

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4265775号
(P4265775)

(45) 発行日 平成21年5月20日 (2009. 5. 20)

(24) 登録日 平成21年2月27日 (2009. 2. 27)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 33/14 (2006. 01)

C O 8 L 33/14

C O 8 F 220/30 (2006. 01)

C O 8 F 220/30

C O 8 F 220/22 (2006. 01)

C O 8 F 220/22

C O 8 F 220/36 (2006. 01)

C O 8 F 220/36

C O 8 J 5/18 (2006. 01)

C O 8 J 5/18

C E P

請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-36521 (P2004-36521)
 (22) 出願日 平成16年2月13日 (2004. 2. 13)
 (65) 公開番号 特開2005-225990 (P2005-225990A)
 (43) 公開日 平成17年8月25日 (2005. 8. 25)
 審査請求日 平成18年11月2日 (2006. 11. 2)

(73) 特許権者 390029458
 一方社油脂工業株式会社
 兵庫県小野市小田町 1 5 1 6 番地の 1
 (74) 代理人 100115440
 弁理士 中山 光子
 (72) 発明者 杉森 齊司
 兵庫県小野市小田町 1 5 1 6 番地の 1 一
 方社油脂工業株式会社内
 (72) 発明者 飯田 悟
 兵庫県小野市小田町 1 5 1 6 番地の 1 一
 方社油脂工業株式会社内
 (72) 発明者 山本 隆一
 兵庫県小野市小田町 1 5 1 6 番地の 1 一
 方社油脂工業株式会社内

最終頁に続く

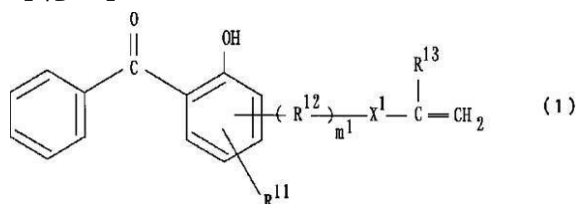
(54) 【発明の名称】 光学フィルム用添加剤、それを含む光学フィルム、それを用いた偏光板及び液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (1) で表されるベンゾフェノン系紫外線吸収モノマー及び下記式 (2) で表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収モノマーから選ばれる少なくとも一種の紫外線吸収モノマー (A) 1 0 ~ 5 0 質量 % と、下記式 (3) 及び下記式 (4) で表されるハロゲン含有モノマーから選ばれる少なくとも一種のハロゲン含有モノマー (B) 5 ~ 5 0 質量 % と、それらと共重合可能なビニルモノマー (C) 2 0 ~ 8 0 質量 % との共重合体であって、重量平均分子量が 5 , 0 0 0 以上 1 0 0 , 0 0 0 以下の共重合体であり、セルロースエステルフィルムに添加されることを特徴とする光学フィルム用添加剤。

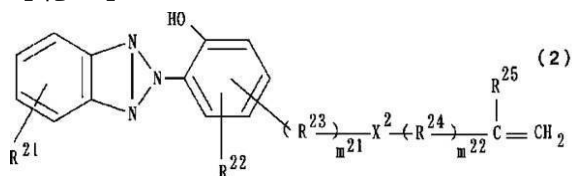
【化 1】



(式 (1) 中、 R^{11} は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシル基を示す。 R^{12} は炭素数 1 ~ 1 0 のアルキレン基、又は炭素数 1 ~ 1 0 のオキシアルキレン基を示し、 m は 0 又は 1 を示す。 R^{13} は水素原子、又は炭素数 1 ~ 3 のアルキ

ル基を示す。X¹はエステル結合、アミド結合、エーテル結合、又はウレタン結合を示す。)

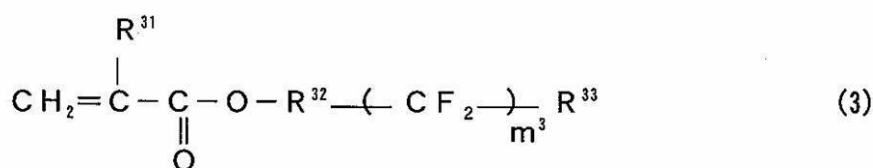
【化 2】



(式(2)中、R²¹は水素原子、ハロゲン原子、又はメチル基を示す。R²²は水素原子、又は炭素数1～6の炭化水素基を示す。R²³は炭素数1～10のアルキレン基、又は炭素数1～10のオキシアルキレン基を示し、m²¹は0又は1を示す。R²⁴は炭素数1～8のアルキレン基、アミノ基を有する炭素数1～8のアルキレン基、又はヒドロキシル基を有する炭素数1～8のアルキレン基を示し、m²²は0又は1を示す。R²⁵は水素原子、又は炭素数1～3のアルキル基を示す。X²はエステル結合、アミド結合、エーテル結合、又はウレタン結合を示す。)

10

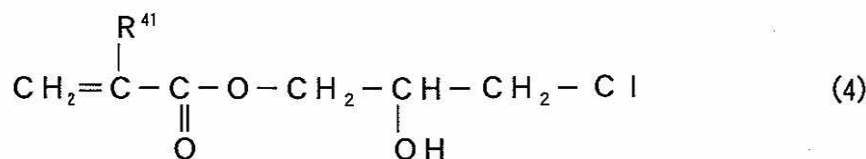
【化 3】



20

(式(3)中、R³¹は水素原子、又は炭素数1～3のアルキル基を示す。R³²は炭素数1～6のアルキレン基を示す。R³³は水素原子、又はCF₃基を示す。m³は1～7の整数を示す。)

【化 4】



30

(式(4)中、R⁴¹は水素原子、又は炭素数1～3のアルキル基を示す。)

