

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-301169

(P2006-301169A)

(43) 公開日 平成18年11月2日(2006.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02F 1/135 (2006.01)	G02F 1/135 510	2H049
G02B 5/30 (2006.01)	G02B 5/30	2H091
C09J 5/00 (2006.01)	C09J 5/00	4J040

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願2005-120866 (P2005-120866)	(71) 出願人	303000408
(22) 出願日	平成17年4月19日 (2005.4.19)		コニカミノルタオプト株式会社
			東京都八王子市石川町2970番地
		(72) 発明者	村上 隆
			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
		Fターム(参考)	2H049 BA02 BA06 BB03 BB49 BB51
			BC22
			2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z FB02
			FC12 FC22 FD15 GA17 LA30
			4J040 DF001 EC001 EF001 FA121 FA131
			JB09 MA10 MB05 NA17 NA19
			PA25

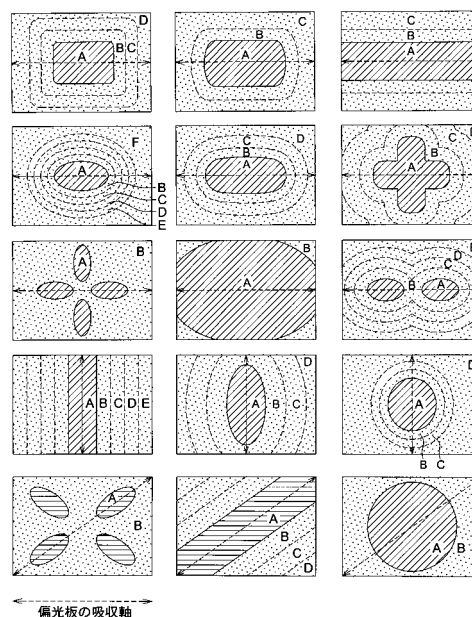
(54) 【発明の名称】 液晶表示装置、液晶表示装置の製造方法及びそれに用いる粘着層

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】大画面ＴＶでも周辺の光漏れが著しく低減された液晶表示装置、該液晶表示装置の製造方法及びそれに用いる粘着層を提供することにある。

【解決手段】少なくとも一方の面に偏光板を貼合した液晶セルを有する液晶表示装置において、該液晶セルと偏光板の間に設けられた粘着層の貯蔵弾性率が、該偏光板の吸収軸に対し、平行若しくは直交する方向で異なるように設けられていることを特徴とする液晶表示装置。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも一方の面に偏光板を貼合した液晶セルを有する液晶表示装置において、該液晶セルと偏光板の間に設けられた粘着層の貯蔵弾性率が、該偏光板の吸収軸に対し、平行若しくは直交する方向で異なるように設けられていることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 2】

前記液晶セルと偏光板の間に設けられた粘着層の貯蔵弾性率が、用いられている粘着層の平均貯蔵弾性率に対して 10 % 以上若しくは - 10 % 以下異なるように設けられていることを特徴とする請求項 1 に記載の液晶表示装置。

【請求項 3】

前記偏光板がセルロースエステルまたは環状オレフィン系樹脂を含有する位相差フィルムを用いたことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の液晶表示装置。

【請求項 4】

前記位相差フィルムが陽電子消滅寿命法により求められる自由体積半径が 0 . 250 ~ 0 . 310 nm である位相差フィルムであることを特徴とする請求項 3 に記載の液晶表示装置。

【請求項 5】

少なくとも一方の面に偏光板を貼合した液晶セルを有する液晶表示装置の偏光板と液晶セルとの間に配置される少なくとも 1 層の粘着層であって、該粘着層の貯蔵弾性率が、用いられている粘着層の平均貯蔵弾性率に対して 10 % 以上若しくは - 10 % 以下異なる部分を有することを特徴とする粘着層。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 層の粘着層の貯蔵弾性率が、液晶表示装置画面の中心部または中心部付近に対して周辺部が低くなるようにした粘着層であることを特徴とする請求項 5 に記載の粘着層。

【請求項 7】

液晶セルと偏光板との間に設ける少なくとも 1 層の粘着層が、液晶セル上に貯蔵弾性率が異なるように設けられており、該粘着層を用いて液晶セルに偏光板を貼合することを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

【請求項 8】

前記粘着層が貯蔵弾性率が異なる 2 種以上の粘着剤を有することを特徴とする請求項 7 に記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項 9】

前記粘着層を液晶セル上に設ける方法が、該粘着層に含有される粘着剤若しくはその成分の少なくとも 1 つを含む液滴として付着させる工程を有することを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項 10】

前記液滴として付着させる工程がインクジェット法であることを特徴とする請求項 9 に記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項 11】

前記粘着層の貯蔵弾性率を液晶表示装置画面の中心部または中心部付近に対して周辺部が低くなるように設けることを特徴とする請求項 7 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、液晶表示装置、液晶表示装置の製造方法、及びそれに用いる粘着層に関し、より詳しくは、大画面 TV でも周辺の光漏れが著しく低減された液晶表示装置、該液晶表示装置の製造方法及びそれに用いる粘着層に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

液晶画像表示装置は、低電圧かつ低消費電力でＩＣ回路への直結が可能であり、しかも薄型化が可能であるから、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く使用されている。この液晶画像表示装置の基本的な構成は、液晶セルの一方の面若しくは両側に偏光板を設けたものである。偏光板は、一定方向の偏波面の光だけを通すので、液晶画像表示装置においては、偏光板は、電界による配向の変化を可視化させる重要な役割を担っており、偏光板の性能によって液晶画像表示装置の性能が大きく左右される。

【 0 0 0 3 】

偏光板の一般的な構成は、例えば一軸延伸されかつヨウ素染色されたポリビニルアルコールフィルムからなる偏光子の片面または両面に、セルローストリアセートフィルムやセルロースアセートプロピオネートフィルム等のセルロースエステルフィルムからなる保護フィルムまたは位相差フィルムが、ポリビニルアルコールのような粘着剤を介して貼り合わせられたものである。更に該偏光板は粘着層を介して液晶セルに接着される。

【 0 0 0 4 】

ところが偏光板は高温、高湿の環境に放置すると、寸法が変化することが知られているが、液晶セルに粘着剤で固定された偏光板に寸法変化が生じると、粘着層と偏光板間で応力が発生しその結果偏光板内に不要な位相差が発現する為、液晶表示装置の画面の周囲から光が漏れて白く見える、所謂額縁状の光漏れ故障の原因となることがある。また、セルロースエステルフィルム自身も高温、高湿の環境下では寸法変化を生じる為、前記光漏れ故障が助長されるという問題もある。特に、液晶ディスプレイを大画面化すると、これら偏光板の各部位の寸法変化による光漏れ故障がより発生し易くなり問題となっていた。

【 0 0 0 5 】

上記課題に対し、ウェブを支持体から剥離した後、巻き取るまでの間の段階において、ウェブの搬送方向の伸縮率（％）をＭＤ、同じく幅方向の伸縮率（％）をＴＤが、 $-4\% \leq M D - T D \leq 4\%$ なる関係を満たすセルロースエステルフィルムの製造方法が提案されている（例えば、特許文献１参照。）。一方、セルロースエステルフィルムの寸法安定性の改良を目的として、セルロースエステルに対する全可塑剤の含有量及び凝固点が２０以下の可塑剤のセルロースエステルに対する比率を特定の条件に設定したセルロースエステルフィルムが提案されている（例えば、特許文献２参照。）。また、フタル酸エステル系可塑剤をセルロースエステルに対して特定の範囲で含有し、寸法安定を改良した液晶表示用部材が提案されている（例えば、特許文献３参照。）。更に、凝固点が２５以上の可塑剤と、凝固点が２５未満の可塑剤とを各々少なくとも１種含有し、かつ、融点が２０未満の紫外線吸収剤を含有し、異物・欠陥が少なく、かつ、偏光板の耐久性を改良したセルロースエステルフィルムが提案されている（例えば、特許文献４参照。）。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、前記したように液晶ディスプレイの薄型軽量化、大型画面化、高精細化に伴って、液晶偏光板用の保護フィルムもますます薄膜化、広幅化、高品質化の要求が強くなってきており、この様な要求に対しては、上記各特許文献で提案された方法では、或る程度の効果は認められるものの、更なる改良が求められている。

【 0 0 0 7 】

一方、偏光板を液晶セルに貼合する際の粘着剤の使用方法に関する技術も開示されている（例えば、特許文献５、６参照。）。いずれも粘着剤の弾性に注目して、リワーク性、応力緩和性の観点から最適な貯蔵弾性率を有する粘着剤を選択する旨記載されているが、本発明者の検討によれば、確かに額縁状の光漏れ故障等に対して或る程度の効果が認められるものの、特に画面サイズが３０ｃｍ×４０ｃｍを超えるような大型の液晶表示装置の場合は、これら粘着力の最適化による設計では充分ではなく、又、パネルの輝度向上のためにバックライトの使用本数が増加したり、ＬＥＤなどを用いた直下型バックライトを使用する場合等は、パネル裏面からの熱の影響が一層大きくなり、新たな改善手段が求められることが分かった。

10

20

30

40

50

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 9 4 4 7 0 号公報
【特許文献 2】特開平 1 0 - 1 2 0 8 2 4 号公報
【特許文献 3】特開平 1 0 - 1 5 2 5 6 8 号公報
【特許文献 4】特開 2 0 0 1 - 1 5 1 9 0 1 号公報
【特許文献 5】特開 2 0 0 2 - 2 4 9 7 5 2 号公報
【特許文献 6】特開 2 0 0 3 - 1 3 9 9 5 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 8】

本発明の目的は、大画面 T V でも周辺の光漏れが著しく低減された液晶表示装置、該液晶表示装置の製造方法及びそれに用いる粘着層を提供することにある。 10

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 9】

本発明の上記課題は以下の構成により達成される。

【0 0 1 0】

(請求項 1)

少なくとも一方の面に偏光板を貼合した液晶セルを有する液晶表示装置において、該液晶セルと偏光板の間に設けられた粘着層の貯蔵弾性率が、該偏光板の吸収軸に対し、平行若しくは直交する方向で異なるように設けられていることを特徴とする液晶表示装置。

【0 0 1 1】

20

(請求項 2)

前記液晶セルと偏光板の間に設けられた粘着層の貯蔵弾性率が、用いられている粘着層の平均貯蔵弾性率に対して 1 0 % 以上若しくは - 1 0 % 以下異なるように設けられていることを特徴とする請求項 1 に記載の液晶表示装置。

【0 0 1 2】

(請求項 3)

前記偏光板がセルロースエステルまたは環状オレフィン系樹脂を含有する位相差フィルムを用いたことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の液晶表示装置。

【0 0 1 3】

(請求項 4)

前記位相差フィルムが陽電子消滅寿命法により求められる自由体積半径が 0 . 2 5 0 ~ 0 . 3 1 0 n m である位相差フィルムであることを特徴とする請求項 3 に記載の液晶表示装置。

【0 0 1 4】

(請求項 5)

少なくとも一方の面に偏光板を貼合した液晶セルを有する液晶表示装置の偏光板と液晶セルとの間に配置される少なくとも 1 層の粘着層であって、該粘着層の貯蔵弾性率が、用いられている粘着層の平均貯蔵弾性率に対して 1 0 % 以上若しくは - 1 0 % 以下異なる部分を有することを特徴とする粘着層。

【0 0 1 5】

40

(請求項 6)

前記少なくとも 1 層の粘着層の貯蔵弾性率が、液晶表示装置画面の中心部または中心部付近に対して周辺部が低くなるようにした粘着層であることを特徴とする請求項 5 に記載の粘着層。

【0 0 1 6】

(請求項 7)

液晶セルと偏光板との間に設ける少なくとも 1 層の粘着層が、液晶セル上に貯蔵弾性率が異なるように設けられており、該粘着層を用いて液晶セルに偏光板を貼合することを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

【0 0 1 7】

50

(請求項 8)

前記粘着層が貯蔵弾性率が異なる 2 種以上の粘着剤を有することを特徴とする請求項 7 に記載の液晶表示装置の製造方法。

【0018】

(請求項 9)

前記粘着層を液晶セル上に設ける方法が、該粘着層に含有される粘着剤若しくはその成分の少なくとも 1 つを含む液滴として付着させる工程を有することを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の液晶表示装置の製造方法。

【0019】

(請求項 10)

前記液滴として付着させる工程がインクジェット法であることを特徴とする請求項 9 に記載の液晶表示装置の製造方法。

【0020】

(請求項 11)

前記粘着層の貯蔵弾性率を液晶表示装置画面の中心部または中心部付近に対して周辺部が低くなるように設けることを特徴とする請求項 7 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置の製造方法。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、大画面 TV でも周辺の光漏れが著しく低減された液晶表示装置、該液晶表示装置の製造方法及びそれに用いる粘着層を提供することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

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

【0023】

本発明の液晶表示装置は、少なくとも一方の面に偏光板を設けた液晶セルを有する液晶表示装置において、該液晶セルと偏光板の間に設けられた粘着層の貯蔵弾性率が、該偏光板の吸収軸に対し、平行若しくは直交する方向で異なるように設けられていることを特徴とし、更に液晶セルと偏光板の間に設けられた粘着層の貯蔵弾性率が、用いられている粘着層の平均貯蔵弾性率に対して 10 % 以上若しくは - 10 % 以下異なるように設けられていることを特徴とする。

【0024】

本発明の液晶表示装置は、液晶セル、偏光板及び該液晶セルと偏光板の間に設けられた粘着層を有しており、該粘着層の少なくとも 1 層の貯蔵弾性率が、液晶表示装置画面の中心部または中心部付近に対して周辺部が低くなるようにした粘着層であることを特徴とする。

【0025】

従来の液晶表示装置のように粘着層によって液晶セルに偏光板を固定すると、液晶セルに固定された偏光板に寸法変化が生じると、粘着層と偏光板間で応力が発生しその結果偏光板内に不要な位相差が発現する為、液晶表示装置の画面の周囲から光が漏れて白く見える、所謂額縁状の光漏れ故障の原因となってしまうことがある。光漏れが額縁状になるのは、偏光板の中心部よりも周辺部分に応力が発生し易いことに起因している。

【0026】

この場合、画面全体に相当する部分に柔らかい粘着層とすると応力緩和には都合がよいが、密着性が不足して軸ズレが生じやすくなるという問題が生じる。一方で、硬い粘着層では応力緩和が不十分となる。特に画面サイズが 30 cm × 40 cm を超えるような大型の液晶表示装置では、従来の粘着力の最適化による設計では充分ではなかった。

【0027】

本発明者は上記問題に鑑み鋭意検討した結果、液晶セルと偏光板の間に貯蔵弾性率が異

10

20

30

40

50

なる粘着層を設けることにより、寸法変化の生じた偏光板に対する応力を有効に分散することが出来、不要な位相差の発現を抑制出来ることを見出し本発明を成すに至った次第である。特に、液晶表示装置画面周辺部に用いられている粘着層の貯蔵弾性率が中心部または中心部付近の貯蔵弾性率に対して低くなるようにした粘着層を有することが好ましいことを見出した。

【0028】

本発明でいう液晶表示装置画面内の中心部とは、液晶表示画面の形状が長方形であれば2本の対角線の交点を言い、長方形以外の場合は、例えば楕円などの場合はその重心に相当する位置を液晶表示画面の中心部とする。

【0029】

同様に液晶表示画面の中心部付近とは、前記画面の中心と同一の中心であり、画面の形状と相似で表示画面の面積の25%に相当する領域を画面の中心部付近とする。

【0030】

更に液晶表示画面の周辺部とは、前記画面の中心と同一の中心であり、画面の形状と相似で表示画面の面積が75%に相当する領域よりも外側になる領域を画面の周辺部とする。

【0031】

以下、本発明を各要素毎に詳細に説明する。

【0032】

(粘着剤、粘着層)

本発明の粘着層は、少なくとも一方の面に偏光板を貼合した液晶セルを有する液晶表示装置の偏光板と液晶セルの間に配置される少なくとも1層の粘着層であって、該粘着層の平均貯蔵弾性率に対して10%以上若しくは-10%以下となるように貯蔵弾性率を変化させた部分を有することを特徴とする。更に該少なくとも1層の粘着層の貯蔵弾性率が、液晶表示装置画面の中心部または中心部付近に対して周辺部が低くなるようにした粘着層であることが好ましい。

