステル化合物の調製>

攪拌装置、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を備えた四頭コルベンに、ショ糖 4.2 g (0.1 モル)、無水安息香酸 180.8 g (0.6 モル)、ピリジン 379.7 g (4.8 モル) を仕込み、攪拌下に窒素ガス導入管から窒素ガスをバブリングさせながら昇温し、70 で5時間エステル化反応を行った。

【0253】

次に、コルベン内を 4×10^2 Pa 以下に減圧し、60 で過剰のピリジンを留去した後に、コルベン内を 1.3×10 Pa 以下に減圧し、120 まで昇温させ、無水安息香酸、生成した安息香酸の大部分を留去した。最後に、分取したトルエン層に水 100 g を添加し、常温で30分間水洗後、トルエン層を分取し、減圧下 (4×10^2 Pa 以下)、60 でトルエンを留去させた。その後、常法により高速液体クロマトグラフィによって置換度分布を示すチャートの面積比から平均置換度を測定したところ、前記例示化合物 A-1～A-5 (〔化4〕参照) までそれぞれ 1.3%、13.4%、13.1%、31.7%、40.5% の質量比となり平均置換度は 5.5 となった。

30

【0254】

無水安息香酸の量を調整する以外は同様にして表1に記載の置換度のカルボン酸糖エステル化合物を各々調製した。

【0255】

<セルロースエステルフィルム101の作製>

微粒子分散液1

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、マントンゴーリンで分散を行った。

40

【0256】

微粒子添加液1

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

50

製した。

【0257】

メチレンクロライド	99質量部
微粒子分散液1	5質量部

下記組成の主ドープ液1を調製した。まず加圧溶解タンクにメチレンクロライドとエタノールを添加した。溶剤の入った加圧溶解タンクにセルロースエステルAを攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら完全に溶解した。これを安積濾紙(株)製の安積濾紙No.244を使用して濾過し、主ドープ液を調製した。

【0258】

主ドープ液1の組成

メチレンクロライド	340質量部	10
エタノール	64質量部	
セルロースアセテート(アセチル基置換度2.00;数平均分子量 $M_n = 50000$)	100質量部	
糖エステル化合物:平均置換度5.5のベンジルサッカロース	9質量部	
ポリエステル系化合物(5)(〔化5〕参照)	3質量部	
微粒子添加液1	1質量部	

以上を密閉されている主溶解釜1に投入し、攪拌しながら溶解してドープ液を調製した。

【0259】

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75%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。剥離した位相差フィルムを、142の熱をかけながらテンターを用いて幅方向に33%延伸した。延伸開始時の残留溶媒は15%であった。

【0260】

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。以上のようにして、乾燥膜厚76 μ mの位相差フィルム101を得た。

