

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6021686号
(P6021686)

(45) 発行日 平成28年11月9日(2016.11.9)

(24) 登録日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 5/18 (2006.01)

C O 8 J 5/18 C E Y

G O 2 B 5/30 (2006.01)

G O 2 B 5/30

C O 8 L 33/00 (2006.01)

C O 8 L 33/00

G O 2 F 1/1335 (2006.01)

G O 2 F 1/1335 5 1 O

B 3 2 B 27/30 (2006.01)

B 3 2 B 27/30 A

請求項の数 25 (全 51 頁)

(21) 出願番号 特願2013-34447 (P2013-34447)

(22) 出願日 平成25年2月25日(2013.2.25)

(62) 分割の表示 特願2008-145086 (P2008-145086)
の分割

原出願日 平成20年6月2日(2008.6.2)

(65) 公開番号 特開2013-136773 (P2013-136773A)

(43) 公開日 平成25年7月11日(2013.7.11)

審査請求日 平成25年3月25日(2013.3.25)

前置審査

(73) 特許権者 306037311

富士フイルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74) 代理人 110000109

特許業務法人特許事務所サイクス

(72) 発明者 竹上 竜太

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フ
イルム株式会社内

審査官 大村 博一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリルフィルムおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

厚みが20～60μmであり、

40～90におけるフィルム長手方向(MD)と幅方向(TD)の熱膨張係数がと
もに40～100ppm/であり、

面内方向のレターデーション(Re)が-3～3nmであり、

厚み方向のレターデーション(Rth)が0～-30nmであり、

全光線透過率が91～94%であり、

25におけるフィルム長手方向(MD)と幅方向(TD)の弾性率がともに2500
～4000MPaであり、

アクリル樹脂を含み、

前記アクリル樹脂が共重合成分としてスチレン、核アルキル置換スチレン、-アルキ
ル置換スチレンからなる群の少なくとも1種を含有し、

単層であることを特徴とするアクリルフィルム。

【請求項2】

25におけるフィルム長手方向(MD)と幅方向(TD)の弾性率がともに2800
～3800MPaである請求項1に記載のアクリルフィルム。

【請求項3】

25におけるフィルム長手方向(MD)と幅方向(TD)の弾性率がともに2800
～3700MPaである請求項2に記載のアクリルフィルム。

【請求項 4】

厚みが $20 \sim 60 \mu\text{m}$ であり、
 $40 \sim 90$ におけるフィルム長手方向 (MD) と幅方向 (TD) の熱膨張係数がとも
 もに $40 \sim 100 \text{ ppm/}$ であり、
 面内方向のレターデーション (Re) が $-3 \sim 3 \text{ nm}$ であり、
厚み方向のレターデーション (Rth) が $0 \sim -30 \text{ nm}$ であり、
 25 におけるフィルム長手方向 (MD) の破断伸度が $15 \sim 38 \%$ であり、
 アクリル樹脂を含み、
 前記アクリル樹脂が共重合成分としてスチレン、核アルキル置換スチレン、 α -アルキ
 ル置換スチレンからなる群の少なくとも 1 種を含有し、
 単層であることを特徴とするアクリルフィルム。

10

【請求項 5】

25 におけるフィルム幅方向 (TD) の破断伸度が $15 \sim 55 \%$ である請求項 4 に記
 載のアクリルフィルム。

【請求項 6】

25 におけるフィルム長手方向 (MD) の破断伸度が $20 \sim 38 \%$ である請求項 4 ま
 たは 5 に記載のアクリルフィルム。

【請求項 7】

厚みが $20 \sim 60 \mu\text{m}$ であり、
 $40 \sim 90$ におけるフィルム長手方向 (MD) と幅方向 (TD) の熱膨張係数がと
 もに $40 \sim 100 \text{ ppm/}$ であり、
 面内方向のレターデーション (Re) が $-3 \sim 3 \text{ nm}$ であり、
厚み方向のレターデーション (Rth) が $0 \sim -30 \text{ nm}$ であり、
 アクリル樹脂を含み、
 前記アクリル樹脂が共重合成分としてスチレン、核アルキル置換スチレン、 α -アルキ
 ル置換スチレンからなる群の少なくとも 1 種を含有し、
 単層であるアクリルフィルムであって、
 前記アクリルフィルムの片端あるいは両端に厚みだし加工 (ナーリング処理) 部を有す
 ることを特徴とするアクリルフィルム。

20

【請求項 8】

前記厚みだし加工部の凹凸の高さは $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ であり、前記厚みだし加工の幅が
 $1 \text{ mm} \sim 50 \text{ mm}$ である請求項 7 に記載のアクリルフィルム。

30

【請求項 9】

前記厚みだし加工部の凹凸の高さが $3 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ である請求項 7 または 8 に記載の
 アクリルフィルム。

【請求項 10】

前記アクリルフィルムの製膜幅が $1.5 \text{ m} \sim 4.0 \text{ m}$ である請求項 7 ～ 9 のいずれか一
 項に記載のアクリルフィルム。

【請求項 11】

厚みが $20 \sim 60 \mu\text{m}$ であり、
 $40 \sim 90$ におけるフィルム長手方向 (MD) と幅方向 (TD) の熱膨張係数がと
 もに $40 \sim 100 \text{ ppm/}$ であり、
 面内方向のレターデーション (Re) が $-3 \sim 3 \text{ nm}$ であり、
厚み方向のレターデーション (Rth) が $0 \sim -30 \text{ nm}$ であり、
 アクリル樹脂を含み、
 前記アクリル樹脂が共重合成分としてスチレン、核アルキル置換スチレン、 α -アルキ
 ル置換スチレンからなる群の少なくとも 1 種を含有し、
 単層であり、
 光学異方性層を設けたことを特徴とするアクリルフィルム。

40

【請求項 12】

50

厚みが 20 ~ 60 μm であり、
 40 ~ 90 におけるフィルム長手方向 (MD) と幅方向 (TD) の熱膨張係数がとも
 に 40 ~ 100 ppm / であり、
 面内方向のレターデーション (Re) が - 3 ~ 3 nm であり、
厚み方向のレターデーション (Rth) が 0 ~ - 30 nm であり、
 アクリル樹脂を含み、
 前記アクリル樹脂が共重合成分としてスチレン、核アルキル置換スチレン、 - アルキ
 ル置換スチレンからなる群の少なくとも 1 種を含有し、
 単層であり、
 反射防止層を設けたことを特徴とするアクリルフィルム。

10

【請求項 13】

40 ~ 90 における前記アクリルフィルムの長手方向 (MD) と幅方向 (TD) の
 熱膨張係数がともに 50 ~ 100 ppm / である請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載
 のアクリルフィルム。

【請求項 14】

40 ~ 90 における前記アクリルフィルムの長手方向 (MD) と幅方向 (TD) の
 熱膨張係数がともに 60 ~ 100 ppm / である請求項 13 に記載のアクリルフィルム
 。

【請求項 15】

前記アクリル樹脂が共重合成分として、不飽和カルボン酸無水物類を含有する請求項 1
~ 14 のいずれか一項に記載のアクリルフィルム。

20

【請求項 16】

前記アクリル樹脂が共重合成分として、N - 置換マレイミド単位、ラクトン環単位、グ
ルタル酸無水物単位、無水マレイン酸単位およびグルタリイミド単位からなる群のうち少
なくとも 1 種を含有する請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載のアクリルフィルム。

【請求項 17】

面内方向のレターデーション (Re) の遅相軸が幅方向を向いている請求項 1 ~ 16 の
 いずれか一項に記載のアクリルフィルム。

【請求項 18】

プライマー層を有する請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載のアクリルフィルム。

30

【請求項 19】

前記プライマー層が少なくともセルロース系樹脂を含有する請求項 18 に記載のアクリ
 ルフィルム。

【請求項 20】

請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載のアクリルフィルムを用いた偏光板。

【請求項 21】

ポリビニルアルコールフィルム (PVA フィルム) を有し、
 前記 PVA フィルムの長手方向 (MD) と幅方向 (TD) の熱膨張係数が、それぞれ 4
 0 ~ 90 ppm / と 70 ~ 120 ppm / である請求項 20 に記載の偏光板。

【請求項 22】

セルロースアシレートフィルムを有する請求項 20 または 21 に記載の偏光板。

40

【請求項 23】

請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載のアクリルフィルムまたは請求項 20 ~ 22 のい
 ずれか一項に記載の偏光板を用いた液晶表示装置。

【請求項 24】

IPS または VA 液晶を有する請求項 23 に記載の液晶表示装置。

【請求項 25】

請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載のアクリルフィルムの製造方法であって、
 未延伸アクリルフィルムを MD 延伸および / または TD 延伸する工程を含むアクリルフ
 ィルムの製造方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低熱膨張係数を有し、液晶表示装置に組み込んだ際温度変動による色味変化が小さいアクリルフィルムおよびその製造方法、該フィルムを用いて製造した偏光板、光学補償フィルム、反射防止フィルムおよび液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリメチルメタクリレート（以下「PMMA」と表す）に代表されるアクリル系樹脂は、光線透過率が高いこと、硬度が高く表面光沢に優れること、耐候性に優れること、複屈折が発現し難い、ことを特徴とする。このような特徴から、従来より導光板やプラスチックレンズ等に適用されている。

【0003】

しかし、力学強度や各種耐熱性（ガラス転移温度、熱膨張係数など）に乏しいため、これまでは液晶表示装置、プラズマディスプレイ、有機EL表示装置等に使用される、光学フィルム用途での使用は積極的にはなされていなかった。

【0004】

これら従来の課題を解決するアクリル系樹脂として、近年、耐熱性を有するアクリル系樹脂（以下「耐熱アクリル系樹脂」と称する）としては、分子鎖中に水酸基とエステル基とを有する重合体をラクトン環化縮合反応させることによって得られるラクトン環含有重合体（例えば、特許文献1）や、グルタル酸無水物単位を含有する重合体（例えば、特許文献2）、無水マレイン酸単位を含有する重合体（例えば、特許文献3）など、従来よりも高いガラス転移温度を有するアクリル系樹脂が発明されてきた。しかしながら、これらの耐熱性アクリル系フィルムであっても依然として耐熱性（特に熱膨張係数）や力学強度は光学フィルム用途として十分といえるまでは改良されておらず、さらなる耐熱化や力学強度の改善が望まれている。

特に、光学フィルム用途の中でも、これら従来の耐熱性アクリル系フィルムを液晶表示装置に用いた場合、液晶表示装置を様々な温度条件で用いた際の色味の変動が大きいことが問題であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2007-63541号公報

【特許文献2】特開2006-241263号公報

【特許文献3】特開2007-113109号公報

【特許文献4】特開2007-297615号公報

【特許文献5】特開2008-50550号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者は、液晶表示装置を様々な温度条件で用いた際の色味の変動を生じる原因が、従来公知の耐熱性アクリルフィルムの有する大きな熱膨張係数に由来するアクリルフィルムの寸度変動によるものであることを初めて突き止めた。

【0007】

本発明の第一の目的は、MD方向およびTD方向の熱膨張係数が低く、液晶表示装置に組み込んだ際に温度変動による色味変化が小さいアクリルフィルムおよびその製造方法を提供することである。本発明の第二の目的は、そのようなアクリルフィルムを用いた、偏光板、光学補償フィルム、反射防止フィルムおよび液晶表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の製造方法でアクリルフィルムを製膜することにより、アクリルフィルムの熱膨張係数を低下させ、耐熱性アクリルフィルムを液晶表示装置に組み込んだ際の温度変動に対する寸度安定性を付与することで上記課題を解決することを見出した。また、耐熱性アクリルフィルムにおいても問題なく応用することが可能であることを見出した。すなわち、本発明は、以下の構成によって上記課題を解決するものである。

【 0 0 0 9 】

[1] 40 ~ 90 におけるフィルム長手方向 (M D) と幅方向 (T D) の熱膨張係数がともに 40 ~ 100 p p m / であること特徴とするアクリルフィルム。

[2] 25 におけるフィルム長手方向 (M D) と幅方向 (T D) の弾性率がともに 2500 ~ 4000 M P aであることを特徴とする [1] に記載のアクリルフィルム。

[3] 25 におけるフィルム長手方向 (M D) と幅方向 (T D) の破断伸度がともに 15 ~ 55 %であることを特徴とする [1] または [2] に記載のアクリルフィルム。

[4] 前記アクリルフィルムが、ラクトン環単位、マレイン酸無水物単位またはグルタル酸無水物単位の少なくとも 1 種の単位を含むアクリルポリマーを含有することを特徴とする [1] ~ [3] のいずれか一項に記載のアクリルフィルム。

[5] フィルムの膜厚が 20 ~ 80 μ mであることを特徴とする [1] ~ [4] のいずれか一項に記載のアクリルフィルム。

[6] 全光線透過率が 91 ~ 94 %であり、面内方向のレターデーション (R e) が - 3 ~ 3 n mであり、膜厚方向のレターデーション (R t h) が 0 ~ - 15 n mであることを特徴とする [1] ~ [5] のいずれか一項に記載のアクリルフィルム。

[7] 未延伸アクリルフィルムを延伸する工程を含むアクリルフィルムの製造方法において、前記延伸が、

M D 方向に延伸温度 $T_g - 5 \sim T_g + 30$ 、延伸倍率 50 ~ 300 %および延伸速度 1 ~ 50 % / s e c を満たす条件下で延伸する M D 方向延伸工程と、

T D 方向に延伸温度 $T_g - 5 \sim T_g + 30$ 、延伸倍率 50 ~ 300 %および延伸速度 1 ~ 50 % / s e c を満たす条件下で延伸する T D 方向延伸工程と、

を含むことを特徴とするアクリルフィルムの製造方法 (ここにおいて T_g は前記アクリルフィルムのガラス転移温度 (単位 :) である) 。

[8] 前記 M D 方向延伸工程を下記条件 A ~ C を満たす 2 対のニップロール間にフィルムを通すことにより行うことを特徴とする [7] に記載のアクリルフィルムの製造方法。

条件 A : 下流のニップロールの周速が上流のニップロールの周速より速い。

条件 B : 2 対のニップロール間の温度が $T_g - 5 \sim T_g + 30$ である。

条件 C : ニップロール間の間隔 (L) と延伸前のフィルム幅 (W) の比 (L / W) が 2 を超え 50 以下である。

[9] 前記 T D 延伸工程において、 T D 方向のフィルム端をクリップで把持して T D 方向に延伸し、かつ、該クリップの T D 延伸開始部における温度を $T_g - 30 \sim T_g + 10$ とすることを特徴とする [7] または [8] に記載のアクリルフィルムの製造方法。

[10] M D 方向の延伸倍率 / T D 方向の延伸倍率の比が 0 . 85 ~ 1 . 15 であることを特徴とする [7] ~ [9] のいずれか一項に記載のアクリルフィルムの製造方法。

[11] [7] ~ [10] のいずれか一項に記載のアクリルフィルムの製造方法で製造されたことを特徴とする [1] ~ [6] のいずれか一項に記載のアクリルフィルム。

[12] [1] ~ [6] または [11] のいずれか一項に記載のアクリルフィルムを用いたことを特徴とする偏光板。

[13] セルロースアシレートフィルムを有することを特徴とする [12] に記載の偏光板。

[14] [1] ~ [6] または [11] のいずれか一項に記載のアクリルフィルムを用いたことを特徴とする光学補償フィルム。

[15] [1] ~ [6] または [11] のいずれか一項に記載のアクリルフィルムを用いたことを特徴とする反射防止フィルム。

10

20

30

40

50

[1 6] [1] ~ [6] または [1 1] のいずれか一項に記載のアクリルフィルムを用いたことを特徴とする液晶表示装置。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明のアクリルフィルムによれば、従来のアクリルフィルムの長所を損なわずに、偏光板の温度変動による寸度安定性を向上させることができ、液晶表示装置の色味の温度変動が抑制できる。さらに、本発明のアクリルフィルムは、全光線透過率、レターデーションなどの光学特性も良好であり、特にIPS用の液晶表示装置に用いた場合に色味の温度変化がさらに改善する。また、本発明のアクリルフィルムは、破断伸度も好適な範囲であるためリサイクル時におけるリワーク性が向上し、産業上の利用可能性が高い。一方、本発明のアクリルフィルムの製造方法によれば、MD方向およびTD方向の熱膨張係数が低く、上記良好な性質を有する本発明のアクリルフィルムを製造することが可能である。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

以下において、本発明のアクリルフィルム、その製造方法、偏光板、光学補償フィルム、反射防止フィルムおよび液晶表示装置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。

20

【 0 0 1 2 】

また、本明細書中において、特に特定しない場合は「アクリルフィルム」はメタクリル系フィルムおよびアクリル系フィルムを表す。一方、「(メタ)アクリレート」はアクリレートおよびメタクリレートを表し、「(メタ)アクリル」はアクリルおよびメタクリルを表す。

【 0 0 1 3 】

〔アクリル樹脂〕

本発明のアクリル樹脂とは、主成分として、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸の誘導体を重合して得られる樹脂およびその誘導体を含有する樹脂であり、本発明の効果を損なわない限り特に限定されずに公知の(メタ)アクリル酸系熱可塑性樹脂を用いることができる。前記(メタ)アクリル酸の誘導体としては、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステルを挙げることができる。前記メタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸 ϵ -ブチルシクロヘキシル、メタクリル酸メチル等をあげることができる。前記アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸2-エチルヘキシル等を挙げることができる。

30

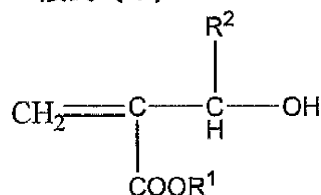
その他の(メタ)アクリル酸の誘導体であるアクリル樹脂として、例えば、下記一般式(1)で表される構造のものを挙げることができる。

【 0 0 1 4 】

【化1】

40

一般式(1)



【 0 0 1 5 】

前記一般式(1)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～20の有機残基を示す。有機残基とは、具体的には、炭素数1～20の直鎖状、分枝鎖状、も

50

しくは環状のアルキル基を示す。

本発明のアクリル樹脂としては、(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tert-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(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-ペンタヒドロキシエキシルおよび(メタ)アクリル酸2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチルが好ましく、熱安定性に優れる点で(メタ)アクリル酸メチル(以下MMAともいう)がより好ましい。本発明のアクリル樹脂は、アクリル樹脂1種の単重合体であっても、アクリル樹脂2種以上の共重合体であっても、少なくとも1種のアクリル樹脂とその他の樹脂の共重合体であってもよいが、温度変動による偏光板の寸度安定性を向上させ、液晶表示装置の色味変化を減少させる観点からアクリル樹脂とその他の樹脂の共重合体との共重合体であることが好ましい。

【0016】

(共重合成分)

本発明のアクリル樹脂に共重合可能なアクリル樹脂以外の単量体としては、スチレン及びo-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、p-エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン等の核アルキル置換スチレン、-メチルスチレン、-メチル-p-メチルスチレン等の-アルキル置換スチレン等の芳香族ビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル類、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド類、ラクトン環単位、グルタル酸無水物単位、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸無水物類、マレイン酸等の不飽和酸類、グルタルイミド単位等が挙げられる。これらの中でも、温度変動による偏光板の寸度安定性を向上させ、液晶表示装置の色味変化を減少させる観点から、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドおよびN-メチルマレイミドなどのN-置換マレイミド、ラクトン環単位、グルタル酸無水物単位、無水マレイン酸単位およびグルタルイミド単位などが好ましく、ラクトン環単位、無水マレイン酸単位またはグルタル酸無水物単位がより好ましい。すなわち、本発明のアクリルフィルムのガラス転移温度(以下T_gともいう)を、偏光板に組み込む際に一般的に併用されるTACフィルム(トリアセチルセルロースフィルムであり、例えば富士フィルム(株)製フジタックT-60が挙げられる)と同等のT_gとすることにより、温度変動による偏光板の寸度安定性がさらに向上し、液晶表示装置の色味変化開始温度を向上させることができる。

【0017】

温度変動による偏光板の寸度安定性を向上させ、液晶表示装置の色味変化を減少させる観点から、ガラス転移温度が高く、耐熱性の高い、ラクトン環単位、マレイン酸無水物単位またはグルタル酸無水物単位を含むことが好ましく、ラクトン環単位、マレイン酸無水物単位またはグルタル酸無水物単位の少なくとも1種の単位を含むことがより好ましい。

