

(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
2017年6月22日(22.06.2017)



(10) 国際公開番号

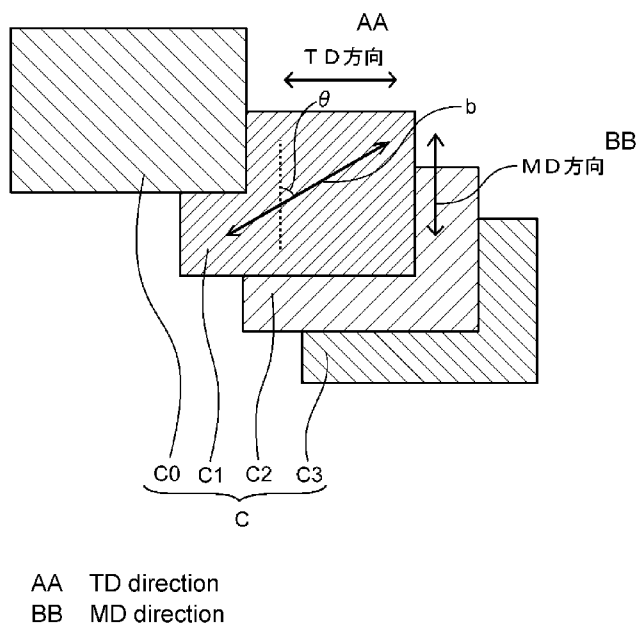
WO 2017/104308 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
G02B 1/14 (2015.01) G02F 1/13363 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/083291
- (22) 国際出願日: 2016年11月9日(09.11.2016)
- (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 2015-243491 2015年12月14日(14.12.2015) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 齋藤 浩一(SAITO, Koichi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 南條 崇(NANJIYOU, Takashi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小谷 悦司, 外(KOTANI, Etsuji et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島2丁目2番2号大阪中之島ビル2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLARIZING PLATE AND IMAGE DISPLAY DEVICE COMPRISING SAID POLARIZING PLATE

(54) 発明の名称: 偏光板及び前記偏光板を含む画像表示装置

[図1]



平行な方向の寸法変化率が-0.5%以上-0.1%以下であることを特徴とする。

(57) Abstract: This polarizing plate is characterized by having a $\lambda/4$ film on at least one surface, said $\lambda/4$ film having a hard coat layer on the surface. This polarizing plate is also characterized in that: the $\lambda/4$ film contains a cellulose ester that has an average acetyl group substitution degree of from 1.8 to 2.2 (inclusive) and an average butyryl group substitution degree of from 0.1 to 0.4 (inclusive); and the dimensional change rate of the polarizing plate in the direction parallel to the slow axis of the $\lambda/4$ film is from -0.5% to -0.1% (inclusive) before and after storage in a temperature environment at 90°C for 1,000 hours and subsequent gas-conditioning to an environment having a relative humidity of 55% RH at a temperature of 23°C for 24 hours.

(57) 要約: 本発明の偏光板は、表面にハードコート層を有する $\lambda/4$ フィルムを少なくとも一方の面に有し、前記 $\lambda/4$ フィルムは、アセチル基平均置換度が1.8以上2.2以下であり、ブチリル基平均置換度が0.1以上0.4以下であるセルロースエステルを含有し、90°Cの温度環境下に1000時間保管し、23°Cの温度で55%RHの相対湿度の環境下に24時間調湿した前後の前記偏光板の $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に

明 細 書

発明の名称： 偏光板及び前記偏光板を含む画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、偏光板及び前記偏光板を含む画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話、ノートパソコン、テレビ等の室内で用いるディスプレイ表示装置として、液晶表示装置（LCD：liquid crystal display）が普及している。近年のLCDの傾向として、LCDのデザイン性を高めるために画面を曲面化したり、LCDを軽量化するために偏光板（特に偏光子）を薄膜化したりすることが行われている。

[0003] また、LCDへの新たな付加価値として、画面に3次元映像が表示されているかのように視聴者に認識させる技術がある。この技術は、視聴者が立体画像視認用眼鏡を装着し、LCD画面に右眼用画像及び左眼用画像の視差画像を時系列で交互に高速に切り替えて表示する。この切り替えに同期して立体画像視認用眼鏡の左右の液晶シャッタの開閉を切り替える。このように切り替えることによって、画面に表示される2次元画像を3次元的に認識できるようにする。

[0004] 上記立体画像視認用眼鏡を着用して首を傾けながらLCD画面を視ると、表示画像の輝度が低下したり色味が変化したりすることがある。このような画質の低下を抑制するために、例えば特許文献2（特許第5521832号公報）では、LCDの視認側（最表面側）及び立体画像視認用眼鏡の目から遠い側にそれぞれ $\lambda/4$ フィルムを配置している。このような位置に $\lambda/4$ フィルムを配置することによりLCDの画質の低下を改善することができる。

[0005] さて、近年のLCDパネルは厚みについては薄型化が進んでいる。このため、LCDを設置した環境の温度や湿度の変化によってLCDパネルが反り易くなっている。このようなLCDパネルの反りを軽減するための試みとし

て、例えば特許文献1（特開2014-95890号公報）では、偏光板の最表面にハードコートフィルムを配置する構成が開示されている。このハードコートフィルムは、環状脂肪族炭化水素基を有し、かつ分子内に3個以上のエチレン性不飽和二重結合基を有する化合物と、重合開始剤とを含む。このようなハードコートフィルムを設けることにより、偏光子が湿気を吸湿することを抑制することができ、偏光板が反りにくくなる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2014-95890号公報

特許文献2：特許第5521832号公報

発明の概要

[0007] しかしながら、上記ハードコートフィルムを含む偏光板を高温乾燥環境下に晒すと、偏光板の偏光度が低下する傾向があった。また高温乾燥環境下では偏光板に応力がかかって反ることにより偏光子の位相差が変動し、光漏れが生じやすかった。

[0008] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、その目的は、高温乾燥環境下に晒されても偏光子の偏光度が低下しにくく、かつ光漏れが生じにくい偏光板を提供することである。

[0009] 本発明の偏光板は、表面にハードコート層を有する $\lambda/4$ フィルムを少なくとも一方の面に有するものであって、前記 $\lambda/4$ フィルムは、アセチル基平均置換度が1.8以上2.2以下であり、ブチリル基平均置換度が0.1以上0.4以下であるセルロースエステルを含有し、90℃の温度環境下に1000時間保管し、23℃の温度で55%RHの相対湿度の環境下に24時間調湿した前後の前記偏光板の前記 $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に平行な方向の寸法変化率が-0.5%以上-0.1%以下であることを特徴とする。

[0010] 本発明は、上記偏光板を含む画像表示装置でもあり、前記偏光板のハードコート層側の面が視認側に配置されている。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の偏光板の模式図である。

[図2]本実施形態の長尺延伸フィルムの製造方法に用いられる斜め延伸を説明するための模式図である。

[図3]本発明の画像表示装置の構成の一例である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明者らは、偏光板の偏光度が低下するメカニズムについて鋭意検討を重ねたところ、偏光板の偏光度は高温高湿環境下と高温乾燥環境下とで異なるメカニズムで低下することを見出した。すなわち、高温高湿環境下では偏光子が加水分解することにより偏光子に含まれるヨウ素三量体が分解して偏光度が低下する。一方、高温乾燥環境下では偏光板の偏光子が加水分解するよりもむしろ、偏光子に含まれるヨウ素五量体の配向度が低下することで偏光板の偏光度が低下する。

[0013] 本発明者らは上記偏光度の低下を回避するための構成について鋭意検討を重ねることにより本発明を完成した。本発明によれば、高温乾燥環境下に晒されても偏光子の偏光度が低下しにくく、かつ光漏れが生じにくい偏光板を提供することができる。

[0014] 以下、本発明にかかる実施形態を図面に基づいて説明する。なお、各図において同一の符号を付した構成は、同一の構成であることを示し、その説明を適宜省略する。

[0015] <偏光板>

図1は、本発明の偏光板の模式図である。本発明の偏光板Cは、図1に示すように、 $\lambda/4$ フィルムC1と、偏光子C2とを積層したものである。本発明の偏光板Cは、図1に示すように、偏光子C2の $\lambda/4$ フィルムC1と接する側と反対側の面に偏光子保護フィルムC3をさらに有していてもよい。図1には示されていないが、 $\lambda/4$ フィルムC1の偏光子C2と接する側とは反対側の面にハードコート層C0を設ける。これにより偏光板Cの表面側（視認側）にキズが入りにくくなる。しかも、偏光子C2が大気中の水分

を吸湿しにくくなることにより偏光板を高温乾燥環境下においても反りが生じにくい。

[0016] 偏光板Cは、さらに当該偏光板Cの一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合してもよい。プロテクトフィルム及びセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護する目的で用いられる。

[0017] 本発明の偏光板Cは、90℃の温度環境下に1000時間保管し、その後23℃の温度・相対湿度55%RHの環境下に24時間調湿した前後の偏光板のλ/4フィルムの遅相軸に平行な方向の寸法変化率が-0.5%以上-0.1%以下である。上記寸法変化率は-0.4%以上-0.15%以下であることが好ましく、より好ましくは-0.35%以上-0.2%以下である。この寸法変化率の測定方法は以下のようにして算出された値を採用する。

[0018] まず、各偏光板を幅手方向150mm×長手方向120mmサイズに断裁し、該偏光板の表面に、λ/4フィルムの遅相軸に平行な方向に100mm間隔で2ヶ所、カミソリ等の鋭利な刃物で十文字型の印を付ける。該偏光板を23℃、55%RHの環境下で24時間以上調湿し、顕微鏡で処理前の前記λ/4フィルムの遅相軸に平行な方向の印間距離L1を測定する。次に、該偏光板を電気恒温槽中で、90℃の温度環境下に1000時間配置する。そして、高温高湿処理済み試料を、再び23℃、55%RHの環境下で24時間調湿し、工場顕微鏡で処理後のλ/4フィルムの遅相軸に平行な方向の印間距離L2を測定する。この処理前後の変化率を次式によって求めることにより寸法変化率を算出する。

[0019] 寸法変化率(%) = $(L2 - L1) / L1 \times 100$

L1 : 処理前の印間距離

L2 : 処理後の印間距離

上記の寸法変化率の偏光板を用いることにより、高温乾燥環境下に偏光板を晒した後にも偏光板Cの応力緩和状態を作ることができる。これにより偏

光子保護フィルムC3（「T2フィルム」と記すこともある）の位相差変動を抑制し、以って偏光子保護フィルムC3に起因する光漏れを抑制することができる。

[0020] 上記偏光板の寸法変化率は、 $\lambda/4$ フィルムC1の厚み、 $\lambda/4$ フィルムC1に含まれるセルロースエステルのアセチル基平均置換度及びブチリル基平均置換度、 $\lambda/4$ フィルムC1の延伸率及び延伸方向、 $\lambda/4$ フィルムC1に含まれる各種添加剤の種類及び添加量、偏光子C2の厚み及び組成等の各種のパラメータを変更することによって調整することができる。なお、上記 $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に平行な方向は、 $\lambda/4$ フィルムC1の延伸方向と同一方向である。

[0021] <偏光板の製造方法>

本発明の偏光板Cは、一般的な方法で作製することができ、 $\lambda/4$ フィルムC1と偏光子C2とを貼り合わせるにより製造することができる。本発明の偏光板Cが偏光子保護フィルムC3を含む場合、図1に示すように、 $\lambda/4$ フィルムC1／偏光子C2／偏光子保護フィルムC3の構成で積層して貼り合わせるにより偏光板Cを作製することができる。

[0022] 偏光板Cは、長尺状の $\lambda/4$ フィルムC1と長尺状の偏光子C2とをそれぞれ連続的に供給してロール to ロールで貼り合わせてロール状態で巻き取るので、一貫した製造ラインで作製し得る。性能及び生産効率の観点からは、偏光子C2の一方の面に $\lambda/4$ フィルムC1を貼り合わせると同時に偏光子C2の他方の面に偏光子保護フィルムC3を貼り合わせることが好ましい。このように貼り合わせるによりロール状態の偏光板Cを得ることができる。

[0023] $\lambda/4$ フィルムC1と偏光子C2との貼合せは、まず、 $\lambda/4$ フィルムC1の偏光子C2と貼合せ側の表面をアルカリ鹼化処理する。次いでその表面を水洗して乾燥することにより鹼化する。また、偏光子C2をポリビニルアルコール接着剤槽中に浸漬させる。そして、 $\lambda/4$ フィルムC1の表面を鹼化した側の面と偏光子C2の接着剤側の面とを重ねて貼り合わせる。この

貼り合わせた積層体を、乾燥機中で2分間乾燥することにより、 $\lambda/4$ フィルムC1と偏光子C2とが一体となる偏光板Cを作製する。以下に偏光板Cを構成する各層を説明する。

[0024] < $\lambda/4$ フィルム>

本発明の偏光板Cに用いる $\lambda/4$ フィルムC1は、アセチル基平均置換度が1.8以上2.2以下であり、ブチリル基平均置換度が0.1以上0.4以下であるセルロースエステルを含有することを特徴とする。このようなブチリル基平均置換度を有することにより、推測ではあるがおそらく、高温乾燥環境下においてもブチリル基が可塑的な効果を発揮するので偏光子（特にヨウ素五量体）の偏光度の低下を抑制することができる。上記セルロースエステルにおけるアセチル基平均置換度は1.85～2.15であることが好ましく、より好ましくは1.9～2.0である。またブチリル基平均置換度は0.15以上0.35以下であることが好ましく、より好ましくは0.2以上0.32以下である。

[0025] 上記アセチル基平均置換度は、セルロースエステルを構成する各無水グルコースの有する3個のヒドロキシル基（水酸基）のうち、アセチル基（ $\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}$ ）で置換（アセチル化）されているヒドロキシル基（水酸基）の数の平均値を意味し、0～3の範囲内の値をとる。同様に、ブチリル基平均置換度は、セルロースを構成する各無水グルコースの有する3個のヒドロキシル基（水酸基）のうち、ブチリル基（ $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}$ ）で置換されているヒドロキシル基（水酸基）の数の平均値を意味し、0～3の範囲内の値をとる。

[0026] 上記アセチル基平均置換度及びブチリル基平均置換度は、ASTM-D817-96（セルロースエステル等の試験方法）に規定の方法により求めたものである。なお、セルロースを構成する各無水グルコースの有する3個のヒドロキシル基（水酸基）のうちのアセチル基及びブチリル基で置換されていない部分はヒドロキシル基（水酸基）として存在している。これらは公知の方法で合成することができる。

[0027] アセチル基平均置換度が1.8以上であることにより、ドープ粘度の上昇

によるフィルム面品質の劣化を抑制するとともに、延伸張力の上昇によるヘイズの上昇を抑制することができる。また、総アセチル基平均置換度が2.2以下であることにより、必要な位相差を得ることができる。またブチリル基平均置換度が0.1以上であることにより、高温乾燥環境下においてもブチリル基が可塑的な効果を発揮して偏光子（特にヨウ素五量体）の偏光度の低下を抑制することができる。またブチリル基平均置換度が0.4以下であることにより、フィルム面の品質が優れたものとなる。

[0028] $\lambda/4$ フィルムC1に用いるセルロースエステルは、公知の方法により製造することができる。一般的には、原料のセルロースと所定の有機酸（酢酸など）と酸無水物（無水酢酸など）、触媒（硫酸など）と混合して、セルロースをエステル化（アセチル化及びブチリル化）し、セルロースのトリエステル（アセチル化及びブチリル化）ができるまで反応を進める。トリエステル（アセチル化及びブチリル化）においてはグルコース単位の三個のヒドロキシル基（水酸基）は、有機酸のアセチル基またブチリル基で置換されている。次いで、セルロースのトリエステルを加水分解することで、所望のアセチル基平均置換度及びブチリル基平均置換度を有するセルロースエステルを合成する。その後、濾過、沈殿、水洗、脱水、乾燥などの工程を経て、セルロースエステルを製造する。

[0029] 具体的には特開平10-45804号公報に記載の方法を参考にして合成することができる。

[0030] 本発明において、 $\lambda/4$ フィルムはセルロースエステル以外の高分子成分を適宜混合したものでもよい。混合される高分子成分はセルロースエステルと相溶性に優れるものが好ましく、フィルムにした時の透過率が80%以上、更に好ましくは90%以上、更に好ましくは92%以上であることが好ましい。

[0031] <添加剤>

$\lambda/4$ フィルムを作製するときのドーブ中に添加される添加剤としては、可塑剤、紫外線吸収剤、リターデーション調整剤、酸化防止剤、劣化防止剤

、剥離助剤、界面活性剤、染料、微粒子等がある。本発明において、微粒子以外の添加剤についてはセルロースエステル溶液の調製の際に添加してもよいし、微粒子分散液の調製の際に添加してもよい。液晶画像表示装置に使用する偏光板には耐熱耐湿性を付与する可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を添加することが好ましい。以下に添加剤を説明する。

[0032] (可塑剤)

本発明において、 $\lambda/4$ フィルムには、所謂可塑剤として知られる化合物を、機械的性質向上、柔軟性を付与、耐吸水性付与、水蒸気透過率低減、リターデーション調整等の目的で添加することが好ましい。

