

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 6 月 19 日(19.06.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/091859 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *G02F 1/13363* (2006.01)
C08L 1/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080677
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 13 日(13.11.2013)
- (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 2012-272824 2012 年 12 月 13 日(13.12.2012) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 金子 由紀(KANEKO, Yuki); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 瀧本 正高(TAKIMOTO, Masataka); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 南條 崇(NANJIYOU, Takashi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 高木 隆裕(TAKAGI, Takahiro); 〒1007015 東京都千代田

区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 島根 佑太(SHIMANE, Yuta); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 西村 真澄(NISHIMURA, Masumi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町 1 1 番地 9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

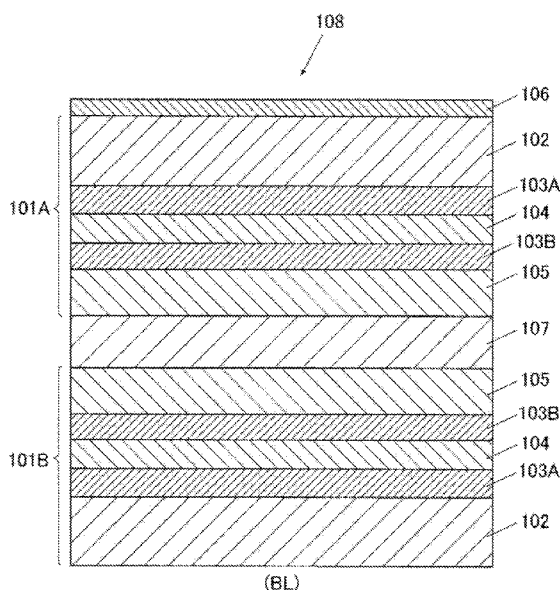
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 位相差フィルム、偏光板および液晶表示装置

[図2]



(57) Abstract: [Problem] To provide a retardation film that, while maintaining a high retardation value, has increased durability such as resistance to moist heat, and can prevent the occurrence of color unevenness even if made in a size having a large area. [Solution] The retardation film has a thickness of at least 15 μm and less than 40 μm , has a thickness unevenness both in the widthwise direction and lengthwise direction of 0-4 μm , and has as the primary component a cellulose ester satisfying an Rt moisture fluctuation represented by formula (1) of 1-12%. Formula (1): Rt moisture fluctuation = (value of difference (ΔRt) in retardation (Rt (590) value) in thickness direction represented by formula (ii) measured at a wavelength of 590 nm after film has been left for five hours in each of a 23°C, 20% relative humidity environment and a 23°C, 80% relative humidity environment)/(Rt (590) value measured after film has been left for five hours in a 23°C, 55% relative humidity environment) $\times 100$. Formula (ii): $\text{Rt (590)} = \{n_x + n_y\} / 2 \cdot n_z \cdot d$ (where n_x is the refractive index in the retardation axis direction in the film plane, n_y is the refractive index in a direction perpendicular to the retardation axis direction in the film plane, n_z is the refractive index in the thickness direction of the film, and d is the film thickness (nm)).

(57) 要約:

[続葉有]



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】高いレターデーション値を維持しつつ、耐湿熱性などの耐久性を向上させ、かつ、大面積サイズとした場合であっても色ムラの発生を防止しうる位相差フィルムを提供する。 【解決手段】膜厚が $15\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 未満であり、幅手方向および長尺方向の膜厚バラツキがいずれも $0\sim4\mu\text{m}$ であり、下記式(1)で表される R_t 湿度変動が $1\%\sim12\%$ を満たす、セルロースエステルを主成分とする位相差フィルムである。 式(1) R_t 湿度変動 $= (23^\circ\text{C}$ 相対湿度 20% 環境下および 23°C 相対湿度 80% 環境下にフィルムをそれぞれ5時間静置した後に波長 590nm で測定した下式(ii)で表される厚さ方向のレターデーション $R_t(590)$ 値の差 ΔR_t 値) $\div (23^\circ\text{C}$ 相対湿度 55% 環境下にフィルムを5時間静置した後に測定した $R_t(590)$ 値) $\times 100$ 式(ii) $R_t(590) = \{ (n_x + n_y) \div 2 - n_z \} \times d$ (ここで、 n_x はフィルムの面内における遅相軸方向の屈折率、 n_y はフィルムの面内における遅相軸に直交する方向の屈折率、 n_z はフィルムの厚さ方向の屈折率、 d はフィルムの厚み(nm)をそれぞれ表す。)

明 細 書

発明の名称：位相差フィルム、偏光板および液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、位相差フィルム、偏光板および液晶表示装置に関する。さらに詳しくは、湿度変動によるフィルムの厚さ方向のレターデーション値の変動および位相差バラツキが小さい位相差フィルム、それを具備した耐湿熱性などの耐久性に優れた偏光板および液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置は、液晶テレビやパソコンの液晶ディスプレイ等の用途で、需要が拡大している。通常、液晶表示装置は、透明電極、液晶層、カラーフィルタ等をガラス板で挟み込んだ液晶セルと、その両側に設けられた2枚の偏光板で構成されており、それぞれの偏光板は、偏光子（偏光膜、偏光フィルムともいう）を2枚のフィルム（偏光板用保護フィルム）で挟んだ構成となっている。上記偏光板用保護フィルムとしては、高い透明性を有し、偏光子に使用されるポリビニルアルコールとの密着性を容易に確保できる、セルロースエステルフィルムが広く使用されてきた。

[0003] また、液晶表示装置の偏光板と液晶層との間に、光学的に2軸性の位相差フィルムを配置することで、より広い視野角が実現できること、すなわち表示特性を向上できることが知られている。このような位相差フィルムとしても、優れた光学性能を発現させることができるセルロースエステルフィルムが注目されており、セルロースエステルフィルムは位相差フィルムとしても液晶表示装置に用いられている。

[0004] しかしながら、セルロースエステルフィルムは透湿性が高いため、水分を内部まで透過させてしまうことにより、位相差フィルムのレターデーション値（位相差値）の変動を引き起こしやすくなり、その結果、液晶表示装置の色ムラが生じるという問題があった。

[0005] 上記セルロースエステルフィルムのレターデーション値の変動を改善する

方法として、フィルム膜厚を薄くする方法や、透湿性を制御するのに添加剤を大量に添加する方法が挙げられる。しかし、フィルムの膜厚を薄くしたり、添加剤を大量に添加したりすると、レターデーション値が小さくなるため、レターデーション値の上昇能が高い化合物が求められる。

[0006] レターデーション値の上昇能が高い化合物としては、例えば、1, 3, 5-トリアジン系化合物が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

[0007] また、近年、液晶表示装置は、その画質の向上や高精細化技術の向上により、テレビや大型モニターに使用されるようになってきている。特に、これら液晶表示装置の大型化や効率生産によるコストダウンなどの要望が液晶表示装置の材料にも強くなり、位相差フィルムの広幅化が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2006-188718号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献1に記載されるような化合物を使用してもレターデーション発現性は不十分であった。更にレターデーション発現性を高めるために、当該化合物の添加量を増やすと、当該化合物を含有する薄膜化された位相差フィルムを用いて作製した偏光板、およびそれを用いた液晶表示装置は、耐湿熱性などの耐久性が劣るという問題がある。また、透湿性を制御するために添加剤を大量に添加すると、添加剤の種類によってはセルロースエステルとの相溶性が低下し添加量に制限があった。さらに、液晶表示装置の大型化に伴って位相差フィルムを大面積で製造する場合に薄膜化された位相差フィルムを用いると、薄膜フィルムは膜厚の制御が困難であるため膜厚バラつきが発生し、これによって、フィルム面内方向で位相差にバラツキが生じ、表示ムラが発生するという問題があった。

[0010] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、高いレターデーション値

を維持しつつ、耐湿熱性などの耐久性を向上させ、かつ、大面積サイズとした場合であっても表示ムラの発生を防止しうる位相差フィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、上記目的に鑑み、鋭意研究を重ねた。その結果、セルロースエステルフィルムにおいて、膜厚を薄くするとともに、膜厚のバラツキを特定の範囲内に制御し、かつ湿度変動によるレターデーション値の変動を特定の範囲内とすることによって、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0012] すなわち、本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

[0013] 1. 膜厚が $15\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 未満であり、幅手方向および長尺方向の膜厚バラツキがいずれも $0\sim4\mu\text{m}$ であり、下記式(1)で表される R_t 湿度変動が $1\%\sim12\%$ を満たす、セルロースエステルを主成分とする位相差フィルム。

[0014] 式(1) R_t 湿度変動 $= (23^\circ\text{C}$ 相対湿度 20% 環境下および 23°C 相対湿度 80% 環境下にフィルムをそれぞれ5時間静置した後に波長 590nm で測定した下式(i i)で表される厚さ方向のレターデーション $R_t(590)$ 値の差 ΔR_t 値) $\div (23^\circ\text{C}$ 相対湿度 55% 環境下にフィルムを5時間静置した後に測定した $R_t(590)$ 値) $\times 100$

$$\text{式(i i)} \quad R_t(590) = \{ (n_x + n_y) \div 2 - n_z \} \times d$$

(ここで、 n_x はフィルムの面内における遅相軸方向の屈折率、 n_y はフィルムの面内における遅相軸に直交する方向の屈折率、 n_z はフィルムの厚さ方向の屈折率、 d はフィルムの厚み(nm)をそれぞれ表す。)

2. 前記セルロースエステルの総置換度が $2.1\sim2.5$ である、1.に記載のセルロースエステルを主成分とする位相差フィルム。

[0015] 3. 糖エステル化合物、ポリエステル化合物およびアクリル系化合物からなる群から選択される少なくとも1種の可塑剤を含む、1.または2.に記載のセルロースエステルを主成分とする位相差フィルム。

- [0016] 4. 少なくとも1種のレターデーション上昇剤を含有する、1. ～3. のいずれか一項に記載のセルロースエステルを主成分とする位相差フィルム。
- [0017] 5. 前記セルロースエステルの総置換度が2. 15～2. 35である、1. ～4. のいずれか一項に記載のセルロースエステルを主成分とする位相差フィルム。
- [0018] 6. 1. ～5. のいずれか一項に記載の位相差フィルムが、活性エネルギー線硬化性接着剤で偏光子と接着されている、偏光板。
- [0019] 7. 6. に記載の偏光板が、少なくとも液晶セルの片面に具備されている、垂直配向型液晶表示装置。

発明の効果

- [0020] 本発明によれば、高いレターデーション値を維持しつつ、耐湿熱性などの耐久性を向上させ、かつ、大面積サイズとした場合であっても表示ムラの発生を防止する位相差フィルムが提供される。さらに、耐湿熱性などの耐久性に優れ、かつ、面内方向の表示ムラの発生が防止された偏光板および液晶表示装置もまた提供される。

図面の簡単な説明

- [0021] [図1]本発明の一実施形態に係るフィルム製造装置（溶液流延製膜方法のドープ調製工程、流延工程および乾燥工程）の概略図である。
- [図2]本発明の一実施形態に係る液晶表示装置構成の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

- [0022] 本発明の一形態によれば、膜厚が15 μm 以上40 μm 未満であり、幅手方向および長尺方向の膜厚バラツキがいずれも0～4 μm であり、下記式（1）で表されるR t 湿度変動が1%～12%を満たす、セルロースエステルを主成分とする位相差フィルム（以下、単に「フィルム」ともいう）が提供される。
- [0023] 式（1） R t 湿度変動＝（23℃相対湿度20%環境下および23℃相対湿度80%環境下にフィルムをそれぞれ5時間静置した後に波長590 nm

mで測定した下式 (i i) で表される厚さ方向のレターデーション R_t (590) 値の差 ΔR_t 値) / (23℃相対湿度55%環境下にフィルムを5時間静置した後に測定した R_t (590) 値) $\times 100$

$$\text{式 (i i)} \quad R_t (590) = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

(ここで、 n_x はフィルムの面内における遅相軸方向の屈折率、 n_y はフィルムの面内における遅相軸に直交する方向の屈折率、 n_z はフィルムの厚さ方向の屈折率、 d はフィルムの厚み (nm) をそれぞれ表す。)

〔位相差フィルム〕

本形態に係る位相差フィルムは、膜厚が15 μm 以上40 μm 未満であり、幅手方向および長尺方向の膜厚バラツキがいずれも0~4 μm であり、上記式 (1) で表される R_t 湿度変動が1%~12%を満たす点を特徴とする。

[0024] 本発明において、「位相差フィルム」とはX軸方向とY軸方向とで屈折率が異なるフィルムをいい、視野角を拡大する光学補償フィルムである。好ましくは、レターデーション値として下記条件1および条件2を満たすフィルムである。かかるフィルムは高いレターデーション値の発現性を有し、垂直配向型液晶表示装置の視野角拡大に好適である。

[0025] 条件1：温度23℃、相対湿度55%の環境下で、波長590 nmで測定した下式 (i) で表される面内レターデーション値 R_o (590) が30~150 nmの範囲内である。

$$\text{[0026] 式 (i)} : R_o (590) = (n_x - n_y) \times d$$

条件2：温度23℃、相対湿度55%の環境下で、波長590 nmで測定した下式 (i i) で表される厚さ方向のレターデーション値 R_t (590) が、70~300 nmの範囲内である。

$$\text{[0027] 式 (i i)} : R_t (590) = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

(ここで、 n_x はフィルムの面内における遅相軸方向の屈折率、 n_y はフィルムの面内における遅相軸に直交する方向の屈折率、 n_z はフィルムの厚さ方向の屈折率、 d はフィルムの厚み (nm) をそれぞれ表す。)

これらのレターデーション値は自動複屈折計K O B R A - 2 1 A D H（王子計測機器）を用いて測定することができる。

[0028] 所望のレターデーションは、フィルム作製時の延伸倍率やレターデーション上昇剤の添加量、セルロースエステルのアシル基の種類および置換度、膜厚などを制御することで調整することができる。

[0029] 本形態の位相差フィルムは、下記式（１）で表されるR t 湿度変動が１％～１２％を満たす。下記R t 湿度変動の値が小さい方が、湿度変動に対して安定であることを示しており、かかる観点からR t 湿度変動の値は１２％以下である。一方、R t 湿度変動が１％未満である場合には、位相差フィルムの透湿性が小さすぎて、保護フィルムと偏光子とに水が偏り、負荷がかかる。そのため保護フィルムや偏光子の剥がれが生じたり、水抜けが悪くなり表示装置の色味が赤くなったりするなどの問題が生じるおそれがある。

[0030] 式（１） $R_t \text{ 湿度変動} = (23^\circ\text{C 相対湿度 } 20\% \text{ 環境下および } 23^\circ\text{C 相対湿度 } 80\% \text{ 環境下にフィルムをそれぞれ } 5 \text{ 時間静置した後に波長 } 590 \text{ nm で測定した上式 (i) で表される厚さ方向のレターデーション } R_t (590) \text{ 値の差 } \Delta R_t \text{ 値}) / (23^\circ\text{C 相対湿度 } 55\% \text{ 環境下にフィルムを } 5 \text{ 時間静置した後に測定した } R_t (590) \text{ 値}) \times 100$

$$\Delta R_t = |R_{t_{20\%}}(590) - R_{t_{80\%}}(590)|$$

上記範囲を満足する位相差フィルムは、湿度変動によるフィルムの厚さ方向のレターデーション値の変動が小さく、当該フィルムを具備した耐湿熱性に優れた偏光板、および液晶表示装置（以下、単に「表示装置」ともいう。）を提供することができる。

[0031] フィルムの湿度による位相差変動から起こる色ムラを一層低減させるために、R t 湿度変動は１～１０％であることがより好ましく、１～８％であることがさらに好ましい。

[0032] 上記R t 湿度変動は、セルロースエステルのアシル基の種類および置換度、レターデーション上昇剤の種類および添加量、可塑剤の種類および添加量などを調節することで所望の範囲に制御することができる。

- [0033] 本形態に係る位相差フィルムは膜厚が $15\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 未満である。
 $15\mu\text{m}$ 未満である場合には、均質な製膜が困難であり、大面積とした場合に色ムラが生じるおそれがある。また、十分な位相差が得られないおそれもある。一方、 $40\mu\text{m}$ 以上である場合には、吸湿される水分量の絶対値が増加し、表示装置としたときの色ムラが生じるおそれがある。均質な製膜、 R_t 湿度変動の点から好ましくは $20\sim 35\mu\text{m}$ の範囲であり、より好ましくは $25\sim 30\mu\text{m}$ である。
- [0034] 上記膜厚は、製膜の際に流延させるドープや溶融物の厚さ、および／または、延伸条件を調整することにより上記所望の範囲に制御することができる。
- [0035] また、本形態に係る位相差フィルムは幅手方向および長尺方向の膜厚バラツキがいずれも $0\sim 4\mu\text{m}$ である。かかる場合には、大面積のフィルムあってもフィルム面内の位相差バラツキが抑制され、色ムラを防止することができる。位相差バラツキを一層抑制するために、膜厚バラツキは好ましくは $0\sim 2.5\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0\sim 1.5\mu\text{m}$ である。
- [0036] なお、位相差フィルムの膜厚はマイクロメータなどの膜厚計を用いて測定することができる。具体的には、フィルムの幅方向に、 10mm 間隔で 100 箇所以上の点で膜厚(μm)を測定し、これらの平均値をフィルムの膜厚(μm)とする。また、膜厚の最大値と最小値との差を膜厚バラツキ(μm)とする。
- [0037] 上記膜厚バラツキは、セルロースエステルのアシル基の種類および置換度、レターデーション上昇剤の種類および添加量、可塑剤の種類および添加量などを調節することで所望の範囲に制御することができる。中でも、セルロースエステルのアシル基の種類および置換度を所定の範囲とすることにより、製膜の際の流延性および延伸性を制御でき、均一な膜厚とすることが可能である。
- [0038] 一般に、フィルムの位相差の出し方は、(1)セルロースエステル(酢綿)で位相差を出す；(2)位相差上昇剤を添加することにより位相差を出す

；などの方法がある。前者の場合にはセルロースが透湿性を有するために湿度により R_t が変動する。一方、後者の場合には、湿度によって R_t が変動しにくいため好ましい。さらに、上昇剤を添加することにより、位相差発現性が向上するため、薄膜化が可能となる。ただし、上昇剤の添加量が多すぎるとヘイズが悪化するおそれがあり、好ましくない。

[0039] 可塑剤を添加することにより、フィルムに可塑性が付与され、延伸時にフィルム全体に応力がかかりやすくなって、膜厚バラツキが小さくなる（良好となる）。さらに、フィルム内が疎水化されて水を寄せ付けないため R_t 湿度変動が低下する。ただし、可塑剤が多すぎるとヘイズが悪化するおそれがあり、好ましくない。

[0040] フィルムの膜厚が薄いほど全体の水分量が減少するため、 R_t 湿度変動が低下する。ただし、フィルムの膜厚が薄すぎると均質な製膜が困難であり、膜厚バラツキが大きくなる（悪化する）。

[0041] セルロースエステルのアシル基の置換度が小さいほど位相差発現性が向上するため、薄膜化が可能となる。一方で、アシル基の置換度が小さすぎると、耐久性が悪化するおそれがあり好ましくない。

[0042] 一方、セルロースエステルのアシル基の置換度が大きいほど位相差が発現しないため、製膜の際に延伸倍率を増加させる必要があるが、高延伸倍率で均一に延伸させることは難しく、このため、膜厚バラツキが大きくなる（悪化する）。また、 R_t 湿度変動はセルロースのカルボニル基に水分子が配位することで生じるため、アシル基の置換度が高い、すなわち、セルロース中のカルボニル基が多いほど、 R_t 湿度変動が悪くなる傾向がある。

[0043] 本発明では、上記知見に基づき、（a）ドープや溶融物の流延条件（フィルムの膜厚）、（b）延伸条件、（c）セルロースエステルのアシル基の種類および置換度、（d）レターデーション上昇剤の種類および添加量、（e）可塑剤の種類および添加量を制御することにより、（1）膜厚、（2）膜厚バラツキ、（3） R_t 湿度変動を所望の範囲とすることができる。

[0044] また、本形態の位相差フィルムはE Zコントラストで測定した水浸漬部の

L*／非浸漬部のL*が1.05以上1.80以下であることが好ましい。かかる場合には、大面積であっても色ムラが抑制された位相差フィルムが得られる。水浸漬部のL*／非浸漬部のL*は、色ムラを一層抑制する点から、より好ましくは1.05以上1.55以下であり、さらに好ましくは1.05以上1.30以下である。なお、水浸漬部のL*／非浸漬部のL*の評価は下記の手順で行う。

[0045] (水浸漬部のL*／非浸漬部のL*の評価)

市販のVA型液晶表示装置（SONY製KDL-40EX720）を用い、液晶セルの表側偏光板を剥離し、本形態の位相差フィルムを用いて構成した評価用偏光板を基材レス両面テープで貼り付ける。液晶表示装置を寝かせて台の上などに置き、ベンコット（旭化成せんい社製）を評価用偏光板の一部に載せて水を含ませる。ベンコットが乾かないよう100 μ mPETで覆い、テレビにPCから黒表示の信号を入力、テレビの電源ONで24時間放置する（室温は23℃に設定、パネル温度は38℃）。24時間後、ベンコットを取り除く。ベンコットのあった部分のL*を水浸漬部のL*としてEZコントラスト（ELDIM社製）で測定する。ベンコットの無い部分のL*を非浸漬部のL*としてEZコントラストで測定する。なお、EZコントラストでの測定はTVを黒表示にしてカラーモードにて行う。水浸漬の条件はパネルの電源をONにし、かつ水を十分にしみ込ませたベンコットを貼り付けた状態で24時間置くものとする。

[0046] 本形態に係る位相差フィルムは、セルロースエステルを主成分とし、必要に応じて、（a）レターデーション上昇剤、（b）可塑剤、（c）水素結合性化合物、および（d）他の任意成分等のその他の添加剤をさらに含んで構成される。なお、本発明のフィルムにおいて「主成分」とは、フィルム全体の50質量%以上を占める成分であることをいい、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上である。

[0047] <セルロースエステル>

本明細書において、セルロースエステルとは、セルロースを構成する β -

1, 4 結合しているグルコース単位中の 2 位、3 位および 6 位の水酸基（—OH）の水素原子の一部または全部がアシル基で置換されたセルロースアシレート樹脂をいう。

[0048] 本形態のフィルムに含まれるセルロースエステルは特に限定されないが、炭素数 2 ～ 22 程度の直鎖または分岐のカルボン酸のエステルであることが好ましい。エステルを構成するカルボン酸は脂肪族カルボン酸でもよいし、環を形成してもよく、芳香族カルボン酸でもよい。例えば、セルロースの水酸基部分の水素原子が、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、ラウロイル基、ステアロイル等の炭素数 2 ～ 22 のアシル基で置換されたセルロースエステルが挙げられる。エステルを構成するカルボン酸（アシル基）は、置換基を有してもよい。エステルを構成するカルボン酸は、特に炭素数が 6 以下の低級脂肪酸であることが好ましく、炭素数が 3 以下の低級脂肪酸であることがさらに好ましい。なお、セルロースエステル中のアシル基は単一種であってもよいし、複数のアシル基の組み合わせであってもよい。

[0049] 好ましいセルロースエステルの具体例には、セルロースアセテート（DAC、TAC）のほか、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートブチレートのようなアセチル基の他にプロピオネート基またはブチレート基が結合したセルロースの混合脂肪酸エステルが挙げられる。これらのセルロースエステルは単一種を使用してもよいし、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0050] （アシル基の種類・置換度）

セルロースエステルは総置換度が 2.1 ～ 2.5 であることが好ましい。当該範囲とすることによって、環境変動（特に湿度による R_{th} 変動）を抑制するとともに、膜厚の均一性が向上しうる。より好ましくは、製膜の際の流延性および延伸性を向上させ、膜厚の均一性が一層向上する観点から、2.15 ～ 2.35 である。

[0051] より具体的には、セルロースエステルは、下記式 (a) および (b) をともに満足する。式中、Xはアセチル基の置換度、Yはプロピオニル基またはブチリル基の置換度、若しくはその混合物の置換度である。

[0052] 式 (a) $2.1 \leq X + Y \leq 2.5$

式 (b) $0 \leq Y \leq 1.5$

セルロースエステルは、セルロースアセテート ($Y=0$)、および、セルロースアセテートプロピオネート (CAP) (Y ; プロピオニル基、 $Y>0$) がより好ましく、さらに好ましくは膜厚バラツキを低減させる点から $Y=0$ であるセルロースアセテートである。特に好ましく用いられるセルロースアセテートは、位相差発現性、 R_t 湿度変動、膜厚バラツキを所望の範囲とする点から $2.1 \leq X \leq 2.5$ (一層好ましくは $2.15 \leq X \leq 2.35$) のセルロースジアセテート (DAC) である。また、 $Y>0$ の場合には、特に好ましく用いられるセルロースアセテートプロピオネート (CAP) は、 $0.95 \leq X \leq 2.25$ 、 $0.1 \leq Y \leq 1.2$ 、 $2.15 \leq X + Y \leq 2.35$ である。

[0053] 上述のセルロースアセテート若しくはセルロースアセテートプロピオネートを用いることで、レターデーションに優れ、機械強度、環境変動に優れた位相差フィルムが得られる。

[0054] なお、アシル基の置換度は、1 グルコース単位あたりのアシル基の平均数を示し、1 グルコース単位の2位、3位および6位の水酸基の水素原子のいくつがアシル基に置換されているかを示す。従って、最大の置換度は3.0であり、この場合には2位、3位および6位の水酸基の水素原子がすべてアシル基で置換されていることを意味する。これらアシル基は、グルコース単位の2位、3位、6位に平均的に置換していてもよいし、分布をもって置換していてもよい。置換度は、ASTM-D817-96に規定の方法により求められる。

[0055] 所望の光学特性を得るために置換度の異なるセルロースアセテートを混合して用いてもよい。異なるセルロースアセテートの混合比は特に限定されな

い。

[0056] セルロースエステルの数平均分子量 (M_n) は $6 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$ の範囲、さらには $7 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ の範囲であると得られるフィルムの機械的強度が高くなるから好ましい。セルロースエステルの数平均分子量 M_n は、下記の測定条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いた測定により算出する。

[0057] 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本接続して使用する)
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: 1.0 ml/min
校正曲線: 標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン (東ソー (株) 製) $M_w = 1000000 \sim 500$ の13サンプルによる校正曲線を使用する。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

[0058] セルロースエステルの原料セルロースは、特に限定されないが、綿花リントー、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。

[0059] セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなどの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樹脂を合成する。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樹脂ができあがる。具体的には特開平 10-45804 号に記載の方法を参考にして合成することができる。

[0060] 市販品としては、ダイセル社 L20、L30、L40、L50、イーストマンケミカル社の Ca398-3、Ca398-6、Ca398-10、Ca398-30、Ca394-60S 等が挙げられる。

[0061] <その他の添加剤>

(a) レターデーション上昇剤

本形態のフィルムは、レターデーションを制御することを目的として、少なくとも 1 種のレターデーション上昇剤を含有することが好ましい。

[0062] レターデーション上昇剤（レターデーション発現剤ともいう）とは、フィルムのレターデーション値を上昇させる機能を有する化合物をいう。具体的には、セルロースエステル 100 質量部に対して化合物を 3 質量部含有したフィルムの測定波長 590 nm における厚さ方向のレターデーション値 $R_t(590)$ が、未添加のフィルムと比べて 1.1 倍以上の値を示す機能を有する化合物をいう。

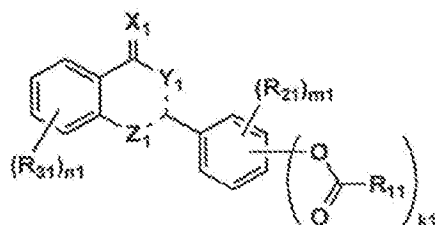
[0063] 本形態のフィルムに含まれるレターデーション上昇剤としては特に制限されない。好ましい一実施形態において、レターデーション上昇剤は、下記一般式 (1) で表される化合物を含む。このように、ベンゾオキサジノン骨格に対して、特定の位置に置換するフェニル基に $-OCO-$ を連結基として置換基を導入した化合物を用いることで、セルロースエステルとの相互作用が向上し、相溶性、および配向性が向上して、レターデーション発現性の高い位相差フィルムを得ることができる。さらに、一般式 (1) で表される化合物は、セルロースエステルと水素結合を形成することから、水分子の配位を

抑制して優れた耐湿熱性を発現する。よって、当該フィルムは、液晶表示装置の湿度変動による色ムラを効果的に改善できる。

[0064] (一般式(1)で表される化合物)

[0065] [化1]

一般式(1)

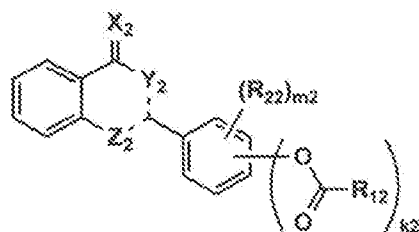


[0066] (一般式(1)において、 X_1 は酸素原子または硫黄原子を表し、 Y_1 は酸素原子、硫黄原子、窒素原子または NR_{41} を表し、 Z_1 は酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を表す。 R_{11} 、 R_{21} および R_{31} はそれぞれ置換基を表す。 R_{41} は水素原子または置換基を表す。 k_1 は1～5の整数を表す。 m_1 は0～4の整数を表す。 n_1 は0～4の整数を表す。破線部は単結合(—)または2重結合(=)を表す。)

レターデーション上昇剤は、より好ましくは相溶性の点から下記一般式(2)で表される化合物を含み、さらに好ましくは耐光性の点から下記一般式(3)で表される化合物を含み、特に好ましくは位相差発現性の点から下記一般式(4)で表される化合物を含む。

[0067] [化2]

一般式(2)

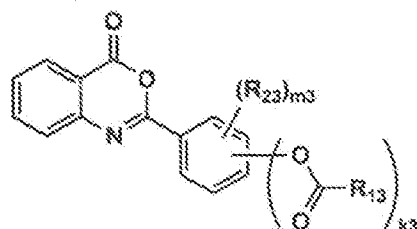


[0068] (一般式(2)において、 X_2 は酸素原子または硫黄原子を表し、 Y_2 は酸素原子、硫黄原子、窒素原子または NR_{42} を表し、 Z_2 は酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を表す。 R_{12} 、 R_{22} は置換基を表す。 R_{42} は水素原子または

置換基を表す。k₂は1～5の整数を表す。m₂は0～4の整数を表す。n₂は0～4の整数を表す。破線部は単結合（—）または2重結合（=）を表す。）

[0069] [化3]

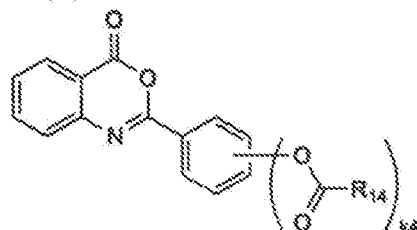
一般式(3)



[0070] （一般式（3）において、R₁₃およびR₂₃は置換基を表す。k₃は1～5の整数を表す。m₃は0～4の整数を表す。）。

[0071] [化4]

一般式(4)



[0072] （一般式（4）において、R₁₄は置換基を表す。k₄は1～5の整数を表す。）

前記一般式（1）において、R₁₁は置換基を表す。R₁₁で表される置換基としては、炭素数1～12のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、1-エチルペンチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、ドデシル基等）、炭素数1～12のフッ化アルキル基（例えば、トリフルオロメチル基等）、炭素数3～12のシクロアルキル基（例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等）、炭素数6～12のアリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）、炭素数1～12のアルキルオキシ基（アルコキシ基）（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、t-ブ

トキシ基、イソペンチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等)、炭素数6~12のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフトキシ基等)、炭素数1~12のアルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基等)、炭素数6~12のアリールアミノ基(例えば、フェニルアミノ基等)、炭素数1~12のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、炭素数6~12のアリールチオ基(例えば、フェニルチオ基等)、炭素数1~12のヘテロ環基(ヘテロアリール基)(例えば、ピリジル基、ピリミジル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、イミダゾリル基等)、炭素数2~12のアルケニル基(例えば、ビニル基、2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-2-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、スチリル基等)、炭素数1~12のアルキニル基(例えば、プロパルギル基等)、炭素数2~12のアルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等)、アミノ基などを挙げることができる。

[0073] R_{11} が表す置換基は、更に、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等)、フッ化アルキル基(例えば、トリフルオロメチル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、ヘテロ環基(ヘテロアリール基)(例えば、ピリジル基、ピリミジル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、イミダゾリル基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、2-プロペニル基、

3-ブテニル基、1-メチル-2-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、スチリル基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、アルキニル基(例えば、プロパルギル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基等)、アルキルスルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基等)、アリールスルフィニル基(例えば、フェニルスルフィニル基等)、ホスホノ基、アシル基(例えば、アセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、ブチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等)、シアノ基、アルキルオキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、シロキシ基、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホン酸基又はその塩、アミノカルボニルオキシ基、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基等)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ基、クロロフェニルアミノ基、トリイジノ基、アニシジノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、イミド基、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウ

レイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニルアミノ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基等)、カルバメート基(例えば、メチルカルバメート基、フェニルカルバメート基)、アルキルオキシフェニル基(例えば、メトキシフェニル基等)、アシルオキシフェニル基(例えば、アセチルオキシフェニル基等)、チオウレイド基、カルボキシ基、カルボン酸の塩、ヒドロキシ基、メルカプト基、ニトロ基などのさらなる置換基で、複数置換されていてもよく、隣り合う置換基同士が結合して環を形成してもよい。なお、上記において、同一の置換基で置換されることはない。すなわち、置換のアルキル基は、アルキル基で置換されることはない。

[0074] R_{11} の好ましい例としては、炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、炭素数1~12のアルキルオキシ基、炭素数6~12のアリール基、炭素数6~12のアリールオキシ基、アミノ基、炭素数1~12のアルキルアミノ基、炭素数6~12のアリールアミノ基、炭素数1~12のアルキルチオ基が挙げられ;炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、炭素数1~12のアルキルオキシ基、炭素数6~12のアリール基、炭素数6~12のアリールオキシ基、炭素数1~12のアルキルチオ基がより好ましく;炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルキルオキシ基、炭素数6~12のアリール基、炭素数6~12のアリールオキシ基がさらに好ましく;炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルキルオキシ基が特に好ましく、炭素数1~12のアルキル基が最も好ましい。特に、 R_{11} がアルキル基である場合、炭素数が1~8のアルキル基が好ましく。炭素数1~4のアルキル基がさらに好ましい。 R_{11} をこれらの置換基とすることで、化合物(セルロースエステルとレターデーション上昇剤)の相溶性が向上し、内部ヘイズが低く、高いレターデーション

ン値を発現するフィルムとなる。

[0075] 前記一般式(1)において、 R_{21} および R_{31} はそれぞれ置換基を表す。 R_{21} および R_{31} で表される置換基としては、炭素数1～12のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、1-エチルペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、ドデシル基等)、炭素数1～12のフッ化アルキル基(例えば、トリフルオロメチル基等)、炭素数3～12のシクロアルキル基(例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等)、炭素数6～12のアリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、炭素数1～12のヘテロ環基(ヘテロアリール基)(例えば、ピリジル基、ピリミジル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、イミダゾリル基等)、炭素数1～12のアシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、炭素数1～12のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、炭素数6～12のアリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、炭素数2～12のアルケニル基(例えば、ビニル基、2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-2-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、スチリル基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、炭素数2～12のアルキニル基(例えば、プロパルギル基等)、炭素数1～12のアルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等)、炭素数6～12のアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基等)、炭素数1～12のアルキルスルホニルオキシ基(例えば、メチルスルホニルオキシ基、エチルスルホニルオキシ基等)、炭素数6～12のアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニルオキシ基、ナフチルスルホニルオキシ基等)、炭素数1～12のアルキルスルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基等)、炭素数6～12のアリ