【請求項 2】

請求項1記載の光学フィルム用添加剤を、固形分換算で5～50質量%含有することを特徴とする光学フィルム。

【請求項 3】

前記セルロースエステルフィルムが偏光板保護フィルムであることを特徴とする請求項2記載の光学フィルム。

40

【請求項 4】

請求項3記載の偏光板保護フィルムを用いたことを特徴とする偏光板。

【請求項 5】

請求項4記載の偏光板を、液晶セルの少なくとも片側に配置し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】

本発明は、液晶表示装置、有機EL表示装置、プラズマディスプレイ等の光学用途に使用される光学フィルムに配合される添加剤に関し、特に液晶表示装置等に用いる偏光板用

50

保護フィルムや位相差フィルム等に添加することにより、該フィルムに優れた透明性（光透過性）、耐熱耐湿性、耐薬品性等を付与する光学フィルム用添加剤、それを含む光学フィルム、それを用いた偏光板及び液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、セルローストリアセテート（以下、TACということがある）等のセルロースエステルフィルムが、その光学特性を生かして偏光板保護フィルム、位相差フィルム等の光学フィルム用途に使用されている。しかしながら、TACフィルムは光（紫外線）により黄変する問題があり、また偏光板を紫外線の劣化から防止するためにも紫外線吸収剤の添加は必須である。従来、ベンゾフェノン系或いはベンゾトリアゾール系の低分子紫外線吸収剤が使用されていたが、低分子紫外線吸収剤は必ずしもTACフィルムに対する相溶性が良くない。そのため、経時によりフィルムからブリードしたり、凝集してフィルムの透明性を阻害したり、紫外線吸収特性を低下させることが多い。

10

【0003】

また、偏光板等にTACフィルムを貼り付けるときは、接着剤の接着性を向上する目的でTACフィルムを水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し部分的にケン化させる方法をとる場合がある。この処理を行った場合、フィルム表面に低分子紫外線吸収剤の粒子が粗大化したり結晶化したりして析出するものが多く、フィルムの透明性を阻害したり、紫外線吸収特性を低下させることが多い。特に、自動車の計器表示盤あるいはカーナビ用途で用いられる液晶表示板として用いられる場合は、偏光板は過酷な耐湿耐熱性を満足しなければならないが、低分子紫外線吸収剤を添加したフィルムは、特に機能低下を起こしやすい。

20

【0004】

これら従来の低分子紫外線吸収剤の問題点を解決する方法として、高分子紫外線吸収剤をフィルムに添加する方法が、特許文献1及び特許文献2等に提案されている。特許文献1では、紫外線吸収性基を有する単量体とメチルメタクリレートとの共重合体からなる紫外線吸収性ポリマーをTACフィルム製膜時に添加することによって、紫外線吸収特性、分光吸収特性、耐熱耐湿性に優れたTACフィルムを得ている。特許文献2では、紫外線吸収性重合体として、例えばジヒドロキシベンゾトリアゾールとアジピン酸との共重合体等をTACフィルムに含有させることによって、500nm透過率92%以上のTACフィルムを得ている。

30

【0005】

【特許文献1】特開平6-148430号公報

【特許文献2】特開2002-47357号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記の文献に記載された高分子紫外線吸収剤は、低分子の紫外線吸収剤に比べて紫外線吸収剤のブリード等は改良されるものの、TACフィルムへの相溶性が充分でなくフィルムの透明性を損なうものが多かった。

【0007】

40

そこで本発明は、偏光板保護フィルムなど光学フィルムに透明性、耐薬品性を損なうことなく配合でき、かつ、光学フィルムに十分な紫外線吸収特性を長期間にわたって付与することのできる光学フィルム用添加剤、それを含む光学フィルム、それを用いた偏光板及び液晶表示装置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】

【0008】

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、紫外線吸収性モノマーとハロゲン含有モノマーとそれらと共重合可能なビニルモノマーとを重合して得られる重量平均分子量5,000以上100,000以下のハロゲン含有高分子紫外線吸収剤を、光学フィルムに添加することにより、上記の課題を解決できると共に、従来の高分子紫外線吸

50

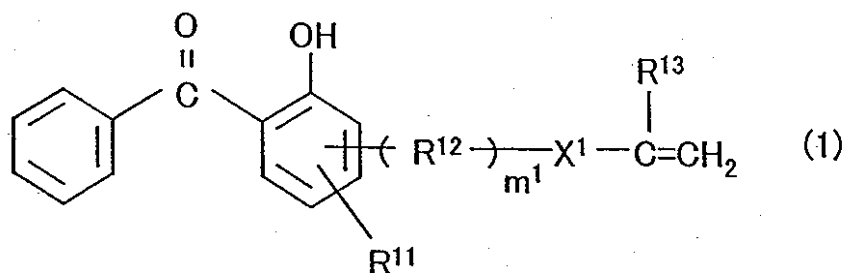
収剤に比べて光学フィルムの透過率、耐熱耐湿性及び耐薬品性がさらに向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、下記式(1)で表されるベンゾフェノン系紫外線吸収モノマー及び下記式(2)で表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収モノマーから選ばれる少なくとも一種の紫外線吸収モノマー(A)10～50質量%と、下記式(3)及び下記式(4)で表されるハロゲン含有モノマーから選ばれる少なくとも一種のハロゲン含有モノマー(B)5～50質量%と、それらと共重合可能なビニルモノマー(C)20～80質量%との共重合体であって、重量平均分子量が5,000以上100,000以下の共重合体であり、セルロースエステルフィルムに添加されることを特徴とする光学フィルム用添加剤を提供するものである。