【0033】

本発明の粘着層に用いられる粘着剤としては、粘着層の少なくとも一部分において25での貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^4 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ の範囲である粘着剤が用いられていることが好ましく、粘着剤を塗布し、貼り合わせた後に種々の化学反応により高分子量体または架橋構造を形成する硬化型粘着剤が好適に用いられる。具体例としては、例えば、ウレタン系粘着剤、エポキシ系粘着剤、水性高分子-イソシアネート系粘着剤、熱硬化型アクリル粘着剤等の硬化型粘着剤、湿気硬化ウレタン粘着剤、ポリエーテルメタクリレート型、エステル系メタクリレート型、酸化型ポリエーテルメタクリレート等の嫌気性粘着剤、シアノアクリレート系の瞬間粘着剤、アクリレートとペルオキシド系の2液型瞬間粘着剤等が挙げられる。

【0034】

上記粘着剤としては1液型であっても良いし、使用前に2液以上を混合して使用する型であっても良い。また上記粘着剤は有機溶剤を媒体とする溶剤系であってもよいし、水を主成分とする媒体であるエマルジョン型、コロイド分散液型、水溶液型などの水系であってもよいし、無溶剤型であってもよい。上記粘着剤液の濃度は、粘着後の膜厚、塗布方法、塗布条件等により適宜決定されれば良く、通常は0.1~50質量%である。

【0035】

本発明では液晶表示装置画面中心部における粘着剤の25での貯蔵弾性率は前述のように $1.0 \times 10^4 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ であることが好ましく、より好ましくは $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ である。上記粘着剤の弾性率が $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 未満であると、十分な粘着強度が得られず、前記軸ズレや耐熱試験をしたときに剥がれが発生し、弾性率が $1.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ を超えると、粘着剤が硬過ぎるために打ち抜き加工の際に、ひび割れや切りくずが発生する不具合が起きることがあり、又、リワーク性に劣ることがある。

10

20

30

40

50

【0036】

上記粘着剤の25の貯蔵弾性率とは動的粘弾性測定により得られる値であり、具体的には下記の貯蔵弾性率測定方法に記された方法により測定される値である。

【0037】

粘着層の貯蔵弾性率の測定方法

粘着層成形組成物をポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に形成した後、これを剥離し、この粘着剤層について、動的粘弾性測定装置（レオメトリック社製の「ARE S」）により、昇温モード（昇温速度5 / 分、周波数10Hz）で、25の貯蔵弾性率を測定する。

【0038】

上記粘着層の硬化後の厚さは0.005～50μmが好ましく、更に好ましくは0.01～10μmである。0.005μm未満であると十分な粘着力が得られず、50μmを超えると耐湿試験の際に偏光板の退色が起こることがある。粘着層の膜厚としては粘着力の異なる部分で膜厚が異なってもよいが、粘着力の異なる部分も同じ膜厚であることが好ましい。

【0039】

本発明では、偏光板の液晶セルに対する光学軸の安定性と前記応力を分散させる狙いを両立させる為に、中心部～中心部付近の粘着層の貯蔵弾性率は用いられる粘着層の平均貯蔵弾性率に対して10%以上高い粘着層であることが好ましく、周辺部の粘着層の貯蔵弾性率は該平均貯蔵弾性率に対して10%以下低い粘着層であることが好ましい。

【0040】

即ち、用いる粘着層の平均貯蔵弾性率を100%とした時、中心部～中心部付近の貯蔵弾性率は110%以上であることが好ましい。その範囲は110～1000%であることが好ましく、130～800%であることがより好ましく、150～500%であることが特に好ましい。

【0041】

平均貯蔵弾性率は画面を5×5=25に分割し、この25箇所について粘着剤の貯蔵弾性率を求め、その平均値として求めることが出来る。

【0042】

また、周辺部の弾性率は90%以下とすることが好ましい。その範囲は0.01～90%とすることが好ましく、0.1～80%とすることが更に好ましく、1～70%とすることが特に好ましい。

【0043】

この場合、柔らかい粘着剤を均一に塗布した後、中心部付近に該粘着剤を硬くする成分を付着させてもよい。或いは、硬い粘着剤を均一に塗布した後、周辺部分に該粘着剤を柔らかくする成分或いは柔らかい粘着剤を付着させてもよい。

【0044】

また、使用する粘着剤として後硬化型粘着剤を使用してもよく、例えば、液晶セル中心部の粘着層は後硬化によって、周辺より硬い粘着層とすることも出来る。後硬化の手段は特に限定されないが、熱、光などを利用することが好ましい。

【0045】

粘着層の形成は液晶セル上に直接行ってもよいし、偏光板若しくは偏光板に貼合されている光学フィルム上に行ってもよいが、本発明では液晶セル上に形成することが好ましい。

【0046】

粘着層の形成方法としては特に限定されず一般的方法、例えば、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、コンマコーター、パーコーター、スプレー塗布、インクジェット法等の方法で粘着剤液を塗布する方法等が挙げられる。本発明では好ましくは少なくとも1種の粘着層を構成する成分を含む液滴を液晶セルの粘着層形成面に付着させて面内で貯蔵弾性率が異なる粘着層を設けることであり、好ましくはスプレー塗布またはインクジ

10

20

30

40

50

ェット法で設けることであり、特に好ましくはインクジェット法により形成することである。インクジェット法の場合は、インクの塗出量を変えたり、複数のインクジェットヘッドを用いることで任意の場所に貯蔵弾性率が異なる粘着層を容易に形成出来る。

【0047】

粘着層の形成パターンは、1枚の液晶セル内での粘着層の貯蔵弾性率の変化は中心部から周辺部に向かって段階的もしくは連続的に低くなるように変化させることが好ましい。好ましい貯蔵弾性率変化量は1～50%/cmである。これによって画面を観察した際の上記パターンに起因するムラが目立たなくなり好ましい。

【0048】

図1は本発明に係る粘着層の種々なパターンを示す模式図であるが、本発明はこれらに

10

【0049】

本発明では、少なくとも1種、好ましくは2種以上の異なる粘着性を示す粘着剤を図1に示したようなパターンで印刷することが出来る。図1中、Aは貯蔵弾性率が最も高い部位であり、B～Fは貯蔵弾性率が好ましくはAよりも貯蔵弾性率が低い部位である。周辺部になるほど貯蔵弾性率が低くなるようにすることが好ましく、図1では、BからFにかけて貯蔵弾性率が低下していく。図1中、矢印は偏光板の吸収軸方向を示し、粘着層の貯蔵弾性率が、該偏光板の吸収軸に対し、平行若しくは直交する方向で異なるように設けられている様子を示している。

【0050】

20

図2は、本発明において、粘着層形成に好ましいインクジェット方法に使用出来るインクジェットヘッドの一例を示す断面図である。

【0051】

図2(a)はインクジェットヘッドの断面図であり、図2(b)は図2(a)のA-A線矢視拡大図である。図中、11は基板、12は圧電素子、13は流路板、13aはインク流路、13bは壁部、14は共通液室構成部材、14aは共通液室、15はインク供給パイプ、16はノズルプレート、16aはノズル、17は駆動用回路プリント板(PCB)、18はリード部、19は駆動電極、20は溝、21は保護板、22は流体抵抗、23、24は電極、25は上部隔壁、26はヒータ、27はヒータ電源、28は伝熱部材、10はインクジェットヘッドである。

30

【0052】

集積化されたインクジェットヘッド10において、電極23、24を有する積層された圧電素子12は、流路13aに対応して、該流路13a方向に溝加工が施され、溝20と駆動圧電素子12bと非駆動圧電素子12aに区分される。溝20には充填剤が封入されている。溝加工が施された圧電素子12には、上部隔壁25を介して流路板13が接合される。即ち、前記上部隔壁25は、非駆動圧電素子12aと隣接する流路を隔てる壁部13bとで支持される。駆動圧電素子12bの幅は流路13aの幅よりも僅かに狭く、駆動用回路プリント板(PCB)上の駆動回路により選択された駆動圧電素子12bはパルス状信号電圧を印加すると、該駆動圧電素子12bは厚み方向に変化し、上部隔壁25を介して流路13aの容積が変化し、その結果ノズルプレート16のノズル16aよりインク

40

【0053】

流路板13上には、伝熱部材28を介してヒータ26がそれぞれ接着されている。伝熱部材28はノズル面にまわり込んで設けられている。伝熱部材28は、ヒータ26からの熱を効率良く流路板13に伝え、かつ、ヒータ26からの熱をノズル面近傍に運びノズル面近傍の空気を温めることを目的としており、従って、熱伝導率の良い材料が用いられる。例えば、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、ステンレス等の金属、或いは、SiC、BeO、AlN等のセラミックス等が好ましい材料として挙げられる。

【0054】

圧電素子を駆動すると、流路の長手方向に垂直な方向に変位し、流路の容積が変化し、

50

その容積変化によりノズルからインク液滴となって噴射する。圧電素子には常時流路容積が縮小するように保持する信号を与え、選択された流路に対して流路容積を増大する向きに変位させた後、再び流路の容積が縮小する変位を与えるパルス信号を印加することにより、流路と対応するノズルよりインクがインク液滴となって噴射する。

【0055】

図3は、本発明で用いることの出来るインクジェットヘッド部、ノズルプレートの一例を示す概略図である。

【0056】

図3において、図3の(a)はヘッド部の断面図、図3の(b)はノズルプレートの平面図である。図中、1は液晶セル、31はインク液滴、32はノズルである。ノズル32より噴射したインク液滴31は液晶セル1方向に飛翔して付着する。液晶セル1上に着弾したインク液滴によって粘着層が形成される。

10

【0057】

本発明においては、図3の(b)に記載のように、インクジェットヘッド部のノズルは、千鳥状に配置することが好ましく、また、液晶セル1に対して並列に多段に設けることが、貯蔵弾性率の異なる粘着層を任意のパターンで設けることが出来る為好ましい態様である。また、インクジェット法により出射されたインク滴31が移動してくる液晶セルの周辺空気によって乱されて偏ったり、意図しないムラとならないように空気の流れを制御して行われる。

【0058】

20

図4はインクジェット法を用いて形成された粘着層の一例を示す模式図である。

【0059】

1枚の液晶セル内で粘着層の貯蔵弾性率の変化が、中心部から周辺部に向かって連続的に低くなるように変化している様子を示しており、図では分かり易いように液滴の大きさを実際よりは大きく表示している。

【0060】

インクジェットヘッドとしては上記のみに限定されず、特開2004-58505記載の静電吐出型インクジェットヘッドを本発明の粘着層加工に転用することも出来、特開2004-58532記載の液体吐出ヘッド、特開2004-54271記載のインクジェットパターンニング装置を本発明の粘着層加工に転用することも出来、特開2004-55520記載の噴射ヘッドを転用することも出来、登録3,5000,636号記載のインクジェットヘッドを転用することも出来、登録3,501,583号記載のインクジェット記録システムを本発明の粘着層加工に転用することも出来る。

30

【0061】

また、層を形成するためのインクを吐出する前に、テスト吐出を実施してヘッドの目詰まりの有無を確認することが好ましく、目詰まりが確認された場合、或いは生産開始時には、ヘッドクリーニングを実施することが好ましい。ヘッドクリーニングは使用するインクで実施しても、溶媒を主体とするクリーニング液で実施してもよい。クリーニング液の溶媒はインクに使用出来るものが好ましく用いられる。必要に応じて界面活性剤(ノニオン系、フッ素系、シリコン系等)を0.01~1%程度含有させてもよい。

40

【0062】

層を形成するためのインク吐出密度は、適宜調整することが好ましい。

【0063】

生産中にヘッドの目詰まりが検出された場合は、そのヘッドへのインク供給を停止することが好ましい。それによって形成する層にむらが生じないように、他のヘッドからのインク吐出量を増やすことも好ましい。多段のインクジェットヘッドを使用している場合には、生産を継続しながら目詰まりしたインクジェットヘッドのヘッドクリーニングを行うことが好ましく、その場合、クリーニング液が被処理液晶セルに付着しないようにインク吐出方向を切り替えるか、クリーニング液を受け止める別の部材に向けて吐出させることが好ましい。ヘッドクリーニング中は、別のインクジェットヘッドのインク吐出量を増加

50

させるか、予備のインクジェットヘッドを用いて生産を継続することが好ましい。

【0064】

また、生産中にヘッドの目詰まりなど何らかの異常が確認された場合、フィルム基材の端部にインクジェットでマーキングを施すことが好ましい。マーキングは着色インクで行うことが好ましく、異常個所を明確にすることで後でその部分を製品から取り除くことが容易になる。インクジェット法等による粘着層の形成は、液晶セルに連続的に形成しても、カットされた液晶セル毎に形成してもよい。

【0065】

(基材フィルム)

本発明の偏光板に用いられる偏光板保護フィルム、位相差フィルムは下記透明基材フィルムであることが好ましい。 10

【0066】

本発明に用いられる透明基材フィルムとしては、製造が容易であること、ハードコート層との接着性が良好である、光学的に透明であること等が好ましい要件として挙げられ、下記基材フィルムが好ましく用いられる。

【0067】

本発明でいう透明とは、可視光の透過率60%以上であることをさし、好ましくは80%以上であり、特に好ましくは90%以上である。

【0068】

上記の性質を有していれば特に限定はないが、例えば、セルロースエステル系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリアリレート系フィルム、ポリスルホン(ポリエーテルスルホンも含む)系フィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、セルロースジアセテートフィルム、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレンビニルアルコールフィルム、シンジオタクティックポリスチレン系フィルム、ポリカーボネートフィルム、環状オレフィン系樹脂フィルム(アトロン(JSR社製)、ゼオネックス、ゼオノア(以上、日本ゼオン社製))、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリエーテルケトンイミドフィルム、ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ナイロンフィルム、ポリ乳酸フィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、アクリルフィルムまたはガラス板等を挙げることが出来る。 20 30

【0069】

中でも、偏光板保護フィルム、位相差フィルムとしてはセルロースエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、環状オレフィン系樹脂フィルムが好ましく、本発明においては、偏光板保護フィルムとしては特にセルロースエステルフィルム(例えば、コニカミノルタタック 製品名KC8UX2MW、KC4UX2MW、KC5UX、KC8UY、KC4UY、KC5UN、KC12UR、KC8UXW-H、KC8UXW-RHA、KC8UCR3、KC8UCR4、KC8UCR5(コニカミノルタオプト(株)製))が、製造上、コスト面、透明性、等方性、接着性等の観点から好ましく用いられる。 40

【0070】

また、位相差フィルムとしてはセルロースエステルフィルムまたは環状オレフィン系樹脂フィルムが好ましい。これらのフィルムは、熔融流延製膜で製造されたフィルムであっても、溶液流延製膜で製造されたフィルムであってもよい。

【0071】

基材フィルムの光学特性としては膜厚方向のリターデーション R_t が $-100\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ 、面内方向のリターデーション R_o が $0\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ のものが好ましく用いられる。

【0072】

また、本発明の位相差フィルムは、陽電子消滅寿命法により求められる自由体積半径が 50

0.250 ~ 0.310 nmであることが好ましい。

【0073】

本発明における自由体積は、樹脂分子鎖に占有されていない空隙部分を表している。これは、陽電子消滅寿命法を用いて測定することが出来る。具体的には、陽電子を試料に照射してから消滅するまでの時間を測定し、その消滅寿命から原子空孔や自由体積の大きさ、数濃度等に関する情報を非破壊的に観察することにより求めることが出来る。

【0074】

陽電子消滅寿命法による自由体積半径の測定

下記測定条件にて陽電子消滅寿命と相対強度を測定した。

【0075】

(測定条件)

陽電子線源： $^{22}\text{NaCl}$ (強度 1.85 MBq)

ガンマ線検出器：プラスチック製シンチレーター + 光電子増倍管

装置時間分解能：290 ps

測定温度：23

総カウント数：100万カウント

試料サイズ：20 mm × 15 mmにカットした切片を20枚重ねて約2 mmの厚みにした。試料は測定前に24時間真空乾燥を行った。

【0076】

照射面積：約10 mm ϕ

1チャンネルあたりの時間：23.3 ps / ch

上記の測定条件に従って、陽電子消滅寿命測定を実施し、非線形最小二乗法により3成分解析して、消滅寿命の小さいものから、 τ_1 、 τ_2 、 τ_3 とし、それに応じた強度を I_1 、 I_2 、 I_3 ($I_1 + I_2 + I_3 = 100\%$)とした。最も寿命の長い平均消滅寿命 τ_3 から、下記式を用いて自由体積半径 R_3 (nm)を求めた。 τ_3 が空孔での陽電子消滅に対応し、 τ_3 が大きいほど空孔サイズが大きいと考えられている。

【0077】

$$\tau_3 = (1/2) \{ 1 - \{ R_3 / (R_3 + 0.166) \} + (1/2\pi) \sin \{ 2\pi R_3 / (R_3 + 0.166) \} \}^{-1}$$