【0018】

(ラクトン環単位)

ラクトン環構造が重合体の分子鎖中(重合体の主骨格中は主鎖中ともいう)に形成されることにより、共重合体であるアクリル樹脂に高い耐熱性が付与され、かつ、T_gも高くなるため好ましい。また、耐熱性向上およびフィルム製造時の泡やシルバーストリーク抑制の観点から、ラクトン環構造を導く環化縮合反応の反応率は十分に高いことが好ましい。

【0019】

本発明においてアクリル樹脂との共重合に用いられる前記ラクトン環単位としては、特に制限はないが、特開2007-297615号、特開2007-63541号、特開2007-70607号、特開2007-100044号、特開2007-254726号、特開2007-254727号、特開2007-261265号、特開2007-293272号、特開2007-297619号、特開2007-316366号、特開2008-9378号、特開2008-76764号等の各公報に記載のものを挙げることができる。なお、これらは本発明を限定するものではなく、これらは単独でまたは二種以上組

み合わせて使用できる。

【 0 0 2 0 】

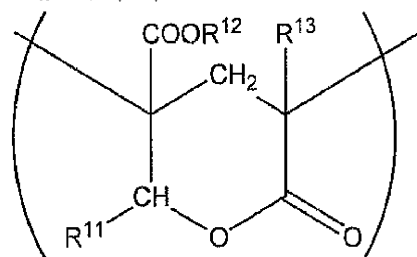
主鎖中のラクトン環単位の構造は、4～8員環であることが好ましく、構造の安定性から5～6員環であることがより好ましく、6員環であることが特に好ましい。主鎖中のラクトン環単位の構造が6員環である場合、下記一般式(2)で表される構造や特開2004-168882号公報で表される構造などが挙げられるが、主鎖にラクトン環単位の構造を導入する前の重合体を合成する上において重合収率が高い点や、ラクトン環構造の含有割合の高い重合体を高い重合収率で得易い点や、メタクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル酸エステルとの共重合性が良い点で、下記一般式(2)で表される構造であることが特に好ましい。

10

【 0 0 2 1 】

【化2】

一般式(2)



20

【 0 0 2 2 】

前記一般式(2)中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～20の有機残基を表す。

前記有機残基は、炭素数が1～20の範囲内であれば特に限定されないが、例えば、直鎖若しくは分岐状のアルキル基、直鎖若しくは分岐状のアルキレン基、アリール基、-OAc基、-CN基などが挙げられる。また、有機残基は酸素原子を含んでいてもよい。

前記 $R^{11} \sim R^{13}$ の炭素数は1～10であることが好ましく、1～5であることがより好ましい。

【 0 0 2 3 】

ラクトン環単位含有アクリル樹脂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を得た後に、得られた重合体を加熱処理することによりラクトン環構造を重合体導入するラクトン環化縮合工程を行うことによってラクトン環含有重合体を得ることができる。

30

【 0 0 2 4 】

(無水マレイン酸単位)

無水マレイン酸構造が重合体の分子鎖中(重合体の主骨格中)に形成されることにより、共重合体であるアクリル樹脂に高い耐熱性が付与され、かつ、Tgも高くなるため好ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明においてアクリル樹脂との共重合に用いられる前記無水マレイン酸単位としては、特に制限はないが、特開2007-113109号、特開2003-292714号、特開平6-279546号、特開2007-51233号、特開2001-270905号、特開2002-167694号、特開2000-302988号、特開2007-113110号、特開2007-11565号の各公報に記載のものや、マレイン酸変性樹脂を挙げることができる。なお、これらは本発明を限定するものではない。この中でも、特開2007-113109号公報に記載の樹脂およびマレイン酸変性MAS樹脂(メタクリル酸メチル-アクリロニトリル-スチレン共重合体、例えば旭化成ケミカルズ(株)製デルベット980N)を好ましく使用することができる。なお、これらは本発明を限定するものではなく、これらは単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。また、無水マ

40

50

レイン酸単位を含むアクリル樹脂を製造する方法は特に制限がなく公知の方法を用いることができる。

【 0 0 2 6 】

前記マレイン酸変性樹脂としては、得られるポリマー中に無水マレイン酸単位が含まれるものであれば制限はなく、例えば、（無水）マレイン酸変性 M S 樹脂、（無水）マレイン酸変性 M A S 樹脂（メタクリル酸メチル - アクリロニトリル - スチレン共重合体）、（無水）マレイン酸変性 M B S 樹脂、（無水）マレイン酸変性 A S 樹脂、（無水）マレイン酸変性 A A 樹脂、（無水）マレイン酸変性 A B S 樹脂、エチレン - 無水マレイン酸共重合体、エチレン - （メタ）アクリル酸 - 無水マレイン酸共重合体、無水マレイン酸グラフトポリプロピレンなどが挙げられる。

10

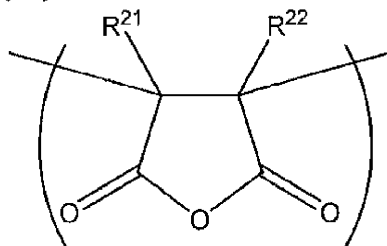
【 0 0 2 7 】

前記無水マレイン酸単位は、下記一般式（ 3 ）で表される構造である。

【 0 0 2 8 】

【 化 3 】

一般式（ 3 ）



20

前記一般式（ 3 ）中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 20 の有機残基を表す。

前記有機残基は、炭素数が 1 ~ 20 の範囲内であれば特に限定されないが、例えば、直鎖若しくは分岐状のアルキル基、直鎖もしくは分岐状のアルキレン基、アリール基、- O A c 基、- C N 基などが挙げられる。また、有機残基は酸素原子を含んでいてもよい。

前記 R^{21} および R^{22} の炭素数は 1 ~ 10 であることが好ましく、1 ~ 5 であることがより好ましい。

30

【 0 0 2 9 】

前記 R^{21} および R^{22} がそれぞれ水素原子を表す場合は、固有複屈折を調整する観点から、さらにその他の共重合成分を含むことも好ましい。このような 3 元系以上の耐熱性アクリル樹脂として、例えば、メタクリル酸メチル - 無水マレイン酸 - スチレン共重合体を好ましく用いることができる。

【 0 0 3 0 】

（グルタル酸無水物単位）

グルタル酸無水物構造が重合体の分子鎖中（重合体の主骨格中）に形成されることにより、共重合体であるアクリル樹脂に高い耐熱性が付与され、かつ、 T_g も高くなるため好ましい。

40

本発明においてアクリル樹脂との共重合に用いられる前記無水マレイン酸単位としては、特に制限はないが、特開 2 0 0 6 - 2 4 1 2 6 3 号、特開 2 0 0 4 - 7 0 2 9 0 号、特開 2 0 0 4 - 7 0 2 9 6 号、特開 2 0 0 4 - 1 2 6 5 4 6 号、特開 2 0 0 4 - 1 6 3 9 2 4 号、特開 2 0 0 4 - 2 9 1 3 0 2 号、特開 2 0 0 4 - 2 9 2 8 1 2 号、特開 2 0 0 5 - 3 1 4 5 3 4 号、特開 2 0 0 5 - 3 2 6 6 1 3 号、特開 2 0 0 5 - 3 3 1 7 2 8 号、特開 2 0 0 6 - 1 3 1 8 9 8 号、特開 2 0 0 6 - 1 3 4 8 7 2 号、特開 2 0 0 6 - 2 0 6 8 8 1 号、特開 2 0 0 6 - 2 4 1 1 9 7 号、特開 2 0 0 6 - 2 8 3 0 1 3 号、特開 2 0 0 7 - 1 1 8 2 6 6 号、特開 2 0 0 7 - 1 7 6 9 8 2 号、特開 2 0 0 7 - 1 7 8 5 0 4 号、特開 2 0 0 7 - 1 9 7 7 0 3 号、特開 2 0 0 8 - 7 4 9 1 8 号、国際公開 W O 2 0 0 5 / 1 0 5

50

9 1 8 号等の各公報に記載のものを使用できる。この中でより好ましいのが特開 2 0 0 8 - 7 4 9 1 8 号公報に記載のものである。なお、これらは本発明を限定するものではなく、これらは単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。

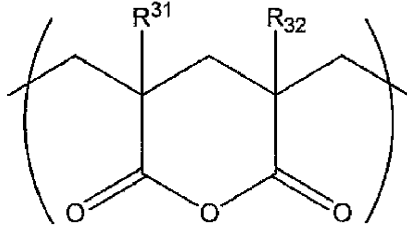
【 0 0 3 1 】

前記グルタル酸無水物単位は、下記一般式 (4) で表される構造である。

【 0 0 3 2 】

【 化 4 】

一般式 (4)



10

【 0 0 3 3 】

前記一般式 (4) 中、 R^{31} および R^{32} は、同一または相異なる水素原子または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す。

【 0 0 3 4 】

前記 R^{31} および R^{32} の炭素数は 1 ~ 1 0 であることが好ましく、1 ~ 5 であることがより好ましい。

20

【 0 0 3 5 】

このようなグルタル酸無水物単位を含むアクリル樹脂は、グルタル酸無水物単位を与える不飽和カルボン酸単量体と不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体とを共重合体とした後、該共重合体を適当な触媒の存在下あるいは非存在下で加熱し、脱アルコールおよび/または脱水による分子内環化反応を行わせることにより製造することができる。

【 0 0 3 6 】

(その他の共重成分)

また、前記アクリル系樹脂は、耐熱性を損なわない範囲で共重合可能なその他の単量体成分を共重合した単位を有していても良い。共重合可能なその他の単量体成分としては、具体的にはスチレン、*o*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレンおよび *p*-*t*-ブチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、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、スチレン-*p*-グリシジルエーテル、*p*-グリシジルスチレン、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、*N*-フェニルマレイミド、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、メタクリル酸フェニルアミノエチル、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、*p*-アミノスチレン、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、2-スチリル-オキサゾリン、アクリロニトリル等のニトリル系単量体、酢酸ビニル等のビニルエステル類、グルタルイミド単位等が挙げられる。

30

40

【 0 0 3 7 】

本発明のアクリル樹脂は、前記ラクトン環単位を含むアクリル樹脂、前記無水マレイン酸単位を含むアクリル樹脂および前記グルタル酸無水物単位を含むアクリル樹脂が好ましく、前記ラクトン環単位を含むアクリル樹脂および前記無水マレイン酸単位を含むアクリル樹脂がより好ましい。

50

【 0 0 3 8 】

一般にアクリル樹脂は熱分解しやすいことが知られており、ラクトン環単位を含むアクリル系樹脂、無水マレイン酸単位を含むアクリル系樹脂およびグルタル酸無水物単位を含むアクリル系樹脂は一般的なアクリル樹脂よりもさらに熱分解しやすい。一方、ラクトン環単位を含むアクリル系樹脂、無水マレイン酸単位を含むアクリル系樹脂およびグルタル酸無水物単位を含むアクリル系樹脂は一般的なアクリル樹脂は T_g が高く、かつ光線透過率も高いという物性を有しているため、液晶表示装置用の材料として好ましい。

【 0 0 3 9 】

このような熱分解し易いアクリル系樹脂、中でもさらに熱分解し易いラクトン環単位を含むアクリル系樹脂、無水マレイン酸単位を含むアクリル系樹脂およびグルタル酸無水物単位を含むアクリル系樹脂に対し、本発明のアクリルフィルムの製造方法によれば、本発明の好ましい範囲の R_e 、 R_{th} のアクリルフィルムを得ることができる。すなわち、熱分解しやすい樹脂を用いてフィルムを製膜する場合は熔融温度を上げられないために高粘度の状態で製膜する必要があり、高粘度のメルトを用いて製膜するとダイ出口で大きな力で延伸されたり、タッチ・チルロール間で大きな力でズリが加えられやすい。その結果、従来のアクリルフィルムの製造方法では、好ましい R_e および R_{th} の範囲を超えてしまう。これに対し、本発明のアクリルフィルムの製造方法を用いることで、高粘度のアクリル樹脂から好適な R_e および R_{th} の範囲に制御された本発明のアクリルフィルムを得ることができる。

【 0 0 4 0 】

本発明のアクリル樹脂は、アクリル樹脂を構成する全モノマー中にMMA単位（モノマー）を30モル%以上含むものが好ましく、30～80モル%含むものがより好ましい。また、MMA以外にラクトン環単位、無水マレイン酸単位またはグルタル酸無水物単位の少なくとも1種の単位を含むことがより好ましい。前記ラクトン環単位、無水マレイン酸単位およびグルタル酸無水物単位は、アクリル樹脂を構成する全モノマー中に5モル%～60モル%含まれることが好ましく、10モル%～50モル%含まれることがより好ましい。

【 0 0 4 1 】

本発明のアクリル樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は105～170が好ましく、より好ましくは110～160、さらに好ましくは115～150である。これらの熔融粘度は230において1%の歪を1Hzで与えた際に500Pa・s～10000Pa・sが好ましく、より好ましくは800Pa・s～7000Pa・s、さらに好ましくは1000Pa・s～5000Pa・sである。

【 0 0 4 2 】

本発明のアクリル樹脂の重量平均分子量は、好ましくは1,000～2,000,000の範囲内、より好ましくは5,000～1,000,000の範囲内、さらに好ましくは10,000～500,000の範囲内、特に好ましくは50,000～500,000の範囲内である。

【 0 0 4 3 】

（添加剤）

本発明のアクリル樹脂には種々の添加剤を併用することも好ましい。このような添加剤としては、可塑剤、安定剤、マット剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、レターデーション調整剤などを挙げることができる。

【 0 0 4 4 】

前記可塑剤としては、アルキルフタルリルアルキルグリコレート類、リン酸エステル類、カルボン酸エステル類、多価アルコール類を挙げることができ、その中でも耐熱性および耐衝撃性の観点から、リン酸エステル類、カルボン酸エステル類が好ましい。

前記可塑剤の添加量は0～20質量%であることが好ましく、0～15質量%であることが好ましく、0～10質量%であることが特に好ましい。

【 0 0 4 5 】

前記安定剤としては、ホスファイト系安定剤（例えばトリス（４－メトキシ－３，５－ジフェニル）フォスファイト、トリス（ノニルフェニル）フォスファイト、トリス（２，４－ジ－tert－ブチルフェニル）フォスファイト）、フェノール系安定剤（たとえば、２，６－ジ－tert－ブチル－４－メチルフェノール、２，２－メチレンビス（４－エチル－６－tert－ブチルフェノール）、２，５－ジ－tert－ブチルヒドロキノン、ペンタエリスリチルトetraキス〔３－（３，５－ジ－tert－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオレート、４，４－チオビス－（６－tert－ブチル－３－メチルフェノール）、１，１’－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、オクタデシル－３－（３，５－ジ－tert－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオレート〕、エポキシ化合物、チオエーテル化合物を挙げることができ、その中でも耐熱性・熱着色の観点から、フェノール系安定剤が好ましい。

10

【００４６】

前記安定剤の添加量は０～３質量％であることが好ましく、０．１～１質量％であることが好ましく、０．１～０．５質量％であることが特に好ましい。

【００４７】

前記マツト剤としては、シリカ、チタニア、ジルコニア、アルミナ、炭酸カルシウム、クレイ等の無機微粒子、架橋アクリル、架橋スチレン等の有機微粒子、さらに特開２００８－９３７８号、特開２００８－７４９１８号各公報に記載の弾性有機微粒子を挙げることができ、その中でもハンドリング性の観点から、無機微粒子および弾性有機微粒子が好ましい。

20

前記マツト剤の添加量は０～１０００ppmであることが好ましく、０～５００ppmであることが好ましく、０～１００ppmであることが特に好ましい。

【００４８】

前記紫外線吸収剤としては、公知の紫外線吸収剤を用いることができ、例えば２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、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〕〕を好ましく用いることができる。

前記紫外線吸収剤の添加量は０～３質量％であることが好ましく、０～２質量％であることが好ましく、０～１．５質量％であることが特に好ましい。

【００４９】

30

（その他の添加剤）

その他の添加剤として、赤外線吸収剤、レターデーション調整剤を添加してもよく、これらの種類は特に制限されない。その他の添加剤の添加量は０～１５質量％であることが好ましく、０～１０質量％であることが好ましく、０～８質量％であることが特に好ましい。

【００５０】

〔アクリルフィルム〕

（レターデーション）

本発明のアクリルフィルムの面内方向の複屈折（Re）は－３～３nmであることが好ましく、－２～２nmであることがより好ましく、－１～１nmであることが特に好ましい。Reの遅相軸はどこを向いていてもかまわないが、より好ましいのが幅方向を向いているものである。

40

【００５１】

本発明のアクリルフィルムの厚み方向の複屈折（Rth）は０～－１５nmであることが好ましく、－１～－１３nmであることがより好ましく、－３～－１０nmであることが特に好ましい。

【００５２】

ここにおいてReはKOBRA 21ADH、またはWR（王子計測機器（株）製）において、波長 nmの光をフィルム法線方向に入射させて測定される。

測定されるフィルムが、１軸または２軸の屈折率楕円体で表されるものである場合には、

50

以下の方法により Rth が算出される。

Rth は、前記 Re を、面内の遅相軸 ($KOBRA\ 21ADH$ 、または WR により判断される) を傾斜軸 (回転軸) として (遅相軸がない場合には、フィルム面内の任意の方向を回転軸とする) のフィルム法線方向に対して法線方向から片側 50 度まで 10 度ステップで各々その傾斜した方向から波長 λ の光を入射させて全部で 6 点測定し、その測定されたレターデーション値と平均屈折率の仮定値および入力された膜厚値を基に $KOBRA\ 21ADH$ または WR が算出する。

上記において、法線方向から面内の遅相軸を回転軸として、ある傾斜角度にレターデーションの値がゼロとなる方向をもつフィルムの場合には、その傾斜角度より大きい傾斜角度でのレターデーション値はその符号を負に変更した後、 $KOBRA\ 21ADH$ 、または WR が算出する。

なお、遅相軸を傾斜軸 (回転軸) として (遅相軸がない場合には、フィルム面内の任意の方向を回転軸とする)、任意の傾斜した 2 方向からレターデーション値を測定し、その値と平均屈折率の仮定値、および入力された膜厚値を基に、以下の式 (A) および式 (B) より Rth を算出することもできる。

【 0053 】

【 数 1 】

$$Re(\theta) = \left[n_x - \frac{n_y \times n_z}{\sqrt{\{n_y \sin(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{n_x}))\}^2 + \{n_z \cos(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{n_x}))\}^2}} \right] \times \frac{\lambda^2}{\cos(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{n_x}))}$$

・・・式 (A)

なお、上記の Re () は法線方向から角度 θ 傾斜した方向におけるレターデーション値をあらわす。

また、式 (A) における n_x は、面内における遅相軸方向の屈折率を表し、 n_y は面内において n_x に直交する方向の屈折率を表し、 n_z は n_x および n_y に直交する方向の屈折率を表す。

【 0054 】

$Rth = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$ ・・・式 (B)

測定されるフィルムが、 1 軸や 2 軸の屈折率楕円体で表現できないもの、いわゆる光学軸 ($optical\ axis$) がないフィルムの場合には、以下の方法により、 Rth は算出される。

Rth は、前記 Re を、面内の遅相軸 ($KOBRA\ 21ADH$ 、または WR 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 -50 度から $+50$ 度まで 10 度ステップで各々その傾斜した方向から波長 λ の光を入射させて 11 点測定し、その測定されたレターデーション値と平均屈折率の仮定値および入力された膜厚値を基に $KOBRA\ 21ADH$ または WR が算出する。

【 0055 】

また、上記の測定において、平均屈折率の仮定値は、ポリマーハンドブック ($JOHN\ WILEY\ \&\ SOONS, INC$)、各種光学フィルムのカatalog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)、シクロオレフィンポリマー (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。これら平均屈折率の仮定値と膜厚を入力することで、 $KOBRA\ 21ADH$ または WR は n_x 、 n_y 、 n_z を算出する。この算出された n_x 、 n_y 、 n_z より $Nz = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ がさらに算出される。

【 0056 】

上記範囲の R_e 、 R_{th} にすることで、色味の視野角依存性が低下することとなり、好ましい。

【0057】

(弾性率)

