

(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
2014 年 10 月 30 日(30.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/175040 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059926
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 4 日(04.04.2014)
- (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 2013-093494 2013 年 4 月 26 日(26.04.2013) 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: 鈴木 真一郎(SUZUKI, Shinichiro); 〒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: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 3 号 東京宝塚ビル 1 7 階 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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, 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, METHOD FOR PRODUCING SAME AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 偏光板、その製造方法及び液晶表示装置

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a polarizing plate which uses an acrylic film and a cellulose ester film as protective films of a polarizer, and which is free from deterioration in adhesion to the polarizer such as waving and separation of a film and display unevenness of a liquid crystal panel even if temperature/humidity conditions in the environment of usage have changed in cases where the polarizing plate is provided in a liquid crystal display device. A polarizing plate of the present invention, in which a polarizer is sandwiched between a film A and a film B, respectively with an active ray-curable adhesive layer interposed therebetween, is characterized in that: the film A is an acrylic film that contains an acrylic resin, has a film thickness within the range of 20-60 μm , and has a dimensional change characteristic within a specific range; and the film B is an cellulose acetate film which has a film thickness within the range of 20-60 μm , contains a cellulose acetate having an average acetyl group substitution degree within the range of 2.0-2.5, and has a dimensional change characteristic within the above-described specific range.

(57) 要約: 本発明の課題は、偏光子の保護フィルムとしてアクリルフィルムとセルロースエステルフィルムとを用いた偏光板を液晶表示装置に具備したときに、使用環境の温湿度雰囲気に変化しても液晶パネルの表示ムラや、波打ち、膜剥がれ等の偏光子密着性の劣化がみられない偏光板を提供することである。本発明の偏光板は、偏光子が活性線硬化型接着剤層を介してフィルム A 及びフィルム B で挟持されている偏光板であって、当該フィルム A が、膜厚が 20~60 μm の範囲内であり、特定の範囲内の寸法変化特性を有するアクリル樹脂を含有するアクリルフィルムであり、当該フィルム B が、膜厚が 20~60 μm の範囲内であり、アセチル基の平均置換度が 2.0~2.5 の範囲内であるセルロースアセテートを含有し、かつ上記特定の範囲内の寸法変化特性を同様に有するセルロースアセテートフィルムであることを特徴とする偏光板。

WO 2014/175040 A1

明 細 書

発明の名称： 偏光板、その製造方法及び液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、偏光板、その製造方法及び液晶表示装置に関する。より詳しくは、偏光子の保護フィルムとしてアクリルフィルムとセルロースアセテートフィルムとを用いた偏光板を液晶表示装置に具備したときに、使用環境の温湿度雰囲気に変化しても液晶パネルの表示ムラや偏光子密着性の劣化がみられない偏光板、その製造方法及び当該偏光板を具備した液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶表示装置の大型化や薄型化が求められているため、液晶表示装置に具備される偏光板も大型化や薄型化への要求が高い。具体的には、偏光板を構成する偏光子や、保護フィルムとして用いられている偏光板保護フィルムに対し、薄膜化が要望されている。しかしながら、偏光板を薄くする観点から、保護フィルムとして通常使用されているセルロースエステルフィルム（例えば、トリアセチルセルロース（TAC）フィルム等。）を薄くすると、フィルム強度や平面性が低下するといった問題があり、特に50 μ m以下の薄膜フィルムでは、膜物性の低下を引き起こすため、偏光板の薄膜化実現に対し、障害となっている。

[0003] 上記のような薄膜の保護フィルムを有する偏光板の強度を改善するため、偏光板用の保護フィルムの強度の増大や偏光子と保護フィルムの接着性の改善等の試みがなされてきた。例えば、偏光板用の保護フィルムの強度の増大を目的として、透明性、寸法安定性に優れ、低吸湿性の樹脂であるアクリル樹脂を用いたアクリルフィルムが提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、このようなアクリルフィルムは位相差が出にくいという性質を有するため、VAモード型液晶表示装置等の視野角拡大等を目的とした位相差フィルムには適さない。

[0004] したがって、例えば上記VAモード型液晶表示装置の液晶セル側に配置されるフィルムとしては、位相差の発現のしやすさや生産性（取り扱い性、リワーク性等）及びコスト等の観点から、従来のセルロースエステル樹脂を含有する位相差フィルムを用いることが好ましく、偏光板の構成として、視認側からアクリルフィルム／偏光子／セルロースエステル樹脂を含有する位相差フィルム（本発明では、セルロースエステルフィルム、又はセルロースアセテートフィルムともいう。）という態様をとることが好ましい。

[0005] 一方、偏光子と保護フィルムの接着性の改善としては、例えば偏光子とセルロースエステルフィルムとを活性線硬化型接着剤を介して貼合する方法が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。この方法によれば、高温高湿等の過酷な環境条件下においても、偏光子（偏光フィルム）の脱色が生じにくく、また接着等に関して耐久性の高い偏光板を得ることができるとされている。

[0006] しかしながら、本発明者の詳細な検討によれば、上記アクリルフィルム／偏光子／セルロースエステルフィルムの構成である薄膜の偏光板を具備した液晶表示装置を、高温高湿雰囲気下から低温低湿雰囲気下に移設して表示画面を観察すると、液晶パネルに特有の表示ムラが発生することが分かった。しかも、上記活性線硬化型接着剤を用いて接着した場合に当該表示ムラの範囲が拡大する現象がみられ、これは、特に使用環境の温湿度雰囲気が急激に変化したときに上記2枚の保護フィルムの寸法変化の速度が異なり、偏光子を挟んで2枚のフィルムと接着剤部分のひずみに起因して発生する光学的なムラによるものと推定された。

[0007] また、当該ひずみにより偏光子と保護フィルム間での密着性が低下して、従来よりも過酷な環境で温湿度雰囲気が変化したときに、保護フィルムの波打ちや膜剥がれが生じやすくなるという問題もある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2012-237818号公報

特許文献2：特開2010-230806号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、偏光子が活性線硬化型接着剤層を介して保護フィルムと貼合され、かつ当該保護フィルムとしてアクリルフィルムとセルロースアセテートフィルムとを用いた偏光板であって、当該偏光板を液晶表示装置に具備したときに、使用環境の温湿度雰囲気が変化しても液晶パネルの表示ムラや、保護フィルムの波打ち、膜剥がれ等の偏光子密着性の劣化がみられない偏光板を提供することである。また、当該偏光板の製造方法及び当該偏光板を具備した視認性に優れた液晶表示装置を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、偏光子が活性線硬化型接着剤層を介してフィルムA及びフィルムBで挟持されている偏光板であって、当該フィルムAが、薄膜で特定の条件下での寸法変化が特定の範囲内であるアクリルフィルムであり、当該フィルムBが低置換度のセルロースアセテートを含有し、薄膜でかつ上記寸法変化が同様に特定の範囲内であるセルロースアセテートフィルムであることを特徴とする偏光板によって、使用環境の温湿度雰囲気が変化しても液晶パネルの表示ムラや偏光子密着性の劣化がみられない偏光板が得られることを見出し本発明に至った。

- [0011] すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

- [0012] 1. 偏光子が活性線硬化型接着剤層を介してフィルムA及びフィルムBで挟持されている偏光板であって、

当該フィルムAが、膜厚が $20 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲内であり、下記式(1)～(4)を満たす、アクリル樹脂を含有するアクリルフィルムであり、

当該フィルムBが、膜厚が $20 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲内であり、アセチル基の平均置換度が $2.0 \sim 2.5$ の範囲内であるセルロースアセテートを含有し

、かつ下記式（１）～（４）を満たすセルロースアセテートフィルムであることを特徴とする偏光板。

$$[0013] \quad (1) \quad 0.03 (\%) \leq L_1 MD - L_5 MD \leq 0.30 (\%)$$

$$(2) \quad 0.03 (\%) \leq L_1 TD - L_5 TD \leq 0.30 (\%)$$

$$(3) \quad 0 (\%) \leq L_5 MD - L_{30} MD \leq 0.10 (\%)$$

$$(4) \quad 0 (\%) \leq L_5 TD - L_{30} TD \leq 0.10 (\%)$$

上式において、 $L_1 MD$ 、 $L_1 TD$ 、 $L_5 MD$ 、 $L_5 TD$ 、 $L_{30} MD$ 、及び $L_{30} TD$ は、下記式（a）～（f）によって求められる１分後、５分後、及び３０分後のフィルムの寸法変化率を表す。下記式（a）～（f）は、TD方向又はMD方向に一辺が平行となるようにフィルムA及びフィルムBを矩形に採取し、これを $23^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{RH}$ の温湿度条件下に２４時間置いたフィルムの規定の寸法をMD方向及びTD方向で測り、それぞれ $L_0 MD$ 及び $L_0 TD$ とする。このフィルムを $80^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{RH}$ の恒温恒湿槽に１時間放置した後、 $23^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{RH}$ の温湿度環境下に置き、１分後の寸法、５分後の寸法、及び３０分後の寸法をMD方向、及びTD方向でそれぞれ測定し、それぞれ $L_1 MD'$ 、 $L_1 TD'$ 、 $L_5 MD'$ 、 $L_5 TD'$ 、 $L_{30} MD'$ 、及び $L_{30} TD'$ とし、下記式（a）～（f）に代入して上記寸法変化率を求める。

１分後の寸法変化率

$$(\text{式 a}) \quad L_1 MD (\%) = (L_1 MD' - L_0 MD) / L_0 MD \times 100$$

$$(\text{式 b}) \quad L_1 TD (\%) = (L_1 TD' - L_0 TD) / L_0 TD \times 100$$

５分後の寸法変化率

$$(\text{式 c}) \quad L_5 MD (\%) = (L_5 MD' - L_0 MD) / L_0 MD \times 100$$

$$(\text{式 d}) \quad L_5 TD (\%) = (L_5 TD' - L_0 TD) / L_0 TD \times 100$$

３０分後の寸法変化率

$$(\text{式 e}) \quad L_{30} MD (\%) = (L_{30} MD' - L_0 MD) / L_0 MD \times 100$$

$$(\text{式 f}) \quad L_{30} TD (\%) = (L_{30} TD' - L_0 TD) / L_0 TD \times 100$$

２．前記フィルムAと前記フィルムBが、それぞれ下記式（５）～（８）

を満たすことを特徴とする前記第1項に記載の偏光板。

[0014] (5) $0.05 (\%) \leq L_1 MD - L_5 MD \leq 0.15 (\%)$

(6) $0.05 (\%) \leq L_1 TD - L_5 TD \leq 0.15 (\%)$

(7) $0 (\%) \leq L_5 MD - L_{30} MD \leq 0.05 (\%)$

(8) $0 (\%) \leq L_5 TD - L_{30} TD \leq 0.05 (\%)$

上式において、 $L_1 MD$ 、 $L_1 TD$ 、 $L_5 MD$ 、 $L_5 TD$ 、 $L_{30} MD$ 、及び $L_{30} TD$ は、第1項と同義である。

[0015] 3. 前記フィルムAと前記フィルムBの $L_{30} TD$ と $L_{30} MD$ が、それぞれ、 $-0.10 \sim 0.10\%$ の範囲内であることを特徴とする第1項又は第2項に記載の偏光板。

[0016] 4. 前記フィルムAが、糖エステル又は下記一般式(1)で表される構造を有する重縮合エステルを含有することを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の偏光板。

[0017] 一般式(1)



(上記一般式において、 B_3 及び B_4 は、それぞれ独立に脂肪族又は芳香族モノカルボン酸残基、若しくはヒドロキシ基を表す。 G_2 は、炭素数2～12のアルキレングリコール残基、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を表す。 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す。 n は1以上の整数を表す。)

5. 前記フィルムAが、コア層の両側にスキン層を有する少なくとも3層の構成であり、当該コア層がアクリル樹脂を含有し、当該スキン層がセルロースエステルを含有することを特徴とする第1項から第4項までのいずれか一項に記載の偏光板。

[0018] 6. 前記フィルムAが、TD方向の元幅に対して $1.05 \sim 1.5$ 倍の範囲内で延伸されていることを特徴とする第1項から第5項までのいずれか一項に記載の偏光板。

[0019] 7. 前記フィルムBが、下記式 (i) 及び (ii) で定義される面内方向のリターデーション値 R_o が $40 \sim 60 \text{ nm}$ の範囲内であり、厚さ方向のリターデーション値 R_t が $100 \sim 140 \text{ nm}$ の範囲内であることを特徴とする第1項から第6項までのいずれか一項に記載の偏光板。

[0020] 式 (i) : $R_o = (n_x - n_y) \times d \text{ (nm)}$

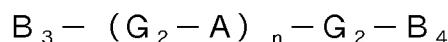
式 (ii) : $R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \text{ (nm)}$

[式 (i) 及び式 (ii) において、 n_x は、フィルムの面内方向において屈折率が最大になる方向 x における屈折率を表す。 n_y は、フィルムの面内方向において、前記方向 x と直交する方向 y における屈折率を表す。 n_z は、フィルムの厚さ方向 z における屈折率を表す。 d は、フィルムの厚さ (nm) を表す。測定は、 $23^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{ RH}$ の環境下、 590 nm の測定波長で行う。]

8. 前記フィルムBが、アセチル基の平均置換度が $2.1 \sim 2.4$ の範囲内であるセルロースアセテートを含むことを特徴とする第1項から第7項までのいずれか一項に記載の偏光板。

[0021] 9. 前記フィルムBが、糖エステル又は下記一般式 (1) で表される構造を有する重縮合エステルを含むことを特徴とする第1項から第8項までのいずれか一項に記載の偏光板。

[0022] 一般式 (1)



(上記式において、 B_3 及び B_4 は、それぞれ独立に脂肪族又は芳香族モノカルボン酸残基、若しくはヒドロキシ基を表す。 G_2 は、炭素数 $2 \sim 12$ のアルキレングリコール残基、炭素数 $6 \sim 12$ のアリーलगリコール残基又は炭素数が $4 \sim 12$ のオキシアルキレングリコール残基を表す。 A は、炭素数 $4 \sim 12$ のアルキレンジカルボン酸残基又は炭素数 $6 \sim 12$ のアリールジカルボン酸残基を表す。 n は1以上の整数を表す。)

10. 前記フィルムBが、コア層の両側にスキン層を有する少なくとも3層の構成であり、当該コア層はアセチル基置換度が $2.0 \sim 2.45$ の範囲

内であるセルロースアセテートを含育し、当該スキン層はアセチル基置換度が2.6～2.95の範囲内であるセルロースアセテートを含育することを特徴とする第1項から第9項までのいずれか一項に記載の偏光板。

[0023] 11. 前記偏光子が、膜厚2～15 μm の範囲内であることを特徴とする第1項から第10項までのいずれか一項に記載の偏光板。

[0024] 12. 偏光子の両面に活性線硬化型接着剤層を介してフィルムA及びフィルムBを貼合する偏光板の製造方法であって、

当該フィルムAとして、膜厚が20～60 μm の範囲内であり、下記式(1)～(4)を満たす、アクリル樹脂を含育するアクリルフィルムを用い、

当該フィルムBが、膜厚が20～60 μm の範囲内であり、アセチル基の平均置換度が2.0～2.5の範囲内であるセルロースアセテートを含育し、かつ下記式(1)～(4)を満たすセルロースアセテートフィルムを用いることを特徴とする偏光板の製造方法。

[0025] (1) $0.03(\%) \leq L_1MD - L_5MD \leq 0.30(\%)$

(2) $0.03(\%) \leq L_1TD - L_5TD \leq 0.30(\%)$

(3) $0(\%) \leq L_5MD - L_{30}MD \leq 0.10(\%)$

(4) $0(\%) \leq L_5TD - L_{30}TD \leq 0.10(\%)$

上式において、 L_1MD 、 L_1TD 、 L_5MD 、 L_5TD 、 $L_{30}MD$ 、及び $L_{30}TD$ は、下記式(a)～(f)によって求められる1分後、5分後、及び30分後のフィルムの寸法変化率を表す。下記式(a)～(f)は、TD方向又はMD方向に一辺が平行となるようにフィルムA及びフィルムBを矩形に採取し、これを23℃・55%RHの温湿度環境下に24時間置いたフィルムの規定の寸法をMD方向及びTD方向で測り、それぞれ L_0MD 及び L_0TD とする。このフィルムを80℃・90%RHの恒温恒湿槽に1時間放置した後、23℃・55%RHの温湿度環境下に置き、1分後の寸法、5分後の寸法、及び30分後の寸法をMD方向、及びTD方向でそれぞれ測定し、それぞれ L_1MD' 、 L_1TD' 、 L_5MD' 、 L_5TD' 、 $L_{30}MD'$ 、及び $L_{30}TD'$ とし、下記式(a)～(f)に代入して上記寸法変化率を求める

。

1 分後の寸法変化率

$$(\text{式 a}) \quad L_1 \text{MD} (\%) = (L_1 \text{MD}' - L_0 \text{MD}) / L_0 \text{MD} \times 100$$

$$(\text{式 b}) \quad L_1 \text{TD} (\%) = (L_1 \text{TD}' - L_0 \text{TD}) / L_0 \text{TD} \times 100$$

5 分後の寸法変化率

$$(\text{式 c}) \quad L_5 \text{MD} (\%) = (L_5 \text{MD}' - L_0 \text{MD}) / L_0 \text{MD} \times 100$$

$$(\text{式 d}) \quad L_5 \text{TD} (\%) = (L_5 \text{TD}' - L_0 \text{TD}) / L_0 \text{TD} \times 100$$

30 分後の寸法変化率

$$(\text{式 e}) \quad L_{30} \text{MD} (\%) = (L_{30} \text{MD}' - L_0 \text{MD}) / L_0 \text{MD} \times 100$$

$$(\text{式 f}) \quad L_{30} \text{TD} (\%) = (L_{30} \text{TD}' - L_0 \text{TD}) / L_0 \text{TD} \times 100$$

13. 前記フィルム A を、

少なくともアクリル樹脂と有機溶媒を含有するドープを流延し金属支持体上でウェブを形成する工程と、

前記形成したウェブを乾燥して金属支持体から剥離する工程と、

前記剥離したウェブを延伸する工程と、

延伸したウェブをドライヤーゾーンで乾燥する工程と、

さらに前記ウェブが当該ドライヤーゾーンを出た後に、50～100℃/秒の範囲内の速度でウェブを冷却する冷却工程と、

によって形成することを特徴とする第12項に記載の偏光板の製造方法。

[0026] 14. 前記フィルム B を、

少なくともセルロースアセテートと有機溶媒を含有するドープを流延し金属支持体上でウェブを形成する工程と、

前記形成したウェブを乾燥して金属支持体から剥離する工程と、

前記剥離したウェブを延伸する工程と、

前記延伸したウェブをドライヤーゾーンで乾燥する工程と、

によって形成するときに、前記ウェブをドライヤーゾーンで乾燥する工程が、130～150℃の範囲内の温度に保持され、かつ搬送ローラーによって当該ウェブのA面と対向するB面が交互に内側になるように曲げるベンディ

ング工程を有し、当該ベンディング工程が、当該ウェブを曲げた時の半径を a (mm) としたとき、 $1/a$ の値が $0.035\text{ mm}^{-1} \sim 0.050\text{ mm}^{-1}$ の範囲内とし、かつ、ベンディングを 50 回以上 120 回未満繰り返しながら行うことを特徴とする第 12 項又は第 13 項に記載の偏光板の製造方法。

[0027] 15. 熱可塑性樹脂にゴム成分が分散されてなる基材フィルム的一方の面にポリビニルアルコール系樹脂層を形成して積層フィルムを得る工程と、前記積層フィルムを一軸延伸して延伸フィルムを得る工程と、前記延伸フィルムの前記ポリビニルアルコール系樹脂層を二色性色素で染色して、染色フィルムを得る工程と、前記染色フィルムの前記ポリビニルアルコール系樹脂層を、架橋剤を含む溶液に浸漬して偏光子層を形成し、架橋フィルムを得る工程と、前記架橋フィルムを乾燥する工程と、によって偏光性積層フィルムを形成した後、当該偏光性積層フィルムの前記ポリビニルアルコール系樹脂層を基材フィルムから剥離することによって、当該ポリビニルアルコール系樹脂層を前記偏光子として用いることを特徴とする第 12 項から第 14 項までのいずれか一項に記載の偏光板の製造方法。

[0028] 16. 第 1 項から第 11 項までのいずれか一項に記載の偏光板が、具備されていることを特徴とする液晶表示装置。

[0029] 17. 前記液晶表示装置が、VA モード型液晶表示装置であることを特徴とする第 16 項に記載の液晶表示装置。

発明の効果

[0030] 本発明の上記手段により、偏光子が活性線硬化型接着剤層を介して保護フィルムと貼合され、かつ当該保護フィルムとしてアクリルフィルムとセルロースアセテートフィルムとを用いた偏光板であって、当該偏光板を液晶表示装置に具備したときに、使用環境の温湿度雰囲気に変化しても液晶パネルの表示ムラや、波打ち、膜剥がれ等の偏光子密着性の劣化がみられない偏光板を提供できる。また、当該偏光板の製造方法及び当該偏光板を具備した視認

性に優れた液晶表示装置を提供することができる。

[0031] 本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

[0032] 偏光子が活性線硬化型接着剤層を介して保護フィルムと貼合され、アクリルフィルム／偏光子／セルロースアセテートフィルムの構成である薄膜の偏光板は、高温高湿雰囲気下から低温低湿雰囲気下に液晶表示装置を移設して表示画面を観察すると、液晶パネルに特有の表示ムラが発現するという問題があった。これは特に環境の温湿度雰囲気を急激に変化したときに上記２枚の保護フィルムの寸法変化の速度が異なることによって、偏光子を挟んで２枚の保護フィルムと接着剤部分の間にひずみが生じ、それにもなって発生する光学的なムラに起因するものと推定された。

[0033] 本発明者は保護フィルムの寸法変化の速度を検討する過程において、従来のように特定の環境下で一昼夜等の比較的長い時間放置した後のフィルムの寸法変化を調整しても、上記課題の改善効果が十分ではないとの知見を得、さらに詳細に検討する中で、環境の温湿度雰囲気を急激に変化した直後から比較的短時間の間での寸法変化の速度に着目した結果、アクリルフィルムと各種セルロースエステルフィルムでは、当該短時間の間でそれぞれ特有の寸法変化の履歴をたどることを見出し、当該寸法変化の挙動の差を調整することで、本発明の課題を改善できるものと推定された。

[0034] 図１は、アクリルフィルムの環境変動（ $80^{\circ}\text{C} \cdot 90\% \text{RH}$ から $23^{\circ}\text{C} \cdot 55\% \text{RH}$ の環境下）直後から１分後、５分後、３０分後及び６０分後の、前記式（a）～（f）で表されるMD方向及びTD方向の寸法変化率（％）を示す模式図である。

[0035] アクリルフィルムは１分後から５分後までの間で寸法が変動（収縮）し、その後は寸法変化がほとんど起こらない安定な挙動をとることが分かる。

[0036] 図２は、トリアセチルセルロースフィルム（TACフィルム）の同様な寸法変化を示す模式図である。

[0037] トリアセチルセルロースフィルムは、アクリルフィルムと大きく違い、

高温高湿から低温低湿の環境下に移すと、ややフィルムが膨張し、その後も変動（収縮）が続く挙動をとる。

[0038] 図3は、セルロースアセテートプロピオネートフィルム（CAPフィルム）の同様な寸法変化を示す模式図である。

[0039] セルロースアセテートプロピオネートフィルムは、アクリルフィルムと違い、1分後から5分後までの間で寸法が大きく変動（収縮）し、その後も変動（収縮）が続く。

[0040] 図4は、ジアセチルセルロースフィルム（DACフィルム）の同様な寸法変化を示す模式図である。

[0041] ジアセチルセルロースフィルムは、1分後から5分後までの間でアクリルフィルムよりもやや大きな寸法変動（収縮）がみられるものの、その後はアクリルフィルムと同様に寸法変化がほとんど起こらない安定な挙動をとることが分かる。

[0042] 以上の検討結果から、ジアセチルセルロースフィルムの環境変動直後から1分～5分後の範囲までの寸法変化を何らかの手段によって調整し、アクリルフィルムの挙動と近似できれば、寸法変化の挙動が合致した2枚の保護フィルムとなり、偏光子と接着剤部分の間のひずみが低減できるのではないかと推定された。

[0043] したがって、本発明の偏光板の技術的特徴である、2枚の保護フィルムとしてアクリルフィルムとセルロースアセテートフィルムとしてジアセチルセルロースを含有するフィルムを採用し、それぞれの前記短時間の間での寸法変化を特定の範囲内に収まるように調整を加えることによって、当該保護フィルムと接着剤部分でのひずみを抑制でき、使用環境の温湿度雰囲気に変化しても液晶パネルに発現する表示ムラを低減でき、さらに過酷な環境下でも偏光子との密着性の劣化がみられない偏光板が得られるものと推察している。

図面の簡単な説明

[0044] [図1]アクリルフィルムの短時間での寸法変化を示す模式図

[図2] トリアセチルセルロースフィルムの短時間での寸法変化を示す模式図

[図3] セルロースアセテートプロピオネートフィルムの短時間での寸法変化を示す模式図

[図4] ジアセチルセルロースフィルムの短時間での寸法変化を示す模式図

[図5] 本発明に係るフィルム B（改良型ジアセチルセルロースフィルム）の短時間での寸法変化を示す模式図

[図6] フィルムの寸法変化を測定するときの模式図

[図7] 本発明に係るセルロースエステルフィルムの好ましい溶液流延製膜方法のドープ調製工程、流延工程及び乾燥工程の一例を示す模式図

[図8] 共流延ダイ及び流延して多層構造ウェブを形成したところを表した模式図

[図9] 本発明に好ましく適用できるベンディング処理装置の模式図

発明を実施するための形態

[0045] 本発明の偏光板は、偏光子が活性線硬化型接着剤層を介してフィルム A 及びフィルム B で挟持されている偏光板であって、当該フィルム A が、薄膜で特定の条件下での寸法変化が特定の範囲内であるアクリルフィルムであり、当該フィルム B が低置換度のセルロースアセテートを含有し、薄膜でかつ上記寸法変化が同様に特定の範囲内であるセルロースアセテートフィルムであることを特徴とし、かかる偏光板を液晶表示装置に具備したときに、使用環境の温湿度雰囲気が変化しても液晶パネルの表示ムラや偏光子密着性の劣化がみられない偏光板を提供するものである。この特徴は、請求項 1 から請求項 17 までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

[0046] なお、本発明において、MD とは Machine Direction の略であり、MD 方向とは一般に製膜時に流延方向、長手方向と呼称されるフィルムが搬送される方向である。TD とは、Transverse Direction の略であり、TD 方向とは一般に幅手方向、横方向と呼称される搬送される方向に直角の方向である。

[0047] また、本明細書において、フィルム A 及びフィルム B を簡単に保護フィルムという場合がある。

- [0048] 本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記フィルムAと前記フィルムBが、前記式(5)～(8)で表される寸法変化の範囲を満たす偏光板であることが好ましく、前記フィルムAと前記フィルムBの $L_{30}TD$ と $L_{30}MD$ がそれぞれ $-0.10 \sim 0.10\%$ の範囲内であることが、使用環境の温湿度雰囲気が急激に変化した場合でも、液晶パネルの表示ムラの発生を抑え、偏光子との密着性の劣化に対する耐久性がより向上する観点から好ましい態様である。
- [0049] また、前記フィルムAが、糖エステル又は前記一般式(1)で表される構造を有する重縮合エステルを含有することが、その可塑的效果により前記寸法変化を小さくする観点から好ましく、さらに前記フィルムAがコア層の両側にスキン層を有する少なくとも3層の構成であり、当該コア層がアクリル樹脂を含有し、当該スキン層がセルロースエステルを含有することが、異種の樹脂を重ねることで、前記式(1)～(4)で表される寸法変化の範囲内に調整するのににより制御しやすく、好ましい。さらに前記フィルムAが、TD方向の元幅に対して $1.05 \sim 1.5$ 倍の範囲内で延伸されることが、アクリル樹脂の分子鎖の配向性を高めることで、水分の出入りによる寸法変化を小さくでき、液晶パネルの表示ムラや偏光子密着性の改善効果をより発現しやすく、好ましい。
- [0050] 前記フィルムBは、前記式(i)及び(ii)で定義される面内方向のリターデーション値 R_o が $40 \sim 60 \text{ nm}$ の範囲内であり、厚さ方向のリターデーション値 R_t が $100 \sim 140 \text{ nm}$ の範囲内であることが、液晶表示装置の視野角を拡大し視認性を良好にする観点から好ましい。また、上記リターデーション値を発現するために、アセチル基の平均置換度が $2.1 \sim 2.4$ の範囲内であるセルロースアセテート含有することが好ましい。
- [0051] また、寸法変化を安定化するために、前記フィルムBが、糖エステル又は前記一般式(1)で表される構造を有する重縮合エステルを含有することがその可塑的效果を発現するため好ましく、さらに前記フィルムBがコア層の両側にスキン層を有する少なくとも3層の構成であり、当該コア層がアセチル

ル基置換度 2.0～2.45 の範囲内であるセルロースアセテートを含有し、当該スキン層がアセチル基置換度 2.6～2.95 の範囲内であるセルロースアセテートを含有することが、異種の樹脂を重ねることで、前記式（1）～（4）で表される寸法変化の関係をより制御しやすくすることができ、フィルムに対する環境の湿度変動の影響を小さくすることができる。

[0052] 前記偏光子が、膜厚 2～15 μm の範囲内であることが、偏光板全体を薄膜化する観点から好ましく、また偏光子の柔軟性が増し、保護フィルムの寸法変化に追従しやすくなるため、活性線硬化型接着剤を用いたときの、偏光子と保護フィルムの密着性がより改善でき、さらに表示ムラの低減効果もあり好ましい。

[0053] 本発明の偏光板の製造方法は、偏光子の両面に活性線硬化型接着剤層を介してフィルム A 及びフィルム B を貼合する偏光板の製造方法であって、当該フィルム A として前記アクリル樹脂を含有するアクリルフィルムを用い、当該フィルム B として前記セルロースアセテートフィルムを用いる製造方法であることが、本発明の効果を発現する偏光板を製造するうえで好ましい。