【0010】

【化5】

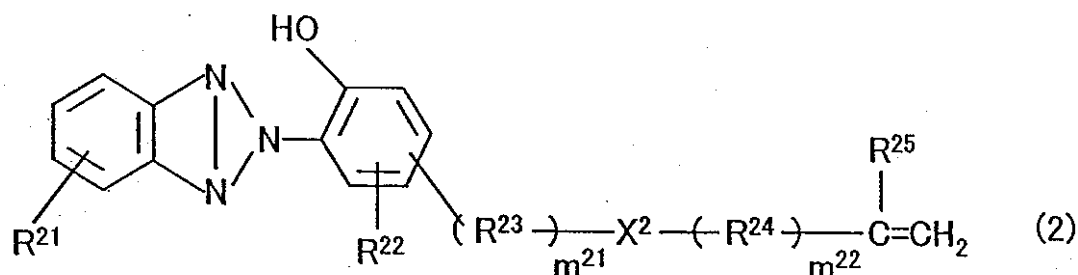


【0011】

(式(1)中、 R^{11} は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又は炭素数1～6のアルコキシル基を示す。 R^{12} は炭素数1～10のアルキレン基、又は炭素数1～10のオキシアルキレン基を示し、 m^1 は0又は1を示す。 R^{13} は水素原子、又は炭素数1～3のアルキル基を示す。 X^1 はエステル結合、アミド結合、エーテル結合、又はウレタン結合を示す。)

【0012】

【化6】



【0013】

(式(2)中、 R^{21} は水素原子、ハロゲン原子、又はメチル基を示す。 R^{22} は水素原子、又は炭素数1～6の炭化水素基を示す。 R^{23} は炭素数1～10のアルキレン基、又は炭素数1～10のオキシアルキレン基を示し、 m^{21} は0又は1を示す。 R^{24} は炭素数1～8のアルキレン基、アミノ基を有する炭素数1～8のアルキレン基、又はヒドロキシル基を有する炭素数1～8のアルキレン基を示し、 m^{22} は0又は1を示す。 R^{25} は水素原子、又は炭素数1～3のアルキル基を示す。 X^2 はエステル結合、アミド結合、エーテル結合、又はウレタン結合を示す。)

【0014】

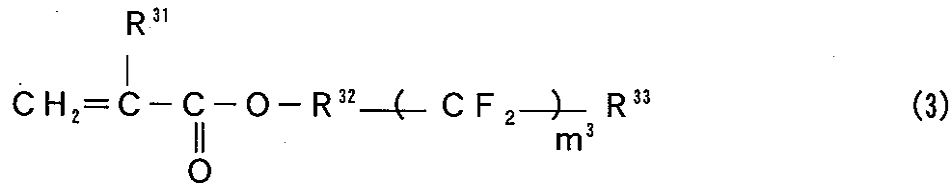
10

20

30

40

【化 7】



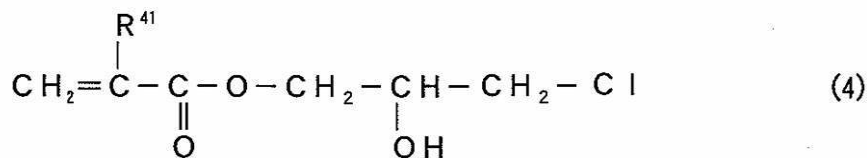
【 0 0 1 5 】

(式(3)中、 R^{31} は水素原子、又は炭素数1～3のアルキル基を示す。 R^{32} は炭素数1～6のアルキレン基を示す。 R^{33} は水素原子、又は CF_3 基を示す。 m^3 は1～7の整数を示す。)

10

【 0 0 1 6 】

【化 8】



【 0 0 1 7 】

(式(4)中、 R^{41} は水素原子、又は炭素数1～3のアルキル基を示す。)

20

【 0 0 1 8 】

また、本発明は、上記の光学フィルム用添加剤を固形分換算で5～50質量%含有することを特徴とする光学フィルムを提供する。この光学フィルムは、セルロースエステルフィルムであり、このセルロースエステルフィルムは、偏光板保護フィルムとして好適に用いられる。

【 0 0 1 9 】

また、本発明は、上記のセルロースエステルフィルムを用いたことを特徴とする偏光板を提供するものであり、さらに、この偏光板を液晶セルの少なくとも片側に配置したことを特徴とする液晶表示装置を提供するものである。

【発明の効果】

30

【 0 0 2 0 】

本発明の光学フィルム用添加剤は、光学フィルム自体の透明性、耐薬品性を損うことなく配合することができる。添加剤を配合したフィルムは、高温高湿条件下に長時間放置した場合でも透明性が低下することなく、かつ、十分な紫外線吸収特性を有している(350nm透過率変化が1.0%以下)。本発明の光学フィルム用添加剤は、特にセルロースエステルフィルムとの相溶性が良く、フィルムの透明性を損わないため、このフィルムを用いて作製される偏光板及び液晶表示装置は、耐光性、耐久性に優れたものとなる。

【 0 0 2 1 】

また、本発明の光学フィルム用添加剤は、ハロゲン含有モノマーを共重合していることから、光学フィルムの薄膜化に伴うフィルムの耐湿性の低下を補う効果がある。従って、本発明の添加剤を配合した光学フィルムを偏光板保護フィルムに用いることにより、偏光板や液晶表示装置の軽量、薄型化が容易になる。

40

【 0 0 2 2 】

さらに、本発明の光学フィルム用添加剤は、セルロースエステルの良溶媒である溶剤中で重合することができるため、重合後、溶剤から再沈等の操作によりポリマーを取り出す必要がない。光学フィルムを製造する場合は、重合体をそのままセルロースエステル溶解溶液の中に添加すれば、キャストイング等で製膜できるため、製膜時の作業効率が大幅にアップする。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 3 】

50

本発明の光学フィルム用添加剤は、式(1)で表されるベンゾフェノン系紫外線吸収モノマー及び式(2)で表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収モノマーから選ばれる少なくとも一種の紫外線吸収モノマー(A)10~50質量%(以下、%と省略する)と、式(3)及び式(4)で表されるハロゲン含有モノマーから選ばれる少なくとも一種のハロゲン含有モノマー(B)5~50%と、それらと共重合可能なビニルモノマー(C)20~80%との共重合体であって、重量平均分子量が5,000以上100,000以下の共重合体からなる。以下、本発明の光学フィルム用添加剤の詳細を説明する。