[0033] 可塑剤の例には、ポリエステル系可塑剤、多価アルコールエステル系可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤（フタル酸エステル系可塑剤を含む）、グリコレート系可塑剤、エステル系可塑剤（クエン酸エステル系可塑剤、脂肪酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤等を含む）等が含まれる。これらは、単独で用いても、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0034] 本発明において、 $\lambda/4$ フィルムに使用できる可塑剤としては、常温、常圧、液状で、かつ沸点が 200°C 以上の化合物から選択することが好ましい。具体的な化合物名としては、例えば、脂肪族二塩基酸エステル系、フタル酸エステル系、ポリオレフィン系を挙げることができる。

[0035] 可塑剤の添加量としては、セルロースエステルに対して、 $0.5 \sim 40.0$ 質量%であることが好ましく、 $1.0 \sim 30.0$ 質量%であることがより好ましく、 $3.0 \sim 20.0$ 質量%であることが特に好ましい。可塑剤の添加量が 0.5 質量%以上であると、可塑効果が十分で、加工適性が向上する。また、 40 質量%以下であると、長時間経時した場合における可塑剤の分離溶出を抑制でき、光学的ムラ、他部品への汚染等をより確実に抑制することができる。

[0036] (紫外線吸収剤)

本発明の偏光板に用いる $\lambda/4$ フィルムには、紫外線吸収剤を含有させる

ことができる。使用し得る紫外線吸収剤としては、例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物、トリアジン系化合物等を挙げることができるが、着色の少ないベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。また、特開平10-182621号、特開平8-337574号、特開2001-72782号記載の紫外線吸収剤、特開平6-148430号、特開2002-31715号、特開2002-169020号、特開2002-47357号、特開2002-363420号、特開2003-113317号記載の高分子紫外線吸収剤も好ましく用いられる。紫外線吸収剤としては、偏光子や液晶の劣化防止の観点から、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れており、かつ、液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましい。

[0037] 本発明に有用な紫外線吸収剤の具体例として、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール、オクチル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートと2-エチルヘキシル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒ

ドロキシ-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートの混合物等を挙げることができるが、これらに限定されない。また、市販品として、チヌビン(TINUVIN)109、チヌビン(TINUVIN)171、チヌビン(TINUVIN)326、チヌビン(TINUVIN)928(何れもBASFジャパン社製)を好ましく使用できる。高分子紫外線吸収剤としては、大塚化学社製の反応型紫外線吸収剤RUA-93を例として挙げることができる。

[0038] ベンゾフェノン系化合物の具体例として、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニルメタン)等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0039] 本発明で好ましく用いられる上記記載の紫外線吸収剤は、透明性が高く、偏光板や液晶素子の劣化を防ぐ効果に優れたベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく、不要な着色がより少ないベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が特に好ましく用いられる。

[0040] 紫外線吸収剤のドープへの添加方法は、ドープ中で紫外線吸収剤を溶解するようなものであれば制限なく使用できる。本発明においては紫外線吸収剤をメチレンクロライド、酢酸メチル、ジオキソラン等のセルロースエステルに対する良溶媒、又は良溶媒と低級脂肪族アルコール(メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等)のような貧溶媒との混合有機溶媒に溶解し、紫外線吸収剤溶液としてセルロースエステル溶液に添加してドープとする方法が好ましい。この場合できるだけドープ溶媒組成と紫外線吸収剤溶液の溶媒組成とを同じとするか近づけることが好ましい。紫外線吸収剤の含有量は0.01~5質量%、特に0.5~3質量%である。

[0041] (リターデーション調整剤)

リターデーションを調整するために添加するリターデーション調整剤は、欧州特許911,656A2号明細書に記載されているような、二つ以上の

芳香族環を有する芳香族化合物を使用することができる。

[0042] また、二種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。当該芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。芳香族性ヘテロ環であることが特に好ましく、芳香族性ヘテロ環は、一般に、不飽和ヘテロ環である。中でも1, 3, 5-トリアジン環が好ましい。その他、特開2012-173677号公報に記載の窒素原子に遊離原子価を持つ複素環基や糖エステル化合物、芳香族エステル化合物、脂肪族エステル化合物等を用いることができる。

[0043] 上記芳香族エステル化合物としては、下記一般式(1)で表される芳香族末端エステル系可塑剤を用いることが好ましい。

[0044] 一般式(1) : $B - (G - A)_n - G - B$

(式中、Bはベンゼンモノカルボン酸残基、Gは炭素数2～12のアルキレングリコール残基又は炭素数6～12のアリールグリコール残基又は炭素数が4～12のオキシアルキレングリコール残基、Aは炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸残基又は炭素数6～12のアリールジカルボン酸残基を表し、またnは1以上の整数を表す。)

一般式(1)中、Bで示されるベンゼンモノカルボン酸残基とGで示されるアルキレングリコール残基又はオキシアルキレングリコール残基又はアリールグリコール残基、Aで示されるアルキレンジカルボン酸残基又はアリールジカルボン酸残基とから構成されるものであり、通常のポリエステル系可塑剤と同様の反応により得られる。

[0045] 本発明に用いられる芳香族末端エステル系可塑剤のベンゼンモノカルボン酸成分としては、例えば、安息香酸、パラターシャリブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、ノルマルプロピル安息香酸、アミノ安息香酸、アセトキシ安息香酸等があり、これらはそれぞれ一種又は二種以上の混合物として使用することができる。

[0046] 本発明に用いられる芳香族末端エステル系可塑剤の炭素数2～12のアル

キレングリコール成分としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-メチル1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール（3, 3-ジメチロールペンタン）、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール（3, 3-ジメチロールヘプタン）、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2, 4-トリメチル1, 3-ペンタンジオール、2-エチル1, 3-ヘキサンジオール、2-メチル1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-オクタデカンジオール等があり、これらのグリコールは、一種又は二種以上の混合物として使用される。

[0047] また、芳香族末端エステル炭素数4～12のオキシアルキレングリコール成分としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等があり、これらのグリコールは、一種又は二種以上の混合物として使用できる。

[0048] また、芳香族末端エステル炭素数6～12のアリールグリコール成分としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノール等があり、これらのグリコールは、一種又は二種以上の混合物として使用できる。

[0049] 芳香族末端エステル炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等があり、これらは、それぞれ一種又は二種以上の混合物として使用される。炭素数6～12のアリールジカルボン酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、1, 5ナフタレンジカルボン酸、1, 4ナフタレンジカルボン酸等がある。

[0050] 芳香族末端エステル系可塑剤は、数平均分子量が、好ましくは300～2

000、より好ましくは500～1500の範囲が好適である。また、その酸価は、0.5 mg KOH/g以下、ヒドロキシル（水酸基）価は25 mg KOH/g以下、より好ましくは酸価0.3 mg KOH/g以下、ヒドロキシル（水酸基）価は15 mg KOH/g以下のものが好適である。

[0051] 〈芳香族末端エステル（酸価、ヒドロキシル（水酸基）価）〉

酸価とは、試料1 g中に含まれる酸（分子末端に存在するカルボキシル基）を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数をいう。酸価及びヒドロキシル（水酸基）価はJIS K0070（1992）に準拠して測定したものである。

[0052] 以下、本発明に用いられる芳香族末端エステル系可塑剤の合成例を示す。

[0053] 〈サンプルNo. 1（芳香族末端エステルサンプル）〉

反応容器に、テレフタル酸820部（5モル）、1,2-プロピレングリコール608部（8モル）、トリイル酸610部（5モル）及び触媒としてテトライソプロピルチタネート0.30部を一括して仕込み窒素気流中で攪拌下、還流凝縮器を付して過剰の1価アルコールを還流させながら、酸価が2以下になるまで130～250℃で加熱を続け生成する水を連続的に除去した。次いで200～230℃で 6.65×10^3 Pa～最終的に 4×10^2 Pa以下の減圧下、留出分を除去し、この後濾過して次の性状を有する芳香族末端エステルを得た。

粘度（25℃、mPa・s）；19815

酸価；0.4

[0054] 〈サンプルNo. 2（芳香族末端エステルサンプル）〉

反応容器に、アジピン酸500部（3.5モル）、安息香酸305部（2.5モル）、ジエチレングリコール583部（5.5モル）及び触媒としてテトライソプロピルチタネート0.45部を用いる以外はサンプルNo. 1と全く同様にして次の性状を有する芳香族末端エステルを得た。

粘度（25℃、mPa・s）；90

酸価；0.05

[0055] 〈サンプルN o. 3 (芳香族末端エステルサンプル)〉

反応容器にフタル酸410部(2.5モル)、安息香酸610部(5モル)、ジプロピレングリコール737部(5.5モル)及び触媒としてテトライソプロピルチタネート0.40部を用いる以外はサンプルN o. 1と全く同様にして次の性状を有する芳香族末端エステル系可塑剤を得た。

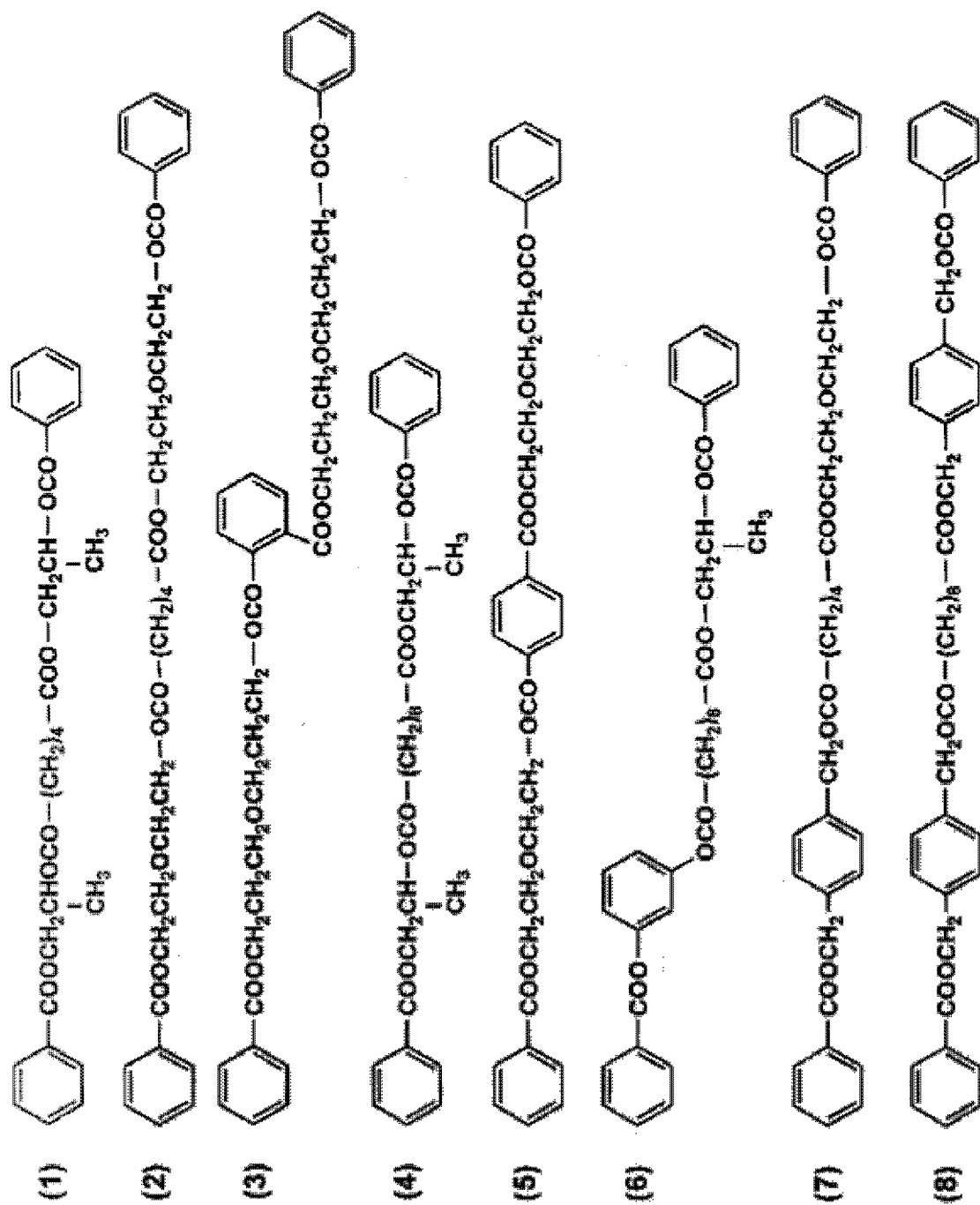
[0056] 粘度(25℃、mPa・s) ; 43400

酸価 ; 0.2

以下に、本発明に用いられる芳香族末端エステル系可塑剤の具体的化合物を示すが、本発明はこれに限定されない。

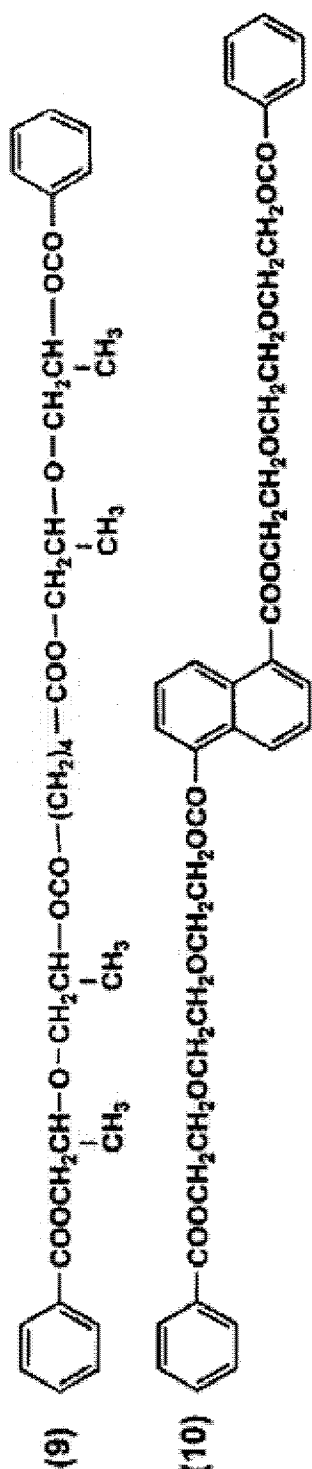
[0057]

[化1]



[0058]

[化2]



[0059] 本発明に用いられる芳香族末端エステル系可塑剤の含有量は、 $\lambda/4$ フィルム中に1～20質量%含有することが好ましく、特に3～11質量%含有することが好ましい。

[0060] (ポリマー又はオリゴマー)

$\lambda/4$ フィルムは、セルロースエステルと、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基、及びスルホン酸基から選ばれる置換基を有しかつ重量平均分子量が500～200,000の範囲内であるビニル系化合物のポリマー又はオリゴマーとを含有することが好ましい。当該セルロースエステルと、当該ポリマー又はオリゴマーとの含有量の質量比が、95：5～50：50の範囲内であることが好ましい。

[0061] (劣化抑制剤)

本発明において、 $\lambda/4$ フィルムには、劣化防止剤として、例えば、酸化防止剤、過酸化物分解剤、ラジカル重合禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン類等を含有させることができる。

[0062] 劣化抑制剤については、例えば、特開平3-199201号公報、同5-197073号公報、同5-194789号公報、同5-271471号公報、同6-107854号公報等に記載がある。

[0063] 劣化防止剤の添加量は、劣化防止剤の添加による効果が発現し、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト（しみ出し）を抑制する観点から、 $\lambda/4$ フィルムの作製に用いるセルロース溶液（ドープ）の0.01～1質量％であることが好ましく、0.01～0.2質量％であることが更に好ましい。

[0064] 特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン（略称：BHT）、トリベンジルアミン（略称：TBA）を挙げることができる。

[0065] (マット剤)

本発明では、マット剤として微粒子を $\lambda/4$ フィルム中に含有させることができる。、 $\lambda/4$ フィルムが長尺状フィルムの場合、マット剤によって搬送や巻き取りをしやすくすることができる。

[0066] マット剤の粒径は、10nm～0.1 μ mの1次粒子もしくは2次粒子であることが好ましい。1次粒子の針状比は1.1以下の略球状のマット剤が好ましく用いられる。

[0067] 微粒子としては、ケイ素を含むものが好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。本発明に好ましい二酸化珪素の微粒子としては、例えば、日本アエロジル（株）製のアエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されているものを挙げることができ、アエロジル200V、R972、R972V、R974、R202、R812を好ましく用いることができる。ポリマーの微粒子の例として、シリコーン樹脂、弗素樹脂及びアクリル樹脂を挙げることができる。シリコーン樹脂が好ましく、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール103、同105、同108、同120、同145、同3120及び同240（東芝シリコーン（株）製）を挙げることができる。

[0068] 二酸化珪素の微粒子は、一次平均粒子径が20nm以下であり、かつ見かけ比重が70g/L以上であるものが好ましい。一次粒子の平均径が5～16nmであることがより好ましく、5～12nmが更に好ましい。一次粒子の平均径が小さい方が、ヘイズが低く好ましい。見かけ比重は90～200g/L以上が好ましく、100～200g/L以上がより好ましい。見かけ比重が大きい程、高濃度の微粒子分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が発生せず好ましい。

