

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年6月3日(03.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/065124 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) C08L 33/04 (2006.01)
B29C 41/24 (2006.01) G02F 1/13363 (2006.01)
B29C 55/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/067223
- (22) 国際出願日: 2010年10月1日(01.10.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-268564 2009年11月26日(26.11.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタオプト株式会社(Konica Minolta Opto, Inc.) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 建部 隆(TAKEBE Takashi) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP). 瀧本 正高(TAKIMOTO Masataka) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 直輝(TAKAHASHI Naoki) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地コニカミノルタオプト株式会社

内 Tokyo (JP). 久保 伸夫(KUBO Nobuo) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR PHASE CONTRAST FILM, AND POLARIZER AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE USING SAID FILM

(54) 発明の名称: 位相差フィルムの製造方法、該フィルムを用いた偏光板および液晶表示装置

(57) Abstract: Disclosed is a production method for a phase contrast film that is resistant to high temperature and high humidity and has an excellent long-term storing capability. The phase contrast film production method is a method for producing, by means of solution casting, a phase contrast film having, as the main component, a thermoplastic resin with an elastic modulus of at least 1000 MPa at 80°C and 5% RH, wherein the elastic modulus (E1) at (Tg-10)°C and the elastic modulus (E2) at (Tg+10)°C satisfy formula (1) below, and is characterized by involving a process for extending the phase contrast film at an extension rate of 11 to 100% in the direction of conveyance of the film. (1) $500 \geq E1/E2 \geq 10$

(57) 要約: 本発明の目的は、高温高湿耐性があり、長期保存性に優れた位相差フィルムの製造方法を提供することにある。本発明の目的は、80°C 5%RHにおける弾性率が1000MPa以上であり、(Tg-10)°Cでの弾性率E1と、(Tg+10)°Cでの弾性率E2が下記式(1)を満たす熱可塑性樹脂を主成分とする位相差フィルムを、溶液流延法によって製造する方法であって、フィルムの搬送方向に延伸率11~100%延伸する工程を有することを特徴とする位相差フィルムの製造方法によって達成された。(1) $500 \geq E1/E2 \geq 10$

WO 2011/065124 A1

明 細 書

発明の名称：

位相差フィルムの製造方法、該フィルムを用いた偏光板および液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、透明で、高温高湿耐性があり、長期保存性に優れる位相差フィルムの製造方法、および該フィルムを用いた偏光板、液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置は、液晶テレビやパソコンの液晶ディスプレイ等の用途で需要が拡大している。通常、液晶表示装置は、透明電極、液晶層、カラーフィルタ等をガラス板で挟み込んだ液晶セルと、その両側に設けられた２枚の偏光板および光学補償のための位相差フィルムで構成されており、それぞれの偏光板は、偏光子（偏光膜、偏光フィルムともいう）を２枚の偏光板保護フィルムで挟まれた構成となっている。

[0003] この偏光板保護フィルムとしては、通常、セルローストリアセテートフィルムが用いられているが、特定の樹脂、例えば脂環式ポリオレフィン、セルロースアセテートプロピオネート、アクリル樹脂ーセルロースエステル樹脂混合樹脂等を選択することにより位相差フィルムとしての機能も付与されている（特許文献１、２）。

[0004] 位相差フィルムの位相差は、通常フィルムの製造工程に延伸工程を設けることにより、適宜所望の値が調整されている。その延伸工程では、搬送方向の延伸（縦延伸、ＭＤ延伸ともいう）および搬送方向に垂直な方向の延伸（横延伸、幅延伸、ＴＤ延伸ともいう）を適宜組み合わせて位相差が調整されるが、熱溶融流延法においては、ＭＤ延伸、ＴＤ延伸ともに延伸率の大きい場合であっても安定な延伸ができるものの、溶液流延法においては、ＭＤ延伸の延伸率を大きくするとツレが発生し平面性が劣化したり製造工程におい

て破断し易いという課題があった。

[0005] 一方、フィルムの平面性は、一般に熱溶融流延法よりも溶液流延法による方が高い品質が得られるため、平面性が特に重要視される位相差フィルムにおいては、溶液流延法によるTD延伸を主たる延伸として位相差の調整が図られてきた（特許文献2）。

[0006] 近年の技術の進歩により、液晶表示装置の大型化が加速するとともに、液晶表示装置の用途が多様化している。例えば、街頭や店頭に設置される大型ディスプレイとしての利用や、デジタルサイネージと呼ばれる表示機器を用いた公共の場における広告用ディスプレイへの利用等が挙げられる。

[0007] このような用途においては、屋外での利用が想定されるため、偏光子の高温高湿による劣化が問題になり、位相差フィルムを兼ねる偏光板保護フィルムには、より高い耐高温高湿性および長期位相差安定性（長期保存性ともいう）が求められているが、上記の位相差フィルムではいまだ不十分であった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2007-2027号公報

特許文献2：特開2009-179731号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 従って、本発明は上記課題に鑑み成されたものであり、その目的は、高温高湿耐性があり、長期保存性に優れた位相差フィルムの製造方法、および該フィルムを用いた偏光板、液晶表示装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明においては、ある特定の物性を有する樹脂を主たる成分とする位相差フィルムを、本発明の条件で製造することにより、上記課題が解決されることを見出した。

[0011] 本発明の目的は、下記によって達成された。

[0012] 1. 80°C 5%RHにおける弾性率が1000MPa以上であり、 $(T_g - 10)^{\circ}\text{C}$ での弾性率 E_1 と、 $(T_g + 10)^{\circ}\text{C}$ での弾性率 E_2 が下記式(1)を満たす熱可塑性樹脂を主成分とする位相差フィルムを、溶液流延法によって製造する方法であって、フィルムの搬送方向に延伸率11~100%延伸する工程を有することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

$$(1) \quad 500 \geq E_1 / E_2 \geq 10$$

2. 前記熱可塑性樹脂が、アクリル樹脂を主成分とすることを特徴とする前記1に記載の位相差フィルムの製造方法。

[0013] 3. 前記熱可塑性樹脂が、アクリル樹脂(A)およびセルロースエステル樹脂(B)を95:5~30:70の質量比で含有するものであることを特徴とする前記1または2に記載の位相差フィルムの製造方法。

[0014] 4. 前記搬送方向に延伸する工程が少なくとも2段の工程を有し、該2段の工程の間には搬送方向に垂直な方向に延伸する工程を有するものであり、該少なくとも2段の工程のうち上流工程での延伸率 M_1 と下流工程での延伸率 M_2 とが、下記式(2)、(3)を満たすことを特徴とする前記1~3いずれかの項に記載の位相差フィルムの製造方法。

$$(2) \quad M_1 \geq M_2, \quad (3) \quad M_1 + M_2 \geq 11$$

5. 前記搬送方向に垂直な方向に延伸する工程での延伸率を T_1 とした場合に、下記式(4)を満たすことを特徴とする前記4に記載の位相差フィルムの製造方法。

$$(4) \quad 15 \geq (M_1 + M_2) / T_1 \geq 0.5$$

6. 前記1~5いずれかの項に記載の位相差フィルムの製造方法によって作製した位相差フィルムを用いたことを特徴とする偏光板。

[0015] 7. 前記6に記載の偏光板を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、高温高湿耐性があり、長期保存性に優れた位相差フィルムの製造方法、および該フィルムを用いた偏光板、液晶表示装置を提供する