【0261】

<位相差フィルム102~124の作製>

以下、表1に記載の材料、延伸倍率、温度など製造条件変更して、所望のリターデーションに調整し、位相差フィルム102~124を作製した。

【0262】

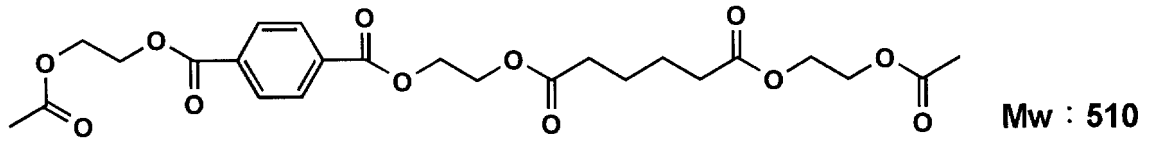
10

20

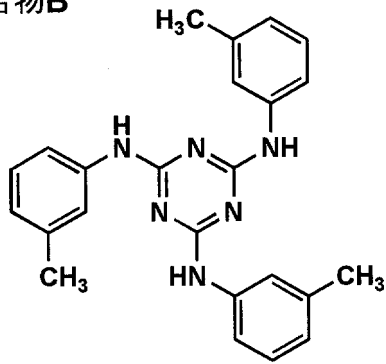
30

【化 1 2】

化合物A



化合物B



【 0 2 6 3 】

【表 1】

位相差 フィルム No.	セルロースアセテート				カルボン酸糖エステル化合物		ポリエステル化合物		延伸温度 (°C)	延伸倍率 (%)	備考
	総置換度	Ac置換度	Pr置換度	含有量 (質量部)	置換度	含有量 (質量部)	化合物	含有量 (質量部)			
101	2.00	2.00	0.00	100	4.5	9	(5)	3.5	142	33	本発明
102	2.00	2.00	0.00	100	2.5	9	(5)	3.5	142	33	比較例
103	1.90	1.90	0.00	100	4.5	9	(5)	3.5	140	25	比較例
104	2.60	2.70	0.00	100	4.5	9	(5)	3.5	130	30	比較例
105	2.30	2.30	0.00	100	5.5	8	(5)	3.0	145	33	本発明
106	2.45	2.45	0.00	100	5.5	10	化合物A	3.5	120	23	本発明
107	2.00	2.00	0.00	100	5.5	11	PES-6	3.5	160	15	本発明
108	2.18	2.18	0.00	100	4.0	8	PES-10	4.5	160	15	本発明
109	2.05	2.05	0.00	100	3.5	9	PES-13	3.5	160	20	本発明
110	2.30	2.30	0.00	100	4.5	8	PES-6	4.5	150	30	本発明
111	2.40	2.40	0.00	100	5.0	9	PES-6	3.5	140	30	本発明
112	2.45	2.45	0.00	100	6.0	11	PES-10	2.5	140	30	本発明
113	2.30	2.30	0.00	100	5.0	10	化合物B	3.0	150	20	比較例
114	2.46	1.58	0.88	100	6.5	10	化合物A	3.5	120	30	本発明
115	2.46	1.58	0.88	100	7.0	11	(5)	3.0	117	30	本発明
116	2.40	1.53	0.87	100	6.0	9	(5)	3.0	117	27	本発明
117	2.35	1.42	0.93	100	7.5	12	化合物A	3.5	115	25	本発明
118	2.40	1.53	0.87	100	6.5	10	(5)	3.0	115	28	本発明
119	2.35	1.42	0.93	100	7.0	9	化合物A	4.5	110	30	本発明
120	2.46	1.58	0.88	100	7.0	11	PES-6	4.5	125	27	本発明
121	2.46	1.58	0.88	100	6.5	10	PES-10	3.5	120	30	本発明
122	2.86	2.86	0.00	100	-	-	PES-6	3.0	160	15	比較例
123	2.90	2.90	0.00	100	7.0	9	化合物B	4.0	160	15	比較例
124	2.46	1.58	0.88	100	7.0	11	(5)	3.0	150	36	比較例

Ac置換度：アセチル基置換度 Pr置換度：プロピオニル基置換度

【0264】

《リターデーションR_o及びR_tの測定》

10

20

30

40

50

得られた各々のサンプルから試料 3.5 mm × 3.5 mm を切り出し、23、55% RH で 2 時間調湿し、自動複屈折計 (KOBRA 21DH、王子計測 (株)) で、590 nm における垂直方向から測定した値とフィルム面を傾けながら同様に測定したリターデーション値の外挿値より算出した。なお、比較例として表 2 に記載の下記位相差フィルム 127 を追加した。測定結果を表 2 に示す。

【0265】

面内方向のリターデーション R_o は、KOBRA 21ADH において波長 590 nm の光をフィルム法線方向に入射させて測定される。測定されるフィルムが一軸又は二軸の屈折率楕円体で表されるものである場合には、以下の方法により R_t は算出される。

【0266】

厚さ方向のリターデーション R_t は、前記 R_o 、面内の遅相軸 (KOBRA 21ADH により判断される。) を傾斜軸 (回転軸) として (遅相軸がない場合にはフィルム面内の任意の方向を回転軸とする。) フィルム法線方向に対して法線方向から片側 50 度まで 10 度ステップで各々その傾斜した方向から波長 590 nm の光を入射させて全部で 6 点測定し、その測定されたリターデーション値と平均屈折率の仮定値及び入力された膜厚値を基に KOBRA 21ADH により算出した。

【0267】

上記の測定において、平均屈折率の値が既知でないものについてはアッペ屈折計で測定することができる。平均屈折率の仮定値と膜厚を入力することで、KOBRA 21ADH により、 n_x 、 n_y 、 n_z を算出した。

