

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4337345号
(P4337345)

(45) 発行日 平成21年9月30日 (2009. 9. 30)

(24) 登録日 平成21年7月10日 (2009. 7. 10)

(51) Int. Cl.

F I

G02B	5/30	(2006.01)	G02B	5/30	
C08J	5/18	(2006.01)	C08J	5/18	C E P
C08K	5/10	(2006.01)	C08K	5/10	
C08K	5/521	(2006.01)	C08K	5/521	
C08L	1/08	(2006.01)	C08L	1/08	

請求項の数 13 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-926 (P2003-926)
 (22) 出願日 平成15年1月7日 (2003. 1. 7)
 (65) 公開番号 特開2003-270442 (P2003-270442A)
 (43) 公開日 平成15年9月25日 (2003. 9. 25)
 審査請求日 平成17年12月20日 (2005. 12. 20)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-2277 (P2002-2277)
 (32) 優先日 平成14年1月9日 (2002. 1. 9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者 000001270
 コニカミノルタホールディングス株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
 (72) 発明者 葛原 憲康
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
 社内
 (72) 発明者 田坂 公志
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
 社内
 (72) 発明者 梅田 博紀
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
 社内
 (72) 発明者 矢島 孝敏
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
 社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 偏光板及びそれを用いた液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

垂直配向型の液晶表示装置に用いられる偏光板において、該偏光板が、偏光子と、アセチル基並びに、プロピオニル基またはブチリル基を有する混合脂肪酸セルロースエステルフィルムとを有し、該混合脂肪酸セルロースエステルフィルムが、流延成膜後、流延製膜時の幅手方向に延伸されたもので、且つ膜厚が30～110 μm、下記式(1)で定義される面内レターデーション値(R0値)が31～120 nm、下記式(2)で定義される厚み方向のレターデーション値(Rt値)が60～300 nmであり、該セルロースエステルフィルムの流延方向を搬送方向として、該セルロースエステルフィルムと、搬送方向に延伸された偏光子フィルムとをロール・ツー・ロールで連続的に貼合する工程を経て製造された長尺ロールから切り出されたことを特徴とする偏光板。

式(1)

$$R0 \text{ 値} = (n_x - n_y) \times d$$

式(2)

$$Rt \text{ 値} = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

〔式中、 n_x はフィルム面内の屈折率が最も大きい方向の屈折率、 n_y は n_x に直角な方向でのフィルム面内の屈折率、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率、 d はフィルムの厚み(nm)をそれぞれ表す。〕

【請求項 2】

偏光子の二色性物質の配向方向と、前記混合脂肪酸セルロースエステルフィルムの面内

で最大屈折率を与える方向とのなす角度が80～100度であることを特徴とする請求項1記載の偏光板。

【請求項3】

前記混合脂肪酸セルロースエステルフィルムの面内リターデーション値(R0値)が31～60nmで、かつ厚み方向のリターデーション値(Rt値)が90～200nmであることを特徴とする請求項1又は2に記載の偏光板。

【請求項4】

前記混合脂肪酸セルロースエステルフィルムの面内リターデーション値(R0値)が31～50nmで、かつ厚み方向のリターデーション値(Rt値)が110～150nmであることを特徴とする請求項3記載の偏光板。

10

【請求項5】

前記混合脂肪酸セルロースエステルの総アシル基置換度が、2.1～2.8であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の偏光板。

【請求項6】

前記混合脂肪酸セルロースエステルの総アシル基置換度が1.5～2.8で、かつプロピオニル基置換度が0.6～1.2であることを特徴とする請求項5に記載の偏光板。

【請求項7】

前記混合脂肪酸セルロースエステルのアセチル置換度が、2.0未満であることを特徴とする請求項5又は6に記載の偏光板。

【請求項8】

20

偏光子を介して他方の面に、セルローストリアセートフィルムを有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の偏光板。

【請求項9】

偏光子を介して双方の面に、前記混合脂肪酸セルロースエステルフィルムを有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の偏光板。

【請求項10】

前記混合脂肪酸セルロースエステルフィルムが、偏光クロスニコル状態で認識される大きさが5～50μmの異物が250mm²当たり150個以下で、かつ50μmを超える異物が0個であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の偏光板。

【請求項11】

30

前記混合脂肪酸セルロースエステルフィルムが、脂肪酸セルロースエステル100質量部に対し可塑剤を1～30質量部含有することを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の偏光板。

【請求項12】

前記混合脂肪酸セルロースエステルフィルムが、脂肪酸セルロースエステル100質量部に対し、フィルム表面に0.1μm以下の凹凸を生成させる微粒子を0.005～0.3質量部含有することを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の偏光板。

【請求項13】

前記混合脂肪酸セルロースエステルフィルムが、脂肪酸セルロースエステル100質量部に対し、0.8～2.0質量部の紫外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の偏光板。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光学用途に用いられる位相差機能を有するフィルムを保護フィルムとして用いた偏光板及び液晶表示装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

液晶表示装置は、低電圧、低消費電力でIC回路への直結が可能であり、特に、薄型化が可能であることから、ワードプロセッサやパーソナルコンピュータ等の表示装置として広

50

く用いられている。この液晶表示装置の基本的な構成は、液晶セルの両側に偏光板を設けたものである。

【 0 0 0 3 】

液晶表示装置は、低電圧、低消費電力、薄型化の上で他の表示装置にはない大きな特長を有する反面、その最大の問題は視野角が狭いことであり、この課題に対する改良要望は益々強まる一方であり、更なる改良技術の開発が進められている。具体的には、TN型（TN-TFT）液晶表示装置の偏光板に傾斜配向したディスコティック液晶化合物からなる光学異方層を設けた光学補償フィルムなどがその例である。しかしながら、テレビ用途を初めとした広視野角の要望は年々高まって来ている。

【 0 0 0 4 】

上記課題に対する改良手段の1つとして、TNやSTNタイプとは異なるタイプの液晶が提案されるに至った。すなわち、TNやSTNタイプの液晶セルは、電圧オフ時に液晶分子が配向板に平行で、電圧オン時に液晶分子が配向板に垂直に配向するタイプであるのに対し、電圧オフ時に液晶分子が配向板に垂直で、電圧オン時に配向板に平行のタイプ、例えば、誘電異方性が負のネガ型液晶を用いた、所謂、垂直配向（VA）型のものが開発されるに至った。

【 0 0 0 5 】

このVA型液晶表示装置は、電圧オフ時に液晶分子が配向板に垂直で、電圧オン時に液晶分子が配向板に平行に配向させる垂直配向モードの液晶セルであることから、黒がしっかり黒として表示され、コントラストが高く、特に、マルチ分割されたVA型液晶表示装置においては、上下左右で160°の視野角を確保することが可能になった。しかしながら、液晶画面が大きくなるに従って、更に視野角、特に、斜め45°方向（45°、135°、225°、315°方向）を広げる要望が高まってきている。

【 0 0 0 6 】

本発明者らは、このVA方式液晶の視野角を更に広げるために偏光板保護フィルムについての研究を押し進めた結果、面方向と厚み方向の異方性を表す値である厚み方向のリターデーション値（Rt値）を正の値でコントロールしたフィルムを使用した場合、すなわち面内の光学異方性を極小にして厚み方向のリターデーションを一定の範囲の値とした、いわゆるC-プレートとすることによりVA型液晶表示装置の視野角が一層広がることを見出した（特開2001-188128）。しかしながら、この方法によれば、通常の偏光板保護フィルムを複数枚積層して所定のRt値を得る場合と比較すれば改善されるものの、依然として膜厚が増加することは免れなかった。

【 0 0 0 7 】

一方、ポリカーボネートなどの樹脂を用いた位相差板を二軸延伸により光学的に二軸性を付与し、これを偏光板と液晶セルとの間に配置することにより上述の視野角を広げることが可能となることが知られており、例えば、住友化学社製の「VACフィルム」などが市販されている。しかしながら、ポリカーボネートなどの樹脂を用いる位相差板は、位相差の均一性、透過率などに課題があり、また、この位相差板は偏光板に枚葉（ピース・ツー・ピース）で貼合する必要があるため、生産性、コストの面で課題があった。

【 0 0 0 8 】

なお、光学フィルム、特に、偏光板保護フィルムには、高温高湿下で偏光子の吸湿による収縮や劣化、粘着剤層の劣化等による偏光板と液晶セルのガラス基板との剥離を防止するという熱湿に対する耐久性が特に重要となっている。更に、高い透明性、強度、ハンドリング性等が要求される。

【 0 0 0 9 】

また、セルロースエステルフィルムを溶解して製膜する際に、エステル化が不十分な部分が、不溶解異物としてフィルム中に残存しやすい。これを液晶表示素子に組み入れた場合、不溶解物である異物の屈折率がセルロースエステルと異なるため、偏光状態を阻害し異常発光する欠陥、いわゆる輝点異物による故障を招く結果となる。このような欠陥は、旋光モードであるTN型（TN-TFT）の液晶表示装置の場合には比較的問題となりにく

10

20

30

40

50

いが、VA型液晶表示装置のような複屈折モードでは、重要な課題の1つであることが判明した。

【0010】

一方、特開平9-90101号公報には、特定範囲のアセチル基やプロピオニル基を導入して溶剤の選択範囲を広げ、塩素系炭化水素を溶媒としなくとも製膜できること、TFT型や階調表示のFSTN型のように高コントラストを実現した液晶表示装置の高コントラストを損なわないようにすることを目的にした面方向と厚み方向のリターデーション値がいずれも低い脂肪酸セルロースエステルが提案されている。

【0011】

しかしながら、いずれの方法もVA型液晶表示装置として使用する際の熱湿耐久性、異物結果発生数や視野角の拡大という観点からは、更なる改良が要望されているのが現状である。

10

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題を鑑みなされたものであり、その目的は、熱湿耐久性に優れ、強度が強く、異物欠陥が少なく、かつ視野角特性に優れた偏光板及びそれを用いた液晶表示装置を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

20

【0014】

1. 垂直配向型の液晶表示装置に用いられる偏光板において、該偏光板が、偏光子と、アセチル基並びにプロピオニル基またはブチリル基を有する混合脂肪酸セルロースエステルフィルムとを有し、該混合脂肪酸セルロースエステルフィルムが、膜厚30～110μmであり、下記式(1)で定義される面内リターデーション値(R₀値)が31～120nmで、下記式(2)で定義する厚み方向のリターデーション値(R_t値)が60～300nmであることを特徴とする偏光板。

式(1)

$$R_0 \text{ 値} = (n_x - n_y) \times d$$

式(2)

$$R_t \text{ 値} = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

30

〔式中、 n_x はフィルム面内の屈折率が最も大きい方向の屈折率、 n_y は n_x に直角な方向でのフィルム面内の屈折率、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率、 d はフィルムの厚み(nm)をそれぞれ表す。〕