ールスルフィニル基（例えば、フェニルスルフィニル基等）、ホスホノ基、炭素数1～12のアシル基（例えば、アセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基等）、カルバモイル基（例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、エチルアミノカルボニル基、ブチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等）、シアノ基、炭素数1～12のアルキルオキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基、イソペンチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ等）、炭素数6～12のアリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等）、シロキシ基、炭素数1～12のアシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、スルホン酸基またはその塩、アミノカルボニルオキシ基、アミノ基、炭素数1～12のアルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基等）、アニリノ基（例えば、フェニルアミノ基、クロロフェニルアミノ基、トリイジノ基、アニシジノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等）、イミド基、ウレイド基（例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等）、炭素数2～12のアルコキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニルアミノ基等）、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基（例

例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル等)、炭素数7～12のアリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基等)、カルバメート基(例えば、メチルカルバメート基、フェニルカルバメート基)、炭素数7～12のアルキルオキシフェニル基(例えば、メトキシフェニル基等)、炭素数7～12のアシルオキシフェニル基(例えば、アセチルオキシフェニル基等)、チオウレイド基、カルボキシ基、カルボン酸の塩(カルボキシ基がナトリウムイオン、カリウムイオン等の陽イオンと塩を形成して存在していてもよい)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ニトロ基などが含まれる。

[0076] 一般式(1)における R_{21} 及び R_{31} が表す置換基は、さらに同様の基でさらに複数置換されていてもよく、隣り合う置換基同士が結合して環を形成してもよい。さらなる置換基としては、 R_{11} におけるさらなる置換基として例示した基を同様に用いられる。ただし、上記において、同一の置換基で置換されることはない。すなわち、置換のアルキル基は、アルキル基で置換されることはない。

[0077] R_{21} の好ましい例としては、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～12のアルキルオキシ基、炭素数6～12のアリール基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数1～12のアシル基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素数7～12のアリールオキシカルボニル基、アミノ基、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数1～12のアルキルチオ基、ハロゲン原子が好ましく；炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～12のアルキルオキシ基、炭素数6～12のアリール基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数1～12のアシル基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素数7～12のアリールオキシカルボニル基、ハロゲン原子がさらに好ましく；炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルキルオキシ基、炭素数1～12のアシル基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基が特に好ましい。 R_{21} をこれらの置換基とすることで、化合物(セルロ

ースエステルとレターデーション上昇剤)の相溶性が向上し、内部ヘイズが低く、ブリードアウトが抑制された、高いレターデーション値を発現するフィルムとなる。

[0078] R_{31} の好ましい例としては、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～12のアルキルオキシ基、炭素数6～12のアリール基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数1～12のアシル基、炭素数1～12のアシルオキシ基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素数7～12のアリールオキシカルボニル基、アミノ基、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数1～12のアルキルチオ基、ハロゲン原子が好ましく；炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～12のアルキルオキシ基、炭素数6～12のアリール基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数1～12のアシル基、炭素数1～12のアシルオキシ基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素数7～12のアリールオキシカルボニル基、アミノ基、炭素数1～12のアルキルチオ基、ハロゲン原子がさらに好ましく；炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルキルオキシ基、炭素数6～12のアリール基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数1～12のアシル基、炭素数1～12のアシルオキシ基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素数7～12のアリールオキシカルボニル基が特に好ましい。 R_{31} をこれらの置換基とすることで、化合物(セルロースエステルとレターデーション上昇剤)の相溶性が向上し、内部ヘイズが低く、ブリードアウトが抑制された、高いレターデーションのフィルムとなる。

[0079] R_{41} は水素原子または置換基を表し、置換基としては R_{21} および R_{31} と同様の基が挙げられる。

[0080] R_{41} の好ましい例としては水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアシル基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素数7～12のアリールオキシカルボニル基が好ましく；水素原子、炭素数1～12の

アルキル基、炭素数 3 ～ 12 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリー
ル基、炭素数 1 ～ 12 のアシル基がさらに好ましく、炭素数 1 ～ 12 のアル
キル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基、炭素数 1 ～ 12 のアシル基が特に好
ましい。これらのような基を導入することで化合物の相溶性が向上し、内部
ヘイズが低く、ブリードアウトが抑制された、高いリターデーションのフィ
ルムとなる。

[0081] 一般式 (1) において、 k_1 は 1 ～ 5 の整数を表す。 k_1 で表される整数
としては位相差発現性及び相溶性の観点から 1 ～ 4 の範囲が好ましく、1 ～
3 の範囲がさらに好ましく、1 が特に好ましい。

[0082] 一般式 (1) においてベンゼン環に $-OCO-$ が置換する置換位置として
は、ベンゾオキサジノン骨格との結合部位を 1 位としたときに、3 位、4 位
、5 位に置換することが好ましく、4 位に置換することがさらに好ましい。
これらの位置に置換することで高いリターデーションが発現する。

[0083] 一般式 (1) における m_1 は 0 ～ 4 の整数を表す。 m_1 で表される整数と
しては位相差発現性の観点から、0 ～ 3 の範囲がさらに好ましく、0 が特に
好ましい。

[0084] 一般式 (1) において、 n_1 は 0 ～ 4 の整数を表す。 n_1 で表される整数
としては相溶性の観点から、0 ～ 3 の範囲がより好ましく、0 または 1 がさ
らに好ましく、0 が特に好ましい。

[0085] 一般式 (1) において、 X_1 は酸素原子または硫黄原子を表す。中でも、 X_1
は耐光性の観点から酸素原子が好ましい。

[0086] 一般式 (1) において、 Y_1 は酸素原子 ($-O-$)、硫黄原子 ($-S-$)、
窒素原子 ($-N=$) または $NR_{4,1}$ を表す。中でも、 Y_1 は耐光性の観点から酸
素原子又は窒素原子又は $NR_{4,1}$ が好ましく、酸素原子又は窒素原子がさらに
好ましく、酸素原子が特に好ましい。

[0087] 一般式 (1) において、 Z_1 は酸素原子 ($-O-$)、窒素原子 ($-N=$)、
または硫黄原子 ($-S-$) を表す。中でも、 Z_1 は耐光性の観点から酸素原子
又は窒素原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。

[0088] 一般式(2)における X_2 、 Y_2 、 Z_2 、 R_{12} 、 R_{22} 、 R_{42} 、 k_2 、及び m_2 は、それぞれ一般式(1)における X_1 、 Y_1 、 Z_1 、 R_{11} 、 R_{21} 、 R_{41} 、 k_1 、及び m_1 と同様である。

[0089] 一般式(3)における R_{13} 、 R_{23} 、 k_3 、及び m_3 は、一般式(1)における R_{11} 、 R_{21} 、 k_1 、及び m_1 と同様である。

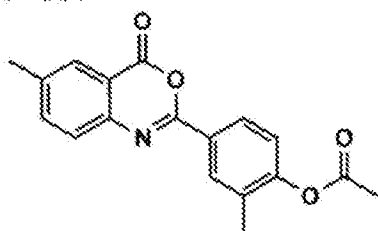
[0090] 一般式(4)における R_{14} 、及び k_4 は、一般式(1)における R_{11} 、 k_1 と同様である。

[0091] 以下に前記一般式(1)～(4)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明は下記具体例に何ら限定されるものではない。

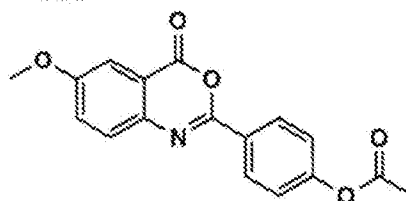
[0092]

[化5]

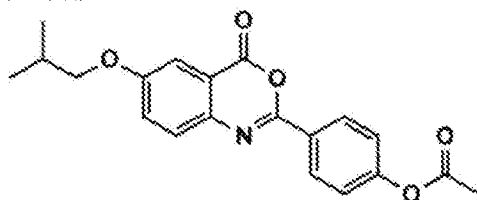
A-001



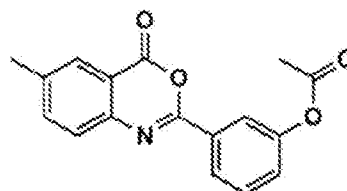
A-002



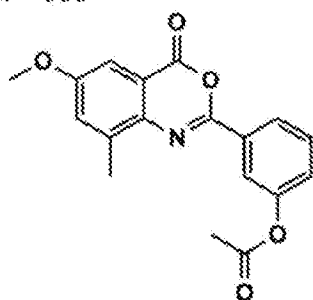
A-003



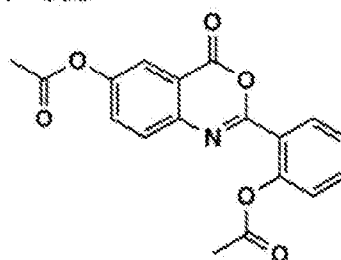
A-004



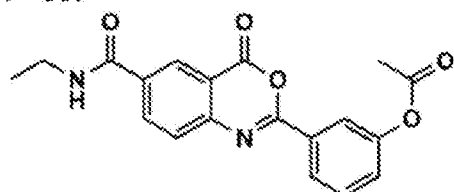
A-005



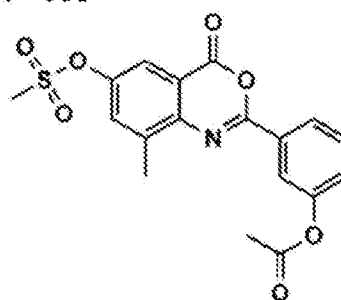
A-006



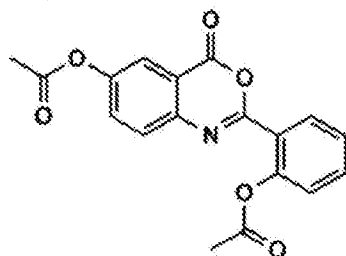
A-007



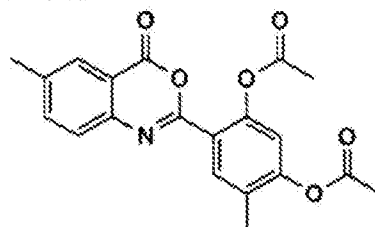
A-008



A-009



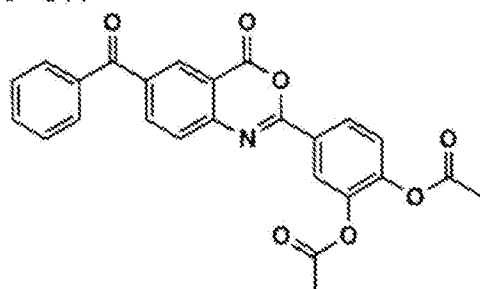
A-010



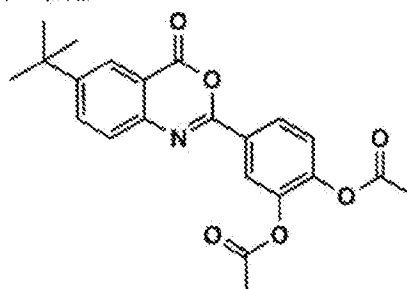
[0093]

[化6]

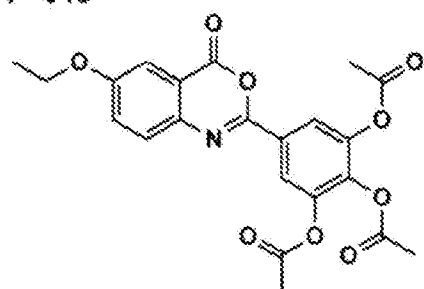
A-011



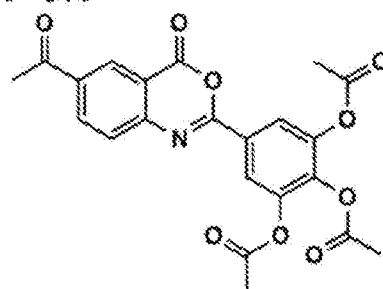
A-012



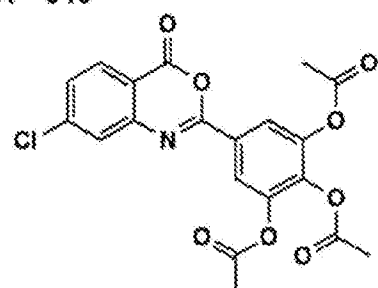
A-013



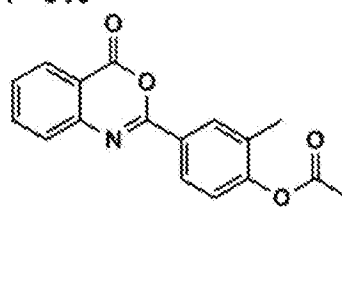
A-014



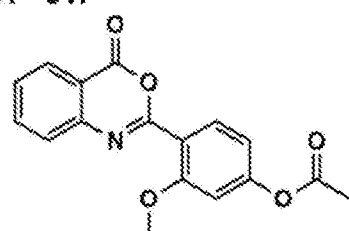
A-015



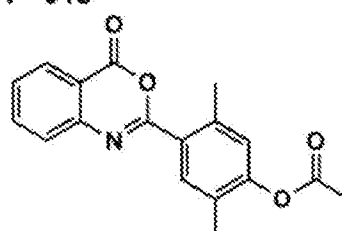
A-016



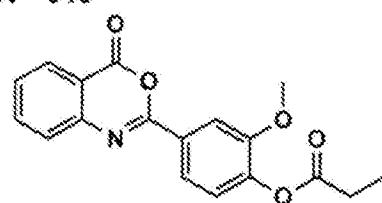
A-017



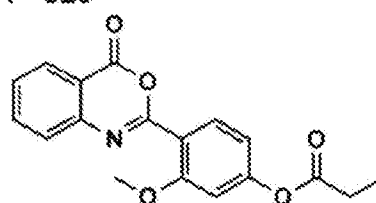
A-018



A-019



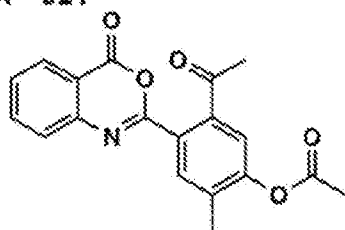
A-020



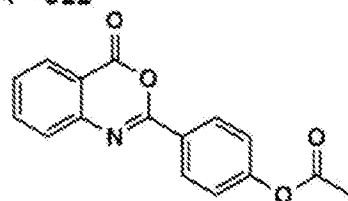
[0094]

[化7]

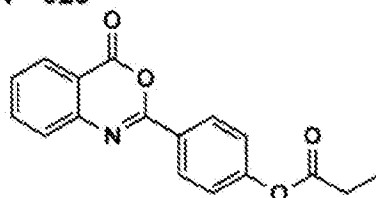
A-021



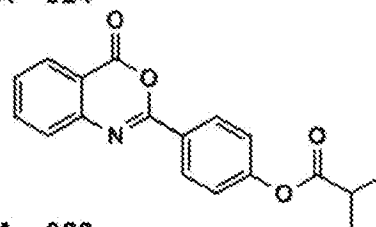
A-022



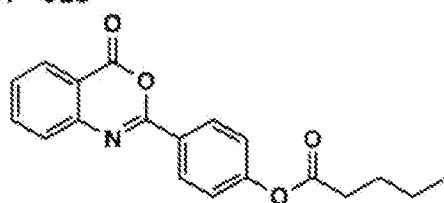
A-023



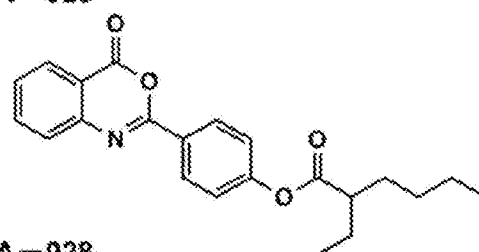
A-024



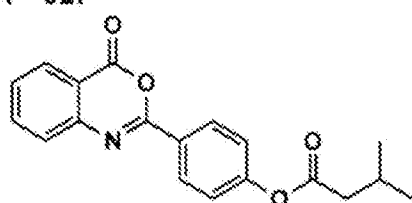
A-025



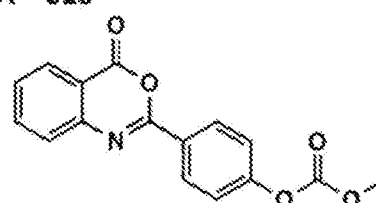
A-026



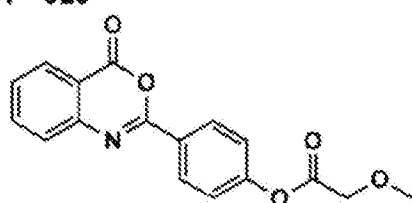
A-027



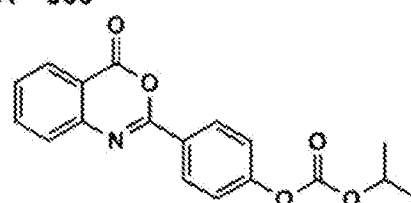
A-028



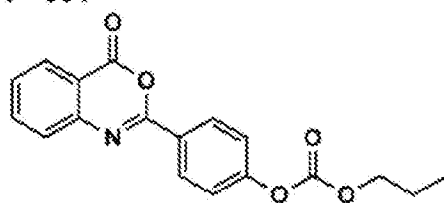
A-029



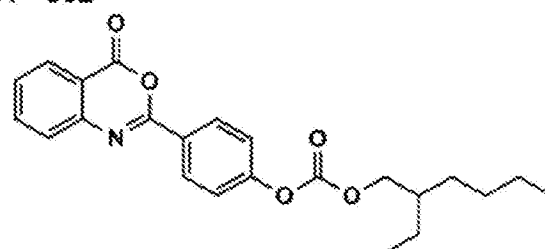
A-030



A-031



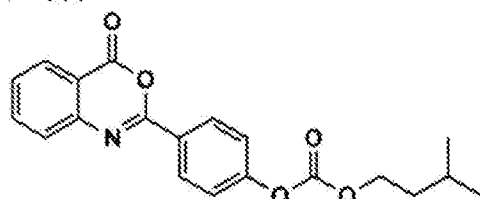
A-032



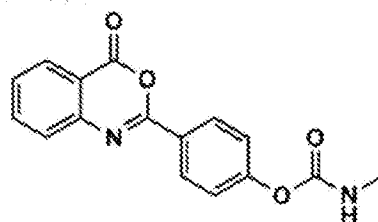
[0095]

[化8]

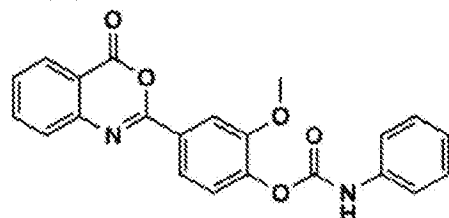
A-033



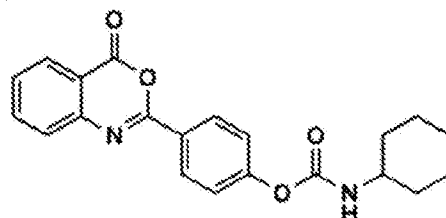
A-034



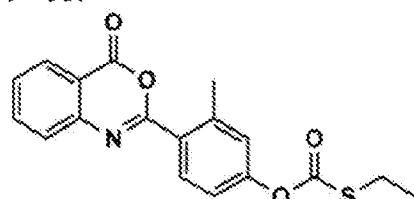
A-035



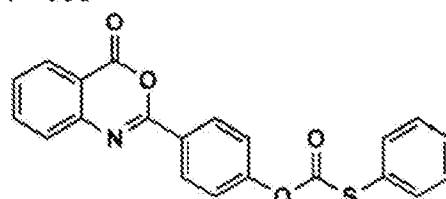
A-036



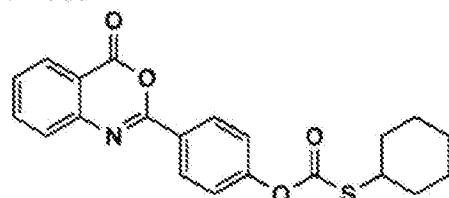
A-037



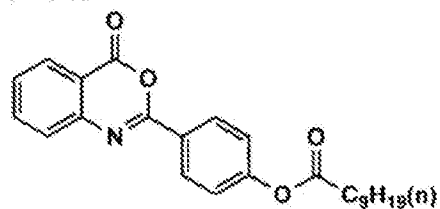
A-038



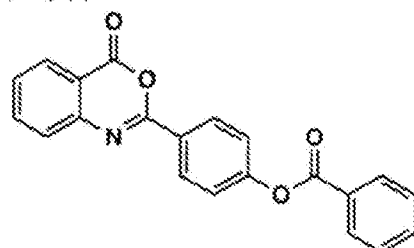
A-039



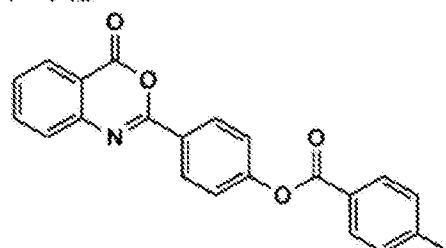
A-040



A-041



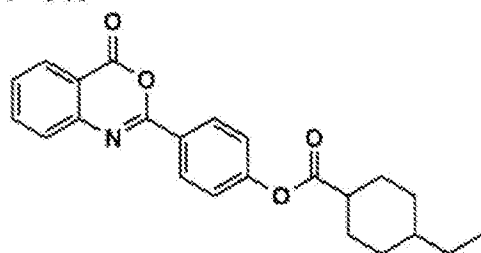
A-042



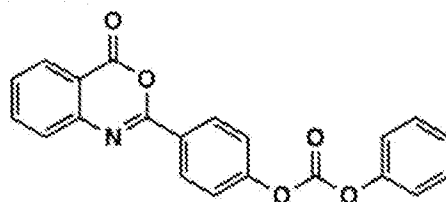
[0096]

[化9]

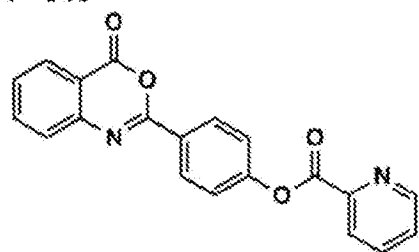
A-043



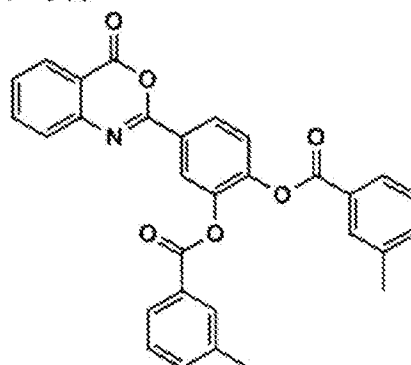
A-044



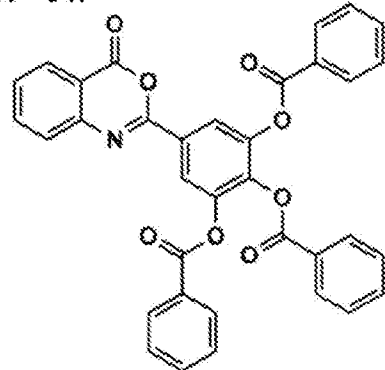
A-045



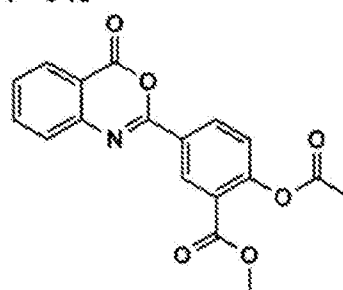
A-046



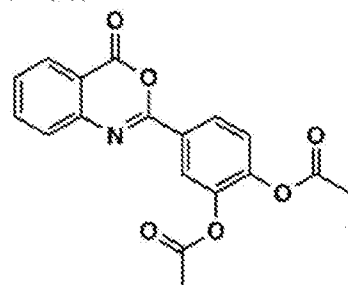
A-047



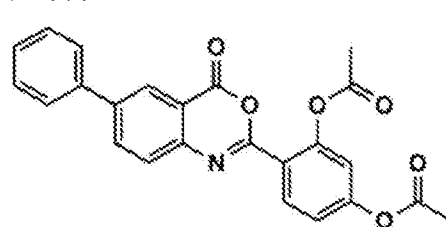
A-048



A-049



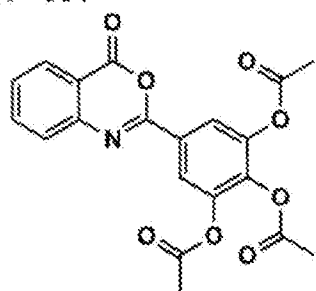
A-050



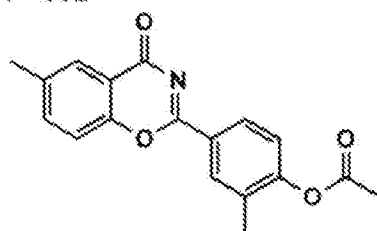
[0097]

[化10]

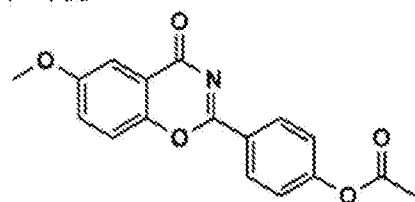
A-051



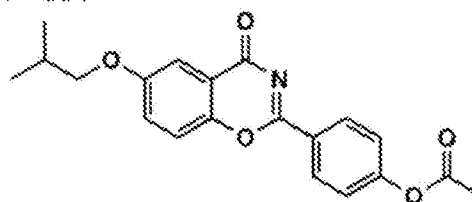
A-052



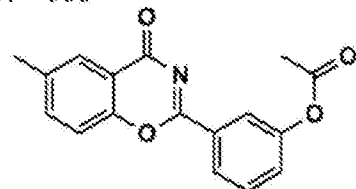
A-053



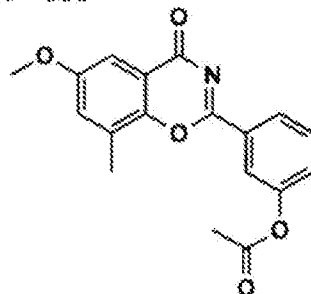
A-054



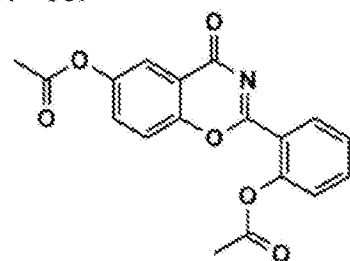
A-055



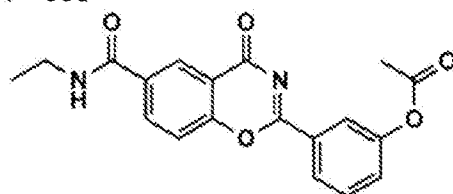
A-056



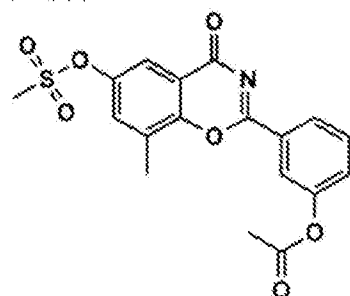
A-057



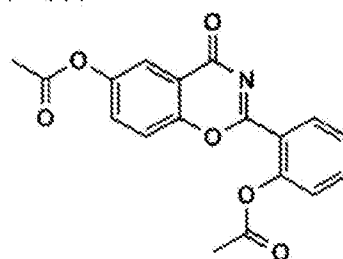
A-058



A-059



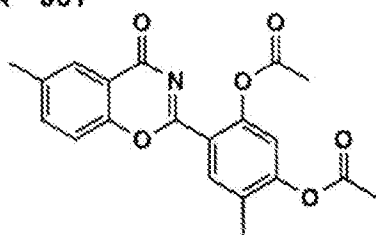
A-060



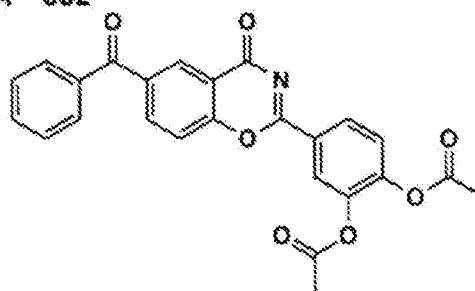
[0098]

[化11]

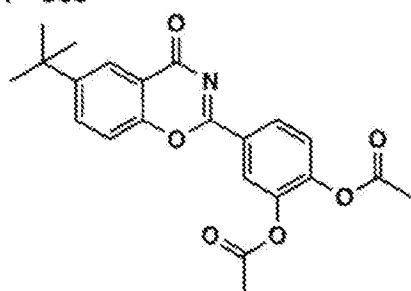
A-061



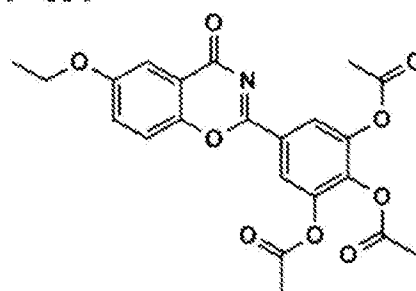
A-062



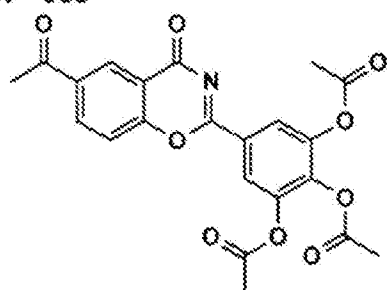
A-063



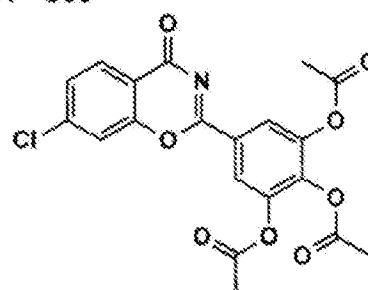
A-064



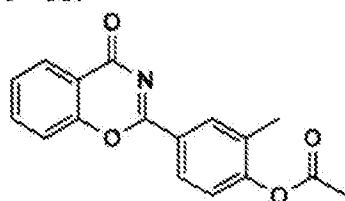
A-065



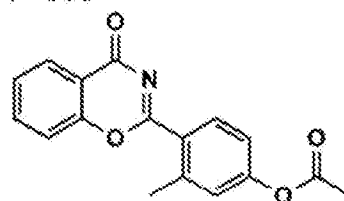
A-066



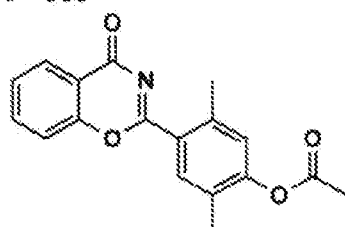
A-067



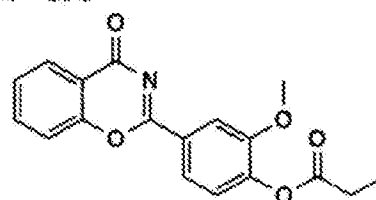
A-068



A-069



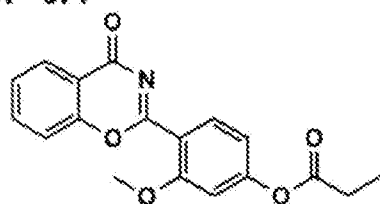
A-070



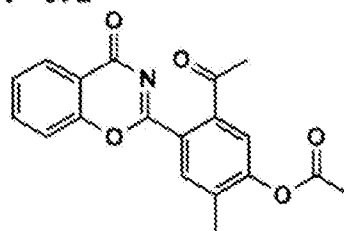
[0099]

[化12]

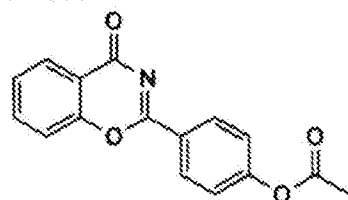
A-071



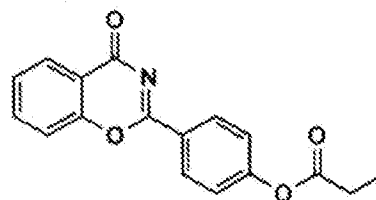
A-072



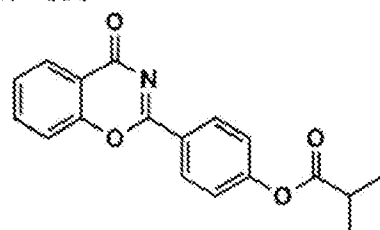
A-073



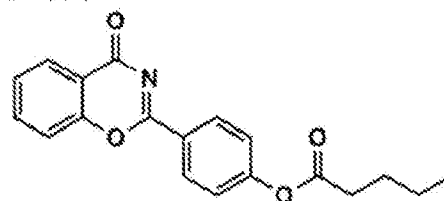
A-074



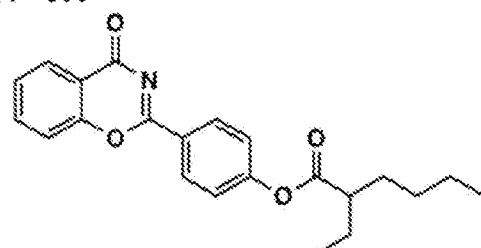
A-075



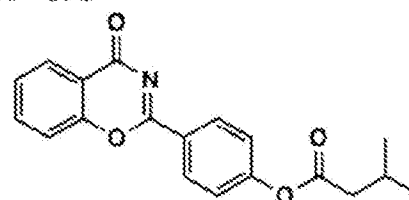
A-076



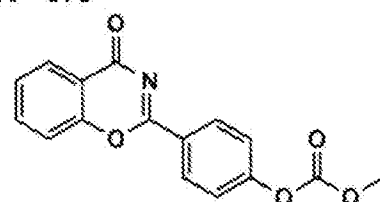
A-077



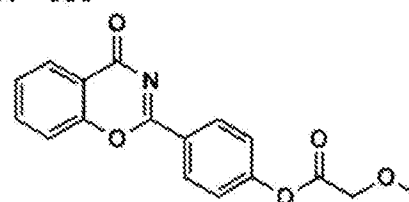
A-078



A-079



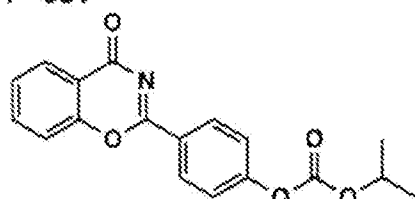
A-080



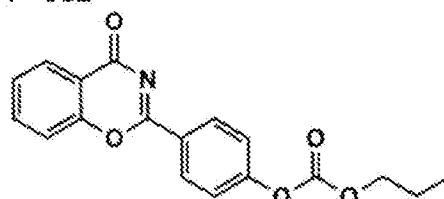
[0100]

[化13]