【0268】

10

20

【表 2】

位相差 フィルム No.	膜厚 (μm)	リターデーション						波長分散性		Nz係数 $R_t/R_o+0.5$	備 考
		Ro (450nm)	Rt (450nm)	Ro (590nm)	Rt (590nm)	Ro (630nm)	Rt (630nm)	450/630			
101	76	82	281	84	282	84	284	0.98	3.9	本発明	
102	76	81	279	81	275	80	276	1.01	3.9	比較例	
103	70	75	244	75	240	73	237	1.03	3.7	比較例	
104	90	101	243	104	250	106	256	0.95	2.9	比較例	
105	80	83	229	85	236	87	239	0.95	3.3	本発明	
106	80	69	320	70	330	72	333	0.96	5.2	本発明	
107	58	80	279	80	280	81	282	0.99	4.0	本発明	
108	55	61	204	61	205	62	206	0.98	3.9	本発明	
109	70	86	320	88	324	89	327	0.97	4.2	本発明	
110	80	75	273	76	274	76	276	0.99	4.1	本発明	
111	76	83	240	84	244	86	247	0.97	3.4	本発明	
112	72	75	251	75	253	77	256	0.98	3.9	本発明	
113	45	121	282	115	265	110	252	1.10	2.8	比較例	
114	77	79	252	81	260	82	262	0.97	3.7	本発明	
115	71	77	218	80	225	81	227	0.95	3.3	本発明	
116	81	76	223	77	230	78	232	0.97	3.5	本発明	
117	87	71	237	73	245	74	247	0.96	3.9	本発明	
118	67	69	212	70	219	71	221	0.97	3.6	本発明	
119	80	78	274	79	283	80	285	0.97	4.1	本発明	
120	78	84	260	86	268	87	270	0.97	3.6	本発明	
121	60	83	249	83	250	84	252	0.99	3.5	本発明	
122	80	24	58	25	58	25	59	0.96	2.8	比較例	
123	80	108	242	107	228	103	220	1.05	2.6	比較例	
124	40	51	121	52	125	52	126	0.97	2.9	比較例	
127	70	70	221	70	220	69	218	1.01	3.6	比較例	

10

20

30

40

【0269】

上表から本発明に係る位相差フィルムは、位相差フィルムとして望ましいリターデーションを有し、かつ波長が大きくなるにつれ位相差が小さくなる逆波長分散性のフィルムであることが分かる。

【0270】

＜偏光板の作製＞

次いで、下記工程1～5に従って偏光子と、下記表2記載のセルローズエステルフィルムと、裏面側にはコニカミノルタタックKC4UY(コニカミノルタオプト(株)製セル

50

ロースエステルフィルム)を貼り合わせて偏光板201~209を作製した。同様に、下記主ドープ液組成2、3を用いた以外はセルロースエステルフィルム101と同様にして得られたセルロースエステルフィルム125及び126にコニカミノルタタックKC4UY(コニカミノルタオプト(株)製セルロースエステルフィルム)を貼り合わせて偏光板210、211を作製した。また、偏光子と、コニカミノルタタックKC4UY(コニカミノルタオプト(株)製セルロースエステルフィルム)を片側のみに貼り合わせた偏光板212も作製した。また、市販の環状シクロオレフィン系フィルム(商品名ゼオノア、日本ゼオン(株)製)の表面をコロナ処理したもの(位相差フィルム127とする。)を用いた以外は偏光板201と同様にして、偏光板213を作製した。この時の環状シクロオレフィンフィルムの位相差の値は表2に記す。

10

【0271】

<セルロースエステルフィルム125の作製>

主ドープ液2の組成

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(アセチル基置換度2.88; Mn=140000)	100質量部
ポリマーY1	12質量部
ポリエステル系化合物(5)(〔化5〕参照)	5質量部
微粒子添加液1	4質量部

20

ポリマーYの合成

特開2000-128911号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モノマーYaとして、下記メチルアクリレート、若しくはメタクリル酸メチルを投入し、窒素ガスを導入してフラスコ内を窒素ガスで置換した下記チオグリセロールを攪拌下添加した。

【0272】

メチルアクリレート又はメタクリル酸メチル	100質量部
チオグリセロール	5質量部

チオグリセロール添加後、内容物の温度を適宜変化させ4時間重合を行い、内容物を室温に戻し、それにベンゾキノン5質量%テトラヒドロフラン溶液を20質量部添加し、重合を停止させた。内容物をエバポレーターに移し、80で減圧下、テトラヒドロフラン、残存モノマー及び残存チオグリセロールを除去し、ポリマーY1~Y5を得た。

