

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/133169 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/13363 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057488
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 23 日(23.03.2012)
- (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 2011-077581 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタアドバンスレイヤー株式会社 (Konica Minolta Advanced Layers, Inc.) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷原 範江 (TANIHARA, Norie) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP). 村上 隆(MURAKAMI,

Takashi) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカミノルタオプト株式会社内 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); 〒1620832 東京都新宿区岩戸町 1 8 番地 日交新楽坂ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, MD, RU, TJ, TM), ヨー

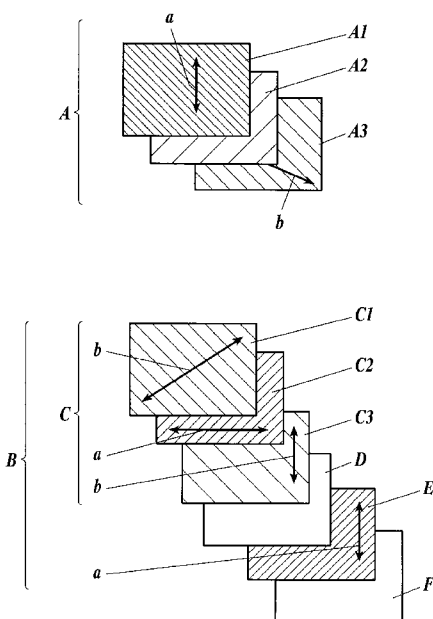
[続葉有]

(54) Title: LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 液晶表示装置

[図4]

FIG.4



(57) Abstract: The present invention provides a liquid crystal display device with high front contrast. A liquid crystal display device is provided in which contrast variations and color shifts caused by polarizing plate protective films are not distinguishable and in which no crosstalk is generated in a three-dimensional (3D) image display device when images are observed with one's head inclined. This liquid crystal display device has a viewing side polarizing plate, VA mode liquid crystal cells, and a back light side polarizing plate and is characterized by a polarizing plate protective film positioned on the viewing side of the viewing side polarizing plate being a $\lambda/4$ plate and one of the two polarizing plate protective films positioned so as to sandwich the VA mode liquid crystal cells being a film that satisfies prescribed requirements.

(57) 要約: 本発明は、正面コントラストが高い液晶表示装置において、偏光板保護フィルムに起因するコントラストムラやカラーシフトが目立たず、立体(3D)映像表示装置において首を傾けて映像を観察した際のクロストークの発生がない液晶表示装置を提供するものである。本発明の液晶表示装置は、視認側偏光板、VAモード型液晶セル、バックライト側偏光板を有する液晶表示装置において、該視認側偏光板の視認側に位置する偏光板保護フィルムが $\lambda/4$ 板であり、かつ該VAモード型液晶セルを挟んで位置する2枚の偏光板保護フィルム的一方が、所定の要件を満たすフィルムであることを特徴とする。



ロツパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、液晶表示装置に関する。より詳しくは、開口率が高く、正面コントラストが高い液晶表示装置において、偏光板保護フィルムに起因するコントラストムラが目立たず、立体（３Ｄ）映像表示装置において、首を傾けて映像を観察した時のクロストークの発生がない液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶表示装置を用いた立体（３Ｄ）映像表示装置の開発が盛んに行われており、光学フィルムである $\lambda/4$ 板を３Ｄ鑑賞用眼鏡と立体（３Ｄ）映像表示装置の視認側表面に用いることによって、立体映像を鑑賞するシステムが検討されている。しかしながら、該３Ｄ鑑賞用眼鏡をかけることで視野が暗くなりやすく、立体（３Ｄ）映像表示装置のコントラストを高くすることが求められている。

[0003] 一方、要求される液晶表示装置の表示品位の向上のため、液晶セルに様々な工夫、方法が用いられている。例えばSuper Patterned VAモード（Ｓ－ＰＶＡモード）、Polymer Stabilized VAモード（ＰＳＶＡモード）、Color Filter On Array（ＣＯＡ）などである。これらの液晶セル内の改善によって応答速度が速く画像が鮮明になった。例えばＣＯＡを用いると開口率が増すことによって、セルを透過する光量が増加し正面コントラストが高くなることが知られている。

[0004] しかしながら、例えば上記Ｓ－ＰＶＡモードとＣＯＡを組み合わせた液晶表示装置等の場合、液晶セルを透過する光量が増加し正面コントラストが高くなるものの、偏光板に用いられている偏光板保護フィルムに起因するコントラストムラが目立ち易く、更にこれらのムラの増大が、立体（３Ｄ）映像表示装置においては、首を傾けて映像を観察した時のクロストークとなって

現れ、視認性の改善が必要であった。

[0005] 特許文献1には、VAモード液晶表示装置の液晶セル側に用いられる位相差フィルムの構成によって、正面コントラストが上がり、カラーシフトが改良されとの技術が開示されているが、当該技術をもってしても、上記表示品位を向上する工夫、方法を採用した液晶表示装置に適用した場合、コントラストムラやカラーシフト、立体（3D）映像表示装置における首を傾けて映像を観察した時のクロストークの問題等については改善されない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-54736号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 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、開口率が高く、正面コントラストが高い液晶表示装置において、偏光板保護フィルムに起因するコントラストムラやカラーシフトが目立たず、立体（3D）映像表示装置において首を傾けて映像を観察した時のクロストークの発生がない液晶表示装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、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、視認側偏光板、VAモード型液晶セル、バックライト側偏光板を視認側からこの順で有する液晶表示装置において、視認側に位置する偏光板保護フィルムが $\lambda/4$ 板であり、かつ該VAモード型液晶セルを挟んで位置する2枚の偏光板保護フィルムが、特定の位相差を有する偏光板保護フィルムである液晶表示装置によって、上記課題が解決できることを見だし本発明に至った。

[0009] 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。

[0010] 1. 偏光子が2枚の偏光板保護フィルムで挟まれた構造を有する視認側偏

光板、VAモード型液晶セル、及び偏光子が2枚の偏光板保護フィルムで挟まれた構造を有するバックライト側偏光板を視認側からこの順で有する液晶表示装置であって、該視認側偏光板の視認側に位置する偏光板保護フィルムが $\lambda/4$ 板であり、かつ該VAモード型液晶セルを挟んで位置する2枚の偏光板保護フィルムの一方が、下記要件(1)で表される位相差を有するフィルムであり、かつ、もう一方の偏光板保護フィルムが下記要件(2)で表される位相差を有するフィルムであることを特徴とする液晶表示装置。

[0011] (1) 下記式(I)により定義される面内方向のリターデーション値 $R_o(590)$ が20~150nmの範囲内であり、かつ下記式(II)により定義される厚さ方向のリターデーション値 $R_t(590)$ が220~400nmの範囲内である。

[0012] (2) 下記式(I)により定義される面内方向のリターデーション値 $R_o(590)$ が0~10nmの範囲内であり、かつ下記式(II)により定義される厚さ方向のリターデーション値 $R_t(590)$ が-15~15nmの範囲内である。

[0013] 式(I) : $R_o(590) = (n_x - n_y) \times d \text{ (nm)}$

式(II) : $R_t(590) = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \text{ (nm)}$

(式中、 $R_o(590)$ は、温度23℃、相対湿度55%RH、測定波長590nmにおけるフィルムの面内方向のリターデーション値を表し、 $R_t(590)$ は温度23℃、相対湿度55%RH、測定波長590nmにおけるフィルムの厚さ方向のリターデーション値を表す。また、 d は偏光板保護フィルムの厚さ(nm)を表す。

[0014] 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し、 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し、 n_z は、フィルムの厚さ方向zにおける屈折率を表す。各屈折率は、いずれも温度23℃、相対湿度55%RH、測定波長590nmで測定する。)

2. 前記VAモード型液晶セルを挟んで位置する2枚の偏光板保護フィル

ムのうち、液晶セルに対して視認側に位置する偏光板保護フィルムが、前記要件（１）を満たすことを特徴とする前記第１項に記載の液晶表示装置。

[0015] ３．前記偏光板保護フィルムが、少なくともアセチル基置換度 X が、 $2.0 \leq X < 2.7$ であるセルロースアセテートを含むことを特徴とする前記第２項に記載の液晶表示装置。

[0016] ４．前記VAモード型液晶セルを挟んで位置する２枚の偏光板保護フィルムのうち、液晶セルに対してバックライト側に位置する偏光板保護フィルムが、セルロースエステル樹脂とアクリル樹脂を含むことを特徴とする前記第１項～第３項のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

[0017] ５．前記VAモード型液晶セルが、SPVAモード型であることを特徴とする前記第１項～第４項のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

[0018] ６．前記液晶表示装置の開口率が、６５％以上であることを特徴とする前記第１項～第５項のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

[0019] ７．前記液晶表示装置が、カラーフィルターオンアレイ（COA）構造を有することを特徴とする前記第１項～第６項のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

[0020] ８．前記バックライト側偏光板を構成する２枚の偏光板保護フィルムのうち、バックライト側に位置する偏光板保護フィルムが、輝度向上フィルムであることを特徴とする前記第１項～第７項のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、開口率が高く、正面コントラストが高い液晶表示装置において、偏光板保護フィルムに起因するコントラストムラやカラーシフトが目立たず、立体（３Ｄ）映像表示装置において首を傾けて映像を観察した時のクロストークの発生がない液晶表示装置を提供することができる。

[0022] 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。

[0023] 従来の位相差フィルムの適用事例では、面内方向のリターデーション値 R

○ (590) が 20 ~ 70 nm の範囲内であり、かつ厚さ方向のリターデーション値 R_t (590) が 70 ~ 200 nm の範囲内である位相差フィルムを、液晶セルの両面に配置して視野角を拡大するものであるが、該位相差フィルムは必ずしも均一な位相差をフィルム面全面に渡って有するものではなく、上記構成では 2 枚の位相差フィルムのムラが互いに干渉し合ってコントラストムラが拡大する傾向にあった。特に、液晶セルに対してバックライト側に位置する位相差フィルムのムラは、液晶セルへの入射光にムラを生じるため、その影響が大きいと考えられる。

[0024] 更に、液晶表示装置の視認側表面に $\lambda/4$ 板を用いる場合は、 $\lambda/4$ 板そのものが有する位相差ムラが加算される結果、コントラストが元々低い液晶表示装置では、視認性に与えるコントラストムラやカラーシフト等は目立たなかったが、コントラストが高い液晶表示装置では、上記位相差フィルムのムラが無視できなくなり、コントラストムラやカラーシフト等への影響が大きくなった。また、立体 (3D) 映像表示装置においては、首を傾けて映像を観察した時のクロストークが発生し易いという新たな問題も生じた。

[0025] 従って、液晶表示装置の視認側偏光板保護フィルムに $\lambda/4$ 板を用いる場合は、液晶セルを挟んで位置する 2 枚の偏光板保護フィルム的一方を従来よりも高い位相差を有するフィルムとし、もう一方を位相差を殆ど有しないフィルムとすることによって、上記位相差を有するフィルム同士のムラが干渉して拡大することを抑制できムラの低減を可能にできるものと考えられる。更に、当該位相差を有しないフィルムを、バックライト側に位置させることによって、液晶セルにムラの無い入射光を与えることができ、更に全体のコントラストムラの低減を図ることができるものと考えられる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明のVAモード型液晶セルを有する液晶表示装置の構成の一例

[図2]従来の液垂直配向型 (VA型) 液晶表示装置の構成の一例を示す概念図

[図3]テンターによる斜め延伸を示す模式図

[図4]立体画像表示装置 (メガネの偏光板が一枚の方式) の模式図

[図5]立体画像表示装置（メガネの偏光板が二枚の方式）の模式図

発明を実施するための形態

[0027] 以下本発明を実施するための形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0028] 本発明の液晶表示装置は、偏光子が2枚の偏光板保護フィルムで挟まれた構造を有する視認側偏光板、VAモード型液晶セル、偏光子が2枚の偏光板保護フィルムで挟まれた構造を有するバックライト側偏光板を視認側からこの順で有する液晶表示装置であって、該視認側偏光板の視認側に位置する偏光板保護フィルムが $\lambda/4$ 板であり、かつ該VAモード型液晶セルを挟んで位置する2枚の偏光板保護フィルムの一方が、下記要件（1）で表される位相差を有するフィルムであり、かつ、もう一方の偏光板保護フィルムが下記要件（2）で表される位相差を有するフィルムであることが特徴である。

[0029] （1）前記式（I）により定義される面内方向のリターデーション値 $R_o(590)$ が20～150nmの範囲内であり、かつ前記式（II）により定義される厚さ方向のリターデーション値 $R_t(590)$ が220～400nmの範囲内である。

[0030] （2）前記式（I）により定義される面内方向のリターデーション値 $R_o(590)$ が0～10nmの範囲内であり、かつ前記式（II）により定義される厚さ方向のリターデーション値 $R_t(590)$ が-15～15nmの範囲内である。

[0031] この特徴は、請求項1から請求項8までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

[0032] 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VAモード型液晶セルを挟んで位置する2枚の偏光板保護フィルムのうち、液晶セルに対して視認側に位置する偏光板保護フィルムが、前記要件（1）を満たすことが、コントラストムラやカラーシフトを低減し、立体（3D）映像表示装置において首を傾けて映像を観察した時のクロストークの発生を顕著に抑制する上で好ましい。

[0033] また、前記偏光板保護フィルムが、少なくともアセチル基置換度 X が、 $2.0 \leq X < 2.7$ であるセルロースアセテートを含むことが、本発明の効果を呈する上で好ましい。

[0034] また、前記VAモード型液晶セルを挟んで位置する2枚の偏光板保護フィルムのうち、液晶セルに対してバックライト側に位置する偏光板保護フィルムが、セルロースエステル樹脂とアクリル樹脂を含むことが、要件(2)を満たす位相差フィルムを得ることから好ましい。

[0035] 前記VAモード型液晶セルが、SPVAモード型であることが好ましく、前記液晶表示装置の開口率が、65%以上であること、及び前記液晶表示装置が、カラーフィルターオンアレイ(COA)構造を有することが、視認性、コントラスト向上の点から好ましい。

[0036] また、前記バックライト側偏光板を構成する2枚の偏光板保護フィルムのうち、バックライト側に位置する偏光板保護フィルムが、輝度向上フィルムであることがコントラスト向上の観点から好ましい。

[0037] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0038] <液晶表示装置の構成>

図1に、本発明のVAモード型液晶セルを有する液晶表示装置の構成の一例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0039] 本発明に係る偏光板は、偏光子1、10が2枚の偏光板保護フィルムで挟まれた構造を有しており、VAモード型液晶5を有する液晶セル15の両側に、視認側偏光板13、バックライト側偏光板14が配置されている。

[0040] 本発明に係る偏光板保護フィルム2、3、9、11は区別するため、各々偏光板保護フィルムT1、T2、T3、T4と呼称する。本発明に係る偏光板保護フィルムT1は $\lambda/4$ 板であり、偏光板保護フィルムT2、T3は上記要件(1)、(2)を満たす偏光板保護フィルムである。

[0041] 液晶セル15は透明基板4、8の間に、VAモード型液晶5が充填され、液晶セルのバックライト12側にカラーフィルタ6、薄膜トランジスタ7が設置され、この構造はカラーフィルターオンアレイ(COA)と呼ばれるも

のである。バックライト 12 は冷陰極管であっても LED であってもよいが、コントラスト向上のためには LED であることが好ましい。

[0042] 当該 VA モード型液晶表示装置は、SPVA モード型であることが好ましい。該 SPVA モードは、多重ドメインを画定するためにカラーフィルタ基板にパターニングされた共通電極層とアレイ基板にパターニングされた画素電極層を有する。フリンジフィールドを形成させて液晶の傾く方向をいろいろな方向に均一に分散させることで、広視野角を確保できる。一般的に中間階調でライジングタイムが遅いとされ、DCC（高速化方式）を適応したときには残像が確認される。SPVA は互いに異なるピクセル電圧を有する分離された 2 つのピクセル電極領域（メインピクセルとサブピクセル）を 1 つのピクセル領域に形成するものであり、高コントラストを維持しつつ視野角拡大に優れる方式である。

[0043] 当該 COA 方式は、例えば、特開平 10-206888 号公報などに記載されているように、カラーフィルタが液晶セルの駆動側基板に直接形成されたカラーフィルター一体型駆動基板と、対向電極（導電層）を備える対向基板とをスペーサを介在させて対向配置し、その間隙部に液晶材料を封入して構成されるものであり、カラーフィルタを反射電極の上に形成し、高精細時に貼り合わせマージンを広くして歩留まりや開口率を向上させることができる。本発明の液晶表示装置の開口率は、該 COA 方式の構成によって 65% 以上であることが好ましい。

[0044] 因みに従来方式の、カラーフィルタと薄膜トランジスタが異なる透明基板に配置されている液晶表示装置の構造を図 2 に示すが、開口率は 50~55% 程度である。

[0045] また、不図示だがバックライト 12 とバックライト側偏光板 14 の間には、導光板、光拡散フィルム、輝度向上フィルム等を配置してもよく、偏光板保護フィルム T4 が輝度向上フィルムであることも好ましい態様である。

[0046] <偏光板保護フィルム T2、T3>

最初に本発明に係る VA モード型液晶セルを挟んで位置する 2 枚の偏光板

保護フィルム T 2、T 3 について説明する。

[0047] 本発明に係る偏光板保護フィルムである T 2 と T 3 は、樹脂フィルムであることが好ましく、例えば、トリアセチルセルロースフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、セルロースジアセテートフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム等のセルロースエステル系フィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリアリレート系フィルム、ポリスルホン（ポリエーテルスルホンも含む）系フィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレンビニルアルコールフィルム、シンジオタクティックポリスチレン系フィルム、ノルボルネン樹脂系フィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリエーテルケトンイミドフィルム、ポリアミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ナイロンフィルム、シクロオレフィンポリマーフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム又はアクリルフィルム等を使用することができる。これらの内、セルロースエステル系フィルムであることが、光学特性、物理特性、鹼化処理を伴う偏光板生産適性の観点で好ましい樹脂フィルムである。

[0048] <セルロースエステルフィルム>

本発明に係る偏光板保護フィルム T 2、T 3 は、下記要件（１）及び（２）を満たす偏光板保護フィルムであり、光学特性、物性、取り扱い性、生産性の観点から、セルロースエステルフィルムであることが好ましい。（以下、本発明に係る偏光板保護フィルムをセルロースエステルフィルムという場合がある。）

（１）下記式（Ⅰ）により定義される面内方向のリターデーション値 R_o （５９０）が ２０～１５０ nm の範囲内であり、かつ下記式（Ⅱ）により定義される厚さ方向のリターデーション値 R_t （５９０）が ２２０～４００ nm の範囲内である。

[0049] 上記リターデーション値 R_o の好ましい範囲は、３０～１００ nm の範囲

内、より好ましくは35～70nmの範囲内である。R_tの好ましい範囲は、250～350nmの範囲内である。上記範囲内のリターデーションであると、コントラストムラの低減と視野角拡大の効果を両立することができる。

[0050] (2) 下記式(I)により定義される面内方向のリターデーション値R_o(590)が0～10nmの範囲内であり、かつ下記式(II)により定義される厚さ方向のリターデーション値R_t(590)が-15～15nmの範囲内である。

[0051] 上記リターデーション値R_oの好ましい範囲は、0～5nmの範囲内であり、R_tの好ましい範囲は-5～5nmの範囲内である。上記範囲内のリターデーションであると、液晶セルへの入射光のムラを低減し、コントラストムラやカラーシフトの低減の効果に寄与する。

[0052] 式(I) : $R_o(590) = (n_x - n_y) \times d \text{ (nm)}$

式(II) : $R_t(590) = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \text{ (nm)}$

(式中、R_o(590)は、温度23℃、相対湿度55%RH、測定波長590nmにおけるフィルムの面内方向のリターデーション値を表し、R_t(590)は温度23℃、相対湿度55%RH、測定波長590nmにおけるフィルムの厚さ方向のリターデーション値を表す。また、dは偏光板保護フィルムの厚さ(nm)を表す。

[0053] 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し、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し、n_zは、フィルムの厚さ方向zにおける屈折率を表す。各屈折率は、いずれも温度23℃、相対湿度55%RH、測定波長590nmで測定する。)

上記リターデーションは、自動複屈折計(KOBRA21DH、王子計測(株))測定することによって求めることができる。

[0054] 偏光板保護フィルムT2、T3が上記要件(1)、(2)のどちらを満たすかの制限はないが、バックライト側から遠い位置に配置する偏光板保護フ

ィルム T 2 が上記要件 (1) を満たすことがコントラストムラをより目立たなくする観点から好ましい。

[0055] 上記範囲のリターデーションを付与するには、セルロースエステルやその他の樹脂の種類と添加量、可塑剤等添加剤の種類と添加量、リターデーション上昇剤の種類と添加量、リターデーション低減剤の種類と添加量、及び製膜時の延伸処理の条件等によって制御することが可能である。

[0056] (セルロースエステル)

本発明に係る偏光板保護フィルム T 2、T 3 に用いるセルロースエステルは、セルロースエステル全体の平均アセチル基置換度 ≥ 1.9 であることが好ましい。

[0057] セルロースエステルの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。

[0058] 本発明に用いるセルロースエステルは上記アセチル基置換度を満足すれば、特に限定はないが、セルロースエステルとしては炭素数 2 ~ 22 程度のカルボン酸エステルであり、芳香族カルボン酸のエステルでもよく、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。ヒドロキシ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。更に別の置換基が置換してもよい。同じ置換度である場合、前記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。前記セルロースエステルとしての炭素数が 2 ~ 4 であることが好ましく、炭素数が 2 ~ 3 であることがより好ましい。