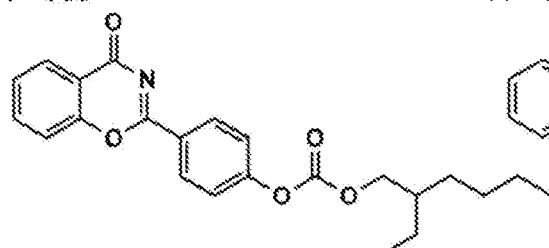
A-081



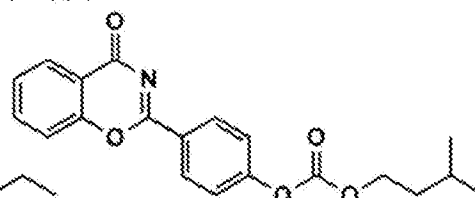
A-082



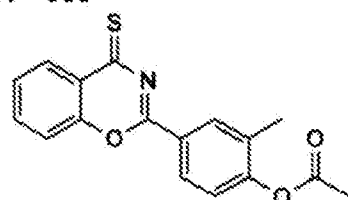
A-083



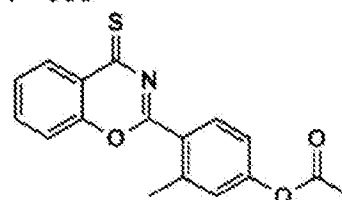
A-084



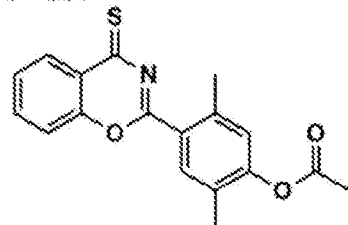
A-085



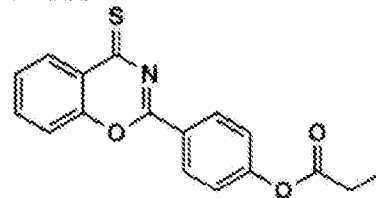
A-086



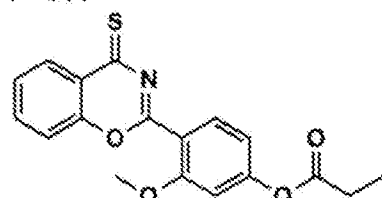
A-087



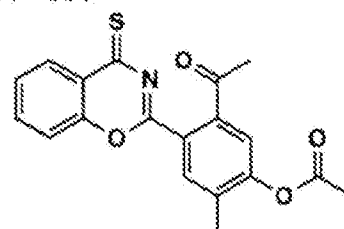
A-088



A-089



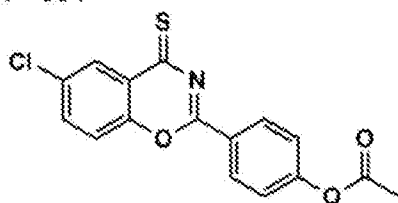
A-090



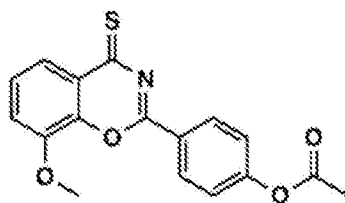
[0101]

[化14]

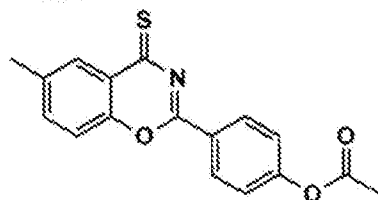
A-091



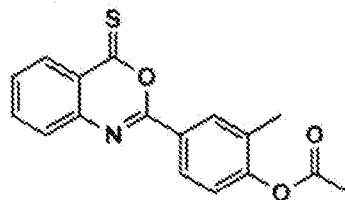
A-092



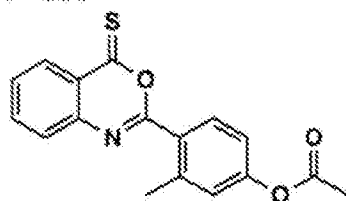
A-093



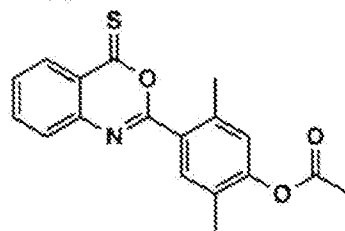
A-094



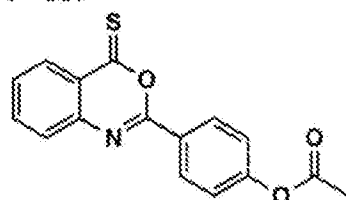
A-095



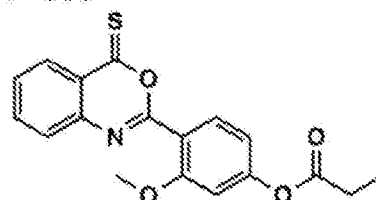
A-096



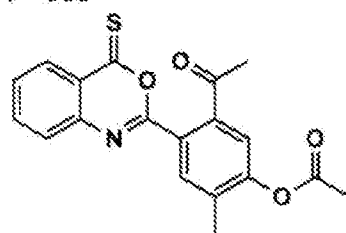
A-097



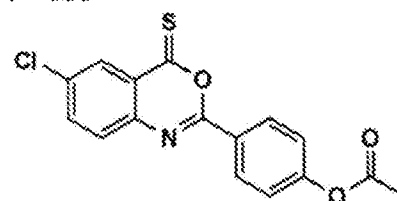
A-098



A-099



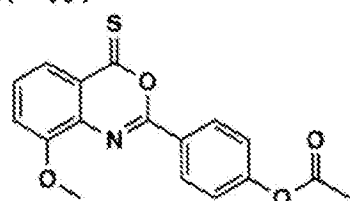
A-100



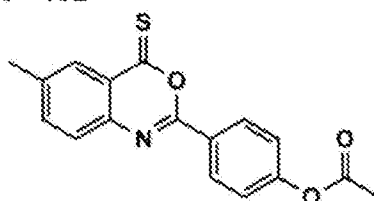
[0102]

[化15]

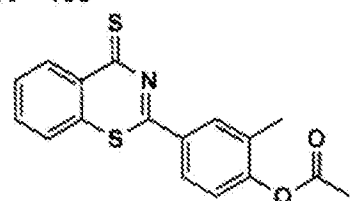
A-101



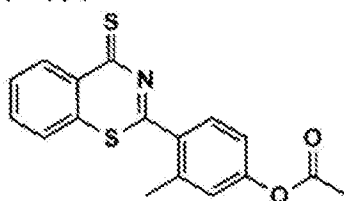
A-102



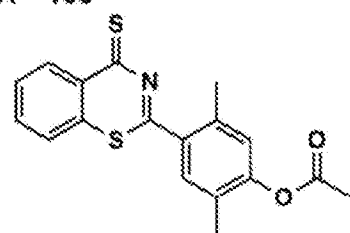
A-103



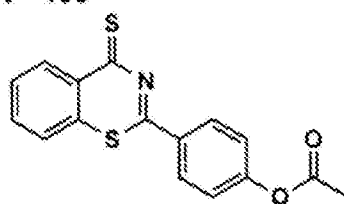
A-104



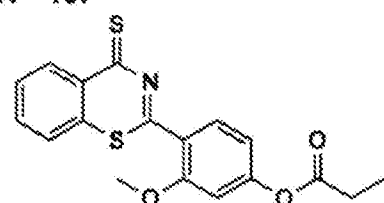
A-105



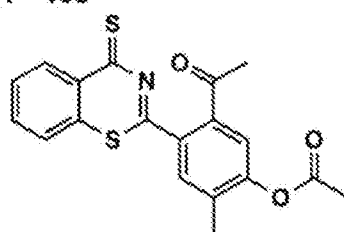
A-106



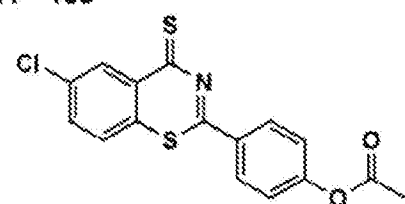
A-107



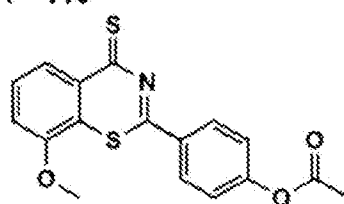
A-108



A-109



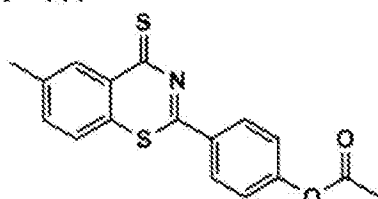
A-110



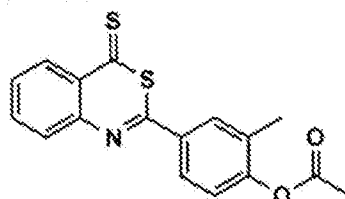
[0103]

[化16]

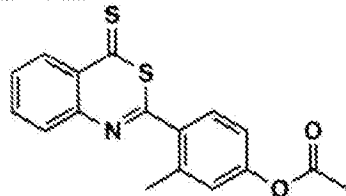
A-111



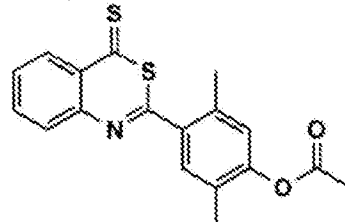
A-112



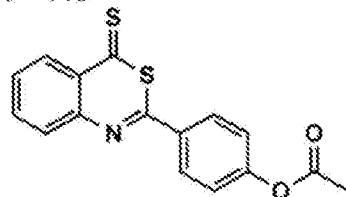
A-113



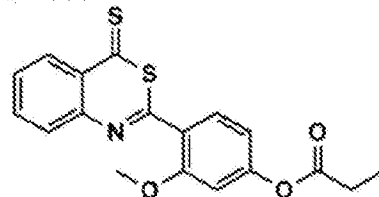
A-114



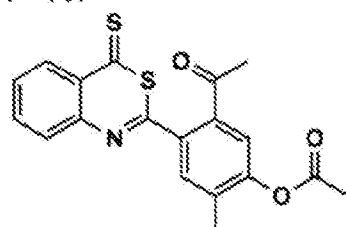
A-115



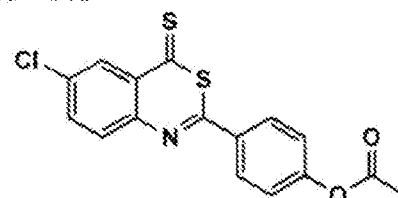
A-116



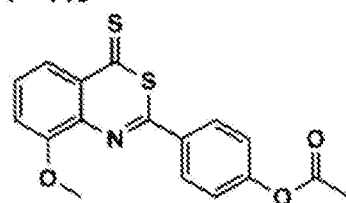
A-117



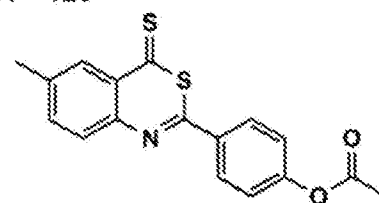
A-118



A-119



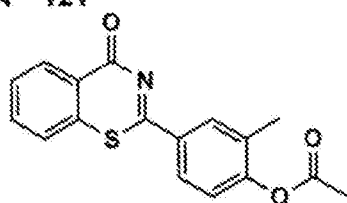
A-120



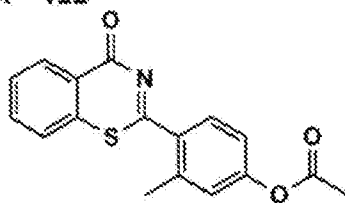
[0104]

[化17]

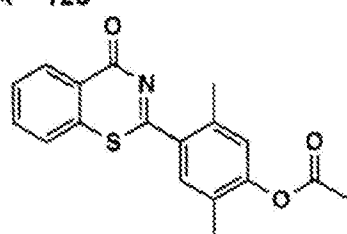
A-121



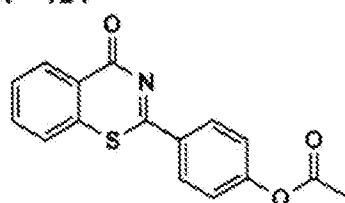
A-122



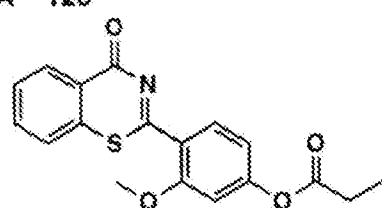
A-123



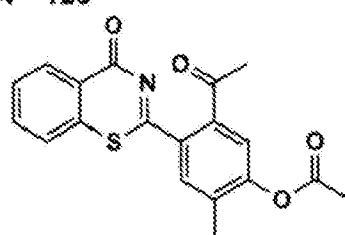
A-124



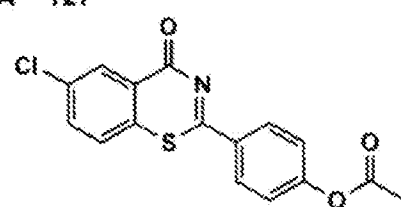
A-125



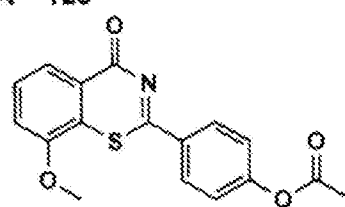
A-126



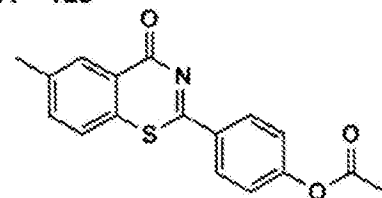
A-127



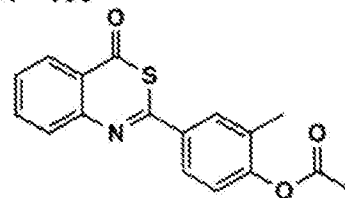
A-128



A-129



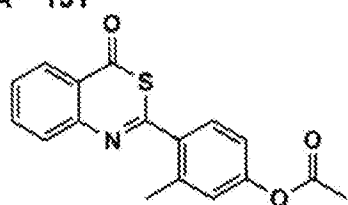
A-130



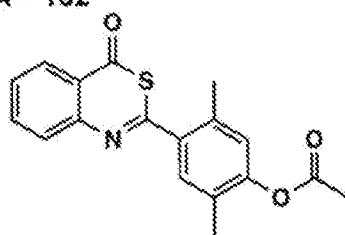
[0105]

[化18]

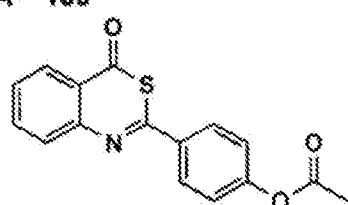
A-131



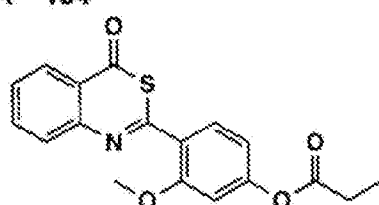
A-132



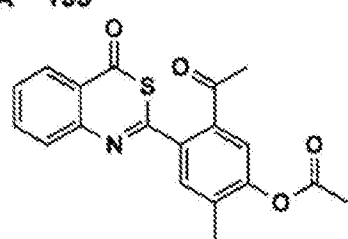
A-133



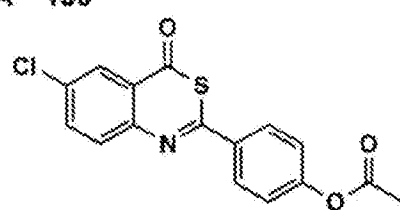
A-134



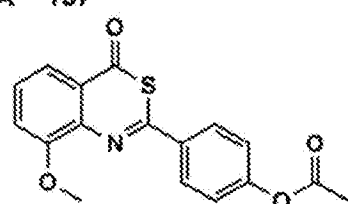
A-135



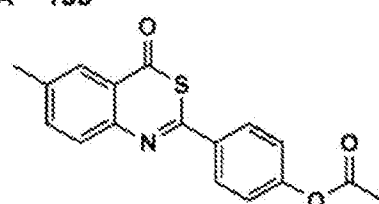
A-136



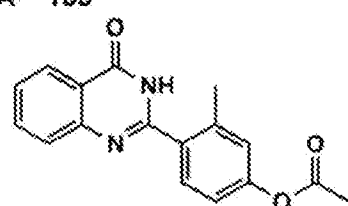
A-137



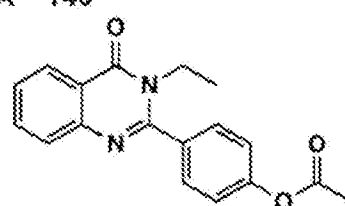
A-138



A-139



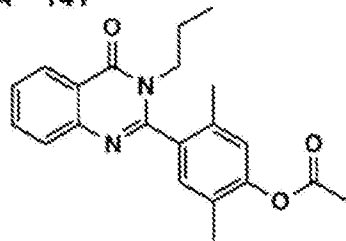
A-140



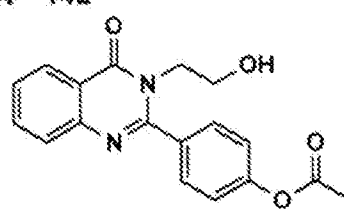
[0106]

[化19]

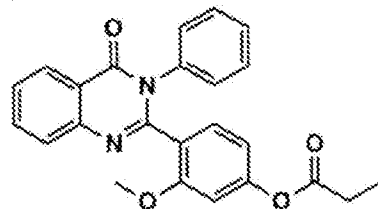
A-141



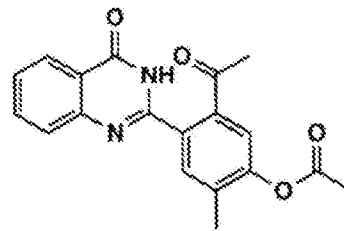
A-142



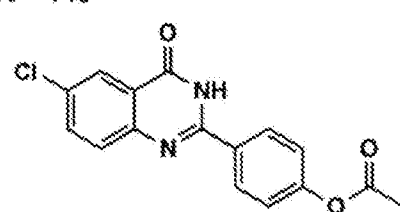
A-143



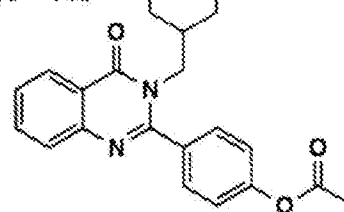
A-144



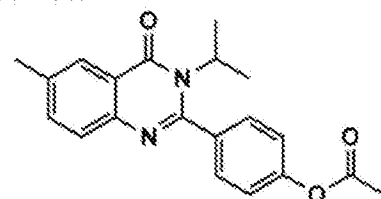
A-145



A-146



A-147



[0107] 本形態のフィルムが、セルロースエステルに加えて一般式（１）で表される化合物を含む場合、所望のレターデーションを得るために、一般式（１）で表される化合物がセルロースエステル中に添加されていることが好ましい。セルロースエステル中に添加されているとは、セルロースエステル中に溶解または分散されていることをいう。一般式（１）で表される化合物が、位相差フィルムの表面にのみ塗布されているだけでは、所望のレターデーションが得られないおそれがある。セルロースエステル中に添加されている形態とするには、セルロースエステルおよび当該化合物を混合したドープを調製し、これを溶液流延させる方法や、セルロースエステルおよび当該化合物の混合物を予め加熱溶融した溶融物を流延させる方法を用いればよい。

[0108] 本形態のフィルムにおける一般式（１）で表される化合物の使用量は特に制限されない。ただし、所望のレターデーションを得るために、一般式（１）で表される化合物を、セルロースエステル１００質量部に対して０．１～２０質量部の範囲内で含有することが好ましく、１～１５質量部の範囲内であることがより好ましく、１．５～１０質量部の範囲内であることがさらに好ましく、２～８質量部の範囲内であることが一層好ましく、３～７質量部の範囲であることが特に好ましい。この範囲内であれば、本発明のフィルムに十分なレターデーションを付与するとともに相溶性およびブリードアウト耐性が良好となる。

[0109] 上記一般式（１）で表される化合物は、セルロースエステル１００質量部に対して一般式（１）の化合物を３質量部含有した位相差フィルムの厚さ方向のレターデーション値 R_t （５９０）が、未添加のセルロースエステルフィルムと比べて１．１倍以上の値を示すが、１．２～１０倍の範囲であることがより好ましく、１．３～４倍の範囲であることがさらに好ましい。上記範囲の化合物を添加することで、レターデーション発現性に優れたフィルムを提供することができる。

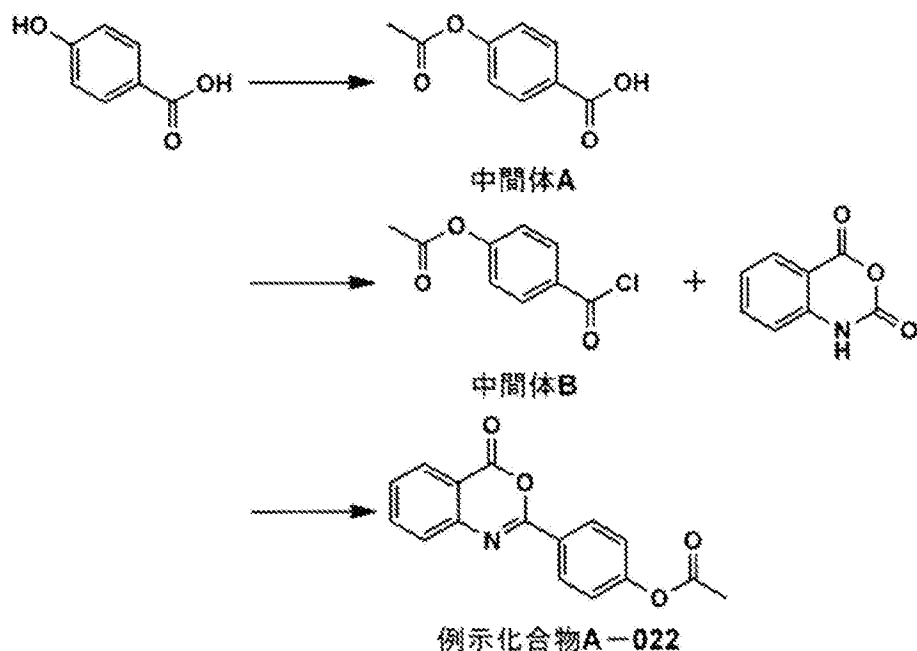
[0110] 〈一般式（１）で表される化合物の合成〉

一般式（１）で表される化合物は、一般的な方法で合成可能である。以下に例示化合物の合成例を記す。

[0111] （例示化合物Ａ－０２２の合成）

[0112]

[化20]



[0113] 2 L のナスフラスコに4-ヒドロキシ安息香酸56 g、1 N NaOH 水溶液800 ml を加えて40℃で攪拌、溶解して無水酢酸50 g を滴下した。1時間攪拌したのちに水冷して酢酸30 ml を加えた。1時間攪拌した後にろ過、水洗、乾燥することで中間体Aを54.5 g 得た。

[0114] 100 ml のナスフラスコに中間体Aを5.0 g、塩化チオニル3.0 ml、DMF 0.1 ml を加えて80℃で3時間加熱した。溶媒と塩化チオニルを減圧留去することで中間体Bを5.6 g 得た。

[0115] 200 ml のナスフラスコにピリジン50 ml、無水イサト酸を4.5 g を加えて50℃に加熱したのちに中間体B 5.6 g を滴下した。滴下終了後に外温を120℃まで昇温した。2時間後に室温まで冷却し、水100 ml を加えて1時間攪拌した。ろ過、メタノール洗浄後に乾燥することで粗精製物6.4 g を得た。粗精製物をカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：トルエン）により精製することで例示化合物A-022を3.8 g 得た。得られた例示化合物A-022はNMRおよびMassスペクトルにより同定した。

[0116] その他の一般式（1）で表される化合物も、本願明細書の開示と公知技術を参照して合成することができる。

[0117] 前記一般式（１）で表される化合物は１種のみを単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。また、本形態のフィルムは、前記一般式（１）で表される化合物を少なくとも１種以上含有することが好ましいが、前記一般式（１）で表される化合物に加えて、または、代えて前記一般式（１）以外の化合物を用いてレターデーションを付与することもできる。

[0118] <その他のレターデーション上昇剤>

その他のレターデーション上昇剤としては、例えば、特開２０１２－７０１５号における一般式（１）で表される化合物、特開２００５－３５２１３８号のレターデーション発現剤１、特許第３８９６４０４号の式（１）と式（１１）で表される化合物、特許第４２３４８２３号の芳香族環を少なくとも二つ有する化合物等が挙げられる。

[0119] （ｂ）可塑剤

本発明のフィルムはフィルムに加工性を付与する目的で少なくとも１種の可塑剤を含みうる。可塑剤は単独でまたは２種以上混合して用いることができる。

[0120] 可塑剤の中でも、下記糖エステル化合物、ポリエステル化合物、およびアクリル系化合物からなる群から選択される少なくとも１種の可塑剤を含むことが、透湿性の効果的な制御およびセルロースエステルとの相溶性を高度に両立できる観点から好ましい。

[0121] 当該可塑剤は、分子量が１５０００以下、さらには１００００以下であることが、耐湿熱性の改善とセルロースエステルとの相溶性を両立する観点から好ましい。当該分子量が１００００以下である化合物が重合体である場合は、重量平均分子量（ M_w ）が１００００以下であることが好ましい。好ましい分子量（ M_w ）の範囲は１００～１００００の範囲内であり、更に好ましくは、４００～８０００の範囲内である。

[0122] 可塑剤の重量平均分子量（ M_w ）は、下記の測定条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた測定により算出する。

[0123] 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本接続して使用する）

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） $M_w = 1000000 \sim 500$ の13サンプルによる校正曲線を使用する。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

[0124] 特に本発明の効果を得るためには、当該分子量が15000以下の化合物を、セルロースエステル100質量部に対して6～40質量部の範囲内で含有することが好ましく、10～20質量部の範囲内で含有させることがより好ましい。上記範囲内で含有させることにより、透湿性の効果的な制御とセルロースエステルとの相溶性を両立することができ、好ましい。

[0125] 〈糖エステル化合物〉

本形態においては、加水分解防止を目的として、セルロースエステル以外の糖エステル化合物を含有させることが好ましい。具体的には、糖エステル化合物として、ピラノース構造またはフラノース構造の少なくとも1種を1個以上12個以下有しその構造のOH基の全て若しくは一部をエステル化した糖エステル化合物を使用することが好ましい。

[0126] 本発明に係る糖エステル化合物の合成原料の糖の例としては、例えば以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、キシロース、あるいはアラビノース、ラクトース、スクロース、ニストース、1F-フラクトシルニストース、スタキオース、マルチトール、ラクチトール、ラクチュロース、セロビオース、マルトース、セロトリオース、マルトトリオース、ラフィノースあるいはkestose挙げられる。その他、ゲンチオビオ

ース、ゲンチオトリオース、ゲンチオテトラオース、キシロトリオース、ガラクトシルスクロースなども挙げられる。

[0127] ピラノース構造またはフラノース構造中のOH基のすべてもしくは一部をエステル化するのに用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。用いられるカルボン酸は1種類でもよいし2種以上の混合であってもよい。

[0128] 好ましい脂肪族モノカルボン酸の例としては、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-エチルーヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、オクテン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

[0129] 好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。

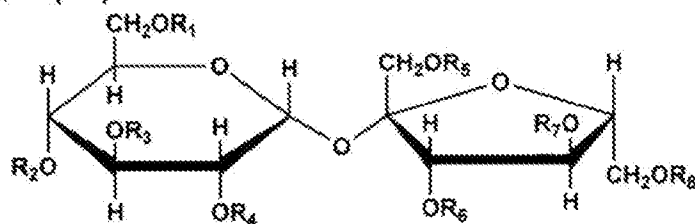
[0130] 好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、フェニル酢酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環に1～5個のアルキル基若しくはアルコキシ基を導入した芳香族モノカルボン酸、ケイ皮酸、ベンジル酸、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上有する芳香族モノカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができるが、特に安息香酸が好ましい。

[0131] 特に、本形態のフィルムは、下記一般式（F A）で表される総平均置換度が3.0～6.0である糖エステル化合物を用いることが好ましい。

[0132]

[化21]

一般式(FA)



- [0133] (式中、 $R_1 \sim R_8$ は、各々独立に、水素原子、置換または無置換のアルキルカルボニル基、若しくは、置換または無置換のアリールカルボニル基を表し、 $R_1 \sim R_8$ は相互に同じであっても、異なってもよい。)

上記一般式 (FA) で表される化合物は、平均置換度が3.0～6.0であることによって、透湿性の制御とセルロースエステルとの相溶性を高度に両立することができる。

- [0134] 本発明において、一般式 (FA) で表される化合物の置換度とは、一般式 (FA) に含まれる8つの水酸基のうち、水素以外の置換基で置換されている数を表し、すなわち、一般式 (FA) の $R_1 \sim R_8$ のうち、水素以外の基を含む数を表す。したがって、 $R_1 \sim R_8$ が全て水素以外の置換基により置換された場合に、置換度は最大値の8.0となり、 $R_1 \sim R_8$ が全て水素原子である場合には、0.0となる。

- [0135] 一般式 (FA) で表される構造を有する化合物は、水酸基の数、OR基の数が固定された単一種の化合物を合成することは困難であり、式中の水酸基の数、OR基の異なる成分が数種類混合された化合物となることが知られているため、本発明における一般式 (FA) の置換度としては、平均置換度を用いることが適当であり、常法により高速液体クロマトグラフィー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することができる。

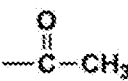
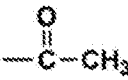
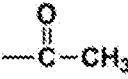
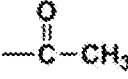
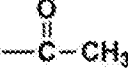
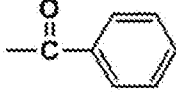
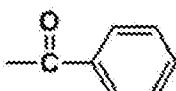
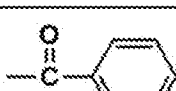
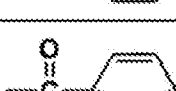
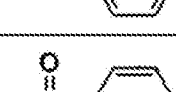
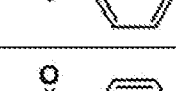
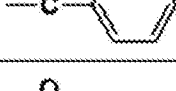
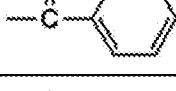
- [0136] 一般式 (FA) において、 $R_1 \sim R_8$ は、置換または無置換のアルキルカルボニル基、あるいは、置換または無置換のアリールカルボニル基を表し、 $R_1 \sim R_8$ は、同じであっても、異なってもよい (以下、 $R_1 \sim R_8$ をアシル基

ともいう)。R₁～R₈としては、具体的には、上記で例示した糖エステル化合物の合成時に用いられるモノカルボン酸由来のアシル基が挙げられる。

[0137] 以下に、本発明に係る糖エステル化合物の具体例を挙げるが、R₁～R₈のうちいずれかを同じ置換基Rとした場合であって、本発明はこれに限定されるものではない。また、下記実施例において、ポリエステル化合物を下記記号にて規定する。なお、本発明において、R₁～R₈はそれぞれ異なる基である糖エステル化合物を使用することができる。

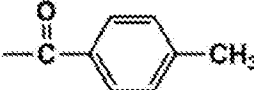
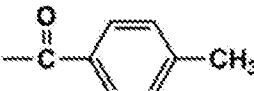
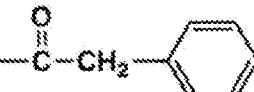
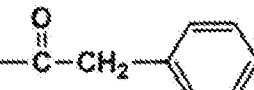
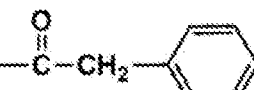
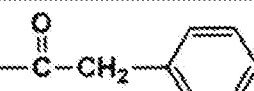
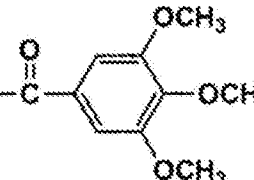
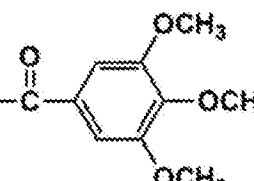
[0138]

[化22]

化合物番号	R	平均置換度
FA-1		3.3
FA-2		4.2
FA-3		5.5
FA-4		5.7
FA-5		6.0
FA-6		3.5
FA-7		4.0
FA-8		5.0
FA-9		5.5
FA-10		6.0
FA-11		6.5
FA-12		7.0
FA-13		7.5

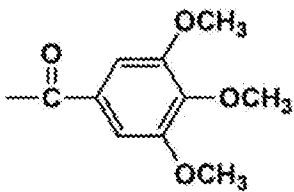
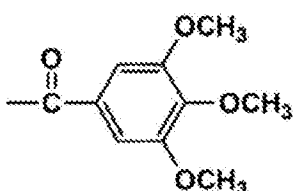
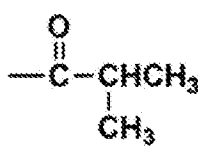
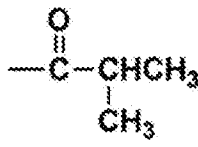
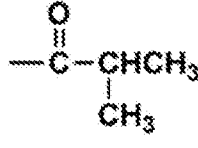
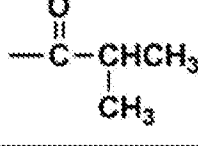
[0139]

[化23]

化合物番号	R	平均置換度
FA-14		3.2
FA-15		4.4
FA-16		5.5
FA-17		6.0
FA-18		3.0
FA-19		4.0
FA-20		5.5
FA-21		6.0
FA-22		3.1
FA-23		4.7

[0140]

[化24]