30

【0273】

Y1~Y5は以下の通りである。

Y1:モノマーYa:メチルアクリレート、重量平均分子量:1000
Y2:モノマーYa:メタクリル酸メチル、重量平均分子量:1000
Y3:モノマーYa:メチルアクリレート、重量平均分子量:500
Y4:モノマーYa:メチルアクリレート、重量平均分子量:3000
Y5:モノマーYa:メチルアクリレート、重量平均分子量:4000

上記ドープ液を作製し、次いで、濾過し、ベルト流延装置を用い、温度22、2m幅でステンレスバンド支持体に均一に流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶剤量が100%になるまで溶媒を蒸発させ、剥離張力162N/mでステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離したセルロースエステルのウェブを35で溶媒を蒸発させ、1.6m幅にスリットし、その後、テンターで幅方向に1.1倍に延伸しながら、135の乾燥温度で乾燥させた。このときテンターで延伸を始めたときの残留溶剤量は10%であった。テンターで延伸後、130で5分間緩和を行った後、120、130の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、1.5m幅にスリットし、フィルム両端に幅10mm高さ5µmのナーリング加工を施し、初期張力220N/m、終張力110N/mで内径6インチコアに巻き取り、セルロースエステルフィルム125を得た。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

40

50

伸倍率は1.1倍であった。セルロースエステルフィルムの残留溶剤量は0.1%であり、膜厚は40 μ m、 R_o は0.3、 R_t は0.7、巻数は4000mであった。

【0274】

<セルロースエステルフィルム126の作製>

主ドープ液3の組成

メチレンクロライド	300質量部	
エタノール	40質量部	
セルロースアセテートプロピオネート(アシル基総置換度2.75、アセチル基置換度0.19、プロピオニル基置換度2.56; $M_n = 75000$)	30質量部	
ダイヤナールBR85(三菱レイヨン(株)製)	70質量部	10

上記作製したドープ液を、ベルト流延装置を用い、温度22 $^{\circ}$ C、2m幅でステンレスバンド支持体に均一に流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶剤量が100%になるまで溶媒を蒸発させ、剥離張力162N/mでステンレスバンド支持体上から剥離した。

【0275】

剥離したアクリル樹脂のウェブから35%で溶媒を蒸発させ、1.6m幅にスリットし、その後、テンターで幅方向に1.1倍に延伸しながら、135 $^{\circ}$ Cの乾燥温度で乾燥させた。このときテンターで延伸を始めたときの残留溶剤量は10%であった。テンターで延伸後130%で5分間緩和を行った後、120 $^{\circ}$ C及び140 $^{\circ}$ Cの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、1.5m幅にスリットし、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、初期張力220N/m、終張力110N/mで内径6インチコアに巻き取り、セルロースエステルフィルム126を得た。

20

【0276】

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1.1倍であった。セルロースエステルフィルムの残留溶剤量は0.1%であり、膜厚は60 μ m、 R_o は0.5、 R_t は0.8、巻長は4000mであった。

【0277】

《偏光板作製工程》

工程1: 60%の2mol/Lの水酸化ナトリウム溶液に90秒間浸漬し、次いで水洗し乾燥して、偏光子と貼合する側を鹸化したセルロースエステルフィルムを得た。

【0278】

工程2: 前記偏光子を固形分2質量%のポリビニルアルコール接着剤槽中に1~2秒浸漬した。

30

【0279】

工程3: 工程2で偏光子に付着した過剰の接着剤を軽く拭き除き、これを工程1で処理したセルロースエステルフィルムの上にのせて配置した。

【0280】

工程4: 工程3で積層したセルロースエステルフィルムと偏光子と裏面側セルロースエステルフィルムを圧力20~30N/cm²、搬送スピードは約2m/分で貼合した。

【0281】

工程5: 80 $^{\circ}$ Cの乾燥機中に工程4で作製した偏光子と表3記載の各位相差フィルムとコニカミノルタタックKC4UYとを貼り合わせた試料を2分間乾燥し、偏光板201~213を作製した。

40

【0282】

【表 3】

位相差フィルムNo.	偏光板
105	201
112	202
114	203
120	204
103	205
104	206
113	207
123	208
124	209
125	210
126	211
無	212
127	213