本発明のアクリルフィルムの25におけるフィルム長手方向(MD)と幅方向(TD)の弾性率は、ともに2500~4000MPaであることが好ましく、MD方向とTD方向ともに2800~3800MPaであることがより好ましく、MD方向とTD方向ともに2800~3700MPaであることが特に好ましい。MD方向とTD方向ともに2500~4000MPaの範囲の弾性率とすることで、TAC同等の弾性率となり、偏光板両面の力学強度のバランスがとれるため、好ましい。

10

【0058】

(破断伸度)

本発明のアクリルフィルムの25におけるフィルム長手方向(MD)と幅方向(TD)の破断伸度は、ともに15~55%であることが好ましく、MD方向とTD方向ともに20~55%であることがより好ましく、MD方向とTD方向ともに30~55%であることが特に好ましい。従来のアクリル性熱可塑性フィルムの破断伸度は数%であるか一方のみが15~55%の範囲であり、MD方向とTD方向の破断伸度がともに15~55%であるようなアクリルフィルムは従来知られていなかった。MD方向とTD方向の破断伸度をともに前記範囲にすることで、リサイクル時にアクリルフィルムを破断することなく偏光板等から剥がすことがはじめて可能となる。すなわち、MD方向とTD方向ともに15~55%とすることで、リサイクル時におけるリワーク性が大幅に向上するため、好ましい。

20

【0059】

(熱膨張係数)

本発明のアクリルフィルムの40~90におけるアクリルフィルムの長手方向(MD)と幅方向(TD)の熱膨張係数は、いずれも40~100ppm/°Cであることが好ましく、50~100ppm/°Cであることがより好ましく、60~100ppm/°Cであることが特に好ましい。ここで、一般的な偏光板用途のTACフィルムおよびPVAフィルムの熱膨張係数は、それぞれ40~90ppm/°Cと70~120ppm/°Cである。TACおよびPVAと同じように熱膨張する本発明のアクリル系フィルムを用いると、温度変動による偏光板の寸度安定性が向上するため好ましい。すなわち、本発明のアクリルフィルムは熱膨張係数を40~100ppm/°Cとすることで、前記アクリルフィルムと、例えば、偏光板用途のTACフィルムおよび偏光子部材のPVAフィルムなどを有する偏光板を液晶表示装置に組み込んだ際に、色味変化開始温度を高くすることができる。なお、本発明のアクリルフィルムを用いた偏光板の態様は上記の態様に限定されるものではない。

30

【0060】

(全光線透過率)

本発明のアクリルフィルムの全光線透過率は、91~94%であることが好ましく、92~94%であることがより好ましい。アクリルフィルムの全光線透過率をこのような範囲とすることで、さらに液晶表示装置に組み込んだ際の色味を向上させることができる。

40

【0061】

(膜厚)

本発明のアクリルフィルムの厚みは温度変動による偏光板の寸度安定性を向上させ、液晶表示装置の色味変化を減少させる観点から、20 μ m~80 μ mであることが好ましく、20~60 μ mであることがより好ましく、30~60 μ mであることが特に好ましい。膜厚を20~80 μ mとして偏光板に組み込む際に一般的に併用されるTACフィルムと同等の厚みとすると、温度変動による偏光板の寸度安定性がさらに向上し、液晶表示装置の色味変化もより抑えることができる。

厚みむらは長手方向、幅方向いずれも0%~3%が好ましく、より好ましくは0%~2%

50

、さらに好ましくは0%～1%である。

【0062】

(製膜幅)

本発明のアクリルフィルムの製膜幅は1.5m～4mであることが好ましく、1.7m～3.5mであることがより好ましく、1.8m～3mであることが特に好ましい。

【0063】

[アクリルフィルムの製造方法]

本発明のアクリルフィルムは以下のような方法で製造することができる。また、本発明の製造方法によれば、本発明のフィルム長手方向と幅方向の熱膨張係数の範囲や、好ましいフィルム長手方向と幅方向の弾性率の範囲、フィルム長手方向と幅方向の破断伸度の範囲、膜厚、Re、Rth、全光線透過率を達成できる。

10

【0064】

本発明のアクリルフィルムの製造方法は、アクリル樹脂をペレットにする工程と、ペレットを混練押出機に投入して熔融してメルトを得る工程と、前記メルトをダイへ供給する工程と、前記ダイからメルトを押出す工程と、前記ダイから押出されたメルトを固化して製膜する工程とを含む。

以下において、本発明のアクリルフィルムの製造方法を詳細に説明する。

【0065】

(熔融製膜法)

本発明のアクリルフィルムは溶液製膜法を用いて製造しても、熔融製膜法を用いて製造しても良いが、熔融製膜法により製造されることが好ましい。熔融製膜法では、あらかじめ樹脂や添加剤を混合してペレット化した後、混練押し機に投入し熔融して熔融樹脂(以下、メルトともいう)を得て、メルトをダイから押し出し、これをキャストイングドラム上で冷却固化し製膜する。

20

本発明で好ましく使用される熔融製膜法では、溶液製膜法と異なり、製膜直前のダイから押し出されたメルトを濾過に掛けることが一般的に好ましくないことが知られている。熔融製膜法では、メルト化したアクリル樹脂が濾過機内に滞留している間にも熱分解が進行してしまうため、濾過器内で熱分解物由来の異物が発生する。すなわち、濾過により却って異物が増加し易い傾向があり、濾過にかけることは好ましくない。したがって、異物をアクリルフィルムにあまり発生させないようにするためには、フィルム製造時に異物の原因となる異物の核を根本的に発生させないような方法でアクリルフィルムを製造することが必要である。

30

【0066】

(ペレット化)

前記アクリル樹脂と前記添加物とは、熔融製膜に先立ち混合してペレット化するのが好ましい。

ペレットは、前記アクリル樹脂と前記添加物を乾燥して含水率を0.1%以下にした混合物を得て、その後前記混合物を押出機に導入して150～300で熔融し、熔融した混合物をヌードル状に押し出し、空気中あるいは水中で固化し裁断することで得られる。また、押出機による熔融後、熔融した前記混合物を水中に口金より直接押し出ながらカットする、アンダーウォーターカット法等によりペレット化を行ってもかまわない。

40

【0067】

前記押出機としては、単軸スクリュウ押出機、非かみ合い型異方向回転二軸スクリュウ押出機、かみ合い型異方向回転二軸スクリュウ押出機、かみ合い型同方向回転二軸スクリュウ押出機などを用いることができる。前記押出機の回転数は10rpm～1000rpmが好ましく、より好ましくは20rpm～700rpmである。前記押出機内における押出滞留時間は10秒以上10分以内が好ましく、より好ましくは20秒間～5分以内である。

【0068】

ペレットの大きさは10mm³～1000mm²であることが好ましく、より好ましくは3

50

0 mm³ ~ 5 0 0 mm³である。

【0069】

(混練溶融)

溶融製膜に先立ちペレット中の水分を減少させることが好ましい。好ましい乾燥温度は40 ~ 200 であり、より好ましくは60 ~ 150 であり、さらに好ましくは80 ~ 130 である。乾燥後のペレット中の含水率は0.5質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以下であることがさらに好ましい。乾燥は空気中で行っても良く、窒素中に行っても良く、真空中で行っても良い。

【0070】

乾燥後のペレットは前記押出機の供給口を介してシリンダー内に供給され、混練および溶融される。シリンダー内は供給口側から順に、供給部、圧縮部、計量部とで構成される。押出機のスクリュウ圧縮比は1.5 ~ 4.5が好ましい。シリンダー内径に対するシリンダー長さの比(L/D)は20 ~ 70が好ましい。シリンダー内径は30 mm ~ 150 mmが好ましい。さらに残存酸素による溶融樹脂の酸化を防止するため、押出機内を不活性(窒素等)気流中、あるいはベント付き押出し機を用い真空排気しながら実施するのも好ましい。

10

【0071】

(濾過)

樹脂中の異物濾過のためブレーカープレート式の濾過やリーフ型ディスクフィルターを組み込んだ濾過装置を設けることが好ましい。濾過は1段で行っても良く多段濾過でもよい。濾過精度は2 μm ~ 15 μmが好ましくさらに好ましくは3 μm ~ 10 μmである。濾材はステンレス鋼を用いることが望ましい。濾材の構成は、線材を編んだもの、金属繊維もしくは金属粉末を焼結したもの(焼結濾材)が使用でき、中でも焼結濾材が好ましい。

20

【0072】

本発明のアクリルフィルムの製造方法における濾過は、原料をスクリュウから押し出した後から、ダイからメルトを押出す前までに行うことが好ましい。ダイから押し出したメルトを濾過することは一般に異物発生の原因となることが知られているためである。

【0073】

(ギアポンプ)

吐出量の変動を減少させ厚み精度を向上させるために、押出機とダイの間にギアポンプを設けることが好ましい。これによりダイ内の樹脂圧力変動巾を±1%以内にできる。ギアポンプによる定量供給性能を向上させるために、スクリュウの回転数を変化させて、ギアポンプ前の圧力を一定に制御する方法も用いることができる。

30

【0074】

(スタチックミキサー)

ダイ端部でのメルトの滞留を抑制するために、スタチックミキサーを押出し機からダイの間のメルト配管に設置することが好ましい。

前記スタチックミキサーは押出し機からダイの間のメルト配管のどこに設置しても良いが、溶融濾過器とダイの間に設置するのがより好ましく、さらに好ましくはダイの入口直前である。

40

前記スタチックミキサーは4枚 ~ 50枚のエレメントを有することが好ましく、より好ましくは5枚 ~ 40枚、さらに好ましくは6枚 ~ 30枚である。配管の中央部に比べ配管壁近傍はメルトの流速が遅く滞留時間が長くなり熱分解物由来の異物が発生しやすい。これに対しスタチックミキサーを用いることで配管内のメルトの攪拌が促され、配管壁のメルトの滞留が抑制されるためである。

前記スタチックミキサーは、長方形の板を30°から360°、より好ましくは60°から240°、さらに好ましくは80°から200°ねじったものを、メルト配管に沿って前記枚数の範囲で装着させることが好ましい。このように構成されたスタチックミキサーをメルトが通ることによって、メルトは回転させられ配管内での攪拌が促される。このようなスタチックミキサーの1枚あたりの長さは特に限定されないが、メルト配管の直径の0.5

50

倍～10倍が好ましく、より好ましくは0.8倍～6倍、さらに好ましくは1.0倍～3倍である。

前記スタックミキサーの材質は特に限定されないが、ステンレススチールを用いるのが好ましく、この上にハードクロムやタングステンカーバイドなどのメッキを施すことがより好ましい。

【0075】

(ダイ)

前記の如く構成された押出機によって熔融され、必要に応じ濾過機、ギアポンプを經由して熔融樹脂がダイに連続的に送られる。ダイはTダイ、フィッシュテールダイ、ハンガーコートダイの何れのタイプでも構わない。

ダイは5～50mm間隔で厚み調整可能であることが好ましい。また下流のフィルム厚み、厚み偏差を計算し、その結果をダイの厚み調整にフィードバックさせる自動厚み調整ダイも有効である。

単層製膜装置以外にも、多層製膜装置を用いて製造も可能である。

このようにして、樹脂が供給口から押出機に入ってからダイから出るまでの滞留時間は3分～40分が好ましく、さらに好ましくは4分～30分である。

【0076】

(ダイのクリアランス)

本発明のアクリルフィルムの製造方法では、ダイリップのクリアランス(C)と製膜後のフィルム厚み(T)の比(C/T)が5～30であることが好ましく、5～25であることがより好ましく、5～22であることがより好ましい。

【0077】

また、前記C/Tの範囲でダイからメルトを押出すことで、本発明のアクリルフィルムの好ましい範囲のReおよびRthに制御できる。熔融樹脂(メルト)はダイから押出された後、固化するまでの間に上記倍率で延伸・薄化が行われ、これが残留歪となり、ReおよびRthを発現させる。前記C/Tの範囲にすることでドロワー比を抑えることとなり、ReおよびRthを好ましい範囲に制御することができる。

【0078】

(ダイ中央の温度およびダイ両端の温度)

本明細書中において、ダイ中央の温度とは、ダイリップとメルト配管の接続部の中間点をダイ全幅に渡って等間隔に20点測定した温度のうち中央部3点の平均値を指す。

また、本明細書中において、ダイ両端の温度とは、ダイリップとメルト配管の接続部の中間点をダイ全幅に渡って等間隔に20点測定した温度のうちダイ両端から各2点(合計4点)の平均値をさす。

【0079】

本発明のアクリルフィルムの製造方法におけるダイ両端の温度は、ダイ中央の温度より0.1～20高いことが好ましい。ダイ両端の温度は、ダイ中央の温度より0.5～15高いことがより好ましく、1～10高くすることがより好ましい。即ちダイ内では、メルトが中央部を通過するパス長より両端を通過するパス長の方が長いため滞留時間が長くなり熱分解が発生し易く、異物となり易い。このためダイの両端を加熱し熔融粘度を下げることでメルトの流動性を上げ滞留時間を短くすることで熱分解に起因する異物の個数を低減できる。ダイ両端の温度がダイ中央の温度より0.5以上高ければメルトの粘度を十分下げることができて、十分に効果が生じ、ダイ両端の温度がダイ中央の温度より15以下高い場合は、熱分解が進行し過ぎないため異物が減少して好ましい。

【0080】

なお、好ましいダイ中央部の温度は $T_g + 70 \sim T_g + 170$ であり、より好ましくは $T_g + 80 \sim T_g + 160$ であり、さらに好ましくは $T_g + 90 \sim T_g + 150$ である。

このようなダイ中央の温度およびダイ両端の温度の温度調整はダイの幅方向に分割したヒーターを取り付け、各々の温度を調整することで達成できる。好ましい分割数は3～20

10

20

30

40

50

である。

【 0 0 8 1 】

(ダイの温度およびダイリップの温度)

本明細書中において、ダイの温度とはダイリップとメルト配管の接続部の中間点をダイ全幅に渡って等間隔に 10 点測定した温度の平均値を指す。

本明細書中において、ダイリップの温度とはダイリップの表面温度をダイ幅方向に渡って等間隔に 10 点測定した温度の平均値を指す。

【 0 0 8 2 】

本発明のアクリルフィルムの製造方法において、ダイリップの温度をダイの温度より 1 ~ 30 高くすることが好ましく、2 ~ 26 高くすることがより好ましく、3 ~ 22 高くすることが特に好ましい。

10

【 0 0 8 3 】

ダイリップの温度をダイの温度より上記の温度だけ高くすることで、ダイから出たメルトの温度が高くなり、ダイから出た後の延伸・薄化を行い易くなる。さらにメルトが高温のままキャストロールに達するため、キャストロールとタッチロールで形成する面内方向のレターデーションの測定角依存性()も発現し易くすることができ、アクリルフィルムの好ましい の範囲に制御することができることとなり好ましい。

【 0 0 8 4 】

また、ダイリップの温度をダイの温度より上記の温度だけ高くすることで、アクリル樹脂メルトを少しだけ熱分解させて黄変させ、波長分散を本発明のアクリルフィルムの範囲にすることができることとなり好ましい。

20

【 0 0 8 5 】

ダイリップの温度をダイの温度より上記の温度だけ高くすることで、ダイ出口のメルトの粘度を低下させ、ダイリップでの内圧上昇を抑制し膨張を抑制できる。

【 0 0 8 6 】

ダイリップの温度をダイの温度より上記の温度だけ高くすることで、製膜速度を高めることができ、生産性が高まることとなり好ましい。高速製膜で問題になるのは、メルトがキャストロールに接触するとき空気を持ち込み、メルトがキャストロールに密着できず厚みむらを増大するためである。このため、上記のようにダイリップの温度をダイの温度より上記の温度だけ上げることでメルトの粘性を上げ、キャストロールへの密着を改良できる。このような効果はアクリル系樹脂において特に顕著である。

30

【 0 0 8 7 】

ダイリップの温度をダイの温度より 1 ~ 15 高くすることで前記の効果を十分に生じさせることができ、好ましい。一方、ダイリップの温度をダイの温度より 15 以下だけ高くすることでアクリル樹脂の熱分解を適度な範囲に抑え、熱分解に起因する 1 μ m ~ 10 mm の異物を 3 個 / m² 以下にすることができ、好ましい。

【 0 0 8 8 】

このようなダイリップの昇温は、ダイリップ近傍に棒状のヒーターを設置することができる。加熱するリップ部の幅は 0.5 cm ~ 20 cm が好ましく、より好ましくは 1 cm ~ 10 cm、さらに好ましくは 1.5 cm ~ 5 cm である。

40

【 0 0 8 9 】

このような方法によりリップ近傍のみを加熱することができ、これによりアクリル樹脂の加熱時間を最小限にし、特に熱分解による異物発生を抑制することができる。

【 0 0 9 0 】

(キャスト)

ダイよりシート上に押し出された溶融樹脂(メルト)をキャストロール(以下、チルロールともいう)上で冷却固化し、フィルムを得る。

この時、ダイとキャストロールの間を遮蔽し風の影響を抑制することが好ましい。

メルトがキャストロールに接触する際、静電印加法、エアナイフ法、エアーチャンバー法、バキュームノズル法、タッチロール法等を用い、キャストロールとメルトとの密着を上

50

げることが好ましく、中でもタッチロール法が好ましい。このような密着向上法はメルトの全面に実施してもよく、一部に実施してもよい。

【0091】

(タッチロール法)

本発明においてチルロールとは、ダイから押し出されたメルトが最初に接触するキャストロールのことをいい、タッチロールとは、前記チルロールに対向して設置したロールをいう。設置することがより好ましく、前記タッチロールと前記チルロールの間にダイから押し出したメルトを通し、成型しながら冷却固化させることが特に好ましい。このようなタッチロール法を用いることで、熱膨張係数を本発明の範囲に制御することができる。なお、以下においてキャストロールという場合は、前記チルロールと、複数キャストロールが存在する場合の2番目以降のキャストロールとを含む。

10

【0092】

(タッチ圧)

本発明において、タッチ圧とは、タッチロールを押し付けている力をフィルムとタッチロールの接触面積で割った値である。タッチ圧は0.1MPa~10MPaであることが好ましく、0.3MPa~7MPaであることがより好ましく、0.5MPa~3MPaであることが特に好ましい。なお、従来一般的に用いられているタッチロールの面圧は30MPa程度である。

【0093】

(タッチロール)

このような弱いタッチ圧を実現するには、タッチロールは通常の剛性の高いものではなく、弾性を有するものが好ましい。このためには、ロールの外筒厚みを通常のロールよりも薄くすることが必要であり、外筒の肉厚Zは、0.05mm~7.0mmが好ましく、より好ましくは0.2mm~5.0mm、さらに好ましくは0.3mm~3.5mmである。

20

【0094】

前記アクリルフィルムを製造する方法におけるタッチロールおよびキャストロールの表面は、算術平均高さRaが100nm以下、好ましくは50nm以下、さらに好ましくは25nm以下である。このようなRaのタッチロールおよびキャストロールを用いて製膜することで、適度な表面凹凸を持つ前記アクリルフィルムを製膜できる。

30

前記タッチロールおよびキャストロールの材質は金属であることが好ましく、より好ましくはステンレスである。また、タッチロールおよびキャストロールの表面に金属メッキを行ったタッチロールおよびキャストロールも好ましい。タッチロールおよびキャストロールの表面が金属であればタッチロールおよびキャストロールのRaを100nm以下にすることが容易となるため好ましい。

【0095】

前記タッチロールは、例えば、特開平11-314263号公報、特開2002-36332号公報、特開平11-235747号公報、国際公開第97/28950号パンフレット、特開2004-216717号公報、特開2003-145609号公報記載のものを利用できる。

40

【0096】

前記キャストロールは複数本用いて徐冷することがより好ましい(このうち前記タッチロールを用いるのは最上流側(ダイに近い方)の最初のキャストロール、すなわちチルロール、にタッチさせるように配置する)。一般的には2~6本の冷却ロールを用いることが比較的好く行われているが、この限りではない。ロールの直径は100mm~1500mmが好ましく、より好ましくは150mm~1000mmである。複数本あるロールの間隔は、面間で0.3mm~300mmが好ましく、より好ましくは、1mm~100mm、さらに好ましくは3mm~30mmである。