【0015】

2. 偏光子の二色性物質の配向方向と、前記混合脂肪酸セルロースエステルフィルムの面内で最大屈折率を与える方向とのなす角度が80～100度であることを特徴とする前記1項記載の偏光板。

【0016】

3. 前記混合脂肪酸セルロースエステルフィルムの面内リターデーション値(R₀値)が31～60nmで、かつ厚み方向のリターデーション値(R_t値)が90～200nmであることを特徴とする前記1項又は2に記載の偏光板。

40

【0017】

4. 前記混合脂肪酸セルロースエステルフィルムの面内リターデーション値(R₀値)が31～50nmで、かつ厚み方向のリターデーション値(R_t値)が110～150nmであることを特徴とする前記3項記載の偏光板。

【0018】

5. 前記混合脂肪酸セルロースエステルの総アシル基置換度が、2.1～2.8であることを特徴とする前記1～4項のいずれか1項に記載の偏光板。

【0019】

50

6. 前記混合脂肪酸セルロースエステルの総アシル基置換度が1.5～2.8で、かつプロピオニル基置換度が0.6～1.2であることを特徴とする前記5項に記載の偏光板。

【0020】

7. 前記混合脂肪酸セルロースエステルのアセチル置換度が、2.0未満であることを特徴とする前記5又は6に記載の偏光板。

【0021】

8. 偏光子を介して他方の面に、セルローストリアセートフィルムを有することを特徴とする前記1～7項のいずれか1項に記載の偏光板。

【0022】

9. 偏光子を介して双方の面に、前記混合脂肪酸セルロースエステルフィルムを有することを特徴とする前記1～8のいずれか1項に記載の偏光板。

10

【0023】

10. 前記混合脂肪酸セルロースエステルフィルムが、偏光クロスニコル状態で認識される大きさが5～50μmの異物が250mm²当たり150個以下で、かつ50μmを超える異物が0個であることを特徴とする前記1～9のいずれか1項に記載の偏光板。

【0024】

11. 延伸されて巻き取り済みの偏光子フィルムと、製膜後巻き取られ長尺ロールとされた前記混合脂肪酸セルロースエステルフィルムとを、ロール・ツー・ロールで連続的に貼合する工程を経て製造され、ロール状であることを特徴とする前記1～10項のいずれか1項に記載の偏光板。

20

【0025】

12. 前記混合脂肪酸セルロースエステルフィルムが、脂肪酸セルロースエステル100質量部に対し可塑剤を1～30質量部含有することを特徴とする前記1～11項のいずれか1項に記載の偏光板。

【0026】

13. 前記混合脂肪酸セルロースエステルフィルムが、脂肪酸セルロースエステル100質量部に対し、フィルム表面に0.1μm以下の凹凸を生成させる微粒子を0.005～0.3質量部含有することを特徴とする前記1～12項のいずれか1項に記載の偏光板。

【0027】

14. 前記混合脂肪酸セルロースエステルフィルムが、脂肪酸セルロースエステル100質量部に対し、0.8～2.0質量部の紫外線吸収剤を含有することを特徴とする前記1～13のいずれか1項に記載の偏光板。

30

【0041】

以下、本発明の詳細について説明する。

はじめに、本発明の偏光板に用いるセルロースエステルフィルムについて説明する。

【0042】

従来用いられているVA型液晶表示装置の二軸性位相差フィルムは、透明支持体上に液晶性化合物を均一塗布して配向させたものを用いる方法、またはポリカーボネートなどの樹脂を複雑な延伸技術を駆使して二軸延伸位相差板を用いる方法、すなわちこれらの複雑な光学異方性を有する光学フィルムを偏光板に貼合して使用するのが実状であった。今回、本発明者は、本発明に係る光学的に二軸性を有するセルロースエステルフィルム（以下、本発明に係るセルロースエステルフィルムともいう）が十分な光学補償能を有し、高温高湿条件下においても安定な光学補償能を維持することができるそれを保護フィルムとして使用した楕円偏光板を見出すに至った。なお、本発明の偏光板とは、位相差機能を有する、いわゆる楕円偏光板を含めることができる。

40

【0043】

本発明に係るセルロースフィルムを用いた偏光板は、斜め方向から見た場合のコントラストが高く、また、いわゆる視野角が広いだけでなく、斜め方向から見た場合の画面の色変化も極めて少なくなるなど優れた光学補償能を示すことが判った。

【0044】

50

更に、本発明の視野角拡大効果を有する偏光板に用いられるセルロースエステルフィルムは、光学的に二軸性である特徴を有するが、セルロースエステルフィルムを用いる場合にはこのような光学特性を得るために二軸延伸を行う必要がなく、一軸延伸を行うだけで光学的に二軸性を得ることができる。このことは、流延成膜したセルロースエステルフィルム自身が、もともと負の一軸性 ($n_x = n_y > n_z$ ここで、 n_x 、 n_y はフィルム面内 X、Y 方向の屈折率、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率を表す) を有しているためと考えられる。

【0045】

本発明に係る光学的に二軸性を有するセルロースエステルフィルムは、偏光板を作製する場合に、液晶セル側 (偏光板を構成する二色性物質と液晶セルの間側) に保護フィルムとして用いることができ、反対側 (最表面側) の支持体は光学特性は特に限定されないため、保護フィルムの種類としては、通常用いられるセルローストリアセテートフィルム (以下、TACフィルムともいう) を使用すれば良い。この場合に、例えばこのTACフィルムを少なくとも幅手方向に一定の倍率で延伸操作を行うことにより、高温高湿環境下においても、常に安定した光学特性を維持できる、優れた楕円偏光板を得ることができる。

10

【0046】

また、本発明に係るセルロースエステルフィルムを用いて偏光板を作製することにより、支持体を使用するセルロースエステルフィルムの種類を置換するだけで、従来の偏光板作製工程をそのまま利用することにより、通常の偏光板と同様の方法で視野角が拡大された偏光板を作製することが可能となり、実用上大きなメリットがある。すなわち、本発明に係るセルロースエステルフィルムは、偏光板作製工程において、偏光子とアルカリけん化処理をすることにより接着可能であり、かつ貼合後の水分除去性も優れるため極めて好適な支持体である。偏光子としては、通常、二色性物質をドーブしたポリビニルアルコールフィルムを延伸したものが好ましく用いられる。

20

【0047】

本発明は、偏光板だけで視野角拡大機能を有する視野角拡大偏光板及び視野角拡大偏光板を用いた液晶表示装置の提供を可能にしたものである。更に詳しくは、垂直配向 (VA) 型の液晶表示装置の視野角依存性を改良したものである。

【0048】

また、本発明の偏光板は厚み方向のリターデーション値を高めたセルロースエステルフィルム (例えば、Rt値2.2倍、膜厚1.5倍) を用いた偏光板の場合と比較して、前述の輝点異物が少ないという大きなメリットがある。

30

【0049】

次いで、本発明に係るセルロースエステルフィルムの光学特性について説明する。

【0050】

本発明においては、光学的に二軸性を有するセルロースエステルフィルムを用いるが、前記のような光学特性は、通常セルロースエステルを流延により製造する過程で一定の方向に張力を付与することにより得ることができる。例えば、セルロースエステルフィルムを流延後に残留溶媒が存在する条件下で延伸などの操作を行うことが特に効果的である。また、加熱したセルロースエステルフィルムを延伸しても製造することができる。

40

【0051】

セルロースエステルとしては、例えば、あらゆる混合脂肪酸セルロースエステルを用いることができるが、総置換度は1.5を超えていれば良く、特に総アシル基の置換度の合計が2.8以下のセルロースエステルが好ましく用いられる。

【0052】

ここでいう総アシル基置換度とは、アセチル基置換度 (Dsac) と、プロピオニル基置換度 (Dspr) 又はブチリル置換度 (Dsbu) 等の置換度の合計である。

【0053】

本発明においては、一定以上の光学補償性能を得るためには、特定の置換基、すなわちアセチル基およびプロピオニル基を有する低級脂肪酸セルロースエステルを用いることが極

50

めて効果的である。

【 0 0 5 4 】

本発明に係るセルロースエステルフィルムの作製に用いられるセルロースエステルは、炭素数 2 ~ 4 のアシル基を置換基として有しており、式 (3) 及び (4) を同時に満足するものが好ましい。

【 0 0 5 5 】

式 (3)

$$1.5 \leq A + B \leq 2.8$$

式 (4)

$$0.6 \leq B \leq 1.2$$

式中、A はアセチル基の置換度、B は炭素原子数 3 または 4 のアシル基の置換度を表す。

【 0 0 5 6 】

更に、本発明においては、下記式 (5) 及び (6) を同時に満たすセルロースエステルフィルムが好ましく用いられる。

【 0 0 5 7 】

式 (5)

$$2.1 \leq A + B \leq 2.8$$

式 (6)

$$0.6 \leq B \leq 1.2$$

これらのアシル基は、グルコース単位の 2 位、3 位、6 位に平均的に置換していても良いし、例えば、6 位に高い比率で置換するなどの分布を持った置換がなされていても良い。

【 0 0 5 8 】

ここでいう置換度とは、いわゆる、結合脂肪酸量の百分率をいい、ASTM - D 8 1 7 - 9 1 (セルロースアセテート等の試験法) におけるアセチル化度の測定および計算に従い算出される数値である。アシル基の置換度の測定法は ASTM - D 8 1 7 - 9 6 に従って測定できる。

【 0 0 5 9 】

アセチル基と炭素数 3 ~ 4 個のアシル基の置換度の合計が上記の範囲にあることで、長波長ほど位相差が大きくなる特性があり、かつ、良好な水分率や水バリアー性を備えたセルロースエステルフィルムを得ることができるのである。

【 0 0 6 0 】

特に、アセチル基の平均置換度が 2.0 未満であると延伸時の位相差のばらつきが少ないため好ましい。

【 0 0 6 1 】

また、機械的強度に優れた光学補償フィルムを得る観点から、本発明に用いられるセルロースエステルの粘度平均重合度 (重合度) は、200 以上 700 以下が好ましく、特に、250 以上 500 以下のものが好ましい。

【 0 0 6 2 】

上記記載の粘度平均重合度 (DP) は、以下の方法により求められる。

《粘度平均重合度 (DP) の測定》

絶乾したセルロースエステル 0.2 g を精秤し、メチレンクロライドとエタノールの混合溶媒 (質量比 9 : 1) 100 ml に溶解する。これをオストワルド粘度計にて、25 °C で落下秒数を測定し、重合度を以下の式によって求める。

