

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-95730

(P2014-95730A)

(43) 公開日 平成26年5月22日 (2014.5.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 0 2 B 5/30 (2006.01)	G O 2 B 5/30	2 H 1 4 9
G 0 2 F 1/1335 (2006.01)	G O 2 F 1/1335 5 1 O	2 H 1 9 1
C O 8 F 8/00 (2006.01)	C O 8 F 8/00	4 F 1 0 0
C O 8 F 20/00 (2006.01)	C O 8 F 20/00	4 J 1 0 0
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 A	
審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 54 頁)		

(21) 出願番号	特願2012-233168 (P2012-233168)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成24年10月22日 (2012.10.22)		富士フイルム株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2012-227512 (P2012-227512)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(32) 優先日	平成24年10月12日 (2012.10.12)	(74) 代理人	100115107
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100151194
			弁理士 尾澤 俊之
		(74) 代理人	100164758
			弁理士 長谷川 博道
		(72) 発明者	福田 謙一
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	朝日 美帆
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 光学フィルム及びその製造方法、偏光板ならびに液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】フィルムのカールを低減することのできる光学フィルムおよびその製造方法を提供すること。高温高湿環境経時後の黒表示ムラ発生が抑えられた液晶表示装置を提供すること。

【解決手段】(メタ)アクリル系重合体を主成分とする基材フィルムと該記載フィルム上に積層された低透湿層とを有する光学フィルム及びその製造方法、並びに、前記フィルムを用いた液晶表示装置であって、前記光学フィルムの透湿度が $100 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下であり、下記式(1)を満たす。

$$\text{式(1)} \quad 0.01 \leq A/B \leq 0.8$$

(式(1)中、Aは前記基材フィルムに前記低透湿層を積層した光学フィルムの透湿度を表し、Bは前記基材フィルムの透湿度を表す。ただし、透湿度は、JIS 0208の手法で、40℃、相対湿度90%で24時間経過後の値である。)

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(メタ)アクリル系重合体を主成分とする基材フィルムと該記載フィルム上に積層された低透湿層とを有する光学フィルムであって、

前記光学フィルムの透湿度が $100 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であり、

下記式(1)を満たすことを特徴とする光学フィルム。

$$\text{式(1)} \quad 0.01 \leq A/B \leq 0.8$$

(式(1)中、Aは前記基材フィルムに前記低透湿層を積層した光学フィルムの透湿度を表し、Bは前記基材フィルムの透湿度を表す。ただし、透湿度は、JIS 0208の手法で、40℃、相対湿度90%で24時間経過後の値である。)

10

【請求項 2】

前記低透湿層の膜厚 $10 \mu\text{m}$ であるときの前記低透湿層の透湿度

$$J_b \times d_b / 10$$

が、 $5.0 \sim 250 \text{ g/m}^2/\text{day}$ であることを特徴とする請求項1に記載の光学フィルム。

(ここで、 $d_b [\mu\text{m}]$ は低透湿層の膜厚を表し、低透湿層積層前後の膜厚差から算出される。)

また、 J_b は光学フィルムを基材と低透湿層に分離した時の低透湿層の透湿度を表し、光学フィルムの透湿度を J_f 、基材フィルムの透湿度を J_s 、低透湿層の透湿度を J_b とした時の以下の関係式より算出される。)

20

$$1/J_f = 1/J_s + 1/J_b \quad \dots \dots \text{式(n)}$$

【請求項 3】

前記(メタ)アクリル系重合体が主鎖にラクトン環構造、無水グルタル酸環構造、グルタルイミド環構造のいずれかを有する重合体であることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の光学フィルム。

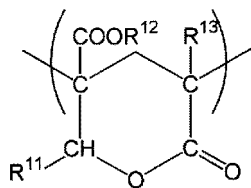
【請求項 4】

前記(メタ)アクリル系重合体が、下記一般式(1)で表される単位を有する重合体である請求項3に記載の光学フィルム。

一般式(1)：

【化 1】

30



(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～20の有機残基を表す。なお、有機残基は酸素原子を含んでいてもよい。)

40

【請求項 5】

前記基材フィルムの膜厚が $5 \sim 80 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の光学フィルム。

【請求項 6】

前記低透湿層の膜厚が $1 \sim 12 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の光学フィルム。

【請求項 7】

前記低透湿層が、分子内に環状脂肪族炭化水素基と不飽和二重結合基を有する化合物を有する低透湿形成用組成物から形成されてなる層であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の光学フィルム。

【請求項 8】

50

前記低透湿層が、分子内に環状脂肪族炭化水素基と不飽和二重結合基を有する化合物が低透湿層形成用組成物中の無機成分を除いた全固形分に対して、60～99質量%含有する組成物から形成されてなる層であることを特徴とする請求項7に記載の光学フィルム。

【請求項9】

前記光学フィルムが更にハードコート層を有することを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の光学フィルム。

【請求項10】

前記ハードコート層が、分子内に環状脂肪族炭化水素基と2個以上の不飽和二重結合基を有する化合物を有するハードコート層形成用組成物から形成されてなる層であることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の光学フィルム。

10

【請求項11】

前記ハードコート層形成用組成物が更に5官能以上の(メタ)アクリレートを含有することを特徴とする請求項10に記載の光学フィルム。

【請求項12】

前記低透湿層が、分子内にフルオレン骨格と不飽和二重結合基を有する化合物を有する低透湿形成用組成物から形成されてなる層であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の光学フィルム。

【請求項13】

前記低透湿層が、分子内にフルオレン骨格と不飽和二重結合基を有する化合物が低透湿層形成用組成物中の無機成分を除いた全固形分に対して、60～99質量%含有する組成物から形成されてなる層であることを特徴とする請求項12に記載の光学フィルム。

20

【請求項14】

前記基材フィルムが、(メタ)アクリル系重合体を主成分とする熱可塑性樹脂を熔融製膜されてなることを特徴とする請求項1～13のいずれか一項に記載の光学フィルム。

【請求項15】

(メタ)アクリル系重合体を主成分とする基材フィルムを熔融製膜して形成する工程と

、
前記基材フィルム上に低透湿層を塗布で積層する工程とを含む、基材フィルム上に積層された低透湿層を有する光学フィルムの製造方法。

【請求項16】

30

偏光子と、

該偏光子の保護フィルムとして請求項1～14のいずれか一項に記載の光学フィルムとを少なくとも1枚含むことを特徴とする偏光板。

【請求項17】

液晶セルと、

該液晶セルの少なくとも一方に配置された請求項16に記載の偏光板とを含み、

前記光学フィルムが最表層となるように配置されたことを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、光学フィルム及びその製造方法、偏光板ならびに液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、液晶表示装置は、液晶テレビや、パソコン、携帯電話、デジタルカメラなどの液晶パネル等の用途で広く用いられている。通常、液晶表示装置は、液晶セルの両側に偏光板を設けた液晶パネル部材を有し、バックライト部材からの光を液晶パネル部材で制御することにより表示が行われている。ここで、偏光板は偏光子とその両側の保護フィルムとからなり、一般的な偏光子は延伸されたポリビニルアルコール(PVA)系フィルムをヨウ素又は二色性色素で染色することにより得られ、保護フィルムとしてはセルロールエステルフィルムなどが用いられている。

50

【 0 0 0 3 】

最近の液晶表示装置は、高品質化とともに、用途も多様化し、耐久性への要求が厳しくなっている。例えば、屋外用途での使用においては環境変化に対する安定性が求められ、液晶表示装置に用いられる上記の偏光板用保護フィルムや光学補償フィルムなどの光学フィルムについても温度や湿度変化に対する寸法や光学特性の変化を抑えることが求められる。

高温高湿の環境下に晒される液晶表示装置の問題としては、液晶表示装置の液晶セルの反りや表示ムラの発生があるが、これは偏光板およびそれを構成する光学フィルム、特に偏光子に水分が吸湿および脱着することにより、液晶表示装置の液晶セルの前面および背面の偏光板に収縮差が生じてバランスが崩れ液晶セルが反り、液晶セルの四隅や四辺が筐体や背面側の部材と接触して表示ムラが生じることが原因と考えられている。このため、偏光板の保護フィルムに対しては、湿度依存性や湿熱耐久性の改善が求められてきたが、抜本的な改良のためには、環境変化で水分の吸湿および脱着を抑制する必要がある、特に偏光板の最表面の光学フィルムには、水分を通しにくい性能、すなわち透湿度の低減が求められる。

10

【 0 0 0 4 】

特許文献 1 には、透明性が高く、低吸湿性、高耐熱性、力学的強度の高い光学フィルムの提供を目的として、セルロースエステルにポリメチルメタクリレート (PMMA) などのアクリル樹脂を多量添加した光学フィルムが開示されている。

一方、基材フィルム上に、低透湿層を設けたフィルムも知られている。例えば、特許文献 2 には、膜厚 80 μm のセルロースアシレートである基材フィルム上に、分子内に環状脂肪族炭化水素基と 2 個以上の不飽和二重結合基を有する化合物を有する組成物から形成されてなる低透湿層を設けたフィルムが記載されているが十分な低透湿性が得られなかった。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 2 0 0 9 / 0 4 7 9 2 4 号

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 6 - 8 3 2 2 5 号 公 報

【 発明の概要 】

30

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

液晶表示装置は従来の室内用途だけでなく、屋外などより過酷な環境で使用されるようになっており、液晶表示装置の最表面の光学フィルムは、水分を透過させない性能が重要になっている。この問題は近年大型化が進む TV 用途では、液晶セルのガラスが薄手化する傾向の影響もあり、反りが大きくなりやすく、高温高湿環境経時後の黒表示ムラへの影響が懸念されている。また近年急速に広まっているタブレット PC やモバイル用途など中小型では薄型化・液晶表示装置内の省スペース要求が高いため、高温高湿環境経時後の黒表示ムラの問題解決が強く望まれている。

40

【 0 0 0 7 】

上記のような状況に鑑みて、本発明の目的、すなわち本発明が解決しようとする課題は、水分の透過を低減することのできる光学フィルム及びその製造方法を提供することである。

更に本発明が解決しようとする課題は、上記特許文献 2 を追試することにより見出したフィルムのカールを低減することのできる光学フィルム及びその製造方法を提供することである。

本発明の別の目的は、上記光学フィルムを用いた偏光板を提供することである。本発明の更に別の目的は、高温高湿環境経時後の黒表示ムラが改善された液晶表示装置を提供することである。

特に光学フィルムとカール値とが相関があることは従来知られていなかった。

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らが鋭意検討した結果、水分の透過を低減することのできる光学フィルムを提供でき、さらにそのような光学フィルムを偏光板の保護フィルムとして用いることで高温高湿環境経時後の黒表示ムラが改善された液晶表示装置を提供できることを見出し、本発明に至った。

本発明が解決しようとする課題は、下記的手段である本発明により解決することができる。

【0009】

〔1〕

(メタ)アクリル系重合体を主成分とする基材フィルムと該記載フィルム上に積層された低透湿層とを有する光学フィルムであって、

前記光学フィルムの透湿度が $100 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であり、

下記式(1)を満たすことを特徴とする光学フィルム。

式(1) $0.01 \leq A/B \leq 0.8$

(式(1)中、Aは前記基材フィルムに前記低透湿層を積層した光学フィルムの透湿度を表し、Bは前記基材フィルムの透湿度を表す。ただし、透湿度は、JIS 0208の手法で、40%相対湿度90%で24時間経過後の値である。)

〔2〕

前記低透湿層の膜厚 $10 \mu\text{m}$ であるときの前記低透湿層の透湿度

$J_b \times d_b / 10$

が、 $5.0 \sim 250 \text{ g/m}^2/\text{day}$ であることを特徴とする上記〔1〕に記載の光学フィルム。

(ここで、 $d_b [\mu\text{m}]$ は低透湿層の膜厚を表し、低透湿層積層前後の膜厚差から算出される。

また、 J_b は光学フィルムを基材と低透湿層に分離した時の低透湿層の透湿度を表し、光学フィルムの透湿度を J_f 、基材フィルムの透湿度を J_s 、低透湿層の透湿度を J_b とした時の以下の関係式より算出される。)

$1/J_f = 1/J_s + 1/J_b$ 式(n)

〔3〕

前記(メタ)アクリル系重合体が主鎖にラクトン環構造、無水グルタル酸環構造、グルタリミド環構造のいずれかを有する重合体であることを特徴とする、上記〔1〕または〔2〕に記載の光学フィルム。

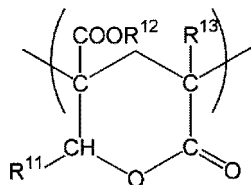
〔4〕

前記(メタ)アクリル系重合体が、下記一般式(1)で表される単位を有する重合体である上記〔3〕に記載の光学フィルム。

一般式(1)：

【0010】

【化1】



【0011】

(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～20の有機残基を表す。なお、有機残基は酸素原子を含んでもよい。)

〔5〕

前記基材フィルムの膜厚が $5 \sim 80 \mu\text{m}$ であることを特徴とする上記〔1〕～〔4〕の

10

20

30

40

50

いずれか一項に記載の光学フィルム。

〔 6 〕

前記低透湿層の膜厚が $1 \sim 12 \mu\text{m}$ であることを特徴とする上記〔 1 〕～〔 5 〕のいずれか一項に記載の光学フィルム。

〔 7 〕

前記低透湿層が、分子内に環状脂肪族炭化水素基と不飽和二重結合基を有する化合物を有する低透湿形成用組成物から形成されてなる層であることを特徴とする上記〔 1 〕～〔 6 〕のいずれか一項に記載の光学フィルム。

〔 8 〕

前記低透湿層が、分子内に環状脂肪族炭化水素基と不飽和二重結合基を有する化合物が低透湿層形成用組成物中の無機成分を除いた全固形分に対して、 $60 \sim 99$ 質量%含有する組成物から形成されてなる層であることを特徴とする上記〔 7 〕に記載の光学フィルム。

10

〔 9 〕

前記光学フィルムが更にハードコート層を有することを特徴とする上記〔 1 〕～〔 8 〕のいずれか一項に記載の光学フィルム。

〔 10 〕

前記ハードコート層が、分子内に環状脂肪族炭化水素基と2個以上の不飽和二重結合基を有する化合物を有するハードコート層形成用組成物から形成されてなる層であることを特徴とする上記〔 1 〕～〔 9 〕のいずれか一項に記載の光学フィルム。

20

〔 11 〕

前記ハードコート層形成用組成物が更に5官能以上の(メタ)アクリレートを含有することを特徴とする上記〔 10 〕に記載の光学フィルム。

〔 12 〕

前記低透湿層が、分子内にフルオレン骨格と不飽和二重結合基を有する化合物を有する低透湿形成用組成物から形成されてなる層であることを特徴とする上記〔 1 〕～〔 6 〕のいずれか一項に記載の光学フィルム。

〔 13 〕

前記低透湿層が、分子内にフルオレン骨格と不飽和二重結合基を有する化合物が低透湿層形成用組成物中の無機成分を除いた全固形分に対して、 $60 \sim 99$ 質量%含有する組成物から形成されてなる層であることを特徴とする上記〔 12 〕に記載の光学フィルム。

30

〔 14 〕

前記基材フィルムが、(メタ)アクリル系重合体を主成分とする熱可塑性樹脂を熔融製膜されてなることを特徴とする上記〔 1 〕～〔 13 〕のいずれか一項に記載の光学フィルム。

〔 15 〕

(メタ)アクリル系重合体を主成分とする基材フィルムを熔融製膜して形成する工程と、

前記基材フィルム上に低透湿層を塗布で積層する工程とを含む、基材フィルム上に積層された低透湿層を有する光学フィルムの製造方法。

40

〔 16 〕

偏光子と、

該偏光子の保護フィルムとして上記〔 1 〕～〔 14 〕のいずれか一項に記載の光学フィルムとを少なくとも1枚含むことを特徴とする偏光板。

〔 17 〕

液晶セルと、

該液晶セルの少なくとも一方に配置された上記〔 16 〕に記載の偏光板とを含み、

前記光学フィルムが最表層となるように配置されたことを特徴とする液晶表示装置。

【発明の効果】

【 0012 】

50

本発明により、水分の透過を低減することのできる光学フィルムおよびその製造方法を提供することができる。本発明の光学フィルムを用いることで、高温高湿環境経時後の黒表示ムラ発生が抑えられた液晶表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下において、本発明の偏光板やその製造方法、それに用いる添加剤などについて詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

「アクリル樹脂」とはメタクリル酸又はアクリル酸の誘導体を重合して得られる樹脂、及びその誘導体を含む樹脂を意味するものとする。また、特に限定しない場合には、「(メタ)アクリレート」はアクリレート及びメタクリレートを表し、「(メタ)アクリル」はアクリル及びメタクリルを表す。

更に、フィルムの「遅相軸方向」とはフィルム面内で屈折率が最大となる方向で、「進相軸方向」とはフィルム面内で遅相軸と直交する方向を意味するものとする。

【0014】

[光学フィルムおよび光学フィルムの製造方法]

本発明の光学フィルムは、(メタ)アクリル系重合体を主成分とする基材フィルムと、該基材フィルム上に積層された低透湿層とを有する光学フィルムであって、前記光学フィルムの透湿度が $100 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であり、式(1)を満たすことを特徴とする。

$$\text{式(1)} \quad 0.01 \leq A/B \leq 0.8$$

(式(1)中、Aは(メタ)アクリル系重合体を主成分とする基材フィルムに前記低透湿層を積層した光学フィルムの透湿度を表し、Bは前記(メタ)アクリル系重合体を主成分とする基材フィルムの透湿度を表す。ただし、透湿度は、JIS 0208の手法で、40℃、相対湿度90%で24時間経過後の値である。)

上記構成により、耐久性に優れ、水分の透過および脱着を低減することが出来る。

【0015】

本発明の光学フィルムは下記式(2)を満たすことがより好ましく、下記式(3)を満たすことがさらに好ましく、下記式(4)を満たすことが特に好ましい。

$$\text{式(2)} \quad 0.01 \leq A/B \leq 0.7$$

$$\text{式(3)} \quad 0.02 \leq A/B \leq 0.6$$

$$\text{式(4)} \quad 0.04 \leq A/B \leq 0.5$$

前記式(2)～(4)におけるAおよびBの定義は、前記式(1)におけるAおよびBの定義と同様である。

【0016】

また、本発明の光学フィルムの製造方法は、熱可塑性樹脂を溶融製膜して基材フィルムを形成する工程と、前記基材フィルム上に低透湿層を塗布で積層する工程とを含む、基材フィルム上に積層された低透湿層を有する光学フィルムの製造方法であってある。

前記製造方法により製造される光学フィルムの透湿度は $100 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であり、下記式(1)を満たすことが好ましい。

$$\text{式(1)} \quad 0.01 \leq A/B \leq 0.8$$

(式(1)中、Aは前記熱可塑性樹脂を含む基材フィルムに前記低透湿層を積層した光学フィルムの透湿度を表し、Bは前記基材フィルムの透湿度を表す。ただし、透湿度は、JIS 0208の手法で、40℃、相対湿度90%で24時間経過後の値である。)

上記構成により、本発明の光学フィルムを製造することができる。

【0017】

以下、本発明の光学フィルムおよびその製造方法の好ましい態様について説明する。

【 0 0 1 8 】

{ 光学フィルムの特性 }

(光学フィルムの膜厚)

本発明の光学フィルムの膜厚 (基材フィルムに低透湿層を積層した後の総膜厚) は、5 ~ 100 μm が好ましく、10 ~ 80 μm がより好ましく、15 ~ 75 μm が特に好ましい。

【 0 0 1 9 】

(光学フィルムの透湿度)

