

(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2007-140497

(P2007-140497A)

(43) 公開日 平成19年6月7日(2007.6.7)

(51) Int.Cl.

G02F 1/1335 (2006.01)

F I

G02F 1/1335 510

テーマコード (参考)

2H091

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 63 頁)

(21) 出願番号 特願2006-282587 (P2006-282587)
 (22) 出願日 平成18年10月17日 (2006.10.17)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-302992 (P2005-302992)
 (32) 優先日 平成17年10月18日 (2005.10.18)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100105647
 弁理士 小栗 昌平
 (74) 代理人 100105474
 弁理士 本多 弘徳
 (74) 代理人 100108589
 弁理士 市川 利光
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100132986
 弁理士 矢澤 清純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 広視野角かつ黒表示時のカラーシフトが小さな液晶表示装置を提供すること。

【解決手段】 液晶セルの両側に、偏光子の保護膜を有する一対の偏光板を直交配置した液晶表示装置であって、一方の偏光板の液晶セル側に配置される保護膜Aの $Re_A(\lambda)$ および $Rth_A(\lambda)$ 、他方の偏光板の液晶セル側に配置される保護膜Bの $Rth_B(\lambda)$ 、液晶セルの $\Delta nd(\lambda)$ が波長400nmから700nmの範囲のうちいずれかの波長で下記数式(I)および(II)を満たすことを特徴とする液晶表示装置。数式(I)： $0.74 \times (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda)) - Rth_A(\lambda) - 0.97 \times (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda))$ ；数式(II)： $0.018 \times \lambda^2 / (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda)) + 0.032 \times \lambda - Re_A(\lambda) - 0.036 \times \lambda^2 / (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda)) + 0.032 \times \lambda$ 。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液晶セルの両側に、偏光子の保護膜を有する一対の偏光板を直交配置した液晶表示装置であって、一方の偏光板の液晶セル側に配置される保護膜 A の $Re_A(\lambda)$ および $Rth_A(\lambda)$ 、他方の偏光板の液晶セル側に配置される保護膜 B の $Rth_B(\lambda)$ 、液晶セルの $\Delta nd(\lambda)$ が波長 400 nm から 700 nm の範囲のうちいずれかの波長で下記数式 (I) および (II) を満たすことを特徴とする液晶表示装置。

$$\text{数式 (I)} : 0.74 \times (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda)) - Rth_A(\lambda) - 0.97 \times (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda))$$

$$\text{数式 (II)} : 0.018 \times \lambda^2 / (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda)) + 0.032 \times \lambda - Re_A(\lambda) - 0.036 \times \lambda^2 / (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda)) + 0.032 \times \lambda$$

[式中、 Re は面内レターデーション、 Rth は膜厚方向のレターデーション、 (λ) は、測定波長が λ nm であることを意味する。 Δn は液晶の異常光屈折率 n_e と常光屈折率 n_o の差 ($n_e - n_o$) であり、 d は液晶セルのセルギャップ (単位: nm) である。]

【請求項 2】

直交配置にしたときの偏光板の色相 a^* および b^* が下記数式 (III) および (IV) を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の液晶表示装置。

$$\text{数式 (III)} : -1.0 \leq a^* \leq 2.0$$

$$\text{数式 (IV)} : -1.0 \leq b^* \leq 2.0$$

【請求項 3】

前記液晶表示装置がバックライトを備え、該バックライトの色温度が 8000 から 10000 K の間である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】

前記液晶セル側に配置される保護膜 A の $Re_A(\lambda)$ および $Rth_A(\lambda)$ が下記数式 (V) ~ (VII) を満たすことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の液晶表示装置。

$$\text{数式 (V)} : 1.0 \leq Re_A(480) / Re_A(550) \leq 1.1$$

$$\text{数式 (VI)} : 0.9 \leq Re_A(630) / Re_A(550) \leq 1.0$$

$$\text{数式 (VII)} : 1.0 \leq Rth_A(480) / Rth_A(550) \leq 1.1$$

$$\text{数式 (VIII)} : 0.9 \leq Rth_A(630) / Rth_A(550) \leq 1.0$$

【請求項 5】

前記液晶セル側に配置される保護膜 B の $Rth_B(590)$ が 0 ~ 150 nm であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 6】

前記液晶セル側に配置される保護膜 B の $Re_B(590)$ が 0 ~ 20 nm であることを特徴とする請求項 5 に記載の液晶表示装置。

【請求項 7】

前記液晶セル側に配置される保護膜 B の $Rth_B(\lambda)$ が下記数式 (IX) ~ (X) を満たすことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の液晶表示装置。

$$\text{数式 (IX)} : 0 \leq Rth_B(480) / Rth_B(550) \leq 1.0$$

$$\text{数式 (X)} : 1.0 \leq Rth_B(630) / Rth_B(550) \leq 1.5$$

【請求項 8】

前記液晶セル側に配置される保護膜のうち少なくとも 1 枚が、セルロースを構成するグルコース単位の水酸基を炭素原子数が 2 以上のアシル基で置換して得られたセルロースアシレートから実質的になるフィルムであって、セルロースを構成するグルコース単位の 2 位の水酸基のアシル基による置換度を DS2、3 位の水酸基のアシル基による置換度を DS3、6 位の水酸基のアシル基による置換度を DS6 としたときに、下記数式 (XI) および (XII) を満たすセルロースアシレートフィルムであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の液晶表示装置。

10

20

30

40

50

数式 (X I) : $2.0 \leq DS2 + DS3 + DS6 \leq 3.0$

数式 (X I I) : $DS6 / (DS2 + DS3 + DS6) \geq 0.315$

【請求項 9】

前記アシル基がアセチル基であることを特徴とする請求項 8 に記載の液晶表示装置。

【請求項 10】

前記液晶セル側に配置される保護膜のうち少なくとも 1 枚が、セルロースの水酸基がアセチル基および炭素原子数が 3 以上のアシル基で置換されたセルロースの混合脂肪酸エステルであるセルロースアシレートから実質的になるセルロースアシレートフィルムであって、

該セルロースアシレートのアセチル基の置換度 A と、炭素原子数が 3 以上のアシル基の置換度 B とが下記数式 (X I I I) および (X I V) を満たすことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の液晶表示装置。 10

数式 (X I I I) : $2.0 \leq A + B \leq 3.0$

数式 (X I V) : $0 < B$

【請求項 11】

前記炭素原子数が 3 以上のアシル基がブタノイル基であることを特徴とする請求項 10 に記載の液晶表示装置。

【請求項 12】

前記炭素原子数が 3 以上のアシル基がプロピオニル基であることを特徴とする請求項 10 に記載の液晶表示装置。 20

【請求項 13】

セルロースの 6 位の水酸基の置換度が 0.75 以上であることを特徴とする請求項 10 ~ 12 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 14】