化合物番号	R	平均置換度
FA-24		5.3
FA-25		6.0
FA-26		3.5
FA-27		4.6
FA-28		5.6
FA-29		6.0

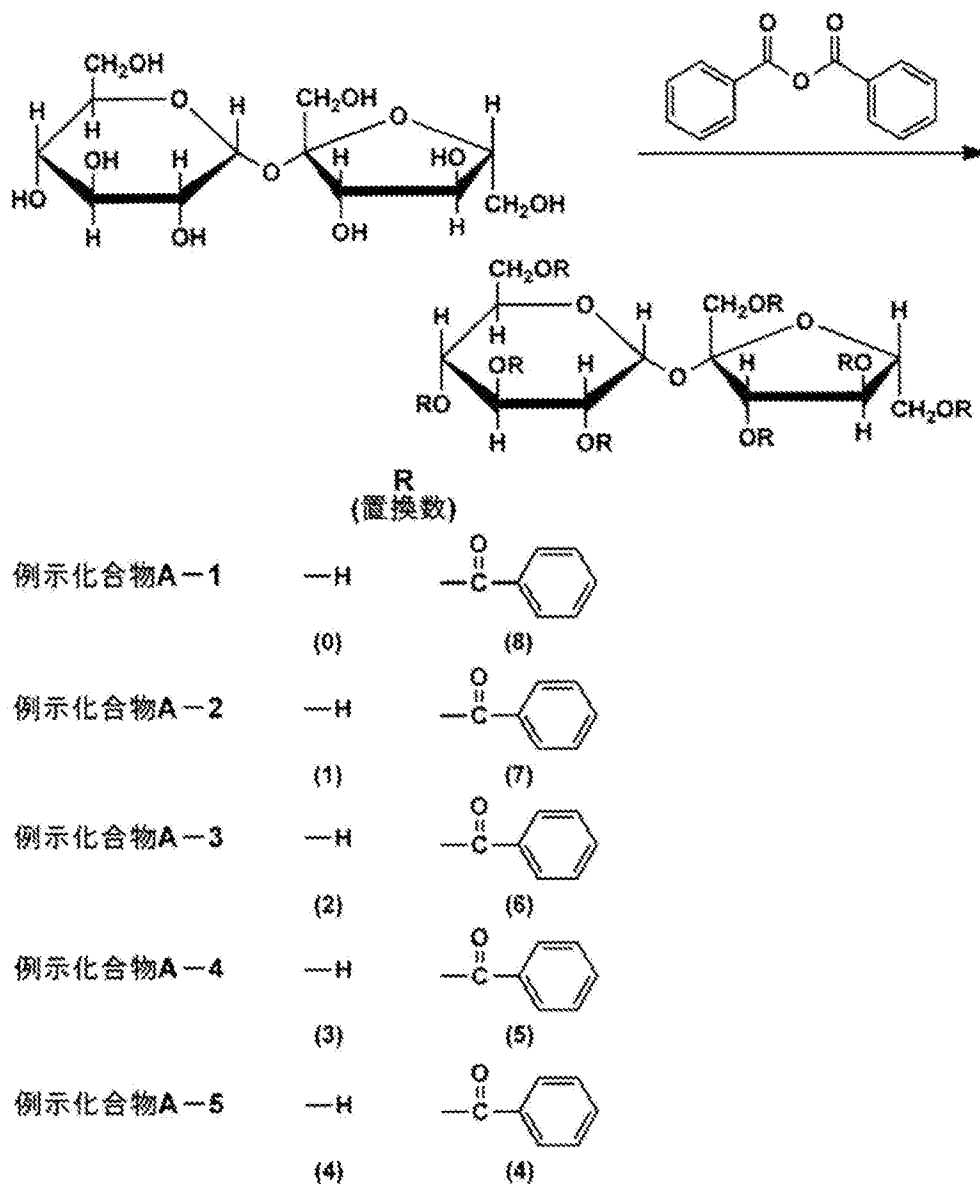
[0141] 本形態のフィルムは、糖エステル化合物をフィルム全体（１００質量％）の０．５～３０質量％含むことが好ましく、特に、２～１５質量％含むことが好ましい。

[0142] 本発明に係る糖エステル化合物は、前記糖に、アシル化剤（エステル化剤ともいう、例えば、アセチルクロライド等の酸ハロゲン化物、無水酢酸等の無水物）を反応させることによって製造することが可能であり、置換度の分布は、アシル化剤の量、添加タイミング、エステル化反応時間の調節によっ

てなされるが、置換度違いの糖エステル化合物の混合、あるいは純粋に単離した置換度違いの化合物を混合することにより、目的の平均置換度、置換度 4 以下の成分を調整することができる。

[0143] (合成例：糖エステル化合物の合成例)

[0144] [化25]



[0145] 攪拌装置、還流冷却器、温度計および窒素ガス導入管を備えた四頭コルベ
ンに、ショ糖34.2g (0.1モル)、無水安息香酸135.6g (0.
6モル)、ピリジン284.8g (3.6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。

[0146] 次に、コルベン内を 4×10^2 Pa 以下に減圧し、 60°C 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°C 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 1 L、0.5 質量%の炭酸ナトリウム水溶液 300 g を添加し、 50°C 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 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°C でトルエンを留去させ、化合物 A-1、A-2、A-3、A-4 および A-5 等の混合物である糖エステル化合物 1 を得た。

[0147] 得られた混合物を高速液体クロマトグラフィー質量分析 (HPLC-MS) で解析したところ、A-1 が 1.2 質量%、A-2 が 13.2 質量%、A-3 が 14.2 質量%、A-4 が 35.4 質量%、A-5 等が 40.0 質量%であった。平均置換度は 5.2 であった。

[0148] 同様に、無水安息香酸 158.2 g (0.70 モル)、146.9 g (0.65 モル)、135.6 g (0.60 モル)、124.3 g (0.55 モル) と当モルのピリジンとを反応させて、表 A 記載のような成分の糖エステル化合物を得た。

[0149] [化26]

表 A

成分(質量%)	無水安息香酸モル数			
	0.70	0.65	0.60	0.55
A-1	7.3	2.3	1.2	0.5
A-2	28.4	18.8	13.2	7.0
A-3	29.0	17.8	14.2	9.4
A-4	26.4	34.0	35.4	26.5
A-5 等	8.8	27.1	40.0	56.7
平均置換度	6.0	5.4	5.2	4.7

[0150] 次に、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 および A-5 等を得た。

[0151] なお、A-5等とは、置換度4以下の全ての成分、つまり置換度4、3、2、1の化合物の混合物であることを意味する。また、平均置換度は、A-5等を置換度4として計算した。

[0152] 本発明においては、ここで作製した方法により所望の平均置換度に近い糖エステルおよび単離したA-1～A-5等を組み合わせ添加することにより、平均置換度を調整した。

[0153] <HPLC-MSの測定条件>

1) LC部

装置：日本分光（株）製カラムオープン（JASCO CO-965）、ディテクター（JASCO UV-970-240nm）、ポンプ（JASCO PU-980）、デガッサー（JASCO DG-980-50）

カラム：Inertsil ODS-3 粒子径5 μ m 4.6 $\times$ 250mm（ジーエルサイエンス（株）製）

カラム温度：40 $^{\circ}$ C

流速：1ml/min

移動相：THF（1%酢酸）：H₂O（50：50）

注入量：3 μ l

2) MS部

装置：LCQ DECA（Thermo Quest（株）製）

イオン化法：エレクトロスプレーイオン化（ESI）法

Spray Voltage：5kV

Capillary温度：180 $^{\circ}$ C

Vaporizer温度：450 $^{\circ}$ C。

[0154] <ポリエステル化合物>

本形態においては、ポリエステル化合物を含有させることが好ましい。

[0155] ポリエステル化合物は特に限定されないが、例えば、ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体とグリコールとの縮合反応により得ることができる末端がヒドロキシ基（水酸基）となる重合体（ポリエステルポリマー）

ル)、または、当該ポリエステルポリオール末端のヒドロキシ基がモノカルボン酸で封止された重合体(末端封止ポリエステル)を用いることができる。ここで言うエステル形成性誘導体とは、ジカルボン酸のエステル化物、ジカルボン酸クロライド、ジカルボン酸の無水物のことである。

[0156] 好ましくは、下記一般式(FB)で表されるポリエステル化合物を用いることが、透湿性の制御とセルロースエステルとの相溶性を高度に両立する観点から好ましい。

[0157] 一般式(FB) $B - (G - A)_n - G - B$

(式中、Bはヒドロキシ基またはカルボン酸残基を表し、Gは炭素数2～18のアルキレングリコール残基または炭素数6～12のアリールグリコール残基または炭素数が4～12のオキシアルキレングリコール残基を表し、Aは炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸残基または炭素数6～12のアリールジカルボン酸残基を表し、nは1以上の整数を表す。)

一般式(FB)中、Bで示されるヒドロキシ基またはカルボン酸残基と、Gで示されるアルキレングリコール残基またはオキシアルキレングリコール残基またはアリールグリコール残基、Aで示されるアルキレンジカルボン酸残基またはアリールジカルボン酸残基とから構成されるものであり、通常のエステル系化合物と同様の反応により得られる。

[0158] 一般式(FB)で表されるポリエステル系化合物のカルボン酸成分としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、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、脂肪族酸等があり、これらはそれぞれ1種または2種以上の混合物として使用することができる。

[0159] 一般式(FB)で表されるポリエステル系化合物の炭素数2～18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、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジエタノール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-オクタデカンジオール等があり、これらのグリコールは、1種または2種以上の混合物として使用される。

[0160] 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樹脂との相溶性に優れているため、特に好ましい。より好ましくは炭素数2～6のアルキレングリコールであり、さらに好ましくは炭素数2～4のアルキレングリコールである。

[0161] 一般式（F B）で表されるポリエステル化合物の炭素数6～12のアリールグリコールとしては、例えば、1, 4-ベンゼンジオール、1, 4-ベンゼンジメタノール等があり、これらのグリコールは、一種または二種以上の混合物として使用できる。

[0162] また、上記一般式（F B）で表される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種または2種以上の混合物として使用できる。

[0163] 一般式（F B）で表される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種または2種以上の混合物として使

用される。

[0164] 一般式 (F B) で表されるポリエステル系化合物の炭素数 6 ~ 12 のアリアル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。

[0165] 一般式 (F B) で表されるポリエステル系化合物は、重量平均分子量が、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。また、その酸価は、0.5 mg KOH / g 以下、ヒドロキシ基 (水酸基) 価は 25 mg KOH / g 以下、より好ましくは酸価 0.3 mg KOH / g 以下、ヒドロキシ基 (水酸基) 価は 15 mg KOH / g 以下のものである。

[0166] ポリエステル化合物の重量平均分子量は、下記の測定条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いた測定により算出する。

[0167] 溶媒: テトラヒドロフラン (THF)

カラム: TSK gel G2000HXL (東ソー (株) 製を 2 本接続して使用する)

カラム温度: 40℃

試料濃度: 0.1 質量%

装置: HLC-8220 (東ソー (株) 製)

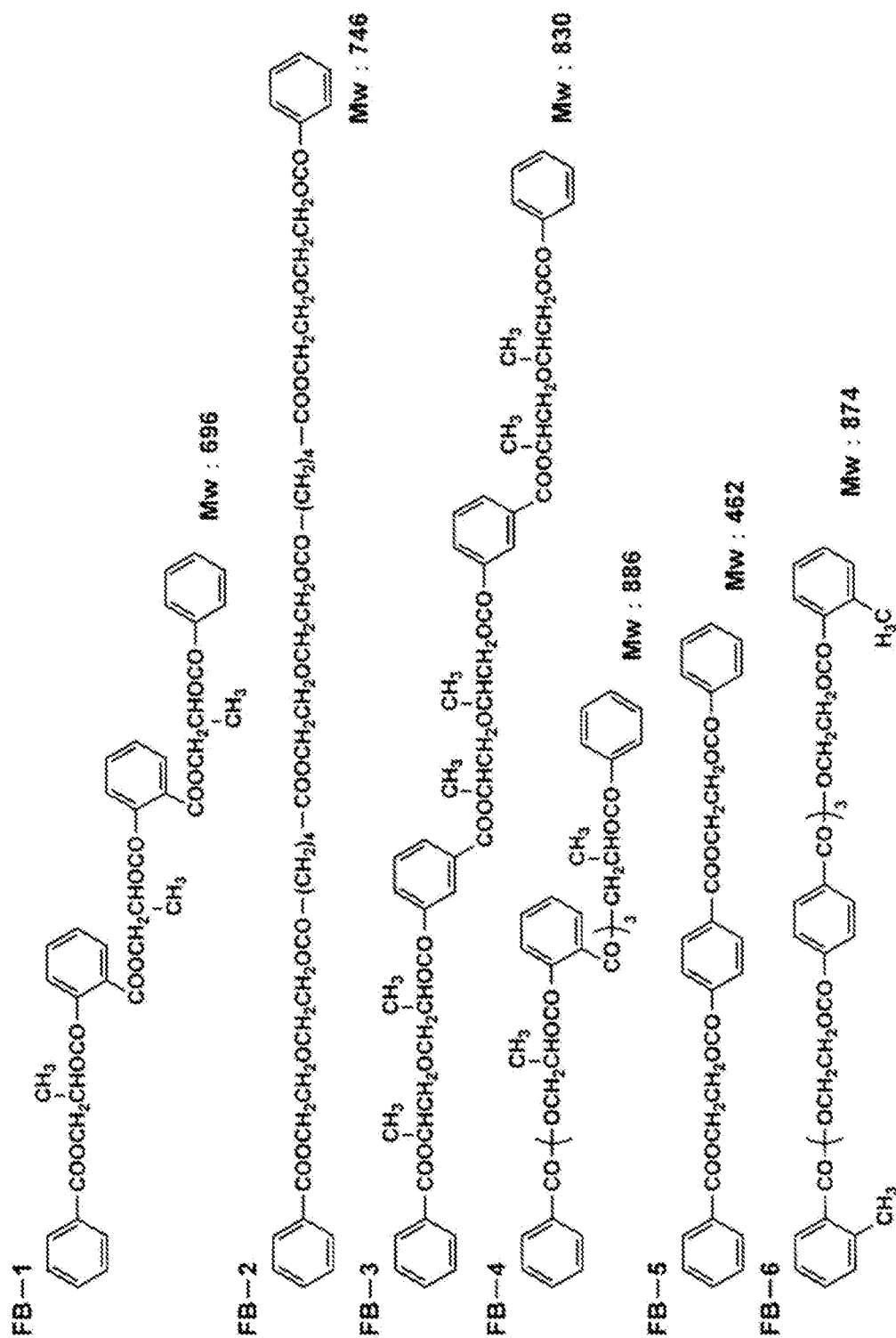
流量: 1.0 ml / min

校正曲線: PSt Quick F (東ソー (株) 製) による校正曲線を使用する。

[0168] 以下に、本発明に用いることのできる一般式 (F B) で表される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。また、下記実施例において、ポリエステル化合物を下記記号にて規定する。

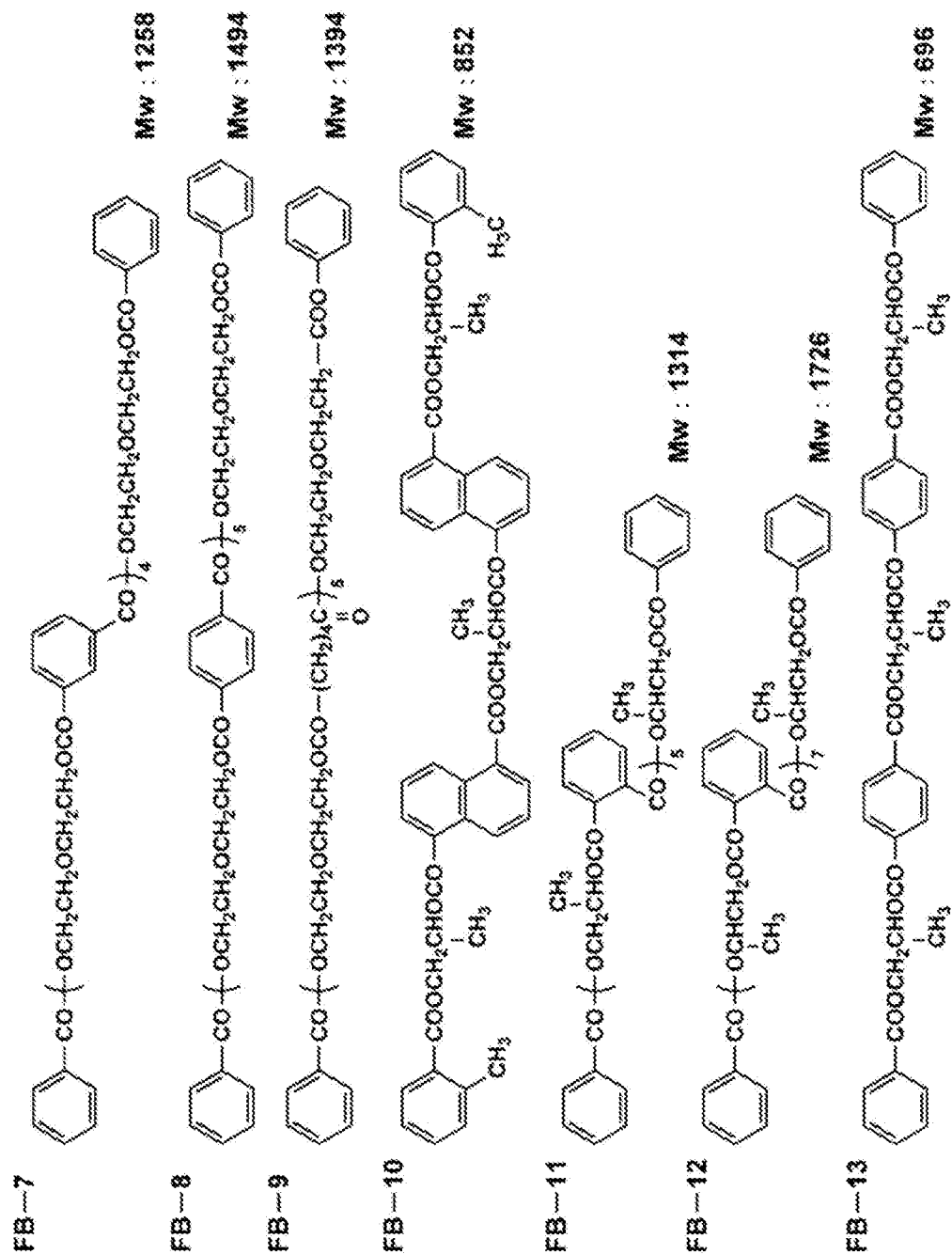
[0169]

[化27]



[0170]

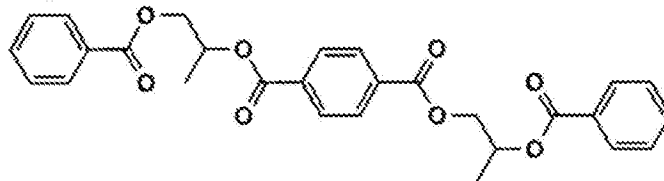
[化28]



[0171]

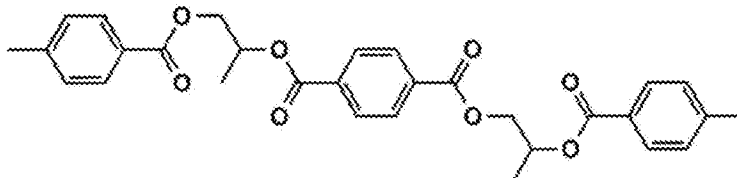
[化29]

FB-14



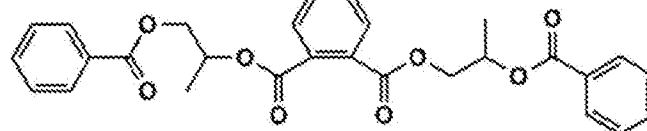
Mw : 491

FB-15



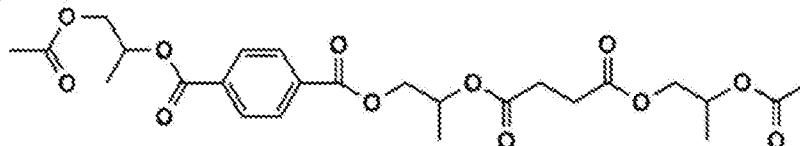
Mw : 519

FB-16



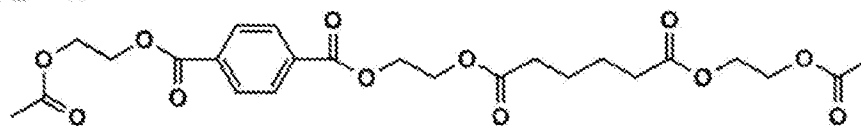
Mw : 491

FB-17



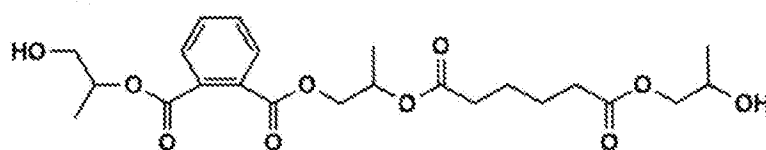
Mw : 525

FB-18



Mw : 510

FB-19



Mw : 469

[0172] 本形態のフィルムは、ポリエステル化合物を、フィルム全体（100質量％）に対して、0.1～30質量％含むことが好ましく、特に、0.5～10質量％含むことが好ましい。

[0173] 〈アクリル系化合物〉

本形態においては、フィルムの耐水性を目的として、アクリル系化合物を含有させることが好ましい。アクリル系化合物としては、特に制限されるものではないが、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリルアミド類、および（メタ）アクリロニトリルよりなる群から選択されるいずれか少なくとも1種のアクリル系モノマー由来の繰り返し単位を

有する重合体が挙げられる。

[0174] 中でも、アクリル系化合物としては、メチルメタクリレート単位が50～99質量%およびこれと共重合可能な他の単量体単位の総量が1～50質量%からなるものが好ましい。

[0175] 共重合可能な他の単量体としては、アルキル基の炭素数が2～18のアルキルメタクリレート；アルキル基の炭素数が1～18のアルキルアクリレート；アクリロイルモルホリンやN，N-ジメチルアクリルアミドなどのアミド基を有するビニルモノマー；エステル部分に炭素数5～22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸等の α 、 β -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 、 β -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、無水グルタル酸、等が挙げられ、これらは単独で、あるいは2種以上の単量体を併用して用いることができる。

[0176] また、本発明に用いられるアクリル系化合物としては、環構造を有してもよく、具体的には、ラクトン環構造、無水グルタル酸構造、グルタリイミド構造、N-置換マレイミド構造および無水マレイン酸構造、ピラン環構造が挙げられる。

[0177] これらの中でも、共重合可能な他の単量体は、共重合体の耐熱分解性や流動性の観点から、アルキル基の炭素数が1～18のアルキルアクリレート、アクリロイルモルホリンやジメチルアクリルアミドなどのアミド基を有するビニルモノマー、エステル部分に炭素数5～22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル、N-置換マレイミド構造、ピラン環構造等が好ましい。

[0178] アルキル基の炭素数が1～18のアルキルアクリレートの具体例としては、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

クリレートなどが挙げられ、好ましくは、メチルアクリレートが挙げられる。

[0179] アミド基を有するビニルモノマーの具体例としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、アクリロイルピロリジン、アクリロイルピペリジン、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、N, N-ジエチルメタクリルアミド、メタクリロイルモルホリン、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、メタクリロイルピロリジン、メタクリロイルピペリジン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、ビニルピロリドン等が挙げられる。好ましくは、アクリロイルモルホリン、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルメタクリレートが挙げられる。

[0180] エステル部分に炭素数5～22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルの具体例としては、例えば、アクリル酸シクロペンチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸メチルシクロヘキシル、アクリル酸トリメチルシクロヘキシル、アクリル酸ノルボルニル、アクリル酸ノルボルニルメチル、アクリル酸シアノノルボルニル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ボルニル、アクリル酸メンチル、アクリル酸フェンチル、アクリル酸アダマンチル、アクリル酸ジメチルアダマンチル、アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル、アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-4-メチル、アクリル酸シクロデシル、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチルシクロヘキシル、メタクリル酸トリメチルシクロヘキシル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸ノルボルニルメチル、メタクリル酸シアノノルボルニル、メタクリル酸フェニルノルボルニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸メンチル、メタクリル酸フェンチ

ル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸ジメチルアダマンチル、メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカー 8-イル、メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカー 4-メチル、メタクリル酸シクロデシル、メタクリル酸ジシクロペンタニル等が挙げられる。

[0181] 好ましくは、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ジシクロペンタニル、メタクリル酸ジメチルアダマンチルなどが挙げられる。

[0182] N-置換マレイミドとしては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-*i*-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-*i*-ブチルマレイミド、N-*t*-ブチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、N-(4-クロロフェニル)マレイミド、N-(4-ブロモフェニル)マレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(2-エチルフェニル)マレイミド、N-(2-メトキシフェニル)マレイミド、N-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)マレイミド、N-(4-ベンジルフェニル)マレイミド、N-(2, 4, 6-トリブロモフェニル)マレイミド等が挙げられる。

[0183] 好ましくは、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどが挙げられる。

[0184] これらのモノマーは市販のものをそのまま使用することができる。

[0185] アクリル系化合物は、透湿性の制御とセルロースエステルとの相溶性を両立する観点から、重量平均分子量 (Mw) が 15000 以下の範囲であることが好ましく、10000 以下の範囲内であることがより好ましく、さらに好ましくは、5000~10000 の範囲内である。

[0186] なお、本発明に係るアクリル系化合物の重量平均分子量 (Mw) は、下記の測定条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いた測定により算出する。

[0187] 溶媒： テトラヒドロフラン

カラム： TSK gel SuperHM-M（東ソー（株）製）

カラム温度： 40℃

試料濃度： 0.1質量%

装置： HLC-8220（東ソー（株）製）

流量： 0.6ml/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する。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

[0188] アクリル系化合物の製造方法としては、特に制限は無く、懸濁重合、乳化重合、塊状重合、あるいは溶液重合等の公知の方法のいずれを用いても良い。ここで、重合開始剤としては、通常のパーオキサイド系およびアゾ系のものを用いることができ、また、レドックス系とすることもできる。重合温度については、懸濁または乳化重合では30～100℃、塊状または溶液重合では80～160℃の範囲で実施しうる。得られた共重合体の還元粘度を制御するために、アルキルメルカプタン等を連鎖移動剤として用いて重合を実施することもできる。

[0189] アクリル系共重合体は、セルロースエステル100質量部に対して1～30質量部の範囲で添加することができる。

[0190] 〈その他の可塑剤〉

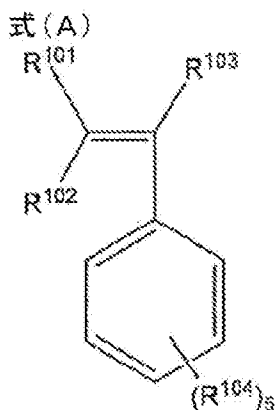
本形態のフィルムには、上記糖エステル化合物、ポリエステル化合物、アクリル系化合物に加えてまたはこれに代えて、フィルムの耐水性改善を目的として、スチレン系化合物を用いることもできる。

[0191] （スチレン系化合物）

スチレン系化合物は、スチレン系モノマーの単独重合体であってもよいし、スチレン系モノマーとそれ以外の共重合モノマーとの共重合体であってもよい。スチレン系化合物におけるスチレン系モノマー由来の構成単位の含有割合は、分子構造が一定以上の嵩高さを有するためには、好ましくは30～100モル%、より好ましくは50～100モル%でありうる。

[0192] スチレン系モノマーは、下記式（A）で表される化合物であることが好ましい。

[0193] [化30]



[0194] 式（A）中の $R^{101} \sim R^{103}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～30のアルキル基またはアリール基を示す。 R^{104} は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、炭素数1～30のアルコキシ基、アリールオキシ基、炭素数2～30のアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、炭素数2～30のアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基を示す。これらの基は、それぞれ置換基（例えば水酸基、ハロゲン原子、アルキル基など）をさらに有してもよい。 R^{104} は、それぞれ同一であっても、異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

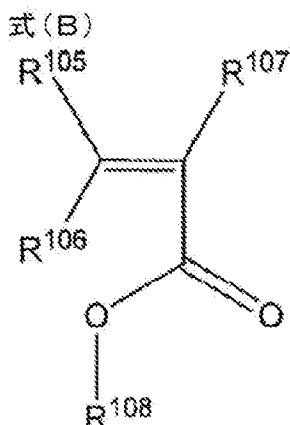
[0195] スチレン系モノマーの例には、スチレン； α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 p -メチルスチレンなどのアルキル置換スチレン類；4-クロロスチレン、4-ブロモスチレンなどのハロゲン置換スチレン類； p -ヒドロキシスチレン、 α -メチル- p -ヒドロキシスチレン、2-メチル-4-ヒドロキシスチレン、3, 4-ジヒドロキシスチレンなどのヒドロキシスチレン類；ビニルベンジルアルコール類； p -メトキシスチレン、 p -tert-ブトキシスチレン、 m -tert-ブトキシスチレンなどのアルコキシ置換スチレン類；3-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸などのビニル安

息香酸類；4-ビニルベンジルアセテート；4-アセトキシスチレン；2-ブチルアミドスチレン、4-メチルアミドスチレン、p-スルホンアミドスチレンなどのアミドスチレン類；3-アミノスチレン、4-アミノスチレン、2-イソプロペニルアニリン、ビニルベンジルジメチルアミンなどのアミノスチレン類；3-ニトロスチレン、4-ニトロスチレンなどのニトロスチレン類；3-シアノスチレン、4-シアノスチレンなどのシアノスチレン類；ビニルフェニルアセトニトリル；フェニルスチレンなどのアリースチレン類、インデン類などが含まれる。スチレン系モノマーは、一種類であっても、二種類以上を組み合わせてもよい。

[0196] スチレン系モノマーと組み合わせられる共重合モノマーは、下記式（B）で表される（メタ）アクリル酸エステル化合物、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、シス-1-シクロヘキセン-1, 2-無水ジカルボン酸、3-メチル-シス-1-シクロヘキセン-1, 2-無水ジカルボン酸、4-メチル-シス-1-シクロヘキセン-1, 2-無水ジカルボン酸等の酸無水物、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有ラジカル重合性単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド、トリフルオロメタンスルホニルアミノエチル（メタ）アクリレートなどのアミド結合含有ラジカル重合性単量体；酢酸ビニルなどの脂肪酸ビニル類；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどの塩素含有ラジカル重合性単量体；1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 4-ジメチルブタジエン等の共役ジオレフィン類などが含まれ、好ましくは下記式（B）で表される（メタ）アクリル酸エステル化合物もしくは無水マレイン酸である。

[0197]

[化31]



[0198] 式(B)中の $R^{105} \sim R^{107}$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～30のアルキル基またはアリール基を示す。 R^{108} は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基を示す。これらの基は、それぞれ置換基（例えば水酸基、ハロゲン原子、アルキル基など）をさらに有してもよい。

[0199] (メタ)アクリル酸エステル系化合物の例には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル(i-, n-)、(メタ)アクリル酸ブチル(n-, i-, s-, tert-)、(メタ)アクリル酸ペンチル(n-, i-, s-)、(メタ)アクリル酸ヘキシル(n-, i-)、(メタ)アクリル酸ヘプチル(n-, i-)、(メタ)アクリル酸オクチル(n-, i-)、(メタ)アクリル酸ノニル(n-, i-)、(メタ)アクリル酸ミリスチル(n-, i-)、(メタ)アクリル酸(2-エチルヘキシル)、(メタ)アクリル酸(ϵ -カプロラクトン)、(メタ)アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)、(メタ)アクリル酸(2-ヒドロキシプロピル)、(メタ)アクリル酸(3-ヒドロキシプロピル)、(メタ)アクリル酸(4-ヒドロキシブチル)、(メタ)アクリル酸(2-ヒドロキシブチル)、(メタ)アクリル酸(2-メトキシエチル)、(メタ)アクリル酸(2-エトキシエチル)アクリル酸フェニル、(メタ)メタクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸(2または4-クロロフェニル)、(メタ)アクリル酸(2または3または4-エトキシカルボニルフェニル)、(メ

タ) アクリル酸 (o または m または p - トリル)、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸フェネチル、(メタ) アクリル酸 (2 - ナフチル)、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸 (4 - メチルシクロヘキシル)、(メタ) アクリル酸 (4 - エチルシクロヘキシル) 等が含まれる。

[0200] スチレン系化合物の具体例には、スチレン／無水マレイン酸共重合体、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、スチレン／ヒドロキシスチレン共重合体、スチレン／アセトキシスチレン共重合体などが含まれる。なかでも、スチレン／無水マレイン酸共重合体が好ましい。

[0201] スチレン系化合物は、セルロースエステル 100 質量部に対して 1 ～ 30 質量部の範囲で添加することができる。

[0202] (その他)

本形態のフィルムには、上記糖エステル化合物、ポリエステル化合物、アクリル系化合物、およびスチレン系化合物に加えてまたはこれに代えて、分子量が 15000 以下、好ましくは 10000 以下の公知の可塑剤を用いることもできる。その他の可塑剤として特に限定されないが、好ましくは、多価カルボン酸エステル系可塑剤、グリコレート系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、脂肪酸エステル系可塑剤および多価アルコールエステル系可塑剤などから選択される。中でも好適な可塑剤は、多価アルコールエステル系可塑剤である。

[0203] 透湿性を効果的に制御する観点から、好ましい多価アルコールエステル系化合物としては、特開 2010-32655 号公報の段落番号 (0127) ～ (0170) に記載されている化合物を挙げることができる。中でも、ペンタエリスリトールテトラベンゾエートを用いることが好ましい。

[0204] これらの可塑剤は、セルロースエステル 100 質量部に対して 6 ～ 40 質量部の範囲で含有することが好ましく、10 ～ 20 質量部の範囲内で含有することが好ましい。

[0205] (c) 水素結合性化合物

本形態のフィルムは、湿度の変化に対するレターデーション値 R_t (590) の変動を低減するために、水素結合性化合物を含有することが好ましい。

[0206] 当該水素結合性化合物としては、一分子中に少なくとも複数のヒドロキシ基、アミノ基、チオール基、カルボン酸基、から選ばれる官能基を有することが好ましく、一分子内に複数の異なる官能基を有することがより好ましく、一分子内にヒドロキシ基とカルボン酸基とを有することが特に好ましい。

[0207] 当該水素結合性化合物は、母核として、1～2個の芳香族環を含有することが好ましく、一分子中に含有する前記官能基の数を、化合物の分子量で割った値が、0.01以上であることが好ましい。

[0208] 上記効果は、前記セルロースエステルと水分子とが相互作用（水素結合）する部位に上記水素結合性化合物が結合（水素結合）し、水分子の脱着による電荷分布の変化を抑制するように作用するためと推定している。

[0209] 具体的な化合物例としては、特開2011-227508号公報段落〔0029〕に記載の化合物が挙げられ、3-メチルサリチル酸を用いることが好ましい。

[0210] 水素結合性化合物は、セルロースエステル100質量部に対して1～30質量部の範囲で添加することができる。

[0211] (d) 他の任意成分

本形態に係る位相差フィルムは、酸化防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、マット剤、アクリル粒子、水素結合性溶媒、イオン性界面活性剤などの他の任意成分を含みうる。これらの成分は、セルロースエステル100質量部に対して0.01～20質量部の範囲で添加することができる。

[0212] 〈酸化防止剤〉

本形態のフィルムは、酸化防止剤としては、通常知られているものを使用することができる。特に、ラクトン系、イオウ系、フェノール系、二重結合系、ヒンダードアミン系、リン系の各化合物を好ましく用いることができる。

- [0213] 上記ラクトン系化合物としては、BASFジャパン株式会社から市販されている「IrgafosXP40、IrgafosXP60（商品名）」等が挙げられる。
- [0214] 上記イオウ系化合物は、例えば、住友化学株式会社から市販されている「Sumilizer TPL-R」および「Sumilizer TP-D」を挙げることができる。
- [0215] 上記フェノール系化合物としては、2，6-ジアルキルフェノールの構造を有するものが好ましく、例えば、BASFジャパン株式会社から市販されている「Irganox1076」、「Irganox1010」、(株)ADEKAから市販されている「アデカスタブAO-50」等を挙げることができる。
- [0216] 上記二重結合系化合物は、住友化学株式会社から「Sumilizer GM」および「Sumilizer GS」という商品名で市販されている。一般には、樹脂に対して、0.05～20質量%、好ましくは0.1～1質量%の範囲で添加される。
- [0217] 上記ヒンダードアミン系化合物は、例えば、BASFジャパン株式会社から市販されている「Tinuvin144」および「Tinuvin770」、株式会社ADEKAから市販されている「ADK STAB LA-52」を挙げることができる。
- [0218] 上記リン系化合物は、例えば、住友化学株式会社から市販されている「SumilizerGP」、株式会社ADEKAから市販されている「ADK STAB PEP-24G」、「ADK STAB PEP-36」および「ADK STAB 3010」、BASFジャパン株式会社から市販されている「IRGAFOS P-EPQ」、堺化学工業株式会社から市販されている「GSY-P101」を挙げることができる。
- [0219] さらに、酸補足剤として米国特許第4,137,201号明細書に記載されているような、エポキシ基を有する化合物を含有させることも可能である。