[0069] 本発明におけるマツト剤の添加量は、 $\lambda/4$ フィルム1m²当たり0.01～1.0gが好ましく、0.03～0.3gがより好ましく、0.08～0.16gが更に好ましい。

[0070] （その他の添加剤）

この他、カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ等の無機微粒子、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の塩等の熱安定剤を加えてもよい。更に界面活性剤、剥離促進剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤等も加えてもよい。

[0071] $\lambda/4$ フィルムC1は、長尺方向（MD方向）及び幅手方向（TD方向）に、逐次又は同時に延伸することによって作製されたものであり、波長55

0 nmにおける面内位相差 R_{0550} が 80 nm 以上 160 nm 以下であることが好ましい。 $\lambda/4$ フィルム C1 の遅相軸 b は、図 1 に示すように、 $\lambda/4$ フィルム C1 の長尺方向（MD 方向）に対する角度 θ が 0° を超え 90° 未満である。ここで、「長尺方向」とは、 $\lambda/4$ フィルムの幅に対し、搬送方向を意味している。

[0072] 本発明において、 $\lambda/4$ フィルム C1 は、長尺状の原反フィルムの搬送方向でも、その直交方向でもない方向に遅相軸を有するように斜め方向に延伸されたものである。具体的には $\lambda/4$ フィルム C1 は、 $\lambda/4$ フィルム C1 の搬送方向に対して 0° を超え 90° 未満の角度に延伸されたものである。ここで、 $\lambda/4$ フィルムの搬送方向に対する角度とは、 $\lambda/4$ フィルム C1 の長尺方向（MD 方向）と $\lambda/4$ フィルム C1 の遅相軸 b との角度 θ である。本発明において、 $\lambda/4$ フィルムの遅相軸とは、 $\lambda/4$ フィルム内を光が伝播するときに位相が遅れ光の進行速度が遅くなる方向の軸を意味している。

[0073] 遅相軸 b は、延伸方向に発現するので、原反フィルムの延長方向に対して 0° を超え 90° 未満の角度で延伸を行うことにより、上記遅相軸を有する $\lambda/4$ フィルムを製造し得る。

[0074] $\lambda/4$ フィルムの搬送方向と遅相軸とがなす角度 θ は、 0° を超え 90° 未満の所望の角度に任意に設定することができるが、より好ましくは $30^\circ \sim 60^\circ$ 、更に好ましくは $35^\circ \sim 55^\circ$ 、特に好ましくは $40 \sim 50^\circ$ である。

[0075] 本発明において、 $\lambda/4$ フィルム（延伸フィルム）の面内位相差 R_0 のバラツキは、幅方向の少なくとも 1300 mm において、5 nm 以下、好ましくは 3 nm 以下である。面内位相差 R_0 のバラツキを、上記範囲にすることにより、表示装置用の $\lambda/4$ フィルム（延伸フィルム）として用いた場合に表示品質を良好なものにし得る。

[0076] 前記 R_0 は、 $\lambda/4$ フィルム内の遅相軸方向の屈折率 n_x と $\lambda/4$ フィルム内の遅相軸に直交する方向の屈折率 n_y との差に $\lambda/4$ フィルムの平均厚さ d

を乗算した値 ($R_o = (n_x - n_y) \times d$) である。

[0077] $\lambda/4$ フィルムは、波長 550 nm における面内位相差 R_{o550} が 80 nm 以上 160 nm 以下であることが好ましく、100 ~ 145 nm であることがより好ましい。このような面内位相差 R_{o550} の範囲は延伸によって位相差が現る樹脂を用いて延伸倍率を調整するか、 $\lambda/4$ フィルムの製造時にリターデーション調整剤を添加することによって調整することができる。

[0078] また、 $\lambda/4$ フィルムは、可視光の波長の範囲においてほぼ完全な円偏光を得るため、可視光の波長の範囲において概ね波長の $1/4$ のリターデーションを有する位相差板であることが好ましい。

[0079] 「可視光の波長の範囲において概ね $1/4$ のリターデーション」とは、波長 400 nm から 700 nm において長波長ほどリターデーションが大きい逆波長分散性を備え、波長 450 nm で測定した下記式 (i) で表されるリターデーション値である R_{o450} と波長 550 nm で測定したリターデーション値である R_{o550} が、 $1 < R_{o550} / R_{o450} \leq 1.6$ を満たすことが好ましい。

[0080] $\lambda/4$ フィルムの面内位相差 $R_{o\lambda}$ は、下記式 (i) で表される。なお、位相差の値は、たとえば Axometrics 社製の Axoscan を用いて、23℃、55%RH の環境下で、各波長での複屈折率を測定することにより算出することができる。

[0081] 式 (i) : $R_{o\lambda} = (n_x - n_y) \times d$

式 (ii) : $R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$

式中、 n_x 、 n_y は、23℃・55%RH、450 nm、550 nm、650 nm の各々における屈折率 n_x (フィルムの面内の最大の屈折率、遅相軸方向の屈折率ともいう。)、 n_y (フィルム面内で遅相軸に直交する方向の屈折率) であり、 d はフィルムの厚さ (nm) である。

[0082] $\lambda/4$ フィルムの遅相軸と後述する偏光子の吸収軸との角度が実質的に 45° になるように積層すると偏光サングラスを装着した際でも画像表示装置の視認性が良好である。「実質的に 45°」とは、40° 以上 50° 以下であることを意味する。 $\lambda/4$ フィルムの面内の遅相軸と偏光子の吸収軸との

角度は、 30° 以上 60° 以下であることが好ましく、 35° 以上 55° 以下であることがより好ましく、 43° 以上 47° 以下であることが更に好ましく、 44° 以上 46° 以下であることが最も好ましい。

[0083] 本発明において、斜め延伸された $\lambda/4$ フィルムに対し、ハードコート層を塗設したものをを用いることを特徴とする。

[0084] $\lambda/4$ フィルムは、セルロースエステル以外に、正の固有複屈折値を有する樹脂又は負の固有複屈折値を有する樹脂を含有していてもよい。「正の固有複屈折値を有する樹脂」とは、延伸した方向の屈折率が大きくなる樹脂をいい、「負の固有複屈折を有する樹脂」とは、延伸した方向と垂直な方向の屈折率が大きくなる樹脂をいう。正の固有複屈折値を有する樹脂としては、セルロースアシレート系樹脂、環状オレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂を挙げることができる。負の固有複屈折を有する樹脂としては、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂およびこれらのポリマーの共重合体を挙げることができる。これらの原料はセルロースエステルと混合して使用してもよい。

[0085] なお、 $\lambda/4$ フィルムは、単層フィルムであっても、多層フィルムであってもよい。

[0086] $\lambda/4$ フィルムとしては、主として原反フィルムとして未延伸フィルムが用いられるが、既に縦延伸、横延伸、斜め延伸のいずれかを単独で、あるいは複数回実施したフィルムであっても構わない。

[0087] 以下において、本発明の偏光板に用いる $\lambda/4$ フィルムをセルロースエステルフィルムと呼称する場合がある。

[0088] セルロースエステルは、置換度を下げることにより、位相差発現性を比較的高めることができる一方で、逆波長分散性が弱まる傾向にある。一方、セルロースエステルの置換度を上げると、逆波長分散性は高まるものの、位相差発現性が低下するという特性を有している。偏光サングラス用途に用いるために単層で広帯域かつ高位相差のフィルム特性を得るためにフィルムの膜厚を厚くする。したがって、セルロースエステルに位相差（リターデーショ

ン) 調整剤、波長分散調整剤等の様々な添加剤を加えることにより、位相差発現性や波長分散性を高めている。

[0089] 本発明で用いられるセルロースエステルの原料セルロースは、木材パルプでも綿花リンターでもよく、木材パルプは針葉樹でも広葉樹でもよいが、針葉樹の方がより好ましい。製膜の際の剥離性の点からは綿花リンターが好ましく用いられる。これらから作られたセルロースエステルは適宜混合して、或いは単独で使用する事ができる。

[0090] 例えば、綿花リンター由来セルロースエステル：木材パルプ（針葉樹）由来セルロースエステル：木材パルプ（広葉樹）由来セルロースエステルの比率が100：0：0、90：10：0、85：15：0、50：50：0、20：80：0、10：90：0、0：100：0、0：0：100、80：10：10、85：0：15、40：30：30で用いることができる。

[0091] 本発明において、セルロースエステルは、20 mlの純水（電気伝導度0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、pH 6.8）に1 g投入し、25℃、1 hr、窒素雰囲気下にて攪拌した時のpHが6～7、電気伝導度が1～100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であることが好ましい。

[0092] また、セルロースエステルは、工業的には、硫酸を触媒として合成されているが、この硫酸は完全には除去されていないので、残留する硫酸が熔融製膜時に各種の分解反応を引き起こす。この各種の分解反応が得られるセルロースエステルフィルムの品質に影響を与える。このため、本発明に用いられるセルロースエステル中の残留硫酸含有量は、硫黄元素換算で0.1～40 ppmの範囲であることが好ましい。硫黄元素は塩の形で含有していると考えられる。残留硫酸含有量が40 ppmを超えると熱熔融時のダイリップ部の付着物が増加するため好ましくない。また、熱延伸時や熱延伸後でのスリッティングの際に破断しやすくなるため好ましくない。セルロースエステル中の残留硫酸含有量は、少ない方が好ましいが、0.1未満とするにはセルロースエステルの洗浄工程の負担が大きくなり過ぎるし、破断しやすくなることもあり好ましくない。洗浄回数が増えることが樹脂に影響を与えている

のかもしれないがよく分かっていない。更に0.1 ppm以上30 ppm以下の範囲が好ましい。残留硫酸含有量は、同様にASTM-D817-96により測定することができる。

[0093] また、その他（酢酸等）の残留酸を含めたトータル残留酸量は1000 ppm以下が好ましく、500 ppm以下がより好ましく、100 ppm以下が更に好ましい。

[0094] セルロースエステルの洗浄は、水に加えて、メタノール、エタノールのような貧溶媒、或いは結果として貧溶媒であれば貧溶媒と良溶媒の混合溶媒を用いることができ、残留酸以外の無機物、低分子の有機不純物を除去することができる。

[0095] また、セルロースエステルの耐熱性、機械物性、光学物性等を向上させるため、セルロースエステルの良溶媒に溶解後、貧溶媒中に再沈殿させ、セルロースエステルの低分子量成分、その他不純物を除去することができる。更に、セルロースエステルの再沈殿処理の後、別のポリマー或いは低分子化合物を添加してもよい。

[0096] また、本発明で用いられるセルロースエステルはフィルムにした時の輝点異物が少ないものであることが好ましい。輝点異物とは、二枚の偏光板を直交に配置し（クロスニコル）、この間にλ/4フィルム（セルロースエステルフィルム）を配置して、一方の面から光源の光を当てて、もう一方の面からセルロースエステルフィルムを観察した時に、光源の光が漏れて見える点（異物）のことである。径が0.01 mm以上である輝点数が200個/cm²以下であることが好ましい。より好ましくは100個/cm²以下であり、更に好ましくは50個/m²以下であり、更に好ましくは0～10個/cm²以下である。また、0.01 mm以下の輝点も少ない方が好ましい。このとき評価に用いる偏光板は輝点異物がない保護フィルムで構成されたものであることが望ましく、偏光子の保護にガラス板を使用したものが好ましく用いられる。輝点異物はセルロースエステルに含まれる未酢化もしくは低酢化度のセルロースがその原因の1つと考えられる。輝点異物の少ないセルロース

エステルを用いることと、溶融したセルロースエステルもしくはセルロースエステル溶液を濾過すること、或いはセルロースエステルの合成後期の過程や沈殿物を得る過程の少なくともいずれかにおいて、一度溶液状態として同様に濾過工程を経由して輝点異物を除去することもできる。溶融樹脂は粘度が高いため、後者の方法のほうが効率がよい。

[0097] < $\lambda/4$ フィルムの製造>

本発明の偏光板に用いる $\lambda/4$ フィルムは、長尺状フィルムの搬送方向に対して斜め方向に面内遅相軸を有するように斜め方向に延伸した長尺状フィルムである。斜め延伸前のフィルムを「原反フィルム」と呼称する。原反フィルムは、溶液流延法、又は溶融流延法のいずれの方法で製造されてもよい。以下溶液流延法および斜め延伸の $\lambda/4$ フィルムの製造方法について説明をする。

[0098] 本発明に係る原反フィルムの製造は、セルロースエステル及び前記可塑剤などの添加剤を溶剤に溶解させてドープを調製する工程、ドープをベルト状若しくはドラム状の金属支持体上に流延する工程、流延したドープをウェブとして乾燥する工程、金属支持体から剥離する工程、延伸する工程、更に乾燥する工程、必要であれば得られたフィルムを更に熱処理する工程、冷却後巻き取る工程により行われる。本発明に係る原反フィルムは固形分中に好ましくはセルロースエステルを60～95質量%含有するものであることが好ましい。

[0099] ドープを調製する工程について述べる。ドープ中のセルロースエステルの濃度は、濃度が高い方が金属支持体に流延した後の乾燥負荷が低減できて好ましいが、セルロースエステルの濃度が高過ぎると濾過時の負荷が増えて、濾過精度が悪くなる。これらを両立する濃度としては、10～35質量%が好ましく、更に好ましくは15～25質量%である。

[0100] セルロースエステルを溶解しセルロースエステル溶液又はドープ形成に有用な有機溶媒としては、塩素系有機溶媒と非塩素系有機溶媒がある。塩素系の有機溶媒としてメチレンクロライド（塩化メチレン）を挙げることができ

、セルロースエステルの溶解に適している。昨今の環境問題から非塩素系有機溶媒の使用が検討されている。非塩素系有機溶媒としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン等を挙げることができる。これらの有機溶媒をセルロースエステルに対して使用する場合には、常温での溶解方法も使用可能であるが、高温溶解方法、冷却溶解方法、高圧溶解方法等の溶解方法を用いることにより不溶解物を少なくすることができるので好ましい。セルロースエステルに対しては、メチレンクロライドを用いることはできるが、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトンが好ましく使用される。特に酢酸メチルが好ましい。本発明において、上記セルロースエステルに対して良好な溶解性を有する有機溶媒を良溶媒といい、また溶解に主たる効果を示し、その中で大量に使用する有機溶媒を主（有機）溶媒又は主たる（有機）溶媒という。

[0101] λ/4 フィルムの製造に用いられるドープには、上記有機溶媒の他に、1 ~ 40 質量%の炭素原子数 1 ~ 4 のアルコールを含有させることが好ましい。炭素原子数 1 ~ 4 のアルコールはドープを金属支持体に流延後溶媒が蒸発をし始め、アルコールの比率が多くなるとドープ膜（ウェブ）がゲル化し、ウェブを丈夫にするので、金属支持体から剥離することを容易にするゲル化溶媒として用いられる。炭素原子数 1 ~ 4 のアルコールの割合が少ない時は非塩素系有機溶媒のセルロースエステルの溶解を促進する役割もある。炭素原子数 1 ~ 4 のアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i s o-プロパノール、n-ブタノール、s e c-ブタノール、t e r t-ブタノールを挙げることができる。これらのうちドープの安定性に

優れ、沸点も比較的低く、乾燥性もよいこと等からエタノールが好ましい。これらの有機溶媒は単独ではセルロースエステルに対して溶解性を有していないので貧溶媒という。

[0102] ドープ中のセルロースエステルの濃度は15～30質量%、ドープ粘度は100～500 Pa・sの範囲に調製されることが良好なフィルム面品質を得る上で好ましい。

[0103] 上記記載のドープを調製する時の、セルロースエステルの溶解方法としては、一般的な方法を用いることができる。加熱と加圧を組み合わせると常圧における沸点以上に加熱できる。溶剤の常圧での沸点以上でかつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら攪拌溶解すると、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生を防止するため好ましい。また、セルロースエステルを貧溶剤と混合して湿潤或いは膨潤させた後、更に良溶剤を添加して溶解する方法も好ましく用いられる。

[0104] 加圧は窒素ガス等の不活性気体を圧入する方法や、加熱によって溶剤の蒸気圧を上昇させる方法によって行ってもよい。加熱は外部から行うことが好ましく、例えばジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。

[0105] 溶剤を添加しての加熱温度は、高い方がセルロースエステルの溶解性の観点から好ましいが、加熱温度が高過ぎると必要とされる圧力が大きくなり生産性が悪くなる。好ましい加熱温度は45～120℃であり、60～110℃がより好ましく、70℃～105℃が更に好ましい。また、圧力は設定温度で溶剤が沸騰しないように調整される。

[0106] 若しくは冷却溶解法も好ましく用いられ、これによって酢酸メチルなどの溶媒にセルロースエステルを溶解させることができる。

[0107] 次に、このセルロースエステル溶液を濾紙等の適当な濾過材を用いて濾過する。濾過材としては、不溶物等を除去するために絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さ過ぎると濾過材の目詰まりが発生しやすいという問題がある。このため絶対濾過精度0.008mm以下の濾材が好