前記液晶セル側に配置される保護膜のうち少なくとも 1 枚が、可塑剤、紫外線吸収剤、剥離促進剤、染料、およびマツト剤から選択された 1 種以上を含有していることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 15】

前記液晶セル側に配置される保護膜のうち少なくとも 1 枚が、棒状化合物または円盤状化合物のレターデーション発現剤を 1 種以上含有していることを特徴とする請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の液晶表示装置。 30

【請求項 16】

前記液晶セルが垂直配向モードであることを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示装置に関するものであり、詳しくは広視野角かつ黒表示時のカラーシフトが小さな液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置は、低電圧・低消費電力で小型化・薄膜化が可能など様々な利点からパーソナルコンピューターや携帯機器のモニター、テレビ用途に広く利用されている。このような液晶表示装置は液晶セル内の液晶分子の配列状態により様々なモードが提案されているが、従来は液晶セルの下側基板から上側基板に向かって約 90° 捻れた配列状態になる TN モードが主流であった。

一般に液晶表示装置は液晶セル、光学補償シート、偏光子から構成される。光学補償シートは画像着色を解消したり、視野角を拡大するために用いられており、延伸した複屈折フィルムや透明フィルムに液晶を塗布したフィルムが使用されている。例えば、特許文献 1 ではディスコティック液晶をトリアセチルセルロースフィルム上に塗布し配向させて固 50

10

20

30

40

50

定化した光学補償シートをTNモードの液晶セルに適用し、視野角を広げる技術が開示されている。しかしながら、大画面で様々な角度から見るのが想定されるテレビ用途の液晶表示装置は視野角依存性に対する要求が厳しく、前述のような手法をもってしても要求を満足することはできていない。そのため、IPS (In - Plane Switching) モード、OCB (Optically Compensatory Bend) モード、VA (Vertically Aligned) モードなど、TNモードとは異なる液晶表示装置が研究されている。特にVAモードはコントラストが高く、比較的製造の歩留まりが高いことからTV用の液晶表示装置として着目されている。

【0003】

ところで、セルロースアシレートフィルムは、他のポリマーフィルムと比較して、光学10
的等方性が高い（レターデーション値が低い）という特徴がある。従って、光学的等方性が要求される用途、例えば偏光板には、セルロースアシレートフィルムを用いることが普通である。

一方、液晶表示装置の光学補償シート（位相差フィルム）には、逆に光学異方性（高い15
レターデーション値）が要求される。特にVA用の光学補償シートでは30～200nmの面内レターデーション（Re）、70～400nmの膜厚方向のレターデーション（Rth）が必要とされる。従って、光学補償シートとしては、ポリカーボネートフィルムやポリスルホンフィルムのようなレターデーション値が高い合成ポリマーフィルムを用いることが普通であった。以上のように光学材料の技術分野では、ポリマーフィルムに光学異20
方性（高いレターデーション値）が要求される場合には合成ポリマーフィルムを使用し、
光学的等方性（低いレターデーション値）が要求される場合にはセルロースアシレートフィルムを使用することが一般的な原則であった。

【0004】

特許文献2には、従来の一般的な原則を覆して、光学異方性が要求される用途にも使用25
できる高いレターデーション値を有するセルロースアセテートフィルムが提案されている。この提案ではセルローストリアセテートで高いレターデーション値を実現するために、少なくとも2つの芳香環を有する芳香族化合物、中でも1, 3, 5 - トリアジン環を有する化合物を添加し、延伸処理を行っている。一般にセルローストリアセテートは延伸しにくい高分子素材であり、複屈折率を大きくすることは困難であることが知られているが、30
添加剤を延伸処理で同時に配向させることにより複屈折率を大きくすることを可能にし、
高いレターデーション値を実現している。このフィルムは偏光板の保護膜を兼ねることができ
るため、安価で薄膜な液晶表示装置を提供することができる利点がある。

【特許文献1】特許第2587398号公報

【特許文献2】特開2001 - 249223号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献2に記載のRe値の範囲（20nm～70nm）およびRth値の範囲（7035
nm～400nm）のセルロースアセテートフィルムのみからなる光学補償シートを用いることで、広視野角が得られることが開示されているが、黒表示時の液晶セル法線方向と
それ以外の傾斜した方向との色味の差（カラーシフト）を小さくする手段に関しては示されてい
ない。

近年、液晶表示装置においてコントラスト比で定義される視野角だけでなく、表示色に
関しても改善の要求が高まってきている。

本発明の目的は、広視野角かつ黒表示時のカラーシフトが小さな液晶表示装置を提供す
ることである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、鋭意検討した結果、液晶セル側の偏光板保護膜のRe値、Rth値、液
晶セルのΔndの関係を最適な範囲に設定すること、さらに好ましくは、偏光子を直交配40
合

10

20

30

40

50

置した時の色味、液晶表示装置のバックライトの色温度を最適な範囲に設定することで広視野角かつ黒表示のカラーシフトが小さな液晶表示装置を提供できることを見出した。

【0007】

本発明は、以下のとおりである。

(1) 液晶セルの両側に、偏光子の保護膜を有する一対の偏光板を直交配置した液晶表示装置であって、一方の偏光板の液晶セル側に配置される保護膜Aの $Re_A(\lambda)$ および $Rth_A(\lambda)$ 、他方の偏光板の液晶セル側に配置される保護膜Bの $Rth_B(\lambda)$ 、液晶セルの $\Delta nd(\lambda)$ が波長400nmから700nmの範囲のうちいずれかの波長で下記数式(I)および(II)を満たすことを特徴とする液晶表示装置。

$$\text{数式(I)}: 0.74 \times (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda)) - Rth_A(\lambda) - 0.97 \times (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda)) \quad 10$$

$$\text{数式(II)}: 0.018 \times \lambda^2 / (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda)) + 0.032 \times \lambda - Re_A(\lambda) - 0.036 \times \lambda^2 / (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda)) + 0.032 \times \lambda$$

[式中、 Re は面内レターデーション、 Rth は膜厚方向のレターデーション、 (λ) は、測定波長が λ nmであることを意味する。 Δn は液晶の異常光屈折率 n_e と常光屈折率 n_o の差($n_e - n_o$)であり、 d は液晶セルのセルギャップ(単位: nm)である。]