【0024】

本発明においては、紫外線吸収モノマー(A)として、前記式(1)で示されるベンゾフェノン系紫外線吸収モノマー及び前記式(2)で示されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収モノマーから選択された少なくとも一種が用いられる。かかる紫外線吸収モノマーを共重合することにより、光学フィルムの光(紫外線)による黄変を防止し、偏光板を紫外線の劣化から防止することができる。

10

【0025】

式(1)において、炭素数1~6のアルキル基(R^{11})としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~4(さらに好ましくは1~2)のアルキル基が挙げられる。また、炭素数1~6のアルコキシ基(R^{11})としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~4(さらに好ましくは1~2)のアルコキシ基が挙げられる。

20

【0026】

R^{11} は、ヒドロキシ基が置換しているベンゼン環において、どの部位に置換していてもよく、好ましい R^{11} の置換位置は3位又は5位である。

【0027】

また、式(1)及び/又は式(2)において、炭素数1~10のアルキレン基(R^{12} 、 R^{23})としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~6のアルキレン基(さらに好ましくは炭素数1~4のアルキレン基)が挙げられる。炭素数1~10のオキシアルキレン基(R^{12} 、 R^{23})としては、例えば、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基などが挙げられる。

30

【0028】

R^{12} は、ヒドロキシ基が置換しているベンゼン環において、どの部位に置換していてもよく、好ましい R^{12} の置換位置は4位又は5位であり、特に4位が好ましい。また、 R^{23} は、ヒドロキシ基が置換しているベンゼン環においてどの部位に置換していてもよい。好ましい R^{23} の置換位置は5位である。

【0029】

ハロゲン原子(R^{21})としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられ、好ましくは塩素原子である。 R^{21} がハロゲン原子又はメチル基の場合、 R^{21} はベンゼン環において、どの部位に置換していてもよい。好ましい R^{21} としては水素原子が挙げられる。

40

【0030】

炭素数1~6の炭化水素基(R^{22})において、炭化水素基としてはアルキル基が好適に用いられる。このようなアルキル基には、前記例示のアルキル基のうち炭素数が1~6のものが含まれる。 R^{22} は、ヒドロキシ基が置換しているベンゼン環において、どの部位に置換していてもよく、好ましい R^{22} の置換位置は3位である。

【0031】

炭素数1~8のアルキレン基(R^{24})としては、例えば、前記例示のアルキレン基のうち炭素数が1~8のアルキレン基が挙げられ、好ましくは炭素数1~4(さらに好ましくは1~2)のアルキレン基が挙げられる。また、アミノ基を有する炭素数1~8のアルキ

50

レン基又はヒドロキシル基を有する炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基としては、前記例示のアルキレン基に、アミノ基又はヒドロキシル基が置換しているものが挙げられる。

【0032】

X^1 、 X^2 はエステル結合、アミド結合、エーテル結合、又はウレタン結合を示しており、具体的には、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-COONH-$ などである。 m^1 、 m^{21} 、 m^{22} は 0 又は 1 を示しており、例えば、 m^1 が 0 の場合は、 X^1 が、ヒドロキシル基が置換しているベンゼン環に、 R^{12} を介さず、直接結合していることを意味している。また、 m^{21} が 0 の場合は、 X^2 が、ヒドロキシル基が置換しているベンゼン環に、 R^{23} を介さず、直接結合していることを意味しており、 m^{22} が 0 の場合は、 X^2 が、 R^{25} が結合している炭素原子に、 R^{24} を介さず、直接結合していることを意味している。すなわち、 m^1 、 m^{21} または m^{22} が 0 の場合は、 R^{12} 、 R^{23} 又は R^{24} が存在していないことを意味している。一方、 m^1 、 m^{21} 又は m^{22} が 1 の場合は、 R^{12} 、 R^{23} 又は R^{24} が存在していることを意味し、例えば、 X^1 が R^{12} と結合していることを意味している。

10

【0033】

より具体的には、前記式 (1) で示されるベンゾフェノン系紫外線吸収モノマーとしては、例えば、2 - ヒドロキシ - 4 - アクリロイルオキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メタクリロイルオキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - アクリロイルオキシ)エトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - メタクリロイルオキシ)エトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - メチル - 2 - アクリロイルオキシ)エトキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

20

【0034】

また、前記式 (2) で示されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収モノマーとしては、例えば、2 - [2' - ヒドロキシ - 5' - (メタクリロイルオキシ)フェニル]ベンゾトリアゾール、2 - [2' - ヒドロキシ - 5' - (アクリロイルオキシ)フェニル]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]ベンゾトリアゾール、2 - [2' - ヒドロキシ - 3' - メチル - 5' - (アクリロイルオキシ)フェニル]ベンゾトリアゾール、2 - [2' - ヒドロキシ - 5' - (メタクリロイルオキシプロピル)フェニル] - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - [2' - ヒドロキシ - 5' - (メタクリロイルオキシエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2 - [2' - ヒドロキシ - 5' - (アクリロイルオキシエチル)フェニル]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エチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2 - [2' - ヒドロキシ - 3' - メチル - 5' - (アクリロイルオキシエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2 - [2' - ヒドロキシ - 5' - (アクリロイルオキシブチル)フェニル] - 5 - メチルベンゾトリアゾール、[2 - ヒドロキシ - 3 - t - ブチル - 5 - (アクリロイルオキシエトキシカルボニルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

30

【0035】

紫外線吸収モノマー (A) は、2 - ヒドロキシベンゾフェノン骨格又は 2 - ヒドロキシベンゾトリアゾール骨格、および官能基 (ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基など) を有する紫外線吸収性化合物と、官能基 (ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基など) を有する共重合性ビニル化合物 (アクリル酸やメタクリル酸など) とを、反応させて結合させること (エステル結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合など) により調製することができる。