ましく、0.001～0.008 mmの濾材がより好ましく、0.003～0.006 mmの濾材が更に好ましい。

[0108] 濾材の材質は特に制限はなく、通常の濾材を使用することができるが、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）等のプラスチック製の濾材や、ステンレススティール等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。濾過により、原料のセルロースエステルに含まれていた不純物、特に輝点異物を除去、低減することが好ましい。

[0109] ドープの濾過は通常の方法で行うことができるが、溶剤の常圧での沸点以上で、かつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら濾過する方法が、濾過前後の濾圧の差（差圧という）の上昇が小さく、好ましい。好ましい温度は45～120℃であり、45～70℃がより好ましく、45～55℃であることが更に好ましい。

[0110] 濾圧は小さい方が好ましい。濾圧は1.6 MPa以下であることが好ましく、1.2 MPa以下であることがより好ましく、1.0 MPa以下であることが更に好ましい。

[0111] ここで、ドープの流延について説明する。

[0112] 流延（キャスト）工程における金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススティールベルト若しくは鋳物で表面をメッキ仕上げしたドラムが好ましく用いられる。キャストの幅は1～4 mとすることができる。流延工程の金属支持体の表面温度は－50℃～溶剤が沸騰して発泡しない温度以下に設定される。温度が高い方がウェブの乾燥速度が速くできるので好ましいが、余り高過ぎるとウェブが発泡したり、平面性が劣化したりする場合がある。好ましい支持体温度としては0～100℃で適宜決定され、5～30℃が更に好ましい。或いは、冷却することによってウェブをゲル化させて残留溶媒を多く含んだ状態でドラムから剥離することも好ましい方法である。金属支持体の温度を制御する方法は特に制限されないが、温風又は冷風を吹きかける方法や、温水を金属支持体の裏側に接触させる方法がある。温水を用いる方が熱の伝達が効率的に行われる

ため、金属支持体の温度が一定になるまでの時間が短く好ましい。温風を用いる場合は溶媒の蒸発潜熱によるウェブの温度低下を考慮して、溶媒の沸点以上の温風を使用しつつ、発泡も防ぎながら目的の温度よりも高い温度の風を使う場合がある。特に、流延から剥離するまでの間で支持体の温度及び乾燥風の温度を変更し、効率的に乾燥を行うことが好ましい。

[0113] $\lambda/4$ フィルムが良好な平面性を示すためには、金属支持体からウェブを剥離する際の残留溶媒量は 10～150 質量%が好ましく、更に好ましくは 20～40 質量%又は 60～130 質量%であり、特に好ましくは、20～30 質量%又は 70～120 質量%である。また、当該金属支持体上の剥離位置における温度を $-50\sim 40^{\circ}\text{C}$ とするのが好ましく、 $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $15\sim 30^{\circ}\text{C}$ とするのが最も好ましい。

[0114] 本発明においては、残留溶媒量は下記式で定義される。

[0115] 残留溶媒量 (質量%) = $\{ (M - N) / N \} \times 100$

なお、Mはウェブ又はフィルムを製造中又は製造後の任意の時点で採取した試料の質量で、NはMを 115°C で 1 時間の加熱後の質量である。

[0116] また、 $\lambda/4$ フィルムの乾燥工程においては、ウェブを金属支持体より剥離し、更に乾燥し、残留溶媒量が 0.5 質量%以下となるまで乾燥される。

[0117] フィルム乾燥工程では一般にロール乾燥方式（上下に配置した多数のロールを、ウェブを交互に通し乾燥させる方式）やテンター方式でウェブを搬送させながら乾燥する方式が採られる。

[0118] 前記金属支持体から剥離する際に、剥離張力及びその後の搬送張力によってウェブは縦方向に延伸する為、本発明においては流延支持体からウェブを剥離する際は剥離及び搬送張力をできるだけ下げた状態で行うことが好ましい。具体的には、例えば 50 N/m 以上 170 N/m 以下にすることが効果的である。その際、 20°C 以下の冷風を当て、ウェブを急速に固定化することが好ましい。

[0119] 次いで、上記乾燥した原反フィルムを、前述の斜め延伸テンターにより所望の角度に延伸を行い $\lambda/4$ フィルムとすることができる。

[0120] (ウェブを延伸する工程)

上記のように乾燥して得たウェブをドラム又はバンドから剥離する。ここで剥離したウェブを延伸する。

[0121] 本発明において、 $\lambda/4$ フィルムは、前記のとおり、光波長 550 nm で測定した面内位相差 $R_{\theta_{550}}$ が 80 ~ 160 nm の範囲内であることが好ましく、上記のようにして形成したウェブを延伸することによって当該面内位相差 R_{θ} を付与し得る。

[0122] 本発明に適用が可能な延伸方法は、特に限定されず、例えば、複数のローラーに周速差をつけ、その間で、複数のローラー間での周速差を利用して縦方向に延伸する方法、ウェブの両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を進行方向に従って広げて縦方向に延伸する方法、同様に横方向に広げて横方向に延伸する方法、又は縦横同時に広げて縦横両方向に延伸する方法を、単独又は組み合わせて採用することができる。

[0123] すなわち、製膜方向に対して横方向に延伸しても、縦方向に延伸しても、両方向に延伸しても良く、更に両方向に延伸する場合は同時延伸であっても、逐次延伸であっても良い。なお、いわゆるテンター方式の場合、リニアドライブ方式でクリップ部分を駆動すると滑らかな延伸が行うことができ、破断等の危険性が減少できるので好ましい。

[0124] 延伸工程としては、通常、幅手方向 (TD 方向) に延伸し、搬送方向 (MD 方向) に収縮させる場合が多いが、収縮させる際、斜め方向に搬送させると主鎖方向を合わせやすくなるため、位相差発現効果は更に大きい。収縮率は搬送させる角度によって決めることができる。

[0125] 以下において、本発明において用いられる長尺延伸フィルムの製造方法を、図 2 を参照して具体的に説明する。

[0126] <長尺延伸フィルムの製造方法>

(斜め延伸工程)

斜め延伸工程は、製膜された長尺フィルムを長尺方向に対して斜めの方向に延伸する工程である。長尺フィルムの製造方法では、フィルムを連続的に

製造することにより、所望の任意の長さにフィルムを製造し得る。なお、長尺延伸フィルムの製造方法は、長尺フィルムを製膜した後に一度巻芯に巻き取り、巻回体（原反ともいう）にしてから斜め延伸工程に供給するようにしてもよいし、製膜後のフィルムを巻き取ることなく、製膜工程から連続して斜め延伸工程に供給してもよい。製膜工程と斜め延伸工程を連続して行うことは、延伸後の膜厚や光学値の結果をフィードバックして製膜条件を変更し、所望の長尺延伸フィルムを得ることができるので好ましい。

[0127] 本実施形態の長尺延伸フィルムの製造方法では、 $\lambda/4$ フィルムの長尺方向に対して 0° を超え 90° 未満の角度に遅相軸を有する長尺延伸フィルムを製造する。ここで、フィルムの長尺方向に対する角度とは、フィルム面内における角度である。フィルム面内の遅相軸は、延伸方向に発現するので、本実施形態に係る製造方法では、 $\lambda/4$ フィルムの延長方向に対して 0° を超え 90° 未満の角度で延伸を行うことにより、このような角度の遅相軸を有する長尺延伸フィルムを製造し得る。

[0128] 長尺延伸フィルムの長手方向と遅相軸とがなす角度、すなわち配向角 θ は、 0° を超え 90° 未満の範囲で、所望の角度に任意に設定することができる。

[0129] （斜め延伸装置による延伸）

本実施形態における延伸に供される長尺フィルムに斜め方向の配向を付与するために、斜め延伸装置を用いる。本実施形態で用いられる斜め延伸装置は、把持具走行支持具の経路パターンを多様に変化させることにより、 $\lambda/4$ フィルムの配向角を自在に設定でき、さらに、 $\lambda/4$ フィルムの配向軸をフィルム幅方向に渡って左右均等に高精度に配向させることができ、かつ、高精度でフィルム厚みやリターデーションを制御できるフィルム延伸装置であることが好ましい。

[0130] 図2は、本実施形態の長尺延伸フィルムの製造方法に用いられる斜め延伸を説明するための模式図である。ただし、これは一例であって本発明はこれに限定されるものではない。

- [0131] 長尺フィルムの繰出方向D1は、延伸後の長尺延伸フィルムの巻取方向D2と異なっており、繰出角度 θ_i を成している。繰出角度 θ_i は 0° を超え 90° 未満の範囲で、所望の角度に任意に設定することができる。
- [0132] 長尺フィルムは斜め延伸装置の入口（把持具が長尺フィルムを把持する把持開始点であり、当該把持開始点を結んだ直線を参照符号Aで示す）においてその両端を左右の把持具（一对の把持具対）によって把持され、把持具の走行に伴い走行される。
- [0133] 把持具対は、斜め延伸装置入口で、長尺フィルムの進行方向（繰出方向D1）に対して略垂直な方向に相対している左右の把持具Ci、Coからなる。左右の把持具CiおよびCoは、それぞれ左右非対称な経路を走行し、延伸終了時の位置（把持具が把持を解放する把持解放点であり、当該把持解放点を結んだ直線を参照符号Bで示す）で把持した長尺延伸フィルムを解放する。
- [0134] このとき、斜め延伸装置入口（図中Aの位置）で相対していた左右の把持具は、それぞれ左右非対称な内回りの把持具走行支持具Riおよび外回りの把持具走行支持具Roを走行するにつれて、内回りの把持具走行支持具Riを走行する把持具Ciは、外回りの把持具走行支持具Roを走行する把持具Coに対して進行する位置関係となる。
- [0135] すなわち、斜め延伸装置入口で長尺フィルムの繰出方向D1に対して略垂直な方向に相対していた把持具Ci、Coが、位置Bにある状態で、該把持具Ci、Coを結んだ直線が長尺延伸フィルムの巻取方向D2に対して略垂直な方向に対して角度 θ_L だけ傾斜している。
- [0136] 以上の所作をもって、長尺フィルムが θ_L の方向に斜め延伸されることとなる。ここで略垂直とは、 $90 \pm 1^\circ$ の範囲にあることを示す。
- [0137] 本発明の偏光板に用いる $\lambda/4$ フィルムの製造方法は、斜め延伸可能な延伸装置を用いて行う。この延伸装置は、長尺フィルムを、延伸可能な任意の温度に加熱し、斜め延伸する装置である。この延伸装置は、加熱ゾーンZと、長尺フィルムの両側を把持して走行するための両側で一对となる複数の把

把持具C i、C oと、前記把持具C i、C oの走行を支持するための把持具走行支持具とを備えている。

[0138] 延伸装置の入口部（把持開始点）に順次供給される長尺フィルムの両端を、把持具で把持し、加熱ゾーン内に長尺フィルムを導き、延伸装置の出口部（把持解放点）で把持具から長尺延伸フィルムを解放する。把持具から解放された長尺延伸フィルムは巻芯に巻き取られる。把持具を備える把持具走行支持具は無端状の連続軌道を有し、延伸装置の出口部で長尺延伸フィルムの把持を解放した把持具は、把持具走行支持具によって順次把持開始点に戻されるようになっている。

[0139] 把持具走行支持具とは、例えば、ガイドレールやギアによってそれぞれ経路を規制されている無端状のチェーンが把持具を備える形態であってもよいし、無端状のガイドレールが把持具を備える形態であってもよい。すなわち、本発明では、把持具走行支持具は、たとえば無端状のチェーンを備えた有端状のガイドレールであってもよく、無端状のチェーンを備えた無端状のガイドレールであってもよく、チェーンを備えない無端状のガイドレールであってもよい。把持具は、把持具走行支持具がチェーンを備えない場合には、把持具走行支持具そのものの経路を走行し、チェーンを備える場合には、当該チェーンを介して把持具走行支持具の経路を走行する。以下、本発明では、一例として、把持具走行支持具の経路を把持具が走行する場合を説明するが、いずれの場合であっても、把持具は、把持具が設けられたチェーンを介して把持具走行支持具の経路を走行してもよい。

[0140] なお、延伸装置の把持具走行支持具は、左右で非対称な形状となっており、製造すべき長尺延伸フィルムに与える配向角、延伸倍率等に応じて、経路のパターンを手動で、または自動で調整できるようになっている。

[0141] 本実施形態の延伸装置では、各把持具走行支持具の経路を自由に設定し、把持具走行支持具の経路のパターンを任意に変更できることが好ましい。本発明において、少なくともフィルムを把持している把持具対の走行速度の差は、走行速度の通常1%以下、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0

、1%以下であり、実質的に等速である。これは、延伸工程出口で長尺延伸フィルムの左右に走行速度差があると、延伸工程出口におけるシワ、寄りが発生するため、把持具対を構成する左右の把持具の速度差は、実質的に等速であることが求められるためである。一般的な延伸装置等では、チェーンを駆動するスプロケット（ギア）の歯の周期、駆動モーターの周波数等に応じ、秒以下のオーダーで発生する速度ムラがあり、しばしば数%のムラを生ずるが、これらは本実施形態で述べる速度差には該当しない。

[0142] <ハードコート層>

本発明において、 $\lambda/4$ フィルムは、その表面にハードコート層が設けられている。また、 $\lambda/4$ フィルムは、その表面にハードコート層以外の表面加工層として、帯電防止層、バックコート層、反射防止層、易滑性層、接着層、防眩層、バリアー層等の機能性層を設けることができる。

[0143] 本発明において、ハードコート層は、脂環式炭化水素を含む樹脂と、ポリマーシランカップリング剤で被覆されてなる微粒子とを含む硬化層を含むことが好ましい。また、ハードコート層は、前記硬化層と前記 $\lambda/4$ フィルムとの間に形成される緩衝層をさらに有することが好ましい。緩衝層は、前記硬化層に含まれる樹脂とは異なる樹脂と、ポリマーシランカップリング剤で被覆されてなる微粒子とを含むことが好ましい。

[0144] <硬化層>

本実施形態の硬化層は、脂環構造を有する活性エネルギー線硬化性樹脂（以下、単に硬化性樹脂とも記載する）と、ポリマーシランカップリング剤で被覆されてなる微粒子とを含有し、偏光板の表面にキズが形成されるのを避ける為に設けられる。脂環構造としては、具体的には、ノルボルニル、トリシクロデカニル、テトラシクロドデカニル、ペンタシクロペンタデカニル、アダマンチル、ジアママンタニル等が挙げられる。

[0145] 活性エネルギー線とは、活性種を発生する化合物（光重合開始剤）を分解して活性種を発生させることのできるエネルギー線と定義される。このような活性エネルギー線としては、可視光、紫外線（UV）、電子線（EB）、

赤外線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線等の光エネルギー線が挙げられる。ただし、一定のエネルギーレベルを有し、硬化速度が速く、しかも照射装置が比較的安価で、小型である点から、紫外線を使用することが好ましい。

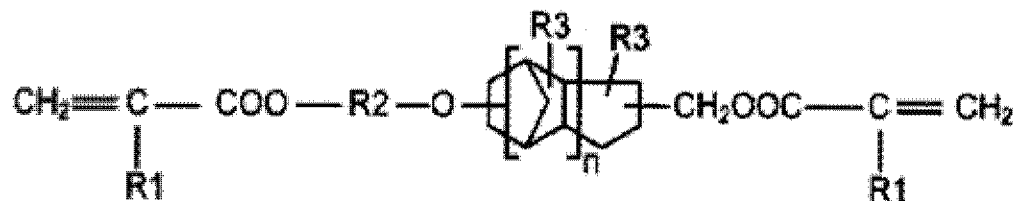
[0146] 活性エネルギー線硬化性樹脂は、エチレン性不飽和二重結合を有することが好ましい。エチレン性不飽和二重結合基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の重合性官能基が挙げられ、中でも、(メタ)アクリロイル基及び $-C(O)OCH=CH_2$ が好ましい。

[0147] 脂環構造を有する活性エネルギー線硬化性樹脂は、脂環構造の炭化水素基とエチレン性不飽和二重結合を有する基とが連結基を介して結合することで構成されているものが好ましい。連結基としては、単結合、アルキレン基、アミド基、カルバモイル基、エステル基、オキシカルボニル基、エーテル基等またはこれらを組み合わせた基が挙げられる。具体的には、脂環構造を有するジオール、トリオール等のポリオールと、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等を有するカルボン酸、カルボン酸誘導体、エポキシ誘導体、イソシアナート誘導体化合物等との一段あるいは二段階の反応により、容易に合成できる。

[0148] 以下、脂環構造を有する活性エネルギー線硬化性樹脂の具体的化合物を、下記一般式(I)～(VII)で示すが、本発明はこれらには限定されるものではない。

[0149] [化3]

一般式(I)

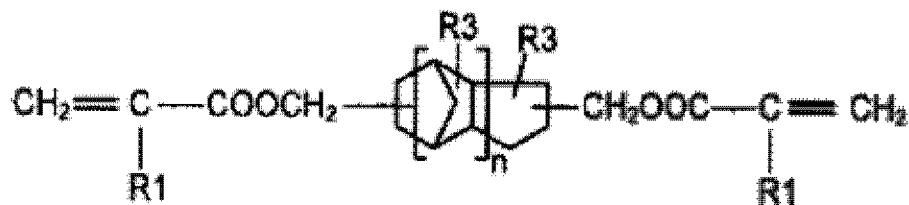


[0150] (式中、R1は水素原子または炭素数1～3のアルキル基、R2は炭素数1～5のアルキレン基またはアルキレンオキサイド基、R3は水素原子または

炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、 n は 1 または 2 の整数。)

