

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5962002号
(P5962002)

(45) 発行日 平成28年8月3日 (2016.8.3)

(24) 登録日 平成28年7月8日 (2016.7.8)

(51) Int.Cl.

F I

G O 2 B 5/30 (2006.01)

G O 2 B 5/30

G O 2 F 1/1335 (2006.01)

G O 2 F 1/1335 5 1 0

請求項の数 10 (全 59 頁)

(21) 出願番号 特願2011-277424 (P2011-277424)
 (22) 出願日 平成23年12月19日 (2011.12.19)
 (65) 公開番号 特開2013-127570 (P2013-127570A)
 (43) 公開日 平成25年6月27日 (2013.6.27)
 審査請求日 平成26年6月11日 (2014.6.11)

(73) 特許権者 000001270
 コニカミノルタ株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
 (74) 代理人 110000671
 八田国際特許業務法人
 (72) 発明者 鈴木 真一郎
 東京都八王子市石川町2970番地 コニ
 カミノルタオプト株式会社内
 (72) 発明者 赤阪 和樹
 東京都八王子市石川町2970番地 コニ
 カミノルタオプト株式会社内
 (72) 発明者 斉藤 浩一
 東京都八王子市石川町2970番地 コニ
 カミノルタオプト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 偏光板およびこれを用いた表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

偏光子と、

前記偏光子の一方の表面に貼合された、セルロースアシレートを含む第1の偏光板保護フィルムと、

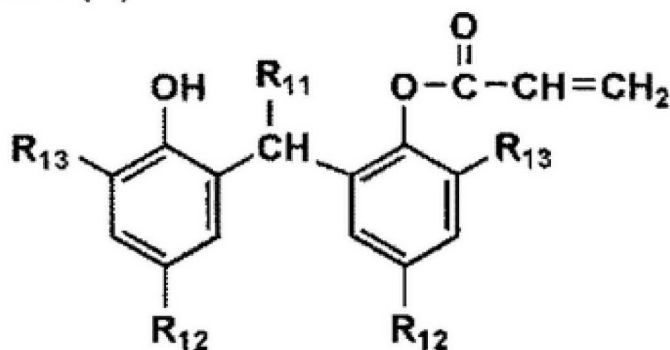
前記偏光子の他方の表面に貼合された、第2の偏光板保護フィルムと、
を有する偏光板であって、

厚みが50～100μmであり、

前記第1の偏光板保護フィルムが、下記一般式(1)：

【化 1】

一般式(1)



10

式中、 R_{11} は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表し、 R_{12} および R_{13} は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表す、
で表されるアクリロイル系化合物を含み、

前記第 1 の偏光板保護フィルムにおけるハロゲン元素含有量が、フィルムの全量 100 質量%に対して 50 ~ 2000 質量 ppm であり、

前記第 1 の偏光板保護フィルムまたは前記第 2 の偏光板保護フィルムのいずれか一方の表面に、クリアハードコート層が配置されてなる、偏光板。

【請求項 2】

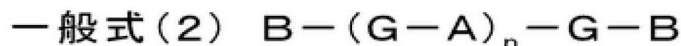
20

前記第 2 の偏光板保護フィルムがセルロースアシレートを含む、請求項 1 に記載の偏光板。

【請求項 3】

前記第 1 の偏光板保護フィルムが、下記一般式 (2) :

【化 2】



式中、B はベンゼンモノカルボン酸残基または脂肪族モノカルボン酸残基であり、G は炭素数 2 ~ 18 のアルキレングリコール残基または炭素数 6 ~ 12 のアリアルグリコール残基または炭素数が 4 ~ 12 のオキシアルキレングリコール残基であり、A は炭素数 4 ~ 12 のアルキレンジカルボン酸残基または炭素数 6 ~ 16 のアリアルジカルボン酸残基であり、n は 1 以上の整数である、

30

で表されるポリエステル系化合物を含む、請求項 1 または 2 に記載の偏光板。

【請求項 4】

前記第 1 の偏光板保護フィルムが、ハロゲン元素含有紫外線吸収剤を含まない、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の偏光板。

【請求項 5】

前記第 1 の偏光板保護フィルムの厚みが 15 ~ 35 μm である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の偏光板。

【請求項 6】

40

前記クリアハードコート層が、前記第 1 の偏光板保護フィルムの、前記偏光子とは反対側の表面に配置されてなる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の偏光板。

【請求項 7】

前記クリアハードコート層が、紫外線吸収剤を含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の偏光板。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の偏光板の製造方法であって、

セルロースアシレート、前記アクリロイル系化合物および溶媒を含むドープを支持体上に溶液流延して得られるフィルムを乾燥し、剥離した後に延伸する工程により前記第 1 の偏光板保護フィルムを得る工程と、

50

得られた前記第 1 の偏光板保護フィルムを偏光子と貼合する工程と、を含む、製造方法。

【請求項 9】

前記溶媒がハロゲン系溶媒である、請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の偏光板を備えた、表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示装置、有機 EL ディスプレイ等の表示装置に用いられる偏光板に関する。 10

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置等に使用される偏光板は、通常、偏光子の両面に高分子フィルムからなる偏光板保護フィルムが貼り合わされてなる構成を有している。偏光子の構成材料としては、例えば、ポリビニルアルコール系フィルム、エチレンビニルアルコール系フィルム、セルロース系フィルム、ポリカーボネート系フィルムなどがあるが、加工性等の観点から、ヨウ素染色したポリビニルアルコール系フィルムを延伸したものや、ポリビニルアルコール系フィルムを延伸した後にヨウ素染色したものが一般に用いられている。一方、偏光板保護フィルムとしては、光学的異方性が小さく、透明性に優れ、さらに偏光子との接着性に優れることから、トリアセチルセルロース (TAC) フィルム等のセルロースアシレートフィルムが広く使用されている。 20

【0003】

近年、薄型軽量ノートパソコンやタブレット端末、スマートフォンなどの開発の進行に伴い、液晶表示装置等の表示装置に用いられる偏光板保護フィルムに対しても、ますます薄膜化、高性能化の要求が強くなりつつある。偏光板保護フィルムを薄膜化すると、偏光板を作製した際のカールの発生を抑制できるという利点もある。

【0004】

しかしながら、偏光板保護フィルムとして用いられるセルロースアシレートフィルムを薄膜化して偏光板を構成すると、高温高湿環境に曝された際に偏光子が劣化する (偏光板の透過率が上昇する) という問題がある。 30

【0005】

従来、このような高温高湿環境での偏光子の劣化を防止するための手段として、十分に有効なものは開発されていないのが現状である。

【0006】

ところで、特許文献 1 には、透明フィルム基材上にハードコート層を有するクリアーハードコートフィルムにおいて、ハードコート層にフッ素 - シロキサングラフトポリマーおよびエネルギー活性線硬化樹脂を含有させる技術が開示されている。そして、好ましい形態として、透明フィルム基材中に所定の構造を有するアクリロイル系化合物を含有させるとよいことも開示されている。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】国際公開第 2009 / 001629 号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上述した従来の技術の状況に鑑みなされたものであり、高温高湿環境下における偏光子の劣化を最小限に抑制しつつ、偏光板の薄膜化を達成しうる手段を提供することを目的とする。 50

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、高温高湿環境下における偏光子劣化のメカニズムを鋭意探索した。その結果、高温高湿環境下では、セルロースアシレートが高温の水と反応して分解され、これにより生じた微量の分解物が偏光子劣化を引き起こしていることを突き止めた。

【0010】

そしてかような知見に基づき、所定の構造を有するアクリロイル系化合物を偏光板保護フィルムに含ませ、さらに、偏光板保護フィルム中のハロゲン元素含有量を所定の範囲内の値に制御することで、上記課題が解決されうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

10

【0011】

すなわち、本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0012】

1. 偏光子と、

前記偏光子の一方の表面に貼合された、セルロースアシレートを含む第1の偏光板保護フィルムと、

前記偏光子の他方の表面に貼合された、第2の偏光板保護フィルムと、
を有する偏光板であって、

厚みが50～100μmであり、

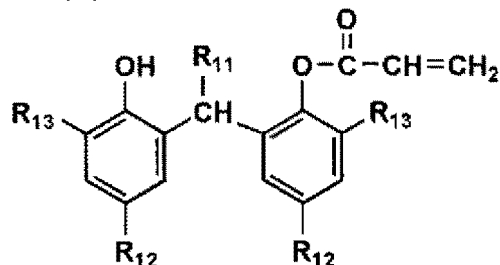
前記第1の偏光板保護フィルムが、下記一般式(1)：

20

【0013】

【化1】

一般式(1)



30

【0014】

式中、 R_{11} は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表し、 R_{12} および R_{13} は、それぞれ独立して炭素数1～8のアルキル基を表す、
で表されるアクリロイル系化合物を含み、

前記第1の偏光板保護フィルムにおけるハロゲン元素含有量が、フィルムの全量100質量%に対して50～2000質量ppmであり、

前記第1の偏光板保護フィルムまたは前記第2の偏光板保護フィルムのいずれか一方の表面に、クリアハードコート層が配置されてなる、偏光板；

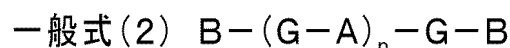
2. 前記第2の偏光板保護フィルムがセルロースアシレートを含む、上記1に記載の偏光板；

40

3. 前記第1の偏光板保護フィルムが、下記一般式(2)：

【0015】

【化2】



【0016】

式中、Bはベンゼンモノカルボン酸残基または脂肪族モノカルボン酸残基であり、Gは炭素数2～18のアルキレングリコール残基または炭素数6～12のアリールグリコール残基または炭素数が4～12のオキシアルキレングリコール残基であり、Aは炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸残基または炭素数6～16のアリールジカルボン酸残基であり、nは1以上の整数である、

50

で表されるポリエステル系化合物を含む、上記 1 または 2 に記載の偏光板；

4．前記第 1 の偏光板保護フィルムが、ハロゲン元素含有紫外線吸収剤を含まない、上記 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の偏光板；

5．前記第 1 の偏光板保護フィルムの厚みが 15 ～ 35 μm である、上記 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の偏光板；

6．前記クリアハードコート層が、前記第 1 の偏光板保護フィルムの、前記偏光子とは反対側の表面に配置されてなる、上記 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の偏光板；

7．前記クリアハードコート層が、紫外線吸収剤を含有する、上記 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の偏光板；

8．上記 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の偏光板の製造方法であって、

セルロースアシレート、前記アクリロイル系化合物および溶媒を含むドープを支持体上に溶液流延して得られるフィルムを乾燥し、剥離した後に延伸する工程により前記第 1 の偏光板保護フィルムを得る工程と、

得られた前記第 1 の偏光板保護フィルムを偏光子と貼合する工程と、を含む、製造方法；

9．前記溶媒がハロゲン系溶媒である、上記 8 に記載の製造方法。

【0017】

10．上記 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の偏光板を備えた、表示装置。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、高温高湿環境下における偏光子の劣化を最小限に抑制しつつ、偏光板の薄膜化を達成しうる手段が提供されうる。この理由は必ずしも明らかではないが、第 1 の偏光板保護フィルムに含まれるアクリロイル系化合物および微量のハロゲン元素が何らかの形で相互作用することで、セルロースアシレートの微量分解物による偏光子に対する劣化作用を抑制しているものと考えられる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。

【0020】

本発明の一形態は、偏光子と、前記偏光子の一方の表面に貼合された、セルロースアシレートを含む第 1 の偏光板保護フィルムと、前記偏光子の他方の表面に貼合された、第 2 の偏光板保護フィルムとを有する偏光板に関する。

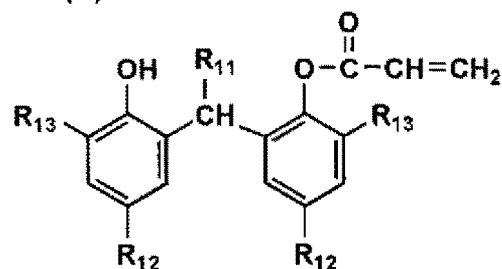
【0021】

そして、本形態に係る偏光板は、まず、厚みが 50 ～ 100 μm である点に特徴を有する。また、本形態に係る偏光板では、第 1 の偏光板保護フィルムが、下記一般式 (1)：

【0022】

【化 3】

一般式(1)



【0023】

式中、 R^{11} は水素原子または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表し、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立して炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を表す、で表されるアクリロイル系化合物を含む点にも特徴がある。さらに、本形態に係る偏光板においては、第 1 の偏光板保護フィルムにおけるハロゲン元素含有量が、フィルムの全量

10

20

30

40

50

100質量%に対して50～2000質量ppmであるという特徴もある。

【0024】

偏光板

以下、本形態に係る偏光板について、より詳細に説明する。

【0025】

[偏光子]

本形態に係る偏光板は、まず主たる構成要素として、偏光子を備える。偏光子は、一定方向の偏波面の光だけを通す素子である。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り、これ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。偏光子は、ポリビニルアルコール水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を行ったものが用いられている。偏光子の膜厚は5～30μmが好ましく、特に10～20μmであることが好ましい。

10

【0026】

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。なかでも熱水切断温度が66～73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。また、フィルムのTD方向に5cm離れた二点間の熱水切断温度の差が1以下であることが、色斑を低減させるうえでさらに好ましく、さらにフィルムのTD方向に1cm離れた二点間の熱水切断温度の差が0.5以下であることが、色斑を低減させるうえでさらに好ましい。

20

【0027】

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、偏光性能および耐久性に優れているうえに、色斑が少なく、大型液晶表示装置に特に好ましく用いられる。

【0028】

[偏光板保護フィルム]

本形態に係る偏光板は、偏光子の両面に、それぞれ偏光板保護フィルムを有している。これら2枚の偏光板保護フィルムをそれぞれ「第1の偏光板保護フィルム」および「第2の偏光板保護フィルム」と称するが、「第1」および「第2」との序数詞は、2枚の偏光板保護フィルムを便宜上呼び分ける目的で付されているにすぎず、「第1」および「第2」との表現それ自体に特段の意味はない。なお、上述した特徴を有する偏光板保護フィルムである限り、偏光子のいずれの表面側に配置された偏光板保護フィルムであっても、「第1の偏光板保護フィルム」でありうる。

30

【0029】

第1の偏光板保護フィルム

(セルロースアシレート)

第1の偏光板保護フィルムは、まず、セルロースアシレートを含む。第1の偏光板保護フィルムに含まれるセルロースアシレートは、炭素数2～22程度のカルボン酸エステルであることが好ましく、特にセルロースの低級脂肪酸エステルであることが好ましい。セルロースの低級脂肪酸エステルにおける低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味している。水酸基に結合するアシル基は、直鎖であっても分岐してもよく、また環を形成してもよい。さらに別の置換基が置換してもよい。同じ置換度である場合、アシル基の炭素数が多いと複屈折性が低下するため、炭素数としては炭素数2～6のアシル基の中で選択することが好ましい。

40

【0030】

前記セルロースアシレートは、混合酸由来のアシル基を用いることもでき、特に好ましくは炭素数が2と3のアシル基の組み合わせ、または炭素数が2と4のアシル基の組み合わせを用いることができる。本発明では、セルロースアセテートプロピオネート、セルロ

50

ースアセテートブチレート、またはセルロースアセテートプロピオネートブチレートのよ
うなアセチル基の他にプロピオネート基またはブチレート基が結合したセルロースの混合
脂肪酸エステルを用いることができる。なお、ブチレートを形成するブチリル基としては
、直鎖状でも分岐していてもよい。本発明においては、特にセルロースアセテート、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プロピオネート、セルロースアセテ
ートフタレートが好ましく用いられる。

【 0 0 3 1 】

また、リターデーション値は、セルロースアシレートの前記アシル基の種類とセルロー
ス樹脂骨格のピラノース環へのアシル基の置換度等によって、適宜制御することができる
。

10

【 0 0 3 2 】

本発明において、セルロースアシレートは、下記式 (1) および (2) を同時に満足す
るものが好ましい。

【 0 0 3 3 】

【 数 1 】

$$\text{式(1)} \quad 2.0 \leq X + Y \leq 3.0$$

$$\text{式(2)} \quad 0 \leq Y \leq 1.5$$

【 0 0 3 4 】

式中、X はアセチル基の置換度、Y はプロピオニル基またはブチリル基の置換度である
。上述した 2 つの式を満足するセルロースアシレートによれば、本発明の目的に叶う優れた
物理特性、光学特性を示すフィルムを構成することができる。

20

【 0 0 3 5 】

なかでも、特にトリアセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネートが好ま
しく用いられる。セルロースアセテートプロピオネートでは、 $1.0 \leq X \leq 2.5$ であり
、 $0.1 \leq Y \leq 1.5$ 、 $2.0 \leq X + Y \leq 3.0$ であることが好ましい。なお、アシル基
の置換度の測定方法は ASTM - D 817 - 96 に準じて測定することができる。

【 0 0 3 6 】

前記アシル基の置換度が低過ぎると、セルロース樹脂の骨格を構成するピラノース環の
水酸基に対して未反応部分が多くなり、該水酸基が多く残存することで、リターデーショ
ンの湿度変化や偏光板保護フィルムとして偏光子を保護する能力が低下してしまうことが
あり、好ましくない。

30

【 0 0 3 7 】

本形態に係るセルロースアシレートの重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n)
の比 (M_w / M_n) の値は、 $1.4 \sim 3.0$ であることが好ましい。なお、本形態におい
ては、第 1 の偏光板保護フィルムが、材料として、 M_w / M_n の値が $1.4 \sim 3.0$ であ
るセルロースアシレートを含有することが好ましいが、フィルムに含まれるセルロースア
シレート (好ましくはセルローストリアセテートまたはセルロースアセテートプロピオネ
ート) 全体の M_w / M_n の値が $1.4 \sim 3.0$ の範囲であることがより好ましい。さらに
好ましくは $1.7 \sim 2.2$ である。

【 0 0 3 8 】

40

アセチルセルロースの場合、酢化率を上げようとするれば、酢化反応の時間を延長する必
要がある。ただし、反応時間を余り長くとると分解が同時に進行し、ポリマー鎖の切断や
アセチル基の分解などが起こり、好ましくない結果をもたらす。したがって、酢化度を上
げ、分解をある程度抑えるためには反応時間は所定の範囲に設定することが必要である。
反応時間で規定することは反応条件が様々であり、反応装置や設備その他の条件で大きく
変わるので適切でない。ポリマーの分解が進むにつれて分子量分布が広くなることから、
セルロースアシレートの場合にも、分解の度合いは通常用いられる重量平均分子量 (M_w)
 / 数平均分子量 (M_n) の値で規定できる。すなわち、セルローストリアセテートの酢
化の過程で、余り長過ぎて分解が進み過ぎることがなく、かつ酢化には十分な時間酢化反
応させるための反応度合いの一つの指標として用いられる重量平均分子量 (M_w) / 数平

50

均分子量 (M_n) の値を用いることができる。

【0039】

本形態に係るセルロースアシレートの分子量は、数平均分子量 (M_n) で 80000 ~ 200000 のものを用いることが好ましい。100000 ~ 200000 のものがさらに好ましく、150000 ~ 200000 のものが特に好ましい。

【0040】

なお、セルロースアシレートの平均分子量および分子量分布 (M_w / M_n) は、高速液体クロマトグラフィーを用いて公知の方法 (例えば、下記の方法) で測定することができる。これを用いて数平均分子量 (M_n) および重量平均分子量 (M_w) を算出し、その比 (M_w / M_n) を計算すればよい。

10

【0041】

(セルロースアシレートの平均分子量の測定方法)

高速液体クロマトグラフィーにより下記条件で測定する。

【0042】

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)

20

ポンプ: L6000 (日立製作所 (株) 製)

流量: 1.0 ml/min

校正曲線: 標準ポリスチレン STK standard ポリスチレン (東ソー (株) 製) $M_w = 100000 \sim 500$ 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。

【0043】

本形態に係るセルロースアシレートは、セルロース原料のアシル化剤が酸無水物 (無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸) である場合には、酢酸のような有機酸やメチレンクロライド等の有機溶媒を用い、硫酸のようなプロトン性触媒を用いてアシル化反応が行われる。アシル化剤が酸クロライド (CH_3COCl 、 C_2H_5COCl 、 C_3H_7COCl) の場合には、触媒としてアミンのような塩基性化合物を用いて反応が行われる。具体的には特開平 10 - 45804 号に記載の方法を参考にして合成することができる。

30

【0044】

本発明で用いられるセルロースアシレートのグルコース単位の 6 位のアシル基の平均置換度は、0.5 ~ 0.9 であることが好ましい。

【0045】

セルロースアシレートを構成するグルコース単位の 6 位には、2 位および 3 位と異なり、反応性の高い一級ヒドロキシル基が存在し、この一級ヒドロキシル基は、硫酸を触媒とするセルロースアシレートの製造過程で硫酸エステルを優先的に形成する。そのため、セルロースのエステル化反応において、触媒硫酸量を増加させることにより、通常のセルロースアシレートに比べて、グルコース単位の 6 位よりも 2 位および 3 位の平均置換度を高めることができる。さらに、必要に応じて、セルロースをトリチル化すると、グルコース単位の 6 位のヒドロキシル基を選択的に保護できるため、トリチル化により 6 位のヒドロキシル基を保護し、エステル化した後、トリチル基 (保護基) を脱保護することにより、グルコース単位の 6 位よりも 2 位および 3 位の平均置換度を高めることができる。具体的には、特開 2005 - 281645 号記載の方法で製造されたセルロースアシレートも好ましく用いることができる。