40

【0036】

紫外線吸収モノマー (A) の共重合量は、モノマー成分全量に対して 10 ~ 50 %、より好ましくは 20 ~ 45 %、特に好ましくは 25 ~ 45 % である。このように共重合量を限定するのは、10 % 未満では、紫外線吸収特性を発現させるために本発明の添加剤を多く添加しなければならず、その結果、光学フィルムとの相溶性や透明性が低下するからである。一方、50 % を超える場合は、光学フィルムとの相溶性が低下し、添加剤がブリー

50

ドアウトしてフィルムの透明性を損ねるからである。

【 0 0 3 7 】

前記紫外線吸収モノマー (A) は、単独で又は二種以上組合わせて使用することができる。

【 0 0 3 8 】

本発明においては、ハロゲン含有モノマー (B) として、前記式 (3) 又は式 (4) で表わされるハロゲン含有モノマーから選択された少なくとも一種が用いられる。これらのハロゲン含有モノマーを共重合することにより、該共重合体を光学フィルムに添加したときのフィルムの透明性、耐薬品性が飛躍的に向上する。その理由は明らかではないが、電気陰性度の高いフッ素元素は、分子間力の強い水素結合を切る。すなわち、フッ素元素を含有する添加剤がトリアセチルセルロース間の水素結合に割り込み配位することでバンドル構造を形成することで相溶性が向上し、結果的に透明性が向上すると考えられる。特に、式 (3) で表わされるフッ素含有モノマーを共重合することにより、該共重合体を光学フィルムに添加したときのフィルムの耐熱耐湿性が向上する。その理由は明らかではないが、共重合体中に含まれる疎水性のフッ素原子によって、フィルムが撥水化されるためではないかと考えられる。

【 0 0 3 9 】

式 (3) において、 R^{31} は水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、 R^{32} は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、 R^{33} は水素原子又は CF_3 基、 m^3 は 1 ~ 7 の整数である。式 (4) において、 R^{41} は水素原子、又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である。

【 0 0 4 0 】

式 (3) 及び / 又は式 (4) において、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基 (R^{31} 、 R^{41}) としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などが挙げられる。式 (3) において、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基 (R^{32}) としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などが挙げられ、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

より具体的には、前記式 (3) で示されるハロゲン含有モノマーとしては、例えば、トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレートなどが挙げられる。

【 0 0 4 2 】

式 (3) で表されるハロゲン含有モノマーとして、市販されているフッ素含有モノマーを利用することも可能であり、市販品の例としては、商品名「ライトアクリレート」(共栄社化学社製)、フルオレスター (東ソーエフテック社製) 等が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

また、式 (4) で表されるハロゲン含有モノマーとしては、例えば、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレートなどが挙げられる。

【 0 0 4 4 】

ハロゲン含有モノマー (B) の共重合量は、モノマー成分全量に対して 5 ~ 50 %、より好ましくは 7 ~ 45 %、特に好ましくは 10 ~ 40 % である。このように共重合量を限定するのは、5 % 未満では、耐熱耐湿性を発現させるために、本発明の高分子紫外線吸収剤を多く添加しなければならず、その結果、光学フィルムとの相溶性や透明性が低下するからである。一方、50 % を超える場合は、各種溶媒への溶解性が低下し、ハンドリングおよび加工の汎用性が低下する。

【 0 0 4 5 】

前記ハロゲン含有モノマー (B) は、単独で又は二種以上組合わせて使用することができる。

【 0 0 4 6 】

共重合性ビニルモノマー（Ｃ）としては、上記紫外線吸収モノマー（Ａ）及びハロゲン含有モノマー（Ｂ）と共重合可能なものであれば、特に制限されず、単独で又は二種以上組合せて使用することができる。上記のモノマー（Ａ）及び（Ｂ）に、共重合性ビニルモノマー（Ｃ）を共重合することにより、本発明の光学フィルム用添加剤のフィルムとの相溶性が向上し、ブリードアウトすることなく光学フィルム中に添加剤（高分子紫外線吸収剤）が残存するため、長期間その効果が持続する。また、共重合性ビニルモノマー（Ｃ）を共重合させることにより、ポリマーの分子量や共重合性等の調整が容易となる。さらに、上記紫外線吸収モノマー（Ａ）やハロゲン含有モノマー（Ｂ）だけで共重合体を構成した場合は、重合後のポリマーのガラス転移点等の調整範囲が狭くなるが、本共重合性ビニルモノマー（Ｃ）を構成単位として含有させることにより、ポリマーとしての調整範囲の自由度が高くなる利点がある。

10

【 0 0 4 7 】

本発明で用いることができる共重合可能なビニルモノマー（Ｃ）としては、スチレン、
- メチルスチレン等のスチレン系モノマー；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸２-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル等のアクリル酸エステル系モノマー；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸２-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸イソフロン、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸２-ヒドロキシエチル、メタクリル酸２-ヒドロキシプロピル等のメタクリル酸エステル系モノマー；酢酸ビニル等の酢酸ビニル系モノマー；
、
- 不飽和多塩基性酸モノアルキルエステル、
、
- 不飽和多塩基性酸ジアルキルエステル等の多塩基性酸エステル系モノマー；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル系モノマー；アルコキシポリエチレングリコール（ $n = 1 \sim 20$ ）（メタ）アクリル酸エステルやフェノキシポリエチレングリコール（ $n = 1 \sim 20$ ）（メタ）アクリル酸エステル等のポリオキシエチレン鎖含有（メタ）アクリル酸エステル系モノマー；アクリロニトリル等が挙げられる。

20

【 0 0 4 8 】

なかでも、アクリル酸エステル系モノマーやメタクリル酸エステル系モノマーが好ましく、特に（メタ）アクリル酸の炭素数１～４のアルキルエステル、ヒドロキシ基を有するメタクリル酸エステルが好ましい。