[0220] これらの酸化防止剤等は、再生使用される際の工程に合わせて適宜添加する量が決められるが、一般には、フィルムの主原料である樹脂（セルロースエステル）に対して、0.05～20質量%、好ましくは0.1～1質量%の範囲で添加される。

[0221] これらの酸化防止剤等は、1種のみを用いるよりも数種の異なった系の化合物を併用することで相乗効果を得ることができる。例えば、ラクトン系、リン系、フェノール系および二重結合系化合物の併用は好ましい。

[0222] 〈着色剤〉

本発明のフィルムは、本発明の効果を損なわない範囲内で、色味調整のために、着色剤を含むことが好ましい。着色剤というのは染料や顔料を意味し、本発明では、液晶画面の色調を青色調にする効果またはイエローインデックスの調整、ヘイズの低減を有するものを指す。

[0223] 着色剤としては各種の染料、顔料が使用可能だが、アントラキノン染料、アゾ染料、フタロシアニン顔料などが有効である。

[0224] 〈紫外線吸収剤〉

本発明のフィルムは、偏光板の視認側やバックライト側に用いられることが好ましいことから、紫外線吸収機能を付与することを目的として、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。

[0225] 紫外線吸収剤としては、特に限定されないが、例えば、ベンゾトリアゾール系、2-ヒドロキシベンゾフェノン系またはサリチル酸フェニルエステル系等の紫外線吸収剤が挙げられる。例えば、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等のトリアゾール類、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン類を例示することができる。

[0226] なお、紫外線吸収剤のうちでも、分子量が400以上の紫外線吸収剤は、昇華しにくい、あるいは高沸点で揮発しにくく、フィルムの高温乾燥時にも飛散しにくいため、比較的少量の添加で効果的に耐候性を改良することができる観点から好ましい。

[0227] 分子量が400以上の紫外線吸収剤としては、例えば、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2-ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]等のベンゾトリアゾール系、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート等のヒンダードアミン系、さらには2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、1-[2-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等の分子内にヒンダードフェノールとヒンダードアミンの構造を共に有するハイブリッド系のものが挙げられ、これらは単独で、あるいは2種以上を併用して使用することができる。これらのうちでも、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2-ベンゾトリアゾールや2, 2-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]が、特に好ましい。

[0228] これら紫外線吸収剤としては、市販品を用いてもよく、例えば、BASFジャパン社製のチヌビン109、チヌビン171、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328、チヌビン928等のチヌビンシリーズ、あるいは2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール](分子量659; 市販品の例としては、株式会社ADEKA製のLA3

1) を好ましく使用できる。

[0229] 上記紫外線吸収剤は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

[0230] 紫外線吸収剤の使用量は、紫外線吸収剤の種類、使用条件等により一様ではないが、一般には、樹脂（セルロースエステル）に対して、0.05～10質量%、好ましくは0.1～5質量%の範囲で添加される。

[0231] 〈マット剤〉

本発明のフィルムは、フィルムの滑り性を付与する微粒子（マット剤）を添加することが好ましい。

[0232] マット剤としては、得られるフィルムの透明性を損なうことがなく、熔融時の耐熱性があれば無機化合物または有機化合物どちらでもよい。これらのマット剤は、単独でも2種以上併用しても使用できる。

[0233] 粒径や形状（例えば針状と球状など）の異なる粒子を併用することで高度に透明性と滑り性を両立させることもできる。

[0234] これらの中でも、前記アクリル共重合体や相溶させる樹脂として用いるセルロースエステルと屈折率が近いので透明性（ヘイズ）に優れる二酸化珪素が特に好ましく用いられる。

[0235] 二酸化珪素の具体例としては、アエロジル200V、アエロジルR972V、アエロジルR972、R974、R812、200、300、R202、OX50、TT600、NAX50（以上日本アエロジル（株）製）、シーホスターKEEP-10、シーホスターKEEP-30、シーホスターKEEP-50（以上、株式会社日本触媒製）、サイロホービック100（富士シリシア製）、ニップシールE220A（日本シリカ工業製）、アドマファインSO（アドマテックス製）等の商品名を有する市販品などが好ましく使用できる。

[0236] 粒子の形状としては、不定形、針状、扁平、球状等特に制限なく使用できるが、特に球状の粒子を用いると得られるフィルムの透明性が良好にできるので好ましい。

[0237] 粒子の大きさは、可視光の波長に近いと光が散乱し、透明性が悪くなるので、可視光の波長より小さいことが好ましく、さらに可視光の波長の $1/2$ 以下であることが好ましい。粒子の大きさが小さすぎると滑り性が改善されない場合があるので、80 nm から 180 nm の範囲であることが特に好ましい。なお、粒子の大きさとは、粒子が 1 次粒子の凝集体の場合は凝集体の大きさを意味する。また、粒子が球状でない場合は、その投影面積に相当する円の直径を意味する。

[0238] マット剤は、樹脂（セルロースエステル）に対して、0.05～10 質量％、好ましくは 0.1～5 質量％の範囲で添加されることが好ましい。

[0239] 〈アクリル粒子〉

本発明のフィルムは、フィルムの脆性を改善する目的で、国際公開第 2010/001668 号パンフレットに記載のアクリル粒子を、透明性を維持できる範囲内の量で含有してもよい。

[0240] このような多層構造アクリル系粒状複合体の市販品の例としては、例えば、三菱レイヨン社製の「メタブレン W-341」、カネカ社製の「カネエース」、クレハ社製の「パラロイド」、ロームアンドハース社製の「アクリロイド」、ガンツ化成工業社製の「スタフィロイド」、ケミスノー MR-2G、MS-300X（以上、綜研化学（株）製）およびクラレ社製の「パラペット SA」などが挙げられ、これらは、単独または 2 種以上を用いることができる。

[0241] 〈水素結合性溶媒〉

本発明において、溶液流延法でフィルムを作製する場合は、フィルムの構成材料を溶解するための溶媒に、溶液粘度を調整（低減）する目的で、水素結合性溶媒を添加することができる。水素結合性溶媒とは、J. N. イスラエルアチビリ著、「分子間力と表面力」（近藤保、大島広行訳、マグロウヒル出版、1991 年）に記載されるように、電氣的に陰性な原子（酸素、窒素、フッ素、塩素）と電氣的に陰性な原子と共有結合した水素原子間に生ずる、水素原子媒介「結合」を生ずることができるような有機溶媒、すなわち

、結合モーメントが大きく、かつ水素を含む結合、例えば、O—H（酸素水素結合）、N—H（窒素水素結合）、F—H（フッ素水素結合）を含むことで近接した分子同士が配列できるような有機溶媒をいう。

[0242] これらは、アクリル共重合体やセルロースエステル樹脂、あるいは、相溶化させるための他の樹脂の混合体自身の分子間水素結合よりも、当該樹脂と水素結合性溶媒間との強い水素結合を形成させることで、溶液粘度の変化に期待できる。

[0243] 本発明で行う溶液流延法においては、用いる該樹脂溶液に対して、溶液粘度を調整することに加えて、製膜時の剥離力を低下させる目的で、溶解のための溶媒に、水素結合性溶媒を一部あるいは全量用いることもできる。

[0244] 〈イオン性界面活性剤〉

本発明のフィルムは、製膜時の剥離力を低下させる目的で、イオン性界面活性剤を添加することが好ましい。

[0245] 本発明で用いることのできるイオン性界面活性剤としては、例えば、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。

[0246] カチオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪族アミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩等が挙げられる。

[0247] アニオン性界面活性剤としては、高級アルコール（ $C_8 \sim C_{22}$ ）硫酸エステル塩類（例えば、ラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩、オクチルアルコールサルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、「T e e p o l - 8 1」（商品名・シエル化学社製）、第二ナトリウムアルキルサルフェート等）、脂肪族アルコールリン酸エステル塩類（例えば、セチルアルコールリン酸エステルのナトリウム塩等）、アルキルアリールスルホン酸塩類（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、イソプロピルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、ジナフタレンジスルホン酸のナトリウム塩、メタニトロベンゼンスルホン酸のナト

リウム塩等)、アルキルアミドのスルホン酸塩類(例えば、 $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2SO_3Na$ 等)、二塩基性脂肪酸エステルのスルホン酸塩類(例えば、ナトリウムスルホコハク酸ジオクチルエステル、ナトリウムスルホコハク酸ジヘキシルエステル等)がある。これらの中で特に硫酸塩類やスルホン酸塩類が好適に用いられる。

[0248] 両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン型、スルホベタイン型、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。

[0249] 中でも、本発明においては、アニオン性界面活性剤が好ましい。また上記の界面活性剤は、フィルムを構成する樹脂の総量に対して、0.01質量%以上5質量%以下、好ましくは0.05質量%以上3質量%以下、より好ましくは0.2質量%以上2質量%以下で用いることが好ましい。この範囲よりも添加量が多いと、フィルムから界面活性剤が析出したり、フィルムの吸湿性が高くなり、光学フィルムの品質に好ましくない品質が発現する。またこの範囲よりも添加量が少ないと界面活性剤を用いる本発明の効果が得られなくなったりする。

[0250] 上述のように、本発明の位相差フィルムは、(1)膜厚が $15\mu m$ 以上 $40\mu m$ 未満であり、(2)幅手方向および長尺方向の膜厚バラツキがいずれも $0\sim 4\mu m$ であり、(3)上記式(1)で表される R_t 湿度変動が1%~12%を満たす。上記(1)~(3)の制御因子としては、(a)ドーブや溶融物の流延条件、(b)延伸条件、(c)セルロースエステルのアシル基の種類および置換度、(d)レターデーション上昇剤の種類および添加量、(e)可塑剤の種類および添加量などが挙げられ、これらのうち少なくとも2つが制御される。好ましくはセルロースエステルの置換度と上記制御因子のうちの少なくとも1つとが制御され、より好ましくはセルロースエステルの置換度と上記制御因子のうちの2つ以上が制御され、さらに好ましくはセルロースエステルの置換度と上記制御因子のうちの3つ以上が制御される。

[0251] 例えば、本発明の一実施形態に係る位相差フィルムは、セルロースエステルの総置換度が2.1~2.5(より好ましくは2.15~2.35)であ

り、少なくとも1種のレターデーション上昇剤（より好ましくは上記一般式（I）で表されるレターデーション上昇剤）を含む。

[0252] また、本発明の他の一実施形態に係る位相差フィルムは、セルロースエステルの総置換度が2.1～2.5（より好ましくは2.15～2.35）であり、糖エステル化合物、ポリエステル化合物およびアクリル系化合物からなる群から選択される少なくとも1種の可塑剤を含む。より好ましくは、前記可塑剤は糖エステル化合物を含む。

[0253] また、本発明のさらに他の一実施形態に係る位相差フィルムは、セルロースエステルの総置換度が2.1～2.5（より好ましくは2.15～2.35）であり、水素結合性化合物を含む。

[0254] （フィルムの物性）

以下、本発明における位相差フィルムの物性等についての特徴について説明する。

[0255] （透明性）

本発明のフィルムの透明性を判断する指標としては、ヘイズ値（濁度）を用いる。特に屋外で用いられる液晶表示装置においては、明るい場所でも十分な輝度や高いコントラストが得られることが求められるため、ヘイズ値は1.0%以下であることが好ましく、0.5%以下であることがさらに好ましい。散乱フィルムとして用いる場合は、ヘイズ値は上記の範囲を超えていてもよい。

[0256] また、本発明のフィルムは、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。

[0257] ヘイズ値および透過率はヘイズメーターを用いて測定することができる。

[0258] 上記のような物性を満たすフィルムは、大型の液晶表示装置や屋外用途の液晶表示装置用の偏光板保護フィルムとしても好ましく用いることができる。

[0259] （フィルムの製造方法）

次に、本発明の位相差フィルムの製造方法について説明する。本発明はこれに限定されるものではない。

[0260] 本発明のフィルムの製造方法としては、通常のインフレーション法、ターダイ法、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製膜方法は、溶液流延製膜法と熔融流延製膜法が好ましく、特に溶液流延法であることが、均一な表面を得るためにより好ましい。

[0261] 〈溶液流延製膜法〉

溶液流延法により製膜する場合、本発明のフィルムの製造方法は、セルロースエステルおよび上述した添加剤を溶媒に溶解させてドープを調製する工程（溶解工程；ドープ調製工程）、ドープを無限に移行する無端の金属支持体上に流延する工程（流延工程）、流延したドープをウェブとして乾燥する工程（溶媒蒸発工程）、金属支持体から剥離する工程（剥離工程）、乾燥、延伸、幅保持する工程（延伸・幅保持・乾燥工程）、仕上がったフィルムを巻取る工程（巻き取り工程）を含むことが好ましい。

[0262] 図1は、本発明に好ましい溶液流延製膜方法のドープ調製工程、流延工程および乾燥工程（溶媒蒸発工程）の一例を模式的に示した図である。

[0263] 仕込釜41より濾過器44で大きな凝集物を除去し、ストック釜42へ送液する。その後、ストック釜42より主ドープ溶解釜1へ各種添加液を添加する。

[0264] その後主ドープは主濾過器3にて濾過され、これに添加剤添加液が16よりインライン添加される。

[0265] 多くの場合、主ドープには返材が10～50質量%程度含まれることがある。

[0266] 返材とは、位相差フィルムを細かく粉砕した物で、位相差フィルムを製膜するときに発生する、フィルムの両サイド部分を切り落とした物や、擦り傷などでスペックアウトしたフィルム原反が使用される。

[0267] また、ドープ調製に用いられる樹脂の原料としては、あらかじめセルロースエステルおよびその他の添加剤などをペレット化したものも、好ましく用いることができる。

[0268] 以下、各工程について説明する。

[0269] 1) 溶解工程（ドープ調製工程）

本工程は、セルロースエステルに対する良溶媒を主とする溶媒に、溶解釜中で該セルロースエステル、場合によって、その他の化合物を攪拌しながら溶解しドープを形成する工程、あるいは該セルロースエステル溶液に、場合によってその他の化合物溶液を混合して主溶解液であるドープを形成する工程である。

[0270] ドープ中のセルロースエステルの濃度は、濃い方が金属支持体に流延した後の乾燥負荷が低減できて好ましいが、セルロースエステルの濃度が濃過ぎると濾過時の負荷が増えて、濾過精度が悪くなる。これらを両立する濃度としては、10～35質量%が好ましく、更に好ましくは、15～25質量%である。

[0271] ドープで用いられる溶媒は、単独で用いても2種以上を併用してもよいが、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、良溶媒が多い方がセルロースアセテートの溶解性の点で好ましい。

[0272] 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。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、単独で膨潤するかまたは溶解しないものを貧溶媒と定義している。そのため、セルロースエステルの平均置換度によって良溶媒、貧溶媒が変わる。

[0273] 本発明に用いられる良溶媒は特に限定されないが、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物やジオキソラン類、アセトン、酢酸メチル、アセト酢酸メチル等が挙げられる。特に好ましくはメチレンクロライドまたは酢酸メチルが挙げられる。

- [0274] また、本発明に用いられる貧溶媒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、シクロヘキサノン等が好ましく用いられる。また、ドープ中には水が0.01～2質量%含有していることが好ましい。
- [0275] また、セルロースエステルの溶解に用いられる溶媒は、フィルム製膜工程で乾燥によりフィルムから除去された溶媒を回収し、これを再利用して用いられる。
- [0276] 回収溶媒中に、セルロースアセテートに添加されている添加剤、例えば可塑剤、紫外線吸収剤、ポリマー、モノマー成分などが微量含有されていることもあるが、これらが含まれていても好ましく再利用することができるし、必要であれば精製して再利用することもできる。
- [0277] 上記記載のドープを調製する時の、セルロースエステルの溶解方法としては、一般的な方法を用いることができる。具体的には、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、または特開平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号公報に記載されている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。中でも、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法が好ましく、加熱と加圧を組み合わせると常圧における沸点以上に加熱できる。
- [0278] また、溶媒の常圧での沸点以上でかつ加圧下で溶媒が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら攪拌溶解する方法も、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生を防止するため好ましい。
- [0279] また、セルロースアセテートを貧溶媒と混合して湿潤あるいは膨潤させた後、更に良溶剤を添加して溶解する方法も好ましく用いられる。
- [0280] 加圧は窒素ガス等の不活性気体を圧入する方法や、加熱によって溶媒の蒸気圧を上昇させる方法によって行ってもよい。加熱は外部から行うことが好ましく、例えばジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。

- [0281] 溶媒を添加しての加熱温度は、高い方がセルロースアセテートの溶解性の観点から好ましいが、加熱温度が高過ぎると必要とされる圧力が大きくなり生産性が悪くなる。
- [0282] 好ましい加熱温度は45～120℃であり、60～110℃がより好ましく、70℃～105℃が更に好ましい。また、圧力は設定温度で溶媒が沸騰しないように調整される。
- [0283] または冷却溶解法も好ましく用いられ、これによって酢酸メチルなどの溶媒にセルロースエステルを溶解させることができる。
- [0284] 次に、このセルロースエステル溶液（溶解中または溶解後のドープ）を濾紙等の適当な濾材を用いて濾過することが好ましい。
- [0285] 濾材としては、不溶物等を除去するために絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さ過ぎると濾材の目詰まりが発生し易いという問題がある。このため絶対濾過精度0.008mm以下の濾材が好ましく、0.001～0.008mmの濾材がより好ましく、0.003～0.006mmの濾材が更に好ましい。
- [0286] 濾材の材質は特に制限はなく、通常の濾材を使用することができるが、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）等のプラスチック製の濾材や、ステンレススチール等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。
- [0287] 濾過により、原料のセルロースアセテートに含まれていた不純物、特に輝点異物を除去、低減することが好ましい。
- [0288] 輝点異物とは、2枚の偏光板をクロスニコル状態にして配置し、その間にフィルム等を置き、一方の偏光板の側から光を当てて、他方の偏光板の側から観察した時に反対側からの光が漏れて見える点（異物）のことであり、径が0.01mm以上である輝点数が200個/cm²以下であることが好ましい。より好ましくは100個/cm²以下であり、更に好ましくは50個/m²以下であり、更に好ましくは0～10個/cm²以下である。また、0.01mm以下の輝点も少ない方が好ましい。
- [0289] ドープの濾過は通常の方法で行うことができるが、溶媒の常圧での沸点以

上で、かつ加圧下で溶媒が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら濾過する方法が、濾過前後の濾圧の差（差圧という）の上昇が小さく、好ましい。

[0290] 好ましい温度は45～120℃であり、45～70℃がより好ましく、45～55℃であることが更に好ましい。

[0291] 濾圧は小さい方が好ましい。濾圧は1.6MPa以下であることが好ましく、1.2MPa以下であることがより好ましく、1.0MPa以下であることが更に好ましい。

[0292] 2) 流延工程

続いて、ドープを金属支持体上に流延（キャスト）する。すなわち、本工程は、ドープを、送液ポンプ（例えば、加圧型定量ギヤポンプ）を通して加圧ダイ30に送液し、無限に移送する無端の金属ベルト31、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。

[0293] 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ことが好ましい。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。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。

[0294] キャストの幅は生産性の観点から1.4m以上が好ましい。より好ましくは1.4～4mである。4mを超える場合には、製造工程で縞が入ったり、その後の搬送工程での安定性が低くなったりするおそれがある。さらに好ましくは、搬送性、生産性の点で2.2～3.5mである。

[0295] 流延（キャスト）工程における金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススティールベルトもしくは鋳物で表面をメッキ仕上げしたドラムが好ましく用いられる。

[0296] 流延工程の金属支持体の表面温度は－50℃～溶媒の沸点未満の温度で、温度が高い方がウェブの乾燥速度が速くできるので好ましいが、余り高過ぎ

るとウェブが発泡したり、平面性が劣化する場合がある。

[0297] 好ましい支持体温度は0～55℃であり、25～50℃が更に好ましい。
あるいは、冷却することによってウェブをゲル化させて残留溶媒を多く含んだ状態でドラムから剥離することも好ましい方法である。

[0298] 金属支持体の温度を制御する方法は特に制限されないが、温風または冷風を吹きかける方法や、温水を金属支持体の裏側に接触させる方法がある。温水を用いる方が熱の伝達が効率的に行われるため、金属支持体の温度が一定になるまでの時間が短く好ましい。温風を用いる場合は目的の温度よりも高い温度の風を使う場合がある。

[0299] 3) 溶媒蒸発工程

本工程は、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。

[0300] 溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法および／または支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱方法が、乾燥効率が良く好ましい。また、それらを組み合わせる方法も好ましく用いられる。流延後の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。

[0301] 面品質、透湿性、剥離性の観点から、30～120秒以内に該ウェブを支持体から剥離することが好ましい。

[0302] 4) 剥離工程

次いで、ウェブを金属支持体から剥離する。すなわち、本工程は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。

[0303] 金属支持体上の剥離位置における温度は－50～40℃の範囲内とするのが好ましく、10～40℃の範囲内がより好ましく、15～30℃の範囲内

とするのが最も好ましい。

[0304] 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って適宜調節される。位相差フィルムが良好な平面性を示すためには、金属支持体からウェブを剥離する際の残留溶媒量は10～150質量%が好ましい。残留溶媒量が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時の残留溶媒量が決められる。更に好ましくは20～40質量%または60～130質量%であり、特に好ましくは、20～30質量%または70～120質量%である。

[0305] 本発明においては、残留溶媒量は下記式で定義される。

[0306] 残留溶媒量（質量%）＝ $\{(M-N)/N\} \times 100$

尚、Mはウェブまたはフィルムを製造中または製造後の任意の時点で採取した試料の質量で、NはMを115℃で1時間の加熱後の質量である。

[0307] 金属支持体とフィルムを剥離する際の剥離張力は、300N/m以下とすることが好ましい。より好ましくは、196～245N/mの範囲内であるが、剥離の際に皺が入り易い場合、190N/m以下の張力で剥離することが好ましい。剥離張力は300N/m以下で剥離することが好ましい。

[0308] 5) 乾燥・延伸・幅保持工程

(乾燥)

位相差フィルムの乾燥工程においては、ウェブを金属支持体より剥離し、更に乾燥し、残留溶媒量を1質量%以下にすることが好ましく、更に好ましくは0.1質量%以下であり、特に好ましくは0～0.01質量%以下である。

[0309] フィルム乾燥工程では一般にロール乾燥方式（上下に配置した多数のロールにウェブを交互に通し乾燥させる方式）やテンター方式でウェブを搬送させながら乾燥する方式が採られる。例えば、剥離後、ウェブを乾燥装置内に複数配置したローラに交互に通して搬送する乾燥装置35、および／または

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 34 を用いて、ウェブを乾燥する。

[0310] 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ことができるが、簡便さの点で熱風で行うことが好ましい。余り急激な乾燥は出来上がりのフィルムの平面性を損ね易い。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、乾燥はおおむね 40～250℃の範囲内で行われる。特に 40～200℃の範囲内で乾燥させることが好ましい。乾燥温度は、段階的に高くしていくことが好ましい。

[0311] 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好ましい。

[0312] 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。

[0313] （延伸・幅保持）

続いて、金属支持体よりウェブを少なくとも一方向に延伸処理することが好ましい。延伸処理することでフィルム内の分子の配向を制御することができる。本発明において目標とするリターデーション値 R_o 、 R_{th} を得るには、位相差フィルムが本発明の構成をとり、更に搬送張力の制御、延伸操作により屈折率制御を行うことが好ましい。例えば、長手方向の張力を低くまたは高くすることでリターデーション値を変動させることが可能となる。

[0314] 具体的な延伸方法としては、フィルムの長手方向（製膜方向；流延方向；MD方向）およびフィルム面内で直交する方向、即ち幅手方向（TD方向）に対して、逐次または同時に 2 軸延伸もしくは 1 軸延伸することができる。好ましくは、流延方向（MD方向）、幅手方向（TD方向）に二軸延伸を実施した、二軸延伸フィルムであるが、本発明に係る位相差フィルムは一軸延伸フィルムであってもよいし、未延伸フィルムであってもよい。なお、延伸

操作は多段階に分割して実施してもよい。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。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。

・ 流延方向に延伸→幅手方向に延伸→流延方向に延伸→流延方向に延伸

・ 幅手方向に延伸→幅手方向に延伸→流延方向に延伸→流延方向に延伸

また、同時2軸延伸には、一方向に延伸し、もう一方を、張力を緩和して収縮させる場合も含まれる。

[0315] 互いに直交する2軸方向の延伸倍率は、それぞれ最終的には流延方向に0.8～1.5倍、幅手方向に1.1～2.5倍の範囲とすることが好ましく、流延方向に0.8～1.0倍、幅手方向に1.2～2.0倍に範囲で行うことが好ましい。

[0316] 延伸温度は、通常、フィルムを構成する樹脂の $T_g \sim T_g + 60^\circ\text{C}$ の温度範囲で行われることが好ましい。通常、延伸温度は $120^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく、さらに好ましくは $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくは 150°C を超えて 190°C 以下で延伸するのが好ましい。

[0317] 延伸時におけるフィルム中の残留溶媒は20～0%が好ましく、さらに好ましくは15～0%で延伸するのが好ましい。例えば、 155°C で残留溶媒が11%で延伸する、あるいは 155°C で残留溶媒が2%で延伸するのが好ましい。もしくは 160°C で残留溶媒が11%で延伸するのが好ましく、あるいは 160°C で残留溶媒が1%未満で延伸するのが好ましい。

[0318] ウェブを延伸する方法には特に限定はない。例えば、複数のロールに周速差をつけ、その間でロール周速差を利用して縦方向に延伸する方法、ウェブの両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を進行方向に広げて縦方向に延伸する方法、同様に横方向に広げて横方向に延伸する方法、あるいは縦横同時に広げて縦横両方向に延伸する方法などが挙げられる。もち

ろんこれらの方法は、組み合わせて用いてもよい。中でも、ウェブの両端をクリップ等で把持するテンター方式で幅方向（横方向）に延伸を行うことが特に好ましい。

[0319] また、所謂テンター法の場合、リニアドライブ方式でクリップ部分を駆動すると滑らかな延伸を行うことができ、破断等の危険性が減少できるので好ましい。

[0320] 製膜工程のこれらの幅保持あるいは横方向の延伸はテンターによって行うことが好ましく、ピンテンターでもクリップテンターでもよい。

[0321] 本発明の位相差フィルムの遅相軸または進相軸がフィルム面内に存在し、製膜方向とのなす角を $\theta 1$ とすると $\theta 1$ は -1° 以上 $+1^{\circ}$ 以下であることが好ましく、 -0.5° 以上 $+0.5^{\circ}$ 以下であることがより好ましい。

[0322] この $\theta 1$ は配向角として定義でき、 $\theta 1$ の測定は、自動複屈折計K O B R A - 2 1 A D H（王子計測機器）を用いて行うことができる。 $\theta 1$ が各々上記関係を満たすことは、表示画像において高い輝度を得ること、光漏れを抑制または防止することに寄与でき、カラー液晶表示装置においては忠実な色再現を得ることに寄与できる。

[0323] 6) 巻き取り工程

最後に、得られたウェブ（仕上がったフィルム）を巻取ることにより、位相差フィルムが得られる。より具体的には、ウェブ中の残留溶媒量が2質量%以下となってから位相差フィルムとして巻き取り機37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%の範囲で巻き取ることが好ましい。

[0324] 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、それらを使いわければよい。

[0325] 巻き取る前に、製品となる幅に端部をスリットして裁ち落とし、巻き中の貼り付きや擦り傷防止のために、ナール加工（エンボッシング加工）を両端

に施してもよい。ナール加工の方法は凸凹のパターンを側面に有する金属リングを加熱や加圧により加工することができる。なお、フィルム両端部のクリップの把持部分は、通常はフィルムが変形しており、製品として使用できないので切除される。熱による材料の劣化が起こっていない場合は、回収後に再利用される。

[0326] 本発明のフィルムは、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、液晶表示装置の大型化や生産の効率化の要求に応えるべく、1.4～4mであることが好ましく、2～3mであることがより好ましい。

[0327] 〈溶融流延製膜法〉

また、本発明の位相差フィルムは、溶融流延法により製膜することもできる。

[0328] 溶融製膜法とは、セルロースエステルおよび上述した添加剤を含む組成物を、流動性を示す温度まで加熱溶融し、その後、流動性のセルロースを含む溶融物を流延する方法をいう。

[0329] 加熱溶融する成形方法としては、詳細には、溶融押出成形法、プレス成形法、インフレーション法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法などに分類できる。これらの成形法の中では、機械的強度および表面精度などの点から、溶融押出し法が好ましい。溶融押出し法に用いる複数の原材料は、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。

[0330] ペレット化は、公知の方法でよく、例えば、乾燥セルロースエステルや可塑剤、その他添加剤をフィーダーで押出し機に供給し、1軸や2軸の押出し機を用いて混練し、ダイからストランド状に押出し、水冷または空冷し、カッティングすることで行うことができる。

[0331] 添加剤は、押出し機に供給する前に混合しておいてもよいし、それぞれ個別のフィーダーで供給してもよい。

[0332] 粒子や酸化防止剤等の少量の添加剤は、均一に混合するため、事前に混合

しておくことが好ましい。

[0333] 押出し機は、剪断力を抑え、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、2軸押出し機の場合、深溝タイプのスクリーを用いて、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。

[0334] 以上のようにして得られたペレットを用い、フィルム製膜を行う。もちろんペレット化せず、原材料の粉末をそのままフィーダーで押出し機に供給し、そのままフィルム製膜することも可能である。

[0335] 上記ペレットを、1軸や2軸タイプの押出し機を用いて押出す際の熔融温度は、200～300℃の温度範囲とし、リーフディスクタイプのフィルターなどで濾過し、異物を除去した後、Tダイからフィルム状に流延し、冷却ローラと弾性タッチローラでフィルムをニップし、冷却ローラ上で固化させる。

[0336] 供給ホッパーから押出し機へ導入する際、真空下また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方法も好ましい。

[0337] 押出し流量は、ギャポンプを導入するなどして安定に行うことが好ましい。また、異物の除去に用いるフィルターは、ステンレス繊維焼結フィルターが好ましく用いられる。ステンレス繊維焼結フィルターは、ステンレス繊維体の複雑に絡み合った状態を作り出した上で圧縮し、接触箇所を焼結し一体化したもので、その繊維の太さと圧縮量により密度を変え、濾過精度を調整できる。

[0338] 可塑剤や粒子などの添加剤は、あらかじめ樹脂と混合しておいてもよいし、押出し機の途中で練り込んでもよい。均一に添加するために、スタチックミキサーなどの混合装置を用いることが好ましい。

[0339] 冷却ローラと弾性タッチローラによりフィルムをニップする際、タッチローラ側のフィルム温度は、フィルムの $T_g \sim T_g + 110^\circ\text{C}$ の温度範囲にすることが好ましい。このような目的で使用する弾性体表面を有するローラは

、公知のローラが使用できる。

[0340] 弾性タッチローラは、挟圧回転体ともいう。弾性タッチローラとしては、市販されているものを用いることもできる。

[0341] 冷却ローラからフィルムを剥離する際、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。

[0342] また、上記のようにして得られたフィルムは、冷却ローラに接する工程を通過した後、前記延伸操作により延伸することが好ましい。

[0343] 延伸する方法は、公知のローラ延伸機やテンターなどを好ましく用いることができる。具体的な条件は溶液流涎法の場合と同様である。

[0344] 最後に、溶液流涎法の場合と同様に、上記のようにして得られたフィルムを巻取ることにより、位相差フィルムが得られる。

[0345] <偏光板および液晶表示装置の構成>

本発明の位相差フィルムが具備される偏光板および液晶表示装置の構成について、図面を参照して説明する。

[0346] 図2は、本発明の位相差フィルムが具備された偏光板および当該偏光板が具備された液晶表示装置構成の一例を示す概略断面図である。

[0347] 本発明の一実施形態に係る偏光板101Aは、少なくとも、保護フィルム102と、活性エネルギー線硬化性接着剤103Aと、偏光子104とがこの順序で積層されており、更に、当該保護フィルムが配置されている面とは反対側の偏光子面に、活性エネルギー線硬化性接着剤103Bと、本発明に係る位相差フィルム105を積層した構成であることが好ましい態様である。すなわち、偏光板101Aは、本発明に係る位相差フィルム105が、活性エネルギー線硬化性接着剤103Bで偏光子104と接着されている構成を有する。

[0348] また、保護フィルム102の更に外側（最表面部）には、必要に応じて、例えば、防眩層、反射防止層、防汚層、およびハードコート層等の機能性層106を設けても良い。

[0349] 上記偏光板101Aの位相差フィルム105は液晶セル107と粘着剤ま

たは接着剤等を介して貼合され、偏光板 101A と液晶セル 107 の貼合された面の反対側の液晶セル面（バックライト側：図では BL と記載。）には、偏光板 101A と同じ構成の偏光板 101B の本発明の位相差フィルム 105 が貼合されて、液晶表示装置 108 を構成することが好ましい。

[0350] 〈接着剤〉

図 2 に示す形態において、相差フィルム 105 と偏光子 104 とは活性エネルギー線硬化性接着剤 103B を介して接着されている。活性エネルギー線硬化性接着剤を用いることが透湿性を効果的に制御できることから好ましい。ただし、本発明においては、活性エネルギー線硬化性接着剤のみならず、ウレタン系粘着剤、エポキシ系粘着剤、水性高分子ー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 2 液型瞬間粘着剤などを用いることができる。上記粘着剤としては 1 液型であってもよいし、使用前に 2 液以上を混合して使用する 2 液型であってもよい。接着剤は、有機溶媒を媒体とする溶媒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、水溶液型等の水系であってもよいし、無溶媒型であってもよい。接着剤液の濃度は、接着後の膜厚、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。

[0351] （活性エネルギー線硬化性接着剤）

活性エネルギー線硬化性接着剤には、カチオン重合型とラジカル重合型がある。本発明に好適に用いることのできる活性エネルギー線硬化性接着剤の好ましい例には、以下の (α) ～ (δ) の各成分を含有する活性エネルギー線硬化性接着剤組成物が含まれる。

[0352] (α) カチオン重合性化合物

(β) 光カチオン重合開始剤

(γ) 380nm より長い波長の光に極大吸収を示す光増感剤

(δ) ナフタレン系光増感助剤

(カチオン重合性化合物 (α))

活性エネルギー線硬化性接着剤組成物の主成分で、重合硬化により接着力を与える成分となるカチオン重合性化合物 (α) は、カチオン重合により硬化する化合物であればよいが、特に分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物を含むことが好ましい。エポキシ化合物には、分子内に芳香環を有する芳香族エポキシ化合物、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有し、そのうちの少なくとも1個が脂環式環に結合している脂環式エポキシ化合物、分子内に芳香環を有さず、エポキシ基とそれが結合する2個の炭素原子を含む環（通常はオキシラン環）の一方の炭素原子が別の脂肪族炭素原子に結合している脂肪族エポキシ化合物等がある。本発明に用いる活性エネルギー線硬化性接着剤組成物は、カチオン重合性化合物 (α) として、特に芳香環を含まないエポキシ樹脂、脂環式エポキシ化合物を主成分とするものが好ましい。脂環式エポキシ化合物を主成分とするカチオン重合性化合物を用いれば、貯蔵弾性率の高い硬化物を与え、その硬化物（接着剤層）を介して位相差フィルムと偏光子が接着された偏光板において、偏光子が割れにくくなる。