40

【0046】

セルロースアシレートの製造法の一例を以下に示すと、セルロース原料として綿化リントー 100 質量部を解砕し、40 質量部の酢酸を添加し、36 で 20 分間前処理活性化

50

をした。その後、硫酸 8 質量部、無水酢酸 260 質量部、酢酸 350 質量部を添加し、36 で 120 分間エステル化を行った。24% 酢酸マグネシウム水溶液 11 質量部で中和した後、63 で 35 分間ケン化熟成し、アセチルセルロースを得た。これを 10 倍の酢酸水溶液（酢酸：水 = 1：1（質量比））を用いて、室温で 160 分間攪拌した後、濾過、乾燥させてアセチル置換度 2.75 の精製アセチルセルロースを得た。このアセチルセルロースは M_n が 92000、 M_w が 156000、 M_w/M_n は 1.7 であった。同様にセルロースアシレートのエステル化条件（温度、時間、攪拌）、加水分解条件を調整することによって置換度、分子量分布（ M_w/M_n ）の異なるセルロースアシレートを合成することができる。

【0047】

10

なお、合成されたセルロースアシレートは、精製して低分子量成分を除去したり、未酢化または低酢化度の成分を濾過で取り除くことも好ましく行われる。

【0048】

また、混酸セルロースアシレートの場合には、特開平 10 - 45804 号公報に記載の方法で得ることができる。

【0049】

第 1 の偏光板保護フィルムにおけるセルロースアシレートの含有量は、第 1 の偏光板保護フィルムの全量 100 質量部に対して、好ましくは 60 ~ 95 質量部であり、より好ましくは 70 ~ 90 質量部である。

【0050】

20

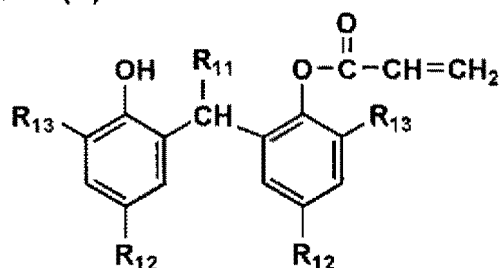
（アクリロイル系化合物）

第 1 の偏光板保護フィルムは、下記一般式（1）：

【0051】

【化 4】

一般式(1)



30

【0052】

で表されるアクリロイル系化合物を含む。

【0053】

一般式（1）において、 R_{11} は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表し、好ましくは水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、特に好ましくは水素原子またはメチル基である。

【0054】

また、一般式（1）において、 R_{12} および R_{13} は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表し、直鎖でも、分岐構造または環構造を有してもよい。 R_{12} および R_{13} は、好ましくは 4 級炭素を含む「 $*-C(CH_3)_2-R'$ 」で表される構造（* は芳香環への連結部位を表し、 R' は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す。）である。

40

【0055】

R_{12} は、より好ましくは *tert*-ブチル基、*tert*-アミル基または *tert*-オクチル基である。 R_{13} は、より好ましくは *tert*-ブチル基または *tert*-アミル基である。上記一般式（1）で表される化合物として、市販のものでは「Sumilizer GM、Sumilizer GS」（共に商品名、住友化学（株）製）等が挙げられる。

【0056】

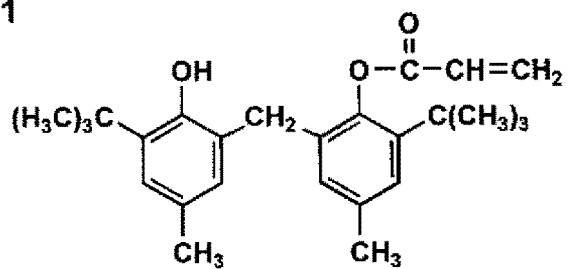
50

以下に、上記一般式(1)で表される化合物の具体例(I-1~I-18)を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0057】

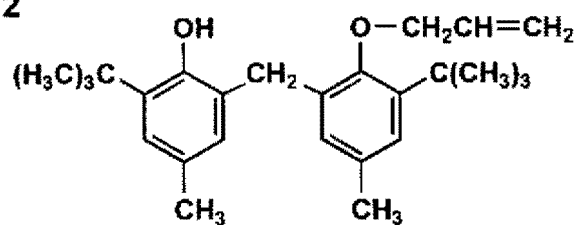
【化5】

I-1

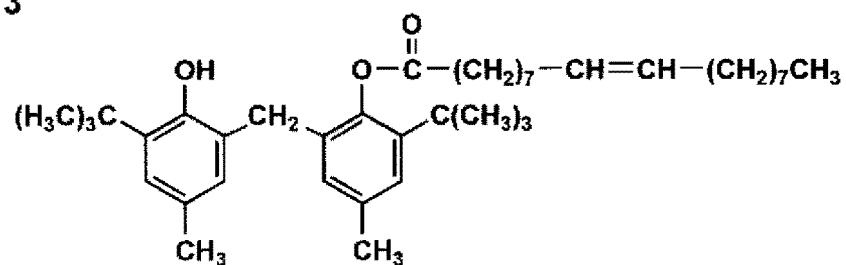


10

I-2



I-3

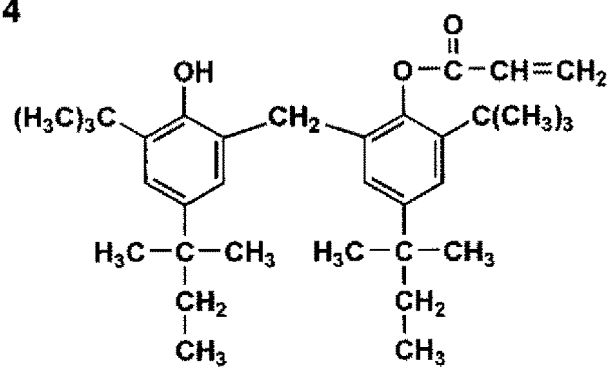


20

【0058】

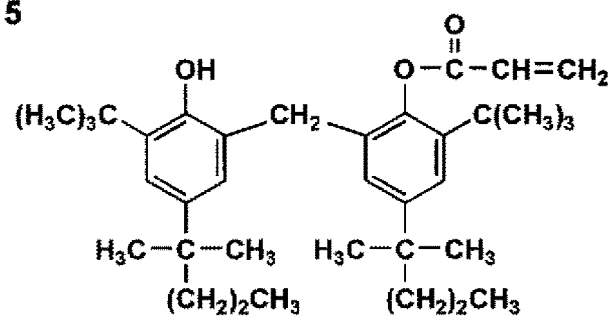
【化 6】

I-4



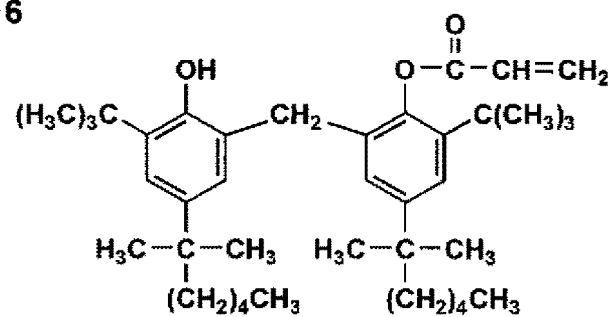
10

I-5



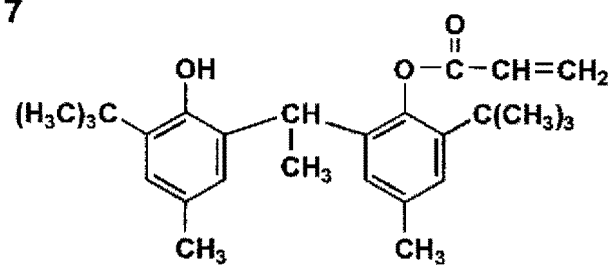
20

I-6



30

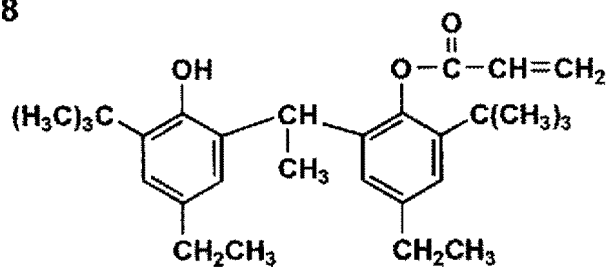
I-7



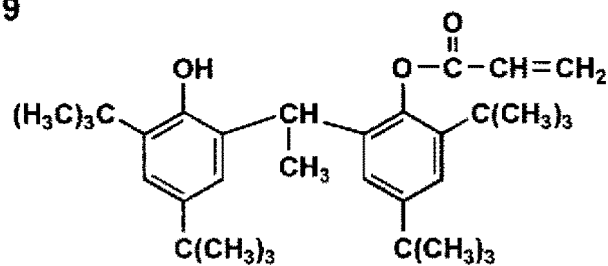
【 0 0 5 9 】

【化 7】

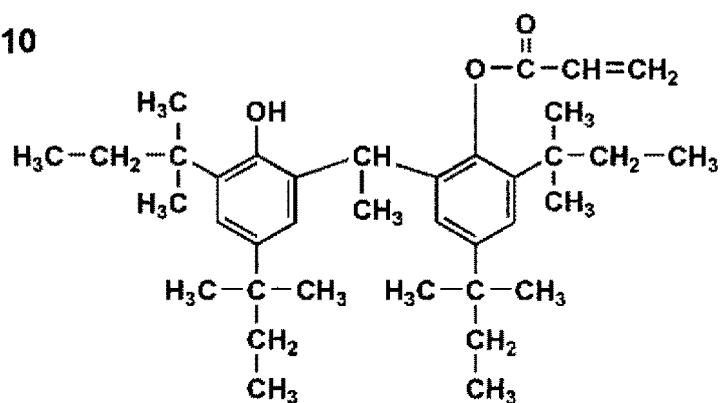
I-8



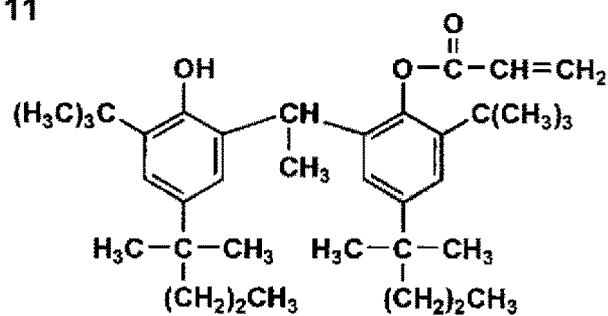
I-9



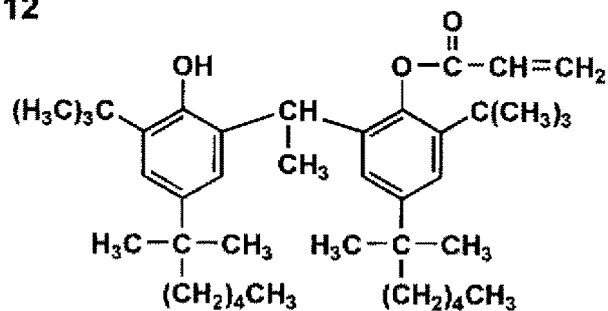
I-10



I-11



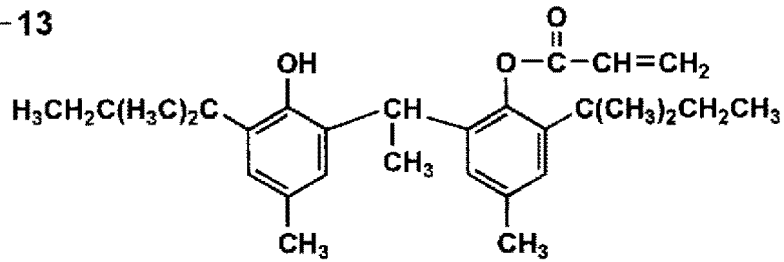
I-12



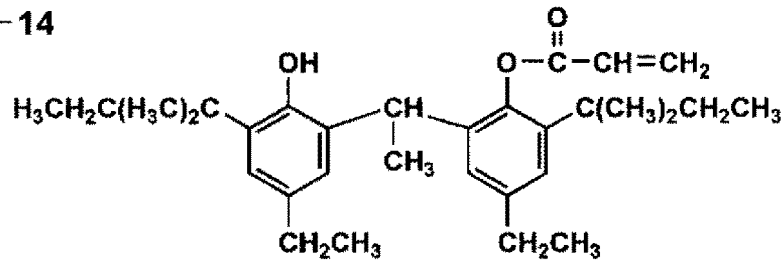
【 0 0 6 0 】

【化 8】

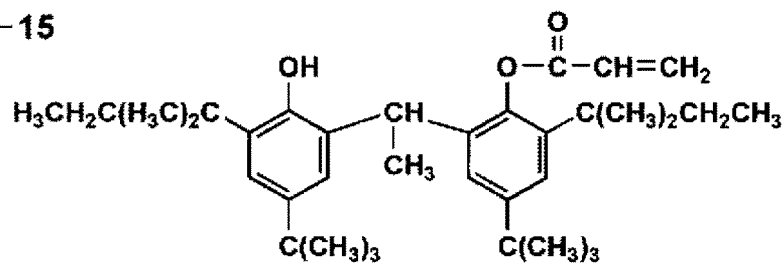
I-13



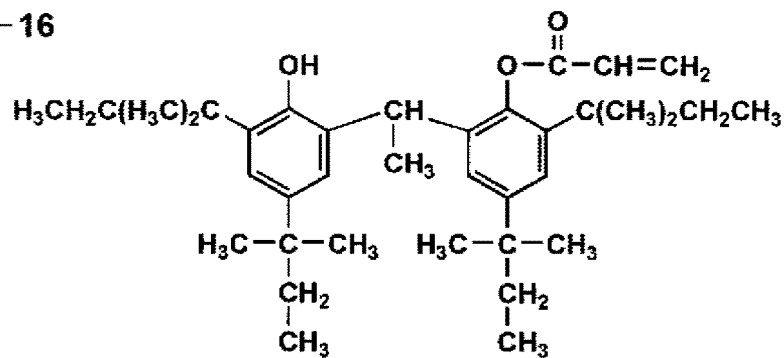
I-14



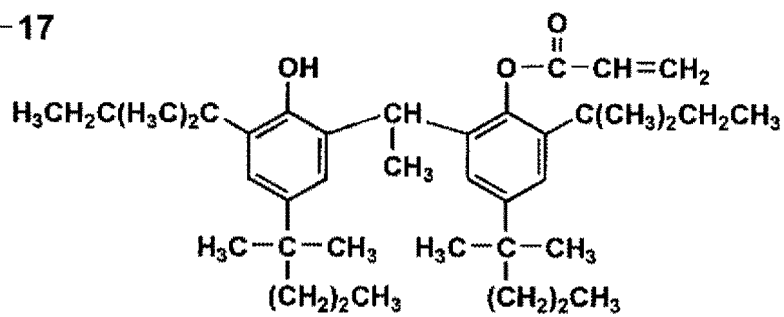
I-15



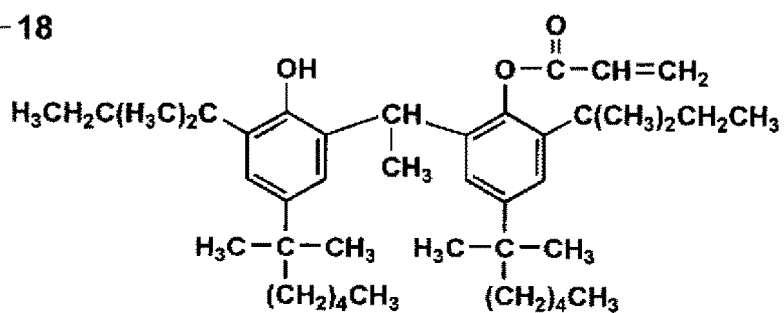
I-16



I-17



I-18



【 0 0 6 1 】

上記一般式(1)で表されるアクリロイル系化合物は、1種のみが単独で用いられても

10

20

30

40

50

よいし、2種以上が併用されてもよい。また、当該化合物の配合量は本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択されるが、第1の偏光板保護フィルムの全量100質量%に対して、好ましくは0.1~10.0質量%であり、より好ましくは0.2~5.0質量%であり、さらに好ましくは、0.3~3.0質量%である。

【0062】

(ハロゲン元素含有量)

第1の偏光板保護フィルムは、そのハロゲン元素含有量が、フィルムの全量100質量%に対して50~2000質量ppmである点にも特徴を有している。このように微量のハロゲン元素を含有することで、上述したアクリロイル系化合物が偏光子劣化を抑制する作用がより一層増強され、薄膜化された偏光板においても偏光子劣化が最小限に抑制されるのである。一方、第1の偏光板保護フィルムにおけるハロゲン元素含有量が2000質量ppmを超えると、部材を廃棄する際に環境に対して有害なハロゲンが大量に放出されてしまうため好ましくない。ここで、ハロゲン元素含有量の値は、後述する実施例の欄に記載の手法により測定された値を採用するものとする。なお、ハロゲン元素含有量は、複数のハロゲン元素が含まれる場合にはそれらの合計含有量である。また、第1の偏光板保護フィルムにおけるハロゲン元素含有量は、好ましくは10~800質量ppmであり、より好ましくは10~500質量ppmである。より好ましい実施形態において、第1の偏光板保護フィルムは、塩素以外のハロゲン元素を含有しないことが好ましい。つまり、好ましくは、ハロゲン元素含有量は塩素含有量に等しい。第1の偏光板保護フィルムにおけるハロゲン元素含有量を上述した範囲内の値に制御する具体的な手法について特に制限はなく、従来公知の知見が適宜参照されうる。

【0063】

添加剤

本形態に係る偏光板において、第1の偏光板保護フィルムは、種々の添加剤を含みうる。以下、第1の偏光板保護フィルムに含まれうる添加剤の例について説明するが、下記の形態のみには限定されない。

【0064】

(可塑剤)

本形態に係る偏光板において、第1の偏光板保護フィルムは、機械強度や耐水特性を向上させる目的で、可塑剤を含有することが好ましい。なお、可塑剤は、オクタノール-水分分配係数(log P)が0以上7未満の化合物であることが好ましい。可塑剤は、樹脂に相応した適度な溶解性が必要であるが、第1の偏光板保護フィルムにおいて、log Pが0以上であれば、化合物の水溶性が高くなりすぎずに配向乱れの発生が防止され、またlog Pが7未満であれば、化合物の配向性がある程度存在し、所望の位相差を得ることができる。

【0065】

・ポリエステル化合物

可塑剤としては、ポリエステル化合物(ポリエステル系可塑剤)を使用することが好ましい。

【0066】

ポリエステル化合物は特に限定されないが、例えば、ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体とグリコールとの縮合反応により得ることができる末端がヒドロキシ基(水酸基)となる重合体(以下、「ポリエステルポリオール」という)、または、当該ポリエステルポリオールの末端のヒドロキシ基がモノカルボン酸で封止された重合体(以下、「末端封止ポリエステル」という)を用いることができる。ここでいうエステル形成性誘導体とは、ジカルボン酸のエステル化物、ジカルボン酸クロライド、ジカルボン酸の無水物のことである。

【0067】

上記ポリエステルポリオールや末端封止ポリエステルを用いることにより、フィルムの経時での剥がれ・しわ発生が一層抑制されうる。かような効果が得られる理由は明確では

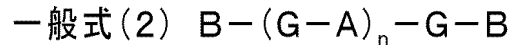
ないが、上記化合物は、セルロースエステルフィルム製膜時に面方向に配向し、吸湿時の変形応力が厚み方向へ分散されるため、フィルムの経時での剥がれ、しわが抑えられたと推定している。

【 0 0 6 8 】

具体的には、ポリエステル化合物として、下記一般式 (2) で表されるエステル系化合物を好ましく用いることができる。

【 0 0 6 9 】

【 化 9 】



【 0 0 7 0 】

式中、Bはヒドロキシ基、ベンゼンモノカルボン酸残基または脂肪族モノカルボン酸残基であり、Gは炭素数2～18のアルキレングリコール残基または炭素数6～12のアリールグリコール残基または炭素数が4～12のオキシアルキレングリコール残基であり、Aは炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸残基または炭素数6～16のアリールジカルボン酸残基であり、nは1以上の整数である。

【 0 0 7 1 】

上記一般式 (2) において、Bがヒドロキシ基である化合物がポリエステルポリオールに相当し、Bがベンゼンモノカルボン酸残基または脂肪族モノカルボン酸残基である化合物が末端封止ポリエステルに相当する。本発明では、特に、Bがベンゼンモノカルボン酸残基または脂肪族モノカルボン酸残基である化合物 (末端封止ポリエステル) が第1の偏光板保護フィルムに含まれることが好ましい。