(2) 直交配置にしたときの偏光板の色相 a^* および b^* が下記数式(III)および(IV)を満たすことを特徴とする前記(1)に記載の液晶表示装置。

$$\text{数式(III)}: -1.0 \leq a^* \leq 2.0 \quad 20$$

$$\text{数式(IV)}: -1.0 \leq b^* \leq 2.0$$

(3) 前記液晶表示装置がバックライトを備え、該バックライトの色温度が8000から10000Kの間であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の液晶表示装置。

(4) 前記液晶セル側に配置される保護膜Aの $Re_A(\lambda)$ および $Rth_A(\lambda)$ が下記数式(V)~(VII)を満たすことを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載の液晶表示装置。

$$\text{数式(V)}: 1.0 \leq Re_A(480) / Re_A(550) \leq 1.1$$

$$\text{数式(VI)}: 0.9 \leq Re_A(630) / Re_A(550) \leq 1.0$$

$$\text{数式(VII)}: 1.0 \leq Rth_A(480) / Rth_A(550) \leq 1.1 \quad 30$$

$$\text{数式(VIII)}: 0.9 \leq Rth_A(630) / Rth_A(550) \leq 1.0$$

(5) 前記液晶セル側に配置される保護膜Bの $Rth_B(590)$ が0~150nmであることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載の液晶表示装置。

(6) 前記液晶セル側に配置される保護膜Bの $Re_B(590)$ が0~20nmであることを特徴とする前記(5)に記載の液晶表示装置。

(7) 前記液晶セル側に配置される保護膜Bの $Rth_B(\lambda)$ が下記数式(IX)~(X)を満たすことを特徴とする前記(1)~(6)のいずれかに記載の液晶表示装置。

$$\text{数式(IX)}: 0 \leq Rth_B(480) / Rth_B(550) \leq 1.0$$

$$\text{数式(X)}: 1.0 \leq Rth_B(630) / Rth_B(550) \leq 1.5$$

(8) 前記液晶セル側に配置される保護膜のうち少なくとも1枚が、セルロースを構成するグルコース単位の水酸基を炭素原子数が2以上のアシル基で置換して得られたセルロースアシレートから実質的になるフィルムであって、セルロースを構成するグルコース単位の2位の水酸基のアシル基による置換度をDS2、3位の水酸基のアシル基による置換度をDS3、6位の水酸基のアシル基による置換度をDS6としたときに、下記数式(XI)および(XII)を満たすセルロースアシレートフィルムであることを特徴とする前記(1)~(7)のいずれかに記載の液晶表示装置。

$$\text{数式(XI)}: 2.0 \leq DS2 + DS3 + DS6 \leq 3.0$$

$$\text{数式(XII)}: DS6 / (DS2 + DS3 + DS6) \leq 0.315$$

(9) 前記アシル基がアセチル基であることを特徴とする前記(8)に記載の液晶表示装置。

(10) 前記液晶セル側に配置される保護膜のうち少なくとも1枚が、セルロースの水酸基がアセチル基および炭素原子数が3以上のアシル基で置換されたセルロースの混合脂肪酸エステルであるセルロースアシレートから実質的になるセルロースアシレートフィルムであって、

該セルロースアシレートのアセチル基の置換度Aと、炭素原子数が3以上のアシル基の置換度Bとが下記数式(XIII)および(XIV)を満たすことを特徴とする前記(1)~(7)のいずれかに記載の液晶表示装置。

$$\text{数式(XIII)}: 2.0 \leq A + B \leq 3.0$$

$$\text{数式(XIV)}: 0 < B$$

(11) 前記炭素原子数が3以上のアシル基がブタノイル基であることを特徴とする前記(10)に記載の液晶表示装置。 10

(12) 前記炭素原子数が3以上のアシル基がプロピオニル基であることを特徴とする前記(10)に記載の液晶表示装置。

(13) セルロースの6位の水酸基の置換度が0.75以上であることを特徴とする前記(10)~(12)のいずれかに記載の液晶表示装置。

(14) 前記液晶セル側に配置される保護膜のうち少なくとも1枚が、可塑剤、紫外線吸収剤、剥離促進剤、染料、およびマツト剤から選択された1種以上を含有していることを特徴とする前記(1)~(13)のいずれかに記載の液晶表示装置。

(15) 前記液晶セル側に配置される保護膜のうち少なくとも1枚が、棒状化合物または円盤状化合物のレターデーション発現剤を1種以上含有していることを特徴とする前記(1)~(14)のいずれかに記載の液晶表示装置。 20

(16) 前記液晶セルが垂直配向モードであることを特徴とする前記(1)~(15)のいずれかに記載の液晶表示装置。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、広視野角かつ黒表示時のカラーシフトが小さな液晶表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明について更に詳細に説明する。なお、本明細書において、数値が物性値、特性値等を表す場合に、「(数値1)~(数値2)」という記載は「(数値1)以上(数値2)以下」の意味を表す。また、本明細書において、「(メタ)アクリロイル」との記載は、「アクリロイルおよびメタクリロイルの少なくともいずれか」の意味を表す。「(メタ)アクリレート」、「(メタ)アクリル酸」等も同様である。 30

【0010】

(保護膜の R_e 、 R_{th} と液晶セルの $\Delta n d$ 値との関係)

本発明では、液晶セルの両側に一对の偏光板を直交配置した液晶表示装置において、一方の偏光板の液晶セル側に配置される保護膜Aの $R_{eA}(\lambda)$ および $R_{thA}(\lambda)$ 、他方の偏光板の液晶セル側に配置される保護膜Bの $R_{thB}(\lambda)$ 、液晶セルの $\Delta n d(\lambda)$ が波長400nmから700nmの範囲のうちいずれかの波長で下記数式(I)および(II)を満たすことで広視野角かつ黒表示のカラーシフトが小さな液晶表示装置を提供できることを見出した。 40

$$\text{数式(I)}: 0.74 \times (\Delta n d(\lambda) - R_{thB}(\lambda)) \leq R_{thA}(\lambda) \leq 0.97 \times (\Delta n d(\lambda) - R_{thB}(\lambda))$$

$$\text{数式(II)}: 0.018 \times \lambda^2 / (\Delta n d(\lambda) - R_{thB}(\lambda)) + 0.032 \times \lambda \leq R_{eA}(\lambda) \leq 0.032 \times \lambda^2 / (\Delta n d(\lambda) - R_{thB}(\lambda)) + 0.032 \times \lambda$$

[式中、 R_e は面内レターデーション、 R_{th} は膜厚方向のレターデーション、 (λ) は、測定波長が λ nmであることを意味する。 Δn は液晶の異常光屈折率 n_e と常光屈折率 n_o の差($n_e - n_o$)であり、 d は液晶セルのセルギャップ(単位: nm)である。]