[0059] 前記セルロースエステルは、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、あるいは炭素数が 2 と 4 のアシル基を用いることができる。本発明ではセルロースエステルとして、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、又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

ト基又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。本発明において好ましく用いられるセルロースエステルとしては、特にセルロースアセテート、セルロースブチレート、セルロースプロピオネート、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プロピオネートが好ましく用いられる。

[0060] セルロースアセテートの場合は、アセチル基置換度 X が $2.0 \leq X < 2.7$ のセルロースアセテートであることが位相差の発現性の観点から好ましい。より好ましいアセチル基置換度は $2.2 \leq X \leq 2.5$ である。

[0061] 一方、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の場合は、下記式(1)～(3)を同時に満足するものが好ましい。

[0062] 式(1) $2.0 \leq X + Y \leq 3.0$

式(2) $1.9 \leq X \leq 3.0$

式(3) $0.1 \leq Y \leq 1.1$

式中、 X はアセチル基の置換度、 Y はプロピオニル基又はブチリル基の置換度であり、 $X + Y$ は総アシル基の置換度である。

[0063] この中でセルロースアセテートプロピオネートの場合は、 $1.9 \leq X \leq 2.5$ であり、 $0.2 \leq Y \leq 1.0$ であることが好ましい。

[0064] 前記アセチ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ヒドロキシ基に対して未反応部分が多くなり、該ヒドロキシ基が多く残存することにより、寸法変化、反りの発生、且つスリット不良等、バインダーとしての物性が低下し易い。

[0065] 本発明に用いられるセルロースエステルは、数平均分子量(M_n)が60000以上、180000未満、重量平均分子量(M_w)／数平均分子量(M_n)の比、 M_w/M_n が1.5～5.5のものが好ましく用いられ、特に好ましくは2.0～5.0であり、更に好ましくは2.5～5.0であり、更に好ましくは3.0～5.0のセルロースエステルが好ましく用いられる。

- [0066] また、本発明に用いられるセルロースエステルは、重量平均分子量（ M_w ）が $M_w \geq 260000$ であって、且つ M_w が10000以上異なる2種以上のセルロースエステルを含有することも好ましい。
- [0067] セルロースエステルの分子量は小さい方が延伸処理時のヘイズの上昇は少ないが、流延時のベルトからの剥離性が劣化し易く、分子量の異なる2種以上のセルロースエステルを混合することで、剥離性が改善されると同時に、後述する可塑剤とセルロースエステルとの相溶性も改善できるため、ヘイズの上昇抑制や寸法安定性を高める効果もある。
- [0068] 重量平均分子量（ M_w ）は260000～500000の範囲が好ましく、より好ましくは290000～400000の範囲である。2種以上のセルロースエステルの M_w の差は10000以上、100000以下であることが好ましく、20000以上、50000以下であることが好ましい。
- [0069] 分子量の小さいセルロースエステルと分子量の大きいセルロースエステルの混合比は、99：1～1：99の範囲でとり得るが、好ましくは90：10～50：50の範囲内、より好ましくは90：10～60：40の範囲内、特に好ましくは85：15～60：40の範囲内である。
- [0070] セルロースエステルの数平均分子量（ M_n ）と重量平均分子量（ M_w ）は下記のように測定できる。
- [0071] 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。
- [0072] 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) $M_w = 1000000 \sim 500$ 迄の13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いることが好ましい。

[0073] 本発明に用いられるセルロースエステルの原料のセルロースとしては、特に限定はないが、木材パルプ(針葉樹パルプ、広葉樹パルプ)や綿花リンターなどが使用できる。セルロースの種類や複数の原料セルロースの使用により、セルロースエステルの M_w を制御できる。例えば、広葉樹前加水分解クラフトパルプを用いてエステル化すると、セルロースエステルの M_w が大きくなり、針葉樹サルファイトパルプを用いると、 M_w が小さくなり易い。そのため、セルロースは単独で又は二種以上組み合わせてもよく、例えば、針葉樹パルプと、綿花リンター又は広葉樹パルプとを併用してもよい。セルロースとしては、通常、パルプ(特に針葉樹パルプ)を用いる場合が多い。なお、セルロースの α -セルロース含有量(質量%)は、通常、94~99(例えば、95~99)、好ましくは96~98.5(例えば、97.3~98)程度であってもよい。

[0074] 本発明に係るセルロースエステルは、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反応が行われる。アシル化剤が酸クロライド(CH_3COCl 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$)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。

[0075] (添加剤)

本発明に係る偏光板保護フィルムT2、T3は、セルロースエステル以外の樹脂やポリマー、可塑剤、リターデーション上昇剤、リターデーション低減剤等のリターデーション調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定化剤、染料、剥離促進剤、微粒子等の滑り剤等を含有することが好ましい。

[0076] (可塑剤)

本発明に係る偏光板保護フィルムは、本発明の効果をj得る上で必要に応じて適量の可塑剤を含有することが好ましい。可塑剤は特に限定されないが、好ましくは、多価カルボン酸エステル系可塑剤、グリコレート系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、脂肪酸エステル系可塑剤及び多価アルコールエステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、アクリル系可塑剤等から選択される。そのうち、可塑剤を2種以上用いる場合は、少なくとも1種は多価アルコールエステル系可塑剤であることが好ましい。

[0077] 多価アルコールエステルは2価以上の脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステルよりなり、分子内に芳香環又はシクロアルキル環を有することが好ましい。

[0078] 用いられる多価アルコールは次の一般式(1)で表される。

[0079] 一般式(1) $R_1 - (OH)_n$ (式中、 R_1 はn価の有機基、nは2以上の正の整数を表す)

好ましい多価アルコールの例としては、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。アドニトール、アラビトール、エチレングリコール、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、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジブチレングリコール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ヘキサントリオール、ガラクトール、マンニトール、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール、ピナコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、キシリトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどを挙げることができる。中でも、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。

[0080] 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、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

カルボン酸などを用いることができる。脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸を用いると、透湿性、保留性を向上させる点で好ましい。好ましいモノカルボン酸の例としては、以下のようなものを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

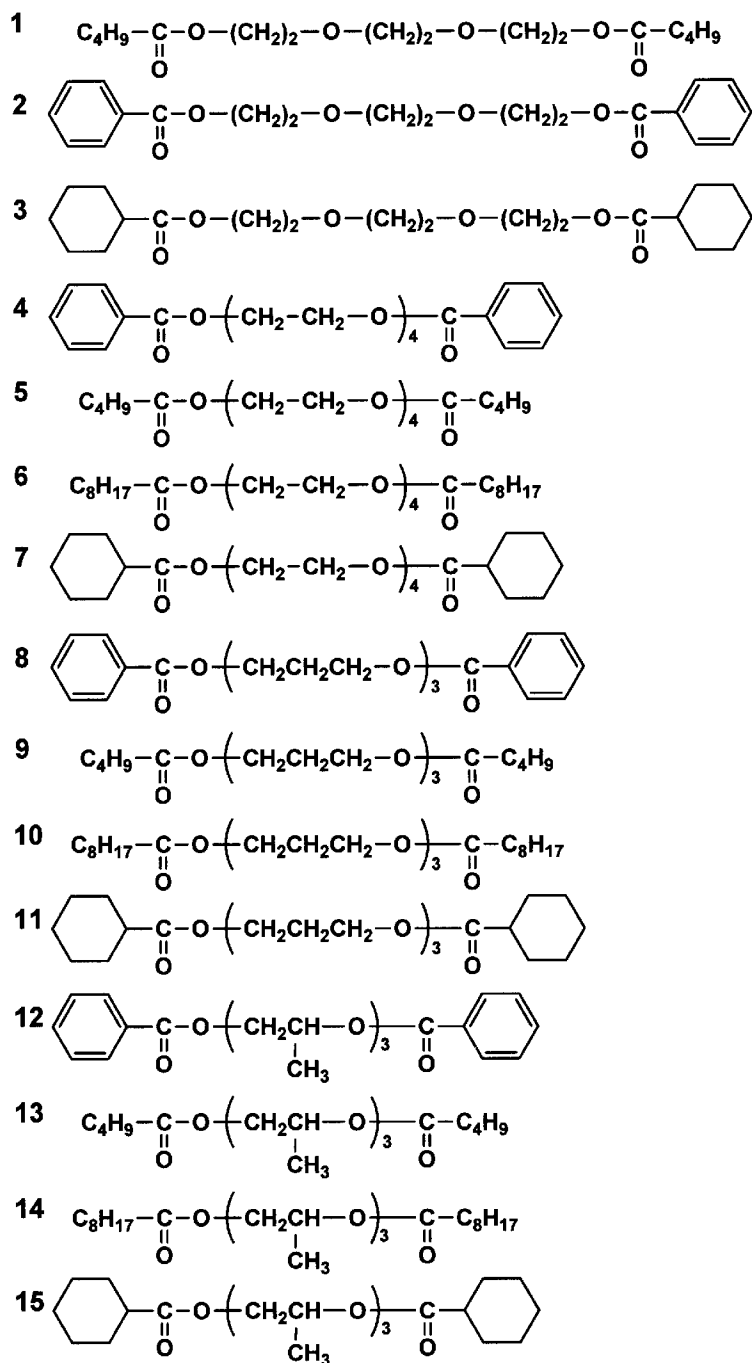
[0081] 脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数 1 ～ 32 の直鎖又は側鎖を持った脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数 1 ～ 20 であることが更に好ましく、炭素数 1 ～ 10 であることが特に好ましい。酢酸を用いるとセルロースエステルとの相溶性が増すため好ましく、酢酸と他のモノカルボン酸を混合して用いることも好ましい。

[0082] 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、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチルー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、ラクセル酸などの飽和脂肪酸、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、アラキドン酸などの不飽和脂肪酸などを挙げることができる。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、又はそれらの誘導体を挙げることができる。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、ナフタリンカルボン酸、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、又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。

[0083] 多価アルコールエステルの分子量は、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更に好ましい。分子量が大きい方が揮発し難くなるため好ましく、透湿性、セルロースエステルとの相溶性の点では小さい方が好ましい。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。以下に、多価アルコールエステルの具体的化合物を示すが、これに限定されるものではない。

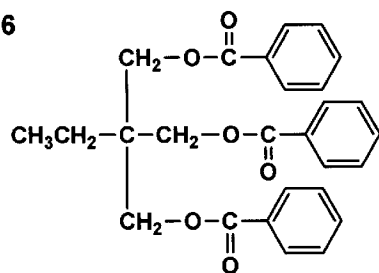
[0084] [化1]



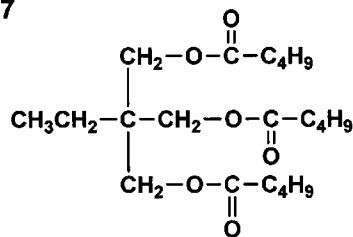
[0085]

[化2]

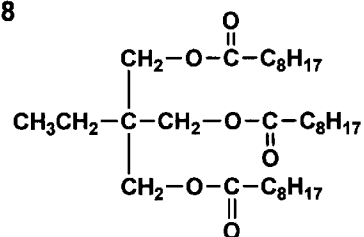
16



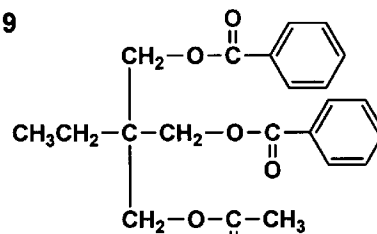
17



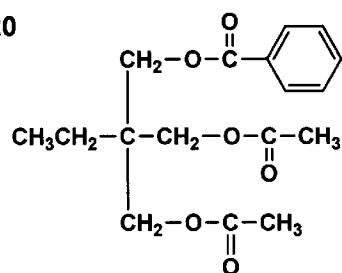
18



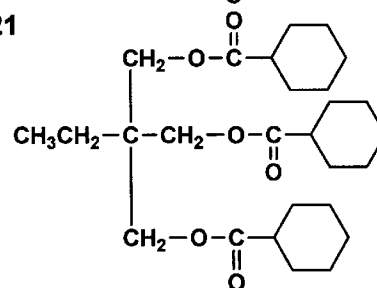
19



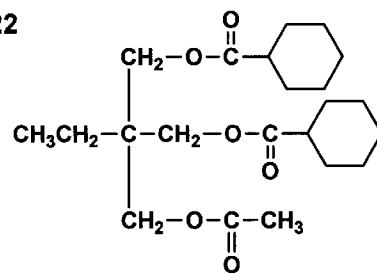
20



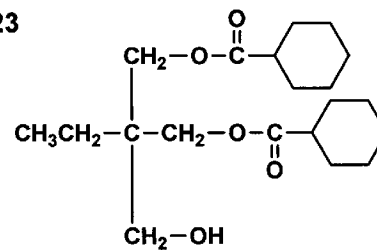
21



22



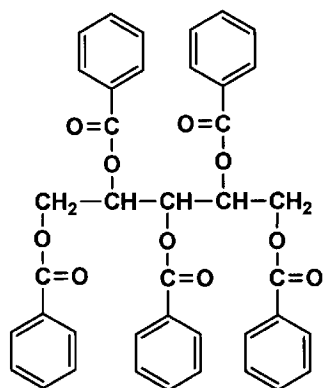
23



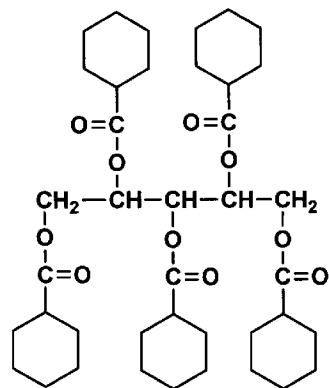
[0086]

[化3]

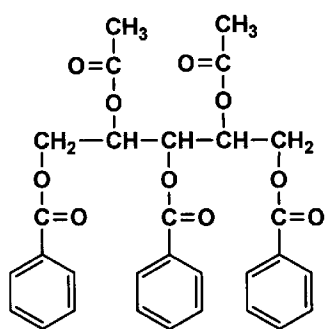
24



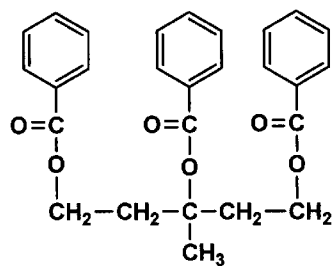
25



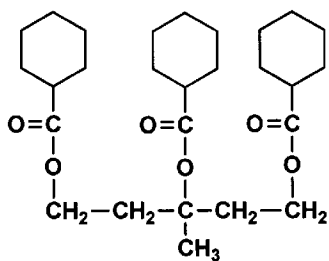
26



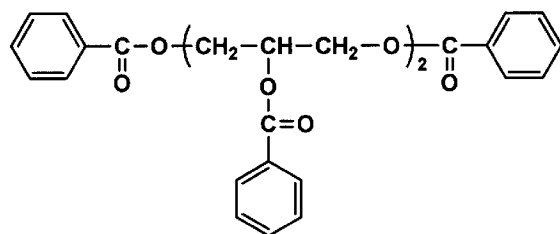
27



28



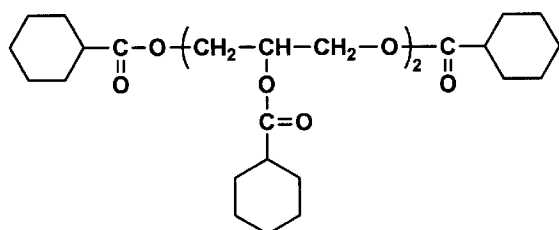
29



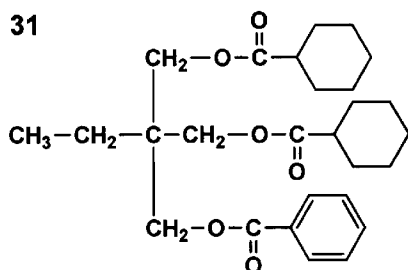
[0087]

[化4]

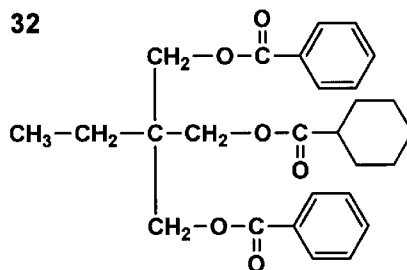
30



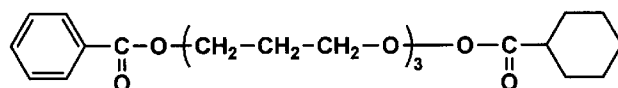
31



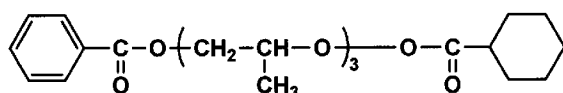
32



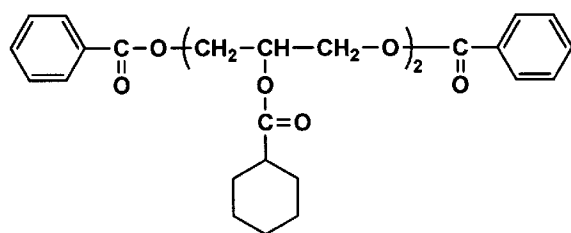
33



34



35



[0088] 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アセテートなども好ましく用いられる。

[0089] 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、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、

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る。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] 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、ジフェニルビ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。

[0094] 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3価～20価であることが好ましい。

[0095] 多価カルボン酸は次の一般式(2)で表される。

[0096] 一般式(2) $R_2(COOH)_m(OH)_n$ (但し、 R_2 は $(m+n)$ 価の有機基、 m は2以上の正の整数、 n は0以上の整数、 $COOH$ 基はカルボキシ基、 OH 基はアルコール性又はフェノール性ヒドロキシ基を表す。)

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

ことができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸のような3価以上の芳香族多価カルボン酸又はその誘導体、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。特にオキシ多価カルボン酸を用いることが、保留性向上などの点で好ましい。

[0097] 本発明に用いることのできる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特に制限はなく公知のアルコール、フェノール類を用いることができる。例えば炭素数1～32の直鎖又は側鎖を持った脂肪族飽和アルコール又は脂肪族不飽和アルコールを好ましく用いることができる。炭素数1～20であることが更に好ましく、炭素数1～10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又はその誘導体、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又はその誘導体なども好ましく用いることができる。

[0098] 多価カルボン酸としてオキシ多価カルボン酸を用いる場合は、オキシ多価カルボン酸のアルコール性又はフェノール性のヒドロキシ基をモノカルボン酸を用いてエステル化しても良い。好ましいモノカルボン酸の例としては以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0099] 脂肪族モノカルボン酸としては炭素数1～32の直鎖又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であることが更に好ましく、炭素数1～10であることが特に好ましい。

[0100] 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、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチルー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、ラクセル酸などの飽和脂肪酸、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、アラキドン酸などの不飽和脂肪酸などを挙げることができる。

[0101] 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、又はそれらの誘導体を挙げることができる。

[0102] 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、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸などのベンゼン環を2個以上もつ芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。特に酢酸、プロピオン酸、安息香酸であることが好ましい。

[0103] 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300～1000の範囲であることが好ましく、350～750の範囲であることが更に好ましい。保留性向上の点では大きい方が好ましく、透湿性、セルロースエステルとの相溶性の点では小さい方が好ましい。

[0104] 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良いし、二種以上の混合であっても良い。

[0105] 多価カルボン酸エステル化合物の酸価は1 mg KOH/g以下であることが好ましく、0.2 mg KOH/g以下であることが更に好ましい。酸価を上記範囲にすることによって、リターデーションの環境変動も抑制されるため好ましい。

[0106] (酸価)

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に準拠して測定したものである。

[0107] 特に好ましい多価カルボン酸エステル化合物の例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、トリエチルシトレート、トリブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート（ATEC）、アセチルト

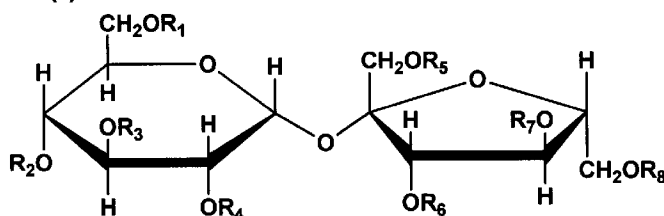
リブチルシトレート（ATBC）、ベンゾイルトリブチルシトレート、アセチルトリフェニルシトレート、アセチルトリベンジルシトレート、酒石酸ジブチル、酒石酸ジアセチルジブチル、トリメリット酸トリブチル、ピロメリット酸テトラブチル等が挙げられる。

[0108] （糖エステル化合物）

本発明に係る偏光板保護フィルム T2、T3 は、下記一般式（I）で表される化合物（本発明では、セルロースエステル以外の糖エステル化合物を、糖エステル化合物と呼称する。）を含有することが、延伸によるヘイズを防ぎ、安定な位相差発現を促す上で好ましい。

[0109] [化5]

一般式(I)



本発明に用いられる一般式（I）で表される化合物の平均置換度は3.0～6.0の範囲内であることが、延伸処理においてヘイズ上昇を抑制し安定な位相差を発現する上でも有効である。平均置換度はより好ましくは4.5～6.0の範囲内である。

[0110] 本発明において、一般式（I）で表される化合物の置換度とは、一般式（I）に含まれる8つのヒドロキシ基のうち、水素以外の置換基で置換されている数を表し、すなわち、一般式（I）の $R_1 \sim R_8$ のうち、水素以外の基を含む数を表す。したがって、 $R_1 \sim R_8$ が全て水素以外の置換基により置換された場合に、置換度は最大値の8.0となり、 $R_1 \sim R_8$ が全て水素原子である場合には、0.0となる。