ことができた。

図面の簡単な説明

[0017] [図1] 本発明に用いられる溶液流延装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明は、ある特定の物性を有する樹脂を主たる成分とする位相差フィルムを、本発明の条件で製造することにより、本発明の課題が解決されることを見出したものである。

[0019] この本発明の効果は、溶液流延法では平面性に優れたフィルムが作製可能となり、さらにガラス転移温度（以下 T_g ）を跨いで著しく物性（弾性率）が変化する樹脂は、第1のMD延伸する工程で生じた歪みが、TD延伸にて一旦解消され、さらに第2のMD延伸をしても、絶対的な残留歪みが小さくなることから発揮されるものと推測される。

[0020] また、主たる延伸方向とフィルムの製造方向が一致していることから、ロール状態で保存されたフィルムの歪み緩和が、位相差の保存状態での変化に影響しにくいことも本発明の効果を発揮する要因と推測している。

<熱可塑性樹脂>

本発明の効果を発揮することができる樹脂は、 80°C 5%RHにおける弾性率が1000MPa以上であり、 $(T_g - 10)^{\circ}\text{C}$ での弾性率 E_1 と、 $(T_g + 10)^{\circ}\text{C}$ での弾性率 E_2 が下記式(1)を満たす熱可塑性樹脂を主成分とする樹脂である。

$$(1) \quad 500 \geq E_1 / E_2 \geq 10$$

ここで主成分とは、熱可塑性樹脂を構成する樹脂のうち50質量%以上であるものをいう。

[0021] このような樹脂としては、脂環式ポリオレフィン、アクリル樹脂、メチルメタクリレートスチレン共重合体、アクリル樹脂－セルロースエステル樹脂混合樹脂が挙げられ、特にアクリル樹脂－セルロースエステル樹脂混合樹脂が好ましい。

[0022] $20 \leq E_1 / E_2 \leq 400$ であることがさらに好ましい。

[0023] なお、弾性率は、サンプルを 23°C 55%RH で 24 h r 調湿し、それぞれの条件下 (80°C 5%RH、 $(T_g + 10)^{\circ}\text{C}$ 5%RH、 $(T_g - 10)^{\circ}\text{C}$ 5%RH)、JIS K 7127 の方法に準じて測定した。引っ張り試験機は (株) ORIENTEC 製テンシロンを使用し、試験片は $100\text{mm} \times 10\text{mm}$ でチャック間距離 50mm 、試験速度は $100\text{mm}/\text{分}$ で行ったものである。

[0024] 〈アクリル樹脂－セルロースエステル樹脂混合樹脂〉

本発明のアクリル樹脂－セルロースエステル樹脂混合樹脂は、下記のアクリル樹脂 (A) およびセルロースエステル樹脂 (B) を 95 : 5 ~ 30 : 70 の質量比の範囲内で含有することを特徴とする。

[0025] 《アクリル樹脂 (A) 》

本発明に用いられるアクリル樹脂 (A) には、メタクリル樹脂も含まれる。樹脂としては、メチルメタクリレート単位 50 ~ 100 質量%、およびこれと共重合可能な他の単量体単位 0 ~ 50 質量%からなるものが好ましい。

[0026] 共重合可能な他の単量体としては、アルキル数の炭素数が 2 ~ 18 のアルキルメタクリレート、アルキル数の炭素数が 1 ~ 18 のアルキルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸等の α 、 β - 不飽和酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和基含有二価カルボン酸、スチレン、 α - メチルスチレン、核置換スチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の α 、 β - 不飽和ニトリル、無水マレイン酸、マレイミド、N - 置換マレイミド、グルタル酸無水物等が挙げられ、これらは単独で、あるいは 2 種以上を併用して用いることができる。

[0027] これらの中でも、共重合体の耐熱分解性や流動性の観点から、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n - プロピルアクリレート、n - ブチルアクリレート、s - ブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート等が好ましく、メチルアクリレートや n - ブチルアクリレートが特に好ましく用いられる。

[0028] 本発明の位相差フィルムに用いられるアクリル樹脂 (A) は、フィルムと

しての機械的強度、フィルムを生産する際の流動性の点から重量平均分子量 (M_w) が 75000~1100000 であり、好ましくは、150000~400000 である。

[0029] 本発明のアクリル樹脂 (A) の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定することができる。測定条件は以下の通りである。

[0030] 溶媒： メチレンクロライド
カラム： Shodex K806、K805、K803G (昭和電工 (株) 製を 3 本接続して使用した)
カラム温度： 25℃
試料濃度： 0.1 質量%
検出器： RI Model 504 (GLサイエンス社製)
ポンプ： L6000 (日立製作所 (株) 製)
流量： 1.0 ml/min
校正曲線： 標準ポリスチレン STK standard ポリスチレン (東ソー (株) 製) $M_w = 2,800,000 \sim 500$ 迄の 13 サンプルによる校正曲線を使用した。13 サンプルは、ほぼ等間隔に用いることが好ましい。

[0031] 本発明のアクリル樹脂 (A) の製造方法としては、特に制限は無く、懸濁重合、乳化重合、塊状重合、あるいは溶液重合等の公知の方法のいずれを用いても良い。ここで、重合開始剤としては、通常のパーオキサイドおよびアゾ系のものを用いることができ、また、レドックス系とすることもできる。

[0032] 重合温度については、懸濁または乳化重合では 30~100℃、塊状又は溶液重合では 80~160℃で実施しうる。さらに、生成共重合体の還元粘度を制御するために、アルキルメルカプタン等を連鎖移動剤として用いて重合を実施することもできる。

[0033] この分子量とすることで、耐熱性と脆性の両立を図ることができる。

[0034] 本発明のアクリル樹脂（Ａ）としては、市販のものも使用することができる。例えば、デルペット６０Ｎ、８０Ｎ（旭化成ケミカルズ（株）製）、ダイヤナールＢＲ５２、ＢＲ８０、ＢＲ８３、ＢＲ８５、ＢＲ８８（三菱レイヨン（株）製）、ＫＴ７５（電気化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0035] 〈アクリル粒子（Ｃ）〉