[0054] 前記フィルム A はその形成工程において、延伸したウェブをドライヤーゾーンで乾燥する工程の後に、50～100℃/秒の範囲内の速度でウェブを冷却する冷却工程を加えて形成することにより、フィルムの分子鎖の状態を密にして、フィルムの含有できる水分量を調整できること、また水分を含有したフィルムの収縮割合を効果的に制御でき、好ましい。

[0055] また、前記フィルム B はその形成工程において、ウェブを乾燥する工程が、特定の温度範囲内に保持されたドライヤーゾーン内に、搬送ローラーによって当該ウェブの A 面と対向する B 面が交互に内側になるように曲げるベンディング工程を有し、当該ベンディング工程が、当該ウェブを曲げた時の半径を特定の範囲内とし、かつ、ベンディングを特定の回数の範囲内で繰り返しながら行って形成することで、フィルムの分子鎖の状態を密にして、フィルムの含有できる水分量を調整することで、水分を含有したフィルムの収縮割合を効果的に制御でき、好ましい。

[0056] また、前記偏光子として、熱可塑性樹脂にゴム成分が分散されてなる基材フィルムの一方向の面にポリビニルアルコール系樹脂層を形成し、次いで一軸延伸、染色、架橋、及び乾燥する工程によって偏光性積層フィルムを形成した後、当該偏光性積層フィルムのポリビニルアルコール系樹脂層を基材フィルムから剥離して当該偏光子として形成することが、薄膜でかつ高品質な偏光板を得ることができ、好ましい。

[0057] 本発明の偏光板は、液晶表示装置に好適に具備され、特にVAモード型液晶表示装置に好適である。

[0058] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0059] ≪本発明の偏光板の概要≫

本発明の偏光板は、偏光子が活性線硬化型接着剤層を介してフィルムA及びフィルムBで挟持されている偏光板であって、

当該フィルムAが、膜厚が20～60 μ mの範囲内であり、下記式(1)～(4)を満たす、アクリル樹脂を含有するアクリルフィルムであり、

当該フィルムBが、膜厚が20～60 μ mの範囲内であり、アセチル基の平均置換度が2.0～2.5の範囲内であるセルロースアセテートを含有し、かつ下記式(1)～(4)を満たすセルロースアセテートフィルムであることを特徴とする。

[0060] (1) $0.03(\%) \leq L_1MD - L_5MD \leq 0.30(\%)$

(2) $0.03(\%) \leq L_1TD - L_5TD \leq 0.30(\%)$

(3) $0(\%) \leq L_5MD - L_{30}MD \leq 0.10(\%)$

(4) $0(\%) \leq L_5TD - L_{30}TD \leq 0.10(\%)$

上式において、 L_1MD 、 L_1TD 、 L_5MD 、 L_5TD 、 $L_{30}MD$ 、及び $L_{30}TD$ は、下記式(a)～(f)によって求められる1分後、5分後、及び30分後のフィルムの寸法変化率を表す。下記式(a)～(f)は、TD方向又はMD方向に一辺が平行となるようにフィルムA及びフィルムBを矩形

に採取し、これを $23^{\circ}\text{C} \cdot 55\% \text{RH}$ の温湿度環境下に 24 時間置いたフィルムの規定の寸法を MD 方向及び TD 方向で測り、それぞれ $L_0 \text{MD}$ 及び $L_0 \text{TD}$ とする。このフィルムを $80^{\circ}\text{C} \cdot 90\% \text{RH}$ の恒温恒湿槽に 1 時間放置した後、 $23^{\circ}\text{C} \cdot 55\% \text{RH}$ の温湿度環境下に置き、1 分後の寸法、5 分後の寸法、及び 30 分後の寸法を MD 方向、及び TD 方向でそれぞれ測定し、それぞれ $L_1 \text{MD}'$ 、 $L_1 \text{TD}'$ 、 $L_5 \text{MD}'$ 、 $L_5 \text{TD}'$ 、 $L_{30} \text{MD}'$ 、及び $L_{30} \text{TD}'$ とし、下記式 (a) ~ (f) に代入して上記寸法変化率を求める。

1 分後の寸法変化率

$$(\text{式 a}) \quad L_1 \text{MD} (\%) = (L_1 \text{MD}' - L_0 \text{MD}) / L_0 \text{MD} \times 100$$

$$(\text{式 b}) \quad L_1 \text{TD} (\%) = (L_1 \text{TD}' - L_0 \text{TD}) / L_0 \text{TD} \times 100$$

5 分後の寸法変化率

$$(\text{式 c}) \quad L_5 \text{MD} (\%) = (L_5 \text{MD}' - L_0 \text{MD}) / L_0 \text{MD} \times 100$$

$$(\text{式 d}) \quad L_5 \text{TD} (\%) = (L_5 \text{TD}' - L_0 \text{TD}) / L_0 \text{TD} \times 100$$

30 分後の寸法変化率

$$(\text{式 e}) \quad L_{30} \text{MD} (\%) = (L_{30} \text{MD}' - L_0 \text{MD}) / L_0 \text{MD} \times 100$$

$$(\text{式 f}) \quad L_{30} \text{TD} (\%) = (L_{30} \text{TD}' - L_0 \text{TD}) / L_0 \text{TD} \times 100$$

本発明者は偏光板の薄膜化における偏光板の強度を改善するため、透明性、寸法安定性に優れ、低吸湿性の樹脂であるアクリル樹脂を用いたアクリルフィルムを偏光子の一方の面に用い、偏光子の反対側の面には位相差フィルムとして、位相差の発現のしやすさや生産性（取り扱い性、リワーク性等）、及びコスト等の観点から、従来のセルロースエステル樹脂を含有する位相差フィルムを用いる構成、すなわち視認側からアクリルフィルム／偏光子／セルロースエステル樹脂を含有する位相差フィルムという構成を検討した。

[0061] また、薄膜偏光板の偏光子と保護フィルムの接着性を改善して偏光板の強度を増すために、偏光子と保護フィルムとを活性線硬化型接着剤を介して貼合する方法を併せて検討した。

[0062] しかしながら、偏光板の視認側から、上記アクリルフィルム／偏光子／セ

ルロースエステルフィルムの構成である薄膜偏光板は、高温高湿雰囲気下から低温低湿雰囲気下に液晶表示装置を移設して表示画面を観察すると、液晶パネルに特有の表示ムラが発現するという問題があることが判明した。これは特に環境の温湿度雰囲気を急激に変化直後から短時間の間での上記2枚の保護フィルムの寸法変化の速度が異なることによって、偏光子を挟んで2枚の保護フィルムと接着剤部分とのひずみによる光学的なムラが原因と推定された。

[0063] したがって、本発明は、従来のように特定の環境下で一昼夜等の比較的長い時間放置した後の寸法変化を調整した保護フィルムを用いるのではなく、環境の温湿度雰囲気を急激に変化した直後から比較的短時間の寸法変化の速度を、特定の範囲内で合致するように調整した特定のフィルムを薄膜偏光板の保護フィルムとして用いることで、使用環境の温湿度雰囲気が変化しても液晶パネルの表示ムラや偏光子密着性の劣化がみられない偏光板が得られることを見出し、本発明に至ったものである。

[0064] [フィルムの寸法変化率の測定]

本発明に係るフィルムA及びフィルムBの、環境の温湿度雰囲気を急激に変化した直後から比較的短時間の寸法変化率は、下記方法によって測定される。

[0065] [1] 図6に、具体的な L_0MD 及び L_0TD を測定する際のフィルムの模式図を示した。

[0066] TD方向又はMD方向に一辺が平行となるようにフィルムA及びフィルムBを10cm四方で2枚ずつ採取し、それぞれMD方向又はTD方向の寸法変化測定用とする。当該フィルムに間隔が8cmとなるように、カミソリで十字に傷をつけた後、23℃・55%RHの恒温恒湿機に投入して24時間放置する。

[0067] 上記調湿したフィルムを顕微鏡のステージに乗せて、ガラス板に乗せて固定化し、規定の寸法(8cm)をMD方向及びTD方向で顕微鏡にて精密に測定し、それぞれ L_0MD 及び L_0TD とする。

[0068] 顕微鏡は、ニコン社製N i k o n MEASURES COPE MM-11（接眼レンズ：×10 対物レンズ：×3）を用い、データ測定機は、N i k o n DP-302 DATA PROCESSORを用いて顕微鏡に直結し、得られたデータは表計算ソフトに出力する。

[0069] 〔2〕このフィルムを80℃・90%RHの恒温恒湿槽に1時間放置した後、23℃・55%RHの温湿度環境下に移動し、直ぐに1分後の寸法、5分後の寸法、及び30分後の寸法をMD方向、及びTD方向でそれぞれ上記顕微鏡及びデータ測定機によって測定し、それぞれ L_1MD' 、 L_1TD' 、 L_5MD' 、 L_5TD' 、 $L_{30}MD'$ 、及び $L_{30}TD'$ とする。

[0070] 〔3〕〔1〕及び〔2〕で求めたそれぞれの寸法を下記（式a）～（式f）へ代入し、1分後、5分後、及び30分後のフィルムの寸法変化率を求め、 L_1MD 、 L_1TD 、 L_5MD 、 L_5TD 、 $L_{30}MD$ 、及び $L_{30}TD$ とする。

1分後の寸法変化率

$$(\text{式a}) \quad L_1MD (\%) = (L_1MD' - L_0MD) / L_0MD \times 100$$

$$(\text{式b}) \quad L_1TD (\%) = (L_1TD' - L_0TD) / L_0TD \times 100$$

5分後の寸法変化率

$$(\text{式c}) \quad L_5MD (\%) = (L_5MD' - L_0MD) / L_0MD \times 100$$

$$(\text{式d}) \quad L_5TD (\%) = (L_5TD' - L_0TD) / L_0TD \times 100$$

30分後の寸法変化率

$$(\text{式e}) \quad L_{30}MD (\%) = (L_{30}MD' - L_0MD) / L_0MD \times 100$$

$$(\text{式f}) \quad L_{30}TD (\%) = (L_{30}TD' - L_0TD) / L_0TD \times 100$$

本発明に係るフィルムA及びフィルムBは、下記（1）～（4）を満たすアクリルフィルム及びセルロースアセテートフィルムであることが特徴である。すなわち、（1）及び（2）を満たすことにより、環境の温湿度雰囲気が急激に変化したときの直後（1分後）から5分後に比較的大きく変動するMD方向及びTD方向の寸法変動を、当該フィルムA及びフィルムBで下記特定の範囲内に入るように調整することで、両者の寸法変動が異なることに起因する保護フィルムと接着剤部分とのひずみを抑制でき、（3）及び（4

）を満たすことで、さらに経時での効果を安定化するものである。

[0071] $(1) 0.03 (\%) \leq L_1 MD - L_5 MD \leq 0.30 (\%)$

$(2) 0.03 (\%) \leq L_1 TD - L_5 TD \leq 0.30 (\%)$

$(3) 0 (\%) \leq L_5 MD - L_{30} MD \leq 0.10 (\%)$

$(4) 0 (\%) \leq L_5 TD - L_{30} TD \leq 0.10 (\%)$

さらに、本発明に係るフィルムA及びフィルムBは、下記（５）～（８）を満たすアクリルフィルム及びセルロースアセテートフィルムであることが、好ましい。

[0072] $(5) 0.05 (\%) \leq L_1 MD - L_5 MD \leq 0.15 (\%)$

$(6) 0.05 (\%) \leq L_1 TD - L_5 TD \leq 0.15 (\%)$

$(7) 0 (\%) \leq L_5 MD - L_{30} MD \leq 0.05 (\%)$

$(8) 0 (\%) \leq L_5 TD - L_{30} TD \leq 0.05 (\%)$

また、前記フィルムAと前記フィルムBの $L_{30} TD$ と $L_{30} MD$ が、それぞれ、 $-0.10 \sim 0.10\%$ の範囲内であることが、環境の温湿度雰囲気が一変した場合でも、液晶パネルの表示ムラや偏光子との密着性の劣化に対する耐久性がより向上する観点から好ましい態様である。

[0073] 本発明に係るフィルムA及びフィルムBの初期の寸法変化率を、上記（１）～（８）で示される範囲内に調整する手段は、特に限定されるものではないが、以下の手段を適宜採用することで調整することが可能である。

[0074] 本発明に係るフィルムAの寸法変化率を上記（１）～（８）で示される範囲内に調整する手段としては、以下に限定されるものではないが、アクリル樹脂の種類及び重量平均分子量の選択、可塑剤の種類と量の調整、延伸方向と延伸倍率の調整、膜厚を調整することに加えて、詳細は後述するが、ウェブの乾燥工程において、前記ウェブが当該乾燥工程（ドライヤーゾーン）を出た後に、 $50 \sim 100^\circ\text{C}/\text{秒}$ の範囲内の速度でウェブを冷却する冷却工程を加えて製膜することが好ましい。

[0075] また、当該フィルムAが、コア層の両側にスキン層を有する少なくとも３層の構成であり、当該コア層がアクリル樹脂を含有し、当該スキン層がセル

ロースエステルを含有する積層構造のフィルムであることが、異種の樹脂を重ねることで、フィルムAを前記式(1)～(8)で表される寸法変化の範囲内により制御しやすくすることができ、好ましい。

[0076] さらにアクリル樹脂とセルロースエステルとを混合して熱可塑性樹脂として使用することも、異種の樹脂の特性を相乗的に活かせることで、フィルムAを前記式(1)～(8)で表される寸法変化の範囲内により制御しやすくすることができ、好ましい。

[0077] 本発明に係るフィルムBの寸法変化率を上記(1)～(8)で示される範囲内に調整する手段としては、以下に限定されるものではないが、セルロースアセテートのアセチル基置換度及び重量平均分子量の選択、可塑剤の種類と量の調整、延伸方向と延伸倍率の調整、膜厚を調整することに加えて、詳細は後述するが、ウェブを乾燥する工程において、130～150℃の範囲内のドライヤーゾーン内に、搬送ローラーによって当該ウェブのA面と対向するB面が交互に内側になるように曲げるベンディング工程を有し、当該ベンディング工程が、当該ウェブを曲げた時の半径をa(mm)としたとき、 $1/a$ の値が 0.035 mm^{-1} ～ 0.050 mm^{-1} の範囲内とし、かつ、ベンディングを50回以上120回未満繰り返しながら行い、製膜することが、フィルムの分子鎖の状態を密にして、フィルムの含有できる水分量を調整することで、水分を含有したフィルムの収縮割合を効果的に制御できるため、好ましい。

[0078] また、当該フィルムBが、コア層の両側にスキン層を有する少なくとも3層の構成であり、当該コア層はアセチル基置換度が2.0～2.45の範囲内であるセルロースアセテートを含有し、当該スキン層はアセチル基置換度が2.6～2.95の範囲内であるセルロースアセテートを含有する積層構造のフィルムであることが、異種の樹脂を重ねることで、前記式(1)～(4)で表される寸法変化の範囲内に調整しやすくすることができ、好ましい。

[0079] 図5は、本発明に係るフィルムB（改良型ジアセチルセルロースフィルム

) の寸法変化を示す模式図である。

[0080] 上記調整手段を加えることによって、ジアセチルセルロースフィルムの環境変動直後から短時間の間での寸法変化の挙動を、図1で示すアクリルフィルムの寸法変化の挙動に近似させることが可能となった。また、実施例との対比から、寸法変化の絶対値そのものではなく、寸法変化の速度の挙動が表示ムラに影響する因子であることが分かった。

[0081] 以下、フィルムA及びフィルムBの構成内容、製造方法について順次説明する。

[0082] 《フィルムA：アクリルフィルム》

本発明に係るフィルムAは、総膜厚が20～60 μ mの範囲内であるアクリルフィルムであることが特徴であり、当該範囲内の膜厚にすることで、本発明の効果を発現すると同時に、十分な剛度を備え、取扱い性に優れた薄膜の偏光板を提供することができる。更に好ましくは、20～40 μ mの範囲内である。

[0083] [アクリル樹脂]

本発明に係るフィルムAは、アクリル樹脂を含有するフィルムであり、本発明において、アクリル樹脂とは、アクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステルの重合体であって、ほかのモノマーとの共重合体も含まれる。

[0084] したがって、本発明に用いられるアクリル樹脂には、メタクリル樹脂も含まれる。樹脂としては特に制限されるものではないが、メチルメタクリレート単位50～99質量%の範囲内、及びこれと共重合可能なほかの単量体単位1～50質量%の範囲内からなるものが好ましい。

[0085] 共重合で形成されるアクリル樹脂を構成するほかの単位としては、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、メタクリル酸イソボルニル、2-ヒドロキシエチルアクリレート等のヒドロキシ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、アクリロイルモルホリン、Nヒドロキシフェニルメタクリルアミド等のアクリルアミド、N-ビニルピロリドン

、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和基含有 2 価カルボン酸、スチレン、 α -メチル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、グルタルイミド、グルタル酸無水物等が挙げられる。

[0086] 上記単位より、グルタルイミド及びグルタル酸無水物を除いた単位を形成する共重合可能な単量体としては、上記単位に対応した単量体が挙げられる。すなわち、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、メタクリル酸イソボルニル、2-ヒドロキシエチルアクリレート等のヒドロキシ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、アクリロイルモルホリン、N-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド等のアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和基含有 2 価カルボン酸、スチレン、 α -メチル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、等の単量体が挙げられる。

[0087] また、グルタルイミド単位は、例えば（メタ）アクリル酸エステル単位を有する中間体ポリマーに 1 級アミン（イミド化剤）を反応させてイミド化することにより形成できる（特開 2011-26563 号公報参照。）。

[0088] グルタル酸無水物単位は、例えば（メタ）アクリル酸エステル単位を有する中間体ポリマーを加熱することにより形成することができる（特許第 4961164 号公報参照。）。

[0089] 本発明に用いられるアクリル樹脂には、上記の構成単位の中でも、機械的特性から、メタクリル酸イソボルニル、アクリロイルモルホリン、N-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、N-ビニルピロリドン、スチレン、ヒドロキシエチルメタクリレート、無水マレイン酸、マレイミド、N-置換マレイミド、グルタル酸無水物又はグルタルイミドが含まれることが、特に好ましい。

[0090] また、本発明に用いられるアクリル樹脂としては、高耐熱性、高透明性等の観点から、構造中にラクトン環構造を有するアクリル樹脂が好ましく用いられる。ラクトン環構造を有するアクリル樹脂としては、例えば、特開2000-230016号公報、特開2001-151814号公報、特開2002-120326号公報、特開2002-254544号公報、特開2005-146084号公報、及び特開2009-157352号公報等に記載のラクトン環構造を有する（メタ）アクリル系共重合体が挙げられる。具体的には、特開2009-157352号公報記載の、一般式（1）中、 R^1 が水素原子、 R^2 及び R^3 がメチル基であるラクトン環構造を有する（メタ）アクリル系樹脂〔共重合モノマーの質量比：メタクリル酸メチル／2-（ヒドロキシメチル）アクリル酸メチル＝8／2；ラクトン環化率約100%〕を好ましく用いることができる。

[0091] 本発明に係るフィルムAに用いられるアクリル樹脂は、使用環境の温湿度雰囲気の変化に対する寸法変化を制御する観点や、フィルム生産時の金属支持体からの剥離性、有機溶媒の乾燥性、耐熱性及び機械的特性の改善の観点で、重量平均分子量（ M_w ）が8万～200万の範囲内であることが好ましく、9万～100万の範囲内であることがより好ましく、10万～50万の範囲内であることが特に好ましい。

[0092] 8万以上であれば、耐熱性及び機械的特性が優れ、200万以下であれば、金属支持体からの剥離性及び有機溶媒の乾燥性に優れる。8万以上であれば、さらに耐熱性及び機械的特性が優れ、50万以下であれば、さらに金属支持体からの剥離性及び有機溶媒の乾燥性に優れる。

[0093] 本発明に用いられるアクリル樹脂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。測定条件は以下のとおりである。

[0094] 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：1.0ml/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) $M_w = 500 \sim 2800000$ の範囲内の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。

[0095] 本発明に用いられるアクリル樹脂の製造方法としては、特に制限はなく、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系及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。重合温度については、懸濁又は乳化重合では30～100℃の範囲内、塊状又は溶液重合では80～160℃の範囲内で実施しうる。得られた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。

[0096] 本発明に用いられるアクリル樹脂としては、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、980N、SR8200 (以上、旭化成ケミカルズ(株)製)、ダイヤナールBR52、BR80、BR83、BR85、BR88、EMB-143、EMB-159、EMB-160、EMB-161、EMB-218、EMB-229、EMB-270、EMB-273 (以上、三菱レイヨン(株)製)、KT75、TX400S、IPX012 (以上、電気化学工業(株)製)等が挙げられる。アクリル樹脂は2種以上を併用することもできる。

[0097] アクリル樹脂は、アクリルエステルモノマーを含有する1種又は複数種のモノマーを重合した高分子であり、複数種のモノマーの共重合体であることが光学特性、耐熱性及び機械的特性の観点から好ましい。また、本発明に係

るフィルムAには、アクリル樹脂以外の添加剤を含有することができるが、アクリル樹脂がフィルムに対して80～100質量%の範囲内で含有されることが、光学特性、耐熱性、機械的特性及びコストの観点から好ましい。

[0098] 添加剤の一例としては、国際公開第2010/001668号に記載のアクリル粒子(D)を、フィルムの機械的強度を寸法変化率の調整のために含有してもよい。このような多層構造アクリル系粒状複合体の市販品の例としては、例えば、三菱レイヨン社製の「メタブレンW-341」、カネカ社製の「カネエース」、クレハ社製の「パラロイド」、ロームアンドハース社製の「アクリロイド」、ガンツ化成工業社製の「スタフィロイド」、ケミスノーMR-2G、MS-300X（以上、綜研化学（株）製）及びクラレ社製の「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。

[0099] また、他の添加剤として、後述する可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、劣化防止剤、剥離助剤、界面活性剤、染料、微粒子等の添加剤を含有することも好ましい。

[0100] 特に、下記糖エステル又は重縮合エステルを含有することが好ましい。

[0101] 〔糖エステル〕

本発明に係るフィルムAであるアクリルフィルムにおいては、セルロースエステル以外の糖エステルを含有することが、寸法変化の挙動を制御する観点から好ましい。

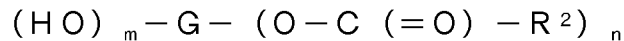
[0102] 本発明に係る糖エステルとしては、ピラノース環又はフラノース環の少なくとも1種を1個以上12個以下有しその構造のOH基の全て若しくは一部をエステル化した糖エステルであることが好ましい。

[0103] 本発明に係る糖エステルとは、フラノース環又はピラノース環の少なくともいずれかを含む化合物であり、単糖であっても、糖構造が2～12個連結した多糖であってもよい。そして、糖エステルは、糖構造が有するOH基の少なくとも一つがエステル化された化合物が好ましい。本発明に係る糖エステルにおいては、平均エステル置換度が、4.0～8.0の範囲内であるこ

とが好ましく、5.0～7.5の範囲内であることがより好ましい。

[0104] 本発明に適用可能な糖エステルとしては、特に制限はないが、下記一般式 (A) で表される糖エステルを挙げることができる。

[0105] 一般式 (A)



上記一般式 (A) において、Gは、単糖類又は二糖類の残基を表し、 R^2 は、脂肪族基又は芳香族基を表し、mは、単糖類又は二糖類の残基に直接結合しているヒドロキシ基の数の合計であり、nは、単糖類又は二糖類の残基に直接結合している $-(O - C(=O) - R^2)$ 基の数の合計であり、 $3 \leq m + n \leq 8$ であり、 $n \neq 0$ である。

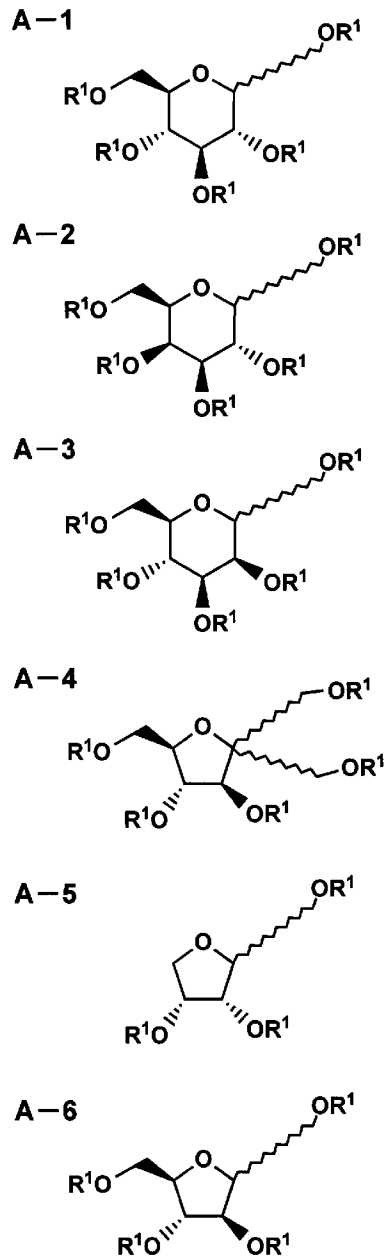
[0106] 一般式 (A) で表される構造を有する糖エステルは、ヒドロキシ基の数 (m)、 $-(O - C(=O) - R^2)$ 基の数 (n) が固定された単一種の化合物として単離することは困難であり、式中のm、nの異なる成分が数種類混合された化合物となることが知られている。したがって、ヒドロキシ基の数 (m)、 $-(O - C(=O) - R^2)$ 基の数 (n) が各々変化した混合物としての性能が重要であり、本発明に係る保護フィルムの場合、平均エステル置換度が、5.0～7.5の範囲内である糖エステルが好ましい。

[0107] 上記一般式 (A) において、Gは単糖類又は二糖類の残基を表す。単糖類の具体例としては、例えばアロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース、リボース、アラビノース、キシロース、リキソースなどが挙げられる。

[0108] 以下に、一般式 (A) で表される糖エステルの単糖類残基を有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれら例示する化合物に限定されるものではない。

[0109]

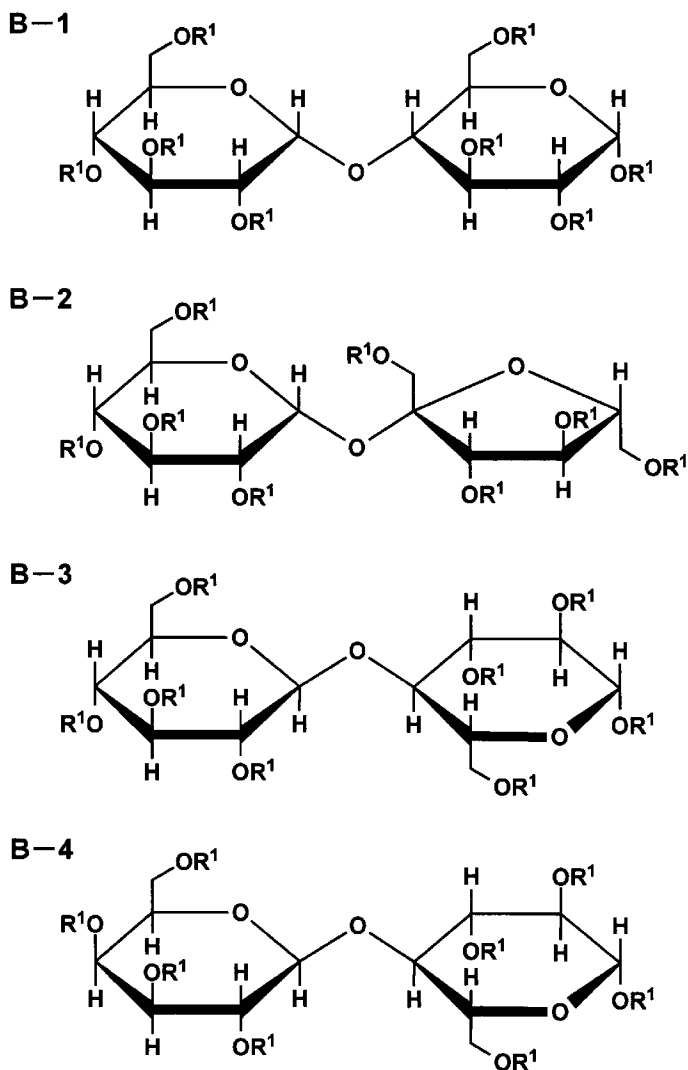
[化1]



[0110] また、二糖類残基の具体例としては、例えば、トレハロース、スクロース、マルトース、セロビオース、ゲンチオビオース、ラクトース、イソトレハロース等が挙げられる。

[0111] 以下に、一般式（A）で表される糖エステルの二糖類残基を有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれら例示する化合物に限定されるものではない。

[0112] [化2]



[0113] 一般式 (A) において、 R^2 は、脂肪族基又は芳香族基を表す。ここで、脂肪族基及び芳香族基は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい。

[0114] また、一般式 (A) において、 m は、単糖類又は二糖類の残基に直接結合しているヒドロキシ基の数の合計であり、 n は、単糖類又は二糖類の残基に直接結合している $-(O-C(=O)-R^2)$ 基の数の合計である。そして、 $3 \leq m+n \leq 8$ であることが必要であり、 $4 \leq m+n \leq 8$ であることが好ましい。また、 $n \neq 0$ である。なお、 n が 2 以上である場合、 $-(O-C(=O)-R^2)$ 基は互いに同じでもよいし異なってもよい。

[0115] R^2 の定義における脂肪族基は、直鎖であっても、分岐であっても、環状で

あってもよく、炭素数1～25のものが好ましく、1～20のものがより好ましく、2～15のものが特に好ましい。脂肪族基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*so-プロピル、シクロプロピル、*n*-ブチル、*i*so-ブチル、*tert*-ブチル、アミル、*i*so-アミル、*tert*-アミル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、ビスシクロオクチル、アダマンチル、*n*-デシル、*tert*-オクチル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ジデシル等の各基が挙げられる。

[0116] また、 R^2 の定義における芳香族基は、芳香族炭化水素基でもよいし、芳香族複素環基でもよく、より好ましくは芳香族炭化水素基である。芳香族炭化水素基としては、炭素数が6～24のものが好ましく、6～12のものがさらに好ましい。芳香族炭化水素基の具体例としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ビフェニル、ターフェニル等の各環が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環が特に好ましい。芳香族複素環基としては、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子のうち少なくとも一つを含む環が好ましい。複素環の具体例としては、例えば、フラン、ピロール、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデン等の各環が挙げられる。芳香族複素環基としては、ピリジン環、トリアジン環、キノリン環が特に好ましい。