【0097】

ダイから押し出されたメルトを3連以上の多連式キャストロール上で固化する際に、キャス

50

トロールの温度パターンが、下流側ロール温度が上流側ロールより $1 \sim 15$ 低いことが好ましく、 $1 \sim 10$ 低いことがより好ましく、 $2 \sim 8$ 低いことが特に好ましい。

このように、多連式キャストロールの温度分布の設定により、製膜するアクリルフィルムを徐冷することにより、パッキング密度の向上を促進することができる。そのため、得られるアクリルフィルムの湿度膨張係数、熱膨張係数および R_a を本発明の範囲に制御しやすくなることができる。また、得られるアクリルフィルムの両面の物性をより均一化することや、アクリルフィルム内の残存ひずみを解消しやすくなることもできるため、本発明の偏光板の保護フィルムとして前記アクリルフィルムを使用した場合に、湿度および熱に対する寸法安定性を向上させることができる。

10

【0098】

(キャストロール温度)

ダイから押出されたメルトをキャストロール上で固化する際、用いるタッチロールの温度は、アクリル樹脂の T_g を基準として $T_g - 30 \sim T_g + 10$ であることが好ましく、 $T_g - 20 \sim T_g + 5$ であることがより好ましく、 $T_g - 10 \sim T_g$ であることが特に好ましい。例えば、本発明で用いることが好ましいアクリル樹脂の場合は、タッチロールの温度は $60 \sim 160$ とすることが好ましく、 $70 \sim 150$ とすることがより好ましく、 $80 \sim 140$ とすることが特に好ましいが、これらは本発明を限定するものではない。

このような温度制御はこれらのロール内部に温調した液体、気体を通すことで達成できる。このように内部に温調機構を有するものがより好ましい。前記温調機構としては、例えば、タッチロールを金属シャフトの上に設置してその間に熱媒（流体）を通した態様が挙げられ、外筒と金属シャフトの上に間に弾性体層を設けて外筒の間に熱媒（流体）を満たした態様が挙げられる。これらの態様において前記熱媒の温度を調整することで、タッチロールの温度を調整できる。

20

【0099】

ダイから押出されたメルトをキャストロール上で固化する際、前記範囲の温度のタッチロールを用い、前記範囲のタッチ圧で挟み込んで製膜することが好ましい。

【0100】

(製膜速度)

このような広幅での製膜は、上記のような製膜速度で製膜することで達成できる。即ちダイの広幅化によりダイ内の流路面積が増加しメルトの流れが乱れ易いが、製膜速度を上げることでダイ内のメルトの速度を上げ、ダイ内でのメルトの滞留により引き起こされるメルトの流れの不均一性を解消できる。

30

【0101】

このような効果は製膜速度が $12 \text{ m/分} \sim 50 \text{ m/分}$ で顕著であり、より好ましくは $14 \text{ m/分} \sim 40 \text{ m/分}$ 、さらに好ましくは $16 \text{ m/分} \sim 35 \text{ m/分}$ である。通常のアクリルの熔融製膜は 10 m/分 以下の速度で行われるが、上記のような高速で製膜することでダイリップでのズリの効果をより強く発現できる。

製膜速度が前記範囲を下回ると、このようなズリの効果が小さく、 R_e および R_{th} が本発明の範囲を下回り好ましくない。一方、製膜速度が本発明の範囲を上回ると、 R_e および R_{th} が本発明の範囲を上回り好ましくない。

40

【0102】

さらに、 $12 \text{ m/分} \sim 50 \text{ m/分}$ の高い製膜速度にすることで、前記アクリルフィルムの R_a を好ましい範囲に制御することができる。製膜速度が高くなることによりダイリップ出口でメルトが引っ張られ、メルトの膨張が抑制されることとなり、メルトとリップ表面が擦れることを抑制することで、アクリルフィルムの表面凹凸を好ましい範囲に制御することができる。

【0103】

また製膜速度を上記のようにすることによりダイ内の滞留時間を抑制でき、異物の数を低

50

減できる。製膜速度を12m/分未満ではダイ内の滞留時間が増加し好ましくなく、製膜速度が50m/分を超えると、ダイ内でのメルトの流れが乱れフィルム内の均一性が低下し偏光板にした時に像の歪が発生し好ましくない。

【0104】

(トリミング)

このようにして延製膜した後、両端をトリミングすることも好ましい。トリミングで切り落とした部分は破砕し、再度原料として使用してもよい。

【0105】

(厚みだし加工)

また片端あるいは両端に厚みだし加工(ナーリング処理)を行うことも好ましい。厚みだし加工による凹凸の高さは1 μ m~50 μ mが好ましく、より好ましくは3 μ m~20 μ mである。厚みだし加工は両面に凸になるようにしても、片面に凸になるようにしても構わない。厚みだし加工の幅は1mm~50mmが好ましく、より好ましくは3mm~30mmである。押し出し加工は室温~300℃で実施できる。

10

【0106】

(巻取り)

この後、キャストロールから剥ぎ取り、ニップロールを経た後巻き取る。巻き取り速度は10m/分~100m/分が好ましく、より好ましくは15m/分~80m/分、さらに好ましくは20m/分~70m/分である。

好ましい巻き取り張力は2kg/m幅~50kg/m幅、より好ましくは5kg/m幅~30kg/m幅である。

20

巻き取る前に片面或いは両面にラミフィルムを付けることも好ましい。ラミフィルムの厚みは5 μ m~100 μ mが好ましく、10 μ m~50 μ mがより好ましい。材質はポリエチレン、ポリエステル、ポリプロピレン等、特に限定されない。

【0107】

(延伸)

熔融製膜したアクリルフィルムは縦延伸(以下、MD延伸ともいう)、横延伸(以下、TD延伸ともいう)を行うのが好ましく、さらに緩和収縮処理を組合わせても良い。このようにアクリルフィルムをMD延伸および/またはTD延伸することにより、アクリルフィルムの短辺方向および長辺方向の熱膨張係数を本発明の範囲に制御しやすくすることができる。

30

【0108】

(MD方向延伸工程)

本発明のアクリルフィルムの製造方法におけるMD方向延伸工程では、MD方向に延伸温度 $T_g - 5 \sim T_g + 30$ ℃で延伸する。延伸温度が $T_g - 5$ ℃以上であればフィルムが延伸する前に破断してしまうことがないため好ましく、 $T_g + 30$ ℃以下であれば分子鎖の緩和が小さくいため分子が配向し易くなるため好ましい。

前記延伸温度は、 $T_g \sim T_g + 30$ ℃であることが好ましく、 $T_g \sim T_g + 15$ ℃であることがより好ましい。

【0109】

本発明のアクリルフィルムの製造方法におけるMD方向延伸工程では、MD方向に延伸倍率50~300%で延伸する。延伸倍率を50%以上とすることで分子の配向が大きくなり好ましく、300%以下とすることで破断せずにフィルムが製膜できるため好ましい。前記延伸倍率は、70~300%であることが好ましく、100~300%であることがより好ましい。

40

なお、本発明でいう延伸倍率とは下記式で定義されるものである。

延伸倍率(%) = $100 \times \{ (\text{延伸後の長さ}) - (\text{延伸前の長さ}) \} / (\text{延伸前の長さ})$

【0110】

本発明のアクリルフィルムの製造方法におけるMD方向延伸工程では、MD方向に延伸速度1~50%/secで延伸する。延伸速度を1%/sec以上とすることで分子の配向

50

が大きくなり好ましく、 $30\%/sec$ 以下とすることで破断せずにフィルムが製膜できるため好ましい。

前記延伸速度は、 $2\sim 30\%/sec$ であることが好ましく、 $5\sim 30\%/sec$ であることがより好ましい。

【0111】

MD方向の延伸は、TD方向を自由端として行うことが好ましい。このような方法で延伸することにより、安定したMD延伸を行うことができ、熱膨張係数を低下させることができる。

【0112】

縦延伸は2対のニップロールを設置し、この間を加熱しながら出口側のニップロールの周速を入口側のニップロールの周速より速くすることで達成できる。この際、ニップロール間の間隔(L)と延伸前のフィルム幅(W)を変えることで厚み方向のレターデーションの発現性を変えることができる。L/Wが2を超え50以下(長スパン延伸)ではRthを小さくでき、L/Wが0.01~0.3(短スパン延伸)ではRthを大きくできる。本発明のアクリルフィルムの製造方法では、L/Wは2を越え50以下であることが好ましく、 $5\sim 40$ であることがより好ましく、 $5\sim 20$ であることが特に好ましい。このような方法で延伸することにより、本発明のアクリルフィルムにおいて好ましいRthの範囲に制御することができる。さらに、安定したMD延伸を行うこともでき、本発明のアクリルフィルムの範囲に熱膨張係数を低下させることができる。

【0113】

(TD方向延伸工程)

TD方向延伸前記は公知の方法を用いて実施でき、好ましくはテンタークリップを用い実施できる。即ちフィルムの幅方向の両端部をクリップで把持し、横方向に拡幅することで延伸する。この時、テンター内に所望の温度の風を送ることで延伸温度を制御できる。

【0114】

本発明のアクリルフィルムの製造方法におけるTD方向延伸工程では、TD方向に延伸温度 $T_g - 5 \sim T_g + 30$ で延伸する。延伸温度が $T_g - 5$ 以上であればフィルムが延伸する前に破断してしまわないため好ましく、 $T_g + 30$ 以下であれば分子鎖の緩和が小さいため分子が配向し易くなるため好ましい。

前記延伸温度は、 $T_g \sim T_g + 30$ であることが好ましく、 $T_g \sim T_g + 15$ であることがより好ましい。

【0115】

本発明のアクリルフィルムの製造方法におけるTD方向延伸工程では、TD方向に延伸倍率 $50\sim 300\%$ で延伸する。延伸倍率を 50% 以上とすることで分子の配向が大きくなり好ましく、 300% 以下とすることで破断せずにフィルムが製膜できるため好ましい。前記延伸倍率は、 $70\sim 300\%$ であることが好ましく、 $100\sim 300\%$ であることがより好ましい。

【0116】

本発明のアクリルフィルムの製造方法におけるTD方向延伸工程では、TD方向に延伸速度 $1\sim 50\%/sec$ で延伸する。延伸速度を $1\%/sec$ 以上とすることで分子の配向が大きくなり好ましく、 $30\%/sec$ 以下とすることで破断せずにフィルムが製膜できるため好ましい。

前記延伸速度は、 $2\sim 30\%/sec$ であることが好ましく、 $5\sim 30\%/sec$ であることがより好ましい。

【0117】

前記TD延伸は、クリップを用いてTD延伸を行うことが好ましい。このような方法で延伸することにより、安定したTD延伸を行うことができる。

クリップのTD延伸開始時部分における温度は $T_g - 30 \sim T_g + 10$ であることが好ましく、 $T_g - 20 \sim T_g + 5$ であることがより好ましく、 $T_g - 20 \sim T_g$ であることが特に好ましい。 $T_g - 30$ 以上であればフィルムがクリップで割れることがな

10

20

30

40

50

く好ましく、 $T_g + 10$ 以下であればフィルムがクリップへ粘着し難く、フィルム破断の原因が減るため好ましい。

【0118】

(熱処理)

このようなMD延伸やTD延伸の前に予熱、延伸の後に後熱処理を行うことで延伸後の R_e 、 R_{th} 分布を小さくし、ボーイングに伴う配向角のばらつきを小さくできる。予熱、後熱処理はどちらか一方であっても良いが、両方行うのがより好ましい。これらの予熱、後熱処理はクリップで把持して行うのが好ましく、即ち延伸と連続して行うのが好ましい。

後熱処理は延伸温度より $1 \sim 50$ 、より好ましく $2 \sim 40$ 、さらに好ましくは $3 \sim 30$ 低くすることが好ましい。さらに好ましくは延伸温度以下でかつ T_g 以下にするのが好ましい。好ましい予熱時間は1秒～10分であり、より好ましくは5秒～4分、さらに好ましくは10秒～2分である。熱固定の際、テンターの幅はほぼ一定に保つことが好ましい。ここで「ほぼ」とは延伸終了後のテンター幅の0% (延伸後のテンター幅と同じ幅) ～ -10% (延伸後のテンター幅より10%縮める = 縮幅) を指す。延伸幅以上に拡幅すると、フィルム中に残留歪が発生しやすく好ましくない。

予熱は延伸温度 ± 50 、より好ましくは延伸温度 ± 35 、さらに好ましくは延伸温度 ± 20 である。後熱処理後のボーイングが進行方向に凸の場合は延伸温度より下げるのが好ましく、進行方向に凹の場合は延伸温度より高くするのが好ましい。好ましい予熱時間は1秒～10分であり、より好ましくは5秒～4分、さらに好ましくは10秒～2分である。予熱の際、テンターの幅はほぼ一定に保つことが好ましい。ここで「ほぼ」とは未延伸フィルムの幅の $\pm 10\%$ を指す。

このように熱固定温度 < 延伸温度 < 予熱温度であることがより好ましい。

【0119】

このようなMD延伸やTD延伸により R_e 、 R_{th} の幅方向、長手方向のばらつき、配向角のMD (長手方向) あるいはTD (幅方向) からのずれを小さくできる

【0120】

(二軸延伸)

本発明のアクリルフィルムの製造方法では、前記延伸温度、前記延伸倍率、前記延伸速度条件下でMD方向延伸工程およびTD方向延伸工程による二軸延伸を行う。このような条件下で二軸延伸ことで、意外にも熱膨張係数がMD方向とTD方向ともに $40 \sim 90 \text{ ppm}$ である本発明のアクリルフィルムが製造される。いかなる理論に拘泥するものでもないが、このような条件下で二軸延伸を行うことにより、マイクロクラックを発生することなく、分子鎖を配向できることとなり、熱膨張係数が低いアクリルフィルムを製造することができたと考えられる。また、本発明のアクリルフィルムの製造方法における二軸延伸は、同時二軸延伸であっても、逐次二軸延伸であってもよい。

【0121】

本発明のアクリルフィルムの製造方法では、MD方向の延伸倍率 / TD方向の延伸倍率の比が $0.85 \sim 1.15$ であることが好ましく、 $0.95 \sim 1.10$ であることがより好ましく、 $0.97 \sim 1.07$ であることが特に好ましい。MD方向の延伸倍率 / TD方向の延伸倍率の比が上記範囲であれば R_e が小さなフィルムが作製できるため好ましい。

【0122】

さらに、このような延伸により R_e 、 R_{th} の幅方向、長手方向のばらつき、配向角のMD (長手方向) あるいはTD (幅方向) からのずれを小さくできる。

【0123】

3) 緩和処理

縦、横延伸の後に緩和処理を行うのが好ましい。緩和処理は $T_g \pm 40$ 、より好ましくは $T_g \pm 30$ 、さらに好ましくは $T_g \pm 20$ で、低張力 ($0.1 \sim 10 \text{ kg/m}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 5 \text{ kg/m}$ 、さらに好ましくは $0.3 \sim 3 \text{ kg/m}$) で 0.1 分～ 30 分、より好ましくは 0.3 分～ 15 分、さらに好ましくは 0.5 分～ 8 分熱処理する

のが好ましい。これにより延伸により発現した複屈折（レターデーション）を変化させずに、熱収縮を抑制できる。

【 0 1 2 4 】

（フィルムの加工）

本発明のアクリルフィルムに、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 3 2 頁～ 4 5 頁に詳細に記載されている機能性層を組み合わせることも好ましい。中でも好ましいのが、偏光層の付与により得られる本発明の偏光板、光学異方性層の付与により得られる本発明の光学補償フィルム、反射防止層の付与により得られる本発明の反射防止フィルムである。また、これらの加工したフィルムを本発明の液晶表示装置に用いることも好ましい。

10

【 0 1 2 5 】

〔偏光板〕

本発明のアクリルフィルムに、少なくとも偏光子（以下、偏光膜ともいう）を積層することで、本発明の偏光板を得ることができる。以下において、本発明の偏光板を説明する。

【 0 1 2 6 】

本発明の偏光板は、本発明のアクリルフィルムと偏光子を用いたものであれば、特に構成に制限はない。例えば、本発明の偏光板が、偏光子とその両面を保護する二枚の偏光板保護フィルム（透明ポリマーフィルム）からなる場合において、本発明のアクリルフィルムを少なくとも一方の偏光板保護フィルムとして用いることができる。また、本発明の偏光板は、その少なくとも一方の面に、他の部材との貼着のための粘着剤層を有してもよい。また、本発明の偏光板において、本発明のアクリルフィルムの表面が凹凸構造であれば、アンチグレア性（防眩性）の機能を有することになる。さらに、本発明の偏光板には、本発明のアクリルフィルムの表面にさらに反射防止層（低屈折率層）を積層した本発明の反射防止フィルムや、本発明のアクリルフィルムの表面にさらに光学異方性層を積層した本発明の光学補償フィルムを用いることも好ましい。

20

【 0 1 2 7 】

一般に液晶表示装置は二枚の偏光板の間に液晶セルが設けられるため、4 枚の偏光板保護フィルムを有する。本発明のアクリルフィルムは、4 枚の偏光板保護フィルムのいずれに用いてもよいが、本発明のアクリルフィルムは、液晶表示装置における液晶セルと偏光板との間に配置される保護フィルムとして、特に有利に用いることができる。

30

【 0 1 2 8 】

本発明の偏光板は、セルロースアシレートフィルム、偏光子および本発明のアクリルフィルムがこの順に積層している構成であることがより好ましい。また、セルロースアシレートフィルム、偏光子、本発明のアクリルフィルムおよび粘着剤層がこの順に積層している構成もより好ましい。

【 0 1 2 9 】

（アクリルフィルム）

本発明の偏光板のアクリルフィルムには、本発明のアクリルフィルムが用いられる。また、前記アクリルフィルムには表面処理をしておくこともできる。表面処理方法としては、例えば、コロナ放電、グロー放電、UV 照射、火炎処理等の方法が挙げられる。

40

【 0 1 3 0 】

（セルロースアシレートフィルム）

本発明の偏光板のセルロースアシレートフィルムには、公知の偏光板用のセルロースアシレートフィルムが用いられる。例えば、公知のトリアセチルセルロース（TAC）フィルム（例えば、富士フィルム（株）製フジタック T - 6 0）などを好ましく用いることができる。また、前記セルロースアシレートフィルムには表面処理をしておくこともできる。表面処理方法としては、例えば、けん化処理などが挙げられる。

【 0 1 3 1 】

（偏光子）

前記偏光子としては、例えば、ポリビニルアルコールフィルムを沃素溶液中に浸漬して延

50

伸したものを等を用いることができる。

【0132】

本発明に用いられる偏光子は、本発明の目的を達成し得るものであれば、任意の適切なものが選択され得る。前記偏光子としては、例えば、親水性高分子フィルムにヨウ素や二色性染料等の二色性物質を吸着させて一軸延伸したもの、ポリビニルアルコールの脱水処理物やポリ塩化ビニルの脱塩酸処理物等のポリエン系配向フィルム等が挙げられる。前記親水性高分子フィルムとしては、例えば、ポリビニルアルコール系フィルム、部分ホルマール化ポリビニルアルコール系フィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体系部分ケン化フィルム等が挙げられる。本発明において、ポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を吸着させた偏光子が好ましい。

10

【0133】

ポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を吸着させた偏光子の場合、前記ヨウ素の含有量は、光学特性を考慮すると、例えば、2.0重量%～5.0重量%の範囲であり、好ましくは、2.0重量%～4.0重量%の範囲である。

【0134】

前記偏光子は、好ましくは、さらにカリウムおよびホウ素の少なくとも一方を含有する。前記偏光子のカリウム含有量は、好ましくは、0.2重量%～1.0重量%の範囲であり、より好ましくは、0.3重量%～0.9重量%の範囲である。前記偏光子のホウ素含有量は、好ましくは、0.5重量%～3.0重量%の範囲であり、より好ましくは、1.0重量%～2.8重量%の範囲である。前記偏光子が、カリウムおよびホウ素を含有することによって、好ましい範囲の複合弾性率(E_r)を有し、且つ、偏光度が高い偏光子(偏光板)を得ることができる。カリウムおよびホウ素の少なくとも一方を含む偏光子の製造は、例えば、偏光子の形成材料であるフィルムを、カリウムおよびホウ素の少なくとも一方の溶液に浸漬すればよい。前記溶液は、ヨウ素を含む溶液を兼ねてもよい。