本発明の光学フィルムの透湿度は、JIS Z - 0208をもとに、40、相対湿度90%の条件において測定される。

10

本発明の光学フィルムの透湿度は、100 $\text{g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下であり、90 $\text{g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下であることが好ましく、80 $\text{g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下であることがより好ましく、70 $\text{g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下であることが更に好ましく、60 $\text{g} / \text{m}^2 / \text{day}$ であることが特に好ましい。透湿度が100 $\text{g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下であれば、液晶表示装置の常温、高湿及び高温高湿環境経時後の、液晶セルの反りや、黒表示時の表示ムラを抑制できる。

【 0 0 2 0 】

(レターデーション)

本発明の光学フィルムは、波長590 nmで測定した R_e 及び R_{th} (下記式 (I) 及び (II) にて定義される) が、式 (III) 及び (IV) を満たすことが好ましい。

20

式 (I) $R_e = (n_x - n_y) \times d$ 式 (II) $R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$ 式 (III) $| R_e | \leq 50 \text{ nm}$ 式 (IV) $| R_{th} | \leq 300 \text{ nm}$

(式 (I) ~ (IV) 中、 n_x は前記光学フィルムのフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y は前記光学フィルムのフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z は前記光学フィルムの膜厚方向の屈折率であり、 d は前記光学フィルムの膜厚 (nm) である。)

なお、本発明の光学フィルムでは、上記式 (III) 及び (IV) がフィルム面内の少なくとも1点において満足されればよいが、フィルム面内の任意の点で上記式 (III) 及び (IV) が満足されることが好ましい。

30

本発明の光学フィルムの R_e 、 R_{th} は、後述する前記基材フィルムの R_e と R_{th} の調整方法、前記低透湿層の組成や膜厚、本発明の光学フィルムの総膜厚等により調整することができる。

【 0 0 2 1 】

{ 低透湿層 }

(低透湿層の膜厚)

本発明に於いて低透湿層とは、単位膜厚当たりの透湿度が低い層を言い、より具体的には、膜厚10 μm あたりの透湿度が5 . 0 ~ 250 $\text{g} / \text{m}^2 / \text{day}$ であることが好ましい。

前記低透湿層の膜厚は、1 ~ 20 μm であることが好ましく、2 ~ 18 μm であることがより好ましく、3 ~ 17 μm であることが特に好ましい。

40

【 0 0 2 2 】

(低透湿層の単位膜厚当たりの透湿度)

一般に定常状態に於ける透湿度は膜厚に反比例することが知られている。従って、上記膜厚の範囲で低透湿層が到達できる透湿度は材料の特性値である単位膜厚当たりの透湿度で決まり、その値が小さいほどより低透湿度に到達することができる。一方、上記の関係を基に低透湿層の膜厚調整で透湿度の調整をすることができるが、単位膜厚当たりの透湿度が低過ぎると光学フィルムの透湿度の制御が難しくなる。

両者を考慮して、低透湿層の膜厚10 μm あたりの透湿度は5 . 0 ~ 250 $\text{g} / \text{m}^2 / \text{day}$ が好ましく、10 ~ 200 $\text{g} / \text{m}^2 / \text{day}$ がより好ましく、20 ~ 150 g / m

50

$^2 / \text{day}$ がより好ましく、 $30 \sim 130 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ が特に好ましい。(透湿度は、JIS 0208の手法で、40、相対湿度90%で24時間経過後の値である。)
尚、低透湿層の膜厚 $10 \mu\text{m}$ にあたりの透湿度は基材フィルムと光学フィルムの透湿度、低透湿層の膜厚から以下のように見積もられる。

【0023】

複合フィルムの気体透過式より(例えば、「包装材料のバリア性の科学(包装学基礎講座5)」p68~72 仲川勤著 日本包装学会)、定常状態の光学フィルムの透湿度を J_f 、基材フィルムの透湿度を J_s 、光学フィルムを基材フィルムと低透湿層に分離した時の低透湿層の透湿度を J_b とした時に、以下の式が成り立つ。

$$1/J_f = 1/J_s + 1/J_b \quad \dots\dots \text{式}(n)$$

光学フィルムの透湿度 J_f と基材フィルムの透湿度 J_s は直接測定することができ、それらの測定値を基に、低透湿層の透湿度 J_b を計算で求めることができる。

【0024】

低透湿層の膜厚 $10 \mu\text{m}$ に対する透湿度 C_b ($10 \mu\text{m}$) は上記で算出した J_b を基に以下の式で表すことができる。

$$C_b(10 \mu\text{m}) = J_b \times d_b / 10 \quad [\text{g} / \text{m}^2 / \text{day}]$$

(ここで、 d_b [μm] は低透湿層の膜厚であり、上記の通り、低透湿層積層前後の膜厚差から求めることができる。)

【0025】

(低透湿層の組成)

本発明の光学フィルムに用いることができる低透湿層は、本発明の光学フィルムが前記式(1)を満たすものであればいかなる材料によって形成されているものであっても構わないが、分子内に少なくとも環状脂肪族炭化水素基と不飽和二重結合を有する化合物を含む組成物から形成されてなる層、または、少なくとも塩素含有ビニル単量体から誘導される繰り返し単位を含む樹脂を有する層であることが好ましく、分子内に環状脂肪族炭化水素基と不飽和二重結合を有する化合物及び/または分子内にフルオレン環と不飽和二重結合基を有する化合物を含む組成物から形成されてなる層であることがより好ましい。

【0026】

前記分子内に環状脂肪族炭化水素基と不飽和二重結合基を有する化合物及び/または分子内にフルオレン環と不飽和二重結合基を有する化合物を含有する組成物から形成されてなる層について説明する。

【0027】

《分子内に環状脂肪族炭化水素基と不飽和二重結合基を有する化合物を主成分とする組成物から形成されてなる層》

本発明において、分子内に環状脂肪族炭化水素基と不飽和二重結合基を有する化合物及び/または分子内にフルオレン骨格と不飽和二重結合基を有する化合物を含有する組成物から形成されてなる層は、低透湿性を付与するために、環状脂肪族炭化水素基を有し、かつ分子内に不飽和二重結合基を有する化合物を含有し、必要に応じて更に、重合開始剤、透光性粒子、含フッ素又はシリコン系化合物、溶剤を含有する組成物を、支持体上に直接又は他の層を介して塗布・乾燥・硬化することにより形成することができる。以下各成分について説明する。

【0028】

(分子内に環状脂肪族炭化水素基と不飽和二重結合基を有する化合物)

分子内に環状脂肪族炭化水素基と不飽和二重結合基を有する化合物を用いることによって、低透湿性と高い膜強度を実現できる。詳細は明らかではないが、分子内に環状脂肪族炭化水素基を有する化合物を用いることで、低透湿層に疎水的な環状脂肪族炭化水素基を導入し、疎水化することで、外部から分子の取り込みを防止し、透湿度を低下させる。また、分子内に不飽和二重結合基を有することで、架橋点密度を上げ、低透湿層中の水分子の拡散経路を制限する。架橋点密度を上げることは、環状脂肪族炭化水素基の密度を相対的に上昇させる効果も有り、低透湿層内をより疎水的にし、水分子の吸着を防止し、透湿

10

20

30

40

50

度を低下させると考えられる。

架橋点密度を上げるために分子内に有する不飽和二重結合基の数は2以上であることがより好ましい。

【0029】

環状脂肪族炭化水素基としては、好ましくは炭素数7以上の脂環式化合物から誘導される基であり、より好ましくは炭素数10以上の脂環式化合物から誘導される基であり、さらに好ましくは炭素数12以上の脂環式化合物から誘導される基である。

環状脂肪族炭化水素基としては、特に好ましくは、二環式、三環式等の、多環式化合物から誘導される基である。

より好ましくは、特開2006-215096号公報の特許請求の範囲記載の化合物の中心骨格、特開2001-10999号公報記載の化合物の中心骨格、あるいは、アダマントン誘導体の骨格等が挙げられる。

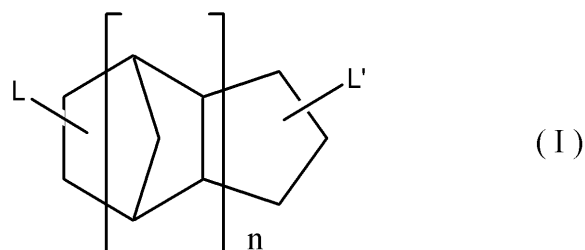
10

【0030】

環状脂肪族炭化水素基（連結基含む）としては、下記一般式（I）～（V）のいずれかで表される基が好ましく、下記一般式（I）、（II）、又は（IV）で表される基がより好ましく、下記一般式（I）で表される基が更に好ましい。

【0031】

【化2】



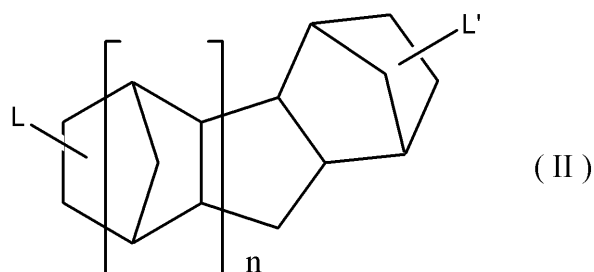
20

【0032】

一般式（I）中、L、及びL'は各々独立に二価以上の連結基を表す。nは1～3の整数を表す。

【0033】

【化3】



30

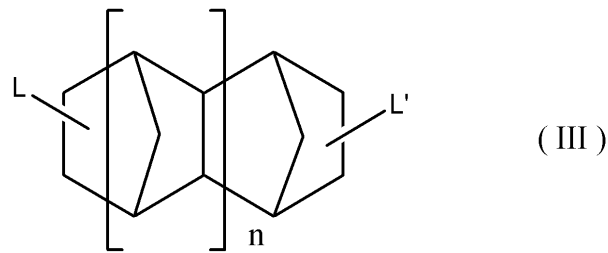
【0034】

一般式（II）中、L、及びL'は各々独立に二価以上の連結基を表す。nは1～2の整数を表す。

40

【0035】

【化 4】



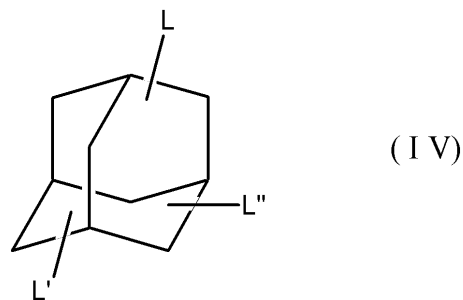
【 0 0 3 6 】

10

一般式 (I I I) 中、L、及び L' は各々独立に二価以上の連結基を表す。n は 1 ~ 2 の整数を表す。

【 0 0 3 7 】

【化 5】



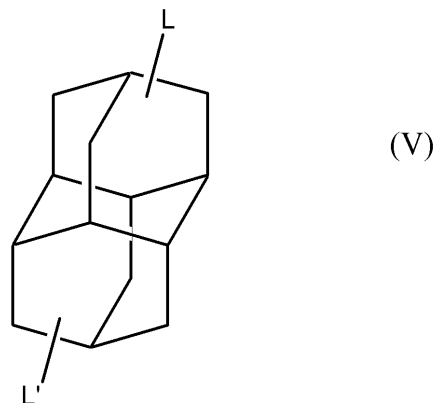
20

【 0 0 3 8 】

一般式 (I V) 中、L、及び L' は各々独立に二価以上の連結基を表し、L'' は水素原子または二価以上の連結基を表す。

【 0 0 3 9 】

【化 6】



30

【 0 0 4 0 】

一般式 (V) 中、L、及び L' は各々独立に二価以上の連結基を表す。

40

【 0 0 4 1 】

環状脂肪族炭化水素基としては具体的には、ノルボルニル、トリシクロデカニル、テトラシクロデカニル、ペンタシクロペンタデカニル、アダマンチル、ジアマンタニル等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

不飽和二重結合基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の重合性官能基が挙げられ、中でも、(メタ)アクリロイル基及び $-C(O)OCH=CH_2$ が好ましい。特に好ましくは下記の 1 分子内に 3 つ以上の (メタ)アクリロイル基を含有する化合物を用いることができる。

【 0 0 4 3 】

50

環状脂肪族炭化水素基を有し、かつ分子内に３個以上の不飽和二重結合基を有する化合物は、上記の環状脂肪族炭化水素基と不飽和二重結合を有する基が連結基を介して結合することにより構成される。

連結基としては、単結合、炭素数１～６の置換されていてもよいアルキレン基、Ｎ位が置換されていてもよいアミド基、Ｎ位が置換されていてもよいカルバモイル基、エステル基、オキシカルボニル基、エーテル基等、及びこれらを組み合わせて得られる基が挙げられる。

【００４４】

これらの化合物は、例えば、上記環状脂肪族炭化水素基を有するジオール、トリオール等のポリオールと、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等を有する化合物のカルボン酸、カルボン酸誘導体、エポキシ誘導体、イソシアナート誘導体等との一段あるいは二段階の反応により容易に合成することができる。

好ましくは、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリロイルクロリド、（メタ）アクリル酸無水物、（メタ）アクリル酸グリシジルなどの化合物や、WO 2012 / 00316 A号記載の化合物（例、１、１　ビス（アクリロキシメチル）エチルイソシアナート）を用いて、上記環状脂肪族炭化水素基を有するポリオールとの反応させることにより合成することができる。

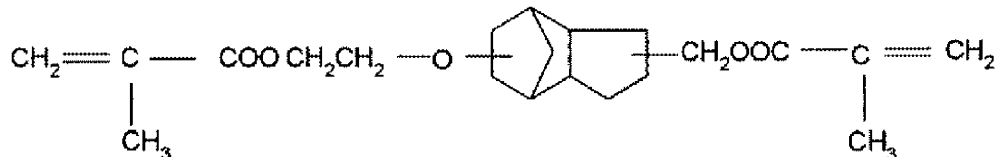
【００４５】

以下、環状脂肪族炭化水素基を有し不飽和二重結合基を有する化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

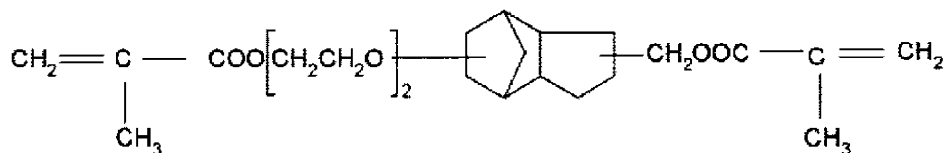
【００４６】

【化７】

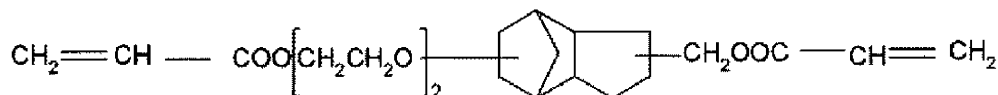
M-1



M-2



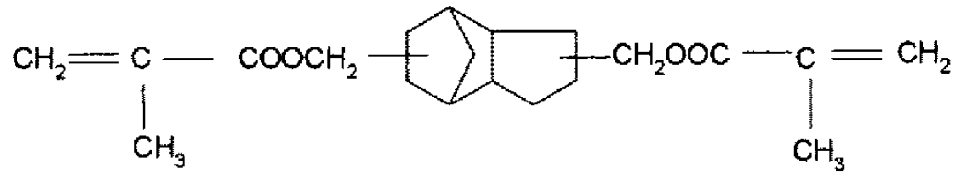
M-3



【００４７】

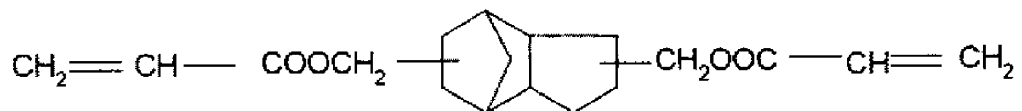
【化 8】

M-4



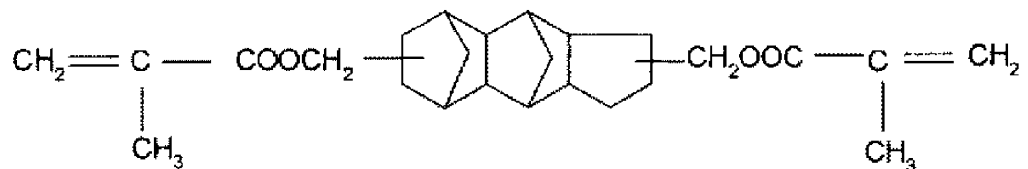
10

M-5



20

M-6



【0048】

[分子内にフルオレン骨格と不飽和二重結合を有する化合物]

30

分子内に環状脂肪族炭化水素基と不飽和二重結合基を有する化合物を主成分とする組成物から形成されてなる層に、分子内にフルオレン骨格と不飽和二重結合を有する化合物はバインダーとして機能する。また、フルオレン骨格と不飽和二重結合基を有する化合物は、硬化剤として機能することができ、塗膜の強度や耐擦傷性を向上させることが可能となると同時に低透湿性を付与することができる。このような化合物を更に含むことにより、低透湿性を更に向上させることができる。

架橋点密度を上げるために分子内に有する不飽和二重結合基の数は2以上であることがより好ましい。

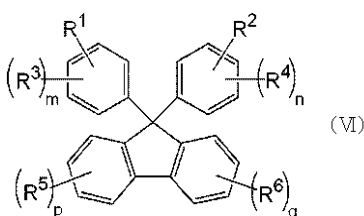
【0049】

分子内にフルオレン骨格と不飽和二重結合を有する化合物は下記一般式(VI)で表されることが好ましい。

40

【0050】

【化 9】



50

【 0 0 5 1 】

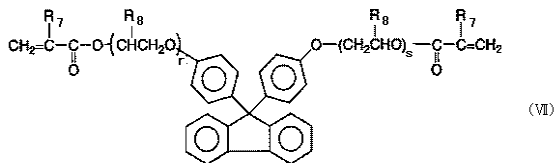
(式(VI)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に、一価の置換基を表し、 m 、 n 、 p 及び q はそれぞれ独立に、0～4の整数を表し、 R^1 及び R^2 の少なくとも一方は、エチレン性不飽和基を有する一価の有機基を表す。)

【 0 0 5 2 】

分子内にフルオレン骨格と不飽和二重結合を有する化合物は下記一般式(VII)で表されることが好ましい。

【 0 0 5 3 】

【化 1 0】



10

【 0 0 5 4 】

(式中、 R_7 、 R_8 は水素原子又はメチル基を、 r 、 s は0～5の整数を示す)

【 0 0 5 5 】

[環状脂肪族炭化水素基を有さない不飽和二重結合基を有する化合物]

本発明に用いる低透湿層形成用組成物中、分子内に環状脂肪族炭化水素基を有さない不飽和二重結合を有する化合物を本発明の効果を損なわない範囲において併用できる。

20

【 0 0 5 6 】

環状脂肪族炭化水素基を有さない不飽和二重結合基を有する化合物としては、環状脂肪族炭化水素基を有さない(メタ)アクリレート化合物であることが好ましく、アルキレングリコールの(メタ)アクリル酸ジエステル類、ポリオキシアルキレングリコールの(メタ)アクリル酸ジエステル類、多価アルコールの(メタ)アクリル酸ジエステル類、エチレンオキシドあるいはプロピレンオキシド付加物の(メタ)アクリル酸ジエステル類、エポキシ(メタ)アクリレート類、ウレタン(メタ)アクリレート類、ポリエステル(メタ)アクリレート類等を挙げることができる。

【 0 0 5 7 】

中でも、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル類が好ましい。例えば、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性リン酸トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリ

30

40

【 0 0 5 8 】

(メタ)アクリロイル基を有する多官能アクリレート系化合物類は市販されているものを用いることもでき、新中村化学工業(株)社製NKエステル A-TMMT、日本化薬(株)製KAYARAD DPHA等を挙げることができる。多官能モノマーについては、特開2009-98658号公報の段落[0114]～[0122]に記載されており、本発明においても同様である。