[0111] 一般式（I）で表される構造を有する化合物は、ヒドロキシ基の数、OR基の数が固定された単一種の化合物を合成することは困難であり、式中のヒドロキシ基の数、OR基の異なる成分が数種類混合された化合物となること

が知られているため、本発明における一般式（I）の置換度としては、平均置換度を用いることが適当であり、常法により高速液体クロマトグラフィーによって置換度分布を示すチャートの面積比から平均置換度を測定することができる。

[0112] 一般式（I）において、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基、又は置換若しくは無置換のアリールカルボニル基を表し、それぞれ $R_1 \sim R_8$ は、同じであっても、異なってもよい。

[0113] 本発明に用いられる糖エステル化合物の合成原料の糖の例としては、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。

[0114] 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などが挙げられる。

[0115] 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。

[0116] 本発明に用いられる糖エステル化合物の合成時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種以上の混合であってもよい。

[0117] 好ましい脂肪族モノカルボン酸の例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチルー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。

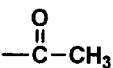
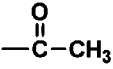
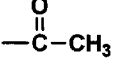
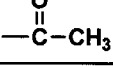
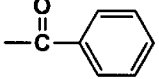
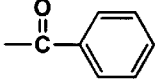
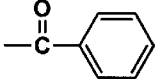
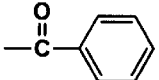
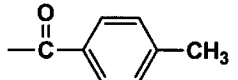
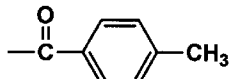
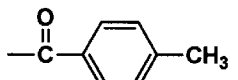
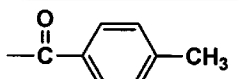
[0118] 好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。

[0119] 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1～5個のアルキル基若しくは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、又はそれらの誘導体を挙げることができるが、特に安息香酸が好ましい。

[0120] 具体例の一部を以下に示すが、これらは、 $R_1 \sim R_8$ を全て同じ置換基とした場合であって、本発明はこれらに限定されない。なお、下表において平均置換度が8.0未満の場合、 $R_1 \sim R_8$ のうちのいずれかは水素原子を表す。

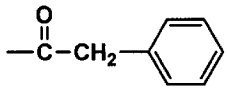
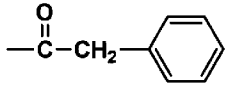
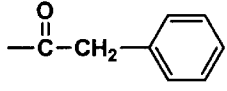
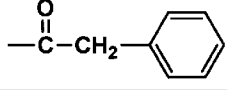
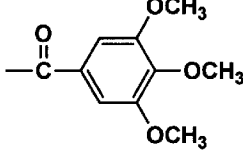
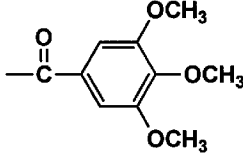
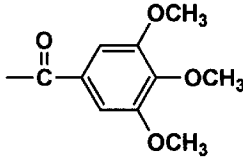
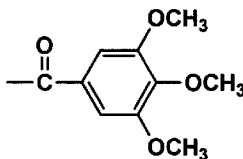
[0121]

[化6]

化合物番号	R ₁ ~ R ₈	平均置換度
1-1		3.3
1-2		4.2
1-3		5.7
1-4		6.0
1-5		3.5
1-6		4.0
1-7		5.5
1-8		6.0
1-9		3.2
1-10		4.4
1-11		5.5
1-12		6.0

[0122]

[化7]

化合物番号	R ₁ ~ R ₈	平均置換度
1-13		3.0
1-14		4.0
1-15		5.5
1-16		6.0
1-17		3.1
1-18		4.7
1-19		5.3
1-20		6.0

[0123]

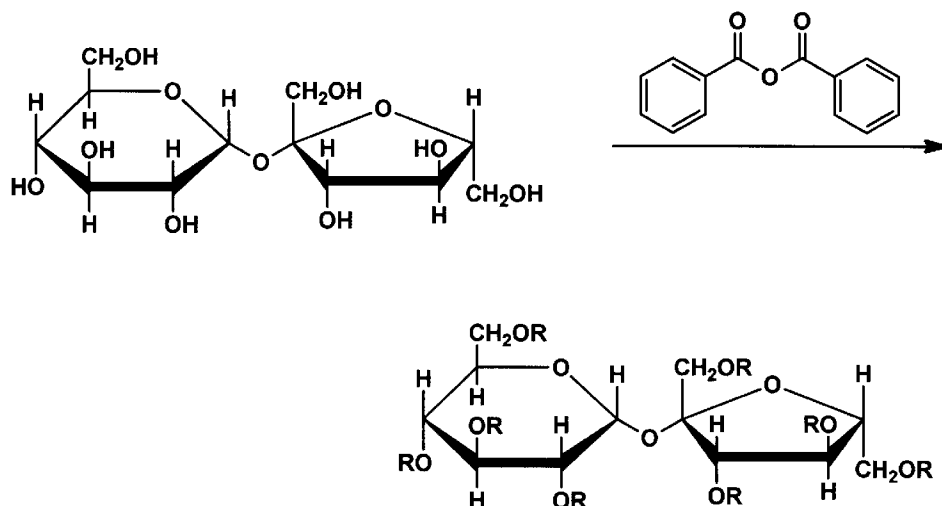
[化8]

化合物番号	R ₁ ~ R ₈	平均置換度
1-21	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3.5
1-22	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4.6
1-23	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5.6
1-24	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6.0

[0124] 本発明に用いられる糖エステル化合物は、糖エステルに、アシル化剤（エステル化剤ともいう、例えば、アセチルクロライドの酸ハロゲン化物、無水酢酸等の無水物）を反応させることによって製造することが可能であり、置換度の分布は、アシル化剤の量、添加タイミング、エステル化反応時間の調節によって成されるが、置換度違いの糖エステル化合物の混合、あるいは純粋に単離した置換度違いの化合物を混合することにより、目的の平均置換度、置換度4以下の成分を調整することができる。

[0125] （合成例：本発明に係る化合物の合成）

[化9]



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)

[0126] 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34.2 g (0.1 mol)、無水安息香酸135.6 g (0.6 mol)、ピリジン284.8 g (3.6 mol)を仕込み、攪拌下に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。

[0127] 次に、コルベン内を4×10² 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 $1.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下に減圧し、 120°C 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 1 L 、 0.5 質量%の炭酸ナトリウム水溶液 300 g を添加し、 50°C で 30 分間攪拌後、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 100 g を添加し、常温で 30 分間水洗後、トルエン層を分取し、減圧下($4 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以下)、 60°C 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等の混合物である糖エステル化合物1を得た。

[0128] 得られた混合物を高速液体クロマトグラフィー質量分析(HPLC-MS)で解析したところ、A-1が 1.2 質量%、A-2が 13.2 質量%、A-3が 14.2 質量%、A-4が 35.4 質量%、A-5等が 40.0 質量%であった。平均置換度は 5.2 であった。

[0129] 同様に、無水安息香酸 158.2 g (0.7 モル)、 146.9 g (0.65 モル)、 135.6 g (0.6 モル)、 124.3 g (0.55 モル)と当モルのピリジンとを反応させて、表1記載のような成分の糖エステルを得た。

[0130] [表1]

成分(質量%)	無水安息香酸モル数			
	0.70	0.65	0.60	0.55
A-1	7.3	2.3	1.2	0.5
A-2	28.4	18.8	13.2	7.0
A-3	29.0	17.8	14.2	9.4
A-4	26.4	34.0	35.4	26.5
A-5等	8.8	27.1	40.0	56.7
平均置換度	6.0	5.4	5.2	4.7

次いで、得られた混合物の一部を、シリカゲルを用いた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等を得た。

[0131] なお、A-5等とは、置換度4以下の全ての成分、つまり置換度4、3、2、1の化合物の混合物であることを意味する。また、平均置換度は、A-

5等を置換度4として計算した。

[0132] 本発明においては、ここで作製した方法により所望の平均置換度に近い糖エステル及び単離したA-1～A-5等を組み合わせ添加することにより、平均置換度を調整した。

[0133] <HPLC-MSの測定条件>

1) LC部

装置：日本分光（株）製カラムオープン（JASCO CO-965）、ディテクター（JASCO UV-970-240nm）、ポンプ（JASCO PU-980）、デガッサー（JASCO DG-980-50）

カラム：Inertsil ODS-3 粒子径5 μ m 4.6 $\times$ 250mm（ジーエルサイエンス（株）製）

カラム温度：40 $^{\circ}$ C

流速：1ml/min

移動相：THF（1%酢酸）：H₂O（50：50）

注入量：3 μ l

2) MS部

装置：LCQ DECA（Thermo Quest（株）製）

イオン化法：エレクトロスプレーイオン化（ESI）法

Spray Voltage：5kV

Capillary温度：180 $^{\circ}$ C

Vaporizer温度：450 $^{\circ}$ C

本発明に係る偏光板保護フィルムは、上記糖エステル化合物を、偏光板保護フィルム中に1～20質量%の範囲内、特に3～15質量%の範囲内含むことが好ましい。この範囲内であれば、本発明の優れた効果を呈すると共に、原反保管中におけるブリードアウトなどもなく好ましい。

[0134] （エステル系化合物）

本発明に係る偏光板保護フィルムT2、T3は、下記一般式（II）で表されるエステル系化合物を含有することが、延伸によるヘイズを防ぎ、破断等

を抑制する上で好ましい。

[0135] エステル系化合物は、分子内に芳香環又はシクロアルキル環を有するエステル系化合物を用いることが好ましい。エステル系化合物としては、下記一般式 (II) で表せる芳香族末端エステル系可塑剤を用いることが好ましい。

[0136] 一般式 (II) $B - (G - A)_n - G - B$

(式中、Bはベンゼンモノカルボン酸残基、Gは炭素数2～12のアルキレングリコール残基又は炭素数6～12のアリー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、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し、またnは1以上の整数を表す。)

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

[0137] エステル系可塑剤のベンゼンモノカルボン酸成分としては、例えば、安息香酸、パラターシャリブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、ノルマルプロピル安息香酸、アミノ安息香酸、アセトキシ安息香酸等があり、これらはそれぞれ1種又は2種以上の混合物として使用することができる。

[0138] エステル系可塑剤の炭素数2～12のアルキレングリコール成分としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、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

ーメチルー 1, 5-ペンタンジオールー 1, 6-ヘキサジオール、2, 2, 4-トリメチルー 1, 3-ペンタンジオール、2-エチルー 1, 3-ヘキサジオール、2-メチルー 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、1 種又は 2 種以上の混合物として使用される。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。

[0139] また、上記芳香族末端エステルの炭素数 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、1 種又は 2 種以上の混合物として使用できる。

[0140] 芳香族末端エステルの炭素数 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 1 種又は 2 種以上の混合物として使用される。炭素数 6～12 のアリーレン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等がある。

[0141] エステル系可塑剤は、数平均分子量が、好ましくは 300～1500 の範囲内、より好ましくは 400～1000 の範囲内が好適である。また、その酸価は、0.5 mg KOH/g 以下、ヒドロキシル価は 25 mg KOH/g 以下、より好ましくは酸価 0.3 mg KOH/g 以下、ヒドロキシル価は 15 mg KOH/g 以下のものである。

[0142] 以下、芳香族末端エステル系可塑剤の合成例を示す。

[0143] 〈サンプル No. 1 (芳香族末端エステルサンプル)〉

反応容器にフタル酸 410 部、安息香酸 610 部、ジプロピレングリコール 737 部、及び触媒としてテトライソプロピルチタネート 0.40 部を一

括して仕込み窒素気流中で攪拌下、還流凝縮器を付して過剰の1価アルコールを還流させながら、酸価が2以下になるまで130～250℃の範囲内で加熱を続け生成する水を連続的に除去した。次いで200～230℃の範囲内で $1.33 \times 10^4 \text{ Pa}$ ～最終的に $4 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以下の減圧下、留出分を除去し、この後濾過して次の性状を有する芳香族末端エステル系可塑剤を得た。

[0144] 粘度 (25℃、 $\text{mPa} \cdot \text{s}$) ; 43400

酸価 ; 0.2

〈サンプルNo. 2 (芳香族末端エステルサンプル)〉

反応容器に、フタル酸410部、安息香酸610部、エチレングリコール341部、及び触媒としてテトライソプロピルチタネート0.35部を用いる以外はサンプルNo. 1と全く同様にして次の性状を有する芳香族末端エステルを得た。

[0145] 粘度 (25℃、 $\text{mPa} \cdot \text{s}$) ; 31000

酸価 ; 0.1

〈サンプルNo. 3 (芳香族末端エステルサンプル)〉

反応容器に、フタル酸410部、安息香酸610部、1,2-プロパンジオール418部、及び触媒としてテトライソプロピルチタネート0.35部を用いる以外はサンプルNo. 1と全く同様にして次の性状を有する芳香族末端エステルを得た。

[0146] 粘度 (25℃、 $\text{mPa} \cdot \text{s}$) ; 38000

酸価 ; 0.05

〈サンプルNo. 4 (芳香族末端エステルサンプル)〉

反応容器に、フタル酸410部、安息香酸610部、1,3-プロパンジオール418部、及び触媒としてテトライソプロピルチタネート0.35部を用いる以外はサンプルNo. 1と全く同様にして次の性状を有する芳香族末端エステルを得た。

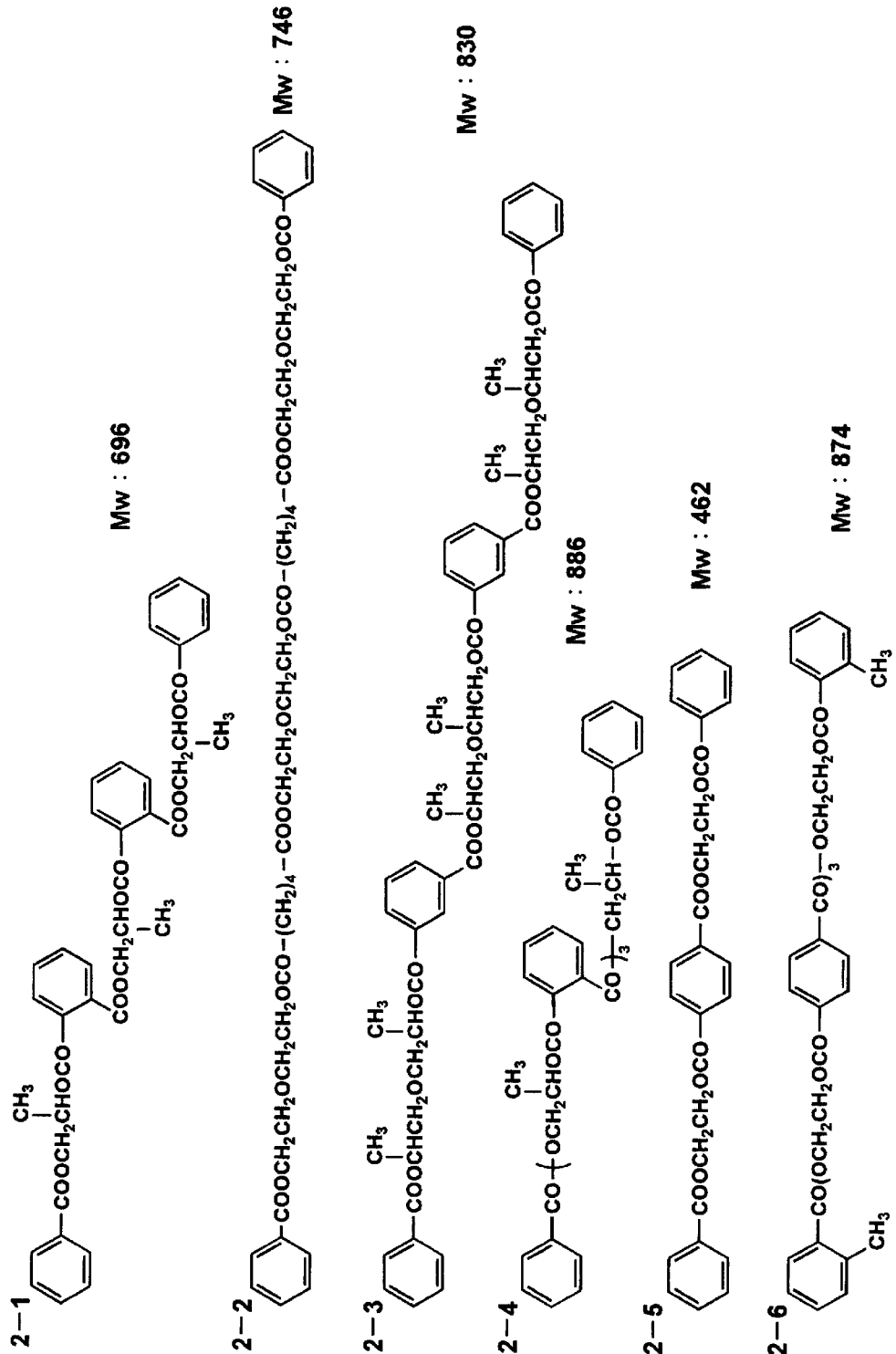
[0147] 粘度 (25℃、 $\text{mPa} \cdot \text{s}$) ; 37000

酸価

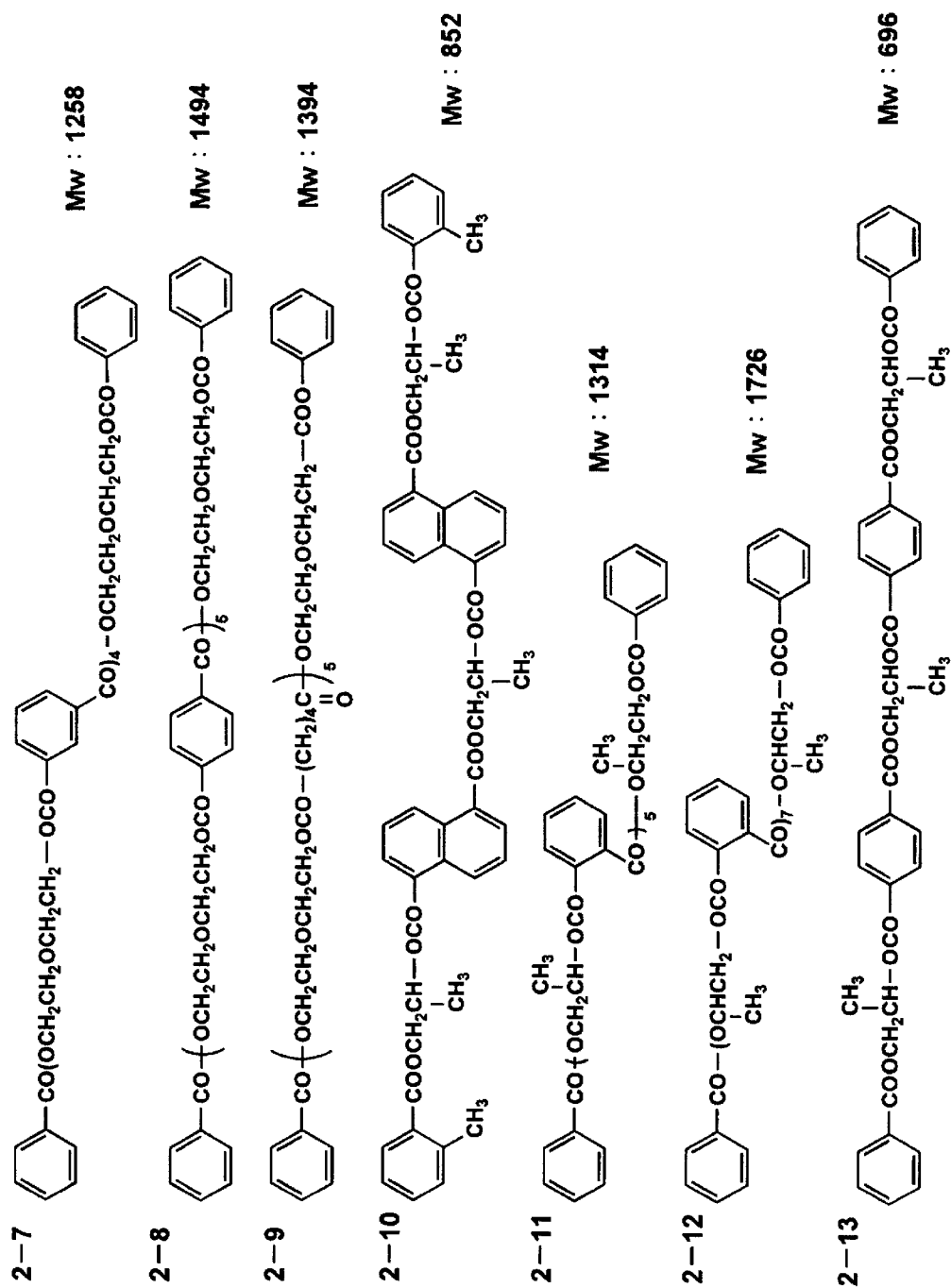
; 0.05

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

[0148] [化10]

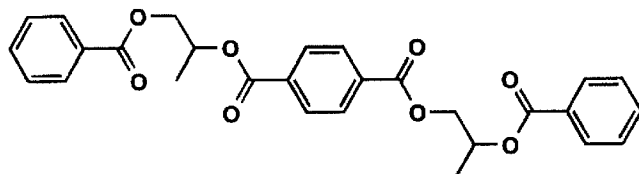


[0149] [化11]