20

【0135】

前記ポリビニルアルコール系フィルムを得る方法としては、任意の適切な成形加工法が採用され得る。前記成形加工法としては、従来公知の方法が適用できる。また、前記ポリビニルアルコール系フィルムには、市販のフィルムをそのまま用いることもできる。市販のポリビニルアルコール系フィルムとしては、例えば、(株)クラレ製の商品名「クラレビニロンフィルム」、東セロ(株)製の商品名「トーセロビニロンフィルム」、日本合成化学工業(株)製の商品名「日合ビニロンフィルム」等が挙げられる。

30

【0136】

偏光子の製造方法の一例について、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂を主成分とする高分子フィルム(原反フィルム)は、純水を含む膨潤浴、およびヨウ素水溶液を含む染色浴に浸漬され、速比の異なるロールでフィルム長手方向に張力を付与されながら、膨潤処理および染色処理が施される。つぎに、膨潤処理および染色処理されたフィルムは、ヨウ化カリウムを含む架橋浴中に浸漬され、速比の異なるロールでフィルムの長手方向に張力を付与されながら、架橋処理および最終的な延伸処理が施される。架橋処理されたフィルムは、ロールによって、純水を含む水洗浴中に浸漬され、水洗処理が施される。水洗処理されたフィルムは、乾燥して水分率を調節した後で巻き取られる。このように、偏光子は、原反フィルムを、例えば、元の長さの5倍～7倍に延伸することで得ることができる。

40

【0137】

前記偏光子は、接着剤との密着性を向上させるために、任意の表面改質処理が施されていてもよい。前記表面改質処理としては、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、グロー放電処理、火炎処理、オゾン処理、UVオゾン処理、紫外線処理等が挙げられる。これらの処理は、単独で、または2つ以上を組み合わせ用いてもよい。

【0138】

(粘着剤層)

本発明の偏光板は、最外層の少なくとも一方として粘着剤層を有していても良い(このような偏光板を粘着型偏光板と称することがある)。特に好ましい形態として、前記アクリ

50

ルフィルムの偏光子が接着されていない側に、他の光学フィルムや液晶セル等の他部材と接着するための粘着剤層を設けることができる。

【0139】

粘着剤層の形成には、粘着剤層の25 相対湿度60%で1kgの加重を1時間かけるクリープ試験のズレ量が100 μ m~800 μ mとなるような適宜な粘着剤を用いることができ、その種類について特に制限はない。粘着剤としては、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ウレタン系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、ポリビニルアルコール系粘着剤、ポリビニルピロリドン系粘着剤、ポリアクリルアミド系粘着剤、セルロース系粘着剤などがあげられる。

【0140】

粘着剤層のクリープズレ量を制御するには、例えば、ベースモノマー、共重合モノマーの種類、その配合割合、架橋剤の種類、その配合量、添加剤の種類、その配合量等を制御することにより行うことができる。例えば、粘着剤ベースポリマーの分子量を調整したり、ガラス転移温度や凝集性などが異なるモノマーを共重合したり、架橋剤の添加量による架橋度を制御することなどが効果的に適用される。

【0141】

これら粘着剤のなかでも、光学的透明性に優れ、適宜な濡れ性と凝集性と接着性の粘着特性を示して、耐候性や耐熱性などに優れるものが好ましく使用される。このような特徴を示すものとしてアクリル系粘着剤が好ましく使用される。特に、アクリル系ポリマーおよび架橋剤を含む粘着剤により形成されているものを好適に用いることができる。

【0142】

アクリル系粘着剤は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルのモノマーユニットを主骨格とするアクリル系ポリマーをベースポリマーとする。なお、(メタ)アクリル酸アルキルエステルはアクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステルをいい、本発明の(メタ)とは同様の意味である。アクリル系ポリマーの主骨格を構成する、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基の炭素数1~20のものを例示できる。例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸イソミリスチル、(メタ)アクリル酸ラウリル等を例示できる。これらは単独であるいは組み合わせて使用することができる。これらアルキル基の平均炭素数は3~9であるのが好ましい。

【0143】

前記アクリル系ポリマーのなかでも、平衡水分率を低く制御する観点から、疎水性の高い(メタ)アクリル酸アルキルエステルのモノマーユニットを主骨格とするアクリルポリマーをベースポリマーとすることが好ましい。一般に(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、前記の光学透明性、適度な濡れ性と凝集力、接着力、耐候性や耐熱性などの点から、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基の炭素数3~9のもの、好ましくは4~8のものが実用上好ましく用いられる。これらアルキル基のなかでも、アルキル基の炭素数が大きい程、疎水性が高くなり、当該平衡水分率を低くするうえで好ましい。かかる(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソオクチルがあげられる。これらのなかでも疎水性が高い(メタ)アクリル酸イソオクチルが好ましい。

【0144】

前記アクリル系ポリマー中には、接着性や耐熱性の改善を目的に、1種類以上の共重合モノマーを共重合により導入することができる。そのような共重合モノマーの具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸8-ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸10-ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸12-ヒドロキシラウリルや(4-ヒドロキシメチルシクロヘ

10

20

30

40

50

キシル) - メチルアクリレートなどのヒドロキシル基含有モノマー；(メタ)アクリル酸、カルボキシエチル(メタ)アクリレート、カルボキシペンチル(メタ)アクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸などのカルボキシル基含有モノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物基含有モノマー；アクリル酸のカプロラクトン付加物；スチレンスルホン酸やアリルスルホン酸、2 - (メタ)アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸などのスルホン酸基含有モノマー；2 - ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートなどの燐酸基含有モノマーなどがあげられる。

【0145】

また、(メタ)アクリルアミド、N, N - ジメチル(メタ)アクリルアミド、N - ブチル(メタ)アクリルアミドやN - メチロール(メタ)アクリルアミド、N - メチロールプロパン(メタ)アクリルアミドなどの(N - 置換)アミド系モノマー；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸N, N - ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸tert - ブチルアミノエチルなどの(メタ)アクリル酸アルキルアミノアルキル系モノマー；(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチルなどの(メタ)アクリル酸アルコキシアルキル系モノマー；N - (メタ)アクリロイルオキシメチレンスクシンイミドやN - (メタ)アクリロイル - 6 - オキシヘキサメチレンスクシンイミド、N - (メタ)アクリロイル - 8 - オキシオクタメチレンスクシンイミド、N - アクリロイルモルホリンなどのスクシンイミド系モノマー；N - シクロヘキシルマレイミドやN - イソプロピルマレイミド、N - ラウリルマレイミドやN - フェニルマレイミドなどのマレイミド系モノマー；N - メチルイタコンイミド、N - エチルイタコンイミド、N - ブチルイタコンイミド、N - オクチルイタコンイミド、N - 2 - エチルヘキシルイタコンイミド、N - シクロヘキシルイタコンイミド、N - ラウリルイタコンイミドなどのイタコンイミド系モノマー、なども改質目的のモノマー例としてあげられる。

【0146】

さらに改質モノマーとして、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、N - ビニルピロリドン、メチルビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルピペリドン、ビニルピリミジン、ビニルピペラジン、ビニルピラジン、ビニルピロール、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾール、ビニルモルホリン、N - ビニルカルボン酸アミド類、スチレン、 - メチルスチレン、N - ビニルカプロラクタムなどのビニル系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノアクリレート系モノマー；(メタ)アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有アクリル系モノマー；(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシエチレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシポリプロピレングリコールなどのグリコール系アクリルエステルモノマー；(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、フッ素(メタ)アクリレート、シリコン(メタ)アクリレートや2 - メトキシエチルアクリレートなどのアクリル酸エステル系モノマーなども使用することができる。

【0147】

アクリル系ポリマー中の前記共重合モノマーの割合は、特に制限されないが、全構成モノマーの重量比率において、0 ~ 30 % 程度、さらには0.1 ~ 15 % 程度であるのが好ましい。

【0148】

これら共重合モノマーの中でも、光学フィルム用途として液晶セルへの接着性、耐久性の点から、ヒドロキシル基含有モノマー、カルボキシル基含有モノマー、酸無水物基含有モノマーが好ましく用いられる。これらモノマーは、架橋剤との反応点になる。ヒドロキシル基含有モノマー、カルボキシル基含有モノマー、酸無水物モノマーなどは分子間架橋剤との反応性に富むため、得られる粘着剤層の凝集性や耐熱性の向上のために好ましく用いられる。例えば、ヒドロキシル基含有モノマーとしては、(メタ)アクリル酸2 - ヒドロキシエチルを用いるよりも、好ましくは(メタ)アクリル酸4 - ヒドロキシブチル、さら

に好ましくは(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシルのように、ヒドロキシアルキル基のアルキル基の大きいものを用いるのが好ましい。共重合モノマーとしてヒドロキシ基含有モノマーを用いる場合、その割合は全構成モノマーの重量比率において、0.01~5%、さらには0.01~3%であるのが好ましい。また、共重合モノマーとしてカルボキシ基含有モノマーを用いる場合、その割合は全構成モノマーの重量比率において、0.01~10%、さらには0.01~7%であるのが好ましい。

【0149】

アクリル系ポリマーの平均分子量は特に制限されないが、重量平均分子量は、10万~250万程度であるのが好ましい。前記アクリル系ポリマーの製造は、各種公知の手法により製造でき、例えば、バルク重合法、溶液重合法、懸濁重合法等のラジカル重合法を適宜選択できる。ラジカル重合開始剤としては、アゾ系、過氧化物系の各種公知のものを使用できる。反応温度は通常50~80 程度、反応時間は1~8時間とされる。また、前記製造法の中でも溶液重合法が好ましく、アクリル系ポリマーの溶媒としては一般に酢酸エチル、トルエン等が用いられる。溶液濃度は通常20~80重量%程度とされる。

【0150】

また前記粘着剤は、架橋剤を含有する粘着剤組成物とするのが好ましい。粘着剤に配合できる多官能化合物としては、有機系架橋剤や多官能性金属キレートがあげられる。有機系架橋剤としては、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、イミン系架橋剤、過氧化物系架橋剤、などがあげられる。これら架橋剤は1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。有機系架橋剤としてはイソシアネート系架橋剤が好ましい。また、イソシアネート系架橋剤は過氧化物系架橋剤と組み合わせ好適に用いられる。多官能性金属キレートは、多価金属が有機化合物と共有結合または配位結合しているものである。多価金属原子としては、Al、Cr、Zr、Co、Cu、Fe、Ni、V、Zn、In、Ca、Mg、Mn、Y、Ce、Sr、Ba、Mo、La、Sn、Ti等があげられる。共有結合または配位結合する有機化合物中の原子としては酸素原子等があげられ、有機化合物としてはアルキルエステル、アルコール化合物、カルボン酸化合物、エーテル化合物、ケトン化合物等があげられる。

【0151】

アクリル系ポリマー等のベースポリマーと架橋剤の配合割合は特に限定されないが、通常、ベースポリマー(固形分)100重量部に対して、架橋剤(固形分)0.001~20重量部程度が好ましく、さらには0.01~15重量部程度が好ましい。前記架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤、過氧化物系架橋剤が好ましい。過氧化物系架橋剤は、ベースポリマー(固形分)100重量部に対して、0.01~3重量部程度が好ましく、0.02~2.5重量部程度が好ましく、さらには0.05~2.0重量部程度が好ましい。イソシアネート系架橋剤は、ベースポリマー(固形分)100重量部に対して、0.001~2重量部程度が好ましく、さらには0.01~1.5重量部程度が好ましい。また、イソシアネート系架橋剤および過氧化物系架橋剤は、前記範囲で用いることができる他、これらを併用して好ましく用いることができる。

【0152】

さらに粘着剤には、必要に応じて、シランカップリング剤、粘着付与剤、可塑剤、ガラス繊維、ガラスビーズ、酸化防止剤、紫外線吸収剤、透明微粒子等を、また本発明の目的を逸脱しない範囲で各種の添加剤を適宜に使用することもできる。

【0153】

添加剤としては、シランカップリング剤が好適であり、ベースポリマー(固形分)100重量部に対して、シランカップリング剤(固形分)0.001~10重量部程度が好ましく、さらには0.005~5重量部程度を配合するのが好ましい。シランカップリング剤としては、従来から知られているものを特に制限なく使用できる。例えば、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有シランカップリング剤、3-アミノプロ

10

20

30

40

50

ピルトリメトキシシラン、N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - トリエトキシシリル - N - (1 , 3 - ジメチルブチリデン) プロピルアミンなどのアミノ基含有シランカップリング剤、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどの(メタ)アクリル基含有シランカップリング剤、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート基含有シランカップリング剤を例示できる。

【 0 1 5 4 】

ゴム系粘着剤のベースポリマーとしては、たとえば、天然ゴム、イソプレン系ゴム、スチレン - ブタジエン系ゴム、再生ゴム、ポリイソブチレン系ゴム、さらにはスチレン - イソプレン - スチレン系ゴム、スチレン - ブタジエン - スチレン系ゴム等があげられる。シリコーン系粘着剤のベースポリマーとしては、たとえば、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン等があげられ、これらベースポリマーもカルボキシル基等の官能基が導入されたものを使用することができる。

10

【 0 1 5 5 】

(偏光板の製造方法)

本発明の偏光板の製造方法を説明する。

本発明の偏光板は、接着剤を用いて前記偏光子の少なくとも片面に本発明のアクリルフィルムの片面(表面処理をしてある場合は表面処理面)を貼り合わせることで製造できる。また、セルロースアシレートフィルム、偏光子および本発明のアクリルフィルムの順に貼り合わせる場合は、本発明の偏光板は偏光子の両面に接着剤を用いて偏光子とその他のフィルムを張り合わせることで製造できる。本発明の偏光板の製造方法においては、本発明のアクリルフィルムが偏光子と直接貼合されていることが好ましい。

20

【 0 1 5 6 】

前記接着剤としては、公知の偏光板製造用接着剤を用いることができる。また、前記偏光子と各フィルムの間に接着剤層を有する態様も好ましい。前記接着剤の具体例としては、ポリビニルアルコールまたはポリビニルアセタール(例、ポリビニルブチラール)の水溶液や、ビニル系ポリマー(例、ポリブチルアクリレート)のラテックスを用いることができる。特に好ましい接着剤は、完全鹸化ポリビニルアルコールの水溶液である。前記ポリビニルアルコール系接着剤は、ポリビニルアルコール系樹脂と架橋剤を含有することが好ましい。

30

【 0 1 5 7 】

本発明の偏光板の製造方法は、上記の方法に限定されず、他の方法を用いることもできる。例えば、特開 2 0 0 0 - 1 7 1 6 3 5 号、特開 2 0 0 3 - 2 1 5 5 6 3 号、特開 2 0 0 4 - 7 0 2 9 6 号、特開 2 0 0 5 - 1 8 9 4 3 7 号、特開 2 0 0 6 - 1 9 9 7 8 8 号、特開 2 0 0 6 - 2 1 5 4 6 3 号、特開 2 0 0 6 - 2 2 7 0 9 0 号、特開 2 0 0 6 - 2 4 3 2 1 6 号、特開 2 0 0 6 - 2 4 3 6 8 1 号、特開 2 0 0 6 - 2 5 9 3 1 3 号、特開 2 0 0 6 - 2 7 6 5 7 4 号、特開 2 0 0 6 - 3 1 6 1 8 1 号、特開 2 0 0 7 - 1 0 7 5 6 号、特開 2 0 0 7 - 1 2 8 0 2 5 号、特開 2 0 0 7 - 1 4 0 0 9 2 号、特開 2 0 0 7 - 1 7 1 9 4 3 号、特開 2 0 0 7 - 1 9 7 7 0 3 号、特開 2 0 0 7 - 3 1 6 3 6 6 号、特開 2 0 0 7 - 3 3 4 3 0 7 号、特開 2 0 0 8 - 2 0 8 9 1 号各公報などに記載の方法を使用できる。これらの中でもより好ましくは特開 2 0 0 7 - 3 1 6 3 6 6 号、特開 2 0 0 8 - 2 0 8 9 1 号各公報に記載の方法である。

40

【 0 1 5 8 】

このようにして得た本発明の偏光板は、液晶表示装置内で使用するのが好ましく、液晶セルの視認側、バックライト側のどちらか片側に設けても、両側に設けてもよく、限定されない。本発明の偏光板が適用可能な画像表示装置の具体例としては、エレクトロルミネッセンス(EL)ディスプレイ、プラズマディスプレイ(PD)、電界放出ディスプレイ(FED: Field Emission Display)のような自発光型表示装置が挙げられる。液晶表示装置は透過型液晶表示装置、反射型液晶表示装置等に適用される。

【 0 1 5 9 】

50

〔光学補償フィルム〕

本発明のアクリルフィルムに光学異方性層を付与することで、本発明の光学補償フィルムを得ることができる。以下において、本発明の光学補償フィルムを説明する。

【0160】

（光学異方性層）

光学異方性層は、液晶表示装置の黒表示における液晶セル中の液晶性化合物を補償するように設計することが好ましい。黒表示における液晶セル中の液晶性化合物の配向状態は、液晶表示装置のモードにより異なる。この液晶セル中の液晶性化合物の配向状態に関しては、IDW'00、FMC7-2のP411~414等に記載されている。

光学異方性層は、支持体上に直接液晶性化合物から形成するか、もしくは配向膜を介して液晶性化合物から形成する。配向膜は、10 μ m以下の膜厚を有することが好ましい。

光学異方性層に用いる液晶性化合物には、棒状液晶性化合物およびディスコティック液晶性化合物が含まれる。棒状液晶性化合物およびディスコティック液晶性化合物は、高分子液晶でも低分子液晶でもよく、さらに、低分子液晶が架橋され液晶性を示さなくなったものも含まれる。光学異方性層は、液晶性化合物および必要に応じて重合性開始剤や任意の成分を含む塗布液を、配向膜の上に塗布することで形成できる。本発明の配向膜として好ましい例は、特開平8-338913号公報に記載されている。

【0161】

（棒状液晶性化合物）

棒状液晶性化合物としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。

なお、棒状液晶性化合物には、金属錯体も含まれる。また、棒状液晶性化合物を繰り返し単位中に含む液晶ポリマーも、棒状液晶性化合物として用いることができる。すなわち、棒状液晶性化合物は、（液晶）ポリマーと結合していてもよい。

棒状液晶性化合物については、例えば、季刊化学総説第22巻液晶の化学（1994）日本化学会編の第4章、第7章および第11章、および液晶デバイスハンドブック日本学術振興会第142委員会編の第3章に記載のものを採用できる。

棒状液晶性化合物の複屈折率は、0.001~0.7の範囲にあることが好ましい。

【0162】

棒状液晶性化合物は、その配向状態を固定するために、重合性基を有することが好ましい。重合性基は、不飽和重合性基またはエポキシ基が好ましく、不飽和重合性基がさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基が最も好ましい。

【0163】

（ディスコティック液晶性化合物）

ディスコティック液晶性化合物には、C. Destradeらの研究報告（Mol. Cryst. 71巻、111頁（1981年））に記載されているベンゼン誘導体、C. Destradeらの研究報告（Mol. Cryst. 122巻、141頁（1985年）、Physics Lett, A, 78巻、82頁（1990））に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohneらの研究報告（Angew. Chem. 96巻、70頁（1984年））に記載されたシクロヘキサン誘導体およびJ. M. Lehnらの研究報告（J. C. S., Chem. Commun., 1794頁（1985年））、J. Zhangらの研究報告（J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁（1994年））に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルが含まれる。

【0164】

ディスコティック液晶性化合物としては、分子中心の母核に対して、直鎖のアルキル基、アルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基が母核の側鎖として放射線状に置換した構造の化合物も含まれる。分子または分子の集合体が、回転対称性を有し、一定の配向を付与でき

る化合物であることが好ましい。ディスコティック液晶性化合物から形成する光学異方性層は、最終的に光学異方性層に含まれる化合物がディスコティック液晶性化合物である必要はなく、例えば、低分子のディスコティック液晶性分子が熱や光で反応する基を有しており、結果的に熱、光で反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失った化合物も含まれる。ディスコティック液晶性化合物の好ましい例は、特開平 8 - 5 0 2 0 6 号公報に記載されている。また、ディスコティック液晶性化合物の重合については、特開平 8 - 2 7 2 8 4 号公報に記載がある。