ここで、0.166 (nm)は空孔の壁から浸出している電子層の厚さに相当する。

【0078】

以上の測定を2回繰り返し、その平均値を求めた。

【0079】

陽電子消滅寿命法は、例えばMATERIAL STAGE vol. 4, No. 5 2004 p 21 - 25、東レリサーチセンター THE TRC NEWS No. 80 (Jul. 2002) p 20 - 22、「ぶんせき, 1988, pp. 11 - 20」に「陽電子消滅法による高分子の自由体積の評価」が掲載されており、これらを参考にすることが出来る。

【0080】

本発明に用いられる位相差フィルムの自由体積半径は、0.250 ~ 0.310 nmであることが好ましく、更に好ましい範囲は、0.270 ~ 0.305 nmであることが好ましい。自由体積半径が0.250 nm未満である位相差フィルムを製造するのは工業的に困難であったりすることがある。また、自由体積半径が0.310 nmを超える従来の位相差フィルムでは、高温高湿下でリターデーションムラが起こりやすくなる。

【0081】

位相差フィルムの自由体積半径を所定の範囲にする方法は特に限定はされないが、下記の方法によってこれらを制御することが出来る。

【0082】

陽電子消滅寿命法により求められる自由体積半径が0.250 ~ 0.310 nmである位相差フィルムは、樹脂を含有するドーブを流延してウェブを作製し、溶媒を含んだ状態

10

20

30

40

50

で延伸した後、残留溶媒量が 0.3% 未満となるまで乾燥させて樹脂フィルムを得て、これを更に、105～155 で、雰囲気置換率 12 回/時間以上、好ましくは 12～45 回/時間の雰囲気下で搬送しながら処理することによって、所定の自由体積半径である位相差フィルムを得ることが出来る。

【0083】

雰囲気置換率は、熱処理室の雰囲気容量を $V(m^3)$ 、Fresh-air 送風量を $FA(m^3/hr)$ とした場合、下式によって求められる単位時間あたり熱処理室の雰囲気を Fresh-air で置換する回数である。Fresh-air は熱処理室に送風される風のうち、循環再利用している風ではなく、揮発した溶媒若しくは可塑剤などを含まない、若しくはそれらが除去された新鮮な風のことを意味している。

10

【0084】

雰囲気置換率 = FA / V (回/時間)

更に温度が 155 を超えると、高温高湿下でリターデーションムラ抑制の効果は得られず、105 を下回っても該効果は得られない。処理温度としては、110～150 であることが更に好ましい。更に、該処理部において雰囲気置換率が 12 回/時間以上の雰囲気置換率に維持された雰囲気下で処理されることが必要であり、12 回/時間未満では、上記効果が得られない。

【0085】

これは 12 回/時間以上の雰囲気置換率では、位相差フィルムから揮発した可塑剤による雰囲気中の可塑剤濃度を十分に低減することが出来、フィルムへの再付着が低減される。これが前記効果を得ることに寄与しているものと推測している。通常の乾燥工程では雰囲気置換率は 10 回/時間以下で行われる。置換率を必要以上に増加させるとコストが高くなるため好ましくなく、また、ウェブがばたつくことにより、面内リターデーションムラが増加する傾向があるため、特に位相差フィルムを製造する際は高くすることは好ましくないが、十分に乾燥が終了し、残留溶媒量が低減した後であれば、雰囲気置換率を上げることが出来る。しかしながら、45 回より多くなると空調装置コストが極端に増大するため実用的でない。この条件下における処理時間は 1 分～1 時間が好ましい。1 分未満では自由体積半径を所定の範囲にすることは難しく、1 時間以下ではこの処理によるリターデーション値の変動が少ないため好ましい。

20

【0086】

更に、熱処理工程において、厚み方向に加圧処理することも自由体積半径をより好ましい範囲に制御することが出来る。好ましい圧力は 0.5～10 kPa である。圧力をかける際の残留溶媒量は 0.3% 未満であることが望ましい。残留溶媒量の多いところ、0.3% 以上では平面性改善などには効果があるものの、本発明の効果は得られない。

30

【0087】

このような処理を行っていない従来の位相差フィルムは、自由体積半径が 0.315 nm より大きいものであった。

【0088】

(セルロースエステルフィルム)

最初に本発明に好ましく用いられるセルロースエステルフィルムについて説明する。

40

【0089】

本発明において好ましく用いられるセルロースエステルとしては、炭素数 2～22 の脂肪族カルボン酸若しくは芳香族カルボン酸のセルロースエステルであり、特にセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートフタレートが好ましく用いられる。

【0090】

特にアセチル基の置換度を X、炭素数 3～22 のアシル基の置換度を Y とした時、X と Y が下記の範囲にあるセルロースの混合酸エステルを有する基材フィルムが好ましく用いられる。

【0091】

50

2 . 3 X + Y 3 . 0

0 . 1 Y 1 . 2

特に、2 . 5 X + Y 2 . 8 5

0 . 3 Y 1 . 2 であることが好ましい。

【0092】

本発明に係る基材フィルムとして、セルロースエステルを用いる場合、セルロースエステルの原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ（針葉樹由来、広葉樹由来）、ケナフ等を挙げることが出来る。またそ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出来る。これらのセルロースエステルは、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

10

【0093】

アシル化剤が酸クロライド（ CH_3COCl 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$ ）の場合には、触媒としてアミンのような塩基性化合物を用いて反応が行われる。具体的には、特開平10-45804号に記載の方法等を参考にして合成することが出来る。また、本発明に用いられるセルロースエステルは各置換度に合わせて上記アシル化剤量を混合して反応させたものであり、セルロースエステルはこれらアシル化剤がセルロース分子の水酸基に反応する。セルロース分子はグルコースユニットが多数連結したものからなっており、グルコースユニットに3個の水酸基がある。この3個の水酸基にアシル基が誘導された

20

【0094】

本発明に用いられるセルロースエステルとしては、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、またはセルロースアセテートプロピオネートブチレートのようなアセチル基の他にプロピオネート基またはブチレート基が結合したセルロースの混合脂肪酸エステルが特に好ましく用いられる。尚、ブチレートを形成するブチリル基としては、直鎖状でも分岐していてもよい。

【0095】

プロピオネート基を置換基として含むセルロースアセテートプロピオネートは耐水性に

30

【0096】

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出来る。

【0097】

セルロースエステルの数平均分子量は、60000～250000、好ましくは70000～250000が、成型した場合の機械的強度が強く、かつ、適度なドープ粘度となり好ましく、更に好ましくは、80000～200000である。

【0098】

これらセルロースエステルは、一般的に溶液流延製膜法と呼ばれる、セルロースエステル溶解液（ドープ）を、例えば、無限に移送する無端の金属ベルトまたは回転する金属ドラムの流延用支持体上加圧ダイからドープを流延（キャスト）し製膜する方法で製造されることが好ましい。

40

【0099】

これらドープの調製に用いられる有機溶媒としては、セルロースエステルを溶解出来、かつ、適度な沸点であることが好ましく、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、アセト酢酸メチル、アセトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2

50

- プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 1 - プロパノール、ニトロエタン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン等を挙げることが出来るが、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物、ジオキソラン誘導体、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン、アセト酢酸メチル等が好ましい有機溶媒（即ち、良溶媒）として挙げられる。

【0100】

また、下記の製膜工程に示すように、溶媒蒸発工程において流延用支持体上に形成されたウェブ（ドープ膜）から溶媒を乾燥させる時に、ウェブ中の発泡を防止する観点から、用いられる有機溶媒の沸点としては、30～80 が好ましく、例えば、上記記載の良溶媒の沸点は、メチレンクロライド（沸点40.4）、酢酸メチル（沸点56.32）、アセトン（沸点56.3）、酢酸エチル（沸点76.82）等である。

10

【0101】

上記記載の良溶媒の中でも溶解性に優れるメチレンクロライド或いは酢酸メチルが好ましく用いられる。

【0102】

上記有機溶媒の他に、0.1質量%～40質量%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。特に好ましくは5～30質量%で前記アルコールが含まれることが好ましい。これらは上記記載のドープを流延用支持体に流延後、溶媒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支持体から剥離することを容易にするゲル化溶媒として用いられ、これらの割合が少ない時は非塩素系有機溶媒のセルロースエステルの溶解を促進する役割もある。

20

【0103】

炭素原子数1～4のアルコールとしては、メタノール、エタノール、n - プロパノール、iso - プロパノール、n - ブタノール、sec - ブタノール、tert - ブタノール等を挙げることが出来る。

【0104】

これらの溶媒のうち、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。好ましくは、メチレンクロライド70質量%～95質量%に対してエタノール5質量%～30質量%を含む溶媒を用いることが好ましい。メチレンクロライドの代わりに酢酸メチルを用いることも出来る。このとき、冷却溶解法によりドープを調製してもよい。

30

【0105】

本発明で用いられるセルロースエステルフィルムは少なくとも幅手方向に延伸されたものが好ましく、特に溶液流延工程で残留溶媒量が3質量%～40質量%である時に幅手方向に1.01倍～2倍に延伸されたものであることが好ましい。位相差フィルムとして用いる場合には、より好ましくは幅手方向と長手方向に2軸延伸することであり、残留溶媒量が3質量%～40質量%である時に幅手方向及び長手方向に、各々1.01倍～2倍に延伸されることが望ましい。この様にすることにより、平面性及び位相差性能に優れた位相差フィルムを得ることが出来る。

【0106】

40

位相差フィルムとして用いる場合、本発明において好ましいリターデーション値は、 R_t が70～400nm、 R_o が30～300nmであり、更に好ましい R_o は30～70nmである。

【0107】

尚、残留溶媒量は下記の式により表される。

【0108】

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

ここで、Mはウェブ（溶媒を含有したセルロースエステルフィルム）の任意時点における質量、NはMのウェブを110℃で3時間乾燥させた時の質量である。

【0109】

50

更に、2軸延伸しナーリング加工をすることによって、長尺状光学フィルムのロール状での保管中の巻き形状の劣化を著しく改善することが出来る。

【0110】

本発明においては、二軸延伸されたセルロースエステルフィルムは、光透過率が90%以上、より好ましくは93%以上の透明支持体であることが好ましい。

【0111】

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 $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ のものが好ましく、更に好ましくは $40\mu\text{m} \sim 80\mu\text{m}$ であり、透湿性は、JIS Z 0208 (25、90%RH) に準じて測定した値として、 $200\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間以下であることが好ましく、更に好ましくは、 $10 \sim 180\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間以下であり、特に好ましくは、 $10 \sim 160\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間以下である。特に、膜厚 $10\mu\text{m} \sim 80\mu\text{m}$ で透湿性が上記範囲内であることが好ましい。

10

【0112】

本発明においては、長尺フィルムを用いることが好ましく、具体的には、 $100\text{m} \sim 5000\text{m}$ 程度のものを示し、通常、ロール状で提供される形態のものである。また、基材フィルムの幅は1.4m以上が生産性の点から好ましい。より好ましくは1.4~4mの範囲である。

【0113】

本発明の偏光板保護フィルムまたは位相差フィルムにセルロースエステルフィルムを用いる場合、下記のような可塑剤を含有するのが好ましい。可塑剤としては、例えば、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、ポリエステル系可塑剤等を好ましく用いることが出来る。

20

【0114】

リン酸エステル系可塑剤では、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、ジフェニルビス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、フタル酸エステル系可塑剤では、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、ブチルベンジルフタレート、ジフェニルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等、トリメリット酸系可塑剤では、トリブチルトリメリテート、トリフェニルトリメリテート、トリエチルトリメリテート等、ピロメリット酸エステル系可塑剤では、テトラブチルピロメリテート、テトラフェニルピロメリテート、テトラエチルピロメリテート等、グリコレート系可塑剤では、トリアセチン、トリブチリン、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等、クエン酸エステル系可塑剤では、トリエチルシトレート、トリ-n-ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリ-n-ブチルシトレート、アセチルトリ-n-(2-エチルヘキシル)シトレート等を好ましく用いることが出来る。その他のカルボン酸エステルの例には、トリメチロールプロパントリベンゾエート、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、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。

30

40

【0115】

ポリエステル系可塑剤として脂肪族二塩基酸、脂環式二塩基酸、芳香族二塩基酸等の二塩基酸とグリコールの共重合ポリマーを用いることが出来る。脂肪族二塩基酸としては特に限定されないが、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸等を用いることが出来る。グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコール等を用いることが出来る。これらの二塩基酸及びグリコールはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

50

【0116】

これらの可塑剤の使用量は、フィルム性能、加工性等の点で、セルロースエステルに対して1質量%～20質量%が好ましく、特に好ましくは、3質量%～13質量%である。

【0117】

本発明のセルロースエステルフィルムには、紫外線吸収剤が好ましく用いられる。

【0118】

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。

【0119】

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、ニッケル錯塩系化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0120】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば下記の紫外線吸収剤を具体例として挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0121】

- UV-1: 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール
- UV-2: 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール
- UV-3: 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール
- UV-4: 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール
- UV-5: 2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール
- UV-6: 2, 2-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)
- UV-7: 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール
- UV-8: 2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール(TINUVIN 171、Ciba製)
- UV-9: オクチル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートと2-エチルヘキシル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートの混合物(TINUVIN 109、Ciba製)

また、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては下記の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0122】

- UV-10: 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン
- UV-11: 2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン
- UV-12: 2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン
- UV-13: ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニルメタン)

本発明で好ましく用いられる紫外線吸収剤としては、透明性が高く、偏光板や液晶の劣化を防ぐ効果に優れたベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく、不要な着色がより少ないベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が特に好ましく用いられる。

【0123】

10

20

30

40

50

また、特開 2001-187825 に記載されている分配係数が 9.2 以上の紫外線吸収剤は、長尺フィルムの面品質を向上させ、塗布性にも優れている。特に分配係数が 10.1 以上の紫外線吸収剤を用いることが好ましい。

【0124】

また、特開平 6-148430 号に記載の一般式(1)または一般式(2)、特願 2000-156039 の一般式(3)、(6)、(7)記載の高分子紫外線吸収剤(または紫外線吸収性ポリマー)も好ましく用いられる。高分子紫外線吸収剤としては、PUVA-30M(大塚化学(株)製)等が市販されている。

【0125】

また、本発明に用いられるセルロースエステルフィルムには滑り性を付与するため、また耐擦り傷性等を高めるために無機或いは有機の微粒子を加えることが好ましい。例えば、無機微粒子としては酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウム等を挙げることが出来る、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を挙げることが出来る。中でも酸化珪素微粒子(SiO_2 微粒子)が好ましい。

10

【0126】

本発明に用いられるセルロースエステルフィルムに添加される微粒子の 1 次平均粒子径としては、20nm 以下が好ましく、更に好ましくは、5~16nm であり、特に好ましくは、5~12nm である。これらの微粒子は 0.1~5 μm の粒径の 2 次粒子を形成してセルロースエステルフィルムに含まれることが好ましく、好ましい平均粒径は 0.1~2 μm であり、更に好ましくは 0.2~0.6 μm である。これにより、フィルム表面に高さ 0.1~1.0 μm 程度の凹凸を形成し、これによってフィルム表面に適切な滑り性を与えることが出来る。

20

【0127】

本発明に用いられる微粒子の 1 次平均粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡(倍率 50 万~200 万倍)で粒子の観察を行い、粒子 100 個を観察し、その平均値をもって、1 次

30

【0128】

微粒子の見掛比重としては、70g/リットル以上が好ましく、更に好ましくは、90~200g/リットルであり、特に好ましくは、100~200g/リットルである。見掛比重が大きい程、高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましく、また、本発明のように固形分濃度の高いドープを調製する際には、特に好ましく用いられる。

【0129】

1 次粒子の平均径が 20nm 以下、見掛比重が 70g/リットル以上の SiO_2 微粒子は、例えば、気化させた四塩化珪素と水素を混合させたものを 1000~1200 にて

40

【0130】

上記記載の見掛比重は SiO_2 微粒子を一定量メスシリンダーに採り、この時の重さを測定し、下記式で算出したものである。

【0131】

見掛比重(g/リットル) = SiO_2 質量(g) / SiO_2 の容積(リットル)

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

50

【0132】

《調製方法A》

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

【0133】

《調製方法B》

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

10

【0134】

《調製方法C》

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

【0135】

調製方法AはSiO₂微粒子の分散性に優れ、調製方法CはSiO₂微粒子が再凝集しにくい点で優れている。中でも、上記記載の調製方法BはSiO₂微粒子の分散性と、SiO₂微粒子が再凝集しにくい等、両方に優れている好ましい調製方法である。