[0151] [化4]

一般式(II)



[0152] (式中、 R_1 、 R_3 および n は、上記一般式 (I) と同じ意味である。)

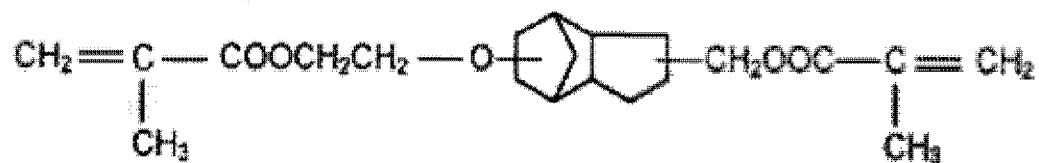
一般式 (I) 及び一般式 (II) において、 R_1 は、水素原子または炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基を表す。 R_2 は炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基またはアルキレンオキサイド基を表し、好ましくは、メチレン基、エチレン基、メチレンオキサイド基、エチレンオキサイド基を表す。 R_3 は、水素原子または炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基を表す。

[0153] 以下、一般式 (I) で表される化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

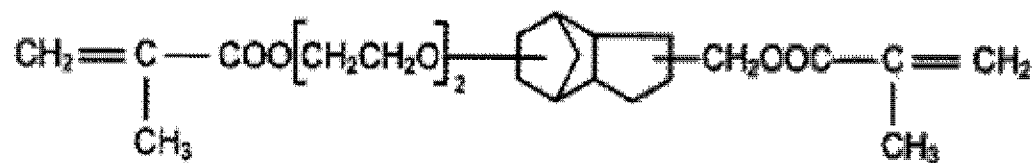
[0154]

[化5]

A-1



A-2



A-3

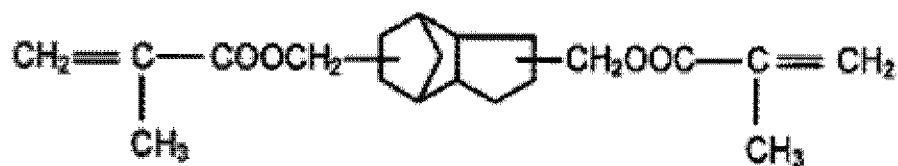


[0155] 以下、一般式（I）で表される化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0156]

[化6]

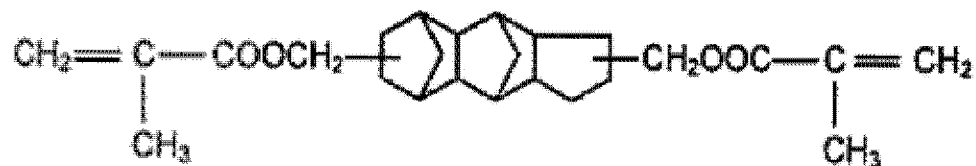
A-4



A-5



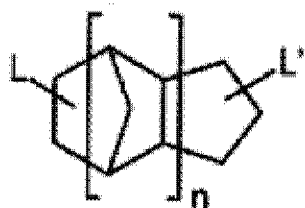
A-6



[0157] 上記一般式 (I)、(II) で表される化合物の市販品としては、例えば NK エステル A-DCP (トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、新中村化学工業社製) などを挙げることができるが、これらには限定されない。

[0158] [化7]

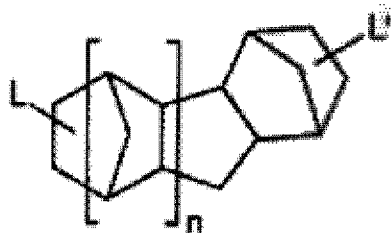
一般式(III)



[0159] 一般式 (III) 中、L 及び L' は各々独立に二価以上の連結基を表し、同時に二価とはならない。n は 1 ~ 3 の整数を表す。

[0160] [化8]

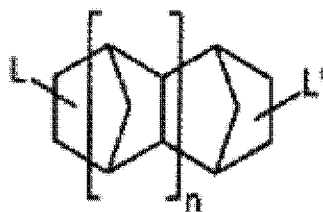
一般式(IV)



[0161] 一般式(IV)中、L及びL'は各々独立に二価以上の連結基を表し、同時に二価とはならない。nは1～2の整数を表す。

[0162] [化9]

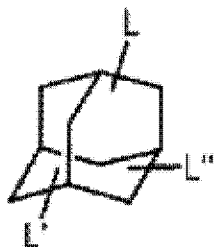
一般式(V)



[0163] 一般式(V)中、L及びL'は各々独立に二価以上の連結基を表し、同時に二価とはならない。nは1～2の整数を表す。

[0164] [化10]

一般式(VI)

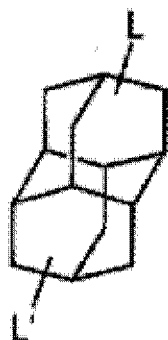


[0165] 一般式(VI)中、L、L'及びL''は各々独立に二価以上の連結基を表す。

[0166]

[化11]

一般式(VII)



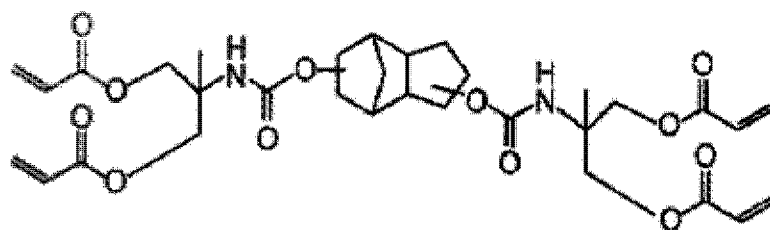
[0167] 一般式(VII)中、L及びL'は各々独立に二価以上の連結基を表し、同時に二価とはならない。

[0168] 前記一般式(III)～(V)で表される化合物の具体例を以下に示すが、これらには限定されない。

[0169]

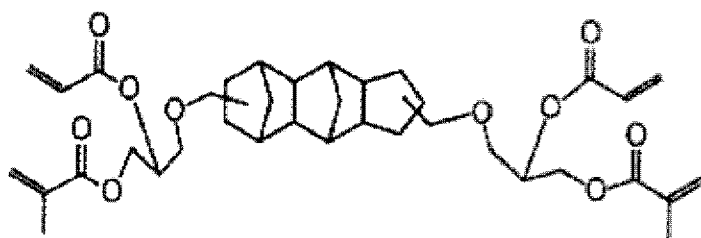
[化12]

A-7

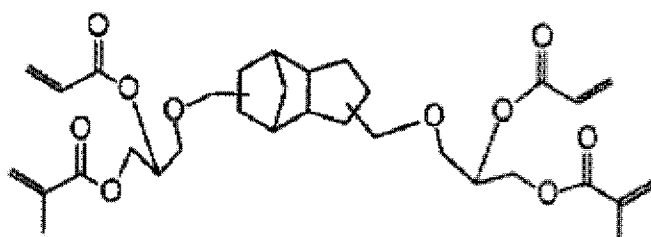


[化13]

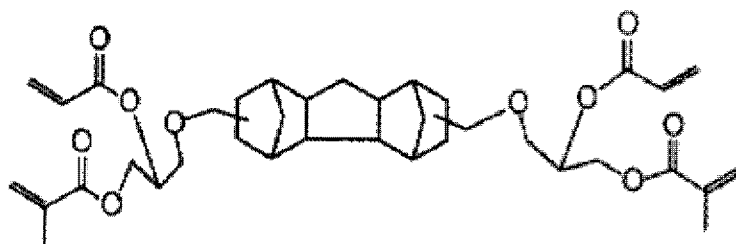
A-11



A-12



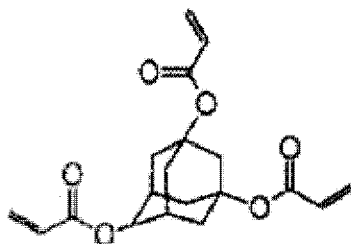
A-13



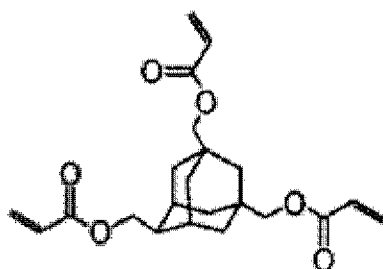
[0171]

[化14]

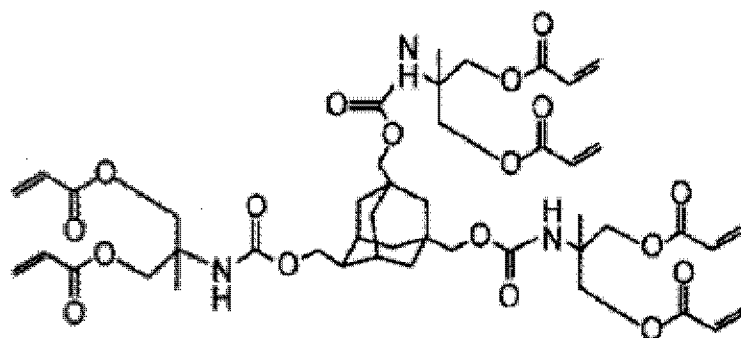
A-14



A-15



A-16



[0172] 硬化層は、脂環構造を有する活性エネルギー線硬化性樹脂を30質量%以上含有することが好ましく、より好ましくは50質量%以上である。

[0173] (光重合開始剤)

硬化層は、活性線硬化樹脂の硬化促進のため、光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤の含有量は、質量比で、光重合開始剤：活性線硬化樹脂＝20：100～0.01：100となる含有量であることが好ましい。光重合開始剤としては、具体的には、アルキルフェノン系、アセトフ

エノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等、およびこれらの誘導体を挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではない。光重合開始剤としては市販品を用いてもよく、例えば、BASFジャパン（株）製のイルガキュア184、イルガキュア907、イルガキュア651などが好ましい例示として挙げられる。

[0174] （微粒子）

硬化層は微粒子を含有しても良い。微粒子としては、特に制限されないが、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン、五酸化アンチモン等が挙げられ、好ましくはシリカである。シリカ微粒子は、内部に空洞を有する中空粒子でも良い。中でも、ポリマーシランカップリング剤で被覆されてなる微粒子が、硬化層に適度な硬度を与え、良好な機械特性を発揮することから特に好ましい。含有量については、微粒子：活性線硬化樹脂＝0.1：100～400：100となる含有量が好ましい。

[0175] （ポリマーシランカップリング剤）

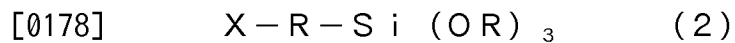
ポリマーシランカップリング剤とは、重合性モノマーとシランカップリング剤（反応性シラン化合物）との反応物をいう。このようなポリマーシランカップリング剤は、例えば、特開平11-116240号公報に開示された重合性モノマーと反応性シラン化合物との反応物の製法に準じて得ることができる。

[0176] 重合性モノマーとして、具体的には、（メタ）アクリル酸、（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）アクリル酸イソプロピル、（メタ）-n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸-n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸-n-ヘプチル、（メタ）アクリル酸-n-オクチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸トルイル、（メタ）

）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸－２－メトキシエチル、（メタ）アクリル酸－３－メトキシブチル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸２－アミノエチル、（メタ）アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、（メタ）アクリル酸トリフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸２－トリフルオロメチルエチル、（メタ）アクリル酸２－パーフルオロエチルエチル、（メタ）アクリル酸２－パーフルオロエチル－２－パーフルオロブチルエチル、（メタ）アクリル酸２－パーフルオロエチル、（メタ）アクリル酸パーフルオロメチル、（メタ）アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸２－パーフルオロメチル－２－パーフルオロエチルメチル、（メタ）アクリル酸２－パーフルオロヘキシルエチル、（メタ）アクリル酸２－パーフルオロデシルエチル、（メタ）アクリル酸２－パーフルオロヘキサデシルエチル等の（メタ）アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α －メチルシチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコー

ル、アクリル樹脂モノマー類；ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメテクリレート、イソデシルメテクリレート、n-ラウリルアクリレート、n-ステアリルアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、トリフロロエチルメテクリレート、ウレタンアクリレート等およびこれらの混合物が挙げられる。

[0177] 反応性シラン化合物としては、下記式（2）で表される有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。



（式中、Rは、置換または非置換の炭化水素基から選ばれる炭素数1～10の有機基を表す。Xは（メタ）アクロイル基、エポキシ基（グリシド基）、ウレタン基、アミノ基、フルオロ基から選ばれる1種または2種以上の官能基。）

式（2）で表される有機ケイ素化合物として、具体的には、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルジメトキシシラン、 β -(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、 γ -グリシドキシメチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシメチルトリエキシシラン、 γ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -(β -グリシドキシエトキシ)プロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシメチルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシメチルトリエキシシラン、 γ -(メタ)ア

クリロオキシエチルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロオキシエチルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロオキシプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドイソプロピルプロピルトリエトキシシラン、パーフルオロオクチルエチルトリメトキシシラン、パーフルオロオクチルエチルトリエトキシシラン、パーフルオロオクチルエチルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等およびこれらの混合物が挙げられる。

[0179] 重合性モノマーと反応性シラン化合物とを反応させて、ポリマーシランカップリング剤が調製される。具体的には、重合性モノマー100重量部に対し、反応性シラン化合物を0.5～20重量部、さらには1～10重量部の範囲で混合した有機溶媒溶液を調製し、これに重合開始剤を添加し、加熱することによって得ることができる。

[0180] (ポリマーシランカップリング剤被覆微粒子の調製方法)

ポリマーシランカップリング剤被覆微粒子は、具体的には、微粒子の有機溶媒分散液にポリマーシランカップリング剤を加え、アルカリ存在下にポリマーシランカップリング剤で微粒子を被覆することによって調製できる。得られるポリマーシランカップリング剤被覆微粒子の平均粒子径の範囲は、5～500 nm、さらには10～200 nmであることが、 $\lambda/4$ フィルムに用いた際の光学特性を確保できる点で好ましい。

[0181] 硬化層中のポリマーシランカップリング剤被覆微粒子の含有量は、固形分として0.5～80質量部、さらには1～60質量部であることが、硬化層の膜強度を確保する観点から好ましい。

[0182] (導電剤)

硬化層には、帯電防止性を付与するために導電剤が含まれていても良い。好ましい導電剤としては、金属酸化物粒子又は π 共役系導電性ポリマーが挙げられる。また、イオン液体も導電性化合物として好ましく用いられる。

[0183] (添加剤)

硬化層には、塗布性を良好にする観点から、フッ素-シロキサングラフト化合物、フッ素系化合物、シリコン系化合物やHLB値が3～18の化合物が含まれていても良い。これら添加剤の種類や添加量を調整することで、親水性を制御しやすい。HLB値とは、Hydrophilic-Lipophilic-Balance、つまり、親水性-親油性のバランスのことであり、化合物の親水性又は親油性の大きさを示す値である。HLB値が小さいほど親油性が高く、値が大きいほど親水性が高くなる。また、HLB値は以下のような計算式によって求めることができる。

[0184] $HLB = 7 + 11.7 \log (M_w / M_o)$

式中、 M_w は親水基の分子量、 M_o は親油基の分子量を表し、 $M_w + M_o = M$ (化合物の分子量) である。或いはグリフィン法によれば、 $HLB \text{ 値} = 20 \times \text{親水部の式量の総和} / \text{分子量}$ (J. Soc. Cosmetic Chem., 5 (1954), 294) 等が挙げられる。

[0185] HLB値が3～18の化合物の具体的化合物を下記に挙げるが、これに限定されるものでない。()内はHLB値を示す。花王株式会社製：エマルゲン102KG (6.3)、エマルゲン103 (8.1)、エマルゲン104P (9.6)、エマルゲン105 (9.7)、エマルゲン106 (10.5)、エマルゲン108 (12.1)、エマルゲン109P (13.6)、エマルゲン120 (15.3)、エマルゲン123P (16.9)、エマルゲン147 (16.3)、エマルゲン210P (10.7)、エマルゲン220 (14.2)、エマルゲン306P (9.4)、エマルゲン320P (13.9)、エマルゲン404 (8.8)、エマルゲン408 (10.0)、エマルゲン409PV (12.0)、エマルゲン420 (13.6)、エマルゲン430 (16.2)、エマルゲン705 (10.5)、エマルゲン

707 (12. 1)、エマルゲン709 (13. 3)、エマルゲン1108 (13. 5)、エマルゲン1118S-70 (16. 4)、エマルゲン1135S-70 (17. 9)、エマルゲン2020G-HA (13. 0)、エマルゲン2025G (15. 7)、エマルゲンLS-106 (12. 5)、エマルゲンLS-110 (13. 4)、エマルゲンLS-114 (14. 0)、日信化学工業株式会社製：サーフィノール104E (4)、サーフィノール104H (4)、サーフィノール104A (4)、サーフィノール104BC (4)、サーフィノール104DPM (4)、サーフィノール104PA (4)、サーフィノール104PG-50 (4)、サーフィノール104S (4)、サーフィノール420 (4)、サーフィノール440 (8)、サーフィノール465 (13)、サーフィノール485 (17)、サーフィノールSE (6)、信越化学工業株式会社製：X-22-4272 (7)、X-22-6266 (8)。