[0353] 脂環式エポキシ化合物は、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有し、そのうちの少なくとも1個が脂環式環に結合しているものである。ここで、脂環式環に結合しているエポキシ基とは、次式 (ep) に示すように、エポキシ基 (—O—) の2本の結合手が脂環式環を構成する2個の炭素原子（通常は隣り合う炭素原子）にそれぞれ直接結合していることを意味する。下記一般式 (ep) において、mは2～5の整数を表す。

[0354] [化32]

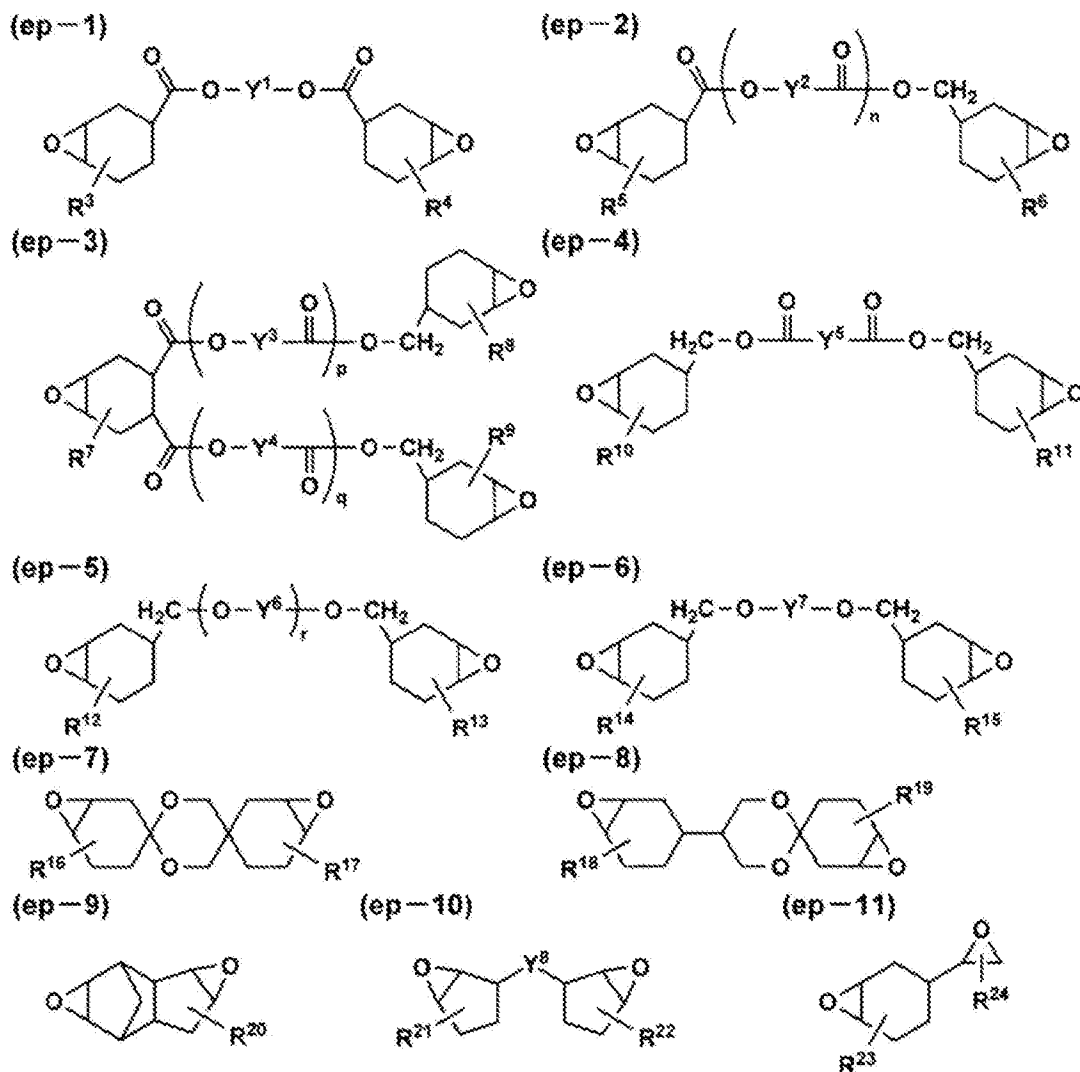


[0355] 一般式 (ep) における (CH₂)_m 中の水素原子を1個または複数個取り

除いた形の基が、他の化学構造に結合した化合物が、脂環式エポキシ化合物となりうる。脂環式環を構成する水素は、メチル基やエチル基のように、直鎖状アルキル基で適宜置換されていてもよい。なかでも、エポキシシクロペンタン環（上記式（ep）において $m=3$ のもの）や、エポキシシクロヘキサン環（上記式（ep）において $m=4$ のもの）を有する化合物が好ましい。

[0356] 脂環式エポキシ化合物のなかでも、入手が容易で硬化物の貯蔵弾性率を高める効果大きいことから、下記化合物（ep-1）～（ep-11）のいずれかがさらに好ましい。

[0357] [化33]



[0358] 上記式中、 $R^3 \sim R^{24}$ は、各々独立に水素原子または炭素原子数1～6のア

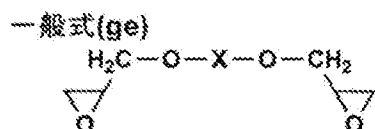
ルキル基を表し、 $R^3 \sim R^{24}$ がアルキル基の場合、脂環式環に結合する位置は1位～6位の任意の数である。炭素原子数1～6のアルキル基は、直鎖でもよく、分岐を有していてもよく、脂環式環を有していてもよい。 Y^8 は、酸素原子または炭素原子数1～20のアルカンジイル基を表す。 $Y^1 \sim Y^7$ は、各々独立に直鎖でもよく、分岐を有していてもよく、脂環式環を有していてもよい炭素原子数1～20のアルカンジイル基を表す。 n 、 p 、 q および r は、各々独立に0～20の数を表す。

[0359] 上記式 (e p - 1) ~ (e p - 1 1) で表される化合物のうち、式 (e p - 2) で示される脂環式ジエポキシ化合物が、入手が容易なので好ましい。式 (e p - 2) の脂環式ジエポキシ化合物は、3, 4-エポキシシクロヘキシルメタノール（そのシクロヘキサン環に炭素数1～6のアルキル基が結合していてもよい）と、3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸（そのシクロヘキサン環に炭素数1～6のアルキル基が結合していてもよい）とのエステル化合物である。そのようなエステル化合物の具体例として、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（式 (e p - 2) において、 $R^5 = R^6 = H$ 、 $n = 0$ である化合物）、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート（式 (e p - 2) において、 $R^5 = 6$ -メチル、 $R^6 = 6$ -メチル、 $n = 0$ である化合物）等が挙げられる。

[0360] また、脂環式エポキシ化合物に、脂環式エポキシ基を実質的に有さないエポキシ樹脂を併用することが有効である。脂環式エポキシ化合物を主成分とし、これに脂環式エポキシ基を実質的に有さないエポキシ樹脂を併用したものを、カチオン重合性化合物とすれば、硬化物の高い貯蔵弾性率を保持しながら、偏光子と位相差フィルムとの密着性を一層高めることができる。ここでいう脂環式エポキシ基を実質的に有さないエポキシ樹脂とは、分子内にエポキシ基とそれが結合する2個の炭素原子を含む環（通常はオキシラン環）の一方の炭素原子が別の脂肪族炭素原子に結合している化合物である。その

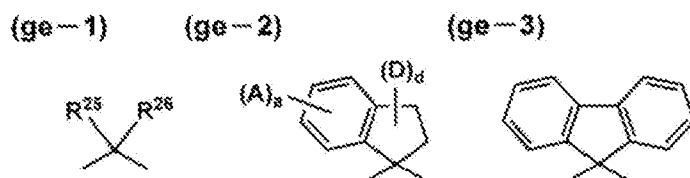
例として、多価アルコール（フェノール）のポリグリシジルエーテルを挙げることができる。なかでも、入手が容易で偏光子と位相差フィルムとの密着性を高める効果が大いことから、下記一般式（ge）で示されるジグリシジルエーテル化合物が好ましい。

[0361] [化34]



[0362] [式中、Xは直接結合、メチレン基、炭素原子数1～4のアルキリデン基、脂環式炭化水素基、O、S、SO₂、SS、SO、CO、OCOまたは下記式（ge-1）～（ge-3）で表される3種の置換基からなる群から選ばれる置換基を表し、アルキリデン基はハロゲン原子で置換されていてもよい。]

[0363] [化35]



[0364] 式（ge-1）において、R²⁵およびR²⁶は、それぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数1～10のアルキル基またはアルコキシ基により置換されてもよいフェニル基あるいは炭素原子数1～10のアルキル基またはアルコキシ基により置換されてもよい炭素原子数3～10のシクロアルキル基を表し、R²⁵およびR²⁶は互いに連結して環を形成してもよい。

[0365] 式（ge-2）において、AおよびDは、それぞれ独立して、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアリールアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数2～20の複素環基またはハロゲン

原子を表し、当該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基中のメチレン基は、不飽和結合、 $-O-$ または $S-$ で中断されていてもよい。aは0～4の数を表し、dは0～4の数を表す。

[0366] 一般式 (g e) で表されるジグリシジルエーテル化合物としては、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェールFのジグリシジルエーテル、ビスフェノールSのジグリシジルエーテルのようなビスフェノール型エポキシ樹脂；テトラヒドロキシフェニルメタンのグリシジルエーテル、テトラヒドロキシベンゾフェノンのグリシジルエーテル、エポキシ化ポリビニルフェノールのような多官能型のエポキシ樹脂；脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテル；脂肪族多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル；アルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられ、なかでも、脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテルが好ましい。

[0367] 上記の脂肪族多価アルコールとしては、例えば、炭素数2～20の範囲内のものを例示できる。より具体的には、例えば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、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、3, 5-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、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-デカンジオール等の脂肪族ジオール；シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF等の脂環式ジオール；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキシトール類、ペンチトール類、グリセリン、ポリグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、テトラメチロール

プロパン等の三価以上のポリオールが挙げられる。

[0368] 脂環式エポキシ化合物と脂環式エポキシ基を実質的に有さないエポキシ樹脂を併用する場合、両者の配合割合は、カチオン重合性化合物全体の量を基準に、脂環式エポキシ化合物を50～95質量%、そして脂環式エポキシ基を実質的に有さないエポキシ樹脂を5質量%以上とするのが好ましい。脂環式エポキシ化合物をカチオン重合性化合物全体中で50質量%以上配合することにより、硬化物の80℃における貯蔵弾性率が1000MPa以上になり、このような硬化物（接着剤層）を介して偏光子と位相差フィルムとが接着された偏光板において、偏光子が割れにくくなる。また、脂環式エポキシ基を実質的に有さないエポキシ樹脂を、カチオン重合性化合物全体に対して5質量%以上配合することにより、偏光子と位相差フィルムとの密着性が向上する。脂環式エポキシ基を実質的に有さないエポキシ樹脂の量は、カチオン重合性化合物が脂環式エポキシ化合物との二成分系である場合には、カチオン重合性化合物全体の量を基準に50質量%まで許容されるが、その量が余りにも多くなると、硬化物の貯蔵弾性率が低下し、偏光子が割れやすくなるので、カチオン重合性化合物全体の量を基準に45質量%以下とするのが好ましい。

[0369] 本発明に係る活性エネルギー線硬化性接着剤組成物を構成するカチオン重合性化合物（ α ）として、以上説明したような脂環式エポキシ化合物および脂環式エポキシ基を実質的に有さないエポキシ樹脂を併用する場合、それぞれが上述した量となる範囲において、これらに加えて、他のカチオン重合性化合物を含んでいてもよい。他のカチオン重合性化合物としては、式（ep-1）～（ep-11）および一般式（ge）以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物等が挙げられる。

[0370] 式（ep-1）～（ep-11）および式（ge）以外のエポキシ化合物には、式（ep-1）～（ep-11）以外の分子内に少なくとも1個の脂環式環に結合するエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物、式（ge）以外の脂肪族炭素原子に結合するオキシラン環を有する脂肪族エポキシ化合物

、分子内に芳香環とエポキシ基を有する芳香族エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物における芳香環が水素化されている水素化エポキシ化合物等がある。

[0371] 式 (e p - 1) ~ (e p - 1 1) 以外の分子内に少なくとも 1 個の脂環式環に結合するエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物の例として、4-ビニルシクロヘキサジエポキシドや 1, 2 : 8, 9-ジエポキシリモネンの如きビニルシクロヘキセン類のジエポキシド等がある。

[0372] 一般式 (g e) 以外の脂肪族炭素原子に結合するオキシラン環を有する脂肪族エポキシ化合物の例として、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル等がある。

[0373] 分子内に芳香環とエポキシ基を有する芳香族エポキシ化合物は、分子内に少なくとも 2 個のフェノール性ヒドロキシ基（水酸基）を有する芳香族ポリヒドロキシ化合物のグリシジルエーテルであることができ、その具体例として、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル、ビスフェノール F のジグリシジルエーテル、ビスフェノール S のジグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル等がある。

[0374] 芳香族エポキシ化合物における芳香環が水素化されている水素化エポキシ化合物は、上記の芳香族エポキシ化合物の原料である分子内に少なくとも 2 個のフェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族ポリヒドロキシ化合物を、触媒の存在下、加圧下で選択的に水素化反応を行って、得られた水素化ポリヒドロキシ化合物をグリシジルエーテル化して得ることができる。具体例として、水素化ビスフェノール A のジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノール F のジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノール S のジグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0375] これら式 (e p - 1) ~ (e p - 1 1) および一般式 (g e) 以外のエポキシ化合物のうち、脂環式環に結合するエポキシ基を有し、先に定義した脂環式エポキシ化合物に分類される化合物を配合する場合は、式 (e p - 1)

～（ $e p - 11$ ）で示される脂環式エポキシ化合物との和が、カチオン重合性化合物の合計量を基準に95質量%を超えない範囲で用いられる。

[0376] また、任意のカチオン重合性化合物となりうるオキセタン化合物は、分子内に4員環エーテル（オキセタニル基）を有する化合物である。その具体例としては、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、1,4-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニル）メトキシメチル〕ベンゼン、3-エチル-3-（フェノキシメチル）オキセタン、ジ〔（3-エチル-3-オキセタニル）メチル〕エーテル、ビス〔（3-エチル-3-オキセタニル）メチル〕エーテル、3-エチル-3-（2-エチルヘキシルオキシメチル）オキセタン、3-エチル-3-（シクロヘキシルオキシメチル）オキセタン、フェノールノボラックオキセタン、1,3-ビス〔（3-エチルオキセタン-3-イル）メトキシ〕ベンゼン、オキセタニルシルセスキオキサン、オキセタニルシリケート等が挙げられる。

[0377] カチオン重合性化合物全体の量を基準に、オキセタン化合物を30質量%以下の割合で配合することにより、エポキシ化合物だけをカチオン重合性化合物として用いた場合に比べ、硬化性が向上するといった効果が期待できることがある。

[0378] （光カチオン重合開始剤（ β ））

本発明では、以上のようなカチオン重合性化合物を、活性エネルギー線の照射によってカチオン重合させて硬化させ、接着剤層を形成することから、活性エネルギー線硬化性接着剤組成物には、光カチオン重合開始剤（ β ）を配合することが好ましい。

[0379] 光カチオン重合開始剤は、可視光線、紫外線、X線、電子線のような活性エネルギー線の照射によって、カチオン種またはルイス酸を発生させ、カチオン重合性化合物（ α ）の重合反応を開始するものである。光カチオン重合開始剤は、光で触媒的に作用するため、カチオン重合性化合物（ α ）に混合しても保存安定性や作業性に優れる。活性エネルギー線の照射によりカチオン種やルイス酸を生じる化合物として、例えば、芳香族ジアゾニウム塩；芳

香族ヨードニウム塩や芳香族スルホニウム塩のようなオニウム塩；鉄－アレン錯体等を挙げることができる。

[0380] 芳香族ジアゾニウム塩としては、例えば、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロボレート等が挙げられる。

[0381] 芳香族ヨードニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ（４－ノニルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

[0382] 芳香族スルホニウム塩としては、例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、４，４’－ビス〔ジフェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、４，４’－ビス〔ジ（ β －ヒドロキシエトキシ）フェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、４，４’－ビス〔ジ（ β －ヒドロキシエトキシ）フェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、７－〔ジ（*p*－トルイル）スルホニオ〕－２－イソプロピルチオキサントンヘキサフルオロアンチモネート、７－〔ジ（*p*－トルイル）スルホニオ〕－２－イソプロピルチオキサントンテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、４－フェニルカルボニル－４’－ジフェニルスルホニオ－ジフェニルスルフィドヘキサフルオロホスフェート、４－（*p*－*t e r t*－ブチルフェニルカルボニル）－４’－ジフェニルスルホニオ－ジフェニルスルフィドヘキサフルオロアンチモネート、４－（*p*－*t e r t*－ブチルフェニルカルボニル）－４’－ジ（*p*－トルイル）スルホニオ－ジフェニルスルフィドテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

[0383] 鉄－アレン錯体としては、例えば、キシレン－シクロペンタジエニル鉄（

ⅠⅠ) ヘキサフルオロアンチモネート、クメンーシクロペンタジエニル鉄 (ⅠⅠ) ヘキサフルオロホスフェート、キシレンーシクロペンタジエニル鉄 (ⅠⅠ) トリス (トリフルオロメチルスルホニル) メタナイド等が挙げられる。

[0384] これらの光カチオン重合開始剤は、それぞれ単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。これらのなかでも特に芳香族スルホニウム塩は、300nm付近の波長領域でも紫外線吸収特性を有することから、硬化性に優れ、良好な機械強度や接着強度を有する硬化物を与えることができ、好ましく用いられる。

[0385] 光カチオン重合開始剤 (β) の配合量は、カチオン重合性化合物 (α) 全体100質量部に対して1~10質量部の範囲内とする。カチオン重合性化合物 (α) 100質量部あたり光カチオン重合開始剤を1質量部以上配合することにより、カチオン重合性化合物 (α) を十分に硬化させることができ、得られる偏光板に高い機械強度と接着強度を与える。一方、その量が多くなると、硬化物中のイオン性物質が増加することで硬化物の吸湿性が高くなり、偏光板の耐久性能を低下させる可能性があるため、光カチオン重合開始剤 (β) の量は、カチオン重合性化合物 (α) 100質量部あたり10質量部以下とする。

[0386] 光カチオン重合開始剤 (β) の配合量は、カチオン重合性化合物 (α) 100質量部あたり2質量部以上とするのが好ましく、また6質量部以下とするのが好ましい。

[0387] (光増感剤 (γ))

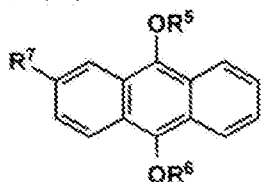
本発明に係る活性エネルギー線硬化性接着剤組成物は、以上のようなエポキシ化合物を含むカチオン重合性化合物 (α) および光カチオン重合開始剤 (β) に加えて、380nmより長い波長の光に極大吸収を示す光増感剤 (γ) を含有する。上記光カチオン重合開始剤 (β) は、300nm付近またはそれより短い波長に極大吸収を示し、その付近の波長の光に感応して、カチオン種またはルイス酸を発生させ、カチオン重合性化合物 (α) のカチオ

ン重合を開始させるが、それよりも長い波長の光にも感応するように、380 nmより長い波長の光に極大吸収を示す光増感剤 (γ) が配合される。

[0388] このような光増感剤 (γ) としては、下記一般式 (a t) で示されるアントラセン系化合物が有利に用いられる。

[0389] [化36]

一般式(at)



[0390] [式中、 R_5 および R_6 は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基または炭素数2～12のアルコキシアルキル基を表す。 R_7 は、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。]

一般式 (a t) で示されるアントラセン系化合物の具体例としては、9, 10-ジメトキシアントラセン、9, 10-ジオトキシアントラセン、9, 10-ジプロポキシアントラセン、9, 10-ジイソプロポキシアントラセン、9, 10-ジブトキシアントラセン、9, 10-ジペンチルオキシアントラセン、9, 10-ジヘキシルオキシアントラセン、9, 10-ビス(2-メトキシエトキシ)アントラセン、9, 10-ビス(2-エトキシエトキシ)アントラセン、9, 10-ビス(2-ブトキシエトキシ)アントラセン、9, 10-ビス(3-ブトキシプロポキシ)アントラセン、2-メチルまたは2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセン、2-メチルまたは2-エチル-9, 10-ジオトキシアントラセン、2-メチルまたは2-エチル-9, 10-ジプロポキシアントラセン、2-メチルまたは2-エチル-9, 10-ジイソプロポキシアントラセン、2-メチルまたは2-エチル-9, 10-ジブトキシアントラセン、2-メチルまたは2-エチル-9, 10-ジペンチルオキシアントラセン、2-メチルまたは2-エチル-9, 10-ジヘキシルオキシアントラセン等が挙げられる。

[0391] 活性エネルギー線硬化性接着剤組成物に上記のような光増感剤 (γ) を配

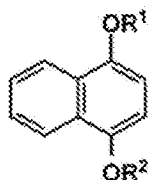
合することにより、それを配合しない場合に比べて、活性エネルギー線硬化性接着剤組成物の硬化性が向上する。活性エネルギー線硬化性接着剤組成物を構成するカチオン重合性化合物 (α) の 100 質量部に対する光増感剤 (γ) の配合量を、0.1 質量部以上とすることにより、硬化性が向上する効果が発現する。一方、光増感剤 (γ) の配合量が多くなると、低温保管時に析出する等の問題が生じることから、カチオン重合性化合物 (α) 100 質量部に対して 2 質量部以下の配合量とする。偏光板のニュートラルグレーを維持する観点から、偏光子と位相差フィルムとの接着性が適度に保たれる範囲で、光増感剤 (γ) の配合量を少なくするほうが有利である。例えば、カチオン重合性化合物 (α) 100 質量部に対し、光増感剤 (γ) の量を 0.1 ~ 0.5 質量部、さらには 0.1 ~ 0.3 質量部の範囲とするのが好ましい。

[0392] (光増感助剤 (δ))

本発明に係る活性エネルギー線硬化性接着剤組成物は、上述したエポキシ化合物を含むカチオン重合性化合物 (α)、光カチオン重合開始剤 (β) および光増感剤 (γ) に加えて、下記一般式 (nf) で示されるナフタレン系光増感助剤 (δ) を含有することができる。

[0393] [化37]

一般式(nf)



[0394] [式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。]

ナフタレン系光増感助剤 (δ) の具体例としては、1, 4-ジメトキシナフタレン、1-エトキシ-4-メトキシナフタレン、1, 4-ジエトキシナフタレン、1, 4-ジプロポキシナフタレン、1, 4-ジブトキシナフタレン等が挙げられる。

[0395] 本発明に係る活性エネルギー線硬化性接着剤組成物において、ナフタレン

系光増感助剤（ δ ）を配合することにより、それを配合しない場合に比べて、活性エネルギー線硬化性接着剤組成物の硬化性が向上する。活性エネルギー線硬化性接着剤組成物を構成するカチオン重合性化合物（ α ）の100質量部に対するナフタレン系光増感助剤（ δ ）の配合量を0.1質量部以上とすることにより、硬化性が向上する効果が発現する。一方、ナフタレン系光増感助剤（ δ ）の配合量が多くなると、低温保管時に析出する等の問題を生じることから、カチオン重合性化合物（ α ）100質量部に対して10質量部以下の配合量とする。好ましくは、カチオン重合性化合物（ α ）100質量部に対して5質量部以下の配合量である。

[0396] さらに、本発明に係る活性エネルギー線硬化性接着剤組成物には、本発明の効果を損なわない限り、任意成分である他の成分として、添加剤成分を含有させることができる。添加剤成分としては、前述の光カチオン重合開始剤および光増感剤（ γ ）の他、光増感剤（ γ ）以外の光増感剤、熱カチオン重合開始剤、ポリオール類、イオントラップ剤、酸化防止剤、光安定剤、連鎖移動剤、粘着付与剤、熱可塑性樹脂、充填剤、流動調整剤、可塑剤、消泡剤、レベリング剤、色素、有機溶媒等を配合することができる。

[0397] 添加剤成分を含有させる場合、添加剤成分の使用量は、前述のカチオン重合性化合物（ α ）の100質量部に対して1000質量部以下であることが好ましい。使用量が1000質量部以下である場合、本発明に用いられ得る活性エネルギー線硬化性接着剤組成物の必須成分であるカチオン重合性化合物（ α ）、光カチオン重合開始剤（ β ）、光増感剤（ γ ）および光増感助剤（ δ ）の組合せによる、保存安定性の向上、変色防止、硬化速度の向上、良好な接着性の確保という効果を良好に発揮させることができる。

[0398] 本発明に好適に用いることのできる活性エネルギー線硬化性接着剤の好ましい一例としては、活性エネルギー線硬化性接着剤の硬化性成分として、ヒドロキシ基を有するN-置換アミド系モノマーを含有する。ヒドロキシ基は、アミド基を形成する窒素原子（N）に結合する置換基が、少なくとも1つを有していればよく、2つ以上を有していてもよい。ヒドロキシ基を有する

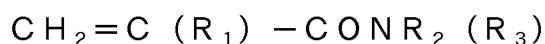
N-置換アミド系モノマーは、単官能または二官能以上のいずれも用いることができる。また、ヒドロキシ基を有するN-置換アミド系モノマーは、1種を選択し、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0399] ヒドロキシ基を有するN-置換アミド系モノマーは、低水分率の偏光子や、透湿度の低い材料を用いた位相差フィルムに対しても、良好な接着性を示す。特に下記モノマーは、良好な接着性を示す。例えば、N-置換アミド系モノマーとしては、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-（2，2-ジメトキシー-1-ヒドロキシエチル）-（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、p-ヒドロキシフェニル（メタ）アクリルアミド、N，N'-（1，2-ジヒドロキシエチレン）ビス（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。これらのなかでもN-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミドが好ましい。なお、（メタ）アクリアミドは、アクリアミド基および／またはメタクリアミド基を意味する。

[0400] 硬化性成分としては、ヒドロキシ基を有するN-置換アミド系モノマーに加えて他のモノマーを含有することができる。硬化性成分として用いることができる他のモノマーとしては、（メタ）アクリロイル基を有する化合物、ビニル基を有する化合物、などが挙げられる。これら硬化性成分として用いられる他のモノマーは、単官能または二官能以上のいずれも用いることができる。これら硬化性成分は、1種または2種以上を組み合わせ用いることもできる。

[0401] 前記硬化性成分として用いられる他のモノマーとしては、例えば、ヒドロキシ基を有するN-置換アミド系モノマー以外のN-置換アミド系モノマーが好適に用いられる。当該N-置換アミド系モノマーは、下記一般式（N）で表される。

[0402] 一般式（N）



上記一般式（N）において、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、 R_2 は水素原子またはメルカプト基、アミノ基若しくは第4級アンモニウム基を有

してもよい炭素数1～4の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示し、 R_3 は水素原子または炭素数1～4の直鎖または分岐鎖のアルキル基を示す。ただし、 R_2 、 R_3 が同時に水素原子の場合を除く。また、 R_2 、 R_3 は、結合して、酸素原子を含んでもよい5員環または6員環を形成したものである。

[0403] 上記一般式(N)において、 R_2 または R_3 における炭素数1～4の直鎖または分岐鎖のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基等が挙げられ、アミノ基を有するアルキル基としてはアミノメチル基、アミノエチル基等が挙げられる。また、 R_2 および R_3 が、結合して、酸素原子を含んでもよい5員環または6員環を形成する場合には、窒素を有する複素環を有する。当該複素環としては、モルホリン環、ピペリジン環、ピロリジン環、ピペラジン環等が挙げられる。

[0404] 前記N-置換アミド系モノマーの具体例としては、例えば、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-ヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロール-N-プロパン(メタ)アクリルアミド、アミノメチル(メタ)アクリルアミド、アミノエチル(メタ)アクリルアミド、メルカプトメチル(メタ)アクリルアミド、メルカプトエチル(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。また、複素環を有する複素環含有モノマーとしては、例えば、N-アクリロイルモルホリン、N-アクリロイルピペリジン、N-メタクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン等が挙げられる。これらN-置換アミド系モノマーは1種を単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0405] 硬化性成分として、ヒドロキシ基を有するN-置換アミド系モノマーと、前記一般式(N)で表される、N-置換アミド系モノマーを組み合わせる用いる場合には、耐久性、塗工性、接着性の点から、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミドおよびN-アクリロイルモルホリンの組み合わせが好適である。また、当該組み合わせの場合、N-ヒドロキシエチル(メタ)ア

クリルアミドおよびN-アクリロイルモルホリンの合計量に対するN-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミドの割合は、40質量%以上であることが、良好な接着性を得るうえで好ましい。前記割合は、40～95質量%がより好ましく、さらには、60～90質量%であるのが好ましい。

[0406] また、硬化性成分として、ヒドロキシ基を有するN-置換アミド系モノマーに併用できるモノマーとしては、上記の他に、（メタ）アクリロイル基を有する化合物として、例えば、各種のエポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレートや、各種の（メタ）アクリレート系モノマー等が挙げられる。これらのなかでも、エポキシ（メタ）アクリレート、特に、芳香環およびヒドロキシ基を有する単官能の（メタ）アクリレートが好適に用いられる。

[0407] 芳香環およびヒドロキシ基を有する単官能の（メタ）アクリレートは、芳香環およびヒドロキシ基を有する、各種の単官能の（メタ）アクリレートを用いることができる。ヒドロキシ基は、芳香環の置換基として存在してもよいが、芳香環と（メタ）アクリレートとを結合する有機基（炭化水素基、特に、アルキレン基に結合したもの）として存在するものが好ましい。

[0408] 前記芳香環およびヒドロキシ基を有する単官能の（メタ）アクリレートとしては、例えば、芳香環を有する単官能のエポキシ化合物と、（メタ）アクリル酸との反応物が挙げられる。芳香環を有する単官能のエポキシ化合物としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、*t*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、フェニルポリエチレングリコールグリシジルエーテル等が挙げられる。芳香環およびヒドロキシ基を有する単官能の（メタ）アクリレートの、具体例としては、例えば、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルポリエチレングリコールプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0409] また、（メタ）アクリロイル基を有する化合物としては、カルボキシ基モノマーが挙げられる。カルボキシ基モノマーも接着性の点で好ましい。カル

ボキシ基モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、カルボキシエチル（メタ）アクリレート、カルボキシペンチル（メタ）アクリレート、などが挙げられる。これらのなかでもアクリル酸が好ましい。

[0410] 上記の他、（メタ）アクリロイル基を有する化合物としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート等の炭素数は1～12のアルキル（メタ）アクリレート；（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチルなどの（メタ）アクリル酸アルコキシアルキル系モノマー；（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸8-ヒドロキシオクチル、（メタ）アクリル酸10-ヒドロキシデシル、（メタ）アクリル酸12-ヒドロキシラウリルや（4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル）-メチルアクリレートなどのヒドロキシ基含有モノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物基含有モノマー；アクリル酸のカプロラクトン付加物；スチレンスルホン酸やアリルスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸などのスルホン酸基含有モノマー；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートなどのリン酸基含有モノマーなどが挙げられる。また、（メタ）アクリルアミド；マレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド等；（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸アミノプロピル、（メタ）アクリル酸*N*, *N*-ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸*t*-ブチルアミノエチル、3-（3-ピリニジル）プロピル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸アルキルアミノアルキル系モノマー；*N*-（メタ）アクリロイルオキシメチレンスクシンイミドや*N*-（メタ）アクリ

ロイルー 6-オキシヘキサメチレンスクシンイミド、N-(メタ)アクリロイルー 8-オキシアクタメチレンスクシンイミドなどのスクシンイミド系モノマーなどの窒素含有モノマーが挙げられる。

[0411] 上記硬化性成分の他、二官能以上の硬化性成分を用いることができる。二官能以上の硬化性成分としては、二官能以上の(メタ)アクリレート、特に、二官能以上のエポキシ(メタ)アクリレートが好ましい。二官能以上のエポキシ(メタ)アクリレートは、多官能のエポキシ化合物と、(メタ)アクリル酸との反応により得られる。多官能のエポキシ化合物は、各種のものを例示できる。多官能のエポキシ化合物としては、例えば、芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂が挙げられる。

[0412] 芳香族エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル、ビスフェノール F のジグリシジルエーテル、ビスフェノール S のジグリシジルエーテルのようなビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、ヒドロキシベンズアルデヒドフェノールノボラックエポキシ樹脂のようなノボラック型のエポキシ樹脂；テトラヒドロキシフェニルメタンのグリシジルエーテル、テトラヒドロキシベンゾフェノンのグリシジルエーテル、エポキシ化ポリビニルフェノールのような多官能型のエポキシ樹脂などが挙げられる。

[0413] 脂環式エポキシ樹脂としては、前記芳香族エポキシ樹脂の水添物、シクロヘキサン系、シクロヘキシルメチルエステル系、ジシクロヘキシルメチルエーテル系、スピロ系、トリシクロデカン系等のエポキシ樹脂が挙げられる。

[0414] 脂肪族エポキシ樹脂としては、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテルが挙げられる。これらの例としては、1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコールやプロピレングリコール、グリセリンのような脂肪

族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイドやプロピレンオキサイド）を付加することにより得られるポリエーテルポリオールのパリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

[0415] 前記エポキシ樹脂のエポキシ当量は、通常30～3000g／当量、好ましくは50～1500g／当量の範囲である。

[0416] 前記二官能以上のエポキシ（メタ）アクリレートは、脂肪族エポキシ樹脂のエポキシ（メタ）アクリレートが好ましい、特に、二官能の脂肪族エポキシ樹脂のエポキシ（メタ）アクリレートが好ましい。

[0417] 活性エネルギー線硬化性接着剤における、硬化性成分としては、ヒドロキシ基を有するN－置換アミド系モノマーを用いるが、これと併用するモノマーとしては前記一般式（1）で表されるN－置換アミド系モノマーが好ましい。なお、硬化性成分として、芳香環およびヒドロキシ基を有する単官能の（メタ）アクリレートを併用する場合には、ヒドロキシ基を有するN－置換アミド系モノマーの割合に対し、0～50質量%、1～40質量%さらには5～30質量%の範囲内にするのが好ましい。

[0418] 併用するモノマーにエポキシ系化合物を用いる場合は、ヒドロキシ基を有するN－置換アミド系モノマーに対し、0～50質量%、1～30質量%、5～15質量%の範囲内にするのが好ましい。

[0419] 活性エネルギー線硬化性接着剤は、硬化性成分を含むが、前記成分に加えて、必要であれば適宜添加剤を添加してもよい。活性エネルギー線硬化性接着剤は、電子線硬化型、紫外線硬化型の態様で用いることができる。前記接着剤を電子線硬化型で用いる場合には、前記接着剤には光重合開始剤を含有させることは特に必要ではないが、紫外線硬化型で用いる場合には、光重合開始剤が用いられる。光重合開始剤の使用量は硬化性成分100質量部あたり、通常0.1～10質量部程度、好ましくは、0.5～3質量部の範囲である。