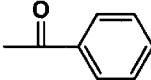
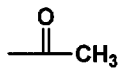
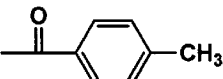
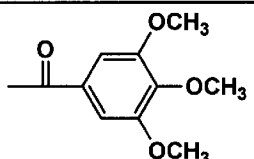
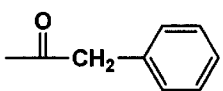
[0117] 次に、一般式(A)で表される糖エステルの好ましい例を下記に示すが、本発明はこれらの例示する化合物に限定されるものではない。

[0118] 糖エステルは1つの分子中に2つ以上の異なった置換基を含有していても

良く、芳香族置換基と脂肪族置換基を1分子内に含有、異なる2つ以上の芳香族置換基を1分子内に含有、異なる2つ以上の脂肪族置換基を1分子内に含有することができる。

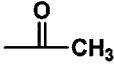
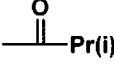
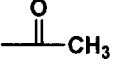
[0119] また、2種類以上の糖エステルを混合して含有することも好ましい。芳香族置換基を含有する糖エステルと、脂肪族置換基を含有する糖エステルを同時に含有することも好ましい。

[0120] [化3]

化合物名	糖残基	置換基1 (OR ¹ 基)		置換基2 (OR ¹ 基)	
		R ¹ の構造	置換度 (n)	R ¹ の構造	置換度 (m)
a 1	B-2		8	—H	0
a 2			7		1
a 3			6		2
a 4			5		3
b 1	A-1		5	—H	0
b 2			4		1
b 3			3		2
b 4			2		3
c 1	B-1		8	—H	0
c 2			7		1
c 3			6		2
c 4			5		3
d 1	A-5		3	—H	0
d 2			2		1
d 3			1		2
e 1	A-1		5	—H	0
e 2			4		1
e 3			3		2
e 4			2		3

[0121]

[化4]

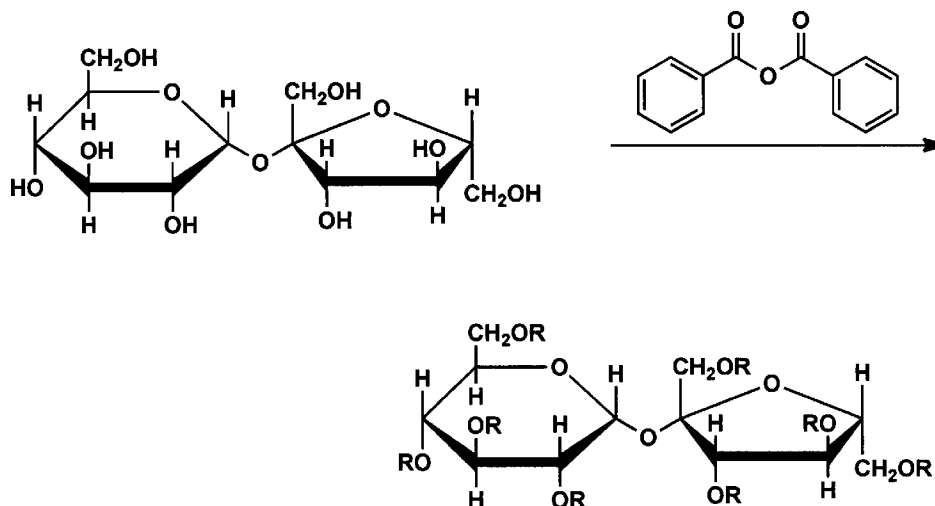
化合物名	糖残基	置換基 1 (OR ¹ 基)		置換基 2 (OR ¹ 基)	
		R ¹ の構造	置換度 (n)	R ¹ の構造	置換度 (m)
f 1	B - 2		8	—H	0
f 2			7		1
f 3			6		2
f 4			5		3
g 1	B - 2		8		0
g 2			7		1
g 3			6		2
g 4			5		3

[0122] 〈合成例：一般式（A）で表される糖エステルの合成例〉

以下に、本発明に好適に用いることのできる糖エステルの合成の一例を示す。

[0123]

[化5]



R
(置換数)

例示化合物A-1	—H	
	(0)	(8)
例示化合物A-2	—H	
	(1)	(7)
例示化合物A-3	—H	
	(2)	(6)
例示化合物A-4	—H	
	(3)	(5)
例示化合物A-5	—H	
	(4)	(4)

[0124] 攪拌装置、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を備えた四頭コルベンに、ショ糖を34.2g (0.1モル)、無水安息香酸を180.8g (0.8モル)、ピリジンを379.7g (4.8モル)、それぞれ仕込み、攪拌下で窒素ガス導入管から窒素ガスをバブリングさせながら昇温し、70℃で5時間エステル化反応を行った。次に、コルベン内を 4×10^2 Pa以下に

減圧し、60℃で過剰のピリジンを留去した後に、コルベン内を1.3×10Pa以下に減圧し、120℃まで昇温させ、無水安息香酸、生成した安息香酸の大部分を留去した。そして、次にトルエンを1L、0.5質量%の炭酸ナトリウム水溶液を300g添加し、50℃で30分間攪拌した後、静置して、トルエン層を分取した。最後に、分取したトルエン層に水を100g添加し、常温で30分間水洗した後、トルエン層を分取し、減圧下（4×10²Pa以下）、60℃でトルエンを留去させ、化合物A-1、A-2、A-3、A-4及びA-5の混合物を得た。得られた混合物をHPLC及びLC-MASSで解析したところ、A-1が7質量%、A-2が58質量%、A-3が23質量%、A-4が9質量%、A-5が3質量%で、糖エステルの平均エステル置換度が、6.57であった。なお、得られた混合物の一部をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで、それぞれ純度100%のA-1、A-2、A-3、A-4及びA-5を得た。

[0125] 当該糖エステルの添加量は、アクリル樹脂に対して0.1～20質量%の範囲内で添加することが好ましく、1～15質量%の範囲内で添加することがより好ましい。

[0126] また本発明に係るフィルムAは、下記エステル（重縮合エステル）を含有することが好ましい。

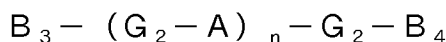
[0127] 〔重縮合エステル〕

本発明に係るフィルムAにおいては、可塑剤の一つとして、糖エステル以外のエステルを用いることが好ましい。

[0128] 本発明に適用可能な糖エステル以外のエステルとしては、特に制限はないが、下記一般式（1）で表される構造を有する重縮合エステルを用いることが好ましい。

[0129] 当該重縮合エステルはその可塑的な効果から、本発明に係るフィルムAにおいては、1～20質量%の範囲内で含有することが好ましく、2～15質量%の範囲内で含有することがより好ましい。

[0130] 一般式（1）



上記一般式（１）において、 B_3 及び B_4 は、それぞれ独立に脂肪族又は芳香族モノカルボン酸残基、若しくはヒドロキシ基を表す。 G_2 は、炭素数２～１２のアルキレングリコール残基、炭素数６～１２のアリーलग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を表す。 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のアリーレンジカルボン酸残基を表す。 n は１以上の整数を表す。

[0131] 本発明において、重縮合エステルは、ジカルボン酸とジオールを反応させて得られる繰り返し単位を含む重縮合エステルであり、 A は重縮合エステル中のカルボン酸残基を表し、 G_2 はアルコール残基を表す。

[0132] 重縮合エステルを構成するジカルボン酸は、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸又は脂環式ジカルボン酸であり、好ましくは芳香族ジカルボン酸である。ジカルボン酸は、１種類であっても、２種類以上の混合物であってもよい。特に芳香族、脂肪族を混合させることが好ましい。

[0133] 重縮合エステルを構成するジオールは、芳香族ジオール、脂肪族ジオール又は脂環式ジオールであり、好ましくは脂肪族ジオールであり、より好ましくは炭素数１～８のジオールである。ジオールは、１種類であっても、２種類以上の混合物であってもよい。

[0134] なかでも、少なくとも芳香族ジカルボン酸を含むジカルボン酸と、炭素数１～８のジオールとを反応させて得られる繰り返し単位を含むことが好ましく、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸とを含むジカルボン酸と、炭素数１～８のジオールとを反応させて得られる繰り返し単位を含むことがより好ましい。

[0135] 重縮合エステルの分子の両末端は、封止されていても、封止されていなくてもよい。

[0136] 一般式（１）の A を構成するアルキレンジカルボン酸の具体例としては、１，２－エタンジカルボン酸（コハク酸）、１，３－プロパンジカルボン酸（グルタル酸）、１，４－ブタンジカルボン酸（アジピン酸）、１，５－ペ

ンタンジカルボン酸（ピメリン酸）、1，8－オクタンジカルボン酸（セバシン酸）などから誘導される2価の基が含まれる。Aを構成するアルケニレンジカルボン酸の具体例としては、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。Aを構成するアリールジカルボン酸の具体例としては、1，2－ベンゼンジカルボン酸（フタル酸）、1，3－ベンゼンジカルボン酸、1，4－ベンゼンジカルボン酸、1，5－ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。

[0137] Aは、1種類であっても、2種類以上が組み合わせられてもよい。中でも、Aは、炭素原子数4～12のアルケレンジカルボン酸と炭素原子数8～12のアリールジカルボン酸との組み合わせが好ましい。

[0138] 一般式(1)中の G_2 は、炭素原子数2～12のアルケングリコールから誘導される2価の基、炭素原子数6～12のアリールグリコールから誘導される2価の基、又は炭素原子数4～12のオキシアルケングリコールから誘導される2価の基を表す。

[0139] G_2 における炭素原子数2～12のアルケングリコールから誘導される2価の基の例には、エチングリコール、1，2－プロピングリコール、1，3－プロピングリコール、1，2－ブタンジオール、1，3－ブタンジオール、1，2－プロパンジオール、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、及び1，12－オクタデカンジオール等から誘導される2価の基が含まれる。

[0140] G_2 における炭素原子数6～12のアリールグリコールから誘導される2価の基の例には、1，2－ジヒドロキシベンゼン（カテコール）、1，3－ジ

ヒドロキシベンゼン（レゾルシノール）、1, 4-ジヒドロキシベンゼン（ヒドロキノン）などから誘導される2価の基が含まれる。Gにおける炭素原子数が4～12のオキシアлкレングリコールから誘導される2価の基の例には、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などから誘導される2価の基が含まれる。

[0141] G_2 は、1種類であっても、2種類以上が組み合わされてもよい。中でも、 G_2 は、炭素原子数2～12のアルキレングリコールから誘導される2価の基が好ましく、2～5がさらに好ましく、2～4が最も好ましい。

[0142] 一般式(1)における B_3 及び B_4 は、各々芳香環含有モノカルボン酸又は脂肪族モノカルボン酸から誘導される1価の基、若しくはヒドロキシ基である。

[0143] 芳香環含有モノカルボン酸から誘導される1価の基における芳香環含有モノカルボン酸は、分子内に芳香環を含有するカルボン酸であり、芳香環がカルボキシ基と直接結合したものだけでなく、芳香環がアルキレン基などを介してカルボキシ基と結合したものも含む。芳香環含有モノカルボン酸から誘導される1価の基の例には、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、フェニル酢酸、3-フェニルプロピオン酸などから誘導される1価の基が含まれる。中でも安息香酸、パラトルイル酸が好ましい。

[0144] 脂肪族モノカルボン酸から誘導される1価の基の例には、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、カプリル酸、カプロン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸などから誘導される1価の基が含まれる。中でも、アルキル部分の炭素原子数が1～3であるアルキルモノカルボン酸から誘導される1価の基が好ましく、アセチル基（酢酸から誘導される1価の基）がより好ましい。

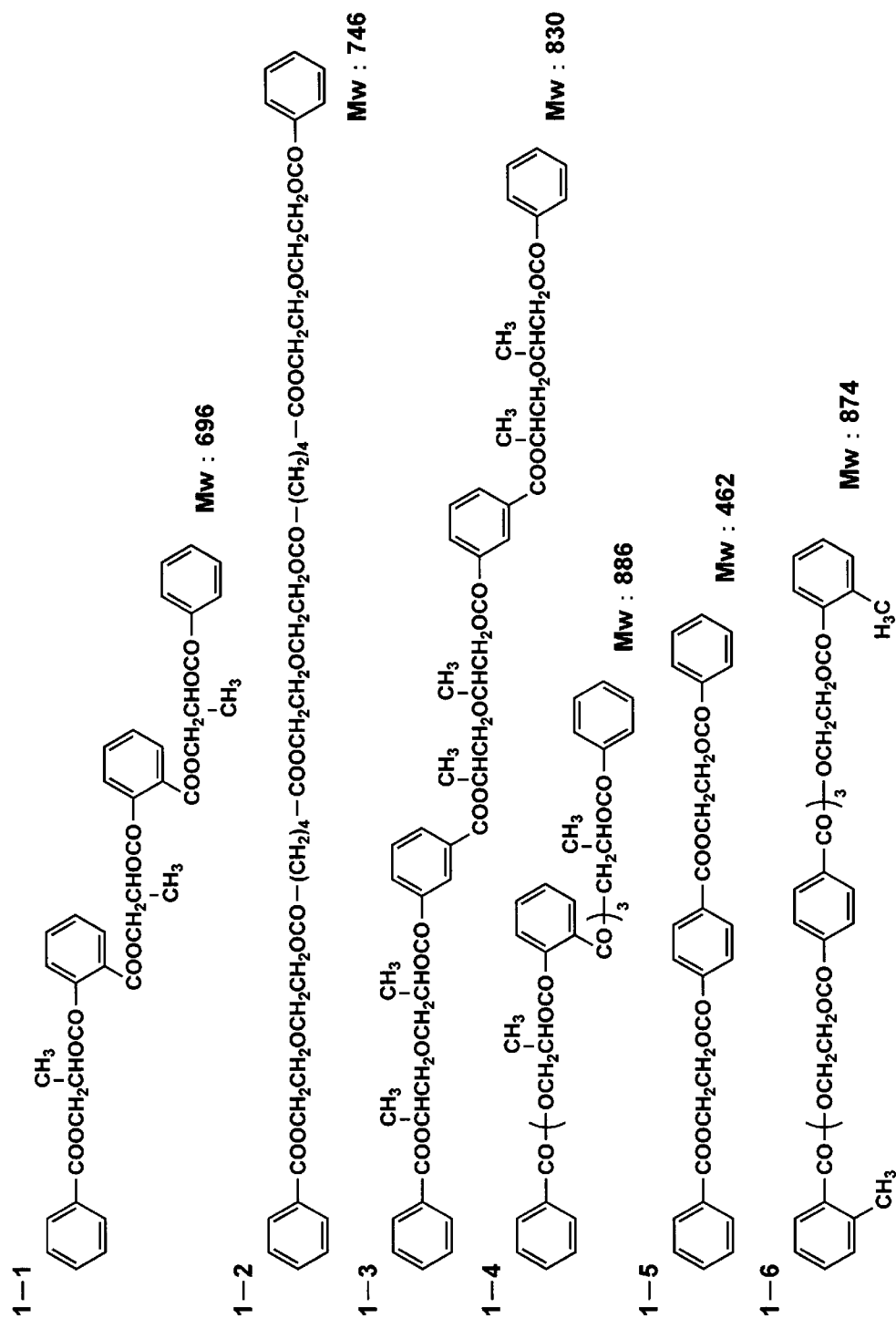
[0145] 本発明に係る重縮合エステルの重量平均分子量は、500～3000の範

囲内であることが好ましく、600～2000の範囲内であることがより好ましい。重量平均分子量は前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定することができる。

[0146] 以下、一般式（1）で表される構造を有する重縮合エステルの具体例を示すが、これに限定されるものではない。

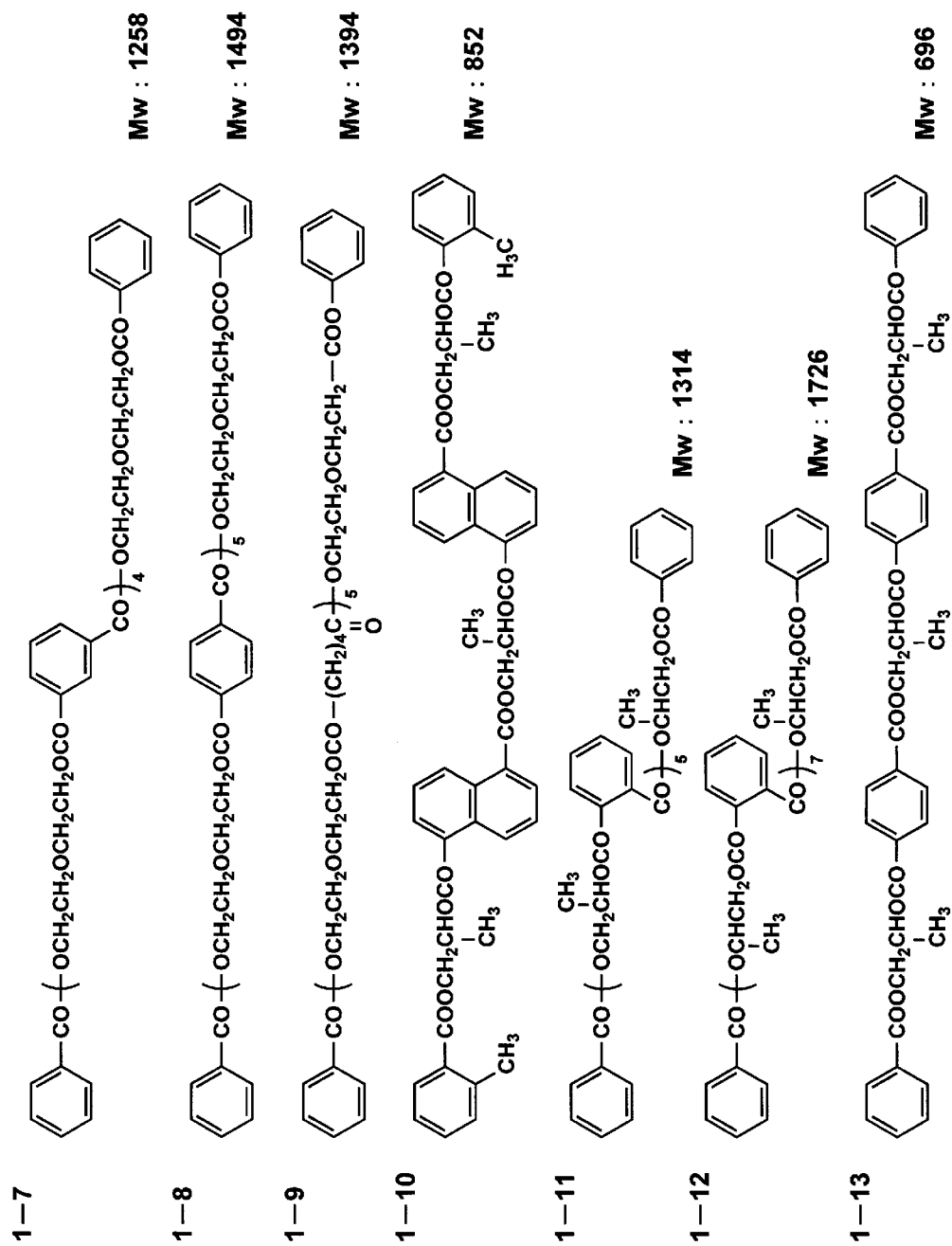
[0147]

[化6]



[0148]

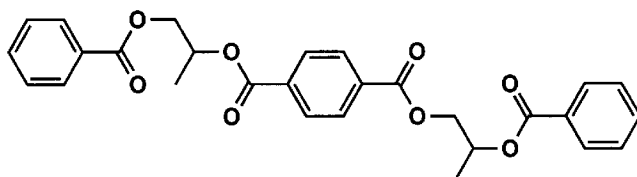
[化7]



[0149]

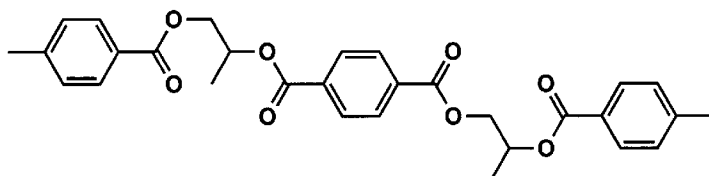
[化8]

1-14



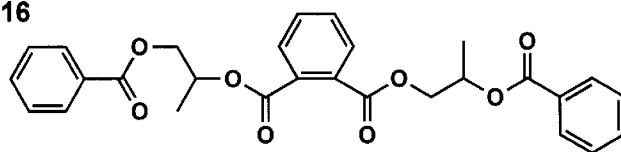
Mw : 491

1-15



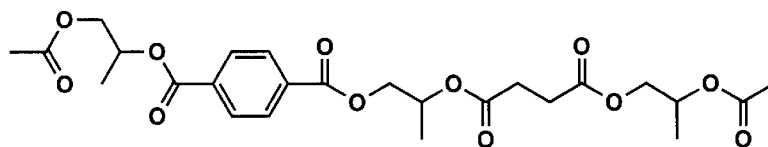
Mw : 519

1-16



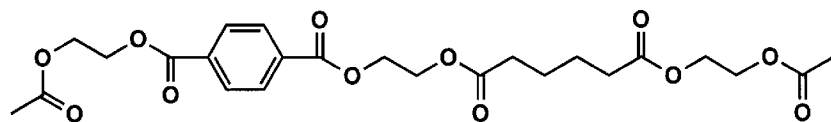
Mw : 491

1-17



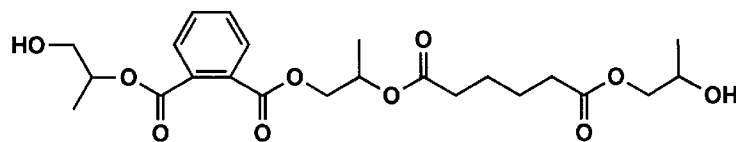
Mw : 525

1-18



Mw : 510

1-19



Mw : 469

[0150] 以下、上記説明した重縮合エステル具体的な合成例について記載する。

[0151] 〈重縮合エステルP1〉

エチレングリコール 180 g、無水フタル酸 278 g、アジピン酸 91 g、安息香酸 610 g、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート 0.191 g を、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた 2 L の四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中 230℃ になるまで、攪拌しながら徐々に昇温する

。重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後 200℃で未反応のエチレングリコールを減圧留去することにより、重縮合エステル P 1 を得た。酸価 0.20、数平均分子量 450 であった。

[0152] 〈重縮合エステル P 2〉

1, 2-プロピレングリコール 251 g、無水フタル酸 244 g、アジピン酸 103 g、安息香酸 610 g、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート 0.191 g を、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた 2 L の四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中 230℃になるまで、攪拌しながら徐々に昇温する。重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後 200℃で未反応の 1, 2-プロピレングリコールを減圧留去することにより、重縮合エステル P 2 を得た。酸価 0.10、数平均分子量 450 であった。

[0153] 〈重縮合エステル P 3〉

1, 4-ブタンジオール 330 g、無水フタル酸 244 g、アジピン酸 103 g、安息香酸 610 g、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート 0.191 g を、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた 2 L の四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中 230℃になるまで、攪拌しながら徐々に昇温する。重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後 200℃で未反応の 1, 4-ブタンジオールを減圧留去することにより、重縮合エステル P 3 を得た。酸価 0.50、数平均分子量 2000 であった。

[0154] 〈重縮合エステル P 4〉

1, 2-プロピレングリコール 251 g、テレフタル酸 354 g、安息香酸 610 g、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート 0.191 g を、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた 2 L の四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中 230℃になるまで、攪拌しながら徐々に昇温する。重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後 200℃で未反応の 1, 2-プロピレングリコールを減圧留去することにより、重縮合エステル P 4 を得た。酸価 0.10、数平均分子量 400 であった。

[0155] 〈重縮合エステル P 5〉

1, 2-プロピレングリコール 251 g、テレフタル酸 354 g、p-トリロイル酸 680 g、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート 0.191 g を、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた 2 L の四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中 230℃ になるまで、攪拌しながら徐々に昇温する。重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後 200℃ で未反応の 1, 2-プロピレングリコールを減圧留去することにより、重縮合エステル P5 を得た。酸価 0.30、数平均分子量 400 であった。

[0156] 〈重縮合エステル P6〉

180 g の 1, 2-プロピレングリコール、292 g のアジピン酸、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート 0.191 g を、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた 2 L の四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中 200℃ になるまで、攪拌しながら徐々に昇温する。重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後 200℃ で未反応の 1, 2-プロピレングリコールを減圧留去することにより、重縮合エステル P6 を得た。酸価 0.10、数平均分子量 400 であった。

[0157] 〈重縮合エステル P7〉

180 g の 1, 2-プロピレングリコール、無水フタル酸 244 g、アジピン酸 103 g、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート 0.191 g を、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた 2 L の四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中 200℃ になるまで、攪拌しながら徐々に昇温する。重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後 200℃ で未反応の 1, 2-プロピレングリコールを減圧留去することにより、重縮合エステル P7 を得た。酸価 0.10、数平均分子量 320 であった。

[0158] 〈重縮合エステル P8〉

エチレングリコール 251 g、無水フタル酸 244 g、コハク酸 120 g、酢酸 150 g、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート 0.191 g を、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた 2 L の四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中 200℃ になるまで、攪拌しながら徐々に昇温する。重

合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後 200℃で未反応のエチレングリコールを減圧留去することにより、重縮合エステル P8 を得た。酸価 0.50、数平均分子量 1200 であった。

[0159] 〔積層構造のフィルム：（TAC／アクリル／TAC）フィルム〕

本発明に係るフィルム A は、コア層の両側にスキン層を有する少なくとも 3 層の構成であり、当該コア層がアクリル樹脂を含有し、当該スキン層がセルロースエステルを含有する積層構造のフィルムであることが、異種の樹脂を重ねることで、前記式（1）～（4）で表される寸法変化率を所望の範囲内に制御しやすくなり、好ましい。

[0160] 本明細書中において、「コア層」とはフィルムの層の中で最も膜厚が厚い層のことをいい、「スキン層」とは、当該「コア層」よりも膜厚が薄い層のことをいう。また、本発明は、「コア層」と「スキン層」の積層構造のフィルムの「コア層」側に、更に「スキン層」があるが、この場合、「コア層」の両側に配置される「スキン層」は、膜厚が同じであっても異なってもよい。

[0161] コア層に含有されるアクリル樹脂は前記アクリル樹脂や添加剤等を適宜用いることができる。

[0162] スキン層に含有されるセルロースエステルは特に限定されるものではないが、具体的なセルロースエステルとしては、セルロース（ジ、トリ）アセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、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フタレート、及びセルロースフタレートから選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましく、アセチル基の平均置換度が 2.6～2.95 の範囲内であるセルローストリアセテートであることが、偏光子との密着性に優れ、寸法変化によるフィルムと接着剤部分のひずみの発生を低減する観点から、特に好ましい。

[0163] また、コア層及びスキン層には、後述する可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、劣化防止剤、剥離助剤、界面活性剤、染料、微粒子等の添加剤を含有

することが好ましい。

[0164] 本発明に係るフィルムAを製造する方法としては、製膜が同時の多層流延製膜であることが好ましく、後述する共流延であることが好ましい。

[0165] 共流延の場合、各層の厚さは前記コア層よりもスキン層の膜厚が薄ければ特に限定されないが、好ましくはスキン層がフィルムAの総厚の0.2～50%であることが好ましく、より好ましくは2～30%の厚さであることが好ましい。当該フィルムAの総膜厚は20～60 μ mの範囲内であることから、コア層の膜厚及びスキン層の膜厚は前記範囲内で調整することが好ましい。

[0166] [アクリル樹脂及びセルロースエステルを混合したフィルム]

本発明に係るフィルムAは、アクリル樹脂とセルロースエステルとを混合して用いてもよい。混合する場合には、アクリル樹脂とセルロースエステルの混合質量比が、アクリル樹脂：セルロースエステル＝95：5～50：50の範囲内が好ましく、90：10～70：30の範囲内であることが、環境変動による寸法変化の挙動を制御する観点からより好ましい。

[0167] アクリル樹脂は、前述のアクリル樹脂から適宜選択して使用することができる。セルロースエステルとしては、上記スキン層に含有される樹脂を使用することもでき、アセチル基の平均置換度が2.6～2.95の範囲内であるセルローストリアセテート、又は総アシル基総置換度2.0～2.9の範囲内であって、アセチル基の置換度が0.1～1.9であり、かつプロピオニル基の基置換度が1.1～2.8であるセルロースアセテートプロピオネートを用いることがより好ましく、特に当該セルロースアセテートプロピオネートを用いることが好ましい。

[0168] 《フィルムB：セルロースアセテートフィルム》

本発明に係るフィルムBは、膜厚が20～60 μ mの範囲内であり、アセチル基の平均置換度が2.0～2.5の範囲内であるセルロースアセテートを含有することを特徴とする。膜厚は、更に好ましくは、20～40 μ mの範囲内である。この範囲内であれば、十分な剛度を備え、取扱い性に優れた

特性を得ることができ、薄膜の偏光板を作製しやすくなる。

[0169] 〔セルロースアセテート〕

本発明に係るフィルムBは、アセチル基の平均置換度が2.0～2.5の範囲内にあるセルロースアセテートを主成分として構成されていることを特徴とする。本発明でいう主成分とは、セルロースアセテートフィルムを構成するセルロースアセテートのうち、アセチル基の平均置換度が2.0～2.5の範囲内にあるセルロースアセテートが占める比率が60質量%以上であり、好ましくは80質量%以上、更に好ましくは95質量%以上であることをいう。当該アセチル基の平均置換度は、2.1～2.4の範囲内であることが、寸法変化の挙動を制御しやすく、加えて位相差の発現性も高く、位相差フィルムとしての使用により好ましい。

[0170] セルロースアセテートにおけるアセチル基の平均置換度は、ASTM-D 817-96に準じて測定して求めることができる。

[0171] 本発明において、適用するセルロースアセテートのアセチル基の平均置換度が上記範囲内であれば、本発明の効果を発現するとともに、製膜時の流延適性が高く、フィルムとしても取扱い性に優れている等の特性を実現することができる。