本発明においては、位相差フィルム中にアクリル粒子（Ｃ）を含有させても良い。

[0036] 例えば、作製した位相差フィルムを所定量採取し、溶媒に溶解させて攪拌し、十分に溶解・分散させたところで、アクリル粒子（Ｃ）の平均粒子径より小さな孔径を有するＰＴＦＥ製のメンブレンフィルターを用いて濾過し、濾過捕集された不溶解物の重さが、位相差フィルムに添加したアクリル粒子（Ｃ）の９０質量％以上あることが好ましい。

[0037] 本発明に用いられるアクリル粒子（Ｃ）は、２層以上の層構造を有するアクリル粒子（Ｃ）であることが好ましく、特に下記多層構造アクリル系粒状複合体であることが好ましい。

[0038] 本発明においてアクリル樹脂（Ａ）に、アクリル粒子（Ｃ）を配合する方法には、特に制限はなく、アクリル樹脂（Ａ）とその他の任意成分を予めブレンドした後、通常２００～３５０℃において、アクリル粒子を添加しながら一軸又は二軸押出機により均一に熔融混練する方法が好ましく用いられる。

[0039] また、アクリル粒子を予め分散した溶液を、アクリル樹脂（Ａ）を溶解した溶液（ドープ液）に添加して混合する方法や、アクリル粒子（Ｃ）およびその他の任意の添加剤を溶解、混合した溶液をインライン添加する等の方法を用いることができる。

[0040] 本発明のアクリル粒子（Ｃ）としては、市販のものも使用することができ、例えば、三菱レイヨン社製メタブレンＷ－３４１（Ｃ２）、ケミスノーＭＲ－２Ｇ（Ｃ３）、ＭＳ－３００Ｘ（Ｃ４）（綜研化学（株）製）、鐘淵化学工業社製“カネエース”、呉羽化学工業社製“パラロイド”、ロームアン

ドハース社製“アクリロイド”、ガンツ化成工業社製“スタフィロイド”およびクラレ社製“パラペットSA”などが挙げられ、これらは、単独ないし2種以上を用いることができる。

[0041] 本発明の位相差フィルムにおいて、該フィルムを構成する樹脂の総質量に対して、0.1～5質量%のアクリル粒子（C）を含有することが好ましい。

[0042] 《セルロースエステル樹脂（B）》

本発明のセルロースエステル樹脂（B）は、アシル基の総置換度（T）が2.0～3.0、炭素数が3～7のアシル基の置換度が1.2～3.0であることが好ましい。即ち、セルロースエステル樹脂（B）は炭素数が3～7のアシル基により置換されたセルロースエステル樹脂であり、具体的には、プロピオニル、ブチリル等が好ましく用いられるが、特にプロピオニル基が好ましく用いられる。

[0043] セルロースエステル樹脂（B）の、アシル基の総置換度が2.0を下回る場合、即ち、セルロースエステル分子の2, 3, 6位のヒドロキシル基（水酸基）の残度が1.0を上回る場合には、アクリル樹脂（A）と十分に相溶せずヘイズが問題となる。

[0044] また、アシル基の総置換度が2.0以上であっても、炭素数が3～7のアシル基の置換度が1.2を下回る場合は、やはり十分な相溶性が得られないか、脆性が低下することとなる。例えば、アシル基の総置換度が2.0以上の場合であっても、炭素数2のアシル基、即ちアセチル基の置換度が高く、炭素数3～7のアシル基の置換度が1.2を下回る場合は、相溶性が低下しヘイズが上昇する。また、アシル基の総置換度が2.0以上の場合であっても、炭素数8以上のアシル基の置換度が高く、炭素数3～7のアシル基の置換度が1.2を下回る場合は、脆性が低下し、所望の特性が得られない。

[0045] 本発明のセルロースエステル樹脂（B）のアシル置換度は、総置換度（T）が2.0～3.0であり、炭素数が3～7のアシル基の置換度が1.2～3.0であれば問題ないが、炭素数が3～7以外のアシル基、即ち、アセチ

ル基や炭素数が8以上のアシル基の置換度の総計が1.3以下とされることが好ましい。

[0046] 本発明において、「アシル基」とは、さらに置換基を有するものも包含する意味である。但し、アシル基の炭素数は、アシル基の置換基を包含するものである。

[0047] 上記セルロースエステル樹脂(B)が、芳香族アシル基を置換基として有する場合、芳香族環に置換する置換基Xの数は0～5個であることが好ましい。この場合も、置換基を含めた炭素数が3～7であるアシル基の置換度が1.2～3.0となるように留意が必要である。

[0048] 例えば、ベンジル基は炭素数が7になる為、炭素を含む置換基を有する場合は、ベンジル基としての炭素数は8以上となり、炭素数が3～7のアシル基には含まれないこととなる。

[0049] さらに、芳香族環に置換する置換基の数が2個以上の時、互いに同じでも異なってもよいが、また、互いに連結して縮合多環化合物(例えばナフタレン、インデン、インダン、フェナントレン、キノリン、イソキノリン、クロメン、クロマン、フタラジン、アクリジン、インドール、インドリンなど)を形成してもよい。

[0050] 上記セルロースエステル樹脂(B)においては、置換もしくは無置換の炭素数3～7の脂肪族アシル基の少なくとも1種を有する構造を有することが本発明のセルロース樹脂に用いる構造として用いられる。

[0051] 本発明のセルロースエステル樹脂(B)の置換度は、アシル基の総置換度(T)が2.00～3.00、炭素数が3～7のアシル基の置換度が1.2～3.0である。

[0052] また、炭素数が3～7のアシル基以外、即ちアセチル基と炭素数が8以上のアシル基の置換度の総和が1.3以下であることが好ましい構造である。

[0053] 本発明のセルロースエステル樹脂(B)としては、特にセルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートベンゾエート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレートから

選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、特にセルロースアセテートプロピオネート、セルロースプロピオネートがさらに好ましい。

[0054] これらの中で特に好ましいセルロースエステル樹脂（B）は、セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートであり、炭素原子数3又は4のアシル基を置換基として有するものが好ましい。

[0055] アシル基で置換されていない部分は、通常ヒドロキシル基（水酸基）として存在しているものである。これらは公知の方法で合成することができる。

[0056] なお、アセチル基の置換度や他のアシル基の置換度は、ASTM-D817-96に規定の方法により求めたものである。

[0057] 本発明のセルロースエステル樹脂（B）の重量平均分子量（M_w）は、特にアクリル樹脂（A）との相溶性、脆性の改善の観点から75000～320000の範囲であり、100000～240000の範囲内であることが好ましく、160000～240000のものが特に好ましい。

[0058] 重量平均分子量は、上記GPCによる方法によって測定することができる。

[0059] 〈脂環式ポリオレフィン〉

脂環式ポリオレフィンとしては、例えば、ゼオノア、ゼオネックス（日本ゼオン（株）製）、ARTON（JSR（株）製）、アペル（三井化学（株）製）、TOPAS（ポリプラスチックス（株）製）を使用することができる。