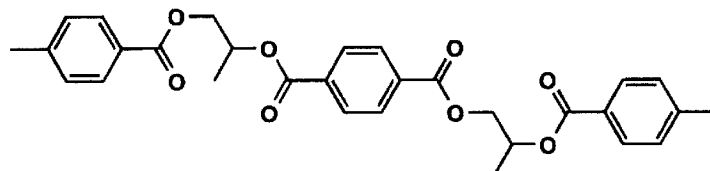


[0150]

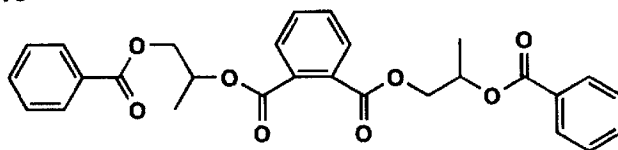
[化12]



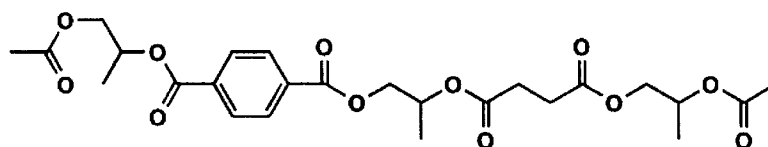
Mw : 491



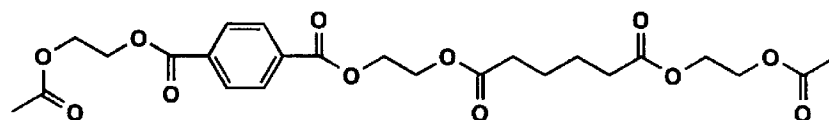
Mw : 519



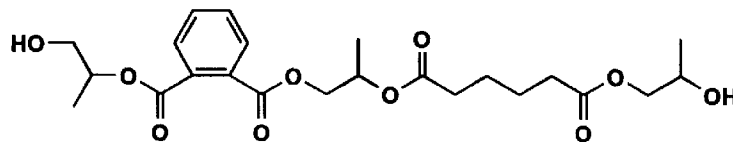
Mw : 491



Mw : 525



Mw : 510



Mw : 469

[0151] 本発明に係る偏光板保護フィルムは、上記エステル系化合物を、フィルム中に１～２０質量％の範囲内、特に３～１１質量％の範囲内含むことが好ましい。この範囲内であれば、本発明の優れた効果を呈すると共に、破断等の故障を抑制することができる。

[0152] (リターデーション上昇剤)

本発明に係る偏光板保護フィルムＴ２、Ｔ３、特に上記要件（１）を満たすフィルムはリターデーション上昇剤を含むことが好ましく、該リターデー

ション上昇剤として、欧州特許 9 1 1, 6 5 6 A 2 号明細書に記載されているような、二つ以上の芳香族環を有する芳香族化合物をリターデーション上昇剤として使用することが好ましい。また二種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。芳香族性ヘテロ環であることが特に好ましく、芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。中でも 1, 3, 5-トリアジン環が特に好ましい。

[0153] (セルロースエステル樹脂・熱可塑性アクリル樹脂含有フィルム)

本発明に係る偏光板保護フィルム T 2、T 3、特に上記要件 (2) を満たすフィルムは、リターデーションの調整を行う観点から、熱可塑性アクリル樹脂とセルロースエステル樹脂とを含有し、熱可塑性アクリル樹脂とセルロースエステル樹脂の含有質量比が、熱可塑性アクリル樹脂：セルロースエステル樹脂 = 9 5 : 5 ~ 5 0 : 5 0 の範囲内であるフィルムとすることが好ましい。

[0154] アクリル樹脂には、メタクリル樹脂も含まれる。アクリル樹脂としては、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 5 0 ~ 9 9 質量 % の範囲内、及びこれと共重合可能な他の単量体単位 1 ~ 5 0 質量 % の範囲内からなるものが好ましい。共重合可能な他の単量体としては、アルキル数の炭素数が 2 ~ 1 8 のアルキルメタクリレート、アルキル数の炭素数が 1 ~ 1 8 のアルキルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸等の α , β -不飽和酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和基含有二価カルボン酸、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の α , β -不飽和ニトリル、無水マレイン酸、マレイミド、N-置換マレイミド、グルタル酸無水物等が挙げられ、これらは単独で、あるいは 2 種以上の単量体を併用して用いることができる。

[0155] これらの中でも、共重合体の耐熱分解性や流動性の観点から、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、s-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等

が好ましく、メチルアクリレートやn-ブチルアクリレートが特に好ましく用いられる。また、重量平均分子量（Mw）は80000～500000の範囲内であることが好ましく、更に好ましくは、110000～500000の範囲内である。アクリル樹脂の重量平均分子量は、測定条件含めて、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。

[0156] アクリル樹脂の製造方法としては、特に制限は無く、懸濁重合、乳化重合、塊状重合、あるいは溶液重合等の公知の方法のいずれを用いても良い。ここで、重合開始剤としては、通常のパーオキサイド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。また、市販品も使用することができる。例えば、デルペット60N、80N（旭化成ケミカルズ（株）製）、ダイヤナールBR52、BR80、BR83、BR85、BR88（三菱レイヨン（株）製）、KT75（電気化学工業（株）製）等が挙げられる。アクリル樹脂は2種以上を併用することもできる。また、アクリル樹脂には、（メタ）アクリル系ゴムと芳香族ビニル化合物の共重合体に（メタ）アクリル系樹脂がグラフトされたグラフト共重合体を用いてもよい。前記グラフト共重合体は、（メタ）アクリル系ゴムと芳香族ビニル化合物の共重合体がコア（core）を構成し、その周辺に前記（メタ）アクリル系樹脂がシェル（shell）を構成するコア-シェルタイプのグラフト共重合体であることが好ましい。

[0157] 偏光板保護フィルムにおけるアクリル樹脂とセルロースエステル樹脂の総質量は、偏光板保護フィルムの55質量%以上であることが好ましく、更に好ましくは60質量%以上であり、特に好ましくは、70質量%以上である。

[0158] （アクリル粒子）

偏光板保護フィルムは脆性の改善に優れる点から、アクリル粒子を含有し

ても良い。アクリル粒子とは、前記熱可塑性アクリル樹脂及びセルロースエステル樹脂を相溶状態で含有する偏光板保護フィルム中に粒子の状態（非相溶状態ともいう）で存在するアクリル成分を表す。

[0159] アクリル粒子は特に限定されるものではないが、多層構造アクリル系粒状複合体であることが好ましい。多層構造重合体である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“メタブレン”、カネカ社製“カネエース”、クレハ社製“パラロイド”、ロームアンドハース社製“アクリロイド”、ガンツ化成工業社製“スタフィロイド”及びクラレ社製“パラペットSA”などが挙げられ、これらは、単独ないし2種以上を用いることができる。偏光板保護フィルムにアクリル粒子を添加する場合は、アクリル樹脂とセルロースエステル樹脂との混合物の屈折率とアクリル粒子の屈折率が近いことが、透明性が高いフィルムを得る点では好ましい。具体的には、アクリル粒子とアクリル樹脂の屈折率差が0.05以下であることが好ましく、より好ましくは0.02以下、とりわけ0.01以下であることが好ましい。

[0160] アクリル粒子は、該フィルムを構成するアクリル樹脂とセルロースエステル樹脂の総質量に対して、含有質量比でアクリル粒子：アクリル樹脂とセルロースエステル樹脂総質量＝0.5：100～30：100の範囲内で含有させることで、目的効果がより良く発揮される点から好ましく、更に好ましくは、アクリル粒子：アクリル樹脂とセルロースエステル樹脂の総質量＝1.0：100～15：100の範囲内である。

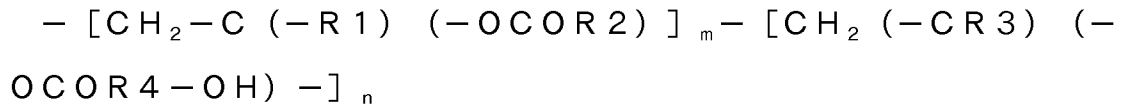
[0161] （リターデーション低減剤）

本発明の偏光板保護フィルムT2又はT3、特に前記要件（2）を満たすフィルムは、下記ポリマーXとポリマーYを含有することがリターデーション調整の観点から好ましい。

[0162] 本発明に用いられるポリマーXは分子内に芳香環と親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマーXaと分子内に芳香環を有せず、親水性基を有するエチレン性不飽和モノマーXbとを共重合して得られた重量平均分子量20

00以上30000以下のポリマーであり、下記一般式(5)で表されるポリマーであることが好ましい。更に30℃下にて固体であるか、若しくはガラス転移温度が35℃以上であることが好ましい。

[0163] 一般式(5)



(式中、R₁、R₃は、H又はCH₃、R₂、R₄はCH₂又はC₂H₄又はC₃H₆を表し、m、nは繰り返し単位を表す。)

本発明に用いられるポリマーXを構成するモノマー単位としてのモノマーを下記に挙げるがこれに限定されない。

[0164] 分子内に芳香環と親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマーX_aは、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル(i-、n-)、アクリル酸ブチル(n-、i-、s-、t-)、アクリル酸ペンチル(n-、i-、s-)、アクリル酸ヘキシル(n-、i-)、アクリル酸ヘプチル(n-、i-)、アクリル酸オクチル(n-、i-)、アクリル酸ノニル(n-、i-)、アクリル酸ミリスチル(n-、i-)、アクリル酸(2-エチルヘキシル)、アクリル酸(ε-カプロラクトン)、アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)、アクリル酸(2-エトキシエチル)等、又は上記アクリル酸エステルをメタクリル酸エステルに変えたものを挙げることができる。中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル(i-、n-)であることが好ましい。

[0165] 分子内に芳香環を有せず、親水性基を有するエチレン性不飽和モノマーX_bは、ヒドロキシ基を有するモノマー単位として、アクリル酸又はメタクリル酸エステルが好ましく、例えば、アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)、アクリル酸(2-ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(3-ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(4-ヒドロキシブチル)、アクリル酸(2-ヒドロキシブチル)、又はこれらアクリル酸をメタクリル酸に置き換えたものを挙げ

ることができ、好ましくは、アクリル酸（２－ヒドロキシエチル）及びメタクリル酸（２－ヒドロキシエチル）、アクリル酸（２－ヒドロキシプロピル）、アクリル酸（３－ヒドロキシプロピル）である。

[0166] 本発明では、上記疎水性モノマーX aと親水性モノマーX bを用いて共重合によりポリマーXを合成する。

[0167] 疎水性モノマーX aと親水性モノマーX bの合成時の使用比率は99：1～65：35の範囲内が好ましく、更に好ましくは95：5～75：25の範囲内である。疎水性モノマーX aの使用比率が多いとセルロースエステルとの相溶性が良化するが、フィルム厚さ方向のリターデーション値R_tが大きくなる。親水性モノマーX bの使用比率が多いと上記相溶性が悪くなるが、リターデーション値R_tを低減させる効果が高い。また、親水性モノマーX bの使用比率が上記範囲を超えると製膜時にヘイズが出るため好ましくない。

[0168] このようなポリマーを合成するには、通常のコモニメーションでは分子量のコントロールが難しく、分子量を余り大きくしない方法でできるだけ分子量を揃えることができる方法を用いることが望ましい。かかる重合方法としては、クメンペルオキシドやt-ブチルヒドロペルオキシドのような過酸化物重合開始剤を使用する方法、重合開始剤を通常のコモニメーションより多量に使用する方法、重合開始剤の他にメルカプト化合物や四塩化炭素等の連鎖移動剤を使用する方法、重合開始剤の他にベンゾキノンやジニトロベンゼンのような重合停止剤を使用する方法、更に特開2000-128911号又は同2000-344823号公報にあるような一つのチオール基と2級のヒドロキシ基とを有する化合物、あるいは、該化合物と有機金属化合物を併用した重合触媒を用いて塊状重合する方法等を挙げることができ、いずれも本発明において好ましく用いられる。

[0169] ポリマーXのヒドロキシル価は30～150 [mg KOH/g]であることが好ましい。

[0170] （ヒドロキシル価の測定方法）

この測定は、J I S K 0070 (1992) に準ずる。このヒドロキシル価は、試料 1 g をアセチル化させたとき、ヒドロキシ基と結合した酢酸を中和するのに必要とする水酸化カリウムの m g 数と定義される。具体的には試料 X g (約 1 g) をフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬 (無水酢酸 20 m l にピリジンを加えて 400 m l にしたもの) 20 m l を正確に加える。フラスコの口に空気冷却管を装着し、95～100℃のグリセリン浴にて加熱する。1時間30分後、冷却し、空気冷却管から精製水 1 m l を加え、無水酢酸を酢酸に分解する。次に電位差滴定装置を用いて 0.5 m o l / L 水酸化カリウムエタノール溶液で滴定を行い、得られた滴定曲線の変曲点を終点とする。更に空試験として、試料を入れないで滴定し、滴定曲線の変曲点を求める。ヒドロキシル価は、次の式によって算出する。

[0171] ヒドロキシル価 = $\{ (B - C) \times f \times 28.05 / X \} + D$ (式中、B は空試験に用いた 0.5 m o l / L の水酸化カリウムエタノール溶液の量 (m l)、C は滴定に用いた 0.5 m o l / L の水酸化カリウムエタノール溶液の量 (m l)、f は 0.5 m o l / L 水酸化カリウムエタノール溶液のファクター、D は酸価、また、28.05 は水酸化カリウムの 1 m o l 量 56.11 の 1 / 2 を表す)

ポリマー X の分子量は重量平均分子量が 2000～30000 の範囲内であり、更に好ましくは 4000～25000 以下の範囲内である。

[0172] 分子量が大きいことにより、セルロースエステルフィルムの、高温高湿下における寸法変化が少ない、偏光板保護フィルムとしてカールが少ない等の利点があり好ましい。重量平均分子量が 30000 以下であると、セルロースエステルとの相溶性が良く、高温高湿下におけるブリードアウト、さらには製膜直後でのヘイズが良好である。ポリマー X が室温 (23℃) で固体であると、特に偏光板の寸法安定性が改善されるため好ましい。

[0173] 本発明に用いられるポリマー X の重量平均分子量は、公知の分子量調節方法で調整することができる。そのような分子量調節方法としては、例えば四塩化炭素、ラウリルメルカプタン、チオグリコール酸オクチル等の連鎖移動

剤を添加する方法等が挙げられる。また、重合温度は通常室温から130℃、好ましくは50℃から100℃で行われるが、この温度又は重合反応時間を調整することで可能である。

[0174] 重量平均分子量の測定方法は下記方法によることができる。

[0175] (分子量測定方法)

重量平均分子量の測定は、高速液体クロマトグラフィーを用いて測定する。

[0176] 測定条件は以下のとおりである。

[0177] 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) $M_w = 1000000 \sim 500$ 迄の13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

[0178] また、本発明に用いられるポリマーYは芳香環を有さないエチレン性不飽和モノマーYaを重合して得られた重量平均分子量500以上3000以下のポリマーであり、下記一般式(6)で表されるポリマーであることが好ましく、ガラス転移温度が35℃以下、さらには23℃下において液状であることが好ましい。重量平均分子量500未満のポリマーは残存モノマーが多くなってしまい作製が困難であり、3000以下であるポリマー、低ガラス転移温度物質、液状物質では、リターデーションRt低下性能が高く好ましい。

[0179] 一般式(6)

$R_y - [CH_2 - C(-R_5)(-OCOR_6)]_k - OH$ (式中、 R_y は、 OH 又は H 又は炭素数 3 以内のアルキル、 R_5 は、 H 又は CH_3 、 R_6 は C_2H_5 又は C_2H_4 又は C_3H_6 を表し、 k は繰り返し単位を表す)

芳香環を有さないエチレン性不飽和モノマーを重合して得られるポリマー Y を構成するエチレン性不飽和モノマー Y_a は：ビニルエステルとして、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、オクチル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、桂皮酸ビニル等；アクリル酸エステルとして、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル（ i －、 n －）、アクリル酸ブチル（ n －、 i －、 s －、 t －）、アクリル酸ペンチル（ n －、 i －、 s －）、アクリル酸ヘキシル（ n －、 i －）、アクリル酸ヘプチル（ n －、 i －）、アクリル酸オクチル（ n －、 i －）、アクリル酸ノニル（ n －、 i －）、アクリル酸ミリスチル（ n －、 i －）、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸（2－エチルヘキシル）、アクリル酸（ ϵ －カプロラクトン）、アクリル酸（2－ヒドロキシエチル）、アクリル酸（2－ヒドロキシプロピル）、アクリル酸（3－ヒドロキシプロピル）、アクリル酸（4－ヒドロキシブチル）、アクリル酸（2－ヒドロキシブチル）、メタクリル酸エステルとして、上記アクリル酸エステルをメタクリル酸エステルに変えたもの；不飽和酸として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸等を挙げることができる。上記モノマーで構成されるポリマーはコポリマーでもホモポリマーでもよく、ビニルエステルのホモポリマー、ビニルエステルのコポリマー、ビニルエステルとアクリル酸又はメタクリル酸エステルとのコポリマーが好ましい。

[0180] 芳香環を有さないアクリル酸エステルモノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル（ i －、 n －）、アクリル酸ブチル（ n －、 i －、 s －、 t －）、アクリル酸ペンチル（ n －、 i －、 s －、 t －）、アクリル酸ヘキシル（ n －、 i －）、アクリル酸ヘプチル（ n －、 i －）、アクリル酸オクチル（ n －、 i －）、アクリル酸ノニル（ n －、 i －）、アクリル酸ミリスチル（ n －、 i －）、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸（2－エチルヘキシル）、アクリル酸（ ϵ －カプロラクトン）、アクリル酸（2－ヒドロキシエチル）、アクリル酸（2－ヒドロキシプロピル）、アクリル酸（3－ヒドロキシプロピル）、アクリル酸（4－ヒドロキシブチル）、アクリル酸（2－ヒドロキシブチル）、メタクリル酸エステルとして、上記アクリル酸エステルをメタクリル酸エステルに変えたもの；不飽和酸として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸等を挙げることができる。上記モノマーで構成されるポリマーはコポリマーでもホモポリマーでもよく、ビニルエステルのホモポリマー、ビニルエステルのコポリマー、ビニルエステルとアクリル酸又はメタクリル酸エステルとのコポリマーが好ましい。

ー、sー)、アクリル酸ヘキシル(nー、iー)、アクリル酸ヘプチル(nー、iー)、アクリル酸オクチル(nー、iー)、アクリル酸ノニル(nー、iー)、アクリル酸ミリスチル(nー、iー)、アクリル酸(2-エチルヘキシル)、アクリル酸(ϵ -カプロラクトン)、アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)、アクリル酸(2-ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(3-ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(4-ヒドロキシブチル)、アクリル酸(2-ヒドロキシブチル)、アクリル酸(2-メトキシエチル)、アクリル酸(2-エトキシエチル)等、又は上記アクリル酸エステルをメタクリル酸エステルに変えたものを挙げることができる。

[0181] アクリル系ポリマーは上記モノマーのホモポリマー又はコポリマーであるが、アクリル酸メチルエステルモノマー単位が30質量%以上を有していることが好ましく、また、メタクリル酸メチルエステルモノマー単位が40質量%以上有することが好ましい。特にアクリル酸メチル又はメタクリル酸メチルのホモポリマーが好ましい。

[0182] 上述のエチレン性不飽和モノマーを重合して得られるポリマー、アクリル系ポリマー、はいずれもセルロースエステルとの相溶性に優れ、蒸発や揮発もなく生産性に優れ、偏光板用保護フィルムとしての保留性がよく、透湿度が小さく、寸法安定性に優れている。

[0183] ポリマーXとポリマーYのセルロースエステルフィルム中での含有量は、下記式(i)、式(ii)を満足する範囲であることが好ましい。ポリマーXの含有量をX g(質量%)、ポリマーYの含有量をY g(質量%)とすると、

$$\text{式(i)} \quad 5 \leq X \text{ g} + Y \text{ g} \leq 35 \text{ (質量\%)}$$

$$\text{式(ii)} \quad 0.05 \leq Y \text{ g} / (X \text{ g} + Y \text{ g}) \leq 0.4$$

式(i)の好ましい範囲は、10~25質量%の範囲内である。

[0184] ポリマーXとポリマーYは総量として5質量%以上でないと、リターデーション値R_tの低減が十分でない。また、総量として35質量%以下でないと、偏光子PVAとの接着性が損なわれる。

[0185] ポリマーXを多くすると偏光子劣化は顕著に改善されるが、リターデーション値 R_t が増加する傾向になるため、上記式 (ii) を満足する範囲が、本発明に用いられる効果を得る上で好ましい。

[0186] ポリマーXとポリマーYは後述するドーブを構成する素材として直接添加、溶解するか、若しくはセルロースエステルを溶解する有機溶媒にあらかじめ溶解した後ドーブに添加することができる。

[0187] (紫外線吸収剤)

本発明に係る偏光板保護フィルムT2、T3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、更に好ましくは2%以下である。

[0188] 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。

[0189] 例えば、5-クロロ-2-(3,5-ジセーブチル-2-ヒドロキシルフェニル)-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。

[0190] 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。

[0191] 以下に本発明に用いられるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0192] UV-1 : 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

UV-2 : 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール

UV-3 : 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

UV-4 : 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

UV-5 : 2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

UV-6 : 2, 2-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)

UV-7 : 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

UV-8 : 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(TINUVIN 171)