【 0 0 6 3 】

$$(a) \quad \eta_{rel} = T / T_s$$

$$(b) \quad [\eta] = (\ln \eta_{rel}) / C$$

$$(c) \quad DP = [\eta] / K_m$$

ここで、T は測定試料の落下秒数、T_s は溶媒の落下秒数、C はセルロースエステルの濃度 (g / L)、K_m = 6 × 10⁻⁴ である。

【 0 0 6 4 】

《リターデーション値 R_t 、 R_0 の測定》

視野角拡大効果をより好ましく得る観点から、本発明に係るセルロースエステルフィルムにおいては、下記式(7)で定義される関係を有することが好ましい。

【0065】

式(7)

$$(n_x + n_y) / 2 - n_z > 0$$

ここにおいて、 n_x はセルロースエステルフィルムの面内で屈折率が最大となる方向の屈折率、 n_y は面内で且つ、 n_x に直角な方向の屈折率であり、 n_z は厚み方向でのフィルムの屈折率である。

【0066】

また、本発明に係る光学的に二軸性を有するセルロースエステルは、光学的に二軸性であれば視野角改善効果は認められるが、好適な条件は、厚さ方向のリターデーション値 R_t 値、面内リターデーション値 R_0 値により規定することが可能であり、これらの値を適切に制御することにより視野角拡大効果を著しく改善することができる。具体的な制御方法としては、後述の延伸方法などを用いることができる。

【0067】

厚さ方向のリターデーション値 R_t については、前記式(2)で定義されるリターデーション値(R_t 値)が60～300nmであることが好ましく、更に好ましくは、90～200であり、特に好ましくは110～150nmである。

【0068】

また、面内方向のリターデーション値 R_0 については、前記式(1)で表される。

【0069】

本発明においては、 R_0 は、31～120nmの範囲にあることが好ましく、更に好ましくは31～60nmであり、特に好ましくは31～50nmである。

【0070】

上記記載のリターデーション値 R_t 、 R_0 の測定には、自動複屈折計KOBRA-21ADH(王子計測機器(株)製)を用いて、23、55%RHの環境下で、波長が590nmにおいて、3次元屈折率測定を行い、屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z を求めることにより得られる。

【0071】

本発明に係る光学的に二軸性のセルロースエステルフィルムは、光透過率が80%以上、更に90%以上の透明支持体であることが好ましい。また、本発明に係るセルロースエステルフィルムは、その厚さが45～110μmのものが好ましい。

【0072】

本発明に用いられるセルロースの混合脂肪酸エステルは、アシル化剤として酸無水物や酸塩化物を用いて合成できる。アシル化剤が酸無水物である場合は、反応溶媒として有機酸(例えば、酢酸)や塩化メチレンが使用される。触媒としては、硫酸のような酸性触媒が用いられる。アシル化剤が酸塩化物である場合は、触媒として塩基性化合物が用いられる。工業的に最も一般的な合成方法では、セルロースをアセチル基およびプロピオニル基に対応する有機酸(酢酸、プロピオン酸)またはそれらの酸無水物(無水酢酸、無水プロピオン酸)を含む混合有機酸成分でエステル化してセルロースエステルを合成する。アセチル化剤とプロピオニル化剤の使用量は、合成するエステルが前述した置換度の範囲となるように調整する。反応溶媒の使用量は、セルロース100質量部に対して、100～1000質量部であることが好ましく、200～600質量部であることが更に好ましい。酸性触媒の使用量は、セルロース100質量部に対して、0.1～20質量部であることが好ましく、更に好ましくは、0.4～10質量部である。

【0073】

反応温度は10～120であることが好ましく、20～80であることがさらに好ましい。なお、他のアシル化剤(例えば、ブチル化剤)やエステル化剤(例えば、硫酸エステル化剤)を併用してもよい。また、アシル化反応が終了してから、必要に応じて加水分

10

20

30

40

50

解（ケン化）して、置換度を調整してもよい。反応終了後、反応混合物を沈澱のような慣用の手段を用いて分離し、洗浄、乾燥することによりセルロースの混合脂肪酸エステル（例えば、セルロースアセテートプロピオネート）が得られる。

【0074】

本発明に用いられるセルロースエステルは、綿花リンターから合成されたセルローストリアセテートと木材パルプから合成されたセルローストリアセテートのどちらかを単独あるいは混合して用いることができる。ベルトやドラムからの剥離性が良い綿花リンターから合成されたセルロースエステルを多く使用した方が生産効率が高く好ましい。綿花リンターから合成されたセルロースエステルの比率が60質量%以上で、剥離性の効果が顕著になるため60質量%以上が好ましく、より好ましくは85質量%以上、更には単独で使用

10

【0075】

また、本発明に用いられるアセチル基と炭素原子数3または4のアシル基でアシル化したセルロースエステルは、セルロースの混合脂肪酸エステルとも呼ばれている。炭素原子数3または4のアシル基としては、例えば、プロピオニル基、ブチリル基が挙げられる。セルロースエステルフィルムにしたときの機械的強さ、溶解のし易さ等からプロピオニル基またはn-ブチリル基が好ましく、特にプロピオニル基が好ましい。

【0076】

脂肪酸セルロースエステルを溶解してドープを形成する溶媒としては、例えば、メチレンクロライド、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、シクロヘキサノン、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール等を挙げることができる。この中で、メチレンクロライドのような塩素系溶媒は好適に使用できるが、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン等も好ましく用いられる。特に、酢酸メチルが全有機溶媒に対して50質量%以上含有していることが好ましく、全有機溶媒に対して5~30質量%のアセトンを酢酸メチルと併用するとドープ液粘度を低減することができ好ましい。

20

【0077】

本発明で実質的に塩素系溶媒を含まないとは、全有機溶媒量に対して塩素系溶媒が質量で10%以下、好ましくは5%以下、特に全く含まないことが最も好ましい。

30

【0078】

本発明に用いられる脂肪酸セルロースエステルドープには、上記有機溶媒の他に質量で1~30%の炭素原子数1~4のアルコールを含有させることが好ましい。このことでドープを流延用支持体に流延後、溶剤が蒸発を始め、アルコールの比率が多くなるとウェブ（ドープ膜）がゲル化し、ウェブを丈夫にし流延用の支持体から剥離することが容易となり、更に前記有機溶媒に対する脂肪酸セルロースエステルの溶解を促進する効果が得られる。炭素原子数1~4のアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールを挙げることができる。これらのうち、ドープの安定性がよく、沸点も比較的低く、乾燥性もよく、かつ、毒性がないこと等からエタノールが好ましい。

40

【0079】

ドープの固形分濃度は通常、質量で10~40%が好ましく、ドープ粘度は（10~50 Pa・sec）の範囲に調整されることが良好なフィルムの平面性を得る点から好ましい。

【0080】

以上の様にして調製されたドープは、濾材で濾過し、脱泡してポンプで次工程に送る。ドープ中には、可塑剤、マット剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、染料、透湿度改善剤等を適宜添加してもよい。

【0081】

本発明に使用するアセチル基およびプロピオニル置換基を有する脂肪酸セルロースエステ

50

ルはそれ自身が可塑剤としての効果を発現するので、可塑剤を添加しなくても或いはわずかの添加量で十分なフィルム特性が得られるが、その他の目的で可塑剤を添加してもよい。例えば、フィルムの耐湿性を向上する目的で用いることのできる可塑剤としては、例えば、アルキルフタリルアルキルグリコレート類、リン酸エステルやカルボン酸エステルなどが挙げられる。

【 0 0 8 2 】

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。

10

【 0 0 8 3 】

リン酸エステル類としては、例えば、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、フェニ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、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等を挙げることができる。

20

【 0 0 8 4 】

カルボン酸エステルとしては、例えば、フタル酸エステル類、クエン酸エステル類等があり、

フタル酸エステル類としては、例えば、ジメチルフタレート、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等が挙げられる。

【 0 0 8 5 】

クエン酸エステル類としては、例えば、クエン酸アセチルトリエチルおよびクエン酸アセチルトリエチルおよびクエン酸アセチルトリブチルを挙げることができる。

【 0 0 8 6 】

又、その他、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、トリアセチン等を単独或いは併用するのも好ましい。可塑剤は、必要に応じて、2種類以上を併用して用いてもよい。セルロースエステルに用いる場合、リン酸エステル系の可塑剤の使用比率は50質量%以下がセルロースエステルフィルムの加水分解を引き起こし難く、耐久性に優れるため好ましい。リン酸エステル系の可塑剤比率は、少ない方が更に好ましく、フタル酸エステル系やグリコール酸エステル系の可塑剤だけを使用することが特に好ましい。中でも、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が好ましく、特にエチルフタリルエチルグリコレートが好ましく用いられる。又、これらアルキルフタリルアルキルグリコレートを2種以上混合して使用してもよい。

30

40

【 0 0 8 7 】

この目的で用いる可塑剤の量は、セルロースエステルに対して質量で1～30%が好ましく、特に4～13%が好ましい。

【 0 0 8 8 】

これらの化合物は、セルロースエステル溶液の調製の際に、セルロースエステルや溶剤と共に添加してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。

【 0 0 8 9 】

フィルムの黄味を改善する目的で染料を添加してもよい。色味は、通常の写真用支持体にみられる様なグレーに着色できるものが好ましい。但し、写真用支持体と異なりライトパ

50

イピングの防止の必要はないので、含有量は少なくてもよく、セルロースエステルに対する質量割合で1～100ppmが好ましく、2～50ppmが更に好ましい。

【0090】

セルロースエステルはやや黄味を呈しているので、青色や紫色の染料が好ましく用いられる。複数の染料を適宜組み合わせることでグレーになる様にしてもよい。

【0091】

セルロースエステルフィルムが滑りにくいとフィルム同士がブロッキングを起こし、取り扱い性に劣る場合がある。その場合、本発明に係るセルロースエステルフィルムには、例えば、二酸化ケイ素、二酸化チタン、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、リン酸カルシウム等の無機微粒子や架橋高分子などのマット剤を含有させることが好ましい。

10

【0092】

又、二酸化ケイ素のような微粒子は有機物によって表面処理されていることが、フィルムのヘイズを低下できるため好ましい。表面処理で好ましい有機物としては、ハロシラン類、アルコキシシラン類、シラザン、シロキサンなどが挙げられる。微粒子の平均径は大きいほうがマット効果は高く、平均径の小さいほうが透明性に優れるため、好ましい微粒子の一次粒子の平均粒子径は5～50nmで、より好ましくは7～14nmである。これらの微粒子はフィルム中では、通常、凝集体として存在しフィルム表面に0.01～1.0μmの凹凸を生成させることが好ましい。二酸化ケイ素の微粒子としては、例えば、アエロジル(株)製のAEROSIL200、300、R972、R974、R202、R812、OX50、TT600などがあげられ、好ましくはAEROSIL R972V、200V、R972、R974、R202、R812などがあげられる。

