

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年1月4日 (04.01.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/000910 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 1/10 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/312283

(22) 国際出願日: 2006年6月20日 (20.06.2006)

(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2005-189682 2005年6月29日 (29.06.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタオプト株式会社 (KONICA MINOLTA OPTO, INC.) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 建部 隆 (TAKEBE, Takashi) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP). 田坂 公志 (TASAKA, Koji) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP). 岡 繁樹 (OKA, Shigeki) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP). 清水

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CELLULOSE ESTER FILM, POLARIZER FOR IN-PLANE SWITCHING DISPLAY EMPLOYING THE SAME, AND IN-PLANE SWITCHING DISPLAY

(54) 発明の名称: セルロースエステルフィルム、それを用いた横電界駆動式表示装置用偏光板及び横電界駆動式表示装置

(57) Abstract: A cellulose ester film containing a polyester represented by the following general formula (1) or (2), characterized in that the in-plane retardation (Ro) and the thickness-direction retardation (Rt) as measured at ordinary temperature and ordinary humidity (23°C, 55% RH) are 0 to 5 nm and -20 to 10 nm, respectively. General formula (1) B₁-(G-A)_m-B₁ (In the formula, B₁ represents a monocarboxylic acid; G represents a dihydric alcohol; A represents a dibasic acid; none of B₁, G, and A contains an aromatic ring; m indicates the number of repetitions; and B₁'s and G's each may be the same or different.) General formula (2) B₂-(A-G)_n-A-B₂ (In the formula, B₂ represents a monohydric alcohol; G represents a dihydric alcohol; A represents a dibasic acid; none of B₂, G, and A contains an aromatic ring; n indicates the number of repetitions; and B₂'s and G's each may be the same or different.)

(57) 要約: 下記一般式(1)または(2)で表されるポリエステルを含有するセルロースエステルフィルムであって、常温常湿(23°C、55%RH)における面内のリターデーション(Ro)が0~5nm、厚み方向のリターデーション(Rt)が-20~10nmであることを特徴とするセルロースエステルフィルム。一般式(1) B₁-(G-A)_m-B₁ (式中、B₁はモノカルボン酸を表し、Gは2価のアルコールを表し、Aは2塩基酸を表す。B₁、G、Aはいずれも芳香環を含まない。mは繰り返し数を表す。複数のB₁およびGは同じでも異なってもよい。) 一般式(2) B₂-(A-G)_n-A-B₂ (式中、B₂はモノアルコールを表し、Gは2価のアルコールを表し、Aは2塩基酸を表す。B₂、G、Aはいずれも芳香環を含まない。nは繰り返し数を表す。複数のB₂およびGは同じでも異なってもよい。)

WO 2007/000910 A1

明 細 書

セルロースエステルフィルム、それを用いた横電界駆動式表示装置用偏光板及び横電界駆動式表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、セルロースエステルフィルム、それを用いた横電界駆動式表示装置用偏光板及び横電界駆動式表示装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、パーソナルコンピューター、ワードプロセッサー、時計や電卓等を使用される液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELは過酷な環境下で使用されることが多くなってきている。従って、これに使用する液晶ディスプレイの偏光板保護フィルム、位相差フィルム、プラズマディスプレイパネル用前面フィルター、有機ELパネル用前面フィルム等の光学フィルムについても、当然過酷な環境下でも特性が変化しないよう、例えば、高温または高湿下で物性的な劣化のないことや寸法安定性に優れていること等の耐久性が要求されている。

[0003] 一方、従来から液晶ディスプレイは、視野角が狭いことが問題とされ、視野角を拡大するため、さまざまな位相差フィルムを用いる方法が提案されている(例えば、特許文献1～5参照)。一般的に、置換度の低いセルロースエステルは、 R_t (厚み方向のリターデーション)が大きく発現することが知られている(特許文献6参照)が、横電界駆動式表示装置において視野角を拡大するためには、 R_t を低減したフィルムが求められていた。

[0004] これら位相差フィルムは、液晶ディスプレイの表示性能(視野角、色味、階調)に強く影響するため、特に長時間使用時の寸法安定性や、リターデーションの安定性に優れていること、さらにはこのフィルムを用いて作成した偏光板の寸法安定性、特に偏光子の吸収軸方向の寸法安定性や偏光板劣化が優れていることが要求される。特許文献7に記載のポリエステルを添加したセルロースエステルフィルムは、寸法安定性に優れているが、偏光板の耐久性が悪く、特許文献8に記載のアクリル系ポリマーを用いたセルロースエステルフィルムは、 R_t は低減するが長時間耐久後の偏光板

劣化が著しく悪い。また偏光板劣化を抑制するために芳香環を含む材料を加えることが一般的に知られているが、芳香環を含む材料を加えるとRtが上昇するという問題があった。

[0005] さらに、長時間耐久処理後の偏光板の寸法変化が大きいと、偏光板と粘着剤、または粘着層を介して接着されている液晶セルとの間に応力が生じ、黒表示時に色が白く抜ける、いわゆるコーナームラと呼ばれる現象が発生する(特許文献9、10参照)。

[0006] 加えて、位相差フィルムは、液晶セルを光学的に補償する機能を有するのみでなく、保護フィルムとして使用環境の変化による平面性等の耐久性にも優れている必要がある。

特許文献1:特開平4-229828号公報

特許文献2:特開平4-258923号公報

特許文献3:特開平6-75116号公報

特許文献4:特開平6-174920号公報

特許文献5:特開平6-222213号公報

特許文献6:特開2002-120244号公報

特許文献7:特開2002-22956号公報

特許文献8:特開2003-12859号公報

特許文献9:特開平5-341124号公報

特許文献10:特開平6-167611号公報

発明の開示

[0007] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、偏光板の寸法安定性、コーナームラ(光漏れ)、平面性に優れ、かつ湿度変動時のリターデーション安定性が高いセルロースエステルフィルム、それを用いた視野角安定性が高い偏光板及びIPS、FFS等の横電界駆動式表示装置を提供することにある。

本発明の上記目呈を達成するための態様の一つは、下記一般式(1)または(2)で表されるポリエステルを含有するセルロースエステルフィルムであって、常温常湿(23℃、55%RH)における面内のリターデーション(Ro)が0~5nm、厚み方向のリターデーション(Rt)が-20~10nmであることを特徴とするセルロースエステルフィルムに

ある。

[0008] 一般式(1) $B_1 - (G - A -)_m G - B_1$

(式中、 B_1 はモノカルボン酸を表し、 G は2価のアルコールを表し、 A は2塩基酸を表す。 B_1 、 G 、 A はいずれも芳香環を含まない。 m は繰り返し数を表す。複数の B_1 および G は同じでも異なってもよい。)

一般式(2) $B_2 - (A - G -)_n A - B_2$

(式中、 B_2 はモノアルコールを表し、 G は2価のアルコールを表し、 A は2塩基酸を表す。 B_2 、 G 、 A はいずれも芳香環を含まない。 n は繰り返し数を表す。複数の B_2 および G は同じでも異なってもよい。)

発明を実施するための最良の形態

[0009] 本発明の上記課題は、以下の構成により達成される。

(1) 下記一般式(1)または(2)で表されるポリエステルを含有するセルロースエステルフィルムであって、常温常湿(23℃、55%RH)における面内のリターデーション(R_o)が0～5nm、厚み方向のリターデーション(R_t)が－20～10nmであることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

[0010] 一般式(1) $B_1 - (G - A -)_m G - B_1$

(式中、 B_1 はモノカルボン酸を表し、 G は2価のアルコールを表し、 A は2塩基酸を表す。 B_1 、 G 、 A はいずれも芳香環を含まない。 m は繰り返し数を表す。複数の B_1 および G は同じでも異なってもよい。)

一般式(2) $B_2 - (A - G -)_n A - B_2$

(式中、 B_2 はモノアルコールを表し、 G は2価のアルコールを表し、 A は2塩基酸を表す。 B_2 、 G 、 A はいずれも芳香環を含まない。 n は繰り返し数を表す。複数の B_2 および G は同じでも異なってもよい。)

(2) 上記一般式(1)で表され、式中、 B_1 は炭素数1～12のモノカルボン酸を表し、 G は炭素数2～12の2価のアルコールを表し、 A は炭素数2～12の2塩基酸を表すポリエステル、または一般式(2)で表され、式中、 B_2 は炭素数1～12のモノアルコールを表し、 G は炭素数2～12の2価のアルコールを表し、 A は炭素数2～12の2塩基酸を表すポリエステルの含有量がセルロースエステルに対して2～30質量%であり、

重量平均分子量(Mw)が20000以下であることを特徴とする上記(1)に記載のセルロースエステルフィルム。

(3) 上記ポリエステルの重量平均分子量(Mw)が10000以下であることを特徴とする上記(2)に記載のセルロースエステルフィルム。

(4) 上記セルロースエステルフィルムが、炭素原子数2～4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をSAとし、プロピオニル基の置換度をSPとした時、 $1.8 \leq SA \leq 2.6$ 、 $0.1 \leq SP \leq 1.2$ であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルム。

(5) アクリル系ポリマーを含有することを特徴とする上記(1)～(4)のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルム。

(6) 前記アクリル系ポリマーが、X(親水基を有するモノマー成分)及びY(親水基を持たないモノマー成分)からなり、X:Y(モル比)が1:1～1:99であり、その含有量がセルロースエステルに対して1～20質量%であることを特徴とする上記(5)に記載のセルロースエステルフィルム。

(7) 膜厚が20～60 μm であることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルム。

(8) 上記(1)～(7)のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムを少なくとも1枚用いることを特徴とする横電界駆動式表示装置用偏光板。

(9) 偏光子としてエチレン変性ポリビニルアルコールを有し、該偏光子の膜厚が5～20 μm である偏光子を有することを特徴とする上記(8)に記載の横電界駆動式表示装置用偏光板。

(10) 上記(8)または(9)に記載の横電界駆動式表示装置用偏光板を用いることを特徴とする横電界駆動式表示装置。

[0011] 本発明者は鋭意検討の結果、前記一般式(1)または(2)で表されるポリエステルを含有するセルロースエステルフィルムであって、常温常湿(23℃、55%RH)における面内のリターデーション(Ro)が0～5nm、厚み方向のリターデーション(Rt)が－20～10nmであるセルロースエステルフィルム、または前記一般式(1)で表され、式中、 B_1 は炭素数1～12のモノカルボン酸を表し、Gは炭素数2～12の2価のアルコール

を表し、Aは炭素数2～12の2塩基酸を表すポリエステル、または一般式(2)で表され、式中、 B_2 は炭素数1～12のモノアルコールを表し、Gは炭素数2～12の2価のアルコールを表し、Aは炭素数2～12の2塩基酸を表すポリエステルを含有するセルロースエステルフィルムであって、その含有量がセルロースエステルに対して2～30質量%であり、重量平均分子量(Mw)が10000以下であって、該セルロースエステルフィルムの常温常湿(23℃、55%RH)における面内のリターデーション(Ro)が0～5nm、厚み方向のリターデーション(Rt)が-20～10nmであるセルロースエステルフィルムにより、寸法安定性、コーナームラ(光漏れ)、平面性に優れ、かつ湿度変動時のリターデーション安定性が高いセルロースエステルフィルムが得られることを見出した。

[0012] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0013] [ポリエステル]

(一般式(1)または(2)で表されるポリエステル)

本発明のセルロースエステルフィルムは前記一般式(1)または(2)で表されるポリエステルを含有することが特徴の1つである。

[0014] 一般式(1)、(2)において、 B_1 はモノカルボン酸成分を表し、 B_2 はモノアルコール成分を表し、Gは2価のアルコール成分を表し、Aは2塩基酸成分を表し、これらによって合成されたことを表す。 B_1 、 B_2 、G、Aはいずれも芳香環を含まないことが特徴である。 m 、 n は繰り返し数を表す。

[0015] B_1 で表さ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等を用いることができる。

[0016] 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。

[0017] 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1～12であることが特に好ましい。酢酸を含有させ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。

[0018] 好ましい脂肪族モノカルボン酸としては蟻酸、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、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

[0019] B_2 で表されるモノアルコール成分としては、特に制限はなく公知のアルコール類を用いることができる。例えば炭素数1～32の直鎖または側鎖を持った脂肪族飽和アルコールまた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であることがさらに好ましく、炭素数1～12であることが特に好ましい。

[0020] Gで表される2価のアルコール成分としては、以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。例えば、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、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ペンチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等を挙げることができるが、これらのうち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-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールが好ましく、さらに、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコールを好ましく用いられる。

[0021] Aで表される2塩基酸(ジカルボン酸)成分としては、脂肪族2塩基酸、脂環式2塩基酸が好ましく、例えば、脂肪族2塩基酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等、特に、脂肪族ジカルボン酸としては炭素原子数4～12もの、これらから選ばれる少なくとも一つのものを使用する。つまり、2種以上の2塩基酸を組み合わせて使用してよい。

[0022] m、nは繰り返し数を表し、1以上で170以下が好ましい。

[0023] (前記一般式(1)で表され、式中、 B_1 は炭素数1～12のモノカルボン酸を表し、Gは炭素数2～12の2価のアルコールを表し、Aは炭素数2～12の2塩基酸を表すポリエステル、または一般式(2)で表され、式中、 B_2 は炭素数1～12のモノアルコールを表し、Gは炭素数2～12の2価のアルコールを表し、Aは炭素数2～12の2塩基酸を表すポリエステル)

本発明のセルロースエステルフィルムは前記上記一般式(1)で表され、式中、 B_1 は炭素数1～12のモノカルボン酸を表し、Gは炭素数2～12の2価のアルコールを表し、Aは炭素数2～12の2塩基酸を表すポリエステル、または一般式(2)で表され、式中、 B_2 は炭素数1～12のモノアルコールを表し、Gは炭素数2～12の2価のアルコールを表し、Aは炭素数2～12の2塩基酸を表すポリエステルを含有することが特徴の1つである。

[0024] 上記一般式(1)において B_1 は炭素数1～12のモノカルボン酸を表し、Gは炭素数2～12の2価のアルコールを表し、Aは炭素数2～12の2塩基酸を表す。また、一般式(2)において B_2 は炭素数1～12のモノアルコールを表し、Gは炭素数2～12の2価のアルコールを表し、Aは炭素数2～12の2塩基酸を表す。 B_1 、 B_2 、G、Aはいずれも芳香環を含まない。 m 、 n は繰り返し数を表す。

[0025] B_1 、 B_2 は、前述の一般式(1)または(2)における B_1 、 B_2 と同義である。

[0026] G、Aは前述の一般式(1)または(2)におけるG、Aの中で炭素数2～12のアルコール成分または2塩基酸成分である。

[0027] ポリエステルの重量平均分子量は20000以下が好ましく、10000以下であることがさらに好ましい。特に重量平均分子量が500～10000のポリエステルは、セルロースエステルとの相溶性が良好で、製膜中において蒸発も揮発も起こらない。

[0028] ポリエステルの重縮合は常法によって行われる。例えば、上記2塩基酸とグリコールの直接反応、上記の2塩基酸またはこれらのアルキルエステル類、例えば2塩基酸のメチルエステルとグリコール類とのポリエステル化反応またはエステル交換反応により熱熔融縮合法か、あるいはこれら酸の酸クロライドとグリコールとの脱ハロゲン化水素反応の何れかの方法により容易に合成し得るが、重量平均分子量がさほど大きくないポリエステルは直接反応によるのが好ましい。低分子量側に分布が高くあるポリエ

ステルはセルロースエステルとの相溶性が非常によく、フィルム形成後、透湿度も小さく、しかも透明性に富んだセルロースエステルフィルムを得ることができる。分子量の調節方法は、特に制限なく従来の方法を使用できる。例えば、重合条件にもよるが、1価の酸または1価のアルコールで分子末端を封鎖する方法により、これらの1価のものの添加する量によりコントロールできる。この場合、1価の酸がポリマーの安定性から好ましい。例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸等を挙げることができるが、重縮合反応中には系外に溜去せず、停止して反応系外にこのような1価の酸を系外に除去するときに溜去し易いものが選ばれるが、これらを混合使用してもよい。また、直接反応の場合には、反応中に溜去してくる水の量により反応を停止するタイミングを計ることによっても重量平均分子量を調節できる。その他、仕込むグリコールまたは2塩基酸のモル数を偏らせることによってもできるし、反応温度をコントロールしても調節できる。

[0029] 本発明に係るポリエステルは、セルロースエステルに対し1～40質量%含有することが好ましく、一般式(1)で表され、式中、 B_1 は炭素数1～12のモノカルボン酸を表し、 G は炭素数2～12の2価のアルコールを表し、 A は炭素数2～12の2塩基酸を表すポリエステル、または一般式(2)で表され、式中、 B_2 は炭素数1～12のモノアルコールを表し、 G は炭素数2～12の2価のアルコールを表し、 A は炭素数2～12の2塩基酸を表すポリエステルは2～30質量%含有することが好ましい。特に5～15質量%含有することが好ましい。