UV-9 : オクチル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートと2-エチルヘキシル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートの混合物(TINUVIN 109)

以下にベンゾフェノン系紫外線吸収剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0193] UV-10 : 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン

UV-11 : 2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン

UV-12: 2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン

UV-13: ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニルメタン)

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。

[0194] 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。

[0195] 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。

[0196] 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。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。

[0197] 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、偏光板保護フィルムの乾燥膜厚が30~200 μ mの範囲内の場合、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。

[0198] (微粒子)

本発明に係る偏光板保護フィルムは、微粒子を含有することが滑り性を向上してツレ等の搬送不良を解消する観点で好ましい。

[0199] 微粒子としては、無機化合物の例として、二酸化珪素、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等を挙げることができる。微粒子は珪素を含むものが濁度が低くなる点で好ましく

、特に二酸化珪素が好ましい。

[0200] 微粒子の一次粒子の平均粒径は5～400nmの範囲内が好ましく、更に好ましいのは10～300nmの範囲内である。これらは主に粒径0.05～0.3μmの範囲内の2次凝集体として含有されていてもよく、平均粒径100～400nmの範囲内の粒子であれば凝集せずに一次粒子として含まれていることも好ましい。偏光板保護フィルム中のこれらの微粒子の含有量は0.01～1質量%の範囲内であることが好ましく、特に0.05～0.5質量%の範囲内が好ましい。共流延法による多層構成の偏光板保護フィルムの場合は、表面にこの添加量の微粒子を含有することが好ましい。

[0201] 二酸化珪素の微粒子は、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

[0202] 酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976及びR811（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

[0203] ポリマーの例として、シリコーン樹脂、フッ素樹脂及びアクリル樹脂を挙げることができる。シリコーン樹脂が好ましく、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール103、同105、同108、同120、同145、同3120及び同240（以上東芝シリコーン（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

[0204] これらの中でもアエロジル200V、アエロジルR972Vが偏光板保護フィルムのヘイズを低く保ちながら、摩擦係数を下げる効果が大きいため特に好ましく用いられる。本発明に係る偏光板保護フィルムにおいては、少なくとも一方の面の動摩擦係数が0.2～1.0の範囲内であることが好ましい。

[0205] ＜偏光板保護フィルムT2、T3の製造方法＞

次に、本発明に係る偏光板保護フィルムT2、T3の製造方法について説

明する。

[0206] 本発明に係る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。以下、溶液流延法について説明するが、これに限定されるものではない。

[0207] 溶液流延法による本発明に係る偏光板保護フィルムの製造は、セルロースエステル及び前記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、延伸又は幅保持する工程、更に乾燥する工程、仕上がったフィルムを巻取る工程により行われる。

[0208] ドープを調製する工程について述べる。ドープ中のセルロースエステルの濃度は、濃い方が金属支持体に流延した後の乾燥負荷が低減できて好ましいが、セルロースエステルの濃度が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%の範囲内が好ましく、更に好ましくは、15～25質量%の範囲内である。

[0209] ドープで用いられる溶剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよいが、セルロースエステルの良溶剤と貧溶剤を混合して使用することが生産効率の点で好ましく、良溶剤が多い方がセルロースエステルの溶解性の点で好ましい。良溶剤と貧溶剤の混合比率の好ましい範囲は、良溶剤が70～98質量%の範囲内であり、貧溶剤が2～30質量%の範囲内である。良溶剤、貧溶剤とは、使用するセルロースエステルを単独で溶解するものを良溶剤、単独で膨潤するか又は溶解しないものを貧溶剤と定義している。そのため、セルロースエステルの平均酢化度（アセチル基置換度）によっては、良溶剤、貧溶剤が変わり、例えばアセトン溶剤として用いる時には、セルロースエステルの酢酸エステル（アセチル基置換度2.4）、セルロースアセテートプロピオネートでは良溶剤になり、セルロースの酢酸エステル（アセチル基置換度2.8）では貧溶剤となる。

- [0210] 良溶剤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又は酢酸メチルが挙げられる。
- [0211] また、貧溶剤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%の範囲内含有していることが好ましい。また、セルロースエステル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、これを再利用して用いられる。回収溶剤中に、セルロースエステルに添加されている添加剤、例えば可塑剤、紫外線吸収剤、ポリマー、モノマー成分など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。
- [0212] 上記ドープを調製する時の、セルロースエステルの溶解方法としては、一般的な方法を用いることができる。加熱と加圧を組み合わせると常圧における沸点以上に加熱できる。溶剤の常圧での沸点以上でかつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら攪拌溶解すると、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生を防止するため好ましい。また、セルロースエステルを貧溶剤と混合して湿潤あるいは膨潤させた後、更に良溶剤を添加して溶解する方法も好ましく用いられる。
- [0213] 加圧は窒素ガス等の不活性気体を圧入する方法や、加熱によって溶剤の蒸気圧を上昇させる方法によって行ってもよい。加熱は外部から行うことが好ましく、例えばジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。
- [0214] 溶剤を添加しての加熱温度は、高い方がセルロースエステルの溶解性の観点から好ましいが、加熱温度が高過ぎると必要とされる圧力が大きくなり生産性が悪くなる。好ましい加熱温度は45～120℃の範囲内であり、60～110℃の範囲内がより好ましく、70℃～105℃の範囲内が更に好ましい。また、圧力は設定温度で溶剤が沸騰しないように調整される。

- [0215] 若しくは冷却溶解法も好ましく用いられ、これによって酢酸メチルなどの溶媒にセルロースエステルを溶解させることができる。
- [0216] 次に、このセルロースエステル溶液を濾紙等の適当な濾過材を用いて濾過する。濾過材としては、不溶物等を除去するために絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さ過ぎると濾過材の目詰まりが発生し易いという問題がある。このため絶対濾過精度 0.008 mm 以下の濾材が好ましく、 $0.001\sim0.008\text{ mm}$ の範囲内の濾材がより好ましく、 $0.003\sim0.006\text{ mm}$ の範囲内の濾材が更に好ましい。
- [0217] 濾材の材質は特に制限はなく、通常の濾材を使用することができるが、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）等のプラスチック製の濾材や、ステンレススティール等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。濾過により、原料のセルロースエステルに含まれていた不純物、特に輝点異物を除去、低減することが好ましい。
- [0218] 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、その間に偏光板保護フィルムを置き、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 0.01 mm 以上である輝点数が $200\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $100\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下であり、更に好ましくは $50\text{ 個}/\text{m}^2$ 以下であり、更に好ましくは $0\sim10\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下である。また、 0.01 mm 以下の輝点も少ない方が好ましい。
- [0219] ドープの濾過は通常の方法で行うことができるが、溶剤の常圧での沸点以上で、且つ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら濾過する方法が、濾過前後の濾圧の差（差圧という）の上昇が小さく、好ましい。好ましい温度は $45\sim120^{\circ}\text{C}$ の範囲内であり、 $45\sim70^{\circ}\text{C}$ の範囲内がより好ましく、 $45\sim55^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが更に好ましい。
- [0220] 濾圧は小さい方が好ましい。濾圧は 1.6 MPa 以下であることが好ましく、 1.2 MPa 以下であることがより好ましく、 1.0 MPa 以下であることが更に好ましい。

[0221] ここで、ドーブの流延について説明する。

[0222] 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とすることができる。偏光板保護フィルムの幅は好ましくは、2 m～4 mであるため、必然的にキャスト幅も広幅となる。流延工程の金属支持体の表面温度は－5 0℃～溶剤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、平面性が劣化する場合がある。好ましい支持体温度は0～4 0℃の範囲内であり、5～3 0℃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目的の温度よりも高い温度の風を使う場合がある。

[0223] 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1 0～1 5 0質量%の範囲内が好ましく、更に好ましくは2 0～4 0質量%の範囲内又は6 0～1 3 0質量%の範囲内であり、特に好ましくは、2 0～3 0質量%の範囲内又は7 0～1 2 0質量%の範囲内である。

[0224] 本発明においては、残留溶媒量は下記式で定義される。

[0225] 残留溶媒量（質量%）＝{（M－N）／N} × 1 0 0

なお、Mはウェブ又はフィルムを製造中又は製造後の任意の時点で採取した試料の質量で、NはMを1 1 5℃で1時間の加熱後の質量である。

[0226] 次いで剥離されたウェブは前述の延伸処理工程（好ましくはテンター）に搬送され、延伸処理が行われ、その後フィルム乾燥工程に搬送される。

[0227] （延伸操作、屈折率制御）

本発明に係る偏光板保護フィルムT2、T3、好ましくはT2において、前記要件(1)を満たすために、延伸操作により屈折率制御、即ちリターデーションの制御を行うことが好ましい。

[0228] 延伸操作は、例えばフィルムの長手方向(製膜方向)及びそれとフィルム面内で直交する方向、即ち幅手方向に対して、逐次又は同時に二軸延伸若しくは一軸延伸することができる。同時二軸延伸には、一方向に延伸し、もう一方の張力を緩和して収縮させる場合も含まれる。

[0229] 互いに直交する二軸方向の延伸倍率は、それぞれ最終的には流延方向に0.8~1.5倍の範囲内、幅方向に1.1~2.5倍の範囲内とすることが好ましく、流延方向に0.9~1.0倍の範囲内、幅方向に1.2~2.0倍に範囲内で行うことが好ましい。

[0230] 延伸温度は120℃~200℃の範囲内が好ましく、さらに好ましくは140℃~180℃の範囲内で延伸するのが好ましい。

[0231] 延伸時のフィルム中の残留溶媒は20~0%の範囲内が好ましく、さらに15~0%の範囲内で延伸することが好ましい。

[0232] ウェブを延伸する方法には特に限定はない。例えば、複数のローラに周速差をつけ、その間でローラ周速差を利用して縦方向に延伸する方法、ウェブの両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を進行方向に広げて縦方向に延伸する方法、同様に横方向に広げて横方向に延伸する方法、あるいは縦横同時に広げて縦横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、いわゆるテンター法の場合、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。

[0233] 製膜工程のこれらの幅保持あるいは横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。なお、搬送方向と幅方向を同時に延伸しても、逐次延伸を行ってもよい。

[0234] 偏光板保護フィルムは延伸処理後、熱固定されることが好ましいが、熱固定は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 $1 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 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。

[0235] 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。冷却は、最終熱固定温度から T_g までを、毎秒 100°C 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。

[0236] 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エステル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。

[0237] 本発明に係る偏光板保護フィルムの遅相軸又は進相軸は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KOBRA-21ADH（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、光漏れを抑制又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。

[0238] 次いで、フィルム乾燥工程では一般にローラ乾燥方式（上下に配置した多数のローラに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。

[0239] 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、マイクロ波等を行うことができるが、簡便さの点から熱風で行うことが好ましい。

[0240] ウェブの乾燥工程における乾燥温度は $40 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲内で段階的に高くしていくことが好ましい。好ましい乾燥時間は、乾燥温度にもよるが、

5分～60分の範囲内が好ましく、10分～30分の範囲内がより好ましい。

[0241] 上記所定の熱処理の後、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。

[0242] ナーリング加工は、加熱されたエンボスローラ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。

[0243] 本発明に係る偏光板保護フィルムの幅手両端部のナーリングの高さは4～20 μm の範囲内が好ましく、幅5～20 mmの範囲内が好ましい。

[0244] 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。

[0245] 本発明に係る偏光板保護フィルムT2、T3の膜厚は、特に限定はされないが10～200 μm の範囲内であることが好ましい。膜厚は10～100 μm の範囲内であることがより好ましく、薄膜化や軽量化の観点から、更に好ましくは20～60 μm の範囲内である。

[0246] 本発明に係る偏光板保護フィルムT2、T3は、幅1～4 mの範囲内のものが用いられる。幅1.4～4 mの範囲内のものが好ましく用いられ、特に好ましくは1.6～3 mの範囲内である。4 mを超えると搬送が困難となる。

[0247] 〈物性〉

本発明に係る偏光板保護フィルムT2、T3の透湿度は、40℃、90% RHで10～1200 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ の範囲内が好ましく、更に20～1000 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ の範囲内が好ましく、20～850 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ の範囲内が特に好ましい。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。

[0248] 本発明に係る偏光板保護フィルムT2、T3の可視光透過率は90%以上

であることが好ましく、93%以上であることが更に好ましい。

[0249] 本発明に係る偏光板保護フィルムT2、T3のヘイズは1%未満であることが好ましく0~0.1%の範囲内であることが特に好ましい。

[0250] < $\lambda/4$ 板>

本発明に係る $\lambda/4$ 板とは、ある特定の波長の直線偏光を円偏光に（又は、円偏光を直線偏光に）変換する機能を有するものをいう。 $\lambda/4$ 板は、所定の光の波長（通常、可視光領域）に対して、層の面内方向のリターデーション値 R_o が約 $1/4$ となるように設計されている。

[0251] 本発明に係る $\lambda/4$ 板は、23℃、55%RHの環境下、測定波長590nmで測定した面内方向のリターデーション値 R_o （590）が110~170nmの範囲内であることが好ましい。

[0252] 本発明に係る $\lambda/4$ 板は、可視光の波長の範囲においてほぼ完全な円偏光を得るため、可視光の波長の範囲においておおむね波長の $1/4$ のリターデーション値を有する位相差板（樹脂フィルム）であることが好ましい。

[0253] 「可視光の波長の範囲においておおむね $1/4$ のリターデーション」とは、波長400~700nmにおいて長波長ほどリターデーションが大きく、測定波長450nmで測定したリターデーション値である R_o （450）と測定波長590nmで測定したリターデーション値である R_o （590）が、 $1 < R_o(590) / R_o(450) \leq 1.6$ を満たすことが好ましい。さらに $\lambda/4$ 板として有効に機能するためには、前記 R_o （450）が100~125nmの範囲内であり、測定波長550nmで測定したリターデーション値である R_o （550）が125~142nmの範囲内であり、前記 R_o （590）が130~152nmの範囲内の位相差フィルムであることがより好ましい。

[0254] $\lambda/4$ 板の遅相軸と偏光子の透過軸（又は吸収軸）との角度が実質的に45°になるように積層すると円偏光板が得られる。「実質的に45°」とは、40~50°の範囲内であることを意味する。 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸と該偏光子の透過軸との角度は、41~49°の範囲内であることが好ましく

、 $42 \sim 48^\circ$ の範囲内であることがより好ましく、 $43 \sim 47^\circ$ の範囲内であることが更に好ましく、 $44 \sim 46^\circ$ の範囲内であることが最も好ましい。

[0255] 本発明に係る $\lambda/4$ 板が、幅手方向と当該 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸のなす角度が $40 \sim 50^\circ$ の範囲内となるように、斜め方向に延伸処理された長尺状の $\lambda/4$ 板であると、長手方向に吸収軸を有する長尺状の偏光子とロール to ロールで貼合することで容易に長尺状の円偏光板を得ることができる。

[0256] ($\lambda/4$ 板の材料、製造方法)

本発明に係る $\lambda/4$ 板は熱可塑性樹脂を含有するフィルムであることが好ましく、用いられる熱可塑性樹脂はセルロースエステルであることが、製造上、コスト面、加工のし易さ、透明性、均一性、鹼化処理適性、及び接着性等の面から好ましい。

[0257] 本発明に係る $\lambda/4$ 板は、前記本発明に係る偏光板保護フィルムT2、T3で用いることのできるセルロースエステル、その他の熱可塑性樹脂、可塑剤、その他種々の添加剤を適宜組み合わせることによって製造することができる。

[0258] 本発明に係る $\lambda/4$ 板は偏光板保護フィルムT2、T3と同様に、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。

[0259] 溶液流延法の場合は、同様にセルロースエステル及び前記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、延伸又は幅保持する工程、更に乾燥する工程、仕上がったフィルムを巻取る工程により行われる。

[0260] ($\lambda/4$ 板の延伸工程)

本発明に係る $\lambda/4$ 板は、前記面内方向のリターデーション値 R_0 を付与するのに延伸処理を行うことが好ましい。

[0261] 延伸する方法には特に限定はない。例えば、複数のローラに周速差をつけ

、その間でローラ周速差を利用して縦方向に延伸する方法、ウェブの両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を進行方向に広げて縦方向に延伸する方法、同様に横方向に広げて横方向に延伸する方法、あるいは縦横同時に広げて縦横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。すなわち、製膜方向に対して横方向に延伸しても、縦方向に延伸しても、両方向に延伸してもよく、さらに両方向に延伸する場合は同時延伸であっても、逐次延伸であってもよい。なお、いわゆるテンター法の場合、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が行うことができ、破断等の危険性が減少できるので好ましい。

[0262] 本発明においては、特に、延伸はフィルム搬送ローラの周速差を利用して搬送方向に行うか、若しくは搬送方向と直交方向（幅手方向又はTD方向ともいう）にウェブの両端をクリップ等で把持するテンター方式で行うことが好ましく、更に左右把持手段によってウェブの把持長（把持開始から把持終了までの距離）を左右で独立に制御できるテンターを用いることが好ましい。

[0263] また、本発明では本発明に係る $\lambda/4$ 板、又は偏光子のいずれかを、延伸工程でフィルム搬送方向に対して 45° 方向に延伸することも好ましい。

[0264] これは、VA型やIPS型液晶表示装置などに用いられる偏光板のように、偏光軸が偏光板の長辺方向あるいは短辺方向に平行である表示装置では、ロール状の $\lambda/4$ 板の長手方向と面内の遅相軸との角度が実質的に 45° であると、長手方向若しくは幅手方向に平行にカットした $\lambda/4$ 板を、偏光子の透過軸（又は吸収軸）が長手方向に平行であるロール状の偏光子に、該長手方向若しくは幅手方向を合わせて貼合できるため、フィルムのカットロスが少なく生産上有利である。

[0265] 長手方向と面内の遅相軸との角度が実質的に 45° であるロール状の $\lambda/4$ 板は、ロール状のセルロースアシレートフィルムを長手方向に対して実質的に 45° の方向に延伸処理することにより製造することができる。

- [0266] 以下、 45° の方向に延伸する方法を説明する。
- [0267] セルロースアシレートフィルムを長手方向に対して実質的に 45° の方向に斜め延伸するためには、図3で示されるテンターを用いることが好ましい。図3は、テンターによる斜め延伸を示す模式図である。
- [0268] 延伸フィルムの製造は、テンターを用いて行う。このテンターは、フィルムロール（繰出しロール）から繰り出されるフィルムを、オーブンによる加熱環境下で、その進行方向（フィルム幅方向の midpoint の移動方向）に対して斜め方向に拡幅する装置である。このテンターは、オーブンと、フィルムを搬送するための把持具が走行する左右で一对のレールと、該レール上を走行する多数の把持具とを備えている。フィルムロールから繰り出され、テンターの入口部に順次供給されるフィルムの両端を、把持具で把持し、オーブン内にフィルムを導き、テンターの出口部で把持具からフィルムを開放する。把持具から開放されたフィルムは巻芯に巻き取られる。一对のレールは、それぞれ無端状の連続軌道を有し、テンターの出口部でフィルムの把持を開放した把持具は、外側を走行して順次入口部に戻されるようになっている。
- [0269] なお、テンターのレール形状は、製造すべき延伸フィルムに与える配向角、延伸倍率等に応じて、左右で非対称な形状となっており、手動で又は自動で微調整できるようになっている。本発明においては、長尺の熱可塑性樹脂フィルムを延伸し、配向角 θ が延伸後の巻取り方向に対して、 $40^{\circ} \sim 80^{\circ}$ の範囲内で、任意の角度に設定できるようになっている。本発明において、テンターの把持具は、前後の把持具と一定間隔を保って、一定速度で走行するようになっている。
- [0270] 図3は、斜め延伸するために用いるテンターのレールの軌道（レールパターン）を示している。セルロースエステルフィルムの繰出し方向DR1は、延伸後のフィルムの巻取り方向（MD方向）DR2と異なり、これにより、比較的大きな配向角をもつ延伸フィルムにおいても広幅で均一な光学特性を得ることが可能となっている。繰出し角度 θ_i は、延伸前のフィルムの繰出し方向DR1と延伸後のフィルムの巻取り方向DR2とのなす角度で

ある。本発明においては、上述のように $40^{\circ} \sim 80^{\circ}$ の配向角を持つフィルムを製造するため、繰出し角度 θ_i は、 $10^{\circ} < \theta_i < 60^{\circ}$ 、好ましくは $15^{\circ} < \theta_i < 50^{\circ}$ で設定される。繰出し角度 θ_i を前記範囲とすることにより、得られるフィルムの幅方向の光学特性のバラツキが良好となる（小さくなる。）。

[0271] フィルムロール（繰出しロール）から繰り出されたセルロースエステルフィルムは、テンター入口（符号aの位置）において、その両端（両側）を左右の把持具によって順次把持されて、把持具の走行に伴い走行される。テンター入口（符号aの位置）で、フィルム進行方向（繰り出し方向DR1）に対して略垂直な方向に相対している左右の把持具CL、CRは、左右非対称なレール上を走行し、予熱ゾーン、延伸ゾーン、熱固定ゾーンを有するオープンを通過する。ここで、略垂直とは、前述の向かい合う把持具CL、CR同士を結んだ直線とフィルム繰出し方向DR1とがなす角度が、 $90 \pm 1^{\circ}$ 以内にあることを示す。