[0420] 添加剤の例としては、カルボニル化合物などで代表される電子線による硬化速度や硬化感度が上がる増感剤、シランカップリング剤やエチレンオキシ

ドで代表される接着促進剤、位相差フィルムとの濡れ性を向上させる添加剤、アクリロキシ基化合物や炭化水素系（天然、合成樹脂）などに代表され、機械的強度や加工性などを向上させる添加剤、紫外線吸収剤、老化防止剤、染料、加工助剤、イオントラップ剤、酸化防止剤、粘着付与剤、充填剤（金属化合物フィラー以外）、可塑剤、レベリング剤、発泡抑制剤、帯電防止剤などが挙げられる。また、オキセタン類やポリオール類などを含有してもよい。

[0421] なお、活性エネルギー線硬化性接着剤の塗布方法および硬化方法については、後述する。

[0422] 〈偏光子〉

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

[0423] 偏光子としては、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偏光子が用いられ得る。偏光子の膜厚は $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内が好ましく、特に $5 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0424] また、特開2003-248123号公報、および特開2003-342322号公報等に記載のエチレン単位の含有量1～4モル%、重合度2000～4000、ケン化度99.0～99.99モル%のエチレン変性ポリビニルアルコールも好ましく用いられる。なかでも、熱水切断温度が $66 \sim 73^\circ\text{C}$ の範囲内であるエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムが好ましく用いられる。このエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムを用いた偏光子は、偏光性能および耐久性能に優れているうえに、色斑が少なく、大型液晶表示装置に特に好ましく用いられる。

[0425] 〈保護フィルム〉

本発明の偏光板においては、必要に応じて、図2に示すように、本発明の位相差フィルムが配置されている面とは反対側の偏光子面に、更に活性エネルギー線硬化性接着剤を介して保護フィルム102が積層されていることが好ましい。

[0426] 当該保護フィルムは、市販品として入手することができ、例えば、コニカミノルタタック KC4UE、KC8UE、KC8UX、KC5UX、KC8UY、KC4UY、KC4CZ、KC6UA、KC4UA、およびKC2UA（以上、コニカミノルタアドバンストレイヤー（株）製）等が挙げられる。

[0427] 特に視認側に配置される保護フィルムには、ハードコート層、帯電防止層、反射防止層、易滑性層、接着層、防眩層、バリアー層等の機能性層を設けることが好ましい。

[0428] 〈偏光板の製造方法〉

偏光板は、活性エネルギー線硬化性接着剤を用いて、偏光子の一方の面に、本発明の位相差フィルムを貼り合わせるにより製造することができる。位相差フィルムの両面で接着性が異なる場合は、接着性の良いほうに貼り合わせるのが好ましい。

[0429] 以下、活性エネルギー線硬化性接着剤を用いた偏光板の製造方法の一例を説明する。

[0430] 偏光板は、偏光子と位相差フィルムとの接着面のうち、少なくとも一方に、下記の活性エネルギー線硬化性接着剤を塗布して接着剤層を形成する接着剤塗布工程と、当該接着剤層を介して偏光子と位相差フィルムとを接着し、貼り合わせる貼合工程と、当該接着剤層を介して偏光子と位相差フィルムとが接着された状態で接着剤層を硬化させる硬化工程とを含む製造方法によって製造することができる。また、位相差フィルムの偏光子を接着する面を易接着処理する前処理工程があってもよい。

[0431] （前処理工程）

前処理工程では、偏光子と接着する位相差フィルムの表面が易接着処理さ

れる。偏光子の両面にそれぞれ位相差フィルムおよび保護フィルムが接着される場合は、位相差フィルムおよび保護フィルムのそれぞれに対し易接着処理が行われる。次の接着剤塗布工程では、易接着処理された表面が偏光子との貼合面として扱われるので、位相差フィルムの両表面のうち、活性エネルギー線硬化性接着剤と貼合する面に、易接着処理を施す。易接着処理としては、コロナ処理、プラズマ処理等が挙げられる。

[0432] (接着剤塗布工程)

接着剤塗布工程では、偏光子と位相差フィルムとの接着面のうち少なくとも一方に、上記活性エネルギー線硬化性接着剤が塗布される。偏光子または位相差フィルムの表面に直接、活性エネルギー線硬化性接着剤を塗布する場合、その塗布方法に特別な限定はない。例えば、ドクターブレード、ワイヤーバー、ダイコーター、カンマコーター、グラビアコーター等、種々の湿式塗布方式が利用できる。また、偏光子と位相差フィルムの間に、活性エネルギー線硬化性接着剤を流延させたのち、ローラ等で加圧して均一に押し広げる方法も利用できる。

[0433] (貼合工程)

上記の方法により活性エネルギー線硬化性接着剤を塗布した後は、貼合工程で処理される。この貼合工程では、例えば、先の塗布工程で偏光子の表面に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗布した場合、そこに位相差フィルムが重ね合わされる。先の塗布工程で位相差フィルムの表面に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗布した場合は、そこに偏光子が重ね合わされる。また、偏光子と位相差フィルムの間に活性エネルギー線硬化性接着剤を流延させた場合は、その状態で偏光子と位相差フィルムとが重ね合わされる。偏光子の両面に位相差フィルムおよび保護フィルムを接着する場合であって、両面とも活性エネルギー線硬化性接着剤を用いる場合は、偏光子の両面にそれぞれ、活性エネルギー線硬化性接着剤を介して位相差フィルムおよび保護フィルムが重ね合わされる。そして通常は、この状態で両面（偏光子の片面に位相差フィルムを重ね合わせた場合は、偏光子側と位相差フィルム側、また偏光子の

両面に位相差フィルムおよび保護フィルムを重ね合わせた場合は、その両面の位相差フィルムおよび保護フィルム側）からローラ等で挟んで加圧することになる。ローラの材質は、金属やゴム等を用いることが可能である。両面に配置されるローラは、同じ材質であってもよいし、異なる材質であってもよい。

[0434] (硬化工程)

硬化工程では、未硬化の活性エネルギー線硬化性接着剤に活性エネルギー線を照射して、カチオン重合性化合物（例えば、エポキシ化合物やオキセタン化合物）やラジカル重合性化合物（例えば、アクリレート系化合物、アクリルアミド系化合物等）を含む活性エネルギー線硬化性接着剤を硬化させ、活性エネルギー線硬化性接着剤を介して重ね合わせた偏光子と位相差フィルム、あるいは偏光子と位相差フィルムとを接着させる。偏光子の片面に位相差フィルムを貼合する場合、活性エネルギー線は、偏光子側または位相差フィルム側のいずれから照射してもよい。また、偏光子の両面に位相差フィルムおよび保護フィルムを貼合する場合、偏光子の両面にそれぞれ活性エネルギー線硬化性接着剤を介して位相差フィルムおよび保護フィルムを重ね合わせた状態で、活性エネルギー線を照射し、両面の活性エネルギー線硬化性接着剤を同時に硬化させるのが有利である。

[0435] 硬化に適用される活性エネルギー線としては、可視光線、紫外線、X線、電子線等を用いることができるが、取扱いが容易で硬化速度も十分であることから、一般には電子線や紫外線が好ましく用いられる。

[0436] 電子線の照射条件は、前記接着剤を硬化しうる条件であれば、任意の適切な条件を採用できる。例えば、電子線照射は、加速電圧が好ましくは5～300 kVの範囲内であり、さらに好ましくは10～250 kVの範囲内である。加速電圧が5 kV未満の場合、電子線が接着剤まで届かず硬化不足となるおそれがあり、加速電圧が300 kVを超えると、試料を通る浸透力が強すぎて電子線が跳ね返り、位相差フィルムや偏光子にダメージを与えるおそれがある。照射線量としては、5～100 kGyの範囲内、さらに好ましく

は10～75 kGyの範囲内である。照射線量が5 kGy未満の場合は、接着剤が硬化不足となり、100 kGyを超えると、位相差フィルムや偏光子にダメージを与え、機械的強度の低下や黄変を生じ、所定の光学特性を得ることができない。

[0437] 紫外線の照射条件は、前記接着剤を硬化しうる条件であれば、任意の適切な条件を採用できる。紫外線の照射量は積算光量で50～1500 mJ/cm²の範囲内であることが好ましく、100～500 mJ/cm²の範囲内であるのがさらに好ましい。

[0438] 前記製造方法を連続ラインで行う場合、ライン速度は、接着剤の硬化時間によるが、好ましくは1～500 m/minの範囲内であり、より好ましくは5～300 m/min、さらに好ましくは10～100 m/minの範囲内である。ライン速度が遅すぎる場合は、生産性が乏しい、または位相差フィルムへのダメージが大きすぎ、耐久性試験などに耐えうる偏光板が作製できない。ライン速度が速すぎる場合は、接着剤の硬化が不十分となり、目的とする接着性が得られない場合がある。

[0439] 以上のようにして得られた偏光板において、接着剤層の厚さは、特に限定されないが、通常0.01～10 μmの範囲内であり、好ましくは0.5～5 μmの範囲内である。

[0440] 〈液晶表示装置〉

本発明の偏光板は、液晶表示装置に好適に用いることができる。本発明の偏光板が用いられた液晶表示装置は、透湿度の低い位相差フィルムが用いられていることから、含水による液晶表示装置の色ムラが発生しづらい。

[0441] 液晶表示装置のパネルに使用されるガラスは0.3～0.7 mmの厚さの範囲が好ましく、さらに、0.3～0.5 mmの範囲が好ましい。本発明の偏光板は変形しづらいため、特に、ガラスの厚さが小さいときに、好ましく用いられる。

[0442] 偏光板の本発明の位相差フィルム側の表面と、液晶セルの少なくとも一方の表面との貼合は、公知の手法により行われ得る。場合によっては、接着層

を介して貼合されてもよい。

[0443] 液晶表示装置のモード（駆動方式）についても特に制限はなく、STN、TN、OCB、HAN、VA（MVA、PVA）、IPS、OCB等の各種駆動モードの液晶表示装置が用いられ得る。

[0444] 特に、本発明の位相差フィルムは、高いレターデーション値を有することから、視野角を拡大する光学補償フィルム（位相差フィルム）として、VA（MVA、PVA）型（垂直配向型）の液晶表示装置に好適に具備される。すなわち、本発明の一形態によれば、上記偏光板が、少なくとも液晶セルの片面に具備されている、垂直配向型液晶表示装置が提供される。

[0445] これらの液晶表示装置に、本発明の位相差フィルムを含む偏光板を具備することで、耐久性（耐湿熱性）に優れるとともに、30型以上の大画面の液晶表示装置であっても位相差バラツキが抑制されて液晶表示装置のムラ等がない視認性に優れた液晶表示装置を得ることができる。

実施例

[0446] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

[0447] <光学フィルム101の作製>

<微粒子分散液1>

微粒子（マット剤）（アエロジル R812 日本アエロジル（株）製）

11 質量部

エタノール

8

9 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。

[0448] <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を調製した。

[0449] メチレンクロライド 9

9 質量部

微粒子分散液1

5 質量部

下記組成の主ドープ液を調製した。まず加圧溶解タンクにメチレンクロラ
イドとエタノールを添加した。溶媒の入った加圧溶解タンクにアセチル置換
度2.00のセルロースアセテート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。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。

[0450] 〈主ドープ液の組成〉

メチレンクロライド 3

70 質量部

エタノール

35 質量部

セルロースアセテート（ジアセチルセルロース：アセチル基置換度2.3
5、重量平均分子量（Mw）18.5万）

100 質量部

レターデーション上昇剤（一般式（1）で表される化合物A-022）

4 質量部

可塑剤（一般式FAで表される化合物FA-9）

10 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。

[0451] 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、160℃の熱をかけながらテンターを用いて幅手方向に30%（1.3倍）延伸した（流延方向には1.0倍）。延伸開始時の残留溶媒は15%であった。

[0452] 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10μm、巻長は4000mの光学フィルム101を得た。

[0453] [光学フィルム102～108の作製：膜厚変更]

上記光学フィルム101の作製において、フィルムが表1に記載の膜厚となるようにドーブ1をステンレスバンド支持体上に流延したこと以外は同様にして、光学フィルム102～108を製造した。

[0454] [光学フィルム201～205の作製：置換度変更]

上記光学フィルム105の作製において、ドーブの調製の際に、セルロースエステルの置換度が表2のものを用いたこと以外は同様にして、光学フィルム201～205を製造した。

[0455] [光学フィルム301の作製：アシル基変更]

上記光学フィルム105の作製において、ドーブの調製の際に、セルロースエステルの種類を表3に示すセルロースエステル（セルロースアセテートプロピオネート（CAPと記載）、重量平均分子量（Mw）18.5万）を用いたこと以外は同様にして、光学フィルム301を製造した。

[0456] [光学フィルム401～404の作製：上昇剤量変更]

上記光学フィルム105の作製において、ドーブの調製の際に、レターデーション上昇剤の使用量を表4に示すように変更したこと以外は同様にして、光学フィルム401～404を製造した。

[0457] [光学フィルム501～504の作製：可塑剤量変更]

上記光学フィルム105の作製において、ドーブの調製の際に、可塑剤の使用量を表5に示すように変更したこと以外は同様にして、光学フィルム501～504を製造した。

[0458] 〔光学フィルム６０１～６１４の作製：上昇剤の種類変更〕

上記光学フィルム１０５の作製において、ドーパの調製の際に、レターデーション上昇剤の種類を表６に示すものに変更したこと以外は同様にして、光学フィルム６０１～６１４を製造した。

[0459] 〔光学フィルム７０１～７０８の作製：可塑剤の種類変向〕

上記光学フィルム１０５の作製において、ドーパの調製の際に、可塑剤の種類を表７に示すものに変更したこと以外は同様にして、光学フィルム７０１～７０８を製造した。

[0460] 〔光学フィルム８０１～８０９の作製：上昇剤量・可塑剤量変更〕

上記光学フィルム１０５の作製において、ドーパの調製の際に、レターデーション上昇剤の使用量および／または可塑剤の使用量を表８に示すように変更したこと以外は同様にして、光学フィルム８０１～８０９を製造した。

[0461] 〔光学フィルム９０１の作製：上昇剤量・置換度変更〕

上記光学フィルム１０５の作製において、ドーパの調製の際に、セルロースエステルの置換度が表９のものをうい、レターデーション上昇剤の使用量を表９に示すように変更したこと以外は同様にして、光学フィルム９０１を製造した。

[0462] 〔光学フィルム１００１～１０１７の作製：上昇剤量・可塑剤の種類・セルロースエステルの種類および置換度変更〕

上記光学フィルム１０５の作製において、ドーパの調製の際に、レターデーション上昇剤の使用量および可塑剤の種類を表１０に示すように変更したこと以外は同様にして、光学フィルム１００１～１００７を製造した。

[0463] また、上記光学フィルム１０５の作製において、ドーパの調製の際に、セルロースエステルの置換度が表１０のものをうい、レターデーション上昇剤の使用量および可塑剤の種類を表１０に示すように変更したこと以外は同様にして、光学フィルム１００８～１０１４を製造した。

[0464] また、上記光学フィルム１０５の作製において、ドーパの調製の際に、セルロースエステルの種類を表１０に示すセルロースエステル（セルロースア

セテートプロピオネート（CAPと記載）、重量平均分子量（Mw）18.5万）を用い、レターデーション上昇剤の使用量および可塑剤の種類を表10に示すように変更したこと以外は同様にして、光学フィルム1015～1017を製造した。

[0465] 〔光学フィルム1101～1128の作製：水素結合性化合物・界面活性剤の使用〕

上記光学フィルム105の作製において、ドーブの調製の際に、可塑剤に代えてまたは可塑剤に加えて、水素結合性化合物および／または界面活性剤を用いた。さらに、レターデーション上昇剤の使用量、可塑剤の種類、セルロースエステルの置換度および種類を表11のようにしたこと以外は同様にして、光学フィルム1101～1128を製造した。

[0466] なお、表中、セルロースエステルの置換基として、アセチル基はAcと記載し、プロピオニル基はPrと記載した。いずれもその置換度の合計がセルロースエステルの総アシル基置換度を表す。

[0467] （重量平均分子量測定）

セルロースエステルの重量平均分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した。測定条件は以下のとおりである。

[0468] 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

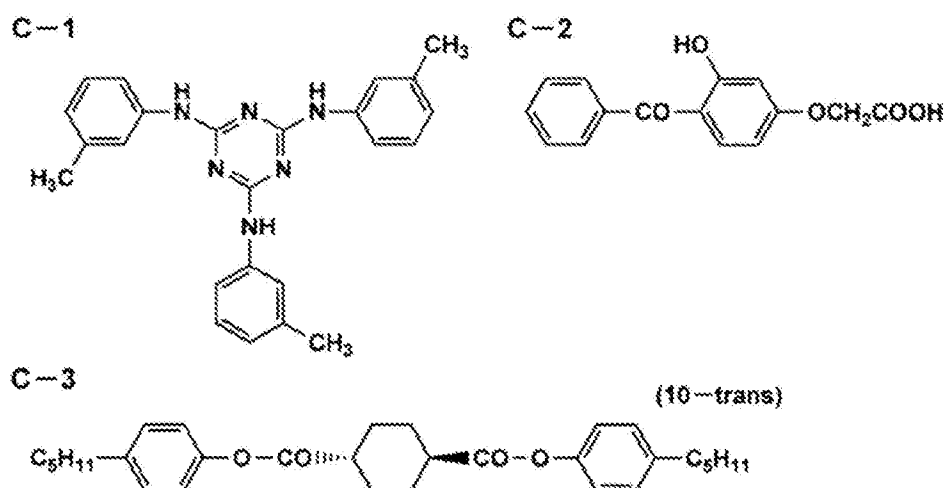
校正曲線： 標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン（東ソー（株）製）Mw=1000000～500迄の13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

[0469] また、表 1 ～ 1 1 に略称で記載した化合物の詳細は、以下のとおりである。

[0470] 〈レターデーション上昇剤〉

レターデーション上昇剤としては、前記例示化合物 A-022 以外に、例示化合物 A-002、A-009、A-026、A-032、A-037、A-041、A-043、A-051、A-073、A-097、A-106、A-115、A-133、下記に示す C-1 ～ C-3 で表される化合物を用いた。

[0471] [化38]



[0472] 〈可塑剤：糖エステル化合物：表中、F A-3、8～12と表記〉

糖エステル化合物として、一般式 (F A) で表される化合物の例示化合物である、F A-3、8～12を用いた。

[0473] 〈可塑剤：ポリエステル化合物：表中、F B-14～16と表記〉

ポリエステル化合物としての一般式 (F B) で表される化合物の例示化合物である F B-14 は、下記の合成方法に従って調製した。また、F B-15 ～ F B-16 についても、F B-14 の合成方法と同様にして調製した。

[0474] 〈エステル化合物 F B-14 の合成〉

1, 2-プロピレングリコール 251 g、無水フタル酸 278 g、アジピン酸 91 g、安息香酸 610 g、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート 0.191 g を、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた 2 L の四

つ口フラスコに仕込み、窒素気流中230℃になるまで、攪拌しながら徐々に昇温した。15時間脱水縮合反応させ、反応終了後200℃で未反応の1, 2-プロピレングリコールを減圧留去することにより、エステル化合物を得た。酸価0.10mg/g、分子量491であった。

[0475] <可塑剤：アクリル系化合物：表中、アクリル1およびアクリル2と表記>

〔アクリル系共重合体1（アクリル1）の合成〕

攪拌機を備えた内容積40リットルのSUS製重合反応装置に、脱イオン水24リットルを入れ、分散安定助剤として硫酸ナトリウム36gを加え攪拌・溶解させた。また、別の攪拌機を備えた容器に、メタクリル酸メチル9600g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート2400gの単量体混合物に、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル12g、連鎖移動剤としてn-オクチルメルカプタン24g、離型剤としてステアリルアルコール24gを加え攪拌・溶解させた。このようにして得られた重合開始剤、連鎖移動剤および離形剤を溶解した単量体混合物を、上述した攪拌機を備えた内容積40リットルのSUS製重合反応装置（脱イオン水、分散安定剤および分散安定助剤を収容する）に投入し、窒素置換しながら175rpmで15分間攪拌した。その後、80℃に加温して重合を開始させ、重合発熱ピーク終了後、115℃で10分間の熱処理を行い、重合を完結させた。得られたビーズ状重合体を濾過、水洗し、80℃で24hr乾燥し、メタクリル酸メチルと2-ヒドロキシエチルメタクリレートのアクリル共重合体1を得た。GPCを用いて測定した重量平均分子量は8000であった。

[0476] 〔アクリル系共重合体2（アクリル2）の合成〕

アクリル系化合物1の合成において、2-ヒドロキシエチルメタクリレートをアクリル酸メチルに替えた以外は同様の合成を行い、メタクリル酸メチルとアクリル酸メチルのアクリル共重合体2を得た。GPCを用いて測定した重量平均分子量は12000であった。

[0477] <可塑剤：スチレン系化合物：表中、スチレン1～4と表記>

スチレン1：Sartomer社製SMAベースレジンスMA1000

スチレン2：Sartomer社製SMAエステルレジンスMA2625

スチレン3：スチレン／MMA共重合体（組成比：50％／50％、MMA：メチルメタクリレート、分子量：5000）

スチレン4：スチレン／ヒドロキシスチレン重合体（組成比：50％／50％、分子量：5000）

〈表中のその他の化合物〉

水素結合性化合物：3-メチルサリチル酸、分子量150

イオン性界面活性剤：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（エレカットS-412-2 竹本油脂（株）製）

《光学フィルムの評価》

上記作製した各光学フィルムについて、下記の各特性値の測定および評価を行った。

[0478] （膜厚、膜厚バラツキの測定）

マイクロメータを用いて、フィルムの幅手方向または長尺方向に、10mm間隔で100箇所の点で膜厚（ μm ）を測定し、これらの平均値をフィルムの膜厚（ μm ）とした。また、幅手方向または長尺方向における膜厚の最大値と最小値との差を幅手方向または長尺方向の膜厚バラツキ（ μm ）とした。

[0479] 以下の指標に基づいて、膜厚バラツキを評価した。

[0480] ◎：幅手方向および長尺方向の膜厚バラツキが1.5 μm 以下である

○：幅手方向および長尺方向の膜厚バラツキが1.5 μm 超2.5 μm 以下である

△：幅手方向および長尺方向の膜厚バラツキが2.5 μm 超4 μm 以下である

×：幅手方向および／または長尺方向の膜厚バラツキが4 μm 超である。

[0481] （レターデーション値の測定）

作製した光学フィルムについて、温度23℃、相対湿度55％の環境下で

、波長590nmで、自動複屈折計KOBRA-21ADH（王子計測機器）を用いて下記式で表されるレターデーション値 R_o 、 R_t を測定した。

[0482] 具体的には、光学フィルムを23℃、55%RHの環境下で、590nmの波長において10カ所で3次元の屈折率測定を行い、屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z の平均値を求めた後、下記式に従って面内方向のレターデーション値 R_o 、厚さ方向のレターデーション値 R_t を算出した。

[0483] 式(i)： $R_o(590) = (n_x - n_y) \times d$

式(ii)： $R_t(590) = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$ [式(i)および式(ii)において、 n_x は、フィルムの面内方向において屈折率が最大になる方向xにおける屈折率を表す。 n_y は、フィルムの面内方向において、前記方向xと直交する方向yにおける屈折率を表す。 n_z は、フィルムの厚さ方向zにおける屈折率を表す。 d は、フィルムの厚さ(nm)を表す。]

(湿度変動によるレターデーション値の測定)

光学フィルムを23℃、20%RHにて5時間調湿した後、同環境で測定した R_t 値を測定しこれを $R_{t20\%}(590)$ とし、同じフィルムを続けて23℃、80%RHにて5時間調湿した後、同環境で測定した R_t 値を求めこれを $R_{t80\%}(590)$ とし、下記の式より変化量 ΔR_t を求めた。

[0484] $\Delta R_t = |R_{t20\%}(590) - R_{t80\%}(590)|$

更に調湿後の試料を再度23℃55%RHの環境にて5時間調湿した後測定を行い、この変動が可逆変動であることを確認した。この値が小さい方が、湿度変動に対して安定であることを示す。

[0485] 上記で求めた ΔR_t を用いて、下記の式(1)により R_t 湿度変動を求めた。

[0486] 式(1) $R_t \text{ 湿度変動} = \Delta R_t / (23^\circ\text{C 相対湿度 55\% 環境下にフィルムを 5 時間静置した後に測定した } R_t(590) \text{ 値}) \times 100$

以下の指標に基づいて、 R_t 湿度変動を評価した。

[0487] ◎： R_t 湿度変動が1.0%以上4.0%未満である

○： R_t 湿度変動が4.0%以上8.0%未満である

△：R t 湿度変動が8.0%以上12.0%以下である

×：R t 湿度変動が1%未満または12%超である。

[0488] 光学フィルムの構成内容および上記評価の結果を、下記表1～11にまとめて示す。

[0489] 《偏光板の作製》

＜活性エネルギー線硬化性接着剤：カチオン重合型接着剤（表中、カチオン重合型と記載）の使用＞

〔偏光板101の作製〕

（偏光子の作製）

厚さ30 μ mのポリビニルアルコールフィルムを、35℃の水で膨潤させた。得られたフィルムを、ヨウ素0.075g、ヨウ化カリウム5gおよび水100gからなる水溶液に60秒間浸漬し、さらにヨウ化カリウム3g、ホウ酸7.5gおよび水100gからなる45℃の水溶液に浸漬した。得られたフィルムを、延伸温度55℃、延伸倍率5倍の条件で一軸延伸した。この一軸延伸フィルムを、水洗した後、乾燥させて、厚さ10 μ mの偏光子を得た。

[0490] （活性エネルギー線硬化性接着剤液の調製：カチオン重合型、表中カチオン重合型と記載）

下記の各成分を混合した後、脱泡して、活性エネルギー線硬化性接着剤液を調製した。なお、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートは、50%プロピレンカーボネート溶液として配合し、下記にはトリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートの固形分量を表示した。

[0491] 3,4-エポキシシクロヘキシルメチルー3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート

45質量部

エポリードGT-301（ダイセル化学社製の脂環式エポキシ樹脂）

40質量部

1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル

1 5 質量部

トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート 2

. 3 質量部

9, 10-ジブトキシアントラセン 0

. 1 質量部

1, 4-ジエトキシナフタレン 2

. 0 質量部

(偏光板 101 の作製)

下記の方法に従って、図2の偏光板 101 A の構成からなる偏光板 101 を作製した。カッコ内の数値は、図2に記載した各構成要素の番号を示す。

[0492] まず、保護フィルム (102) として、KC6UAフィルム (コニカミノルタアドバンストレイヤー (株) 製) を準備し、上記調製した活性エネルギー線硬化性接着剤液を、マイクログラビアコーター (グラビアローラ: #300, 回転速度 140% / ライン速) を用いて、厚さ 5 μ m になるように塗工して活性エネルギー線硬化性接着剤 (103 A) を形成した。

[0493] 次に、上記作製した光学フィルム 101 (101) に、上記調製した活性エネルギー線硬化性接着剤液を、上記と同様に、厚さ 5 μ m となるように塗工して活性エネルギー線硬化性接着剤 (103 B) を形成した。

[0494] この活性エネルギー線硬化性接着剤 (103 A) と (103 B) の間に、上記作製したポリビニルアルコール-ヨウ素系の偏光子 (104) を配置し、ローラ機で貼合し、保護フィルム 1 (102) / 活性エネルギー線硬化性接着剤 (103 A) / 偏光子 (104) / 活性エネルギー線硬化性接着剤 (103 B) / 光学フィルム 101 (105) が積層された積層物を得た。その際に、光学フィルム (105) の遅相軸と偏光子 (104) の吸収軸が互いに直交になるようにローラ機で貼合した。

[0495] この積層物の両面側から、電子線を照射して、偏光板 101 (101 A) を作製した。

[0496] ライン速度は 20 m / min、加速電圧は 250 kV、照射線量は 20 k

Gyとした。

[0497] 〔偏光板102～108、201～205、301、401～404、501～504、601～614、701～708、801～809、901、1001～1017、1101～1128の作製〕

偏光板101の作製において、光学フィルム101を表1～11に記載の光学フィルムに変更したこと以外は同様にして、偏光板102～108、201～205、301、401～404、501～504、601～614、701～708、801～809、901、1001～1017、1101～1128を作製した。

[0498] <活性エネルギー線硬化性接着剤：ラジカル重合型接着剤（表中、ラジカル重合型と記載）の使用>

〔偏光板1201の作製〕

（偏光子の作製）

厚さ70 μ mのポリビニルアルコールフィルムを、35℃の水で膨潤させた。得られたフィルムを、ヨウ素0.075g、ヨウ化カリウム5g及び水100gからなる水溶液に60秒間浸漬し、さらにヨウ化カリウム3g、ホウ酸7.5g及び水100gからなる45℃の水溶液に浸漬した。得られたフィルムを、延伸温度55℃、延伸倍率5倍の条件で一軸延伸した。この一軸延伸フィルムを、水洗した後、乾燥させて、厚さ25 μ mの偏光子を得た。

[0499] （活性エネルギー線硬化性接着剤液の調製：ラジカル重合型、表中ラジカル重合型と記載）

N-ヒドロキシエチルアクリルアミド100質量部に、光重合開始剤（BAS Fジャパン（株）製；商品名イルガキュア127）3質量部を配合したものを光硬化性接着剤液Rとして用いた。

[0500] （偏光板の作製）

下記の方法に従って、図2の偏光板101Aの構成からなる偏光板1201を作製した。カッコ内の数値は、図2に記載した各構成要素の番号を示す

。

[0501] まず、位相差フィルム（１０５）として、上記作製した光学フィルム１０５を用い、上記調製した光硬化性接着剤液Ｒを、マイクログラビアコーター（グラビアロール：＃３００回転速度１４０％／ライン速）を用いて、厚さ５μmになるように塗工して光硬化型樹脂層（１０３Ｂ）を形成した。

[0502] 次いで、保護フィルム（１０２）として、コニカミノルタタック ＫＣ４ＵＹフィルム（コニカミノルタアドバンストレイヤー（株）製）を用い、上記調製した光硬化性接着剤液Ｒを、上記と同様に、厚さ５μmとなるように塗工して光硬化型樹脂層（１０３Ａ）を形成した。

[0503] この光硬化型樹脂層（１０３Ａ）と（１０３Ｂ）の間に、上記作製したポリビニルアルコール－ヨウ素系の偏光子（１０４）を配置し、ロール機で貼合し、保護フィルム（１０２）／光硬化型樹脂層（１０３Ａ）／偏光子（１０４）／光硬化型樹脂層（１０３Ｂ）／位相差フィルム（１０５）が積層された積層物を得た。その際に、位相差フィルム（１０５）の遅相軸と偏光子（１０４）の吸収軸が互いに直交になるようにロール機で貼合した。この積層体の両面側から、電子線を、ライン速度は２０m／min、加速電圧は２５０kV、照射線量は２０kGyの条件で照射して、偏光板１２０１（１０１Ａ）を作製した。

[0504] ＜ポリビニルアルコール接着剤（表中、ポリビニルアルコールと記載）の使用＞

〔偏光板１２０２の作製〕

（偏光子の調製）

平均厚さが５２μm、水分率が４．４％のポリビニルアルコールフィルムを予備膨潤、染色、湿式法による一軸延伸、固定処理、乾燥、熱処理の順番で、連続的に処理して、偏光子を作製した。すなわち、PVAフィルムを温度３０℃の水中に３０秒間浸して予備膨潤し、ヨウ素濃度０．４g／リットル、ヨウ化カリウム濃度４０g／リットルの温度３５℃の水溶液中に３分間浸して膨潤した。続いて、ホウ酸濃度４％の５０℃の水溶液中でフィルムに

かかる張力が700N/mの条件下で、6倍に一軸延伸を行い、ヨウ化カリウム濃度40g/リットル、ホウ酸濃度40g/リットル、塩化亜鉛濃度10g/リットルの温度30℃の水溶液中に5分間浸漬して固定処理を行った。その後、ポリビニルアルコールフィルムを取り出し、温度40℃で熱風乾燥し、更に温度100℃で5分間熱処理を行った。得られた偏光子は、平均厚さが25μm、偏光性能については透過率が43.0%、偏光度が99.5%、二色性比が40.1であった。

[0505] (貼合)

下記工程a～eに従って、偏光子に、位相差フィルムとしての上記で作製した光学フィルム105、および、保護フィルムとしてのコニカミノルタタック KC4UY (コニカミノルタアドバンストレイヤー社製 トリアセチルセルロースフィルム) を貼り合わせた。

[0506] 〈工程a〉

上記偏光子を、固形分2質量%のポリビニルアルコール接着剤溶液の貯留槽中に1～2秒間浸漬した。

[0507] 〈工程b〉

保護フィルムとしてのKC4UYフィルムと上記で作製した位相差フィルムとしての光学フィルム105に、下記条件でアルカリ鹼化処理し、水洗、中和、水洗の順に行い、次いで100℃で乾燥した。次いで、工程aでポリビニルアルコール接着剤溶液に浸漬した偏光子に付着した過剰の接着剤を軽く取り除き、この偏光子にKC4UYフィルムと、上記光学フィルム105とを挟み込んで、積層配置した。すなわち、保護フィルム(102)/ポリビニルアルコール接着剤(103A)/偏光子(104)/ポリビニルアルコール接着剤(103B)/位相差フィルム(105)が積層された積層物を得た(図2の偏光板101Aの構成)。

[0508] 〈アルカリ鹼化処理〉

ケン化工程	1. 5モル/L-KOH水溶液	50℃	45秒
水洗工程	水	30℃	60秒

中和工程	10質量% HCl 水溶液	30℃	45秒
水洗工程	水	30℃	60秒

。

[0509] 〈工程 c〉

積層物を、2つの回転するローラにて20～30N/cm²の圧力で約2m/minの速度で貼り合わせた。このとき、気泡が入らないように注意して実施した。

[0510] 〈工程 d〉

上記工程 c で作製した試料を、温度80℃の乾燥機中にて5分間乾燥処理し、図2の偏光板101Aの構成からなる偏光板1202を作製した。

[0511] 《液晶表示装置の作製》

市販のVA型液晶表示装置（SONY製40型ディスプレイKLV-40J3000）を用い、液晶セルの両面に貼合されていた偏光板を剥離し、上記作製した各偏光板を、図2で示すように液晶セルの両面に貼合して液晶表示装置を作製した。その際、偏光板の吸収軸の向きはあらかじめ貼合されていた偏光板と同じ向きに調整した。

[0512] 《偏光板および液晶表示装置の評価》

上記作製した各液晶表示装置およびその作製に用いた各偏光板について、下記の各評価を行った。

[0513] （耐湿性の評価：含水変動による色ムラの評価）

上記作製した液晶表示装置を寝かせて台の上などに置き、ベンコット（旭化成せんい社製）を評価用偏光板の一部に載せて水を含ませた。ベンコットが乾かないよう100μmPETで覆い、テレビにPCから黒表示の信号を入力、テレビの電源ONで24時間放置した（室温は23℃に設定、パネル温度は38℃）。24時間後、ベンコットを取り除く。ベンコットのあった部分のL*を水浸漬部のL*としてEZコントラスト（ELDIM社製）で測定した。ベンコットの無い部分のL*を非浸漬部のL*としてEZコントラストで測定した。なお、EZコントラストでの測定はTVを黒表示にして