[0030] ポリエステルの添加により、低リタデーション(R_o 、 R_t)フィルムが得られ、このフィルムを用いることにより、高温高湿による劣化の少ない偏光板が得られる。また、この偏光板を用いることにより、高コントラスト、広視野角が長期間維持され、表面の平面性に優れる横電界駆動式表示装置が得られる。

[0031] (アクリル系ポリマー)

本発明のセルロースエステルフィルムは、さらにアクリル系ポリマーを含有することが好ましい。

[0032] アクリル系ポリマーを添加したフィルムを用いることにより、高温高湿による偏光子劣化が大幅に改善された偏光板が得られる。また、この偏光板を用いることにより、高コ

ントラストがさらに長期間維持され、劣悪な環境下においても偏光板寸法変化が著しくよいためコーナームラが発生しない。

[0033] 本発明においてアクリル系ポリマーとは、分子内に芳香環を持たないアクリル酸またはメタクリル酸アルキルエステル等のモノマーから合成されるホモポリマーまたはコポリマーを指す。

[0034] 芳香環を持た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-)、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-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、また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。

[0035] また、前記アクリル系ポリマーがコポリマーの場合は、X(親水基を有するモノマー成分)及びY(親水基を持たないモノマー成分)からなり、X:Y(モル比)が1:1~1:99が好ましく、この範囲外ではフィルムを偏光板にした際に、偏光子劣化が著しく悪化する。また含有量は、セルロースエステルに対して1~20質量%であることが好ましい。

[0036] アクリル系ポリマーの重量平均分子量が500~10,000のものであれば、セルロースエステルとの相溶性が良好で、製膜中において蒸発も揮発も起こらない。特に、アクリル系ポリマーを側鎖に有するアクリル系ポリマーについて、好ましくは500~5,000のものであれば、上記に加え、製膜後のセルロースエステルフィルムの透明性が優れ、透湿度も極めて低く、偏光板用保護フィルムとして優れた性能を示す。

[0037] 上記アクリルポリマーは、特開2003-12859に記載されている方法を参考にして合成することができる。

[0038] (重量平均分子量)

本発明において、ポリエステル、アクリルポリマーの重量平均分子量(Mw)はGPC (Gel Permeation Chromatography)を用いて通常の方法で測定することができる。具体的には、カラム(昭和電工社製、SHODEX-K806-K803)の温度を25℃として、溶離液としてメチレンクロライドを用い、流量を1.0ml/minとし、検出R1、注入量を100 μ l、試料濃度を0.1(質量/容量%)とし、また標準試料としてポリスチレンを用いて行ったものである。

[0039] (薄膜化)

本発明のセルロースエステルフィルムの膜厚は10~200 μ mとすることができるが、さらに20~60 μ mであることが好ましい。このような薄膜化により、湿度などの環境変動によるリタデーション変動が大幅に抑制される。このセルロースエステルフィルムを用いた偏光板を用いることによって、劣悪な環境下においても、高コントラスト、広視野角が維持できる横電界駆動式表示装置を提供することができる。

[0040] (セルロースエステル)

本発明に用いられるセルロースエステルは、炭素数2~22程度のカルボン酸エステルであり、特に炭素数が6以下の低級脂肪酸エステルであることが好ましい。例えば、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートフタレート等や、特開平10-45804号、同8-231761号、米国特許第2,319,052号等に記載されているような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等の混合脂肪酸エステルを用いることができる。上記記載の中でも、特に好ましく用いられるセルロースの低級脂肪酸エステルは、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネートである。これらのセルロースエステルは混合して用いることもできる。

[0041] セルローストリアセテートの場合には、総アシル基置換度(アセチル基置換度)2.7~3.0、より好ましくは2.8~3.0のものが好ましく用いられる。

[0042] セルローストリアセテート以外で好ましいセルロースエステルは、炭素原子数2~4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をSAとし、プロピオニル基の置換度をSPとした時、下記式(I)及び(II)を同時に満たすセルロースエステルであることが好ましい。

式(I) $2.8 \leq SA + SP \leq 3.0$ ($SA + SP =$ 総アシル基置換度)

式(II) $0 \leq SA \leq 3.0$

例えば ($SA = 0.46$, $SP = 2.52$), ($SA = 1.9$, $SP = 1.0$), ($SA = 1.9$, $SP = 1.08$) 等のセルロースエステルが好ましく、中でも $1.8 \leq SA \leq 2.6$, $0.1 \leq SP \leq 1.2$ のセルロースアセテートプロピオネートがより好ましい。アシル基で置換されていない部分は通常水酸基として存在している。これらは公知の方法で合成することができる。

[0043] これらアシル基置換度は、ASTM-D817-96に規定の方法に準じて測定することができる。

[0044] 本発明に用いられるセルロースエステルの分子量は、数平均分子量(Mn)で60000~2000000のものが好ましく用いられる。100000~200000のものがさらに好ましく、150000~200000が特に好ましい。

[0045] また、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比、 Mw/Mn は、1.4~3.0の範囲であることが好ましく、より好ましくは1.7~2.2の範囲である。

[0046] セルロースエステルの平均分子量及び分子量分布は、高速液体クロマトグラフィーを用いて公知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、重量平均分子量を算出し、その比(Mw/Mn)を計算することができる。

[0047] 測定条件は以下の通りである。溶媒: メチレンクロライドカラム: Shodex K 806, 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) $Mw = 1000000 \sim 500$ 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。

[0048] セルロースエステルは綿花リンター、木材パルプ、ケナフ等を原料として合成されたセルロースエステルを単独あるいは混合して用いることができる。特に綿花リンター(以下、単にリンターとすることがある)、木材パルプから合成されたセルロースエステルを単独あるいは混合して用いることが好ましい。

- [0049] また、これらから得られたセルロースエステルはそれぞれ任意の割合で混合使用することができる。これらのセルロースエステルは、セルロース原料を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常法により反応させて得ることができる。
- [0050] アセチルセルロースの場合、酢化率を上げようとすれば、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等が起こり、好ましくない結果をもたらす。従って、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ある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。ポリマーの分解は進むにつれ、分子量分布が広がってゆくので、セルロースエステルの場合にも、分解の度合いは通常用いられる重量平均分子量(Mw)／数平均分子量(Mn)の値で規定できる。即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を行わせしめ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(Mw)／数平均分子量(Mn)の値を用いることができる。
- [0051] セルロースエステル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花リントー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Mnが92000、Mwが156000、Mw／Mnは1.7であった。同様にセルロースエステルのエステル化条件（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、Mw／Mn比の異なるセルロースエステルを合成することができる。

[0052] なお、合成されたセルロースエステルは、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の成分を濾過で取り除くことも好ましく行われる。

[0053] また、混酸セルロースエステルの場合には、特開平10-45804号公報に記載の方法で反応して得ることができる。アシル基の置換度の測定方法はASTM-D817-96の規定に準じて測定することができる。

[0054] また、セルロースエステルは、セルロースエステル中の微量金属成分によっても影響を受ける。これらは製造工程で使われる水に関係していると考えられるが、不溶性の核となり得るような成分は少ない方が好ましく、鉄、カルシウム、マグネシウム等の金属イオンは、有機の酸性基を含んでいる可能性のあるポリマー分解物等と塩形成することにより不溶物を形成する場合があります、少ないことが好ましい。鉄(Fe)成分については、1ppm以下であることが好ましい。カルシウム(Ca)成分については、地下水や河川の水等に多く含まれ、これが多いと硬水となり、飲料水としても不適當であるが、カルボン酸や、スルホン酸等の酸性成分と、また多くの配位子と配位化合物即ち、錯体を形成しやすく、多くの不溶なカルシウムに由来するスカム(不溶性の澱、濁り)を形成する。

[0055] カルシウム(Ca)成分は60ppm以下、好ましくは0~30ppmである。マグネシウム(Mg)成分については、やはり多過ぎると不溶分を生ずるため、0~70ppmであることが好ましく、特に0~20ppmであることが好ましい。鉄(Fe)分の含量、カルシウム(Ca)分含量、マグネシウム(Mg)分含量等の金属成分は、絶乾したセルロースエステルをマイクロダイジェスト湿式分解装置(硫酸分解)、アルカリ溶融で前処理を行った後、ICP-AES(誘導結合プラズマ発光分光分析装置)を用いて分析を行うことによって求めることができる。

[0056] (可塑剤)

本発明のセルロースエステルには、さらに可塑剤を含有させることができる。

[0057] 本発明のセルロースエステルフィルムに用いることのできる可塑剤としては特に限定されないが、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、グリコレート系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、多価アルコールエステル系可塑剤、多価カルボン酸系可塑剤等が使用でき

るが、好ましくは、多価アルコールエステル可塑剤、クエン酸エステル可塑剤から選択される少なくとも1種の可塑剤を含有させることができる。

[0058] 多価アルコールエステル系可塑剤は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る可塑剤である。好ましくは2～20価の脂肪族多価アルコールエステルである。

[0059] 本発明に用いられる多価アルコールは次の一般式(3)で表される。

[0060] 一般式(3) $R_1 - (OH)_n$

ただし、 R_1 はn価の有機基、nは2以上の正の整数、OH基はアルコール性、及び／またはフェノール性水酸基を表す。

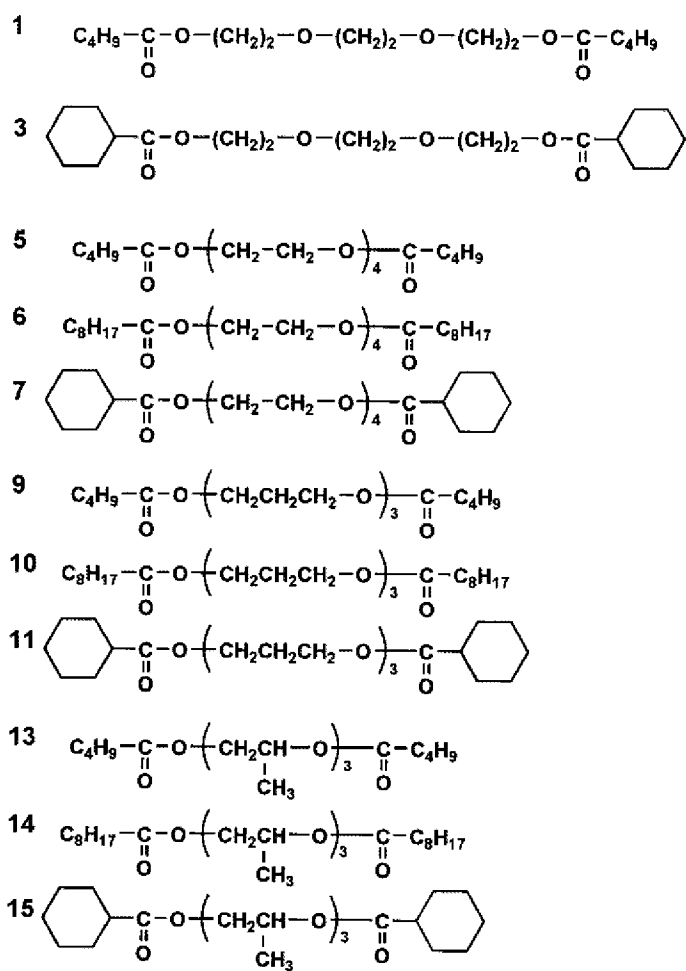
[0061] 好ましい多価アルコールの例としては、例えば以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。アドニトール、アラビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジブチレングリコール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ヘキサントリオール、ガラクトール、マンニトール、3-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、キシリトール等を挙げることができる。特に、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、ソルビトール、トリメチロールプロパン、キシリトールが好ましい。

[0062] 本発明の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、特に脂肪族モノカルボン酸が好ましい。

[0063] 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。

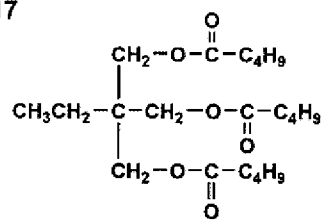
[0064] 脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数1～32の直鎖または側鎖を有する脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数は1～20であることがさらに好ましく、1～12であることが特に好ましい。酢酸を含有させるとセルロースエステルとの相溶性が増すため好ましく、酢酸と他のモノカルボン酸を混合して用いることも好ましい。

- [0065] 好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、蟻酸、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、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。
- [0066] 多価アルコールエステル分子量は特に制限はないが、300～1500であることが好ましく、350～750であることがさらに好ましい。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。
- [0067] 多価アルコールエステルに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。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基のままで残してもよい。
- [0068] 以下に、多価アルコールエステルの具体的化合物を例示する。
- [0069] [化1]

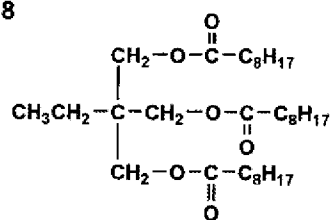


[0070] [化2]

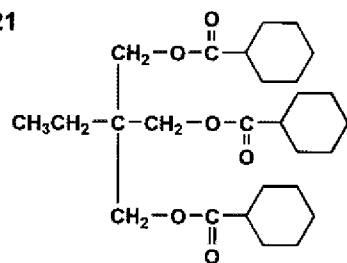
17



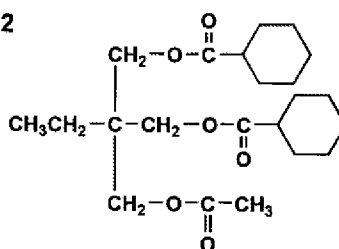
18



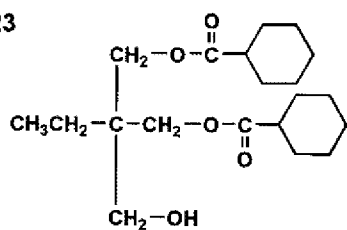
21



22

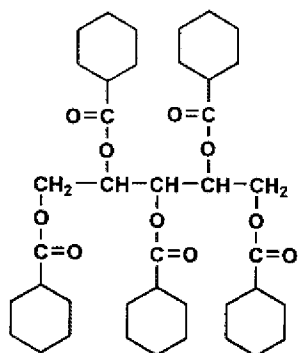


23

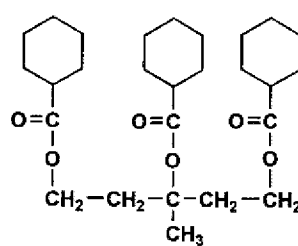


[0071] [化3]

25

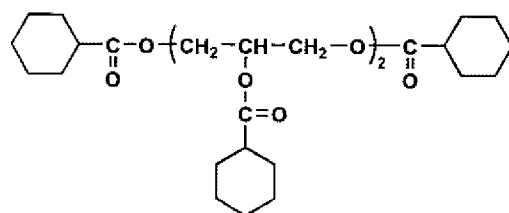


28



[0072] [化4]

30



- [0073] クエン酸エステル系可塑剤としては、特に限定されず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。
- [0074] またクエン酸エステル化合物のフィルム中の含有量は1～30質量%が好ましく、特に2～20質量%が好ましい。
- [0075] 他の可塑剤としては、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、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。
- [0076] 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等が挙げられる。
- [0077] 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。
- [0078] 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。
- [0079] (紫外線吸収剤)
- 本発明のセルロースエステルには、紫外線吸収剤を含有させることができる。紫外線吸収剤としては、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。
- [0080] 本発明に好ましく用いられる紫外線吸収剤の具体例としては、例えばオキシベンゾ

フェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、トリアジン系化合物、ニッケル錯塩系化合物等が挙げられる。

- [0081] 以下に本発明に有用な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。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

また本発明に有用な紫外線吸収剤の一つである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。UV-8 :2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン UV-9 :2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン UV-10:2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン UV-11: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)

また、本発明のセルロースエステルフィルムの紫外線吸収剤として、1, 3, 5-トリアジン環を有する化合物を用いることもできる。

- [0082] 中でも、特開2001-235621の一般式(I)で示されているトリアジン系化合物も本発明に係るセルロースエステルフィルムに好ましく用いられる。
- [0083] 本発明に係るセルロースエステル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。
- [0084] 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。
- [0085] 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。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。

[0086] 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、セルロースエステルフィルムに対して0.1～4.0質量%が好ましく、0.6～2.0質量%がさらに好ましい。

[0087] (微粒子)

本発明のセルロースエステルフィルムには、微粒子を含有することが好ましい。

[0088] 本発明に使用される微粒子としては、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、特に好ましくは二酸化珪素である。