【0011】

以下、図面を用いて本発明の作用を説明する。

図1は、一般的なVAモードの液晶表示装置の構成を示す模式図である。VAモードの液晶表示装置は、電圧無印加時、即ち黒表示時に、液晶が基板面に対して垂直配向する液晶層を有する液晶セル3と、該液晶セル3を挟持し、且つ互いの透過軸方向（図1では縞線で示した）を直交させて配置された偏光板1および偏光板2とを有する。図1中、光は、偏光板1側から入射するものとする。電圧無印加時に、法線方向、即ち、z軸方向に進む光が入射した場合、偏光板1を通過した光は、直線偏光状態を維持したまま、液晶セル3を通過し、偏光板2において完全に遮光される。その結果、コントラストの高い画像を表示できる。

10

【0012】

しかし、図2に示す様に、斜光入射の場合には状況が異なる。光が、z軸方向でない斜め方向、即ち、偏光板1および2の偏光方向に対して斜めの方位（いわゆるOFF AXIS）から入射する場合、入射光は、液晶セル3の垂直配向した液晶層を通過する際に、斜め方向のレターデーションの影響を受け、その偏光状態が変化する。さらに、偏光板1と偏光板2の見かけの透過軸が直交配置からずれる。この2つの要因のため、OFF AXISにおける斜め方向からの入射光は、偏光板2で完全に遮光されず、黒表示時に光抜けが生じ、コントラストを低下させることになる。

【0013】

ここで、極角と方位角を定義する。極角はフィルム面の法線方向、即ち、図1および図2中のz軸からの傾き角であり、例えば、フィルム面の法線方向は、極角=0度の方向である。方位角は、x軸の正の方向を基準に反時計回りに回転した方位を表しており、例えばx軸の正の方向は方位角=0度の方向であり、y軸の正の方向は方位角=90度の方向である。前述したOFF AXISにおける斜め方向とは、極角が0度ではない場合で、且つ方位角=45度、135度、225度、315度の場合を主に指す。

20

【0014】

図3に、本発明の一態様の作用を説明するための構成例についての模式図を示す。図3に示す液晶表示装置は、図1の構成に、液晶セル3と偏光板1との間に光学補償フィルム4を、液晶セル3と偏光板2との間に光学補償フィルム5を配置した構成である（本発明における保護膜A、Bを、光学補償フィルムとして示している）。このとき、保護膜Aの $Re_A(\lambda)$ および $Rth_A(\lambda)$ 、他方の偏光板の液晶セル側に配置される保護膜Bの $Rth_B(\lambda)$ 、液晶セルの $\Delta nd(\lambda)$ が波長400nmから700nmの範囲のうちいずれかの波長で下記数式(I)および(II)を満たしている。

30

数式(I)： $0.74 \times (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda)) Rth_A(\lambda) - 0.97 \times (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda))$

数式(II)： $0.018 \times \lambda^2 / (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda)) + 0.032 \times \lambda Re_A(\lambda) - 0.036 \times \lambda^2 / (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda)) + 0.032 \times \lambda$

さらに好ましくは、下記数式(I')および(II')を満たしているのがよい。

数式(I')： $0.72 \times (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda)) Rth_A(\lambda) - 0.95 \times (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda))$

40

数式(II')： $0.016 \times \lambda^2 / (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda)) + 0.032 \times \lambda Re_A(\lambda) - 0.034 \times \lambda^2 / (\Delta nd(\lambda) - Rth_B(\lambda)) + 0.032 \times \lambda$

なお保護膜Aは、バックライト側に設けるのが好ましい。

【0015】

本発明では、前記数式(I)、(II)を共に満足する液晶層および光学補償フィルムを組み合わせることにより、可視光域の所定の波長の光が斜め方向に入射した場合においても、該波長に適した遅相軸およびレターデーションで光学補償することを可能としている。その結果、従来の液晶表示装置と比較して、黒表示の斜め方向コントラストを格段に

50

向上させるとともに、さらに黒表示の視角方向における色づきも格段に軽減できる。本発明の液晶表示装置は、前記数式(Ⅰ)、(Ⅱ)を共に、少なくとも2つの異なる波長において満足することが好ましい。50nm以上の差がある2つの波長において、前記数式(Ⅰ)、(Ⅱ)を共に満足することが更に好ましい。いずれの波長において前記条件を満足するかについては、液晶表示装置の用途に応じて異なり、表示特性に最も影響を与える波長および波長範囲が選ばれるであろう。一般的には、液晶表示装置は、三原色である赤(R)、緑(G)、青(B)に対応する、650nm、550nmおよび450nmの波長において、前記数式(Ⅰ)、(Ⅱ)を満足するのが好ましい。なお、R、G、Bの波長は必ずしも前記波長で代表されるものではないが、本発明の効果を奏する光学特性を規定するのに適当な波長であると考えられる。

10

【0016】

次に、本発明の補償原理について詳しく説明する。本発明では、特にレターデーションと波長の比である Re/λ および Rth/λ に着目している。なぜならば、 Re/λ および Rth/λ は、複屈折率を表す量であり、偏光状態が遷移する場合の位相を決める最も重要なパラメータだからである。さらに、 Re/λ と Rth/λ の比である Re/Rth は、2軸性複屈折媒体を斜め方向に進む光の伝播における2つの固有偏光の軸を決定する。図4に、2軸性複屈折媒体に斜め方向に進む光が入射した場合における、2つある固有偏光の1つの軸の方向と Re/Rth の関係を計算した結果の一例を示す。なお、光の伝播方向を、方位角=45度、極角=80度と仮定した。図4に示す結果から、 Re/Rth が決まれば、固有偏光の1つの軸が決まることがわかる。さらに、 Re/λ 、 Rth/λ は、2つの固有偏光の位相を変化させる作用を持つ。

20

【0017】

従来技術では、VAモードを補償するためのフィルムの波長分散について、 Re や、 Rth や、 Re/Rth などで規定していた。本発明では、 Re 、 Rth 、 Re/Rth などの値ではなく、 Re/λ 、 Rth/λ に注目してパラメータを無次元化することにより、波長 λ においてVAモードが補償できる原理を見出した。さらに、本発明者は、補償する対象の液晶層の複屈折 Δn_d に波長分散があることにも着目し、光学補償フィルムの Re および Rth の波長分散と、光学補償の対象である液晶層の複屈折 Δn_d の波長分散との関係について鋭意検討し、上記数式(Ⅰ)、(Ⅱ)の関係を満足する場合に、液晶表示装置の視野角特性が格段に改善されとの知見を得た。本発明の液晶表示装置は、上記数式(Ⅰ)、(Ⅱ)の関係を満足することにより、斜め方向から光が入射し、液晶層の斜め方向のレターデーションの影響を受け、且つ上下一対の偏光板の見かけの透過軸がずれているという2つの要因がある場合であっても、液晶セルが正確に光学補償され、コントラストの低下が軽減される。