【 0 0 5 9 】

環状脂肪族炭化水素基を有さない不飽和二重結合基を有する化合物としては、水素結合

50

性の置換基を有する化合物であることが、支持体との密着性、低カール、後述する含フッ素又はシリコン系化合物の固定性の点から好ましい。水素結合性の置換基とは、窒素、酸素、硫黄、ハロゲンなどの電気陰性度が大きな原子と水素結合とが共有結合で結びついた置換基を指し、具体的にはOH-、SH-、-NH-、CHO-、CHN-などが挙げられ、ウレタン(メタ)アクリレート類や水酸基を有する(メタ)アクリレート類が好ましい。市販されている(メタ)アクリロイル基を有する多官能アクリレートを用いることもでき、新中村化学工業(株)社製NKオリゴ U4HA、同NKエステルA-TMM-3、日本化薬(株)製KAYARAD PET-30等を挙げることができる。

【0060】

[無機層状化合物]

本発明の被覆層の透湿度を更に低減するためには、上述の低透湿層に用いることが可能なバインダー中に無機層状化合物を分散することも好ましい。無機層状化合物は親水性の表面を有するため、有機化処理することが好ましい。

【0061】

無機層状化合物とは、単位結晶層が積層した構造を有し、層間に溶媒を配位又は吸収することにより膨潤又はヘキ開する性質を示す無機化合物である。このような無機化合物としては、膨潤性の含水ケイ酸塩、例えば、スメクタイト群粘土鉱物(モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト等)、パーミュキュライト群粘土鉱物、カオリナイト群粘土鉱物、フィロケイ酸塩(マイカ等)などが例示できる。また、合成無機層状化合物も好ましく用いられ、合成無機層状化合物としては、合成スメクタイト(ヘクトライト、サポナイト、スティブンスイトなど)、合成マイカなどが挙げられ、スメクタイト、モンモリロナイト、マイカが好ましく、モンモリロナイト、マイカがより好ましい。市販品として使用できる無機層状化合物としては、MEB-3(コープケミカル(株)製合成マイカ水分散液)、ME-100(コープケミカル(株)製合成マイカ)、S1ME(コープケミカル(株)製合成マイカ)、SWN(コープケミカル(株)製合成スメクタイト)、SWF(コープケミカル(株)製合成スメクタイト)、クニピアF(クニミネ化学工業(株)製精製ベントナイト)、ベンゲル(ホーチュン(株)製精製ベントナイト)、ベンゲルHV(ホーチュン(株)製精製ベントナイト)、ベンゲルFW(ホーチュン(株)製精製ベントナイト)、ベンゲル ブライト11(ホーチュン(株)製精製ベントナイト)、ベンゲル ブライト23(ホーチュン(株)製精製ベントナイト)、ベンゲル ブライト25(ホーチュン(株)製精製ベントナイト)、ベンゲル A(ホーチュン(株)製精製ベントナイト)、ベンゲル 2M(ホーチュン(株)製精製ベントナイト)等を用いることができる。

また、かかる無機層状化合物は、これら無機層状化合物に有機化処理を施したものであることが好ましい。

【0062】

膨潤性層状無機化合物は、低透湿性と基材-低透湿層間の密着性とを両立させる点から、微粒子化処理されているのが好ましい。微粒子化処理された膨潤性層状無機化合物は、通常、板状又は扁平状であり、平面形状は特に制限されず、無定形状などであってもよい。微粒子化処理された膨潤性層状無機化合物の平均粒子径(平面形状の平均粒子径)は、例えば、0.1~10 μ mが好ましく、0.1~8 μ mがより好ましく、0.1~6 μ m特に好ましい。

【0063】

[重合開始剤]

分子内に環状脂肪族炭化水素基と不飽和二重結合基を有する化合物及び/または分子内にフルオレン骨格と不飽和二重結合基を有する化合物を含有する組成物には、重合開始剤を含むことが好ましい。重合開始剤としては光重合開始剤が好ましい。

光重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化

10

20

30

40

50

合物類、芳香族スルホニウム類、ロフィンダイマー類、オニウム塩類、ボレート塩類、活性エステル類、活性ハロゲン類、無機錯体、クマリン類などが挙げられる。光重合開始剤の具体例、及び好ましい態様、市販品などは、特開2009-098658号公報の段落[0133]～[0151]に記載されており、本発明においても同様に好適に用いることができる。

【0064】

「最新UV硬化技術」{(株)技術情報協会}(1991年)、p.159、及び、「紫外線硬化システム」加藤清視著(平成元年、総合技術センター発行)、p.65～148にも種々の例が記載されており本発明に有用である。

【0065】

市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製の「イルガキュア651」、「イルガキュア184」、「イルガキュア819」、「イルガキュア907」、「イルガキュア1870」(CGI-403/イルガキュア184=7/3混合開始剤)、「イルガキュア500」、「イルガキュア369」、「イルガキュア1173」、「イルガキュア2959」、「イルガキュア4265」、「イルガキュア4263」、「イルガキュア127」、「OXE01」等;日本化薬(株)製の「カヤキュア-D E T X - S」、「カヤキュア-B P - 100」、「カヤキュア-B D M K」、「カヤキュア-C T X」、「カヤキュア-B M S」、「カヤキュア-2 - E A Q」、「カヤキュア-A B Q」、「カヤキュア-C P T X」、「カヤキュア-E P D」、「カヤキュア-I T X」、「カヤキュア-Q T X」、「カヤキュア-B T C」、「カヤキュア-M C A」など;サートマー社製の“Esacure(KIP100F, KB1, EB3, BP, X33, KTO46, KT37, KIP150, TZT)”等、及びそれらの組み合わせが好ましい例として挙げられる。

【0066】

本発明に用いられる分子内に環状脂肪族炭化水素基と不飽和二重結合基を有する化合物及び/または分子内にフルオレン骨格と不飽和二重結合基を有する化合物を含有する組成物中の光重合開始剤の含有量は、前記組成物に含まれる重合可能な化合物を重合させ、かつ開始点が増えすぎないように設定するという理由から、組成物中の全固形分に対して、0.5～8質量%が好ましく、1～5質量%がより好ましい。

【0067】

[紫外線吸収剤]

低透湿層を含む本発明の光学フィルムは、偏光板または液晶表示装置部材に使用されるが、偏光板または液晶等の劣化防止の観点から、低透湿層に紫外線吸収剤を含有することで、光学フィルムに紫外線吸収性を付与することもできる。

【0068】

[溶剤]

本発明に用いられる分子内に環状脂肪族炭化水素基と不飽和二重結合基を有する化合物を主成分とする組成物は、溶剤を含有することができる。溶剤としては、モノマーの溶解性、塗工時の乾燥性、透光性粒子の分散性等を考慮し、各種溶剤を用いることができる。係る有機溶剤としては、例えばジブチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、プロピレンオキシド、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、1,3,5-トリオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトール、炭酸ジメチル、炭酸メチルエチル、炭酸ジエチル、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ベンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン、2-メトキシ酢酸メチル、2-エトキシ酢酸メチル、2-エトキシ酢酸エチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1,2-ジアセトキシアセトン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等メチルアルコール、エチルアルコール、イソブ

10

20

30

40

50

ロピルアルコール、n-ブチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、酢酸イソブチル、メチルイソブチルケトン(MIBK)、2-オクタノン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられ、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0069】

炭酸ジメチル、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、アセトンのうち少なくとも1種類を用いることが好ましく、炭酸ジメチル、酢酸メチルの何れかがより好ましく、酢酸メチルが特に好ましい。

10

【0070】

本発明に用いられる分子内に環状脂肪族炭化水素基と不飽和二重結合基を有する化合物を主成分とする組成物の固形分の濃度は20~80質量%の範囲となるように溶媒を用いるのが好ましく、より好ましくは30~75質量%であり、更に好ましくは40~70質量%である。

【0071】

(低透湿層の構成、製造方法)

前記低透湿層は、1層であってもよいし、複数層積層してもよい。低透湿層を複数層積層する場合、基材の一方の面に全て設けてもよいし、両面に分けて設けてもよい。前記低透湿層の積層方法は特に限定されないが、前記低透湿層を基材フィルムとの共流延として作成すること、または、前記低透湿層を前記基材フィルム上に塗布にて設けることが好ましく、前記低透湿層を前記基材フィルム上に塗布にて設けることがより好ましい。

20

【0072】

本発明の光学フィルムの低透湿層は低透湿性に加えてハードコート層機能、反射防止機能、防汚機能などを併せて持たせることも好ましい。

【0073】

{基材フィルム}

前記基材フィルムは、(メタ)アクリル系重合体を主成分とする。なお、本願で基材フィルムが、(メタ)アクリル系重合体を主成分とするとは、基材フィルムに(メタ)アクリル系重合体を50質量%以上含有することを意味する。

30

【0074】

なお、(メタ)アクリル系重合体は、メタクリル系重合体とアクリル系重合体の両方を含む概念である。また、(メタ)アクリル系重合体には、アクリレート/メタクリレートの誘導体、特にアクリレートエステル/メタクリレートエステルの(共)重合体も含まれる。

【0075】

((メタ)アクリル系重合体)

前記(メタ)アクリル系重合体の繰り返し構造単位は、特に限定されない。前記(メタ)アクリル系重合体は、繰り返し構造単位として(メタ)アクリル酸エステル単量体由来の繰り返し構造単位を有することが好ましい。

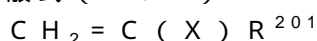
40

【0076】

前記(メタ)アクリル系重合体は、繰り返し構造単位として、更に、水酸基含有単量体、不飽和カルボン酸及び下記一般式(201)で表される単量体から選ばれる少なくとも1種を重合して構築される繰り返し構造単位を含んでいてもよい。

【0077】

一般式(201)



【0078】

(式中、 R^{201} は水素原子又はメチル基を表し、Xは水素原子、炭素数1~20のアルキ

50

ル基、アリール基、 $-CN$ 基、 $-CO-R^{202}$ 基、又は $-O-CO-R^{203}$ 基を表し、 R^{202} 及び R^{203} は水素原子又は炭素数1～20の有機残基を表す。)

【0079】

前記(メタ)アクリル酸エステルとしては、特に限定されないが、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸エステル；などが挙げられ、これらは1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも特に、耐熱性、透明性が優れる点から、メタクリル酸メチルが好ましい。

10

前記(メタ)アクリル酸エステルを用いる場合、重合工程に供する単量体成分中のその含有割合は、本発明の効果を十分に発揮させる上で、好ましくは10～100質量%、より好ましくは10～100質量%、更に好ましくは40～100質量%、特に好ましくは50～100質量%である。

【0080】

前記水酸基含有単量体としては、特に限定されないが、例えば、 $-$ ヒドロキシメチルスチレン、 $-$ ヒドロキシエチルスチレン、2-(ヒドロキシエチル)アクリル酸メチルなどの2-(ヒドロキシアルキル)アクリル酸エステル；2-(ヒドロキシエチル)アクリル酸などの2-(ヒドロキシアルキル)アクリル酸；などが挙げられ、これらは1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

前記水酸基含有単量体を用いる場合、重合工程に供する単量体成分中のその含有割合は、本発明の効果を十分に発揮させる上で、好ましくは0～30質量%、より好ましくは0～20質量%、更に好ましくは0～15質量%、特に好ましくは0～10質量%である。

【0081】

前記不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 $-$ 置換アクリル酸、 $-$ 置換メタクリル酸などが挙げられ、これらは1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも特に、本発明の効果を十分に発揮させる点で、アクリル酸、メタクリル酸が好ましい。

前記不飽和カルボン酸を用いる場合、重合工程に供する単量体成分中のその含有割合は、本発明の効果を十分に発揮させる上で、好ましくは0～30質量%、より好ましくは0～20質量%、更に好ましくは0～15質量%、特に好ましくは0～10質量%である。

30

【0082】

前記一般式(201)で表される単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $-$ メチルスチレン、アクリロニトリル、メチルビニルケトン、エチレン、プロピレン、酢酸ビニルなどが挙げられ、これらは1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも特に、本発明の効果を十分に発揮させる点で、スチレン、 $-$ メチルスチレンが好ましい。

前記一般式(201)で表される単量体を用いる場合、重合工程に供する単量体成分中のその含有割合は、本発明の効果を十分に発揮させる上で、好ましくは0～30質量%、より好ましくは0～20質量%、更に好ましくは0～15質量%、特に好ましくは0～10質量%である。

40

【0083】

[主鎖に環構造を有する(メタ)アクリル系重合体]

(メタ)アクリル系重合体の中でも主鎖に環構造を有するものが好ましい。主鎖に環構造を導入することで、主鎖の剛直性を高め、耐熱性を向上することができる。

本発明では主鎖に環構造を有する(メタ)アクリル系重合体の中でも主鎖にラクトン環構造を含有する重合体、主鎖に無水グルタル酸環構造を有する重合体、主鎖にグルタリミド環構造を有する重合体のいずれかであることが好ましい。中でも主鎖にラクトン環構造を含有する重合体であることがより好ましい。

50

以下のこれらの主鎖に環構造を有する重合体について順に説明する。

【 0 0 8 4 】

(主鎖にラクトン環構造を有する(メタ)アクリル系重合体)

主鎖にラクトン環構造を有する(メタ)アクリル系重合体(以降ラクトン環含有重合体とも称す)は、主鎖にラクトン環を有する(メタ)アクリル系重合体であれば特に限定されないが、好ましくは下記一般式(401)で示されるラクトン環構造を有する。

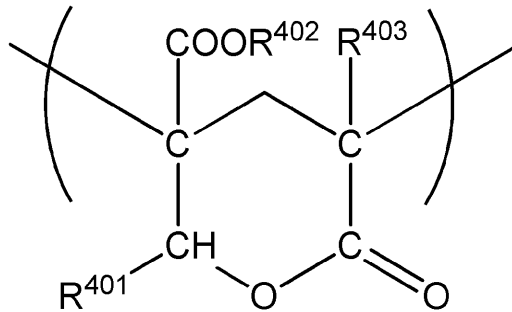
【 0 0 8 5 】

一般式(401)：

【 0 0 8 6 】

【化11】

10



【 0 0 8 7 】

20

一般式(401)中、R⁴⁰¹、R⁴⁰²及びR⁴⁰³は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の有機残基を表し、有機残基は酸素原子を含有していてもよい。ここで、炭素原子数1～20の有機残基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基などが好ましい。

【 0 0 8 8 】

ラクトン環含有重合体の構造中における上記一般式(401)で示されるラクトン環構造の含有割合は、好ましくは5～90質量%、より好ましくは10～70質量%、さらに好ましくは10～60質量%、特に好ましくは10～50質量%である。ラクトン環構造の含有割合を5質量%以上とすることにより、得られた重合体の耐熱性、及び表面硬度が向上する傾向にあり、ラクトン環構造の含有割合を90質量%以下とすることにより、得られた重合体の成形加工性が向上する傾向にある。

30

【 0 0 8 9 】

ラクトン環含有重合体の製造方法については、特に限定はされないが、好ましくは、重合工程によって分子鎖中に水酸基とエステル基とを有する重合体(p)を得た後に、得られた重合体(p)を加熱処理することによりラクトン環構造を重合体に導入するラクトン環化縮合工程を行うことによって得られる。

【 0 0 9 0 】

ラクトン環含有重合体の質量平均分子量は、好ましくは1,000～2,000,000、より好ましくは5,000～1,000,000、さらに好ましくは10,000～500,000、特に好ましくは50,000～500,000である。

40

【 0 0 9 1 】

ラクトン環含有重合体は、ダイナミックTG測定における150～300の範囲内の質量減少率が、好ましくは1%以下、より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.3%以下であるのがよい。ダイナミックTGの測定方法については、特開2002-138106号公報に記載の方法を用いることができる。

【 0 0 9 2 】

ラクトン環含有重合体は、環化縮合反応率が高いので、成型品の製造過程で脱アルコール反応が少なく、該アルコールを原因とした成形後の成形品中に泡や銀条(シルバーストリーク)が入るといった欠点が回避できる。さらに、高い環化縮合反応率によって、ラクトン環構造が重合体に十分に導入されるので、得られたラクトン環含有重合体は高い耐熱性

50

を有する。

【0093】

ラクトン環含有重合体は、濃度15質量%のクロロホルム溶液にした場合、その着色度(YI)が、好ましくは6以下、より好ましくは3以下、さらに好ましくは2以下、特に好ましくは1以下である。着色度(YI)が6以下であれば、着色により透明性が損なわれるなどの不具合が生じにくいので、本発明において好ましく使用することができる。

【0094】

ラクトン環含有重合体は、熱質量分析(TG)における5%質量減少温度が、好ましくは330以上、より好ましくは350以上、さらに好ましくは360以上である。熱質量分析(TG)における5%質量減少温度は、熱安定性の指標であり、これを330以上とすることにより、十分な熱安定性が発揮されやすい傾向にある。熱質量分析は、上記ダイナミックTGの測定の装置を使用することができる。

10

【0095】

ラクトン環含有重合体は、ガラス転移温度(Tg)が、好ましくは115以上、より好ましくは125以上、さらに好ましくは130以上、特に好ましくは135以上、最も好ましくは140以上である。

【0096】

ラクトン環含有重合体は、それに含まれる残存揮発分の総量が、好ましくは5,000ppm以下、より好ましくは2,000ppm以下、さらに好ましくは1,500ppm、特に好ましくは1,000ppmである。残存揮発分の総量が5,000ppm以下であれば、成形時の変質などによって着色したり、発泡したり、シルバーストリークなどの成形不良が起こりにくくなるので好ましい。

20

【0097】

ラクトン環含有重合体は、射出成形により得られる成形品に対するASTM-D-1003に準拠した方法で測定された全光線透過率が、好ましくは85%以上、より好ましくは88%以上、さらに好ましくは90%以上である。全光線透過率は、透明性の指標であり、これを85%以上とすると、透明性が向上する傾向にある。

【0098】

溶剤を用いた重合形態の場合、重合溶剤は特に限定されず、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤；テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤；などが挙げられ、これらの1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

30

また、本発明の製造方法の第一の態様では、(メタ)アクリル系樹脂を有機溶媒に溶解させて溶液流延を行って形成するため、(メタ)アクリル系樹脂の合成時における有機溶媒は、溶融製膜を行う場合よりも限定されず、沸点が高い有機溶媒を用いて合成してもよい。

【0099】

重合反応時には、必要に応じて、重合開始剤を添加してもよい。重合開始剤としては特に限定されないが、例えば、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどの有機過酸化物；2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサニルカルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；などが挙げられ、これらは1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。重合開始剤の使用量は、用いる単量体の組み合わせや反応条件などに応じて適宜設定すればよく、特に限定されない。

40

重合開始剤の量の調整により、重合体の重量平均分子量を調整することができる。

【0100】

重合を行う際には、反応液のゲル化を抑止するために、重合反応混合物中の生成した重合体の濃度が50質量%以下となるように制御することが好ましい。具体的には、重合反

50

応混合物中の生成した重合体の濃度が 50 質量%を超える場合には、重合溶剤を重合反応混合物に適宜添加して 50 質量%以下となるように制御することが好ましい。重合反応混合物中の生成した重合体の濃度は、より好ましくは 45 質量%以下、更に好ましくは 40 質量%以下である。

【0101】

重合溶剤を重合反応混合物に適宜添加する形態としては、特に限定されず、連続的に重合溶剤を添加してもよいし、間欠的に重合溶剤を添加してもよい。このように重合反応混合物中の生成した重合体の濃度を制御することによって、反応液のゲル化をより十分に抑止することができる。添加する重合溶剤としては、重合反応の初期仕込み時に用いた溶剤と同じ種類の溶剤であってもよいし、異なる種類の溶剤であってもよいが、重合反応の初期仕込み時に用いた溶剤と同じ種類の溶剤を用いることが好ましい。また、添加する重合溶剤は、1 種のための溶剤であってもよいし、2 種以上の混合溶剤であってもよい。

10

【0102】

(主鎖に無水グルタル酸環構造を有する重合体)