[0272] 予熱ゾーンとは、オープン入口部において、両端を把持した把持具の間隔が一定の間隔を保ったまま走行する区間をさす。延伸ゾーンとは、両端を把持した把持具の間隔が開きだし、再び一定となるまでの区間をさす。また、冷却ゾーンとは、延伸ゾーンより後の把持具の間隔が再び一定となる期間において、ゾーン内の温度がフィルムを構成する熱可塑性樹脂のガラス転移温度 $T_g^{\circ}\text{C}$ 以下に設定される区間をさす。

[0273] 各ゾーンの温度は、熱可塑性樹脂のガラス転移温度 T_g に対し、予熱ゾーンの温度は $T_g + 5 \sim T_g + 20^{\circ}\text{C}$ の範囲内、延伸ゾーンの温度は $T_g \sim T_g + 20^{\circ}\text{C}$ の範囲内、冷却ゾーンの温度は $T_g - 30 \sim T_g^{\circ}\text{C}$ の範囲内に設定することが好ましい。

[0274] 延伸工程における延伸倍率 $R (W/W_0)$ は、好ましくは $1.3 \sim 3.0$ 倍の範囲内、より好ましくは $1.5 \sim 2.8$ 倍の範囲内である。延伸倍率がこの範囲にあると幅方向厚さムラが小さくなるので好ましい。テンター延伸機の延伸ゾーンにおいて、幅方向で延伸温度に差を付けると幅方向厚さムラ

をさらに良好なレベルにすることが可能になる。なお、 W_0 は延伸前のフィルムの幅、 W は延伸後のフィルムの幅を表す。

[0275] 上記斜め方向に延伸する工程は、製膜工程内（オンライン）で行ってもよく、また一度フィルムを巻き取った後に繰り出して上記テンターにて行ってもよい（オフライン）。

[0276] <偏光板保護フィルムT4>

本発明に係る偏光板保護フィルムT4は、特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂フィルムであることが好ましく、製造が容易であること、光学的に均一性であること、光学的に透明性であることが好ましい。これらの性質を有していればいずれでもよく、例えば、セルロースエステル系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリアリレート系フィルム、ポリスルホン（ポリエーテルスルホンも含む）系フィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、セルロースジアセテートフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレンビニルアルコールフィルム、シンジオタクティックポリスチレン系フィルム、ポリカーボネートフィルム、ノルボルネン樹脂系フィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリエーテルケトンイミドフィルム、ポリアミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ナイロンフィルム、シクロオレフィンポリマーフィルム、ポリビニルアセタール系樹脂フィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム又はアクリルフィルム等を挙げることができるが、これらに限定されるわけではない。これらのうち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、ポリスルホン（ポリエーテルスルホンを含む）、シクロオレフィンポリマーフィルムが好ましく、本発明においては、特にセルロースエステルフィルムが、製造上、コスト面、透明性、均一性、接着性等の面から好ましい。

[0277] 本発明に係る偏光板保護フィルムT4は、前記本発明に係る偏光板保護フ

ィルム T 2、T 3 で用いることのできるセルロースエステル、その他の熱可塑性樹脂、可塑剤、その他種々の添加剤を適宜組み合わせることによって製造することができる。

[0278] 本発明に係る偏光板保護フィルム T 4 は偏光板保護フィルム T 2、T 3 と同様に、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。

[0279] また市販のセルロースエステルフィルムも好ましく用いることができ、例えば、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 K C 8 U X、K C 4 U X、K C 5 U X、K C 8 U C R 3、K C 8 U C R 4、K C 8 U C R 5、K C 8 U Y、K C 4 U Y、K C 4 U E、及び K C 1 2 U R（以上、コニカミノルタオプト（株）製））等が好適である。

[0280] また、コントラストを高めるために輝度向上フィルムを用いることも好ましい。輝度向上フィルムは、液晶表示装置等のバックライトや裏側からの反射等により自然光が入射すると所定偏光軸の直線偏光又は所定方向の円偏光を反射し、他の光は透過する特性を示すものである。偏光子に吸収されるような偏光方向を有する光を、偏光子に入射させずに輝度向上フィルムで一旦反射させ、さらにその後ろ側に設けられた反射層等を介して反転させて輝度向上フィルムに再入射させることを繰り返し、この両者間で反射、反転している光の偏光方向が偏光子を通過し得るような偏光方向になった偏光のみを、輝度向上フィルムは透過させて偏光子に供給する。そのため、バックライト等の光を効率的に液晶表示装置の画像の表示に使用でき、画面を明るくすることができる。

[0281] 輝度向上フィルムとしては、例えば誘電体の多層薄膜や屈折率異方性が相違する薄膜フィルムの多層積層体の如き、所定偏光軸の直線偏光を透過して他の光は反射する特性を示すもの（3 M 社製、D - B E F 等）、コレステリック液晶ポリマーの配向フィルムやその配向液晶層をフィルム基材上に支持したものの（日東電工社製、P C F 3 5 0 や M e r c k 社製、T r a n s m a x 等）を挙げることができる。

[0282] <偏光板>

本発明に係る偏光板は、 $\lambda/4$ 板が偏光子に貼合されており、かつ偏光子の吸収軸と該 $\lambda/4$ 板の遅相軸が実質的に 45° の傾きをもって貼合されて円偏光板とすることが好ましい。

[0283] 本発明に係る偏光板は、偏光子としてヨウ素、又は二色性染料をドーブしたポリビニルアルコールを延伸したものを使用し、視認側偏光板は $\lambda/4$ 板（T1）／偏光子／偏光板保護フィルム（T2）、バックライト側偏光板は偏光板保護フィルム（T3）／偏光子／偏光板保護フィルム（T4）の構成で貼合して製造することができる。

[0284] 本発明に係る偏光板に好ましく用いられる偏光子としては、ポリビニルアルコール系偏光フィルムが挙げられ、これはポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと二色性染料を染色させたものがある。ポリビニルアルコール系フィルムとしては、エチレンで変性された変性ポリビニルアルコール系フィルムが好ましく用いられる。偏光子は、ポリビニルアルコール水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を行ったものが用いられている。延伸は、フィルム製膜方向に一軸延伸を行うか、又はフィルム製膜方向に対して前述の斜め延伸装置を用いて斜め 45° 方向に延伸することが好ましい。

[0285] 偏光子の膜厚は $5 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲内、好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内であり、特に好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内である。

[0286] 偏光板は一般的な方法で作製することができる。アルカリ鹼化処理した本発明に係る偏光板保護フィルムは、ポリビニルアルコール系フィルムを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、完全鹼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。

[0287] 偏光板は、更に該偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合して構成することができる。プロテクトフィルム及びセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護

する目的で用いられる。

[0288] <立体映像表示装置>

本発明の液晶表示装置は、立体映像表示装置に好適に用いることができる。例えば、液晶表示装置と液晶シャッタメガネとからなる立体映像表示装置であって、当該液晶シャッタメガネが、(1) $\lambda/4$ 板、液晶セル、及び偏光子がこの順に設けられている、又は(2) $\lambda/4$ 板、偏光子、液晶セル、及び偏光子がこの順に設けられている液晶シャッタメガネである立体映像表示装置に用いることができる。

[0289] 上記(1)の態様(メガネの偏光板が一枚の方式)の立体映像表示装置の模式図を図4に示す。また、上記(2)の態様(メガネの偏光板が二枚の方式)の模式図を図5に示す。

[0290] なお、いずれの態様の場合も、液晶表示装置の視認側偏光板は $\lambda/4$ 板(T1)/偏光子/偏光板保護フィルム(T2)、またバックライト側偏光板は偏光板保護フィルム(T3)/偏光子/偏光板保護フィルム(T4)の構成になっている。

[0291] 本発明においては、上記の態様・構成により、立体(3D)画像鑑賞時に首を傾けた際のクロストーク、輝度低下及び色味変化(カラーシフト)を低減でき、使用環境に対して優れた視認性を保つことが可能で、使用環境に対してより耐久性が高い立体映像表示装置とすることができる。

実施例

[0292] 以下に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。

[0293] 実施例1

実施例では、偏光板保護フィルムを、視認側偏光板の視認側をT1、液晶セル側をT2、バックライト側偏光板の液晶セル側をT3、バックライト側をT4と呼称し区別する。

[0294] (セルロースエステル合成)

特開平10-45804号公報、同08-231761号公報に記載の方

法で、表2、表3、及び表4記載のアセチル基置換度を有するセルロースアセテート（表中、CAと呼称）を合成し、その置換度を測定した。具体的には、触媒として硫酸（セルロース100質量部に対し7.8質量部）を添加し、アシル基置換基の原料となるカルボンを添加し40℃でアシル化反応を行った。この時、カルボン酸の種類、量を調整することで置換度を調整した。またアシル化後に40℃で熟成を行った。更にこのセルロースエステルの低分子量成分をアセトンで洗浄し除去した。

[0295] 置換度の測定は、ASTM-D817-96に規定の方法により求めた。

[0296] なお、表2及び表3中CAPと記載されているセルロースエステルは、セルロースアセテートプロピオネートである。CABと記載されているセルロースエステルは、セルロースブチレートである。

[0297] <偏光板保護フィルムT1 101の作製>

<微粒子分散液1>

微粒子（アエロジル R812 日本アエロジル（株）製） 11質量部
エタノール 89質量部

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

[0298] <微粒子添加液1>

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

[0299] メチレンクロライド 99質量部
微粒子分散液1 5質量部

下記組成の主ドープを調製した。まず加圧溶解タンクにメチレンクロライドとエタノールを添加した。溶剤の入った加圧溶解タンクにアセチル基置換度1.90のセルロースアセテートを攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し。これを安積濾紙（株）製の安積濾紙No.

244を使用して濾過し、主ドープを調製した。

[0300] 〈主ドープの組成〉

メチレンクロライド	340質量部
エタノール	64質量部
セルロースアセテート（アセチル基置換度1.90、 $M_w = 200000$ ）	100質量部
糖エステル化合物（例示化合物1-7）	10質量部
エステル化合物（例示化合物2-17）	3質量部
チヌビン928（BASFジャパン製）	0.1質量部
微粒子添加液1	1質量部

以上を密閉されている主溶解釜に投入し、拡販しながら溶解してドープを調整した。次いで、無端ベルト流延装置を用い、ドープを温度33℃、2000mm幅でステンレスベルト支持体上に均一に流延した。ステンレスベルトの温度は30℃に制御した。

[0301] ステンレスベルト支持体上で、流延（キャスト）したフィルム中の残留溶媒量が75%になるまで溶媒を蒸発させ、次いで剥離張力130N/mで、ステンレスベルト支持体上から剥離した。

[0302] 剥離したセルロースアセテートフィルムを剥離後、テンターにより140℃の熱風を当てて、延伸率32%まで拡幅した後、延伸率が30%となるように140℃で60秒間緩和させた。その後テンター搬送からローラ搬送に移行し、更に120℃から150℃で乾燥し巻き取った。

[0303] さらに、特開2009-214441号公報の実施例1に記載の装置（延伸機A：図11）を用い、温度170℃、倍率1.5倍で遅相軸がフィルム長手方向と45°をなすように斜め方向に延伸を行った。

[0304] 次いで、乾燥ゾーンを多数のローラで搬送させながら乾燥を終了させた。乾燥温度は130℃で、搬送張力は100N/mとした。

[0305] 以上のようにして、乾燥膜厚40μm、巻数3000mの偏光板保護フィルム101を得た。得られたフィルムは後述する方法でリターデーションを

測定したところ、 R_o 153 nm、 R_t 110 nmであり $\lambda/4$ 板として機能する偏光板保護フィルムであった。

[0306] <偏光板保護フィルムT1 102～113の作製>

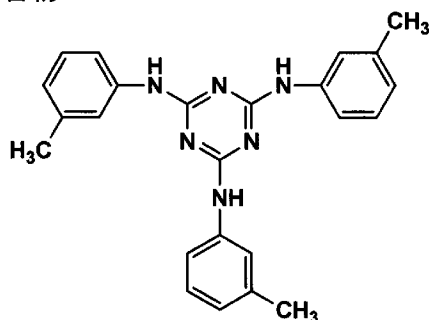
偏光板保護フィルム101の作製において、セルロースアセテートを表2記載のアセチル基置換度を有するセルロースアセテートに変更し、添加剤を下記化合物に変え、膜厚を調整した以外は同様にして、偏光板保護フィルムT1 102～113を作製した。

[0307] なお、表2中延伸方向のMDとはフィルム流延方向への延伸をいい、延伸率は30%となるようにローラの周速差をつけて延伸した。

[0308] また、表2、3中、化合物Aは1, 3, 5-トリアジン環を含むリターデーション上昇剤で下記構造の化合物であり、TPPはトリフェニルホスフェート、BDPはビフェニルジフェニルホスフェートを各々表す。

[0309] [化13]

化合物A



[0310] <偏光板保護フィルムT1 114の作製>

<シクロオレフィンポリマーフィルム(COP)の作製>

窒素雰囲気下、脱水したシクロヘキサン500部に、1-ヘキセン1.2部、ジブチルエーテル0.15部、トリイソブチルアルミニウム0.30部を室温で反応器に入れ混合した後、45℃に保ちながら、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー-3,7-ジエン(ジシクロペンタジエン、以下、DCPと略記)20部、1,4-メタノー-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン(以下、MTFと略記)140部、及び8-メチルーテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカー-3-エン(以下、M

T Dと略記) 40部からなるノルボルネン系モノマー混合物と、六塩化タングステン(0.7%トルエン溶液)40部とを、2時間かけて連続的に添加し重合した。重合溶液にブチルグリシジルエーテル1.06部とイソプロピルアルコール0.52部を加えて重合触媒を不活性化し重合反応を停止させた。

[0311] 次いで、得られた開環重合体を含有する反応溶液100部に対して、シクロヘキサン270部を加え、更に水素化触媒としてニッケル-アルミナ触媒(日揮化学社製)5部を加え、水素により5MPaに加圧して攪拌しながら温度200℃まで加温した後、4時間反応させ、DCP/MTF/MTD開環重合体水素化ポリマーを20%含有する反応溶液を得た。濾過により水素化触媒を除去した後、軟質重合体(クラレ社製;セプトン2002)、及び酸化防止剤(BASFジャパン社製;イルガノックス1010)を、得られた溶液にそれぞれ添加して溶解させた(いずれも重合体100部あたり0.1部)。次いで、溶液から、溶媒であるシクロヘキサン及びその他の揮発成分を、円筒型濃縮乾燥器(日立製作所製)を用いて除去し、水素化ポリマーを熔融状態で押出機からストランド状に押出し、冷却後ペレット化して回収した。重合体中の各ノルボルネン系モノマーの共重合比率を、重合後の溶液中の残留ノルボルネン類組成(ガスクロマトグラフィー法による)から計算したところ、DCP/MTF/MTD=10/70/20でほぼ仕込み組成に等しかった。この開環重合体水素添加物の、重量平均分子量(Mw)は31000、分子量分布(Mw/Mn)は2.5、水素添加率は99.9%、Tgは134℃であった。

[0312] 得られた開環重合体水素添加物のペレットを、空気を流通させた熱風乾燥器を用いて70℃で2時間乾燥して水分を除去した。次いで、前記ペレットを、リップ幅1.6mのコートハンガータイプのTダイを有する短軸押出機(三菱重工業株式会社製:スクリー径90mm、Tダイリップ部材質は炭化タングステン、熔融樹脂との剥離強度44N)を用いて熔融押出成形して厚さ100μmのシクロオレフィンポリマーフィルムを製造した。押出成形

は、クラス10000以下のクリーンルーム内で、溶融樹脂温度240℃、Tダイ温度240℃の成形条件にて行った。得られたシクロオレフィンポリマーフィルムは、前記斜め方向に延伸温度135℃にて1.5倍延伸した。その際フィルムの面内遅相軸とフィルム幅手方向とのなす配向角偏差を±0.4°以内にするように、テンター装置の長さ、クリップ間隔及びクリップの張力を調整した。その後両耳をスリットし、膜厚87μm、幅1.5mに加工してロール状に巻き取り、偏光板保護フィルムT1 114とした。また、巻き取る際にプロテクトフィルムとしてポリエステルフィルムと一緒に巻き取った。

[0313] <偏光板保護フィルムT1 115の作製>

λ/4板であるポリカーボネート樹脂フィルム(PC)として、帝人化成(株)ピュアエースTT-138を用い偏光板保護フィルムT1 115とした。

[0314] <偏光板保護フィルムT2 201の作製>

下記組成の主ドープを調製した。まず加圧溶解タンクにメチレンクロライドとエタノールを添加した。溶剤の入った加圧溶解タンクにアセチル基置換度1.90のセルロースアセテートを攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し。これを安積濾紙(株)製の安積濾紙No. 244を使用して濾過し、主ドープを調製した。

[0315] <主ドープの組成>

メチレンクロライド	340質量部
エタノール	64質量部
セルロースアセテート(アセチル基置換度1.90、 $M_w = 200000$)	100質量部
糖エステル化合物(例示化合物1-7)	10質量部
エステル化合物(例示化合物2-14)	3質量部
微粒子添加液1	1質量部
日本精線(株)製のファインメットNFで上記ドープを作製し次いで濾過	

し、ベルト流延装置を用い、温度 22°C 、 2000 mm 幅でステンレスバンド支持体に均一に流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶剂量が 100% になるまで溶媒を蒸発させ、剥離張力 162 N/m でステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離したセルロースエステルのウェブを 35°C で溶媒を蒸発させ、 1.6 m 幅にスリットし、その後、テンターで幅方向 (TD 方向) に 1.35 倍に延伸しながら、 135°C 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剂量は 10% 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、 120°C 、 130°C の乾燥ゾーンを多数のローラで搬送させながら乾燥を終了させ、フィルム両端に幅 10 mm 高さ $5\text{ }\mu\text{m}$ のナーリング加工を施し、初期張力 220 N/m 、終張力 110 N/m で内径 6 インチコアに巻き取り、膜厚 $45\text{ }\mu\text{m}$ 、巻数は 3000 m である偏光板保護フィルム T2 201 を作製した。

[0316] <偏光板保護フィルム T2 202~206、211~212 の作製>

偏光板保護フィルム T2 201 の作製において、セルロースアセテートを表 3 記載のアセチル基置換度を有するセルロースアセテートに変更し、添加剤及び膜厚を変更した以外は同様にして、偏光板保護フィルム T2 202~206、210~212 を作製した。

[0317] <偏光板保護フィルム T2 207~209 の作製>

下記組成の主ドープを調製した。まず加圧溶解タンクにメチレンクロライドとエタノールを添加した。溶剤の入った加圧溶解タンクにアセチル基置換度 2.50 のセルロースアセテートを攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し。これを安積濾紙 (株) 製の安積濾紙 No. 244 を使用して濾過し、主ドープを調製した。

[0318] <主ドープの組成>

メチレンクロライド	340 質量部
エタノール	64 質量部
セルロースアセテート (アセチル基置換度 2.50 、 $M_w = 250000$)	100 質量部

糖エステル化合物（例示化合物 1 - 7）	15 質量部
SMA 1000P（サートマー社製）	5 質量部
微粒子添加液 1	1 質量部

上記主ドープをミ平均孔径 $3.4 \mu\text{m}$ のろ紙及び平均孔径 $10 \mu\text{m}$ の焼結金属フィルターでろ過し、該主ドープをバンド流延機にて流延した。残留溶剤量が約 30 質量% でバンドから剥ぎ取ったフィルムをテンターにより 140°C の熱風を当てて幅手方向に 30% 延伸して乾燥した。その後テンター搬送からローラ搬送に移行し、さらに 120°C から 150°C で乾燥し、偏光板保護フィルム T2 207 を巻き取った。このときのフィルム厚さは $85 \mu\text{m}$ であった。

[0319] 上記と偏光板保護フィルム T2 207 の作製において、セルロースアセテートのアセチル基置換度、糖エステル化合物、SMA 1000P の添加量、膜厚を変化させた以外は同様にして、表 3 に記載の偏光板保護フィルム T2 208 ~ 209 を作製した。

[0320] <偏光板保護フィルム T2 210、213 の作製>

下記組成の主ドープを調製した。まず加圧溶解タンクにメチレンクロライドとエタノールを添加した。溶剤の入った加圧溶解タンクにアセチル基置換度 2.81 のセルロースアセテートを攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し。これを安積濾紙（株）製の安積濾紙 No. 244 を使用して濾過し、主ドープを調製した。

[0321] <主ドープの組成>

メチレンクロライド	340 質量部
エタノール	64 質量部
セルロースアセテート（アセチル基置換度 2.81、 $M_w = 230000$ ）	100 質量部
リターデーション上昇剤（化合物 A）	13 質量部
TPP	7.8 質量部
BDP	3.9 質量部

微粒子添加液 1

1 質量部

上記主ドープをバンド流延機を用いて流延した。バンドから剥ぎ取ったフィルムを、剥ぎ取りからテンターまでの区間で縦方向に3%延伸し、次いでテンターを用いて幅手方向32%に延伸し、幅方向に緩和させた後にフィルムをテンターから離脱し乾燥させ、膜厚105 μm 、長さ3000mの偏光板保護フィルムT2 210として巻き取った。

[0322] 偏光板保護フィルムT2 210の作製において、セルロースアセテートを総アシル基置換度2.4のセルロースブチレートに変更し、膜厚を60 μm に調整した以外は同様にして、偏光板保護フィルムT2 213を作製した。

[0323] <偏光板保護フィルムT3 301の作製>

1) セルロースアセテート溶液の調製

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液Dを調製した。

[0324] (セルロースアセテート溶液D組成)