[0172] また、上記セルロースアセテートの数平均分子量 (M_n) は、80000～155000の範囲内であることが好ましく、更には90000～152000の範囲内であることが好ましい。また、重量平均分子量 (M_w) は、120000～310000の範囲内であることが好ましい。数平均分子量 (M_n) に対する重量平均分子量 (M_w) の比率 (M_w/M_n) は、1.4～2.5の範囲内であることが好ましく、1.5～2.0の範囲内がさらに好ましい。

[0173] 前記セルロースアセテートの平均分子量 (M_n 、 M_w) は、それぞれ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。測定条件は前述のとおりである。

[0174] 本発明に係るセルロースアセテートは、慣用の方法、例えば、硫酸触媒法

、酢酸法、メチレンクロライド法などの方法で製造でき、原材料は特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ（針葉樹由来、広葉樹由来）、ケナフ等を挙げることができる。またそれらから得られたセルロースアセテートはそれぞれ任意の割合で混合使用することができる。また、本発明に係るセルロースアセテートは、例えば、特開平10-45804号、特開2005-281645号に記載の方法を参考にして合成することができる。

[0175] 〔糖エステル及び前記一般式（1）で表される構造を有する重縮合エステル〕

本発明に係るフィルムBは、フィルムAと同様に前述の糖エステル又は前述の一般式（1）で表される構造を有する重縮合エステルを含有することが、寸法変化の速度を調整する観点から、好ましい。

[0176] 当該糖エステル及び当該重縮合エステルのフィルムBへの含有量は、好ましくは1～20質量%の範囲内であり、より好ましくは2～15質量%の範囲内である。

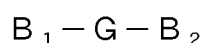
[0177] 〔その他の添加剤〕

本発明に係るフィルムA及びフィルムBは、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、劣化防止剤、剥離助剤、界面活性剤、染料、微粒子等の添加剤を含有することが好ましい。以下、これらの添加剤を説明するが、フィルムAとフィルムBとで適宜、添加剤の種類、添加量を調整して用いることが好ましい。以下、フィルムAとフィルムBを保護フィルムと呼称して説明する。

[0178] （多価アルコールエステル）

本発明に係る保護フィルムにおいては、下記一般式（2）で表される多価アルコールエステルを含有することも好ましい。

[0179] 一般式（2）



上記一般式（2）において、 B_1 及び B_2 は、それぞれ独立に脂肪族又は芳香族モノカルボン酸残基を表す。Gは、炭素数が2～12の直鎖又は分岐構造を有するアルキレングリコール残基を表す。

[0180] 一般式(2)において、Gは、炭素原子数2～12の直鎖又は分岐構造を有するアルキレングリコールから誘導される2価の基を表す。

[0181] Gにおける炭素原子数2～12のアルキレングリコールから誘導される2価の基の例には、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、1,2-プロパンジオール、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、及び1,12-オクタデカンジオール等から誘導される2価の基を挙げることができる。アルキレングリコールは2種類以上、混合して用いることも好ましく用いることができる。

[0182] 一般式(2)において、B₁及びB₂は、それぞれ独立に芳香環含有モノカルボン酸又は脂肪族モノカルボン酸から誘導される1価の基である。

[0183] 芳香環含有モノカルボン酸から誘導される1価の基における芳香環含有モノカルボン酸は、分子内に芳香環を含有するカルボン酸であり、芳香環がカルボキシ基と直接結合したものだけでなく、芳香環がアルキレン基などを介してカルボキシ基と結合したものも含む。芳香環含有モノカルボン酸から誘導される1価の基の例には、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、フェニル酢酸、3-フェニルプロピオン酸などから誘導される1価の基が含まれる。中でも安息香酸、パラトルイル酸が好ましい。

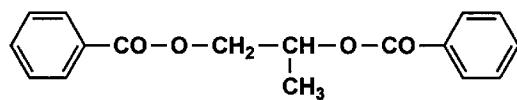
[0184] 脂肪族モノカルボン酸から誘導される 1 価の基の例には、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、カプリル酸、カプロン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸などから誘導される 1 価の基が含まれる。なかでも、アルキル部分の炭素原子数が 1 ～ 10 であるアルキルモノカルボン酸から誘導される 1 価の基が好ましく、アセチル基（酢酸から誘導される 1 価の基）がより好ましい。

[0185] 以下に、本発明に適用可能な多価アルコールエステルの具体例を示すが、本発明はこれら例示する化合物に限定されるものではない。

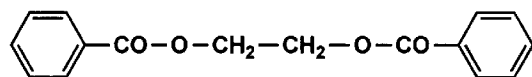
[0186]

[化9]

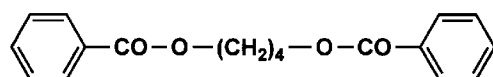
2-1



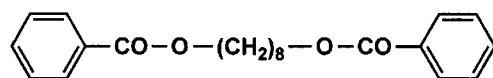
2-2



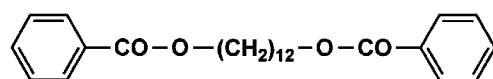
2-3



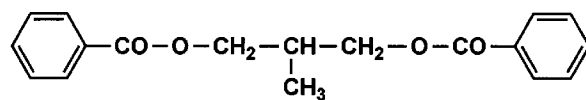
2-4



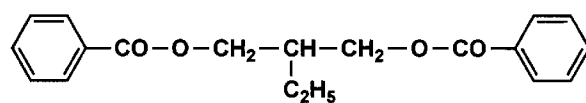
2-5



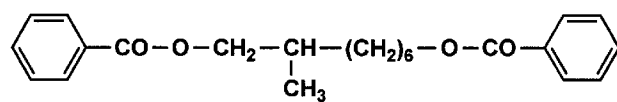
2-6



2-7



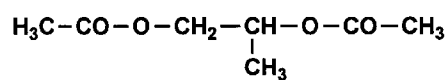
2-8



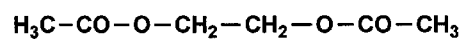
[0187]

[化10]

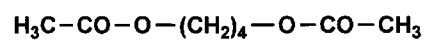
2-9



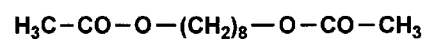
2-10



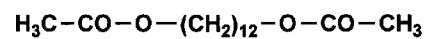
2-11



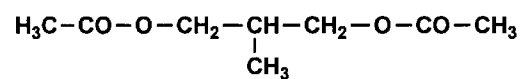
2-12



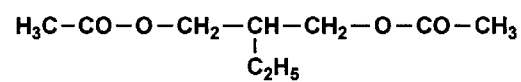
2-13



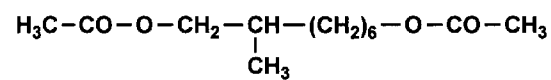
2-14



2-15



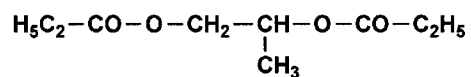
2-16



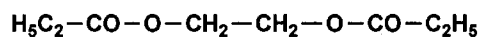
[0188]

[化11]

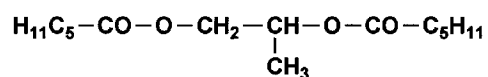
2-17



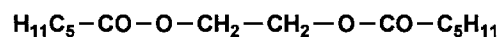
2-18



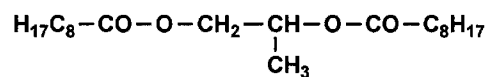
2-19



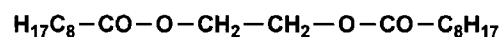
2-20



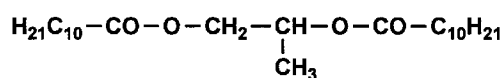
2-21



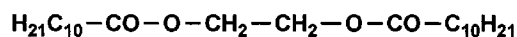
2-22



2-23



2-24



[0189] 本発明に係る一般式(2)で表される構造を有する多価アルコールエステルは、保護フィルムに対して0.5～5質量%の範囲内で含有することが好ましく、1～3質量%の範囲内で含有することがより好ましく、1～2質量%の範囲内で含有することが特に好ましい。

[0190] 本発明に係る一般式(2)で表される構造を有する多価アルコールエステルは、従来公知の一般的な合成方法に従って合成することができる。

[0191] (リン酸エステル)

本発明に係る保護フィルムは、リン酸エステルを用いることができる。リン酸エステルとしては、トリアリールリン酸エステル、ジアリールリン酸エステル、モノアリールリン酸エステル、アリールホスホン酸化合物、アリールホスフィンオキシド化合物、縮合アリールリン酸エステル、ハロゲン化アルキルリン酸エステル、含ハロゲン縮合リン酸エステル、含ハロゲン縮合ホスホン酸エステル、含ハロゲン亜リン酸エステル等が挙げることができる。

[0192] 具体的なリン酸エステルとしては、トリフェニルホスフェート、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド、フェニルホスホン酸、トリス(β -クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート等が挙げられる。

[0193] (グリコール酸のエステル類)

また、本発明においては、多価アルコールエステル類の1種として、グリコール酸のエステル類(グリコレート化合物)を用いることができる。

[0194] 本発明に適用可能なグリコレート化合物としては、特に限定されないが、アルキルフタリルアルキルグリコレート類が好ましく用いることができる。

[0195] アルキルフタリルアルキルグリコレート類としては、例えば、メチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルメチルグリコレート、ブチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルオクチルグリコレート、エチルフタリルオクチルグリコレート、オクチルフタリルメチルグリコレート、オクチルフタリルエチルグリコレート等が挙げられ、好ましくはエチルフタリルエチルグリコレートで

ある。

[0196] (紫外線吸収剤)

本発明に係る保護フィルムは、紫外線吸収剤を含有することが耐光性を向上する観点から好ましい。紫外線吸収剤は400nm以下の紫外線を吸収することで、耐光性を向上させることを目的としており、特に波長370nmでの透過率が、2～30%の範囲内であることが好ましく、より好ましくは4～20%の範囲内、更に好ましくは5～10%の範囲内である。

[0197] 本発明で好ましく用いられる紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤であり、特に好ましくはベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤及びベンゾフェノン系紫外線吸収剤である。

[0198] 例えば、5-クロロ-2-(3,5-ジ-sec-ブチル-2-ヒドロキシシルフェニル)-2H-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、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2,4-ベンジルオキシベンゾフェノン等があり、また、チヌビン109、チヌビン171、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328、チヌビン928等のチヌビン類があり、これらはいずれもBASFジャパン社製の市販品であり好ましく使用できる。この中ではハロゲンフリーのものが好ましい。

[0199] このほか、1,3,5-トリアジン環を有する化合物等の円盤状化合物も紫外線吸収剤として好ましく用いられる。

[0200] 本発明に係る保護フィルムは、紫外線吸収剤を2種以上含有することが好ましい。

[0201] また、紫外線吸収剤としては高分子紫外線吸収剤も好ましく用いることができ、特に特開平6-148430号公報記載のポリマータイプの紫外線吸収剤が好ましく用いられる。また、紫外線吸収剤は、ハロゲン基を有していないことが好ましい。

[0202] 紫外線吸収剤の添加方法は、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコールやメチレンクロライド、酢酸メチル、アセトン、ジオキソラン等の有機溶媒あるいはこれらの混合溶媒に紫外線吸収剤を溶解してからドープに添加するか、又は直接ドープ組成中に添加してもよい。

[0203] 無機粉体のように有機溶剤に溶解しないものは、有機溶剤とセルロースエステル（セルロースアセテート）中にディゾルバーやサンドミルを使用し、分散してからドープに添加する。

[0204] 紫外線吸収剤の使用量は、紫外線吸収剤の種類、使用条件等により様ではないが、保護フィルムの乾燥膜厚が15～50 μm の範囲内の場合、保護フィルムに対して0.5～10質量%の範囲内が好ましく、0.6～4質量%の範囲内が更に好ましい。

[0205] （酸化防止剤）

酸化防止剤は劣化防止剤ともいわれる。高湿高温の状態に有機エレクトロルミネッセンス表示装置などが置かれた場合には、保護フィルムの劣化が起こる場合がある。

[0206] 酸化防止剤は、例えば、保護フィルム中の残留溶媒量のハロゲンやリン酸系可塑剤のリン酸等により保護フィルムが分解するのを遅らせたり、防いだりする役割を有するので、本発明に係る保護フィルム中に含有させるのが好ましい。

[0207] このような酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-（3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、2,4-ビス-（*n*-オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ）-1,3,5-トリアジン、2,2-チオージエチレンビス〔3-（3,5-ジ-*t*-

ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート等を挙げることができる。

[0208] 特に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好ましい。また、例えば、N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。

[0209] これらの化合物の添加量は、保護フィルムに対して質量割合で1ppm~1.0%の範囲内が好ましく、10~1000ppmの範囲内が更に好ましい。

[0210] (微粒子(マット剤))

保護フィルムは、表面の滑り性を高めるため、必要に応じて微粒子(マット剤)をさらに含有してもよい。

[0211] 微粒子は、無機微粒子であっても有機微粒子であってもよい。無機微粒子の例には、二酸化ケイ素(シリカ)、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムなどが含まれる。中でも、二酸化ケイ素や酸化ジルコニウムが好ましく、得られるフィルムのヘイズの増大を少なくするためには、より好ましくは二酸化ケイ素である。

[0212] 二酸化ケイ素の微粒子の例には、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600、NAX50（以上日本アエロジル（株）製）、シーホスターKEP10、KEP30、KEP50、KEP100（以上日本触媒（株）製）などが含まれる。中でも、アエロジルR972V、NAX50、シーホスターKEP30などが、得られるフィルムの濁度を低く保ちつつ、摩擦係数を低減させるため特に好ましい。

[0213] 微粒子の一次粒子径は、5～50nmの範囲内であることが好ましく、7～20nmの範囲内であることがより好ましい。一次粒子径が大きい方が、得られるフィルムの滑り性を高める効果は大きい、透明性が低下しやすい。そのため、微粒子は、粒子径0.05～0.3μmの範囲内の二次凝集体として含有されていてもよい。微粒子の一次粒子又はその二次凝集体の大きさは、透過型電子顕微鏡にて倍率50～200万倍の範囲内で一次粒子又は二次凝集体を観察し、一次粒子又は二次凝集体100個の粒子径の平均値として求めることができる。

[0214] 微粒子の含有量は、保護フィルムを形成する樹脂に対して0.05～1.0質量%の範囲内であることが好ましく、0.1～0.8質量%の範囲内であることがより好ましい。

[0215] 〔積層構造のフィルム：（TAC／DAC／TAC）フィルム〕

本発明に係るフィルムBもフィルムAと同様に、コア層の両側にスキン層を有する少なくとも3層の構成であり、当該コア層がアセチル基置換度が2.0～2.45の範囲内であるジアセチルセルロース（DAC）を含有し、当該スキン層がアセチル基置換度が2.60～2.95の範囲内のトリアセチルセルロース（TAC）を含有する積層構造のフィルムであることが、異種の樹脂を重ねることで、前記式（1）～（4）で表される寸法変化率を所望の範囲内に制御しやすくなり、好ましい。

[0216] スキン層に含有されるトリアセチルセルロースのアセチル基の平均置換度が2.6以上であると、偏光子との密着性に優れ、寸法変化によるフィルム

と接着剤部分のひずみの発生を低減する観点から、特に好ましい。

[0217] また、コア層及びスキン層には、前記可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、劣化防止剤、剥離助剤、界面活性剤、染料、微粒子等の添加剤を適宜含有することが好ましい。

[0218] 本発明に係るセルロースアセテートフィルムは、前記コア層よりもスキン層の膜厚が薄ければ特に限定されないが、好ましくはスキン層がフィルムBの総厚の0.2～50%の範囲内であることが好ましく、より好ましくは2～30%の範囲内の厚さであることが好ましい。当該フィルムBの総膜厚は20～60 μ mの範囲内であることから、コア層の膜厚及びスキン層の膜厚は前記範囲内で調整することが好ましい。

[0219] 《フィルムA及びフィルムBの製造方法》

本発明に係るフィルムAであるアクリルフィルム及びフィルムBであるセルロースアセテートフィルムの製造方法としては、通常のインフレーション法、T-ダイ法、カレンダー法、切削法、流延法、エマルジョン法、ホットプレス法等の製造法が使用できるが、着色抑制、異物欠点の抑制、ダイラインなどの光学欠点の抑制などの観点から製膜方法は、溶液流延製膜法と熔融流延製膜法が選択でき、特に溶液流延製膜法であることが、均一で平滑な表面を得ることができる観点から好ましい。

[0220] [溶液流延製膜法]

以下、本発明に係る保護フィルムを溶液流延法で製造する製造例について説明する。

[0221] 本発明に係る保護フィルムの製造方法としては、通常のインフレーション法、T-ダイ法、カレンダー法、切削法、流延法、エマルジョン法、ホットプレス法等の製造法が使用できるが、着色抑制、異物欠点の抑制、ダイラインなどの光学欠点の抑制などの観点から製膜方法は、溶液流延製膜法と熔融流延製膜法が選択でき、特に溶液流延法であることが好ましい。

[0222] 本発明に係る保護フィルムの製造は、アクリル樹脂、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、及び冷却後巻き取る工程により行われる。本発明の保護フィルムは固形分中に好ましくはアクリル樹脂又はセルロースアセテートを60～95質量%の範囲内で含有するものである。

[0223] ここでは、フィルムBであるセルロースアセレートフィルムの製膜方法を例にとって説明するが、フィルムAであるアクリルフィルムの製造方法に同様に適用することができる。また、下記説明で特にアクリルフィルムに係る製造方法に関する部分については、アクリルフィルムとして適宜説明を加える。

[0224] (1) 溶解工程

セルロースアセレートに対する良溶媒を主とする有機溶媒に、溶解釜中で当該セルロースアセレート、場合によって、本発明に係る糖エステル、重縮合エステル、多価アルコールエステル、又はその他の化合物を攪拌しながら溶解しドープを形成する工程、あるいは該セルロースアセレート溶液に、本発明に係る糖エステル、重縮合エステル、多価アルコールエステル、又はその他の化合物溶液を混合して主溶解液であるドープを形成する工程である。

[0225] 本発明に係るセルロースアセレートフィルムを溶液流延法で製造する場合、ドープを形成するのに有用な有機溶媒は、セルロースアセレート及びその他の化合物を同時に溶解するものであれば制限なく用いることができる。

[0226] 例えば、塩素系有機溶媒としては、塩化メチレン、非塩素系有機溶媒としては、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

ができ、塩化メチレン、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトンを好ましく使用することができる。

[0227] ドープには、上記有機溶媒の他に、1～40質量%の範囲内の炭素原子数1～4の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有させることが好ましい。ドープ中のアルコールの比率が高くなるとウェブがゲル化し、金属支持体からの剥離が容易になり、また、アルコールの割合が少ないときは非塩素系有機溶媒系でのセルロースアセテート及びその他の化合物の溶解を促進する役割もある。本発明に係るセルロースアセテートフィルムの製膜においては、得られるセルロースアセテートフィルムの平面性を高める点から、アルコール濃度が0.5～15.0質量%の範囲内にあるドープを用いて製膜する方法を適用することができる。

[0228] 特に、メチレンクロライド、及び炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有する溶媒に、セルロースアセテート及びその他の化合物を、計15～45質量%の範囲内で溶解させたドープ組成物であることが好ましい。

[0229] 炭素原子数1～4の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族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。これらの内ドープの安定性、沸点も比較的低く、乾燥性もよいこと等からメタノール及びエタノールが好ましい。

[0230] セルロースアセテート及び糖エステル、重縮合エステル、多価アルコールエステル、又はその他の化合物の溶解には、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、又は特開平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号公報に記載されている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。

[0231] ドープ中のセルロースアセテートの濃度は、10～40質量%の範囲内で

あることが好ましい。溶解中又は後のドープに化合物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。

[0232] 濾過は捕集粒子径 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内で、かつ濾水時間 $10 \sim 25 \text{ sec} / 100 \text{ ml}$ の範囲内の濾材を用いることが好ましい。

[0233] この方法では、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 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内で、かつ濾水時間 $10 \sim 25 \text{ sec} / 100 \text{ ml}$ の範囲内の濾材を用いることで凝集物だけ除去できる。主ドープでは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。

[0234] 図7は、本発明に好ましい溶液流延製膜方法のドープ調製工程、流延工程及び乾燥工程の一例を模式的に示した図である。

[0235] 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。その後、ストック釜42より主ドープ溶解釜1へ各種添加液を添加する。

[0236] その後、主ドープは主濾過器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。

[0237] 多くの場合、主ドープには返材が $10 \sim 50$ 質量%程度含まれることがある。

[0238] 返材とは、セルロースアセテートフィルムを細かく粉砕した物で、セルロースアセテート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、擦り傷などでフィルムの規定値を越えたセルロースアセテートフィルム原反が使用される。

[0239] また、ドープ調製に用いられる樹脂の原料としては、あらかじめセルロースアセテート及びその他の化合物などをペレット化したものも、好ましく用いることができる。

[0240] (2) 流延工程

(2-1) ドープの流延

ドープを、送液ポンプ（例えば、加圧型定量ギャポンプ）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支持体 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。

[0241] 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、ステンレススチ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 の範囲内、好ましくは 1.5～3 m の範囲内、さらに好ましくは 2～2.8 m の範囲内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°C ～溶剤が沸騰して発泡しない温度の範囲内、さらに好ましくは $-30\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲内に設定される。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、平面性が劣化する場合がある。好ましい支持体温度としては $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲内で適宜決定され、 $5\sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲内が更に好ましい。あるいは、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。

[0242] ダイの口金部分のスリット形状を調整でき、膜厚を均一にしやす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、いず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。

[0243] (2-2) 共流延

前記本発明に係る、(TAC/アクリル/TAC)フィルム及び(TAC/DAC/TAC)フィルムといった積層構造のフィルムは、アクリル樹脂を含有するドーブ及びセルロースエステルを含有するドーブをそれぞれ用いて、支持体としての平滑なバンド上あるいはドラム上に2種以上の複数のドーブを流延して製膜することができる。

[0244] 2種以上のドーブを同時に支持体上に流延してもよいし、別々に支持体上に流延してもよい。別々に流延する逐次流延法の場合は、支持体側のドーブを先に流延して支持体上である程度乾燥させた後に、その上に重ねて流延することができる。また、3種以上のドーブを使用する場合、同時流延（共流延ともいう）と逐次流延を適宜組み合わせて流延し、積層構造のフィルムを作製することもできる。共流延若しくは逐次流延によって製膜されるこれらの方法は、乾燥されたフィルム上に塗布する方法とは異なり、積層構造の各層の境界が不明確になり、断面の観察で積層構造が明確には分かれなことがあるという特徴があり、各層間の密着性を向上させる効果がある。

[0245] 本発明に係るフィルムA及びフィルムBを上記積層構造のフィルムとする場合の製造方法は、生産性の観点からは共流延で行うことが好ましく、公知の共流延方法を用いることができる。例えばフィルムAの場合、金属支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からアクリル樹脂を含む溶液、及びセルロースエステルを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよく、例えば特開昭61-158414号公報、特開平1-122419号公報、特開平11-198285号公報等の各公報などに記載の方法が適応できる。また、二つの流延口からアクリル樹脂を含む溶液、及びセルロースエステルを含む溶液を流延することによってもフィルム化することでもよく、例えば特公昭60-27562号公報、特開昭61-94724号公報、特開昭61-947245号公報、特開昭61-104813号公報、特開昭61-158413号公報、特開平6-134933号公報等の各公報に記載の方法で実施できる。

[0246] 図8は、共流延ダイ及び流延して多層構造ウェブを形成したところを表し

た模式図である。

[0247] 図中、共流延ダイ 50、口金部分 51、層 B、層 C 用スリット 53、55、層 A 用スリット 54、金属支持体 56、層 B、層 C 用ドープ 57、59、層 A 用ドープ 58、多層構造ウェブ 60、層 C 61、層 A 62、層 B 63 を各々表す。

[0248] (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いう。）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。

[0249] 溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法又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。また、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。

[0250] 面品質、透湿性、剥離性の観点から、30～120秒以内で当該ウェブを支持体から剥離することが好ましい。

[0251] (4) 剥離工程

金属支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置で剥離する工程である。剥離されたウェブは次工程に送られる。

[0252] 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℃の範囲内であり、さらに好ましくは 11～30℃の範囲内である。

[0253] 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%の範囲内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ね、剥離張力によるツレや縦スジが発生しやすいため、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。

[0254] ウェブの残留溶媒量は下記式（Z）で定義される。

[0255] 式（Z）

$$\text{残留溶媒量（\%）} = (\text{ウェブの加熱処理前質量} - \text{ウェブの加熱処理後質量}) / (\text{ウェブの加熱処理後質量}) \times 100$$

なお、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。

[0256] 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の範囲内であるが、剥離の際に皺が入りやすい場合、190 N/m以下の張力で剥離することが好ましい。

[0257] 本発明においては、当該金属支持体上の剥離位置における温度を－50～40℃の範囲内とするのが好ましく、10～40℃の範囲内がより好ましく、15～30℃の範囲内とするのが最も好ましい。

[0258] （5）乾燥及び延伸工程

乾燥工程は予備乾燥工程、本乾燥工程に分けて行うこともできる。

[0259] （予備乾燥工程）

金属支持体から剥離して得られたウェブを乾燥させる。ウェブの乾燥は、ウェブを、上下に配置した多数のローラーにより搬送しながら乾燥させてもよいし、テンター乾燥機のようにウェブの両端部をクリップで固定して搬送しながら乾燥させてもよい。

[0260] ウェブを乾燥させる手段は特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ローラー、マイクロ波等で行うことができるが、簡便さの点で、熱風で行うことが好ましい。

[0261] ウェブの乾燥工程における乾燥温度は好ましくはフィルムのガラス転移点－5℃以下、100℃以上で10分以上60分以下の熱処理を行うことが効果的である。乾燥温度は100～200℃の範囲内、更に好ましくは110～160℃の範囲内で乾燥が行われる。

[0262] （延伸工程）

本発明に係るセルロースアセテートフィルムは、MD方向及び／又はTD

方向に延伸することが好ましく、少なくともテンター延伸装置によって、TD方向に延伸して製造することが好ましい。

[0263] 当該延伸は、一軸延伸又は二軸延伸とすることができ、二軸延伸には、一方向に延伸し、もう一方の方向の張力を緩和して収縮させる態様も含まれる。

[0264] 本発明に係るアクリルフィルムは延伸後の膜厚が20～60 μ mの範囲内になるように、又セルロースアセテートフィルムは、延伸後の膜厚が20～60 μ mの範囲内となるようにMD方向及び／又はTD方向に、好ましくはTD方向に、フィルムのガラス転移温度を T_g としたときに、($T_g + 15$)～($T_g + 50$) $^{\circ}$ Cの温度範囲内で延伸することが好ましい。上記温度範囲内で延伸すると、リターデーションの調整がしやすく、また延伸応力を低下できるのでヘイズが低くなる。また、破断の発生を抑制し、平面性、フィルム自身の着色性に優れた偏光板保護フィルムが得られる。延伸温度は、($T_g + 20$)～($T_g + 40$) $^{\circ}$ Cの範囲内で行うことが好ましい。

[0265] なお、ここでいうガラス転移温度 T_g とは、市販の示差走査熱量測定器を用いて、昇温速度20 $^{\circ}$ C／分で測定し、JIS K 7121 (1987)に従い求めた中間点ガラス転移温度(T_{mg})である。

[0266] 具体的な光学フィルムのガラス転移温度 T_g の測定方法は、JIS K 7121 (1987)に従って、セイコーインスツル(株)製の示差走査熱量計DSC 220を用いて測定する。

[0267] 本発明に係るアクリルフィルムは、TD方向の元幅に対して、1.05～1.5倍の範囲内で延伸することが好ましい。上記範囲内で延伸することによって、平面性を向上するとともに、寸法変化の挙動を所望の範囲内に制御することができる。

[0268] また、本発明に係るセルロースアセテートフィルムは、ウェブを少なくともTD方向に1.1倍以上延伸することが好ましい。延伸の範囲は、元幅に対して1.1～1.5倍の範囲内であることが好ましく、1.05～1.3倍の範囲内であることがより好ましい。上記範囲内であれば、フィルム中の

分子の移動が大きく、所望の位相差値が得られるばかりではなく、フィルムの寸法変化の挙動を所望の範囲内に制御することができる。

[0269] さらに、当該延伸は製膜した後残留溶剂量が40質量%以上であるときに該フィルムをMD方向に延伸を開始することが好ましく、残留溶剂量が40質量%未満であるときにTD方向に延伸することが好ましい。

[0270] MD方向に延伸するために、剥離張力を130N/m以上で剥離することが好ましく、特に好ましくは150～170N/mの範囲内である。剥離後のウェブは高残留溶剤状態であるため、剥離張力と同様の張力を維持することで、MD方向への延伸を行うことができる。ウェブが乾燥し、残留溶剂量が減少するに従って、MD方向への延伸率は低下する。

[0271] なお、MD方向の延伸倍率は、ベルト支持体の回転速度とテンター運転速度から算出できる。

[0272] TD方向に延伸するには、例えば、特開昭62-46625号公報に示されているような乾燥全工程あるいは一部の工程を幅方向にクリップ又はピンでウェブの幅両端を幅保持しつつ乾燥させる方法（テンター方式と呼ばれる）、中でも、クリップを用いるテンター方式、ピンを用いるピンテンター方式が好ましく用いられる。

[0273] 本発明に係るセルロースアセテートフィルムは延伸することにより必然的にリターデーションを有するが、面内リターデーション値 R_o 、及び厚さ方向のリターデーション値 R_t は自動複屈折率計アクソスキャン（Axo Scan Mueller Matrix Polarimeter：アクソメトリックス社製）を用いて、23℃・55%RHの環境下、590nmの波長において、三次元屈折率測定を行い、得られた屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z から算出することができる。

[0274] 本発明に係るセルロースアセテートフィルムは、下記式（i）及び（ii）で定義される面内方向のリターデーション値 R_o が40～60nmの範囲内であり、厚さ方向のリターデーション値 R_t が100～140nmの範囲内であることが、VAモード型液晶表示装置の視認性を向上する観点から好ま