【0136】

《分散方法》

SiO₂微粒子を溶剤などと混合して分散する時のSiO₂の濃度は5質量%～30質量%が好ましく、10質量%～25質量%が更に好ましく、15～20質量%が最も好ましい。分散濃度は高い方が、添加量に対する液濁度は低くなる傾向があり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

20

【0137】

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

30

【0138】

セルロースエステルに対するSiO₂微粒子の添加量はセルロースエステル100質量部に対して、0.01質量部～5.0質量部が好ましく、0.05質量部～1.0質量部が更に好ましく、0.1質量部～0.5質量部が最も好ましい。添加量が多い方が、動摩擦係数に優れ、添加量が少ない方が、凝集物が少なくなる。

【0139】

分散機は通常の分散機が使用出来る。分散機は大きく分けてメディア分散機とメディアレス分散機に分けられる。SiO₂微粒子の分散にはメディアレス分散機がヘイズが低く好ましい。メディア分散機としてはボールミル、サンドミル、ダイノミルなどが挙げられる。メディアレス分散機としては超音波型、遠心型、高圧型などがあるが、本発明においては高圧分散装置が好ましい。高圧分散装置は、微粒子と溶媒を混合した組成物を、細管中に高速通過させることで、高剪断や高圧状態など特殊な条件を作り出す装置である。高圧分散装置で処理する場合、例えば、管径1～2000μmの細管中で装置内部の最大圧力条件が9.807MPa以上であることが好ましい。更に好ましくは19.613MPa以上である。またその際、最高到達速度が100m/秒以上に達するもの、伝熱速度が420kJ/時間以上に達するものが好ましい。

40

【0140】

上記のような高圧分散装置には、Microfluidics Corporation社製超高圧ホモナイザ（商品名マイクロフルイダイザ）或いはナノマイザ社製ナノマイザがあり、他にもマントンゴーリン型高圧分散装置、例えば、イズミフードマシナリ製

50

ホモジナイザ、三和機械（株）社製 UHN-01 等が挙げられる。

【0141】

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

【0142】

セルロースエステルフィルムのドーブ組成物中に、反応性金属化合物若しくはその加水分解物を添加してフィルム中に金属酸化物微粒子を含有させることも好ましい。反応性金属化合物として、Si、Al、Ti、Zr 等の金属アルコキシドが好ましい例として挙げられる。

【0143】

本発明に用いられるセルロースエステルフィルムは、複数のドーブを用いた共流延法等による多層構成を有するものであってもよい。

【0144】

共流延とは、異なったダイを通じて2層または3層構成にする逐次多層流延方法、2つまたは3つのスリットを有するダイ内で合流させ2層または3層構成にする同時多層流延方法、逐次多層流延と同時多層流延を組み合わせた多層流延方法のいずれであっても良い。

【0145】

また、本発明で用いられるセルロースエステルは、フィルムにした時の輝点異物が少ないものが、支持体として好ましく用いられる。本発明において、輝点異物とは、2枚の偏光板を直交に配置し（クロスニコル）、この間にセルロースエステルフィルムを配置して、一方の面から光源の光を当てて、もう一方の面からセルロースエステルフィルムを観察した時に、光源の光が漏れて見える点のことである。

【0146】

このとき評価に用いる偏光板は輝点異物がない保護フィルムで構成されたものであることが望ましく、偏光子の保護にガラス板を使用したものが好ましく用いられる。輝点異物の発生は、セルロースエステルに含まれる未酢化若しくは低酢化度のセルロースがその原因の1つと考えられ、対策としては、未酢化のセルロース量の少ないセルロースエステルを用いることや、また、セルロースエステルを溶解したドーブ液の濾過等により、除去、低減が可能である。また、フィルム膜厚が薄くなるほど単位面積当たりの輝点異物数は少なくなり、フィルムに含まれるセルロースエステルの含有量が少なくなるほど輝点異物は少なくなる傾向がある。

【0147】

輝点異物は、輝点の直径0.01mm以上のものが200個/cm²以下であることが好ましく、更に好ましくは、100個/cm²以下、50個/cm²以下、30個/cm²以下、10個/cm²以下であることが好ましいが、特に好ましくは、0であることである。

【0148】

また、0.005mm～0.01mmの輝点についても200個/cm²以下であることが好ましく、更に好ましくは、100個/cm²以下、50個/cm²以下、30個/cm²以下、10個/cm²以下であることが好ましいが、特に好ましいのは、輝点が0の場合である。0.005mm以下の輝点についても少ないものが好ましい。

【0149】

輝点異物を濾過によって除去する場合、セルロースエステルを単独で溶解させたものを濾過するよりも可塑剤を添加混合した組成物を濾過することが輝点異物の除去効率が高く好ましい。濾材としては、ガラス繊維、セルロース繊維、濾紙、四フッ化エチレン樹脂などのフッ素樹脂等の従来公知のものが好ましく用いられるが、セラミックス、金属等も好ましく用いられる。絶対濾過精度としては50μm以下のものが好ましく、更に好ましくは、30μm以下、10μm以下であるが、特に好ましくは、5μm以下のものである。

【0150】

10

20

30

40

50

これらは、適宜組み合わせで使用することも出来る。濾材はサーフェスタイプでもデブスタイプでも用いることが出来るが、デブスタイプの方が比較的目詰まりしにくく好ましく用いられる。

【0151】

(環状オレフィン系樹脂フィルム)

次に、本発明に用いられる環状オレフィン系樹脂フィルムについて説明する。

【0152】

本発明に用いられる環状オレフィン系樹脂は脂環式構造を含有する重合体樹脂からなるものである。

【0153】

好ましい環状オレフィン系樹脂は、環状オレフィンを重合または共重合した樹脂である。環状オレフィンとしては、ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン、エチルテトラシクロドデセン、エチリデンテトラシクロドデセン、テトラシクロ〔7・4・0・110, 13・02, 7〕トリデカ-2, 4, 6, 11-テトラエンなどの多環構造の不飽和炭化水素及びその誘導体；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデン、シクロヘプテン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの単環構造の不飽和炭化水素及びその誘導体等が挙げられる。これら環状オレフィンには置換基として極性基を有していてもよい。極性基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシル基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、エステル基、カルボン酸無水物基などが挙げられ、特に、エステル基、カルボキシル基またはカルボン酸無水物基が好適である。

10

20

【0154】

好ましい環状オレフィン系樹脂は、環状オレフィン以外の単量体を付加共重合したものであってもよい。付加共重合可能な単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテンなどのエチレンまたは α -オレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどのジエン等が挙げられる。

【0155】

環状オレフィンは、付加重合反応或いはメタセシス開環重合反応によって得られる。重合は触媒の存在下で行われる。付加重合用触媒として、例えば、バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる重合触媒などが挙げられる。開環重合用触媒として、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの金属のハロゲン化合物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる重合触媒；或いは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化合物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる重合触媒などが挙げられる。重合温度、圧力等は特に限定されないが、通常-50 ~ 100 の重合温度、0 ~ 490 N / cm²の重合圧力で重合させる。

30

【0156】

本発明に用いる環状オレフィン系樹脂は、環状オレフィンを重合または共重合させた後、水素添加反応させて、分子中の不飽和結合を飽和結合に変えたものであることが好ましい。水素添加反応は、公知の水素化触媒の存在下で、水素を吹き込んで行う。水素化触媒としては、酢酸コバルト/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド/n-ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリド/sec-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネート/ジメチルマグネシウムの如き遷移金属化合物/アルキル金属化合物の組み合わせからなる均一系触媒；ニッケル、パラジウム、白金などの不均一系金属触媒；ニッケル/シリカ、ニッケル/けい藻土、ニッケル/アルミナ、パラジウム/カーボン、パラジウム/シリカ、パラジウム/けい藻土、パラジウム/アルミナの如き金属触媒を担体に担持してなる不均一系固体担持触媒

40

50

などが挙げられる。

【0157】

或いは、環状オレフィン系樹脂として、下記のノルボルネン系ポリマーも挙げられる。ノルボルネン系ポリマーは、ノルボルネン骨格を繰り返し単位として有していることが好ましく、その具体例としては、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報、特開平2-133413号公報、特開昭63-145324号公報、特開昭63-264626号公報、特開平1-240517号公報、特公昭57-8815号公報、特開平5-39403号公報、特開平5-43663号公報、特開平5-43834号公報、特開平5-70655号公報、特開平5-279554号公報、特開平6-206985号公報、特開平7-62028号公報、特開平8-176411号公報、特開平9-241484号公報等に記載されたものが好ましく利用出来るが、これらに限定されるものではない。また、これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

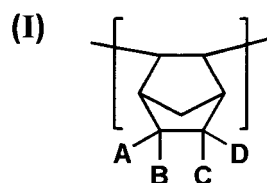
10

【0158】

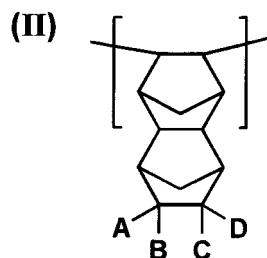
本発明においては、前記ノルボルネン系ポリマーの中でも、下記構造式(I)~(IV)のいずれかで表される繰り返し単位を有するものが好ましい。

【0159】

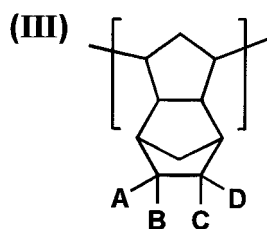
【化1】



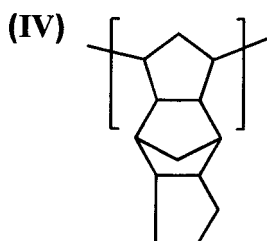
20



30



40



【0160】

前記構造式(I)~(IV)中、A、B、C及びDは、各々独立して、水素原子または1

50

価の有機基を表す。

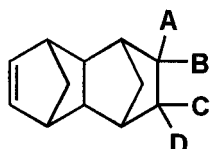
【0161】

また、前記ノルボルネン系ポリマーの中でも、下記構造式(V)または(VI)で表される化合物の少なくとも1種と、これと共重合可能な不飽和環状化合物とをメタセシス重合して得られる重合体を水素添加して得られる水添重合体も好ましい。

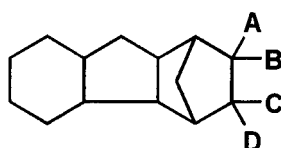
【0162】

【化2】

(V)



(VI)



10

【0163】

前記構造式中、A、B、C及びDは、各々独立して、水素原子または1価の有機基を表す。

20

【0164】

ここで、上記A、B、C及びDは特に限定されないが、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、1価の有機基、または、少なくとも2価の連結基を介して有機基が連結されてもよく、これらは同じであっても異なってもよい。また、AまたはBとCまたはDは単環または多環構造を形成してもよい。ここで、上記少なくとも2価の連結基とは、酸素原子、イオウ原子、窒素原子に代表されるヘテロ原子を含み、例えばエーテル、エステル、カルボニル、ウレタン、アミド、チオエーテル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、上記連結基を介し、上記有機基は更に置換されてもよい。

【0165】

また、ノルボルネン系モノマーと共重合可能なその他のモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20の α -オレフィン、及びこれらの誘導体；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、及びこれらの誘導体；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン；などが用いられる。これらの中でも、 α -オレフィン、特にエチレンが好ましい。

30

【0166】

これらの、ノルボルネン系モノマーと共重合可能なその他のモノマーは、それぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせ使用することが出来る。ノルボルネン系モノマーとこれと共重合可能なその他のモノマーとを付加共重合する場合は、付加共重合体中のノルボルネン系モノマー由来の構造単位と共重合可能なその他のモノマー由来の構造単位との割合が、質量比で通常30:70~99:1、好ましくは50:50~97:3、より好ましくは70:30~95:5の範囲となるように適宜選択される。

40

【0167】

合成したポリマーの分子鎖中に残留する不飽和結合を水素添加反応により飽和させる場合には、耐光劣化や耐候劣化性などの観点から、水素添加率を90%以上、好ましくは95%以上、特に好ましくは99%以上とする。

50

【0168】

このほか、本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂としては、特開平5-2108号公報段落番号[0014]～[0019]記載の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂、特開2001-277430号公報段落番号[0015]～[0031]記載の熱可塑性ノルボルネン系ポリマー、特開2003-14901号公報段落番号[0008]～[0045]記載の熱可塑性ノルボルネン系樹脂、特開2003-139950号公報段落番号[0014]～[0028]記載のノルボルネン系樹脂組成物、特開2003-161832号公報段落番号[0029]～[0037]記載のノルボルネン系樹脂、特開2003-195268号公報段落番号[0027]～[0036]記載のノルボルネン系樹脂、特開2003-211589号公報段落番号[0009]～[0023]脂環式構造含有重合体樹脂、特開2003-211588号公報段落番号[0008]～[0024]記載のノルボルネン系重合体樹脂若しくはビニル脂環式炭化水素重合体樹脂などが挙げられる。

【0169】

具体的には、日本ゼオン(株)製ゼオネックス、ゼオノア、JSR(株)製アトーン、三井化学(株)製アベル(APL8008T、APL6509T、APL6013T、APL5014DP、APL6015T)などが好ましく用いられる。

【0170】

本発明で使用される環状オレフィン系樹脂の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液(重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン溶液)のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法で測定したポリイソブレンまたはポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常、5000～500000、好ましくは8000～200000、より好ましくは10000～100000の範囲である時に、成形体の機械的強度、及び成形加工性が高度にバランスされて好適である。

【0171】

また、環状オレフィン系樹脂100質量部に対して、低揮発性の酸化防止剤を0.01～5質量部の割合で配合すると、成形加工時のポリマーの分解や着色を効果的に防止することが出来る。

【0172】

酸化防止剤としては、20℃における蒸気圧が 10^{-5} Pa以下、特に好ましくは 10^{-8} Pa以下の酸化防止剤が望ましい。蒸気圧が 10^{-5} Paより高い酸化防止剤は、押出成形する場合に発泡したり、また、高温にさらされた時に成形品の表面から酸化防止剤が揮散するという問題が起こる。

【0173】

本発明で使用出来る酸化防止剤としては、例えば、次のようなものを挙げることが出来る、これらのうちの一種または数種を組み合わせてもよい。

【0174】

ヒンタードフェノール系：2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2,6-ジ-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル- α -メトキシ-p-ジメチルフェノール、2,4-ジ-t-アミルフェノール、t-ブチル-m-クレゾール、4-t-ブチルフェノール、スチレン化フェノール、3-t-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2,4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、4,4'-ビスフェノール、4,4'-ビス-(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6- α -メチルシクロヘキシルフェノール)、4,4'-メチレン-ビス-(2-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-メチレン-ビス-(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、1,1'-メチレン-ビス-(2,6-ジ-t-ブチルナフトール)、4,4'-ブチリデン-ビス

- (2, 6 - ジ - t - ブチル - メタ - クレゾール)、2, 2' - チオ - ビス - (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、ジ - o - クレゾールスルフィド、2, 2' - チオ - ビス - (2 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4' - チオ - ビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4' - チオ - ビス - (2, 3 - ジ - s e c - アミルフェノール)、1, 1' - チオ - ビス - (2 - ナフトール)、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルエーテル、1, 6 - ヘキサンジオール - ビス - [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 4 - ビス - (n - オクチルチオ) - 6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 2 - チオ - ジエチレンビス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 2 - チオビス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、N, N' - ヘキサメチレンビス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシナマミド)、ビス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル) カルシウム、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、トリエチレングリコール - ビス [3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、トリス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - イソシアヌレート、ペンタエリスリチル - テトラキス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシジェニル) プロピオネート] 等。

10

20

30

40

50

【0175】

アミノフェノール類：ノルマルブチル - p - アミノフェノール、ノルマルブチロイル - p - アミノフェノール、ノルマルペラゴノイル - p - アミノフェノール、ノルマルラウロイル - p - アミノフェノール、ノルマルステアロイル - p - アミノフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - α - ジメチル、アミノ - p - クレゾール等。

【0176】

ハイドロキノン系：ハイドロキノン、2, 5 - ジ - t - ブチルハイドロキノン、2, 5 - ジ - t - アミルハイドロキノン、ハイドロキノンメチルエーテル、ハイドロキノンモノベンジルエーテル等。

【0177】

ホスファイト系トリホスファイト、トリス (3, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (ノニルフェニル) フォスファイト、テトラキス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンフォスファナイト、2 - エチルヘキシルオクチルフォスファイト等。