[0186] フッ素-シロキサングラフト化合物とは、少なくともフッ素系樹脂に、シロキサン及び／又はオルガノシロキサン単体を含むポリシロキサン及び／又はオルガノポリシロキサンをグラフト化させて得られる共重合体の化合物をいう。このようなフッ素-シロキサングラフト化合物は、後述の実施例に記載されているような方法で調製することができる。あるいは、市販品としては、富士化成工業株式会社製のZX-022H、ZX-007C、ZX-049、ZX-047-D等を挙げることができる。

[0187] フッ素系化合物としては、DIC株式会社製のメガファックシリーズ (F-477、F-487、F-569等)、ダイキン工業株式会社製のオプツールDSX、オプツールDACなどを挙げることができる。

[0188] シリコン系化合物としては、信越化学工業株式会社製：KF-351、KF-352、KF-353、KF-354L、KF-355A、KF-615A、KF-945、KF-618、KF-6011、KF-6015、KF-6004、ビックケミージャパン株式会社製：BYK-UV3576、BYK-UV3535、BYK-UV3510、BYK-UV3505、

BYK-UV3500、BYK-UV3510などを挙げることができる。これら成分は硬化層組成物中の固形分成分に対し、0.005質量部以上、10質量部以下の範囲で添加することが好ましい。これらの成分は全添加量が0.005質量部以上、10質量部以下の範囲であれば、2種類以上添加しても良い。

[0189] (紫外線吸収剤)

硬化層は、上述のλ/4フィルムで説明した紫外線吸収剤を含有しても良い。紫外線吸収剤の含有量としては、質量比で、紫外線吸収剤：硬化性樹脂＝0.01：100～20：100となる含有量であることが好ましい。

[0190] (溶剤)

硬化層は、上記した硬化層を形成する成分を溶剤で希釈して硬化層組成物とし、これを以下の方法でλ/4フィルム上に塗布し、乾燥、硬化して設けることが好ましい。

[0191] 溶剤としては、ケトン（メチルエチルケトン、アセトンなど）及び／又は酢酸エステル（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、アルコール（エタノール、メタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール）、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどが好ましい。硬化層組成物の塗布量は、ウェット膜厚で0.1～80μmとなる量が適当であり、好ましくはウェット膜厚で0.5～30μmとなる量である。また、ドライ膜厚としては、平均膜厚0.01～20μmの範囲、好ましくは1～15μmの範囲である。より好ましくは、2～12μmの範囲である。

[0192] 硬化層組成物の塗布方法は、グラビアコーター、ディップコーター、リバースコーター、ワイヤーバーコーター、ダイコーター、インクジェット法等の公知の方法を用いることができる。

[0193] (硬化層の形成方法)

後述する緩衝層上に硬化層組成物を塗布した後、乾燥し、硬化（活性線を照射（UV硬化処理とも言う））し、更に必要に応じて、UV硬化後に加熱

処理しても良い。UV硬化後の加熱処理温度は60℃以上が好ましく、更に好ましくは100℃以上であり、特に好ましくは120℃以上である。このような高温でUV硬化後の加熱処理を行うことで、膜強度に優れた硬化層を得ることができる。

[0194] 一般に、乾燥プロセスは、乾燥が始まると、乾燥速度が一定の状態から徐々に減少する状態へと変化していくことが知られている。乾燥速度が一定の区間を恒率乾燥区間、乾燥速度が減少していく区間を減率乾燥区間と呼ぶ。

[0195] 乾燥は、上記乾燥区間の温度を30℃以上で行うことが好ましい。更に好ましくは、上記乾燥区間の温度は50℃以上である。

[0196] UV硬化処理の光源としては、紫外線を発生する光源であれば制限なく使用できる。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることができる。

[0197] 照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、活性線の照射量は、通常50～1000 mJ/cm²の範囲、好ましくは50～300 mJ/cm²の範囲である。また、UV硬化処理では、酸素による反応阻害を防止するため、酸素除去（例えば、窒素パージなどの不活性ガスによる置換）を行うこともできる。酸素濃度の除去量を調整することで、表面の硬化状態を制御できる。

[0198] 活性線を照射する際には、フィルムの搬送方向に張力を付与しながら行うことが好ましく、更に好ましくは幅方向にも張力を付与しながら行うことである。付与する張力は30～300 N/mが好ましい。張力を付与する方法は特に限定されず、バックローラ上で搬送方向に張力を付与してもよく、テンターにて幅方向、又は2軸方向に張力を付与してもよい。これによって更に平面性の優れたフィルムを得ることができる。

[0199] <緩衝層>

緩衝層は、硬化層に含まれる樹脂とは異なる樹脂を含有し、硬化層とλ/4フィルムの干渉ムラを緩和するために設けられる。緩衝層の樹脂としては

、アクリル系材料を含んでいることが好ましく、ウレタンアクリレート樹脂と、ポリマーシランカップリング剤で被覆されてなる微粒子とを含んでいることがより好ましい。アクリル系材料としては、多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステルのような単官能または多官能の（メタ）アクリレート化合物、ジイソシアネートと多価アルコールおよび（メタ）アクリル酸のヒドロキシエステル等から合成されるような多官能のウレタン（メタ）アクリレート化合物を使用することができる。また、これらの他にも、アクリレート系の官能基を有するポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂等を使用することができる。

[0200] なお、本実施形態において、「（メタ）アクリル」とは、「アクリル」と「メタクリル」の両方を示し、「（メタ）アクリレート」とは「アクリレート」と「メタクリレート」の両方を示し、「（メタ）アクリロイル」とは、「アクリロイル」と「メタクリロイル」の両方を示している。例えば、「ウレタン（メタ）アクリレート」は「ウレタンアクリレート」と「ウレタンメタクリレート」の両方を示している。

[0201] 単官能の（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルフォリン、N-ビニルピロリドン、テトラヒドロフルフリールアクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、リン酸

(メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性リン酸 (メタ) アクリレート、フェノキシ (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性フェノキシ (メタ) アクリレート、プロピレンオキサイド変性フェノキシ (メタ) アクリレート、ノニルフェノール (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性ノニルフェノール (メタ) アクリレート、プロピレンオキサイド変性ノニルフェノール (メタ) アクリレート、メトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシプロピレングリコール (メタ) アクリレート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、2- (メタ) アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレート、2- (メタ) アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロゲンフタレート、2- (メタ) アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンフタレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、テトラフルオロプロピル (メタ) アクリレート、ヘキサフルオロプロピル (メタ) アクリレート、オクタフルオロプロピル (メタ) アクリレート、オクタフルオロプロピル (メタ) アクリレート、2-アダマンタンおよびアダマンタンジオールから誘導される1価のモノ (メタ) アクリレートを有するアダマンチルアクリレート等のアダマンタン誘導体モノ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0202] 2官能の (メタ) アクリレート化合物としては、例えば、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、エトキシ化ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、プロポキシ化ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (

メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート等のジ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0203] 3官能以上の (メタ) アクリレート化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリス2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート等のトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート等の3官能の (メタ) アクリレート化合物や、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンヘキサ (メタ) アクリレート等の3官能以上の多官能 (メタ) アクリレート化合物や、これら (メタ) アクリレートの一部をアルキル基や ϵ -カプロラクトンで置換した多官能 (メタ) アクリレート化合物等が挙げられる。

[0204] 特に、紫外線硬化型アクリレート系樹脂、紫外線硬化型ウレタンアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、又は紫外線硬化型エポキシ樹脂等が好ましく用いられ、中でも紫外線硬化型アクリレート系樹脂が好ましい。

[0205] 紫外線硬化型アクリレート系樹脂としては、多官能アクリレートが好ましい。該多官能アクリレートとしては、ペンタエリスリトール多官能アクリレ

ート、ジペンタエリスリトール多官能アクリレート、ペンタエリスリトール多官能メタクリレート、及びジペンタエリスリトール多官能メタクリレートよりなる群から選ばれることが好ましい。

[0206] ここで、多官能アクリレートとは、分子中に2個以上のアクリロイルオキシ基又はメタクロイルオキシ基を有する化合物である。多官能アクリレートのモノマーとしては、例えばエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタグリセロールトリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリ／テトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、グリセリントリアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ペンタグリセロールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセリントリメタクリレート、ジペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、多塩基酸性アクリレート等が挙げられる。また、単官能アクリレー

トを用いてもよい。単官能アクリレートとしては、イソボロニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、イソステアリルアクリレート、ベンジルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソオクチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベヘニルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどが挙げられる。このようなアクリレートは、日本化成工業株式会社、新中村化学工業株式会社、大阪有機化学工業株式会社等から入手できる。

[0207] アクリル系材料の中でも、所望する分子量、分子構造を設計することができ、緩衝層に適度な硬度を持たせ、かつ、形成される緩衝層の物性のバランスを容易にとることが可能であるといった理由から、多官能ウレタンアクリレートを好適に用いることができる。ウレタンアクリレートは、多価アルコール、多価イソシアネートおよび水酸基含有アクリレートを反応させることによって得られる。

[0208] 緩衝層の形成に用いる緩衝層形成用組成物に含まれる溶剤としては、 $\lambda/4$ フィルムを溶解または膨潤させる溶剤が好ましい。溶剤が $\lambda/4$ フィルムを溶解または膨潤させることにより、緩衝層形成用組成物が $\lambda/4$ フィルムの表面から内部に浸透し易くなり、 $\lambda/4$ フィルムと緩衝層との密着性を向上させることができる。

[0209] また、 $\lambda/4$ フィルムの表層近傍で、 $\lambda/4$ フィルムの樹脂成分と緩衝層の樹脂成分とが混在した層が形成され、この層の作用により、 $\lambda/4$ フィルムと緩衝層との屈折率を傾斜させることができ、干渉ムラの発生を防ぐことができる。

[0210] $\lambda/4$ フィルムとして、セルロースエステルを用いた場合、 $\lambda/4$ フィルムの表面を溶解または膨潤させる溶剤としては、例えば、ジブチルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、プロピレンオキシド、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、1, 3, 5-トリオ

キサン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトール等のエーテル類、またアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、およびメチルシクロヘキサノン等のケトン類、また蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸 *n*-ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸 *n*-ペンチル、および γ -ブチロラクトン等のエステル類、さらにメチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート等のセロソルブ類が挙げられ、これらを単独で、もしくは2種類以上組み合わせて用いることができる。また、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、アセトンおよびシクロヘキサノンの少なくとも1種類を用いることが好ましい。

[0211] 緩衝層は、光重合開始剤を含むことが望ましい。光重合開始剤としては、例えば、2, 2-エトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジベンゾイル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、*p*-クロロベンゾフェノン、*p*-メトキシベンゾフェノン、ミヒラーケトン、アセトフェノン、2-クロロチオキサントン等が挙げられる。これらを単独、もしくは2種類以上合わせて用いても良い。

[0212] 緩衝層は、光増感剤を含むことが望ましい。光増感剤としては、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、2-ジメチルアミノエタノール等の3級アミン、トリフェニルホスフィン等のアルキルフォスフィン系、 β -チオジグリコール等のチオエーテル系を挙げることが出来、これらを1種類あるいは2種類以上を混合して使用することもできる。

[0213] 緩衝層は、レベリング剤を含むことが望ましい。レベリング剤の中でも、アクリル系レベリング剤を用いることが最も好ましい。レベリング剤を用いることで、緩衝層形成時に発生し得る、膜厚ムラや塗液ハジキなどの欠陥を防止することができる。また、アクリル系レベリング剤を用いることで、フッ素系やシリコン系のレベリング剤を用いた場合よりも、緩衝層上に硬化

層を積層する場合のリコート性、緩衝層と硬化層との密着性の劣化を防ぐことができる。

[0214] また、緩衝層に四級アンモニウムカチオンや導電性金属微粒子等を添加し、緩衝層に導電性を付与しても構わない。

[0215] 緩衝層形成用組成物の塗工方法としては、ディップコーティング法、スピンコーティング法、フローコーティング法、スプレーコーティング法、ロールコーティング法、グラビアロールコーティング法、エアドクターコーティング法、プレードコーティング法、ワイヤードクターコーティング法、ナイフコーティング法、リバースコーティング法、トランスファロールコーティング法、マイクログラビアコーティング法、キスコーティング法、キャストコーティング法、スロットオリフィスコーティング法、カレンダーコーティング法、ダイコーティング法等を採用することができる。中でも特に、均一な薄膜層を形成する場合には、マイクログラビアコーティング法が好ましく、また、厚膜層を形成する必要がある場合にはダイコーティング法が好ましい。

[0216] 緩衝層は、硬化層が含有するものと同じ微粒子、つまり、ポリマーシランカップリング剤で被覆されてなる微粒子を含有している。このとき、硬化層に含まれる上記微粒子の含有量 a と、前記緩衝層に含まれる上記微粒子の含有量 b との比 a/b は、1 であってもよいが、2 以上 10 以下であることが望ましい。

[0217] その他、緩衝層は、上記微粒子以外にも、硬化層と同様の添加物を含んでもよい。また、緩衝層は、硬化層の形成方法と同様の方法で、 $\lambda/4$ フィルム上に形成することができる。緩衝層組成物の塗布量は、ウェット膜厚で $5 \sim 20 \mu\text{m}$ となる量が適当であり、好ましくはウェット膜厚で $5 \sim 15 \mu\text{m}$ となる量である。また、ドライ膜厚としては、平均膜厚 $0.5 \sim 6 \mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ の範囲である。

[0218] <偏光子>

本発明の偏光板 C に好ましく用いられる偏光子 C2 としては、ポリビニル

アルコール系偏光フィルムが挙げられ、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。ポリビニルアルコール系フィルムとしては、エチレンで変性された変性ポリビニルアルコール系フィルムが好ましく用いられる。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。延伸は、フィルム製膜方向に一軸延伸を行うか、又はフィルム製膜方向に対して斜め45°方向に延伸することが好ましい。

[0219] 偏光子C2の膜厚は5～40 μm 、好ましくは5～30 μm であり、特に好ましくは5～20 μm である。該偏光子C2の面上に、 $\lambda/4$ フィルムC2及び偏光板保護フィルムC3の片面を貼り合わせて偏光板Cを形成する。

[0220] <偏光子保護フィルム>

本発明の偏光板Cに使用される偏光子保護フィルムC3としては、セルロースエステル含有フィルムが好適に用いられ、たとえば、市販のセルロースエステルフィルム（たとえば、コニカミノルタタックKC8UX、KC5UX、KC4UX、KC8UCR3、KC4SR、KC4BR、KC4CR、KC4DR、KC4FR、KC4KR、KC8UY、KC6UY、KC4UY、KC4UE、KC8UE、KC4CT、KC2CT、KC8UY-HA、KC2UA、KC4UA、KC6UAKC、2UAH、KC4UAH、KC6UAH、以上、コニカミノルタ（株）製、フジタックT40UZ、フジタックT60UZ、フジタックT80UZ、フジタックTD80UL、フジタックTD60UL、フジタックTD40UL、フジタック4NRT、フジタック2NRT、フジタックR02、フジタックR06、以上、富士フィルム（株）製）、シクロオレフィンフィルム（例えば、日本ゼオン製のゼオノアフィルム、JSR製のアートンフィルム）が好ましく用いられる。偏光子保護フィルムC3の厚さは特に限定されず、10～200 μm 程度とすることができ、好ましくは10～100 μm であり、より好ましくは10～70 μm である。

[0221] <画像表示装置>

本発明の偏光板は、画像表示装置に使用することで、視認性に優れた性能が発揮される点で好ましい。画像表示装置としては、反射型、透過型、半透過型液晶表示装置又は、TN型、STN型、OCB型、VA型、IPS型、ECB型等の各種駆動方式の液晶表示装置、タッチパネル表示装置、有機EL表示装置やプラズマディスプレイ等が挙げられる。これら画像表示装置の中でも液晶表示装置が、高い視認性に優れる点で好ましい。

[0222] 本発明の画像表示装置は、上記長尺状偏光板を断裁して形成された枚葉状偏光板を含む態様のものである。上記偏光板の最表面にハードコート層が形成されている場合、偏光板のハードコート層側の面を視認側に配置することが好ましい。

[0223] 本発明の偏光板は、画像表示装置の中でも液晶表示装置に適用することが好ましく、当該液晶表示装置は、立体画像表示装置であることが好ましい。すなわち、本発明の偏光板は、立体画像表示装置において、種々の態様において用いることができる。液晶表示装置にハードコート層が形成されている偏光板を用いる場合、偏光板のハードコート層が形成されていない側を液晶セルに貼り合わせることが好ましい。

[0224] 本発明においては、上記偏光板の態様・構成により、偏光サングラスをかけた状態での輝度低下及び色味変化を低減でき、使用環境に対して優れた視認性を保つことができ、かつ使用環境に対してより耐久性が高い立体画像表示装置とすることができる。