[0060] 〈アクリル樹脂〉

アクリル樹脂としては、上記アクリル樹脂（A）を単独で使用する事ができ、またマレイン酸を共重合させたもの（例えば、デルペット980N（旭化成ケミカルズ（株）製））を使用することができる。

[0061] 〈メチルメタクリレートスチレン共重合体〉

メチルメタクリレートスチレン共重合体としては、例えば、ダイヤナールBR52（三菱レイヨン（株）製）を使用することができる。

[0062] 〈その他の添加剤〉

本発明の位相差フィルムには、その他の添加剤として、可塑剤、紫外線吸収剤、位相差制御剤、マツト剤、酸化防止剤を含有させることができる。

[0063] なお、熱可塑性樹脂の T_g （ガラス転移温度）は、下記の方法により測定した。

[0064] 23°C 55% RHの雰囲気下で24時間調湿した試料を、示差走査熱量計（セイコーインスツル株式会社製DSC6220）にて行う。フィルムを室温から 220°C まで $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の割合で昇温させ、一度室温まで冷却したのち、再び同条件で昇温を行い、二度目の昇温で得た発熱量変化を用いる。温度-発熱曲線の2点の屈曲点のうち、高温側と低温側それぞれを点A・Bとし、点A以上の温度範囲と点Bの以下の温度範囲のそれぞれで直線近似し、点A・B間の変曲点を通過する直線I1とのそれぞれの交点の中点を T_g とする。なお、変曲点が読み取れない場合には、I1の代わりに、点A・B間のみを直線近似した線I2を用いる。

<製造方法>

本発明の位相差フィルムの製造方法は、溶液流延法による製造方法であって、フィルムの搬送方向に延伸率11～100%延伸する工程を有することを特徴とする。

[0065] ここで延伸率は、例えば延伸前は1000mmの長さがあったものが、延伸後に1100mmとなっていた場合、延伸率10%（延伸倍率1.1倍）という。

[0066] 以下、本発明の位相差フィルムの好ましい製造方法について説明する。

[0067] 1) 溶解工程

アクリル樹脂（A）、セルロースエステル樹脂（B）に対する良溶媒を主とする有機溶媒に、溶解釜中で該アクリル樹脂（A）、セルロースエステル樹脂（B）、樹脂（D）、添加剤を攪拌しながら溶解しドープを形成する工程、あるいは該アクリル樹脂（A）、セルロースエステル樹脂（B）溶液に、添加剤溶液を混合してドープを形成する工程である。

[0068] アクリル樹脂（A）、セルロースエステル樹脂（B）の溶解には、常圧で

行う方法、主溶媒の沸点以下で行う方法、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、特開平 9-95544 号公報、特開平 9-95557 号公報、または特開平 9-95538 号公報に記載の如き冷却溶解法で行う方法、特開平 11-21379 号公報に記載の如き高圧で行う方法等種々の溶解方法を用いることができるが、特に主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法が好ましい。

[0069] ドープ中のアクリル樹脂（A）と、セルロースエステル樹脂（B）は、計 15～45 質量%の範囲であることが好ましい。溶解中または後のドープに添加剤を加えて溶解及び分散した後、濾材で濾過し、脱泡して送液ポンプで次工程に送る。

[0070] 濾過は捕集粒子径 0.5～5 μm でかつ濾水時間 10～25 sec / 100 ml の濾材を用いることが好ましい。この方法では、微粒子分散時に残存する凝集物や主ドープ添加時発生する凝集物を、捕集粒子径 0.5～5 μm でかつ濾水時間 10～25 sec / 100 ml の濾材を用いることで凝集物だけ除去できる。

[0071] 主ドープでは微粒子の濃度も添加液に比べ十分に薄いため、濾過時に凝集物同士がくっついて急激な濾圧上昇することもない。

[0072] 図 1 は本発明に好ましい溶液流延製造方法のドープ調製工程、流延工程及び乾燥工程を模式的に示した図である。アクリル微粒子仕込釜 41 より濾過器 44 で大きな凝集物を除去し、ストック釜 42 へ送液する。

[0073] その後、ストック釜 42 より主ドープ溶解釜 1 へアクリル微粒子添加液を添加する。その後主ドープ液は主濾過器 3 にて濾過され、これに紫外線吸収剤添加液が 16 よりインライン添加される。

[0074] 多くの場合、主ドープには返材が 10～50 質量%程度含まれることがある。返材にはアクリル微粒子が含まれているため、返材の添加量に合わせてアクリル微粒子添加液の添加量をコントロールすることが好ましい。

[0075] 返材とは、位相差フィルムを細かく粉砕した物で、位相差フィルムを製膜するときに発生する、フィルムの両サイド部分を切り落とした物や、擦り傷などでスペックアウトした位相差フィルム原反が使用される。

[0076] また、予めアクリル樹脂とアクリル微粒子を混練してペレット化したものも、好ましく用いる事ができる。

[0077] 2) 流延工程

ドープを送液ポンプ（例えば、加圧型定量ギヤポンプ）を通して加圧ダイ 30 に送液し、無限に移送する無端の金属ベルト 31、例えばステンレスベルト、あるいは回転する金属ドラム等の金属支持体上の流延位置に、加圧ダイスリットからドープを流延する工程である。

[0078] ダイの口金部分のスリット形状を調整出来、膜厚を均一にし易い加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイやTダイ等があり、何れも好ましく用いられる。金属支持体の表面は鏡面となっている。製膜速度を上げるために加圧ダイを金属支持体上に2基以上設け、ドープ量を分割して重層してもよい。あるいは複数のドープを同時に流延する共流延法によって積層構造のフィルムを得ることも好ましい。

[0079] 3) 溶媒蒸発工程

ウェブ（流延用支持体上にドープを流延し、形成されたドープ膜をウェブと呼ぶ）を流延用支持体上で加熱し、溶媒を蒸発させる工程である。

[0080] 溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法及び／または支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱方法が乾燥効率が良く好ましい。

[0081] 又、それらを組み合わせる方法も好ましく用いられる。流延後の支持体上のウェブを40～100℃の雰囲気下、支持体上で乾燥させることが好ましい。40～100℃の雰囲気下に維持するには、この温度の温風をウェブ上面に当てるか赤外線等の手段により加熱することが好ましい。

[0082] 4) 剥離工程

金属支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置（剥離ロール33）で剥離する工程である。

[0083] 金属支持体上の剥離位置における温度は好ましくは10～40℃であり、更に好ましくは11～30℃である。

[0084] なお、剥離する時点での金属支持体上でのウェブの剥離時残留溶媒量は、乾燥の条件の強弱、金属支持体の長さ等により50～120質量%の範囲で剥離することが好ましいが、残留溶媒量がより多い時点で剥離する場合、ウェブが柔らか過ぎると剥離時平面性を損なったり、剥離張力によるツレや縦スジが発生し易いため、経済速度と品質との兼ね合いで剥離時の残留溶媒量が決められる。