10

20

【0283】

< 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。

【0284】

V Aモード型液晶表示装置（SONY製BRAVIA KDL-52W5）のあらかじめ貼合されていた両面の偏光板を剥がして、上記作製した偏光板201～213をそれぞれ表4に示す組み合わせとなるように液晶セルのガラス面の両面に貼合した。

【0285】

その際、その偏光板の貼合の向きは、位相差フィルムの面が液晶セル側となるように、かつ、予め貼合されていた偏光板と同一の方向に吸収軸が向くように行い、液晶表示装置301～313を各々作製した。この液晶表示装置の液晶セルは、カラーフィルタと薄膜トランジスタが透明基板の一方に配置されており、本発明の液晶表示装置のセルであり、表4にはW5と記載している。

30

【0286】

続いて、V Aモード型液晶表示装置（SONY製BRAVIA KDL-40V5）についても同様にあらかじめ貼合されていた両面の偏光板を剥がして、上記作製した偏光板201～213をそれぞれ表4に示す組み合わせとなるように液晶セルのガラス面の両面に、位相差フィルムの面が液晶セル側となるように、かつ、予め貼合されていた偏光板と同一の方向に吸収軸が向くように貼合し、液晶表示装置314～326を各々作製した。

40

【0287】

《コントラストの評価》

23 55%RHの環境で、各々の液晶表示装置のバックライトを1週間連続点灯した後、コントラスト測定を行った。測定にはコニカミノルタセンシング社製分光放射輝度計CS-2000を用いて、液晶表示装置で白表示と黒表示の表示画面の法線方向の輝度を測定し、その比をコントラストとした。

【0288】

50

〔コントラストの評価基準〕

：コントラストが 6 5 0 0 以上

：コントラストが 5 5 0 0 以上 6 5 0 0 未満

：コントラストが 4 5 0 0 以上 5 5 0 0 未満

x：コントラストが 4 5 0 0 未満

《視野角の評価》

上記作製した各液晶表示装置について、測定機（EZ - Contrast 160 D、E L D I M社製）を用いて視野角を測定した。液晶表示装置で白表示と黒表示を測定し、方位角 = 4 5 °、1 3 5 °において、コントラスト 1 0 0 となる正面方向に対する倒れ角の最小角度を視野角とした。

10

【0 2 8 9】

〔視野角の評価基準〕

：6 5 ° 以上

：6 0 ° 以上 6 5 ° 未満

：5 5 ° 以上 6 0 ° 未満

x：5 5 ° 未満

《カラーシフトの評価》

上記作製した各液晶表示装置について、測定機（EZ - Contrast 160 D、E L D I M社製）を用いて色味変動について測定した。C I E 1 9 7 6、L * a * b * 表色形において、正面方向に対する倒れ角 = 6 0 ° における色差 E * a * b * の最大値を比較した。

20

【0 2 9 0】

〔カラーシフトの評価基準〕

：E * a * b * が 5 未満

：E * a * b * が 5 以上 1 0 未満

：E * a * b * が 1 0 以上 1 5 未満

x：E * a * b * が 1 5 以上

【0 2 9 1】

【表 4】

液晶表示装置 No.	Front	Rear	液晶セル	コントラスト	カラーシフト	備考
301	201	210	W 5	◎	○	本発明
302	202	210	W 5	◎	○	本発明
303	203	210	W 5	◎	○	本発明
304	204	210	W 5	◎	○	本発明
305	205	210	W 5	◎	×	比較例
306	206	210	W 5	○	△	比較例
307	207	210	W 5	○	×	比較例
308	208	210	W 5	○	×	比較例
309	213	210	W 5	◎	×	比較例
310	210	203	W 5	×	×	比較例
311	202	211	W 5	◎	○	本発明
312	202	212	W 5	◎	○	本発明
313	209	209	W 5	△	◎	比較例
314	201	210	V 5	△	△	比較例
315	202	210	V 5	△	△	比較例
316	203	210	V 5	△	△	比較例
317	204	210	V 5	△	△	比較例
318	205	210	V 5	△	×	比較例
319	206	210	V 5	×	△	比較例
320	207	210	V 5	×	×	比較例
321	208	210	V 5	×	×	比較例
322	213	210	V 5	△	×	比較例
323	210	203	V 5	×	△	比較例
324	202	211	V 5	△	△	比較例
325	202	212	V 5	△	△	比較例
326	209	209	V 5	△	◎	比較例