[0225] 図3は、本発明の画像表示装置の構成の一例の概略断面図である。図3に示すように、画像表示装置200は、画像表示装置本体210と、画像表示装置本体210の一部に構成される本発明の偏光板Cと、フロントウィンドウ220とを備える。画像表示装置本体210の視認側表面に偏光板Cが配置されている。偏光板Cのλ/4フィルムC1のハードコート層C0面とフロントウィンドウ220とが、空隙充填剤（光硬化型樹脂）230を介して貼り合わされている。フロントウィンドウ220は、特に制限されず、アク

リル板やガラス板等の従来公知の透明基板またはタッチパネルモジュールが使用できる。フロントウィンドウ 220 の材質、厚み等は、画像表示装置の用途に応じて、適宜選択できる。

実施例

[0226] 以下、本発明について実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

[0227] (実施例 1)

＜λ/4 フィルムの作製＞

〈微粒子分散液 1〉

微粒子（アエロジル R972V 日本アエロジル（株）製）

11 質量部

エタノール

89 質量部

以上をディゾルバーで 50 分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。

[0228] 〈微粒子添加液 1〉

メチレンクロライドを入れた溶解タンクに十分攪拌しながら、微粒子分散液 1 をゆっくりと添加した。さらに、二次粒子の粒径が所定の大きさとなるようにアトライターにて分散を行った。これを日本精線（株）製のファインメット NF で濾過し、微粒子添加液 1 を調製した。

[0229] メチレンクロライド

99 質量部

微粒子分散液 1

5 質量部

下記組成の主ドープ液を調製した。まず加圧溶解タンクにメチレンクロライドとエタノールを添加した。溶剤の入った加圧溶解タンクにセルロースエステルを攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解させたものを安積濾紙（株）製の安積濾紙 No. 244 を使用して濾過し、主ドープ液を調製した。

[0230] 〈主ドープ液の組成〉

メチレンクロライド	340質量部
エタノール	64質量部
アセチル基平均置換度が2.0で、かつブチリル基平均置換度が0.2のセルロースアセテートブチレート	100質量部
ショ糖ベンゾエート（平均置換度7.5）	10.0質量部
サンプルNo. 1	2.5質量部
紫外線吸収剤（チヌビン928（チバ・ジャパン（株）製））	2.3質量部
微粒子添加液1	1質量部

以上を密閉容器に投入し、攪拌しながら溶解してドープ液を調製した。次いで、無端ベルト流延装置を用い、ドープ液を温度33℃、2000mm幅でステンレスベルト支持体上に均一に流延した。ステンレスベルトの温度は30℃に制御した。

[0231] ステンレスベルト支持体上で、流延（キャスト）したフィルム中の残留溶媒量が75%になるまで溶媒を蒸発させ、次いで剥離張力130N/mで、ステンレスベルト支持体上から剥離した。

[0232] 剥離したセルロースアセテートブチレートフィルムを、剥離後、特開2009-214441号公報の実施例1に記載の装置を用い、温度170℃、倍率1.5倍で遅相軸がフィルム幅方向と45°をなす様に斜め方向に延伸を行った。

[0233] 次いで、乾燥ゾーンを多数のロールで搬送させながら乾燥を終了させた。乾燥温度は130℃で、搬送張力は100N/mとした。

[0234] 以上のようにして、乾燥膜厚40μmのλ/4フィルムを得た。

[0235] （ハードコート層の形成）

得られたλ/4フィルムの面上に、ハードコート層を設けることによりハードコート層付きλ/4フィルムを作製した。ハードコート層の作製は、まず緩衝層組成物を塗布して硬化させることによって緩衝層を形成し、次に、緩衝層上に硬化層組成物を塗布して硬化させることによって硬化層を形成し

た。緩衝層組成物及び硬化層組成物に含まれるポリマーシランカップリング剤被覆微粒子は、下記の方法で調整したものを用いた。以下に、緩衝層及び硬化層を形成する手順を説明する。

[0236] [ポリマーシランカップリング剤被覆微粒子の調製]

容器に、メタクリル酸メチル（共栄社化学（株）製：ライトエステルM）30 ml、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（信越化学（株）製：KBM-803）1 ml

と、溶媒としてテトラヒドロフラン100 ml、重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル（関東化学（株）製：AIBN）50 mgを添加し、N₂ガスで置換した後、80℃で3時間加熱してポリマーシランカップリング剤を調製した。得られたポリマーシランカップリング剤の分子量は16,000であった。なお、分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー装置で測定した。

[0237] 次に、シリカゾル（日揮触媒化成工業（株）製：Si-45P、SiO₂濃度30重量%、平均粒子径45 nm、分散媒：水）をイオン交換樹脂にてイオン交換し、限外濾過膜法で水をエタノールに溶媒置換してシリカ微粒子のエタノール分散液100 g（SiO₂濃度30重量%）を調製した。

[0238] このシリカ微粒子エタノール分散液100 gとポリマーシランカップリング剤1.5 gとをアセトン20 g（25 ml）に分散し、これに濃度29.8重量%のアンモニア水20 mgを添加し、室温で30時間攪拌してポリマーシランカップリング剤をシリカ微粒子に吸着させた。

[0239] その後、平均粒子径5 μmのシリカ粒子を添加し、2時間攪拌して溶液中の未吸着のポリマーシランカップリング剤をシリカ粒子に吸着させ、ついで、遠心分離により未吸着であったポリマーシランカップリング剤を吸着した平均粒子径5 μmのシリカ粒子を除去した。ポリマーシランカップリング剤を吸着したシリカ微粒子分散液にエタノール1000 g加え、シリカ微粒子を沈降させ、これを分離、減圧乾燥し、ついで、25℃で8時間乾燥してポリマーシランカップリング剤被覆シリカ（1）を得た。得られたポリマーシ

ランカップリング剤被覆シリカ（１）の平均粒子径は57 nmであった。平均粒子径はレーザー粒子径測定装置により測定した。

[0240] [緩衝層組成物の調製]

上記で作製したポリマーシランカップリング剤被覆シリカ（１）と、下記の化合物とを攪拌混合して、緩衝層組成物を調整した。

[0241] (微粒子)

ポリマーシランカップリング剤被覆シリカ（１）60質量部
（活性線硬化樹脂）

ウレタンアクリレート（U-4H、新中村化学工業（株）製）

35 質量部

(光重合開始剤)

イルガキュア184 (BASFジャパン(株)製) 5質量部
(添加剤)

KF-642 (ポリエーテル変性シリコンオイル、信越化学工業株式会社製) 2 質量部

(溶劑)

プロピレングリコールモノメチルエーテル 80質量部

酢酸メチル 20質量部

[硬化層組成物の調製]

上記で作製したポリマーシランカップリング剤被覆シリカ（１）と、下記の化合物とを攪拌混合して、硬化層組成物を調整した。

[0242] (微粒子)

ポリマーシランカップリング剤被覆シリカ（１）60質量部
（活性線硬化樹脂）

NKエステルA-DCP（トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、新中村化学工業社製） 35 質量部

(光重合開始剤)

イルガキュア184 (BASFジャパン (株) 製) 5 質量部

(添加剤)

K F - 6 4 2 (ポリエーテル変性シリコンオイル、信越化学工業株式会社製) 2 質量部

(溶剤)

プロピレングリコールモノメチルエーテル 8 0 質量部

酢酸メチル 2 0 質量部

[0243] [緩衝層の形成]

上記で作製した $\lambda/4$ フィルムのA面(流延ベルトに接していない面)上に、上記緩衝層組成物を、押し出しコーターを用いて塗布し、恒率乾燥区間温度 50°C 、減率乾燥区間温度 50°C で乾燥の後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら、紫外線ランプを用い照射部の照度が $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ で、照射量を $0.25\text{ J}/\text{cm}^2$ として塗布層を硬化させ、ドライ膜厚 $4\text{ }\mu\text{m}$ の緩衝層(下層)を形成した。

[0244] [硬化層の形成]

続いて、緩衝層上に、上記で作製した硬化層組成物を、マイクログラビアコーターを用いて塗布し、恒率乾燥区間温度 50°C 、減率乾燥区間温度 50°C で乾燥の後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら、紫外線ランプを用い照射部の照度が $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ で、照射量を $0.3\text{ J}/\text{cm}^2$ として塗布層を硬化させ、ドライ膜厚 $2\text{ }\mu\text{m}$ の硬化層(上層)を形成して、ロール状に巻き取り、ハードコート層付きの $\lambda/4$ フィルムを作製した。

[0245] <偏光板101の作製>

厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ のポリビニルアルコールフィルムを、一軸延伸(温度 110°C 、延伸倍率5倍)した。

[0246] これをヨウ素 0.075 g 、ヨウ化カリウム 5 g 、水 100 g からなる水溶液に60秒間浸漬し、次いでヨウ化カリウム 6 g 、ホウ酸 7.5 g 、水 100 g からなる 68°C の水溶液に浸漬した。これを水洗、乾燥し偏光子を得た。

[0247] 次いで、下記工程 1～5 に従って偏光子と前記 $\lambda/4$ フィルム 101 と、裏面側には偏光子保護フィルムを貼り合わせて偏光板 101 を作製した。

[0248] 工程 1：60℃の2モル/Lの水酸化ナトリウム溶液に90秒間浸漬し、次いで水洗し乾燥して、偏光子と貼合する側を鹼化した $\lambda/4$ フィルム101を得た。

[0249] 工程 2：前記偏光子を固形分2質量%のポリビニルアルコール接着剤槽中に1～2秒浸漬した。

[0250] 工程 3：工程 2 で偏光子に付着した過剰の接着剤を軽く拭き除き、これを工程 1 で処理した $\lambda/4$ フィルム101の上にのせて配置した。

[0251] 工程 4：工程 3 で積層した $\lambda/4$ フィルム101と偏光子と偏光子保護フィルムを圧力20～30N/cm²、搬送スピードは約2m/分で貼合した。

[0252] 工程 5：80℃の乾燥機中に工程 4 で作製した偏光子と $\lambda/4$ フィルム101と偏光子保護フィルムとを貼り合わせた試料を2分間乾燥し、 $\lambda/4$ フィルム101を含む偏光板101を作製した。

[0253] (実施例 2～6 及び比較例 1～6)

実施例 2～6 及び比較例 1～6 においては、 $\lambda/4$ フィルムに含有されるセルロースエステルの、アセチル基平均置換度、プロピオニル基平均置換度及びブチリル基平均置換度を下記の表 1 に記すように変更したことが異なる他は実施例 1 と同様にして偏光板を作製した。なお、実施例 6 においては、 $\lambda/4$ フィルムを作製するときの延伸温度を170℃から190℃に変更した。なおまた比較例 5 においては $\lambda/4$ フィルムに含有されるセルロースエステルとして、セルロースジアセテート(DAC)を含むものを用い、比較例 6 においては $\lambda/4$ フィルムに含有されるセルロースエステルとして、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)を含むものを用いた。

[0254] (実施例 7)

ハードコート層に緩衝層を設けなかったことが異なる他は実施例 1 と同様にして偏光板を作製した。

[0255] (比較例 7)

ハードコート層を設けなかったことが異なる他は実施例 1 と同様にして偏光板を作製した。

[0256]

[表1]

	No	λ/4フィルム			ハードコート層		偏光板		
		アセチル 置換度 X	プロピオン 置換度 M	ブチル 置換度 Y	硬化層	緩衝層	延伸 温度 (°C)	寸法 変化 (%)	ΔCR (%)
実施例1	101	2.0	0.0	0.2	A-DCP	ケタジアクリレート	170°C	-0.3	10
比較例1	102	1.6	0.0	0.2	A-DCP	ケタジアクリレート	170°C	-0.6	39
実施例2	103	1.8	0.0	0.2	A-DCP	ケタジアクリレート	170°C	-0.5	27
実施例3	104	2.2	0.0	0.2	A-DCP	ケタジアクリレート	170°C	-0.1	22
比較例2	105	2.4	0.0	0.2	A-DCP	ケタジアクリレート	170°C	0.0	32
比較例3	106	2.0	0.0	0.0	A-DCP	ケタジアクリレート	170°C	-0.8	40
実施例4	107	2.0	0.0	0.1	A-DCP	ケタジアクリレート	170°C	-0.5	29
実施例5	108	2.0	0.0	0.4	A-DCP	ケタジアクリレート	170°C	-0.1	17
比較例4	109	2.0	0.0	0.6	A-DCP	ケタジアクリレート	170°C	0.0	33
比較例5	111	2.4	0.0	0.0	A-DCP	ケタジアクリレート	170°C	-0.8	42
比較例6	112	2.0	0.2	0.0	A-DCP	ケタジアクリレート	170°C	-0.6	38
実施例6	114	2.0	0.0	0.1	A-DCP	ケタジアクリレート	190°C	-0.3	13
実施例7	118	2.0	0.0	0.2	A-DCP	形成せず ^a	170°C	-0.5	29
比較例7	119	2.0	0.0	0.2	形成せず ^a	形成せず ^a	170°C	-0.7	48

[0257] 表1中の「A-DCP」は、硬化層に含まれる樹脂成分（トリシクロデカ

ンジメタノールジアクリレート（新中村化学工業社製））である。また、表 1 中の「ウレタンアクリレート」は、上述の緩衝層に含まれる樹脂成分（U-4 H、新中村化学工業（株）製）である。

- [0258] 表 1 における「寸法変化」は、下記のようにして算出した値を採用した。まず、各偏光板を幅手方向 150 mm × 長手方向 120 mm サイズに断裁し、該偏光板の表面に、 $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に平行な方向に 100 mm 間隔で 2 ヶ所、カミソリ等の鋭利な刃物で十文字型の印を付けた。次に、偏光板を 23℃、55%RH の環境下で 24 時間以上調湿し、顕微鏡で処理前の $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に平行な方向の印間距離 L_1 を測定した。次いで、該偏光板を電気恒温槽中で、90℃の温度環境下に 1000 時間配置し、高温高湿処理済み試料を、再び 23℃、55%RH の環境下で 24 時間調湿し、工場顕微鏡で処理後の $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に平行な方向の印間距離 L_2 を測定し、この処理前後の変化率を求めることよりの $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に平行な方向の寸法変化率を算出した。

- [0259] [液晶表示装置の作製]

21.5 インチの液晶表示装置（IPS226V-PN、LG エレクトロニクスジャパン（株）製）に液晶層を挟んで設置されている 2 対の偏光板のうち、観察者側の片面の偏光板を剥がし、各実施例及び各比較例で作製した偏光板を、偏光板のハードコート層側の面が視認側となるようにして、光学粘着剤で液晶セルガラスとを貼合して液晶表示装置を作製した。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が直交するように配置した。

- [0260] <性能評価>

上記で作製した液晶表示装置を 90℃の高温乾燥環境に配置する前後の正面コントラストの変化率（ ΔCR ）を評価した。まず、23℃の温度で相対湿度 55%RH の環境で、各々の液晶表示装置のバックライトを 1 週間連続点灯した後、測定を行った。測定には ELDIM 社製 EZ-Contrast 160D を用いて、液晶表示装置で白表示と黒表示の表示画面の法線方向

からの輝度を測定し、その比を正面コントラストとした。

[0261] 正面コントラスト = (表示装置の法線方向から測定した白表示の輝度) / (表示装置の法線方向から測定した黒表示の輝度)

液晶表示装置の任意の 5 点の正面コントラストを測定し、その測定値のうちの最大値と最小値を除く 3 点の平均値を算出した。

[0262] 次に、各々の液晶表示装置を 90℃の温度環境に 1000 時間配置し（この処理のことを「高温乾燥処理」と記す）、その後 23℃の温度で相対湿度 55%RH の環境に戻して 24 時間調湿を行なった後、上記と同様にして正面コントラストを測定した。そして、高温乾燥処理前の液晶表示装置の正面コントラストに対する、高温乾燥処理後の液晶表示装置の正面コントラストの変化率 (ΔCR) を算出した。具体的には下記の計算によって算出した。

[0263] $\Delta CR = [(\text{高温乾燥処理前の液晶表示装置の正面コントラスト}) - (\text{高温乾燥処理後の液晶表示装置の正面コントラスト})] / (\text{高温乾燥処理前の液晶表示装置の正面コントラスト}) \times 100$

上記の計算によって得られた結果を下記の表 1 の「 ΔCR 」の欄に示す。
なお、表 1 において、コントラストの変化率 (ΔCR) が小さいほど、偏光板の偏光度が低下しておらず、高温乾燥環境下に晒しても偏光板の光漏れが生じていないことを示している。コントラストの変化率 (ΔCR) が 30% を超えると製品として使用できるレベルではないと評価され、コントラストの変化率 (ΔCR) が 20% 以上 30% 以下であれば良好と評価され、コントラストの変化率 (ΔCR) が 20% 未満であればさらに良好と評価される。

[0264] 表 1 において、実施例 1 と比較例 7 とはハードコート層を設けるか否かが異なる他は同一の条件で偏光板を作製している。実施例 1 と比較例 7 を対比すると、ハードコート層を設けることにより高温乾燥環境下に晒す前後の偏光板の $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に平行な方向の寸法変化率が低くなるとともにコントラストの変化率 (ΔCR) を抑制し得ることが明らかとなった。この結果から、偏光板の表面にハードコート層を設けることにより、高温乾燥