20

【0093】

上記マット剤の配合は、フィルムのヘイズが0.6%以下、動摩擦係数が0.5以下となるように配合することが好ましい。

【0094】

この目的で用いられるマット剤の含有量は、質量で脂肪酸セルロースエステルに対して0.005～0.3%が好ましい。

【0095】

また、本発明に係るセルロースエステルフィルムは、液晶表示装置に組み込まれ、屋外で使用されることも多いので紫外線をカットする機能を有することが好ましい。そのような観点から、本発明に係るセルロースエステルフィルム支持体は、紫外線吸収剤を含有していることが好ましい。

30

【0096】

紫外線吸収剤としては、液晶の劣化の点から波長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点より波長400nm以上の可視光の吸収が可及的に少ないものが好ましく用いられる。特に、波長370nmでの透過率が、10%以下である必要があり、更に5%以下であることが好ましい。

【0097】

この目的で用いられる紫外線吸収剤は、可視光領域に吸収がないことが好ましく、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、サリチル酸エステル系化合物等が挙げられる。

40

【0098】

これらの例としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン

50

、サリチル酸フェニル、サリチル酸メチルなどである。

【0099】

本発明においては、これら紫外線吸収剤の1種以上を用いることが好ましく、異なる2種以上の紫外線吸収剤を含有してもよい。

【0100】

紫外線吸収剤の添加方法は、常法によりアルコールやメチレンクロライド、ジオキソランなどの有機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、あるい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て分散した後、ドープに添加する。

10

【0101】

紫外線吸収剤の使用量は、セルロースエステルに対する質量で0.1～5%、好ましくは、0.5～2.5%、より好ましくは0.8～2.0%である。紫外線吸収剤の使用量が2.5%より多いと透明性が悪くなる傾向があり好ましくない。

【0102】

セルロースエステルフィルムの耐熱性を向上させる目的では、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、これらの化合物の添加量は、セルロースエステルに対して質量割合で1ppm～1.0%が好ましく、10～1000ppmが更に好ましい。又、このほかに、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩などの熱安定剤を加えてもよい。

20

【0103】

上記の他に、更に、帯電防止剤、難燃剤、滑り剤等も適宜添加してよい。

また、本発明に係るセルロースエステルフィルム支持体は、偏光板の間に配置されるため異常な屈折光を発生させるような異物は性能劣化の原因となる。その点で、いわゆる輝点状の異常（輝点異物）が問題となる。

【0104】

請求項19に係る発明では、光学的に二軸性の混合脂肪酸セルロースエステルフィルムが、偏光クロスニコル状態で認識される大きさが5～50μmの異物（輝点）が250mm²当たり150個以下で、かつ50μmを越える異物が0個であることが特徴である。

【0105】

本発明において、偏光クロスニコル状態で認識される輝点とは、2枚の偏光板を直交（クロスニコル）状態にし、その間にセルロースエステルフィルムをおいて反対側より光源の光を当てて観測されるものをいう。このような輝点は、偏光クロスニコル状態では、暗視野中で、輝点の箇所のみ光って観察されるので、容易にその大きさと個数を識別することができる。本発明に係るセルロースエステルフィルムでは、Rt値の高いタイプの位相差板と比較して薄膜化できることから、このような輝点に係る異物も低下させることができる。

30

【0106】

輝点の個数としては、面積250mm²あたり、偏光クロスニコル状態で認識される、大きさが5～50μmの輝点が150個以下で、50μm以上の輝点が0個であることが特徴であるが、好ましくは、5～50μmの輝点が50個以下であり、特に好ましくは0～10個である。このような輝点が多いと、液晶ディスプレイの画像に重大な悪影響を及ぼす。

40

【0107】

本発明に係る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。

セルロースエステルフィルムの製造方法としては、ドープ液を流延用支持体上に流延、製膜し、得られたフィルムを支持体から剥ぎ取り、その後、張力をかけて乾燥ゾーン中を搬送させながら乾燥する、溶液流延製膜法が好ましい。下記に溶液流延製膜法について述べる。

【0108】

50

(1) 溶解工程：セルロースエステルフレークに対する良溶媒を主とする有機溶媒に溶解釜中で該フレークを攪拌しながら溶解し、セルロースエステル溶液（ドープ）を形成する工程である。溶解には、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下で行う方法、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、J . M . G . C o w i e 等によるM a k r o m o l . c h e m . 1 4 3 巻、1 0 5 頁（1 9 7 1 ）に記載されたような、又、特開平 9 - 9 5 5 4 4 号及び同 9 - 9 5 5 5 7 号公報に記載された様な低温で溶解する冷却溶解法、高圧で行う方法等種々の溶解方法がある。溶解後、ドープを濾材で濾過し、脱泡してポンプで次工程に送る。

【 0 1 0 9 】

(2) 流延工程：ドープを加圧型定量ギヤポンプを通して加圧ダイに送液し、流延位置において、無限に移送する無端の金属ベルトあるいは回転する金属ドラムの流延用支持体（以降、単に支持体ということもある）上に加圧ダイからドープを流延する工程である。流延用支持体の表面は鏡面となっている。その他の流延方法としては流延されたドープ膜をブレードで膜厚を調節するドクターブレード法、あるいは逆回転するロールで調節するリバースロールコーターによる方法等があるが、口金部分のスリット形状を調整でき、膜厚を均一にし易い加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイやTダイ等があるが、何れも好ましく用いられる。製膜速度を上げるために加圧ダイを流延用支持体上に2基以上設け、ドープ量を分割して重層してもよい。或いは、共流延法を用いて積層構造のセルロースエステルフィルムとすることもできる。

【 0 1 1 0 】

(3) 溶媒蒸発工程：ウェブ（流延用支持体上にドープを流延した以降のドープ膜の呼び方をウェブとする）を流延用支持体上で加熱し溶媒を蒸発させる工程である。溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法及び／または支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱の方法が乾燥効率がよく好ましい。またそれらを組み合わせる方法も好ましい。

【 0 1 1 1 】

(4) 剥離工程：支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置で剥離する工程である。剥離されたウェブは次工程に送られる。剥離する時点でのウェブの残留溶媒量（詳細は、後述）があまり大き過ぎると剥離し難かったり、逆に支持体上で十分に乾燥させてから剥離すると、途中でウェブの一部が剥がれたりする。

【 0 1 1 2 】

製膜速度を上げる方法（残留溶媒量ができるだけ多いうちに剥離するため製膜速度を上げることができる）として、残留溶媒が多くとも剥離できるゲル流延法（ゲルキャストイング）がある（残留溶媒量ができるだけ多いうちに剥離するため製膜速度を上げることができる）。それは、ドープ中にセルロースエステルに対する貧溶媒を加えて、ドープ流延後、ゲル化する方法、支持体の温度を低めてゲル化する方法等がある。また、ドープ中に金属塩を加える方法もある。支持体上でゲル化させ膜を強くすることによって、剥離を早め製膜速度を上げることができるのである。残留溶媒量が多い時点で剥離する場合、ウェブが柔らか過ぎると剥離時平面性を損ったり、剥離張力によるツレや縦スジが発生し易く、

経済速度と品質との兼ね合いで剥離残留溶媒量を決められる。

【 0 1 1 3 】

(5) 乾燥工程：ウェブを千鳥状に配置したロールに交互に通して搬送する乾燥装置及び／またはクリップでウェブの両端をクリップして搬送するテンター装置を用いてウェブを乾燥する工程である。乾燥の手段はウェブの両面に熱風を吹かせるのが一般的であるが、風の代わりにマイクロウエーブを当てて加熱する手段もある。あまり急激な乾燥はでき上がりのフィルムの平面性を損ね易い。高温による乾燥は残留溶媒が8質量%以下くらいから行うのがよい。全体を通して、通常乾燥温度は40～250 で、70～180 が好ましい。使用する溶媒によって、乾燥温度、乾燥風量及び乾燥時間が異なり、使用溶媒の種類、組合せに応じて乾燥条件を適宜選べばよい。

【0114】

流延用支持体面から剥離した後の乾燥工程では、溶媒の蒸発によってウェブは巾方向に収縮しようとする。高温で急激に乾燥するほど収縮が大きくなる。この収縮を可能な限り抑制しながら乾燥することが、でき上がったフィルムの平面性を良好にする上で好ましい。この観点から、例えば、特開昭62-46625号公報に示されているような乾燥全工程あるいは一部の工程を巾方向にクリップでウェブの巾両端を巾保持しつつ乾燥させる方法（テンター方式）が好ましい。

【0115】

（6）巻き取り工程：ウェブを残留溶媒量が質量で2%以下となつてからフィルムとして巻き取る工程である。残留溶媒量を0.4%以下にすることにより寸法安定性の良好なフィルムを得ることができる。巻き取り方法は、一般に使用されているものを用いればよく、定トルク法、定テンション法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法等があり、それらを使いわければよい。

【0116】

脂肪酸セルロースエステルフィルムの膜厚の調節には所望の厚さになるように、ドープ濃度、ポンプの送液量、ダイの口金のスリット間隙、ダイの押し出し圧力、流延用支持体の速度をコントロールするのがよい。又、膜厚を均一にする手段として、膜厚検出手段を用いて、プログラムされたフィードバック情報を上記各装置にフィードバックさせて調節するのが好ましい。

【0117】

溶液流延製膜法を通しての流延直後からの乾燥までの工程において、乾燥装置内の雰囲気、空気とするのもよいが、窒素ガスや炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気で行ってもよい。ただ、乾燥雰囲気中の蒸発溶媒の爆発限界の危険性は常に考慮されなければならないことは勿論のことである。

【0118】

本発明に係る光学的に二軸性の性質を有するセルロースエステル支持体は、光学的に二軸性を示す（ $n_x > n_y > n_z$ の関係を示す）配向を得るためのあらゆる方法をとることができるが、最も効果的に行う方法の一つとして延伸方法を採用することができる。

【0119】

本発明に係るセルロースエステルフィルムでは、その製造に際し、後述するようなフィルム中の残留溶媒をコントロールすることで、高温でなくても延伸が可能であるが、この方法を用いない場合には、高温で延伸することも可能である。高温で延伸する場合、延伸温度としては、セルロースエステルのガラス転移温度以上の温度で延伸するのであるが、前述した様な可塑剤では、その効果が薄れてしまい延伸性が十分得られない場合がある。高温においても十分な延伸性が付与できる可塑剤が必要となるのであるが、この様な可塑剤としては、不揮発性を有するものが好ましく使用できることを見いだした。不揮発性可塑剤とは、200における蒸気圧が1330Pa以下の化合物であり、極めて低い蒸気圧を有し、かつ低い揮発度を有する性質のものである。より好ましくは蒸気圧665Pa以下、更に好ましくは133Pa以下である。例えば、アリーレンビス（ジアリールホスフェート）エステルが好ましい。このほか、リン酸トリクレシル（蒸気圧38.6Pa、200）、トリメリット酸トリス（2-エチルヘキシル）（蒸気圧66.5Pa、200）等も好ましく用いられる。あるいは、特表平6-501040号に記載されている不揮発性燐酸エステルも好ましく用いられる。このほか、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリ酢酸ビニルを含む共重合体などのポリマーあるいはオリゴマーなどの高分子量の可塑剤も好ましく用いることができる。この場合、可塑剤の含有量は、セルロースエステルに対して0.1～30質量%が好ましく、特に0.5～15質量%が好ましい。このように可塑剤を用いることで、高温でのセルロースエステルの延伸性を向上でき、特に、フィルムの面品質や平面性に優れたセルロースエステルフィルムを生産性よく製造できる。