【0178】

その他：2 - メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩、ジカテコールボレート - ジ - o - トリルグアニジン塩、ニッケル - ジメチルジチオカーバメイト、ニッケル - ペンタメチレンジチオカルバネート、メルカプトベンズイミダゾール、2 - メルカプトベンズイミダゾール亜鉛塩等。

【0179】

環状オレフィン系樹脂フィルムは、必要に応じて、プラスチックフィルムに一般的に配合することが出来る添加剤を含有していてもよい。そのような添加剤としては、熱安定剤、耐光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、及び充填剤などが挙げられ、その含有量は本発明の目的を損ねない範囲で選択することが出来る。

【0180】

環状オレフィン系樹脂フィルムの成形方法は格別な限定はなく、加熱溶融成形法、溶液流延法のいずれも用いることが出来る。加熱溶融成形法は、更に詳細に、押し出し成形法、プレス成形法、インフレーション成形法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法などに分類出来るが、これらの方法の中でも、機械強度、表面精度等に優れたフィルムを得るためには、押し出し成形法、インフレーション成形法、及びプレス成形法が好ましく、押し出し成形法が最も好ましい。成形条件は、使用目的や成形方法により適宜選択されるが

、加熱溶融成形法による場合は、シリンダー温度が、通常150～400、好ましくは200～350、より好ましくは230～330の範囲で適宜設定される。樹脂温度が過度に低いと流動性が悪化し、フィルムにヒケやひずみを生じ、樹脂温度が過度に高いと樹脂の熱分解によるボイドやシルバーストリークが発生したり、フィルムが黄変するなどの成形不良が発生するおそれがある。フィルムの厚みは、通常5～300 μm 、好ましくは10～200 μm 、より好ましくは20～100 μm の範囲である。厚みが薄過ぎる場合は、積層時の取り扱いが困難となり、厚過ぎる場合は、積層後の乾燥時間が長くなって生産性が低下する。

【0181】

フィルムの幅は1.4m以上が生産性の点から好ましい。より好ましくは1.4～4mの範囲である。 10

【0182】

環状オレフィン系樹脂フィルムは、その表面の濡れ張力が、好ましくは40mN/m以上、より好ましくは50mN/m以上、更に好ましくは55mN/m以上である。表面の濡れ張力が上記範囲にあると、フィルムと偏光子との接着強度が向上する。表面の濡れ張力を調整するために、例えば、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、オゾンの吹き付け、紫外線照射、火炎処理、化学薬品処理、その他公知の表面処理を施すことが出来る。

【0183】

延伸前のシートは厚さが50～500 μm 程度の厚さが必要であり、厚さムラは小さいほど好ましく、全面において $\pm 8\%$ 以内、好ましくは $\pm 6\%$ 以内、より好ましくは $\pm 4\%$ 以内である。 20

【0184】

環状オレフィン系樹脂フィルムを本発明に係る位相差フィルムにするには、シートを少なくとも一軸方向に延伸することにより得られる。尚、実質的な一軸延伸、例えば、分子の配向に影響のない範囲で延伸した後、分子を配向させるべく一軸方向に延伸する二軸延伸であってもよい。好ましくは二軸延伸であり、延伸するには前記テンター装置等を用いることが好ましい。

【0185】

延伸倍率は1.1～10倍、好ましくは1.3～8倍であり、この範囲で所望のリターデーションとなるようにすればよい。延伸倍率が低過ぎるとリターデーションの絶対値が上がり、高過ぎると破断することもある。 30

【0186】

延伸は、通常、シートを構成する樹脂の $T_g \sim T_g + 50$ 、好ましくは $T_g \sim T_g + 40$ の温度範囲で行われる。延伸温度が低過ぎると破断し、高過ぎると分子配向しないため、所望の位相差フィルムが得ることが困難になる。

【0187】

この様にして得られたフィルムは、延伸により分子が配向されて、所望の大きさのリターデーションを持たせることが出来る。位相差フィルムとして用いる場合、本発明において好ましいリターデーション値は、 R_t が70～400nm、 R_o が30～300nmであり、更に好ましい R_o は30～70nmである。 40

【0188】

リターデーションは、延伸前のシートのリターデーションと延伸倍率、延伸温度、延伸配向フィルムの厚さにより制御することが出来る。延伸前のシートが一定の厚さの場合、延伸倍率が大きいフィルムほどリターデーションの絶対値が大きくなる傾向があるので、延伸倍率を変更することによって所望のリターデーションの位相差フィルムを得ることが出来る。

【0189】

リターデーションのパラツキは小さいほど好ましく、位相差フィルムとしては、波長550nmのリターデーションのパラツキが通常 $\pm 10\text{nm}$ 以内、好ましくは $\pm 5\text{nm}$ 以下、より好ましくは $\pm 1\text{nm}$ 以下の小さなものである。 50

【0190】

リターデーションの面内でのバラツキや厚さムラは、それらの小さな延伸前のシートを用いる他、延伸時にシートに応力が均等にかかるようにすることにより、小さくすることが出来る。そのためには、均一な温度分布下、好ましくは ± 5 以内、更に好ましくは ± 2 以内、特に好ましくは ± 0.5 以内に温度を制御した環境で延伸することが望ましい。

【0191】

(ハードコート層)

本発明に用いられる偏光板保護フィルムは、前記基材フィルム上にハードコート層が塗設されることが好ましい。また、本発明の偏光板保護フィルムにおいては、ハードコート層として活性線硬化樹脂層が好ましく用いられる。

10

【0192】

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。

【0193】

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。

20

【0194】

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出来る。例えば、特開昭59-151110号に記載のものをを用いることが出来る。

30

【0195】

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。

【0196】

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事が出来、特開昭59-151112号に記載のものをを用いることが出来る。

【0197】

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事が出来、特開平1-105738号に記載のものをを用いることが出来る。

40

【0198】

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事が出来る。

【0199】

50

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出来る。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出来る。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出来る。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。

【0200】

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出来る。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-シクロヘキサジジアクリレート、1,4-シクロヘキシルジメチルアジアカリレート、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出来る。

【0201】

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、FT-102Q8、MAG-1-P20、AG-106、M-101-C（広栄化学（株）製）；セイカビームPHC2210(S)、PHCX-9(K-3)、PHC2213、DP-10、DP-20、DP-30、P1000、P1100、P1200、P1300、P1400、P1500、P1600、SCR900（大日精化工業（株）製）；KRM7033、KRM7039、KRM7130、KRM7131、UVECRYL29201、UVECRYL29202（ダイセル・ユーシービー（株）製）；RC-5015、RC-5016、RC-5020、RC-5031、RC-5100、RC-5102、RC-5120、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-601、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出来る。

【0202】

これらの紫外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の方法で塗設することが出来る。塗布量はウェット膜厚として0.1~30 μ mが適当で、好ましくは、0.5~15 μ mである。また、ドライ膜厚としては0.1~20 μ m、好ましくは1~10 μ mである。

【0203】

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為の光源としては、紫外線を発生する光源であれば制限なく使用出来る。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出来る。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、5~150mJ/cm²であり、特に好ましくは20~100mJ/cm²である。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。また、紫外線照射部の

10

20

30

40

50

照度は $50 \sim 150 \text{ mW} / \text{cm}^2$ であることが好ましい。

【0204】

また、紫外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 $30 \sim 300 \text{ N} / \text{m}$ 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出来る。

【0205】

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出来る。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。

【0206】

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ンオイルなどが好ましく添加される。ポリエーテル変性シリコンオイルの数平均分子量は、例えば、 $1000 \sim 100000$ 、好ましくは、 $2000 \sim 50000$ 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。

【0207】

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・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。

【0208】

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。

【0209】

こうして得た硬化樹脂層に、ブロッキングを防止する為、また対擦り傷性等を高める為

、或いは防眩性や光拡散性を持たせる為また屈折率を調整する為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出来る。

【0210】

ハードコート層に使用される無機微粒子としては、酸化珪素、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、焼成珪酸カルシウム、水和珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることが出来る。特に、酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウムなどが好ましく用いられる。

【0211】

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、ペ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出来る。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。

【0212】

これらの微粒子粉末の平均粒径としては、0.005～5μmが好ましく0.01～1μm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、0.1～30質量部となるように配合することが望ましい。

【0213】

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1～50nmのクリアハードコート層であるか、若しくはRaが0.1～1μm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出来る。

【0214】

(反射防止層)

本発明に用いられるハードコート層を有する偏光板保護フィルム上に、更に反射防止層を設け反射防止フィルムとすることも好ましい。

【0215】

本発明に適用出来る反射防止層は、ハードコート層の上に、ハードコート層側から複数の屈折率層を設けることが好ましく、更に、高屈折率層、低屈折率層を順に積層したものであることが好ましい。屈折率の高低は、そこに含まれる金属または化合物によってほぼ決まり、例えばTiは高く、Siは低く、Fを含有する化合物は更に低く、このような組み合わせによって屈折率が設定される。屈折率と膜厚は、分光反射率の測定により計算して算出し得る。

【0216】

本発明に用いられる反射防止フィルムでは、各反射防止層を光学干渉によって反射率が減少するように屈折率、膜厚、層の数、層順等を考慮して積層されていることが好ましい。反射防止層は、支持体よりも屈折率の高い高屈折率層と、支持体よりも屈折率の低い低屈折率層を組み合わせで構成されている。特に好ましくは、3層以上の屈折率層から構成される反射防止層であり、支持体側から屈折率の異なる3層を、中屈折率層(支持体またはハードコート層よりも屈折率が高く、高屈折率層よりも屈折率の低い層)/高屈折率層/低屈折率層の順に積層されているものが好ましく用いられる。または、2層以上の高屈折率層と2層以上の低屈折率層とを交互に積層した4層以上の層構成の反射防止層も好ましく用いられる。

【0217】

また、必要に応じて、汚れや指紋のふき取りが容易となるように、最表面の低屈折率層の上に、更に防汚層を設けることも好ましい。防汚層としては、含フッ素有機シラン化合物、或いは含フッ素アクリル樹脂などが好ましく用いられる。

【0218】

本発明に適用出来る反射防止層は、塗布方式により形成することも出来、また大気圧プラズマ処理、CVD等のドライプロセスによって金属酸化物層、金属酸窒化物層(SiO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、ITO、 SiN 、 TiN 、 SiO_xN_y 、 SiO_x 、 TiO_x 、 TiO_xN_y など)を設けることが出来る。本発明では、塗布方式により反射防止層を形成することが好ましい。

【0219】

本発明に用いられる中、高屈折率層としては、好ましくはチタン酸化物を含有することが望ましい。これらは微粒子、有機チタン化合物のモノマー、オリゴマーまたはそれらの加水分解物を含有する塗布液を塗布し乾燥させて形成させた屈折率1.55~2.5の層である。

【0220】

本発明に用いられる有機チタン化合物のモノマー、オリゴマーとしては、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ の2~10量体、 $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ の2~10量体、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ の2~10量体等が好ましい例として挙げられる。これらは単独で、または2種以上組み合わせて用いることが出来る。中でも $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ の2~10量体、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ の2~10量体が特に好ましい。

【0221】

本発明に用いられる有機チタン化合物のモノマー、オリゴマーまたはそれらの加水分解物は、塗布液に含まれる固形分中の50.0質量%~98.0質量%を占めていることが望ましい。固形分比率は50質量%~90質量%がより好ましく、55質量%~90質量%が更に好ましい。このほか、塗布組成物には有機チタン化合物のポリマー(予め有機チタン化合物の加水分解を行って架橋したもの)或いは酸化チタン微粒子を添加することも好ましい。

【0222】

また、本発明においては、塗布液中に上記有機チタン化合物のモノマー、オリゴマーの部分または完全加水分解物を含むが、有機チタン化合物のモノマー、オリゴマーは、自己縮合して架橋し網状結合するものである。その反応を促進するために触媒や硬化剤を使用することが出来、それらには、金属キレート化合物、有機カルボン酸塩等の有機金属化合物や、アミノ基を有する有機けい素化合物、光による酸発生剤(光酸発生剤)等がある。これらの触媒または硬化剤の中で特に好ましいのは、アルミキレート化合物と光酸発生剤である。アルミキレート化合物の例としては、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート等であり、光酸発生剤の例としては、ベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、その他のホスホニウム塩やトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェートの塩等を挙げることが出来る。

【0223】

反射防止層の塗布液中の固形分比率として0.5質量%~20質量%のバインダーが含まれることが好ましい。

【0224】

バインダーとしては、重合可能なビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、イソプロペニル基、エポキシ基、オキセタン環等の重合性基を2つ以上有し、前記

10

20

30

40

50

ハードコート層で用いたのと同様なアクリルまたはメタクリル系活性エネルギー線反応性化合物、エポキシ系活性エネルギー線反応性化合物またはオキセタン系活性エネルギー線反応性化合物を用いることが出来る。これらの化合物はモノマー、オリゴマー、ポリマーを含む。重合速度、反応性の点から、これらの活性基のうちアクリロイル基、メタクリロイル基またはエポキシ基が好ましく、多官能モノマーまたはオリゴマーがより好ましい。更に、アルコール溶解性アクリル樹脂も好ましく用いられる。

【0225】

チタン化合物を含む中、高屈折率層には、バインダーとしてアルコール溶解性アクリル樹脂も好ましく用いられ、これによって、膜厚ムラが少ない中、高屈折率層を得ることが出来る。具体的には、アルキル(メタ)アクリレート重合体またはアルキル(メタ)アクリレート共重合体、例えばn-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート等の共重合体が好ましく用いられるが、共重合成分としてはこれらに限定されるものではない。市販品としては、ダイヤナールBR-50、BR-51、BR-52、BR-60、BR-64、BR-65、BR-70、BR-73、BR-75、BR-76、BR-77、BR-79、BR-80、BR-82、BR-83、BR-85、BR-87、BR-88、BR-89、BR-90、BR-93、BR-95、BR-96、BR-100、BR-101、BR-102、BR-105、BR-107、BR-108、BR-112、BR-113、BR-115、BR-116、BR-117、BR-118(以上、三菱レーヨン(株)製)等が使用出来る。これらのモノマー成分も中~高屈折率層用バインダーとして添加することが出来る。バインダーの添加比率を変更することによって屈折率を調整することが出来る。

【0226】

本発明に用いられる低屈折率層は、酸化珪素等の珪素化合物微粒子或いはフッ素含有化合物微粒子等を塗設して設けることが好ましい。好ましい有機けい素化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等を挙げることが出来、これらを加水分解することによりシリケートオリゴマーが得られる。加水分解反応は、公知の方法により行うことが出来、例えば、上記テトラアルコキシシランに所定量の水を加えて、酸触媒の存在下に、副生するアルコールを留去しながら、通常、室温~100で反応させる。この反応によりアルコキシシランは加水分解し、続いて縮合反応が起こり、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(通常、平均重合度は2~8、好ましくは3~6)を加水分解物として得ることが出来る。

【0227】

硬化触媒としては、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出来るが、本発明においては酸、特にスルホン基またはカルボキシル基を有する有機酸が好ましく用いられる。例えば、酢酸、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用いられる。有機酸は1分子内に水酸基とカルボキシル基を有する化合物であればいっそう好ましく、例えば、クエン酸または酒石酸等のヒドロキシジカルボン酸が用いられる。また、有機酸は水溶性の酸であることが更に好ましく、例えば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、ピルピン酸、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、乳酸等が好ましく用いられる。また、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、アトロバ酸等も適宜用いることが出来る。

【0228】

上記有機酸を用いることで、硫酸、塩酸、硝酸、次亜塩素酸、ホウ酸等の無機酸の使用による生産時の配管腐蝕や安全性への懸念が解消出来るばかりでなく、加水分解時のゲル化を起こすことなく、安定した加水分解物を得ることが出来る。添加量は、部分加水分解物100質量部に対して0.1~10質量部、好ましくは0.2~5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。このようにして得られた低屈折率層用の塗布組成物は極めて安定である。

【0229】

更に、本発明では熟成工程を加えることで、有機けい素化合物の加水分解、縮合による架橋が十分に進み、得られた被膜の特性が優れたものとなる。熟成は、オリゴマー液を放置すればよく、放置する時間は、上述の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。具体的には用いる触媒の種類にもよるが、塩酸では室温で1時間以上、マレイン酸では数時間以上、8時間~1週間程度で十分であり、通常3日前後である。熟成温度は熟成時間に影響を与え、極寒地では20℃付近まで加熱する手段をとった方がよいこともある。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、せいぜい50~60℃までの加熱が適切である。また、本発明で用いるシリケートオリゴマーについては、上記の他に、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有機化合物(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、単独または上記シリケートオリゴマーと併用することも可能である。