しい。セルロースアセテートフィルムは、少なくとも前記TD方向に延伸倍率を調整しながら延伸することで、上記リターデーション値の範囲内に調整することができる。

[0275] 式(i) : $R_o = (n_x - n_y) \times d \text{ (nm)}$

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

〔式(i)及び式(ii)において、 n_x は、フィルムの面内方向において屈折率が最大になる方向xにおける屈折率を表す。 n_y は、フィルムの面内方向において、前記方向xと直交する方向yにおける屈折率を表す。 n_z は、フィルムの厚さ方向zにおける屈折率を表す。 d は、フィルムの厚さ(nm)を表す。〕

〈ベンディング工程〉

本発明に係るセルロースアセテートフィルムは、環境の温湿度の雰囲気を変動させた直後の寸法変化の速度を調整するために、ウェブを延伸し、次いでドライヤーゾーンで乾燥する工程において、当該ドライヤーゾーンが、130～150℃の範囲内の温度に保持され、かつドライヤーゾーン内に、搬送ローラーによって当該ウェブのA面と対向するB面が交互に内側になるように曲げるベンディング工程を有し、当該ベンディング工程が、当該ウェブを曲げた時の半径をa(mm)としたとき、 $1/a$ の値が 0.035 mm^{-1} ～ 0.050 mm^{-1} の範囲内とし、かつ、ベンディングを50回以上120回未満繰り返しながら行うことによって乾燥されることが好ましい。

[0276] 本発明に好ましい上記ベンディング処理について図を用いて説明する。ただし、これに限定されるものではない。

[0277] 図9は、本発明に好ましく適用できるベンディング処理装置の模式図である。

[0278] ダイス101よりドープ液が金属支持体102上に流延され、駆動ローラー103により連続的に金属支持体上で乾燥され、ウェブ（金属支持体上に流延した以降のドープ膜の呼び方をウェブとする）を形成する。ウェブは残留溶媒量が所望の値になるように乾燥され、剥離点104においてフィルム

状に剥離された後、予備乾燥、延伸処理（不図示）が施され、ベンディングゾーン106に搬送されて、多数の搬送ローラー105によりA面（ウェブが金属支持体に接する面とは反対の面）、B面（ウェブが金属支持体に接する面）が交互に搬送ローラー105の内側になるように搬送され連続的にベンディング処理が繰り返される。該ベンディング処理は吸気口107及び排気口108を有するベンディングゾーン106内で行われ、フィルムが所望の雰囲気温度でベンディングされるように調整される。

- [0279] 搬送ローラーの径は、90～108mmの範囲内が好ましく、各ローラー間は1800mm程度が好ましい。フィルムを曲げた時の半径を a （mm）としたとき $1/a$ の値が $0.035\text{ mm}^{-1} \sim 0.050\text{ mm}^{-1}$ の範囲内となるようにローラー径を決定すればよい。
- [0280] ベンディングゾーン106では、温度調整された熱風が吸気口107より導入され、ベンディングゾーン106内を一定の雰囲気温度に保ち、排気口108より排気される。ベンディングゾーン106内の雰囲気温度を調整するには、他に赤外線、加熱ローラー等で行っても良いが、簡便さの点で熱風で行うのが好ましい。また、乾燥装置内の雰囲気を、空気とするのもよいが、窒素ガスや炭酸ガス、アルゴン等の不活性ガス雰囲気で行ってもよい。
- [0281] 本発明に係るセルロースアセテートフィルムのベンディング処理時の雰囲気温度は、130～150℃の範囲内であることが好ましく、135～150℃の範囲内が本発明の効果をj得るうえでより好ましい。
- [0282] 本発明に係るセルロースアセテートフィルムの曲げの回数は、50回以上120回未満繰り返すことが好ましく、70回以上100回以下繰り返すことがより好ましい。フィルムの折り曲げの間隔は、1秒～1分の範囲内で行われることが好ましく、2～30秒の範囲内で行われることがより好ましい。
- [0283] 本発明に係るセルロースアセテートフィルムの搬送速度は、10～150m／分の範囲内で行うことが好ましく、15～100m／分の範囲内で行うことが生産性や破断の点でより好ましい。

[0284] 〈冷却工程〉

本発明に係るアクリルフィルムは、環境の温湿度の雰囲気を変動させた直後の寸法変化の速度を調整するために、ウェブをドライヤーゾーンで乾燥する工程に、さらに前記ウェブが当該ドライヤーゾーンを出た後に、 $50\sim100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の範囲内の速度でウェブを冷却する冷却工程によって形成されることが好ましい。

[0285] 延伸したウェブをドライヤーゾーンで乾燥する工程の後に、 $50\sim100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の範囲内の速度でウェブを冷却する冷却工程を加えて形成することにより、フィルムの分子鎖の状態を密にして、フィルムの含有できる水分量を調整し、また水分を含有したフィルムの収縮割合を効果的に制御できて、好ましい。冷却速度は $70\sim90^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の範囲内の速度であることがより好ましい。

[0286] ウェブを冷却するには、例えば図9における冷却ゾーン109を上記乾燥工程であるベンディングゾーン106の後に接続して設けることが好ましい。

[0287] ウェブを冷却する手段は特に制限なく、一般的に冷風ノズル、冷却ローラー等を用いることで行うことができるが、簡便さの点で、上記冷却ゾーン内でウェブを搬送しながら、ウェブに冷風を冷風ノズルから吹き付けて行うことが好ましい。その際ウェブの両面に冷風を吹き付けることが、精度よくウェブを冷却できるため、好ましい。

[0288] 〈ナーリング加工〉

所定の熱処理又は冷却処理の後、巻き取り前にスリッターを設けて端部を切り落とすことが良好な巻姿を得るため好ましい。更に、幅手両端部にはナーリング加工をすることが好ましい。

[0289] ナーリング加工は、加熱されたエンボスローラーを押し当てることにより形成することができる。エンボスローラーには細かな凹凸が形成されており、これを押し当てることでフィルムに凹凸を形成し、端部を嵩高くすることができる。

[0290] 本発明の位相差フィルムの幅手両端部のナーリングの高さは4～20 μm の範囲内、幅5～20 mmの範囲内が好ましい。

[0291] また、本発明においては、上記のナーリング加工は、フィルムの製膜工程において乾燥終了後、巻き取りの前に設けることが好ましい。

[0292] (6) 巻取り工程

ウェブ中の残留溶媒量が2質量%以下となってからフィルムとして巻取る工程であり、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できる。

[0293] 巻取り方法は、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。

[0294] [保護フィルムの物性]

(ヘイズ)

本発明に係る保護フィルムは、ヘイズが1%未満であることが好ましく、0.5%未満であることがより好ましい。ヘイズを1%未満とすることにより、フィルムの透明性がより高くなり、光学フィルムとしてより用いやすくなるという利点がある。

[0295] (平衡含水率)

本発明に係る保護フィルムは、25℃、相対湿度60%における平衡含水率が4%以下であることが好ましく、3%以下であることがより好ましい。平衡含水率を4%以下とすることにより、湿度変化に対応しやすく、光学特性や寸法がより変化しにくく好ましい。

[0296] (フィルム長、幅)

本発明の保護フィルムは、長尺であることが好ましく、具体的には、100～10000 m程度の長さであることが好ましく、ロール状に巻き取られる。また、本発明の保護フィルムの幅は1 m以上であることが好ましく、更に好ましくは1.4 m以上であり、特に1.4～4 mであることが好ましい。

[0297] 《偏光板》

本発明の偏光板は、偏光子が活性線硬化型接着剤層を介して本発明に係るフィルム A 及びフィルム B で挟持されている偏光板であることが特徴である。

[0298] 本発明の偏光板が視認側の偏光板として用いられる場合は、フィルム A の視認側に、防眩層あるいはクリアハードコート層、反射防止層、帯電防止層、防汚層等を設けることが好ましい。

[0299] 〔偏光子〕

本発明に係る偏光板の主たる構成要素である偏光子は、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子は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムである。ポリビニルアルコール系偏光フィルムには、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。

[0300] 偏光子としては、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偏光子が用いられ得る。偏光子の膜厚は $2 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内が好ましく、特に $2 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0301] また、特開 2003-248123 号公報、特開 2003-342322 号公報等に記載のエチレン単位の含有量 1~4 モル%、重合度 2000~4000、ケン化度 99.0~99.99 モル%のエチレン変性ポリビニルアルコールも好ましく用いられる。中でも、熱水切断温度が $66 \sim 73^\circ\text{C}$ であるエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムが好ましく用いられる。このエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムを用いた偏光子は、偏光性能及び耐久性能に優れているうえに、色まだらが少なく、大型液晶表示装置に特に好ましく用いられる。

[0302] 〔積層フィルム型の偏光子〕

また、本発明の偏光板は薄膜であることから、偏光子の厚さは $2 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲内であることが、偏光板の強度と薄膜化を両立する観点から特に好

ましい。

[0303] このような薄膜の偏光子としては、特開2011-100161号公報、特許第4691205号公報、特許4751481号公報、特許第4804589号公報に記載の方法で、積層フィルム型の偏光子を作製することが好ましい。

[0304] 一例として、以下の工程によって製造される薄膜の積層フィルム型の偏光子（偏光性積層フィルム）を用いることが、本発明の効果である表示ムラと密着性が改善でき、特に好ましい。

[0305] （偏光性積層フィルムの製造方法）

本発明に係る偏光性積層フィルムの製造方法は下記工程を含む。

（a）熱可塑性樹脂にゴム成分が分散されてなる基材フィルム的一方の面にポリビニルアルコール系樹脂層を形成して積層フィルムを得る積層工程、

（b）積層フィルムを一軸延伸して延伸フィルムを得る延伸工程、

（c）延伸フィルムのポリビニルアルコール系樹脂層を二色性色素で染色して、染色フィルムを得る染色工程、

（d）染色フィルムのポリビニルアルコール系樹脂層を、架橋剤を含む溶液に浸漬して偏光子層を形成し、架橋フィルムを得る架橋工程、及び

（e）架橋フィルムを乾燥する乾燥工程

以下、各工程を説明すると、

（a）積層工程

本工程では、熱可塑性樹脂にゴム成分が分散（ブレンド分散）されてなるフィルムを基材フィルムとして、その一方の面にポリビニルアルコール系樹脂層を形成して積層フィルムを得る。

[0306] （基材フィルム）

基材フィルムのベースとなる熱可塑性樹脂は、透明性、機械的強度、熱安定性、延伸性などに優れる熱可塑性樹脂であることが好ましい。このような熱可塑性樹脂の具体例を挙げれば、例えば、鎖状ポリオレフィン系樹脂；環状ポリオレフィン系樹脂；（メタ）アクリル系樹脂；ポリエステル系樹脂；

セルロースエステル系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；ポリビニルアルコール系樹脂；酢酸ビニル系樹脂；ポリアリレート系樹脂；ポリスチレン系樹脂；ポリエーテルスルホン系樹脂；ポリスルホン系樹脂；ポリアミド系樹脂；ポリイミド系樹脂；及びこれらの混合物又は共重合物などが挙げられる。

[0307] 熱可塑性樹脂に分散されるゴム成分はゴム弾性を有する樹脂成分であり、通常、ゴム粒子として熱可塑性樹脂中に均一に分散される。ゴム成分を混合分散させることにより、基材フィルム、ひいては延伸フィルムの引き裂き強度を向上させることができる。ゴム成分は、ゴム弾性を有する樹脂である限り特に制限されないが、熱可塑性樹脂との相溶性の観点から、用いる熱可塑性樹脂と同種あるいは類似の樹脂から構成されることが好ましい。

[0308] 例えば、熱可塑性樹脂が鎖状ポリオレフィン系樹脂である場合、ゴム成分は、エチレン及び α -オレフィンから選択される2種以上のモノマーの共重合体であることができる。この場合において、当該共重合体を構成する各モノマーの含有量（重合比率）は、90質量%未満であることが好ましく、80質量%未満であることがより好ましい。

[0309] 熱可塑性樹脂が（メタ）アクリル系樹脂である場合、相溶性の観点から、ゴム成分としてゴム弾性を有するアクリル系重合体を含有することが好ましい。アクリル系重合体は、アクリル酸アルキルを主体とする重合体であるのがよく、アクリル酸アルキルの単独重合体であってもよいし、アクリル酸アルキル50質量%以上と他のモノマー50質量%以下との共重合体であってもよい。

[0310] ゴム成分の配合量は、好ましくは熱可塑性樹脂の5～50質量%であり、より好ましくは10～45質量%である。ゴム成分の配合量が少なすぎると、十分な引き裂き強度向上効果が得られにくい傾向にあり、ゴム成分の配合量が多すぎると、基材フィルムの取扱い性が低下する傾向にある。

[0311] ゴム成分の熱可塑性樹脂への分散方法は特に限定されず、例えば別々に作製した熱可塑性樹脂とゴム成分（ゴム粒子）をプラストミル等で混練して分散させる方法や、熱可塑性樹脂調製時に同じ反応容器内でゴム成分も調製し

てゴム成分が分散された熱可塑性樹脂を得るリアクターブレンド法などを挙げることができる。リアクターブレンド法は、ゴム成分の分散程度を向上させるうえで有利である。

[0312] (ポリビニルアルコール系樹脂層)

ポリビニルアルコール系樹脂層を形成するポリビニルアルコール系樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール樹脂及びその誘導体が挙げられる。ポリビニルアルコール樹脂の誘導体としては、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタールなどの他、ポリビニルアルコール樹脂をエチレン、プロピレン等のオレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸のアルキルエステル、アクリルアミドなどで変性したものが挙げられる。これらの中でも、ポリビニルアルコール樹脂を用いるのが好ましい。

[0313] ポリビニルアルコール系樹脂は、完全ケン化品であることが好ましい。ケン化度の範囲は、好ましくは80.0～100.0モル%の範囲内であり、より好ましくは90.0～99.5モル%の範囲内であり、さらに好ましくは94.0～99.0モル%の範囲内である。

[0314] 上述のポリビニルアルコール系樹脂には、必要に応じて、可塑剤、界面活性剤等の添加剤が添加されてもよい。可塑剤としては、ポリオール及びその縮合物などを用いることができ、例えばグリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどが例示される。添加剤の配合量は特に制限されないが、ポリビニルアルコール系樹脂の20質量%以下とするのが好適である。

[0315] ポリビニルアルコール系樹脂溶液を基材フィルムに塗工する方法としては、ワイヤーバーコーティング法、リバースコーティング、グラビアコーティング等のロールコーティング法、スピンコーティング法、スクリーンコーティング法、ファウンテンコーティング法、ディッピング法、スプレー法などの公知の方法から適宜選択できる。乾燥温度は、例えば50～200℃の範囲内であり、好ましくは60～150℃の範囲内である。乾燥時間は、例え

ば2～20分の範囲内である。

[0316] 積層フィルムにおけるポリビニルアルコール系樹脂層の厚さは、3 μm 以上50 μm 以下が好ましく、5 μm 以上45 μm 以下がより好ましい。3 μm 以下であると延伸後に薄くなりすぎて染色性が著しく悪化してしまい、50 μm を超えると、得られる偏光性積層フィルムが厚くなる。

[0317] 本発明に用いる偏光子としてのポリビニルアルコール系樹脂層の厚さは、薄膜化と偏光子としての強度、柔軟性の観点から、下記延伸処理後の膜厚として2～15 μm の範囲内であることが好ましい。

[0318] (b) 延伸工程

本工程は、基材フィルム及びポリビニルアルコール系樹脂層を備える積層フィルムを一軸延伸して延伸フィルムを得る工程である。積層フィルムの延伸倍率は、所望する偏光特性に応じて適宜選択することができるが、好ましくは積層フィルムの元長に対して5倍超17倍以下であり、より好ましくは5倍超8倍以下である。

[0319] 延伸は、積層フィルムの長手方向（フィルム搬送方向）に延伸を行う縦延伸であることが好ましい。縦延伸方式としては、ローラー間延伸方法、圧縮延伸方法、テンターを用いた延伸方法などが挙げられる。なお、一軸延伸は、縦延伸処理に限定されることはなく、斜め延伸等であってもよい。

[0320] (c) 染色工程

本工程は、延伸フィルムのポリビニルアルコール樹脂層を、二色性色素で染色して染色フィルムを得る工程である。二色性色素としては、例えば、ヨウ素や有機染料などが挙げられる。有機染料としては、例えば、レッドBR、レッドLR、レッドR、ピンクLB、ルビンBL、ボルドーGS、スカイブルーLG、レモンイエロー、ブルーBR、ブルー2R、ネイビーRY、グリーンLG、バイオレットLB、バイオレットB、ブラックH、ブラックB、ブラックGSP、イエロー3G、イエローR、オレンジLR、オレンジ3R、スカーレットGL、スカーレットKGL、コンゴーレッド、ブリリアントバイオレットBK、スプラブルーG、スプラブルーGL、スプラオレンジ

GL、ダイレクトスカイブルー、ダイレクトファーストオレンジS、ファーストブラックなどが使用できる。これらの二色性物質は、1種のみを単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0321] 二色性色素としてヨウ素を使用する場合、染色効率をより一層向上できることから、さらにヨウ化物を、ヨウ素を含有する染色溶液に添加することが好ましい。このヨウ化物としては、例えば、ヨウ化カリウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化亜鉛、ヨウ化アルミニウム、ヨウ化鉛、ヨウ化銅、ヨウ化バリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化スズ、ヨウ化チタンなどが挙げられる。

[0322] (d) 架橋工程

本工程は、二色性色素で染色させて得られた染色フィルムのポリビニルアルコール系樹脂層に対して架橋処理を行い、ポリビニルアルコール系樹脂層を偏光子層とする架橋フィルムを得る工程である。架橋工程は、例えば架橋剤を含む溶液（架橋溶液）中に染色フィルムを浸漬することにより行うことができる。架橋剤としては、従来公知の物質を使用することができる。例えば、ホウ酸、ホウ砂等のホウ素化合物や、グリオキザール、グルタルアルデヒドなどが挙げられる。これらは1種のみを単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0323] (e) 乾燥工程

得られた架橋フィルムは、通常、洗浄を行った後、乾燥される。これにより偏光性積層フィルムが得られる。洗浄は、イオン交換水、蒸留水などの純水に架橋フィルムを浸漬することにより行うことができる。水洗浄温度は、通常3～50℃の範囲内、好ましくは4～20℃の範囲内である。浸漬時間は、通常2～300秒間の範囲内、好ましくは5～240秒間の範囲内である。洗浄は、ヨウ化物溶液による洗浄処理と水洗浄処理とを組み合わせてもよく、適宜にメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、プロパノール等の液体アルコールを配合した溶液を用いることもできる。

[0324] 乾燥方法としては、任意の適切な方法（例えば、自然乾燥、送風乾燥、加熱乾燥）を採用しうる。例えば、加熱乾燥の場合の乾燥温度は、通常20～95℃の範囲内であり、乾燥時間は、通常1～15分間程度である。

[0325] 偏光性積層フィルムは、二色性色素が吸着配向されたポリビニルアルコール系樹脂層からなる偏光子層を備えるものであり、これ自体偏光板として用いることができる。本発明の好ましい実施態様としては、上記工程によって偏光性積層フィルムを形成した後、当該偏光性積層フィルムの前記ポリビニルアルコール層を基材フィルムから剥離することによって、当該ポリビニルアルコール層を本発明に係る偏光子として用いることである。本発明の方法によれば、偏光子層の厚さを15μm以下にすることが可能であるため、薄型の偏光子を得ることができる。また、本発明に用いられる偏光子は、偏光性能及び耐久性にも優れる。

[0326] [活性線硬化型接着剤]

本発明に係る偏光板においては、上記説明した保護フィルムであるアクリルフィルムと偏光子、及びセルロースアセテートフィルムと偏光子のとは、活性線硬化型接着剤により貼合されていることを特徴とする。

[0327] また活性線硬化型接着剤は、下記紫外線硬化型接着剤を用いることが好ましい。

[0328] 本発明においては、保護フィルムと偏光子との貼合に紫外線硬化型接着剤を適用することにより、薄膜でも強度が高く、平面性に優れた偏光板特性を得ることができる。

[0329] [紫外線硬化型接着剤の組成]

偏光板用の紫外線硬化型接着剤組成物としては、光ラジカル重合を利用した光ラジカル重合型組成物、光カチオン重合を利用した光カチオン重合型組成物、並びに光ラジカル重合及び光カチオン重合を併用したハイブリッド型組成物が知られている。

[0330] 光ラジカル重合型組成物としては、特開2008-009329号公報に記載のヒドロキシ基やカルボキシ基等の極性基を含有するラジカル重合性化

合物及び極性基を含有しないラジカル重合性化合物を特定割合で含む組成物)等が知られている。特に、ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物であることが好ましい。ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物の好ましい例には、(メタ)アクリロイル基を有する化合物が含まれる。(メタ)アクリロイル基を有する化合物の例には、N置換(メタ)アクリルアミド系化合物、(メタ)アクリレート系化合物などが含まれる。(メタ)アクリルアミドは、アクリアミド又はメタクリアミドを意味する。

[0331] また、光カチオン重合型組成物としては、特開2011-028234号公報に開示されているような、(α)カチオン重合性化合物、(β)光カチオン重合開始剤、(γ)380nmより長い波長の光に極大吸収を示す光増感剤、及び(δ)ナフタレン系光増感助剤の各成分を含有する紫外線硬化型接着剤組成物が挙げられる。ただし、これ以外の紫外線硬化型接着剤が用いられてもよい。

[0332] (前処理工程)

前処理工程は、保護フィルムの、偏光子との接着面に易接着処理を行う工程である。偏光子の両面のそれぞれに保護フィルムであるフィルムA及びフィルムBを接着させる場合は、それぞれの保護フィルムの、偏光子との接着面に易接着処理を行う。易接着処理としては、コロナ処理、プラズマ処理等が挙げられる。

[0333] (紫外線硬化型接着剤の塗布工程)

紫外線硬化型接着剤の塗布工程としては、偏光子と保護フィルムとの接着面のうち少なくとも一方に、上記紫外線硬化型接着剤を塗布する。偏光子又は保護フィルムの表面に直接、紫外線硬化型接着剤を塗布する場合、その塗布方法に特段の限定はない。例えば、ドクターブレード、ワイヤーバー、ダイコーター、カンマコーター、グラビアコーター等、種々の湿式塗布方式が利用できる。また、偏光子と保護フィルムの間に、紫外線硬化型接着剤を流延させたのち、ローラー等で加圧して均一に押し広げる方法も利用できる。

[0334] (貼合工程)

上記の方法により紫外線硬化型接着剤を塗布した後は、貼合工程で処理される。この貼合工程では、例えば、先の塗布工程で偏光子の表面に紫外線硬化型接着剤を塗布した場合、そこに保護フィルムが重ね合わされる。また、はじめに保護フィルムの表面に紫外線硬化型接着剤を塗布する方式の場合には、そこに偏光子が重ね合わされる。また、偏光子と保護フィルムの間に紫外線硬化型接着剤を流延させた場合は、その状態で偏光子と保護フィルムとが重ね合わされる。そして、通常は、この状態で両面の保護フィルム側から加圧ローラー等で挟んで加圧することになる。加圧ローラーの材質は、金属やゴム等を用いることが可能である。両面に配置される加圧ローラーは、同じ材質であってもよいし、異なる材質であってもよい。

[0335] (硬化工程)

硬化工程では、未硬化の紫外線硬化型接着剤に紫外線を照射して、カチオン重合性化合物（例えば、エポキシ化合物やオキセタン化合物）やラジカル重合性化合物（例えば、アクリレート系化合物、アクリルアミド系化合物等）を含む紫外線硬化型接着剤層を硬化させ、紫外線硬化型接着剤を介して重ね合わせた偏光子と保護フィルム、あるいは偏光子と位相差フィルムとを接着させる。偏光子の片面に保護フィルムを貼合する場合、活性エネルギー線は、偏光子側又は保護フィルム側のいずれから照射してもよい。また、偏光子の両面に保護フィルム及び位相差フィルムを貼合する場合、偏光子の両面にそれぞれ紫外線硬化型接着剤を介して保護フィルム及び位相差フィルムを重ね合わせた状態で、紫外線を照射し、両面の紫外線硬化型接着剤を同時に硬化させるのが有利である。

[0336] 紫外線の照射条件は、本発明に適用する紫外線硬化型接着剤を硬化しうる条件であれば、任意の適切な条件を採用できる。紫外線の照射量は積算光量で $50 \sim 1500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲内であることが好ましく、 $100 \sim 500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲内であるのがさらに好ましい。

[0337] 偏光板の製造工程を連続ラインで行う場合、ライン速度は、接着剤の硬化

時間によるが、好ましくは $1 \sim 500 \text{ m/min}$ の範囲内、より好ましくは $5 \sim 300 \text{ m/min}$ の範囲内、さらに好ましくは $10 \sim 100 \text{ m/min}$ の範囲内である。ライン速度が 1 m/min 以上であれば、生産性を確保することができ、又は保護フィルムAへのダメージを抑制することができ、耐久性に優れた偏光板を作製することができる。また、ライン速度が 500 m/min 以下であれば、紫外線硬化型接着剤の硬化が十分となり、目的とする硬度を備え、接着性に優れた紫外線硬化型接着剤層を形成することができる。

[0338] 《液晶表示装置》

上記本発明に係る保護フィルムを貼合した偏光板を液晶表示装置に用いることによって、種々の視認性に優れた本発明の液晶表示装置を作製することができる。

[0339] 本発明の偏光板は、STN、TN、OCB、HAN、VA（MVA、PVA）、IPS、OCBなどの各種駆動方式の液晶表示装置に用いることができる。好ましくはVA（MVA、PVA）型液晶表示装置である。

[0340] 液晶表示装置には、通常視認側の偏光板とバックライト側の偏光板の2枚の偏光板が用いられるが、本発明の偏光板を両方の偏光板として用いることも好ましく、片側の偏光板として用いることも好ましい。特に本発明の偏光板は外部環境に直接触れる視認側の偏光板として用いることが好ましく、その際は、本発明に係るアクリルフィルムが視認側に配置され、本発明に係るセルロースアセテートフィルムが、位相差フィルムとして液晶セル側に配置されることが好ましい。

[0341] また、バックライト側の偏光板は本発明以外の偏光板を用いることもでき、その場合は偏光子の両面を、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、KC5UX、KC4UX、KC8UCR3、KC4SR、KC4BR、KC4CR、KC4DR、KC4FR、KC4KR、KC8UY、KC6UY、KC4UY、KC4UE、KC8UE、KC8UY-HA、KC2UA、KC4UA、KC6UAKC、2

UAH、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R02、フジタックR06、以上富士フイルム（株）製等）を貼合した偏光板が好ましく用いられる。

[0342] また、バックライト側の偏光板として、偏光子の液晶セル側に本発明に係るセルロースアセテートフィルムを用い、反対側の面に上記市販のセルロースエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、又はシクロオレフィンポリマーフィルムを貼合した偏光板も好ましく用いることができる。

[0343] 本発明の偏光板を用いることで、特に画面が30型以上の大画面の液晶表示装置であっても、表示ムラ、正面コントラストなど視認性に優れた液晶表示装置を得ることができる。

[0344] また、本発明の偏光板は液晶表示装置以外にも有機エレクトロルミネッセンス表示装置にも好ましく用いることができる。

実施例

[0345] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、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。

[0346] 実施例1

＜フィルムA及びフィルムBの作製＞

〔フィルムA-101の作製〕

下記の方法に従って、アクリル樹脂を含有するフィルムであるフィルムA-101を作製した。

[0347] （微粒子分散希釈液の調製）

10質量部のアエロジル972V（日本アエロジル社製、一次平均粒子径：16nm、見掛け比重90g/L）と、90質量部のエタノールとをディゾルバーで30分間攪拌混合した後、高圧分散機であるマントンゴーリンを用いて分散させて、微粒子分散液を調製した。

[0348] 得られた微粒子分散液に、88質量部のジクロロメタンを攪拌しながら投入し、ディゾルバーで30分間攪拌混合して、希釈した。得られた溶液をアドバンテック東洋社製ポリプロピレンwindカートリッジフィルターTCW-PPS-1Nで濾過して、微粒子分散希釈液を得た。

[0349] (インライン添加液の調製)

紫外線吸収剤として15質量部のチヌビン928(BASFジャパン社製)と、100質量部のジクロロメタンとを密閉容器に投入し、加熱攪拌して完全に溶解させた後、濾過した。得られた溶液に、36質量部の前記微粒子分散希釈液を攪拌しながら加えて30分間さらに攪拌した後、6質量部のアクリル樹脂：ダイヤナールBR85((三菱レイヨン社製、Mw:280000)を攪拌しながら加えて60分間さらに攪拌した。得られた溶液を、日本精線(株)製ファインメットNFで濾過して、インライン添加液を得た。濾材は、公称濾過精度20 μ mのものを用了。

[0350] (ドープ1の調製)

下記成分を密閉容器に投入し、加熱及び攪拌しながら完全に溶解させた。得られた溶液を安積濾紙(株)製の安積濾紙No.24で濾過して、主ドープ1を得た。

[0351] 〈主ドープ1の組成〉

アクリル樹脂1：ダイヤナールBR85(三菱レイヨン社製、アクリル樹脂 Mw:280000) 85質量部

糖エステル：BzSc(ベンジルサッカロース：化4に記載の化合物g-1～g-4の混合物)、平均エステル置換度=6.0 10質量部

重縮合エステル：一般式(1)で表される重縮合エステルP1

5質量部

メチレンクロライド

360質量部

エタノール

15質量部

100質量部の主ドープ1と、2.5質量部のインライン添加液とを、インラインミキサー(東レ静止型管内混合機Hi-Mixer、SWJ)で十

分に混合して、ドープ1を得た。

[0352] (製膜工程)

得られたドープ1を、ベルト流延装置を用いてステンレスバンド支持体上に、ドープ1の液温度35℃、幅1.7mの条件で、最終膜厚が40μmとなる条件で均一に流延させた。ステンレスバンド支持体上で、得られたドープ膜中の有機溶媒を、残留溶媒量が100質量%になるまで蒸発させてウェブを形成した後、ステンレスバンド支持体からウェブを剥離した。得られたウェブを、110℃でさらに10分予備乾燥させた後、ウェブをテンターで、160℃の条件でTD方向の元幅に対して1.5倍に延伸した。延伸開始時のウェブの残留溶剂量は2.0質量%であった。テンターで延伸後、130℃で5分間緩和を行った後、図9で示す乾燥機（ベンディングゾーン106）によって130℃で15分間搬送しながら、次いで冷却ゾーン109で30℃/minの速度で23℃まで冷却した。得られたフィルムを、2.0m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、長さ4000m、膜厚40μmの長尺のアクリル樹脂を含有するフィルムA-101を得た。