【0120】

本発明に係るセルロースエステルフィルムに、光学的二軸性を付与する方法としては、上

記に述べたように溶剤を含有した状態で延伸操作を行う方法が好ましい方法の一例として用いられる。以下、その延伸方法について説明する。

【0121】

本発明のセルロースエステルフィルムの製造において、セルロースエステル溶解ドープ液を流延用支持体に流延後、次いで、流延用支持体から剥離したウェブ（フィルム）を、ウェブ中の残留溶媒量が100質量%以下、特に10～100質量%の範囲にある間に、少なくとも1方向に1.0～4.0倍延伸することが好ましい。

【0122】

なお、残留溶媒量は下記の式で表せる。

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

10

ここで、Mはウェブの任意時点での質量、NはMを110で3時間乾燥させた時の質量である。

【0123】

ウェブ中の残留溶媒量が多すぎると延伸の効果が得られず、また、少なすぎると延伸が著しく困難となり、ウェブの破断が発生してしまう場合がある。ウェブ中の残留溶媒量の更に好ましい範囲は10～50質量%、特に12～40質量%が最も好ましい。また、延伸倍率が小さすぎると十分な位相差が得られず、大きすぎると延伸が困難となり破断が発生してしまう場合がある。延伸倍率の更に好ましい範囲は1.0～3.5倍の範囲である。

【0124】

本発明に係るセルロースエステルを用いて溶液流延製膜したものは、特定の範囲の残留溶媒量であれば高温に加熱しなくても延伸可能であるが、乾燥と延伸を兼ねると、工程が短くてすむので好ましい。しかし、ウェブの温度が高すぎると、可塑剤が揮散するので、室温（15）～180以下の範囲が好ましい。

20

【0125】

また、互いに直交する2軸方向に延伸することは、フィルムの屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z を本発明で規定する範囲とするための有効な方法である。

【0126】

更に、互いに直行する2軸方向に延伸することにより得られるフィルムの膜厚変動が減少できる。セルロースエステルフィルム支持体の膜厚変動が大き過ぎると位相差のムラとなり、光学補償フィルムとして用いたとき着色等の問題が生じる。セルロースエステルフィルム支持体の膜厚変動は、±3%、更に±1%の範囲とすることが好ましい。以上の様な目的において、互いに直交する2軸方向に延伸する方法は有効であり、互いに直交する2軸方向の延伸倍率は、それぞれ0.8～4.0倍、0.4～1.2倍の範囲とすることが好ましい。

30

【0127】

ウェブを延伸する方法には特に限定はない。例えば、複数のロールに周速差をつけ、その間でロール周速差を利用して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。

40

【0128】

以上のようにして得られたフィルムは、最終仕上がりフィルムの残留溶媒量で2質量%以下、さらに0.4質量%以下であることが、寸度安定性が良好なフィルムを得る上で好ましい。

【0129】

本発明においては、流延製膜時、流延支持体上において製膜されるセルロースエステルフィルムの幅手方向の屈折率が最大となるように上記記載の各種条件を調整することが好ましい。

50

【 0 1 3 0 】

上記に記載のように本発明に係る光学的に二軸性を有するセルロースエステル支持体は、フィルムの屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z が $n_x > n_y > n_z$ の関係を満たしている。本発明において、前述の『幅手方向の屈折率が最大となる』とは、 n_x の方向が幅手方向に略等しいということである。

【 0 1 3 1 】

ここで、方向が略等しいとは、軸同士の向きが略平行であることを示す。ここで、略平行とは、当該各々の軸のなす角が $\pm 10^\circ$ 以内であり、好ましくは $\pm 3^\circ$ 以内、さらに好ましくは $\pm 1^\circ$ 以内である。

【 0 1 3 2 】

また、本発明の偏光板においては、二色性物質を含有する偏光子の光透過軸と前記偏光子に貼合する光学的に二軸性を有するセルロースエステルフィルムの流延製膜時の幅手方向の延伸方向とが略平行になるように貼合されることが好ましい。尚、本発明において、直交しているとは上記記載のように軸同士が略直交していることを表し、また、方向が一致しているとは、軸同士の向きが略平行であることを示す。ここで、略平行とは、当該各々の軸のなす角が $\pm 10^\circ$ 以内であり、好ましくは $\pm 3^\circ$ 以内、さらに好ましくは $\pm 1^\circ$ 以内である場合を表す。

【 0 1 3 3 】

更に、偏光板の作製時、二色性物質を含有する偏光子と光学的に二軸性を有するセルロースエステルフィルムとを貼合するが、生産効率向上の観点から、長尺ロールとして作製されたセルロースエステルフィルムが好ましく用いられる。本発明において、長尺とは、500m以上を示すが、好ましくは1000m以上であり、特に好ましくは1000～4000mである。

【 0 1 3 4 】

次いで、本発明の偏光板及び液晶表示装置の詳細について説明する。

本発明の偏光板に用いる偏光子としては、従来公知のものをを用いることができる。例えば、ポリビニルアルコールの如き親水性ポリマーからなるフィルムを、ヨウ素の如き二色性染料で処理して延伸したものや、塩化ビニルの如きプラスチックフィルムを処理して配向させたものをを用いる。こうして得られた偏光子を、セルロースエステルフィルムにより貼合する。

【 0 1 3 5 】

このとき、セルロールエステルフィルムのうちの少なくとも一枚は、本発明に係るセルロースエステルフィルムを用いることが必須の条件であるが、従来公知の偏光板用支持体として用いられていたセルローストリアセテート(TAC)フィルムを他の偏光子の面の貼合に用いても良いが、本発明に記載の効果を最大に得るためには、偏光板保護膜の両面の物性の同一性の点で偏光板を構成する全てのセルロースエステルフィルムとして、本発明に係るセルロースエステルフィルムを用いることが好ましい。

【 0 1 3 6 】

本発明に係るセルロースエステルフィルム、偏光子、セルローストリアセテート(TAC)フィルムBの順に積層して偏光板を構成する場合においては、セルローストリアセテートフィルムBとしては、幅手方向に延伸操作を行ったものをを用いることにより温度湿度環境の変化に対して、寸法変化(形状変化)の少ない優れた光学特性を維持した位相差機能付偏光板を得ることができる。延伸操作は、流延製膜時に行っても良いし、製膜後オフラインで実施しても良いが、延伸の均一性、生産性等の観点から流延製膜時に連続的に実施することが好ましい。延伸倍率は、1.01～1.2倍の範囲が好ましく、特に好ましくは1.03～1.15倍であり、最も好ましくは1.05～1.10倍である。

【 0 1 3 7 】

更に偏光板の作製時、偏光子の一方の面に貼号する、本発明に係るセルロースエステルフィルムの延伸倍率Aと前記偏光子を挟んで反対側のもう一方の面に貼号するセルロースエステルフィルムの延伸倍率Bとの関係としては、 A/B が1000～0.001の範囲に

10

20

30

40

50

あることが好ましく、更に好ましくは、 $200 \sim 0.005$ であり、特に好ましくは、 $100 \sim 0.01$ の範囲である。

【0138】

また、偏光板の作製時、本発明に係るセルロースエステルフィルムの流延製膜時の流延方向と偏光子の延伸方向を略平行にすることが好ましい。この様にして得られた偏光板を、液晶セルの両面に、好ましくは次のように配置して貼合する。

【0139】

本発明の偏光板は、例えば、図1に示すように配置することができる。図1において表される液晶表示装置9は、一枚の液晶セル7と2枚の偏光板6a、6bから構成される。

【0140】

偏光板6aは、2枚のセルロースエステルフィルム1aと一枚の偏光子2aから、偏光板6bは2枚のセルロースエステルフィルム1bと一枚の偏光子2bから各々、構成される。

【0141】

偏光板6a、6bにおいて、流延方向3a、3bは各々、セルロースエステルフィルム1a、1bの流延製膜時の流延方向を表す。延伸方向4a、4bは各々、偏光子2a、2bの延伸方向を表す。以上のような簡単な構成で斜め方向に著しく視野角の改善されたVA型液晶表示装置を得ることができる。

【0142】

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0143】

実施例1

《セルロースエステルフィルムの作製》

(セルロースエステルフィルム1の作製)

アセチル基の置換度 2.00 、プロピオニル基の置換度 0.80 、粘度平均重合度 350 のセルロースアセテートプロピオネート 100 質量部、エチルフタリルエチルグリコレート 5 質量部、トリフェニルフォスフェイト 3 質量部、塩化メチレン 290 質量部、エタノール 60 質量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら徐々に昇温し、 60 分かけて 45 まで上げ溶解した。容器内は 121 kPaとなった。このドープを安積濾紙(株)製の安積濾紙No. 244 を使用して濾過した後、 24 時間静置してドープ中の泡を除いた。

【0144】

また、これとは別に、上記セルロースアセテートプロピオネート 5 質量部、チヌビン 326 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製) 6 質量部、チヌビン 109 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製) 4 質量部、チヌビン 171 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製) 5 質量部、を塩化メチレン 94 質量部とエタノール 8 質量部を混合、攪拌、溶解して、紫外線吸収剤溶液を調製した。

【0145】

上記ドープ 100 質量部に対して、前記紫外線吸収剤溶液を 2 質量部の割合で加え、スタチックミキサーにより十分混合した後、ダイコータからステンレスベルト上にドープ温度 30 で流延した。ステンレスベルトの裏面から 25 の温度の温水を接触させて、温度制御されたステンレスベルト上で 1 分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、 15 の冷水を接触させて 15 秒間保持した後、ステンレスベルトから剥離した。剥離時のウェブ中の残留溶媒量は 100 質量%であった。次いで、延伸テンターを用いて剥離したウェブの両端をクリップで掴み、クリップ間隔の巾方向を変化させることで、 110 で巾方向のみに 1.65 倍延伸した。更に、ローラー搬送しながら 120 で 10 分間乾燥させ、膜厚 $110 \mu\text{m}$ のセルロースエステルフィルム1を得た。

【0146】

セルロースエステルフィルム1は、コア径 200 mmのガラス繊維強化樹脂製のコアに巾

10

20

30

40

50

1 m、長さ1 0 0 0 mのフィルムロール状にテーパーテンション法で巻き取った。この際、フィルム端部に温度2 5 0 のエンボスリングを押し当て、厚みだし加工を施して、フィルム同士の密着を防止した。