30

【0018】

なお、VAモードは、電圧無印加時、即ち黒表示時に液晶が垂直配向しているので、黒表示時に、法線方向から入射した光の偏光状態が、光学補償フィルムのレターデーションによって影響されないように、光学補償フィルムの面内遅相軸は、より近くに位置する偏光板の偏光軸と垂直または平行にするのが好ましい。

【0019】

図5に、図3に示す構成の液晶表示装置における本発明の補償機構について、ポアンカレ球を用いて説明した図を示す。ここで、光の伝播方向は方位角=45度、極角=34度である。図5中、S2軸は、紙面上から下に垂直に貫く軸であり、図5は、ポアンカレ球を、S2軸の正の方向から見た図である。また、図5は、平面的に示されているので、偏光状態の変化前と変化後の点の変位は、図中直線の矢印で示されているが、実際は、液晶層や光学補償フィルムを通過することによる偏光状態の変化は、ポアンカレ球上では、それぞれの光学特性に応じて決定される特定の軸の回りに、特定の角度回転させることで表される。

40

【0020】

図3中の偏光板1を通過した入射光の偏光状態は、図6では点1に相当し、図3中の偏

50

光板 2 の吸収軸によって遮光される偏光状態は、図 5 では点 2 に相当する。従来、V A モードの液晶表示装置において、斜め方向における O F F A X I S の光抜けは、この点 1 と点 2 がずれていることに起因する。光学補償フィルムは、一般的に、液晶層における偏光状態の変化も含めて、入射光の偏光状態を点 1 から点 2 に変化させるために用いられる。液晶セル 3 の液晶層は正の屈折率異方性を示し、垂直配向しているので、液晶層を通過することによる入射光の偏光状態の変化は、ポアンカレ球上では、図 5 中の上から下への矢印で示され、S 1 軸回りの回転（図中点 A から点 B への回転）として表される。その回転角度は、波長 λ における液晶層の斜め方向からの実効的なレターデーション $\Delta n' d'$ を波長で割った値 $\Delta n' d' / \lambda$ に比例する。この液晶層を補償するために、本態様では、光学補償フィルム 4 および 5 を用いている。光学補償フィルム 4 および 5 の上斜め向きの矢印の長さ（図中、点 1 から点 A への矢印の長さおよび点 B から点 2 への矢印の長さ）、すなわち回転角は、光学補償フィルム 4 および 5 のそれぞれの R_{th} / λ にほぼ比例し、矢印の回転軸は前述した様に R_e / R_{th} によって決まる。図 5 に示した様に光学補償フィルム 4 および 5 で V A モードの液晶セルを光学補償するためには、 $\Delta n' d' / \lambda$ が大きい液晶層を用いた場合は、光学補償フィルム 4 および 5 の R_{th} / λ を大きくして、点 1 から点 A への矢印の長さおよび点 B から点 2 への矢印の長さを長くする必要があり、また点 1 から点 A への上斜め向きの矢印および点 B から点 2 への上斜め向きの矢印の方向をより立たせるためには、光学補償フィルム 4 および 5 の R_e / R_{th} を小さく、すなわち R_e / λ を小さくする必要があることが考察できる。本態様では、前記数式（I）、（II）を満足することを条件として、液晶層の $\Delta n' d' / \lambda$ に応じて、光学補償フィルムの R_e / λ および R_{th} / λ を決定し、正確に光学補償している。本態様では、光学補償する対象の液晶層の波長 λ における液晶層の $\Delta n d$ と波長 λ が決まれば、 $\Delta n' d' / \lambda$ が決まり、それに応じて上記式を満足する R_e / λ および R_{th} / λ を示す光学補償フィルムを用いればよい。図 3 に示す態様では、光学補償フィルムを上下に 1 枚ずつ計 2 枚用いている。特に、上下の光学フィルムの特性が同じ場合、対称性から、液晶層の下向きの矢印はポアンカレ球上の $S_1 = 0$ の上を遷移し、液晶層の下矢印の始点と終点は赤道を挟んで対称にポアンカレ球の上半球と下半球になる。

【0021】

波長 400 nm から 700 nm の範囲のうちいずれかの波長で上記数式（I）および（II）を満たすことに加え、正面および斜め方向における黒表示の色付きをさらに一層防止するために、偏光板を直交配置にしたときの偏光板の色相 a^* および b^* が下記数式（III）および（IV）を満たすことが好ましい。

$$\text{数式（III）： } -1.0 \leq a^* \leq 2.0$$

$$\text{数式（IV）： } -1.0 \leq b^* \leq 2.0$$

さらに好ましくは、 $-0.5 \leq a^* \leq 1.5$ 、かつ $-0.5 \leq b^* \leq 1.5$ である。

【0022】

また、正面および斜め方向における黒表示の色付きをさらに一層防止するために、バックライトの色温度を、好ましくは 8000 ~ 10000 K、さらに好ましくは 8500 ~ 9900 K の間とすることが好ましい。

【0023】

数式（I）および（II）を波長 400 nm から 700 nm の範囲の、少なくとも異なる 2 波長で満たすことが好ましいが、1 波長でしか満たせない場合、液晶セル側に配置される保護膜 A の $R_{eA}(\lambda)$ および $R_{thA}(\lambda)$ が下記式（V）~（VII）を満たすことで斜め方向の黒表示において輝度の浮き抑制および色付きの抑制が実現できる。

$$\text{数式（V）： } 1.0 \leq R_{eA}(480) / R_{eA}(550) \leq 1.1$$

$$\text{数式（VI）： } 0.9 \leq R_{eA}(630) / R_{eA}(550) \leq 1.0$$

$$\text{数式（VII）： } 1.0 \leq R_{thA}(480) / R_{thA}(550) \leq 1.1$$

$$\text{数式（VIII）： } 0.9 \leq R_{thA}(630) / R_{thA}(550) \leq 1.0$$

【0024】

また、液晶セル側に配置される保護膜 B の $R_{thB}(590)$ は、0 ~ 150 nm であ

10

20

30

40

50

ることが好ましい。これにより、広視野角かつ視角を倒した時の黒表示のカラーシフトを小さくできるという効果を奏する。

さらに、液晶セル側に配置される保護膜 B の $Re_B(590)$ は、 $0 \sim 20 \text{ nm}$ であることが好ましい。これにより、視野角を拡大するという効果を奏する。また、保護膜 B の遅相軸角度がばらついた時の視野角や色味の左右非対称性が抑制される。