30

【 0 0 4 9 】

共重合可能なビニルモノマー（Ｃ）の共重合量は、モノマー成分全量に対して２０～８０％、より好ましくは２５～７０％、特に好ましくは３０～６５％である。このように共重合量を限定するのは、２０％未満では本発明の添加剤のセルロースエステルフィルムとの相溶性が低下し、一方、８０％を超える場合は、紫外線吸収特性を発現させるために添加剤を多く使用しなければならず、その結果、セルロースエステルフィルムとの相溶性や透明性が低下するからである。

【 0 0 5 0 】

本発明の光学フィルム用添加剤の重量平均分子量（ M_w ）は、５，０００以上１００，０００以下であり、より好ましくは７，０００以上１００，０００以下の範囲である。重量平均分子量（ M_w ）が５，０００未満の場合は、光学フィルムの耐湿耐熱性が劣る。一方、重量平均分子量（ M_w ）が１００，０００を超える場合は、添加剤と光学フィルムとの相溶性が低下し透明性が低下するため、光学フィルムとして使用できなくなる。また、重量平均分子量が上記の範囲外の場合は、耐薬品性が劣り、例えば偏光板保護フィルムとして使用する際のアルカリ処理時に黄変してしまう問題がある。

40

【 0 0 5 1 】

なお、重量平均分子量（ M_w ）は、後述するゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算分子量である。

【 0 0 5 2 】

50

本発明の共重合体は、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法など従来から公知の重合方法で製造することができる。例えば、溶液重合法により調製する場合、有機溶剤にモノマー成分（紫外線吸収モノマー（Ａ）、ハロゲン含有モノマー（Ｂ）、共重合性ビニルモノマー（Ｃ））を加え、重合開始剤の存在下、重合を行うことにより調製することができるが、これらの方法に限定されるものではない。

【 0 0 5 3 】

また、当該溶液重合で用いられる有機溶剤や重合開始剤等も、特に制限されず、公知のものを広く用いることができる。重合溶媒としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、アセトン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類など、公知の溶媒を使用することができ、これらの溶媒は単独で、又は二種以上混合して使用することができる。上記の溶媒の他に、N - メチルピロリドン、ジクロロメタンなど、T A Cの良溶媒を重合溶媒として使用することもできる。かかる良溶媒を重合溶媒に用いて溶液重合した共重合体は、再沈などの分離操作で共重合体を取り出す必要がなく、共重合体を溶媒とともにセルロースエステルフィルム調製溶液に添加することができる点で、好ましい。なお、重合溶媒を重合後留去せずに、そのまま生成ポリマーとともに光学フィルム添加剤中に含有させる場合、当該添加剤中のポリマー濃度は、通常、固形分換算で 4 0 ~ 6 0 % とするのが適当である。

【 0 0 5 4 】

また、重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物を挙げることができ、これらの重合開始剤も単独で、又は二種以上混合して使用することができる。重合開始剤の使用量は特に限定されないが、モノマー組成物の 0 . 0 5 ~ 2 % 程度とするのがよい。

【 0 0 5 5 】

また、乳化重合法により調製する場合は、必要に応じて乳化剤を用いて、上記のモノマー成分を乳化させ、重合開始剤の存在下、乳化重合を行うことにより調製することができるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。また当該乳化重合で用いられる乳化剤や重合開始剤等は、公知の乳化剤等を適宜用いることができる。なお、重合後の水性エマルジョンから水を留去した後、残ったポリマー成分を溶媒に溶解させて光学フィルム用添加剤として用いることもでき、この場合、当該添加剤中のポリマー濃度は、固形分換算で 1 0 ~ 5 0 % とするのが適当である。

【 0 0 5 6 】

本発明の光学フィルム用添加剤は、上記の方法等で重合した共重合体を含むものであるが、その含有量は目的に応じて選択され、重合溶媒あるいは希釈溶媒により希釈されているものでも良い。

【 0 0 5 7 】

本発明の光学フィルム用添加剤は、粉末、あるいは溶液（有機溶剤に溶解ないし分散）としてセルロースエステルフィルムに添加される。添加量は、通常、セルロースエステルフィルム中に固形分換算で 5 ~ 5 0 % 含有される量とすることが好ましく、更に好ましくは 1 0 ~ 3 0 % である。添加量が少なすぎる場合は、紫外線吸収特性の付与が不十分となり、一方、添加量が多すぎる場合は、添加剤がブリードアウトしてフィルムの透明性が低下する。添加方法は特に限定されない。例えば、セルロースエステルフィルムを溶液流延法により製造する際に、樹脂を溶解した溶液に添加する等の方法が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

光学フィルムを形成する樹脂は、液晶表示装置等の光学用途に使用される、偏光板保護フィルム、位相差フィルム、視角補償フィルム、輝度向上フィルム、反射防止フィルム、防眩フィルム、帯電防止フィルム、導電性フィルム等の材料樹脂として通常使用されるものである。かかる樹脂としては、例えば、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート等のセルロースエステル系樹脂が用いられる。

【0059】

次に、セルロースエステル系光学フィルムの調製例について説明する。本発明では、光学フィルム材料樹脂を溶解した溶液等に、本発明の光学フィルム用添加剤を添加する以外は、従来の光学フィルムの製造方法をそのまま使用することができる。具体的には、光学フィルムの材料となるセルロースエステル樹脂を溶剤に溶解し、これに本発明の添加剤を加え、必要により他の添加剤（可塑剤、マット剤など）を加える。溶剤は、メチレンクロライド、ジオキソラン、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチルなどを単独で用いても良いし、併用しても良い。セルロースエステル樹脂の濃度は、10～30%が好ましい。このセルロースエステル溶解液を、例えば、無限に移送する無端の金属ベルトあるいは回転する金属ドラムの流延用支持体上加圧ダイから流延し、乾燥して製膜する。