[0085] ウェブの残留溶媒量は下記式で定義される。

[0086] 残留溶媒量 (%) = (ウェブの加熱処理前質量－ウェブの加熱処理後質量) / (ウェブの加熱処理後質量) × 100

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

[0087] 金属支持体とフィルムを剥離する際の剥離張力は、通常、196～245 N/mであるが、剥離の際に皺が入り易い場合、190 N/m以下の張力で剥離することが好ましく、更には、剥離できる最低張力～166.6 N/m、次いで、最低張力～137.2 N/mで剥離することが好ましいが、特に好ましくは最低張力～100 N/mで剥離することである。

[0088] 本発明においては、該金属支持体上の剥離位置における温度を－50～40℃とするのが好ましく、10～40℃がより好ましく、15～30℃とするのが最も好ましい。

[0089] 前記剥離工程で剥離されたウェブは次工程であって本発明の特徴である延伸工程に送られる。

[0090] 5) 延伸工程

本発明の延伸工程は、搬送方向に延伸率11～100%延伸する工程を有するものであることを特徴とする。この搬送方向に延伸率11～100%延伸するとは、剥離工程をでたウェブが巻き取りまでに延伸される率をいい、剥離ロールの回転速度と巻き取りロールの回転速度から算出される値を用いた。例えば、図1では、剥離ロール33の回転速度と巻き取りロール42の回転速度から算出する。

[0091] そして搬送方向に延伸する工程（MD延伸工程）が少なくとも２段の工程を有し、該少なくとも２段の工程の間には搬送方向に垂直な方向に延伸する工程（TD延伸工程）を有するものであり、該２段の工程のうちTD延伸工程よりも上流工程での延伸率 $M1$ と、TD延伸工程よりも下流工程での全ての延伸率 $M2$ とが、下記式（２）、（３）を満たすことを好ましい特徴とする。

$$(2) M1 \geq M2, (3) M1 + M2 \geq 1.1$$

また、前記搬送方向に垂直な方向に延伸する工程（TD延伸工程）での延伸率を $T1$ とした場合に、下記式（４）であることがさらに好ましい。

$$(4) 1.5 \geq (M1 + M2) / T1 \geq 0.5$$

図１に示すように、製造工程の上流工程から第１MD延伸工程３４および第２MD延伸工程３９を有し、その間にTD延伸工程３６を有している。第２MD延伸工程の下流にさらに第３MD延伸工程以上を有していてもよい。

[0092] 本発明においては、MD延伸は搬送ロール等ロールの張力を調整することにより行う。

[0093] 第１MD延伸工程での延伸率 $M1$ は、剥離ロール３３の回転速度とTD延伸工程起点ロール３７の回転速度から算出する。同様に第２MD延伸工程での延伸率 $M2$ は、TD延伸工程最終ロール３８の回転速度と巻き取りロール４２の回転速度から算出する。第３MD延伸工程以上を有している場合も同様である。

[0094] 本発明においては、 $M1 \geq M2$ 、 $M1 + M2 \geq 1.1$ であることが好ましいが、さらに好ましくは $M1 / M2 \geq 1.5 \sim 3$ 、 $3.0 \geq M1 + M2 \geq 1.2$ である。また $3.0 \geq M1 \geq 1.0$ 、 $1.0 \geq M2 \geq 2$ が好ましい。

[0095] 第１MD延伸工程では、残留溶媒量が２０～１００質量％の範囲であり、温度が１５～７０℃の温度範囲で、５０～３００Ｎ／ｍの張力で行うのが好ましい。

[0096] 第２MD延伸工程では、残留溶媒量が１～３０質量％の範囲であり、５０～１６０℃の温度範囲で、５０～３００Ｎ／ｍの張力で行うのが好ましい。

- [0097] 本発明においては、第1MD延伸工程の後にTD延伸工程を有する。TD延伸は、テンター延伸装置で行うのが好ましい。TD延伸工程における延伸率 T_1 は、TD延伸工程起点ロール37におけるフィルム（ウェブ）幅とTD延伸工程最終ロール38におけるフィルム（ウェブ）幅を比較することにより算出する。
- [0098] 本発明においては、 $1.5 \geq (M_1 + M_2) / T_1 \geq 0.5$ であることが好ましいが、より好ましくは、 $1.0 \geq (M_1 + M_2) / T_1 \geq 0.6$ である。 $3.0 \geq T_1 \geq 0.1$ が好ましい。
- [0099] テンター延伸装置は、テンターの左右把持手段によってフィルムの把持長（把持開始から把持終了までの距離）を左右で独立に制御できる装置を用いることが好ましい。
- [0100] また、TD延伸工程において、平面性を改善するため意図的に異なる温度を持つ区画を作ること好ましい。また、異なる温度区画の間にそれぞれの区画が干渉を起こさないように、ニュートラルゾーンを設けることも好ましい。
- [0101] TD延伸工程でのウェブの残留溶媒量は、延伸開始時に20～100質量%であるのが好ましく、かつウェブの残留溶媒量が10質量%以下になる迄テンターを掛けながら乾燥を行うことが好ましく、更に好ましくは5質量%以下である。
- [0102] テンター延伸を行う場合の乾燥温度は、 $T_g + 10 \sim T_g + 90^\circ\text{C}$ が好ましく、 $T_g + 15 \sim T_g + 70^\circ\text{C}$ が更に好ましく、 $T_g + 20 \sim T_g + 50^\circ\text{C}$ が最も好ましい。
- [0103] 延伸工程において、雰囲気幅手方向の温度分布が少ないことが、フィルムの均一性を高める観点から好ましく、各延伸工程での幅手方向の温度分布は、 $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内が好ましく、 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内がより好ましく、 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内が最も好ましい。
- [0104] 6) 巻き取り工程
ウェブ中の残留溶媒量が2質量%以下となってから位相差フィルムとして

巻き取り機 42 により巻き取る工程であり、残留溶媒量を 0.4 質量%以下にすることにより寸法安定性の良好なフィルムを得ることが出来る。

[0105] 巻き取り方法は、一般に使用されているものを用いればよく、定トルク法、定テンション法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法等があり、それらを使いわければよい。

[0106] 本発明の位相差フィルムは、長尺フィルムであることが好ましく、具体的には、100m～5000m程度のものを示し、通常、ロール状で提供される形態のものである。また、フィルムの幅は1.3～4mであることが好ましく、1.4～2mであることがより好ましい。

[0107] 本発明の位相差フィルムの膜厚に特に制限はないが、後述する偏光板保護フィルムに使用する場合は20～200 μ mであることが好ましく、25～100 μ mであることがより好ましく、30～80 μ mであることが特に好ましい。