さらに好ましくは、 $Rth_B(590)$ は、 $60 \sim 150 \text{ nm}$ であり、 $Re_B(590)$ は $0 \sim 10 \text{ nm}$ である。

さらにまた、液晶セル側に配置される保護膜 B の $Rth_B(\lambda)$ が下記数式 (IX) ~ (X) を満たすことが好ましい。これにより、視角を倒した時の黒表示のカラーシフトを小さくできるという効果を奏する。

$$\text{数式 (IX)} : 0 \leq Rth_B(480) / Rth_B(550) \leq 1.0$$

$$\text{数式 (X)} : 1.0 \leq Rth_B(630) / Rth_B(550) \leq 1.5$$

さらに好ましくは、

$$0.5 \leq Rth_B(480) / Rth_B(550) \leq 1.0, \text{ かつ } 1.0 \leq Rth_B(630) / Rth_B(550) \leq 1.3 \text{ である。}$$

【0025】

保護膜の Re 値および Rth 値は、保護膜としてセルロースアシレートフィルムを用いた場合、セルロースアシレートの置換度、セルロースアシレートフィルムに添加するレターデーション発現剤の種類・量、セルロースアシレートフィルムの乾燥温度・時間、セルロースアシレートフィルムの延伸倍率・延伸温度・延伸時の残留溶媒量により調整することができる。制御因子各々の好ましい範囲、制御方法について以下に説明する。

【0026】

まず、本発明において用いられるセルロースアシレートについて詳細に記載する。本発明においては異なる 2 種類以上のセルロースアシレートを混合して用いても良い。セルロースアシレートフィルムが偏光板の液晶セル側に配置される保護膜である場合、セルロースを構成するグルコース単位の 2 位の水酸基のアシル基による置換度を DS_2 、3 位の水酸基のアシル基による置換度を DS_3 、6 位の水酸基のアシル基による置換度を DS_6 としたときに、下記式 (XI) および (XII) を満たすことが好ましい。

$$\text{数式 (XI)} : 2.0 \leq DS_2 + DS_3 + DS_6 \leq 3.0$$

$$\text{数式 (XII)} : DS_6 / (DS_2 + DS_3 + DS_6) \geq 0.315$$

上記式 (XI) および (XII) を満たすことにより、溶剤への溶解性が向上し、また光学異方性の湿度依存性を小さくすることができる。

$DS_2 + DS_3 + DS_6$ の総和は小さいほうが光学異方性の発現性が大きい、光学異方性の湿度変化が大きくなり実用的に問題となる。逆に $DS_2 + DS_3 + DS_6$ の総和が大きいと、光学異方性の湿度変化は小さくなるが、光学異方性の発現性が小さくなる。したがって、光学異方性の発現性と湿度変化を両立させるためには、 $DS_2 + DS_3 + DS_6$ の総和は $2.2 \sim 2.9$ が好ましく、 $2.4 \sim 2.85$ がさらに好ましい。

光学異方性の発現性を損なわずに湿度変化を抑制するためには、さらに $DS_6 / (DS_2 + DS_3 + DS_6)$ を 0.315 以上とすることが好ましく、 0.318 以上とすることが更に好ましい。

【0027】

前記の特定のセルロースアシレートは、セルロースの水酸基をアセチル基および炭素原子数が 3 以上のアシル基で置換して得られたセルロースの混合脂肪酸エステルであって、セルロースの水酸基への置換度が下記数式 (XIII) および (XIV) を満足するセルロースアシレートであってもよい。

$$\text{数式 (XIII)} : 2.0 \leq A + B \leq 3.0$$

$$\text{数式 (XIV)} : 0 < B$$

ここで、式中 A および B はセルロースの水酸基に置換されているアシル基の置換度を表し、A はアセチル基の置換度、また B は炭素原子数 3 以上のアシル基の置換度である。

セルロースを構成する β -1, 4 結合しているグルコース単位は、2 位、3 位および 6

10

20

30

40

50

位に遊離の水酸基を有している。セルロースアシレートは、これらの水酸基の一部または全部をアシル基によりエステル化した重合体（ポリマー）である。アシル置換度は、2位、3位および6位のそれぞれについて、セルロースがエステル化している割合（100%のエステル化は置換度1）を意味する。

本発明では、水酸基のAとBとの置換度の総和（ $A + B$ ）は、上記数式（XIII）に示すように、2.0～3.0であり、好ましくは2.2～2.9であり、特に好ましくは2.40～2.85である。また、Bの置換度は上記数式（XIV）に示すように、0より大きいことが好ましく、0.6以上であることがさらに好ましい。

A + Bが2.0未満であると、親水性が強くなり環境湿度の影響を受けやすくなる。

さらにBはその28%以上が6位水酸基の置換基であるのが好ましいが、より好ましくは30%以上が6位水酸基の置換基であり、31%以上がさらに好ましく、特に32%以上が6位水酸基の置換基であることが好ましい。

また更に、セルロースアシレートの6位のAとBの置換度の総和が0.75以上であるのが好ましく、さらには0.80以上が、特に0.85以上が好ましい。これらのセルロースアシレートフィルムにより溶解性、濾過性の好ましいフィルム調製用の溶液が作製でき、非塩素系有機溶媒においても、良好な溶液の作製が可能となる。更に粘度が低くろ過性のよい溶液の作成が可能となる。

【0028】

前記炭素原子数3以上のアシル基（B）としては、脂肪族基でも芳香族炭化水素基でもよく特に限定されない。それらは、例えばセルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニルカルボニルエステルあるいは芳香族カルボニルエステル、芳香族アルキルカルボニルエステルなどであり、それぞれさらに置換された基を有していてもよい。これらの好ましいBとしては、プロピオニル、ブタノイル、ケブタノイル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、トリデカノイル、テトラデカノイル、ヘキサデカノイル、オクタデカノイル、i s o - ブタノイル、t - ブタノイル、シクロヘキサンカルボニル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイル基などを挙げることが出来る。これらの中でも、好ましくはプロピオニル、ブタノイル、ドデカノイル、オクタデカノイル、t - ブタノイル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイル基などである。特に好ましくはプロピオニル、ブタノイル基である。また、プロピオニル基の場合には置換度Bは1.3以上であるのが好ましい。

【0029】

前記混合脂肪酸セルロースアシレートとしては、具体的には、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が挙げられる。