【 0 0 7 2 】

一般式 (2) で表されるポリエステル化合物は、通常のポリエステル系可塑剤と同様の反応により得られるものである。

【 0 0 7 3 】

一般式 (2) で表されるポリエステル化合物の脂肪族モノカルボン酸成分としては、例えば、炭素数3以下の脂肪族モノカルボン酸が好ましく、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸 (酪酸) が挙げられ、これらはそれぞれ一種又は二種以上の混合物として使用することができる。

【 0 0 7 4 】

一般式 (2) で表されるポリエステル化合物のベンゼンモノカルボン酸成分としては、例えば、安息香酸、パラターシャリブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、ノルマルプロピル安息香酸、アミノ安息香酸、アセトキシ安息香酸、脂肪族酸等があり、これらはそれぞれ一種又は二種以上の混合物として使用することができる。特に、安息香酸、またはパラトルイル酸を含むことが好ましい。

【 0 0 7 5 】

一般式 (2) で表されるポリエステル化合物の炭素数2～18のアルキレングリコール成分としては、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール (1, 2 - プロピレングリコール)、1, 3 - プロパンジオール (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、2, 3 - 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)、1, 2 - シクロペンタンジオール、1, 3 - シクロペンタンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジオール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール (3, 3 - ジメチロールペンタン)、2 - n - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール (3, 3 - ジメチロールヘプタン)、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、2, 2, 4 - トリメチル1, 3 - ペンタンジオール、2 - エチル1, 3 - ヘキサンジオール、2 - メチル1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - オクタデカンジオール等があり、これらのグリコールは、一種又

10

20

30

40

50

は二種以上の混合物として使用される。なかでもエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、2-メチル1,3-プロパンジオールが好ましく、更に好ましくは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロピレングリコールである。

【0076】

特に炭素数2~12のアルキレングリコールがセルロースエステルとの相溶性に優れているため、特に好ましい。より好ましくは炭素数2~6のアルキレングリコールであり、さらに好ましくは炭素数2~4のアルキレングリコールである。

【0077】

一般式(2)で表されるポリエステル化合物の炭素数4~12のオキシアルキレングリコール成分としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等があり、これらのグリコールは、一種又は二種以上の混合物として使用できる。

【0078】

一般式(2)で表されるポリエステル化合物の炭素数6~12のアリールグリコールとしては、例えば、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジエタノール、1,4-ベンゼンジメタノール等の環状グリコール類があり、これらのグリコールは、一種又は二種以上の混合物として使用できる。

【0079】

一般式(2)で表されるポリエステル化合物の炭素数4~12のアルキレンジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等があり、これらは、それぞれ一種又は二種以上の混合物として使用される。

【0080】

一般式(2)で表されるポリエステル化合物の炭素数6~16のアリールジカルボン酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、2,6-アントラセンジカルボン酸等がある。上記アリールジカルボン酸は芳香族環に置換基を有していてもよい。置換基としては、炭素数1~6の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、アルコキシ基、炭素数6~12のアリール基が挙げられる。

【0081】

Bがヒドロキシ基である場合、すなわち、ポリエステル化合物がポリエステルポリオールである場合には、一般式(2)において、Aは炭素数10~16のアリールジカルボン酸残基であることが好ましい。例えばベンゼン環構造、ナフタレン環構造、アントラセン環構造等の芳香族環式構造を有するジカルボン酸を使用することができ、具体的なアリールジカルボン酸成分としては、例えばオルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、2,6-アントラセンジカルボン酸を挙げることができる。好ましくは、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸であり、更に好ましくは、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸であり、特に好ましくは、2,6-ナフタレンジカルボン酸である。これらは単独で使用又は二種以上併用できる。

【0082】

上記ポリエステルポリオールは、原料として使用するジカルボン酸の炭素数の平均が10~16の範囲であることが重要である。かかるジカルボン酸の炭素数の平均が10以上であれば、セルロースエステルフィルム of 寸法安定性に優れ、炭素数の平均が16以下であれば、セルロースエステルとの相溶性に優れ、セルロースエステルフィルムの透明性が

10

20

30

40

50

著しく優れる。ジカルボン酸として、好ましくは炭素数の平均が 10 ~ 14 であり、更に好ましくは炭素数の平均が 10 ~ 12 である。

【0083】

前記ポリエステルポリオールはジカルボン酸の炭素数の平均とは、単一のジカルボン酸を用いてポリエステルポリオールを重合する場合は該ジカルボン酸の炭素数を意味するが、二種以上のジカルボン酸を用いてポリエステルポリオールを重合する場合、それぞれのジカルボン酸の炭素数とそのジカルボン酸のモル分率の積の合計を意味する。

【0084】

前記炭素数の平均が 10 ~ 16 であれば、前記 10 ~ 16 個の炭素原子を有するアリー

10

ルジカルボン酸とそれ以外のジカルボン酸を併用することができる。

【0085】

併用できるジカルボン酸としては、4 ~ 9 個の炭素原子を有するジカルボン酸が好ましく、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸やこれらのエステル化物、酸塩化物、酸無水物を挙げることができる。

【0086】

以下に、ポリエステルポリオールは炭素数が 10 ~ 16 であるジカルボン酸の具体例を示すが、本発明はこれに限定されない。

(1) 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸

(2) 2, 3 - ナフタレンジカルボン酸

20

(3) 2, 6 - アントラセンジカルボン酸

(4) 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸 : コハク酸 (75 : 25 ~ 99 : 1 モル比)

(5) 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸 : テレフタル酸 (50 : 50 ~ 99 : 1 モル比)

(6) 2, 3 - ナフタレンジカルボン酸 : コハク酸 (75 : 25 ~ 99 : 1 モル比)

(7) 2, 3 - ナフタレンジカルボン酸 : テレフタル酸 (50 : 50 ~ 99 : 1 モル比)

(8) 2, 6 - アントラセンジカルボン酸 : コハク酸 (50 : 50 ~ 99 : 1 モル比)

(9) 2, 6 - アントラセンジカルボン酸 : テレフタル酸 (25 : 75 ~ 99 : 1 モル比)

30

(10) 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸 : アジピン酸 (67 : 33 ~ 99 : 1 モル比)

(11) 2, 3 - ナフタレンジカルボン酸 : アジピン酸 (67 : 33 ~ 99 : 1 モル比)

(12) 2, 6 - アントラセンジカルボン酸 : アジピン酸 (40 : 60 ~ 99 : 1 モル比)

本発明において用いることができるポリエステル化合物としては、上記のポリエステルポリオール以外に、化合物の水溶性や配向性の観点から、オクタノール - 水分配係数 (log P (B)) が 0 以上 7 未満の化合物を用いることも好ましい。

【0087】

40

ポリエステルポリオールは、ジカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体 (一般式 (2) の A に相当する成分) とグリコール (一般式 (2) の G に相当する成分) とを必要に応じてエステル化触媒の存在下で、例えば 180 ~ 250 の温度範囲内で、10 ~ 25 時間、周知慣用の方法でエステル化反応させることによって製造することができる。

【0088】

エステル化反応を行う際に、トルエン、キシレン等の溶媒を用いても良いが、無溶媒若しくは原料として使用するグリコールを溶媒として用いる方法が好ましい。

【0089】

前記エステル化触媒としては、例えばテトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、p - トルエンスルホン酸、ジブチル錫オキサイド等を使用することができる。

50

前記エステル化触媒は、ジカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体の全量 100 質量部に対して 0.01 ~ 0.5 質量部使用することが好ましい。

【0090】

ジカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体とグリコールを反応させる際のモル比は、ポリエステル末端基がヒドロキシ基（水酸基）となるモル比でなければならず、そのためジカルボン酸又はそれらのエステル形成性誘導体 1 モルに対してグリコールは 1.1 ~ 10 モルである。好ましくは、ジカルボン酸又はそれらのエステル形成性誘導体 1 モルに対して、グリコールが 1.5 ~ 7 モルであり、更に好ましくは、ジカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体 1 モルに対して、グリコールが 2 ~ 5 モルである。

【0091】

上記ポリエステルポリオール末端基はヒドロキシ基（水酸基）であるが、ポリエステルポリオール中には、副生成物としてカルボキシ基末端の化合物も含まれる。ただし、ポリエステルポリオール中におけるカルボキシ基末端は、湿度安定性を低下させるため、その含有量は低い方が好ましい。具体的には、酸価 5.0 mg KOH / g 以下が好ましく、さらに好ましくは 1.0 mg KOH / g 以下であり、特に好ましくは 0.5 mg KOH / g 以下である。

【0092】

ここでいう「酸価」とは、試料 1 g 中に含まれる酸（試料中に存在するカルボキシ基）を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数をいう。酸価は JIS K0070 : 1992 に準拠して測定したものである。

【0093】

前記ポリエステルポリオールは、ヒドロキシ（水酸基）価（OHV）が 35 mg / g ~ 220 mg / g の範囲であることが好ましい。ここで言うヒドロキシ（水酸基）価とは、試料 1 g 中に含まれる OH 基をアセチル化したときに、ヒドロキシ基（水酸基）と結合した酢酸を中和するために要する水酸化カリウムのミリグラム数をいう。無水酢酸を用いて試料中の OH 基をアセチル化し、使われなかった酢酸を水酸化カリウム溶液で滴定し、初期の無水酢酸の滴定値との差より求める。

【0094】

前記ポリエステルポリオール末端基のヒドロキシ基（水酸基）含有量は、70 % 以上であることが好ましい。ヒドロキシ基（水酸基）含有量が少ない場合、ポリエステルポリオールとセルロースエステルとの相溶性が低下する。このため、ヒドロキシ基（水酸基）含有量は、70 % 以上が好ましく、さらに好ましくは 90 % 以上であり、最も好ましくは 99 % 以上である。

【0095】

本発明において、ヒドロキシ基（水酸基）含有量が 50 % 以下の化合物は、末端基の一方がヒドロキシ基（水酸基）以外の基で置換されているためポリエステルポリオールには含まれない。

【0096】

前記ヒドロキシ基（水酸基）含有量は、下記の式（A）により求めることができる。

【0097】

【数 2】

式 (A) : $Y/X \times 100 = \text{ヒドロキシ基(水酸基)含有量}(\%)$

X: 前記ポリエステルポリオール末端基のヒドロキシ基（水酸基）価（OHV）

Y: $1 / (\text{数平均分子量}(\text{Mn})) \times 56 \times 2 \times 1000$

【0098】

前記ポリエステルポリオールは、300 ~ 3000 の範囲内の数平均分子量を有することが好ましく、350 ~ 2000 の数平均分子量を有することがより好ましい。

【0099】

また、本発明に係るポリエステルポリオール末端基の分子量の分散度は 1.0 ~ 3.0 であることが好ましく、1.0 ~ 2.0 であることが更に好ましい。分散度が上記範囲以内であ

10

20

30

40

50

れば、セルロースエステルとの相溶性に優れたポリエステルポリオールを得ることができる。

【0100】

また、前記ポリエステルポリオールは、分子量が300～1800の成分を50%以上含有することが好ましい。数平均分子量を前記範囲とすることにより、相溶性を大幅に向上させることができる。

【0101】

数平均分子量、分散度および成分含有率を上記の好ましい範囲に制御する方法として、ジカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体1モルに対してグリコールを2～5モル使用し、未反応のグリコールを減圧留去する方法が好ましい。減圧留去する温度は、100～200 が好ましく、更に好ましくは120～180 であり、特に好ましくは130～170 が好ましい。減圧留去する際の減圧度は、0.1～500 Torr が好ましく、さらに好ましくは0.5～200 Torr であり、最も好ましくは1～100 Torr である。

10

【0102】

ポリエステル化合物（ポリエステルポリオール、末端封止ポリエステル）の数平均分子量（ M_n ）および分散度は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定することができる。

【0103】

測定条件の一例は以下の通りであるが、これに限られることはなく、同等の測定方法を用いることも可能である。

20

【0104】

溶媒： テトラヒドロフラン（THF）

カラム： TSK gel G2000HXL（東ソー（株）製を2本接続して使用する）

カラム温度： 40

試料濃度： 0.1 質量%

装置： HLC-8220（東ソー（株）製）

流量： 1.0 ml/min

校正曲線： PSt Quick F（東ソー（株）製）による校正曲線を使用する。

30

【0105】

Bがベンゼンモノカルボン酸残基または脂肪族モノカルボン酸残基である場合、すなわち、ポリエステル化合物が末端封止ポリエステルである場合には、一般式（2）において、好ましいAとしては、アジピン酸残基、フタル酸残基等が挙げられる。

【0106】

また、一般式（2）におけるAは、炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸残基と炭素数6～16のアリールジカルボン酸残基との両方を含むことが好ましく、より好ましくは、アジピン酸残基とフタル酸残基との両方を含む。

【0107】

末端封止ポリエステルは、2つの末端基Bのうちの少なくとも一方がモノカルボン酸残基であればよい。すなわち、2つの末端基Bのうちの一方がヒドロキシ基であり、他方がモノカルボン酸残基であってもよい。ただし、2つの末端基Bの両方がモノカルボン酸残基であることが好ましい。

40

【0108】

末端基Bとしては、上述したベンゼンモノカルボン酸残基、脂肪族モノカルボン酸残基を使用することができるが、好ましくはベンゼンモノカルボン酸残基である。すなわち、芳香族末端ポリエステルであることが好ましい。

【0109】

上記末端封止ポリエステルは、グリコール（一般式（2）のGに相当する成分）と、ジカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体（一般式（2）のAに相当する成分）お

50

よびモノカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体（一般式（２）のＢに相当する成分）とエステル化反応させることにより得ることができ、例えば、特開２０１１－５２２０５号公報、特開２００８－６９２２５号公報、特開２００８－８８２９２号公報、特開２００８－１１５２２１号公報等を参考にして合成することができる。

【０１１０】

上述したエステル化合物は、その合成時点では分子量および分子構造に分布を有する混合物であるが、そのなかに本発明に好ましい成分、例えば、一般式（２）のＡとしてフタル酸残基およびアジピン酸残基を有するポリエステル化合物を少なくとも１種類有していればよい。

【０１１１】

10

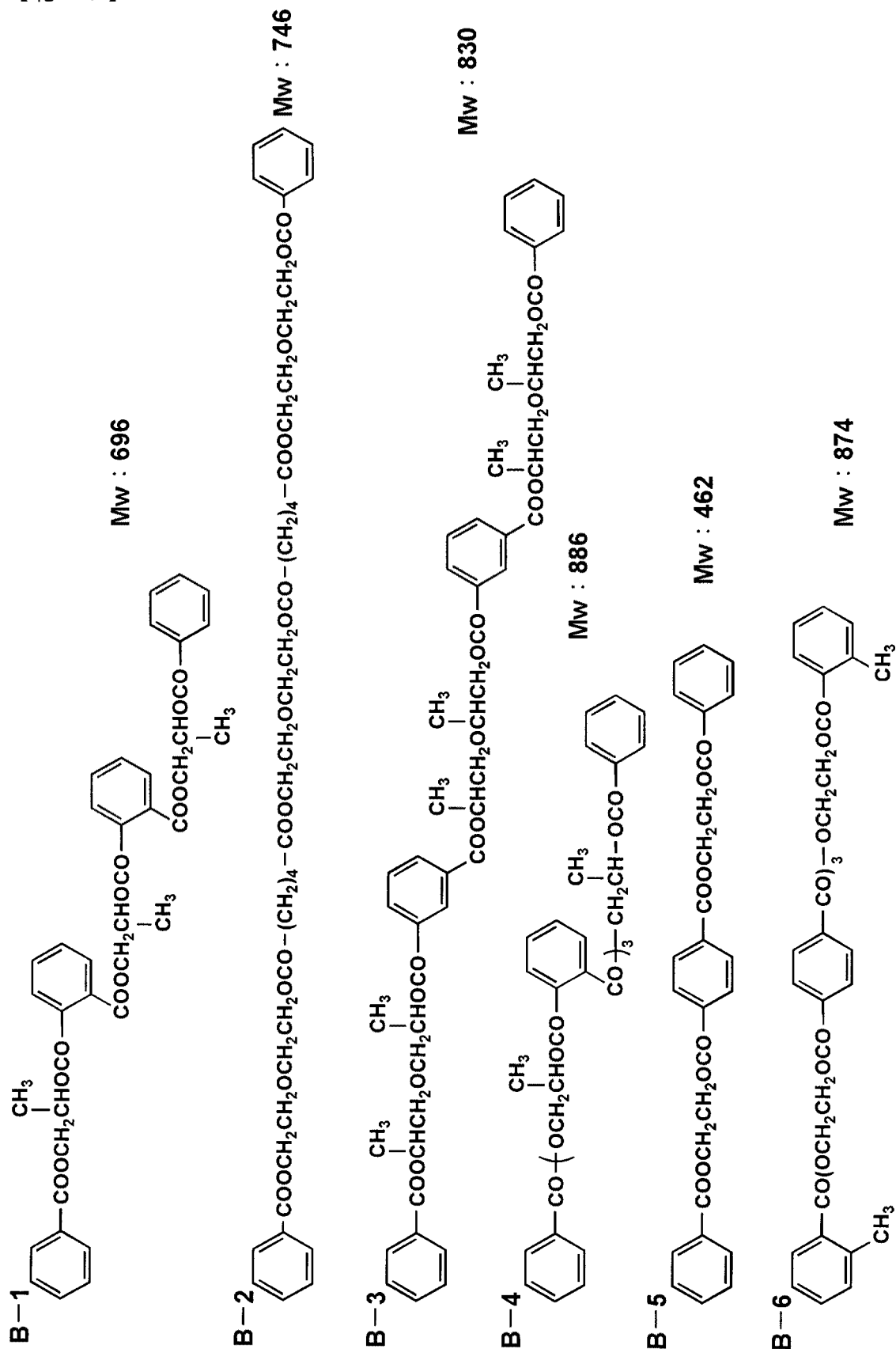
末端封止ポリエステルは、数平均分子量が、好ましくは３００～２０００、より好ましくは４００～１０００の範囲が好適である。また、その酸価は、０．５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、ヒドロキシ（水酸基）価は２５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、より好ましくは酸価０．３ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、ヒドロキシ（水酸基）価は１５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下のものである。