セルロースアセテート (アセチル基置換度2.86、 $M_w = 200000$)	100質量部
メチレンクロライド	402質量部
メタノール	60質量部

2) マット剤溶液の調製

平均粒子サイズ16nmのシリカ粒子 (AEROSIL R972、日本アエロジル(株)製) を20質量部、メタノール80質量部を30分間よく攪拌混合してシリカ粒子分散液とした。この分散液を下記の組成物とともに分散機に投入し、さらに30分間以上攪拌して、各成分を溶解し、マット剤溶液を調製した。

[0325] (マット剤溶液組成)

平均粒子サイズ16nmのシリカ粒子分散液	10質量部
メチレンクロライド	76.3質量部

メタノール 3.4 質量部

セルロースアセテート溶液D 10.3 質量部

3) 添加剤溶液の調製

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。光学異方性を低下させる化合物（光学異方性低下剤）及び波長分散調整剤については下記に示すものを用いた。

[0326] (添加剤溶液組成)

下記光学異方性を低下させる化合物 (A-19) 49.3 質量部

下記波長分散調整剤 (化合物UV-102) 7.6 質量部

メチレンクロライド 58.4 質量部

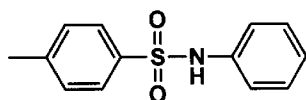
メタノール 8.7 質量部

セルロースアセテート溶液D 12.8 質量部

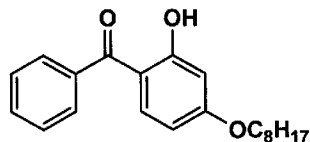
上記セルロースアセテート溶液Dを94.6 質量部、マツト剤溶液を1.3 質量部、添加剤溶液4.1 質量部を、それぞれを濾過後に混合し、バンド流延機を用いて流延した。上記組成で光学異方性を低下させる化合物及び波長分散調整剤のセルロースアセテートに対する質量比はそれぞれ12%、1.8%であった。残留溶剂量30%でフィルムをバンドから剥離し、140℃で40分間乾燥させ、偏光板保護フィルムT3 301を作製した。膜厚は40μmであった。

[0327] [化14]

A-19



UV-102



[0328] <偏光板保護フィルムT3 302の作製>

(無水マレイン酸単位を含むアクリル酸樹脂MA-2の調製)

特開2007-113109号公報の[0049]記載の「耐熱アクリル樹脂」に従い、無水マレイン酸10モル%、スチレン16モル%、メタクリ

ル酸メチル 74 モル%の樹脂を合成した。この T_g は 112°C であった。

[0329] 調製した前記アクリル樹脂を 90°C の真空乾燥機で乾燥して含水率を 0.03% 以下とした後、安定剤（イルガノックス 1010（BASF ジャパン（株）製）0.3 質量% 添加し 230°C において窒素気流中下、ベント付 2 軸混練押出し機を用い、水中に押出しストランド状にした後、裁断し直径 3 mm 長さ 5 mm のペレットを得た。

[0330] ペレットを 90°C の真空乾燥機で乾燥し含水率を 0.03% 以下とした後、1 軸混練押出し機を用い温度 240°C で混練押出した。この後、押し出し機とギアポンプの間に 300 メッシュのスクリーンフィルターを設置した。この後、エアポンプを通過させた後、濾過精度 $7\ \mu\text{m}$ のリーフディスクフィルターを通し、ダイからメルトを押出し、キャストした。

[0331] この後、3 連のキャストローラ上にメルト（溶融樹脂）を押出した。この時、最上流側のキャストローラ（チルローラ）に、所定の面圧でタッチローラを接触させた。タッチローラは特開平 11-235747 号公報の実施例 1 に記載のもの（二重抑えローラと記載のあるもの、但し薄肉金属外筒厚さは 2 mm とした）を用い、 $T_g - 5^{\circ}\text{C}$ で使用した。なお、チルローラを含む 3 連のキャストローラの温度は、タッチローラと接触する最上流側のキャストローラ（第 1 ローラ）を、所定の温度差（キャストローラ温度 - タッチローラ温度）となるようにした。さらに、その次のキャストローラ（第 2 ローラ）は第 1 ローラ 5°C 、その次のキャストローラ（第 3 ローラ）は第 1 ローラ 10°C とした。

[0332] この後、巻き取り直前に両端（全幅の各 5 cm）をトリミングした後、両端に幅 10 mm、高さ $20\ \mu\text{m}$ のナーリングをつけた。また製膜幅 1.5 m とし、製膜速度 30 m/分 で 3000 m 巻き取った。製膜後のフィルムの厚さが $60\ \mu\text{m}$ である偏光板保護フィルム T3 302 を作製した。

[0333] <偏光板保護フィルム T3 303 の作製>

（主ドーパの組成）

アクリル樹脂ダイアナール BR85（三菱レイヨン（株）製、MW950

00)	70質量部
CAP482-20 (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、 $M_w=200000$ イーストマンケミカル(株)製)	30質量部
チヌビン109 (BASFジャパン(株)製)	1質量部
チヌビン171 (BASFジャパン(株)製)	1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
ブタノール	5質量部

上記組成物を、加熱しながら十分に溶解し、ドープを作製した。なお、CAPとはセルロースアセテートプロピオネート樹脂のことである。

[0334] 上記作製したドープを、ベルト流延装置を用い、温度22℃、2000mm幅でステンレスバンド支持体に均一に流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶剂量が100%になるまで溶媒を蒸発させ、剥離張力162N/mでステンレスバンド支持体上から剥離した。

[0335] 剥離したウェブを35℃で溶媒を蒸発させ、1.6m幅にスリットし、その後、テンターで幅方向に1.1倍に延伸しながら、135℃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剂量は10%であった。

[0336] テンターで延伸後130℃で5分間緩和を行った後、120℃、130℃の乾燥ゾーンを多数のローラで搬送させながら乾燥を終了させ、1.5m幅にスリットし、フィルム両端に幅10mm高さ10μmのナーリング加工を施し、巻き取り、膜厚40μm、長さ3000mの偏光板保護フィルムT3303を得た。

[0337] ステンレスバンド支持体の回転速度とテンターの運転速度から算出されるMD方向の延伸倍率は1.1倍であった。

[0338] <偏光板保護フィルムT4 401>

市販のセルロースエステルフィルムとして、コニカミノルタタックKC4

UY（コニカミノルタオプト（株）製）を用い、偏光板保護フィルムT4401とした。上記作製した偏光板保護フィルムT1～T3の構成、及びリターデーション値を以下に示す。

[0339] なお、該偏光板保護フィルムT4401のリターデーションは $R_o : 1 \text{ nm}$ 、 $R_t : 35 \text{ nm}$ であった。

[0340] （リターデーションの測定）

面内方向のリターデーション値 R_o （590）、厚さ方向のリターデーション値 R_t （590）を測定した。

[0341] アッペ屈折率計（4T）を用いてフィルムの平均屈折率を測定した。また、市販のマイクロメーターを用いてフィルムの厚さを測定した。

[0342] 自動複屈折計KOBRA-21ADH（王子計測機器（株）製）を用いて、23℃、55%RHの環境下24時間放置したフィルムにおいて、同環境下、測定波長が590nmにおけるフィルムのリターデーション測定を行った。上述の平均屈折率と膜厚を入力し、面内方向のリターデーション（ R_o ）及び厚さ方向のリターデーション（ R_t ）の値を得た。遅相軸の方向も同時に測定した。

[0343] 式（I）： $R_o(590) = (n_x - n_y) \times d \text{ (nm)}$

式（II）： $R_t(590) = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \text{ (nm)}$

〔上式中、 d は偏光板保護フィルムの厚さ（nm）を表し、 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し、 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し、 n_z は、フィルムの厚さ方向 z における屈折率を表す。各屈折率は、いずれも温度23℃、相対湿度55%RH、測定波長590nmで測定する。〕

[表2]

偏光板保護 フィルムT1 No.	樹脂				膜厚 (μm)	可塑剤 種類	添加量 (質量部)	リターデーション		延伸 方向
	種類	総アシル基 置換度	アセチル基 置換度	プロピオニル基 置換度				Ro (nm)	Rt (nm)	
101	CA	1.9	1.9	—	40	糖エステル(1-7)/ エステル(2-17)	10/3	153	110	斜め
102	CA	2.6	2.6	—	30	糖エステル(1-7)/ エステル(2-17)	10/3	125	75	斜め
103	CA	2.45	2.45	—	50	糖エステル(1-7)/ エステル(2-17)	10/3	133	100	斜め
104	CA	2.45	2.45	—	50	糖エステル(1-7)/ エステル(2-17)	10/3	133	100	斜め
105	CA	2.3	2.3	—	40	糖エステル(1-7)/ エステル(2-17)	10/3	130	95	斜め
106	CA	2.3	2.3	—	40	糖エステル(1-7)/ エステル(2-17)	10/3	130	95	斜め
107	CA	2.3	2.3	—	45	糖エステル(1-7)/ エステル(2-17)	10/3	138	85	MD
108	CA	2.1	2.1	—	45	糖エステル(1-7)/ エステル(2-17)	10/3	138	100	斜め
109	CA	2.75	2.75	—	80	化合物A/ エステル(2-17)	13/3	137	100	斜め
110	CA	2.82	2.82	—	85	化合物A/TPP/BDP	13/7.8/3.9	138	100	斜め
111	CA	2.91	2.91	—	120	化合物A/TPP/BDP	15/7.8/3.9	125	80	斜め
112	CAP	2.46	1.56	0.9	45	糖エステル(1-7)/ エステル(2-17)	10/3	140	85	斜め
113	CA	2.43	2.43	—	45	糖エステル(1-7)/ エステル(2-17)	10/3	141	90	斜め
114	COP				87	—	—	135	85	斜め
115	PC				40	—	—	138	69	—

[0344]

[表3]

偏光板保護 フィルムT2 No.	樹脂					膜厚 (μm)	可塑性		リターデーション		延伸 方向
	種類	総アシル基 置換度	アセチル基 置換度	プロピオニル基 置換度	ブチリル基 置換度		種類	添加量 (質量部)	Ro (nm)	Rt (nm)	
201	CA	1.9	1.9	—	—	45	糖エステル(1-7)/ エステル(2-14)	10/3	55	300	TD
202	CA	2	2	—	—	45	糖エステル(1-7)/ エステル(2-14)	10/3	50	320	TD
203	CA	2.1	2.1	—	—	30	糖エステル(1-7)/ エステル(2-14)	10/3	52	250	TD
204	CA	2.2	2.2	—	—	50	糖エステル(1-7)/ エステル(2-14)	10/3	55	280	TD
205	CA	2.41	2.41	—	—	60	糖エステル(1-7)/ エステル(2-14)	10/3	52	270	TD
206	CA	2.35	2.35	—	—	50	糖エステル(1-7)/ エステル(2-14)	10/3	55	300	TD
207	CA	2.5	2.5	—	—	85	糖エステル(1-7)/ SMA1000P	15/5	55	250	TD
208	CA	2.6	2.6	—	—	90	糖エステル(1-7)/ SMA1000P	15/5	40	220	TD
209	CA	2.7	2.7	—	—	90	糖エステル(1-7)/ SMA1000P	20/10	35	220	TD
210	CA	2.81	2.81	—	—	105	化合物A/TPP/BDP	13/7.8/3.9	60	250	TD
211	CAP	2.51	1.6	0.91	—	60	糖エステル(1-7)/ エステル(2-14)	10/3	60	300	TD
212	CAP	2.4	1.5	0.9	—	60	糖エステル(1-7)/ エステル(2-14)	10/3	45	350	TD
213	CAB	2.4	—	—	2.4	60	化合物A/TPP/BDP	13/7.8/3.9	40	360	TD

[0345]

[表4]

偏光板保護 フィルムT3 No.	樹脂				膜厚 (μm)	可塑剤 種類	リターデーション		延伸方向
	種類	総アシル基 置換度	アセチル基 置換度	プロピオニル基 置換度			Ro (nm)	Rt (nm)	
301	CA	2.86	2.86	—	40	A-19	0.3	3	TD
302	耐熱アクリル	—	—	—	60	イルガノックス1010	2	-2	タッチロール接触
303	BR85/CAP	2.75	0.19	2.56	40	—	0.9	1.3	TD

[0346] <偏光板の作製>

厚さ、 $120\mu\text{m}$ のポリビニルアルコールフィルムを、一軸延伸（温度1

10℃、延伸倍率5倍)した。

[0347] これをヨウ素0.075g、ヨウ化カリウム5g、水100gからなる水溶液に60秒間浸漬し、次いでヨウ化カリウム6g、ホウ酸7.5g、水100gからなる68℃の水溶液に浸漬した。これを水洗、乾燥し、長尺状の偏光子を得た。

[0348] 次いで、下記工程1～5に従って偏光子と前記偏光板保護フィルムT1～T4を表5の組み合わせにて貼合し、視認側偏光板、バックライト側偏光板を作製した。

[0349] 工程1：60℃の2モル/Lの水酸化ナトリウム溶液に90秒間浸漬し、次いで水洗し乾燥して、偏光子と貼合する側を鹼化した偏光板保護フィルムT1～T4を得た。

[0350] 工程2：前記偏光子を固形分2質量%のポリビニルアルコール接着剤槽中に1～2秒浸漬した。

[0351] 工程3：工程2で偏光子に付着した過剰の接着剤を軽く拭き除き、これを工程1で処理した偏光板保護フィルムT1～T4の上にのせて配置した。

[0352] 工程4：工程3で積層した偏光子と偏光板保護フィルムT1～T4を圧力20～30N/cm²、搬送スピードは約2m/分で貼合した。

[0353] 工程5：80℃の乾燥機中に工程4で作製した偏光子と偏光板保護フィルムT1～T4とを貼り合わせた試料を2分間乾燥し、表5に記載の偏光板を作製した。

[0354] <液晶表示装置の作製>

視野角測定を行う液晶パネルを以下のようにして作製し、液晶表示装置としての特性を評価した。

[0355] バックライトにLEDを使用しているSONY製BRAVIA KDL-46HX800のあらかじめ液晶パネルに貼合されていた偏光板を剥がして、上記作製した偏光板をそれぞれ表5の組み合わせで液晶セルのガラス面の両面に貼合した。

[0356] その際、その偏光板の貼合の向きは、あらかじめ貼合されていた偏光板と

同一の方向に吸収軸が向くように行い、それぞれの偏光板に対応する表5記載の液晶表示装置501～531を各々作製した。

[0357] この液晶表示装置の液晶セルは、カラーフィルタと薄膜トランジスタが透明基板の一方に配置されているCOA構造であり、開口率は測定の結果67%である。(図1参照)。

[0358] (3Dメガネ)

SONY製3DメガネTDG-BR100のパネル側に偏光板保護フィルムT1106を貼合した。

[0359] 《評価》

作製した液晶表示装置について、赤色画像の評価、コントラストムラ、及び3D映像視聴時の首を傾けた際のクロストークについて評価した。

[0360] <コントラストムラ>

23℃55%RHの環境で、液晶表示装置のバックライトを1時間連続点灯した後、測定を行った。測定にはELDIM社製EZ-Contrast160Dを用いて、液晶表示装置で白表示と黒表示の表示画面の法線方向からの輝度を測定し、その比を正面コントラストとした。

[0361] 正面コントラスト = (表示装置の法線方向から測定した白表示の輝度) / (表示装置の法線方向から測定した黒表示の輝度)

液晶表示装置の任意の10点の正面コントラストを測定し、以下の基準にて評価した。

[0362] ◎：正面コントラストのばらつきがなく、ムラもない

○：正面コントラストのばらつきが1～5%未満のばらつきであり、ムラが小さい

△：正面コントラストが5～10%未満のばらつきであり、ムラがややある

×：正面コントラストが10%以上のばらつきであり、ムラが大きい

<視野角の評価>

測定機 (EZ-Contrast160D、ELDIM社製) を用いて、

正面コントラスト測定と同様に白と黒を表示させて測定し、斜め $20 \sim 70^\circ$ の範囲でコントラスト50の最小角度を視野角とした。また、全方位で視野角が 80° を超えている場合も 80° と表記した。

[0363] <カラーシフトの評価>

測定機（E Z - C o n t r a s t 1 6 0 D、E L D I M社製）を用いて、黒表示におけるカラーシフトを測定し、C I E 1 9 7 6 U C S色度図の座標（ u_1' , v_1' ）であらわし、表示装置の法線から傾斜角 60° で 360° の測定座標の中で正面方向（ u_2' , v_2' ）と最も座標の距離が遠い値をカラーシフトとした。カラーシフト（ ΔCS ）= $\left((u_1', v_1')^2 + (u_2', v_2')^2 \right)^{1/2}$

カラーシフト（ ΔCS ）を下記基準に従ってレベル評価した。

[0364] ◎：0.040未満

○：0.040以上0.060以下

×：0.060超

<3D映像視聴時の首を傾けた際のクロストークの評価>

$23^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{RH}$ の環境で、液晶表示装置のバックライトを点灯させた直後、3Dメガネをかけて、メガネが 25° 傾いた状態になるよう首を傾けた状態で3D映像を視聴し、クロストークを下記基準で評価した。

[0365] ◎：クロストークが全くない

○：非常に弱いクロストークが見えるが実用上問題はない

△：弱いクロストークが見える

×：クロストークがはっきり見える

以上の評価結果を下記表5に示す。

[0366]

[表5]

液晶 表示装置 No.	液晶表示装置の偏光板構成				評価					備考
	視認側 偏光板		バックライト側 偏光板		コントラスト ムラ	視野角 (°)	カラーシフト		クロス トーク	
							ΔCS	評価		
501	101	205	301	401	◎	70	0.041	○	○	本発明
502	102	205	301	401	◎	65	0.043	○	○	本発明
503	103	205	301	401	◎	60	0.028	◎	◎	本発明
504	104	205	301	401	◎	70	0.034	◎	◎	本発明
505	105	205	301	401	◎	75	0.036	◎	◎	本発明
506	106	205	301	401	◎	75	0.032	◎	◎	本発明
507	107	205	301	401	◎	75	0.039	◎	◎	本発明
508	108	205	301	401	◎	70	0.035	◎	◎	本発明
509	109	201	301	401	○	65	0.042	○	◎	本発明
510	110	202	301	401	○	65	0.048	○	◎	本発明
511	111	203	301	401	○	60	0.045	○	○	本発明
512	112	204	301	401	○	80	0.040	○	◎	本発明
513	113	205	301	401	◎	80	0.035	◎	◎	本発明
514	114	206	301	401	◎	70	0.042	○	○	本発明
515	115	207	301	401	◎	70	0.041	○	○	本発明
516	112	208	301	401	○	75	0.040	○	◎	本発明
517	112	209	301	401	○	75	0.041	○	◎	本発明
518	112	210	301	401	◎	70	0.035	◎	◎	本発明
519	112	211	301	401	◎	70	0.037	◎	◎	本発明
520	112	212	301	401	○	75	0.040	○	◎	本発明
521	112	213	301	401	○	60	0.045	○	◎	本発明
522	112	205	302	401	◎	70	0.055	○	◎	本発明
523	112	205	303	401	◎	80	0.032	◎	◎	本発明
524	112	301	205	401	○	75	0.040	◎	◎	本発明
525	401	401	401	401	×	55	0.068	×	×	比較例
526	401	205	401	401	×	58	0.070	×	×	比較例
527	401	401	301	401	×	55	0.060	○	×	比較例
528	401	205	301	401	×	55	0.058	○	×	比較例
529	112	401	401	401	×	50	0.103	×	×	比較例
530	112	205	401	401	△	55	0.061	×	△	比較例
531	112	401	301	401	×	52	0.095	×	×	比較例

[0367] 表5の記載から、本発明の液晶表示装置の構成であれば、視野角が広く、コントラストムラ、カラーシフト及び首を傾けた際の3D映像視聴時のクロストークの発生が、比較例に対し顕著に改善されることが明かである。

[0368] 実施例2

実施例1で作製した液晶表示装置のバックライト側偏光板の偏光板保護フィルムT4を、輝度向上フィルム（日東電工社製PCF350）に変更した以外は同様にして液晶表示装置を作製し、評価したところ、実施例1で作製した液晶表示装置より正面輝度が1.1倍向上したが、本発明の液晶表示装

置は、実施例 1 のコントラストムラ、カラーシフト及びクロストークに対する改善効果を再現した。

産業上の利用可能性

[0369] 本発明の液晶表示装置は、偏光板保護フィルムに起因するコントラストムラやカラーシフトが目立たず、また首を傾けて映像を観察した際のクロストークの発生がない特性を有し、液晶表示装置や、立体（3D）映像表示装置に好適に利用できる。

符号の説明

- [0370] 1、10 偏光子
2 偏光板保護フィルム T1
3 偏光板保護フィルム T2
4、8 透明基板
5 VAモード型液晶
6 カラーフィルタ
7 薄膜トランジスタ
9 偏光板保護フィルム T3
10 偏光板保護フィルム T4
12 バックライト
13 視認側偏光板
14 バックライト側偏光板
15 液晶セル
DR1 繰出し方向
DR2 巻取り方向
 θ_i 繰出し角度（繰出し方向と巻取り方向のなす角度）
CL, CR 把持具
Wo 延伸前のフィルムの幅
W 延伸後のフィルムの幅
A 液晶シャッタメガネ

A 1、A 4 偏光子

A 2 液晶セル

A 3 $\lambda/4$ 板

B 液晶表示装置（例えばテレビジョン（TV））

C 偏光板

C 1 $\lambda/4$ 板

C 2 偏光子

C 3 偏光板保護フィルム

D 液晶セル

E 偏光板

F バックライト

a 吸収軸

b 遅相軸

請求の範囲

[請求項1]