【0030】

（セルロースアシレートの合成方法）

セルロースアシレートの合成方法の基本的な原理は、右田他、木材化学180～190頁（共立出版、1968年）に記載されている。代表的な合成方法は、カルボン酸無水物 - 酢酸 - 硫酸触媒による液相酢化法である。

前記セルロースアシレートを得るには、具体的には、綿花リントや木材パルプ等のセルロース原料を適当量の酢酸で前処理した後、予め冷却したカルボン酸化混液に投入してエステル化し、完全セルロースアシレート（2位、3位および6位のアシル置換度の合計が、ほぼ3.00）を合成する。上記カルボン酸化混液は、一般に溶媒としての酢酸、エステル化剤としての無水カルボン酸および触媒としての硫酸を含む。無水カルボン酸は、これと反応するセルロースおよび系内に存在する水分の合計よりも、化学量論的に過剰量で使用する事が普通である。エステル化反応終了後に、系内に残存している過剰の無水カルボン酸の加水分解およびエステル化触媒の一部の中和のために、中和剤（例えば、カルシウム、マグネシウム、鉄、アルミニウムまたは亜鉛の炭酸塩、酢酸塩または酸化物）の水溶液を添加する。次に、得られた完全セルロースアシレートを少量の酢化反応触媒（一般には、残存する硫酸）の存在下で、50～90 に保つことによりケン化熟成し、所望のアシル置換度および重合度を有するセルロースアシレートまで変化させる。所望のセル

10

20

30

40

50

ロースアシレートが得られた時点で、系内に残存している触媒を前記のような中和剤を用いて完全に中和するか、あるいは中和することなく水または希硫酸中にセルローズアシレート溶液を投入（あるいは、セルローズアシレート溶液中に、水または希硫酸を投入）してセルローズアシレートを分離し、洗浄および安定化処理を行う等して、前記の特定のセルローズアシレートを得ることができる。

【0031】

前記セルローズアシレートフィルムは、フィルムを構成するポリマー成分が実質的に上記の特定のセルローズアシレートからなることが好ましい。『実質的に』とは、ポリマー成分の55質量%以上（好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上）を意味する。

10

前記セルローズアシレートは、粒子状で使用することが好ましい。使用する粒子の90質量%以上は、0.5～5mmの粒子径を有することが好ましい。また、使用する粒子の50質量%以上が1～4mmの粒子径を有することが好ましい。セルローズアシレート粒子は、なるべく球形に近い形状を有することが好ましい。

本発明で好ましく用いられるセルローズアシレートの重合度は、粘度平均重合度で、好ましくは200～700、より好ましくは250～550、更に好ましくは250～400であり、特に好ましくは250～350である。平均重合度は、宇田らの極限粘度法（宇田和夫、斉藤秀夫、繊維学会誌、第18巻第1号、105～120頁、1962年）により測定できる。更に特開平9-95538号公報に詳細に記載されている。

【0032】

20

低分子成分が除去されると、平均分子量（重合度）が高くなるが、粘度は通常のセルローズアシレートよりも低くなるため、前記セルローズアシレートとしては低分子成分を除去したものが有用である。低分子成分の少ないセルローズアシレートは、通常の方法で合成したセルローズアシレートから低分子成分を除去することにより得ることができる。低分子成分の除去は、セルローズアシレートを適当な有機溶媒で洗浄することにより実施できる。なお、低分子成分の少ないセルローズアシレートを製造する場合、酢化反応における硫酸触媒量を、セルローズアシレート100質量部に対して0.5～25質量部に調整することが好ましい。硫酸触媒の量を上記範囲にすると、分子量分布の点でも好ましい（分子量分布の均一な）セルローズアシレートを合成することができる。セルローズアシレートの製造時に使用される際には、その含水率は2質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1質量%以下であり、特に0.7質量%以下である。一般に、セルローズアシレートは、水を含含有しており含水率2.5～5質量%が知られている。本発明でこのセルローズアシレートの含水率にするためには、乾燥することが必要であり、その方法は目的とする含水率になれば特に限定されない。

30

前記セルローズアシレートの原料綿や合成方法は、発明協会公開技報公技番号2001-1745号（2001年3月15日発行、発明協会）p.7-12に詳細に記載されている原料綿や合成方法を採用できる。

【0033】

本発明のセルローズアシレートフィルムは、前記の特定のセルローズアシレートと必要に応じて添加剤とを有機溶媒に溶解させた溶液を用いてフィルム化することにより得ることができる。

40

【0034】

（添加剤）

本発明において前記セルローズアシレート溶液に用いることができる添加剤としては、例えば、可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、染料、レターデーション（光学異方性）発現剤、レターデーション（光学異方性）減少剤、微粒子、剥離促進剤、赤外吸収剤などを挙げることができる。本発明においては、レターデーション発現剤を用いるのが好ましい。また、可塑剤、紫外線吸収剤、剥離促進剤および染料の少なくとも1種以上を用いるのが好ましい。

それらは固体でもよく油状物でもよい。すなわち、その融点や沸点において特に限定さ

50

れるものではない。例えば20以下と20以上の紫外線吸収剤を混合して用いたり、同様に可塑剤を混合して用いることができ、例えば特開平2001-151901号公報などに記載されている。

紫外線吸収剤としては、目的に応じ任意の種類のものを選択することができ、サリチル酸エステル系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、ニッケル錯塩系等の吸収剤を用いることができ、好ましくはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸エステル系である。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の例として、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-アセト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、2,2'-ジ-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジ-ヒドロキシ-4,4'-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、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシ)プロポキシベンゾフェノン等を挙げることができる。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-5'-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',5'-ジ-tert-アミルフェニル)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)-5-クロルベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール等を挙げることができる。サリチル酸エステル系としては、フェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート等を挙げることができる。これら例示した紫外線吸収剤の中でも、特に2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジ-ヒドロキシ-4,4'-メトキシベンゾフェノン、2(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-5'-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',5'-ジ-tert-アミルフェニル)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)-5-クロルベンゾトリアゾールが特に好ましい。

【0035】

紫外線吸収剤は、吸収波長の異なる複数の吸収剤を複合して用いることが、広い波長範囲で高い遮断効果を得ることができるので好ましい。液晶用紫外線吸収剤は、液晶の劣化防止の観点から、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ、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い。特に好ましい紫外線吸収剤は、先に上げたベンゾトリアゾール系化合物やベンゾフェノン系化合物、サリチル酸エステル系化合物である。中でも、ベンゾトリアゾール系化合物は、セルロースエステルに対する不要な着色が少ないことから、好ましい。