[0353] [フィルムA-102～A-138の作製]

上記フィルムA-101の作製において、冷却工程の有無、冷却ゾーンにおける冷却速度、及び膜厚を変化させた以外は同様にして、表1及び表2に記載の長尺のアクリル樹脂を含有するフィルムA-102～A-138を得た。

[0354] [フィルムB-101の作製]

(微粒子分散希釈液の調製)

10質量部のアエロジルR812（日本アエロジル社製、一次平均粒子径：7nm、見掛け比重50g/L）と、90質量部のエタノールとをディゾルバーで30分間攪拌混合した後、高圧分散機であるマントンゴーリンを用いて分散させて、微粒子分散液を調製した。

[0355] 得られた微粒子分散液に、88質量部のジクロロメタンを攪拌しながら投入し、ディゾルバーで30分間攪拌混合して、希釈した。得られた溶液をアドバンテック東洋社製ポリプロピレンwindカートリッジフィルターTCW-PPS-1Nで濾過して、微粒子分散希釈液を得た。

[0356] (インライン添加液の調製)

100質量部のジクロロメタンに、36質量部の前記作製した微粒子分散希釈液を攪拌しながら加えて30分間さらに攪拌した後、6質量部のジアセチルセルロース(アセチル基置換度2.3、 $M_n=90000$ 、 $M_w=152000$ 、 $M_w/M_n=1.7$)を攪拌しながら加えて60分間さらに攪拌した。得られた溶液を、日本精線(株)製ファインメットNFで濾過して、インライン添加液を得た。濾材は、公称濾過精度 $20\mu m$ のものを用了。

[0357] (ドープ2の調製)

下記成分を密閉容器に投入し、加熱及び攪拌しながら完全に溶解させた。得られた溶液を安積濾紙(株)製の安積濾紙No. 24で濾過して、主ドープ2を得た。

[0358] 〈主ドープ2の組成〉

ジアセチルセルロース1(アセチル基置換度:2.35、 $M_n=90000$ 、 $M_w=152000$ 、 $M_w/M_n=1.7$) 81質量部

多価アルコールエステル(一般式(2)で表される化合物):例示化合物2-10 2質量部

糖エステル;BzSc(ベンジルサッカロース:化3に記載の化合物a-1~a-4の混合物)、平均エステル置換度=5.5 7質量部

重縮合エステル:一般式(1)で表される重縮合エステル:P8 5質量部

リターデーション調整剤1:下記化合物 3質量部

添加剤A:下記化合物 2質量部

ジクロロメタン 430質量部

メタノール 11質量部

100質量部の主ドープ1と、2.5質量部のインライン添加液とを、インラインミキサー（東レ静止型管内混合機 H i - M i x e r、S W J）で十分に混合して、ドープ2を得た。

[0359] （製膜工程）

得られたドープ2を、ベルト流延装置を用いてステンレスバンド支持体上に、ドープ2の液温度35℃、幅1.95mの条件で、最終膜厚が40 μ mとなる条件で均一に流延させた。ステンレスバンド支持体上で、得られたドープ膜中の有機溶媒を、残留溶媒量が100質量%になるまで蒸発させてウェブを形成した後、ステンレスバンド支持体からウェブを剥離した。得られたウェブを、110℃でさらに10分予備乾燥させた後、ウェブをテンターで、160℃の条件でTD方向の元幅に対して1.2倍に延伸した。延伸開始時のウェブの残留溶剂量は2.0質量%であった。テンターで延伸後、130℃で5分間緩和を行った後、その後、図9で示す乾燥機（ベンディングゾーン106）によって140℃の温度に保持し、かつドライヤーゾーン内に、搬送ローラーによって当該ウェブのA面と対向するB面が交互に内側になるように曲げた時の半径をa（mm）としたとき、 $1/a$ の値が0.040 mm^{-1} となるように搬送ローラーの径及び配置を設定し、80回のベンディングを繰り返して、20m/分の搬送速度でウェブを搬送させた。

[0360] 得られたフィルムを、2.0m幅にスリットし、フィルム両端に幅10mm高さ5 μ m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、長さ4000m、膜厚40 μ mの長尺のジアセチルセルロースを含有するフィルムB-101を得た。

[0361] [フィルムB-102～B-138の作製]

上記フィルムB-101の作製において、ジアセチルセルロースのアセチル基置換度（表中DAC置換度と記す。）、ベンディングゾーンにおける上記 $1/a$ の値、ベンディング回数、及び膜厚を変化させた以外は同様にして、表1及び表2に記載の長尺のフィルムB-102～B-132を得た。

[0362] なお、B-133～B-138については、下記主ドープ3～8をそれぞれ

用いて、B-132の作製と同様にして作製した。

[0363] 〈主ドープ3の組成〉

ジアセチルセルロース1（アセチル基置換度：2.35、 $M_n = 9000$ 、 $M_w = 152000$ 、 $M_w/M_n = 1.7$ ） 85質量部

糖エステル；BzSc（ベンジルサッカロース：化3に記載の化合物a-1～a-4の混合物）、平均エステル置換度＝5.5 10質量部

重縮合エステル：一般式（1）で表される重縮合エステル：P7

2.5質量部

リターデーション調整剤1：下記化合物 2.5質量部

ジクロロメタン 430質量部

エタノール 11質量部

〈主ドープ4の組成〉

ジアセチルセルロース1（アセチル基置換度：2.35、 $M_n = 9000$ 、 $M_w = 152000$ 、 $M_w/M_n = 1.7$ ） 86質量部

多価アルコールエステル（一般式（2）で表される化合物）：例示化合物2-1 1質量部

糖エステル；BzSc（ベンジルサッカロース：化3に記載の化合物a-1～a-4の混合物）、平均エステル置換度＝5.5 10質量部

重縮合エステル：一般式（1）で表される重縮合エステル：P2

2質量部

リターデーション調整剤1：下記化合物 2.2質量部

ジクロロメタン 430質量部

エタノール 11質量部

〈主ドープ5の組成〉

ジアセチルセルロース1（アセチル基置換度：2.35、 $M_n = 9000$ 、 $M_w = 152000$ 、 $M_w/M_n = 1.7$ ） 85質量部

多価アルコールエステル（一般式（2）で表される化合物）：例示化合物2-1 1質量部

糖エステル；B z S c（ベンジルサッカロース：化 3 に記載の化合物 a - 1 ～ a - 4 の混合物）、平均エステル置換度 = 5. 5 1 0 質量部

重縮合エステル：一般式（1）で表される重縮合エステル：P 2

2 質量部

リターデーション調整剤 1：下記化合物 2. 5 質量部

ジクロロメタン 4 3 0 質量部

エタノール 1 1 質量部

〈主ドープ 6 の組成〉

ジアセチルセルロース 1（アセチル基置換度：2. 3 5、M n = 9 0 0 0 0、M w = 1 5 2 0 0 0、M w / M n = 1. 7） 8 5 質量部

多価アルコールエステル（一般式（2）で表される化合物）：例示化合物 2 - 9 1 質量部

糖エステル；B z S c（ベンジルサッカロース：化 3 に記載の化合物 a - 1 ～ a - 4 の混合物）、平均エステル置換度 = 5. 5 1 0 質量部

重縮合エステル：一般式（1）で表される重縮合エステル：P 2

2 質量部

リターデーション調整剤 2：下記化合物 2. 5 質量部

ジクロロメタン 4 3 0 質量部

エタノール 1 1 質量部

〈主ドープ 7 の組成〉

ジアセチルセルロース 1（アセチル基置換度：2. 3 5、M n = 9 0 0 0 0、M w = 1 5 2 0 0 0、M w / M n = 1. 7） 8 7 質量部

多価アルコールエステル（一般式（2）で表される化合物）：例示化合物 2 - 9 1 質量部

糖エステル；B z S c（ベンジルサッカロース：化 3 に記載の化合物 a - 1 ～ a - 4 の混合物）、平均エステル置換度 = 5. 5 1 0 質量部

重縮合エステル：一般式（1）で表される重縮合エステル：P 1

2 質量部

ジクロロメタン 430質量部

エタノール 11質量部

〈主ドーパ8の組成〉

ジアセチルセルロース1（アセチル基置換度：2.35、 $M_n = 9000$ 、 $M_w = 152000$ 、 $M_w/M_n = 1.7$ ） 86質量部

糖エステル；BzSc（ベンジルサッカロース：化3に記載の化合物a-1～a-4の混合物）、平均エステル置換度＝5.5 10質量部

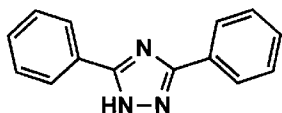
重縮合エステル：一般式（1）で表される重縮合エステル：P2 2質量部

ジクロロメタン 430質量部

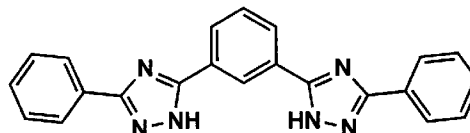
エタノール 11質量部

[化12]

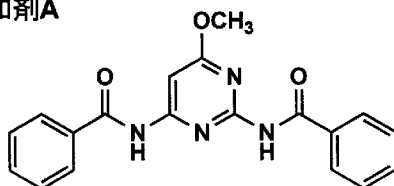
リターデーション調整剤1



リターデーション調整剤2



添加剤A



[0364] <偏光板の作製>

〔偏光子1の作製〕

下記工程によって、薄膜の偏光子を形成するため偏光性積層フィルムを作製し、当該偏光性積層フィルムから、基材フィルムを剥離することによって、薄膜の偏光子を得た。

[0365] （1）基材フィルムの作製

リアクターブレンド法によって、同じ反応容器内で熱可塑性樹脂及びゴム成分を順次調製した。具体的には、チーグラ－・ナッタ型触媒を用いて、第

一工程としてプロピレンモノマーを気相中でフィードしていき、熱可塑性樹脂であるプロピレン単独重合体を製造した。プロピレンモノマーのフィードを止めて反応を停止させた後、その反応容器にそのまま、第二工程としてエチレンモノマーとプロピレンモノマーを気相中でフィードしていき、ゴム成分であるエチレン-プロピレン共重合体を製造し、ゴム成分であるエチレン-プロピレン共重合体が粒子状で分散されたプロピレン単独重合体を得た。共重合体に占めるエチレンユニットの含有量を重合時の物質収支から求めたところ、35質量%であった。また樹脂全体（熱可塑性樹脂及びゴム成分の合計）に占めるエチレンユニットの含有量を高分子ハンドブック（1995年、紀伊国屋書店発行）の第616頁に記載されている方法に従って求め、この値から樹脂全体に占めるエチレン-プロピレン共重合体の含有量を算出したところ、29質量%であった（すなわち、エチレン-プロピレン共重合体の含有量は熱可塑性樹脂の40.8質量%）。

[0366] 得られた混合樹脂を250℃で溶融混練した後、Tダイにて280℃の温度で溶融押出を行い、厚さ100μmの基材フィルムを得た。

[0367] (2) プライマー層の形成

ポリビニルアルコール粉末（日本合成化学工業（株）製「Z-200」、平均重合度1100、平均ケン化度99.5モル%）を95℃の熱水に溶解し、濃度3質量%のポリビニルアルコール水溶液を調製した。得られた水溶液に架橋剤（住友化学（株）製「スミレーズレジジン650」）をポリビニルアルコール粉末6質量部に対して5質量部混合した。得られた混合水溶液を、コロナ処理を施した上記基材フィルムのコロナ処理面上にマイクログラビアコーターを用いて塗工し、80℃で10分間乾燥させることにより、厚み0.2μmのプライマー層を形成した。

[0368] (3) ポリビニルアルコール系樹脂層の形成

ポリビニルアルコール粉末（クラレ（株）製「PVA124」、平均重合度2400、平均ケン化度98.0～99.0モル%）を95℃の熱水に溶解し、濃度8質量%のポリビニルアルコール水溶液を調製した。得られた水

溶液を、上記プライマー層上にリップコーターを用いて塗工し、80℃で2分間、70℃で2分間、次いで60℃で4分間の条件下で乾燥させることにより、基材フィルム上にプライマー層を介してポリビニルアルコール系樹脂層が積層された積層フィルムを作製した。ポリビニルアルコール系樹脂層の厚さは9.8 μm であった。

[0369] (4) 延伸フィルムの作製

上記積層フィルムを160℃の延伸温度で5.8倍に自由端縦一軸延伸し、延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムの厚さは28.5 μm であり、ポリビニルアルコール系樹脂層の厚さは5.0 μm であった。

[0370] (5) 偏光性積層フィルムの作製

上記延伸フィルムを60℃の温浴に60秒間浸漬した後、ヨウ素とヨウ化カリウムとを含む水溶液である30℃の染色溶液に150秒間程度浸漬して、ポリビニルアルコール系樹脂層の染色を行い、次いで10℃の純水で余分なヨウ素液を洗い流した。次に、ホウ酸とヨウ化カリウムとを含む水溶液である76℃の架橋溶液に600秒間浸漬した。その後、10℃の純水で4秒間洗浄し、最後に50℃で300秒間乾燥させることにより、偏光性積層フィルムを得た。この偏光性積層フィルムのポリビニルアルコール系樹脂層を基材フィルムから剥離し、ポリビニルアルコール系樹脂層を偏光子として用いた。

[0371] [紫外線硬化型接着剤液1の調製]

下記の各成分を混合した後、脱泡して、紫外線硬化型接着剤液1を調製した。なお、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートは、50%プロピレンカーボネート溶液として配合し、下記にはトリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートの固形分量を表示した。

[0372] 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート 45質量部

エポリードGT-301 (ダイセル化学社製の脂環式エポキシ樹脂)

40質量部

1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル	1.5 質量部
トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート	2.3 質量部
9, 10-ジブトキシアントラセン	0.1 質量部
1, 4-ジエトキシナフタレン	2.0 質量部
〔偏光板 101 の作製〕	

下記の方法に従って、偏光板 101 を作製した。

[0373] まず、位相差フィルムとして上記作製したフィルム B-101 を使用し、その表面にコロナ放電処理を施した。なお、コロナ放電処理の条件は、コロナ出力強度 2.0 kW、ライン速度 18 m/分とした。次いで、フィルム B-101 のコロナ放電処理面に、上記調製した紫外線硬化型接着剤液 1 を、硬化後の膜厚が約 3 μ m となるようにバーコーターで塗工して紫外線硬化型接着剤層を形成した。得られた紫外線硬化型接着剤層に、上記作製した偏光性積層フィルムの偏光子（厚さ 5 μ m）側を貼合し、その後基材フィルムは剥離した。

[0374] 次いで、上記作製したフィルム A-101 を用い、コロナ放電処理を施した。コロナ放電処理の条件は、コロナ出力強度 2.0 kW、速度 18 m/分とした。

[0375] 次いで、フィルム A-101 のコロナ放電処理面に、上記調製した紫外線硬化型接着剤液 1 を、硬化後の膜厚が約 3 μ m となるようにバーコーターで塗工して紫外線硬化型接着剤層を形成した。

[0376] この紫外線硬化型接着剤層に、フィルム B-101 の片面に貼合された偏光子を貼合して、フィルム A-101/紫外線硬化型接着剤層/偏光子/紫外線硬化型接着剤層/フィルム B-101 が積層された積層体を得た。その際に、フィルム A-101 及びフィルム B-101 の遅相軸と偏光子の吸収軸が互いに直交になるように貼合した。

[0377] この積層体の両面側から、ベルトコンベヤー付き紫外線照射装置（ランプは、フュージョン UV システムズ社製の D バルブを使用）を用いて、積算光量が 750 mJ/cm² となるように紫外線を照射し、それぞれの紫外線硬化

型接着剤層を硬化させ、総膜厚が $91\mu\text{m}$ の偏光板101を作製した。

[0378] 〔偏光板102～偏光板138の作製〕

偏光板101と同様にして、フィルムA-102～A-138及びフィルムB-102～B-138を用いて、それぞれ表1及び表2の構成で、フィルムA／紫外線硬化型接着剤層／偏光子／紫外線硬化型接着剤層／フィルムBである、偏光板102～偏光板138を作製した。

[0379] ≪評価1≫

前記「フィルムの寸法変化率の測定」の方法にのっとり、フィルムA-101～フィルムA-138及びフィルムB-101～フィルムB-138について、それぞれ $L_1\text{MD}$ 、 $L_1\text{TD}$ 、 $L_5\text{MD}$ 、 $L_5\text{TD}$ 、 $L_{30}\text{MD}$ 、及び $L_{30}\text{TD}$ を測定した。測定結果から、 $(L_1\text{MD}-L_5\text{MD})$ 、 $(L_1\text{TD}-L_5\text{TD})$ 、 $(L_5\text{MD}-L_{30}\text{MD})$ 、及び $(L_5\text{TD}-L_{30}\text{TD})$ のそれぞれの値(%)を算出した。

[0380] ≪評価2≫

(液晶表示装置の作製)

市販のVA型液晶表示装置(SONY製40型ディスプレイKLV-40J3000)を用い、液晶セルの視認側に貼合されていた偏光板を剥離し、上記作製した偏光板101～138を、液晶セル側の面にフィルムBが配置されるように貼合して液晶表示装置101～138を作製した。その際作製した偏光板の吸収軸が、あらかじめ貼合されていた偏光板の吸収軸と同一方向となるように貼り合わせて液晶表示装置を作製し、以下の方法によって表示ムラを評価した。

[0381] (表示ムラの評価)

得られた液晶表示装置を、 $50^\circ\text{C}\cdot 90\%\text{RH}$ の恒温恒湿槽に1時間放置した後、 $23^\circ\text{C}\cdot 55\%\text{RH}$ の温湿度環境下に置き、常温で液晶表示装置を黒表示させた状態で、表示画面の4頂点付近の輝度と表示画面中央付近の輝度との差(表示ムラ)を目視観察した。以下の基準で表示ムラを評価した。以下の評価において、○か◎が好ましい。

[0382] ◎：表示ムラが全くない

○：非常に細かく注意すると僅かに表示ムラが認められる

△：4頂点のうち1か所で表示ムラが認められる

×：4頂点のうち3か所以上で表示ムラが認められる

(偏光子密着性の評価)

得られた液晶表示装置を、80℃・90%RHの恒温恒湿槽に1時間放置した後、23℃・55%RHの温湿度環境下に1時間置くことを1サイクルとして、これを50サイクル繰り返して、パネル表面の波打ちや膜剥がれを観察し、フィルムA及びフィルムBと偏光子との密着性を評価した。

[0383] ◎：パネル表面の波打ちや膜剥がれが全くない

○：非常に細かく注意すると僅かにパネル表面に波打ちが認められる

△：パネル表面に明らかに波打ちが認められるが、膜剥がれはない

×：パネル表面に波打ちと膜剥がれが認められる

フィルムA及びフィルムBの構成、偏光板の構成、上記評価結果をまとめて表1及び表2に示す。

[0384]

[表1]

フィルム ／偏光板 No.	フィルムA				フィルムB										パネル の表示 ムラ	偏光子 密着性	備考			
	膜厚 (μm)	冷却 工程	冷却 速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	※1 (%)	※2 (%)	※3 (%)	※4 (%)	主 ドープ	DAC 置換 度	膜厚 (μm)	乾燥 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	1/a (mm^{-1})	※ 回数	※1 (%)				※2 (%)	※3 (%)	※4 (%)
101	40	あり	30	0.01	0.01	0	0	2	2.35	40	140	0.040	80	0.11	0.08	0.02	0.02	×	△	比較例
102	40	あり	50	0.03	0.03	0	0	2	2.35	40	140	0.040	80	0.11	0.08	0.02	0.02	○	○	実施例
103	40	あり	70	0.05	0.05	0.02	0.02	2	2.35	40	140	0.040	80	0.11	0.08	0.02	0.02	◎	◎	実施例
104	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.35	40	140	0.040	80	0.11	0.08	0.02	0.02	◎	◎	実施例
105	40	あり	90	0.15	0.15	0.05	0.05	2	2.35	40	140	0.040	80	0.11	0.08	0.02	0.02	◎	◎	実施例
106	40	あり	100	0.30	0.30	0.10	0.10	2	2.35	40	140	0.040	80	0.11	0.08	0.02	0.02	○	○	実施例
107	40	あり	120	0.25	0.25	0.20	0.15	2	2.35	40	140	0.040	80	0.11	0.08	0.02	0.02	×	×	比較例
108	40	なし	—	0.50	0.50	0.17	0.17	2	2.35	40	140	0.040	80	0.11	0.08	0.02	0.02	×	×	比較例
109	10	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.35	40	140	0.040	80	0.11	0.08	0.02	0.02	×	△	比較例
110	20	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.35	40	140	0.040	80	0.11	0.08	0.02	0.02	○	○	実施例
111	60	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.35	40	140	0.040	80	0.11	0.08	0.02	0.02	○	○	実施例
112	80	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.35	40	140	0.040	80	0.11	0.08	0.02	0.02	×	△	比較例
113	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.35	40	125	0.030	140	0.56	0.42	0.15	0.13	×	×	比較例
114	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.35	40	140	0.030	120	0.41	0.35	0.05	0.05	×	×	比較例
115	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.35	40	155	0.035	35	0.51	0.32	0.07	0.08	×	×	比較例
116	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.35	40	140	0.050	100	0.03	0.03	0	0.01	○	○	実施例
117	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.35	40	140	0.040	100	0.11	0.10	0.02	0.02	◎	◎	実施例
118	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.35	40	140	0.040	80	0.11	0.08	0.03	0.03	◎	◎	実施例
119	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.35	40	140	0.040	120	0.08	0.10	0.05	0.05	◎	◎	実施例
120	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.35	40	140	0.035	50	0.30	0.30	0.10	0.08	○	○	実施例

※1 : L₁MD—L₅MD ※2 : L₁TD—L₅TD ※3 : L₅MD—L₃₀MD ※4 : L₅TD—L₃₀TD
※回数 : ペンディング回数

[表2]

フィルム ／偏光板 No.	フィルムA						フィルムB										パネル の表示 ムラ	偏光子 密着性	備考
	膜厚 (μm)	冷却 工程	冷却 速度 (°C/min)	※1 (%)	※2 (%)	※3 (%)	※4 (%)	主 ドープ	DAC 置換 度	膜厚 (μm)	乾燥 温度 (°C)	1/a (nm ⁻¹)	※ 回数	※1 (%)	※2 (%)	※3 (%)			
121	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.35	40	140	0.055	35	0.37	0.41	0.17	0.15	×	比較例
122	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.35	10	140	0.040	80	0.05	0.05	0.05	0.05	×	比較例
123	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.35	20	140	0.040	80	0.16	0.11	0.03	0.03	○	実施例
124	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.35	60	140	0.040	80	0.16	0.08	0.05	0.03	○	実施例
125	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.35	80	140	0.040	80	0.10	0.10	0.03	0.03	×	比較例
126	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	1.70	40	140	0.040	80	0.25	0.20	0.03	0.03	×	比較例
127	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.00	40	140	0.040	80	0.16	0.12	0.06	0.05	○	実施例
128	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.10	40	140	0.040	80	0.13	0.10	0.03	0.02	◎	実施例
129	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.40	40	140	0.040	80	0.12	0.12	0.02	0.02	◎	実施例
130	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.50	40	140	0.040	80	0.16	0.12	0.06	0.05	○	実施例
131	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.60	40	140	0.040	80	-0.01	0.01	-0.01	0.02	×	比較例
132	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	2	2.35	35	140	0.040	80	0.10	0.06	0.05	0.03	◎	実施例
133	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	3	2.35	35	140	0.040	80	0.10	0.10	0.03	0.03	○	実施例
134	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	4	2.35	35	140	0.040	80	0.10	0.05	0.03	0.02	○	実施例
135	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	5	2.35	35	140	0.040	80	0.10	0.05	0.04	0.03	○	実施例
136	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	6	2.35	35	140	0.040	80	0.10	0.05	0.04	0.04	○	実施例
137	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	7	2.35	35	140	0.040	80	0.25	0.22	0.05	0.05	○	実施例
138	40	あり	80	0.10	0.10	0.03	0.03	8	2.35	35	140	0.040	80	0.20	0.22	0.05	0.05	○	実施例

※ 1 : L₁MD—L₅MD ※ 2 : L₁TD—L₅TD ※ 3 : L₅MD—L₃₀MD ※ 4 : L₅TD—L₃₀TD

※回数 : ペンディング回数

[0386] 表1 及び表2 より、フィルムAは、アクリル樹脂の種類及び重量平均分子

量の選択、糖エステルや重縮合エステル等の可塑剤の採用、及び膜厚を調整することに加えて、ウェブの乾燥工程において、前記ウェブが当該乾燥工程（ドライヤーゾーン）を出た後に、50～100℃／秒の範囲内の速度でウェブを冷却する冷却工程を加えて製膜することによって、本発明の寸法変化率の範囲内に調整することが可能であることが分かる。

[0387] また、フィルムBはセルロースアセテートのアセチル基置換度及び重量平均分子量の選択、糖エステルや重縮合エステル等の可塑剤の採用、及び膜厚を調整することに加えて、ウェブを乾燥する工程において、130～150℃の範囲内のドライヤーゾーン内に、搬送ローラーによって当該ウェブのA面と対向するB面が交互に内側になるように曲げるベンディング工程において、50回以上120回未満繰り返しながらベンディングを行うことによって、本発明の寸法変化率の範囲内に調整することが可能であることが分かる。

[0388] 表1より、本発明の寸法変化率の範囲内に調整されたフィルムA及びフィルムBを用いた偏光板は、使用環境の温湿度雰囲気に変化しても液晶パネルの表示ムラや、波打ち、膜剥がれ等の偏光子密着性の劣化がみられない偏光板が得られることが明らかである。特に従来になく過酷な温湿度条件でサイクルテストをしても、波打ち、膜剥がれ等の偏光子密着性の劣化がみられない偏光板が得られることが分かった。

[0389] また、フィルムBのドープを、リターデーション調整剤を含まないドープ7及びドープ8に変更したB-137及びB-138を用いた偏光板は、ドープ2～ドープ6を使用したB-132～B-136を用いた偏光板に比較して、実用上問題はないが視認性（コントラスト）がやや低下していた。

[0390] 実施例2

実施例1のフィルムA-104及びフィルムB-104の作製において、フィルムAでは冷却速度を変化させ、フィルムBではベンディング時の乾燥温度及び回数を変化させて、表3に記載の $L_{30}MD$ 、 $L_{30}TD$ の値を有するフィルムA-201～フィルムA-204及びフィルムB-201～フィル

ム B - 2 0 4 を作製し、実施例 1 と同様にして偏光板を作製し、表示ムラ及び偏光子密着性の評価を行った。

[0391] 結果を表 3 に示す。

[0392]

[表3]

フィルム ／偏光板 No.	フィルムA						フィルムB						パネル の表示 ムラ	偏光子 密着性	備考		
	冷却速度 (°C/min)	※1 (%)	※2 (%)	※3 (%)	※4 (%)	L30MD (%)	L30TD (%)	乾燥温度 (°C)	※ 回数	※1 (%)	※2 (%)	※3 (%)				※4 (%)	L30MD (%)
201	90	0.10	0.10	0.04	0.04	0.15	0.15	145	100	0.10	0.10	0.04	0.04	0.15	0.15	○	実施例
202	80	0.10	0.10	0.04	0.04	0.10	0.10	140	100	0.10	0.10	0.04	0.04	0.10	0.10	◎	実施例
104	80	0.10	0.10	0.03	0.03	0	0	140	80	0.10	0.10	0.03	0.03	0	0	◎	実施例
203	70	0.15	0.15	0.06	0.06	-0.10	-0.10	135	70	0.15	0.15	0.06	0.06	-0.10	-0.10	◎	実施例
204	60	0.15	0.15	0.06	0.06	-0.15	-0.15	130	70	0.15	0.15	0.06	0.06	-0.15	-0.15	○	実施例

※1：L₁MD—L₅MD ※2：L₁TD—L₅TD ※3：L₅MD—L₃₀MD ※4：L₅TD—L₃₀TD

※回数：ベンディング回数

[0393] 表3より、フィルムAとフィルムBのL₃₀TDとL₃₀MDが、それぞれ、

ー 0.10～0.10%の範囲内であると、使用環境の温湿度雰囲気に変化しても液晶パネルの表示ムラや、波打ち、膜剥がれ等の偏光子密着性の劣化がみられない、より優れた偏光板が得られることが分かる。

[0394] 実施例 3

〔フィルム A-301 : (TAC/アクリル樹脂 2/TAC) フィルム及びフィルム A-302 : (TAC/アクリル樹脂 3/TAC) フィルムの作製〕

図 8 に示す共流延ダイを用いて、下記の手順に従って、3 層同時流延法（共流延法）により (TAC/アクリル樹脂 2/TAC) の 3 層構成のフィルム A-301 及び (TAC/アクリル樹脂 3/TAC) の 3 層構成のフィルム A-302 を作製した。

[0395] (ドープ 9 の調製)

下記成分を密閉容器に投入し、加熱及び攪拌しながら完全に溶解させた。得られた溶液を安積濾紙（株）製の安積濾紙 No. 24 で濾過して、主ドープ 9 を得た。

[0396] 〈主ドープ 9 の組成〉

アクリル樹脂 2 : ダイナール BR88（三菱レイヨン社製、アクリル樹脂 Mw : 150 万） 90 質量部

糖エステル : BzSc ベンジルサッカロース : 化 3 に記載の化合物 a-1 ～ a-4 の混合物）、平均エステル置換度 = 5.5 10 質量部

メチレンクロライド 360 質量部

エタノール 15 質量部

100 質量部の主ドープ 9 と、実施例 1 でフィルム A 用として作製したインライン添加液 2.5 質量部とを、インラインミキサー（東レ静止型管内混合機 Hi-Mixer、SWJ）で十分に混合して、ドープ 9 を得た。