カラーモードにて行った。水浸漬の条件はパネルの電源をONにし、かつ水を十分に浸み込ませたベンコットを貼り付けた状態で24時間静置する条件とした。次いで、水浸漬部のL*／非浸漬部のL*を算出し、下記の基準に従って色ムラの評価を行った。

- [0514] ◎：1.05以上1.30以下：色ムラの発生が全く認められない
○：1.30超1.55以下：僅かに弱い色ムラの発生が認められるが、実用上問題のない品質である
△：1.55超1.80以下：色ムラの発生が認められ、実用上問題がある
×：1.80超、1.05未満：強い色ムラが発生し、耐湿性に問題のある品質である。

[0515] （表示ムラの評価）

上記作製した各液晶表示装置を、40℃、90%RHの環境下で、400時間連続点灯した後、画面の表示ムラ（輝度ムラ）、スジムラの有無を目視観察し、下記の基準に従って、表示ムラの評価を行った。

- [0516] ◎：表示ムラ、輝度ムラの発生が全く認められない
○：表示ムラ、輝度ムラの発生がほぼ認められない
△：ごく弱い表示ムラ、輝度ムラの発生は認められるが、画像表示で気にならず、実用上は許容される範囲にある
×：強い表示ムラ、輝度ムラの発生は認められ、実用上問題となる品質である。

- [0517] 光学フィルムの構成内容および上記評価の結果を、下記表1～12にまとめて示す。

[0518]

[表1]

光学 フィルムの No.	セルロースエステル			レター パターン 上印刷		可塑剤1		可塑剤2		水素 結合性 化合物		膜厚 (μm)	総厚 ハフレンキ (μm)	Rt 透過率 (%)	レターパターン値			複写格/ 液晶表示装置 No.	接面剤	表示 ムラ	耐久性 (海水試験に よる膨らみ)	備考
	Ac	Pr	総置換度	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量				Rp(S90) (nm)	Rt(S91) (nm)	$\Delta R(\text{S90})$ (nm)					
101	2.35	-	2.35	A-022	4	FA-9	10	-	-	-	-	10	x	○	40	120	6	101	カチオン重合型	○	○	比較例
102	2.35	-	2.35	A-022	4	FA-9	10	-	-	-	-	15	○	○	45	120	7	102	カチオン重合型	○	○	本発明
103	2.35	-	2.35	A-022	4	FA-9	10	-	-	-	-	20	○	○	50	120	10	103	カチオン重合型	○	○	本発明
104	2.35	-	2.35	A-022	4	FA-9	10	-	-	-	-	23	○	○	52	123	4	104	カチオン重合型	○	○	本発明
105	2.35	-	2.35	A-022	4	FA-9	10	-	-	-	-	30	○	○	50	125	4	105	カチオン重合型	○	○	本発明
106	2.35	-	2.35	A-022	4	FA-9	10	-	-	-	-	35	○	○	52	123	7	106	カチオン重合型	○	○	本発明
107	2.35	-	2.35	A-022	4	FA-9	10	-	-	-	-	40	x	x	55	125	17	107	カチオン重合型	x	x	比較例
108	2.35	-	2.35	A-022	4	FA-9	10	-	-	-	-	50	x	x	55	130	20	108	カチオン重合型	x	x	比較例

[表2]

光学 フィルタ No.	セルロースエステル			レター デモンジョン 上原料		可溶剤1		可溶剤2		水素 結合性 化合物		活性剤	膜厚 (μm)	緩厚 パツンキ (μm)	透過 変動 (%)	Rt 透過変動 (%)	レターデモンジョン倍			露光板/ 液滴表示装置 No.	倍率率	表示 Δα	耐久性 (含水変動に よるΔα)	備考
	Ac	Pv	総濃換度	種類	濃度	種類	濃度	種類	濃度	Ra(590) (nm)	Rt(591) (nm)						ΔRt(590) (nm)							
201	2	-	2	A-022	4	FA-9	10	-	-	-	-	-	30	x	○	55	130	7	201	カサオン集合型	x	○	比較例	
202	2.15	-	2.15	A-022	4	FA-9	10	-	-	-	-	-	30	◎	◎	52	123	3	202	カサオン集合型	◎	◎	本発明	
203	2.15	-	2.15	A-022	4	FA-9	10	-	-	-	-	-	30	◎	◎	50	120	4	203	カサオン集合型	◎	◎	本発明	
204	2.5	-	2.5	A-022	4	FA-9	10	-	-	-	-	-	30	○	○	52	123	6	204	カサオン集合型	○	○	本発明	
205	2.7	-	2.7	A-022	4	FA-9	10	-	-	-	-	-	30	x	x	45	120	17	205	カサオン集合型	x	x	比較例	

[表3]

光学 フィルムの No.	セルロースエステル		レーザー アブレーション 上原料		可塑剤1		可塑剤2		水系 結晶性 化合物		活性剤		膜厚 (μm)	膜厚 バラツキ (μm)	Rt 透過率 (%)	レーザーアブレーション値			屈折率/ 液晶表示装置 No.	表示 ムラ	耐久性 (含水状態に よる膨らみ)	備考	
	Ac	Pr	結晶性	非結晶性	硬質	軟質	硬質	軟質	硬質	軟質	硬質	軟質				Ra (590) (nm)	Rt (590) (nm)	ΔRt (590) (nm)					
301	1.56	0.9	3.46	A-022	4	FA-12	10	-	-	-	-	-	30	○	○	52	123	5	301	ガラス基板型	○	○	本発明

[表4]

光学 フィルムの No.	セルロースエステル		レター デーション 上薬剤		可塑剤1		可塑剤2		水素結 合性化 合物		活性化 剤		膜厚 (μm)	膜厚 バラツキ (μm)	RT 温度変動 (℃)	レターデーション値			屈折率/ 液晶表示装置 No.	接触剤	表示 Δα	耐久性 (含大変動に よるΔα)	備考
	Ac	Pr	総置換度	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類				Re(590) (nm)	Rt(591) (nm)	ΔRt(590) (nm)					
401	2.35	-	2.35	-	-	FA-8	10	-	-	-	-	-	30	Δ	κ	30	110	18	401	カサオン重合型	Δ	×	比較例
402	2.35	-	2.35	A-022	2	FA-8	10	-	-	-	-	-	30	Δ	Δ	48	123	12	402	カサオン重合型	Δ	Δ	本発明
403	2.35	-	2.35	A-022	6	FA-8	10	-	-	-	-	-	30	⊙	⊙	52	123	2	403	カサオン重合型	⊙	⊙	本発明
404	2.35	-	2.35	A-022	8	FA-8	10	-	-	-	-	-	30	○	⊙	55	125	2	404	カサオン重合型	○	⊙	本発明

[表5]

光学 フィルム No.	セルロースエステル			レター デーション 上層材		可塑剤1		可塑剤2		水素 結合性 化合物		活性剤	膜厚 (μm)	膜厚 バラツキ (μm)	PBT 温度差数 ($^{\circ}\text{C}$)	レターデーション値			液晶表示装置 No.	液晶配 置	表示 ムラ	耐久性 (劣化試験に よる色ムラ)	備考
	Ac	Pr	総濃度	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量					R ₂ (580) (nm)	R ₂ (591) (nm)	$\Delta\text{PR}(590)$ (nm)					
501	2.35	-	2.35	A-022	4	-	-	-	-	-	-	-	30	x	Δ	52	123	13	501	カネオン 重合会	*	Δ	比較例
502	2.35	-	2.35	A-022	4	FA-9	5	-	-	-	-	-	30	Δ	Δ	50	120	17	502	カネオン 重合会	Δ	Δ	本発明
503	2.35	-	2.35	A-022	4	FA-9	20	-	-	-	-	-	30	$\otimes$	$\otimes$	48	123	3	503	カネオン 重合会	$\otimes$	$\otimes$	本発明
504	2.35	-	2.35	A-022	4	FA-9	30	-	-	-	-	-	30	$\otimes$	$\otimes$	45	120	4	504	カネオン 重合会	$\otimes$	$\otimes$	本発明

[表6]

光学 フィルム No.	セルロースエステル		レター デザイン 上昇剤		可塑剤1		可塑剤2		水素 結合性 化合物		活性剤	総厚 (μm)	経厚 (μm)	Rt 経厚変動 (μm)	レターデザインシフト値		偏光板/ 液晶表示装置 No.	塗着剤	表示 ムラ	耐久性 (含水蒸気による色ムラ)	備考	
	Ac	Pt	経厚後率	構造	種類	量	種類	量	種類	量					Ra(500) (μm)	Ra(501) (μm)						$\Delta\text{Rt}(501)$ (μm)
601	2.35	-	2.35	A-002	4	FA-8	10	-	-	-	-	30	30	30	50	125	4	801	カチオン重合型	◎	◎	本発明
602	2.35	-	2.35	A-006	4	FA-8	10	-	-	-	-	30	30	30	50	125	4	802	カチオン重合型	◎	◎	本発明
603	2.35	-	2.35	A-028	4	FA-8	10	-	-	-	-	30	30	30	50	120	3	803	カチオン重合型	◎	◎	本発明
604	2.35	-	2.35	A-032	4	FA-8	10	-	-	-	-	30	30	30	50	125	3	804	カチオン重合型	◎	◎	本発明
605	2.35	-	2.35	A-037	4	FA-9	10	-	-	-	-	30	30	30	55	125	3	805	カチオン重合型	○	◎	本発明
606	2.35	-	2.35	A-041	4	FA-9	10	-	-	-	-	30	30	30	50	125	4	806	カチオン重合型	○	◎	本発明
607	2.35	-	2.35	A-051	4	FA-9	10	-	-	-	-	30	30	30	50	120	4	807	カチオン重合型	○	◎	本発明
608	2.35	-	2.35	A-073	4	FA-9	10	-	-	-	-	30	30	30	50	125	2	808	カチオン重合型	◎	◎	本発明
609	2.35	-	2.35	A-087	4	FA-9	10	-	-	-	-	30	30	30	55	125	4	809	カチオン重合型	○	◎	本発明
610	2.35	-	2.35	A-115	4	FA-9	10	-	-	-	-	30	30	30	55	130	4	610	カチオン重合型	○	◎	本発明
611	2.35	-	2.35	A-133	4	FA-9	10	-	-	-	-	30	30	30	50	125	2	611	カチオン重合型	○	◎	本発明
612	2.35	-	2.35	C-1	4	FA-8	10	-	-	-	-	30	30	30	52	123	3	612	カチオン重合型	×	×	比較例
613	2.35	-	2.35	C-2	4	FA-8	10	-	-	-	-	30	30	30	55	125	3	613	カチオン重合型	×	×	比較例
614	2.35	-	2.35	C-3	4	FA-8	10	-	-	-	-	30	30	30	55	130	3	614	カチオン重合型	×	×	比較例

[0524]

[表7]

光学 フィルムの No.	セルロースエステル		レター アークオン 上系剤		可塑剤1		可塑剤2		水素 結合性 化合物		膜厚 (μm)	膜厚 バラツキ (μm)	Rt 温度要約 ($^{\circ}\text{C}$)	レターアークオン係			層光輝/ 液晶表示装置 No.	接着剤	表示 ムラ	耐久性 (沸水変色に よる色ムラ)	備考
	Ac	Pv	粘度検定	種類	量	種類	量	種類	量	種類				Ra(550) (nm)	Rt(551) (nm)	$\Delta\text{Rt}(500)$ (nm)					
701	2.35	-	2.15	A-022	4	FA-11	10	-	-	-	30	②	○	52	123	7	701	カチオン重合型	◎	○	本発明
702	2.35	-	2.15	A-022	4	FA-12	10	-	-	-	30	③	◎	50	125	2	702	カチオン重合型	◎	◎	本発明
703	2.35	-	2.35	A-022	4	FA-8	10	-	-	-	30	②	◎	55	125	4	703	カチオン重合型	◎	◎	本発明
704	2.35	-	2.35	A-022	4	FB-14	10	-	-	-	30	②	◎	50	125	2	704	カチオン重合型	◎	◎	本発明
705	2.35	-	2.35	A-022	4	FB-15	10	-	-	-	30	②	◎	50	120	4	705	カチオン重合型	◎	◎	本発明
706	2.35	-	2.35	A-022	4	FB-16	10	-	-	-	30	②	◎	55	130	4	706	カチオン重合型	◎	◎	本発明
707	2.35	-	2.35	A-022	4	アクリル-1	10	-	-	-	30	○	◎	52	123	3	707	カチオン重合型	○	◎	本発明
708	2.35	-	2.35	A-022	4	アクリル-2	10	-	-	-	30	○	◎	50	125	2	708	カチオン重合型	○	◎	本発明

[0525]

[表9]

光学 フィルムの No.	セルロースエステル		レター デーション 上質紙		可塑剤:		可塑剤2		水素 結合性 化合物		厚さ (μm)	厚さ バツツキ (μm)	Rt 透過率 (%)	レターデーション値			偏光板/ 液晶表示装置 No.	接着剤	表示 ムラ	耐久性 (含水分熱に よる色ムラ)	備考
	Ac	Pr	総透過率	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類				Rt(500) (nm)	Rt(550) (nm)	Δ Rt(580) (nm)					
901	2.55	-	2.45	A-Q22	3	FA-8	10	-	-	-	30	②	②	50	120	4	901	カチオン重合型	③	②	本発明

[表10]

光学 フィルム No.	セルロースエステル			レーザ デューン 上製剤		可塑剤1		可塑剤2		水素 結合性 化合物		厚さ (μm)	縦厚 (μm)	Prt 速度変動 (%)	レターデーション値			偏光板/ 液晶表示装置 No.	接着剤	表示 方法	耐久性 (金沢試験に よる色ムラ)	備考
	Ac	Pr	総濃度	種類	濃度	種類	濃度	種類	濃度	種類	濃度				Rt(590) (nm)	Rt(551) (nm)	Δ Rt(590) (nm)					
1001	2.35	-	2.35	A-022	3	FA-9	5	FA-3	5	-	-	30	○	○	50	125	5	1001	カチオン重合型	○	◎	本発明
1002	2.35	-	2.35	A-022	3	FA-9	5	アクリル	5	-	-	30	○	○	50	125	4	1002	カチオン重合型	○	◎	本発明
1003	2.35	-	2.35	A-022	3	FA-9	5	アクリル	5	-	-	30	○	○	50	125	4	1003	カチオン重合型	○	◎	本発明
1004	2.35	-	2.35	A-022	3	FA-9	5	スチレン	5	-	-	30	○	○	52	123	2	1004	カチオン重合型	○	◎	本発明
1005	2.35	-	2.35	A-022	3	FA-9	5	スチレン	5	-	-	30	○	○	50	125	3	1005	カチオン重合型	○	◎	本発明
1006	2.35	-	2.35	A-022	3	FA-9	5	スチレン	5	-	-	30	○	○	52	123	4	1006	カチオン重合型	○	◎	本発明
1007	2.35	-	2.35	A-022	3	FA-9	5	スチレン	5	-	-	30	○	○	55	125	3	1007	カチオン重合型	○	◎	本発明
1008	2.45	-	2.45	A-022	3	FA-9	5	FA-3	5	-	-	30	○	○	50	125	3	1008	カチオン重合型	○	◎	本発明
1009	2.45	-	2.45	A-022	3	FA-9	5	アクリル	5	-	-	30	○	○	50	125	4	1009	カチオン重合型	○	◎	本発明
1010	2.45	-	2.45	A-022	3	FA-9	5	アクリル	5	-	-	30	○	○	50	123	4	1010	カチオン重合型	○	◎	本発明
1011	2.45	-	2.45	A-022	3	FA-9	5	スチレン	5	-	-	30	○	○	52	123	2	1011	カチオン重合型	○	◎	本発明
1012	2.45	-	2.45	A-022	3	FA-9	5	スチレン	5	-	-	30	○	○	50	125	3	1012	カチオン重合型	○	◎	本発明
1013	2.45	-	2.45	A-022	3	FA-9	5	スチレン	5	-	-	30	○	○	52	123	4	1013	カチオン重合型	○	◎	本発明
1014	2.45	-	2.45	A-022	3	FA-9	5	スチレン	5	-	-	30	○	○	55	125	3	1014	カチオン重合型	○	◎	本発明
1015	1.56	0.9	2.46	A-022	3	FA-12	5	FA-3	5	-	-	30	○	○	50	125	3	1015	カチオン重合型	○	◎	本発明
1016	1.56	0.9	2.46	A-022	3	FA-12	5	アクリル	5	-	-	30	○	○	50	125	4	1016	カチオン重合型	○	◎	本発明
1017	1.56	0.9	2.46	A-022	3	FA-12	5	スチレン	5	-	-	30	○	○	50	125	3	1017	カチオン重合型	○	◎	本発明

[0528]

[表11]

光学 フィルタ No.	セルロースエステル			レター パターン 上層		可選剤		可選剤2		水素 結合性 化合物		膜厚 (μm)	膜厚 バラつき (μm)	Rt 温度変動 ($^{\circ}\text{C}$)	レターパターン値			原単位/ 液晶表示装置 No.	接着剤	表示 ムラ	耐久性 (含水蒸気中 によるムラ)	備考
	Ac	Pt	総厚	種類	膜厚	種類	膜厚	種類	膜厚	種類	膜厚				Rc(500) (nm)	Rt(501) (nm)	$\Delta\text{Rt}(500)$ (nm)					
1101	2.35	-	2.35	A-022	4	-	-	-	-	-	10	30	0	0	52	123	7	1101	カチオン重合型	○	○	本発明
1102	2.35	-	2.35	A-022	2	-	-	-	-	-	5	30	0	0	55	125	4	1102	カチオン重合型	○	○	本発明
1103	2.35	-	2.35	-	-	-	-	-	-	-	5	30	0	0	55	125	3	1103	カチオン重合型	○	○	本発明
1104	2.35	-	2.35	A-022	3	FA-8	5	アクリル	5	3	-	30	0	0	50	125	2	1104	カチオン重合型	○	○	本発明
1105	2.45	-	2.45	A-022	3	FA-8	5	スチレン	2	5	3	30	0	0	52	123	3	1105	カチオン重合型	○	○	本発明
1106	1.58	0.8	2.48	A-022	3	FA-12	5	FA-3	5	3	-	30	0	0	50	123	2	1106	カチオン重合型	○	○	本発明
1107	2.35	-	2.35	A-022	3	FA-8	10	-	-	-	-	30	0	0	52	123	3	1107	カチオン重合型	○	○	本発明
1108	2.45	-	2.45	A-022	3	FA-8	10	-	-	-	-	30	0	0	50	125	2	1108	カチオン重合型	○	○	本発明
1109	2.35	-	2.35	A-022	3	FA-8	5	FA-3	5	-	-	30	0	0	50	125	3	1109	カチオン重合型	○	○	本発明
1110	2.35	-	2.35	A-022	3	FA-8	5	アクリル	5	-	-	30	0	0	50	125	4	1110	カチオン重合型	○	○	本発明
1111	2.35	-	2.35	A-022	3	FA-8	5	アクリル	2	5	-	30	0	0	50	120	4	1111	カチオン重合型	○	○	本発明
1112	2.35	-	2.35	A-022	3	FA-8	5	スチレン	1	5	-	30	0	0	52	123	2	1112	カチオン重合型	○	○	本発明
1113	2.35	-	2.35	A-022	3	FA-8	5	スチレン	2	5	-	30	0	0	50	125	3	1113	カチオン重合型	○	○	本発明
1114	2.35	-	2.35	A-022	3	FA-8	5	スチレン	3	5	-	30	0	0	52	123	4	1114	カチオン重合型	○	○	本発明
1115	2.35	-	2.35	A-022	3	FA-8	5	スチレン	4	5	-	30	0	0	55	125	3	1115	カチオン重合型	○	○	本発明
1116	2.45	-	2.45	A-022	3	FA-8	5	FA-3	5	-	-	30	0	0	50	125	3	1116	カチオン重合型	○	○	本発明
1117	2.45	-	2.45	A-022	3	FA-8	5	アクリル	1	5	-	30	0	0	50	125	4	1117	カチオン重合型	○	○	本発明
1118	2.45	-	2.45	A-022	3	FA-8	5	アクリル	2	5	-	30	0	0	50	120	4	1118	カチオン重合型	○	○	本発明
1119	2.45	-	2.45	A-022	3	FA-8	5	スチレン	1	5	-	30	0	0	52	123	2	1119	カチオン重合型	○	○	本発明
1120	2.45	-	2.45	A-022	3	FA-8	5	スチレン	2	5	-	30	0	0	50	125	3	1120	カチオン重合型	○	○	本発明
1121	2.45	-	2.45	A-022	3	FA-8	5	スチレン	3	5	-	30	0	0	52	123	4	1121	カチオン重合型	○	○	本発明
1122	2.45	-	2.45	A-022	3	FA-8	5	スチレン	4	5	-	30	0	0	55	125	3	1122	カチオン重合型	○	○	本発明
1123	1.58	0.9	2.48	A-022	3	FA-12	5	FA-3	5	-	-	30	0	0	30	125	3	1123	カチオン重合型	○	○	本発明
1124	1.58	0.9	2.48	A-022	3	FA-12	5	アクリル	1	5	-	30	0	0	50	125	4	1124	カチオン重合型	○	○	本発明
1125	1.58	0.9	2.48	A-022	3	FA-12	5	スチレン	2	5	-	30	0	0	50	125	3	1125	カチオン重合型	○	○	本発明
1126	2.35	-	2.35	A-022	3	FA-8	5	アクリル	1	5	3	30	0	0	50	125	4	1126	カチオン重合型	○	○	本発明
1127	2.35	-	2.35	A-022	3	FA-8	5	スチレン	2	5	3	30	0	0	52	123	3	1127	カチオン重合型	○	○	本発明
1128	1.58	0.9	2.48	A-022	3	FA-12	5	FA-3	5	-	3	30	0	0	50	125	3	1128	カチオン重合型	○	○	本発明

[表12]

光学 フィルム No.	セルロースエステル		レター デーション 上昇剤		可塑剤1		可塑剤2		水素 結合性 化合物		活性剤	膜厚 (μm)	膜厚 バラツキ (μm)	Rt 湿度変動 ($^{\circ}\text{C}$)	レターデーション値			液晶表示装置 No.	接着剤	表示 ムラ	耐久性 (含水変動に よる色ムラ)	備考
	Ac	Pr	種類	割合	種類	割合	種類	割合	種類	割合	種類	種類	種類	種類	Rt(590) (nm)	Rt(591) (nm)	Δ Rt(590) (nm)	1201	ポリビニルアルコール	⑤	⑤	本発明
105	2.35	-	2.35	A-022	4	FA-9	10	-	-	-	-	30	⑤	⑤	50	123	4	1201	ポリカル重合型	⑤	⑤	本発明
106	2.35	-	2.35	A-022	4	FA-9	10	-	-	-	-	30	⑤	⑤	50	123	4	1202	ポリビニルアルコール	⑤	⑤	本発明

[0530] 膜厚、膜厚バラツキ、およびレターデーション値変動（R t 湿度変動）が

所定の範囲にある本発明の光学フィルムは、これらのいずれかが所定の範囲を外れる比較例のフィルムに比べて、高いレターデーション値を維持しつつ、ブリードアウト耐性やスリッティング性に優れていることが確認された。さらに、当該光学フィルムを用いた偏光板、液晶表示装置は、大面積サイズとした場合であっても色ムラの発生を抑制でき、かつ、耐湿熱性などの耐久性を向上しうることが確認された。

符号の説明

- [0531] 1 溶解釜、
 3、6、12、15 濾過器、
 4、13 スtockタンク、
 5、14 送液ポンプ、
 8、16 導管、
 10 紫外線吸収剤仕込釜、
 20 合流管、
 21 混合機、
 30 ダイ、
 31 金属支持体、
 32 ウェブ、
 33 剥離位置、
 34 テンター装置、
 35 ローラ乾燥装置、
 41 仕込釜、
 42 スtockタンク、
 43 ポンプ、
 44 濾過器、
 101A、101B 偏光板、
 102 保護フィルム、
 103A、103B 活性エネルギー線硬化性接着剤、

- 1 0 4 偏光子、
- 1 0 5 位相差フィルム、
- 1 0 6 機能性層、
- 1 0 7 液晶セル、
- 1 0 8 液晶表示装置。

請求の範囲

[請求項1] 膜厚が15 μm 以上40 μm 未満であり、幅手方向および長尺方向の膜厚バラツキがいずれも0～4 μm であり、下記式(1)で表されるRt湿度変動が1%～12%を満たす、セルロースエステルを主成分とする位相差フィルム。

式(1) Rt湿度変動 = (23℃相対湿度20%環境下および23℃相対湿度80%環境下にフィルムをそれぞれ5時間静置した後に波長590 nmで測定した下式(ii)で表される厚さ方向のレターデーションRt(590)値の差 Δ Rt値) / (23℃相対湿度55%環境下にフィルムを5時間静置した後に測定したRt(590)値) $\times 100$

式(ii) Rt(590) = $\{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$
(ここで、 n_x はフィルムの面内における遅相軸方向の屈折率、 n_y はフィルムの面内における遅相軸に直交する方向の屈折率、 n_z はフィルムの厚さ方向の屈折率、 d はフィルムの厚み(nm)をそれぞれ表す。)

[請求項2] 前記セルロースエステルの総置換度が2.1～2.5である、請求項1に記載のセルロースエステルを主成分とする位相差フィルム。

[請求項3] 糖エステル化合物、ポリエステル化合物およびアクリル系化合物からなる群から選択される少なくとも1種の可塑剤を含む、請求項1または2に記載のセルロースエステルを主成分とする位相差フィルム。

[請求項4] 少なくとも1種のレターデーション上昇剤を含有する、請求項1～3のいずれか一項に記載のセルロースエステルを主成分とする位相差フィルム。

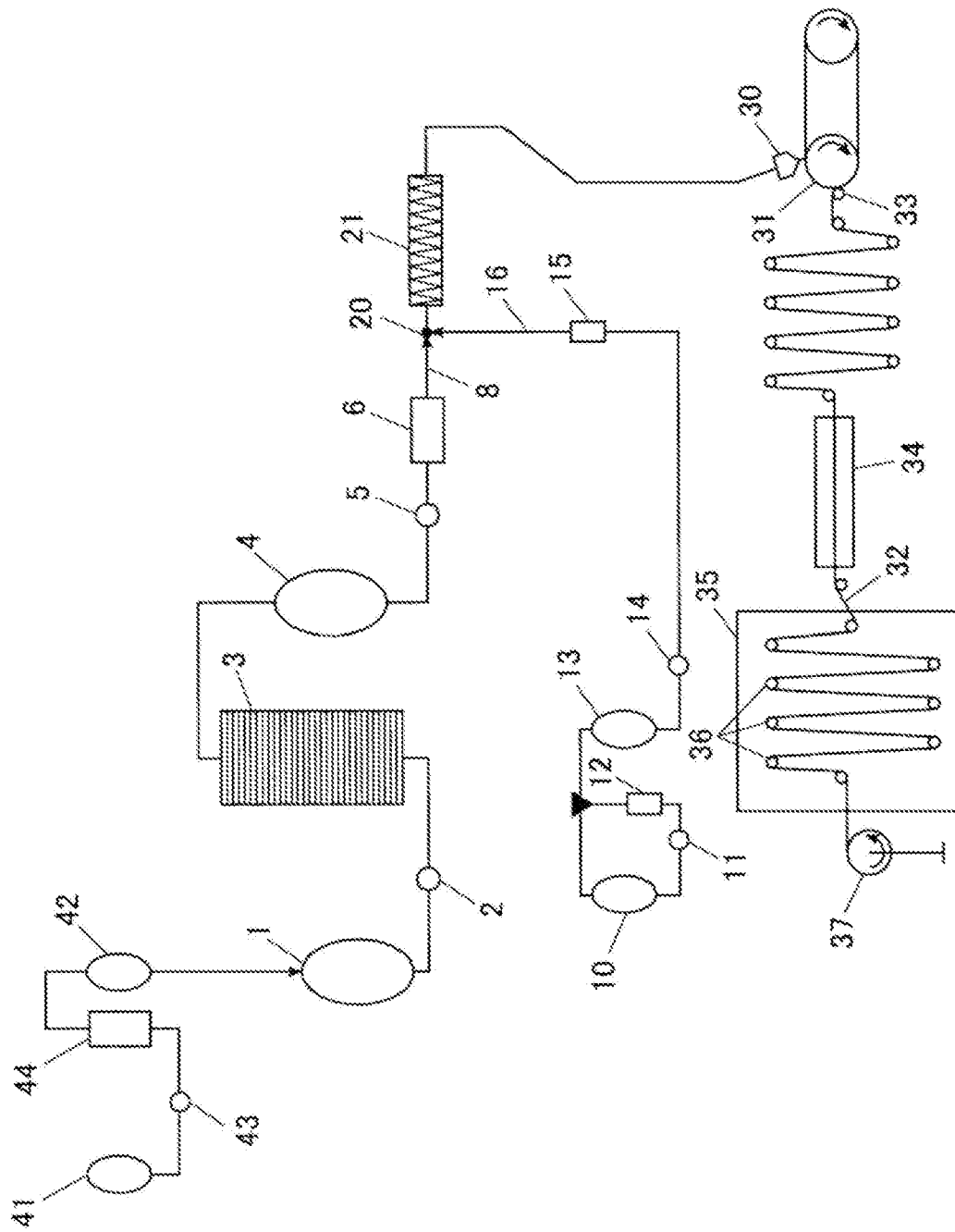
[請求項5] 前記セルロースエステル総置換度が2.15～2.35である、請求項1～4のいずれか一項に記載のセルロースエステルを主成分とする位相差フィルム

[請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の位相差フィルムが、活性エネ

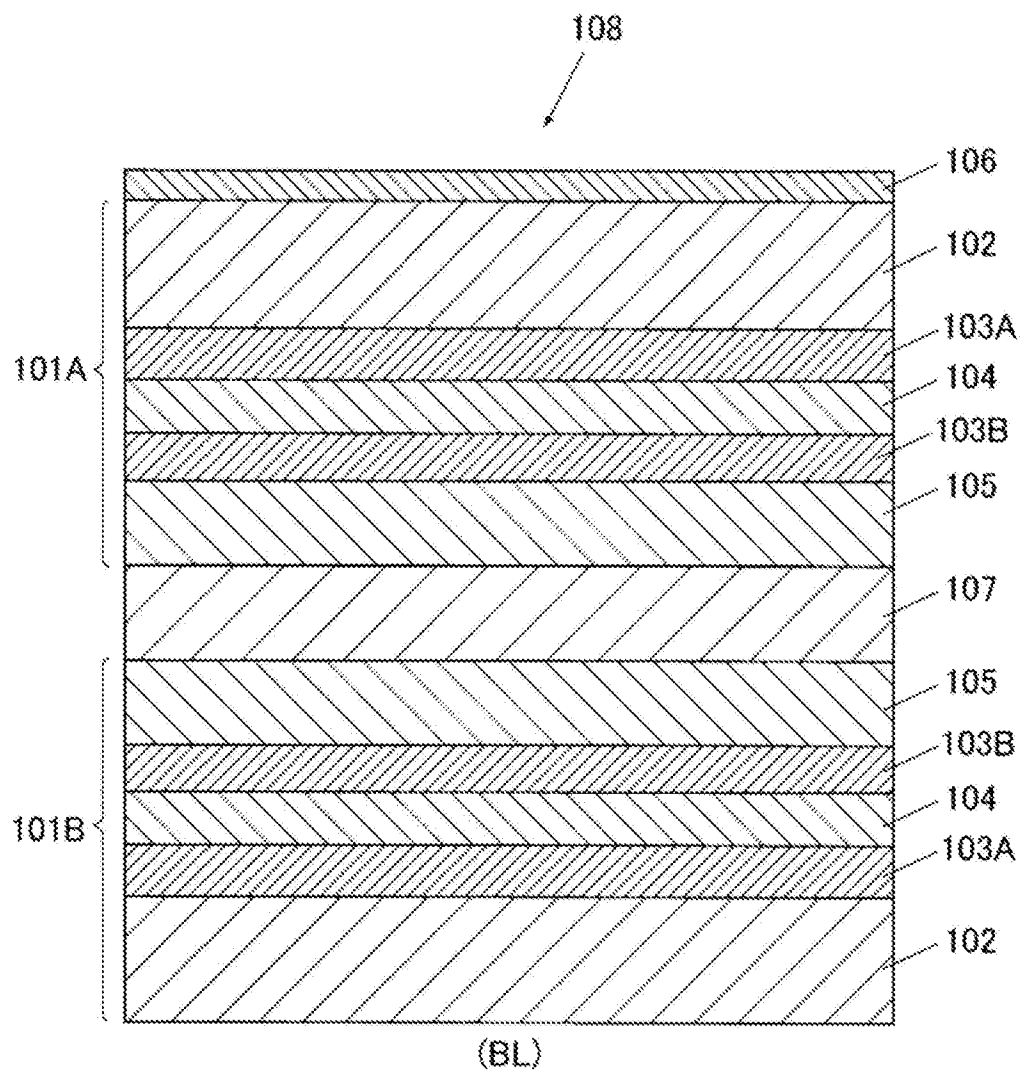
ルギー線硬化性接着剤で偏光子と接着されている、偏光板。

[請求項7] 請求項6に記載の偏光板が、少なくとも液晶セルの片面に具備されている、垂直配向型液晶表示装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L1/10(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G02F1/13363(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, C08J5/18, C08L1/10, G02F1/1335, G02F1/13363

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-173964 A (Fujifilm Corp.), 08 September 2011 (08.09.2011), paragraphs [0182] to [0184], [0226], [0227], [0237], [0250] (Family: none)	1-7
Y	JP 2012-198534 A (Fujifilm Corp.), 18 October 2012 (18.10.2012), paragraphs [0042], [0132], [0141] (Family: none)	1-7
Y	JP 2012-215687 A (Fujifilm Corp.), 08 November 2012 (08.11.2012), paragraphs [0053], [0056], [0172] (Family: none)	1-7

☒ 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
27 December, 2013 (27.12.13)

Date of mailing of the international search report
14 January, 2014 (14.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080677

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 2012-63492 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 29 March 2012 (29.03.2012), paragraphs [0042], [0073], [0324]; tables 4, 5 (Family: none)	1-7
Y	JP 2008-197310 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), claim 8 (Family: none)	6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L1/10(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i,
G02F1/13363(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/30, C08J5/18, C08L1/10, G02F1/1335, G02F1/13363

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-173964 A（富士フイルム株式会社）2011.09.08, 【0182】～【0184】、【0226】、【0227】、【0237】、【0250】（ファミリーなし）	1-7
Y	JP 2012-198534 A（富士フイルム株式会社）2012.10.18, 【0042】、【0132】、【0141】（ファミリーなし）	1-7
Y	JP 2012-215687 A（富士フイルム株式会社）2012.11.08, 【0053】、【0056】、【0172】（ファミリーなし）	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

早川 貴之

20

3314

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-63492 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2012. 03. 29, 【0042】、【0073】、【0324】【表4】、【表5】 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2008-197310 A (住友化学株式会社) 2008. 08. 28, 【請求項8】 (ファミリーなし)	6