[0089] 微粒子の一次粒子の平均径は1～200nmが好ましく、5～50nmがさらに好ましく、特に7～20nmが好ましい。これらは主に粒径0.05～0.3 μ mの2次凝集体として含有されることが好ましい。セルロースエステルフィルム中のこれらの微粒子の含有量は0.01～1質量%であることが好ましく、特に0.1～0.5質量%が好ましい。共流延法による多層構成のセルロースエステルフィルムの場合は、表面層にこれらの微粒子を含有することが好ましい。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] これらの中でもアエロジル200V、アエロジルR972Vがセルロースエステルフィルムの濁度を低く保ちながら、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。

[0094] (染料)

本発明のセルロースエステルフィルムには、色味調整のため染料を添加することもできる。例えば、フィルムの黄色味を抑えるために青色染料を添加してもよい。好ましい染料としてはアンスラキノン系染料が挙げられる。

[0095] アンスラキノン系染料は、アンスラキノンの1位から8位迄の任意の位置に任意の置換基を有することができる。好ましい置換基としてはアニリノ基、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、または水素原子が挙げられる。特に特開2001-154017記載の青色染料、特にアントラキノン系染料を含有することが好ましい。

[0096] 上記各種添加剤は製膜前のセルロースエステル含有溶液であるドープにバッチ添加してもよいし、添加剤溶解液を別途用意してインライン添加してもよい。

[0097] 添加剤溶解液をインライン添加する場合は、ドープとの混合性をよくするため、少量のセルロースエステルを溶解するのが好ましい。好ましいセルロースエステルの量は、溶剤100質量部に対して1~10質量部で、より好ましくは、3~5質量部である。

[0098] 本発明においてインライン添加、混合を行うためには、例えば、スタチックミキサー(東レエンジニアリング製)、SWJ(東レ静止型管内混合器 Hi-Mixer)等のインラインミキサー等が好ましく用いられる。

[0099] (セルロースエステルフィルムの製造方法)

次に、本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法について説明する。

[0100] 本発明のセルロースエステルフィルムの製造は、本発明に係るポリエステル、セルロースエステル、及び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、延伸または幅保持する工程、乾燥する工程、仕上がったフィルムを巻き取る工程により行われる。

[0101] 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濃度の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。

[0102] 本発明の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60～98質量%であり、貧溶剤が2～40質量%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、単独で膨潤するかまた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、例えばアセトンを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。

[0103] 本発明に用いられる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または酢酸メチルが挙げられる。

[0104] また、本発明に用いられる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。

[0105] 好ましい溶媒組成としては、メチレンクロライド80～95質量%、エタノール5～20質量%、あるいは酢酸メチル60～95質量%、エタノール5～40質量%の組み合わせが挙げられる。また、ドープ中には水が0.01～2質量%含有していることも好ましい。

[0106] 上記記載のドープを調製する時の、セルロースエステルの溶解方法としては、一般的な方法を用いることができる。加熱と加圧を組み合わせると常圧における沸点以上に加熱できる。溶剤の常圧での沸点以上でかつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら攪拌溶解すると、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生

を防止するため好ましい。また、セルロースエステルを貧溶剤と混合して湿潤あるいは膨潤させた後、さら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。

[0107] 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。

[0108] 溶剤を添加しての加熱温度は、高い方がセルロースエステルの溶解性の観点から好ましいが、加熱温度が高過ぎると必要とされる圧力が大きくなり生産性が悪くなる。好ましい加熱温度は45～120℃であり、60～110℃がより好ましく、70℃～105℃がさらに好ましい。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。

[0109] 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等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。

[0110] 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0.008mm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。

[0111] 濾材の材質は特に制限はなく、通常 of 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。

[0112] 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エステルフィルムを置き、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0.01mm以上である輝点数が200個/cm²以下であることが好ましい。より好ましくは100個/cm²以下であり、さらに好ましくは50個/m²以下であり、さらに好ましくは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。

[0113] ドープの濾過は通常の方法で行うことができるが、溶剤の常圧での沸点以上で、かつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら濾過する方法が、濾過前

後の濾圧の差(差圧という)の上昇が小さく、好ましい。好ましい温度は45～120℃であり、45～70℃がより好ましく、45～55℃であることがさらに好ましい。

[0114] 濾圧は小さい方が好ましい。濾圧は1.6MPa以下であることが好ましく、1.2MPa以下であることがより好ましく、1.0MPa以下であることがさらに好ましい。

[0115] ここで、ドープの流延について説明する。

[0116] 流延(キャスト)工程における金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススティールベルトもしくは鋳物で表面をメッキ仕上げたドラムが好ましく用いられる。キャストの幅は1～4mとすることができる。流延工程の金属支持体の表面温度は－50℃～溶剤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。支持体温度は使用する溶媒によって異なるが、0～70℃が好ましく、5～40℃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。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。

[0117] セルロースエステル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。

[0118] 本発明においては、残留溶媒量は下記式で定義される。

[0119] 残留溶媒量(質量%) = $\{(M - N) / N\} \times 100$

なお、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。

[0120] また、セルロースエステル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、最終的に残留溶媒量を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。

[0121] その際、前述したようにテンター方式やロール乾燥方式(上下に配置した多数のロールにウェブを交互に通し乾燥させる方式)でウェブを搬送させながら乾燥する方式を併用することが好ましい。これら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、加熱ロール、等で行うことができるが、簡便さの点で熱風で行うことが好ましい。ウェブの乾燥工程における乾燥温度は40～180℃で段階的に高くしていくことが好ましいが、本発明の効果をj得る上では比較的高温での乾燥が好ましく、100～150℃の範囲で行うことが寸法安定性をよくするために特に好ましい。

[0122] 本発明のセルロースエステルフィルムは、少なくとも一方向に対して1.00～2倍延伸することが好ましく、金属支持体より剥離した直後のウェブの残留溶剤量の多いところで搬送方向(縦方向)に延伸し、さら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幅方向(横方向)に延伸(2軸延伸)を行うことが特に好ましい。

[0123] 縦方向、横方向ともに好ましい延伸倍率は1.01～1.5倍であり、1.01～1.3倍が好ましく、特に好ましくは1.01～1.1倍である。

[0124] 延伸倍率が1.01～1.3倍以内であると平面性に優れ、へイズも低いため好ましい。

[0125] 剥離直後に縦方向に延伸するために、剥離張力を210N/m以上で剥離することが好ましく、特に好ましくは220～300N/mである。

[0126] 本発明に係るセルロースエステルフィルムの長さは1000～6000mの長尺フィルムが好ましく用いられる。また、フィルム幅は1.4～4mの範囲が好ましく、幅手両端部には膜厚に対して10～25%の高さのナーリング部が設けられていることが好ましい。

[0127] 〈物性〉

本発明に係るセルロースエステルフィルムの透湿度は、40℃、90%RHで850g/m²・24h以下であることが好ましく、さらに好ましくは20～800g/m²・24hであり、20～750g/m²・24hであることが特に好ましい。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。

[0128] 本発明に係るセルロースエステル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。

- [0129] 本発明に係るセルロースエステル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。
- [0130] 本発明に係るセルロースエステル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。
- [0131] 本発明に係るセルロースエステルフィルムの弾性率は3000～6000MPaであることが好ましい。
- [0132] 本発明に係るセルロースエステルフィルムの60℃90%RH、500時間処理後における質量変化は1%未満であることが好ましい。
- [0133] 本発明に係るセルロースエステルフィルムは、常温常湿(23℃、55%RH)における面内のリターデーション(Ro)が0～5nm、厚み方向のリターデーション(Rt)が－20～10nmである。
- [0134] リターデーション値(Ro)、(Rt)は以下の式によって求めることができる。
- [0135]
$$Ro = (n_x - n_y) \times d$$
$$Rt = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$
ここにおいて、dはフィルムの厚み(nm)、屈折率 n_x (フィルムの面内の最大の屈折率、遅相軸方向の屈折率ともいう)、 n_y (フィルム面内で遅相軸に直交する方向の屈折率)、 n_z (厚み方向におけるフィルムの屈折率)である。
- [0136] なお、リターデーション値(Ro)、(Rt)は自動複屈折率計を用いて測定することができる。例えば、KOBRA-21ADH(王子計測機器(株))を用いて、23℃、55%RHの環境下で、波長が590nmで求めることができる。
- [0137] また、遅相軸はフィルムの幅手方向±1°もしくは長尺方向±1°にあることが好ましい。
- [0138] また、本発明のセルロースエステルフィルムは偏光板保護フィルムとして好ましく用いられる。偏光板保護フィルムは視認側に好ましく配置されるフィルムであり、少なくとも一方の面に下記機能性層を設けることが好ましい。
- [0139] (ハードコート層)
- 本発明に用いられる透明保護フィルム(偏光板保護フィルム)に機能性層としてハードコート層が設けられていることが好ましい。

- [0140] 本発明に用いられるハードコート層は、少なくとも偏光板保護フィルム的一方の面に設けられる。本発明の偏光板保護フィルムは、該ハードコート層上に、反射防止層（高屈折率層、低屈折率層等）が設けられ反射防止フィルムを構成することが好ましい。
- [0141] ハードコート層としては、活性線硬化樹脂層が好ましく用いられる。
- [0142] 活性線硬化樹脂層とは紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応等を経て硬化する樹脂を主たる成分とする層をいう。活性線硬化樹脂としては、エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーを含む成分が好ましく用いられ、紫外線や電子線のような活性線を照射することによって硬化させてハードコート層が形成される。活性線硬化樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂等が代表的なものとして挙げられるが、紫外線照射によって硬化する樹脂が好ましい。
- [0143] 紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型ウレタンアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、または紫外線硬化型エポキシ樹脂等が好ましく用いられる。
- [0144] 紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、またはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることができる。例えば、特開昭59-151110号に記載のものをを用いることができる。
- [0145] 例えば、ユニディック17-806（大日本インキ（株）製）100部とコロネートL（日本ポリウレタン（株）製）1部との混合物等が好ましく用いられる。
- [0146] 紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂としては、一般にポリエステルポリオールに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシアクリレート系のモノマーを反応させると容易に形成されるものを挙げることができ、特開昭59-151112号に記載のものをを用いることができる。

- [0147] 紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂の具体例としては、エポキシアクリレートをオリゴマーとし、これに反応性希釈剤、光反応開始剤を添加し、反応させて生成するものを挙げることができ、特開平1-105738号に記載のものを用いることができる。
- [0148] 紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げることができる。
- [0149] これら紫外線硬化性樹脂の光反応開始剤としては、具体的には、ベンゾイン及びその誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることができる。光増感剤と共に使用してもよい。上記光反応開始剤も光増感剤として使用できる。また、エポキシアクリレート系の光反応開始剤の使用の際、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルホスフィン等の増感剤を用いることができる。紫外線硬化樹脂組成物に用いられる光反応開始剤また光増感剤は該組成物100質量部に対して0.1~15質量部であり、好ましくは1~10質量部である。
- [0150] 樹脂モノマーとしては、例えば、不飽和二重結合が一つのモノマーとして、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、酢酸ビニル、スチレン等の一般的なモノマーを挙げることができる。また不飽和二重結合を二つ以上持つモノマーとして、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、1,4-シクロヘキシルジメチルアジアクリレート、前出のトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリルエステル等を挙げることができる。
- [0151] 本発明において使用し得る紫外線硬化樹脂の市販品としては、アデカオプトマーKR・BYシリーズ:KR-400、KR-410、KR-550、KR-566、KR-567、BY-320B(旭電化(株)製);コーエイハードA-101-KK、A-101-WS、C-302

、C-401-N、C-501、M-101、M-102、T-102、D-102、NS-101、F
T-102Q8、MAG-1-P20、AG-106、M-101-C(広栄化学(株)製)；セイ
カビームPHC2210(S)、PHC X-9(K-3)、PHC2213、DP-10、DP-20、
DP-30、P1000、P1100、P1200、P1300、P1400、P1500、P1600、SCR90
0(大日精化工業(株)製)；KRM7033、KRM7039、KRM7130、KRM7131、U
VECRYL29201、UVECRYL29202(ダイセル・ユーシービー(株)製)；RC-50
15、RC-5016、RC-5020、RC-5031、RC-5100、RC-5102、RC-512
0、RC-5122、RC-5152、RC-5171、RC-5180、RC-5181(大日本インキ
化学工業(株)製)；オーレックスNo. 340クリヤ(中国塗料(株)製)；サンラッドH-60
1、RC-750、RC-700、RC-600、RC-500、RC-611、RC-612(三洋化
成工業(株)製)；SP-1509、SP-1507(昭和高分子(株)製)；RCC-15C(グレ
ース・ジャパン(株)製)、アロニックスM-6100、M-8030、M-8060(東亜合成(株)製)等を適宜選択して利用できる。

[0152] また、具体的化合物例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチ
ロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリ
トールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペ
ンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げることができる。

[0153] これらの活性線硬化樹脂層はグラビアコーター、ディップコーター、リバースコータ
ー、ワイヤーバーコーター、ダイコーター、インクジェット法等公知の方法で塗設する
ことができる。

[0154] 紫外線硬化性樹脂を光硬化反応により硬化させ、硬化皮膜層を形成するための光
源としては、紫外線を発生する光源であれば制限なく使用できる。例えば、低圧水銀
灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドラン
プ、キセノンランプ等を用いることができる。これらの光源は空冷若しくは水冷方式の
ものが好ましく用いられる。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、活性線
の照射量は好ましくは、 $5\sim 150\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり、特に好ましくは $20\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$
である。

[0155] また照射部には窒素パージにより酸素濃度を0.01～2%に低減することが好まし

い。

[0156] また、活性線を照射する際には、フィルムの搬送方向に張力を付与しながら行うことが好ましく、更に好ましくは幅方向にも張力を付与しながら行うことである。付与する張力は30～300N/mが好ましい。張力を付与する方法は特に限定されず、バックロール上で搬送方向に張力を付与してもよく、テンターにて幅方向、若しくは2軸方向に張力を付与してもよい。これによって更に平面性が優れたフィルムを得ることができる。

[0157] 紫外線硬化樹脂層組成物塗布液の有機溶媒としては、例えば、炭化水素類(トルエン、キシレン、)、アルコール類(メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン)、エステル類(酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル)、グリコールエーテル類、その他の有機溶媒の中から適宜選択し、或いはこれらを混合し利用できる。プロピレングリコールモノアルキルエーテル(アルキル基の炭素原子数として1～4)またはプロピレングリコールモノアルキルエーテル酢酸エステル(アルキル基の炭素原子数として1～4)等を5質量%以上、より好ましくは5～80質量%以上含有する上記有機溶媒を用いるのが好ましい。

[0158] また、紫外線硬化樹脂層組成物塗布液には、特にシリコン化合物を添加することが好ましい。例えば、ポリエーテル変性シリコーンオイル等が好ましく添加される。ポリエーテル変性シリコーンオイルの数平均分子量は、例えば、1000～100000、好ましくは、2000～50000が適当であり、数平均分子量が1000未満では、塗膜の乾燥性が低下し、逆に、数平均分子量が100000を越えると、塗膜表面にブリードアウトしにくくなる傾向にある。

[0159] シリコン化合物の市販品としては、DKQ8-779(ダウコーニング社製商品名)、SF3771、SF8410、SF8411、SF8419、SF8421、SF8428、SH200、SH510、SH1107、SH3749、SH3771、BX16-034、SH3746、SH3749、SH8400、SH3771M、SH3772M、SH3773M、SH3775M、BY-16-837、BY-16-839、BY-16-869、BY-16-870、BY-16-004、BY-16-891、BY-16-872、BY-16-874、BY22-008M、BY22-012M、FS-1265(以上、東

レ・ダウコーニングシリコン社製商品名)、KF-101、KF-100T、KF351、KF352、KF353、KF354、KF355、KF615、KF618、KF945、KF6004、シリコンX-22-945、X22-160AS(以上、信越化学工業社製商品名)、XF3940、XF3949(以上、東芝シリコン社製商品名)、ディスパロンLS-009(楠本化成社製)、グラノール410(共栄社油脂化学工業(株)製)、TSF4440、TSF4441、TSF4445、TSF4446、TSF4452、TSF4460(GE東芝シリコン製)、BYK-306、BYK-330、BYK-307、BYK-341、BYK-344、BYK-361(ビックケミーージャパン社製)日本ユニカー(株)製のLシリーズ(例えばL7001、L-7006、L-7604、L-9000)、Yシリーズ、FZシリーズ(FZ-2203、FZ-2206、FZ-2207)等が挙げられ、好ましく用いられる。

[0160] これらの成分は基材や下層への塗布性を高める。積層体最表面層に添加した場合には、塗膜の撥水、撥油性、防汚性を高めるばかりでなく、表面の耐擦り傷性にも効果を発揮する。これらの成分は、塗布液中の固形分成分に対し、0.01~3質量%の範囲で添加することが好ましい。