<偏光板>

本発明に用いられる偏光板は一般的な方法で作製することが出来る。すなわち、本発明の位相差フィルムの裏面側に接着層を設け、沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の少なくとも一方の面に、貼り合わせることを好ましい。

[0108] また、必要に応じてコロナ処理などの表面処理を行うこともできる。表面処理することにより、偏光子との接着性を改善することができる。もう一方の面には該フィルムを用いても、別の偏光板保護フィルムを用いてもよい。

[0109] 例えば、市販のセルロースエステルフィルム（例えば、コニカミノルタタック KC8UX、KC4UX、KC5UX、KC8UY、KC4UY、KC12UR、KC8UCR-3、KC8UCR-4、KC8UCR-5、KV8UY-HA、KV8UX-RHA、以上コニカミノルタオプト（株）製）、シクロオレフィンフィルム（例えば、ゼオノアフィルム（日本ゼオン社製）、ARTONフィルム（JSR社製））等が好ましく用いられる。

[0110] 偏光板の主たる構成要素である偏光子とは、一定方向の偏波面の光だけを

通す素子であり、現在知られている代表的な偏光膜は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムで、これはポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと二色性染料を染色させたものがある。

[0111] 偏光子は、ポリビニルアルコール水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を行ったものが用いられている。

[0112] 上記接着層に用いられる接着剤としては、接着層の少なくとも一部分において 25°C での貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^4 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ の範囲である接着層が用いられていることが好ましく、接着層を塗布し、貼り合わせた後に種々の化学反応により高分子量体または架橋構造を形成する硬化型接着剤が好適に用いられる。

[0113] 具体例としては、例えば、ウレタン系接着剤、エポキシ系接着剤、水性高分子ーイソシアネート系接着剤、熱硬化型アクリル接着剤等の硬化型接着剤、湿気硬化ウレタン接着剤、ポリエーテルメタクリレート型、エステル系メタクリレート型、酸化型ポリエーテルメタクリレート等の嫌気性接着剤、シアノアクリレート系の瞬間接着剤、アクリレートとペルオキシド系の2液型瞬間接着剤等が挙げられる。

[0114] 上記接着剤としては1液型であっても良いし、使用前に2液以上を混合して使用する型であっても良い。また上記接着剤は有機溶剤を媒体とする溶剤系であってもよいし、水を主成分とする媒体であるエマルジョン型、コロイド分散液型、水溶液型などの水系であってもよいし、無溶剤型であってもよい。

[0115] 上記接着剤液の濃度は、接着後の膜厚、塗布方法、塗布条件等により適宜決定されれば良く、通常は0.1～50質量%である。

<液晶表示装置>

本発明の位相差フィルムを貼合した偏光板を液晶表示装置に組み込むことによって、種々の視認性に優れた液晶表示装置を作製することが出来る。本発明に係る偏光板は、前記粘着層等を介して液晶セルに貼合する。

[0116] 本発明に係る偏光板は反射型、透過型、半透過型LCDまたはTN型、STN型、OCB型、HAN型、VA型（PVA型、MVA型）、IPS型等の各種駆動方式のLCDで好ましく用いられる。

[0117] 特に画面が30型以上、特に30型～54型の大画面の表示装置では、画面周辺部での白抜け等もなく、その効果が長期間維持される。また、色ムラ、ギラツキや波打ちムラが少なく、長時間の鑑賞でも目が疲れないという効果があった。

実施例

[0118] <位相差フィルムの作製>

<位相差フィルム1（以下、R1）の作製>

（ドープ液1組成）

ダイヤナールBR85（三菱レイヨン（株）製） 70質量部

CAP：セルロースアセテートプロピオネート

（アシル基総置換度2.75、アセチル基置換度0.20、

プロピオニル基置換度2.55、 $M_w=200000$ ） 30質量部

メチレンクロライド 300質量部

エタノール 40質量部

上記組成物を、加熱しながら十分に溶解し、ドープ液1を作製した。

[0119] この作製したドープ液を、ベルト流延装置を用い、温度22℃、2m幅でステンレスバンド支持体に均一に流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶剂量が100%になるまで溶媒を蒸発させ、剥離張力180N/mでステンレスバンド支持体上から剥離ロールによって剥離した。

[0120] 剥離したウェブを第1MD延伸工程において60℃で溶媒を蒸発させながら搬送張力180N/mでMD延伸し、その後1.6m幅にスリットし、テンター（TD延伸工程）へと搬送した。この時、剥離ロールからTD延伸工程起点ロールまでの搬送方向の延伸率M1は15%であった。

[0121] その後、テンターで幅方向に1.15倍（延伸率T1：15%）に延伸しながら、145℃の乾燥温度（ $T_g+25^\circ\text{C}$ ）で乾燥させた。このときテン

ターで延伸を始めたときの残留溶剂量は10%であった。

[0122] テンターで延伸後、第2MD延伸工程において130°Cで緩和を行った後、120°Cで多数のロールで搬送張力100N/mの力で搬送させながら乾燥させ、1.5m幅にスリットし、フィルム両端に幅10mm高さ5μmのナーリング加工を施し、初期張力220N/m、終張力110N/mで内径15.24cmコアに巻き取り、位相差フィルムR1を得た。この時、TD延伸工程起点ロールから巻き取りロールまでの搬送方向の延伸率は8%であった。

[0123] 以下、表1に記載のように素材を変更し、製膜時の剥離力や搬送張力を調整して、表1のような延伸倍率に設定し、位相差フィルムR1と同様にしてその他の位相差フィルム試料を作製した。なお、使用した素材は以下の通りである。

[0124] また比較として、A：コニカミノルタタックKC8UX（コニカミノルタオプト（株）製）、B：フジタックTD（富士フィルム（株）製）、C：W006/1323671実施例101に記載の位相差フィルム、D：同実施例111に記載の位相差フィルムを使用した。

[0125] （各種樹脂）

ダイヤナールBR85：アクリル樹脂（三菱レイヨン（株）製）

MS：メチルメタクリレートスチレン共重合体（質量比＝60：40）、 M_w 100000

ARTON：環状ポリオレフィンARTON-G7810（JSR（株）製）

デルペット80N：ポリメチルメタクリレート（旭化成ケミカルズ（株）製）

HAC：下記のようにして製造した。

[0126]	メチルメタクリレート	20質量部
	アクリルアミド	80質量部
	過硫酸カリウム	0.3質量部

イオン交換水

1500質量部

上記を反応器中に仕込み、反応器中を窒素ガスで置換しながら、単量体が完全に重合体に転化するまで、70℃に保ち反応を進行させた。得られた水溶液を懸濁剤とした。容量が5リットルで、バッフルおよびファウドラ型攪拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、上記懸濁剤0.05質量部をイオン交換水165質量部に溶解した溶液を供給し、系内を窒素ガスで置換しながら400rpmで攪拌した。