10

【0230】

また、本発明においては上記低屈折率層に酸化けい素微粒子を含有させることが出来る。粒径0.1μm以下の酸化けい素微粒子を含むことが好ましい。例えば、アエロジル200V(日本アエロジル(株)製)等を添加することが出来る。特に表面がアルキル基で修飾された酸化けい素微粒子が好ましく用いられ、例えばアエロジルR972、R972V(日本アエロジル(株)製)として市販されている表面がメチル基で修飾された酸化けい素微粒子を好ましく添加することが出来る。このほか特開2001-2799号に記載されている表面がアルキル基で置換された酸化けい素微粒子を用いることも出来、前述のシリケートオリゴマーの加水分解後にアルキルシランカップリング剤により処理することでも容易に得ることが出来る。添加量としては低屈折率層中の固形分比率で0.1質量%~40質量%の範囲となるように添加することが好ましい。

20

【0231】

また、本発明では特開2001-167637号、同2001-233611号、同2002-79616号等に記載されている、外殻層を有し、内部が多孔質または空洞である中空シリカ系微粒子を用いることも好ましい。中空微粒子は、(I)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(II)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、低屈折率層には(I)複合粒子または(II)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。

30

【0232】

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。このような中空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。

40

【0233】

本発明の各屈折率層には、屈折率の調整或いは膜質の改善のために更にシラン化合物を添加することが出来る。

【0234】

本発明に用いられる高、中、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、ヘキサ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

50

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、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出来る。

【0235】

また、分子内にエーテル結合をもつものが特に好ましく、グリコールエーテル類が更に好ましい。

【0236】

グリコールエーテル類としては、プロピレングリコールモノ(C1~C4)アルキルエーテル、プロピレングリコールモノ(C1~C4)アルキルエーテルエステルであり、具体的にはプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノn-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。また、プロピレングリコールモノ(C1~C4)アルキルエーテルエステルとしては特にプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートが挙げられ、具体的にはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等が挙げられる。これらの溶媒は、塗布液中に全有機溶媒の1質量%~90質量%添加されていることが好ましい。

10

【0237】

また、本発明に用いられる高、中、低屈折率層の各層の塗布液には各種の添加剤を添加することが出来る。

20

【0238】

例えば、低屈折率層には滑り剤を添加することが好ましく、滑り性を付与することによって耐傷性を改善することが出来る。滑り剤としては、シリコンオイルまたはワックス状物質が好ましく用いられる。

【0239】

具体的には、ベヘン酸、ステアリン酸アミド、ペンタコ酸等の高級脂肪酸またはその誘導体、天然物としてこれらの成分を多く含んでいるカルナバワックス、蜜蝋、モンタンワックスも好ましく使用出来る。特公昭53-292号に開示されているようなポリオルガノシロキサン、米国特許第4,275,146号に開示されているような高級脂肪酸アミド、特公昭58-33541号、英国特許第927,446号または特開昭55-126238号及び同58-90633号に開示されているような高級脂肪酸エステル(炭素数が10~24の脂肪酸と炭素数が10~24のアルコールのエステル)、そして米国特許第3,933,516号に開示されているような高級脂肪酸金属塩、特開昭51-37217号に開示されているような炭素数10までのジカルボン酸と脂肪族または環式脂肪族ジオールからなるポリエステル化合物、特開平7-13292号に開示されているジカルボン酸とジオールからのオリゴポリエステル等を挙げる事が出来る。

30

【0240】

低屈折率層に使用する滑り剤の添加量は0.01mg/m²~10mg/m²が好ましい。必要に応じて、中屈折率層や高屈折率層に添加することも出来る。

【0241】

本発明に用いられる中、高屈折率層及び低屈折率層には、界面活性剤、柔軟剤、柔軟平滑剤等を添加することが好ましく、これによって耐擦り傷性が改善される。中でもアニオン系または非イオン系の界面活性剤が好ましく、例えば、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム塩、多価アルコール脂肪酸エステルの非イオン界面活性剤乳化物等が好ましい。例えば、リポオイルNT-6、NT12、NT-33、TC-1、TC-68、TC-78、CW-6、TCF-208、TCF-608、NKオイルCS-11、AW-9、AW-10、AW-20、ポリソフターN-606、塗料用添加剤PC-700(日華化学株式会社製)等が用いられる。

40

【0242】

本発明に用いられる中、高屈折率層及び低屈折率層の塗設後、金属アルコキシドを含む

50

組成物の加水分解または硬化を促進するため、活性線を照射することが好ましい。より好ましくは、各層を塗設するごとに活性エネルギー線を照射することである。

【0243】

本発明に使用する活性線は、活性線硬化型樹脂層の硬化で用いるのと同様の光源を用いることが出来る。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は $0.02 \text{ J} / \text{cm}^2 \sim 10 \text{ J} / \text{cm}^2$ が好ましく、更に好ましくは、 $0.1 \text{ J} / \text{cm}^2 \sim 2 \text{ J} / \text{cm}^2$ であり、特に好ましくは、 $0.4 \text{ J} / \text{cm}^2 \sim 2 \text{ J} / \text{cm}^2$ である。

【0244】

紫外線を用いる場合、多層の反射防止層を1層ずつ照射してもよいし、積層後照射してもよいが、多層を積層した後、紫外線を照射することが特に好ましい。

10

【0245】

(偏光板)

本発明に係る偏光板は、一軸延伸されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムに二色性色素を吸着配向させた偏光フィルムの両面に、保護フィルムを貼合したものである。偏光フィルムを構成するポリビニルアルコール系樹脂は通常、ポリ酢酸ビニル系樹脂をケン化することにより得られる。ポリ酢酸ビニル系樹脂としては、酢酸ビニルの単独重合体であるポリ酢酸ビニルのほか、酢酸ビニル及びこれと共重合可能な他の単量体の共重合体などが例示される。酢酸ビニルに共重合される他の単量体としては、例えば、不飽和カルボン酸類、オレフィン類、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸類などが挙げられる。ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、通常 $85 \sim 100$ モル%、好ましくは $98 \sim 100$ 20
モル%の範囲である。このポリビニルアルコール系樹脂は更に変性されていてもよく、例えば、アルデヒド類で変性されたポリビニルホルマールやポリビニルアセタールなども使用し得る。好ましくはエチレンを $1 \sim 4$ % 共重合させた変性ポリビニルアルコールが用いられている。ポリビニルアルコール系樹脂の重合度は、通常 $1000 \sim 10000$ 、好ましくは $1500 \sim 10000$ の範囲である。

20

【0246】

偏光板は通常、このようなポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する工程、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを二色性色素で染色してヨウ素や二色性染料を吸着させる工程、二色性色素が吸着されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムをホウ酸水溶液で処理する工程、ホウ酸水溶液による処理後に水洗する工程、及びこれらの工程が施さ 30
れて二色性色素が吸着配向された一軸延伸ポリビニルアルコール系樹脂フィルムに保護フィルムを貼合する工程を経て製造される。一軸延伸は、二色性色素による染色の前に行ってもよいし、二色性色素による染色と同時に進行してもよいし、二色性色素による染色の後に行ってもよい。一軸延伸を二色性色素による染色後に行う場合、この一軸延伸は、ホウ酸処理の前に行ってもよいし、ホウ酸処理中に行ってもよい。またもちろん、これらの複数の段階で一軸延伸を行うことも可能である。一軸延伸するには、周速の異なるロール間で一軸に延伸してもよいし、熱ロールを用いて一軸に延伸してもよい。また、大気中で延伸を行う乾式延伸であってもよいし、溶剤で膨潤した状態で延伸を行う湿式延伸であってもよい。延伸倍率は、通常 $4 \sim 8$ 倍程度である。

30

【0247】

ポリビニルアルコール樹脂フィルムを二色性色素で染色するには、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、二色性色素を含有する水溶液に浸漬すればよい。ここでいう二色性色素は、具体的にはヨウ素または二色性染料である。

40

【0248】

二色性色素としてヨウ素を用いる場合は通常、ヨウ素及びヨウ化カリウムを含有する水溶液に、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを浸漬して染色する方法が採用される。この水溶液におけるヨウ素の含有量は通常、水 100 質量部あたり $0.01 \sim 0.5$ 質量部程度であり、ヨウ化カリウムの含有量は通常、水 100 質量部あたり $0.5 \sim 10$ 質量部程度である。この水溶液の温度は、通常 $20 \sim 40$ 程度であり、また、この水溶液への浸漬時間は、通常 $30 \sim 300$ 秒程度である。

50

【0249】

一方、二色性色素として二色性染料を用いる場合は通常、水溶性二色性染料を含む水溶液に、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを浸漬して染色する方法が採用される。この水溶液における二色性染料の含有量は通常、水100質量部あたり $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ 質量部程度である。この水溶液は、硫酸ナトリウムなどの無機塩を含有していてもよい。この水溶液の温度は、通常20～80 程度であり、また、この水溶液への浸漬時間は、通常30～300秒程度である。

【0250】

二色性色素による染色後のホウ酸処理は、染色されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムをホウ酸水溶液に浸漬することにより行われる。ホウ酸水溶液におけるホウ酸の含有量は通常、水100質量部あたり2～15質量部程度、好ましくは5～12質量部程度である。二色性色素としてヨウ素を用いる場合には、このホウ酸水溶液はヨウ化カリウムを含有するのが好ましい。ホウ酸水溶液におけるヨウ化カリウムの含有量は通常、水100質量部あたり2～20質量部程度、好ましくは5～15質量部である。ホウ酸水溶液への浸漬時間は、通常100～1,200秒程度、好ましくは150～600秒程度、更に好ましくは200～400秒程度である。またホウ酸水溶液の温度は、通常50 以上であり、好ましくは50～85 である。

10

【0251】

ホウ酸処理後のポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、通常、水洗処理される。水洗処理は、例えば、ホウ酸処理されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムを水に浸漬することにより行われる。水洗後は乾燥処理が施されて、偏光フィルムが得られる。水洗処理における水の温度は、通常5～40 程度であり、浸漬時間は、通常2～120秒程度である。その後に行われる乾燥処理は通常、熱風乾燥機や遠赤外線ヒーターを用いて行われる。乾燥温度は、通常40～100 である。乾燥処理における処理時間は、通常120秒～600秒程度である。

20

【0252】

偏光フィルムの膜厚は5～30 μm であることが好ましく、特に5～15 μm であることが好ましい。また幅は特に制限はないが、前記した偏光板保護フィルムまたは位相差フィルムの幅と同幅が好ましく、具体的には1.4m以上のフィルム幅が好ましく、特に1.4m～4mが好ましい。

30

【0253】

かくして得られる偏光フィルムは、通常の偏光フィルムと同様、両面に偏光板保護フィルムまたは位相差フィルムを積層して偏光板とされる。その際、積層するフィルムは、短冊のシート状のものでよいし、ロール状のものでもよい。更には、それぞれの組み合わせであっても良い。ロール状のもの同士であればロール トゥ ロールで積層出来ることから生産性に優れるため好ましい。

【0254】

偏光板は少なくとも一方の面に位相差フィルムを用いることが好ましく、該位相差フィルムは本発明に係るセルロースエステルフィルムまたは環状オレフィン樹脂フィルムであることが好ましい。

40

【0255】

位相差フィルムがセルロースエステルフィルムである場合は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、ヨウ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が好ましい。位相差フィルムとして環状オレフィン系樹脂フィルムを用いる場合は環状オレフィン系樹脂フィルム側に粘着剤層を付与して貼合することが好ましい。

【0256】

偏光板のもう一方の面には、該位相差フィルムを用いても、他のセルロースエステルフィルム、環状オレフィン系ポリマーやポリカーボネート、ポリエーテルスルホンやポリスルホン、ポリオレフィンやアクリル系ポリマー、ポリアリレート、ポリスチレンやポリビ

50

ニルアルコール、ポリ塩化ビニルやポリ塩化ビニリデン、セルロースアセテート系ポリマー等のポリマーフィルムを用いてもよい。本発明において偏光板保護フィルムとしてセルロースエステルフィルムを用いることが好ましく、前記した反射防止層付きハードコートフィルムであることが特に好ましい。また、本発明の位相差フィルムに対して、もう一方の面に用いられる偏光板保護フィルムは市販のセルロースエステルフィルムを用いることも出来る。例えば、市販のセルロースエステルフィルムとして、コニカミノルタタックKC8UX2M、KC4UX、KC5UX、KC4UY、KC8UY、KC12UR、KC8UXW-H、KC8UXW-RHA、KC8UXW-RHA-N（以上、コニカミノルタオプト（株）製）等が好ましく用いられ、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出来る。この場合、偏光子の吸収軸と位相差フィルムの遅相軸とのなす角度が $\pm 0.5^\circ$ 未満であることが好ましい。 10

【0257】

以上のようにして偏光板保護フィルム、偏光子、位相差フィルムを貼合した偏光板が形成され、液晶セルに前記粘着層を設けて該偏光板を接着する。

【0258】

（液晶表示装置）

本発明の粘着層を有する液晶セルに上記偏光板を貼合することによって、種々の視認性に優れた本発明の液晶表示装置を作製することが出来る。本発明の液晶表示装置は反射型、透過型、半透過型LCD或いはTN型、STN型、OCB型、HAN型、VA型（PVA型、MVA型）、IPS型等の各種駆動方式の液晶表示装置を構成することが出来る。特に画面が30型以上の大画面の液晶表示装置では、光漏れが著しく低減され、色むらや波打ちムラが少なく、長時間の鑑賞でも目が疲れにくいという効果があった。 20

【実施例】

【0259】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0260】

実施例1

《偏光板の作製》

厚さ、 $50\mu\text{m}$ のポリビニルアルコールフィルムを、一軸延伸（温度 110°C 、延伸倍率5倍）した。これをヨウ素 0.075g 、ヨウ化カリウム 5g 、水 100g からなる水溶液に60秒間浸漬し、次いでヨウ化カリウム 6g 、ホウ酸 7.5g 、水 100g からなる68の水溶液に浸漬した。これを水洗、乾燥し偏光膜を得た。 30

【0261】

次いで、下記工程1～5に従って偏光膜と偏光板保護フィルムとして、コニカミノルタオプト（株）製コニカミノルタタックKC8UXW-H（ハードコート付偏光板保護フィルム）とコニカミノルタタックKC8UCR4（位相差フィルム）を用いて偏光板とした。

【0262】

工程1：偏光板保護フィルムは60の2モル/Lの水酸化ナトリウム溶液に90秒間浸漬し、次いで水洗し乾燥して、鹼化したセルロースエステルフィルムを得た。 40

【0263】

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

【0264】

工程3：工程2で偏光膜に付着した過剰の接着剤を軽く拭き除き、これを工程1で鹼化処理した2種の偏光板保護フィルムではさむように配置した。その際にハードコート層が外側になるように積層した。

【0265】

工程4：工程3で積層したフィルム試料を圧力 $20\sim 30\text{N/cm}^2$ 、搬送スピードは 50

約 2 m / 分で貼合した。

【 0 2 6 6 】

工程 5 : 8 0 の乾燥機中に工程 4 で貼合した試料を乾燥させて偏光板を得た。

【 0 2 6 7 】

《 液晶表示装置の作製 》

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。

【 0 2 6 8 】

市販の 3 2 V 型液晶 T V (M V A 型液晶セル、直下型バックライト使用) の予め液晶セル上に貼合されていた両面の偏光板を注意深く剥がし、偏光板の吸収軸に対し平行若しくは直交する方向で、液晶セル上に下記の粘着層インクをインクジェット法により液晶セルの中心部または中心部付近に対して周辺部の貯蔵弾性率が低くなるようなパターンで設け、液晶セル 1 ~ 9 を得た。尚、弾性率の異なる粘着層の境界部付近では弾性率の変化がゆるやかになるように、図 4 で示すように両方の液滴が混合して付着するようにし、液滴の付着濃度を变化させた。

10

【 0 2 6 9 】

粘着層の形成パターン及び使用した粘着剤の種類、平均貯蔵弾性率を下記表 1 に示した。また、形成パターン a ~ e は図 5 に示した。

【 0 2 7 0 】

上記作製した液晶セル 1 ~ 9 に上記作製した偏光板をそれぞれ液晶セルに形成された粘着層上に貼合した。その際、その偏光板の貼合の向きは、位相差フィルム側が液晶セル側となるように、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 1 ~ 9 を作製した。