【0 1 4 7】

得られたロール状フィルムからフィルムの巾方向の中央部から試料をサンプリングし、遅相軸方向の屈折率 n_x 、進相軸方向の屈折率 n_y 、厚さ方向の屈折率 n_z を測定し、前記式(1)及び(2)に従って、面内リターデーション値 R_0 、厚さ方向のリターデーション値 R_t をそれぞれ算出したところ、中央部で、 R_0 8 8 nm、 R_t 2 0 5 nmであった。なお、遅相軸の方向は、各サンプル共、フィルムの巾方向に対し ± 0.7 度の範囲に収まっていた。

10

【0 1 4 8】

屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z は、自動複屈折計K O B R A - 2 1 A D H (王子計測機器(株)製)を用いて、2 3 、5 5 % R Hの環境下で、波長が5 9 0 nmにおいて、3次元屈折率測定を行い求めた。また、後述する水分率測定方法を用いて測定した含水率は1.8%であった。

【0 1 4 9】

《セルロースエステルフィルム2の作製》

アセチル基の置換度1.90、プロピオニル基の置換度0.75、粘度平均重合度350のセルロースアセテートプロピオネート100質量部、エチルフタリルエチルグリコレート2質量部、トリフェニルフォスフェイト8.5質量部、塩化メチレン290質量部、エタノール60質量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら徐々に昇温し、60分かけて45℃まで上げ溶解した。容器内は121 kPaとなった。このドープを安積濾紙(株)製の安積濾紙No. 244を使用して濾過した後、24時間静置しドープ中の泡を除いた。

20

【0 1 5 0】

また、これとは別に、上記セルロースアセテートプロピオネート5質量部、チヌビン326(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)6質量部、チヌビン109(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)4質量部、チヌビン171(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)5質量部、を塩化メチレン94質量部とエタノール8質量部を混合、攪拌、溶解して、紫外線吸収剤溶液を調製した。

30

【0 1 5 1】

上記ドープ100質量部に対して、前記紫外線吸収剤溶液を2質量部の割合で加え、スタチックミキサーにより十分混合した後、ダイコータからステンレスベルト上にドープ温度30℃で流延した。ステンレスベルトの裏面から25℃の温度の温水を接触させて温度制御されたステンレスベルト上で1分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、15℃の冷水を接触させて15秒間保持した後、ステンレスベルトから剥離した。剥離時のウェブ中の残留溶媒量は90%であった。次いで延伸テンターを用いて剥離したウェブの両端をクリップで掴み、クリップ間隔の巾方向を変化させることで、110%で巾方向のみに1.40倍延伸した。更にローラー搬送しながら125℃で10分間乾燥させ、膜厚70 μ mのセルロースエステルフィルム2得た。

40

【0 1 5 2】

セルロースエステルフィルム2を、コア径200 mmのガラス繊維強化樹脂製のコアに巾1 m、長さ1000 mのフィルムロール状にテーパーテンション法で巻き取った。この際、フィルム端部に温度250℃のエンボスリングを押し当て、厚みだし加工を施して、フィルム同士の密着を防止した。

【0 1 5 3】

得られたロール状フィルムからフィルムの巾方向の中央部から試料をサンプリングし、上記の方法と同様にして、屈折率 n_x 、屈折率 n_y 、屈折率 n_z を測定し、 R_0 、 R_t を計算した結果、中央部で R_0 : 47 nm、 R_t : 132 nmであった。また、含水率1.8%であった。

50

【 0 1 5 4 】

《セルロースエステルフィルム 3 の作製》

アセチル基の置換度 1 . 6 0、プロピオニル基の置換度 1 . 2 0、粘度平均重合度 4 0 0 のセルロースアセテートプロピオネート 1 0 0 質量部、エチルフタリルエチルグリコレート 5 質量部、トリフェニルフォスフェイト 3 質量部、塩化メチレン 2 9 0 質量部、エタノール 6 0 質量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら徐々に昇温し、6 0 分かけて 4 5 まで上げ溶解した。容器内は 1 2 1 k P a となった。このドープを安積濾紙（株）製の安積濾紙 No . 2 4 4 を使用して濾過した後、2 4 時間静置しドープ中の泡を除いた。また、これとは別に、上記セルロースアセテートプロピオネート 5 質量部、チヌビン 3 2 6（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）6 質量部、チヌビン 1 0 9（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）4 質量部、チヌビン 1 7 1（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）及び A E R O S I L R 9 7 2 V（日本アエロジル（株）製）1 質量部を塩化メチレン 9 4 質量部とエタノール 8 質量部を混合、攪拌、溶解して、紫外線吸収剤溶液を調製した。なお、R 9 7 2 V は、予め、上記エタノールに分散して添加した。

10

【 0 1 5 5 】

上記ドープ 1 0 0 質量部に対して、前記紫外線吸収剤溶液を 2 質量部の割合で加え、スタチックミキサーにより十分混合した後、ダイコータからステンレスベルト上にドープ温度 3 0 で流延した。ステンレスベルトの裏面から 2 5 の温度の温水を接触させて温度制御されたステンレスベルト上で 1 分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、1 5 の冷水を接触させて 1 5 秒間保持した後、ステンレスベルトから剥離した。剥離時のウェブ中の残留溶媒量は 9 0 質量%であった。次いで延伸テンターを用いて剥離したウェブの両端をクリップで掴み、クリップ間隔の巾方向を変化させることで、1 0 0 で巾方向に 1 . 5 倍延伸した。更にローラー搬送しながら 1 2 0 で 1 0 分間乾燥させ、膜厚 9 0 μ m のセルロースエステルフィルム 3 を得た。

20

【 0 1 5 6 】

セルロースエステルフィルム 3 は、コア径 2 0 0 m m のガラス繊維強化樹脂製のコアに巾 1 m、長さ 1 0 0 0 m のフィルムロール状にテーパーテンション法で巻き取った。この際、フィルム端部に温度 2 5 0 のエンボスリングを押し当て、厚みだし加工を施して、フィルム同士の密着を防止した。

30

【 0 1 5 7 】

得られたロール状フィルムからフィルムの巾方向の中央部からサンプリングし、上記方法と同様にして、屈折率 n_x 、屈折率 n_y 、屈折率 n_z を測定して、R 0、R t をそれぞれ算出したところ、いずれも中央部で、R 0 : 8 5 n m、R t : 2 1 0 n m であった。また、遅相軸の方向は、各サンプル共、フィルムの巾方向に対し $\pm 0 . 4$ 度の範囲に収まっていた。水分率は 2 . 1 % であった。

【 0 1 5 8 】

《セルロースエステルフィルム 4 の作製》

アセチル基の置換度 2 . 0 0、プロピオニル基の置換度 0 . 8 0、粘度平均重合度 3 5 0 のセルロースアセテートプロピオネート 1 0 0 質量部、エチルフタリルエチルグリコレート 5 質量部、トリフェニルフォスフェイト 3 質量部、酢酸メチル 1 7 5 質量部、エタノール 7 5 質量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら徐々に昇温し、6 0 分かけて 6 5 まで上げ溶解した。容器内は 1 2 1 k P a となった。このドープを安積濾紙（株）製の安積濾紙 No . 2 4 4 を使用して濾過した後、2 4 時間静置しドープ中の泡を除いた。また、これとは別に、上記セルロースアセテートプロピオネート 5 質量部、チヌビン 3 2 6（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）6 質量部、チヌビン 1 0 9（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）4 質量部、チヌビン 1 7 1（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）5 質量部を酢酸メチル 9 4 質量部とエタノール 8 質量部を混合、攪拌、溶解して、紫外線吸収剤溶液を調製した。上記ドープ 1 0 0 質量部に対して紫外線吸収剤溶液を 2 質量部の割合で加え、スタチックミキサーにより十分混合した後、

40

50

ダイからステンレスベルト上にドープ温度 50 で流延した。ステンレスベルトの裏面から 55 の温度の温水を接触させて温度制御されたステンレスベルト上で 1 分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、15 の冷水を接触させて 15 秒間保持した後、ステンレスベルトから剥離した。剥離時のウェブ中の残留溶媒量は 80 質量%であった。次いで、同時二軸延伸テンターを用いて剥離したウェブの両端をクリップで掴み、クリップ間隔を巾方向と流延方向（長さ方向）に同時に変化させることで、120 で巾方向に 1.55 倍、流延方向（長さ方向）に 1.05 倍延伸した。更にローラー搬送しながら 130 で 10 分間乾燥させ、膜厚 120 μm のセルロースエステルフィルム 4 を得た。

【0159】

セルロースエステルフィルム 4 は、コア径 200 mm のガラス繊維強化樹脂製のコアに巾 1 m、長さ 1000 m のフィルムロール状にテーパーテンション法で巻き取った。この際、フィルム端部に温度 250 のエンボスリングを押し当て、厚みだし加工を施して、フィルム同士の密着を防止した。

【0160】

得られたロール状フィルムからフィルムの巾方向の中央部から試料をサンプリングし、上記と同様の方法により屈折率 n_x 、屈折率 n_y 、屈折率 n_z を測定し、 R_0 、 R_t をそれぞれ算出したところ、 R_0 : 93 nm、 R_t : 227 nm であった。また、遅相軸の方向は、各サンプル共、フィルムの巾方向に対し ± 0.9 度の範囲に収まっていた。また、水分率は、1.6% であった。

【0161】

《セルロースエステルフィルム 5 の作製》

セルロースエステルフィルムに用いるセルロースエステルをアセチル基の置換度 1.90、ブチリル基の置換度 0.75、粘度平均重合度 300 のセルロースアセテートブチレートに変更した以外はセルロースエステルフィルム 1 の作製と同様にして、膜厚 75 μm のセルロースエステルフィルム 5 及びそのフィルムロールを作製した。

【0162】

得られたロール状フィルムからフィルムの巾方向の中央部から試料をサンプリングし、上記と同様と同様の方法により、屈折率 n_x 、屈折率 n_y 、屈折率 n_z を測定し、 R_0 、 R_t をそれぞれ算出したところ、中央部で、 R_0 : 44 nm、 R_t : 136 nm であった。また、遅相軸の方向は、各サンプル共、フィルムの巾方向に対し ± 1.0 度の範囲に収まっていた。また、水分率は、1.3% であった。

【0163】

《セルロースエステルフィルム 6 の作製》

延伸後の最終膜厚を 48 μm 、延伸倍率を 1.55 倍とした以外は、セルロースエステルフィルム 1 と同様にしてセルロースエステルフィルム 6 を作製した。

【0164】

得られたフィルムロールからフィルムの巾方向の中央部から試料をサンプリングし、上記と同様の方法により屈折率 n_x 、屈折率 n_y 、屈折率 n_z を測定し、 R_0 、 R_t をそれぞれ算出したところ、中央部で、 R_0 : 43 nm、 R_t : 126 nm であった。また、遅相軸の方向は、各サンプル共、フィルムの巾方向に対し ± 0.7 度の範囲に収まっていた。また、水分率は、1.1% であった。