【０１１２】

以下に、本発明に用いることのできる一般式（２）で表されるエステル系化合物の具体的化合物を示すが、本発明はこれに限定されない。

【０１１３】

【化 1 0】



【 0 1 1 4】

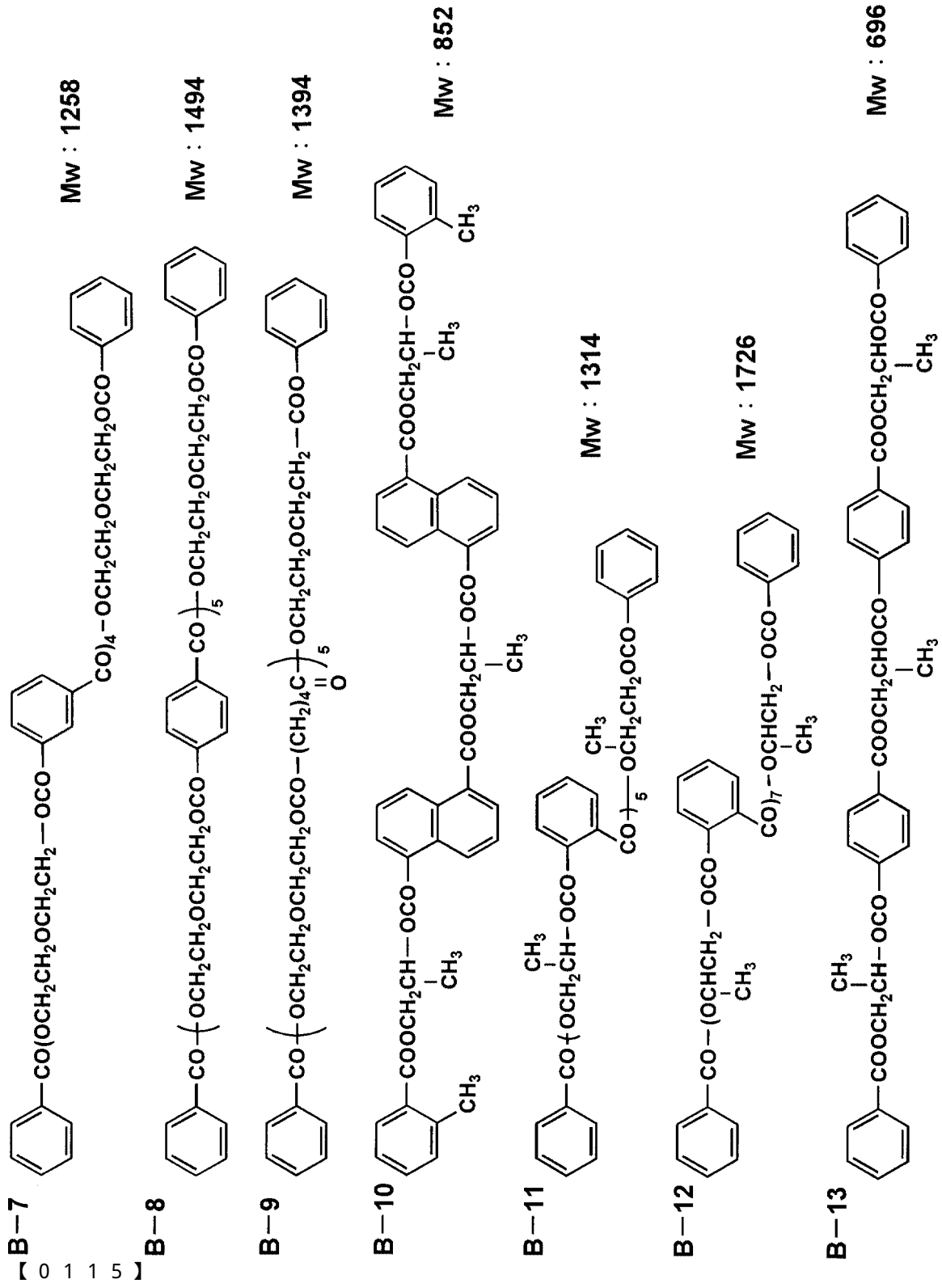
10

20

30

40

【化 1 1】



10

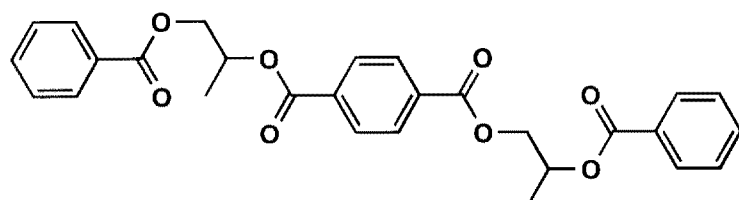
20

30

40

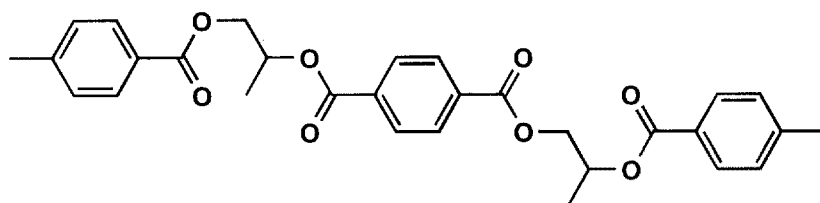
【化 1 2】

B-14



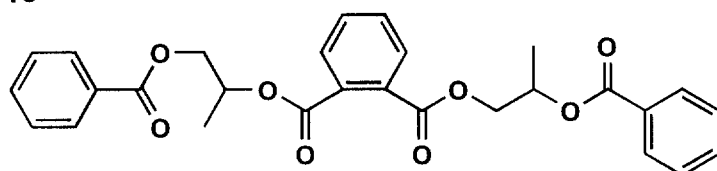
Mw : 491

B-15



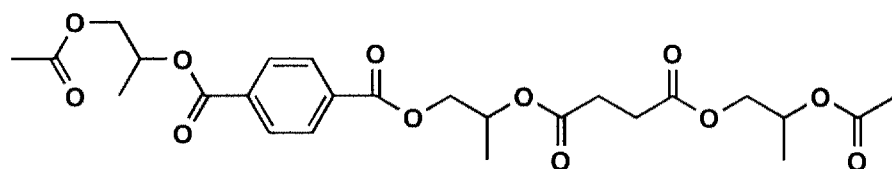
Mw : 519

B-16



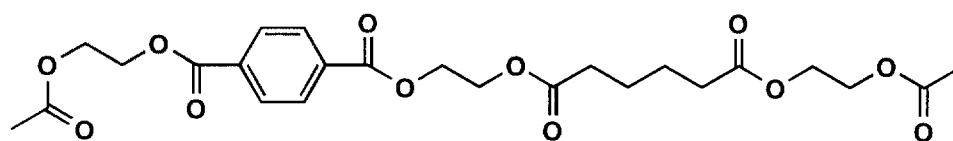
Mw : 491

B-17



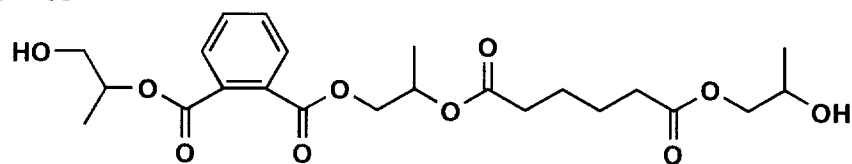
Mw : 525

B-18



Mw : 510

B-19



Mw : 469

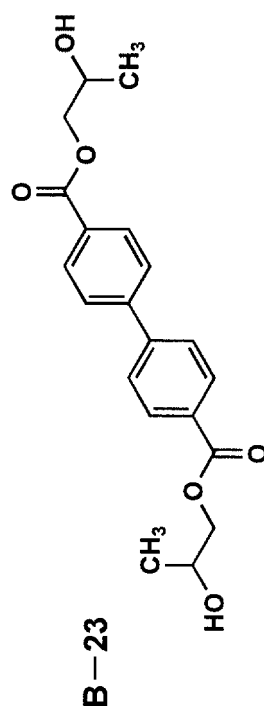
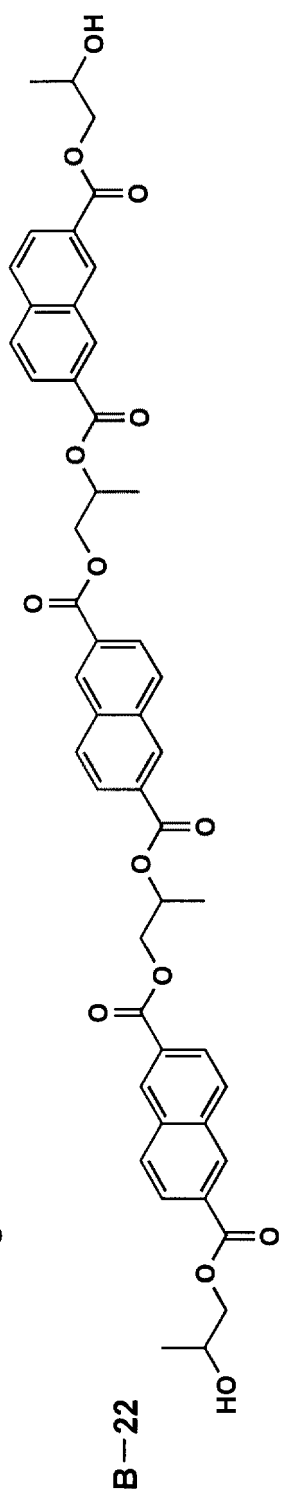
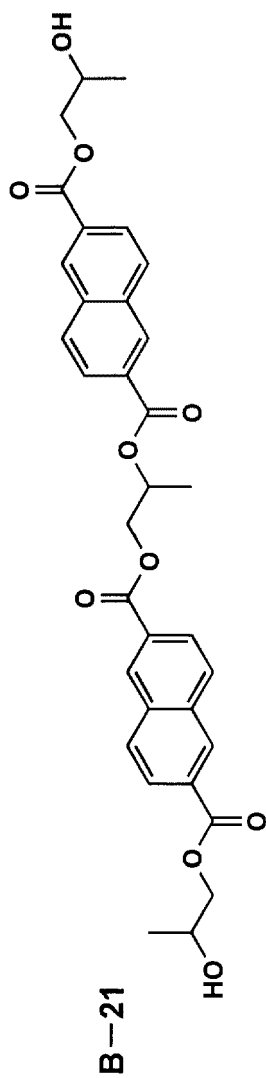
【 0 1 1 6 】

10

20

30

【化 1 3】



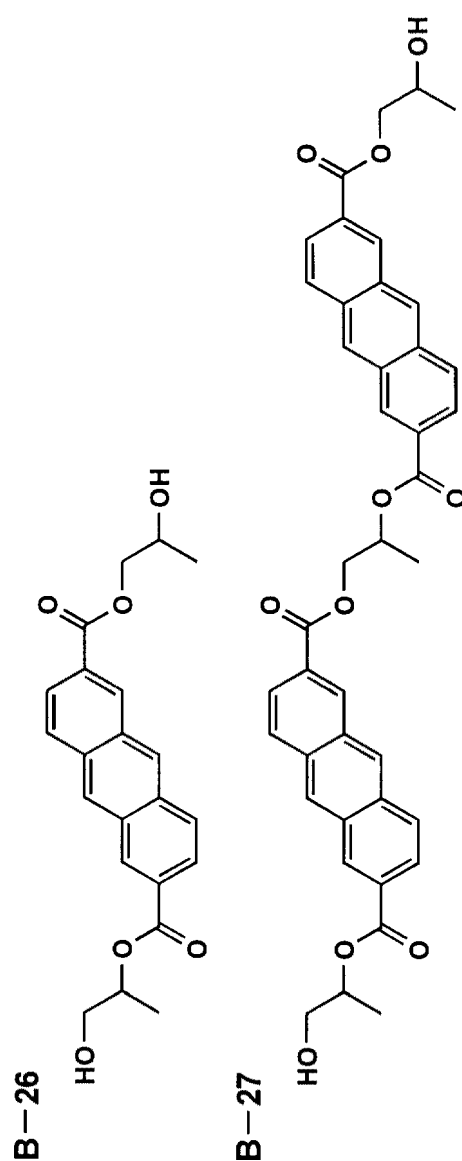
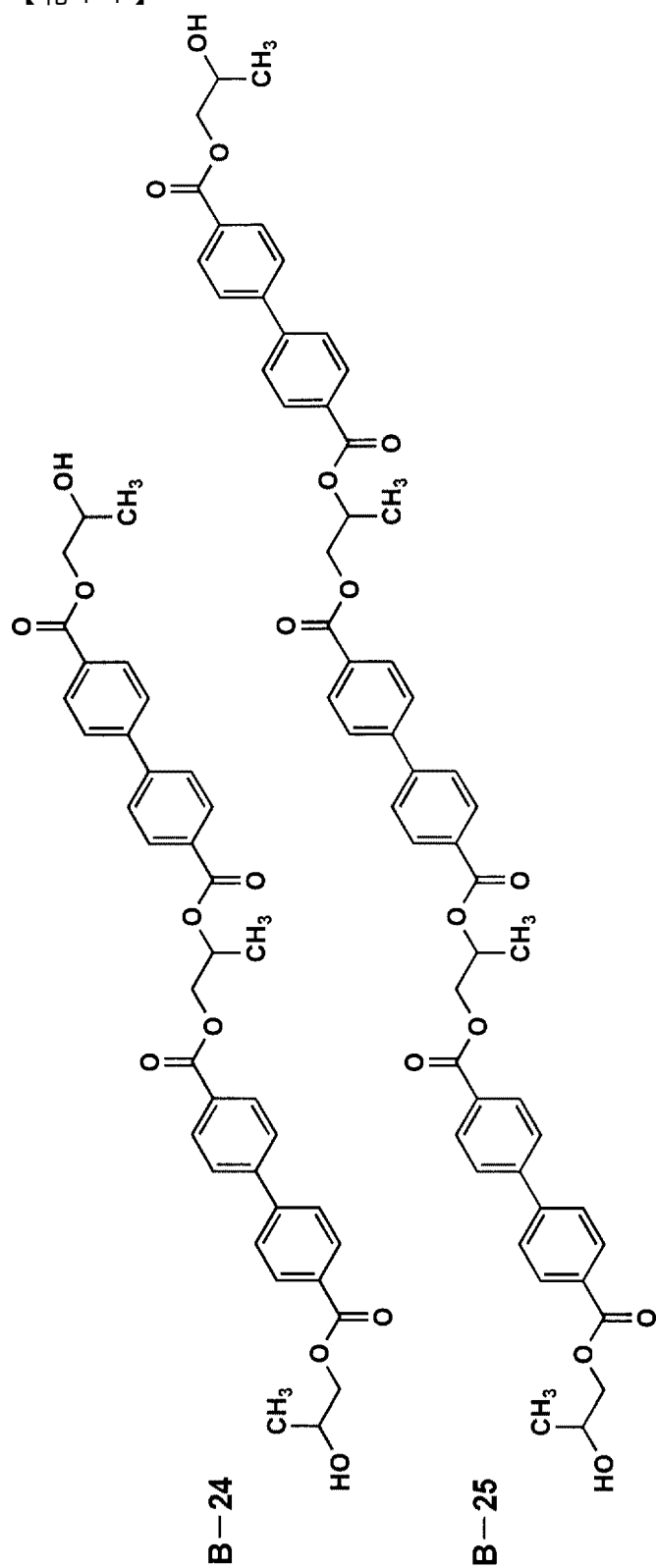
10

20

30

40

【化 1 4】



【 0 1 1 8 】

10

20

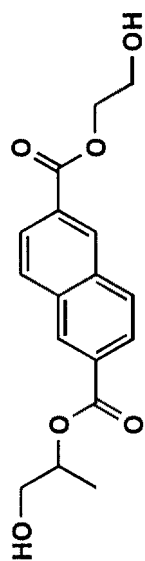
30

40

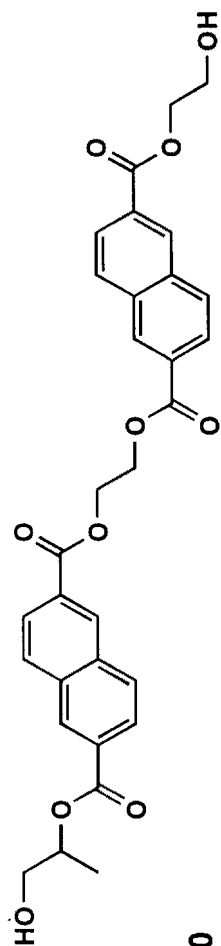
【化 1 5】

B-28

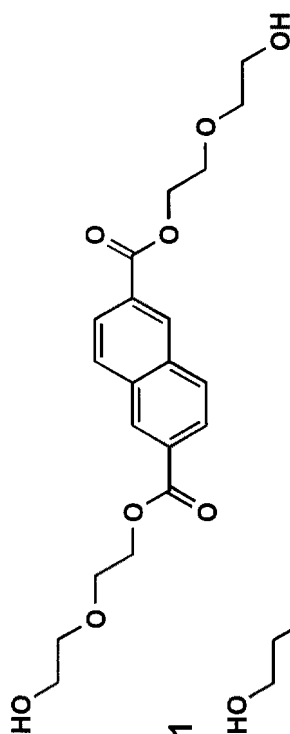
【 0 1 1 9 】



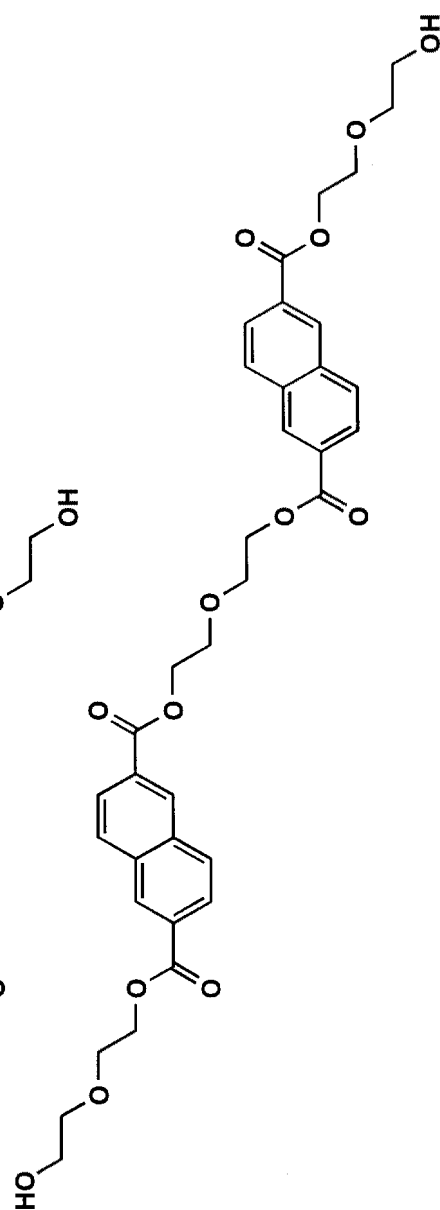
B-29



B-30



B-31

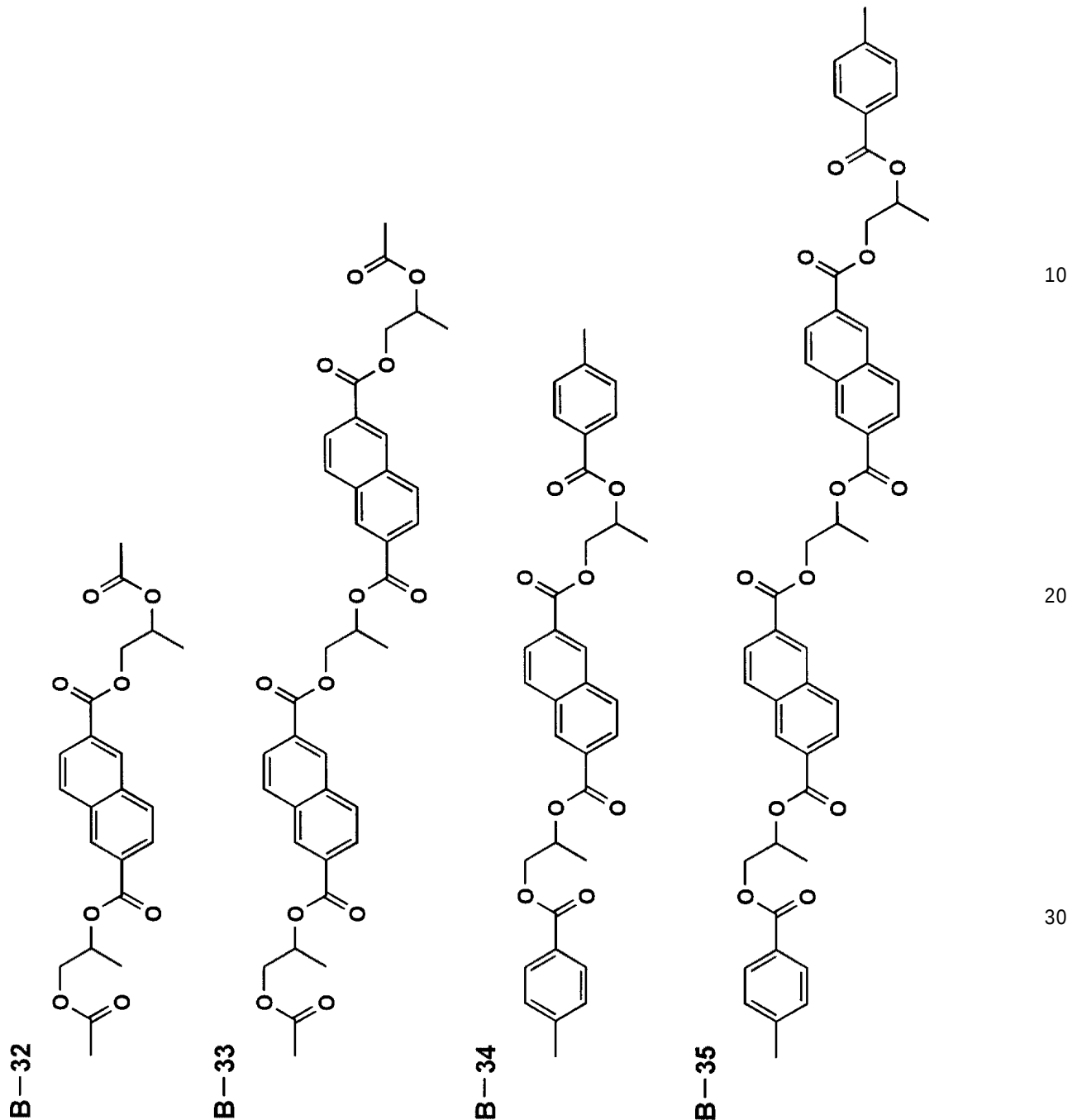


10

20

30

【化 1 6】



【 0 1 2 0 】

本形態に係る偏光板において、第1の偏光板保護フィルムは、ポリエステル化合物を、偏光板保護フィルムの全量100質量%に対して、0.1～30質量%含むことが好ましく、特に、0.5～10質量%含むことが好ましい。

【 0 1 2 1 】

・その他の可塑剤

本形態に係る偏光板において、第1の偏光板保護フィルムは、上記ポリエステル化合物に代えてまたはこれに加えて、他の可塑剤を含有することができる。好ましくは、(a-1)多価アルコールエステル系可塑剤、(a-2)多価カルボン酸エステル系可塑剤、(a-3)グリコレート系可塑剤、(a-4)フタル酸エステル系可塑剤、(a-5)脂肪酸エステル系可塑剤、(a-6)リン酸エステル系可塑剤等から選択される。

【 0 1 2 2 】

(a-1)多価アルコールエステル系可塑剤は下記一般式(3)で表される多価アルコールのエステル化合物である。

【 0 1 2 3 】

【 化 1 7 】

一般式(3) $R_1-(OH)_n$

【 0 1 2 4 】

式中、 R_1 は n 価の有機基、 n は 2 以上の正の整数を表す。

【 0 1 2 5 】

好ましい多価アルコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが好ましい。

【 0 1 2 6 】

多価アルコールエステルに用いられるモノカルボン酸としては、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸などを用いることができる。

10

【 0 1 2 7 】

脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数 1 ~ 32 の直鎖または側鎖を持った脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数 1 ~ 20 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 10 であることが特に好ましい。

【 0 1 2 8 】

好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。

【 0 1 2 9 】

20

好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸などの安息香酸のベンゼン環にアルキル基を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタレンカルボン酸、テトラリンカルボン酸などのベンゼン環を 2 個以上持つ芳香族モノカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。特に、安息香酸が好ましい。

【 0 1 3 0 】

多価アルコールエステルの分子量 300 ~ 1500 の範囲であることが好ましく、350 ~ 750 の範囲であることがさらに好ましい。多価アルコールエステルに用いられるカルボン酸は一種類でもよいし、二種以上の混合であってもよい。また、多価アルコール中の OH 基は全てエステル化してもよいし、一部を OH 基のままに残してもよい。

【 0 1 3 1 】

30

この他、トリメチロールプロパントリアセテート、ペンタエリスリトールテトラセテートなども好ましく用いられる。特開 2008 - 88292 号に記載の一般式 (I) で表されるエステル化合物 (A) を使用することも好ましい。

【 0 1 3 2 】

(a - 2) 多価カルボン酸エステル化合物としては、2 価以上、好ましくは 2 価 ~ 20 価の多価カルボン酸とアルコールのエステルよりなる。また、脂肪族多価カルボン酸は 2 ~ 20 価であることが好ましく、芳香族多価カルボン酸、脂環式多価カルボン酸の場合は 2 価 ~ 20 価であることが好ましい。

【 0 1 3 3 】

多価カルボン酸は次の一般式 (4) で表される。

40

【 0 1 3 4 】

【 化 1 8 】

一般式(4) $R_2(COOH)_m(OH)_n$

【 0 1 3 5 】

式中、 R_2 は $(m + n)$ 価の有機基であり、 m は 2 以上の正の整数であり、 n は 0 以上の整数であり、COOH 基はカルボキシル基であり、OH 基はアルコール性またはフェノール性水酸基である。

【 0 1 3 6 】

好ましい多価カルボン酸の例としては、例えば以下のようなものを挙げることができる。フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリッ

50

ト酸のような 2 価以上の芳香族多価カルボン酸またはその誘導体、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸のような脂肪族多価カルボン酸、酒石酸、タルトロン酸、リンゴ酸、クエン酸のようなオキシ多価カルボン酸などを好ましく用いることができる。

【 0 1 3 7 】

多価カルボン酸エステル化合物に用いられるアルコールとしては公知のアルコール、フェノール類を用いることができる。例えば炭素数 1 ~ 3 2 の直鎖または側鎖を持った脂肪族飽和アルコールを好ましく用いることができる。

【 0 1 3 8 】

炭素数 1 ~ 2 0 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 1 0 であることが特に好ましい。また、シクロペンタノール、シクロヘキサノールなどの脂環式アルコールまたはその誘導体、ベンジルアルコール、シンナミルアルコールなどの芳香族アルコールまたはその誘導体なども好ましく用いることができ、フェノールとしては、フェノール、パラクレゾール、ジメチルフェノール等を単独または 2 種以上を併用して使用することができる。

10

【 0 1 3 9 】

特開 2 0 0 8 - 8 8 2 9 2 号に記載の一般式 (I I) で表されるエステル化合物 (B) を使用することも好ましい。

【 0 1 4 0 】

多価カルボン酸エステル化合物の分子量は特に制限はないが、分子量 3 0 0 ~ 1 0 0 0 の範囲であることが好ましく、3 5 0 ~ 7 5 0 の範囲であることがさらに好ましい。

20

【 0 1 4 1 】

多価カルボン酸エステルに用いられるアルコール類は一種類でもよいし、二種以上の混合であっても良い。

【 0 1 4 2 】

多価カルボン酸エステル化合物の酸価は 1 m g K O H / g 以下であることが好ましく、0 . 2 m g K O H / g 以下であることがさらに好ましい。

【 0 1 4 3 】

酸価とは、試料 1 g 中に含まれる酸 (試料中に存在するカルボキシル基) を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数をいう。酸価は J I S K 0 0 7 0 : 1 9 9 2 に準拠して測定したものである。

30

【 0 1 4 4 】

(a - 3) グリコレート系可塑剤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。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等が挙げられる。

【 0 1 4 5 】

(a - 4) フタル酸エステル系可塑剤としては、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ - 2 - エチルヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジシクロヘキシルテレフタレート等が挙げられる。

40

【 0 1 4 6 】

クエン酸エステル系可塑剤としては、クエン酸アセチルトリメチル、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル等が挙げられる。

【 0 1 4 7 】

(a - 5) 脂肪酸エステル系可塑剤として、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル等が挙げられる。

【 0 1 4 8 】

(a - 6) リン酸エステル系可塑剤としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、

50

ジフェニルピフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等が挙げられる。

【0149】

これらの可塑剤（ポリエステル化合物も含む）は、偏光板保護フィルムの全量100質量%に対して、0.1～30質量%の量で含まれることが好ましく、特に、0.5～10質量%の量で含まれることが好ましい。

【0150】

加水分解防止剤（糖エステル化合物）

第1の偏光板保護フィルムは、加水分解防止剤を含むことも好ましい形態である。加水分解防止剤について特に制限はないが、オクタノール-水分配係数（log P）が7以上11未満のものが好ましい。log Pが以上であれば、加水分解防止効果が十分に確保され、またlog Pが11未満であれば、セルロースアシレートとの相溶性が十分に確保される結果、湿熱によるブリードアウトの発生が防止される。

10

【0151】

加水分解防止剤は、例えば、ピラノース構造またはフラノース構造の少なくとも1種を1個以上12個以下有しその構造のOH基の一部がエステル化されたエステル化合物の混合物を好ましく用いることができる。

【0152】

ピラノース構造またはフラノース構造の少なくとも1種を1個以上12個以下有しその構造のOH基のすべてもしくは一部をエステル化したエステル化合物のエステル化の割合としては、ピラノース構造またはフラノース構造内に存在するOH基の70%以上であることが好ましい。

20

【0153】

本発明においては、上記エステル化合物を総称して、糖エステル化合物とも称する。

【0154】

本発明に用いられるエステル化合物の例としては、例えば以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0155】

グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、キシロース、あるいはアラビノース、ラクトース、スクロース、ニストース、1F-フラクトシルニストース、スタキオース、マルチトール、ラクチトール、ラクチュロース、セロビオース、マルトース、セロトリオース、マルトトリオース、ラフィノースあるいはケストース挙げられる。

30

【0156】

この他、ゲンチオビオース、ゲンチオトリオース、ゲンチオテトラオース、キシロトリオース、ガラクトシルスクロースなども挙げられる。

【0157】

これらの化合物の中で、特にピラノース構造とフラノース構造を両方有する化合物が好ましい。

【0158】

例としてはスクロース、ケストース、ニストース、1F-フラクトシルニストース、スタキオースなどが好ましく、更に好ましくは、スクロースである。

40

【0159】

ピラノース構造またはフラノース構造中のOH基のすべてもしくは一部をエステル化するのに用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。用いられるカルボン酸は1種類でもよいし、2種類以上の混合であってもよい。

【0160】

好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カブロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチル-ヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデ

50

シル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、オクテン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

【0161】

好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、酢酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。

【0162】

好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環にアルキル基、アルコキシ基を導入した芳香族モノカルボン酸、ケイ皮酸、ベンジル酸、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上有する芳香族モノカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる、より、具体的には、キシリル酸、ヘメリト酸、メシチレン酸、プレーニチル酸、 γ -イソジュリル酸、ジュリル酸、メシト酸、 α -イソジュリル酸、クミン酸、 α -トルイル酸、ヒドロアトロパ酸、アトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、サリチル酸、*o*-アニス酸、*m*-アニス酸、*p*-アニス酸、クレオソート酸、*o*-ホモサリチル酸、*m*-ホモサリチル酸、*p*-ホモサリチル酸、*o*-ピロカテク酸、 β -レソルシル酸、バニリン酸、イソバニリン酸、ベラトルム酸、*o*-ベラトルム酸、没食子酸、アサロン酸、マンデル酸、ホモアニス酸、ホモバニリン酸、ホモベラトルム酸、*o*-ホモベラトルム酸、フタロン酸、*p*-クマル酸を挙げることができるが、特に安息香酸、ナフチル酸が好ましい。

【0163】

オリゴ糖のエステル化合物を、本発明に係るピラノース構造またはフラノース構造の少なくとも1種を1~12個を有する化合物として適用できる。

【0164】

オリゴ糖は、澱粉、ショ糖等にアミラーゼ等の酵素を作用させて製造されるもので、本発明に適用できるオリゴ糖としては、例えば、マルトオリゴ糖、イソマルトオリゴ糖、フラクトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、キシロオリゴ糖が挙げられる。

【0165】

また、前記エステル化合物は、下記一般式(A)で表されるピラノース構造またはフラノース構造の少なくとも1種を1個以上12個以下縮合した化合物である。ただし、 R_1 、 R_{15} 、 R_{21} 、 R_{25} は、炭素数2~22のアシル基または水素原子を、*m*、*n*はそれぞれ0~12の整数、*m*+*n*は1~12の整数を表す。

【0166】

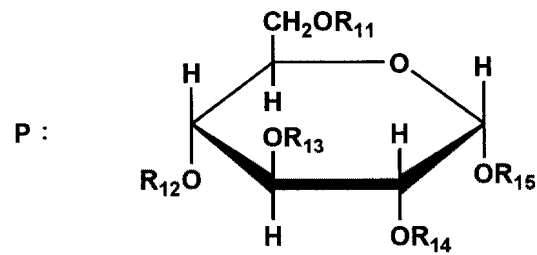
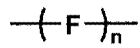
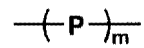
10

20

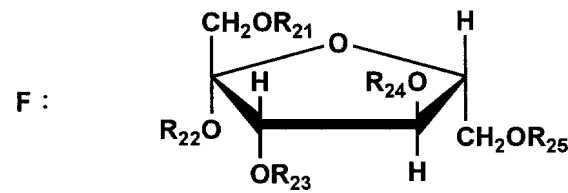
30

【化 1 9】

一般式(A)



10



【 0 1 6 7 】

20

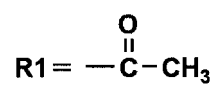
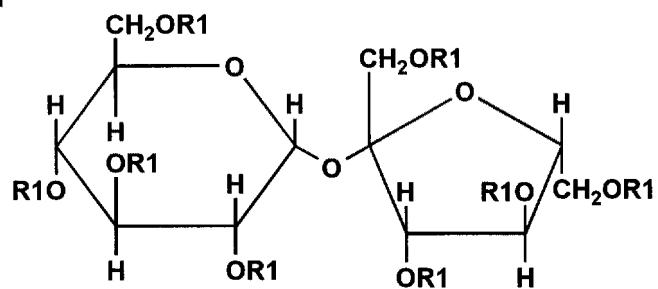
$R_{11} \sim R_{15}$ 、 $R_{21} \sim R_{25}$ は、ベンゾイル基、水素原子であることが好ましい。ベンゾイル基は更に置換基 R_{26} を有していてもよく、例えばアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、フェニル基が挙げられ、更にこれらのアルキル基、アルケニル基、フェニル基は置換基を有していてもよい。オリゴ糖も本発明のエステル化合物と同様な方法で製造することができる。

【 0 1 6 8 】

以下に、本発明に係るエステル化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 1 6 9 】

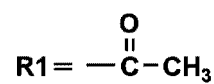
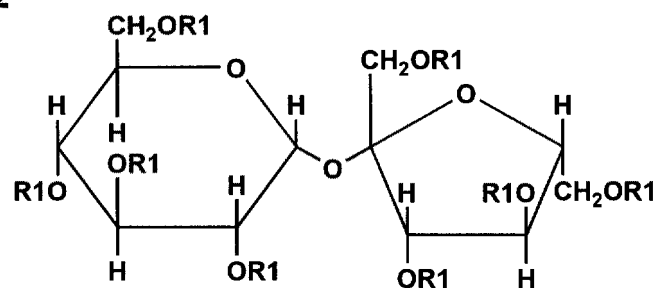
【化 2 0】
A-1



平均置換度2.0

10

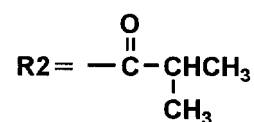
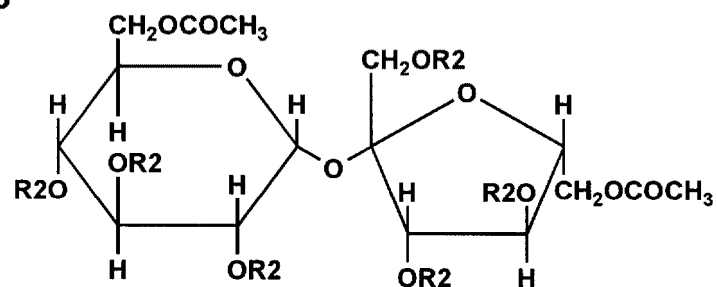
A-2



平均置換度7.0

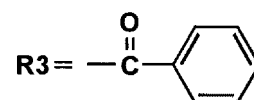
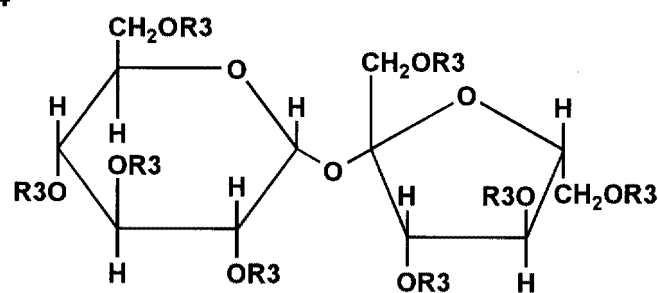
20

A-3



30

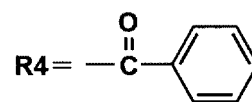
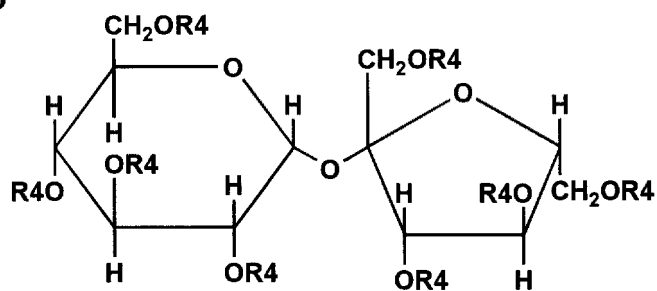
A-4



平均置換度7.0

【 0 1 7 0 】

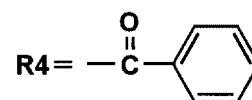
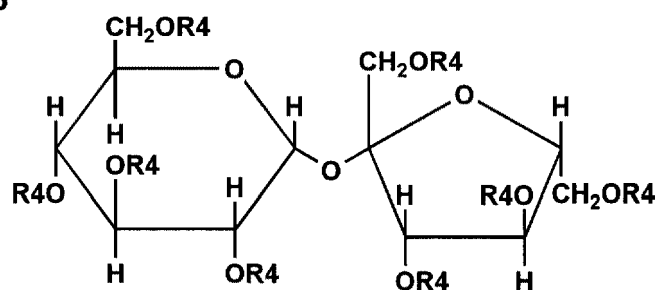
【化 2 1】
A-5



平均置換度6.5

10

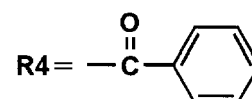
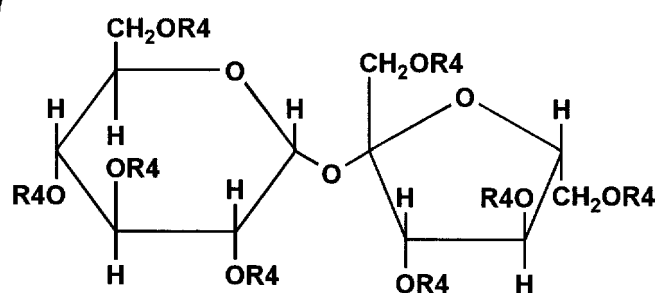
A-6



平均置換度5.0

20

A-7

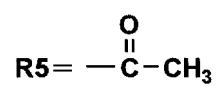
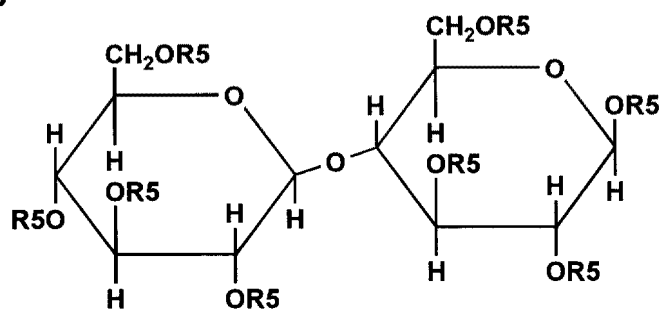


平均置換度8.0

【 0 1 7 1 】

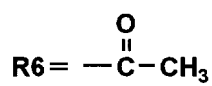
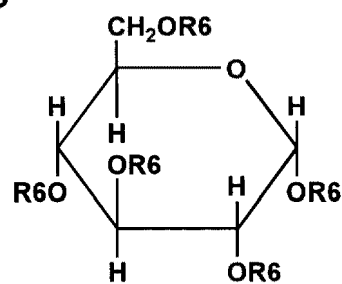
30

【化 2 2】
A-8



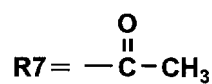
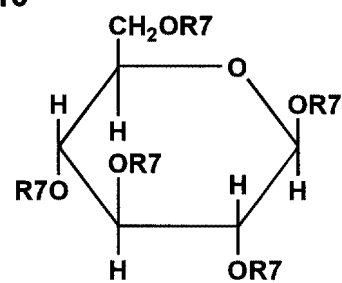
10

A-9



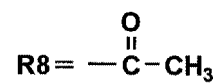
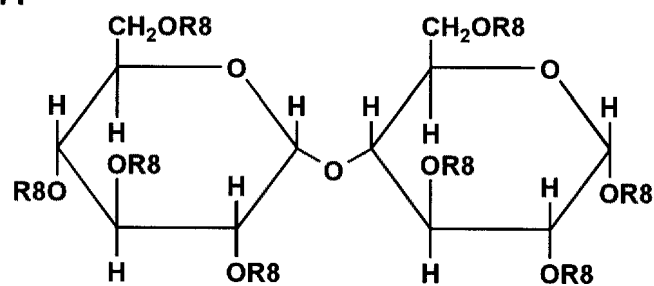
20

A-10



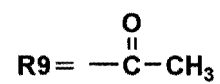
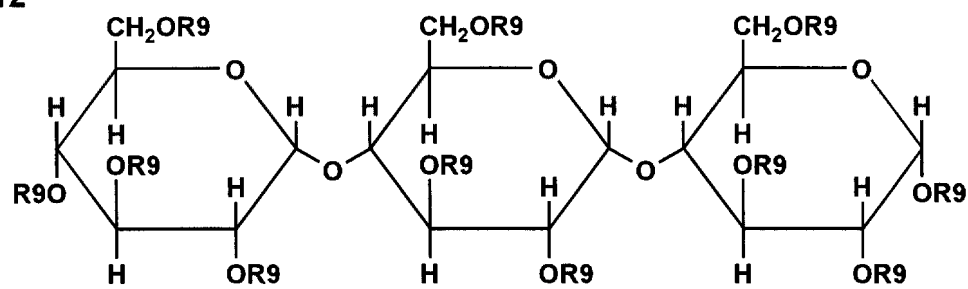
30

A-11



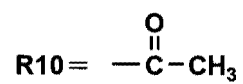
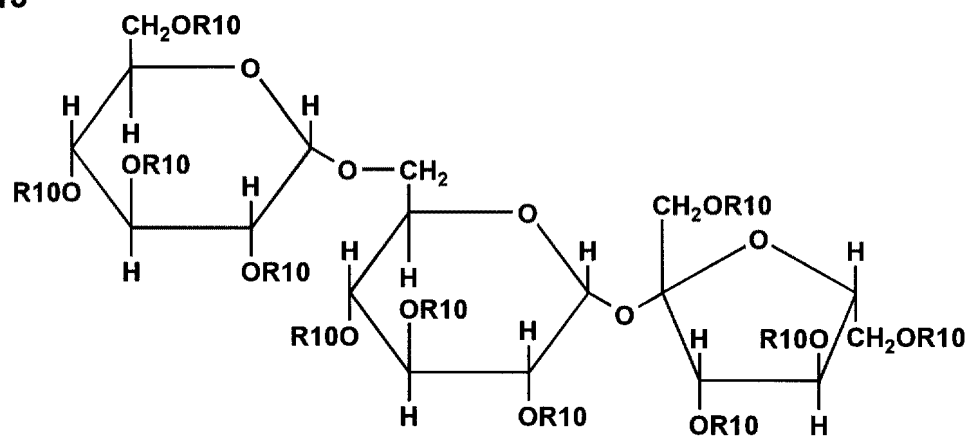
【 0 1 7 2 】