[0397] (ドープ 10 の調製)

下記成分を密閉容器に投入し、加熱及び攪拌しながら完全に溶解させた。得られた溶液を安積濾紙（株）製の安積濾紙 No. 24 で濾過して、主ドープ

プ10を得た。

[0398] 〈主ドープ10の組成〉

アクリル樹脂3：特開2009-157352号公報記載の、一般式(1)中 R^1 が水素原子、 R^2 及び R^3 がメチル基であるラクトン環構造を有する(メタ)アクリル系樹脂[共重合モノマーの質量比：メタクリル酸メチル／2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル=8／2；ラクトン環化率約100%]90質量部と、アクリロニトリルスチレン(AS)樹脂(トヨーAS AS20、東洋スチレン(株)製)10質量部の混合物)

90質量部

糖エステル：BzScベンジルサッカロース：化3に記載の化合物a-1～a-4の混合物)、平均エステル置換度=5.5

10質量部

メチレンクロライド

360質量部

エタノール

15質量部

100質量部の主ドープ10と、実施例1でフィルムA用として作製したインライン添加液2.5質量部とを、インラインミキサー(東レ静止型管内混合機Hi-Mixer、SWJ)で十分に混合して、ドープ10を得た。

[0399] (ドープ11の調製)

下記成分を密閉容器に投入し、加熱及び攪拌しながら完全に溶解させた。得られた溶液を安積濾紙(株)製の安積濾紙No. 24で濾過して、主ドープ11を得た。

[0400] 〈主ドープ11の組成〉

トリアセチルセルロース(TAC：アセチル基置換度2.80、 $M_n=90000$ 、 $M_w=152000$ 、 $M_w/M_n=1.7$)

86質量部

多価アルコールエステル(一般式(2)で表される化合物)：例示化合物2-10

2質量部

糖エステル；BzSc(ベンジルサッカロース：化3に記載の化合物a-1～a-4の混合物)、平均エステル置換度=5.5

7質量部

重縮合エステル：一般式(1)で表される重縮合エステル：P1

5 質量部

ジクロロメタン

430 質量部

エタノール

11 質量部

100 質量部の主ドープ11と、実施例1でフィルムB用として作製したインライン添加液2.5 質量部とを、インラインミキサー（東レ静止型管内混合機 Hi-Mixer、SWJ）で十分に混合して、ドープ11を得た。

[0401] （製膜工程）

上記ドープ9及びドープ11を用いて、図8に示す流延用金属支持体である無端ベルト16面側より、スキン層（B面）としてドープ11を、コア層としてドープ9を、スキン層（A面）としてドープ11を、同時に共流延ダイ10に供給し、一度の流延操作によって、スキン層（B面）／コア層／スキン層（A面）から構成される積層体である流延膜20を無端ベルト16上に供給した。各ドープの供給量は、最終的に乾燥が完了した後の各層の膜厚が、スキン層（B面）／コア層／スキン層（A面）＝ $3\mu\text{m}$ ／ $30\mu\text{m}$ ／ $3\mu\text{m}$ となる条件とした。

[0402] 流延用金属支持体支持体上で、得られたドープ膜中の有機溶媒を、残留溶媒量が100質量%になるまで蒸発させてウェブを形成した後、ステンレスバンド支持体からウェブを剥離した。得られたウェブを、 110°C でさらに10分予備乾燥させた後、ウェブをテンターで、 160°C の条件でTD方向の元幅に対して1.3倍に延伸した。延伸開始時のウェブの残留溶剂量は2.0質量%であった。テンターで延伸後、 130°C で5分間緩和を行った後、図9で示す乾燥機（ベンディングゾーン106）によって 130°C で15分間搬送しながら、次いで冷却ゾーン109で $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で 23°C まで冷却した。得られたフィルムを、2.0m幅にスリットし、フィルム両端に幅10mm高さ $5\mu\text{m}$ のナーリング加工を施し、初期張力 $220\text{N}/\text{m}$ 、終張力 $110\text{N}/\text{m}$ で内径15.24cmコアに巻き取り、長さ4000m、膜厚 $36\mu\text{m}$ の長尺の3層構成であるフィルムA-301を得た。同様に、コア層としてドープ10を用いてスキン層としてドープ11を用

いて3層構成であるフィルムA-302を得た。

[0403] [フィルムA-303：(アクリル樹脂1／セルロースエステル) フィルムの作製]

(ドープ12の調製)

下記成分を密閉容器に投入し、加熱及び攪拌しながら完全に溶解させた。得られた溶液を安積濾紙(株)製の安積濾紙No. 24で濾過して、主ドープ12を得た。

[0404] アクリル樹脂1：ダイヤナールBR85(三菱レイヨン社製、アクリル樹脂 Mw：280000) 70質量部

セルロースエステル(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0.19、プロピオニル基置換度2.56、Mw=200000、表中CAPと記載) 30質量部

アクリル微粒子(C1) 2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

〈アクリル微粒子(C1)の調製〉

内容積60リットルの還流冷却器付反応器に、イオン交換水38.2リットル、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム111.6gを投入し、250rpmの回転数で攪拌しながら、窒素雰囲気下75℃に昇温し、酸素の影響が事実上無い状態にした。過硫酸アンモニウム(APS)を0.36g投入し、5分間攪拌後にメチルメタクリレート(MMA)を1657g、n-ブチルアクリレート(BA)を21.6g、およびアリルメタクリレート(ALMA)の1.68gからなる単量体混合物を一括添加し、発熱ピークの検出後さらに20分間保持して最内硬質層の重合を完結させた。

[0405] 次に、APSを3.48gを加え、5分間攪拌後にBAを8105g、ポリエチレングリコールジアクリレート(PEGDA：分子量200)を31.9g、およびALMAの264.0gからなる単量体混合物を120分間かけて連続的に添加し、添加終了後さらに120分間保持して、軟質層の重

合を完結させた。

[0406] 次に、APSを1.32g投入し、5分間攪拌後にMMAを2106g、BAを201.6gからなる単量体混合物を20分間かけて連続的に添加し、添加終了後さらに20分間保持して最外硬質層1の重合を完結した。

[0407] 次に、APSを1.32g投入し、5分後にMMAを3148g、BAを201.6g、およびn-OMの10.1gからなる単量体混合物を20分間かけて連続的に添加し、添加終了後にさらに20分間保持した。ついで95℃に昇温し60分間保持して、最外硬質層2の重合を完結させた。

[0408] このようにして得られた重合体ラテックスを少量採取し、吸光度法により平均粒子径を求めたところ0.10μmであった。残りのラテックスを3質量%硫酸ナトリウム温水溶液中へ投入して、塩析・凝固させ、次いで、脱水・洗浄を繰り返したのち乾燥し、3層構造のアクリル微粒子(C1)を得た。

[0409] 100質量部の主ドープ12と、実施例1でフィルムA用として作製したインライン添加液2.5質量部とを、インラインミキサー（東レ静止型管内混合機 Hi-Mixer、SWJ）で十分に混合して、ドープ12を得た。

[0410] （製膜工程）

実施例1のフィルムA-101の作製と同様にして、得られたドープ12を用いて、ベルト流延装置を用いてステンレスバンド支持体上に、ドープ12の液温度35℃、幅1.7mの条件で、最終膜厚が40μmとなる条件で均一に流延させた。ステンレスバンド支持体上で、得られたドープ膜中の有機溶媒を、残留溶媒量が100質量%になるまで蒸発させてウェブを形成した後、ステンレスバンド支持体からウェブを剥離した。得られたウェブを、110℃でさらに10分予備乾燥させた後、ウェブをテンターで、160℃の条件でTD方向の元幅に対して1.5倍に延伸した。延伸開始時のウェブの残留溶剂量は2.0質量%であった。テンターで延伸後、130℃で5分間緩和を行った後、図9で示す乾燥機（ベンディングゾーン106）によって130℃で15分間搬送しながら、次いで冷却ゾーン109で30℃/minの速度で23℃まで冷却した。得られたフィルムを、2.0m幅にスリ

ットし、フィルム両端に幅10mm高さ5 μ m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、長さ4000m、膜厚40 μ mの長尺のアクリル樹脂を含有するフィルムA-303を得た。

[0411] 作製したフィルムA-301、フィルムA-302及びA-303に対向するフィルムBは、フィルムB-111を用いて偏光板301、302及び303を作製した。

[0412] 作製した偏光板301、302及び303を用いて、実施例1の評価条件を以下の評価条件に変えてを実施した。

[0413] (表示ムラの評価)

得られた液晶表示装置を、50℃・90%RHの恒温恒湿槽に1時間放置した後、23℃・55%RHの温湿度環境下に1時間置くことを1サイクルとして、これを10サイクル繰り返した後に、常温で液晶表示装置を黒表示させた状態で、表示画面の4頂点付近の輝度と表示画面中央付近の輝度との差(表示ムラ)を目視観察した。以下の基準で表示ムラを評価した。以下の評価において、○か◎が好ましい。

[0414] ◎：表示ムラが全くない

○：非常に細かく注意すると僅かに表示ムラが認められる

△：4頂点のうち1か所で表示ムラが認められる

×：4頂点のうち3か所以上で表示ムラが認められる

(偏光子密着性の評価)

得られた液晶表示装置を、80℃・90%RHの恒温恒湿槽に1時間放置した後、23℃・55%RHの温湿度環境下に1時間置くことを1サイクルとして、これを100サイクル繰り返して、パネル表面の波打ちや膜剥がれを観察し、フィルムA及びフィルムBと偏光子との密着性を評価した。

[0415] ◎：パネル表面の波打ちや膜剥がれが全くない

○：非常に細かく注意すると僅かにパネル表面に波打ちが認められる

△：パネル表面に明らかに波打ちが認められるが、膜剥がれはない

×：パネル表面に波打ちと膜剥がれが認められる

結果を表4に示す。

[0416] [表4]

フィルム ／偏光板 No.	フィルムA	L ₁ MD－ L ₅ MD (%)	L ₁ TD－ L ₅ TD (%)	L ₅ MD－ L ₃₀ MD (%)	L ₅ TD－ L ₃₀ TD (%)	パネル の表示 ムラ	偏光子 密着性	備考
111	アクリル樹脂1 単独フィルム	0.10	0.10	0.03	0.03	○	○	実施例
301	(TAC／アクリル樹脂2／TAC) フィルム	0.03	0.03	0	0	◎	◎	実施例
302	(TAC／アクリル樹脂3／TAC) フィルム	0.03	0.03	0	0	◎	◎	実施例
303	(アクリル樹脂1／CAP混合) フィルム	0.05	0.05	0.01	0.01	◎	◎	実施例

[0417] 表4より、フィルムAを（TAC／アクリル樹脂／TAC）フィルムのような、スキン層にTACを用いた3層構成のフィルムとすることで、より過酷な条件に使用環境の温湿度雰囲気に変化しても、液晶パネルの表示ムラや、波打ち、膜剥がれ等の偏光子密着性の劣化がみられない、より優れた偏光板が得られることが分かる。また、当該3層構成のフィルムを用いた液晶パネルはパネルの反りも改善した。また、アクリル樹脂とセルロースエステルを混合したA－303のような構成のフィルムも、液晶パネルの表示ムラや、波打ち、膜剥がれ等の偏光子密着性に優れていた。

[0418] 実施例4

実施例1のフィルムA－104の作製において、TD方向の延伸倍率を表5のように変化させて、フィルムA－401～フィルムA－404を作製し、対向するフィルムBとしてフィルムB－104を用いて、偏光板401～404を作製し、実施例1と同様にして、表示ムラ及び偏光子密着性の評価を行った。

[0419] 結果を表5に示す。

[0420]

[表5]

フィルム ／偏光板 No.	フィルムAの 延伸倍率 (倍)	L ₁ MD－ L ₅ MD (%)	L ₁ TD－ L ₅ TD (%)	L ₅ MD－ L ₃₀ MD (%)	L ₅ TD－ L ₃₀ TD (%)	パネル の表示 ムラ	偏光子 密着性	備考
401	1.02	0.25	0.30	0.10	0.10	○	○	実施例
402	1.05	0.15	0.20	0.08	0.07	◎	◎	実施例
104	1.25	0.10	0.10	0.03	0.03	◎	◎	実施例
403	1.5	0.15	0.20	0.08	0.07	◎	◎	実施例
404	1.7	0.25	0.30	0.10	0.10	○	○	実施例

[0421] 表5より、フィルムAは、TD方向の元幅に対して1.05～1.5倍の範囲内で延伸することによって、使用環境の温湿度雰囲気が変化しても、液晶パネルの表示ムラや、波打ち、膜剥がれ等の偏光子密着性の劣化がみられない、より優れた偏光板が得られることが分かる。

[0422] 実施例5

実施例1のフィルムB－104の作製において、TD方向の延伸倍率を1.05～1.4倍の範囲内に变化させて、表6に示すリターデーション値を有するフィルムB－501～フィルムB－505を作製し、対向するフィルムAとしてフィルムA－104を用いて、偏光板501～505を作製し、実施例1と同様にして、表示ムラ及び偏光子密着性の評価を行った。なお、リターデーションは前述の方法で測定した。

[0423] 結果を表6に示す。

[0424] [表6]

フィルム ／偏光板 No.	フィルムB			L ₁ MD－ L ₅ MD (%)	L ₁ TD－ L ₅ TD (%)	L ₅ MD－ L ₃₀ MD (%)	L ₅ TD－ L ₃₀ TD (%)	パネル の表示 ムラ	偏光子 密着性	備考
	延伸倍率 (倍)	リターデーション値								
		Ro (nm)	Rt (nm)							
501	1.05	30	85	0.25	0.30	0.10	0.10	○	○	実施例
502	1.1	40	100	0.15	0.20	0.08	0.07	◎	◎	実施例
503	1.2	50	115	0.10	0.10	0.03	0.03	◎	◎	実施例
504	1.3	60	140	0.15	0.20	0.08	0.07	◎	◎	実施例
505	1.4	70	150	0.25	0.30	0.10	0.10	○	○	実施例

[0425] 表6より、フィルムBはTD方向に延伸することによって、リターデーション値 R_o 及び R_t の値を本発明の好ましい範囲内に調整することができ、かつ使用環境の温湿度雰囲気に変化しても、液晶パネルの表示ムラや、波打ち、膜剥がれ等の偏光子密着性の劣化がみられない、より優れた偏光板が得られることが分かる。

[0426] 実施例6

〔フィルムB-601：(TAC/DAC2/TAC)フィルム及びフィルムB-602：(TAC/DAC3/TAC)フィルムの作製〕

図8に示す共流延ダイを用いて、下記の手順に従って、3層同時流延法（共流延法）により(TAC/DAC2/TAC)の3層構成のフィルムB-601及び(TAC/DAC3/TAC)の3層構成のフィルムB-602を作製した。

[0427] (ドープ13の調製)

下記成分を密閉容器に投入し、加熱及び攪拌しながら完全に溶解させた。得られた溶液を安積濾紙（株）製の安積濾紙No. 24で濾過して、主ドープ13を得た。

[0428] 〈主ドープ13の組成〉

ジアセチルセルロース2（アセチル基置換度：2.40、 $M_n=8000$ 0、 $M_w=136000$ 、 $M_w/M_n=1.7$ ） 86質量部

特開2012-215817号公報記載の化合物 E-104 2質量部

糖エステル；BzSc（ベンジルサッカロース：化3に記載の化合物a-1～a-4の混合物）、平均エステル置換度=5.5 7質量部

重縮合エステル：一般式(1)で表される重縮合エステル：P1

5質量部

ジクロロメタン

30質量部

エタノール

11質量部

100質量部の主ドープ13と、実施例1でフィルムB用として作製したインライン添加液2.5質量部とを、インラインミキサー（東レ静止型管内

混合機 H i - M i x e r、S W J) で十分に混合して、ドープ 1 3 を得た。

[0429] (ドープ 1 4 の調製)

下記成分を密閉容器に投入し、加熱及び攪拌しながら完全に溶解させた。
得られた溶液を安積濾紙 (株) 製の安積濾紙 N o. 2 4 で濾過して、主ドープ 1 4 を得た。

[0430] 〈主ドープ 1 4 の組成〉

ジアセチルセルロース 3 (アセチル基置換度: 2. 2 0、Mn = 1 0 0 0 0 0、Mw = 1 7 0 0 0 0、Mw / Mn = 1. 7) 8 6 質量部

特開 2 0 1 2 - 2 1 5 8 1 7 号公報記載の化合物 E - 2 0 3 2 質量部
糖エステル; B z S c (ベンジルサッカロース: 化 3 に記載の化合物 a - 1 ~ a - 4 の混合物)、平均エステル置換度 = 5. 5 7 質量部

重縮合エステル: 一般式 (1) で表される重縮合エステル: P 8 5 質量部

ジクロロメタン 4 3 0 質量部

エタノール 1 1 質量部

1 0 0 質量部の主ドープ 1 4 と、実施例 1 でフィルム B 用として作製したインライン添加液 2. 5 質量部とを、インラインミキサー (東レ静止型管内混合機 H i - M i x e r、S W J) で十分に混合して、ドープ 1 4 を得た。

[0431] (製膜工程)

上記ドープ 1 3 と実施例 3 で作製したドープ 1 1 を用いて、図 8 に示す流延用金属支持体である無端ベルト 1 6 面側より、スキン層 (B 面) としてドープ 1 1 を、コア層としてドープ 1 3 を、スキン層 (A 面) としてドープ 1 1 を、同時に共流延ダイ 1 0 に供給し、一度の流延操作によって、スキン層 (B 面) / コア層 / スキン層 (A 面) から構成される積層体である流延膜 2 0 を無端ベルト 1 6 上に供給した。各ドープの供給量は、最終的に乾燥が完了した後の各層の膜厚が、スキン層 (B 面) / コア層 / スキン層 (A 面) = 3 μ m / 3 0 μ m / 3 μ m となる条件とした。

[0432] 流延用金属支持体支持体上で、得られたドープ膜中の有機溶媒を、残留溶

媒量が100質量%になるまで蒸発させてウェブを形成した後、ステンレスバンド支持体からウェブを剥離した。得られたウェブを、110℃でさらに10分予備乾燥させた後、ウェブをテンターで、160℃の条件でTD方向の元幅に対して1.3倍に延伸した。延伸開始時のウェブの残留溶剤量は2.0質量%であった。テンターで延伸後、130℃で5分間緩和を行った後、その後、図9で示す乾燥機（ベンディングゾーン106）によって135℃の温度に保持し、かつドライヤーゾーン内に、搬送ローラーによって当該ウェブのA面と対向するB面が交互に内側になるように曲げた時の半径をa（mm）としたとき、 $1/a$ の値が 0.040 mm^{-1} となるように搬送ローラーの径及び配置を設定し、80回のベンディングを繰り返して、20m／分の搬送速度でウェブを搬送させた。

[0433] 得られたフィルムを、2.0m幅にスリットし、フィルム両端に幅10mm高さ5 μm 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、長さ4000m、膜厚40 μm の長尺の3層構成であるフィルムB-601を得た。同様にして、コア層としてドープ14を用い、スキン層としてドープ11を用いて3層構成であるフィルムB-602を得た。

[0434] また、下記ドープ15を用いて、実施例1のフィルムB-116と同様にしてジアセチルセルロースを含有する単層のフィルムB-603を作製した。

[0435] （ドープ15の調製）

下記成分を密閉容器に投入し、加熱及び攪拌しながら完全に溶解させた。得られた溶液を安積濾紙（株）製の安積濾紙No. 24で濾過して、主ドープ15を得た。

[0436] 〈主ドープ15の組成〉

ジアセチルセルロース1（アセチル基置換度：2.35、 $M_n=9000$ 、 $M_w=152000$ 、 $M_w/M_n=1.7$ ） 83質量部

糖エステル；BzSc（ベンジルサッカロース：化3に記載の化合物a-

ない優れた偏光板が得られることが分かる。

[0442] 実施例 7

実施例 1 で用いた偏光性積層フィルムの作製において、偏光子の膜厚を表 7 の様に変化させて偏光子を作製し、実施例 1 で作製した偏光板 1 1 7 の構成で偏光板 7 0 1 ~ 7 0 5 を作製した。

[0443] さらに偏光子の違いをみるのに、下記に示す従来のポリビニルアルコール (PVA) フィルムを延伸処理して偏光子を作製して、同様にして偏光板 7 0 6 を作製した。

[0444] (偏光子 2 の作製)

厚さ 45 μm のポリビニルアルコール (PVA) フィルムを、35℃の水で膨潤させた。得られたフィルムを、ヨウ素 0.075 g、ヨウ化カリウム 5 g 及び水 100 g からなる水溶液に 60 秒間浸漬し、さらにヨウ化カリウム 3 g、ホウ酸 7.5 g 及び水 100 g からなる 45℃の水溶液に浸漬した。得られたフィルムを、延伸温度 55℃、延伸倍率 5 倍の条件で一軸延伸した。この一軸延伸フィルムを、水洗した後、乾燥させて、厚さ 9 μm の偏光子を得た。

[0445] 作製した偏光板 7 0 1 ~ 7 0 6 を用いて、実施例 1 の評価条件によって、表示ムラ及び偏光子密着性の評価を行った。

[0446] 結果を表 8 に示す。

[0447]

[表8]

フィルム／偏光板 No.	偏光子種類	偏光子膜厚 (μm)	パネルの 表示ムラ	偏光子 密着性	備考
701	偏光性積層フィルムから 剥離して作製した偏光子	1.5	○	○	実施例
702	偏光性積層フィルムから 剥離して作製した偏光子	2	◎	◎	実施例
703	偏光性積層フィルムから 剥離して作製した偏光子	5	◎	◎	実施例
704	偏光性積層フィルムから 剥離して作製した偏光子	15	◎	◎	実施例
705	偏光性積層フィルムから 剥離して作製した偏光子	16	○	○	実施例
706	PVAフィルムを延伸	9	○	○	実施例

[0448] 表8より、偏光性積層フィルム型の偏光子で、かつ膜厚が2～15 μm の範囲内の偏光子を用いることで、使用環境の温湿度雰囲気に変化しても、液晶パネルの表示ムラや、波打ち、膜剥がれ等の偏光子密着性の劣化がみられない、より優れた偏光板が得られることが分かる。また、従来のポリビニルアルコール（PVA）フィルムを延伸した偏光子に比べても、液晶パネルの表示ムラや、波打ち、膜剥がれ等の偏光子密着性に対してより優れた偏光板が得られることが分かる。

産業上の利用の可能性

[0449] 本発明の偏光板は、偏光子の保護フィルムとしてアクリルフィルムとセルロースエステルフィルムとを用いた偏光板を液晶表示装置に具備したときに、使用環境の温湿度雰囲気に変化しても液晶パネルの表示ムラや、波打ち、膜剥がれ等の偏光子密着性の劣化がみられないため、液晶表示素子等に好適に用いられ、特にVAモード型液晶表示装置に好適である。

符号の説明

[0450] 1 溶解釜
3、6、12、15 濾過器

- 4、 1 3 ストック釜
- 5、 1 4 送液ポンプ
- 8、 1 6 導管
- 1 0 紫外線吸収剤仕込釜
- 2 0 合流管
- 2 1 混合機
- 3 0 加圧ダイ
- 3 1 金属ベルト
- 3 2 ウェブ
- 3 3 剥離位置
- 3 4 テンター延伸装置
- 3 5 乾燥装置
- 4 1 仕込釜
- 4 2 ストック釜
- 4 3 ポンプ
- 4 4 濾過器
- 5 0 共流延ダイ
- 5 1 口金部分
- 5 3、 5 5 層 B、層 C 用スリット
- 5 4 層 A 用スリット
- 5 6 金属支持体
- 5 7、 5 9 層 B、層 C 用ドープ
- 5 8 層 A 用ドープ
- 6 0 多層構造ウェブ
- 6 1 層 C（スキン層）
- 6 2 層 A（コア層）
- 6 3 層 B（スキン層）
- 1 0 0 ダイス

- 1 0 2 金属支持体
- 1 0 3 駆動ローラー
- 1 0 4 剥離点
- 1 0 5 搬送ローラー
- 1 0 6 ベンディングゾーン
- 1 0 7 吸気口
- 1 0 8 排気口
- 1 0 9 冷却ゾーン

請求の範囲

[請求項1] 偏光子が活性線硬化型接着剤層を介してフィルムA及びフィルムBで挟持されている偏光板であって、

当該フィルムAが、膜厚が20～60 μ mの範囲内であり、下記式(1)～(4)を満たす、アクリル樹脂を含有するアクリルフィルムであり、

当該フィルムBが、膜厚が20～60 μ mの範囲内であり、アセチル基の平均置換度が2.0～2.5の範囲内であるセルロースアセテート含有し、かつ下記式(1)～(4)を満たすセルロースアセテートフィルムであることを特徴とする偏光板。

$$(1) \quad 0.03(\%) \leq L_1MD - L_5MD \leq 0.30(\%)$$

$$(2) \quad 0.03(\%) \leq L_1TD - L_5TD \leq 0.30(\%)$$

$$(3) \quad 0(\%) \leq L_5MD - L_{30}MD \leq 0.10(\%)$$

$$(4) \quad 0(\%) \leq L_5TD - L_{30}TD \leq 0.10(\%)$$

上式において、 L_1MD 、 L_1TD 、 L_5MD 、 L_5TD 、 $L_{30}MD$ 、及び $L_{30}TD$ は、下記式(a)～(f)によって求められる1分後、5分後、及び30分後のフィルムの寸法変化率を表す。下記式(a)～(f)は、TD方向又はMD方向に一辺が平行となるようにフィルムA及びフィルムBを矩形に採取し、これを23℃・55%RHの温湿度環境下に24時間置いたフィルムの規定の寸法をMD方向及びTD方向で測り、それぞれ L_0MD 及び L_0TD とする。このフィルムを80℃・90%RHの恒温恒湿槽に1時間放置した後、23℃・55%RHの温湿度環境下に置き、1分後の寸法、5分後の寸法、及び30分後の寸法をMD方向、及びTD方向でそれぞれ測定し、それぞれ L_1MD' 、 L_1TD' 、 L_5MD' 、 L_5TD' 、 $L_{30}MD'$ 、及び $L_{30}TD'$ とし、下記式(a)～(f)に代入して上記寸法変化率を求める。

1分後の寸法変化率

$$\text{(式 a) } L_1MD (\%) = (L_1MD' - L_0MD) / L_0MD \times 100$$

$$\text{(式 b) } L_1TD (\%) = (L_1TD' - L_0TD) / L_0TD \times 100$$

5 分後の寸法変化率

$$\text{(式 c) } L_5MD (\%) = (L_5MD' - L_0MD) / L_0MD \times 100$$

$$\text{(式 d) } L_5TD (\%) = (L_5TD' - L_0TD) / L_0TD \times 100$$

30 分後の寸法変化率

$$\text{(式 e) } L_{30}MD (\%) = (L_{30}MD' - L_0MD) / L_0MD \times 100$$

$$\text{(式 f) } L_{30}TD (\%) = (L_{30}TD' - L_0TD) / L_0TD \times 100$$

[請求項2] 前記フィルム A と前記フィルム B が、それぞれ下記式 (5) ~ (8) を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の偏光板。

$$(5) \quad 0.05 (\%) \leq L_1MD - L_5MD \leq 0.15 (\%)$$

$$(6) \quad 0.05 (\%) \leq L_1TD - L_5TD \leq 0.15 (\%)$$

$$(7) \quad 0 (\%) \leq L_5MD - L_{30}MD \leq 0.05 (\%)$$

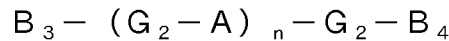
$$(8) \quad 0 (\%) \leq L_5TD - L_{30}TD \leq 0.05 (\%)$$

上式において、 L_1MD 、 L_1TD 、 L_5MD 、 L_5TD 、 $L_{30}MD$ 、及び $L_{30}TD$ は、第 1 項と同義である。

[請求項3] 前記フィルム A と前記フィルム B の $L_{30}TD$ と $L_{30}MD$ が、それぞれ、 $-0.10 \sim 0.10 \%$ の範囲内であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の偏光板。

[請求項4] 前記フィルム A が、糖エステル又は下記一般式 (1) で表される構造を有する重縮合エステルを含有することを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか一項に記載の偏光板。

一般式 (1)



(上記一般式において、 B_3 及び B_4 は、それぞれ独立に脂肪族又は芳香族モノカルボン酸残基、若しくはヒドロキシ基を表す。 G_2 は、炭素数2～12のアルキレングリコール残基、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を表す。 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す。 n は1以上の整数を表す。)

[請求項5] 前記フィルムAが、コア層の両側にスキン層を有する少なくとも3層の構成であり、当該コア層がアクリル樹脂を含有し、当該スキン層がセルロースエステルを含有することを特徴とする請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の偏光板。

[請求項6] 前記フィルムAが、TD方向の元幅に対して1.05～1.5倍の範囲内で延伸されていることを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の偏光板。

[請求項7] 前記フィルムBが、下記式(i)及び(ii)で定義される面内方向のリターデーション値 R_o が40～60nmの範囲内であり、厚さ方向のリターデーション値 R_t が100～140nmの範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項6までのいずれか一項に記載の偏光板。

$$\text{式 (i)} : R_o = (n_x - n_y) \times d \text{ (nm)}$$

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

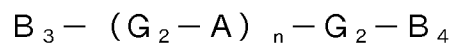
〔式(i)及び式(ii)において、 n_x は、フィルムの面内方向において屈折率が最大になる方向xにおける屈折率を表す。 n_y は、フィルムの面内方向において、前記方向xと直交する方向yにおける屈折率を表す。 n_z は、フィルムの厚さ方向zにおける屈折率を表す。 d は、フィルムの厚さ(nm)を表す。測定は、23℃・55%RHの

環境下、590nmの測定波長で行う。]

[請求項8] 前記フィルムBが、アセチル基の平均置換度が2.1～2.4の範囲内であるセルロースアセテートを含有することを特徴とする請求項1から請求項7までのいずれか一項に記載の偏光板。

[請求項9] 前記フィルムBが、糖エステル又は下記一般式(1)で表される構造を有する重縮合エステルを含有することを特徴とする請求項1から請求項8までのいずれか一項に記載の偏光板。

一般式(1)