20

【 0 2 7 1 】

【 表 1 】

液晶 表示 装置 No.	粘着層 No.	粘着層 (平均貯蔵弾性率に対する比率)			パターン	用いた 粘着層の 平均貯蔵 弾性率	備考
		中央部	↔	周辺部			
1	1	A(244%)	B(41%)	C(14%)	a	$2.25 \times 10^5 \text{ Pa}$	本発明
2	2	D(228%)	E(63%)	F(10%)	b	$7.03 \times 10^6 \text{ Pa}$	本発明
3	3	G(200%)		H(1%)	c	$1.5 \times 10^8 \text{ Pa}$	本発明
4	4	I(180%)		J(20%)	d	$4.45 \times 10^6 \text{ Pa}$	本発明
5	5	K(200%)		L(0.5%)	e	$1.5 \times 10^7 \text{ Pa}$	本発明
6	6	N(109%)	M(100%)	O(91%)	f	$9.4 \times 10^6 \text{ Pa}$	本発明
7	7		M(100%)		均一	$9.4 \times 10^6 \text{ Pa}$	比較例
8	8		D(100%)		均一	$1.6 \times 10^7 \text{ Pa}$	比較例
9	9		K(100%)		均一	$3.0 \times 10^7 \text{ Pa}$	比較例

30

40

【 0 2 7 2 】

使用した粘着剤 A ~ O の調製方法及び 2 5 の貯蔵弾性率を下記に示した。尚、貯蔵弾性率の測定方法は以下の通りである。

【 0 2 7 3 】

(粘着層の貯蔵弾性率の測定方法)

各粘着層成形組成物をポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に形成した。これを剥離し、この粘着剤層について、動的粘弾性測定装置 (レオメトリック社製の「 A R E S 」) により、昇温モード (昇温速度 5 / 分、周波数 1 0 H z) で、2 5 の貯蔵弾性

50

率を測定した。

【0274】

(粘着層A)

有機化層状粘土鉱物の調製

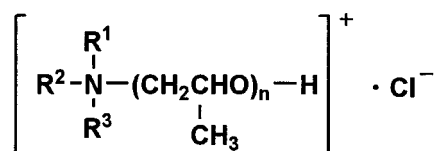
サポナイト系層状粘土鉱物(カチオン交換容量90 meq / 100 g) 20 gを400 gの蒸留水中に攪拌分散した。式(1)で表されるポリオキシプロピレン基を有する4級アンモニウム塩(式中、 $R^1 \sim R^3$ はメチル基、 n は25である) 47.3 g、水100 g、エタノール100 gを均一に混合し、これを、上記層状粘土鉱物の分散液に加えて、30 で1時間攪拌した。析出した固体をろ別し、凍結乾燥により水分の乾燥を行い、ワックス状の有機化層状粘土鉱物を得た。この有機化層状粘土鉱物の層間距離は、X線散乱分析により、42 であった。また、有機化層状粘土鉱物中の有機アンモニウムイオンの含有量は、熱重量分析の結果、60質量%であった。

10

【0275】

【化3】

式(1)



20

【0276】

粘着層の作製

上記の有機化層状粘土鉱物54 g、アクリル酸2-エチルヘキシル90 gを、スリーワンモータで2時間混合し、白濁した分散液とした。この分散液に、超音波分散機(日本精機製)により分散しながら、500 Wの照射強度で約3分間の処理を施した。これにより分散液は白濁から透明になった。X線散乱分析の結果、有機化層状粘土鉱物の4.2 nmのピークは消失しており、10 nmを超える低角側にブロードな広がりをみせるピークを観察した。これより、有機化層状粘土鉱物の層間に単量体が挿入されていることを確認した。

30

【0277】

この分散液に、その固形分100部当たり、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバスペシャルティケミカルズ製の「イルガキュア184」) 0.1部、交叉結合剤としてトリメチロールプロパントリアクリレート0.2部を加え、均一に溶解した。この透明性粘着剤組成物を、インクジェット法により厚さ10 μmで塗布したのち、窒素ガス雰囲気下、光強度5 mW / cm²の高圧水銀ランプにて、900 mJ / cm²の紫外線を照射して光重合させた。

【0278】

粘着層のX線散乱分析により、光重合前の分散液で観察した低角側のブロードなピークは更に減少し、有機化層状粘土鉱物の層間分離が更に進行していることを確認した。

40

【0279】

粘着層Aの25 の貯蔵弾性率は5.5 × 10⁵ Paであった。

【0280】

(粘着層B)

粘着層の作製

粘着層Aで得た有機化層状粘土鉱物10 g、アクリル酸2-エチルヘキシル90 gを、スリーワンモータで2時間混合し、白濁した分散液とした。この分散液に、高剪断型分散装置(Mテクニク社製の「クリアミックス」)を用いて、20000 rpmで30分間の処理を施した。これにより分散液は白濁から透明になった。X線散乱分析の結果、有機

50

化層状粘土鉱物の4.2 nmのピークは消失しており、10 nmを超える低角側にブロードな広がりをもせるピークを観察した。これより、有機化層状粘土鉱物の層間に単量体が挿入されていることを確認した。

【0281】

この分散液に、その固形分100部当たり、粘着層Aと同じ光重合開始剤0.1部、粘着層Aと同じ交叉結合剤0.2部を加え、均一に溶解した。この透明性粘着剤組成物を、粘着層Aと同様にインクジェット法により塗布した後、光重合させた。

【0282】

粘着層Bの25の貯蔵弾性率は 9.3×10^4 Paであった。

【0283】

(粘着層C)

粘着層Aの作製時、有機化層状粘土鉱物の使用量を2 gにした以外は同様にして粘着層Cを作製した。

【0284】

粘着層Cの25の貯蔵弾性率は 3.2×10^4 Paであった。

【0285】

(粘着層D)

粘着層の作製

粘着層Aに用いた有機化層状粘土鉱物80 g、アクリル酸2-エチルヘキシル80 g、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバスペシャルティケミカルズ製の「イルガキュア184」)0.2 g及び有機溶媒としてトルエン280 gを、スリーワンモータで2時間混合して、分散液とした。この分散液に、超音波分散機(日本精機製)により分散しながら、500 Wの照射強度で約3分間の処理を施した。X線散乱分析の結果、有機化層状粘土鉱物の4.2 nmのピークは消失しており、10 nmを超える低角側にブロードな広がりをもせるピークを観察した。これより、有機化層状粘土鉱物の層間に単量体、光重合開始剤及び有機溶媒の一部が挿入されていることを確認した。

【0286】

この透明分散液に、上記単量体100部当たり、交叉結合剤としてトリメチロールプロパントリアクリレート0.2部を加え、均一に溶解した。この透明性粘着剤組成物を、インクジェット法により厚さ10 μ mで塗布したのち、窒素ガス雰囲気下、光強度5 mW / cm^2 の高圧水銀ランプにて、900 mJ / cm^2 の紫外線を照射して光重合させ粘着層Dを作製した。

【0287】

粘着層Dの25の貯蔵弾性率は 1.6×10^7 Paであった。

【0288】

(粘着層E)

粘着層Dの作製において、有機化層状粘土鉱物20 g、アクリル酸ブチル80 g及び有機溶媒としてトルエン150 gに代えた以外は同様にして、粘着層Eを作製した。

【0289】

粘着層Eの25の貯蔵弾性率は 4.4×10^6 Paであった。

【0290】

(粘着層F)

粘着層Dの作製において、有機化層状粘土鉱物10 g、アクリル酸2-エチルヘキシル80 g及び有機溶媒としてトルエン150 gに代えた以外は同様にして、粘着層Fを作製した。

【0291】

粘着層Fの25の貯蔵弾性率は 7.0×10^5 Paであった。

【0292】

(粘着層G)

10

20

30

40

50

粘着層の作製

カチオン重合性化合物として、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製商品名「エピコート 828」50 質量部、官能基当量 = $190 \text{ g} \cdot \text{reg} / \text{mol}$ ）、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製商品名「エピコート 1001」）、官能基当量 = $475 \text{ g} \cdot \text{reg} / \text{mol}$ ）10 質量部、ポリマーとしてポリエステル系樹脂（ユニチカ社製商品名「エリーテル UE3400」）70 質量部、光カチオン重合開始剤として芳香族スルホニウム塩（旭電化社製商品名「アデカオプトマー SP170」）1 質量部を、フラスコ内に供給し、更に、有機溶剤としてメチルエチルケトン 100 質量部をフラスコ内に追加した後、ホモディスパー型攪拌混合機（特殊機化社製商品名「ホモディスパー L 型」）を用いて攪拌速度 3000 rpm で均一に攪拌混合して後硬化型粘接着剤組成物を作製した。 10

【0293】

調製された後硬化型粘接着剤組成物をインクジェット法により厚さ $10 \mu\text{m}$ で塗布したのち、窒素ガス雰囲気下、光強度 $5 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の高圧水銀ランプにて、 $900 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線を照射して光重合させた。

【0294】

粘着層 G の 25 の貯蔵弾性率は $3.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ であった。

【0295】

（粘着層 H）

カチオン重合性化合物として、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製商品名「エピコート 828」20 質量部、官能基当量 = $190 \text{ g} \cdot \text{reg} / \text{mol}$ ）、ポリマーとしてスチレン - ブタジエン - スチレン共重合体（旭化成社製商品名「タフブレン A」）20 質量部、光カチオン重合開始剤として芳香族スルホニウム塩（旭電化社製商品名「アデカオプトマー SP170」）1 質量部を用いた以外は粘着層 G と同様にして粘着層 H を作製した。 20

【0296】

粘着層 H の 25 の貯蔵弾性率は $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ であった。

【0297】

（粘着層 I）

2 液型の水系ウレタン接着剤の主剤（品番：EL - 436 A、東洋モートン社製）と硬化剤（品番：EL - 436 B、東洋モートン社製）を 10 : 3 に配合し、イオン交換水で 10 質量 % に希釈して用いて粘接着剤組成物を作製し、インクジェット法により厚さ $10 \mu\text{m}$ で塗布した。 30

【0298】

粘着層 I の 25 の貯蔵弾性率は $8.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ であった。

【0299】

（粘着層 J）

水系アクリル接着剤の主剤（商品名：ディックドライ WS - 201 A、大日本インキ化学工業社製）と硬化剤（商品名：ディックドライ LJ55、大日本インキ化学工業社製）を 10 : 3 に配合し、イオン交換水で 10 質量 % に希釈して用いた以外は、粘着層 I と同様にして粘着層 J を作製した。 40

【0300】

粘着層 J の 25 の貯蔵弾性率は $9.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった。

【0301】

（粘着層 K）

2 液型の溶剤系ウレタン接着剤の主剤（品番：TM - 225 A、東洋モートン社製）と硬化剤（品番：TM - 225 B、東洋モートン社製）を 1 : 1 に配合し、酢酸エチルで 10 質量 % に希釈して用いた以外は、粘着層 I と同様にして粘着層 K を作製した。

【0302】

粘着層 K の 25 の貯蔵弾性率は $3.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ であった。 50

【0303】

(粘着層L)

2液型の溶剤系ウレタン接着剤の主剤(品番:TM-225A、東洋モートン社製)と硬化剤(品番:TM-225B、東洋モートン社製)を100:1に配合し、酢酸エチルで10質量%に希釈して用いた以外は、粘着層Iと同様にして粘着層Lを作製した。

【0304】

粘着層Lの25の貯蔵弾性率は 7.0×10^4 Paであった。

【0305】

(粘着層M)

粘着層Dの作製において、有機化層状粘土鉱物20g、アクリル酸2-エチルヘキシル80g、光重合開始剤として及び有機溶媒としてトルエン150gに代えた以外は同様にして、粘着層Mを作製した。

【0306】

粘着層Mの25の貯蔵弾性率は 9.4×10^6 Paであった。

【0307】

(粘着層N)

粘着層Mのトルエンを135gに代えた以外は同様にして、粘着層Nを作製した。

【0308】

粘着層Nの25の貯蔵弾性率は 10.3×10^6 Paであった。

【0309】

(粘着層O)

粘着層Mのトルエンを165gに代えた以外は同様にして、粘着層Oを作製した。

【0310】

粘着層Oの25の貯蔵弾性率は 8.6×10^6 Paであった。

【0311】

《評価》

作製した液晶表示装置を60、90%RHにて1500時間保管した後、液晶表示装置を点灯して、6時間後に黒表示での周辺の光漏れの有無を確認した。評価は下記基準にて行い、結果を表2に示した。

【0312】

- ：周辺の光漏れはまったく認められない
- ：周辺の光漏れはほとんど気にならない
- ：周辺の光漏れが認められる
- ×：周辺の光漏れが著しい

【0313】

10

20

30

【表 2】

液晶表示装置 No.	粘着層 No.	周辺の 光漏れ	備考
1	1	◎	本発明
2	2	◎	本発明
3	3	○	本発明
4	4	○	本発明
5	5	○	本発明
6	6	△	本発明
7	7	×	比較例
8	8	×	比較例
9	9	×	比較例

10

【0314】

上表から本発明の液晶表示装置 1～6 は、比較の液晶表示装置 7～9 に対し、周辺の光漏れが改善されていることが分かる。

【0315】

20

但し、用いられている粘着層の平均貯蔵弾性率に対して±10%以内の貯蔵弾性率を有する粘着層により構成された液晶表示装置 6 は周辺の光漏れが認められた。

【0316】

実施例 2

実施例 1 のコニカミノルタタック KC8UCR4 (位相差フィルム) の代わりに下記環状オレフィン系樹脂フィルムを用いて、アクリル系接着剤で偏光膜と貼合した以外は実施例 1 と同様にして偏光板を作製し、次いで液晶表示装置 1～9 に各々対応するように、液晶表示装置 10～15 (本発明)、16～18 (比較例) を作製した。

【0317】

《環状オレフィン系樹脂フィルムの作製》

30

窒素雰囲気下、脱水したシクロヘキサン 500 部に、1-ヘキセン 1.2 部、ジブチルエーテル 0.15 部、トリイソブチルアルミニウム 0.30 部を室温で反応器に入れ混合した後、45 に保ちながら、トリシクロ[4.3.0.12,5]デカ-3,7-ジエン (ジシクロペンタジエン、以下、DCP と略記) 20 部、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン (以下、MTF と略記) 140 部、及び 8-メチル-テトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]-ドデカ-3-エン (以下、MTD と略記) 40 部からなるノルボルネン系モノマー混合物と、六塩化タングステン (0.7% トルエン溶液) 40 部とを、2 時間かけて連続的に添加し重合した。重合溶液にブチルグリシジルエーテル 1.06 部とイソプロピルアルコール 0.52 部を加えて重合触媒を不活性化し重合反応を停止させた。

40

【0318】

次いで、得られた開環重合体を含有する反応溶液 100 部に対して、シクロヘキサン 270 部を加え、更に水素化触媒としてニッケル-アルミナ触媒 (日揮化学社製) 5 部を加え、水素により 5 MPa に加圧して攪拌しながら温度 200 まで加温した後、4 時間反応させ、DCP / MTF / MTD 開環重合体水素化ポリマーを 20% 含有する反応溶液を得た。濾過により水素化触媒を除去した後、軟質重合体 (クラレ社製; セプトン 2002)、及び酸化防止剤 (チバススペシャルティ・ケミカルズ社製; イルガノックス 1010) を、得られた溶液にそれぞれ添加して溶解させた (いずれも重合体 100 部当たり 0.1 部)。次いで、溶液から、溶媒であるシクロヘキサン及びその他の揮発成分を、円筒型濃縮乾燥器 (日立製作所製) を用いて除去し、水素化ポリマーを溶融状態で押出機からスト

50

ランド状に押し出し、冷却後ペレット化して回収した。重合体中の各ノルボルネン系モノマーの共重合比率を、重合後の溶液中の残留ノルボルネン類組成（ガスクロマトグラフィー法による）から計算したところ、DCP/MTF/MTD = 10/70/20 でほぼ仕込組成に等しかった。この開環重合体水素添加物の、重量平均分子量（ M_w ）は31,000、分子量分布（ M_w/M_n ）は2.5、水素添加率は99.9%、 T_g は134 であった。

【0319】

得られた開環重合体水素添加物のペレットを、空気を流通させた熱風乾燥器を用いて70 で2時間乾燥して水分を除去した。次いで、前記ペレットを、リップ幅1.5mのコートハンガータイプのTダイを有する短軸押出機（三菱重工業株式会社製：スクリュージ径90mm、Tダイリップ部材質は炭化タングステン、熔融樹脂との剥離強度44N）を用いて熔融押出成形して厚み80 μ m、スリット後の幅1.4mのシクロオレフィンポリマーフィルムを製造した。押出成形は、クラス10000以下のクリーンルーム内で、熔融樹脂温度240、Tダイ温度240 の成形条件にて行った。得られたフィルムを乾燥工程途中にて、テンター装置を用い、幅手方向に延伸温度155 にて1.5倍延伸し、下記測定により、リターデーション値 R_o 45nm、 R_t 130nmのシクロオレフィンポリマーフィルムを得た。