偏光子が2枚の偏光板保護フィルムで挟まれた構造を有する視認側偏光板、VAモード型液晶セル、及び偏光子が2枚の偏光板保護フィルムで挟まれた構造を有するバックライト側偏光板を視認側からこの順で有する液晶表示装置であって、該視認側偏光板の視認側に位置する偏光板保護フィルムが $\lambda/4$ 板であり、かつ該VAモード型液晶セルを挟んで位置する2枚の偏光板保護フィルムの一方が、下記要件(1)で表される位相差を有するフィルムであり、かつ、もう一方の偏光板保護フィルムが下記要件(2)で表される位相差を有するフィルムであることを特徴とする液晶表示装置。

(1) 下記式(I)により定義される面内方向のリターデーション値 $R_o(590)$ が20~150nmの範囲内であり、かつ下記式(II)により定義される厚さ方向のリターデーション値 $R_t(590)$ が220~400nmの範囲内である。

(2) 下記式(I)により定義される面内方向のリターデーション値 $R_o(590)$ が0~10nmの範囲内であり、かつ下記式(II)により定義される厚さ方向のリターデーション値 $R_t(590)$ が-15~15nmの範囲内である。

$$\text{式(I)} : R_o(590) = (n_x - n_y) \times d \text{ (nm)}$$

$$\text{式(II)} : R_t(590) = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \text{ (nm)}$$

(式中、 $R_o(590)$ は、温度23℃、相対湿度55%RH、測定波長590nmにおけるフィルムの面内方向のリターデーション値を表し、 $R_t(590)$ は温度23℃、相対湿度55%RH、測定波長590nmにおけるフィルムの厚さ方向のリターデーション値を表す。また、 d は偏光板保護フィルムの厚さ(nm)を表す。

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し、 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し、 n_z は、フィルムの厚さ方向 z における屈折率を表す。各屈折率は、いずれも温度 23°C 、相対湿度 $55\% \text{RH}$ 、測定波長 590nm で測定する。)

[請求項2] 前記VAモード型液晶セルを挟んで位置する2枚の偏光板保護フィルムのうち、液晶セルに対して視認側に位置する偏光板保護フィルムが、前記要件(1)を満たすことを特徴とする請求項1に記載の液晶表示装置。

[請求項3] 前記偏光板保護フィルムが、少なくともアセチル基置換度 X が、 $2.0 \leq X < 2.7$ であるセルロースアセテートを含むことを特徴とする請求項2に記載の液晶表示装置。

[請求項4] 前記VAモード型液晶セルを挟んで位置する2枚の偏光板保護フィルムのうち、液晶セルに対してバックライト側に位置する偏光板保護フィルムが、セルロースエステル樹脂とアクリル樹脂を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

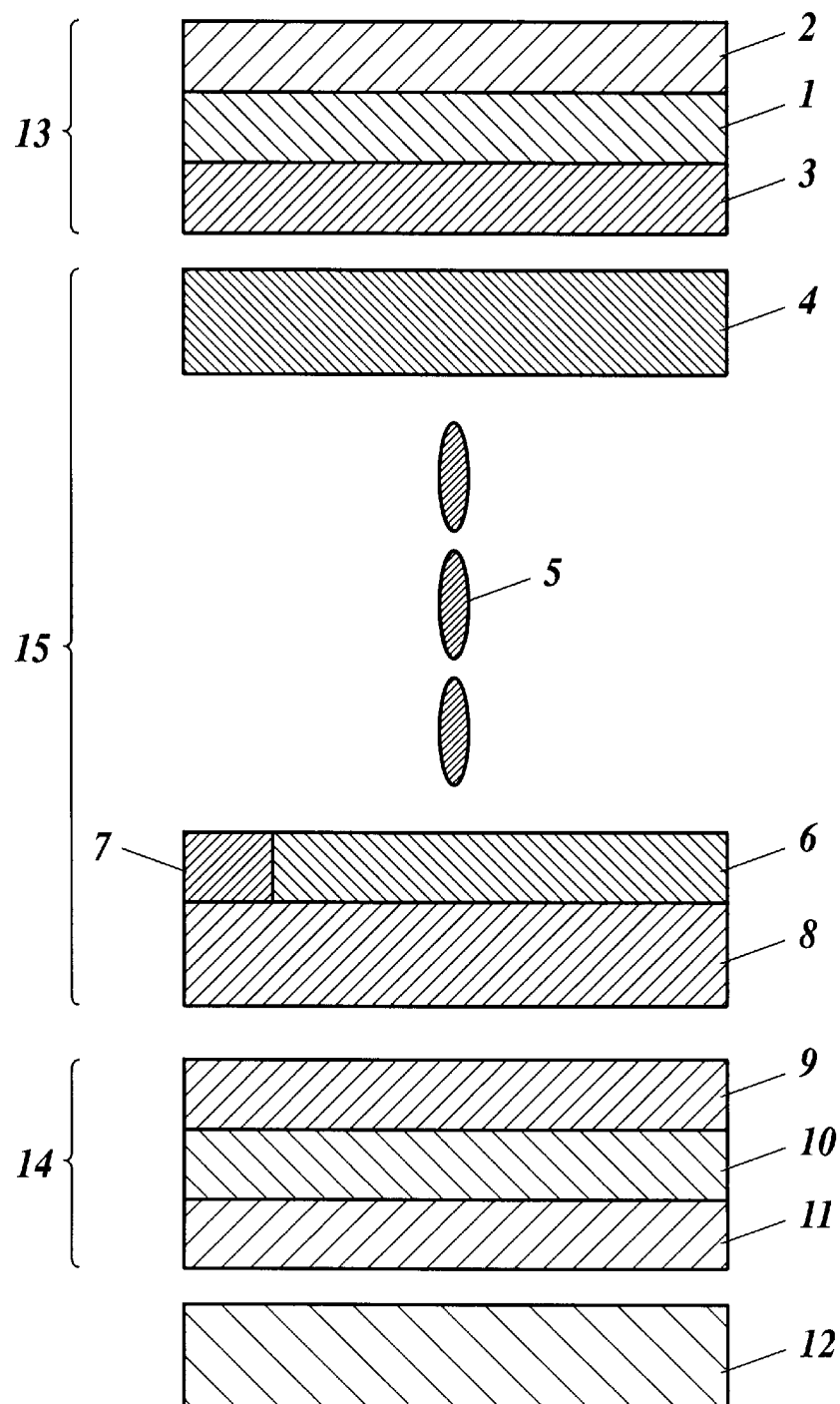
[請求項5] 前記VAモード型液晶セルが、SPVAモード型であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

[請求項6] 前記液晶表示装置の開口率が、 65% 以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

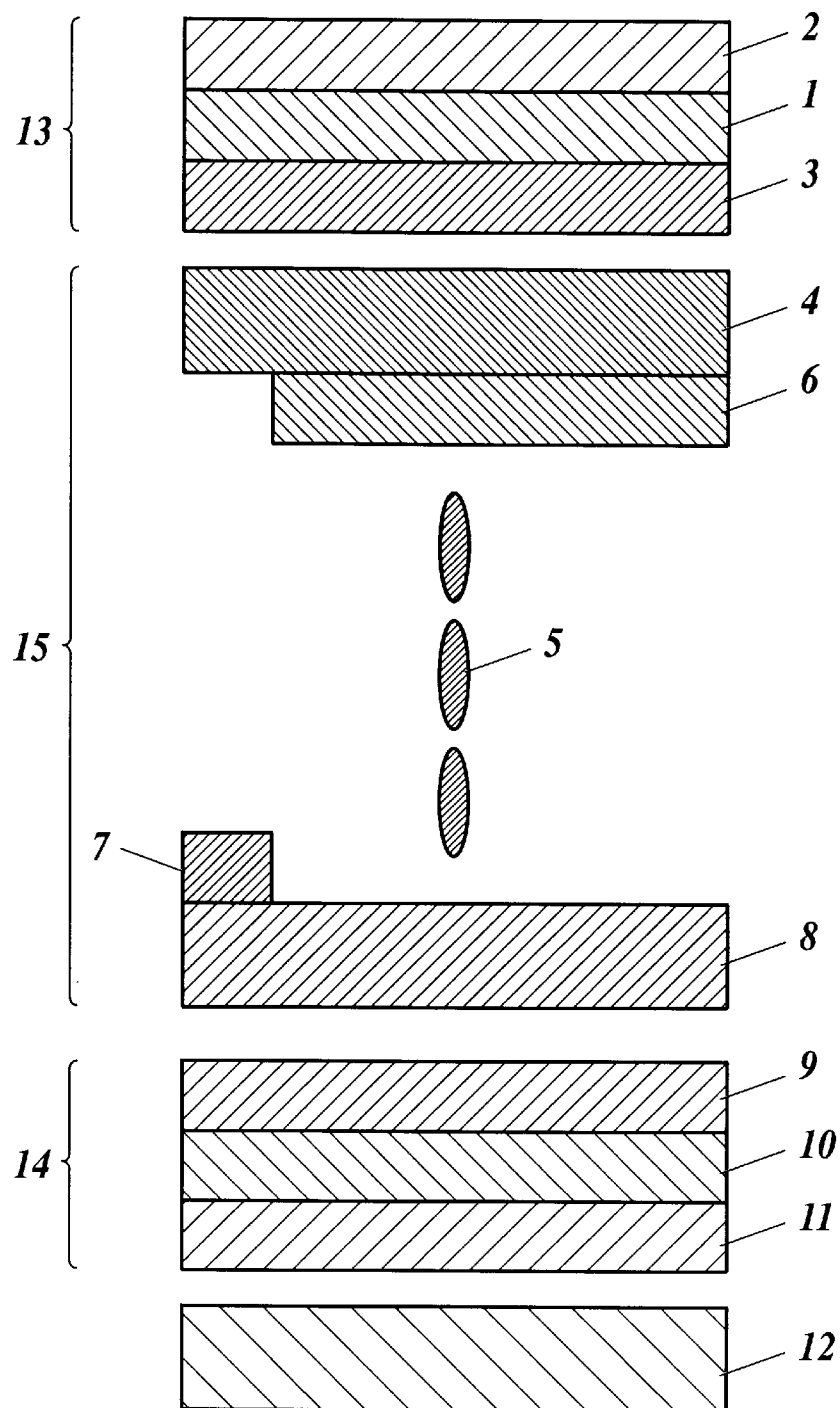
[請求項7] 前記液晶表示装置が、カラーフィルターオンアレイ(COA)構造を有することを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

[請求項8] 前記バックライト側偏光板を構成する2枚の偏光板保護フィルムのうち、バックライト側に位置する偏光板保護フィルムが、輝度向上フィルムであることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

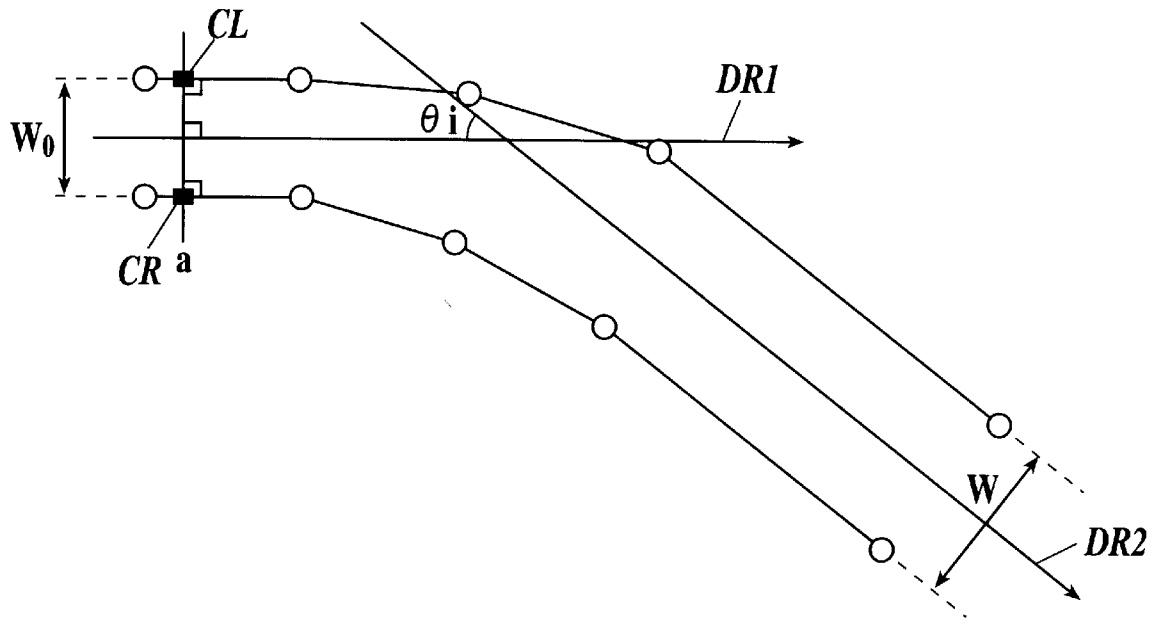
[図1]

FIG.1

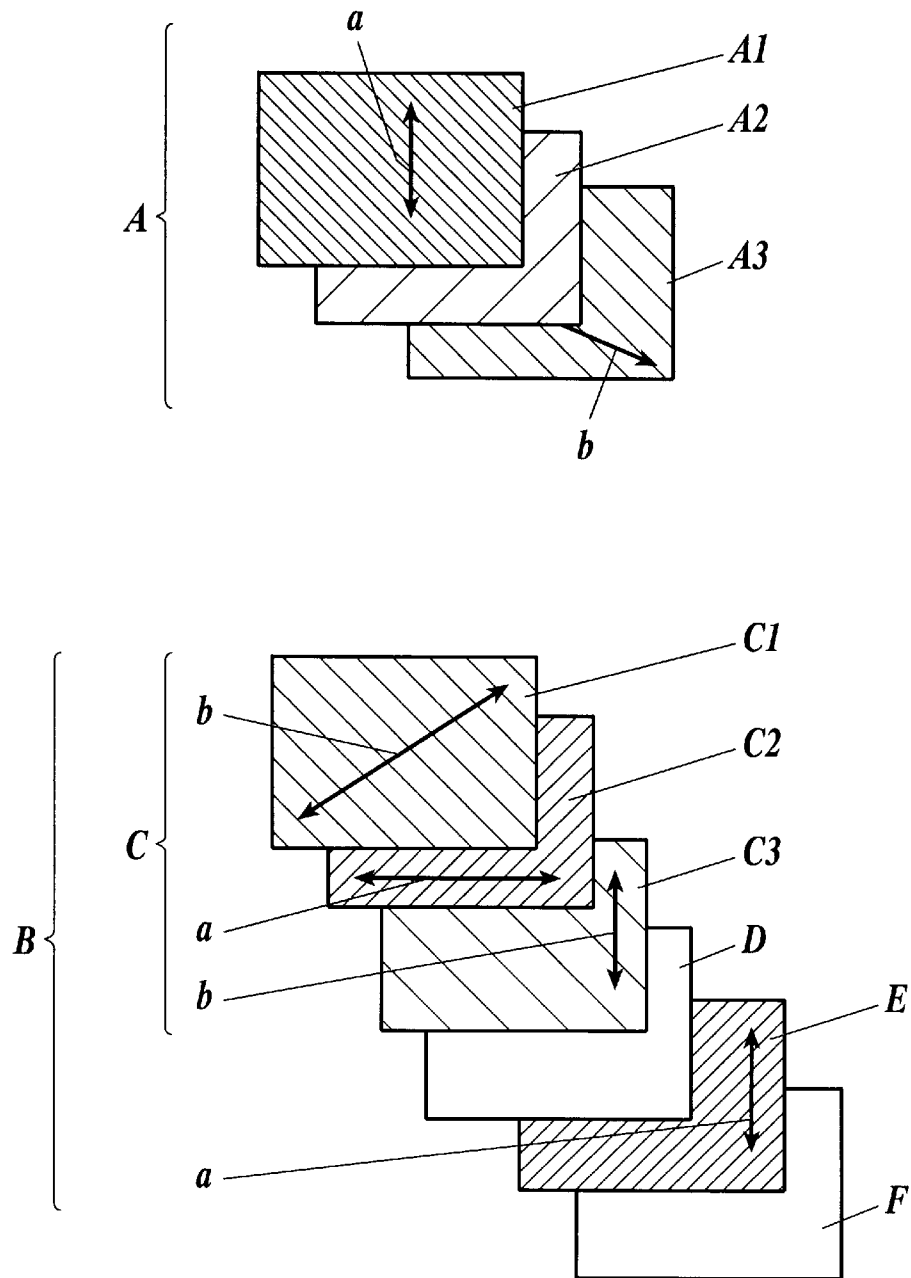
[図2]

FIG.2

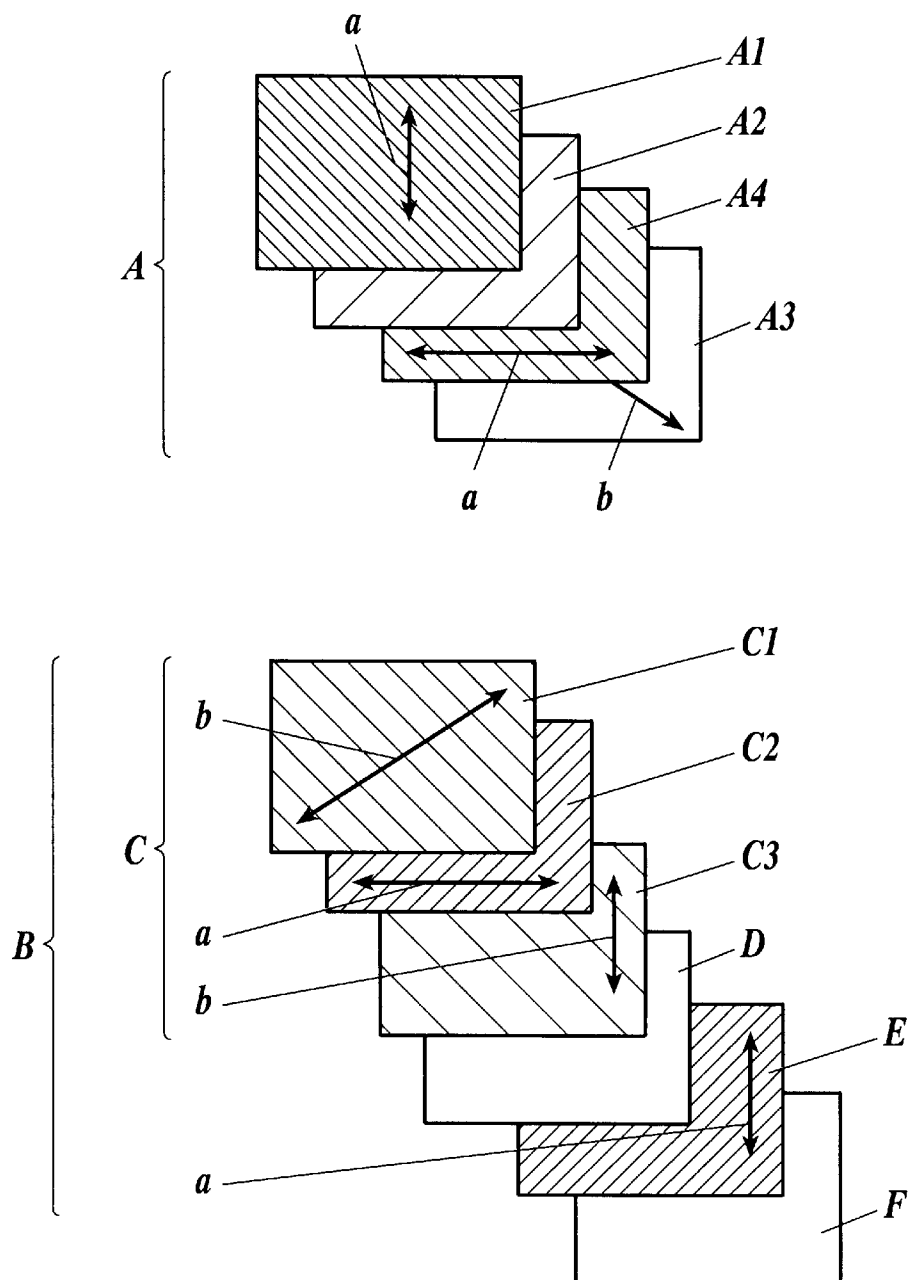
[図3]

FIG.3

[図4]

FIG.4

[図5]

FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057488

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/13363(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, G02B5/30(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)

G02F1/13363, B32B7/02, B32B27/00, G02B5/30, 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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-282424 A (Epson Imaging Devices Corp.), 03 December 2009 (03.12.2009), entire text; fig. 2 & US 2009-290049 A1	1-8
Y	JP 2005-234431 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 02 September 2005 (02.09.2005), claim 1; paragraphs [0077], [0096], [0105] to [0110] (Family: none)	1-8



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
21 May, 2012 (21.05.12)

Date of mailing of the international search report
29 May, 2012 (29.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02F1/13363 (2006.01)i, B32B7/02 (2006.01)i, B32B27/00 (2006.01)i, G02B5/30 (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. G02F1/13363, B32B7/02, B32B27/00, G02B5/30, 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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 2009-282424 A (エプソンイメージングデバイス株式会社) 2009. 12. 03, 全文、図 2 & US 2009-290049 A1	1-8
Y	JP 2005-234431 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2005. 09. 02, 【請求項 1】、【0 0 7 7】、【0 0 9 6】、【0 1 0 5】 - 【0 1 1 0】 (ファミリーなし)	1-8

☐ 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

2 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 5 . 2 0 1 2

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)

小濱 健太

2 L

4 0 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 9 3