【化 2 3】
A-12



10

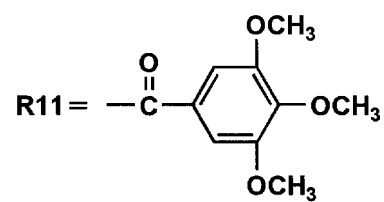
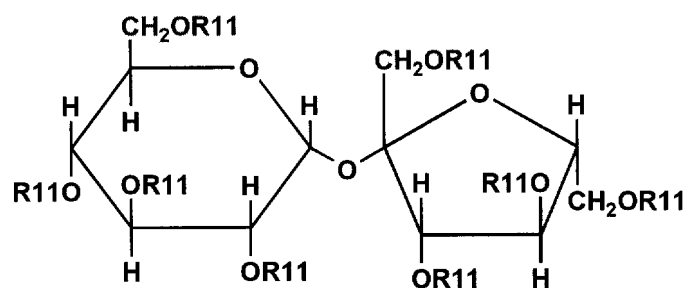
A-13



20

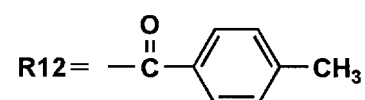
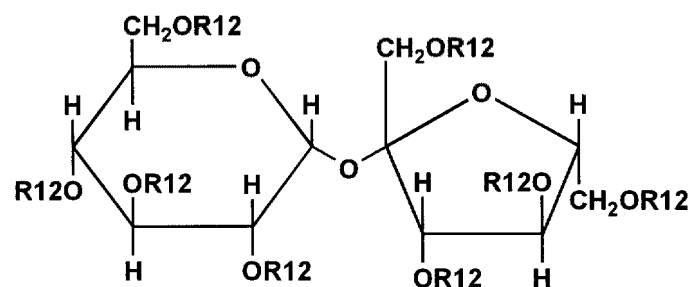
【 0 1 7 3 】

【化 2 4】
A-14



10

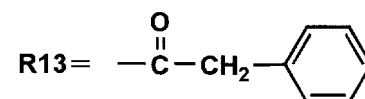
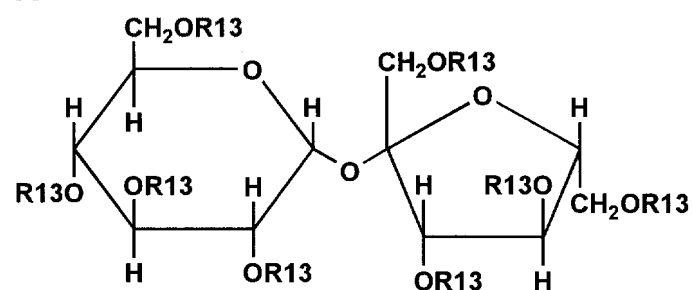
A-15



平均置換度8.0

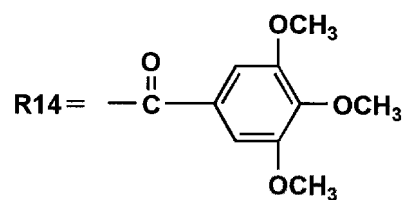
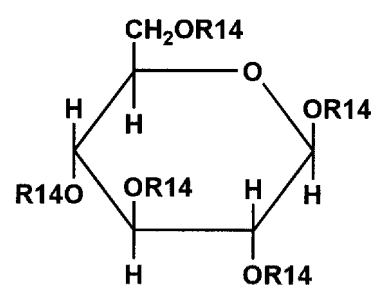
20

A-16



30

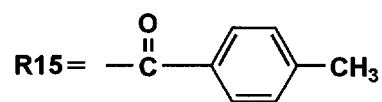
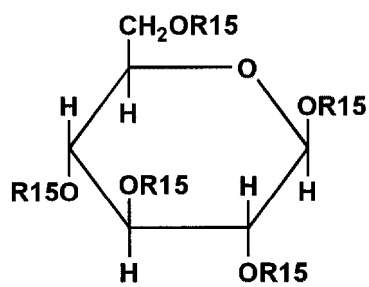
A-17



【 0 1 7 4 】

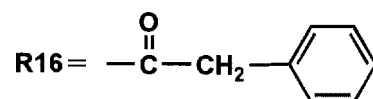
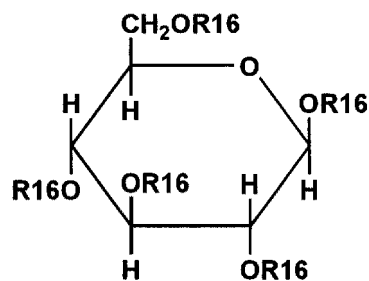
40

【化 25】
A-18



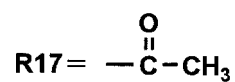
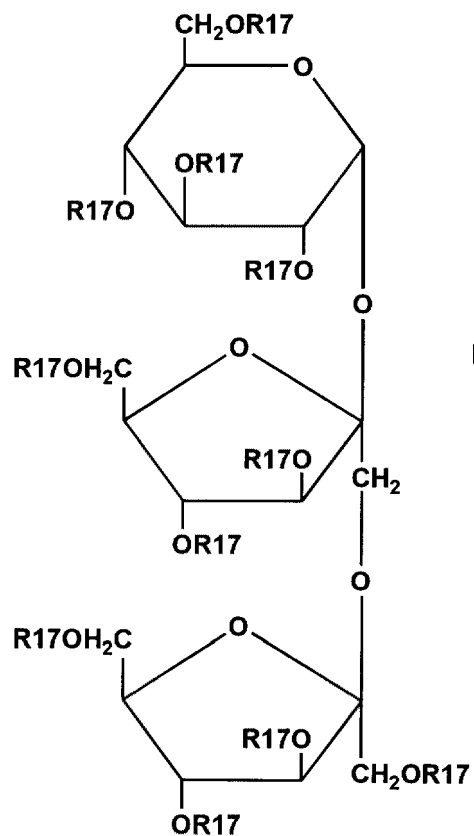
10

A-19



20

A-20

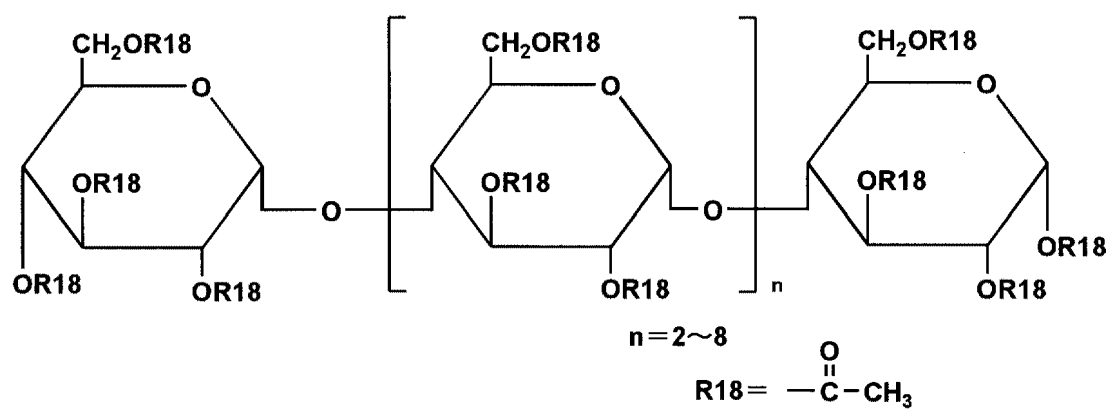


30

40

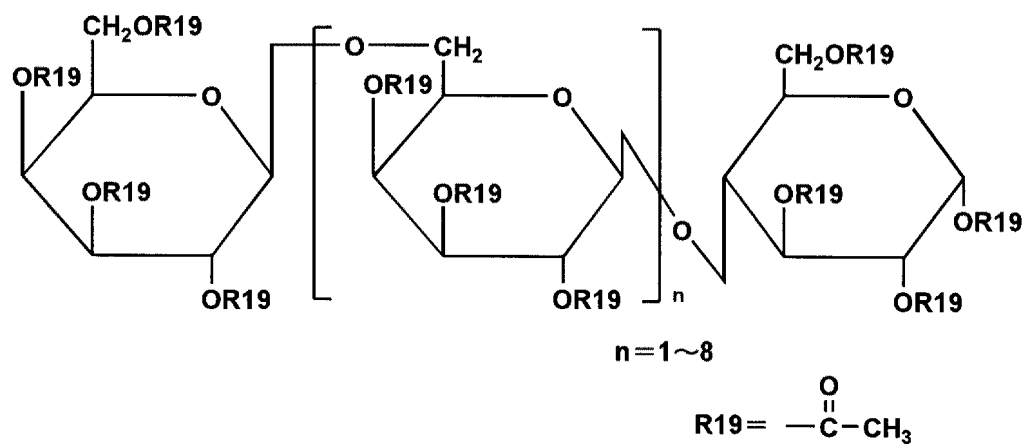
【 0 1 7 5 】

【化 26】
A-21



10

A-22



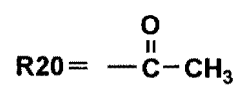
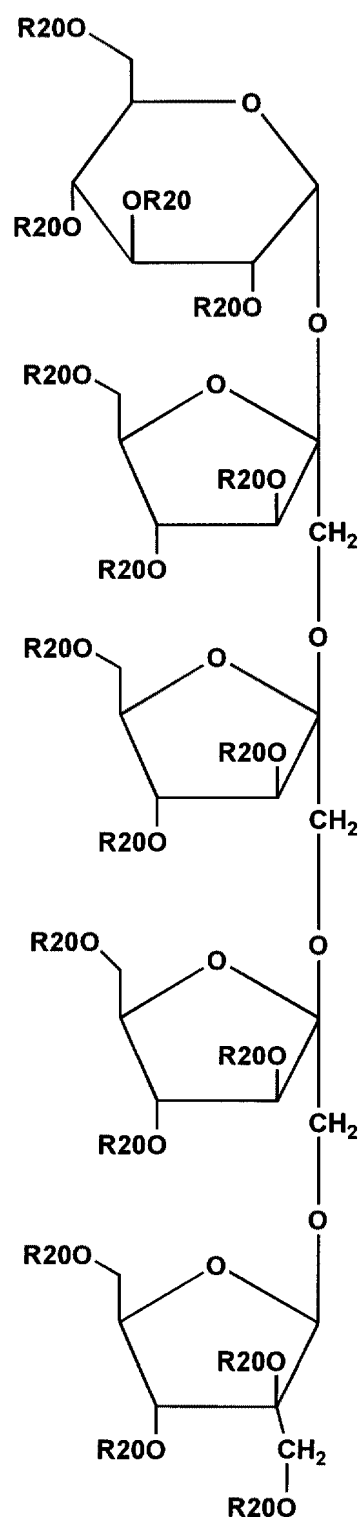
20

【 0 1 7 6 】

30

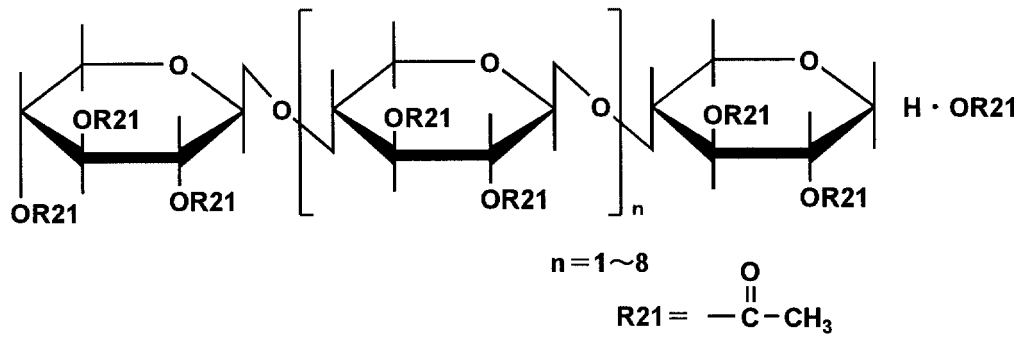
【化 2 7】

A-23



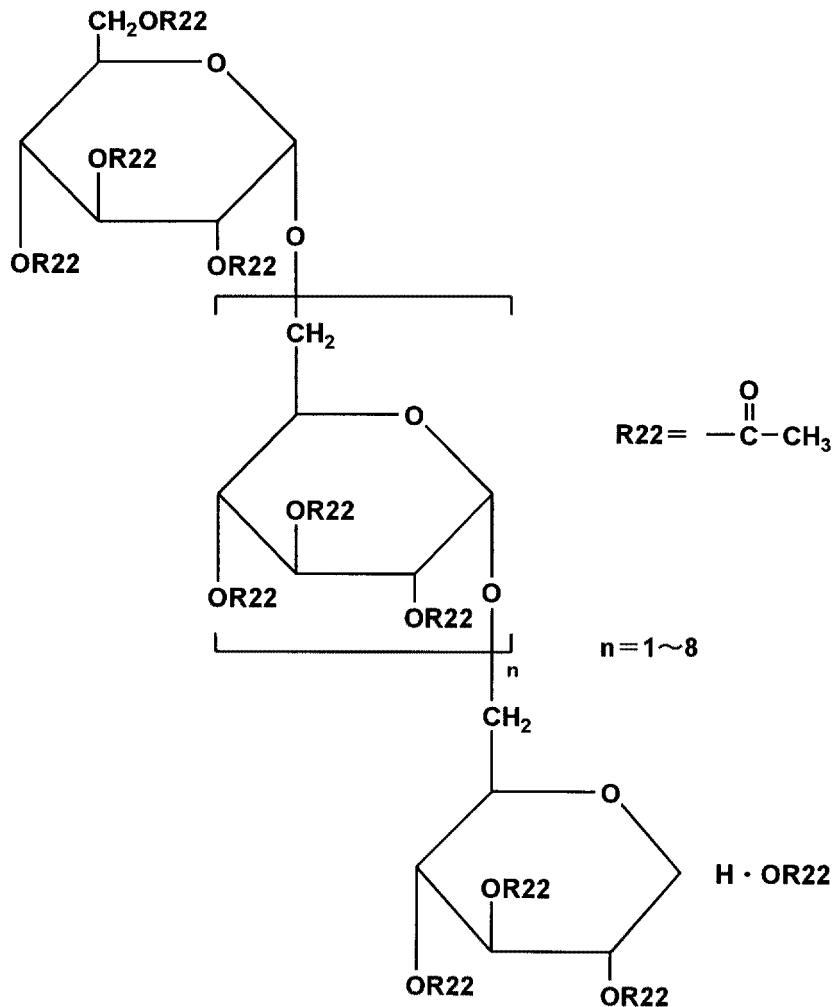
【 0 1 7 7 】

【化 2 8】
A-24



10

A-25



20

30

【0178】

40

本形態に係る偏光板において、第1の偏光板保護フィルムは、加水分解防止剤を偏光板保護フィルムの全量100質量%に対して0.5～30質量%含むことが好ましく、特に、2～15質量%含むことが好ましい。

【0179】

紫外線吸収剤

本形態に係る偏光板において、第1の偏光板保護フィルムは、紫外線吸収剤を含有することもできる。紫外線吸収剤は400nm以下の紫外線を吸収することで、耐久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10%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以下、さらに好ましくは2%以下である。

【0180】

50

本発明に用いられる紫外線吸収剤は特に限定されないが、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、トリアジン系化合物、ニッケル錯塩系化合物、無機粉体等が挙げられる。

【0181】

例えば、5 - クロロ - 2 - (3 , 5 - ジ - s e c - ブチル - 2 - ヒドロキシルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、(2 - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 6 - (直鎖および側鎖ドデシル) - 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 1 0 9、チヌビン 1 7 1、チヌビン 2 3 4、チヌビン 3 2 6、チヌビン 3 2 7、チヌビン 3 2 8 等のチヌビン類があり、これらはいずれも B A S F ジャパン社製の市販品であり好ましく使用できる。

10

【0182】

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、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、である。

【0183】

この他、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。

【0184】

20

本発明に係る偏光板保護フィルムは紫外線吸収剤を2種以上を含有することが好ましい。

【0185】

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 - 1 4 8 4 3 0 号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。

【0186】

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、または直接ドープ組成中に添加してもよい。

30

【0187】

なお、上述したように、第1の偏光板保護フィルムにおいては、ハロゲン元素含有量が所定の範囲内の値に制御されている。したがって、第1の偏光板保護フィルムが紫外線吸収剤を含む場合において、当該紫外線吸収剤は、ハロゲン元素を含有しないものであることが好ましい。また、他の好ましい実施形態では、第1の偏光板保護フィルムは紫外線吸収剤を含有しない。これらをまとめると、本発明において、第1の偏光板保護フィルムは、ハロゲン元素含有紫外線吸収剤を含まないことが好ましいといえることができる。

【0188】

なお、紫外線吸収剤が無機粉体のように有機溶媒に溶解しないものは、有機溶媒とセルロースエステル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。

40

【0189】

紫外線吸収剤の使用量は、紫外線吸収剤の種類、使用条件等により一様ではないが、第1の偏光板保護フィルムの全量 1 0 0 質量% に対して、0 . 5 ~ 1 0 質量% が好ましく、0 . 6 ~ 4 質量% がさらに好ましい。

【0190】

酸化防止剤

酸化防止剤は劣化防止剤ともいわれる。高湿高温の状態に液晶画像表示装置などがおかれた場合には、偏光板保護フィルムの劣化が起こる場合がある。

【0191】

50

酸化防止剤は、例えば、偏光板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偏光板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、第1の偏光板保護フィルム中に含有させるのが好ましい。

【0192】

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 - 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 - t - 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 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシンナマミド)、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - イソシアヌレート等が挙げられる。

10

【0193】

特に、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〕が好ましい。また、例えば、N, N' - ビス〔3 - (3, 5 - ジ - t - 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 - t - ブチルフェニル)フォスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。

20

【0194】

これらの酸化防止剤の含有量は、第1の偏光板保護フィルムの全量100質量%に対して、1質量ppm~1.0質量%が好ましく、10~1000質量ppmがさらに好ましい。なお、上述した一般式(1)で表されるアクリロイル系化合物もまた、酸化防止剤としての機能を発揮する場合があるが、本発明において、「酸化防止剤」の概念には、一般式(1)で表されるアクリロイル系化合物は含まれないものとする。

30

【0195】

微粒子

本形態に係る偏光板において、第1の偏光板保護フィルムには、滑り性を付与するため、微粒子を添加することが好ましい。

【0196】

添加される微粒子の平均一次粒子径としては、20nm以下が好ましく、さらに好ましくは5~16nmであり、特に好ましくは5~12nmである。

【0197】

これらの微粒子は0.1~5μmの粒径の二次粒子を形成してフィルムに含まれることが好ましく、好ましい平均二次粒子径は0.1~2μmであり、さらに好ましくは0.2~0.6μmである。これにより、フィルム表面に高さ0.1~1.0μm程度の凹凸を形成し、これによってフィルム表面に適切な滑り性を与えることができる。

40

【0198】

本発明に用いられる微粒子の平均一次粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡(倍率50万~200万倍)で粒子の観察を行い、粒子100個を観察し、粒子径を測定しその平均値をもって、平均一次粒子径とする。

【0199】

微粒子の見掛け比重としては、70g/リットル以上が好ましく、さらに好ましくは、90~200g/リットルであり、特に好ましくは、100~200g/リットルである。

50

見掛比重が大きい程、高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

【0200】

一次粒子の平均粒子径が20nm以下、見掛比重が70g/リットル以上の二酸化珪素微粒子は、例えば、気化させた四塩化珪素と水素を混合させたものを1000～1200にて空気中で燃焼させることで得ることができる。また例えばアエロジル200V、アエロジルR972V（以上、日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、それらを使用することができる。

【0201】

上記記載の見掛比重は二酸化珪素微粒子を一定量メスシリンダーに採り、この時の重さを測定し、下記式で算出したものである。

【0202】

【数3】

見掛比重(g/リットル)=二酸化珪素質量(g)/二酸化珪素の容積(リットル)

【0203】

本発明に用いられる微粒子の分散液を調製する方法としては、例えば以下に示すような3種類が挙げられる。

【0204】

《調製方法A》

溶媒と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを微粒子分散液とする。微粒子分散液をドープ液に加えて攪拌する。

【0205】

《調製方法B》

溶媒と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを微粒子分散液とする。別に溶媒に少量のセルロースアシレートを加え、攪拌溶解する。これに前記微粒子分散液を加えて攪拌する。これを微粒子添加液とする。微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する。

【0206】

《調製方法C》

溶媒に少量のセルロースアシレートを加え、攪拌溶解する。これに微粒子を加えて分散機で分散を行う。これを微粒子添加液とする。微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する。

【0207】

調製方法Aは二酸化珪素微粒子の分散性に優れ、調製方法Cは二酸化珪素微粒子が再凝集しにくい点で優れている。中でも、上記記載の調製方法Bは二酸化珪素微粒子の分散性と、二酸化珪素微粒子が再凝集しにくい等、両方に優れている好ましい調製方法である。

【0208】

《分散方法》

二酸化珪素微粒子を溶媒などと混合して分散する時の二酸化珪素の濃度は5質量%～30質量%が好ましく、10質量%～25質量%が更に好ましく、15～20質量%が最も好ましい。分散濃度は高い方が、添加量に対する液濁度は低くなる傾向があり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