[0127] 次に、下記仕込み組成の混合物質を、反応系を攪拌しながら添加した。

[0128] メタクリル酸 27質量部

メチルメタクリレート 73質量部

t-ブチルメルカプタン 1.2質量部

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.4質量部

添加後、70℃まで昇温し、内温が70℃に達した時点を重合開始時点として、180分間保ち、重合を進行させた。

[0129] その後、通常の方法に従い、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行い、ビーズ状の共重合体を得た。この共重合体の重合率は97%であり、重量平均分子量は13万であった。

[0130] この共重合体に添加剤(NaOCH₃)を0.2質量%配合し、2軸押出機(TEX30(日本製鋼社製、L/D=44.5))を用いて、ホッパー部より窒素を10L/分の量でパージしながら、スクリー回転数100rpm、原料供給量5kg/時、シリンダ温度290℃で分子内環化反応を行い、ペレットを作製し、80℃で8時間真空乾燥してアクリル樹脂HACを得た。HACの重量平均分子量(M_w)は130000、T_gは130℃であった。

[0131] 位相差フィルム試料について下記の評価を行った。結果を表1、2に示す。

(ヘーズ)

フィルム試料を、23℃、55%RHの空調室で24時間調湿した後、同

条件下においてフィルム試料 1 枚を J I S K-7136 に従って、ヘーズメーター（NDH2000 型、日本電色工業（株）製）を使用して測定した。

（ツレ）

作製した位相差フィルムに関して、フィルム外観を目視で評価し、以下の基準に従って評価した。

○：非常に平滑な平面性である

△：ややツレや皺、段が確認できる

×：はっきりとツレや皺、段が確認できる

（膜厚ムラ）

23℃55%RH の雰囲気下において、作製した位相差フィルムを、幅手で 10 等分してそれぞれの厚さをミットヨ（株）製 接触式膜厚計により測定し、これをフィルム巻き 100m 毎に 10 箇所、計 100 箇所の測定を行い、平均厚み T_{AVE} 、最大厚さ T_{MAX} 、最小厚さ T_{MIN} とした場合、
厚さムラ = $\{ (T_{MAX} - T_{MIN}) / T_{AVE} \} \times 100$ として算出し、下記のよう

○：厚さムラが 3% 以下

△：厚さムラが 3% ~ 5%

×：厚さムラが 5% 以上

（位相差変動）

自動複屈折計 KOBRA-21ADH（王子計測機器（株）製）を用いて、23℃、55%RH の環境下 24 時間放置したフィルムにおいて、同環境下、波長が 589nm におけるフィルムのリターデーション測定を行った。

[0132] アッベ屈折率計で測定したフィルム構成材料の平均屈折率と膜厚 d を入力し、面内リターデーション (R_o) および厚み方向のリターデーション (R_{th}) の値を得た。また、上記装置によって 3 次元屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z の値が算出される。

式 (i) $R_o = (n_x - n_y) \times d$

$$\text{式 (ii) } R_{th} = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

(式中、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率を n_x 、面内で遅相軸に直交する方向の屈折率を n_y 、厚み方向の屈折率を n_z 、 d は各々の厚み (nm) を表す。)

ついで、40℃、95%RHで1000時間処理したのち同様に測定し、位相差値の変動を下記基準で3段階評価した。

・ R_o の変動

○ : 1 nm未満

△ : 1 以上 2 nm未満

× : 2 nm以上

・ R_{th} の変動

○ : 2 nm未満

△ : 2 以上 5 nm未満

× : 5 nm以上

[0133]

[表1]

位相差 フィルム	樹脂	T _g (°C)	弾性率(MPa)		延伸率(%)						
			80°C5%RH	E1/E2	M1	T1	M2	M1-M2	M1+M2	(M1+M2)/T1	
R 1	BR85/CAP	120	1100	100	15	15	8	7	23	1.5	
R 2	BR85/CAP	120	1100	100	10	15	12	-2	22	1.5	
R 3	BR85/CAP	120	1100	100	7	26	4	3	11	0.4	
R 4	BR85/CAP	120	1100	100	3	15	2	1	5	0.3	
R 5	HAC	130	1276	20	10	20	5	5	15	0.8	
R 6	ARTON	171	2000	20	10	25	5	5	15	0.6	
R 7	ARTON	171	2000	20	5	25	2	3	7	0.3	
R 8	MS	121	1700	60	10	24	6	4	16	0.7	
R 9	MS	121	1700	60	5	30	35	-30	40	1.3	
R 10	80N	100	800	23.3	10	15	5	5	15	1.0	
R 11	A	145	2500	3.5	10	11	2	8	12	1.1	
R 12	B	140	1800	3.1	12	8	3	9	15	1.9	
R 13	C	117	1200	5	10	10	5	5	15	1.5	
R 14	D	103	900	7	10	10	5	5	15	1.5	
R 15	BR85/CAP	120	1100	100	50	15	40	10	90	6.0	
R 16	BR85/CAP	120	1100	100	60	15	50	10	110	7.3	
R 17	BR85/CAP	120	1100	100	55	5	16	39	71	14.2	
R 18	BR85/CAP	120	1100	100	9	25	1	8	10	0.4	

[0134]

[表2]

位相差 フィルム	フィルム			位相差変動		備 考
	ヘーズ	ツレ	膜厚ムラ	ΔR_o	ΔR_{th}	
R 1	0.2	○	○	○	○	実施例
R 2	0.25	△	△	○	○	実施例
R 3	0.21	△	○	○	○	実施例
R 4	0.2	△	×	△	×	比較例
R 5	0.22	○	○	○	○	実施例
R 6	0.24	△	△	○	○	実施例
R 7	0.23	×	×	△	×	比較例
R 8	0.22	○	○	○	○	実施例
R 9	0.45	△	○	△	△	実施例
R 10	0.21	△	△	×	×	比較例
R 11	0.3	×	△	△	×	比較例
R 12	0.33	×	×	△	×	比較例
R 13	0.4	×	△	△	×	比較例
R 14	0.5	△	×	×	×	比較例
R 15	0.9	△	○	△	△	実施例
R 16	1.3	△	△	×	×	比較例
R 17	1.0	△	○	△	△	実施例
R 18	0.5	△	×	△	×	比較例