[0161] 紫外線硬化性樹脂組成物塗布液の塗布方法としては、前述のものをを用いることができる。塗布量はウェット膜厚として0.1~30 μm が適当で、好ましくは、0.5~15 μm である。また、ドライ膜厚としては0.1~20 μm 、好ましくは1~10 μm である。

[0162] 紫外線硬化性樹脂組成物は塗布乾燥中または後に、紫外線を照射するのがよく、前記の5~150 mJ/cm^2 という活性線の照射量を得るための照射時間としては、0.1秒~5分程度がよく、紫外線硬化性樹脂の硬化効率または作業効率の観点から0.1~10秒がより好ましい。

[0163] また、これら活性線照射部の照度は50~150 mW/cm^2 であることが好ましい。

[0164] こうして得た硬化樹脂層に、ブロッキングを防止するため、また耐擦り傷性等を高めるため、或いは防眩性や光拡散性を持たせるためまた屈折率を調整するために無機化合物或いは有機化合物の微粒子を加えることもできる。

[0165] 本発明に用いられるハードコート層に微粒子を添加することは好ましく、使用される無機微粒子としては、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、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を挙げることができる。特に、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム等が好ましく用いられる。

[0166] また有機微粒子としては、ポリメタアクリル酸メチルアクリレート樹脂粉末、アクリルスチレン系樹脂粉末、ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、シリコン系樹脂粉末、ポリスチレン系樹脂粉末、ポリカーボネート樹脂粉末、ベンゾグアナミン系樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、或いはポリ弗化エチレン系樹脂粉末等紫外線硬化性樹脂組成物に加えることができる。特に好ましくは、架橋ポリスチレン粒子(例えば、綜研化学製SX-130H、SX-200H、SX-350H)、ポリメチルメタクリレート系粒子(例えば、綜研化学製MX150、MX300)が挙げられる。

[0167] これらの微粒子粉末の平均粒径としては、 $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。紫外線硬化樹脂組成物と微粒子粉末との割合は、樹脂組成物100質量部に対して、 $0.1 \sim 30$ 質量部となるように配合することが望ましい。

[0168] 紫外線硬化樹脂層は、JIS B 0601で規定される中心線平均粗さ(Ra)が $1 \sim 50 \text{ nm}$ のクリアハードコート層であるか、若しくはRaが $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の防眩層であることが好ましい。中心線平均粗さ(Ra)は光干渉式の表面粗さ測定器で測定することが好ましく、例えばWYKO社製RST/PLUSを用いて測定することができる。

[0169] また、本発明に用いられるハードコート層には帯電防止剤を含有させることも好ましく、帯電防止剤としては、例えば、Sn、Ti、In、Al、Zn、Si、Mg、Ba、Mo、W及びVからなる群から選択される少なくとも一つの元素を主成分として含有し、かつ、体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるような導電性材料が好ましい。

[0170] 前記帯電防止剤としては、上記の元素を有する金属酸化物、複合酸化物等が挙げられる。

[0171] 金属酸化物の例としては、例えば、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 、 V_2O_5 等、或いはこれらの複合酸化物が好ましく、特に ZnO 、 In_2O_3 、 TiO_2 及び SnO_2 が好ましい。異種原子を含む例としては、例えば ZnO に対してはAl、In等の添加、 TiO_2 に対してはNb、Ta等の添加、また SnO_2 に対しては、Sb、Nb、

ハロゲン元素等の添加が効果的である。これら異種原子の添加量は0.01～25mol%の範囲が好ましいが、0.1～15mol%の範囲が特に好ましい。また、これらの導電性を有するこれら金属酸化物粉体の体積抵抗率は $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、特に $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

[0172] (反射防止層)

本発明に用いられる偏光板保護フィルムは、上記ハードコート層上に、機能性層として更に反射防止層を設けることが好ましい。特に中空微粒子を含有する低屈折率層であることが好ましい。

[0173] (低屈折率層)

本発明に用いられる低屈折率層は、中空微粒子を含有することが好ましく、その他に珪素アルコキシド、シランカップリング剤、硬化剤等を含有することがより好ましい。

[0174] 〈中空微粒子〉

低屈折率層には下記の中空微粒子が含有されることが好ましい。

[0175] ここでいう中空微粒子は、(1)多孔質粒子と該多孔質粒子表面に設けられた被覆層とからなる複合粒子、または(2)内部に空洞を有し、かつ内容物が溶媒、気体または多孔質物質で充填された空洞粒子である。尚、低屈折率層用塗布液には(1)複合粒子または(2)空洞粒子のいずれかが含まれていればよく、また双方が含まれていてもよい。

[0176] 尚、空洞粒子は、内部に空洞を有する粒子であり、空洞は粒子壁で囲まれている。空洞内には、調製時に使用した溶媒、気体または多孔質物質等の内容物で充填されている。このような無機微粒子の平均粒子径が5～300nm、好ましくは10～200nmの範囲にあることが望ましい。使用される無機微粒子は、形成される透明被膜の厚さに応じて適宜選択され、形成される低屈折率層等の透明被膜の膜厚の $2/3 \sim 1/10$ の範囲にあることが望ましい。これらの無機微粒子は、低屈折率層の形成のため、適当な媒体に分散した状態で使用することが好ましい。分散媒としては、水、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール)及びケトン(例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン)、ケトンアルコール(例えばジアセトンアルコール)が好ましい。

- [0177] 複合粒子の被覆層の厚さまたは空洞粒子の粒子壁の厚さは、1～20nm、好ましくは2～15nmの範囲にあることが望ましい。複合粒子の場合、被覆層の厚さが1nm未満の場合は、粒子を完全に被覆することができないことがあり、低屈折率の効果が十分得られないことがある。また、被覆層の厚さが20nmを越えると、複合粒子の多孔性(細孔容積)が低下し低屈折率の効果が十分得られなくなることがある。また空洞粒子の場合、粒子壁の厚さが1nm未満の場合は、粒子形状を維持できないことがあり、また厚さが20nmを越えても、低屈折率の効果が十分に現れないことがある。
- [0178] 前記複合粒子の被覆層または空洞粒子の粒子壁は、シリカを主成分とすることが好ましい。また複合粒子の被覆層または空洞粒子の粒子壁には、シリカ以外の成分が含まれていてもよく、具体的には、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 P_2O_3 、 Sb_2O_3 、 MoO_3 、 ZnO_2 、 WO_3 等が挙げられる。複合粒子を構成する多孔質粒子としては、シリカからなるもの、シリカとシリカ以外の無機化合物とからなるもの、 CaF_2 、 NaF 、 NaAlF_6 、 MgF_2 等からなるものが挙げられる。このうち特にシリカとシリカ以外の無機化合物との複合酸化物からなる多孔質粒子が好適である。シリカ以外の無機化合物としては、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 P_2O_3 、 Sb_2O_3 、 MoO_3 、 ZnO_2 、 WO_3 等との1種または2種以上を挙げることができる。このような多孔質粒子では、シリカを SiO_2 で表し、シリカ以外の無機化合物を酸化物換算(MOX)で表した時のモル比 MOX/SiO_2 が、0.0001～1.0、好ましくは0.001～0.3の範囲にあることが望ましい。多孔質粒子のモル比 MOX/SiO_2 が0.0001未満のものは得ることが困難であり、得られたとしても導電性を発現しない。また、多孔質粒子のモル比 MOX/SiO_2 が、1.0を越えると、シリカの比率が少なくなるので、細孔容積が小さく、かつ屈折率の低い粒子を得られないことがある。
- [0179] このような多孔質粒子の細孔容積は、0.1～1.5ml/g、好ましくは0.2～1.5ml/gの範囲であることが望ましい。細孔容積が0.1ml/g未満では、十分に屈折率の低下した粒子が得られず、1.5ml/gを越えると微粒子の強度が低下し、得られる被膜の強度が低下することがある。
- [0180] 尚、このような多孔質粒子の細孔容積は水銀圧入法によって求めることができる。また、空洞粒子の内容物としては、粒子調製時に使用した溶媒、気体、多孔質物質等

が挙げられる。溶媒中には空洞粒子調製する際に使用される粒子前駆体の未反応物、使用した触媒等が含まれていてもよい。また多孔質物質としては、前記多孔質粒子で例示した化合物からなるものが挙げられる。これらの内容物は、単一の成分からなるものであってもよいが、複数成分の混合物であってもよい。

[0181] このような無機微粒子の製造方法としては、例えば特開平7-133105号公報の段落番号[0010]～[0033]に開示された複合酸化物コロイド粒子の調製方法が好適に採用される。具体的に、複合粒子が、シリカ、シリカ以外の無機化合物とからなる場合、以下の第1～第3工程から無機化合物粒子は製造される。

[0182] 第1工程:多孔質粒子前駆体の調製

第1工程では、予め、シリカ原料とシリカ以外の無機化合物原料のアルカリ水溶液を個別に調製するか、または、シリカ原料とシリカ以外の無機化合物原料との混合水溶液を調製しておき、この水溶液を目的とする複合酸化物の複合割合に応じて、pH 10以上のアルカリ水溶液中に攪拌しながら徐々に添加して多孔質粒子前駆体を調製する。

[0183] シリカ原料としては、アルカリ金属、アンモニウムまたは有機塩基のケイ酸塩を用いる。アルカリ金属のケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム(水ガラス)やケイ酸カリウムが用いられる。有機塩基としては、テトラエチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類を挙げることができる。尚、アンモニウムのケイ酸塩または有機塩基のケイ酸塩には、ケイ酸液にアンモニア、第4級アンモニウム水酸化物、アミン化合物等を添加したアルカリ性溶液も含まれる。

[0184] また、シリカ以外の無機化合物の原料は、アルカリ可溶の前記導電性化合物が用いられる。

[0185] これらの水溶液の添加と同時に混合水溶液のpH値は変化するが、このpH値を所定の範囲に制御するような操作は特に必要ない。水溶液は、最終的に、無機酸化物の種類及びその混合割合によって定まるpH値となる。このときの水溶液の添加速度にはとくに制限はない。また、複合酸化物粒子の製造に際して、シード粒子の分散液を出発原料と使用することも可能である。当該シード粒子としては、特に制限はない

が、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 または ZrO_2 等の無機酸化物またはこれらの複合酸化物の微粒子が用いられ、通常、これらのゾルを用いることができる。更に前記の製造方法によって得られた多孔質粒子前駆体分散液をシード粒子分散液としてもよい。シード粒子分散液を使用する場合、シード粒子分散液のpHを10以上に調整したのち、該シード粒子分散液中に前記化合物の水溶液を、上記したアルカリ水溶液中に攪拌しながら添加する。この場合も、必ずしも分散液のpH制御を行う必要はない。このようにして、シード粒子を用いると、調製する多孔質粒子の粒径コントロールが容易であり、粒度の揃ったものを得ることができる。

[0186] 上記したシリカ原料及び無機化合物原料はアルカリ側で高い溶解度を有する。しかしながら、この溶解度の大きいpH領域で両者を混合すると、ケイ酸イオン及びアルミン酸イオン等のオキソ酸イオンの溶解度が低下し、これらの複合物が析出して微粒子に成長したり、或いは、シード粒子上に析出して粒子成長が起こる。従って、微粒子の析出、成長に際して、従来法のようなpH制御は必ずしも行う必要がない。

[0187] 第1工程におけるシリカとシリカ以外の無機化合物との複合割合は、シリカに対する無機化合物を酸化物(MO_x)に換算し、 MO_x/SiO_2 のモル比が、0.05～2.0、好ましくは0.2～2.0の範囲内にあることが望ましい。この範囲内において、シリカの割合が少なくなる程、多孔質粒子の細孔容積が増大する。しかしながら、モル比が2.0を越えても、多孔質粒子の細孔の容積はほとんど増加しない。他方、モル比が0.05未満の場合は、細孔容積が小さくなる。空洞粒子を調製する場合、 MO_x/SiO_2 のモル比は、0.25～2.0の範囲内にあることが望ましい。

[0188] 第2工程:多孔質粒子からのシリカ以外の無機化合物の除去

第2工程では、前記第1工程で得られた多孔質粒子前駆体から、シリカ以外の無機化合物(珪素と酸素以外の元素)の少なくとも一部を選択的に除去する。具体的な除去方法としては、多孔質粒子前駆体中の無機化合物を鉱酸や有機酸を用いて溶解除去したり、或いは、陽イオン交換樹脂と接触させてイオン交換除去する。

[0189] 尚、第1工程で得られる多孔質粒子前駆体は、珪素と無機化合物構成元素が酸素を介して結合した網目構造の粒子である。このように多孔質粒子前駆体から無機化合物(珪素と酸素以外の元素)を除去することにより、一層多孔質で細孔容積の大き

い多孔質粒子が得られる。また、多孔質粒子前駆体から無機酸化物(珪素と酸素以外の元素)を除去する量を多くすれば、空洞粒子を調製することができる。

[0190] また、多孔質粒子前駆体からシリカ以外の無機化合物を除去するに先立って、第1工程で得られる多孔質粒子前駆体分散液に、シリカのアルカリ金属塩を脱アルカリして得られるケイ酸液或いは加水分解性の有機珪素化合物を添加してシリカ保護膜を形成することが好ましい。シリカ保護膜の厚さは0.5~15nmの厚さであればよい。尚シリカ保護膜を形成しても、この工程での保護膜は多孔質であり厚さが薄いので、前記したシリカ以外の無機化合物を、多孔質粒子前駆体から除去することは可能である。

[0191] このようなシリカ保護膜を形成することによって、粒子形状を保持したまま、前記したシリカ以外の無機化合物を、多孔質粒子前駆体から除去することができる。また、後述するシリカ被覆層を形成する際に、多孔質粒子の細孔が被覆層によって閉塞されてしまうことがなく、このため細孔容積を低下させることなく後述するシリカ被覆層を形成することができる。尚、除去する無機化合物の量が少ない場合は粒子が壊れることがないので必ずしも保護膜を形成する必要はない。

[0192] また空洞粒子を調製する場合は、このシリカ保護膜を形成しておくことが望ましい。空洞粒子を調製する際には、無機化合物を除去すると、シリカ保護膜と、該シリカ保護膜内の溶媒、未溶解の多孔質固形分とからなる空洞粒子の前駆体を得られ、該空洞粒子の前駆体に後述の被覆層を形成すると、形成された被覆層が、粒子壁となり空洞粒子が形成される。

[0193] 上記シリカ保護膜形成のために添加するシリカ源の量は、粒子形状を保持できる範囲で少ないことが好ましい。シリカ源の量が多過ぎると、シリカ保護膜が厚くなり過ぎるので、多孔質粒子前駆体からシリカ以外の無機化合物を除去することが困難となることがある。シリカ保護膜形成用に使用される加水分解性の有機珪素化合物としては、一般式 $\text{R-Si}(\text{OR}')_{4-n}$ [R、R' :アルキル基、アリール基、ビニル基、アクリル基等の炭化水素基、n=0、1、2または3]で表されるアルコキシシランを用いることができる。特に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等のテトラアルコキシシランが好ましく用いられる。

[0194] 添加方法としては、これらのアルコキシシラン、純水、及びアルコールの混合溶液に触媒としての少量のアルカリまたは酸を添加した溶液を、前記多孔質粒子の分散液に加え、アルコキシシランを加水分解して生成したケイ酸重合物を無機酸化物粒子の表面に沈着させる。このとき、アルコキシシラン、アルコール、触媒を同時に分散液中に添加してもよい。アルカリ触媒としては、アンモニア、アルカリ金属の水酸化物、アミン類を用いることができる。また、酸触媒としては、各種の無機酸と有機酸を用いることができる。

[0195] 多孔質粒子前駆体の分散媒が、水単独、または有機溶媒に対する水の比率が高い場合には、ケイ酸液を用いてシリカ保護膜を形成することも可能である。ケイ酸液を用いる場合には、分散液中にケイ酸液を所定量添加し、同時にアルカリを加えてケイ酸液を多孔質粒子表面に沈着させる。尚、ケイ酸液と上記アルコキシシランを併用してシリカ保護膜を作製してもよい。

[0196] 第3工程:シリカ被覆層の形成

第3工程では、第2工程で調製した多孔質粒子分散液(空洞粒子の場合は空洞粒子前駆体分散液)に加水分解性の有機珪素化合物またはケイ酸液等を加えることにより、粒子の表面を加水分解性有機珪素化合物またはケイ酸液等の重合物で被覆してシリカ被覆層を形成する。

[0197] シリカ被覆層形成用に使用される加水分解性の有機珪素化合物としては、前記したような一般式 $R_n Si(OR')_{4-n}$ [R、R' :アルキル基、アリール基、ビニル基、アクリル基等の炭化水素基、n=0、1、2または3]で表されるアルコキシシランを用いることができる。特に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等のテトラアルコキシシランが好ましく用いられる。