【0165】

《セルロースエステルフィルム 7 の作製》

アセチル基の置換度 2.30、プロピオニル基の置換度 0.5、粘度平均重合度 300 のセルロースアセテートプロピオネート 100 質量部、エチルフタリルエチルグリコレート 5 質量部、トリフェニルフォスフェイト 3 質量部、塩化メチレン 290 質量部、エタノール 60 質量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら徐々に昇温し、60 分かけて 45 まで上げ溶解した。容器内は 121 kPa となった。このドープを安積濾紙（株）製の安積濾紙 No. 244 を使用して濾過した後、24 時間静置しドープ中の泡を除いた。

10

20

30

40

50

【0166】

また、これとは別に、上記セルロースアセテートプロピオネート3質量部、チヌピン326（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）3質量部、チヌピン109（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）4質量部、チヌピン171（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）5質量部を塩化メチレン90質量部とエタノール10質量部を混合、攪拌、溶解して、紫外線吸収剤溶液を調製した。

【0167】

上記ドーブ100質量部に対して紫外線吸収剤溶液を2質量部の割合で加え、スタチックミキサーにより十分混合した後、ダイコータからステンレスベルト上にドーブ温度35で流延した。ステンレスベルトの裏面から35の温度の温水を接触させて温度制御されたステンレスベルト上で1分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、15の冷水を接触させて15秒間保持した後、ステンレスベルトから剥離した。剥離時のウェブ中の残留溶媒量は70質量%であった。

10

【0168】

次いで、120のオープン内でロール搬送しながら、オープン入り口直後のロール周速に対してオープン出口直前のロール周速を1.7倍になるようにして、流延方向（フィルムの長尺方向）に1.7倍延伸した。延伸後、直ちに60まで冷却した。更にテンターを用いてウェブの両端をクリップで掴み、クリップ間隔を固定のまま、130で5分乾燥させ、膜厚115 μ mのセルロースエステルフィルム7を得た。

20

【0169】

セルロースエステルフィルム7は、コア径200mmのガラス繊維強化樹脂製のコアに巾1m、長さ1000mのフィルムロール状にテーパテンション法で巻き取った。この際、フィルム端部に温度270のエンボスリングを押し当て、10 μ mの厚みだし加工を施して、フィルム同士の密着を防止した。

【0170】

得られたロール状フィルムからフィルムの巾方向の中央部から試料をサンプリングし、上記と同様の方法で屈折率 n_x 、屈折率 n_y 、屈折率 n_z を測定し、 R_0 、 R_t をそれぞれ算出したところ、中央部で、 R_0 ：102nm、 R_t ：163nmであった。また、遅相軸の方向は、各サンプル共、フィルムの巾方向に対し ± 0.5 度の範囲に収まっていた。水分率は、2.0%であった。

30

【0171】

《比較フィルム1（TACフィルム1）の作製》

以下の手順により、従来より偏光板用支持体として用いられているセルローストリアセートフィルム（TACフィルム1）を作製した。

【0172】

アセチル基の置換度2.92、粘度平均重合度300のセルローストリアセート100質量部、エチルフタリルエチルグリコレート2質量部、トリフェニルフォスフェイト10質量部、塩化メチレン350質量部、エタノール50質量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら徐々に昇温し、60分かけて45まで上げ溶解した。容器内は121kPaとなった。

40

【0173】

このドーブを安積濾紙（株）製の安積濾紙No. 244を使用して濾過した後、24時間静置しドーブ中の泡を除いた。

【0174】

また、これとは別に、上記セルローストリアセート5質量部、チヌピン326（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）3質量部、チヌピン109（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）7質量部、チヌピン171（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）5質量部、及びAEROSIL 200V（日本アエロジル（株）製）1質量部を塩化メチレン90質量部とエタノール10質量部を混合、攪拌、溶解して、紫外線吸収剤溶液を調製した。上記ドーブ100質量部に対して紫外線吸収剤溶液を2質量部の

50

割合で加え、スタチックミキサーにより十分混合した後、ダイコータからステンレスベルト上にドープ温度 30 で流延した。ステンレスベルトの裏面から 30 の温度の温水を接触させて温度制御されたステンレスベルト上で 1 分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、15 の冷水を接触させて 15 秒間保持した後、ステンレスベルトから剥離した。

【0175】

剥離時のウェブ中の残留溶媒量は 70 質量%であった。次いで、剥離したウェブの両端を固定しながら 120 で 10 分間乾燥させ、膜厚 80 μm のセルローストリアセテートフィルム (TAC フィルム 1) を得た。

【0176】

得られたロール状フィルムロールからフィルムの巾方向の中央部から試料をサンプリングし、上記と同様の方法で、屈折率 n_x 、屈折率 n_y 、屈折率 n_z を測定し、 R_0 、 R_t をそれぞれ算出したところ、中央部で、 R_0 : 2 nm、 R_t : 52 nm であった。また、遅相軸の方向は、 R_0 値が小さいため測定限界以下であった。水分率は、1.3% であった。

【0177】

《比較フィルム 2 (TAC フィルム 2) の作製》

上記 TAC フィルム 1 の作製において、膜厚を 41 μm に変更した以外は同様にしてセルローストリアセテートフィルムである比較フィルム 2 (TAC フィルム 2) を得た。

【0178】

得られたロール状フィルムロールからフィルムの巾方向の中央部から試料をサンプリングし、同様の方法で屈折率 n_x 、屈折率 n_y 、屈折率 n_z を測定し、 R_0 、 R_t をそれぞれ算出したところ、中央部で、 R_0 : 1 nm、 R_t : 31 nm であった。また、遅相軸の方向は、 R_0 値が小さいため測定限界以下であった。水分率は、3.9% であった。

【0179】

《セルロースエステルフィルムの他の特性値の測定》

(水分率の測定)

上記作製した各セルロースエステルフィルム試料を 10 cm^2 の大きさに断裁し、23、80% RH の雰囲気下で 48 時間放置した後、その質量を測定し、これを W_1 とした。ついで、該フィルムを、120 で 45 分間加熱乾燥処理を施した後、その質量を測定し、これを W_2 とした。各々得られた測定値から下記計算式により、23、80% RH に
30
おける水分率を測定した。

【0180】

水分率 (%) = $[(W_1 - W_2) / W_2] \times 100$

(輝点異物数の測定)

上記作製した各セルロースエステルフィルム試料を、偏光クロスニコル状態で配置した 2 枚の偏光板の間に試料を置き、偏光板の片方から光を当て、顕微鏡で他方の偏光板側から光って白く抜けて見える 25 mm^2 当たりの 5 μm 以上の大きさの異物の数を任意に 10 力所測定した。合計値を 250 mm^2 当たりの異物数とし、この測定を 5 回繰り返しその平均値を異物数とする。顕微鏡条件は透過光で 30 倍である。

【0181】

以上により作製した各セルロースエステルフィルムの各特性値の一覧を表 1 に示す。なお、表中、セルロースエステルフィルムは、単にフィルムと略して記す。

【0182】

【表 1】

10

20

30

40

フィルム 番号	R0 (nm)	Rt (nm)	アセチル 置換度	プロピオニル 置換度	総 置換度	延伸倍率	延伸温度 (°C)	残留溶媒 (%)	乾燥温度 (°C)	膜厚 (μm)	配向角 (度)	水分率 (%)	輝点異物数 (個)
1	88	205	2.00	0.80	2.80	1.65	110	25	120	110	0.7	1.8	64
2	47	132	1.90	0.75	2.65	1.40	110	30	125	70	0.7	1.8	48
3	85	210	1.60	1.20	2.80	1.50	100	25	120	90	0.4	2.1	52
4	93	227	2.00	0.80	2.80	1.55/ MD1.05	120	20	130	105	0.9	1.6	67
5	44	136	1.90	0.75(ブチリル)	2.65	1.40	115	30	120	75	1.0	1.3	51
6	43	126	2.00	0.80	2.80	1.55	110	25	120	48	0.7	1.1	29
7	102	163	2.30	0.50	2.80	MD1.70	155	12	130	115	0.5	2.0	77
TAC1	2	52	2.92	0	2.92	1.07	—	—	120	80	—	1.8	65
TAC2	1	31	2.92	0	2.92	1.07	—	—	120	41	—	3.9	34

【 0 1 8 3 】

《 偏光板の作製 》

(偏光板 1 の作製)

厚さ 1 2 0 μm のポリビニルアルコールフィルムをヨウ素 1 質量部、ヨウ化カリウム 2 質量部、ホウ酸 4 質量部を含む水溶液に浸漬し、5 0 で 4 倍に延伸して偏光膜を得た。次に、この偏光膜に上記作製したセルロースエステルフィルム 1 を以下の手順でラミネートして、本発明の偏光板 1 を得た。

10

20

30

40

50

【0184】

(1) 保護フィルムとして、図2に示すように15cm×18cmの長方形ABCDの形状に切り取った上述のセルロースエステルフィルム2枚を2mol/リットルの水酸化ナトリウム溶液に60で1分間浸漬し、さらに水洗、乾燥させた。

【0185】

図2は、流延製膜により作製された本発明の長尺のセルロースエステルフィルムの模式図である。流延製膜され、作製された本発明に係るセルロースエステルフィルム10において、流延方向11は流延製膜時の流延方向、幅手方向12は流延製膜時の幅手方向を表す。偏光板作製に用いられるセルロースエステルフィルムは、例えば、長方形ABCDのように切り取られて使用されるが、長方形ABCDの一辺ABとセルロースエステルフィルム10の流延方向12とのなす角度は垂直又は平行であるように切り取られる。

10

【0186】

(2) 2枚のセルロースエステルフィルム試料と同サイズに調整した上記の偏光膜(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秒間浸漬する。

【0187】

(3) 前記の偏光膜(偏光子)に付着した過剰の接着剤を軽く取り除き、図3のような配置で前記セルロースエステルフィルム試料の面上にのせ、さらにもう1枚の前記セルロースエステルフィルム試料の面と接着剤とが接する様に積層し配置する。

【0188】

図3は、本発明の偏光板の模式図である。偏光板6aは、偏光子2aを2枚の本発明のセルロースエステルフィルム1aが挟みこむ状態に配置、構成されている。セルロースエステルフィルム1aの流延製膜時の流延方向と偏光子2aの延伸方向は平行である。

20

【0189】

(4) ハンドローラで積層された偏光膜とセルロースエステルフィルムとの積層物の端部から過剰の接着剤及び気泡を取り除きはり合わせる。ハンドローラは、20~30N/cm²の圧力をかけて、ローラスピードは約2m/分とした。