【0209】

使用される溶媒は低級アルコール類としては、好ましくはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。低級アルコール以外の溶媒としては特に限定されないが、セルロースエステルの製膜時に用いられる溶媒を用いることが好ましい。

【0210】

セルロースエステルに対する二酸化珪素微粒子の添加量はセルロースエステル100質量部に対して、二酸化珪素微粒子は0.01質量部～5.0質量部が好ましく、0.05

10

20

30

40

50

質量部～1.0質量部が更に好ましく、0.1質量部～0.5質量部が最も好ましい。添加量が多い方が、動摩擦係数に優れ、添加量が少ない方が、凝集物が少なくなる。

【0211】

分散機は通常の分散機が使用できる。分散機は大きく分けてメディア分散機とメディアレス分散機に分けられる。二酸化珪素微粒子の分散にはメディアレス分散機がヘイズが低く好ましい。メディア分散機としてはボールミル、サンドミル、ダイノミルなどが挙げられる。

【0212】

メディアレス分散機としては超音波型、遠心型、高圧型などがあるが、本発明においては高圧分散装置が好ましい。高圧分散装置は、微粒子と溶媒を混合した組成物を、細管中に高速通過させることで、高剪断や高圧状態など特殊な条件を作り出す装置である。

10

【0213】

高圧分散装置で処理する場合、例えば、管径1～2000μmの細管中で装置内部の最大圧力条件が9.807MPa以上であることが好ましい。

【0214】

さらに好ましくは19.613MPa以上である。またその際、最高到達速度が100m/秒以上に達するもの、伝熱速度が420kJ/時間以上に達するものが好ましい。

【0215】

上記のような高圧分散装置には、Microfluidics Corporation社製超高圧ホモジナイザ（商品名マイクロフルイダイザ）或いはナノマイザ社製ナノマイザがあり、他にもマントンゴーリン型高圧分散装置、例えば、イズミフードマシナリ製ホモジナイザ、三和機械（株）製UHN-01等が挙げられる。

20

【0216】

また、微粒子を含むドープを流延支持体に直接接するように流延することが、滑り性が高く、ヘイズが低いフィルムが得られるので好ましい。

【0217】

（第1の偏光板保護フィルムの物性・光学特性）

本形態に係る第1の偏光板保護フィルムの厚みは特に制限されず、通常は10～60μm程度であれば、好ましくは15～35μmであり、特に好ましくは20～30μmである。本発明によれば、このように薄い偏光板保護フィルムを用いて偏光板を構成した場合であっても、高温高湿環境下における偏光子の劣化が最小限に抑制されることから、近年の表示装置等の薄型化にも対応可能な偏光板として好適な技術が提供されるのである。

30

【0218】

本形態に係る第1の偏光板保護フィルムの透湿度は、40、90%RHで10～1200g/m²・24hが好ましく、さらに20～1000g/m²・24hが好ましく、20～850g/m²・24hが特に好ましい。透湿度はJIS Z 0208に記載の方法に従い測定することができる。

【0219】

本形態に係る第1の偏光板保護フィルムの破断伸度は10～80%であることが好ましく20～50%であることがさらに好ましい。

40

【0220】

本形態に係る第1の偏光板保護フィルムの可視光透過率は90%以上であることが好ましく、93%以上であることがさらに好ましい。

【0221】

本形態に係る第1の偏光板保護フィルムのヘイズは1%未満であることが好ましく0～0.1%であることが特に好ましい。

【0222】

本形態に係る第1の偏光板保護フィルムの、下記式で表されるリターデーション値R_eは、好ましくは0～10nmであり、より好ましくは0～5nmである。また、リターデーション値R_{t h}は、好ましくは5～60nmであり、より好ましくは10～40nmで

50

ある。これらのリタレーション値 R_e 、 R_{th} を得るには、第1の偏光板保護フィルムを製造する際の延伸操作の条件を調節することで、屈折率制御を行うことが好ましい。

【0223】

【数4】

$$\text{式(i)} \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

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

【0224】

式中、 R_e はフィルム面内リタレーション値、 R_{th} はフィルム厚み方向リタレーション値、 n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率、 d はフィルムの厚さ(nm)を表す。

10

【0225】

上記屈折率は、例えばKOBRA-21ADHまたはKOBRA-WR(王子計測機器株式会社製)を用いて、23%RH、55%RHの環境下で、波長が590nmで求めることができる。

【0226】

第2の偏光板保護フィルム

本形態に係る偏光板において、偏光子の、第1の偏光板保護フィルムとは反対側の表面には、第2の偏光板保護フィルムが配置されている。

【0227】

第2の偏光板保護フィルムの具体的な形態について特に制限はない。例えば、第2の偏光板保護フィルムは、上述した第1の偏光板保護フィルムと同様のものが用いられてもよい。また、第2の偏光板保護フィルムは、従来公知の偏光板保護フィルムであってもよい。従来公知の偏光板保護フィルムとしては、市販のセルロースアシレートフィルムを用いることができる。市販のセルロースアシレートフィルムとしては、例えば、コニカミノルタタック KC8UX、KC5UX、KC8UCR3、KC8UCR4、KC8UCR5、KC8UY、KC4UA、KC4UY、KC4UE、KC8UE、KC8UY-HA、KC8UX-RHA、KC8UXW-RHA-C、KC8UXW-RHA-NC、KC4UXW-RHA-NC(以上、コニカミノルタオプト株式会社製)等が好ましく用いられる。また、その他の従来公知の偏光板保護フィルムとして、環状オレフィン樹脂フィルムや、ポリカーボネート系樹脂フィルムなどが用いられてもよい。

20

30

【0228】

ただし、好ましい実施形態において、第2の偏光板保護フィルムは、第1の偏光板保護フィルムと同様にセルロースアシレートを含むものである。かような構成とすることで、偏光板の耐水性が向上するという利点を得られる。

【0229】

あるいは、さらにディスコティック液晶、棒状液晶、コレステリック液晶などの液晶化合物を配向させて形成した光学異方層を有している光学補償フィルムを兼ねる偏光板保護フィルムを第2の偏光板保護フィルムとして用いることも好ましい。例えば、特開2003-98348号公報に記載の方法で光学異方性層を形成することができる。

【0230】

40

[偏光板の構成]

(偏光板の厚み)

本形態に係る偏光板の厚みは、50~100μmであり、好ましくは50~130μmであり、さらに好ましくは55~110μmである。偏光板の厚みが50μm未満であると、本形態に係る構成とした場合であっても、高温高湿環境下における偏光子の劣化を十分に抑制することができない。一方、偏光板の厚みが100μmを超えると、表示装置等の薄型化に十分に貢献できないだけでなく、作製された偏光板においてカールが発生してしまうという問題もある。このようにカールが発生した偏光板をそのまま用いて表示装置を構成すると、表示装置のパネル点灯時に色ムラ・輝度ムラ等の故障が発生する場合があるため、好ましくない。

50

【0231】

なお、偏光板の厚みには、偏光子、第1および第2の偏光板保護フィルムのそれぞれの厚みに加えて、後述する各種の機能性層が偏光板保護フィルムの表面に配置される場合には、当該機能性層の厚みもまた、含まれるものとする。

【0232】

(機能性層)

本形態に係る偏光板において、第1または第2の偏光板保護フィルムのいずれか一方の表面には、表示装置の品質を向上させるための各種の機能性層を配置してもよい。この場合、偏光板は、その使用時において、当該機能性層が配置された側が表示装置のパネルから遠い側に位置するようにして用いられる。

10

【0233】

このような機能性層として、例えば、耐キズ(クリアハードコート(CHC))、反射防止(アンチリフレクション(AR))、防眩(アンチグレア(AG))、低反射(ローリフレクション(LR))、ゴミ付着防止、輝度向上、帯電防止、防汚、バックコートのためにディスプレイとしての公知の機能層を構成物として含むフィルムが用いられうる。

【0234】

本発明の好ましい実施形態では、第1または第2の偏光板保護フィルムのいずれか一方の表面に、クリアハードコート(CHC)層が配置される。この場合、第1の偏光板保護フィルムの表面に、当該クリアハードコート(CHC)層が配置されることがより好ましい。かような構成とすることにより、高温高湿環境下における偏光板の劣化がより一層防

20

【0235】

このようなクリアハードコート(CHC)層が配置される場合、当該クリアハードコート(CHC)層は、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。クリアハードコート(CHC)層に含まれうる紫外線吸収剤の具体的な形態について特に制限はなく、第1の偏光板保護フィルムに含まれうるものとして上述したのと同様の形態が採用されうる。ただし、クリアハードコート(CHC)層に含まれる紫外線吸収剤は、ハロゲン元素含有紫外線吸収剤であっても特に問題はないという点で、紫外線吸収剤が第1の偏光板保護フィルムに含まれる形態よりも、添加剤の選択肢が広く確保されうるという利点がある。

【0236】

30

上記のような構成を有する偏光板には、さらに一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合して構成することができる。プロテクトフィルムおよびセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護する目的で用いられる。この場合、プロテクトフィルムは、偏光板の表面を保護する目的で貼合され、偏光板を表示パネルへ貼合する面の反対面側に用いられる。また、セパレートフィルムはパネルへ貼合する接着層をカバーする目的で用いられ、偏光板を液晶セルへ貼合する面側に用いられる。

【0237】

偏光板の製造方法

本形態に係る偏光板の製造方法について特に制限はなく、従来公知の知見が適宜参照されうる。

40

【0238】

本形態に係る偏光板を製造するには、通常、偏光子並びに第1および第2の偏光板保護フィルムを準備・作製し、これらを貼合すればよい。

【0239】

(第1の偏光板保護フィルムの製造方法)

本形態の偏光板において、第1の偏光板保護フィルムは、溶液流延法で製造されたフィルムであっても、熔融流延法で製造されたフィルムであっても、どちらも好ましく用いることができる。ただし、好ましくは溶液流延法によるものである。よって、以下では、溶液流延法による第1の偏光板保護フィルムの製造方法を例に挙げて説明する。

50

【 0 2 4 0 】

当該形態に係る製造方法における溶液流延法による第 1 の偏光板保護フィルムの製造は、例えば、セルロースアシレート、一般式 (1) で表されるアクリロイル系化合物および溶媒、並びに必要なに応じてその他の添加剤を含有するドープを調製する工程；ドープを無限に移行する無端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、延伸または幅保持する工程、さらに乾燥する工程、仕上がったフィルムを巻取る工程により行われる。

【 0 2 4 1 】

まず、ドープを調製する工程について説明する。ドープ中のセルロースアシレートの濃度は、濃い方が金属支持体に流延した後の乾燥負荷が低減できることから好ましいが、セルロースアシレートの濃度が濃過ぎると濾過時の負荷が増えて、濾過精度が悪くなる。これらを両立する濃度としては、10～35質量%が好ましく、さらに好ましくは、15～25質量%である。また、一般式 (1) で表されるアクリロイル系化合物やポリエステル系可塑剤、その他の添加剤については、ドープ調製釜に規定量をバッチ添加することが好ましい。

10

【 0 2 4 2 】

ドープの調製に用いられる溶媒は、単独で用いても2種以上を併用してもよいが、セルロースアシレートの良溶媒と貧溶媒とを混合して使用することが生産効率の点で好ましく、良溶媒が多い方がセルロースアシレートの溶解性の点で好ましい。

【 0 2 4 3 】

良溶媒と貧溶媒との混合比率の好ましい範囲は、良溶媒が70～98質量%であり、貧溶媒が2～30質量%である。良溶媒、貧溶媒とは、使用するセルロースアシレートを単独で溶解するものが良溶媒と定義され、単独で膨潤するかまたは溶解しないものが貧溶媒と定義される。そのため、セルロースアシレートのアシル基置換度によって、良溶媒、貧溶媒が変わる。

20

【 0 2 4 4 】

本発明に用いられる良溶媒は特に限定されないが、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物やジオキソラン類、アセトン、酢酸メチル、アセト酢酸メチル等が挙げられる。特に好ましくはメチレンクロライドまたは酢酸メチルが挙げられる。

【 0 2 4 5 】

また、本発明に用いられる貧溶媒は特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、n-ブタノール、シクロヘキサン、シクロヘキサノン等が好ましく用いられる。また、ドープ中には水が0.01～2質量%含まれていることが好ましい。

30

【 0 2 4 6 】

本発明に係る偏光板の製造方法では、ドープに含まれる溶媒として、ハロゲン系溶媒を含むことが好ましい。「ハロゲン系溶媒」とは、ハロゲン原子を含有する溶媒を意味する。なかでも、良溶媒として上述した有機ハロゲン化合物が好ましい。当該有機ハロゲン化合物としては、メチレンクロライド、クロロホルムなどがより好ましく、最も好ましくはメチレンクロライドである。このように、ドープに含まれる溶媒としてハロゲン系溶媒を用いて溶液流延法により第 1 の偏光板保護フィルムを製造すると、残留溶媒が微量存在することとなる結果、別途の操作を行わなくとも、製造される第 1 の偏光板保護フィルムにおいて、上述した所定量のハロゲン元素含有量を達成することができるのである。

40

【 0 2 4 7 】

また、セルロースアシレートの溶解に用いられる溶媒は、フィルム製膜工程で乾燥によりフィルムから除去された溶媒を回収し、これは再利用されうる。

【 0 2 4 8 】

回収溶媒中に、セルロースアシレートに添加されている添加剤が微量含有されていることもあるが、これらが含まれていても好ましく再利用することができるし、必要であれば精製して再利用することもできる。

【 0 2 4 9 】

50

上記記載のドープを調製するときの、セルロースアシレートの溶解方法としては、一般的な方法を用いることができる。加熱と加圧を組み合わせると常圧における沸点以上に加熱できる。

【0250】

溶媒の常圧での沸点以上でかつ加圧下で溶媒が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら攪拌溶解すると、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生を防止するため好ましい。

【0251】

また、セルロースアシレートを貧溶媒と混合して湿潤あるいは膨潤させた後、さらに良溶媒を添加して溶解する方法も好ましく用いられる。

【0252】

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

【0253】

溶媒を添加しての加熱温度は、高い方がセルロースアシレートの溶解性の観点から好ましいが、加熱温度が高過ぎると必要とされる圧力が大きくなり生産性が悪くなる。

【0254】

好ましい加熱温度は45～120 であり、60～110 がより好ましく、70～105 がさらに好ましい。また、圧力は設定温度で溶媒が沸騰しないように調整される。

【0255】

もしくは冷却溶解法も好ましく用いられ、これによって酢酸メチルなどの溶媒にセルロースアシレートを溶解させることができる。

【0256】

次に、このセルロースアシレート溶液を濾紙等の適当な濾過材を用いて濾過する。濾過材としては、不溶物等を除去するために絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さ過ぎると濾過材の目詰まりが発生し易いという問題がある。

【0257】

このため絶対濾過精度0.008mm以下の濾材が好ましく、0.001～0.008mmの濾材がより好ましく、0.003～0.006mmの濾材がさらに好ましい。

【0258】

濾材の材質は特に制限はなく、通常の濾材を使用することができるが、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）等のプラスチック製の濾材や、ステンレススティール等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。

【0259】

濾過により、原料のセルロースアシレートに含まれていた不純物、特に輝点異物を除去、低減することが好ましい。

【0260】

輝点異物とは、2枚の偏光板をクロスニコル状態にして配置し、その間にセルロースアシレートフィルム等を置き、一方の偏光板の側から光を当てて、他方の偏光板の側から観察した時に反対側からの光が漏れて見える点（異物）のことであり、径が0.01mm以上である輝点数が200個/cm²以下であることが好ましく、より好ましくは100個/cm²以下であり、さらに好ましくは50個/m²以下であり、特に好ましくは0～10個/cm²以下である。また、0.01mm以下の輝点も少ない方が好ましい。

【0261】

ドープの濾過は通常の方法で行うことができるが、溶媒の常圧での沸点以上で、かつ加圧下で溶媒が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら濾過する方法が、濾過前後の濾圧の差（差圧という）の上昇が小さく、好ましい。

【0262】

好ましい温度は45～120 であり、45～70 がより好ましく、45～55 であることがさらに好ましい。

10

20

30

40

50

【0263】

濾圧は小さい方が好ましい。濾圧は1.6 MPa以下であることが好ましく、1.2 MPa以下であることがより好ましく、1.0 MPa以下であることがさらに好ましい。

【0264】

続いて、ドープの流延（キャスト）について説明する。

【0265】

流延（キャスト）工程に用いられる金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススティールベルトも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。

【0266】

キャストの幅は1～4 mとすることができる。流延工程の金属支持体の表面温度は-50～溶媒の沸点未満の温度で、温度が高い方がウェブの乾燥速度が速くできるので好ましいが、余り高過ぎるとウェブが発泡したり、平面性が劣化したりする場合がある。

【0267】

好ましい支持体温度は0～55℃であり、25～50℃がさらに好ましい。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。

【0268】

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、温風また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目的の温度よりも高い温度の風を使う場合がある。

【0269】

本形態に係る第1の偏光板保護フィルムの製造方法は、ドープを支持体上に流延して得られるフィルムを乾燥し、剥離した後に延伸する工程を含む。

【0270】

第1の偏光板保護フィルムが良好な平面性を示すためには、金属支持体からウェブを剥離する際の残留溶媒量は10～150質量%が好ましく、さらに好ましくは20～40質量%または60～130質量%であり、特に好ましくは、20～30質量%または70～120質量%である。

【0271】

本発明においては、残留溶媒量は下記式で定義される。

【0272】

【数5】

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

【0273】

式中、Mはウェブまたはフィルムを製造中または製造後の任意の時点で採取した試料の質量で、NはMを115℃で1時間の加熱後の質量である。

【0274】

また、第1の偏光板保護フィルムの乾燥工程においては、ウェブを金属支持体より剥離し、さらに乾燥し、残留溶媒量を1質量%以下にすることが好ましく、さらに好ましくは0.1質量%以下であり、特に好ましくは0～0.01質量%以下である。

【0275】

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

【0276】

第1の偏光板保護フィルムを作製するための延伸操作は、フィルムのMD方向（流延方向または長手方向）、およびTD方向（幅手方向）に対して、逐次または同時に延伸することができる。互いに直交する2軸方向の延伸倍率は、MD方向は0～10%程度とし、

10

20

30

40

50

T D方向は5 ~ 40 %程度とすればよい。

【0277】

特に本発明では、T D方向に10 ~ 30 %延伸し、該延伸する際の温度を130 ~ 190 にして、延伸後の面内リタレーションR_eを0 ~ 10 nm、厚さ方向のリタレーションR_{t h}を15 ~ 40 nmの範囲に調整するとヘイズ安定性が顕著に向上する。

【0278】

特にポリエステル化合物(可塑剤)の存在下で比較的高温である180 ~ 230 の比較的高い温度で延伸処理すると、ポリエステル化合物(可塑剤)がマツト剤(微粒子)の周りをコーティングし、より凝集が起きにくくなる。この際、ポリエステル化合物(可塑剤)の分子量が小さい方がより表面コーティング能力が高く、ジカルボン酸基が脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸の混合である方がさらにコーティング能力が高い。

10

【0279】

さらに、延伸開始時の残留溶媒量を5質量%未満に保持することは、面内リタレーションR_e、R_{t h}を好ましい範囲に調整し易い上に、ヘイズに対する効果をより向上させることができ好ましい。該残留溶媒の測定は前記した通りであり、ここでいう延伸開始時とは、例えばテンターであればクリップでウェブの端を把持し実際に延伸が開始される辞典をいう。延伸開始時の残留溶媒量を5質量%未満に保持するには、ウェブを金属支持体から剥離し、搬送する過程において前記乾燥工程を設け溶媒を蒸発させることが好ましい。5質量%以上の残留溶媒を保持したまま延伸を行うと、面内リタレーションR_e、R_{t h}を好ましい範囲に調整することが難しく、ヘイズも上昇し易い。延伸開始時の好ましい残留溶媒量は4質量%以下であり、さらに好ましくは2質量%以下であり、特に好ましくは1質量%以下にすることである。この操作は生産性を考慮するとオンラインで行うことが好ましい。

20

【0280】

ウェブを延伸する方法には特に限定はない。例えば、複数のロールに周速差をつけ、その間でロール周速差を利用してM D方向に延伸する方法、ウェブの両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を進行方向に広げてM D方向に延伸する方法、同様に横方向に広げてT D方向に延伸する方法、或いはM D / T D方向同時に広げてM D / T D両方向に延伸する方法などが挙げられる。もちろんこれ等の方法は、組み合わせて用いてもよい。また、所謂テンター法の場合、リニアドライブ方式でクリップ部分を駆動すると滑らかな延伸を行うことができ、破断等の危険性が減少できるので好ましい。

30

【0281】

製膜工程のこれらの幅保持あるいは幅手方向の延伸はテンターによって行うことが好ましく、ピンテンターでもクリップテンターでもよい。

【0282】

テンター内などの製膜工程でのフィルム搬送張力は温度にもよるが、120 N / m ~ 200 N / mが好ましく、140 N / m ~ 200 N / mが更に好ましい。140 N / m ~ 160 N / mが最も好ましい。