主鎖に無水グルタル酸環構造を有する重合体とは、グルタル酸無水物単位を有する重合体である。

【0103】

グルタル酸無水物単位を有する重合体は、下記一般式(101)で表されるグルタル酸無水物単位(以下、グルタル酸無水物単位と呼ぶ)を有することが好ましい。

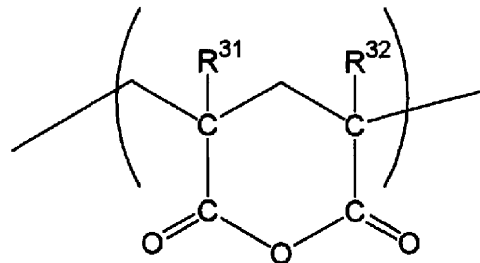
【0104】

20

一般式(101)：

【0105】

【化12】



30

【0106】

一般式(101)中、 R^{31} 、 R^{32} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の有機残基を表す。なお、有機残基は酸素原子を含んでいてもよい。 R^{31} 、 R^{32} は、特に好ましくは、同一又は相異なる、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す。

【0107】

グルタル酸無水物単位を有する重合体は、グルタル酸無水物単位を含有する(メタ)アクリル系重合体であることが好ましい。(メタ)アクリル系重合体としては、耐熱性の点から 120 以上のガラス転移温度(T_g)を有することが好ましい。

【0108】

40

(メタ)アクリル系重合体に対するグルタル酸無水物単位の含有量としては、5 ~ 50 質量%が好ましく、より好ましくは 10 ~ 45 質量%である。5 質量%以上、より好ましくは 10 質量%以上とすることにより、耐熱性向上の効果を得ることができ、さらには耐候性向上の効果を得ることもできる。

【0109】

また、上記の(メタ)アクリル系共重合体は、さらに不飽和カルボン酸アルキルエステルに基づく繰り返し単位を含むことが好ましい。不飽和カルボン酸アルキルエステルに基づく繰り返し単位として、例えば、下記一般式(102)で表されるものが好ましい。

一般式(102)： $-[CH_2 - C(R^{41})(COOR^{42})] -$

【0110】

50

一般式(102)中、 R^{41} は水素又は炭素数1～5のアルキル基を表し、 R^{42} は炭素数1～6の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基、又は1個以上炭素数以下の数の水酸基もしくはハロゲンで置換された炭素数1～6の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基を表す。

【0111】

一般式(102)で表される繰り返し単位に対応する単量体は下記一般式(103)で表される。

一般式(103)： $CH_2 = C(R^{41})(COOR^{42})$

【0112】

このような単量体の好ましい具体例としては、(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n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸クロロメチル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシル及び(メタ)アクリル酸2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチルなどが挙げられ、中でもメタアクリル酸メチルが最も好ましく用いられる。これらはその1種を単独で用いてもよいし、又は2種以上を併用してもよい。

【0113】

上記の(メタ)アクリル系重合体に対する不飽和カルボン酸アルキルエステル単位の含有量は、50～95質量%が好ましく、より好ましくは55～90質量%である。グルタル酸無水物単位と不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位とを有する(メタ)アクリル系重合体は、例えば、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位と不飽和カルボン酸単位とを有する共重合体を重合環化させることにより得ることができる。

【0114】

不飽和カルボン酸単位としては、例えば、下記一般式(104)で表されるものが好ましい。

一般式(104)： $-[CH_2 - C(R^{51})(COOH)]-$

ここで R^{51} は水素又は炭素数1～5のアルキル基を表す。

【0115】

不飽和カルボン酸単位を誘導する単量体の好ましい具体例としては、一般式(104)で表される繰り返し単位に対応する単量体である下記一般式(105)で表される化合物、ならびにマレイン酸、及び更には無水マレイン酸の加水分解物などが挙げられるが、熱安定性が優れる点でアクリル酸、メタアクリル酸が好ましく、より好ましくはメタアクリル酸である。

一般式(105)： $CH_2 = C(R^{51})(COOH)$

【0116】

これらはその1種を単独で用いてもよいし、又は2種以上を併用してもよい。上記のように、グルタル酸無水物単位と不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位とを有するアクリル系熱可塑性共重合体は、例えば不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位と不飽和カルボン酸単位とを有する共重合体を重合環化させることにより得ることができるものであるから、その構成単位中に不飽和カルボン酸単位を残して有していてもよい。

【0117】

上記の(メタ)アクリル系重合体に対する不飽和カルボン酸単位の含有量としては10質量%以下が好ましく、より好ましくは5質量%以下である。10質量%以下とすることで、無色透明性、滞留安定性の低下を防ぐことができる。

【0118】

また、前記(メタ)アクリル系重合体には、本発明の効果を損なわない範囲で、芳香環を含まないその他のビニル系単量体単位を有していてもよい。芳香環を含まないその他のビニル系単量体単位的具体例としては、対応する単量体でいうと、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、エタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体；アリルグリシジ

ルエーテル；無水マレイン酸、無水イタコン酸；N - メチルマレイミド、N - エチルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、N - プロピルメタクリルアミド；アクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル；N - ビニルジエチルアミン、N - アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、N - メチルアリルアミン；2 - イソプロペニル - オキサゾリン、2 - ビニル - オキサゾリン、2 - アクロイル - オキサゾリンなどを挙げることができる。これらはその1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0119】

10

上記の(メタ)アクリル系重合体に対する、芳香環を含まないその他のビニル系単量体単位の含有量としては、35質量%以下が好ましい。

【0120】

なお、芳香環を含むビニル系単量体単位(N - フェニルマレイミド、メタクリル酸フェニルアミノエチル、p - グリシジルスチレン、p - アミノスチレン、2 - スチリル - オキサゾリンなど)については、耐擦傷性、耐候性を低下させる傾向にあるため、前記の(メタ)アクリル系重合体に対する含有量としては1質量%以下にとどめるのが好ましい。

【0121】

(主鎖にグルタリイミド環構造を有する(メタ)アクリル系重合体)

主鎖にグルタリイミド環構造を有する(メタ)アクリル系重合体(以降グルタリイミド系樹脂とも称す)は、主鎖にグルタリイミド環構造を有することによって光学特性や耐熱性などの点で好ましい特性バランスを発現できる。前記主鎖にグルタリイミド環構造を有する(メタ)アクリル系重合体は、少なくとも下記一般式(301)：

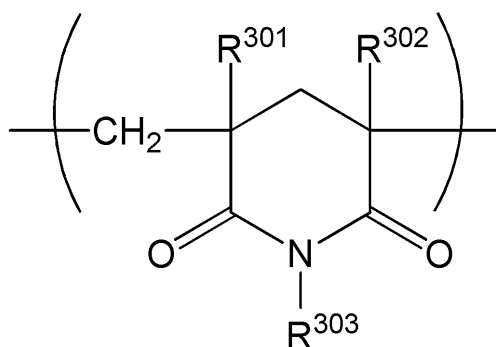
20

【0122】

一般式(301)

【0123】

【化13】



30

【0124】

で表されるグルタリイミド単位(但し、式中、R³⁰¹、R³⁰²、R³⁰³は独立に水素または炭素数1~12個の非置換のまたは置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。)を20質量%以上有するグルタリイミド樹脂を含有することが好ましい。

40

【0125】

本発明に用いられるグルタリイミド系樹脂を構成する好ましいグルタリイミド単位としては、R³⁰¹、R³⁰²が水素またはメチル基であり、R³⁰³がメチル基またはシクロヘキシル基である。該グルタリイミド単位は、単一の種類でもよく、R³⁰¹、R³⁰²、R³⁰³が異なる複数の種類を含んでいてもよい。

【0126】

本発明に用いられる、グルタリイミド系樹脂を構成する好ましい第二の構成単位としては、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルからなる単位である。好ましいアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル構成単位としてはアクリル酸メチル、アクリル酸

50

エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等が挙げられる。また、別の好ましいイミド化可能な単位として、N - メチルメタクリルアミドや、N - エチルメタクリルアミドのような、N - アルキルメタクリルアミドが挙げられる。これら第二の構成単位は単独の種類でもよく、複数の種類を含んでいてもよい。

【 0 1 2 7 】

グルタリイミド系樹脂の、一般式 (3 0 1) で表されるグルタリイミド単位の含有量は、グルタリイミド系樹脂の総繰り返し単位を基準として、20質量%以上である。グルタリイミド単位の、好ましい含有量は、20質量%から95質量%であり、より好ましくは50～90質量%、さらに好ましくは、60～80質量%である。グルタリイミド単位がこの範囲より小さい場合、得られるフィルムの耐熱性が不足したり透明性が損なわれることがある。また、この範囲を超えると不必要に耐熱性が上がりフィルム化しにくくなる他、得られるフィルムの機械的強度は極端に脆くなり、また、透明性が損なわれることがある。

10

【 0 1 2 8 】

グルタリイミド系樹脂は、必要に応じ、更に、第三の構成単位が共重合されていてもかまわない。好ましい第三の構成単位の例としては、スチレン、置換スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系単量体、ブチルアクリレートなどのアクリル系単量体、アクリロニトリルやメタクリロニトリル等のニトリル系単量体、マレイミド、N - メチルマレイミド、N - フェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系単量体を共重合してなる構成単位を用いることができる。これらはグルタリイミド系樹脂中に、該グルタリイミド単位とイミド化可能な単位と直接共重合してあっても良く、また、該グルタリイミド単位とイミド化可能な単位を有する樹脂に対してグラフト共重合してあってもかまわない。第3成分は、これを添加する場合は、グルタリイミド系樹脂中の含有率は、グルタリイミド系樹脂中の総繰り返し単位を基準として5モル%以上、30モル%以下であることが好ましい。

20

【 0 1 2 9 】

グルタリイミド系樹脂は、米国特許3284425号、米国特許4246374号、特開平2 - 153904号公報等に記載されており、イミド化可能な単位を有する樹脂としてメタクリル酸メチルエステルなどを主原料として得られる樹脂を用い、該イミド化可能な単位を有する樹脂をアンモニアまたは置換アミンを用いてイミド化することにより得ることができる。グルタリイミド系樹脂を得る際に、反応副生成物としてアクリル酸やメタクリル酸、あるいはその無水物から構成される単位がグルタリイミド系樹脂中に導入される場合がある。このような構成単位、特に酸無水物の存在は、得られる本発明フィルムの全光線透過率やヘーズを低下させるため、好ましくない。アクリル酸やメタクリル酸含量として、樹脂1g当たり0.5ミリ当量以下、好ましくは0.3ミリ当量以下、より好ましくは0.1ミリ当量以下とすることが望ましい。また、特開平02 - 153904号公報にみられるように、主としてN - メチルアクリルアミドとメタクリル酸メチルエステルから成る樹脂を用いてイミド化することにより、グルタリイミド系樹脂を得ることも可能である。

30

【 0 1 3 0 】

また、グルタリイミド系樹脂は、 1×10^4 ないし 5×10^5 の重量平均分子量を有することが好ましい。

40

【 0 1 3 1 】

< 紫外線吸収剤 >

前記基材フィルムに好ましく使用される紫外線吸収剤について説明する。前記基材フィルムを含む本発明の光学フィルムは、偏光板または液晶表示用部材等に使用されるが、偏光板または液晶等の劣化防止の観点から、紫外線吸収剤が好ましく用いられる。紫外線吸収剤としては、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。紫外線吸収剤は1種のみ用いても良いし、2種以上を併用しても良い。例えば、特開2001 -

50

72782号公報や特表2002-543265号公報に記載の紫外線吸収剤が挙げられる。紫外線吸収剤の具体例としては、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられる。

【0132】

その中でも、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2-メチレンビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2,4-ジヒドロ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、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニルメタン)、(2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、(2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,2-チオ-ジエチレンビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレートなどが挙げられる。特に(2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、(2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕が好ましい。また例えば、N,N'-ビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル〕ヒドラジンなどのヒドラジン系の金属不活性剤やトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイトなどの燐系加工安定剤を併用してもよい。

【0133】

紫外線吸収剤は、紫外線吸収能を有する構成単位として樹脂に導入することもできる。例えば、重合性基を導入したベンゾトリアゾール誘導体、トリアジン誘導体またはベンゾフェノン誘導体である。導入する重合性基は、樹脂が有する構成単位に応じて、適宜選択できる。

【0134】

10

20

30

40

50

紫外線吸収能を有する単量体の具体例は、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メタクリロイルオキシ) エチルフェニル - 2 H - ベンゾトリアゾール (大塚化学製、商品名 R U V A - 9 3)、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メタクリロイルオキシ) フェニル - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 3 ' - t - ブチル - 5 ' - メタクリロイルオキシ) フェニル - 2 H - ベンゾトリアゾールである。

【 0 1 3 5 】

(その他の添加剤)

前記基材フィルムには、マツト剤、レターデーション発現剤、可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、剥離剤、赤外線吸収剤、波長分散調整剤などの添加剤を加えることができ、それらは固体でもよく油状物でもよい。すなわち、その融点や沸点において特に限定されるものではない。例えば 2 0 以下と 2 0 以上の紫外線吸収材料の混合や、同様に可塑剤の混合などであり、例えば特開 2 0 0 1 - 1 5 1 9 0 1 号などに記載されている。更にまた、赤外吸収染料としては例えば特開 2 0 0 1 - 1 9 4 5 2 2 号に記載されている。またその添加する時期はドープ作製工程において何れで添加しても良いが、ドープ調製工程の最後の調製工程に添加剤を添加し調製する工程を加えて行ってもよい。更にまた、各素材の添加量は機能が発現する限りにおいて特に限定されない。また、光学フィルムが多層から形成される場合、各層の添加物の種類や添加量が異なってもよい。例えば特開 2 0 0 1 - 1 5 1 9 0 2 号などに記載されているが、これらは従来から知られている技術である。これらの詳細は、発明協会公開技報 (公技番号 2 0 0 1 - 1 7 4 5、2 0 0 1 年 3 月 1 5 日発行、発明協会) にて 1 6 頁 ~ 2 2 頁に詳細に記載されている素材が好ましく用いられる。

10

20

【 0 1 3 6 】

また前記基材フィルムには、ゴム状粒子を含有しても良い。たとえば、軟質アクリル系樹脂、アクリルゴム、および、ゴム - アクリル系グラフト型コアシェルポリマーなどアクリル粒子、またはスチレン - エラストマー共重合体があげられる。さらに、特公昭 6 0 - 1 7 4 0 6、特公平 3 - 3 9 0 9 5 号公報等に記載の、耐衝撃性、耐応力白化性が改善する添加剤も好ましく用いられる。

【 0 1 3 7 】

前記基材フィルムにおいては、これらの添加剤を添加する場合、添加剤の総量は、基材フィルムに対して 5 0 質量 % 以下であることが好ましく、3 0 質量 % 以下であることが好ましい。

30

これらの添加剤により、フィルムの脆性が改良され、フィルムの耐折試験 (1 8 0 度折り曲げ時の割れ評価など) が大幅に改善する。

また、低ヘイズを達成するためには、上記添加物の屈折率は基材ポリマーと略同一の屈折率を持つ事が好ましく、屈折率差は 0 . 5 以下が好ましく、0 . 3 以下がより好ましい。

【 0 1 3 8 】

< 基材フィルムの特性 >

(レターデーション)

前記基材フィルムは、波長 5 9 0 n m で測定した R e 及び R t h (下記式 (I ') 及び (I I ') にて定義される) が、式 (I I I ') 及び (I V ') を満たすことが好ましい。

40

$$\text{式 (I ') } \quad R e = (n x - n y) \times d$$

$$\text{式 (I I ') } \quad R t h = \{ (n x + n y) / 2 - n z \} \times d$$

$$\text{式 (I I I ') } \quad | R e | \leq 5 0 \text{ n m}$$

$$\text{式 (I V ') } \quad | R t h | \leq 3 0 0 \text{ n m}$$

(式 (I ') ~ (I V ') 中、n x は前記基材フィルムのフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、n y は前記基材フィルムのフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、n z は前記基材フィルムの膜厚方向の屈折率であり、d は前記基材フィルムの厚さ (n m) である。)

50

なお、前記基材フィルムでは、上記式（ⅠⅠⅠ'）及び（ⅠⅤ'）がフィルム面内の少なくとも１点において満足されればよいが、フィルム面内の任意の点で上記式（ⅠⅠⅠ'）及び（ⅠⅤ'）が満足されることが好ましい。

【０１３９】

本明細書中において、波長 $n\text{m}$ での R_e 、 R_{th} 及び N_z は次のようにして測定できる。

R_e は $KOBR A \quad 21ADH$ （王子計測機器（株）製）において波長 $n\text{m}$ の光をフィルム法線方向に入射させて測定される。

R_{th} は前記 R_e 、面内の遅相軸（ $KOBR A \quad 21ADH$ により判断される）を傾斜軸（回転軸）としてフィルム法線方向に対して $+40^\circ$ 傾斜した方向から波長 $n\text{m}$ の光を入射させて測定したレターデーション値、及び面内の遅相軸を傾斜軸（回転軸）としてフィルム法線方向に対して -40° 傾斜した方向から波長 $n\text{m}$ の光を入射させて測定したレターデーション値の計３つの方向で測定したレターデーション値を基に $KOBR A \quad 21ADH$ により算出する。ここで平均屈折率の仮定値は熱可塑性ハンドブック（JOHN WILEY & SONS, INC）、各種光学フィルムのカタログの値を使用することができる。平均屈折率の値が既知でないものについてはアッペ屈折計で測定することができる。主な光学フィルムの平均屈折率の値を以下に例示する：セルロースアシレート（１．４８）、シクロオレフィン熱可塑性（１．５２）、ポリカーボネート（１．５９）、ポリメチルメタクリレート（１．４９）、ポリスチレン（１．５９）である。

前記基材フィルムの測定では、前記基材フィルムに用いられる前記熱可塑性樹脂がセルロースエステルの場合は、前記基材フィルムの平均屈折率を１．４８としてレターデーションの測定を行う。

【０１４０】

上記の R_e 、 R_{th} は、前記基材フィルムに用いられる前記熱可塑性樹脂の種類（前記基材フィルムに用いられる前記熱可塑性樹脂がセルロースエステルの場合は、セルロースエステルの置換度）、前記熱可塑性樹脂と添加剤の量、レターデーション発現剤の添加、フィルムの膜厚、フィルムの延伸方向と延伸率等により調整することができる。

【０１４１】

（基材フィルムの厚さ）

前記基材フィルムの膜厚は、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 80 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $15 \sim 70 \mu\text{m}$ が特に好ましく、 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ がより特に好ましい。膜厚を前記の範囲に制御することで低透湿層を積層した後に液晶表示装置の置かれる環境、すなわち温湿度変化に伴うパネルのムラ小さくすることができる。

【０１４２】

（基材フィルムの透湿度）

前記基材フィルムの透湿度は、 $JIS \quad Z - 0208$ をもとに、 40 、相対湿度 90% の条件において測定される。

前記基材フィルムの透湿度は、 $300 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下であることが好ましく、 $250 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下であることがより好ましく、 $200 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下であることが更に好ましく、 $150 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下であることが特に好ましい。基材フィルムの透湿度を前記範囲に制御することで、低透湿層を積層した光学フィルム（本発明の光学フィルム）を搭載した液晶表示装置の常温、高湿及び高温高湿環境経時後の、液晶セルの反りや、黒表示時の表示ムラを抑制できる。

【０１４３】

（基材フィルムの単位膜厚当たりの透湿度）

低透湿層の（単位膜厚当たりの透湿度）で説明したように、基材 $10 \mu\text{m}$ に透湿度は以下の式で与えられる。

$$C_s (10 \mu\text{m}) = J_s \times d_s / 10 \quad [\text{g} / \text{m}^2 / \text{day}]$$