【0190】

(5) 80の乾燥器中に得られた試料を2分間放置し、偏光板1を作製した。

【0191】

次いで、得られた偏光板1(視野角拡大偏光板1)を後述の方法で垂直配向型(VA型)液晶セルに組み込み、視野角を評価した。

30

【0192】

(偏光板2の作製)

上記偏光板1の作製において、セルロースエステルフィルム1に代えて、上記作製したセルロースエステルフィルム2を用いた以外は同様にして偏光板2を作製し、これを同様の方法により視野角測定を行った。

【0193】

(偏光板3の作製)

上記偏光板1の作製において、セルロースエステルフィルム1に代えて、上記作製したセルロースエステルフィルム3を用いた以外は同様にして偏光板3を作製し、これを同様の方法により視野角測定を行った。

40

【0194】

(偏光板4の作製)

上記作製した比較フィルム1(セルローストリアセートフィルム;TACフィルム1)とセルロースエステルフィルム4の組み合わせをラミネート用の支持体として、以下の手順で偏光板4を作製した。

【0195】

まず、厚さ120μmのポリビニルアルコールフィルムをヨウ素1質量部、ヨウ化カリウム2質量部、ホウ酸4質量部を含む水溶液に浸漬し、50で4倍に延伸して偏光膜を得た。次に、

50

(1) 保護フィルムとして、図2に示したように、 $15\text{ cm} \times 18\text{ cm}$ の長方形13に各々、切り取ったセルロースエステルフィルム4とTACフィルム1をそれぞれ 2 mol / リットル の水酸化ナトリウム溶液に60 で1分間浸漬し、さらに水洗、乾燥させた。

【0196】

(2) これらの2枚のセルロースエステルフィルム試料と同サイズに調整した上記の偏光膜を固形分2質量%のポリビニルアルコール接着剤槽中に1~2秒間浸漬する。

【0197】

(3) 前記の偏光膜に付着した過剰の接着剤を軽く取り除き、1枚を本発明に係るセルロースエステルフィルム4を、残りの一枚を比較フィルム1を用いて、図3と同様な配置で偏光子上にセルロースエステルフィルムを積層した。

10

【0198】

(4) ハンドローラで積層された偏光膜とセルロースエステルフィルムとの積層物の端部から過剰の接着剤及び気泡を取り除きはり合わせる。ハンドローラは、 $20 \sim 30\text{ N / cm}^2$ の圧力をかけて、ローラスピードは約 2 m / 分 とした。

【0199】

(5) 80 の乾燥器中に得られた試料を2分間放置し、偏光板を作製した。得られた偏光板4(視野角拡大偏光板4)を、セルロースエステルフィルム4が液晶セルのガラス面側になるようにして、後述の方法で、VA型液晶セルに組み込み視野角を評価した。

【0200】

20

(偏光板5の作製)

上記偏光板4の作製において、セルロースフィルムとして、セルロースエステルフィルム5とTACフィルム1を用いた以外は同様にして偏光板5を作製した。得られた偏光板5(視野角拡大偏光板5)を、セルロースエステルフィルム5が液晶セルのガラス面側になるようにして、後述の方法で、VA型液晶セルに組み込み視野角を評価した。

【0201】

(偏光板6の作製)

上記偏光板4の作製において、セルロースフィルムとして、セルロースエステルフィルム6とTACフィルム1を用いた以外は同様にして偏光板6を作製した。得られた偏光板6(視野角拡大偏光板6)を、セルロースエステルフィルム6が液晶セルのガラス面側になるようにして、後述の方法で、VA型液晶セルに組み込み視野角を評価した。

30

【0202】

(偏光板7の作製)

平均重合度3800、けん化度99.5モル%のポリビニルアルコール100部を水に溶解し、5.0質量%濃度の溶液を得た。該液をポリエチレンテレフタレート上に流延後乾燥して原反フィルムを得た。このフィルムをヨウ素0.2g/L、ヨウ化カリウム60g/Lよりなる水溶液中に30 にて240秒浸漬し、次いでホウ酸70g/L、ヨウ化カリウム30g/Lの組成の水溶液に浸漬すると共に、同時に搬送方向に6.0倍に一軸延伸しつつ搬送しながら、5分間ホウ酸処理を行い乾燥した。一方、上述のセルロースエステルフィルム1をコア径200mmのガラス繊維強化樹脂製のコアに巾1m、長さ1000mのフィルムロール状に巻き取ったセルロースエステル原反フィルムを 2 mol / リットル の水酸化ナトリウム溶液に60 で1分間浸漬し、さらに水洗、乾燥させた。このけん化処理セルロースエステル原反フィルムを、前述の延伸して巻き取り済みのポリビニルアルコールフィルムの両面に保護膜としてポリビニルアルコール系接着剤を用いて、ロール・ツー・ロールで連続的に貼合した。図2に示すように、 $30\text{ cm} \times 18\text{ cm}$ の長方形13を切り取った。

40

【0203】

このようにして得られた偏光板7(視野角拡大偏光板7)を偏光板1と同様の方法により視野角視野角測定を行った。

【0204】

50

(比較の偏光板 8 A の作製)

前記偏光板 1 の作製において、セルロースエステルフィルム 1 に代えて、比較フィルム 1 (TAC フィルム 1) を 2 枚用いた以外は同様にして偏光板 8 A を作製し、同様の方法により視野角測定を行った。

【0205】

(比較の偏光板 8 B の作製)

前記偏光板 1 の作製において、セルロースエステルフィルム 1 に代えて、比較フィルム 2 (TAC フィルム 2) を 2 枚用いた以外は同様にして偏光板 8 A を作製し、同様の方法により視野角測定を行った。

【0206】

10

以上のようにして作製した各偏光板の構成を表 2 にまとめて示す。

【0207】

【表 2】

偏光板 番号	偏光板フィルム構成	
	液晶セル面側	外側
1	フィルム 1	フィルム 1
2	フィルム 2	フィルム 2
3	フィルム 3	フィルム 3
4	フィルム 4	TAC1
5	フィルム 5	TAC1
6	フィルム 6	TAC1
7	フィルム 1	フィルム 1
8A	TAC1	TAC1
8B	TAC2	TAC2

20

【0208】

30

《液晶パネルの作製》

視野角測定を行う液晶パネルは以下のように作製した。

【0209】

富士通製 15 インチディスプレイ VL-1530S のあらかじめ貼合されていた偏光板を剥がして、上記作製した本発明及び比較の偏光板 1 ~ 7、8 A、8 B を、表 3 に示す組み合わせで液晶セルのガラス面に貼合した。その際、その偏光板の貼合の向きは、本発明に係るセルロースエステルフィルム面が、ガラス面側となり、かつ、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、液晶パネル 1 ~ 8 を作製した。

【0210】

こうして得られた各液晶パネルを、ELDIM 社製 E Z - c o n t r a s t により視野角を測定した。視野角は、液晶セルの白表示と黒表示時のコントラスト比が 10 以上を示すパネル面に対する法線方向からの傾き角の範囲であらわした。以上により得られた結果を表 3 に示す。

40

【0211】

【表 3】

液晶パネル 番号	偏光板の配置方法		視野角の測定(度)		備 考
	観察者側偏光板	バックライト側偏光板	上下左右	斜め 45 度	
1	偏光板 1	偏光板 8A	160	160	本発明
2	偏光板 2	偏光板 2	160	160	本発明
3	偏光板 8A	偏光板 3	160	160	本発明
4	偏光板 8B	偏光板 4	160	160	本発明
5	偏光板 5	偏光板 5	160	160	本発明
6	偏光板 6	偏光板 6	160	160	本発明
7	偏光板 8A	偏光板 1	160	160	本発明
8	偏光板 8B	偏光板 8A	160	120	比較例

10

20

30

【 0 2 1 2 】

表 3 より明らかなように、比較例に比べて、本発明に係るセルロースエステルフィルムを用いた偏光板を組み込んだ液晶パネルは、著しく視野角が改善されていることが明らかである。

40

【 0 2 3 4 】

【発明の効果】

本発明により、熱湿耐久性に優れ、強度が強く、異物欠陥が少なく、かつ視野角特性に優れた視野角拡大の偏光板と視野角拡大偏光板を用いて、簡単な構成で著しく視野角が改善される液晶表示装置を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の液晶表示装置の構成を示す模式図である。

【図 2】流延製膜により作製された本発明に係るセルロースエステルフィルムの模式図である。

【図 3】本発明の偏光板の構成を示す模式図である。

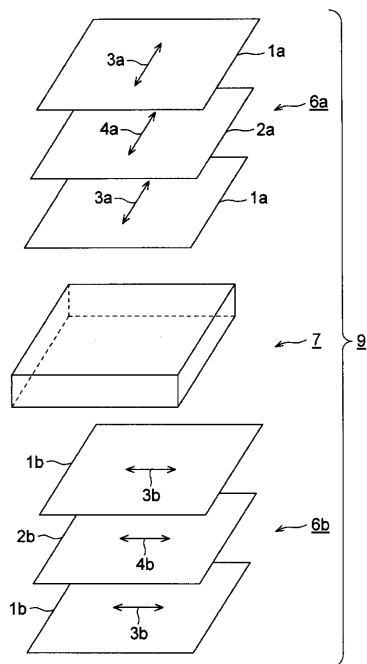
50

【符号の説明】

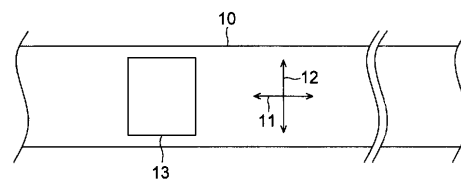
- 1 a、1 b、1 0 セルロースエステルフィルム
 2 a、2 b 偏光子
 3 a、3 b、1 1 流延方向
 4 a、4 b 偏光子の吸収軸
 6 a、6 b 偏光板
 7 液晶セル
 9 液晶表示装置
 1 2 幅手方向
 1 3 長方形

10

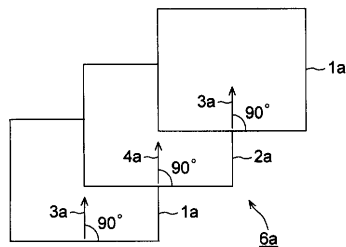
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 F 1/1335 (2006.01) G 0 2 F 1/1335 5 1 0
G 0 2 F 1/13363 (2006.01) G 0 2 F 1/13363

審査官 大橋 憲

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 8 8 1 2 8 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 5 3 9 7 1 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 3 5 0 0 2 2 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 0 0 0 9 7 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 7 2 7 9 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G02B 5/30
C08J 5/18
C08K 5/10
C08K 5/521
C08L 1/08
G02F 1/1335
G02F 1/13363