[0198] 添加方法としては、これらのアルコキシシラン、純水、及びアルコールの混合溶液に触媒としての少量のアルカリまたは酸を添加した溶液を、前記多孔質粒子(空洞粒子の場合は空洞粒子前駆体)分散液に加え、アルコキシシランを加水分解して生成したケイ酸重合物を多孔質粒子(空洞粒子の場合は空洞粒子前駆体)の表面に沈着させる。このとき、アルコキシシラン、アルコール、触媒を同時に分散液中に添加してもよい。アルカリ触媒としては、アンモニア、アルカリ金属の水酸化物、アミン類を用

いることができる。また、酸触媒としては、各種の無機酸と有機酸を用いることができる。

[0199] 多孔質粒子(空洞粒子の場合は空洞粒子前駆体)の分散媒が水単独、または有機溶媒との混合溶媒であって、有機溶媒に対する水の比率が高い混合溶媒の場合には、ケイ酸液を用いて被覆層を形成してもよい。ケイ酸液とは、水ガラス等のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液をイオン交換処理して脱アルカリしたケイ酸の低重合物の水溶液である。

[0200] ケイ酸液は、多孔質粒子(空洞粒子の場合は空洞粒子前駆体)分散液中に添加され、同時にアルカリを加えてケイ酸低重合物を多孔質粒子(空洞粒子の場合は空洞粒子前駆体)表面に沈着させる。尚、ケイ酸液を上記アルコキシシランと併用して被覆層形成用に使用してもよい。被覆層形成用に使用される有機珪素化合物またはケイ酸液の添加量は、コロイド粒子の表面を十分被覆できる程度であればよく、最終的に得られるシリカ被覆層の厚さが1～20nmとなるように量で、多孔質粒子(空洞粒子の場合は空洞粒子前駆体)分散液中で添加される。また前記シリカ保護膜を形成した場合はシリカ保護膜とシリカ被覆層の合計の厚さが1～20nmの範囲となるような量で、有機珪素化合物またはケイ酸液は添加される。

[0201] 次いで、被覆層が形成された粒子の分散液を加熱処理する。加熱処理によって、多孔質粒子の場合は、多孔質粒子表面を被覆したシリカ被覆層が緻密化し、多孔質粒子がシリカ被覆層によって被覆された複合粒子の分散液が得られる。また空洞粒子前駆体の場合、形成された被覆層が緻密化して空洞粒子壁となり、内部が溶媒、気体または多孔質固形分で充填された空洞を有する空洞粒子の分散液が得られる。

[0202] このときの加熱処理温度は、シリカ被覆層の微細孔を閉塞できる程度であれば特に制限はなく、80～300℃の範囲が好ましい。加熱処理温度が80℃未満ではシリカ被覆層の微細孔を完全に閉塞して緻密化できないことがあり、また処理時間に長時間を要してしまうことがある。また加熱処理温度が300℃を越えて長時間処理すると緻密な粒子となることがあり、低屈折率の効果が得られないことがある。

[0203] このようにして得られた無機微粒子の屈折率は、1.44未満と低い。このような無機

微粒子は、多孔質粒子内部の多孔性が保持されているか、内部が空洞であるので、屈折率が低くなるものと推察される。

[0204] 本発明に用いられる低屈折率層には中空微粒子の他に、アルコキシ珪素化合物の加水分解物及びそれに続く縮合反応により形成される縮合物を含むことが好ましい。特に、下記一般式(4)及び／または(5)で表されるアルコキシ珪素化合物またはその加水分解物を調整した SiO_2 ゾルを含有することが好ましい。

[0205] 一般式(4) $\text{R}_1 - \text{Si}(\text{OR}_2)_3$

一般式(5) $\text{Si}(\text{OR}_2)_4$

(式中、 R_1 はメチル基、エチル基、ビニル基、またはアクリロイル基、メタクリロイル基、アミノ基若しくはエポキシ基を含む有機基を、 R_2 はメチル基またはエチル基を示す)

珪素アルコキシド、シランカップリング剤の加水分解は、珪素アルコキシド、シランカップリング剤を適当な溶媒中に溶解して行う。使用する溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールブタノール等のアルコール類、酢酸エチル等のエステル類、或いはこれらの混合物が挙げられる。

[0206] 上記珪素アルコキシドまたはシランカップリング剤を溶媒に溶解した溶液に、加水分解に必要な量より若干多い量の水を加え、15～35℃、好ましくは20～30℃の温度で1～48時間、好ましくは3～36時間攪拌を行う。

[0207] 上記加水分解においては、触媒を用いることが好ましく、このような触媒としては塩酸、硝酸、硫酸または酢酸等の酸が好ましく用いられる。これらの酸は0.001N～20.0N、好ましくは0.005～5.0N程度の水溶液にして用いる。該触媒水溶液中の水分は加水分解用の水分とすることができる。

[0208] アルコキシ珪素化合物を所定の時間加水分解反応させ、調製されたアルコキシ珪素加水分解液を溶剤で希釈し、必要な他の添加剤等を混合して、低屈折率層用塗布液を調製し、これを基材例えばフィルム上に塗布、乾燥することで低屈折率層を基材上に形成することができる。

[0209] 〈アルコキシ珪素化合物〉

本発明において低屈折率層塗布液の調製に用いられるアルコキシ珪素化合物(以

後アルコキシシランともいう)としては、下記一般式(6)で表されるものが好ましい。

[0210] 一般式(6) $R_4-nSi(OR')_n$

前記一般式中、 R' はアルキル基であり、 R は水素原子または1価の置換基を表し、 n は3または4を表す。

[0211] R' で表されるアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の基が挙げられ、置換基を有していてもよく、置換基としてはアルコキシシランとしての性質を示すものであれば特に制限はなく、例えば、フッ素等のハロゲン原子、アルコキシ基等により置換されていてもよいが、より好ましくは非置換のアルキル基であり、特にメチル基、エチル基が好ましい。

[0212] R で表される1価の置換基としては特に制限されないが、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、芳香族複素環基、シリル基等が挙げられる。中でも好ましいのは、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基である。また、これらは更に置換されていてもよい。 R の置換基としては、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、ヒドロキシル基、アセトキシ基等が挙げられる。

[0213] 前記一般式で表されるアルコキシシランの好ましい例として、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン(TEOS)、テトラ n -プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n -ブトキシシラン、テトラ t -ブトキシシラン、テトラキス(メトキシエトキシ)シラン、テトラキス(メトキシプロポキシ)シラン、

また、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、 n -ブチルトリメトキシシラン、 i -ブチルトリメトキシシラン、 n -ヘキシルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、アセトキシトリエトキシシラン、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)トリメトキシシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリメトキシシラン、更に、ビニルトリメトキシ

シラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0214] また、これらの化合物が部分的に縮合した多摩化学製シリケート40、シリケート45、シリケート48、Mシリケート51のような数量体のケイ素化合物でもよい。

[0215] 前記アルコキシシランは、加水分解重縮合が可能な珪素アルコキシド基を有しているため、これらのアルコキシシランを加水分解、縮合によって、架橋して、高分子化合物のネットワーク構造が形成され、これを低屈折率層塗布液として用い、基材上に塗布して、乾燥させることで均一な酸化珪素を含有する層が基材上に形成される。

[0216] 加水分解反応は、公知の方法により行うことができ、疎水的なアルコキシシランと水が混和しやすいように、所定量の水とメタノール、エタノール、アセトニトリルのような親水性の有機溶媒を共存させ溶解・混合したのち、加水分解触媒を添加して、アルコキシシランを加水分解、縮合させる。通常、10℃～100℃で加水分解、縮合反応させることで、ヒドロキシル基を2個以上有する液状のシリケートオリゴマーが生成し加水分解液が形成される。加水分解の程度は、使用する水の量により適宜調節することができる。

[0217] 本発明においては、アルコキシシランに水と共に添加する溶媒としては、メタノール、エタノールが安価であること、得られる被膜の特性が優れ硬度が良好であることから好ましい。イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、オクタノール等も用いることができるが、得られた被膜の硬度が低くなる傾向にある。溶媒量は加水分解前のテトラアルコキシシラン100質量部に対して50～400質量部、好ましくは100～250質量部である。

[0218] このようにして加水分解液を調製し、これを溶剤によって希釈し、必要に応じて添加剤を添加して、低屈折率層塗布液を形成するに必要な成分と混合し、低屈折率層塗布液とする。

[0219] 〈加水分解触媒〉

加水分解触媒としては、酸、アルカリ、有機金属、金属アルコキシド等を挙げることができるが、本発明においては硫酸、塩酸、硝酸、次亜塩素酸、ホウ酸等の無機酸或いは有機酸が好ましく、特に硝酸、酢酸等のカルボン酸、ポリアクリル酸、ベンゼン

スルホン酸、パラトルエンスルホン酸、メチルスルホン酸等が好ましく、これらの内特に硝酸、酢酸、クエン酸または酒石酸等が好ましく用いられる。上記クエン酸や酒石酸の他に、レブリン酸、ギ酸、プロピオン酸、リンゴ酸、コハク酸、メチルコハク酸、フマル酸、オキサロ酢酸、ピルビン酸、2-オキソグルタル酸、グリコール酸、D-グリセリン酸、D-グルコン酸、マロン酸、マレイン酸、シュウ酸、イソクエン酸、乳酸等も好ましく用いられる。

[0220] この中で、乾燥時に酸が揮発して、膜中に残らないものが好ましく、沸点が低いものがよい。従って、酢酸、硝酸が特に好ましい。

[0221] 添加量は、用いるアルコキシ珪素化合物(例えばテトラアルコキシシラン)100質量部に対して0.001~10質量部、好ましくは0.005~5質量部がよい。また、水の添加量については部分加水分解物が理論上100%加水分解し得る量以上であればよく、100~300%相当量、好ましくは100~200%相当量を添加するのがよい。

[0222] 上記アルコキシシランを加水分解する際には、下記無機微粒子を混合することが好ましい。

[0223] 加水分解を開始してから所定の時間加水分解液を放置して加水分解の進行が所定の程度に達した後用いる。放置する時間は、上述の加水分解そして縮合による架橋が所望の膜特性を得るのに十分な程度進行する時間である。具体的には用いる酸触媒の種類にもよるが、例えば、酢酸では室温で15時間以上、硝酸では2時間以上が好ましい。熟成温度は熟成時間に影響を与え、一般に高温では熟成が早く進むが、100℃以上に加熱するとゲル化が起こるので、20~60℃の加熱、保温が適切である。

[0224] このようにして加水分解、縮合により形成したシリケートオリゴマー溶液に上記中空微粒子、添加剤を加え、必要な希釈を行って、低屈折率層塗布液を調製し、これを前述したフィルム上に塗布して、乾燥することで、低屈折率層として優れた酸化珪素膜を含有する層を形成することができる。

[0225] また、本発明においては、上記のアルコキシシランの他に、例えばエポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、カルボキシル基等の官能基を有するシラン化合物(モノマー、オリゴマー、ポリマー)等により変性した変性物であってもよく、単独で使用または併

用することも可能である。

[0226] 〈フッ素化合物〉

本発明に用いられる低屈折率層は中空微粒子とフッ素化合物を含有することも好ましく、バインダーマトリックスとして、熱または電離放射線により架橋する含フッ素樹脂(以下、「架橋前の含フッ素樹脂」ともいう)を含むことが好ましい。該含フッ素樹脂を含むことにより良好な防汚性反射防止フィルムを提供することができる。

[0227] 架橋前の含フッ素樹脂としては、含フッ素ビニルモノマーと架橋性基付与のためのモノマーから形成される含フッ素共重合体を好ましく挙げることができる。上記含フッ素ビニルモノマー単位的具体例としては、例えばフルオロオレフィン類(例えば、フルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール等)、(メタ)アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類(例えば、ビスコート6FM(大阪有機化学製)やM-2020(ダイキン製)等)、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等が挙げられる。架橋性基付与のためのモノマーとしては、グリシジルメタクリレートや、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルグリシジルエーテル等のように分子内に予め架橋性官能基を有するビニルモノマーの他、カルボキシル基やヒドロキシル基、アミノ基、スルホン酸基等を有するビニルモノマー(例えば、(メタ)アクリル酸、メチロール(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アリルアクリレート、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルアリルエーテル等)が挙げられる。後者は共重合の後、ポリマー中の官能基と反応する基ともう1つ以上の反応性基を持つ化合物を加えることにより、架橋構造を導入できることが特開平10-25388号、同10-147739号に記載されている。架橋性基の例には、アクリロイル、メタクリロイル、イソシアナート、エポキシ、アジリジン、オキサゾリン、アルデヒド、カルボニル、ヒドラジン、カルボキシル、メチロール及び活性メチレン基等が挙げられる。含フッ素共重合体が、加熱により反応する架橋基、若しくは、エチレン性不飽和基と熱ラジカル発生剤若しくはエポキシ基と熱酸発生剤等の相み合わせにより、加熱により架橋する場合、熱硬化型であり、エチレン性不飽和基と光ラジカル発生剤若しくは、エポキシ基と光酸発

生剤等の組み合わせにより、光(好ましくは紫外線、電子ビーム等)の照射により架橋する場合、電離放射線硬化型である。

[0228] また上記モノマー加えて、含フッ素ビニルモノマー及び架橋性基付与のためのモノマー以外のモノマーを併用して形成された含フッ素共重合体を架橋前の含フッ素樹脂として用いてもよい。併用可能なモノマーには特に限定はなく、例えばオレフィン類(エチレン、プロピレン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等)、アクリル酸エステル類(アクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル)、メタクリル酸エステル類(メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等)、スチレン誘導体(スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等)、ビニルエーテル類(メチルビニルエーテル等)、ビニルエステル類(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等)、アクリルアミド類(N-tertブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等)、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。また、含フッ素共重合体中に、滑り性、防汚性付与のため、ポリオルガノシロキサン骨格や、パーフルオロポリエーテル骨格を導入することも好ましい。これは、例えば末端にアクリル基、メタクリル基、ビニルエーテル基、スチリル基等を持つポリオルガノシロキサンやパーフルオロポリエーテルと上記のモノマーとの重合、末端にラジカル発生基を持つポリオルガノシロキサンやパーフルオロポリエーテルによる上記モノマーの重合、官能基を持つポリオルガノシロキサンやパーフルオロポリエーテルと、含フッ素共重合体との反応等によって得られる。

[0229] 架橋前の含フッ素共重合体を形成するために用いられる上記各モノマーの使用割合は、含フッ素ビニルモノマーが好ましくは20~70モル%、より好ましくは40~70モル%、架橋性基付与のためのモノマーが好ましくは1~20モル%、より好ましくは5~20モル%、併用されるその他のモノマーが好ましくは10~70モル%、より好ましくは10~50モル%の割合である。

[0230] 含フッ素共重合体は、これらモノマーをラジカル重合開始剤の存在下で、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合法等の手段により重合することにより得ることができる。

- [0231] 架橋前の含フッ素樹脂は、市販されており使用することができる。市販されている架橋前の含フッ素樹脂の例としては、サイトップ(旭硝子製)、テフロン(登録商標)AF(デュポン製)、ポリフッ化ビニリデン、ルミフロン(旭硝子製)、オプスター(JSR製)等が挙げられる。
- [0232] 架橋した含フッ素樹脂を構成成分とする低屈折率層は、動摩擦係数が0.03～0.15の範囲、水に対する接触角が90～120度の範囲にあることが好ましい。
- [0233] 〈添加剤〉
低屈折率層塗布液には更に必要に応じて、シランカップリング剤、硬化剤等の添加剤を含有させてもよい。シランカップリング剤は前記一般式(2)で表される化合物である。
- [0234] 具体的には、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリンドキシプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン等が挙げられる。
- [0235] 硬化剤としては、酢酸ナトリウム、酢酸リチウム等の有機酸金属塩が挙げられ、特に酢酸ナトリウムが好ましい。珪素アルコキシシラン加水分解溶液に対する添加量は、加水分解溶液中に存在する固形分100質量部に対して0.1～1質量部程度の範囲が好ましい。
- [0236] また、本発明に用いられる低屈折率層の塗布液には各種のレベリング剤、界面活性剤、シリコンオイル等の低表面張力物質を添加することが好ましい。
- [0237] シリコンオイルとしては、具体的な商品としては、日本ユニカー(株)社のL-45、L-9300、FZ-3704、FZ-3703、FZ-3720、FZ-3786、FZ-3501、FZ-3504、FZ-3508、FZ-3705、FZ-3707、FZ-3710、FZ-3750、FZ-3760、FZ-3785、FZ-3785、Y-7499、信越化学社のKF96L、KF96、KF96H、KF99、KF54、KF965、KF968、KF56、KF995、KF351、KF352、KF353、KF354、KF355、KF615、KF618、KF945、KF6004、FL100等がある。
- [0238] これらの成分は基材や下層への塗布性を高める。積層体最表面層に添加した場合には、塗膜の撥水、撥油性、防汚性を高めるばかりでなく、表面の耐擦り傷性にも効果を発揮する。これらの成分は添加量が多過ぎると塗布時にハジキの原因となるた