【 0 1 6 5 】

ディスコティック液晶性化合物を重合により固定するためには、ディスコティック液晶性化合物の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。従って、重合性基を有するディスコティック液晶性化合物は、下記式 (5) で表わされる化合物であることが好ましい。

【 0 1 6 6 】

一般式 (5)

$D(-LQ)_r$

(一般式 (5) 中、D は円盤状コアであり、L は二価の連結基であり、Q は重合性基であり、r は 4 ~ 12 の整数である。)

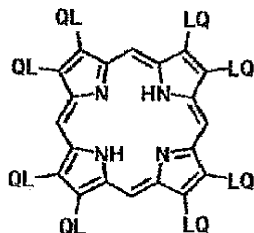
【 0 1 6 7 】

円盤状コア (D) の例を以下に示す。以下の各例において、LQ (または QL) は、二価の連結基 (L) と重合性基 (Q) との組み合わせを意味する。

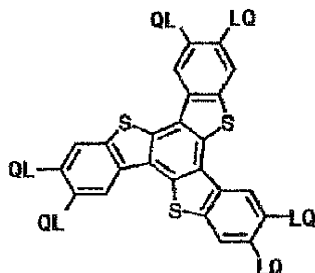
【 0 1 6 8 】

【 化 5 】

(D1)



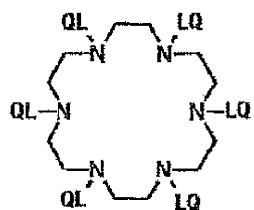
(D2)



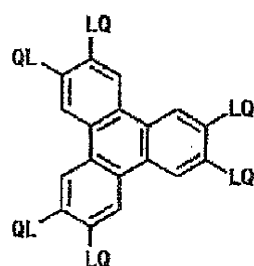
【 0 1 6 9 】

【 化 6 】

(D3)



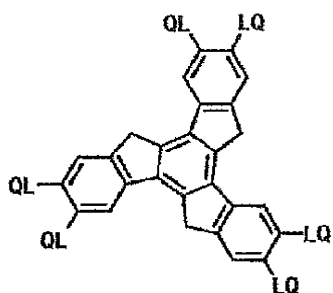
(D4)



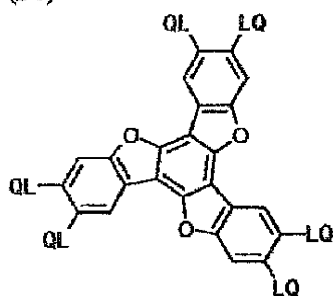
【 0 1 7 0 】

【化 7】

(D5)



(D6)

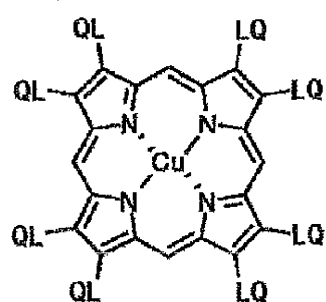


10

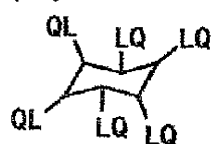
【 0 1 7 1 】

【化 8】

(D7)



(D8)

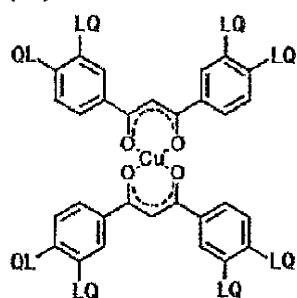


20

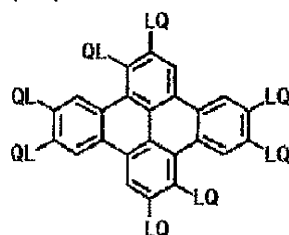
【 0 1 7 2 】

【化 9】

(D9)



(D10)

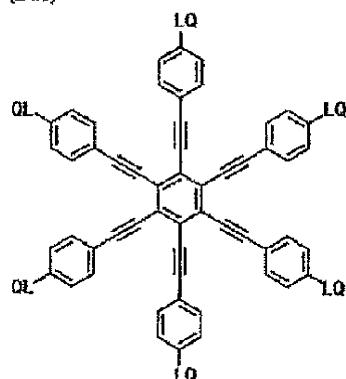


30

【 0 1 7 3 】

【化 10】

(D11)



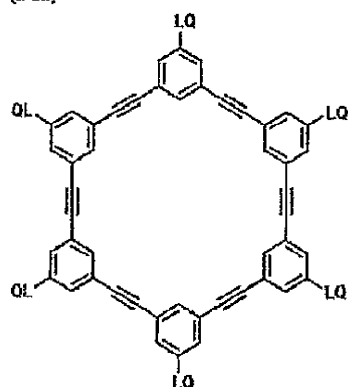
40

【 0 1 7 4 】

50

【化 1 1】

(D12)

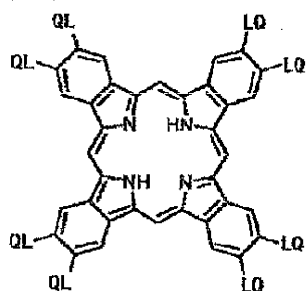


10

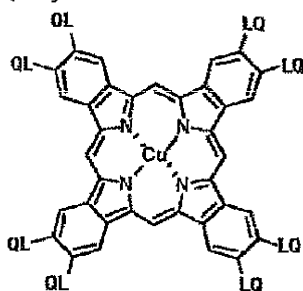
【 0 1 7 5 】

【化 1 2】

(D13)



(D14)

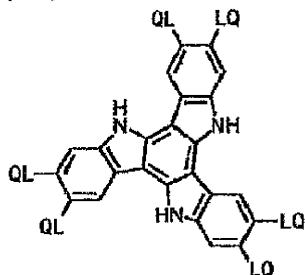


20

【 0 1 7 6 】

【化 1 3】

(D15)



30

【 0 1 7 7 】

一般式(5)において、二価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-CO-、-NH-、-O-、-S-およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。二価の連結基(L)は、アルキレン基、アリーレン基、-CO-、-NH-、-O-および-S-からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基であることがさらに好ましい。二価の連結基(L)は、アルキレン基、アリーレン基、-CO-および-O-からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基であることが最も好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1~12であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2~12であることが好ましい。アリーレン基の炭素原子数は、6~10であることが好ましい。

40

【 0 1 7 8 】

二価の連結基(L)の例を以下に示す。左側が円盤状コア(D)に結合し、右側が重合性基(Q)に結合する。ALはアルキレン基またはアルケニレン基、ARはアリーレン基を

50

意味する。なお、アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基は、置換基（例、アルキル基）を有していてもよい。

L 1 : - A L - C O - O - A L - 、

L 2 : - A L - C O - O - A L - O - 、

L 3 : - A L - C O - O - A L - O - A L - 、

L 4 : - A L - C O - O - A L - O - C O - 、

L 5 : - C O - A R - O - A L - 、

L 6 : - C O - A R - O - A L - O - 、

L 7 : - C O - A R - O - A L - O - C O - 、

L 8 : - C O - N H - A L - 、

L 9 : - N H - A L - O - 、

L 10 : - N H - A L - O - C O - 、

【 0 1 7 9 】

L 11 : - O - A L - 、

L 12 : - O - A L - O - 、

L 13 : - O - A L - O - C O - 、

L 14 : - O - A L - O - C O - N H - A L - 、

L 15 : - O - A L - S - A L - 、

L 16 : - O - C O - A L - A R - O - A L - O - C O - 、

L 17 : - O - C O - A R - O - A L - C O - 、

L 18 : - O - C O - A R - O - A L - O - C O - 、

L 19 : - O - C O - A R - O - A L - O - A L - O - C O - 、

L 20 : - O - C O - A R - O - A L - O - A L - O - A L - O - C O - 、

L 21 : - S - A L - 、

L 22 : - S - A L - O - 、

L 23 : - S - A L - O - C O - 、

L 24 : - S - A L - S - A L - 、

L 25 : - S - A R - A L - 。

【 0 1 8 0 】

一般式（5）の重合性基（Q）は、重合反応の種類に応じて決定する。重合性基（Q）の例を以下に示す。

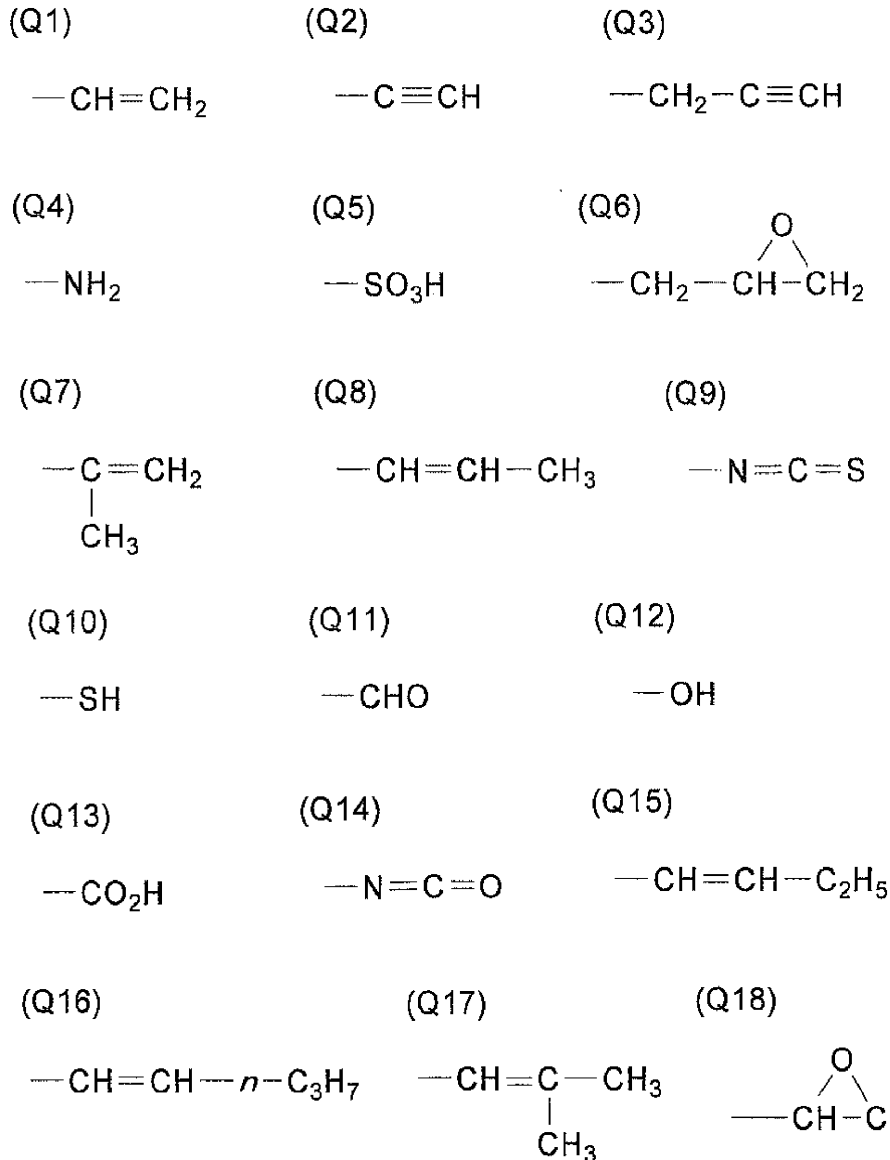
【 0 1 8 1 】

10

20

30

【化 1 4】



10

20

30

【0182】

重合性基（Q）は、不飽和重合性基（Q1、Q2、Q3、Q7、Q8、Q15、Q16、Q17）またはエポキシ基（Q6、Q18）であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基（Q1、Q7、Q8、Q15、Q16、Q17）であることが最も好ましい。具体的な r の値は、円盤状コア（D）の種類に応じて決定される。なお、複数の L と Q の組み合わせは、異なってもよいが、同一であることが好ましい。

40

【0183】

ハイブリッド配向では、ディスコティック液晶性化合物の長軸（円盤面）と支持体の面との角度、すなわち傾斜角が、光学異方性層の深さ（すなわち、透明支持体に垂直な）方向でかつ偏光膜の面からの距離の増加と共に増加または減少している。角度は、距離の増加と共に増加することが好ましい。さらに、傾斜角の変化としては、連続的増加、連続的減少、間欠的増加、間欠的減少、連続的増加と連続的減少を含む変化、あるいは、増加および減少を含む間欠的变化が可能である。間欠的变化は、厚さ方向の途中で傾斜角が変化しない領域を含んでいる。角度が変化しない領域を含んでいても、全体として増加または減少していればよい。しかしながら、傾斜角は連続的に変化することが好ましい。

【0184】

50

ディスコティック液晶性化合物の長軸（円盤面）の平均方向（各分子の長軸方向の平均）は、一般にディスコティック液晶性化合物あるいは配向膜の材料を選択することにより、またはラビング処理方法を選択することにより、調整することができる。また、表面側（空気側）のディスコティック液晶性化合物の長軸（円盤面）方向は、一般にディスコティック液晶性化合物あるいはディスコティック液晶性化合物と共に使用する添加剤の種類を選択することにより調整することができる。

ディスコティック液晶性化合物と共に使用する添加剤の例としては、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマーおよびポリマーなどを挙げることができる。長軸の配向方向の変化の程度も、上記と同様に、液晶性分子と添加剤との選択により調整できる。

【0185】

ディスコティック液晶性化合物と共に使用する可塑剤、界面活性剤および重合性モノマーは、ディスコティック液晶性化合物と相溶性を有し、ディスコティック液晶性化合物の傾斜角の変化を与えられるか、あるいは配向を阻害しないことが好ましい。添加成分の中でも重合性モノマー（例、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基およびメタクリロイル基を有する化合物）の添加が好ましい。上記化合物の添加量は、ディスコティック液晶性化合物に対して一般に1～50質量%の範囲にあり、5～30質量%の範囲にあることが好ましい。なお、重合性の反応性官能基数が4以上のモノマーを混合して用いると、配向膜と光学異方性層間の密着性を高めることができる。

【0186】

前記光学異方性層は、ディスコティック液晶性化合物とともにポリマーを含有していてもよい。該ポリマーは、ディスコティック液晶性化合物とある程度の相溶性を有し、ディスコティック液晶性化合物に傾斜角の変化を与えられることが好ましい。ポリマーの例としては、セルロースエステルを挙げることができる。セルロースエステルの好ましい例としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロースおよびセルロースアセテートブチレートを挙げることができる。ディスコティック液晶性化合物の配向を阻害しないように、上記ポリマーの添加量は、ディスコティック液晶性化合物に対して0.1～10質量%の範囲にあることが好ましく、0.1～8質量%の範囲にあることがより好ましく、0.1～5質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

ディスコティック液晶性化合物のディスコティックネマティック液晶相 - 固相転移温度は、70～300 が好ましく、70～170 がさらに好ましい。

【0187】

（液晶性分子の配向状態の固定）

配向させた液晶性分子を、配向状態を維持して固定することができる。固定化は、重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。光重合反応が好ましい。

【0188】

（光重合開始剤）

光重合開始剤の例には、
- カルボニル化合物（米国特許2367661号、同2367670号の各公報記載）、
- 炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号公報記載）、
多核キノン化合物（米国特許3046127号、同2951758号の各公報記載）、
トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許3549367号公報記載）、
アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭60-105667号、米国特許4239850号の各公報記載）およびオキサジアゾール化合物（米国特許4212970号公報記載）が含まれる。

【0189】

光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01～20質量%の範囲にあることが好ましく、0.5～5質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

液晶性分子の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。

10

20

30

40

50

照射エネルギーは、 $20 \text{ mJ/cm}^2 \sim 50 \text{ J/cm}^2$ の範囲にあることが好ましく、 $20 \text{ mJ/cm}^2 \sim 5000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲にあることがより好ましく、 $100 \text{ mJ/cm}^2 \sim 800 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲にあることがさらに好ましい。また、光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。

保護層を、光学異方性層の上に設けてもよい。

【0190】

前記光学異方性層は、前記液晶性化合物の少なくとも一種と、所望により重合性開始剤、フッ素系ポリマー等の添加剤を含有する塗布液を調製し、該塗布液を配向膜表面に塗布・乾燥することで形成することができる。

【0191】

(フッ素系化合物)

フッ素系化合物としては、従来公知の化合物が挙げられるが、具体的には、例えば特開2001-330725号公報明細書中の段落番号[0028]～[0056]に記載のフッ素系化合物等が挙げられる。

【0192】

(溶媒)

塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド(例、N,N-ジメチルホルムアミド)、スルホキシド(例、ジメチルスルホキシド)、ヘテロ環化合物(例、ピリジン)、炭化水素(例、ベンゼン、ヘキサン)、アルキルハライド(例、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタン)、エステル(例、酢酸メチル、酢酸ブチル)、ケトン(例、アセトン、メチルエチルケトン)、エーテル(例、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン)が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。2種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

均一性の高い光学補償フィルムを作製する場合には、前記塗布液の表面張力が 25 mN/m 以下であることが好ましく、 22 mN/m 以下であることがさらに好ましい。

【0193】

(光学補償フィルムの製造方法)

塗布液の塗布は、公知の方法(例、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法)により実施できる。

【0194】

液晶性化合物塗布の前に、塗布に供するフィルムの表面をラビングすることが好ましい。ラビング法では、LCDの液晶配向処理工程として広く採用されているラビング処理方法を応用することができる。すなわち、膜の表面を、紙やガーゼ、フェルト、ゴムあるいはナイロン、ポリエステル繊維を用いて一定方向に擦ることにより配向を得る。一般には、長さおよび太さが均一な繊維を平均的に植毛した布を用いて数回程度ラビングを行うことにより実施される。ロール自身の真円度、円筒度、振れ(偏芯)がいずれも $30 \mu\text{m}$ 以下であるラビングロールを用いて実施することが好ましい。ラビングロールへのフィルムのラップ角度は、 $0.1 \sim 90$ 度が好ましい。ただし、特開平8-160430号公報に記載されているように、 360 度以上巻き付けることで、安定なラビング処理を得ることもできる。

長尺フィルムをラビング処理する場合は、フィルムを搬送装置により一定張力の状態で $1 \sim 100 \text{ m/min}$ の速度で搬送することが好ましい。ラビングロールは、任意のラビング角度設定のためフィルム進行方向に対し水平方向に回転自在とされることが好ましい。 $0 \sim 60$ 度の範囲で適切なラビング角度を選択することが好ましい。液晶表示装置に使用する場合は、 $40 \sim 50$ 度が好ましい。 45 度が特に好ましい。

【0195】

[反射防止フィルム]

本発明のアクリルフィルムの上に反射防止層を付与することで、本発明の反射防止フィルムが得られる。反射防止膜は、一般に、防汚性層でもある低屈折率層と、および低屈折率層より高い屈折率を有する少なくとも一層の層(本明細書中における、高屈折率層、およ

10

20

30

40

50

び中屈折率層)とを(透明)支持体上に設けて成る。

【0196】

屈折率の異なる無機化合物(金属酸化物等)の透明薄膜を積層させた多層膜として、化学蒸着(CVD)法や物理蒸着(PVD)法、金属アルコキシド等の金属化合物のゾルゲル方法でコロイド状金属酸化物粒子皮膜を形成後に後処理(紫外線照射:特開平9-157855号公報、プラズマ処理:特開2002-327310号公報)して薄膜を形成する方法が挙げられる。

一方、生産性が高い反射防止膜として、無機粒子をマトリックスに分散されてなる薄膜を積層塗布してなる反射防止膜が各種提案されている。

上述したような塗布による反射防止フィルムに最上層表面が微細な凹凸の形状を有する防眩性を付与した反射防止層から成る反射防止フィルムも挙げられる。

本発明のアクリルフィルムは前記いずれの方式にも適用できるが、特に好ましいのが塗布による方式(塗布型)である。

【0197】

(層構成)

(透明)支持体上に少なくとも中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層(最外層)の順序の層構成から成る反射防止膜は、以下の関係を満足する屈折率を有する様に設計される。