（ここで、 $d_s [\mu\text{m}]$ は基材フィルムの膜厚であり、 J_s は基材フィルムの透湿度である。）

10

20

30

40

50

基材フィルムの膜厚が $10\mu\text{m}$ に対する透湿度は $50\sim 2000\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ が好ましく、 $80\sim 1500\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ がより好ましく、 $100\sim 1000\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ がより好ましく、 $150\sim 800\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ が特に好ましい。(透湿度は、JIS 0208の手法で、 40°C 、相対湿度 90% で24時間経過後の値である。)

また、基材フィルムと低透湿層の膜厚が $10\mu\text{m}$ の透湿度 $C_b(10\mu\text{m})/C_s(10\mu\text{m})$ は $1.5\sim 30$ であることが好ましく、 $2\sim 20$ であることがより好ましく、 $3\sim 10$ であることが特に好ましい。

下限値以上で十分な低透湿効果が得られ、上限値以下でカールを抑止できる。

【0144】

(基材フィルムの酸素透過係数)

透湿度を低減するためには、フィルム中の水の拡散を抑える事が好ましく、すなわちフィルムの自由体積を下げる事が好ましい。一般的にフィルムの自由体積はフィルムの酸素透過係数と相関する。

前記基材フィルムの酸素透過係数は、 $100\text{cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm})$ 以下が好ましく、 $30\text{cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm})$ 以下がより好ましい。

尚、基材フィルムの酸素透過係数は以下の方法によって測定することができる。

【0145】

<酸素透過係数の測定方法>

フィルムの酸素透過量測定は、酸素電極(オービスフェア・ラボラトリーズ社製MODEL 3600、PFA)に薄く塗布したシリコングリスを介して直径 1.5cm に裁断した試験片を貼り付け、定常状態での酸素還元電流出力値より、酸素透過量を求めた。

出力電流値の酸素透過量への換算は、透過量既知のサンプルを用いて検量線を作成することにより求めた。測定は、 $25\sim 50\%RH$ 環境下で行った。

【0146】

(基材フィルムのヘイズ)

前記基材フィルムは、全ヘイズ値が 2.00% 以下であることが好ましい。全ヘイズ値が 2.00% 以下であると、フィルムの透明性が高く、液晶表示装置のコントラスト比や輝度向上に効果がある。全ヘイズ値は、 1.00% 以下がより好ましく、 0.50% 以下であることが更に好ましく、 0.30% 以下が特に好ましく、 0.20% 以下が最も好ましい。全ヘイズ値は低いほど光学的性能が優れるが原料選択や製造管理やロールフィルムのハンドリング性も考慮すると 0.01% 以上であることが好ましい。

前記基材フィルムの内部ヘイズ値は、 1.00% 以下であることが好ましい。内部ヘイズ値を 1.00% 以下とすることで、液晶表示装置のコントラスト比を向上させ、優れた表示特性を実現することができる。内部ヘイズ値は、 0.50% 以下がより好ましく、 0.20% 以下が更に好ましく、 0.10% 以下が特に好ましく、 0.05% 以下が最も好ましい。原料選択や製造管理等の観点からは 0.01% 以上であることが好ましい。

前記基材フィルムとしては、特に、全ヘイズ値が 0.30% 以下であり、内部ヘイズ値が 0.10% 以下であることが好ましい。

全ヘイズ値及び内部ヘイズ値は、フィルム材料の種類や添加量、添加剤の選択(特に、マット剤粒子の粒径、屈折率、添加量)や、更にはフィルム製造条件(延伸時の温度や延伸倍率など)により調整することができる。

なおヘイズの測定は、フィルム試料 $40\text{mm}\times 80\text{mm}$ を、 25°C 、相対湿度 60% で、ヘイズメーター(HGM-2DP、スガ試験機)で、JIS K-6714に従って測定することができる。

【0147】

(基材フィルムの弾性率)

前記基材フィルムの弾性率は、幅方向(TD方向)で $1800\sim 7000\text{MPa}$ であることが好ましい。

本発明において、TD方向の弾性率が上記範囲とすることにより、高湿及び高温高湿環境経時後の黒表示時の表示ムラやフィルム作製時の搬送性、端部スリット性や破断のし難

10

20

30

40

50

さ等の製造適性の観点で好ましい。TD弾性率が小さすぎると高湿及び高温高湿環境経時後の黒表示時の表示ムラが発生し易くなり、また製造適性に問題が生じ、大きすぎるとフィルム加工性に劣る為、TD方向の弾性率は、1800～5000MPaがより好ましく、1800～4000MPaであることが更に好ましい。

また、前記基材フィルムの、搬送方向の(MD方向)の弾性率は、1800～4000MPaが好ましく、1800～3000MPaであることがより好ましい。

ここで、フィルムの搬送方向(長手方向)とは、フィルム作製時の搬送方向(MD方向)であり、幅方向とはフィルム作製時の搬送方向に対して垂直な方向(TD方向)である。

フィルムの弾性率は、前記基材フィルム材料の熱可塑性樹脂の種類や添加量、添加剤の選択(特に、マット剤粒子の粒径、屈折率、添加量)や、更にはフィルム製造条件(延伸倍率など)により調整することができる。

弾性率は、例えば、東洋ボールドウィン(株)製万能引っ張り試験機“STM T50BP”を用い、23、70RH%雰囲気中、引張速度10%/分で0.5%伸びにおける応力を測定して求めることができる。

【0148】

(基材フィルムのガラス転移温度T_g)

前記基材フィルムのガラス転移温度T_gは製造適性と耐熱性の観点より、100以上200以下が好ましく、更に100以上150以下が好ましい。

ガラス転移温度は、示差走査型熱量計(DSC)を用いて昇温速度10/分で測定したときにフィルムのガラス転移に由来するベースラインが変化しはじめる温度と再びベースラインに戻る温度との平均値として求めることができる。

また、ガラス転移温度の測定は、以下の動的粘弾性測定装置を用いて求めることもできる。フィルム試料(未延伸)5mm×30mmを、25～60%RHで2時間以上調湿した後に動的粘弾性測定装置(パイブロン：DVA-225(アイティー計測制御(株)製))で、つかみ間距離20mm、昇温速度2/分、測定温度範囲30～250、周波数1Hzで測定し、縦軸に対数軸で貯蔵弾性率、横軸に線形軸で温度()をとった時に、貯蔵弾性率が固体領域からガラス転移領域へ移行する際に見受けられる貯蔵弾性率の急激な減少を固体領域で直線1を引き、ガラス転移領域で直線2を引いたときの直線1と直線2の交点を、昇温時に貯蔵弾性率が急激に減少しフィルムが軟化し始める温度であり、ガラス転移領域に移行し始める温度であるため、ガラス転移温度T_g(動的粘弾性)とする。

【0149】

(基材フィルムのヌーブ硬度)

最表面に用いる偏光板保護膜では、表面硬度が高い事が好ましく、その場合、基材フィルムの特性としては、ヌーブ硬度が高い事が好ましい。ヌーブ硬度は、100N/mm²以上が好ましく、150N/mm²以上が更に好ましく用いられる。

尚、基材フィルムのヌーブ硬度は以下の方法によって測定することができる。

【0150】

<表面硬度の測定>

フィッシャーインスツルメンツ(株)社製“フッシャースコープH100Vp型硬度計”を用い、圧子の短軸の向きをセルロースアシレートフィルム製膜時の搬送方向(長手方向；鉛筆硬度試験での試験方向)に対して平行に配置したヌーブ圧子により、ガラス基板に固定したサンプル表面を負荷時間10sec、クリープ時間5sec、除荷時間10sec、最大荷重100mNの条件で測定した。押し込み深さから求められる圧子とサンプルとの接触面積と最大荷重の関係より硬度を算出し、この5点の平均値を表面硬度とした。

【0151】

(基材フィルムの平衡含水率)

前記基材フィルムの含水率(平衡含水率)は、偏光板の保護フィルムとして用いる際、

ポリビニルアルコールなどの水溶性熱可塑性との接着性を損なわないために、膜厚のいかに関わらず、25、相対湿度80%における含水率が、0~4質量%であることが好ましい。0~2.5質量%であることがより好ましく、0~1.5質量%であることが更に好ましい。平衡含水率が4質量%以下であれば、レターデーションの湿度変化による依存性が大きくなり過ぎず、液晶表示装置の常温、高湿及び高温高湿環境経時後の黒表示時の表示ムラを抑止の点からも好ましい。

含水率の測定法は、フィルム試料7mm×35mmを水分測定器、試料乾燥装置“CA-03”及び“VA-05”{共に三菱化学(株)製}にてカールフィッシャー法で測定した。水分量(g)を試料質量(g)で除して算出できる。

【0152】

(基材フィルムの寸度変化)

前記基材フィルムの寸度安定性は、60、相対湿度90%の条件下に24時間静置した場合(高湿)の寸度変化率、及び80、DRY環境(相対湿度5%以下)の条件下に24時間静置した場合(高温)の寸度変化率が、いずれも0.5%以下であることが好ましい。より好ましくは0.3%以下であり、更に好ましくは0.15%以下である。

【0153】

(基材フィルムの光弾性係数)

本発明の光学フィルムを偏光板用保護フィルムとして使用した場合には、偏光子の収縮による応力などにより複屈折(Re、Rth)が変化する場合がある。このような応力に伴う複屈折の変化は光弾性係数として測定できるが、基材フィルムの弾性率は、15Br以下であることが好ましく、-3~12Brであることがより好ましく、0~11Brであることが更に好ましい。

【0154】

<基材フィルムの製造方法>

以下、本発明に用いる(メタ)アクリル系重合体を主成分とする熱可塑性樹脂を製膜する製造方法について詳しく説明する。

(メタ)アクリル系重合体を主成分として用いて基材フィルムを製膜するには、例えば、オムニミキサーなど、従来公知の混合機でフィルム原料をプレブレンドした後、得られた混合物を押出混練する。この場合、押出混練に用いる混合機は、特に限定されるものではなく、例えば、単軸押出機、二軸押出機などの押出機や加圧ニーダーなど、従来公知の混合機を用いることができる。

【0155】

フィルム成形の方法としては、例えば、溶液キャスト法(溶液流延法)、溶融押出法、カレンダー法、圧縮成形法など、従来公知のフィルム成形法が挙げられる。これらのフィルム成形法のうち、溶融押出法が特に好適である。

【0156】

溶融押出法としては、例えば、Tダイ法、インフレーション法などが挙げられ、その際の成形温度は、フィルム原料のガラス転移温度に応じて適宜調整すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、好ましくは150~350、より好ましくは200~300である。

【0157】

Tダイ法でフィルム成形する場合は、公知の単軸押出機や二軸押出機の先端部にTダイを取り付け、フィルム状に押出されたフィルムを巻き取って、ロール状のフィルムを得ることができる。この際、巻き取りロールの温度を適宜調整して、押出方向に延伸を加えることで、1軸延伸することも可能である。また、押出方向と垂直な方向にフィルムを延伸することにより、同時2軸延伸、逐次2軸延伸などを行うこともできる。

【0158】

(メタ)アクリル系重合体主成分とする基材フィルムは、未延伸フィルムまたは延伸フィルムのいずれでもよい。延伸フィルムである場合は、1軸延伸フィルムまたは2軸延伸フィルムのいずれでもよい。2軸延伸フィルムである場合は、同時2軸延伸フィルムまた

10

20

30

40

50

は逐次2軸延伸フィルムのいずれでもよい。2軸延伸した場合は、機械的強度が向上し、フィルム性能が向上する。(メタ)アクリル系重合体が、前記の主鎖に環状構造を有する(メタ)アクリル系重合体である場合は、その他の熱可塑性樹脂を混合することにより、延伸しても位相差の増大を抑制することができ、光学的等方性を保持したフィルムを得ることができる。

【0159】

延伸温度は、フィルム原料である(メタ)アクリル系重合体のガラス転移温度近傍であることが好ましく、具体的には、好ましくは(ガラス転移温度-30)~(ガラス転移温度+100)、より好ましくは(ガラス転移温度-20)~(ガラス転移温度+80)の範囲内である。延伸温度が(ガラス転移温度-30)未満であると、十分な延伸倍率が得られないことがある。逆に、延伸温度が(ガラス転移温度+100)を超えると、(メタ)アクリル系重合体の流動(フロー)が起こり、安定な延伸が行えなくなることがある。

10

【0160】

延伸倍率は、面積比で好ましくは1.1~2.5倍、より好ましくは5.0~20倍の範囲内であり、8~15倍が特に好ましい。延伸倍率が1.1倍未満であると、延伸に伴う靱性の向上につながらないことがある。逆に、延伸倍率が2.5倍を超えると、延伸倍率を上げるだけの効果が認められないことがある。また、延伸倍率が5倍以上であると、靱性の向上に加えて透湿度が低下することがあり、本発明ではより好ましい。

【0161】

20

延伸速度は、一方向で、好ましくは10~20,000%/min、より好ましくは10~10,000%/minの範囲内である。延伸速度が10%/min未満であると、十分な延伸倍率を得るために時間がかかり、製造コストが高くなることがある。逆に、延伸速度が20,000%/minを超えると、延伸フィルムの破断などが起こることがある。

【0162】

なお、(メタ)アクリル系重合体を主成分として得られる基材フィルムは、その光学的等方性や機械的特性を安定化させるために、延伸処理後に熱処理(アニーリング)などを行うことができる。熱処理の条件は、従来公知の延伸フィルムに対して行われる熱処理の条件と同様に適宜選択すればよく、特に限定されるものではない。

30

【0163】

(メタ)アクリル系重合体を主成分として得られる基材フィルムは、その厚さが好ましくは5 μ m~200 μ m、より好ましくは10 μ m~100 μ mである。厚さが5 μ m未満であると、フィルムの強度が低下するだけでなく、他の部品に貼着して耐久性試験を行うと捲縮が大きくなることがある。逆に、厚さが200 μ mを超えると、フィルムの透明性が低下するだけでなく、透湿性が小さくなり、他の部品に貼着する際に水系接着剤を使用した場合、その溶剤である水の乾燥速度が遅くなることがある。

【0164】

(表面処理)

基材フィルムは、場合により表面処理を行うことによって、基材フィルムと低透湿層やそれ以外の層(例えば、偏光子、下塗層及びバック層)との接着の向上を達成することができる。例えばグロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、酸又はアルカリ処理を用いることができる。ここでいうグロー放電処理とは、 10^{-3} ~20 Torrの低圧ガス下でおこる低温プラズマでもよく、更にまた大気圧下でのプラズマ処理も好ましい。プラズマ励起性気体とは上記のような条件においてプラズマ励起される気体をいい、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、テトラフルオロメタンの様なフロン類及びそれらの混合物などがあげられる。これらについては、詳細が発明協会公開技報(公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)にて30頁~32頁に詳細に記載されており、本発明において好ましく用いることができる。

40

50

【 0 1 6 5 】

{ 機能層 }

また本発明の光学フィルムは前記低透湿層を有するが、さらに、少なくとも一方の表面に、機能層を積層してもよい。この機能層の種類は特に限定されないが、ハードコート層、反射防止層（低屈折率層、中屈折率層、高屈折率層など屈折率を調整した層）、防眩層、帯電防止層、紫外線吸収層などが挙げられる。

前記機能層は、1層であってもよいし、複数層設けてもよい。前記機能層の積層方法は特に限定されないが、低透湿層を積層後の本発明の光学フィルム上に、さらに他の機能層を塗設して設けることが好ましい。

機能層は基材フィルムの低透湿層を設けた面に積層しても良い。この場合、機能層が低透湿層と接していても接していなくても良い。また、低透湿層を積層していない面に積層しても良い。複数の機能層を積層する場合一つの機能層を低透湿層上に積層し、もう一つの機能層を低透湿層が積層していない面に積層することもできる。

【 0 1 6 6 】

[光学フィルムの層構成]

本発明の光学フィルムは、基材フィルムの一方の面上に低透湿層を有し、偏光板保護フィルムであり且つ、液晶表示装置の表面フィルムであることが好ましい。本発明の光学フィルムが表面フィルムの場合、ハードコート層が積層されていることが好ましい。この場合の好ましい層構成を以下に示す。

【 0 1 6 7 】

基材フィルム / 低透湿層 / ハードコート層
基材フィルム / ハードコート層 / 低透湿層
低透湿層 / 基材フィルム / ハードコート層
基材フィルム / 低透湿層 / ハードコート層 / 反射防止層
基材フィルム / ハードコート層 / 低透湿層 / 反射防止層
低透湿層 / 基材フィルム / ハードコート層 / 反射防止層
基材フィルム / 低透湿層 / ハードコート層 / 反射防止層 / 防汚層

【 0 1 6 8 】

[ハードコート層]

上記のように本発明の光学フィルムには、機能層としてハードコート層を設けることも好ましい。

本発明において、ハードコート層とは、該層を形成することで透明支持体の鉛筆硬度が上昇する層をいう。実用的には、ハードコート層積層後の鉛筆硬度（J I S K 5 4 0 0）はH以上が好ましく、更に好ましくは2 H以上であり、最も好ましくは3 H以上である。

ハードコート層の厚みは、0 . 4 ~ 3 5 μ mが好ましく、更に好ましくは1 ~ 3 0 μ mであり、最も好ましくは1 . 5 ~ 2 0 μ mである。

本発明においてハードコート層は1層でも複数でもかまわない。ハードコート層が複数層の場合、全てのハードコート層の膜厚の合計が上位範囲であることが好ましい。

本発明の光学フィルムのハードコート層の表面は平坦であって凹凸があっても構わない。また、必要に応じて、表面凹凸や内部散乱付与のためにハードコート層に透光性粒子を含有させることもできる。

【 0 1 6 9 】

[ハードコート層形成材料物]

本発明において、ハードコート層は、不飽和二重結合を有する化合物、重合開始剤、必要に応じて、透光性粒子、含フッ素又はシリコン系化合物、溶剤を含有する組成物を、支持体上に直接又は他の層を介して塗布・乾燥・硬化することにより形成することができる。以下各成分について説明する。

【 0 1 7 0 】

[不飽和二重結合を有する化合物]

10

20

30

40

50

本発明のハードコート層形成用組成物には不飽和二重結合を有する化合物を含有することができる。不飽和二重結合を有する化合物はバインダーとして機能することができ、重合性不飽和基を2つ以上有する多官能モノマーであることが好ましい。該重合性不飽和基を2つ以上有する多官能モノマーは、硬化剤として機能することができ、塗膜の強度や耐擦傷性を向上させることが可能となる。重合性不飽和基は3つ以上であることがより好ましい。これらモノマーは、1又は2官能のモノマーと3官能以上のモノマーを併用して用いることもできる。

【0171】

不飽和二重結合を有する化合物としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の重合性官能基を有する化合物が挙げられ、中でも、(メタ)アクリロイル基及び $-C(O)OCH=CH_2$ が好ましい。特に好ましくは下記の1分子内に3つ以上の(メタ)アクリロイル基を含有する化合物を用いることができる。

【0172】

重合性の不飽和結合を有する化合物の具体例としては、アルキレングリコールの(メタ)アクリル酸ジエステル類、ポリオキシアルキレングリコールの(メタ)アクリル酸ジエステル類、多価アルコールの(メタ)アクリル酸ジエステル類、エチレンオキッドあるいはプロピレンオキッド付加物の(メタ)アクリル酸ジエステル類、エポキシ(メタ)アクリレート類、ウレタン(メタ)アクリレート類、ポリエステル(メタ)アクリレート類等を挙げることができる。

【0173】

中でも、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル類が好ましい。例えば、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性リン酸トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,2,3-シクロヘキサントテトラメタアクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート、カプロラクトン変性トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート等が挙げられる。

【0174】

(メタ)アクリロイル基を有する多官能アクリレート系化合物類は市販されているものを用いることもでき、新中村化学工業(株)社製NKエステル A-TMMT、日本化薬(株)製KAYARAD DPHA等を挙げることができる。多官能モノマーについては、特開2009-98658号公報の段落[0114]~[0122]に記載されており、本発明においても同様である。