め、塗布液中の固形分成分に対し、0.01～3質量%の範囲で添加することが好ましい。

[0239] 〈溶媒〉

低屈折率層を塗設する際の塗布液に使用する溶媒は、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類；エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ジエチルセルソルブ、ジエチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；N-メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、水等が挙げられ、それらを単独または2種以上混合して使用することができる。

[0240] 〈塗布方法〉

低屈折率層の塗布方法としては、ディッピング、スピコート、ナイフコート、バーコート、エアードクターコート、ブレードコート、スクイズコート、リバースロールコート、グラビアロールコート、カーテンコート、スプレーコート、ダイコート等の公知の塗布方法または公知のインクジェット法を用いることができ、連続塗布または薄膜塗布が可能な塗布方法が好ましく用いられる。塗布量はウェット膜厚で0.1～30 μm が適当で、好ましくは0.5～15 μm である。塗布速度は10～80m/minが好ましい。

[0241] 本発明の組成物を基材に塗布する際、塗布液中の固形分濃度や塗布量を調整することにより、層の膜厚及び塗布均一性等をコントロールすることができる。

[0242] 本発明では、更に下記中屈折率層、高屈折率層を設け、複数の層を有する反射防止層を形成することも好ましい。

[0243] 本発明に用いることのできる反射防止層の構成例を下記に示すが、これらに限定されるものではない。

[0244] セルロースエステルフィルム／ハードコート層／低屈折率層

セルロースエステルフィルム／ハードコート層／中屈折率層／低屈折率層

セルロースエステルフィルム／ハードコート層／高屈折率層／低屈折率層

セルロースエステルフィルム／ハードコート層／中屈折率層／高屈折率層／低屈折率層

セルロースエステルフィルム／帯電防止層／ハードコート層／中屈折率層／高屈折率層／低屈折率層

セルロースエステルフィルム／ハードコート層／帯電防止層／中屈折率層／高屈折率層／低屈折率層

帯電防止層／セルロースエステルフィルム／ハードコート層／中屈折率層／高屈折率層／低屈折率層

セルロースエステルフィルム／ハードコート層／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層

(中屈折率層、高屈折率層)

中屈折率層、高屈折率層は所定の屈折率層が得られれば構成成分に特に制限はないが、下記屈折率の高い金属酸化物微粒子、バインダ等よりなることが好ましい。その他に添加剤を含有してもよい。中屈折率層の屈折率は1.55～1.75であることが好ましく、高屈折率層の屈折率は1.75～2.20であることが好ましい。高屈折率層及び中屈折率層の厚さは、5nm～1 μ mであることが好ましく、10nm～0.2 μ mであることが更に好ましく、30nm～0.1 μ mであることが最も好ましい。塗布は前記低屈折率層の塗布方法と同様にして行うことができる。

[0245] 〈金属酸化物微粒子〉

金属酸化物微粒子は特に限定されないが、例えば、二酸化チタン、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化ジルコニウム(ジルコニア)、酸化亜鉛、アンチモンドープ酸化スズ(ATO)、五酸化アンチモン、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化鉄、等を主成分として用いることができる。また、これらの混合物でもよい。二酸化チタンを用いる場合は二酸化チタンをコアとし、シェルとしてアルミナ、シリカ、ジルコニア、ATO、ITO、五酸化アンチモン等で被覆させたコア／シェル構造を持った金属酸化物粒子を用いることが光触媒活性の抑制の点で好ましい。

[0246] 金属酸化物微粒子の屈折率は1.80～2.60であることが好ましく、1.90～2.50であることが更に好ましい。金属酸化物微粒子の一次粒子の平均粒径は5nm～20

0nmであるが、10～150nmであることが更に好ましい。粒径が小さ過ぎると金属酸化物微粒子が凝集しやすくなり、分散性が劣化する。粒径が大き過ぎるとヘイズが上昇し好ましくない。無機微粒子の形状は、米粒状、針状、球形状、立方体状、紡錘形状或いは不定形状であることが好ましい。

[0247] 金属酸化物微粒子は有機化合物により表面処理してもよい。表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸、シランカップリング剤及びチタネートカップリング剤が含まれる。この中でも後述するシランカップリング剤が最も好ましい。二種以上の表面処理を組み合わせてもよい。

[0248] 金属酸化物の種類、添加比率を適切に選択することによって、所望の屈折率を有する高屈折率層、中屈折率層を得ることができる。

[0249] 〈バインダ〉

バインダは塗膜の成膜性や物理特性の向上のために添加される。バインダとしては例えば、前述の電離放射線硬化型樹脂、アクリルアミド誘導体、多官能アクリレート、アクリル樹脂またはメタクリル樹脂等を用いることができる。

[0250] (金属化合物、シランカップリング剤)

その他の添加剤として金属化合物、シランカップリング剤等を添加してもよい。金属化合物、シランカップリング剤はバインダとして用いることもできる。

[0251] 金属化合物としては下記一般式(7)で表される化合物またはそのキレート化合物を用いることができる。

[0252] 一般式(7): $A \underset{n}{M} \underset{x-n}{B}$

式中、Mは金属原子、Aは加水分解可能な官能基または加水分解可能な官能基を有する炭化水素基、Bは金属原子Mに共有結合またはイオン結合した原子団を表す。xは金属原子Mの原子価、nは2以上でx以下の整数を表す。

[0253] 加水分解可能な官能基Aとしては、例えば、アルコキシル基、クロル原子等のハロゲン、エステル基、アミド基等が挙げられる。上記式(4)に属する金属化合物には、金属原子に直接結合したアルコキシル基を2個以上有するアルコキシド、または、そのキレート化合物が含まれる。好ましい金属化合物としては、屈折率や塗膜強度の補強効果、取り扱い易さ、材料コスト等の観点から、チタンアルコキシド、ジルコニウム

アルコキシド、ケイ素アルコキシドまたはそれらのキレート化合物を挙げることができる。チタンアルコキシドは反応速度が速くて屈折率が高く、取り扱いも容易であるが、光触媒作用があるため大量に添加すると耐光性が劣化する。ジルコニウムアルコキシドは屈折率が高いが白濁しやすいため、塗布する際の露点管理等に注意しなければならない。ケイ素アルコキシドは反応速度が遅く、屈折率も低い、取り扱いが容易で耐光性に優れる。シランカップリング剤は無機微粒子と有機ポリマーの両方と反応することができるため、強靱な塗膜を作ることができる。また、チタンアルコキシドは紫外線硬化樹脂、金属アルコキシドの反応を促進する効果があるため、少量添加するだけでも塗膜の物理的特性を向上させることができる。

[0254] チタンアルコキシドとしては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-iso-プロポキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-sec-ブトキシチタン、テトラ-tert-ブトキシチタン等が挙げられる。

[0255] ジルコニウムアルコキシドとしては、例えば、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラ-iso-プロポキシジルコニウム、テトラ-n-プロポキシジルコニウム、テトラ-n-ブトキシジルコニウム、テトラ-sec-ブトキシジルコニウム、テトラ-tert-ブトキシジルコニウム等が挙げられる。

[0256] ケイ素アルコキシド及びシランカップリング剤は下記一般式(8)で表される化合物である。

[0257] 一般式(8): $\text{R}_m\text{Si}(\text{OR}')_n$

式中、Rはアルキル基(好ましくは炭素数1~10のアルキル基)、または、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、アミド基、スルホン基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシ基等の反応性基を表し、R' はアルキル基(好ましくは炭素数1~10のアルキル基)を表し、m+nは4である。

[0258] 具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-iso-プロポキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラペンタエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ビ

ニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン等が挙げられる。

[0259] 遊離の金属化合物に配位させてキレート化合物を形成するのに好ましいキレート化剤としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル等であって分子量1万以下のものを挙げるができる。これらのキレート化剤を用いることにより、水分の混入等に対しても安定で、塗膜の補強効果にも優れるキレート化合物を形成できる。

[0260] 金属化合物の添加量は、中屈折率組成物では金属酸化物に換算して5質量%未満であることが好ましく、高屈折率組成物では金属酸化物に換算して20質量%未満であることが好ましい。

[0261] (偏光板)

本発明の偏光板について述べる。

[0262] 本発明のセルロースエステルフィルムは、偏光子の少なくとも一方の面に偏光板保護フィルムとして好ましく用いられ、これを用いた偏光板は、本発明のセルロースエステルフィルムがセル側に配置されるように貼り付けられることが好ましく、偏光子の両面に用いてもよい。

[0263] 偏光板は一般的な方法で作製することができる。本発明のセルロースエステルフィルムの裏面側をアルカリ鹼化処理し、処理した位相差フィルムを、延伸したポリビニルアルコールフィルムを沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光膜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を好ましい。さらに、上記ポリビニルアルコールフィルムがエチレン変性ポリビニルアルコールであることが好ましい。

[0264] 前記偏光板のもう一方の面には該セルロースエステルフィルムを用いても、市販の別の偏光板保護フィルム、例えば、8UX、8UY、4UX、4UY、5UN、KC8UX-R HA (いずれもコニカミノルタオプト製)を用いてもよいが、表面にはハードコート、光拡散層、防眩層、さらに反射防止層を設けることが好ましい。本発明のセルロースエス

テルフィルムと組み合わせて使用することによって、視認性、平面性に優れ、安定した視野角拡大効果を有する偏光板を得ることができる。

[0265] (エチレン変性ポリビニルアルコール)

本発明においては、偏光子としてエチレン変性ポリビニルアルコールを延伸、染色したものが好ましく用いられる。特に、エチレン単位の含有量1～4モル%、重合度2000～4000、けん化度99.0～99.99モル%のエチレン変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。中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、色斑を低減させる上でさらに好ましく、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。

[0266] またフィルムの膜厚が5～20 μm であることが色斑を低減させるうえで特に好ましい。

[0267] このエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムを用いた偏光子は、偏光性能及び耐久性能に優れている上に、色斑が少なく、横電界駆動式大型液晶表示装置に特に好ましく用いられる。

[0268] 本発明において用いられるエチレン変性ポリビニルアルコール(エチレン変性PVA)としては、エチレンとビニルエステル系モノマーとを共重合して得られたエチレンービニルエステル系重合体をけん化し、ビニルエステル単位をビニルアルコール単位としたものを用いることができる。このビニルエステル系モノマーとしては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサティック酸ビニル等を挙げることができるが、これらのなかでも酢酸ビニルを用いるのが好ましい。

[0269] エチレン変性PVAにおけるエチレン単位の含有量(エチレンの共重合量)は、1～4モル%であり、好ましくは1.5～3モル%であり、より好ましくは2～3モル%である。

[0270] エチレン単位の含有量がこの範囲にあると、偏光性能及び耐久性能が向上し、色斑が低減されるため好ましい。

[0271] さらに、エチレン変性ポリビニルアルコールには、ビニルエステル系モノマーに下記

のモノマーを共重合させることもできる。ビニルエステル系モノマーに共重合させる場合、好ましい範囲は15モル%以下、より好ましくは5モル%以下である。

[0272] このようなビニルエステル系モノマーと共重合可能なモノマーとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等の炭素数3～30のオレフィン類;アクリル酸及びその塩;アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類;メタクリル酸及びその塩;メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類;アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミン及びその塩、N-メチロールアクリルアミド及びその誘導体等のアクリルアミド誘導体;メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミン及びその塩、N-メチロールメタクリルアミド及びその誘導体等のメタクリルアミド誘導体;N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン等のN-ビニルアミド類;メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、i-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアシルビニルエーテル等のビニルエーテル類;アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類;塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類;酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物;マレイン酸及びその塩またはそのエステル;イタコン酸及びその塩またはそのエステル;ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物;酢酸イソプロペニル、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン等のN-ビニルアミド類を挙げることができる。

[0273] 偏光子を構成するエチレン変性PVAの重合度は、偏光性能と耐久性の点から20

00～4000であり、2200～3500が好ましく、2500～3000が特に好ましい。重合度が2000より小さい場合には、偏光子の偏光性能や耐久性能が低下し、好ましくない。また、重合度が4000以下であることが偏光子の色斑が生じにくく好ましい。

- [0274] エチレン変性PVAの重合度は、GPC (Gel Permeation Chromatography) 測定から求めた重量平均重合度である。この重量平均重合度は、単分散PMMAを標品として移動相に20ミリモル／リットルのトリフルオロ酢酸ソーダを加えたヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) を用い、40℃でGPC測定を行って求めた値である。
- [0275] 偏光子を構成するエチレン変性PVAのけん化度は、偏光子の偏光性能及び耐久性の点から99.0～99.99モル％であり、99.9～99.99モル％がより好ましく、99.95～99.99モル％が特に好ましい。
- [0276] エチレン変性PVAフィルムを製造する方法としては特に限定されないが、流延製膜法及び溶融押出製膜法が、良好なエチレン変性PVAフィルムを得る観点から好ましい。また、得られたエチレン変性PVAフィルムは、必要に応じて乾燥及び熱処理が施される。
- [0277] エチレン変性PVAフィルムを製造する際に使用されるエチレン変性PVAを溶解する溶剤としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、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、トリメチロールプロパン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、グリセリン、水等を挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を使用することができる。これらのなかでも、ジメチルスルホキシド、水、またはグリセリンと水の混合溶媒が好ましく使用される。
- [0278] エチレン変性PVAフィルムを製造する際に使用されるエチレン変性PVA溶液または水を含むエチレン変性PVAにおけるエチレン変性PVAの割合はエチレン変性PVAの重合度に応じて変化するが、20～70質量％が好ましく、25～60質量％がより好ましく、30～55質量％がさらに好ましく、35～50質量％が最も好ましい。エチレン変性PVAの割合が70質量％を超えるとエチレン変性PVA溶液または水を含むエチレン変性PVAの粘度が高くなり過ぎて、フィルムの原液を調製する際に濾過や脱泡が困難となり、異物や欠点のないフィルムを得ることが困難となる。また、エチレン変

性PVAの割合が20質量%より低いとエチレン変性PVA溶液または水を含むエチレン変性PVAの粘度が低くなり過ぎて、目的とする厚みを有するPVAフィルムを製造することが困難になる。また、このエチレン変性PVA溶液または水を含むエチレン変性PVAには、必要に応じて可塑剤、界面活性剤、二色性染料等を含有させてもよい。

- [0279] エチレン変性PVAフィルムを製造する際に可塑剤として、多価アルコールを添加することが好ましい。多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジグリセリン、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパン等を挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を使用することができる。これらの中でも延伸性向上効果からジグリセリンやエチレングリコールやグリセリンが好ましく使用される。
- [0280] 多価アルコールの添加量としてはエチレン変性PVA100質量部に対し1～30質量部が好ましく、3～25質量部がさらに好ましく、5～20質量部が最も好ましい。1質量部より少ないと、染色性や延伸性が低下する場合があります、30質量部より多いと、エチレン変性PVAフィルムが柔軟になりすぎて、取り扱い性が低下する場合があります。
- [0281] エチレン変性PVAフィルムを製造する際には、界面活性剤を添加することが好ましい。界面活性剤の種類としては特に限定はないが、アニオン性またはノニオン性の界面活性剤が好ましい。アニオン性界面活性剤としては、たとえば、ラウリン酸カリウム等のカルボン酸型、オクチルサルフェート等の硫酸エステル型、ドデシルベンゼンスルホネート等のスルホン酸型のアニオン性界面活性剤が好ましい。ノニオン性界面活性剤としては、たとえば、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のアルキルエーテル型、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のアルキルフェニルエーテル型、ポリオキシエチレンラウレート等のアルキルエステル型、ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル等のアルキルアミン型、ポリオキシエチレンラウリン酸アミド等のアルキルアミド型、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル等のポリプロピレングリコールエーテル型、オレイン酸ジエタノールアミド等のアルカノールアミド型、ポリオキシアルキレンアリルフェニルエーテル等のアリルフェニルエーテル型等のノニオン性界面活性剤が好ましい。これらの界面活性剤の1種または2種以上の組み合わせ