10

【0320】

（ R_o 、 R_t の測定方法）

アッペ屈折率計（4T）を用いてフィルム構成材料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。

20

【0321】

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（ R_o ）及び厚み方向のリターデーション（ R_t ）の値を得た。

【0322】

$$R_o = (n_x - n_y) \times d$$

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

30

（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、 $n_x - n_y$ であり、 d はフィルムの厚み（nm）を表す。）

作製した液晶表示装置を実施例1と同様に周辺の光漏れの評価を実施したところ、表3で示すように実施例1と同様な効果が得られた。

【0323】

【表 3】

液晶表示装置 No.	粘着層 No.	周辺の 光漏れ	備考
10	1	◎	本発明
11	2	◎	本発明
12	3	○	本発明
13	4	○	本発明
14	5	○	本発明
15	6	△	本発明
16	7	×	比較例
17	8	×	比較例
18	9	×	比較例

10

【0324】

実施例 3

実施例 1 の偏光板保護フィルムとして、コニカミノルタタック KC8UXW-H（ハードコート付偏光板保護フィルム）をコニカミノルタタック KC8UXW-RHA（反射防止加工ハードコート付き偏光板保護フィルム）に変更した以外は実施例 1 と同様にして偏光板を作製し、次いで液晶セル上に粘着層を設け、実施例 1 の液晶表示装置 1～9 に各々対応するように、本発明の液晶表示装置 19～24、比較の液晶表示装置 25～27 を作製した。

20

【0325】

実施例 1 と同様に評価した結果、表 4 に記載したように、本発明の液晶表示装置は実施例 1 を再現し光漏れが優れていたのに対し、比較の液晶表示装置は光漏れが著しかった。

【0326】

【表 4】

30

液晶表示装置 No.	粘着層 No.	周辺の 光漏れ	備考
19	1	◎	本発明
20	2	◎	本発明
21	3	○	本発明
22	4	○	本発明
23	5	○	本発明
24	6	△	本発明
25	7	×	比較例
26	8	×	比較例
27	9	×	比較例

40

【0327】

実施例 4

ドープ液の調製

下記の材料を、順次密閉容器中に投入し、容器内温度を 15 から 75 まで昇温した後、温度を 75 に保ったままで 4 時間攪拌を行って、セルロース樹脂を完全に溶解した。その後、攪拌を停止し、液温を 45 まで下げた。このドープを濾紙（安積濾紙株式会

50

社製、安積濾紙 No. 244) を使用して 2 回濾過し、ドープ A を得た。尚、酸化ケイ素微粒子は添加する溶媒及び樹脂の一部で分散して添加した。

【0328】

(ドープ A)

セルロース樹脂 (セルロースアセテートプロピオネート ; アセチル基置換度 1.8、プロピオニル基置換度 0.9、 $M_w / M_n = 2.2$) 92 質量部

トリメチロールプロパントリベンゾエート (水酸基価 3 mg KOH / g)

4 質量部

アセチルトリ n - ブチルシトレート (酸価 0.1 mg KOH / g) 4 質量部

酸化ケイ素微粒子 (アエロジル R 972 V (日本アエロジル株式会社製))

0.2 質量部

メチレンクロライド

300 質量部

エタノール

40 質量部上

上記のように調整したドープをダイを通して、ステンレス鋼製エンドレスベルトよりなる 35 の支持体上に流延してウェブを形成した。次いで支持体上で乾燥させ、ウェブの残留溶媒量が 70 質量% になるまで支持体上で乾燥させた後、剥離ロールによりウェブを支持体から剥離した。

【0329】

次いで、ウェブを上下に複数配置したロールによる搬送乾燥工程で 80 の乾燥風にて乾燥させ、続いてテンターでウェブ両端部を把持した後、120 で幅方向に延伸前の 1.3 倍となるように延伸した。テンターでの延伸の後、ウェブを上下に複数配置したロールによる搬送乾燥工程で 100 の乾燥風にて乾燥させ、残留溶媒量 0.3 質量% まで乾燥させてセルロースエステルフィルムを得た。更に得られたフィルムを処理温度 105 及び雰囲気置換率 12 回とした雰囲気内で 20 分間熱処理した後、端部をスリットし室温まで冷却して巻き取り、幅 1.4 m、膜厚 75 μm のセルロースエステルフィルム 1 (位相差フィルム) を作製した。23、55% RH の条件下、590 nm で測定して、面内リターデーション $R_o = 50 \text{ nm}$ 、厚み方向のリターデーション $R_t = 130 \text{ nm}$ であった。

【0330】

熱処理工程の雰囲気置換率は、熱処理室の雰囲気容量を $V (\text{m}^3)$ 、Fresh - air 送風量を $FA (\text{m}^3 / \text{hr})$ とした場合、下式によって求められる単位時間あたり雰囲気を Fresh - air で置換される回数である。

【0331】

雰囲気置換率 = FA / V (回 / 時間)

同様にして、処理温度、雰囲気置換率、上記熱処理する際に、ニップロールを多段に設けることによるフィルム厚み方向への加圧処理を変更して、セルロースエステルフィルム 2 ~ 15 (位相差フィルム) を作製した。

【0332】

作製したセルロースエステルフィルム 1 ~ 15 (位相差フィルム) の自由体積半径を前記陽電子消滅寿命法により測定したところ表 5 に記載の通りであった。

【0333】

作製したセルロースエステルフィルム 1 ~ 15 を、実施例 1 で用いたコニカミノルタタック KC8UCR4 の代わりに用いた以外は実施例 1 と同様にして偏光板を作製し、次いで液晶セル上に粘着層 1 を各々設け、表 5 に記載の液晶表示装置 28 ~ 42 を作製した。

【0334】

実施例 1 と同様に液晶表示装置の光漏れを評価した結果、自由体積半径が本発明の好ましい範囲である 0.250 ~ 0.310 nm である液晶表示装置 28 ~ 39 は光漏れが認められなかったが、自由体積半径が範囲外である液晶表示装置 40 ~ 42 はやや劣る結果であった。

【0335】

10

20

30

40

50

【表 5】

※1	ドープ液	処理温度 (°C)	雰囲気置換率 (回/時間)	加圧処理 (kPa)	延伸温度 (°C)	延伸倍率 (倍)	自由体積半径 (nm)	液晶表示装置 No.	粘着層 No.	周辺の 光漏れ	備考
1	A	105	12	—	120	1.3	0.310	28	1	◎	本発明
2	A	110	15	—	120	1.3	0.305	29	1	◎	本発明
3	A	120	15	—	120	1.3	0.301	30	1	◎	本発明
4	A	125	15	1	120	1.3	0.285	31	1	◎	本発明
5	A	125	25	5	120	1.3	0.275	32	1	◎	本発明
6	A	130	25	—	120	1.3	0.301	33	1	◎	本発明
7	A	130	25	3	120	1.3	0.280	34	1	◎	本発明
8	A	135	25	10	120	1.3	0.250	35	1	◎	本発明
9	A	140	15	—	120	1.3	0.295	36	1	◎	本発明
10	A	145	15	1	120	1.3	0.271	37	1	◎	本発明
11	A	150	20	—	120	1.3	0.308	38	1	◎	本発明
12	A	150	35	1	120	1.3	0.295	39	1	◎	本発明
13	A	100	15	—	120	1.3	0.315	40	1	○	本発明
14	A	100	10	—	120	1.3	0.320	41	1	○	本発明
15	A	130	10	—	120	1.3	0.311	42	1	○	本発明

※1：セルロースエステルフィルム No.

10

20

30

40

【図面の簡単な説明】

【0336】

【図1】本発明に係る粘着層の種々なパターンを示す模式図である。

【図2】本発明に係るインクジェット方法に用いることの出来るインクジェットヘッドの一例を示す断面図である。

【図3】本発明で用いることの出来るインクジェットヘッド部、ノズルプレートの一例を

50

示す概略図である。

【図4】インクジェット法を用いて形成された粘着層の一例を示す模式図である。

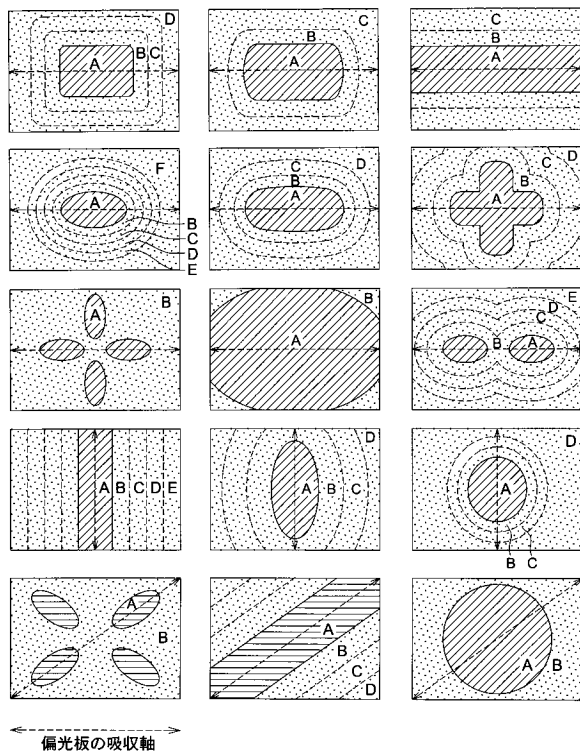
【図5】実施例で用いた粘着層の形成パターンを示す概略図である。

【符号の説明】

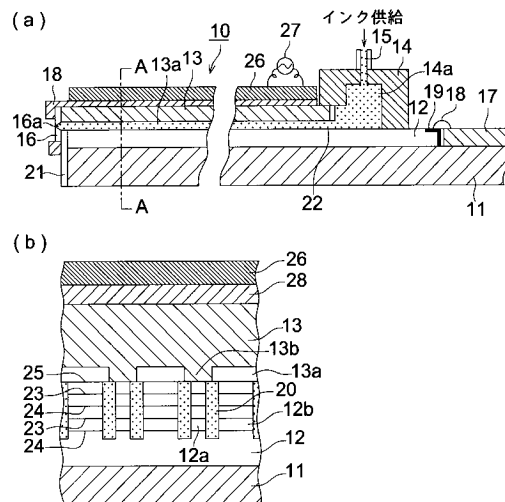
【0337】

- 1 液晶セル
- 10 インクジェットヘッド
- 12 圧電素子
- 31 インク液滴

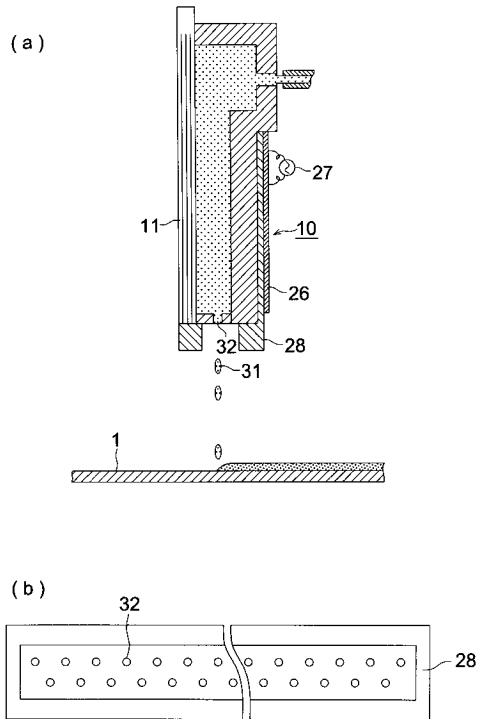
【図1】



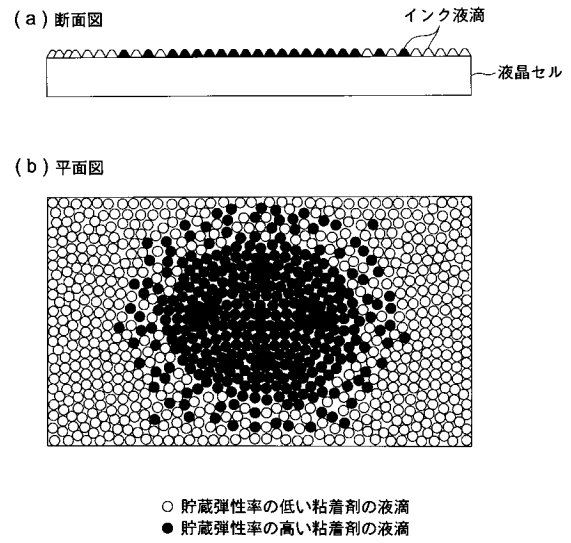
【図2】



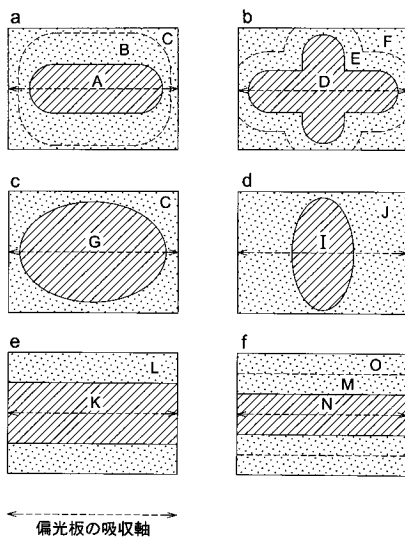
【図 3】



【図 4】



【図 5】



专利名称(译)	液晶显示装置，液晶显示装置的制造方法以及用于该液晶显示装置的粘合层		
公开(公告)号	JP2006301169A	公开(公告)日	2006-11-02
申请号	JP2005120866	申请日	2005-04-19
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达精密光学株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达精密光学株式会社		
[标]发明人	村上隆		
发明人	村上 隆		
IPC分类号	G02F1/1335 G02B5/30 C09J5/00		
FI分类号	G02F1/1335.510 G02B5/30 C09J5/00		
F-TERM分类号	2H049/BA02 2H049/BA06 2H049/BB03 2H049/BB49 2H049/BB51 2H049/BC22 2H091/FA08X 2H091/FA08Z 2H091/FA11X 2H091/FA11Z 2H091/FB02 2H091/FC12 2H091/FC22 2H091/FD15 2H091/GA17 2H091/LA30 4J040/DF001 4J040/EC001 4J040/EF001 4J040/FA121 4J040/FA131 4J040/JB09 4J040/MA10 4J040/MB05 4J040/NA17 4J040/NA19 4J040/PA25 2H149/AA06 2H149/AB03 2H149/BA02 2H149/DA02 2H149/DA12 2H149/DB28 2H149/EA02 2H149/EA22 2H149/FA02X 2H149/FA02Y 2H149/FA03W 2H149/FA05Y 2H149/FA51W 2H149/FA51Y 2H149/FA63 2H149/FA66 2H149/FC02 2H149/FC03 2H149/FD21 2H149/FD35 2H191/FA22 2H191/FA22X 2H191/FA22Z 2H191/FA30 2H191/FA30X 2H191/FA30Z 2H191/FA34 2H191/FA34Y 2H191/FA40 2H191/FA40X 2H191/FA94 2H191/FA94X 2H191/FA94Z 2H191/FA95 2H191/FA95X 2H191/FA95Z 2H191/FB03 2H191/FB04 2H191/FB22 2H191/FB23 2H191/FC08 2H191/FC13 2H191/FC16 2H191/FC32 2H191/FC33 2H191/FD35 2H191/GA05 2H191/GA23 2H191/HA06 2H191/HA09 2H191/HA11 2H191/HA13 2H191/HA14 2H191/HA15 2H191/LA03 2H191/LA04 2H291/FA22X 2H291/FA22Z 2H291/FA30X 2H291/FA30Z 2H291/FA34Y 2H291/FA40X 2H291/FA94X 2H291/FA94Z 2H291/FA95X 2H291/FA95Z 2H291/FB03 2H291/FB04 2H291/FB22 2H291/FB23 2H291/FC08 2H291/FC13 2H291/FC16 2H291/FC32 2H291/FC33 2H291/FD35 2H291/GA05 2H291/GA23 2H291/HA06 2H291/HA09 2H291/HA11 2H291/HA13 2H291/HA14 2H291/HA15 2H291/LA03 2H291/LA04		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：为了提供一种即使在大屏幕电视中也能显著减少周边光泄漏的液晶显示装置，该液晶显示装置的制造方法以及用于该液晶显示装置的粘合层。在具有在其中至少一个表面上贴有偏振片的液晶盒的液晶显示装置中，设置在液晶盒和偏振片之间的粘合层的储能模量相对于偏振片的吸收轴。液晶显示装置以在平行方向或正交方向上不同的方式设置。[选型图]图1