(上記式において、 B_3 及び B_4 は、それぞれ独立に脂肪族又は芳香族モノカルボン酸残基、若しくはヒドロキシ基を表す。 G_2 は、炭素数2～12のアルキレングリコール残基、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を表す。 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す。 n は1以上の整数を表す。)

[請求項10] 前記フィルムBが、コア層の両側にスキン層を有する少なくとも3層の構成であり、当該コア層はアシル基置換度が2.0～2.45の範囲内であるセルロースアセテートを含有し、当該スキン層はアシル基置換度が2.6～2.95の範囲内であるセルロースアセテートを含有することを特徴とする請求項1から請求項9までのいずれか一項に記載の偏光板。

[請求項11] 前記偏光子が、膜厚2～15 μ mの範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項10までのいずれか一項に記載の偏光板。

[請求項12] 偏光子の両面に活性線硬化型接着剤層を介してフィルムA及びフィルムBを貼合する偏光板の製造方法であって、

当該フィルムAとして、膜厚が20～60 μ mの範囲内であり、下記式(1)～(4)を満たす、アクリル樹脂を含有するアクリルフィ

ルムを用い、

当該フィルムBが、膜厚が20～60 μmの範囲内であり、アセチル基の平均置換度が2.0～2.5の範囲内であるセルロースアセテートを含むし、かつ下記式(1)～(4)を満たすセルロースアセテートフィルムを用いることを特徴とする偏光板の製造方法。

$$(1) \quad 0.03 (\%) \leq L_1 MD - L_5 MD \leq 0.30 (\%)$$

$$(2) \quad 0.03 (\%) \leq L_1 TD - L_5 TD \leq 0.30 (\%)$$

$$(3) \quad 0 (\%) \leq L_5 MD - L_{30} MD \leq 0.10 (\%)$$

$$(4) \quad 0 (\%) \leq L_5 TD - L_{30} TD \leq 0.10 (\%)$$

上式において、 $L_1 MD$ 、 $L_1 TD$ 、 $L_5 MD$ 、 $L_5 TD$ 、 $L_{30} MD$ 、及び $L_{30} TD$ は、下記式(a)～(f)によって求められる1分後、5分後、及び30分後のフィルムの寸法変化率を表す。下記式(a)～(f)は、TD方向又はMD方向に一辺が平行となるようにフィルムA及びフィルムBを矩形に採取し、これを23℃・55%RHの温湿度環境下に24時間置いたフィルムの規定の寸法をMD方向及びTD方向で測り、それぞれ $L_0 MD$ 及び $L_0 TD$ とする。このフィルムを80℃・90%RHの恒温恒湿槽に1時間放置した後、23℃・55%RHの温湿度環境下に置き、1分後の寸法、5分後の寸法、及び30分後の寸法をMD方向、及びTD方向でそれぞれ測定し、それぞれ $L_1 MD'$ 、 $L_1 TD'$ 、 $L_5 MD'$ 、 $L_5 TD'$ 、 $L_{30} MD'$ 、及び $L_{30} TD'$ とし、下記式(a)～(f)に代入して上記寸法変化率を求める。

1分後の寸法変化率

$$(式a) \quad L_1 MD (\%) = (L_1 MD' - L_0 MD) / L_0 MD \times 100$$

$$(式b) \quad L_1 TD (\%) = (L_1 TD' - L_0 TD) / L_0 TD \times 100$$

5分後の寸法変化率

$$\text{(式 c) } L_5MD (\%) = (L_5MD' - L_0MD) / L_0MD \times 100$$

$$\text{(式 d) } L_5TD (\%) = (L_5TD' - L_0TD) / L_0TD \times 100$$

30分後の寸法変化率

$$\text{(式 e) } L_{30}MD (\%) = (L_{30}MD' - L_0MD) / L_0MD \times 100$$

$$\text{(式 f) } L_{30}TD (\%) = (L_{30}TD' - L_0TD) / L_0TD \times 100$$

[請求項13]

前記フィルムAを、

少なくともアクリル樹脂と有機溶媒を含有するドープを流延し金属支持体上でウェブを形成する工程と、

前記形成したウェブを乾燥して金属支持体から剥離する工程と、

前記剥離したウェブを延伸する工程と、

前記延伸したウェブをドライヤーゾーンで乾燥する工程と、

さらに前記ウェブが当該ドライヤーゾーンを出た後に、50～100℃/秒の範囲内の速度でウェブを冷却する冷却工程と、

によって形成することを特徴とする第12項に記載の偏光板の製造方法。

[請求項14]

前記フィルムBを、

少なくともセルロースアセテートと有機溶媒を含有するドープを流延し金属支持体上でウェブを形成する工程と、

前記形成したウェブを乾燥して金属支持体から剥離する工程と、

前記剥離したウェブを延伸する工程と、

前記延伸したウェブをドライヤーゾーンで乾燥する工程と、

によって形成するときに、前記ウェブをドライヤーゾーンで乾燥する工程が、130～150℃の範囲内の温度に保持され、かつ搬送ローラーによって当該ウェブのA面と対向するB面が交互に内側になるよ

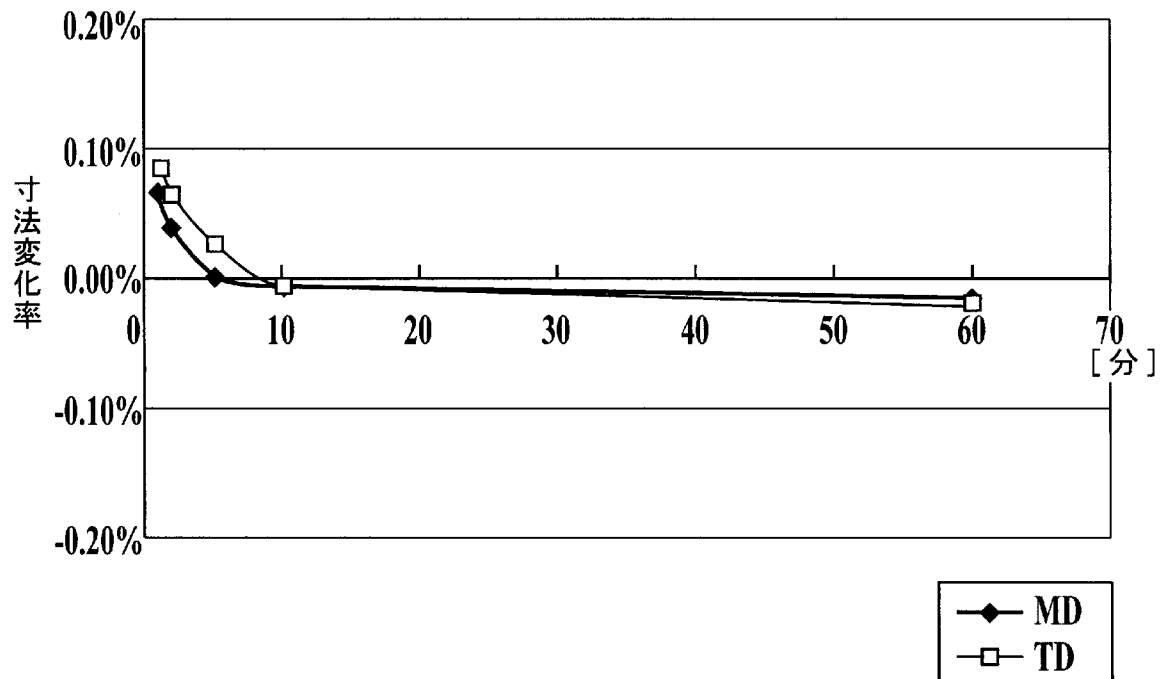
うに曲げるベンディング工程を有し、当該ベンディング工程が、当該ウェブを曲げた時の半径を a (mm) としたとき、 $1/a$ の値が $0.035\text{ mm}^{-1} \sim 0.050\text{ mm}^{-1}$ の範囲内とし、かつ、ベンディングを 50 回以上 120 回未満繰り返しながら行うことを特徴とする請求項 12 又は請求項 13 に記載の偏光板の製造方法。

[請求項15] 熱可塑性樹脂にゴム成分が分散されてなる基材フィルムの一側の面にポリビニルアルコール系樹脂層を形成して積層フィルムを得る工程と、
前記積層フィルムを一軸延伸して延伸フィルムを得る工程と、
前記延伸フィルムの前記ポリビニルアルコール系樹脂層を二色性色素で染色して、染色フィルムを得る工程と、
前記染色フィルムの前記ポリビニルアルコール系樹脂層を、架橋剤を含む溶液に浸漬して偏光子層を形成し、架橋フィルムを得る工程と、
前記架橋フィルムを乾燥する工程と、
によって偏光性積層フィルムを形成した後、
当該偏光性積層フィルムの前記ポリビニルアルコール系樹脂層を基材フィルムから剥離することによって、当該ポリビニルアルコール系樹脂層を前記偏光子として用いることを特徴とする請求項 12 から請求項 14 までのいずれか一項に記載の偏光板の製造方法。

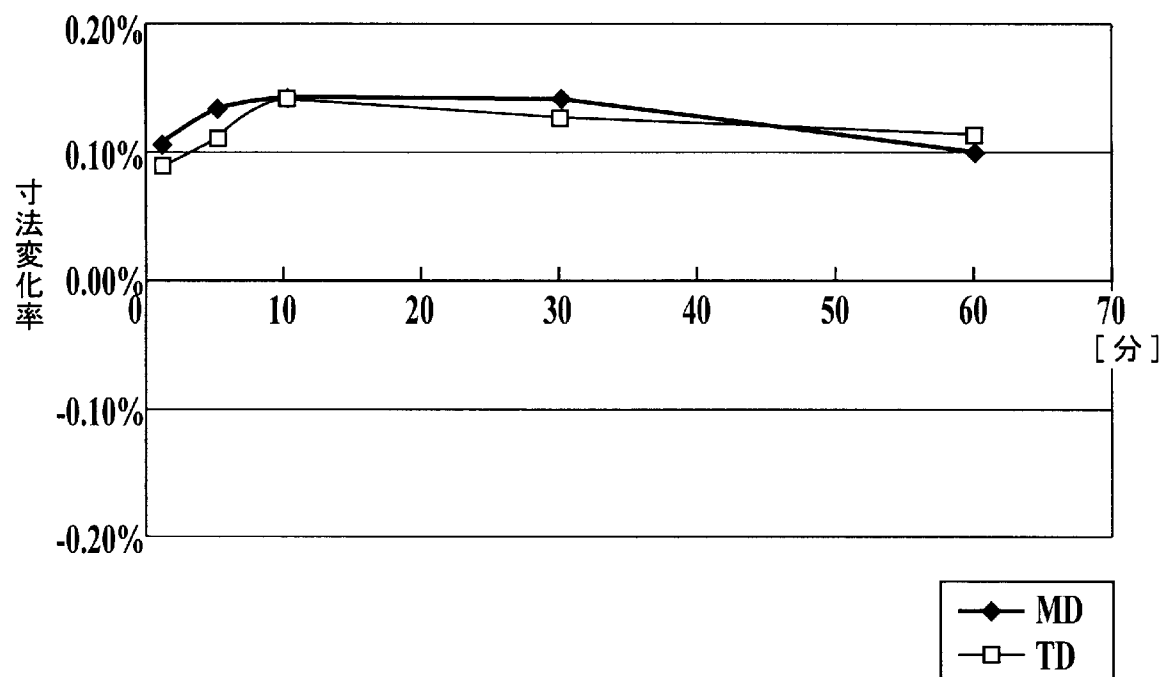
[請求項16] 請求項 1 から請求項 11 までのいずれか一項に記載の偏光板が、具備されていることを特徴とする液晶表示装置。

[請求項17] 前記液晶表示装置が、VAモード型液晶表示装置であることを特徴とする請求項 16 に記載の液晶表示装置。

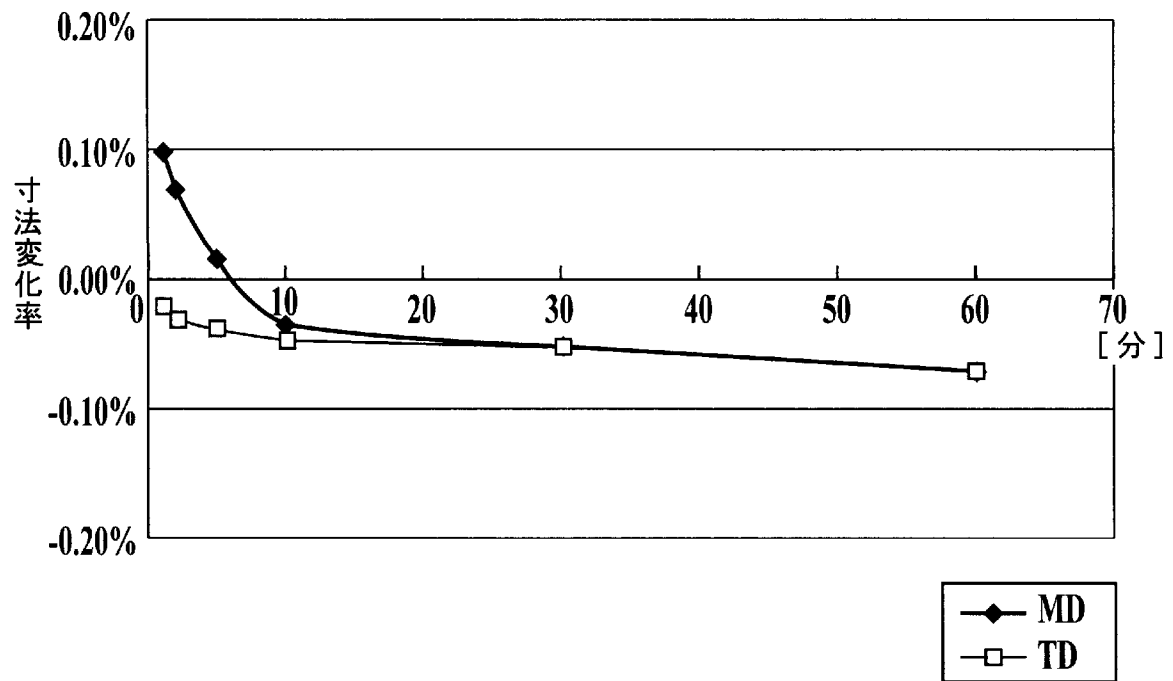
[図1]

FIG.1

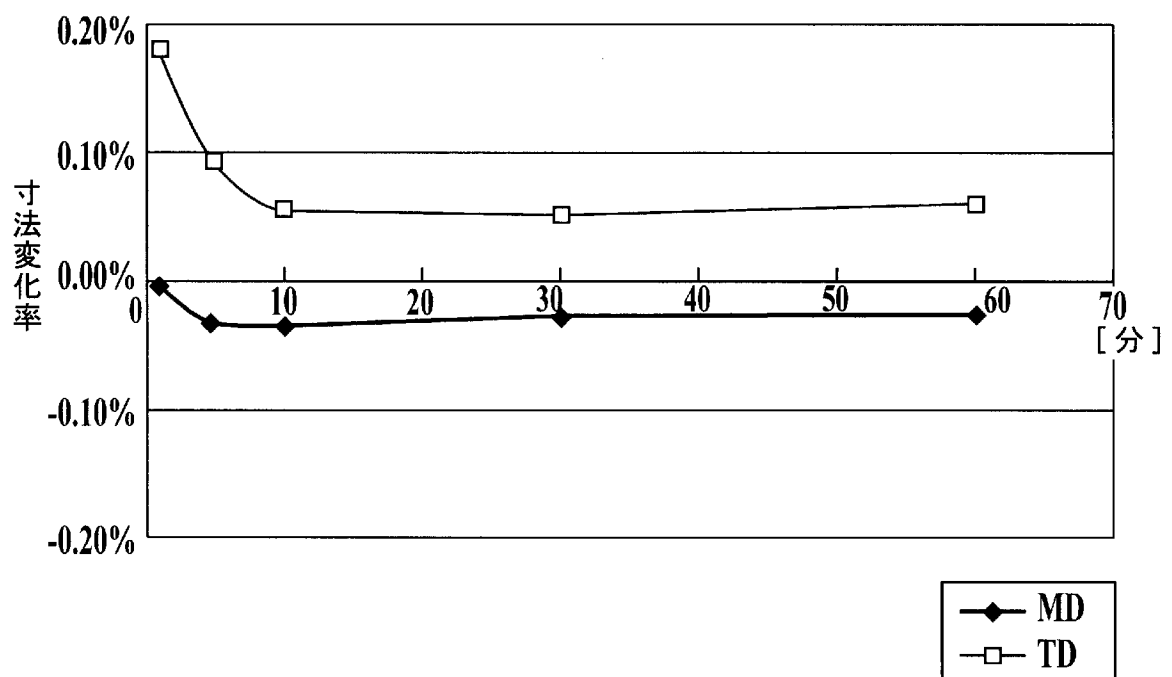
[図2]

FIG.2

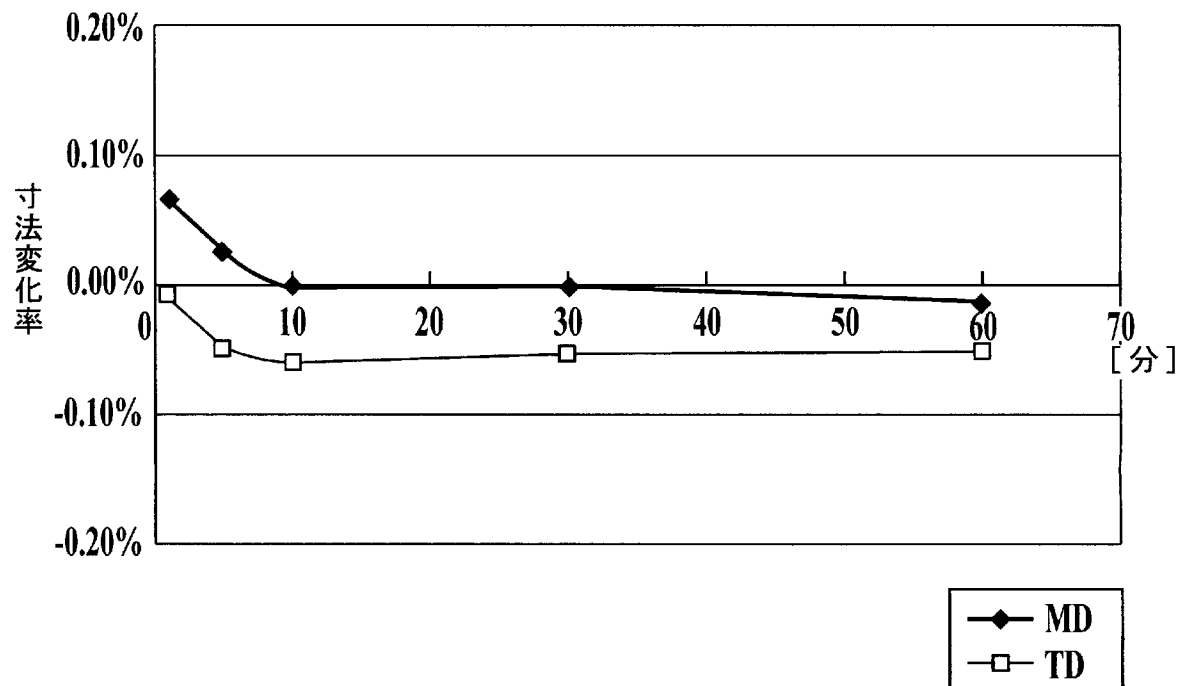
[図3]

FIG.3

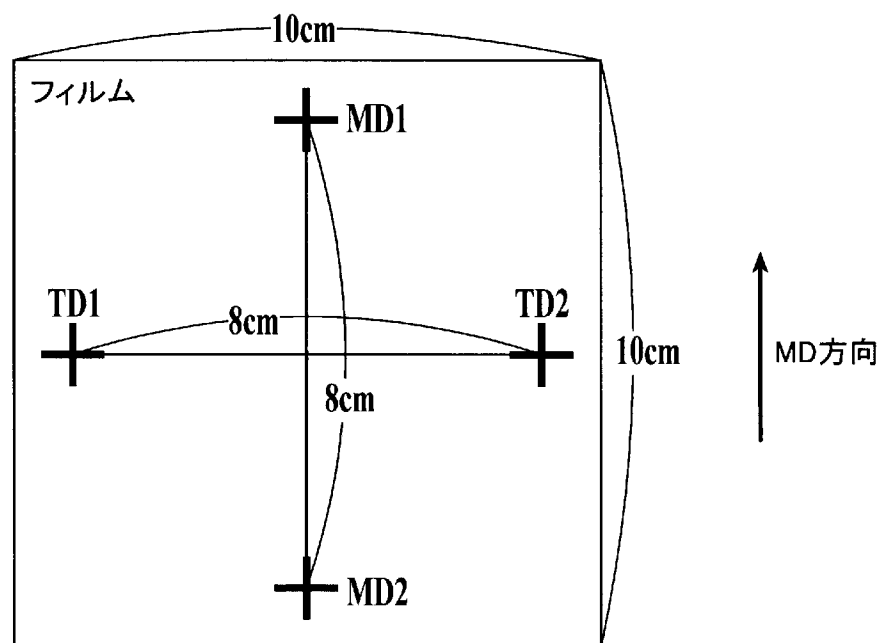
[図4]

FIG.4

[図5]

FIG.5

[図6]

FIG.6

[図7]

FIG. 7

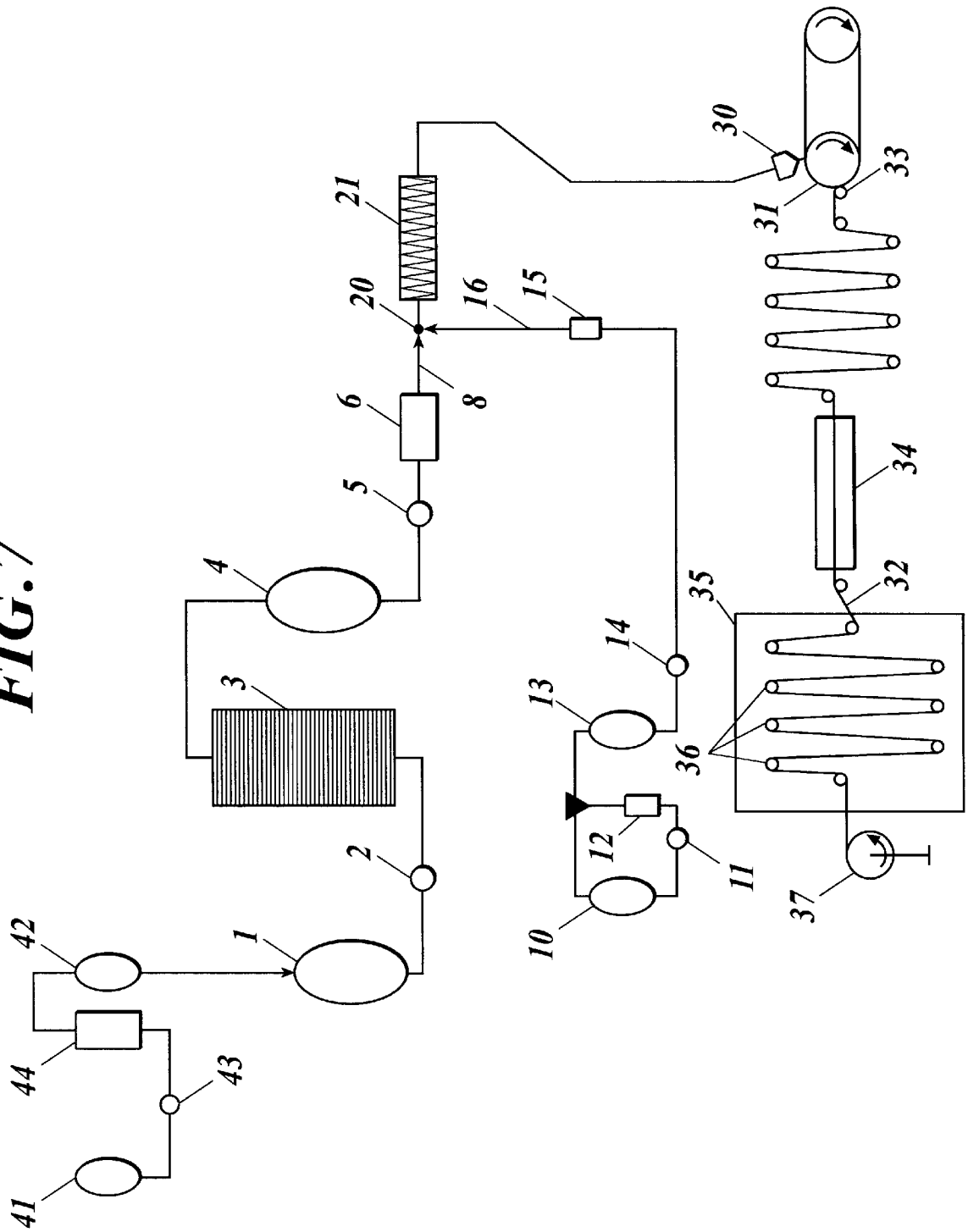


FIG. 8

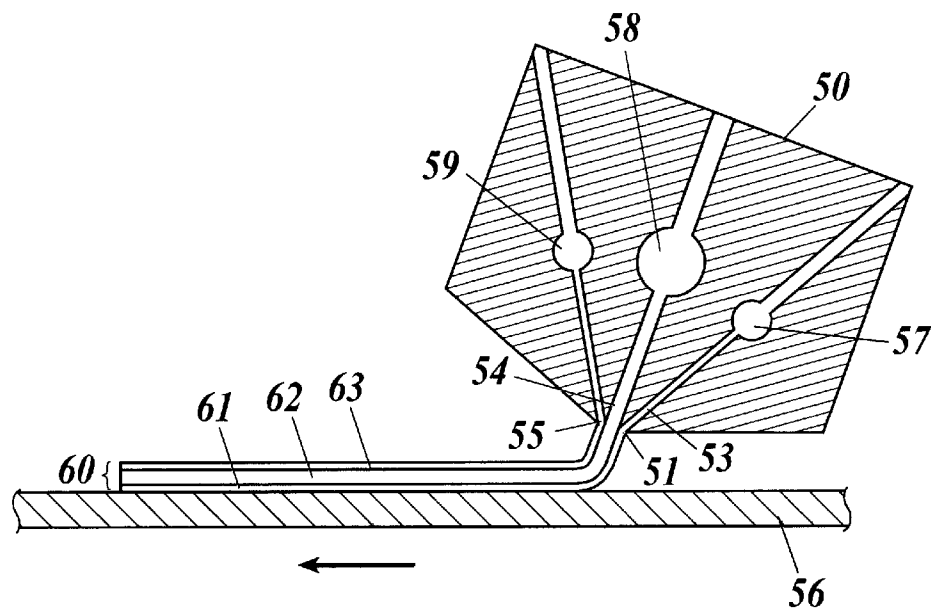
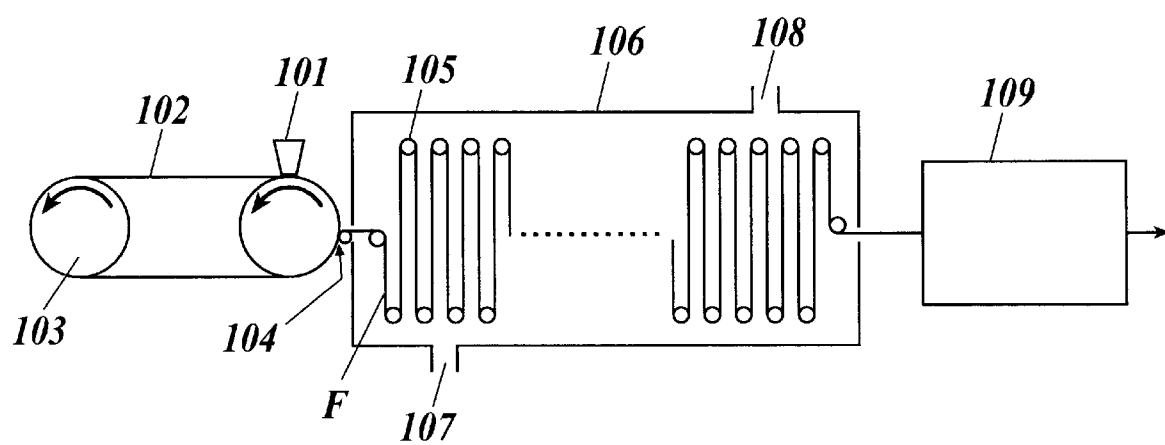


FIG. 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059926

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, G02F1/1335(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, B32B7/02, C08J5/18, G02F1/1335

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 A	JP 2012-18341 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 26 January 2012 (26.01.2012), claims; paragraphs [0008], [0104], [0260], [0280]; examples (Family: none)	1-12, 15-17 13-14
Y	WO 2009/054519 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 April 2009 (30.04.2009), claims & JP 2009-122641 A & CN 101836245 A & SK 50162010 A & KR 10-2010-0084167 A & PL 392044 A & TW 200937365 A	1-12, 15-17

☒ 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
17 June, 2014 (17.06.14)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2014 (08.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059926

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 2011-236258 A (Fujifilm Corp.), 24 November 2011 (24.11.2011), examples (Family: none)	5
Y	JP 2012-228835 A (Konica Minolta Advanced Layers, Inc.), 22 November 2012 (22.11.2012), claims (Family: none)	10

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, B32B7/02(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, G02F1/1335(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, B32B7/02, C08J5/18, G02F1/1335

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2012-18341 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2012.01.26, 【特許請求の範囲】, 【0008】, 【0104】, 【0260】, 【0280】, 【実施例】	1-12, 15-17
A	(ファミリーなし)	13-14
Y	WO 2009/054519 A1 (住友化学株式会社) 2009.04.30, 請求の範囲 & JP 2009-122641 A & CN 101836245 A & SK 50162010 A & KR 10-2010-0084167 A & PL 392044 A & TW 200937365 A	1-12, 15-17

☒ 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

1 7 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 7 . 2 0 1 4

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）

後藤 慎平

2 0

4 0 0 7

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 2011-236258 A (富士フイルム株式会社) 2011. 11. 24, 【実施例】 (ファミリーなし)	5
Y	JP 2012-228835 A (コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社) 2012. 11. 22, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	10