で使用することができる。

- [0282] 界面活性剤の添加量としては、エチレン変性PVA100質量部に対して0.01～1質量部が好ましく、0.02～0.5質量部がさらに好ましい。0.01質量部より少ないと、製膜性や剥離性向上の効果が現れにくく、1質量部より多いと、界面活性剤がエチレン変性PVAフィルムの表面に溶出してブロッキングの原因になり、取り扱い性が低下する場合がある。
- [0283] 偏光子の作製に用いられるエチレン変性PVAフィルムは厚みが10～50 μm であることが好ましく、20～40 μm であることがさらに好ましい。厚みが10 μm より小さいと、フィルム強度が低すぎて均一な延伸が行いにくく、偏光子の色斑が発生しやすい。厚みが50 μm を超えると、エチレン変性PVAフィルムを一軸延伸して偏光子を作製した際に端部のネックインによる厚み変化が発生しやすくなり、偏光子の色斑が強調されやすいので好ましくない。
- [0284] また、エチレン変性PVAフィルムから偏光子を製造するには、例えばエチレン変性PVAフィルムを染色、一軸延伸、固定処理、乾燥処理をし、さらに必要に応じて熱処理を行えばよく、染色、一軸延伸、固定処理の操作の順番に特に制限はない。また、一軸延伸を二回またはそれ以上行ってもよい。
- [0285] 染色は、一軸延伸前、一軸延伸時、一軸延伸後のいずれでも可能である。染色に用いる染料としては、ヨウ素－ヨウ化カリウムや二色性染料等が、1種または2種以上の混合物で使用できる。通常染色は、PVAフィルムを上記染料を含有する溶液中に浸漬させることにより行うことが一般的であるが、PVAフィルムに混ぜて製膜する等、その処理条件や処理方法は特に制限されるものではない。
- [0286] 一軸延伸は、湿式延伸法または乾熱延伸法が使用でき、ホウ酸水溶液等の温水中(前記染料を含有する溶液中や後記固定処理浴中でもよい)または吸水後のエチレン変性PVAフィルムを用いて空気中で行うことができる。延伸温度は、特に限定されず、エチレン変性PVAフィルムを温水中で延伸(湿式延伸)する場合は30～90℃が好ましく、また乾熱延伸する場合は50～180℃が好ましい。また一軸延伸の延伸倍率(多段の一軸延伸の場合には合計の延伸倍率)は、偏光子の偏光性能の点から4倍以上が好ましく、特に5倍以上が最も好ましい。延伸倍率の上限は特に制限は

ないが、8倍以下であると均一な延伸が得られやすいので好ましい。延伸後のフィルムの厚さは、2～20 μm が好ましく、5～15 μm がより好ましい。

- [0287] エチレン変性PVAフィルムへの上記染料の吸着を強固にすることを目的に、固定処理を行うことが多い。固定処理に使用する処理浴には、通常、ホウ酸及び／またはホウ素化合物が添加される。また、必要に応じて処理浴中にヨウ素化合物を添加してもよい。
- [0288] 得られた偏光子の乾燥処理は、30～150℃で行うのが好ましく、50～150℃で行うのがより好ましい。
- [0289] 以上のようにして得られた偏光子は、通常、その両面または片面に偏光板保護フィルムが貼合されて偏光板として使用される。貼合する際に用いられる接着剤としては、PVA系の接着剤やウレタン系の接着剤等を挙げることができるが、なかでもPVA系の接着剤が好ましく用いられる。
- [0290] 偏光板の主たる構成要素である偏光膜とは、一定方向の偏波面の光だけを通す素子であり、現在知られている代表的な偏光膜は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムで、これはポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと二色性染料を染色させたものがある。偏光膜は、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。該偏光膜の面上に、本発明のセルロースエステルフィルムの片面を貼り合わせて偏光板を形成する。好ましくは完全鹼化ポリビニルアルコール等を主成分とする水系の接着剤によって貼り合わせる。
- [0291] 従来のセルロースエステルフィルムを使用した偏光板は平面性に劣り、反射像を見ると細かい波打ち状のムラが認められ、60℃、90%RHの条件での耐久性試験により、波打ち状のムラが増大したが、これに対して本発明のセルロースエステルフィルムを用いた偏光板は、平面性に優れ、60℃、90%RHの条件での耐久性試験によっても波打ち状のムラが増加することはなかった。
- [0292] また、本発明のセルロースエステルフィルムを用いて作製した偏光板は、柔軟性に優れ断裁する際に端部が割れて切り屑が発生することが少なく、切り屑による故障の発生も低減され、加工適性にも優れていた。

[0293] 〈液晶表示装置〉

本発明の偏光板を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本発明の液晶表示装置を作製することができる。本発明のセルロースエステルフィルムは反射型、透過型、半透過型LCDあるいはTN型、STN型、OCB型、HAN型、VA型(MVA型、PVA型)、IPS型、FFS型等の各種駆動方式のLCDで好ましく用いられるが、特にIPS、FFS等の横電界駆動式表示装置で好ましく用いられる。画面が17型以上、特に画面が30型以上の大画面の液晶表示装置では、本発明の効果以外にも、色ムラや波打ちムラによって蛍光灯の反射像が歪んで見えていたものが、鏡の反射のように歪みがないため、長時間の鑑賞でも目が疲れないという効果があった。

実施例

[0294] 以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、特に断りない限り、実施例中の「%」は「質量%」を表す。

[0295] 実施例

(アクリルポリマーの合成)

特開2000-344823号公報に記載の重合方法により塊状重合を行った。すなわち、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計、投入口及び環流冷却管を備えたフラスコに下記メチルメタクリレートとルテノセンを導入しながら内容物を70℃に加熱した。次いで、十分に窒素ガス置換した下記β-メルカプトプロピオン酸の半分を攪拌下フラスコ内に添加した。β-メルカプトプロピオン酸添加後、攪拌中のフラスコ内の内容物を70℃に維持し2時間重合を行った。更に、窒素ガス置換したβ-メルカプトプロピオン酸の残りの半分を追加添加後、更に攪拌中の内容物の温度が70℃に維持し重合を4時間行った。反応物の温度を室温に戻し、反応物に5質量%ベンゾキノンのテトラヒドロフラン溶液を20質量部添加して重合を停止させた。重合物をエバポレーターで減圧下80℃まで徐々に加熱しながらテトラヒドロフラン、残存モノマー及び残存チオール化合物を除去してアクリルポリマーH5を得た。重量平均分子量は1000であった。

(ポリエステル重合例、K1の重合) 三つ口フラスコに、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計、除水管を取り付ける。除水管は、分留管、その先に頭頂温度計と冷却管、また

冷却管の下に目盛り(ml)の付いた水の受器を設け、受器には上部に排気管を有している。フラスコに186gのエチレングリコール、236gのコハク酸を入れ、窒素ガスをゆっくり流しながら内温を80～90℃に加温し、攪拌を開始する。1時間かけて温度を150～160℃に上昇させる。この際頭頂温度が100℃を超えないように(水だけを系外に溜去させ、グリコールが溜出しないように)して、水を排出させ、更に温度を190～200℃とし、水が72g溜出したところで内温を110～120℃に下げ、酢酸を120g加えて再度温度を150～160℃に上昇させる。さらに水が36g溜出したところで内温を110～120℃に下げ、更に80℃に下げた。その後、アセトンで析出させて、析出物を濾取し、ポリエステルK1を得た。K1の分子量をGPCにより測定した結果、重量平均分子量は434であった。

(K2～11の重合) K1と同様の方法で表1～表2に示すような2価のアルコール、2価のカルボン酸を組み合わせて加え加温し、攪拌する。水が溜出したところで内温を下げ、表1～表2に示すモノアルコール、若しくはモノカルボン酸を加えて再度温度を上昇、攪拌する。さらに水が溜出したところで内温を下げ、アセトンで析出させて、析出物を濾取し、K2～11を得た。なお溜出水量を変化させる事により分子量を調整し、K5、K7に関しては、2種類あるアルコール、カルボン酸の混合比をそれぞれ1:1とした。得られたポリマーの重量平均分子量は以下の通りであった。以下括弧内の数値は重量平均分子量である。K2(800)、K3(234)、K4(3000)、K5(6000)、K6(10000)、K7(11000)、K8(234)、K9(1000)、K10(8000)、K11(10000)。

(H4の重合)

K1～K11と同じ手順で合成し、始めに水を溜出したところで内温を下げて反応を停止し、アセトンで析出させた。重量平均分子量は800であった。

[0296]	メチルメタクリレート	100質量部
	ルテノセン(金属触媒)	0.05質量部
	β -メルカプトプロピオン酸	12質量部

また、特開2003-12859号公報に記載されている方法を参考にして、アクリルポリマーAC1～8を合成した。

[0297] (セルロースエステルフィルム1の作製)

〈ドープ組成物〉

セルローストリアセテートS1(アセチル置換度0.46、プロピオニル置換度2.52)

100質量部

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

2質量部

K1(上記一般式(1)で表され、式中、 B_1 は炭素数1~12のモノカルボン酸を表し、Gは炭素数2~12の2価のアルコールを表し、Aは炭素数2~12の2塩基酸を表す化合物の一種)

30質量部

メチレンクロライド

475質量部

エタノール

50質量部

ドープ組成物を密封容器に投入し、70℃まで加熱し、攪拌しながら、セルローストリアセテート(TAC)を完全に溶解しドープを得た。溶解に要した時間は4時間であった。ドープ組成物を濾過した後、ベルト流延装置を用い、ドープ温度35℃で22℃のステンレスバンド支持体上に均一に流延した。

[0298] その後、剥離可能な範囲まで乾燥させた後、ステンレスバンド支持体上からドープを剥離した。このときのドープの残留溶媒量は25%であった。ドープ流延から剥離までに要した時間は3分であった。ステンレスバンド支持体から剥離した後、テンターで幅方向に1.01倍に延伸しながら120℃で乾燥させた後、幅保持を解放して、多数のロールで搬送させながら120℃で乾燥させた後、さらに135℃の乾燥ゾーンで乾燥を終了させ、フィルム両端に幅10mm、高さ5μmのナーリング加工を施して、膜厚40μmのセルロースエステルフィルム1を作製した。フィルム幅は1300mm、巻き取り長は3000mとした。巻き取り張力は、初期張力150N/1300mm、最終巻張力100N/1300mmとした。

[0299] (セルロースエステルフィルム2~37の作製)

セルロースエステルフィルム1の作製において、K1とその添加量を表5記載のポリエステルとその添加量に変え、さらに一部のフィルムに表5記載のアクリルポリマーを添加し、膜厚を表5記載のように変えてセルロースエステルフィルム2~37を作製した。表5中、AC1~AC8については表3に、また、H1~H5については表4に記載され

ている通りである。

(セルロースエステルフィルム38、39の作製)

セルロースエステルフィルム1の作製において、セルローストリアセテートS1をS2(アセチル置換度1.9、プロピオニル置換度1.0)と、S3(アセチル置換度1.9、プロピオニル置換度1.08)に変えて、セルロースエステルフィルム1の作製方法と同様にし、セルロースエステルフィルム38、39を作製した。

[0300] [表1]

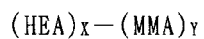
$B_1 - (G - A)_n G - B_1$				
化合物名	B_1	G	A	M _w
K 1	CH ₃ COO	C ₂ H ₄ -O	CO-C ₂ H ₄ -COO	434
K 2	CH ₃ COO	C ₂ H ₄ -O	CO-C ₂ H ₄ -COO	800
K 3	HCOO	C ₂ H ₄ -O	CO-COO	234
K 4	C ₇ H ₁₅ COO	C ₂ H ₄ -O	CO-C ₂ H ₄ -COO	3000
K 5	CH ₃ COO	C ₂ H ₄ -O ¹⁾	CO-C ₂ H ₄ -COO ²⁾	6000
		C ₄ H ₈ -O ¹⁾	CO-C ₄ H ₈ -COO ²⁾	
K 6	C ₁₁ H ₂₃ COO	C ₁₂ H ₂₄ -O	CO-C ₁₀ H ₂₀ -COO	10000
K 7	C ₁₁ H ₂₃ COO	C ₂ H ₄ -O ³⁾	CO-C ₂ H ₄ -COO ⁴⁾	11000
		C ₁₂ H ₂₄ -O ³⁾	CO-C ₁₀ H ₂₀ -COO ⁴⁾	

1)~4) : 混合比1:1

[0301] [表2]

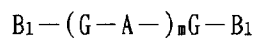
$B_2 - (A - G)_n A - B_2$				
化合物名	B_2	A	G	M _w
K 8	CH ₃ O	CO-COO	C ₂ H ₄ -O	234
K 9	C ₂ H ₅ O	CO-C ₂ H ₄ -COO	C ₂ H ₄ -O	1000
K 10	C ₂ H ₅ O	CO-COO	C ₄ H ₈ -O	8000
K 11	C ₂ H ₅ O	CO-COO	C ₂ H ₄ -O	10000

[0302] [表3]



化合物名	X	Y		Mw
A C 1	1	99		3000
A C 2	5	95		4000
A C 3	10	90		8000
A C 4	20	80		12000
A C 5	40	60		18000
A C 6	50	50		20000
A C 7	40	60		18000
A C 8	50	50		20000

[0303] [表4]



化合物名	B ₁	G	A	Mw
H 1	CH ₃ COO	p-C ₆ H ₄ -O	CO-C ₂ H ₄ -COO	800
H 2	CH ₃ COO	C ₂ H ₄ -O	CO-C ₆ H ₄ -COO	800
H 3	C ₆ H ₅ COO	C ₂ H ₄ -O	CO-C ₂ H ₄ -COO	800
H 4	OH	C ₂ H ₄ -O	CO-C ₂ H ₄ -COO	800

アクリルポリマー

H 5	PMMA	1000
-----	------	------

MMA：メチルメタクリレート

HEA：2-ヒドロキシエチルアクリレート

[0304] [表5]

セルロース エステル フィルム No.	セルロース トリアセテート	ポリエステル		アクリルポリマー		膜厚 (μm)	平面性	R t (nm)	R o (nm)
		化合物	(質量%)	化合物	(質量%)				
1	S 1	K 3	30	—	—	40	◎	-20	2
2	S 1	K 1	20	—	—	40	◎	-10	1
3	S 1	K 1	15	—	—	40	◎	-5	0
4	S 1	K 1	15	—	—	80	◎	-5	0
5	S 1	K 2	10	—	—	40	◎	0	0
6	S 1	K 4	10	—	—	50	◎	0	0
7	S 1	K 5	10	—	—	40	◎	0	0
8	S 1	K 6	5	—	—	40	◎	5	0
9	S 1	K 7	5	—	—	40	◎	5	0
10	S 1	K 8	15	—	—	40	◎	-5	0
11	S 1	K 9	15	—	—	80	◎	-5	0
12	S 1	K10	15	—	—	80	◎	-5	0
13	S 1	K11	10	—	—	20	○	0	0
14	S 1	K11	10	—	—	40	◎	0	0
15	S 1	K11	10	—	—	80	◎	0	0
16	S 1	K 1	10	A C 1	10	40	◎	-10	1
17	S 1	K 1	10	A C 2	1	50	◎	0	0
18	S 1	K 1	15	A C 3	5	40	◎	-10	1
19	S 1	K 1	5	A C 3	20	40	◎	-15	2
20	S 1	K 1	10	A C 4	10	40	◎	-10	1
21	S 1	K 1	5	A C 4	15	40	◎	-10	1
22	S 1	K 1	10	A C 5	10	40	◎	-10	1
23	S 1	K 1	2	A C 6	10	80	◎	5	0
24	S 1	K 1	10	A C 7	10	40	◎	-10	1
25	S 1	K 1	10	A C 8	10	40	◎	-10	1
26	S 1	H 1	20	—	—	80	×	25	5
27	S 1	H 2	20	—	—	80	×	25	5
28	S 1	H 3	20	—	—	80	×	30	5
29	S 1	H 5	10	—	—	40	◎	0	0
30	S 1	H 5	20	—	—	80	◎	-5	0
31	S 1	K 1	15	—	—	40	◎	-5	0
32	S 1	K 1	15	—	—	80	◎	-5	0
33	S 1	K 1	10	A C 4	10	40	◎	-10	1
34	S 1	H 5	10	—	—	40	◎	0	0
35	S 1	K 1	15	—	—	80	◎	-5	0
36	S 1	H 4	20	—	—	80	○	-5	1
37	S 1	H 4	10	—	—	80	○	5	0
38	S 2	K 1	15	—	—	80	◎	-10	1
39	S 3	K 1	15	—	—	80	◎	-7	1

[0305] (偏光子1型の作製)

エチレン単位の含有量2.1モル%、けん化度99.92モル%、重合度3000のエチレン変性ポリビニルアルコール100質量部に、グリセリン10質量部、水200質量部を

含浸させ、これを溶融混練し、脱泡した後、Tダイから金属ロールに溶融押出し、乾燥させて膜厚 $40\text{ }\mu\text{m}$ のエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムを得た。