高屈折率層の屈折率>中屈折率層の屈折率>透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率

また、透明支持体と中屈折率層との間に、ハードコート層を設けてもよい。さらには、中屈折率ハードコート層、高屈折率層および低屈折率層からなってもよい。

例えば、特開平8-122504号公報、同8-110401号公報、同10-300902号公報、特開2002-243906号公報、特開2000-111706号公報等が挙げられる。

【0198】

また、各層に他の機能を付与させてもよく、例えば、防汚性の低屈折率層、帯電防止性の高屈折率層としたもの(例、特開平10-206603号公報、特開2002-243906号公報等)等が挙げられる。

【0199】

反射防止膜のヘイズは、5%以下あることが好ましく、3%以下がさらに好ましい。また、膜の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0200】

(高屈折率層および中屈折率層)

反射防止膜の高い屈折率を有する層は、平均粒子サイズ100nm以下の高屈折率の無機化合物超微粒子およびマトリックスバインダーを少なくとも含有する硬化性膜から成る。高屈折率の無機化合物微粒子としては、屈折率1.65以上の無機化合物が挙げられ、好ましくは屈折率1.9以上のものが挙げられる。例えば、Ti、Zn、Sb、Sn、Zr、Ce、Ta、La、In等の酸化物、これらの金属原子を含む複合酸化物等が挙げられる。

このような超微粒子とするには、粒子表面が表面処理剤で処理されること(例えば、シランカップリング剤等:特開平11-295503号公報、同11-153703号公報、特開2000-9908号公報、アニオン性化合物或は有機金属カップリング剤:特開2001-310432号公報等)、高屈折率粒子をコアとしたコアシェル構造とすること(特開2001-166104等)、特定の分散剤併用(例、特開平11-153703号公報、特許番号US6210858B1、特開2002-2776069号公報等)等が挙げられる。

マトリックスを形成する材料としては、従来公知の熱可塑性樹脂、硬化性樹脂皮膜等が挙げられる。

さらに、ラジカル重合性および/またはカチオン重合性の重合性基を少なくとも2個以上含有の多官能性化合物含有組成物、加水分解性基を含有の有機金属化合物およびその部分

10

20

30

40

50

縮合体組成物から選ばれる少なくとも1種の組成物が好ましい。例えば、特開2000-47004号公報、同2001-315242号公報、同2001-31871号公報、同2001-296401号公報等に記載の化合物が挙げられる。

また、金属アルコキドの加水分解縮合物から得られるコロイド状金属酸化物と金属アルコキド組成物から得られる硬化性膜も好ましい。例えば、特開2001-293818号公報等に記載されている。

高屈折率層の屈折率は、一般に1.70~2.20である。高屈折率層の厚さは、5nm~10μmであることが好ましく、10nm~1μmであることがさらに好ましい。

中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1.50~1.70であることが好ましい。

10

【0201】

(低屈折率層)

低屈折率層は、高屈折率層の上に順次積層して成る。低屈折率層の屈折率は1.20~1.55である。好ましくは1.30~1.50である。

耐擦傷性、防汚性を有する最外層として構築することが好ましい。耐擦傷性を大きく向上させる手段として表面への滑り性付与が有効で、従来公知のシリコーンの導入、フッ素の導入等から成る薄膜層の手段を適用できる。

含フッ素化合物の屈折率は1.35~1.50であることが好ましい。より好ましくは1.36~1.47である。また、含フッ素化合物はフッ素原子を35~80質量%の範囲で含む架橋性若しくは重合性の官能基を含む化合物が好ましい。

20

例えば、特開平9-222503号公報明細書段落番号[0018]~[0026]、同11-38202号公報明細書段落番号[0019]~[0030]、特開2001-40284号公報明細書段落番号[0027]~[0028]、特開2000-284102号公報等に記載の化合物が挙げられる。

シリコーン化合物としてはポリシロキサン構造を有する化合物であり、高分子鎖中に硬化性官能基あるいは重合性官能基を含有して、膜中で橋かけ構造を有するものが好ましい。例えば、反応性シリコーン(例、サイラプレーン(チッソ(株)製等)、両末端にシラノール基含有のポリシロキサン(特開平11-258403号公報等)等が挙げられる。

【0202】

架橋または重合性基を有する含フッ素および/またはシロキサンのポリマーの架橋または重合反応は、重合開始剤、増感剤等を含有する最外層を形成するための塗布組成物を塗布と同時にまたは塗布後に光照射や加熱することにより実施することが好ましい。

30

また、シランカップリング剤等の有機金属化合物と特定のフッ素含有炭化水素基含有のシランカップリング剤とを触媒共存下に縮合反応で硬化するゾルゲル硬化膜も好ましい。

【0203】

例えば、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物またはその部分加水分解縮合物(特開昭58-142958号公報、同58-147483号公報、同58-147484号公報、特開平9-157582号公報、同11-106704号公報記載等記載の化合物)、フッ素含有長鎖基であるポリ「パーフルオロアルキルエーテル」基を含有するシリル化合物(特開2000-117902号公報、同2001-48590号公報、同2002-53804号公報記載の化合物等)等が挙げられる。

40

【0204】

低屈折率層は、前記以外の添加剤として充填剤(例えば、二酸化珪素(シリカ)、含フッ素粒子(フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム)等の一次粒子平均径が1~150nmの低屈折率無機化合物、特開平11-3820号公報の段落番号[0020]~[0038]に記載の有機微粒子等)、シランカップリング剤、滑り剤、界面活性剤等を含有することができる。

低屈折率層が最外層の下層に位置する場合、低屈折率層は気相法(真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等)により形成されてもよい。安価に製造できる点で、塗布法が好ましい。

50

低屈折率層の膜厚は、30～200nmであることが好ましく、50～150nmであることがさらに好ましく、60～120nmであることが最も好ましい。

【0205】

(ハードコート層)

ハードコート層は、反射防止フィルムに物理強度を付与するために、透明支持体の表面に設ける。特に、透明支持体と前記高屈折率層の間に設けることが好ましい。

ハードコート層は、光および/または熱の硬化性化合物の架橋反応、または、重合反応により形成されることが好ましい。

前記硬化性官能基としては、光重合性官能基が好ましく、また、加水分解性官能基含有の有機金属化合物は有機アルコキシシリル化合物が好ましい。

これらの化合物の具体例としては、高屈折率層で例示したと同様のものが挙げられる。

ハードコート層の具体的な構成組成物としては、例えば、特開2002-144913号公報、同2000-9908号公報、国際公開第00/46617号パンフレット等記載のものが挙げられる。

高屈折率層はハードコート層を兼ねることができる。このような場合、高屈折率層に記載した手法を用いて微粒子を微細に分散してハードコート層に含有させて形成することが好ましい。

【0206】

ハードコート層は、平均粒子サイズ0.2～10μmの粒子を含有させて防眩機能(アンチグレア機能)を付与した防眩層(後述)を兼ねることもできる。

ハードコート層の膜厚は用途により適切に設計することができる。ハードコート層の膜厚は、0.2～10μmであることが好ましく、より好ましくは0.5～7μmである。

ハードコート層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。また、JIS K5400に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

【0207】

(前方散乱層)

前方散乱層は、液晶表示装置に適用した場合の、上下左右方向に視角を傾斜させたときの視野角改良効果を付与するために設ける。前記ハードコート層中に屈折率の異なる微粒子を分散することで、ハードコート機能と兼ねることもできる。

例えば、前方散乱係数を特定化した特開平11-38208号公報、透明樹脂と微粒子の相対屈折率を特定範囲とした特開2000-199809号公報、ヘイズ値を40%以上と規定した特開2002-107512号公報等が挙げられる。

【0208】

(その他の層)

前記の層以外に、プライマー層、帯電防止層、下塗り層や保護層等を設けてもよい。

【0209】

(反射防止フィルムの製造方法)

反射防止フィルムの各層は、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート、マイクログラビア法やエクストルージョンコート法(米国特許2681294号明細書)により、塗布により形成することができる。

【0210】

反射防止膜は、外光を散乱させるアンチグレア機能を有していてもよい。アンチグレア機能は、反射防止膜の表面に凹凸を形成することにより得られる。反射防止膜がアンチグレア機能を有する場合、反射防止膜のヘイズは、3～30%であることが好ましく、5～20%であることがさらに好ましく、7～20%であることが最も好ましい。

【0211】

反射防止膜表面に凹凸を形成する方法は、これらの表面形状を十分に保持できる方法であ

10

20

30

40

50

ればいずれの方法でも適用できる。例えば、低屈折率層中に微粒子を使用して膜表面に凹凸を形成する方法（例えば、特開2000-271878号公報等）、低屈折率層の下層（高屈折率層、中屈折率層またはハードコート層）に比較的大きな粒子（粒子サイズ0.05～2μm）を少量（0.1～50質量%）添加して表面凹凸膜を形成し、その上にこれらの形状を維持して低屈折率層を設ける方法（例えば、特開2000-281410号公報、同2000-95893号公報、同2001-100004号公報、同2001-281407号公報等）、最上層（防汚性層）を、塗設後の表面に物理的に凹凸形状を転写する方法（例えば、エンボス加工方法として、特開昭63-278839号公報、特開平11-183710号公報、特開2000-275401号公報等記載）等が挙げられる。

10

【0212】

〔液晶表示装置〕

本発明の光学補償フィルムおよび偏光板は、種々のモードの液晶表示装置に用いることができ、本発明の液晶表示装置を得られる。以下、本発明の液晶表示装置について、各液晶モードにおける光学異方性層の好ましい形態とあわせて説明する。

【0213】

（IPSモード液晶表示装置）

本発明のアクリルフィルムは、IPSモードの液晶セルを有するIPS型液晶表示装置の光学補償シートの支持体、または偏光板の保護膜としても特に有利に用いられる。これらのモードは黒表示時に液晶材料が略平行に配向する態様であり、電圧無印加状態で液晶分子を基板面に対して平行配向させて、黒表示する。これらの態様において本発明のアクリルフィルムを用いた偏光板は視野角拡大、コントラストの良化に寄与する。

20

IPS液晶表示装置は、例えば特開2003-15160号、特開2003-75850号、特開2003-295171号、特開2004-12730号、特開2004-12731号、特開2005-106967号、特開2005-134914号、特開2005-241923号、特開2005-284304号、特開2006-189758号、特開2006-194918号、特開2006-220680号、特開2007-140353号、特開2007-178904号、特開2007-293290号、特開2007-328350号、特開2008-3251号、特開2008-39806号、特開2008-40291号、特開2008-65196号、特開2008-76849号、特開2008-96815号等の各公報に記載のものも使用できる。

30

【0214】

（TNモード液晶表示装置）

TNモードの液晶セルは、カラーTF-T液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。

TNモードの黒表示における液晶セル中の配向状態は、セル中央部で棒状液晶性分子が立ち上がり、セルの基板近傍では棒状液晶性化合物が寝た配向状態にある。

【0215】

セル中央部分の棒状液晶性化合物に対しては、ホメオトロピック配向（円盤面が寝ている水平配向）のディスコティック液晶性化合物もしくは（透明）支持体で補償し、セルの基板近傍の棒状液晶性化合物に対しては、ハイブリット配向（長軸の傾きが偏光膜との距離に伴って変化している配向）のディスコティック液晶性化合物で補償することができる。また、セル中央部分の棒状液晶性化合物に対しては、ホモジニアス配向（長軸が寝ている水平配向）の棒状液晶性化合物もしくは（透明）支持体で補償し、セルの基板近傍の棒状液晶性化合物に対しては、ハイブリット配向のディスコティック液晶性化合物で補償することもできる。

40

【0216】

ホメオトロピック配向の液晶性化合物は、液晶性化合物の長軸の平均配向方向と偏光膜の面との角度が85～95度の状態で配向している。

ホモジニアス配向の液晶性化合物は、液晶性化合物の長軸の平均配向方向と偏光膜の面と

50

の角度が5度未満の状態に配向している。

ハイブリット配向の液晶性化合物は、液晶性化合物の長軸の平均配向方向と偏光膜の面との角度が15度以上であることが好ましく、15度～85度であることがさらに好ましい。

【0217】

(透明)支持体もしくはディスコティック液晶性化合物がホメオトロピック配向している光学異方性層、もしくは、棒状液晶性化合物がホモジニアス配向している光学異方性層、さらにはホメオトロピック配向したディスコティック液晶性化合物とホモジニアス配向した棒状液晶性化合物の混合体からなる光学異方性層は、 R_{th} レターデーション値が40nm～200nmであり、 R_e レターデーション値が0～70nmであることが好ましい。

10

ホメオトロピック配向(水平配向)しているディスコティック液晶性化合物層およびホモジニアス配向(水平配向)している棒状液晶性化合物層に関しては、特開平12-304931号および同12-304932号の各公報に記載されている。ハイブリット配向しているディスコティック液晶性化合物層に関しては、特開平8-50206号公報に記載がある。

【0218】

(OCBモード液晶表示装置)

OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性化合物を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に(対称的に)配向させるベンド配向モードの液晶セルである。ベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置は、米国特許4583825号、同5410422号の各公報に開示されている。棒状液晶性化合物が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB(Optically Compensatory Bend)液晶モードと呼ばれる。

20

OCBモードの液晶セルもTNモード同様、黒表示においては、液晶セル中の配向状態は、セル中央部で棒状液晶性化合物が立ち上がり、セルの基板近傍では棒状液晶性化合物が寝た配向状態にある。

【0219】

黒表示にTNモードと液晶の配向は同じ状態であるため、好ましい態様もTNモード対応を同じである。ただし、TNモードに比べ、OCBモードの方がセル中央部で液晶性化合物が立ち上がった範囲が大きいために、ディスコティック液晶性化合物がホメオトロピック配向している光学異方性層、もしくは、棒状液晶性化合物がホモジニアス配向している光学異方性層について、若干のレターデーション値の調整が必要である。具体的には、(透明)支持体上のディスコティック液晶性化合物がホメオトロピック配向している光学異方性層、もしくは、棒状液晶性化合物がホモジニアス配向している光学異方性層は、 R_{th} レターデーション値が150nm～500nmであり、 R_e レターデーション値が20～70nmであることが好ましい。

30

【0220】

(VAモード液晶表示装置)

VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性化合物が実質的に垂直に配向している。

40

VAモードの液晶セルには、(1)棒状液晶性化合物を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル(特開平2-176625号公報記載)に加えて、(2)視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した(MVAモードの)液晶セル(SID97、Digest of tech. Papers(予稿集)28(1997)845記載)、(3)棒状液晶性化合物を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード(n-ASMモード)の液晶セル(日本液晶討論会の予稿集58～59(1998)記載)および(4)SURVAIVALモードの液晶セル(LCDインターナショナル98

50

で発表)が含まれる。

【0221】

V Aモードの液晶表示装置の黒表示において、液晶セル中の棒状液晶性化合物は、そのほとんどが、立ち上がった状態であるため、ディスコティック液晶性化合物がホメオトロピック配向している光学異方性層、もしくは、棒状液晶性化合物がホモジニアス配向している光学異方性層で液晶性化合物を補償し、別に、棒状液晶性化合物がホモジニアス配向し、棒状液晶性化合物の長軸の平均配向方向と偏光膜の透過軸方向との角度が5度未満である光学異方性層で偏光板の視角依存性を補償することが好ましい。

【0222】

(透明)支持体もしくはディスコティック液晶性化合物がホメオトロピック配向している光学異方性層、もしくは、棒状液晶性化合物がホモジニアス配向している光学異方性層は、R t hレターデーション値が150nm~500nmであり、R eレターデーション値が20~70nmであることが好ましい。

10

【0223】

(その他液晶表示装置)

E C BモードおよびS T Nモードの液晶表示装置に対しては、上記と同様の考え方で光学的に補償することができる。

【実施例】

【0224】

以下に実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。

20

以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0225】

(測定方法)

以下に本発明で使用した測定法について記載する。

【0226】

1. 延伸温度

K熱伝対を耐熱テープにてフィルムに貼り付け、延伸ゾーンでのフィルム温度を測定した。

30

【0227】

2. クリップ温度

K熱伝対を耐熱テープにてクリップに貼り付け、テンター入り口でのクリップ温度を測定した。

【0228】

3. 熱膨張係数

作製したフィルムを、サンプルフィルムの流延方向(MD)および横方向(TD)に、5mm幅×32mm長さのサンプル片を採取する。TMA(理学電機(株)製、TMA8310)にて、荷重40mN、昇温速度5 /minの測定条件にて、40 ~ 90 における間の平均熱膨張係数を測定した。

40

【0229】

4. 弾性率・破断伸度

作製したフィルムを、幅10mm、長さ150mmにサンプリングし、テンシロン(東洋ボールドウィン(株)製、テンシロン R T M - 25)にて、引張り速度10mm/min、測定温度25 の測定条件にて、弾性率・破断伸度を求めた。測定は3サンプル行い、その平均値を実施例に載せた。

【0230】

5. 膜厚(厚み)

膜厚測定機(小野測器製、S T - 022)にてフィルム幅方向に等間隔に10点測定し、その平均値を求めた。

50

【 0 2 3 1 】

6 . 全光線透過率

日本分光製ヘイズメーターを用い、I S O 1 3 4 6 8 - 1 に準拠して測定した。

【 0 2 3 2 】

7 . R e , R t h

(1) 製膜フィルムの両端 5 c m ずつスリットした後、全幅に亘り等間隔で 5 点サンプリング (3 c m × 3 c m の正方形) した。この時正方形の各辺を M D (製膜方向) 、 T D (幅方向) に平行に切り出した。

(2) サンプルフィルムを 2 5 % 相対湿度 6 0 % に 5 時間以上調湿後、自動複屈折計 (K O B R A - 2 1 A D H : 王子計測器 (株) 製) を用いて、相対湿度 2 5 % ~ 6 0 % において、サンプルフィルム表面に対し垂直方向および、フィルム面法線から $\pm 5 0 ^{\circ}$ まで 1 0 $^{\circ}$ ずつ傾斜させて方向から波長 5 5 0 n m におけるレターデーション値を測定した。

(3) 垂直 (法線) 方向から面内のレターデーション (R e) 、垂直方向、 $\pm 1 0 \sim 5 0 ^{\circ}$ 方向の測定値から厚み方向のレターデーション (R t h) を算出した。

(4) これらの 5 点の平均値を求め、 R e 、 R t h とした。

【 0 2 3 3 】

8 . 色味変化開始温度

液晶表示装置を、温度が 2 5 $^{\circ}$ C 、 4 0 $^{\circ}$ C 、 5 0 $^{\circ}$ C 、 6 0 $^{\circ}$ C の可変室に 1 h r 以上置き、表示画像が、温度 2 5 $^{\circ}$ C の時の画像の色味に比べて、変化した時の温度を記録した。

色味変化開始温度が「 6 0 $^{\circ}$ C 以上」であることが実用上好ましい。また、色味変化開始温度が「 5 0 $^{\circ}$ C ~ 6 0 $^{\circ}$ C 」であれば実用上許容できる範囲内である。一方、色味変化開始温度がそれよりも低い温度であると実用的ではない。

【 0 2 3 4 】

[実施例 1]

(アクリルフィルムの製膜)

P M M A 樹脂 (旭化成ケミカルズ (株) 製デルベツト 8 0 N) を 9 0 $^{\circ}$ C の真空乾燥機で乾燥して含水率を 0 . 0 3 % 以下とした後、安定剤 (イルガノックス 1 0 1 0 (チバガイギ (株) 製) 0 . 3 重量 % 添加し、 2 3 0 $^{\circ}$ C において窒素気流中下、ベント付 2 軸混練押出し機を用い、水中に押出しストランド状にした後、裁断し直径 3 m m 長さ 5 m m のペレットを得た。

このペレットを 9 0 $^{\circ}$ C の真空乾燥機で乾燥し含水率を 0 . 0 3 % 以下とした後、 1 軸混練押出し機を用い供給部 2 1 0 $^{\circ}$ C 、圧縮部 2 3 0 $^{\circ}$ C 、計量部 2 3 0 $^{\circ}$ C で混練し押出した。このとき押し出し機とダイの間に 3 0 0 メッシュのスクリーンフィルター、ギアポンプ、濾過精度 7 μ m のリーフディスクフィルターをこの順に配置し、これらをメルト配管で連結した。さらにスタチックミキサーは表 1 記載のものをダイ直前のメルト配管内に設置した。