【0175】

不飽和二重結合を有する化合物としては、水素結合性の置換基を有する化合物であることが、支持体との密着性、低カール、後述する含フッ素又はシリコン系化合物の固定性の点から好ましい。水素結合性の置換基とは、窒素、酸素、硫黄、ハロゲンなどの電気陰性度が大きな原子と水素結合とが共有結合で結びついた置換基を指し、具体的にはOH-、SH-、-NH-、CHO-、CHN-などが挙げられ、ウレタン(メタ)アクリレート類や水酸基を有する(メタ)アクリレート類が好ましい。市販されている(メタ)アクリロイル基を有する多官能アクリレートを用いることもでき、新中村化学工業(株)社製NKオリゴ U4HA、同NKエステルA-TMM-3、日本化薬(株)製KAYARAD PET-30等を挙げることができる。

【0176】

本発明のハードコート層形成用組成物中の不飽和二重結合を有する化合物の含有量は、十分な重合率を与えて硬度などを付与するため、ハードコート層形成用組成物中の無機成分を除いた全固形分に対して、50質量%以上が好ましく、60～99質量%がより好ましく、70～99質量%が更に好ましく、80～99質量%が特に好ましい。

【0177】

本発明ではハードコート層形成用組成物に分子内に環状脂肪族炭化水素と不飽和二重結合基を有する化合物を用いることも好ましい。このような化合物を用いることで、ハードコート層に低透湿性を付与することができる。ハードコート性を高めるために、分子内に環状脂肪族炭化水素と不飽和二重結合基を2以上有する化合物を用いることがより好ましい。

ハードコート層形成用組成物が分子内に環状脂肪族炭化水素と不飽和二重結合基を有する化合物を含有する場合、分子内に環状脂肪族炭化水素と不飽和二重結合を有する化合物はハードコート層形成用組成物中の不飽和二重結合を有する化合物中、1～90質量%が好ましく、2～80質量%がより好ましく、5～70質量%が特に好ましい。

【0178】

ハードコート層形成用組成物が分子内に環状脂肪族炭化水素と不飽和二重結合基を有する化合物を含有する場合、更に5官能以上の(メタ)アクリレートを含有することが好ましい。

ハードコート層形成用組成物が更に、5官能以上の(メタ)アクリレートを含有する場合、5官能以上の(メタ)アクリレートは、ハードコート層形成用組成物中の不飽和二重結合を有する化合物中、1～70質量%が好ましく、2～60質量%がより好ましく、5～50質量%が特に好ましい。

【0179】

[透光性粒子]

本発明のハードコート層に透光性粒子を含有させることで、ハードコート層表面に凹凸形状を付与したり、内部ヘイズを付与することもできる。

【0180】

ハードコート層に用いることができる透光性粒子としては、ポリメチルメタクリレート粒子(屈折率1.49)、架橋ポリ(アクリル-スチレン)共重合体粒子(屈折率1.54)、メラミン樹脂粒子(屈折率1.57)、ポリカーボネート粒子(屈折率1.57)、ポリスチレン粒子(屈折率1.60)、架橋ポリスチレン粒子(屈折率1.61)、ポリ塩化ビニル粒子(屈折率1.60)、ベンゾグアナミン-メラミンホルムアルデヒド粒子(屈折率1.68)、シリカ粒子(屈折率1.46)、アルミナ粒子(屈折率1.63)、ジルコニア粒子、チタニア粒子、又は中空や細孔を有する粒子等が挙げられる。

【0181】

なかでも架橋ポリ((メタ)アクリレート)粒子、架橋ポリ(アクリル-スチレン)粒子が好ましく用いられ、これらの粒子の中から選ばれた各透光性粒子の屈折率にあわせてバインダーの屈折率を調整することにより、本発明の光学フィルムのハードコート層に好適な表面凹凸、表面ヘイズ、内部ヘイズ、全ヘイズを達成することができる。

【0182】

バインダー(透光性樹脂)の屈折率は、1.45～1.70であることが好ましく、より好ましくは1.48～1.65である。

また、透光性粒子と、ハードコート層のバインダーとの屈折率の差(「透光性粒子の屈折率」-「該透光性粒子を除くハードコート層の屈折率」)は、絶対値として、好ましくは0.05未満であり、より好ましくは0.001～0.030、更に好ましくは0.001～0.020である。ハードコート層中の透光性粒子とバインダーとの屈折率の差を0.05未満にすると、透光性粒子による光の屈折角度が小さくなり、散乱光が広角まで広がらず、光学異方性層の透過光の偏光を解消するなどの悪化作用が無く好ましい。

【0183】

上記の粒子とバインダーの屈折率差を実現するためには、透光性粒子の屈折率を調節し

10

20

30

40

50

ても、バインダーの屈折率を調節してもよい。

好ましい第1の態様としては、3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーを主成分としたバインダー(硬化後の屈折率が1.50~1.53)とアクリル含率50~100質量パーセントである架橋ポリ(メタ)アクリレート/スチレン重合体からなる透光性粒子を組み合わせて用いることが好ましい。低屈折率であるアクリル成分と高屈折率であるスチレン成分の組成比を調節することで、透光性粒子とバインダーとの屈折率差を0.05未満にすることが容易である。アクリル成分とスチレン成分の比率は質量比で50/50~100/0が好ましく、更に好ましくは60/40~100/0であり、最も好ましくは65/35~90/10である。架橋ポリ(メタ)アクリレート/スチレン重合体からなる透光性粒子の屈折率としては、1.49~1.55が好ましく、更に好ましくは1.50~1.54であり、最も好ましくは1.51~1.53である。

10

好ましい第2の態様としては、3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーを主成分としたバインダーに対して、1~100nmの平均粒子サイズの無機微粒子を併用することで、モノマーと無機微粒子からなるバインダーの屈折率を調節し、既存の透光性粒子との屈折率差を調節するものである。無機粒子としては、珪素、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも一つの金属の酸化物、具体例としては、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、ITO等が挙げられる。好ましくは、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 などが挙げられる。これら無機粒子は、モノマーの総量に対して1~90質量%の範囲で混合して用いることができ、好ましくは5~65質量%である。

20

ここで、該透光性粒子を除くハードコート層の屈折率は、アッペ屈折計で直接測定するか、分光反射スペクトルや分光エリブソメトリーを測定するなどして定量評価できる。前記透光性粒子の屈折率は、屈折率の異なる2種類の溶媒の混合比を変化させて屈折率を変化させた溶媒中に透光性粒子を等量分散して濁度を測定し、濁度が極小になった時の溶媒の屈折率をアッペ屈折計で測定することで測定される。

【0184】

透光性粒子の平均粒径は、1.0~12 μm が好ましく、より好ましくは3.0~12 μm 、更に好ましくは4.0~10.0 μm 、最も好ましくは4.5~8 μm である。屈折率差及び粒子サイズを上記範囲に設定することで、光の散乱角度分布が広角にまで広がらず、ディスプレイの文字ボケ、コントラスト低下を引き起こしにくい。添加する層の膜厚を厚くする必要がなく、カールやコスト上昇といった問題が生じにくい点で、12 μm 以下が好ましい。更に上記範囲内にすることは、塗工時の塗布量を抑えられ、乾燥が速く、乾燥ムラ等の面状欠陥を生じにくい点でも好ましい。

30

【0185】

透光性粒子の平均粒径の測定方法は、粒子の平均粒径を測る測定方法であれば、任意の測定方法が適用できるが、好ましくは透過型電子顕微鏡(倍率50万~200万倍)で粒子の観察を行い、粒子100個を観察し、その平均値をもって平均粒子径とできる。

【0186】

透光性粒子の形状は特に限定されないが、真球状粒子の他に、異形粒子(例えば、非真球状粒子)といった形状の異なる透光性粒子を併用して用いてもよい。特に非真球状粒子の短軸をハードコート層の法線方向にそろえると、真球粒子に比べ、粒子径が小さなものが使用できるようになる。

40

【0187】

前記透光性粒子は、ハードコート層全固形分中に0.1~40質量%含有されるように配合されることが好ましい。より好ましくは1~30質量%、更に好ましくは1~20質量%、である。透光性粒子の配合比を上記範囲にすることで内部ヘイズを好ましい範囲に制御することができる。

【0188】

また、透光性粒子の塗布量は、好ましくは10~2500 mg/m^2 、より好ましくは30~2000 mg/m^2 、更に好ましくは100~1500 mg/m^2 である。

50

【 0 1 8 9 】

< 透光性粒子調製、分級法 >

透光性粒子の製造法は、懸濁重合法、乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、分散重合法、シード重合法等を挙げることができ、いずれの方法で製造されてもよい。これらの製造法は、例えば「高分子合成の実験法」（大津隆行、木下雅悦共著、化学同人社）130頁及び146頁から147頁の記載、「合成高分子」1巻、p. 246～290、同3巻、p. 1～108等に記載の方法、及び特許第2543503号明細書、同第3508304号明細書、同第2746275号明細書、同第3521560号明細書、同第3580320号明細書、特開平10-1561号公報、特開平7-2908号公報、特開平5-297506号公報、特開2002-145919号公報等に記載の方法を参考にすることができる。

10

【 0 1 9 0 】

透光性粒子の粒度分布はヘイズ値と拡散性の制御、塗布面状の均質性から単分散性粒子が好ましい。粒子径の均一さを表すCV値は15%以下が好ましく、より好ましくは13%以下、更に好ましくは10%以下である。更に平均粒子径よりも20%以上粒子径が大きな粒子を粗大粒子と規定した場合、この粗大粒子の割合は全粒子数の1%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1%以下であり、更に好ましくは0.01%以下である。このような粒度分布を持つ粒子は、調製又は合成反応後に、分級することも有力な手段であり、分級の回数を上げることやその程度を強くすることで、望ましい分布の粒子を得ることができる。

20

分級には風力分級法、遠心分級法、沈降分級法、濾過分級法、静電分級法等の方法を用いることが好ましい。

【 0 1 9 1 】

〔 光重合開始剤 〕

ハードコート層形成用組成物には光重合開始剤を含有させることが好ましい。低透湿層で説明した光重合開始剤をハードコート層形成用組成物でも好ましく用いることができる。

【 0 1 9 2 】

ハードコート層形成用組成物中の光重合開始剤の含有量は、ハードコート層形成用組成物に含まれる重合可能な化合物を重合させるのに十分多く、かつ開始点が増えすぎないよう十分少ない量に設定するという理由から、ハードコート層形成用組成物中の全固形分に対して、0.5～8質量%が好ましく、1～5質量%がより好ましい。

30

【 0 1 9 3 】

〔 紫外線吸収剤 〕

本発明の光学フィルムは、偏光板または液晶表示装置部材に使用されるが、偏光板または液晶等の劣化防止の観点から、UV硬化を阻害しない範囲でハードコート層に紫外線吸収剤を含有することで、光学フィルムに紫外線吸収性を付与することもできる。

【 0 1 9 4 】

〔 溶剤 〕

本発明のハードコート層形成用組成物は、溶剤を含有することができる。溶剤としては、モノマーの溶解性、透光性粒子の分散性、塗工時の乾燥性等を考慮し、各種溶剤を用いることができる。係る有機溶剤としては、例えばジブチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、プロピレンオキシド、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、1,3,5-トリオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトール、炭酸ジメチル、炭酸メチルエチル、炭酸ジエチル、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチrolacton、2-メトキシ酢酸メチル、2-エトキシ酢酸メチル、2-エトキシ酢酸エチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシエタノール、2-プロポキシエタノール

40

50

ル、2-ブトキシエタノール、1,2-ジアセトキシアセトン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、酢酸イソブチル、メチルイソブチルケトン(MIBK)、2-オクタノン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられ、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0195】

本発明のハードコート層形成用組成物の固形分の濃度は20~80質量%の範囲となるように溶媒を用いるのが好ましく、より好ましくは30~75質量%であり、更に好ましくは40~70質量%である。

【0196】

[反射防止層]

前記のようにハードコート層上に反射防止層を積層することも本発明の好ましい態様の一つである。本発明では公知の反射防止層を好ましく用いることができる、中でもUV硬化型の反射防止層が好ましい。

反射防止層は1層構成の膜厚 / 4の低反射率層でも多層構成でも良いが、1層構成の膜厚 / 4の低反射率層が特に好ましい。本発明で好ましく使用することが出来る低屈折材料に関し、以下に説明するが本発明は以下に限定されるものではない。

【0197】

[低屈折率層の材料]

以下に低屈折率層の材料について説明する。

【0198】

[無機微粒子]

低屈折率化、耐擦傷性改良の観点から、低屈折率層に無機微粒子を用いることが好ましい。該無機微粒子は、平均粒子サイズが5~120nmであれば特に制限はないが、低屈折率化の観点からは、無機の低屈折率粒子が好ましい。

【0199】

無機微粒子としては、低屈折率であることからフッ化マグネシウムやシリカの微粒子が挙げられる。特に、屈折率、分散安定性、コストの点でシリカ微粒子が好ましい。これら無機粒子のサイズ(1次粒径)は、5~120nmが好ましく、より好ましくは10~100nm、20~100nm、最も好ましくは30~90nmである。

【0200】

無機微粒子の粒径が小さすぎると、耐擦傷性の改良効果が少なくなり、大きすぎると低屈折率層表面に微細な凹凸ができ、黒の締まりといった外観、積分反射率が悪化する。また、後述の中空シリカ微粒子を用いた場合は粒径が小さすぎると、空腔部の割合が減り屈折率の十分な低下が見込めない。無機微粒子は、結晶質でも、アモルファスのいずれでも良く、また単分散粒子でも、所定の粒径を満たすならば凝集粒子でも構わない。形状は、球径が最も好ましいが、不定形であってもよい。

【0201】

無機微粒子の塗設量は、 $1\text{ mg/m}^2 \sim 100\text{ mg/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $5\text{ mg/m}^2 \sim 80\text{ mg/m}^2$ 、更に好ましくは $10\text{ mg/m}^2 \sim 60\text{ mg/m}^2$ である。少なすぎると、十分な低屈折率化が見込めなかったり、耐擦傷性の改良効果が減ったりし、多すぎると、低屈折率層表面に微細な凹凸ができ、黒の締まりなどの外観や積分反射率が悪化する。

【0202】

(多孔質又は中空の微粒子)

低屈折率化を図るには、多孔質又は中空構造の微粒子を使用することが好ましい。特に

10

20

30

40

50

中空構造のシリカ粒子を用いることが好ましい。これら粒子の空隙率は、好ましくは10～80%、更に好ましくは20～60%、最も好ましくは30～60%である。中空微粒子の空隙率を上述の範囲にすることが、低屈折率化と粒子の耐久性維持の観点で好ましい。

【0203】

多孔質又は中空粒子がシリカの場合には、微粒子の屈折率は、1.10～1.40が好ましく、更に好ましくは1.15～1.35、最も好ましくは1.15～1.30である。ここでの屈折率は粒子全体として屈折率を表し、シリカ粒子を形成している外殻のシリカのみの屈折率を表すものではない。

【0204】

また、中空シリカは粒子平均粒子サイズの異なるものを2種以上併用して用いることができる。ここで、中空シリカの平均粒径は電子顕微鏡写真から求めることができる。

【0205】

本発明において中空シリカの比表面積は、20～300 m²/gが好ましく、更に好ましくは30～120 m²/g、最も好ましくは40～90 m²/gである。表面積は窒素を用いBET法で求めることができる。

【0206】

本発明においては、中空シリカと併用して空腔のないシリカ粒子を用いることができる。空腔のないシリカの好ましい粒子サイズは、30 nm以上150 nm以下、更に好ましくは35 nm以上100 nm以下、最も好ましくは40 nm以上80 nm以下である。

【0207】

[無機微粒子の表面処理方法]

また、本発明においては無機微粒子は常法によりシランカップリング剤等により表面処理して用いることができる。

特に、低屈折率層形成用バインダーへの分散性を改良するために、無機微粒子の表面はオルガノシラン化合物の加水分解物及び/又はその部分縮合物により処理がされているのが好ましく、処理の際に、酸触媒及び金属キレート化合物のいずれか、あるいは両者が使用されることが更に好ましい。無機微粒子の表面の処理方法については、特開2008-242314号公報の段落番号[0046]～[0076]に記載されており、該文献に記載されたオルガノシラン化合物、シロキサン化合物、表面処理の溶媒、表面処理の触媒、金属キレート化合物などは本発明においても好適に用いることができる。

【0208】

低屈折率層には、(b2)重合性不飽和基を有する含フッ素又は非含フッ素モノマーを用いることができる。非含フッ素モノマーについては、ハードコート層で使用できるとして説明した不飽和二重結合を有する化合物も用いることが好ましい。含フッ素のモノマーとしては、下記一般式(1)で表され、フッ素を35質量%以上含有し、全ての架橋間分子量の計算値が500よりも小さい含フッ素多官能モノマー(d)を用いることが好ましい。

一般式(1)： $Rf^2\{- (L)_m - Y\}_n$

(一般式(1)中、 Rf^2 は少なくとも炭素原子及びフッ素原子を含むn個の基を表し、nは3以上の整数を表す。Lは単結合又は二価の連結基を表し、mは0又は1を表す。Yは重合性不飽和基を表す。)

Rf^2 は酸素原子及び水素原子の少なくともいずれかを含んでも良い。また、 Rf^2 は鎖状(直鎖又は分岐)又は環状である。

【0209】

Yは、不飽和結合を形成する2つの炭素原子を含む基であることが好ましく、ラジカル重合性の基であることがより好ましく、(メタ)アクリロイル基、アリル基、-フルオロアクリロイル基、及び-C(O)OCH=CH₂から選ばれるものが特に好ましい。これらの中でも、重合性の観点から、より好ましいのは、ラジカル重合性を有する(メタ)アクリロイル基、アリル基、-フルオロアクリロイル基、及びC(O)OCH=CH₂

10

20

30

40

50

である。

【0210】

Lは二価の連結基を表し、詳しくは、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、-O-、-S-、-N(R)-、炭素数1～10のアルキレン基と-O-、-S-又はN(R)-を組み合わせ得られる基、炭素数6～10のアリーレン基と-O-、-S-又はN(R)-を組み合わせ得られる基を表す。Rは水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表す。Lがアルキレン基又はアリーレン基を表す場合、Lで表されるアルキレン基及びアリーレン基はハロゲン原子で置換されていることが好ましく、フッ素原子で置換されていることが好ましい。

一般式(1)で表される化合物の具体例は、特開2010-152311号公報[0121]～[0163]段落に記載されている。

【0211】

[光学異方性層]

本発明の光学フィルムに光学異方性層を設けることもできる。光学異方性層としては、一定の位相差を有する膜が面内均一に形成された光学異方性層であっても良いし、遅相軸の方向や位相差の大きさが互いに異なる、位相差領域が規則的に面内に配置されたパターンを形成した光学異方性層であっても良い。

前記のように本発明の光学フィルムは液晶表示装置のハードコート層が積層された表面フィルムであることが好ましい。本発明の光学フィルムがハードコート層と光学異方性層の両方を有する場合、光学異方性層は基材フィルムを介してハードコート層が積層されていない面に形成されていることが好ましい。

【0212】

本発明の光学フィルムがこのような態様を有する場合、低透湿層は、基材フィルムに対してはハードコート層と同じ側に積層されていても良いし、ハードコート層と反対側に設けられても良いし、基材フィルムの両面に積層されていても良い。

低透湿層が基材フィルムに対してハードコート層と同じ側に積層されている場合の好ましい層構成は、前記のハードコート層を積層する場合の好ましい層構成を用いることができる。

一方、低透湿層が基材フィルムに対して光学異方性層と同じ側に積層されている場合、低透湿層は基材フィルムと光学異方性層の間に積層されていても良いし、基材フィルム、光学異方性層、低透湿層の順に積層されていても良い。

【0213】

光学異方性層は各種用途に合わせ材料及び製造条件を選択することができるが、本発明では重合性液晶性化合物を用いた光学異方性層が好ましい。その場合、光学異方性層と基材フィルムの間に光学異方性層と接して配向膜が形成されていることも好ましい態様である。