- [0306] 得られたエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムを予備膨潤、染色、一軸延伸、固定処理、乾燥、熱処理の順番で連続的に処理して偏光子1型を作製した。すなわち、前記エチレン変性ポリビニルアルコールフィルムを 30°C の水中に60秒間浸して予備膨潤し、ホウ酸濃度 $40\text{g}/\text{リットル}$ 、ヨウ素濃度 $0.4\text{g}/\text{リットル}$ 、ヨウ化カリウム $60\text{g}/\text{リットル}$ の 35°C の水溶液中に2分間浸した。続いて、ホウ酸濃度4%の 55°C の水溶液中で一軸延伸（延伸倍率は膜厚が $5\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ になるように変えた）を行い、ヨウ化カリウム濃度 $60\text{g}/\text{リットル}$ 、ホウ酸濃度 $40\text{g}/\text{リットル}$ 、塩化亜鉛濃度 $10\text{g}/\text{リットル}$ の 30°C の水溶液中に5分間浸漬して固定処理を行った。この後、エチレン変性ポリビニルアルコールフィルムを取り出し、常湿下、 40°C で熱風乾燥し、さらに 100°C で5分間熱処理を行った。

- [0307] 得られた偏光子1型の透過率は43%、偏光度は99.9%であった。

- [0308] （偏光子2型の作製）

$120\text{ }\mu\text{m}$ のポリビニルアルコールフィルムを沃素1質量部、ホウ酸4質量部を含む水溶液100質量部に浸漬し、 50°C で一軸延伸（延伸倍率は膜厚が $20\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ になるように変えた）を行い、偏光子2型を作製した。

- [0309] （偏光板1～30、36～39の作製）

上記セルロースエステルフィルム1～30を 40°C の $2.5\text{mol}/\text{L}$ 水酸化ナトリウム水溶液で60秒間アルカリ処理し、3分間水洗して鹼化処理層を形成し、アルカリ処理フィルムを得た。次に上記作製した偏光子1型の両面にこのアルカリ処理フィルムを、完全鹼化型ポリビニルアルコール5%水溶液を粘着剤として各々貼り合わせ、セルロースエステルフィルム1～30、36～39からそれぞれ偏光板1～30、36～39を作製した。

- [0310] （偏光板31～34、の作製）

上記セルロースエステルフィルム31～34を 40°C の $2.5\text{mol}/\text{L}$ 水酸化ナトリウム水溶液で60秒間アルカリ処理し、3分間水洗して鹼化処理層を形成し、アルカリ処理フィルムを得た。次に上記作製した偏光子2型の両面にこのアルカリ処理フィルムを、

完全鹼化型ポリビニルアルコール5%水溶液を粘着剤として各々貼り合わせ、セルロースエステルフィルム31～34からそれぞれ偏光板31～34を作製した。

[0311] (偏光板35の作製)

上記セルロースエステルフィルム4、及びKC8UX-RHA(コニカミノルタオプト製)を40℃の2.5mol/L水酸化ナトリウム水溶液で60秒間アルカリ処理し、3分間水洗して鹼化処理層を形成し、アルカリ処理フィルムを得た。次に上記作製した偏光子1型の両面にこれらのアルカリ処理フィルムを、それぞれ完全鹼化型ポリビニルアルコール5%水溶液を粘着剤として各々貼り合わせ偏光板35を作製した。

[0312] [評価]

得られたセルロースエステルフィルム1～39について下記の評価を行った。

[0313] (平面性)

幅90cm、長さ100cmの大きさに各試料を切り出し、50W蛍光灯を5本並べて試料台に45°の角度から照らせるように高さ1.5mの高さに固定し、試料台の上に各フィルム試料を置き、フィルム表面に反射して見える凹凸を目で見て、次のように判定した。この方法によって「つれ」及び「しわ」の判定ができる。

[0314] ◎: 蛍光灯が5本とも真っすぐに見えた

○: 蛍光灯が少し曲がって見えるところがある

△: 蛍光灯が全体的に少し曲がって見える

×: 蛍光灯が大きくうねって見える

(Ro、Rtの測定)

アッペ屈折率計(4T)を用いてセルロースエステル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。

[0315] 自動複屈折計KOBRA-21ADH(王子計測機器(株)製)を用いて、23℃、55%RHの環境下24時間放置したフィルムにおいて、同環境下、波長が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下記式に入力し、面内リターデーション(Ro)及び厚み方向のリターデーション(Rt)の値を得た。

[0316] 式(i) $R_o = (n_x - n_y) \times d$

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

(式中、 n_x 、 n_y 、 n_z はそれぞれ屈折率楕円体の主軸 x 、 y 、 z 方向の屈折率を表し、かつ、 n_x 、 n_y はフィルム面内方向の屈折率を、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率を表す。また、 $n_x \geq n_y$ であり、 d はフィルムの厚み(nm)を表す。)

(R_t 安定性)

作製したセルロースエステルフィルムを、23℃、80%RHで10時間処理した後 R_t を測定し、さらにこのフィルムを23℃、20%RHで10時間処理し、 R_t を測定し、下記基準で4段階評価した。

[0317] $\Delta R_t(\text{nm}) = R_t(23^\circ\text{C}, 80\%\text{RH}) - R_t(23^\circ\text{C}, 20\%\text{RH})$

◎: ΔR_t が10nm未満

○: ΔR_t が10～15nm未満

△: ΔR_t が15～20nm未満

×: ΔR_t が20nm以上

次に、得られた偏光板1～39について下記の評価を行った。

[0318] (偏光板劣化)

上記作製した偏光板を80℃、90%RHで120時間処理し、処理前と処理後の透過率を測定し、下記基準で5段階評価した。

[0319] 透過率の差 $\Delta T(\%) = T_d(\text{高温、高湿処理後の透過率}) - T_0(\text{高温、高湿処理前の透過率})$

◎: ΔT が1%未満

○: ΔT が1%～5%未満

△: ΔT が5%～10%未満

×: ΔT が10%～15%未満

××: ΔT が15%以上

(偏光板寸法変化)

作製した偏光板に、偏光子の吸収軸の方向に目印(十字)をそれぞれ2箇所つけて80℃、90%RHで120時間処理し、処理前と処理後の目印(十字)の距離を光学顕微鏡で測定し、下記基準で5段階評価した。

[0320] 寸法変化率(%) = $[(a_1 - a_2) / a_1] \times 100$

a1:熱処理前の距離

a2:熱処理後の距離

A:寸法変化率が0.1%未満

B:寸法変化率が0.1%～0.5%未満

C:寸法変化率が0.5%～1.0%未満

D:寸法変化率が1.0%～1.5%未満

E:寸法変化率が1.5%～2.0%未満

F:寸法変化率が2.0%～3.0%未満

G:寸法変化率が3.0%～5.0%以上

(視野角変動)

〈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。

[0321] 日立製32型ディスプレイW32-L7000の予め貼合されていた表側(観察者側)の偏光板のみを剥がして、上記作製した偏光板1～34、36～39をそれぞれ液晶セルのガラス面に貼合した。その際、偏光板の貼合の向きは、予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、液晶表示装置1～34、36～39を作製した。

[0322] また、偏光板35に関しては、偏光板の本発明のセルロースエステルフィルムの面が、液晶セル側となるに、かつ、予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、液晶表示装置35を作製した。

[0323] 以上のようにして作製した液晶表示装置1～39を用いて下記の評価を行った。

[0324] 23℃、55%RHの環境で、ELDIM社製EZ-Contrast160Dを用いて液晶表示装置の視野角測定を行った。続いて上記偏光板を60℃、90%RHで500時間処理し、同様に測定を行った。さらに、上記偏光板を60℃、90%RHで1000時間処理したものを同様に測定し、下記基準で4段階評価した。

[0325] ◎:視野角変動がない

○:視野角変動がわずかに認められる

△:視野角変動が認められる

×:視野角変動が非常に大きい

(CM(コーナームラ))

上記記載の視野角評価と同様に、偏光板を貼り付け、液晶表示装置1～39を作製した。これらの液晶表示装置1～39を、60℃で300時間処理した後、23℃55%RHに戻した。その後、電源を入れてバックライトを点灯させてから2時間後の黒表示の光漏れを目視で観察し、下記基準で評価した。

[0326] ◎:光漏れが全くない

○:弱い光漏れが1～2箇所ある

△:強い光漏れが1～2箇所ある

×:強い光漏れが3箇所以上ある

以上の評価の結果を表6に示す。

[0327] [表6]

偏光板 No.	偏光子		偏光板		CM (コーナームラ)	視野角変動		備考
	種類	膜厚 (μm)	劣化	寸法変化		(500 h)	(1000 h)	
1	偏光子 1 型	20	○	C	○	◎	△	実施例
2	偏光子 1 型	20	○	C	○	◎	△	実施例
3	偏光子 1 型	25	◎	C	○	◎	△	実施例
4	偏光子 1 型	20	◎	C	○	◎	△	実施例
5	偏光子 1 型	20	◎	C	○	◎	△	実施例
6	偏光子 1 型	20	◎	C	○	◎	△	実施例
7	偏光子 1 型	20	◎	C	○	◎	△	実施例
8	偏光子 1 型	10	◎	C	○	◎	△	実施例
9	偏光子 1 型	5	◎	C	○	◎	△	実施例
10	偏光子 1 型	20	◎	C	○	◎	△	実施例
11	偏光子 1 型	20	◎	C	○	◎	△	実施例
12	偏光子 1 型	20	◎	C	○	◎	△	実施例
13	偏光子 1 型	20	◎	C	○	◎	△	実施例
14	偏光子 1 型	20	◎	C	○	◎	△	実施例
15	偏光子 1 型	20	◎	C	○	◎	△	実施例
16	偏光子 1 型	20	◎	A	○	◎	◎	実施例
17	偏光子 1 型	20	◎	A	○	◎	◎	実施例
18	偏光子 1 型	20	◎	A	○	◎	◎	実施例
19	偏光子 1 型	15	◎	A	○	◎	◎	実施例
20	偏光子 1 型	10	◎	A	○	◎	◎	実施例
21	偏光子 1 型	20	◎	A	○	◎	◎	実施例
22	偏光子 1 型	5	◎	A	○	◎	◎	実施例
23	偏光子 1 型	20	◎	A	○	◎	◎	実施例
24	偏光子 1 型	20	○	B	○	◎	○	実施例
25	偏光子 1 型	20	○	B	○	◎	○	実施例
26	偏光子 1 型	25	△	G	×	×	×	比較例
27	偏光子 1 型	20	△	G	×	×	×	比較例
28	偏光子 1 型	20	△	G	×	×	×	比較例
29	偏光子 1 型	5	×	E	×	×	×	比較例
30	偏光子 1 型	20	×	E	×	×	×	比較例
31	偏光子 2 型	20	○	D	○	○	△	実施例
32	偏光子 2 型	20	○	D	○	○	△	実施例
33	偏光子 2 型	20	○	B	○	◎	○	実施例
34	偏光子 2 型	25	×	C	○	×	×	比較例
35	偏光子 1 型	20	◎	C	○	◎	△	実施例
36	偏光子 1 型	20	×	D	○	×	×	比較例
37	偏光子 1 型	20	△	E	○	△	×	比較例
38	偏光子 1 型	20	◎	C	○	◎	△	実施例
39	偏光子 1 型	20	◎	C	○	◎	△	実施例

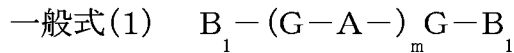
[0328] 表6より、本発明のセルロースエステルフィルムは、寸法安定性、コーナームラ(光漏れ)、平面性に優れ、かつ湿度変動時のリターデーション安定性が高く、それを用いた偏光板及びIPS表示装置は視野角安定性が高いことが分かる。

産業上の利用可能性

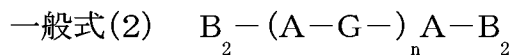
- [0329] 本発明により、偏光板の寸法安定性、コーナームラ(光漏れ)、平面性に優れ、かつ湿度変動時のリターデーション安定性が高いセルロースエステルフィルム、それを用いた視野角安定性が高い偏光板及びIPS、FFS等の横電界駆動式表示装置を提供することができる。

請求の範囲

- [1] 下記一般式(1)または(2)で表されるポリエステルを含有するセルロースエステルフィルムであって、常温常湿(23℃、55%RH)における面内のリターデーション(Ro)が0～5nm、厚み方向のリターデーション(Rt)が－20～10nmであることを特徴とするセルロースエステルフィルム。



(式中、 B_1 はモノカルボン酸を表し、Gは2価のアルコールを表し、Aは2塩基酸を表す。 B_1 、G、Aはいずれも芳香環を含まない。mは繰り返し数を表す。複数の B_1 およびGは同じでも異なってもよい。)



(式中、 B_2 はモノアルコールを表し、Gは2価のアルコールを表し、Aは2塩基酸を表す。 B_2 、G、Aはいずれも芳香環を含まない。nは繰り返し数を表す。複数の B_2 およびGは同じでも異なってもよい。)

- [2] 上記一般式(1)で表され、式中、 B_1 は炭素数1～12のモノカルボン酸を表し、Gは炭素数2～12の2価のアルコールを表し、Aは炭素数2～12の2塩基酸を表すポリエステル、または一般式(2)で表され、式中、 B_2 は炭素数1～12のモノアルコールを表し、Gは炭素数2～12の2価のアルコールを表し、Aは炭素数2～12の2塩基酸を表すポリエステルの含有量がセルロースエステルに対して2～30質量%であり、重量平均分子量(Mw)が20000以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のセルロースエステルフィルム。
- [3] 上記ポリエステルの重量平均分子量(Mw)が10000以下であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載のセルロースエステルフィルム。
- [4] 上記セルロースエステルフィルムが、炭素原子数2～4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をSAとし、プロピオニル基の置換度をSPとした時、 $1.8 \leq SA \leq 2.6$ 、 $0.1 \leq SP \leq 1.2$ であることを特徴とする請求の範囲第1～3項のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルム。
- [5] アクリル系ポリマーを含有することを特徴とする請求の範囲第1～4項のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルム。

- [6] 前記アクリル系ポリマーが、X(親水基を有するモノマー成分)及びY(親水基を持たないモノマー成分)からなり、X:Y(モル比)が1:1~1:99であり、その含有量がセルロースエステルに対して1~20質量%であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載のセルロースエステルフィルム。
- [7] 膜厚が20~60 μ mであることを特徴とする請求の範囲第1~6項のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルム。
- [8] 請求の範囲第1~7項のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムを少なくとも1枚用いることを特徴とする横電界駆動式表示装置用偏光板。
- [9] 偏光子としてエチレン変性ポリビニルアルコールを有し、該偏光子の膜厚が5~20 μ mである偏光子を有することを特徴とする請求の範囲第8項に記載の横電界駆動式表示装置用偏光板。
- [10] 請求の範囲第8または9項に記載の横電界駆動式表示装置用偏光板を用いることを特徴とする横電界駆動式表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/312283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L1/10(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L67/02(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)

C08L1/10-1/20, C08J5/18, C08K5/10-5/12, C08L67/02, 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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
A	JP 2003-315549 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 06 November, 2003 (06.11.03), Claims; Par. Nos. [0068] to [0073], [0085] to [0098], [0134] to [0138] (Family: none)	1-10
A	WO 2004/067639 A1 (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 12 August, 2004 (12.08.04), Claims; page 2, lines 11 to 16; page 13, lines 22 to 28 & EP 1589075 A1	1-10

☒ 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
16 August, 2006 (16.08.06)

Date of mailing of the international search report
29 August, 2006 (29.08.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/312283

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2006-113175 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 27 April, 2006 (27.04.06), Claims; Par. Nos. [0044] to [0047], [0060], [0150], [0155], [0173] to [0178] & US 2006078754 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L1/10(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L67/02(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. C08L1/10-1/20, C08J5/18, C08K5/10-5/12, C08L67/02, 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 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 3 - 3 1 5 5 4 9 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2 0 0 3 . 1 1 . 0 6 , 特許請求の範囲, 【0 0 6 8】 ～【0 0 7 3】, 【0 0 8 5】～【0 0 9 8】, 【0 1 3 4】～【0 1 3 8】 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	W O 2 0 0 4 / 0 6 7 6 3 9 A 1 (荒川化学工業株式会社) 2 0 0 4 . 0 8 . 1 2 , 特許請求の範囲, 第 2 頁第 1 1 ～ 1 6 行, 第 1 3 頁第 2 2 ～ 2 8 行 & E P 1 5 8 9 0 7 5 A 1	1 - 1 0

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

1 6 . 0 8 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 8 . 2 0 0 6

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)

内田 靖恵

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 5 5 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2006-113175 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2006. 04. 27, 特許請求の範囲, 【0044】～【0047】, 【0060】, 【0150】, 【0155】, 【0173】～【0178】 & US 2006078754 A1	1-10