10

【0060】

本発明の光学フィルムは、偏光板保護フィルム、位相差フィルム、視角補償フィルム、輝度向上フィルム、反射防止フィルム、防眩フィルム、導電性フィルム、帯電防止フィルム等の各種光学フィルムとして用いることができる。光学フィルムの厚さは、500μm以下、好ましくは5～300μm、特に好ましくは5～150μmである。

【0061】

上記の光学フィルムのなかでも、本発明の光学フィルムは偏光板保護フィルムとして極めて優れている。偏光板は、一般的な方法で作製することができる。例えば、本発明のセルロースエステルフィルムの表面をアルカリなどでケン化処理し、ポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素または二色性染料を吸着させ延伸して作製した偏光子の片面又は両面に、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて貼り合せる方法がある。保護フィルムの表面をケン化処理することにより、接着剤の濡れが良くなり、接着性が向上する。

20

【0062】

本発明の偏光板は、液晶表示装置、有機EL表示装置、プラズマディスプレイ等の各種表示装置の形成などに用いることができる。特に、偏光板を液晶セルの片側又は両側に配置してなる反射型、半透過型、或いは透過型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。

【実施例】

【0063】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

30

【0064】

（実施例1）

ジムロート、滴下ロート、温度計、窒素導入管、攪拌装置を備えた1Lのセパラブルフラスコに、表1記載のモノマーおよびその他の原料を入れ、窒素導入管から窒素を吹き込みながら50℃まで昇温する。その後、アゾビスイソブチロニトリルを少量の重合溶剤で溶解させたものを30分かけて滴下し、滴下終了後70℃まで昇温し、8時間反応を行い、ハロゲン含有高分子紫外線吸収剤を調製した。当該ハロゲン含有高分子紫外線吸収剤をゲル分離クロマトグラフィーで分子量を調べたところ、その重量平均分子量は約10,000であった。

40

【0065】

（GPCによる重量平均分子量の測定方法）

カラムとしては、品名「TSKGel GMHXL（東ソー株式会社製）」×2および品名「TSKGel G2000HXL（東ソー株式会社製）」×1を、移動相としてはテトラヒドロフランを、検出器としては示差屈折率計 品名「RI-8000」を用いた。また、測定条件は、サンプル濃度0.5mg/ml、温度40℃、流量0.8ml/minである。

【0066】

（実施例2～4）

実施例1と同様にして、実施例2～4に係るハロゲン含有高分子紫外線吸収剤を調製し

50

た。実施例 2 ～ 4 に係るハロゲン含有高分子紫外線吸収剤について、ゲル分離クロマトグラフィーによる重量平均分子量は表 1 に併記している。なお、表 1 において、各成分の割合の単位は g (グラム) である。

【 0 0 6 7 】

【 表 1 】

		実 施 例			
		1	2	3	4
紫外線吸収モノマー					
紫外線吸収モノマー (a)	*1)	30			
紫外線吸収モノマー (b)	*2)		40		20
紫外線吸収モノマー (c)	*3)			20	
紫外線吸収モノマー (d)	*4)			20	
紫外線吸収モノマー (e)	*5)				20
ハロゲン含有モノマー					
トリフルオロエチルメタクリレート		10			
ヘフタデカフルオロデシルアクリレート			20		
ヘフタデカフルオロデシルメタクリレート			10	20	
3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート				10	
3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート					30
共重合性ビニルモノマー					
メタクリル酸メチル		60			10
メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル			10	5	5
アクリル酸ブチル			20		
アクリル酸メチル				20	
メタクリル酸イソブチル				5	15
重合溶媒	酢酸エチル		100		
	酢酸メチル			100	50
	N-メチルピロリドン	100			50
重合調整剤	n-ドデシルメルカプタン	2.0	1.0	1.0	1.5
重合触媒	AIBN *6)	0.4	0.4		
	ADVN *7)			0.5	0.5
重量平均分子量 (Mw)		10,000	55,000	63,000	32,000

*1) 2-ヒドロキシ-4-メタクリロイルオキシベンゾフェノン

*2) 2-ヒドロキシ-4-アクリロイルオキシベンゾフェノン

*3) 2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシ)フェニル]ベンゾトリアゾール

*4) 2-[2'-ヒドロキシ-3'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシ)フェニル]ベンゾトリアゾール

*5) 2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシ)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール

*6) 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル

*7) 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)

【 0 0 6 8 】

(比較例 1 ～ 3)

実施例 1 と同様にして、表 2 記載の原料を用いて比較例 1 ～ 3 に係る高分子紫外線吸収剤を調製した。比較例 1 ～ 3 に係る高分子紫外線吸収剤について、ゲル分離クロマトグラフィーによる重量平均分子量を表 2 に併記している。なお、表 2 において、各成分の割合の単位は g (グラム) である。

【 0 0 6 9 】

【 表 2 】

		比 較 例		
		1	2	3
紫外線吸収モノマー				
紫外線吸収モノマー(a)	*1)	50		
紫外線吸収モノマー(b)	*2)			10
紫外線吸収モノマー(c)	*3)		30	
紫外線吸収モノマー(d)	*4)			10
紫外線吸収モノマー(e)	*5)			10
ハロゲン含有モノマー				
トリフルオロエチルメタクリレート			30	
ヘプタデカフルオロデシルアクリレート				10
ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート				
3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート				20
3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート				
共重合性ビニルモノマー				
メタクリル酸メチル		30	40	
メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル		3		
アクリル酸ブチル		17	30	
アクリル酸メチル				20
メタクリル酸イソブチル				20
重合溶媒	酢酸エチル			100
	酢酸メチル			
	N-メチルピロリドン	100	100	
重合調整剤	n-ブチルメルカプトタン	2.0		10.0
重合触媒	AIBN *6)	0.4	0.6	0.6
	ADVN *7)			
重量平均分子量 (Mw)		15,000	150,000	3,000

*1) ～*7) 表1と同様

【 0 0 7 0 】

(比較例4)