【0214】

面内均一に形成された光学異方性層を有する好ましい例として、光学異方性層が / 4膜である態様が挙げられ、特にアクティブ方式の3D液晶表示装置の部材として有用である。 / 4膜の光学異方性層とハードコート層が、基材フィルムを介して反対の面に積層した態様として特開2012-098721号公報、特開2012-127982号公報に記載されており、本発明の光学フィルムで、このような態様を好ましく用いることができる。

【0215】

一方、パターンを形成した光学異方性層の好ましい例としては、パターン型の / 4膜が挙げられ、特許4825934号公報、特許4887463号公報に記載された態様を、本発明の光学フィルムで好ましく用いることができる。

【0216】

[偏光板]

本発明の偏光板は、偏光子と、該偏光子の保護フィルムとして本発明の光学フィルムを

少なくとも 1 枚含むことを特徴とする。

本発明の光学フィルムは、偏光板用保護フィルムとして用いることができる。偏光板用保護フィルムとして用いる場合、偏光板の作製方法は特に限定されず、一般的な方法で作製することができる。得られた光学フィルムをアルカリ処理し、ポリビニルアルコールフィルムを沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の両面に完全ケン化ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリ処理の代わりに特開平 6 - 9 4 9 1 5 号、特開平 6 - 1 1 8 2 3 2 号に記載されているような易接着加工を施してもよい。また前記のような表面処理を行ってもよい。光学フィルムの偏光子との貼合面は低透湿層積層した面でも良いし、低透湿層を積層していない面であっても構わない。

保護フィルム処理面と偏光子を貼り合わせるのに使用される接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル等のポリビニルアルコール系接着剤や、ブチルアクリレート等のビニル系ラテックス等が挙げられる。

偏光板は偏光子及びその両面を保護する保護フィルムで構成されており、更に該偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合して構成される。プロテクトフィルム及びセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護する目的で用いられる。この場合、プロテクトフィルムは、偏光板の表面を保護する目的で貼合され、偏光板を液晶板へ貼合する面の反対面側に用いられる。又、セパレートフィルムは液晶板へ貼合する接着層をカバーする目的で用いられ、偏光板を液晶板へ貼合する面側に用いられる。

【 0 2 1 7 】

[液晶表示装置]

本発明の液晶表示装置は、液晶セルと、該液晶セルの少なくとも一方に配置された本発明の偏光板とを含み、前記偏光板中に含まれる本発明の光学フィルムが最表層となるように配置されたことを特徴とする。

【 0 2 1 8 】

(一般的な液晶表示装置の構成)

液晶表示装置は、二枚の電極基板の間に液晶を担持してなる液晶セル、その両側に配置された二枚の偏光板、及び必要に応じて該液晶セルと該偏光板との間に少なくとも一枚の光学補償フィルムを配置した構成を有している。

液晶セルの液晶層は、通常は、二枚の基板の間にスペーサーを挟み込んで形成した空間に液晶を封入して形成する。透明電極層は、導電性物質を含む透明な膜として基板上に形成する。液晶セルには、更にガスバリアー層、ハードコート層あるいは（透明電極層の接着に用いる）アンダーコート層（下塗り層）を設けてもよい。これらの層は、通常、基板上に設けられる。液晶セルの基板は、一般に 5 0 μ m ~ 2 m m の厚さを有する。

【 0 2 1 9 】

液晶表示装置には通常 2 枚の偏光板の間に液晶セルを含む基板が配置されているが、本発明の光学フィルムを適用した偏光板用保護フィルムは、2 枚の偏光板のいずれの保護フィルムとして用いることができるが、各偏光板の 2 枚の保護フィルムのうち、偏光子に対して液晶セルの外側に配置される保護フィルムとして用いられることが好ましい。

2 枚の偏光板のうち、視認側偏光板の、視認側の保護フィルムとして本発明の光学フィルムを配置することが特に好ましい。

また、2 枚の偏光板のうち、視認側偏光板の、視認側の保護フィルムとして本発明の光学フィルムを配置した上で、更にバックライト側偏光板のバックライト側保護フィルムにも本発明の光学フィルムを配置し、2 枚の偏光板に含まれる偏光子の伸縮を抑止し、パネルの反りを防止することも好ましい態様である。

【 0 2 2 0 】

(液晶表示装置の種類)

本発明のフィルムは、様々な表示モードの液晶セルに用いることができる。TN (Twisted Nematic)、IPS (In - Plane Switching)、F LC (Ferroelectric Liquid Crystal)、A FLC (An

ti-ferroelectric Liquid Crystal)、OCB(Optically Compensatory Bend)、STN(Super Twisted Nematic)、VA(Vertically Aligned)、ECB(Electrically Controlled Birefringence)、及びHAN(Hybrid Aligned Nematic)のような様々な表示モードが提案されている。また、上記表示モードを配向分割した表示モードも提案されている。本発明の光学フィルムは、いずれの表示モードの液晶表示装置においても有効である。また、透過型、反射型、半透過型のいずれの液晶表示装置においても有効である。

【実施例】

【0221】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、物質とその割合、操作等は本発明の趣旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明は以下の実施例に限定され制限されるものではない。

【0222】

[製造例1]

<基材フィルム1の作製>

攪拌装置、温度センサー、冷却管および窒素導入管を備えた内容積30Lの反応釜に、メタクリル酸メチル(MMA)8000g、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル(MHMA)2000gおよび重合溶媒としてトルエン10000gを仕込み、これに窒素を通じつつ、105℃まで昇温させた。昇温に伴う環流が始まったところで、重合開始剤としてt-アミルパーオキシソノナノエート10.0gを添加するとともに、t-アミルパーオキシソノナノエート20.0gとトルエン100gとからなる溶液を2時間かけて滴下しながら、約105~110℃の環流下で溶液重合を進行させ、さらに4時間の熟成を行った。重合反応率は96.6%、得られた重合体におけるMHMAの含有率(質量比)は20.0%であった。

【0223】

次に、得られた重合溶液に、環化触媒として10gのリン酸ステアリル/リン酸ジステアリル混合物(堺化学工業製、Phoslex A-18)を加え、約80~100℃の環流下において5時間、環化縮合反応を進行させた。

【0224】

次に、得られた重合溶液を、バレル温度260℃、回転速度100rpm、減圧度13.3~400hPa(10~300mmHg)、リアベント数1個およびフォアベント数4個のベントタイプスクリー二軸押出機(φ=29.75mm、L/D=30)に、樹脂量換算で2.0kg/時の処理速度で導入し、押出機内で環化縮合反応および脱揮を行った。次に、脱揮完了後、押出機内に残された熱溶融状態にある樹脂を押出機の先端から排出し、ペレタイザーによりペレット化して、主鎖にラクトン環構造を有するアクリル樹脂からなる透明なペレットAを得た。この樹脂の重量平均分子量は148000、メルトフローレート(JIS K7120に準拠し、試験温度を240℃、荷重を10kgとして求めた。以降の製造例においても同じ)は11.0g/10分、ガラス転移温度は130℃であった。

【0225】

次に、得られたペレットとAS樹脂(東洋スチレン製、商品名:トヨ-AS AS20)を、ペレット/AS樹脂=90/10の質量比で単軸押出機(φ=30mm)を用いて混練することにより、ガラス転移温度が127℃の透明なペレットBを得た。

【0226】

上記で作製した樹脂組成物のペレットBを、二軸押出機を用いて、コートハンガー型Tダイから溶融押出し、厚さ約160μmの樹脂フィルムを作製した。

【0227】

次に、得られた未延伸の樹脂フィルムを、縦方向に2.0倍、横方向に2.0倍に二軸延伸することにより(延伸倍率は面積比で4倍)、透明プラスチックフィルム基材を作製

10

20

30

40

50

した。このようにして得た二軸延伸性フィルムの厚さは40 μm 、全光線透過率は92%、ヘイズは0.3%、ガラス転移温度は127であった。

【0228】

[製造例2]

<基材フィルム2の作製>

上記で作製した樹脂組成物のペレットBを、二軸押出機を用いて、コートハンガー型Tダイから熔融押出し、厚さ約500 μm の樹脂フィルムを作製した。

【0229】

次に、得られた未延伸の樹脂フィルムを、縦方向に3.4倍、横方向に3.6倍に二軸延伸することにより（延伸倍率は面積比で12.2倍）、透明プラスチックフィルム基材を作製した。このようにして得た二軸延伸性フィルムの厚さは40 μm 、全光線透過率は92%、ヘイズは0.3%、ガラス転移温度は127であった。

10

【0230】

[製造例3]

<基材フィルム3の作製>

攪拌装置、温度センサー、冷却管および窒素導入管を備えた内容積30Lの反応釜に、41.5部のメタクリル酸メチル(MMA)、6部の2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル(MHMA)、2.5部の2-[2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシ]エチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール(大塚化学製、商品名:RUVA-93)、重合溶媒として50部のトルエン、0.025部の酸化防止剤(旭電化工業製、アダカスタブ2112)、および連鎖移動剤として0.025部のn-ドデシルメルカプタンを仕込み、これに窒素を通じつつ、105まで昇温させた。昇温に伴う還流が始まったところで、重合開始剤として0.05部のt-アミルパーオキシソノナノエート(アルケマ吉富製、商品名:ルペロックス570)を添加するとともに、0.10部のt-アミルパーオキシソノナノエートを3時間かけて滴下しながら、約105~110の還流下で溶液重合を進行させ、さらに4時間の熟成を行った。

20

【0231】

次に、得られた重合溶液に、環化縮合反応の触媒(環化触媒)として0.05部のリン酸2-エチルヘキシル(堺化学工業製、Phoslex A-8)を加え、約90~110の還流下において2時間、環化縮合反応を進行させた後、240のオートクレーブにより重合溶液を30分間加熱し、環化縮合反応をさらに進行させた。次に、反応進行後の重合溶液に、紫外線吸収剤としてCGL777MPA(チバスペシャリティケミカルズ製を0.94部混合した。

30

【0232】

次に、得られた重合溶液を、バレル温度240、回転速度100rpm、減圧度13.3~400hPa(10~300mmHg)、リアベント数1個およびフォアベント数4個(上流側から第1、第2、第3、第4ベントと称する)、先端部にリーフディスク型のポリマーフィルタ(濾過精度5 μ 、濾過面積1.5 m^2)を配置したベントタイプスクリュ-二軸押出機(=50.0mm、L/D=30)に、樹脂量換算で45kg/時の処理速度で導入し、脱揮を行った。その際、別途準備しておいた酸化防止剤/環化触媒失活剤の混合溶液を0.68kg/時の投入速度で第1ベントの後ろから、イオン交換水を0.22kg/時の投入速度で第3ベントの後ろから、それぞれ投入した。

40

【0233】

酸化防止剤/環化触媒失活剤の混合溶液には、50部の酸化防止剤(住友化学製スミライザーGS)と、失活剤として35部のオクチル酸亜鉛(日本化学産業製、ニッカオクチクス亜鉛3.6%)とを、トルエン200部に溶解させた溶液を用いた。

【0234】

次に、脱揮完了後、押出機内に残された熱熔融状態にある樹脂を押出機の先端からポリマーフィルタによる濾過を伴いながら排出し、ペレタイザーによりペレット化して、主鎖にラクトン環構造を有するアクリル樹脂と紫外線吸収剤を含む透明な樹脂組成物のペレ

50

ットCを得た。樹脂の重量平均分子量は145000、樹脂および樹脂組成物のガラス転移温度(T_g)は122であった。

【0235】

上記で作製した樹脂組成物のペレットCを、二軸押出機を用いて、コートハンガー型Tダイから熔融押出し、厚さ約160μmの樹脂フィルムを作製した。

【0236】

次に、得られた未延伸の樹脂フィルムを、縦方向に2.0倍、横方向に2.0倍に二軸延伸することにより(延伸倍率は面積比で4倍)、透明プラスチックフィルム基材を作製した。

このようにして得た二軸延伸性の樹脂フィルムの物性を測定したところ、厚さは40mm、ヘイズ(濁度)は0.3%、ガラス転移温度は128、380nmの光に対する透過率は5.8%、500nmの光に対する透過率は92.2%であった。

【0237】

[製造例4]

(低透湿層形成用組成物の調製)

下記に示すように調製した。

【0238】

(低透湿層形成用組成物B-1の組成)

A - DCP (100%)	97.0 g	
イルガキュア907 (100%)	3.0 g	20
SP - 13	0.04 g	
MEK	81.8 g	

【0239】

[製造例5]

(低透湿層形成用組成物B-2の組成)

AA - BPEF (100%)	97.0 g	
イルガキュア907 (100%)	3.0 g	
SP - 13	0.04 g	
MEK	81.8 g	

【0240】

[製造例6]

(低透湿層形成用組成物B-3の組成)

PET30 (100%)	97.0 g	
イルガキュア907 (100%)	3.0 g	
SP - 13	0.04 g	
MEK	81.8 g	

【0241】

使用した材料を以下に示す。

・A - DCP : トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート [新中村化学工業(株)製]

・AA - BPEF : 9、9 - ビス[4 - (2アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン [新中村化学工業(株)製]

・PET30 : ペンタエリスリトールテトラアクリレートとペンタエリスリトールトリアクリレートの混合物 [日本化薬(株)製]

・イルガキュア907 : 重合開始剤 [チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製]

・レベリング剤

【0242】

・SP - 13 :

【0243】

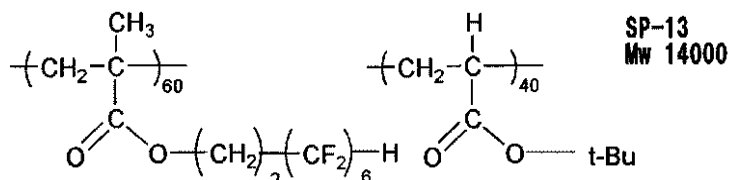
10

20

30

40

【化 1 4】



【 0 2 4 4 】

< 光学フィルム 1 0 1 の作製 >

基材フィルムとしてフジタック T D 8 0 (富士フィルム (株) 製、幅 1 , 3 4 0 m m 、厚さ 8 0 μ m) をロール形態から巻き出して、上記低透湿層形成用組成物 B - 1 を使用し、特開 2 0 0 6 - 1 2 2 8 8 9 号公報実施例 1 記載のスロットダイを用いたダイコート法で、搬送速度 3 0 m / 分の条件で塗布し、6 0 で 1 5 0 秒乾燥させた。その後、更に窒素パージ下酸素濃度約 0 . 1 % で 1 6 0 W / c m の空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度 4 0 0 m W / c m²、照射量 6 0 m J / c m² の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、巻き取った。低透湿層の膜厚は 5 μ m になるよう塗布量を調整した。

得られた光学フィルムを光学フィルム 1 0 1 とした。

【 0 2 4 5 】

< 光学フィルム 1 0 2 ~ 1 1 6 の作製 >

光学フィルム 1 0 1 の作製において、基材フィルムと低透湿層形成用組成物、低透湿層の膜厚を表に記載のようにした以外は光学フィルム 1 0 1 と同様にして、光学フィルム 1 0 2 ~ 1 1 6 を作成した。

【 0 2 4 6 】

[光学フィルムの評価]

作製した各実施例および比較例の光学フィルムについて膜厚を測定し、下記の物性測定と評価を行った。結果は下記表 1 に示す。

なお低透湿層の膜厚は低透湿層の積層前後の膜厚を測定し、その差から求めた。

【 0 2 4 7 】

(1) 透湿度 (4 0 9 0 % 相対湿度での透湿度)

透湿度の測定法は、「高分子の物性 I I」(高分子実験講座 4 共立出版) の 2 8 5 頁 ~ 2 9 4 頁 : 蒸気透過量の測定 (質量法、温度計法、蒸気圧法、吸着量法) に記載の方法を適用した。

各実施例および比較例の光学フィルム試料 7 0 m m を 4 0 、相対湿度 9 0 % でそれぞれ 2 4 時間調湿し、J I S Z - 0 2 0 8 に従った透湿カップを用いて、透湿度 = 調湿後質量 - 調湿前質量で単位面積あたりの水分量 (g / m²) を算出した。なお、本測定では、吸湿剤の入れていないブランクのカップで透湿度値の補正を行なった。

【 0 2 4 8 】

[パネルの評価]

< 偏光板の作製 >

1) フィルムの鹼化

市販のセルロースアシレートフィルム (フジタック Z R D 4 0 、富士フィルム (株) 製) と光学フィルム 1 0 1 ~ 1 0 4 を、5 5 に保った 1 . 5 m o l / L の N a O H 水溶液 (鹼化液) に 2 分間浸漬した後、フィルムを水洗し、その後、2 5 の 0 . 0 5 m o l / L の硫酸水溶液に 3 0 秒浸漬した後、更に水洗浴を 3 0 秒流水下に通して、フィルムを中性の状態にした。そして、エアナイフによる水切りを 3 回繰り返し、水を落とした後に 7 0 の乾燥ゾーンに 1 5 秒間滞留させて乾燥し、鹼化処理したフィルムを作製した。

【 0 2 4 9 】

2) 偏光子の作製

特開 2 0 0 1 - 1 4 1 9 2 6 号公報の実施例 1 に従い、延伸したポリビニルアルコール

フィルムにヨウ素を吸着させて膜厚 20 μm の偏光子を作製した。

【0250】

3) 貼り合わせ

(偏光板 101 ~ 104 の作製)

上記の蝕化後の光学フィルム 101 ~ 104 (各光学フィルムの低透湿層を積層していない面を偏光子と接するように配置する)、前記で作製した偏光子、蝕化後のセルロールアシレートフィルム ZRD40 をこの順番で、PVA 系接着剤で貼合し、熱乾燥して、偏光板 101 ~ 104 を作製した。

この際、作製した偏光子のロールの長手方向と光学フィルム 101 ~ 104 の長手方向とが平行になるように配置した。また、偏光子のロールの長手方向と上記セルロールアシレートフィルム ZRD40 のロールの長手方向とが、平行になるように配置した。

10

得られた偏光板 101 ~ 104 をそれぞれ偏光板 101 ~ 104 とした。

【0251】

(偏光板 105 ~ 116 の作製)

前記で作製した偏光子の片面に対して、アクリル接着剤を用いて、作製した光学フィルム 105 ~ 114 の低透湿層を積層していない面を、光学フィルム 105 ~ 116 の低透湿層を積層していない面にコロナ処理を施したのち、貼合した。前記で作製した偏光子のもう片側にポリビニルアルコール系接着剤を用いて、上記蝕化した市販のセルロースアシレートフィルム ZRD40 を貼り付け、70 で 10 分以上乾燥して、偏光板 105 ~ 116 を作製した。

20

この際、作製した偏光子のロールの長手方向と光学フィルム 105 ~ 116 の長手方向とが平行になるように配置した。また、偏光子のロールの長手方向と上記セルロールアシレートフィルム ZRD40 のロールの長手方向とが、平行になるように配置した。

得られた偏光板をそれぞれの偏光板 105 ~ 116 とした。

【0252】

(偏光板 205 ~ 208 の作製)

前記で作製した偏光子の片面に対して、アクリル接着剤を用いて、作製した光学フィルム 105 ~ 108 の低透湿層を積層した面を、コロナ処理を施したのち、貼合した。前記で作製した偏光子のもう片側にポリビニルアルコール系接着剤を用いて、上記蝕化した市販のセルロースアシレートフィルム ZRD40 を貼り付け、70 で 10 分以上乾燥して、偏光板 205 ~ 208 を作製した。

30

この際、作製した偏光子のロールの長手方向と光学フィルム 105 ~ 108 の長手方向とが平行になるように配置した。また、偏光子のロールの長手方向と上記セルロールアシレートフィルム ZRD40 のロールの長手方向とが、平行になるように配置した。