その後、 3 連のキャストロール上にメルト (熔融樹脂) を押出した。この時、最上流側のキャストロールにタッチロールを接触させた。タッチロールは特開平 1 1 - 2 3 5 7 4 7 号公報の実施例 1 に記載のもの (二重抑えロールと記載のあるもの、但し薄肉金属外筒厚みは 2 m m とした) を用いた。

この後、巻き取り直前に両端 (全幅の各 5 c m) をトリミングした後、両端に幅 1 0 m m 、高さ 2 0 μ m の厚みだし加工 (ナーリング) をつけ、 3 0 m / 分で 3 0 0 0 m 巻き取った。

【 0 2 3 5 】

(延伸)

得られたアクリルフィルムを M D 延伸倍率 5 0 % 、 M D 延伸温度 T g 、 M D 延伸速度 1 0 % / s e c 、 T D 延伸倍率 5 0 % 、 T D 延伸温度 T g 、 T D 延伸速度 1 0 % / s e c 、 L / W 比 5 倍、クリップ温度 T g - 5 $^{\circ}$ C で二軸延伸した。この得られたアクリルフィルムを実施例 1 のアクリルフィルムとした。

【 0 2 3 6 】

〔偏光板作成〕

〔偏光子の作成〕

厚さ 80 μm のポリビニルアルコールフィルムを、5 重量%（重量比：ヨウ素 / ヨウ化カリウム = 1 / 10）のヨウ素水溶液中で染色した。次いで、3 重量%のホウ酸および 2 重量%ヨウ化カリウムを含む水溶液に浸漬し、さらに 4 重量%のホウ酸および 3 重量%のヨウ化カリウムを含む水溶液中で 6.0 倍まで延伸した後、5 重量%のヨウ化カリウム水溶液に浸漬した。その後、40 のオーブンで 3 分間乾燥を行い、厚さ 30 μm の偏光子を得た。

【0237】

〔セルロース系樹脂層付きアクリルフィルムの調製〕

セルロース系樹脂（イーストマンケミカル社製、セルロースアセテートプロピオネート）を酢酸ブチルに希釈（固形分濃度 7.5 重量%）した溶液を調製した。この溶液を、前記実施例 1 のアクリルフィルムの片面に塗布し、100 のオーブンで 3 分間乾燥させ、セルロース系樹脂層付きの偏光子保護フィルムを得た。セルロース系樹脂層の乾燥厚みは 0.8 μm であった。

【0238】

〔ポリビニルアルコール系接着剤水溶液の調製〕

アセトアセチル基変性したポリビニルアルコール樹脂 100 重量部（アセチル化度 13%）に対してメチロールメラミン 20 重量部を含む水溶液を、濃度 0.5 重量%になるように調整したポリビニルアルコール系接着剤水溶液を調製した。

【0239】

〔偏光板の作成〕

上記偏光子の片面に上記偏光子保護フィルムのセルロース系樹脂層の面が、もう一方の面にはけん化処理されたトリアセチルセルロース（TAC）フィルム（富士フィルム（株）製フジタック T-60、厚み 60 μm ）が接するように、上記で調製したポリビニルアルコール系接着剤水溶液を用いて貼り合わせた。その後、70 で 10 分間乾燥させて本発明の実施例 1 の偏光板を得た。

【0240】

〔実施例 2 ~ 12、比較例 1 ~ 12〕

アクリル樹脂材料、MD 延伸倍率、MD 延伸温度、MD 延伸速度、TD 延伸倍率、TD 延伸温度、TD 延伸速度、L/W 比およびクリップ温度を下記表 1 に記載のとおりとした以外は実施例 1 と同様にして、本発明実施例 2 ~ 12、比較例 1 ~ 12 のアクリルフィルムおよび実施例 2 ~ 12、比較例 1 ~ 12 の偏光板を作成した。なお、下記表 1 中、アクリル材料デルベツト 980N は、無水マレイン酸単位を含むアクリル樹脂（旭化成ケミカルズ（株）製、商品名デルベツト 980N）を表し、Tg は 117 であり、全モノマー中無水マレイン酸 15 モル%、スチレン 18 モル%、メタクリル酸メチル 67 モル%含有するものである。また、アクリル材料ラクトン環変性は、特開 2008 - 9378 号公報 [0222] ~ [0224] の製造例 1 に従いメタクリル酸メチル = 7500 g、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル 2500 g から合成しラクトン化率 98%、Tg = 134 の樹脂を表す。また、アクリル材料グルタル環変性は、特開 2006 - 241263 号公報 [0130] ~ [0135] に従い合成した、グルタル酸無水物単位 32 重量%、メタクリル酸メチル単位 65 重量%、メタクリル酸単位 3 重量単位、Tg = 138 の樹脂を表す。

【0241】

4. 評価

実施例 1 ~ 12 および比較例 1 ~ 12 のアクリルフィルムの各種物性を前記評価法にしたがって、評価を行った。その結果を下記表 2 に示す。さらに実施例 1 ~ 12 および比較例 1 ~ 12 の偏光板を IPS 型液晶表示装置（26 型 IPS 液晶テレビモニター（26C3500）、東芝（株）製）に組み込まれていた偏光板の代わりに組み込み、本発明の液晶表示装置を製造し、該液晶表示装置の色味変化開始温度を前記評価法に従って評価を行った。その結果を下記表 2 に示す。

【 0 2 4 2 】

【 表 1 】

	アクリル樹脂材料	MD 延伸倍率 (%)	MD 延伸温度 (°C)	MD 延伸速度 (%/sec)	L/W	TD 延伸倍率 (%)	TD 延伸温度 (°C)	TD 延伸速度 (%/sec)	クリップ温度 (°C)
実施例 1	デルベット 80N	50	T _g	10	5	50	T _g	10	T _g -5
実施例 2	デルベット 80N	100	T _g	10	5	100	T _g	10	T _g -5
実施例 3	デルベット 80N	180	T _g	10	5	200	T _g	10	T _g -5
実施例 4	デルベット 80N	200	T _g	10	5	200	T _g	10	T _g -5
実施例 5	デルベット 80N	200	T _g	10	5	220	T _g	10	T _g -5
実施例 6	デルベット 80N	280	T _g	3	3	280	T _g	3	T _g -5
実施例 7	デルベット 80N	100	T _g +15	10	10	100	T _g +15°C	10	T _g +5
実施例 8	デルベット 80N	100	T _g +30	10	10	100	T _g +30°C	10	T _g +15
実施例 9	デルベット 80N	100	T _g +30	30	10	100	T _g +30°C	30	T _g +15
実施例 10	デルベット 980N	100	T _g	5	10	100	T _g	5	T _g
実施例 11	ラクトン環変性	100	T _g	5	10	100	T _g	5	T _g
実施例 12	グルタル環変性	100	T _g	5	10	100	T _g	5	T _g
比較例 1	デルベット 80N	20	T _g	10	5	20	T _g	10	T _g -5
比較例 2	デルベット 80N	320	T _g	10	5	320	T _g	10	T _g -5
比較例 3	デルベット 80N	100	T _g -10	10	5	320	T _g	10	T _g -5
比較例 4	デルベット 80N	100	T _g +50	10	5	100	T _g +50	10	T _g -5
比較例 5	デルベット 80N	100	T _g	0.1	5	100	T _g	0.1	T _g -5
比較例 6	デルベット 80N	100	T _g	100	5	100	T _g	100	T _g -5
比較例 7	デルベット 80N	100	T _g	100	5	フィルム破断			
比較例 8	デルベット 80N	20	T _g	10	5	20	T _g	10	T _g +20°C
比較例 9	デルベット 80N	20	T _g	10	5	20	T _g	10	T _g -60°C
比較例 10	デルベット 80N	100	T _g	10	5	0	-	-	-
比較例 11	デルベット 980N	0	-	-	-	0	-	-	-
比較例 12	ラクトン環変性	0	-	-	-	0	-	-	-

【 0 2 4 3 】

10

20

30

40

【表 2】

	MD 熱膨張係数 (ppm/°C)	TD 熱膨張係数 (ppm/°C)	MD 弾性率 (MPa)	TD 弾性率 (MPa)	MD 破断伸度 (%)	TD 破断伸度 (%)	厚み (μm)	全光線透過率 (%)	Re (nm)	Rth (nm)	色味変化 開始温度
実施例 1	87	89	3050	3040	22	22	78	94	0	-12	60°C以上
実施例 2	83	82	3070	3070	32	31	45	94	0	-16	50~60°C
実施例 3	65	98	3180	3060	20	48	25	93	-2	-15	60°C以上
実施例 4	79	77	3120	3120	36	35	23	93	0	-14	60°C以上
実施例 5	96	71	3020	3200	53	18	20	93	1	-16	50~60°C
実施例 6	72	77	3160	3180	38	42	14	94	0	-18	50~60°C
実施例 7	92	96	3100	3120	27	27	47	94	0	-8	60°C以上
実施例 8	99	98	3190	3170	25	25	44	94	0	-3	50~60°C
実施例 9	95	96	3200	3210	28	28	45	94	0	-5	50~60°C
実施例 10	68	66	3590	3550	22	21	45	92	0	-30	50~60°C
実施例 11	64	62	3490	3460	16	18	46	93	0	-5	60°C以上
実施例 12	78	79	3680	3640	18	17	46	93	0	-10	60°C以上
比較例 1	101	103	3000	2800	10	11	45	94	0	-8	40°C~50°C
比較例 2					フィルム破断						
比較例 3					フィルム破断						
比較例 4	105	106	3050	2850	6	7	45	94	0	0	40°C以下
比較例 5	105	106	2960	2980	7	7	48	94	0	-7	40°C以下
比較例 6					フィルム破断						
比較例 7					フィルム破断						
比較例 8					フィルム破断						
比較例 9					フィルム破断						
比較例 10	68	108	3480	2900	46	5	90	94	-15	-7	40°C以下
比較例 11	102	102	3300	3400	3	3	45	92	1	-5	40°C以下
比較例 12	106	107	3400	3500	5	4	45	93	1	-2	40°C以下

【 0 2 4 4 】

表 1 において、比較例 7 のフィルムは M D 延伸後にフィルムが破断してしまったため、T D 延伸は行うことができず、評価もできなかった。また、表 2 において、比較例 2、3、6、8 および 9 のフィルムは T D 延伸後にフィルムが破断してしまったため、評価ができなかった。

表 1 および表 2 から、実施例 1 ~ 1 2 の M D 方向および T D 方向の熱膨張係数がともに 4

10

20

30

40

50

0 ~ 100 ppm / であるため、アクリルフィルムを用いた液晶表示装置の色味変化開始温度が50 ~ 60 °C、60 °C以上であり実用上十分な性能を示した。一方、比較例1 ~ 12のアクリルフィルムのうち、破断しなかったアクリルフィルムはMD方向およびTD方向の熱膨張係数が前記本発明の範囲を上回り、そのような比較例のアクリルフィルムを用いた液晶表示装置では色味変化開始温度が40 °C以下であるか、40 ~ 50 °Cであり、実用に絶え得る性能ではなかった。

また、MD方向およびTD方向それぞれの延伸倍率および延伸温度、MD方向の延伸倍率とTD方向の延伸倍率の比が本発明の製造方法の範囲内であると、上記のような好ましい性質を示す本発明のアクリルフィルムを得ることができることが判明した。

【0245】

(その他液晶表示素子の作製)

前記延伸アクリルフィルムを用いた本発明の偏光板を、特開平10-48420号公報の実施例1に記載の液晶表示装置、特開平9-26572号公報の実施例1に記載のディスコティック液晶分子を含む光学的異方性層、ポリビニルアルコールを塗布した配向膜、特開2000-154261号公報の図2~9に記載の20インチVA型液晶表示装置、特開2000-154261号公報の図10~15に記載の20インチOCB型液晶表示装置に用いたところ良好な特性が得られた。

【0246】

(光学補償フィルムの作成)

(1) 表面処理

上記延伸アクリルフィルムに下記条件でコロナ放電処理を行った。

電極：VETAPONE社製 Coron-Plus

ジェネレーター：CP1C

出力：900W

フィルム搬送速度：6m/分

【0247】

(2) 光学異方性層用の配向膜の作製

これらの熱可塑性フィルム上に、下記の組成の塗布液を#16のワイヤーバーコーターで28mL/m²塗布した。60 °Cの温風で60秒、さらに90 °Cの温風で150秒乾燥した。

(2-1) 配向膜塗布液組成

下記の変性ポリビニルアルコール 20質量部

水 360質量部

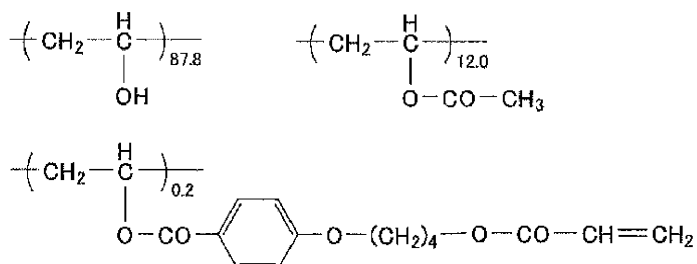
メタノール 120質量部

グルタルアルデヒド(架橋剤) 1.0質量部

【0248】

【化15】

変性ポリビニルアルコール



【0249】

(2-2) 光学異方性層の作製

配向膜上に、下記塗布液を、# 3 . 2 のワイヤーバーを 1 1 7 1 回転でフィルムの搬送方向と同じ方向に回転させて、3 0 m / 分で搬送されている上記ロールフィルムの配向膜面に連続的に塗布した。室温から 1 0 0 ° に連続的に加温する工程で、溶媒を乾燥させ、その後、1 3 5 ° の乾燥ゾーンで、ディスコティック液晶化合物層にあたる膜面風速がフィルム搬送方向に平行に 1 . 5 m / s e c となるようにし、約 9 0 秒間加熱し、ディスコティック液晶化合物を配向させた。次に、8 0 ° の乾燥ゾーンに搬送させて、フィルムの表面温度が約 1 0 0 ° の状態で、紫外線照射装置（紫外線ランプ：出力 1 6 0 W / c m、発光長 1 . 6 m）により、照度 6 0 0 m W の紫外線を 4 秒間照射し、架橋反応を進行させ、ディスコティック液晶化合物をその配向に固定した。その後、室温まで放冷し、円筒状に巻き取ってロール状の形態にした。光学異方性層の厚みは 1 . 3 μ m であった。

また、得られた光学補償シートの弾性率を測定したところ 2 . 4 M P a であった。

10

【 0 2 5 0 】

(2 - 3) 光学異方性層の塗布液組成

下記の組成物を、9 7 質量部のメチルエチルケトンに溶解して塗布液を調製した。

下記のディスコティック液晶性化合物 (1) 4 1 . 0 1 質量部

エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート

(V # 3 6 0 、大阪有機化学 (株) 製 4 . 0 6 質量部

セルロースアセテートブチレート

(C A B 5 5 1 - 0 . 2 、イーストマンケミカル社製) 0 . 3 4 質量部

セルロースアセテートブチレート

(C A B 5 3 1 - 1 、イーストマンケミカル社製) 0 . 1 1 質量部

下記フルオロ脂肪族基含有ポリマー 1 0 . 5 6 質量部

下記フルオロ脂肪族基含有ポリマー 2 0 . 0 6 質量部

光重合開始剤 (イルガキュアー 9 0 7 、チバガイギー社製) 1 . 3 5 質量部

増感剤 (カヤキュアー D E T X 、日本化薬 (株) 製) 0 . 4 5 質量部

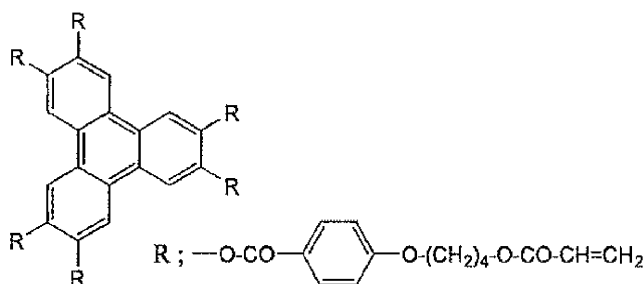
20

【 0 2 5 1 】

ディスコティック液晶性化合物 (1)

【 0 2 5 2 】

【 化 1 6 】

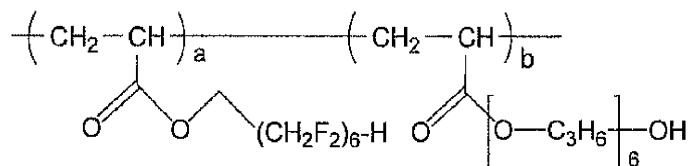


30

【 0 2 5 3 】

【 化 1 7 】

フルオロ脂肪族基含有ポリマー 1 (a / b = 90 / 10 wt %)

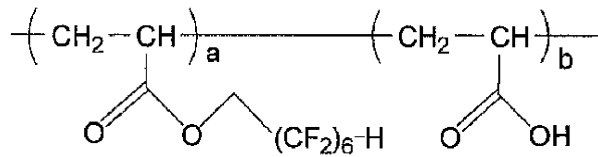


40

【 0 2 5 4 】

【化 18】

フルオロ脂肪族基含有ポリマー 2 (a/b=98/2 wt%)



【0255】

10

偏光板をクロスニコル配置とし、得られた光学補償シートのムラを観察したところ、正面、および法線から60度まで傾けた方向から見ても、ムラは検出されなかった。

【0256】

(3) 偏光板の作製

上記光学補償アクリルフィルムを、上記偏光板作成方法と同様にして偏光板を作成した。

【0257】

(4) TN液晶パネルでの評価

TN型液晶パネルを使用した液晶表示装置(MDT-191S、三菱電(株)製)に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに上記の作製した偏光板を、光学補償フィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、Oモードとなるように配置した。本発明を実施したものは像の歪みのない良好な特性を示した。

20

【0258】

(反射防止フィルムの作製)

本発明の延伸アクリルフィルムを発明協会公開技報(公技番号2001-1745)の実施例47に従い低反射フィルムを作製したところ、良好な光学性能が得られた。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-091784(JP, A)
 特開2006-241263(JP, A)
 国際公開第2011/065124(WO, A1)
 特開2008-009378(JP, A)
 特開2008-083285(JP, A)
 特開2007-256475(JP, A)
 特開2005-314534(JP, A)
 特開2009-235249(JP, A)
 特開2008-101202(JP, A)
 特開2008-050550(JP, A)
 特開2007-297560(JP, A)
 特開2007-316366(JP, A)
 特開2006-265288(JP, A)
 特表2010-539279(JP, A)
 韓国公開特許第10-2009-0028913(KR, A)
 高分子材料講座14 高分子材料試験法, 日本, 株式会社地人書館, 1963年10月30日, 初版, p.199 - p.203
 熱分析装置(DSC, TMA) [online], 日本, 日本大学理工学部 理工学研究所 材料創造研究センター, 2016年 6月14日, [平成28年6月14日検索], インターネット, URL, <http://www/cac/rist.cst.nihon-u.ac.jp/pdf/overview/DSC-TMA.pdf>
 高速昇温によるDSC測定: 熱硬化の増幅と隠蔽 [online], 日本, ネット・ジャパン株式会社, 2016年 6月14日, [平成28年6月14日検索], インターネット, URL, <http://www.netzsh.co.jp/application/App.Sheet%20for%20High%20DSC%20Heating%20rate.pdf>
 DSC測定データ集 [online], 日本, 株式会社リガク 熱分析事業部, 2016年 6月14日, [平成28年6月14日検索], インターネット, URL, http://www.rigaku.com/sites/default/files/rc/appbyte/ta/dsc_data.pdf
 JISハンドブック プラスチックI, 日本, 財団法人日本規格協会, 2004年 1月31日, 第1版, p.584 - p.587, K7121
 プラスチック・データブック, 日本, 株式会社工業調査会, 1999年12月 1日, 初版第1刷, p.468 - p.471

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J	5/00 - 5/02; 5/12 - 5/22
C08K	3/00 - 13/08
C08L	1/00 - 101/14
G02B	5/30
G02F	1/1335 - 1/13363
B32B	1/00 - 43/00