ハロゲン含有高分子紫外線吸収剤の代わりに、市販の低分子紫外線吸収剤チヌビン326 (チバファインケミカルス社製) を用いた。

【 0 0 7 1 】

(比較例5)

ハロゲン含有高分子紫外線吸収剤の代わりに、市販の低分子紫外線吸収剤ユビナール3050 (BASF社製) を用いた。

【 0 0 7 2 】

[セルロースエステルフィルムの調製]

セルローストリアセテート(酢化度61.0%)100質量部、トリフェニルホスフェート10質量部、実施例1～4および比較例1～5の紫外線吸収剤(表1、2に示す)10質量部(固形分換算)、メチレンクロライド400質量部、メタノール50質量部からなる組成物を密閉容器に投入し、加圧下で80℃で2時間攪拌して完全に溶解した。次に、この溶液を濾過し、冷却して30℃に保持し、ステンレス板に300μmのアプリーケー

10

20

30

40

50

ターにて塗布した。その後、温風循環式乾燥機を用いて40で1分間乾燥し、膜厚40 μm のフィルムを得た。

【0073】

尚、実施例1～4および比較例1～5の重合溶媒として、酢酸エチルおよび酢酸メチル単独または併用した重合物については、下記の前処理を行った。

【0074】

(前処理)

各重合物を3倍容のメタノール中に投入し、ホモミキサーで10分間分散させた後、No. 2の濾紙を用いて吸引濾過し、濾物を温風循環式乾燥機にて60で24時間乾燥し、高分子紫外線吸収剤を得た。高分子紫外線吸収剤をメチレンクロライドに溶解させ、50%メチレンクロライド溶液を調製した。

10

【0075】

上記の実施例及び比較例で得たセルローストリアセートフィルムを、以下に示す方法で評価した。なお、紫外線吸収剤無添加のフィルムを参考例とした。その結果を表3にまとめて示す。

【0076】

(評価方法)

[試験例1：相溶性]

上記調製例で調製した各実施例及び比較例の高分子紫外線吸収剤を配合したセルロースエステルフィルムを、濁度計NDH-300(日本電色工業製)を用いて濁度(HAZE値)を測定した。数値が小さいほど透明で良好である。

20

【0077】

[試験例2：耐久性]

上記調製例で調製した各実施例及び比較例の紫外線吸収剤を配合したセルロースエステルフィルムを、80×90%RHの高温・高湿雰囲気下に100時間放置した後、分光光度計U-3300(日立製作所製)を用いて、波長350nmでの透過率%Tを測定した。試験前後にて変化率(%T)を求め、変化率の少ないものを良好とした。

【0078】

[試験例3：耐薬品性]

上記調製例で調製した各実施例及び比較例の紫外線吸収剤を配合したセルロースエステルフィルムを、70、10wt%の水酸化ナトリウム水溶液に5分間浸漬した後、セルロースエステルフィルムの外観変化を目視により観察した。

30

【0079】

【表 3】

	相溶性 (濁度)	耐久性 (350nm 透過率 % T)			耐薬品性
		試験前 (% T)	試験後 (% T)	変化 (Δ % T)	
参考例	1. 4	86. 0	86. 3	0. 3	変化無し
実施例 1	1. 5	0. 0	0. 2	0. 2	変化無し
実施例 2	1. 4	0. 0	0. 3	0. 3	変化無し
実施例 3	1. 5	0. 0	0. 1	0. 1	変化無し
実施例 4	1. 5	0. 0	0. 5	0. 5	変化無し
比較例 1	42. 9	0. 0	2. 5	2. 5	若干黄色に変化
比較例 2	39. 2	0. 0	3. 0	3. 0	若干黄色に変化
比較例 3	1. 6	0. 0	15. 4	15. 4	黄色に変化
比較例 4	47. 0	0. 0	20. 3	20. 3	黄色に変化
比較例 5	1. 6	0. 0	25. 1	25. 1	黄色に変化

10

【0080】

表 3 の結果より、本発明の光学フィルム用添加剤を配合したセルロースエステルフィルムは、透明性に優れ（濁度 1. 5 以下）、高温・高湿条件下に長時間放置したときでも紫外線吸収能が低下することがなく、紫外線吸収性の指標である 350 nm での光透過率変化（% T）が 0. 5 % 以下であった。且つ又、フィルム表面をアルカリ水溶液でケン化処理した際に黄変しないものであった。さらに、その性能は、紫外線吸収剤無添加のフィルムと同等であり、偏光板保護フィルムとして十分な性能を備えていた。

20

【0081】

それに対し、ハロゲン系モノマーを共重合していない従来的高分子紫外線吸収剤（比較例 1）は、紫外線吸収能は一応有るが、セルロースエステルフィルムとの相溶性が劣り、且つ又、フィルム表面をアルカリ水溶液でケン化処理した際に黄変した。また、市販の紫外線吸収剤（比較例 4、5）は、紫外線吸収特性（耐久性）が不十分であり、且つ又、フィルム表面をアルカリ水溶液でケン化処理した際に黄変した。

30

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 L	1/10	(2006.01)	C 0 8 L 1/10
G 0 2 B	5/30	(2006.01)	G 0 2 B 5/30
G 0 2 F	1/1335	(2006.01)	G 0 2 F 1/1335 5 1 0

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開平 0 4 - 2 8 8 3 8 7 (J P , A)
 特開平 1 0 - 2 7 9 5 2 9 (J P , A)
 特開平 0 9 - 1 8 3 8 1 3 (J P , A)
 特開平 0 6 - 0 8 8 0 6 6 (J P , A)
 特開平 1 1 - 2 6 3 7 1 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 0 3 1 7 1 5 (J P , A)
 特開平 0 6 - 1 4 8 4 3 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
 C 0 8 F 2 0 / 0 0 - 2 2 / 4 0
 W P I
 C A p l u s (S T N)
 R E G I S T R Y (S T N)