Front：垂直配向型液晶セルの表示面側の偏光板の液晶セル側の位相差フィルム

Rear：垂直配向型液晶セルのバックライト側の偏光板の液晶セル側の位相差フィルム

【0292】

表 4 に示した結果から、本発明に係る液晶表示装置 301～304、311、312 はコントラスト、視野角、カラーシフトに優れた液晶表示装置であることが明らかである。

【0293】

《偏光板のスリット法と輝度ムラの関係》

偏光板 210 を 1151mm 幅、偏光板 203 を 647mm 幅にレーザースリッターを用いてスリットし、それぞれ 1151mm 幅の偏光板ロール 210A1、647mm 幅の偏光板ロール 203B1 を作製し、偏光板ロールセット 210A1 - 203B1 とした。

【0294】

これをロール状偏光板のパネル貼合装置である、液晶表示装置の製造システムにセットし、10枚の液晶セルにロール貼合した（液晶表示装置 401～410）。また、偏光板 210 と 203 を 52インチサイズに 10枚ずつ断裁し、これを同じように 10枚の液晶セルに枚葉貼合した（液晶表示装置 411～420）。

【0295】

10

20

30

40

50

それぞれを元のバックライトの構成に戻し、輝度ムラの評価を行った。

【 0 2 9 6 】

ムラ

該当する液晶表示装置を50・90%RH 24時間湿熱処理し、バックライト点灯2時間後の黒表示での輝度ムラ(強弱)と、画像表示した時の影響を、下記基準に従って、目視で評価した。

- : 輝度ムラが見えない
- : 弱い輝度ムラが見えるが画像表示で気にならない
- : 輝度ムラが強いが、画像表示でほとんど気にならない
- x : 輝度ムラが強く、画像表示でも気になる

10

上記評価結果を表5に示す。

【 0 2 9 7 】

【表5】

液晶表示装置No.	貼合方法	ムラ
401	ロール貼合	◎
402		○
403		◎
404		◎
405		○
406		○
407		◎
408		○
409		◎
410		○
411	枚葉貼合	○
412		△
413		○
414		○
415		△
416		△
417		○
418		△
419		△
420		△

20

30

40

【 0 2 9 8 】

表5に示した結果から明らかなように、本発明の垂直配向型液晶表示装置を製造する垂直配向型液晶表示装置の製造方法としては、前記位相差フィルムA及び位相差フィルムBのうち少なくとも一方の位相差フィルムを有する長尺ロール状偏光板を準備し、前記液晶セルに対してロールtoパネル製法で貼合する態様の製造方法が好ましいことが分かる。

【符号の説明】

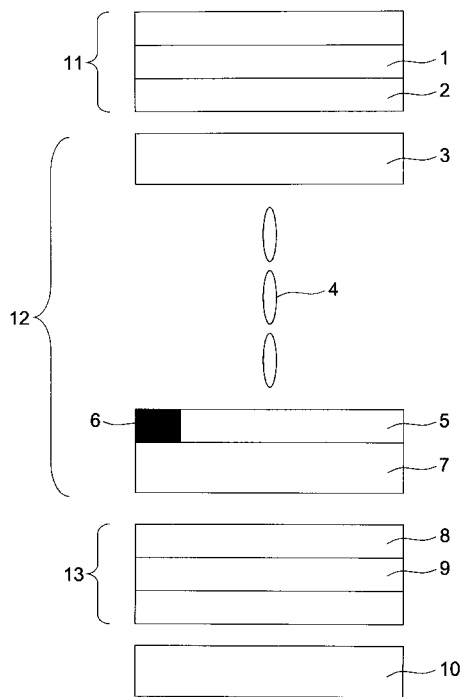
【 0 2 9 9 】

- 1、9 偏光子
- 2 位相差フィルム
- 3、7 透明基板

50

- 4 誘電率異方性が負の液晶
- 5 カラーフィルタ
- 6 薄膜トランジスタ
- 8 位相差フィルム
- 10 バックライト
- 11、13 偏光板
- 12 液晶セル
- 20 ロール状偏光板
- 21 貼合ロール

【図1】



【図2】