【0283】

第1の偏光板保護フィルムの、23 ~ 55 % R H環境で測定される弾性率は、フィルム長手方向(M D)、フィルム幅手方向(T D)ともに3 . 4 G P A以上、7 . 0 G P A以下であることが好ましく、T D弾性率 / M D弾性率 = 1 . 05 ~ 2 . 0となるように調整されることが好ましい。延伸操作の安定性、破断等を回避するために、弾性率は好ましくは、3 . 4 G P A以上、4 . 5 G P A以下の範囲にフィルムを構成する材料種および構成する材料の比率によって調整される。

40

【0284】

第1の偏光板保護フィルムは延伸後、熱固定されることが好ましいが、熱固定はその最終T D方向延伸温度より高温で、T g - 20 以下の温度範囲内で通常0 . 5 ~ 300 秒間熱固定することが好ましい。この際、2つ以上に分割された領域で温度差が1 ~ 100 となる範囲で順次昇温しながら熱固定することが好ましい。

50

【0285】

熱固定されたフィルムは通常 T_g 以下まで冷却され、フィルム両端のクリップ把持部分をカットし巻き取られる。この際、最終熱固定温度以下、 T_g 以上の温度範囲内で、 TD 方向および/または MD 方向に $0.1 \sim 10\%$ 弛緩処理することが好ましい。また冷却は、最終熱固定温度から T_g までを、毎秒 100 以下の冷却速度で徐冷することが好ましい。冷却、弛緩処理する手段は特に限定はなく、従来公知の手段で行えるが、特に複数の温度領域で順次冷却しながらこれらの処理を行うことがフィルムの寸法安定性向上の点で好ましい。なお、冷却速度は、最終熱固定温度を T_1 、フィルムが最終熱固定温度から T_g に達するまでの時間を t としたとき、 $(T_1 - T_g) / t$ で求めた値である。

【0286】

10

これら熱固定条件、冷却、弛緩処理条件のより最適な条件は、フィルムを構成するセルロースアシレートや可塑剤等の添加剤種により異なるので、得られた延伸フィルムの物性を測定し、好ましい特性を有するように適宜調整することにより決定すればよい。

【0287】

第1の偏光板保護フィルムの遅相軸または進相軸がフィルム面内に存在し、製膜方向とのなす角を θ_1 とすると θ_1 は -1° 以上 $+1^\circ$ 以下であることが好ましく、 -0.5° 以上 $+0.5^\circ$ 以下であることがより好ましい。この θ_1 は配向角として定義でき、 θ_1 の測定は、自動複屈折計 $KOBR A - 21ADH$ もしくは $KOBR A - WR$ (王子計測機器) を用いて行うことができる。 θ_1 が各々上記関係を満たすことは、表示画像において高い輝度を得ること、光漏れを抑制または防止することに寄与でき、カラー液晶表示装置においては忠実な色再現を得ることに寄与できる。

20

【0288】

以上、第1の偏光板保護フィルムの製造方法について詳細に説明したが、第2の偏光板保護フィルムとして第1の偏光板保護フィルムと同様のフィルムが用いられる場合には、上記と同様の製造方法が採用されうことはもちろんである。また、第1の偏光板保護フィルムとは異なる構成を有するフィルムが第2の偏光板保護フィルムとして用いられる場合についても、従来公知の知見を適宜参照することで、かような第2の偏光板保護フィルムを準備・作製することが可能である。

【0289】

(偏光子と偏光板保護フィルムとの貼合)

30

偏光子と偏光板保護フィルムとを貼合することで、偏光板が製造される。なかでも、第1の偏光板保護フィルムの偏光子側をアルカリケン化処理し、ヨウ素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の少なくとも一方の面に、完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせることが好ましい。この貼合処理については、従来公知の知見が適宜参照されう。

【0290】

表示装置

本発明に係る偏光板は、液晶表示装置、有機エレクトロルミネッセンス (EL) 表示装置などの各種の表示装置に用いられう。

【0291】

40

例えば、本発明に係る偏光板を液晶表示装置に組み込むことによって、種々の視認性に優れた液晶表示装置を作製することができる。本発明の偏光板は、 STN 、 TN 、 $O CB$ 、 HAN 、 $VA (MVA, PVA)$ 、 IPS 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。特に好ましくは $VA (MVA, PVA)$ 型、および IPS 型液晶表示装置である。

【0292】

特に本発明の偏光板は、高温高湿環境下においても偏光子の劣化が生じにくいことから、大画面の液晶表示装置に使用した場合であっても色ムラを生じにくく、優れた視認性を付与することができる。

【実施例】

50

【 0 2 9 3 】

以下、実施例を用いて本発明の実施形態をより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲が下記の形態のみに限定されるわけではない。

【 0 2 9 4 】

合成例：ポリエステル化合物の合成

(ポリエステル化合物 No. 1 の合成)

温度計、攪拌器および還流冷却器を備えた内容積 3 リットルの四ツ口フラスコに、主鎖構成成分としてのフタル酸を 8 3 0 . 7 g (5 . 0 m o l)、アジピン酸を 7 3 0 . 7 g (5 . 0 m o l)、1, 2 - プロパンジオールを 3 8 0 . 4 (5 m o l) エチレングリコールを 3 1 0 . 4 g (5 m o l)、末端構成成分として安息香酸を 1 2 2 1 . 2 g (1 0 m o l)、および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 . 1 0 g を仕込んだ。次いで、窒素気流下で攪拌しながら還流し、2 2 0 まで段階的に昇温した後、2 2 0 で 1 5 時間脱水縮合反応させた。反応終了後、未反応物を減圧留去して、表 2 に示されるポリエステル化合物 No. 1 を得た。

【 0 2 9 5 】

同様に、下記の表 1 に記載の原料を用い、上記と同じモル量で、ポリエステル化合物 No. 2 ~ No. 6 を合成した。

【 0 2 9 6 】

【表 1】

	ジカルボン酸 1	ジカルボン酸 2	ジオール	末端封止剤
1	フタル酸	アジピン酸	1, 2-プロパンジオール	安息香酸
2	テレフタル酸	コハク酸	エタンジオール	安息香酸
3	イソフタル酸	アジピン酸	1, 2-プロパンジオール	酢酸
4	フタル酸	アジピン酸	1, 2-プロパンジオール	酢酸
5	テレフタル酸	-	1, 2-プロパンジオール	p-トリロイル酸
6	フタル酸	-	1, 2-プロパンジオール	安息香酸

【 0 2 9 7 】

ドーブの調製

(二酸化珪素分散液)

アエロジル R 8 1 2 (日本アエロジル(株)製)

1 0 質量部

エタノール

9 0 質量部

以上をディゾルバーで 3 0 分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。二酸化珪素分散液に 8 8 質量部のメチレンクロライドを攪拌しながら投入し、ディゾルバーで 3 0 分間攪拌混合し、二酸化珪素分散希釈液を作製した。微粒子分散希釈液濾過器(アドバンテック東洋(株):ポリプロピレンワインドカートリッジフィルター T C W - P P S - 1 N)で濾過した。

【 0 2 9 8 】

(セルロースアシレートのドーブ 1 の調製(表層のドーブまたは単層のドーブ))

T A C : トリアセチルセルロース(アセチル基置換度 2 . 8 9、M w = 1 9 0 0 0 0)

1 0 0 質量部

添加剤 1 : ポリエステル化合物 No. 1

5 質量部

添加剤 3 : 一般式(1)で表されるアクリロイル系化合物(I - 1 0)

1 質量部

メチレンクロライド

7 0 0 質量部

エタノール

4 0 質量部

以上を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、濾過した。これに二酸化珪素分散希釈液を 4 質量部、攪拌しながら加えて、さらに 3 0 分間攪拌した。

【 0 2 9 9 】

溶液流延法による第 1 の偏光板保護フィルムの作製

(第1の偏光板保護フィルム1の作製)

ベルト流延装置を用い、温度35℃、2m幅でステンレスバンド支持体に均一に上記で調製したドープを流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶媒量が100質量%になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離したフィルムのウェブを50℃で乾燥しながら搬送させ、スリットし、その後、テンターでTD方向(フィルムの搬送方向と直交する方向)に190℃の温度条件下、10%の延伸倍率で延伸し、160℃の乾燥温度で乾燥させた。このときテンターで延伸を始めたときの残留溶媒量は4.5質量%であった。その後、120℃の乾燥装置内を多数のロールで搬送させながら15分間乾燥させた後、スリットし、フィルム両端に幅15mm、高さ10μmのナーリング加工を施し、巻芯に巻き取り、第1の偏光板保護フィルム1を得た。フィルムの残留溶媒量は0.1%未満であり、膜厚は25μmであった。なお、第1の偏光板保護フィルム1について、以下の手法によりハロゲン元素含有量を測定したところ、100質量ppmであった。

【0300】

〔ハロゲン元素含有量の測定方法〕

偏光板保護フィルムにおけるハロゲン元素含有量は、燃焼イオンクロマトグラフ分析システム((株)三菱化学アナリテック AQF-100F)を用いて測定した。

【0301】

上記で作製した第1の偏光板保護フィルム1の一方の面に、以下の手法によってクリアハードコート(CHC)層を形成した。

【0302】

下記のハードコート層塗布組成物を押出しコートし、次いで80℃に設定された乾燥部で30分間乾燥した後、紫外線を150mJ/cm²照射して塗布層を硬化させた。

【0303】

(ハードコート層塗布組成物)

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(2量体以上の成分を2割程度含む)

108質量部

チヌピン928(BASFジャパン(株)製)

2質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテル

180質量部

酢酸エチル

120質量部

これにより、厚さ5μmのクリアハードコート(CHC)層を形成した。

【0304】

(第1の偏光板保護フィルム2~37の作製(一部重複あり;フィルム32を除く))

第1の偏光板保護フィルムに含まれる添加剤1の種類、添加剤2の有無・種類、添加剤3の有無・種類、および第1の偏光板保護フィルムの厚み、並びに、クリアハードコート(CHC)層に含まれる添加剤の有無・種類、およびクリアハードコート(CHC)層の厚みを、下記の表2に示すように変更したこと以外は、上述した「第1の偏光板保護フィルム1の作製」と同様の手法により、第1の偏光板保護フィルム2~37(一部重複あり;フィルム32を除く)を作製した。

【0305】

熔融流延法による第1の偏光板保護フィルムの作製

(第1の偏光板保護フィルム32の作製)

下記の表2に示す添加剤と、80℃にて6時間乾燥したセルロースアシレートとを混合して得られた混合物を、2軸式押出機を用いて235℃で熔融混合しペレット化した。ペレット(水分率50質量ppm)を、1軸押出機を用いてTダイから表面温度が90℃の第1冷却ロール上に熔融温度240℃でフィルム状に熔融押し出しし、厚さ120μmのキャストフィルムを得た。この際、第1冷却ロール上でフィルムを2mm厚の金属表面を有する弾性タッチロールで押圧した。このようにして得られたフィルムを用いたこと以外は、上述した「第1の偏光板保護フィルム1の作製」と同様の手法により、第1の偏光板

10

20

30

40

50

保護フィルム 3 2 を作製した。

【 0 3 0 6 】

溶液流延法による第 2 の偏光板保護フィルム 1 の作製

(第 2 の偏光板保護フィルム 1 の作製)

添加剤 3 を添加しなかったこと以外は、上述した「溶液流延法による第 1 の偏光板保護フィルム 1 の作製」と同様の手法により、第 2 の偏光板保護フィルム 1 を作製した。

【 0 3 0 7 】

(第 2 の偏光板保護フィルム 2 ~ 3 7 の作製 (一部重複あり)

第 2 の偏光板保護フィルムに含まれる添加剤 1 の種類、添加剤 2 の有無・種類、および第 2 の偏光板保護フィルムの厚みを、下記の表 2 に示すように変更したこと以外は、上述した「第 2 の偏光板保護フィルム 1 の作製」と同様の手法により、第 2 の偏光板保護フィルム 2 ~ 3 7 (一部重複あり) を作製した。

10

【 0 3 0 8 】

偏光板の作製

(偏光板 1 の作製)

偏光板は一般的な方法で作製した。上記で作製した第 1 の偏光板保護フィルム 1 および第 2 の偏光板保護フィルム 1 のそれぞれの偏光子側をアルカリ蝕処理し、ヨウ素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子 (厚み 2 5 μm) の両方の面に、完全蝕化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせた。これにより、偏光板 1 (厚み 8 0 μm) を作製した。

20

【 0 3 0 9 】

(偏光板 2 ~ 3 7 の作製)

第 1 の偏光板保護フィルムおよび第 2 の偏光板保護フィルムの組み合わせ、並びに偏光子の厚みを、下記の表 2 に示すように変更したこと以外は、上述した「偏光板 1 の作製」と同様の手法により、偏光板 2 ~ 3 5 を作製した。

【 0 3 1 0 】

偏光板の評価

上記で作製した偏光板について、以下の手法により、偏光子の劣化の程度および偏光板のそり (カール) の発生の程度を評価した。結果を下記の表 2 に示す。

【 0 3 1 1 】

(偏光子の劣化)

上記で作製した偏光板を 3 7 インチサイズに裁断し、8 0 ~ 9 0 % R H の湿熱サーモに投入して 1 0 0 時間後の偏光子の劣化の程度を目視にて観察した。評価基準は以下の通りである。

30

【 0 3 1 2 】

：劣化がない。

【 0 3 1 3 】

○：劣化がごくわずかにある。

【 0 3 1 4 】

○：部分的に劣化が見られる。

40

【 0 3 1 5 】

：全面に劣化が見られる。

【 0 3 1 6 】

×：全面に強く劣化が見られる。

【 0 3 1 7 】

(偏光板のそり)

上記で作製した偏光板を 3 7 インチサイズに裁断して平面の板の上におき、そり (カール) の発生の程度を目視にて観察した。評価基準は以下の通りである。

【 0 3 1 8 】

○：そりがみられない。

50

【 0 3 1 9 】

○ : わずかにそりが見られる。

【 0 3 2 0 】

: そりが見られる。

【 0 3 2 1 】

× : 激しいそりが見られる。

【 0 3 2 2 】

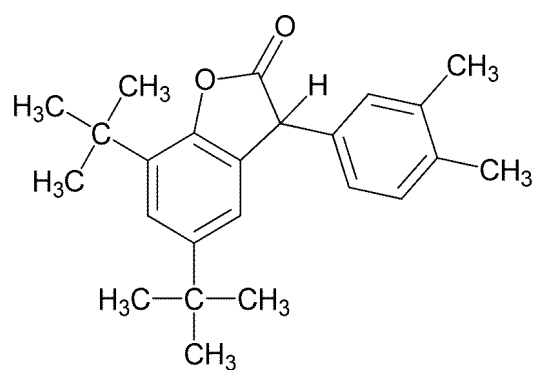
【 表 2 】

	第1の偏光板保護フィルム				CHC層		第2の偏光板保護フィルム				偏光子 厚み	偏光板 厚み	偏光子 劣化	偏光板 そり	備考
	樹脂	添加剤1	添加剤2	厚さ	添加剤	厚さ	樹脂	添加剤1	添加剤2	厚さ					
1	TAC	PE1	—	アクリル系	25	溶液	100	添加剤	厚さ	5	5	80	◎	○	本発明
2	TAC	PE2	—	アクリル系	30	溶液	100	Ti928	—	25	25	87	◎	○	本発明
3	TAC	PE3	—	アクリル系	20	溶液	60	Ti928	—	25	20	63	◎	○	本発明
4	TAC	PE4	—	アクリル系	25	溶液	80	Ti328	—	18	18	78	◎	○	本発明
5	TAC	PE1	PE3	アクリル系	18	溶液	100	Ti928	—	30	25	78	◎	○	本発明
6	TAC	PE1	—	アクリル系	25	溶液	100	Ti928	BDP	25	25	80	◎	○	本発明
7	TAC	PE2	—	アクリル系	20	溶液	200	Ti171	EPEG	25	25	76	◎	○	本発明
8	TAC	PE1	PE5	アクリル系	25	溶液	100	Ti171	—	25	25	83	◎	○	本発明
9	TAC	PE5	—	アクリル系	25	溶液	100	Ti928	—	25	25	80	◎	○	本発明
10	TAC	PE6	—	アクリル系	25	溶液	100	Ti928	—	25	25	80	◎	○	本発明
11	TAC	TPP	BDP	アクリル系	25	溶液	100	Ti928	—	25	25	80	◎	○	本発明
12	TAC	TPP	EPEG	アクリル系	25	溶液	100	なし	—	25	25	80	◎	○	本発明
13	TAC	化合物A	TPP	アクリル系	25	溶液	100	なし	—	25	25	80	◎	○	本発明
14	TAC	化合物A	—	アクリル系	25	溶液	100	Ti928	—	25	25	80	◎	○	本発明
15	TAC	EPEG	—	アクリル系	25	溶液	100	Ti928	—	25	25	80	◎	○	本発明
16	TAC	PE1	—	なし	25	溶液	100	Ti928	—	25	25	80	◎	○	比較例
17	TAC	PE1	—	アクリル系	25	溶液	100	なし	—	25	25	80	◎	○	本発明
18	TAC	PE1	—	アクリル系	15	溶液	100	Ti928	—	25	25	70	◎	○	本発明
19	TAC	PE1	—	アクリル系	12	溶液	100	Ti928	—	25	25	67	◎	○	比較例
20	TAC	PE1	—	アクリル系	35	溶液	100	Ti928	—	25	25	90	◎	○	本発明
21	TAC	PE1	—	アクリル系	40	溶液	100	Ti928	—	25	25	95	◎	○	本発明
22	TAC	PE1	—	アクリル系	25	溶液	100	Ti928	ゼオノア	—	25	80	◎	○	本発明
23	TAC	PE1	—	アクリル系	25	溶液	100	Ti928	—	25	25	80	◎	○	本発明
24	TAC	PE1	—	アクリル系	25	溶液	100	Ti928	—	25	25	80	◎	○	比較例
25	TAC	PE1	—	ラクトン系	25	溶液	100	Ti928	—	25	25	80	◎	○	比較例
26	TAC	PE1	—	ラクトン系	25	溶液	100	Ti928	—	25	25	80	◎	○	比較例
27	TAC	PE1	—	アクリル系	15	溶液	100	Ti928	—	15	15	53	◎	○	本発明
28	TAC	PE1	—	アクリル系	35	溶液	100	Ti928	—	35	35	99	◎	○	本発明
29	TAC	PE1	—	アクリル系	12	溶液	100	Ti928	—	12	12	45	◎	○	比較例
30	TAC	PE1	—	アクリル系	10	溶液	100	Ti928	—	15	15	47	◎	○	比較例
31	TAC	PE1	—	アクリル系	40	溶液	100	Ti928	—	40	40	110	◎	×	比較例
32	TAC	PE1	—	アクリル系	25	溶融	未検出	Ti928	—	25	25	80	◎	×	比較例
33	TAC	PE1	—	アクリル系	25	溶液	40	Ti928	—	25	25	80	◎	×	比較例
34	TAC	PE1	—	アクリル系	25	溶液	500	Ti928	—	25	25	80	◎	○	本発明
35	TAC	PE1	—	アクリル系	25	溶液	1000	Ti928	—	25	25	80	◎	○	本発明
36	TAC	PE1	—	アクリル系	25	溶液	1900	Ti928	—	25	25	80	◎	○	本発明
37	TAC	PE1	—	アクリル系	25	溶液	2200	Ti928	—	25	25	80	◎	×	比較例

※TAC=トリアセチルセルロース, PE1~6=ポリエステル化合物1~6, TPP=トリフェニルホスフェート, 化合物A=トリメチロールプロパントリベンゾエート, EPEG=エチルフルタルエチルグリコレート, BDP=ビフェニルジフェニルホスフェート, アクリロイル系=一般式(1)で表されるアクリロイル系化合物(1-10), ラクトン系=下記式で表される化合物(HP136; BASFジャパン(株)製), Ti928=チヌビン928, Ti328=チヌビン328(BASFジャパン(株)製), Ti171=チヌビン171(BASFジャパン(株)製)

【 0 3 2 3 】

【化 2 9】



10

【 0 3 2 4 】

表 2 に示す結果から、本発明に係る偏光板によれば、高温高湿環境下における偏光子の劣化を最小限に抑制しつつ、偏光板を薄膜化してカールの発生も防止することが可能な技術が提供されることが示される。

フロントページの続き

(72)発明者 松岡 るみ子

東京都八王子市石川町２９７０番地 コニカミノルタオプト株式会社内

審査官 居島 一仁

(56)参考文献 国際公開第２０１１／０１６２７９（ＷＯ，Ａ１）

国際公開第２００８／０８４５７６（ＷＯ，Ａ１）

特開２０１１－０４６９３１（ＪＰ，Ａ）

特開２００８－２５００９５（ＪＰ，Ａ）

特開２００４－１３８９８７（ＪＰ，Ａ）

国際公開第２００７／０６６５１９（ＷＯ，Ａ１）

米国特許出願公開第２０１０／０１８２６８９（ＵＳ，Ａ１）

国際公開第２００９／００１６２９（ＷＯ，Ａ１）

国際公開第２０１１／０５２４０３（ＷＯ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

G 0 2 B 5 / 3 0