環境下に晒す前後の偏光板のコントラストの低下を抑制し得ることが明らかとなった。

[0265] また実施例 1 と実施例 7 とはハードコート層に緩衝層を設けるか否かが異なる他は同一の条件で偏光板を作製している。実施例 1 と実施例 7 とを対比すると、実施例 1 のようにハードコート層に緩衝層を設けることにより高温乾燥環境下に晒す前後の偏光板の $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に平行な方向の寸法変化率が低くなるとともにコントラストの変化率が低くなった。この結果から、ハードコート層に緩衝層を設けることにより、高温乾燥環境下に晒す前後の偏光板のコントラストの低下を抑制し得ることが明らかとなった。

[0266] 実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 2 は、 $\lambda/4$ フィルムに含まれるアセチルセルロースのアセチル基平均置換度を 1.6 以上 2.4 以下の範囲で変更したことが異なる他は同一の条件で偏光板を作製している。実施例 1 ～ 3 のように $\lambda/4$ フィルムに含まれるアセチルセルロースのアセチル基平均置換度を 1.8 以上 2.2 以下の範囲とすることにより、高温乾燥環境下に晒す前後の偏光板の $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に平行な方向の寸法変化率を -0.5% 以上 -0.1% 以下の範囲にすることができるとともに、コントラストの変化率 (ΔCR) を低く抑えることができている。

[0267] 一方、比較例 1 のようにアセチル基平均置換度が 1.8 を下回る場合には高温乾燥環境下に晒す前後の偏光板の $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に平行な方向の寸法変化率が -0.5% 未満となり、かつコントラストの変化率 (ΔCR) が高くなった。また、比較例 2 のようにアセチル基平均置換度が 2.2 を超える場合には高温乾燥環境下に晒す前後の偏光板の $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に平行な方向の寸法変化率が -0.1% を超えるものとなり、かつ高温乾燥環境下に晒された後のコントラストの変化率 (ΔCR) が高くなった。

[0268] これらの結果から、 $\lambda/4$ フィルムに含まれるアセチルセルロースのアセチル基平均置換度を 1.8 以上 2.2 以下の範囲にすることにより、高温乾燥環境下に晒す前後の偏光板の $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に平行な方向の寸法変化率を -0.5% 以上 -0.1% 以下に調整しやすくなるとともに、高温

乾燥環境下に晒す前後の偏光板のコントラストの低下を抑制し得ることが明らかとなった。

[0269] 実施例 1、4 及び 5 並びに比較例 3～4 は、 $\lambda/4$ フィルムに含まれるアセチルセルロースのブチリル基平均置換度を 0～0.6 の範囲で変更したことが異なる他は同一の条件で偏光板を作製している。実施例 1、4 及び 5 のように $\lambda/4$ フィルムに含まれるアセチルセルロースのブチリル基平均置換度を 0.1 以上 0.4 以下の範囲とすることにより、高温乾燥環境下に晒す前後の偏光板の $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に平行な方向の寸法変化率を -0.5% 以上 -0.1% 以下の範囲にすることができるとともに、高温乾燥環境下に晒す前後のコントラストの変化率 (ΔCR) を低く抑えることができる。

[0270] 一方、比較例 4 のようにブチリル基平均置換度が 0.4 を超える場合には高温乾燥環境下に晒す前後の偏光板の $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に平行な方向の寸法変化率が -0.1% を超えるものとなり、かつコントラストの変化率 (ΔCR) が高くなった。また、比較例 5 のようにブチリル基平均置換度が 0.1 を下回る場合には高温乾燥環境下に晒す前後の偏光板の $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に平行な方向の寸法変化率が -0.5% を下回るものとなり、かつコントラストの変化率 (ΔCR) が高くなった。これらの結果から、 $\lambda/4$ フィルムに含まれるアセチルセルロースのブチリル基平均置換度を 0.1 以上 0.4 以下の範囲にすることにより、高温乾燥環境下に晒す前後の偏光板の $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に平行な方向の寸法変化率を -0.5% 以上 -0.1% 以下に調整することができるとともにコントラストの低下を抑制し得ることが明らかとなった。

[0271] 比較例 5 及び 6 においては、 $\lambda/4$ フィルムに含まれるセルロースエステルの種類をそれぞれ、ジアセチルセルロース (DAC) 及びセルロースアセテートプロピオネート (CAP) に代えたこと及びそれらのセルロースエステルのブチリル基平均置換度を 0 とすることにより、高温乾燥環境下に晒す前後の偏光板の $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に平行な方向の寸法変化率が $-0.$

5%を下回るものとなり、かつコントラストの変化率(ΔCR)が高くなった。

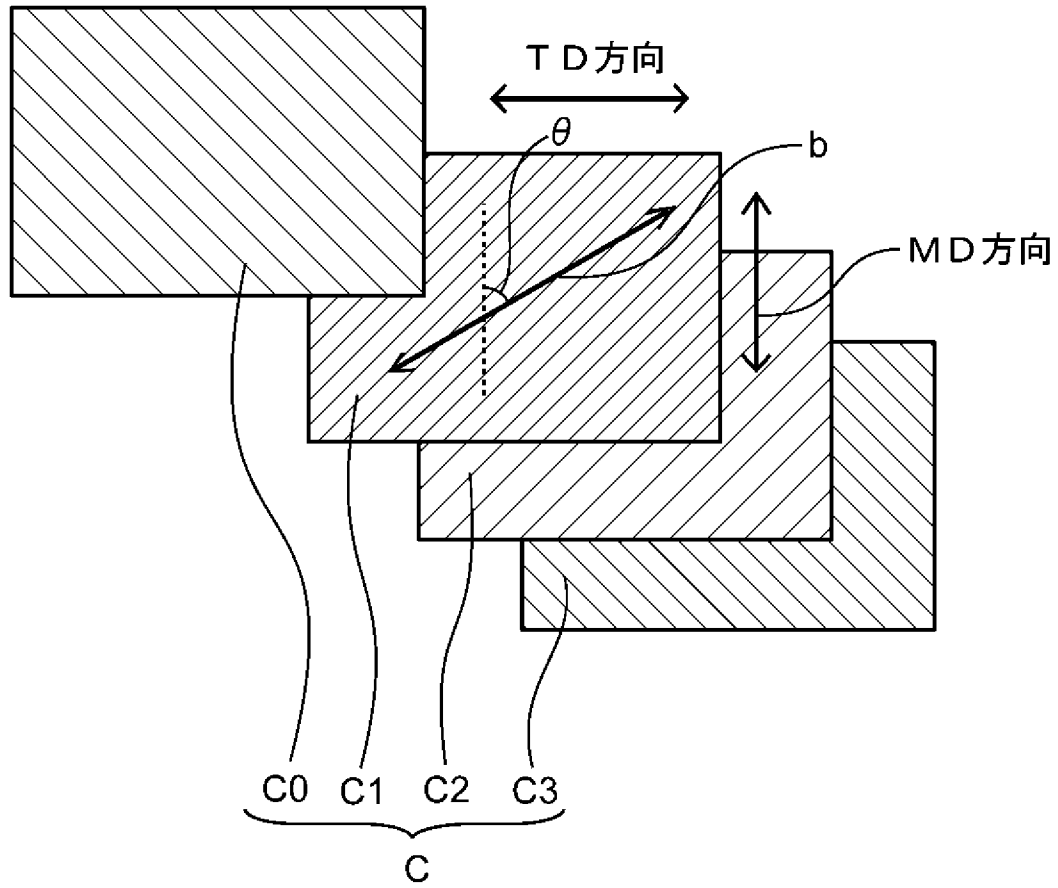
[0272] 以上の実施例1～7及び比較例1～7の結果から、 $\lambda/4$ フィルムの一方向の表面にハードコート層を有すること、アセチル基平均置換度が1.8以上2.2以下であり、かつブチリル基平均置換度が0.1以上0.4以下であるセルロースエステルを含有する $\lambda/4$ フィルムを用いること、90℃の温度環境下に1000時間保管し、23℃の温度で55%RHの相対湿度の環境下に24時間調湿した後の偏光板の、90℃の温度環境下に保管する前後の偏光板の $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に平行な方向の寸法変化率が-0.5%以上-0.1%以下である偏光板を用いること等により、高温乾燥環境下においても偏光子の偏光度が低下しにくく、かつ偏光板の光漏れが生じにくいことが明らかとなり、本発明の効果が示された。

[0273] この出願は、2015年12月14日に出願された日本国特許出願特願2015-243491号を基礎とするものであり、その内容は、本願に含まれるものである。

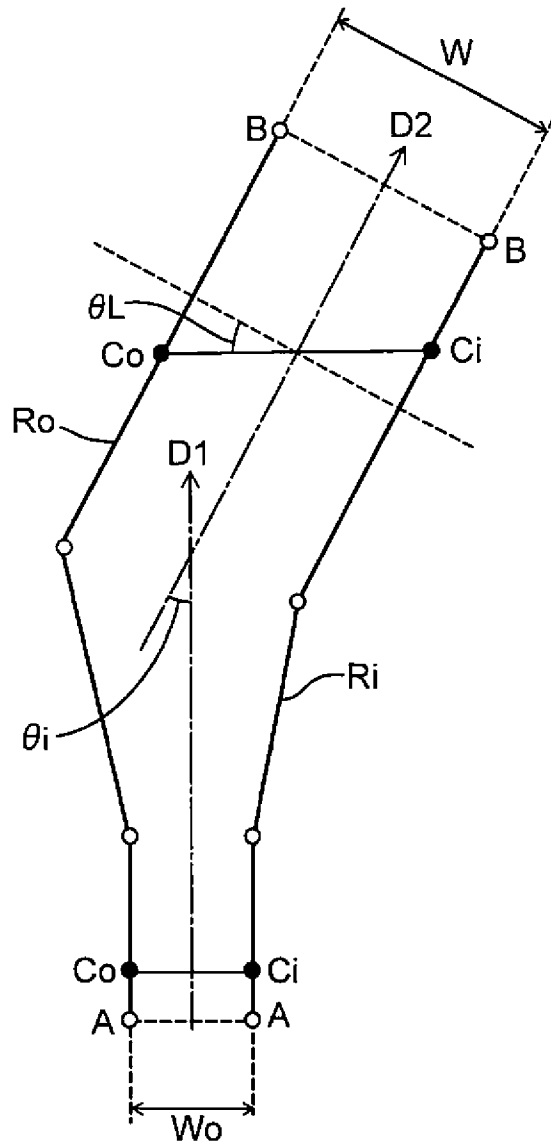
請求の範囲

- [請求項1] 表面にハードコート層を有する $\lambda/4$ フィルムを少なくとも一方の面に有する偏光板であって、
- 前記 $\lambda/4$ フィルムは、アセチル基平均置換度が1.8以上2.2以下であり、ブチリル基平均置換度が0.1以上0.4以下であるセルロースエステルを含有し、
- 90℃の温度環境下に1000時間保管し、23℃の温度で55%RHの相対湿度の環境下に24時間調湿した前後の前記偏光板の前記 $\lambda/4$ フィルムの遅相軸に平行な方向の寸法変化率が-0.5%以上-0.1%以下であることを特徴とする偏光板。
- [請求項2] 前記ハードコート層は、脂環式炭化水素を含む樹脂と、ポリマーシランカップリング剤で被覆されてなる微粒子とを含む硬化層を含むことを特徴とする請求項1に記載の偏光板。
- [請求項3] 前記ハードコート層は、前記硬化層と前記 $\lambda/4$ フィルムとの間に形成される緩衝層をさらに有し、
- 前記緩衝層は、前記硬化層に含まれる樹脂とは異なる樹脂と、ポリマーシランカップリング剤で被覆されてなる微粒子とを含むことを特徴とする請求項2に記載の偏光板。
- [請求項4] 前記緩衝層に含まれる樹脂は、ウレタンアクリレート樹脂であることを特徴とする請求項3に記載の偏光板。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の偏光板を含む画像表示装置。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれか一項に記載の偏光板を含む画像表示装置であって、
- 前記偏光板のハードコート層側の面が視認側に配置されている、画像表示装置。

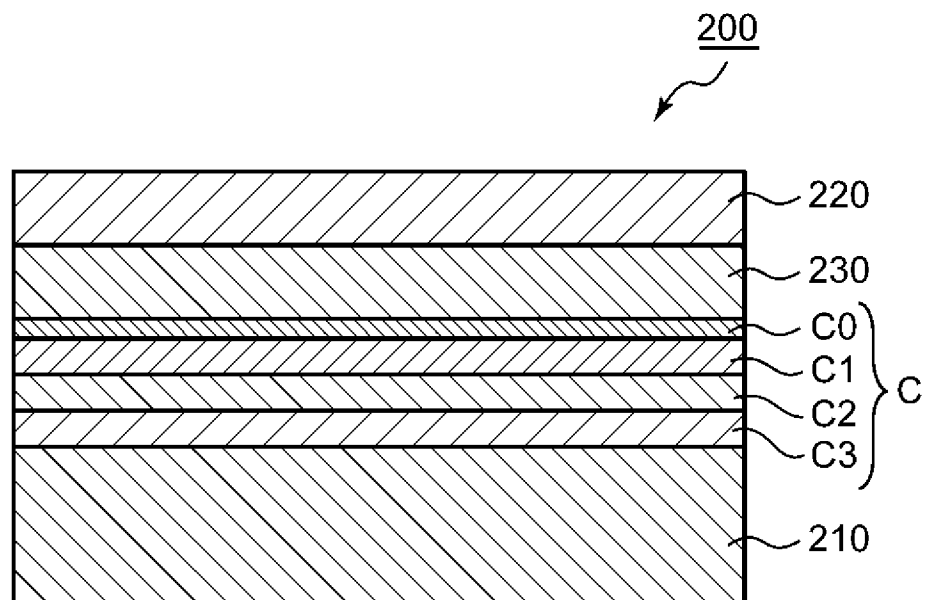
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, G02B1/14(2015.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G02F1/13363(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/30, G02B1/14, G02F1/1335, G02F1/13363

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-307055 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), paragraphs [0070], [0090], [0103] to [0108], [0164], [0179] (Family: none)	1-6
Y	WO 2013/065587 A1 (Konica Minolta Advanced Layers, Inc.), 10 May 2013 (10.05.2013), paragraph [0320]; table 6 & KR 10-2014-0088531 A	1-6
Y	JP 2015-87710 A (Konica Minolta, Inc.), 07 May 2015 (07.05.2015), paragraphs [0042], [0045] to [0046] (Family: none)	2-4

☒ 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
26 January 2017 (26.01.17)

Date of mailing of the international search report
07 February 2017 (07.02.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083291

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-234164 A (Nitto Denko Corp.), 29 November 2012 (29.11.2012), paragraphs [0067] to [0068], [0083] & US 2014/0247486 A1 paragraphs [0086] to [0087], [0102] & WO 2012/144509 A1 & CN 103492912 A & KR 10-2014-0037091 A	2-4
Y	JP 2000-347003 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 15 December 2000 (15.12.2000), paragraph [0063] (Family: none)	3-4
Y	JP 2008-83307 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 10 April 2008 (10.04.2008), fig. 2 (Family: none)	6
A	JP 2010-170128 A (Fujifilm Corp.), 05 August 2010 (05.08.2010), claim 3 (Family: none)	1-6
A	JP 2013-64813 A (Konica Minolta Advanced Layers, Inc.), 11 April 2013 (11.04.2013), paragraph [0191] (Family: none)	1-6
P,A	JP 2016-177238 A (Konica Minolta, Inc.), 06 October 2016 (06.10.2016), paragraph [0136] (Family: none)	1-6
E,A	JP 2016-206540 A (Konica Minolta, Inc.), 08 December 2016 (08.12.2016), paragraph [0304] & KR 10-2016-0127654 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, G02B1/14(2015.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G02F1/13363(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02B5/30, G02B1/14, G02F1/1335, G02F1/13363

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2005-307055 A (富士写真フイルム株式会社) 2005.11.04, 段落[0070], [0090], [0103]-[0108], [0164], [0179] (ファミリーなし)	1-6
Y	W0 2013/065587 A1 (コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社) 2013.05.10, 段落[0320], 表 6 & KR 10-2014-0088531 A	1-6

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

26.01.2017

国際調査報告の発送日

07.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 昌伸

20

3700

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-87710 A (コニカミノルタ株式会社) 2015.05.07, 段落[0042], [0045]-[0046] (ファミリーなし)	2-4
Y	JP 2012-234164 A (日東電工株式会社) 2012.11.29, 段落[0067]-[0068], [0083] & US 2014/0247486 A1 段落[0086]-[0087], [0102] & WO 2012/144509 A1 & CN 103492912 A & KR 10-2014-0037091 A	2-4
Y	JP 2000-347003 A (大日本印刷株式会社) 2000.12.15, 段落[0063] (ファミリーなし)	3-4
Y	JP 2008-83307 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2008.04.10, 図2 (ファミリーなし)	6
A	JP 2010-170128 A (富士フイルム株式会社) 2010.08.05, 請求項3 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2013-64813 A (コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社) 2013.04.11, 段落[0191] (ファミリーなし)	1-6
P, A	JP 2016-177238 A (コニカミノルタ株式会社) 2016.10.06, 段落[0136] (ファミリーなし)	1-6
E, A	JP 2016-206540 A (コニカミノルタ株式会社) 2016.12.08, 段落[0304] & KR 10-2016-0127654 A	1-6