得られた偏光板をそれぞれの偏光板 205 ~ 208 とした。

【0253】

<IPS パネルへの実装>

IPS モード液晶セル (LGD 製 42LS5600) の上下の偏光板を剥し、偏光板 101 ~ 116、205 ~ 208 を ZRD40 が液晶セル側になるようにして貼りつけた。上側偏光板の透過軸が上下方向に、そして下側偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

40

得られた液晶表示装置を、それぞれ液晶表示装置 101 ~ 116、205 ~ 208 とした。

なお、IPS パネルへの実装時における、偏光板の構成を下記表 2 に記載した。

【0254】

以上のようにして作製した液晶表示装置の高温高湿環境経時後の黒表示ムラを評価した。結果は下記表 1 と表 2 に示す。

【0255】

(高温高湿環境経時後の黒表示ムラ)

液晶表示装置を 60、相対湿度 90% で 36 時間経過させた後、25、相対湿度 6

50

0 % の環境下で 24 時間調湿した後で点灯をさせ、黒表示時の色ムラの程度を目視で観測し、以下の基準により 6 段階で評価した。

6 段階評価のうち A ~ D が許容範囲内で、E、F は許容範囲外である。

また、A ~ C が好ましく、A または B がより好ましく、A が特に好ましい。

A : 色ムラは観測されなかった。

B : 表示面の $1/8$ 以下の面積で弱い色ムラが観測された。

C : 表示面の $1/8$ を超えて $1/4$ 以下の面積で弱い色ムラが観測された。

D : 表示面の $1/4$ を超えて $1/2$ 以下の面積で弱い色ムラが観測された。

E : 表示面の $1/4$ を超えて $1/2$ 以下の面積で強い色ムラが観測された。

F : 表示面の $1/2$ を超える面積で強い色ムラが観測された。

10

【 0 2 5 6 】

【表 1】

	フィルム No.	光学フィルムの構成										光学フィルム評価		ハネル評価 高温高湿 環境経時 後の 黒表示ムラ
		基材フィルム				低透湿層				透湿度				
		基材名	厚み (μm)	透湿度B ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)	10 μ 換算 透湿度 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)	種類	膜厚	透湿度 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)	10 μ 換算 透湿度 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)	総 膜厚 (μm)	透湿度A ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)	透湿度A /透湿度B		
比較例1	101	TD80タック	80	398	3180	B-1	5	260	130	85	157	0.40	E	
比較例2	102	TD40タック	40	795	3180	B-1	5	260	130	45	196	0.25	E	
比較例3	103	TD40タック	40	795	3180	B-1	10	130	130	50	112	0.14	D	
比較例4	104	TD40タック	40	795	3180	B-3	10	430	430	50	279	0.35	F	
実施例1	105	基材フィルム1	40	95	380	B-1	3	383	115	43	76	0.80	B	
実施例2	106	基材フィルム1	40	95	380	B-1	5	230	115	45	67	0.71	B	
実施例3	107	基材フィルム1	40	95	380	B-1	10	115	115	50	52	0.55	A	
実施例4	108	基材フィルム1	40	95	380	B-1	15	77	115	55	42	0.45	A	
実施例5	109	基材フィルム1	40	95	380	B-2	5	250	125	45	69	0.72	B	
実施例6	110	基材フィルム1	40	95	380	B-2	10	125	125	50	54	0.57	A	
比較例5	111	基材フィルム1	40	95	380	B-3	5	860	430	45	86	0.90	D	
比較例6	112	基材フィルム1	40	95	380	B-3	10	430	430	50	78	0.82	C	
実施例7	113	基材フィルム2	40	85	340	B-1	5	230	115	45	62	0.73	A	
実施例8	114	基材フィルム2	40	85	340	B-1	10	115	115	50	49	0.58	A	
実施例9	115	基材フィルム3	40	98	392	B-1	5	230	115	45	69	0.70	B	
実施例10	116	基材フィルム3	40	98	392	B-1	10	115	115	50	53	0.54	A	

【表 2】

表示装置	視認側	低透湿層	セル側	パネルの評価
101	フィルム101	視認側	ZRD40	E
102	フィルム102	視認側	ZRD40	E
103	フィルム103	視認側	ZRD40	D
104	フィルム104	視認側	ZRD40	F
105	フィルム105	視認側	ZRD40	B
106	フィルム106	視認側	ZRD40	B
107	フィルム107	視認側	ZRD40	A
108	フィルム108	視認側	ZRD40	A
109	フィルム109	視認側	ZRD40	B
110	フィルム110	視認側	ZRD40	A
111	フィルム111	視認側	ZRD40	D
112	フィルム112	視認側	ZRD40	C
113	フィルム113	視認側	ZRD40	A
114	フィルム114	視認側	ZRD40	A
115	フィルム115	視認側	ZRD40	B
116	フィルム116	視認側	ZRD40	A
205	フィルム105	偏光子側	ZRD40	B
206	フィルム106	偏光子側	ZRD40	B
207	フィルム107	偏光子側	ZRD40	A
208	フィルム108	偏光子側	ZRD40	A

10

20

【0258】

表1と表2に示す結果から以下のことが明らかである。

- 1．光学フィルムの透湿度と高温高湿環境経時後の表示ムラには強い相関があり、透湿度が低いほど黒表示ムラが抑制される。
- 2．請求項1の要件を満たす本発明の実施例は、膜厚が薄膜でありながら、透湿度が低く、好ましい。
- 3．本発明では、ラクトン環構造を有する（メタ）アクリル系共重合体樹脂を主成分とする基材フィルムに、分子内に環状脂肪族炭化水素基と不飽和二重結合基を有する化合物を有する組成物から形成された低透湿層を設けた光学フィルムは本発明の好ましい態様の一例である。
- 4．本発明では、（メタ）アクリル系共重合体樹脂を主成分とする基材フィルムを高倍率延伸した（面積換算で5倍以上）ものは低倍率延伸（面積換算で5倍未満）に対し、単位膜厚当たりの透湿度が低下しており、低透湿層を積層したものは、膜厚が薄く、高温高湿環境経時後の表示ムラが抑制され、良好である。
- 5．分子内にフルオレン骨格と不飽和二重結合基を有する化合物を有する組成物から形成された低透湿層を設けたものも本発明の好ましい態様の一例である。
- 6．本発明の光学フィルムをパネルに実装した時の評価結果は、低透湿層と反対面を偏光子に貼合したものと、低透湿層を偏光子に貼合した、ものも同様の結果だった。本発明の光学フィルムは両面共に偏光子に貼合することができる。

30

40

【0259】

次に本発明の光学フィルムにハードコート層を積層する。

【0260】

[製造例7]

〔ハードコート層形成用組成物の調製〕

下記に示すように調製した。

【0261】

（ハードコート層形成用組成物HC-1の組成）

PET30（100％）

97.0g

イルガキュア907（100％）

3.0g

50

S P - 1 3

0 . 0 4 g

M E K

8 1 . 8 g

【 0 2 6 2 】

[製造例 8]

〔ハードコート層形成用組成物の調製〕

下記に示すように調製した。

【 0 2 6 3 】

(ハードコート層形成用組成物 H C - 2 の組成)

D P H A (1 0 0 %)

4 8 . 5 g

A - D C P (1 0 0 %)

4 8 . 5 g

10

イルガキュア 9 0 7 (1 0 0 %)

3 . 0 g

S P - 1 3

0 . 0 4 g

M E K

8 1 . 8 g

【 0 2 6 4 】

使用した材料を以下に示す。

・ D P H A : ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 [日本化薬 (株) 製]

低透湿層で使用した素材は省略した。

【 0 2 6 5 】

[製造例 9]

20

< ハードコートフィルム 3 0 1 の作製 >

前記で作成したロール状の光学フィルム 1 0 5 をロール形態から巻き出して、上記低透湿層形成用組成物 H C - 1 を使用し、低透湿層を積層している面に、特開 2 0 0 6 - 1 2 2 8 8 9 号公報実施例 1 記載のスロットダイを用いたダイコート法で、搬送速度 3 0 m / 分の条件で塗布し、6 0 で 1 5 0 秒乾燥させた。その後、更に窒素パージ下酸素濃度約 0 . 1 % で 1 6 0 W / c m の空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度 4 0 0 m W / c m²、照射量 3 0 0 m J / c m² の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、巻き取った。低透湿層の膜厚は 8 μ m になるよう塗布量を調整した。

得られたフィルムをハードコートフィルム 3 0 1 とした。

【 0 2 6 6 】

30

< ハードコートフィルム 3 0 2 ~ 3 0 6 の作製 >

ハードコートフィルム 3 0 1 に対し、ハードコート層形成用塗布液を基材フィルムとなる光学フィルムを表 3 に示すように変更し、ハードコート層を低透湿層上に積層し、ハードコートフィルム 3 0 2 ~ 3 0 6 を作成した。

【 0 2 6 7 】

< ハードコートフィルム 3 0 7 の作製 >

ハードコートフィルム 3 0 2 に対し、ハードコート層積層面を低透湿層の反対面に代えた以外は同様にして、ハードコート層を低透湿層の反対面に積層し、ハードコートフィルム 3 0 7 を作成した。

【 0 2 6 8 】

40

< ハードコートフィルム 3 0 8 ~ 3 0 9 の作製 >

ハードコートフィルム 3 0 1 に対し、基材とハードコート層を表 3 に示すように変更し、ハードコート層を基材上に積層し、ハードコートフィルム 3 0 8 ~ 3 0 9 を作成した。

尚、ハードコートフィルム 3 0 9 のハードコート層積層前後の透湿度比 (A / B) が 0 . 7 5 で式 (1) を満たしている。

【 0 2 6 9 】

< ハードコートフィルム 3 1 0 の作製 >

基材フィルム - 1 をロール形態から巻き出して、上記ハードコート層形成用組成物 H C - 1 を使用し、特開 2 0 0 6 - 1 2 2 8 8 9 号公報実施例 1 記載のスロットダイを用いたダイコート法で、搬送速度 3 0 m / 分の条件で塗布し、6 0 で 1 5 0 秒乾燥させた。そ

50

の後、更に窒素パージ下酸素濃度約0.1%で160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量60mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、巻き取った。ハードコート層の膜厚は8μmになるよう塗布量を調整した。

引き続き、低透湿層形成用組成物B-1を使用し、特開2006-122889号公報実施例1記載のスロットダイを用いたダイコート法で、搬送速度30m/分の条件で塗布し、60で150秒乾燥させた。その後、更に窒素パージ下酸素濃度約0.1%で160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、巻き取った。低透湿層の膜厚は3μmになるよう塗布量を調整し、ハードコートフィルム310を作成した。

10

【0270】

前記の光学フィルム105から液晶表示装置105を作成したと同様にハードコートフィルム301～310から、偏光板301～310および液晶表示装置301～310を作成した。

液晶表示装置301～310を液晶表示装置105と同様に高温高湿環境経時後の黒表示ムラを評価した。評価結果を表3に示す。

【0271】

[ハードコートフィルムの評価]

作製した各実施例および比較例の光学フィルムについて膜厚を測定し、下記の物性測定と評価を行った。結果は下記表3に示す。

20

なおハードコートフィルム301～310のハードコート層の膜厚はハードコート層の積層前後の膜厚を測定し、その差から求めた。また、ハードコートフィルム310の低透湿層の膜厚は低透湿層積層前後の膜厚を測定し、その差から求めた。

【0272】

(2) 鉛筆硬度評価

耐傷性の指標としてJIS K 5400に記載の鉛筆硬度評価を行った。光拡散性フィルムを温度25、湿度60%RHで2時間調湿した後、JIS S 6006に規定する2H～5Hの試験用鉛筆を用いて、4.9Nの荷重にて、以下のとおりの判定で評価し、OKとなる最も高い硬度を評価値とした。

30

OK：n=5の評価において傷なしが3つ以上

NG：n=5の評価において傷なしが2つ以下

【0273】

【表 3】

フィルム No.	ハードコートフィルムの構成						HCフィルム評価		
	光学フィルム			HC層			透湿度 (g/m ² /day)	高温高湿 環境経時 後の 黒表示ムラ	鉛筆硬度
	基材名	厚み (μm)	透湿度 (g/m ² /day)	種類	積層面	膜厚	透湿度 (g/m ² /day)	10μ換算 透湿度 (g/m ² /day)	総 膜厚 (μm)
301	光学フィルム105	43	76	HC-1	低透湿層	8	525	420	51
302	光学フィルム106	45	67	HC-1	低透湿層	8	525	420	53
303	光学フィルム107	50	52	HC-1	低透湿層	8	525	420	58
304	光学フィルム105	43	76	HC-2	低透湿層	8	275	220	51
305	光学フィルム106	45	67	HC-2	低透湿層	8	275	220	53
306	光学フィルム107	50	52	HC-2	低透湿層	8	275	220	58
307	光学フィルム106	45	67	HC-1	反対面	8	525	420	53
308	基材フィルム1	45	95	HC-1	基材上	8	525	420	53
309	基材フィルム1	50	95	HC-2	基材上	8	275	220	58
310	基材フィルム1	45	95	HC-1	基材上	8	160	128	53

各ハードコートフィルムの構成は以下の通りである

ハードコートフィルム 301 ~ 306

光学フィルム / ハードコート層 / 低透湿層

ハードコートフィルム 307

低透湿層 / 光学フィルム / ハードコート層

ハードコートフィルム 308 ~ 309

基材フィルム / ハードコート層

ハードコートフィルム 310

基材フィルム / ハードコート層 / 低透湿層

【0275】

10

表3に示す結果から以下のことが明らかである。

1. 本発明の光学フィルムにハードコート層を積層することで、低透湿性に加えて高鉛筆硬度(3H)を付与することができる。

2. 分子内に環状脂肪族炭化水素基と不飽和重合性基を有する化合物と5官能以上の(メタ)アクリレートを含む組成物から形成したハードコート層を(メタ)アクリレート系重合体から形成したハードコートフィルムは、分子内に環状脂肪族炭化水素基と不飽和重合性基を含まない組成物から形成したハードコート層を有するものと比較し、透湿度低減効果大きい。

3. 分子内に環状脂肪族炭化水素基と不飽和重合性基を有する化合物と5官能以上の(メタ)アクリレートを含む組成物から形成したハードコート層を(メタ)アクリレート系重合体から形成したハードコートフィルム309は、本願請求項1の要件を満たす。

20

4. ハードコート層を低透湿層上に積層したもの(ハードコートフィルム302)、ハードコート層上に低透湿層を積層したもの(ハードコートフィルム310)、ハードコート層と低透湿層を基材の対向面に配置したもの(ハードコートフィルム305)は何れも鉛筆硬度、透湿度が同様に良好である。

【0276】

[製造例10]

(低屈折率層用塗布液Ln-1の調製)

各成分を下記のように混合し、MEK/MMPG-ACの90/10混合物(質量比)に溶解して固形分5質量%の低屈折率層塗布液を調製した。

30

【0277】

(Ln-1の組成)

下記のパーフルオロオレフィン共重合体(P-1) 15.0g

DPHA 7.0g

RMS-033 5.0g

下記の含フッ素モノマー(M-1) 20.0g

中空シリカ粒子(固形分として) 50.0g

イルガキュア127 3.0g

【0278】

使用した化合物を以下に示す。

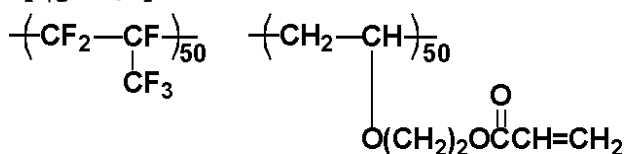
40

【0279】

パーフルオロオレフィン共重合体(P-1)

【0280】

【化15】



M.W. 50000

50

【 0 2 8 1 】

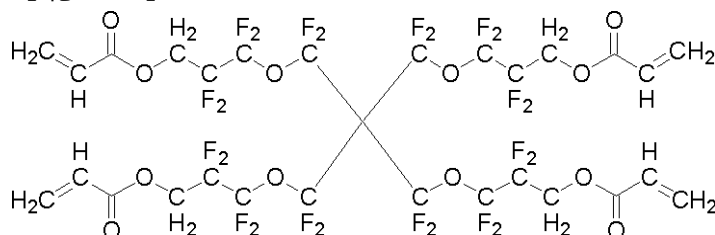
上記構造式中、50 : 50 はモル比を表す

【 0 2 8 2 】

含フッ素モノマー (M - 1)

【 0 2 8 3 】

【 化 1 6 】



10

【 0 2 8 4 】

・ D P H A : ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物、日本化薬 (株) 製

・ R M S - 0 3 3 : シリコン系多官能アクリレート (G e l e s t 製、M w t = 2 8 0 0 0)

・ イルガキュア 1 2 7 : 光重合開始剤、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製

・ 中空シリカ : 中空シリカ粒子分散液 (平均粒子サイズ 4 5 n m 、屈折率 1 . 2 5 、表面をアクリロイル基を有するシランカップリング剤で表面処理、M E K 分散液濃度 2 0 %)

20

・ M E K : メチルエチルケトン

・ M M P G - A c : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【 0 2 8 5 】

上記低屈折率層用塗布液は孔径 1 μ m のポリプロピレン製フィルターでろ過して塗布液を調製した。上記低屈折率層用塗布液 L n - 1 を塗布硬化してなる低屈折率層の硬化後の屈折率は 1 . 3 6 であった。

【 0 2 8 6 】

(反射防止フィルム試料 5 0 6 の作製)

上記と同様に作成したロール状の光学フィルム 1 0 6 をロール形態から巻き出して、ハードコート層用塗布液 H C - 1 を使用し、特開 2 0 0 6 - 1 2 2 8 8 9 号公報実施例 1 記載のスロットダイを用いたダイコート法で、搬送速度 3 0 m / 分の条件で塗布し、60 で 1 5 0 秒乾燥の後、更に窒素パージ下酸素濃度約 0 . 1 % で 1 6 0 W / c m の空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度 6 0 0 m W / c m ² 、照射量 6 0 m J / c m ² の紫外線を照射して塗布層を硬化させ巻き取った。ハードコート層の膜厚は 8 μ m になるよう塗布量を調整した。

30

更に上記で作成したハードコートフィルムをロール形態から巻き出してハードコート層が塗設されている側に、低屈折率層用塗布液 L n - 1 を塗布し、反射防止フィルム試料 5 0 7 を作成した。低屈折率層の乾燥条件は 6 0 、60 秒とし、紫外線硬化条件は酸素濃度が 0 . 1 体積 % 以下の雰囲気になるように窒素パージしながら 2 4 0 W / c m の空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度 6 0 0 m W / c m ² 、照射量 3 0 0 m J / c m ² の照射量とした。低屈折率層の屈折率は 1 . 3 6 、膜厚は 9 5 n m であった。

40

【 0 2 8 7 】

上記のように反射防止層を積層した反射防止フィルムでは、透湿度が低く (6 5 g / m ² / d a y) 、鉛筆硬度と高く (3 H) 、光漏れが置き難く、更に反射率が低く (1 . 1 %) 、液晶表示装置に使用した時に像の映り込みが少なかった。本発明の光学フィルム上にハードコート層と反射防止層を積層して使用することも好ましい態様である。

フロントページの続き

(72)発明者 脇阪 大樹

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H149 AA07 AB02 AB12 AB13 AB19 BA02 CA02 CB02 EA12 FA02X
FA03W FA08X FA58X FA63 FA66 FC03 FD18 FD25 FD47
2H191 FA22X FA22Z FA94X FA94Z FA95X FA95Z FB02 FB04 FB12 FC08
FC09 FC32 FC33 FC35 FC37 GA22 GA23 LA02 LA04 LA06
4F100 AK01C AK25A AK25C AL01A AT00A BA02 BA03 BA07 BA10A BA10C
EH46 GB41 JB16A JD04B JK12C JN00 JN10 YY00A YY00B
4J100 AB02Q AJ02Q AL03P AL04P AL09Q AM02Q CA04 CA31 DA01 HA17
HA42 HA45 JA32