[0135] 表 1、2 から明らかなように、本発明の製造方法によるものは、高温高湿において長期保存性に優れていることがわかる。

符号の説明

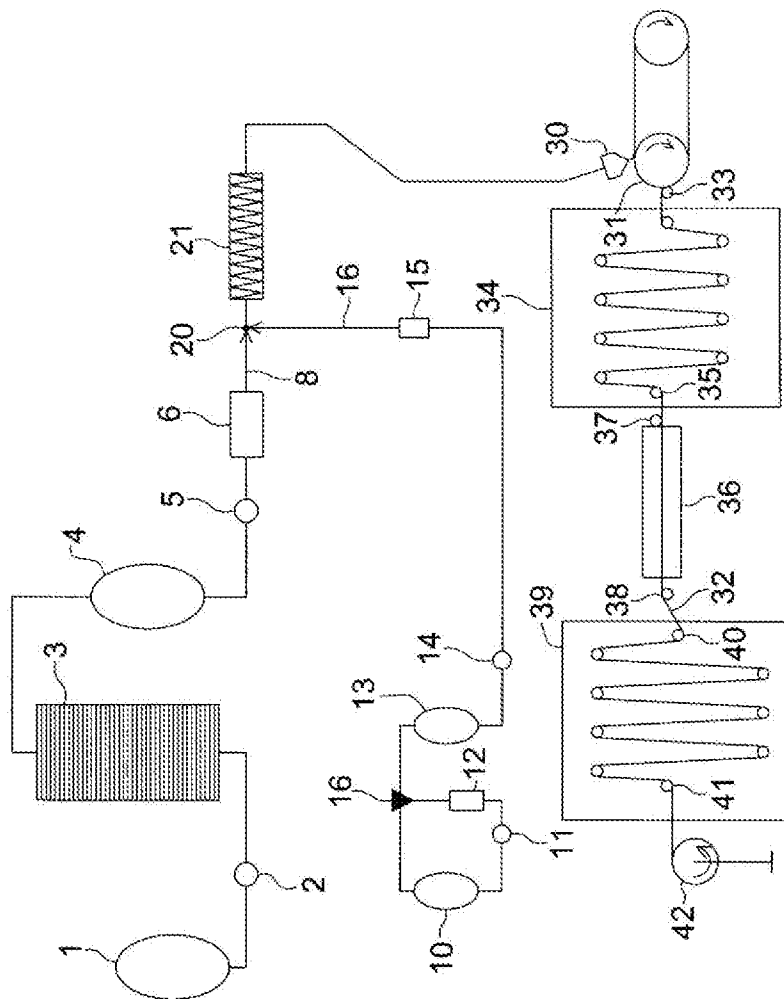
- [0136] 1 溶解釜
- 3、6、12、15 濾過器
- 4、13 スtockタンク
- 5、14 送液ポンプ
- 8、16 導管
- 10 添加剤仕込釜
- 20 合流管
- 21 混合機
- 30 ダイ
- 31 金属支持体
- 32 ウェブ

- 3 3 剥離ロール
- 3 4 第 1 M D 延伸工程
- 3 5 第 1 M D 延伸最終ロール
- 3 6 T D 延伸工程（テンター延伸）
- 3 7 T D 延伸工程起点ロール
- 3 8 T D 延伸工程最終ロール
- 3 9 第 2 M D 延伸工程
- 4 0 第 2 M D 延伸工程起点ロール
- 4 1 第 2 M D 延伸工程最終ロール
- 4 2 巻き取りロール

請求の範囲

- [請求項1] 80℃5%RHにおける弾性率が1000MPa以上であり、 $(T_g - 10)^\circ\text{C}$ での弾性率 E_1 と、 $(T_g + 10)^\circ\text{C}$ での弾性率 E_2 が下記式(1)を満たす熱可塑性樹脂を主成分とする位相差フィルムを、溶液流延法によって製造する方法であって、フィルムの搬送方向に延伸率11～100%延伸する工程を有することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。
- (1) $500 \geq E_1 / E_2 \geq 10$
- [請求項2] 前記熱可塑性樹脂が、アクリル樹脂を主成分とすることを特徴とする請求項1に記載の位相差フィルムの製造方法。
- [請求項3] 前記熱可塑性樹脂が、アクリル樹脂(A)およびセルロースエステル樹脂(B)を95:5～30:70の質量比で含有するものであることを特徴とする請求項1または2に記載の位相差フィルムの製造方法。
- [請求項4] 前記搬送方向に延伸する工程が少なくとも2段の工程を有し、該2段の工程の間には搬送方向に垂直な方向に延伸する工程を有するものであり、該少なくとも2段の工程のうち上流工程での延伸率 M_1 と下流工程での延伸率 M_2 とが、下記式(2)、(3)を満たすことを特徴とする請求項1～3いずれかの項に記載の位相差フィルムの製造方法。
- (2) $M_1 \geq M_2$ 、(3) $M_1 + M_2 \geq 11$
- [請求項5] 前記搬送方向に垂直な方向に延伸する工程での延伸率を T_1 とした場合に、下記式(4)を満たすことを特徴とする請求項4に記載の位相差フィルムの製造方法。
- (4) $15 \geq (M_1 + M_2) / T_1 \geq 0.5$
- [請求項6] 請求項1～5いずれかの項に記載の位相差フィルムの製造方法によって作製した位相差フィルムを用いたことを特徴とする偏光板。
- [請求項7] 請求項6に記載の偏光板を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067223

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, B29C41/24(2006.01)i, B29C55/06(2006.01)i, C08L33/04
(2006.01)i, G02F1/13363(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/30, B29C41/24, B29C55/06, C08L33/04, G02F1/13363

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-271284 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 19 November 2009 (19.11.2009), paragraphs [0188], [0189], [0219] to [0223] (Family: none)	1-3, 6, 7 4, 5
X Y	WO 2009/047924 A1 (Konica Minolta Opto, Inc.), 16 April 2009 (16.04.2009), paragraphs [0206], [0237] to [0241] & JP 4379547 B & JP 2009-299075 A & US 2009/0099308 A1 & US 2010/0181702 A & EP 2186847 A1 & CN 101821324 A & KR 10-2010-0087091 A	1-3, 6, 7 4, 5
Y	JP 2003-14933 A (Konica Corp.), 15 January 2003 (15.01.2003), paragraphs [0112], [0113] (Family: none)	4, 5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 November, 2010 (30.11.10)

Date of mailing of the international search report
21 December, 2010 (21.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, B29C41/24(2006.01)i, B29C55/06(2006.01)i, C08L33/04(2006.01)i,
G02F1/13363(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02B5/30, B29C41/24, B29C55/06, C08L33/04, G02F1/13363

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-271284 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2009. 11. 19, [0188], [0189], [0219]-[0223] (ファミリーなし)	1-3, 6, 7 4, 5
X Y	WO 2009/047924 A1 (コニカミノルタオプト株式会社) 2009. 04. 16, [0206], [0237]-[0241] & JP 4379547 B & JP 2009-299075 A & US 2009/0099308 A1 & US 2010/0181702 A & EP 2186847 A1 & CN 101821324 A & KR 10-2010-0087091 A	1-3, 6, 7 4, 5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 0 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 1 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

堀井 康司

2 0

3 7 1 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-14933 A (コニカ株式会社) 2003.01.15, [0112], [0113] (ファミリーなし)	4, 5