【0036】

また、紫外線吸収剤については、特開昭60-235852号、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号、同6-118233号、同6-148430号、同7-11056号、同7-11055号、同7-11056号、同8-29619号、同8-239509号、特開2000-204173号の各公報に記載の化合物も用いることができる。

【0037】

紫外線吸収剤の添加量は、セルロースアシレートに対し0.001~5質量%が好ましく、0.01~1質量%がより好ましい。添加量が0.001質量%未満では添加効果を十分に発揮することができず、添加量が5質量%を超えると、フィルム表面へ紫外線吸収剤がブリードアウトする場合がある。

【0038】

また、紫外線吸収剤はセルロースアシレート溶解時に同時に添加しても良いし、溶解後のドーブに添加しても良い。特にスタティックミキサ等を用い、流延直前にドーブに紫外

10

20

30

40

50

線吸収剤溶液を添加する形態が、分光吸収特性を容易に調整することができ、好ましい。

【0039】

前記劣化防止剤は、セルローストリアセテート等が劣化、分解するのを防止することができる。劣化防止剤としては、ブチルアミン、ヒンダードアミン化合物（特開平8-325537号公報）、グアニジン化合物（特開平5-271471号公報）、ベンゾトリアゾール系UV吸収剤（特開平6-235819号公報）、ベンゾフェノン系UV吸収剤（特開平6-118233号公報）などの化合物がある。

【0040】

可塑剤としては、リン酸エステル、カルボン酸エステルであることが好ましい。また、前記可塑剤が、トリフェニルフォスフェート（TPP）、トリクレジルホスフェート（TCP）、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、ピフェニルジフェニルホスフェート（BDP）、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジメチルフタレート（DMP）、ジエチルフタレート（DEP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジフェニルフタレート（DPP）、ジエチルヘキシルフタレート（DEHP）、O-アセチルクエン酸トリエチル（OACTE）、O-アセチルクエン酸トリブチル（OACTB）、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル、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、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、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から選ばれたものであることがより好ましい。さらに、前記可塑剤が、（ジ）ペンタエリスリトールエステル類、グリセロールエステル類、ジグリセロールエステル類であることが好ましい。

剥離促進剤としてはクエン酸のエチルエステル類が例として挙げられる。さらに赤外吸収剤としては例えば特開平2001-194522号公報に記載されている。

また、本発明では、色相調整のための染料を添加してもよい。染料の含有量は、セルロースアシレートに対する質量割合で10～1000ppmが好ましく、50～500ppmが更に好ましい。この様に染料を含有させることにより、セルロースアシレートフィルムのライトパイピングが減少でき、黄色味を改良することができる。これらの化合物は、セルロースアシレート溶液の調製の際に、セルロースアシレートや溶媒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。又インライン添加する紫外線吸収剤液に添加しても良い。特開平5-34858号公報に記載されているアントラキノン誘導体のような縮合環のキノン化合物の染料を用いることができる。

【0041】

これらの添加剤を添加する時期はドーブ作製工程において何れで添加しても良いが、ドーブ調製工程の最後の調製工程に添加剤を添加し調製する工程を加えて行ってもよい。更にまた、各素材の添加量は機能が発現する限りにおいて特に限定されない。また、セルロースアシレートフィルムが多層である場合、各層の添加物の種類や添加量が異なってもよい。例えば特開平2001-151902号公報などに記載されているが、これらは従来から知られている技術である。これら添加剤の種類や添加量の選択によって、セルロースアシレートフィルムの動的粘弾性測定機（パイブロン：DVA-225（アイティー計測制御株式会社））で測定するガラス転移点Tgを70～150に、引張試験機（ストログラフ-R2（東洋精機））で測定する弾性率を1500～4000MPaすることが好ましい。より好ましくは、ガラス転移点Tgが80～135、弾性率が1500～3000MPaである。すなわち、本発明のセルロースアシレートフィルムは、偏光板加工や液晶表示装置組立ての工程適性の点で、ガラス転移点Tg、弾性率を上記の範囲とすることが好ましい。

さらに添加剤については、発明協会公開技報公技番号2001-1745号（2001年3月15日発行、発明協会）p.16以降に詳細に記載されているものを適宜用いることができる。

【0042】

(レターデーション発現剤)

本発明では光学異方性を大きく発現させ、好ましいレターデーション値を実現するため、レターデーション発現剤を用いるのが好ましい。

本発明において用いることができるレターデーション発現剤としては、棒状又は円盤状化合物からなるものを挙げることができる。

上記棒状又は円盤状化合物としては、少なくとも二つの芳香族環を有する化合物を用いることができる。

棒状化合物からなるレターデーション発現剤の添加量は、セルロースアシレートを含むポリマー成分100質量部に対して、0.1～30質量部であることが好ましく、0.5～20質量部であることがさらに好ましく、3～10質量部であることが特に好ましい。

円盤状化合物からなるレターデーション発現剤は、前記セルロースアシレートを含むポリマー成分100質量部に対して、0.1～30質量部であることが好ましく、0.5～20質量部であることがさらに好ましく、3～10質量部であることが特に好ましい。

円盤状化合物はR₁hレターデーション発現性において棒状化合物よりも優れているため、特に大きなR₁hレターデーションを必要とする場合には好ましく使用される。

二種類以上のレターデーション発現剤を併用してもよい。

棒状または円盤状化合物からなる前記レターデーション発現剤は、250～400nmの波長領域に最大吸収を有することが好ましく、可視領域に実質的に吸収を有していないことが好ましい。

【0043】

円盤状化合物について説明する。円盤状化合物としては少なくとも二つの芳香族環を有する化合物を用いることができる。

本明細書において、「芳香族環」は、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

芳香族炭化水素環は、6員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。

芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。

芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が好ましく、特に1, 3, 5-トリアジン環が好ましく用いられる。具体的には例えば特開2001-166144号公報に開示の化合物が円盤状化合物として好ましく用いられる。

【0044】

前記円盤状化合物が有する芳香族環の数は、2～20であることが好ましく、2～12であることがより好ましく、2～8であることがさらに好ましく、2～6であることが最も好ましい。

二つの芳香族環の結合関係は、(a)縮合環を形成する場合、(b)単結合で直結する場合および(c)連結基を介して結合する場合に分類できる（芳香族環のため、スピロ結合は形成できない）。結合関係は、(a)～(c)のいずれでもよい。

【0045】

(a)の縮合環（二つ以上の芳香族環の縮合環）の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ピフェニレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール

ル環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサンテン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチイン環、フェノキサジン環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環およびキノリン環が好ましい。

【0046】

(b)の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

10

【0047】

(c)の連結基も、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。c1： $-CO-O$
 - c2： $-CO-NH-$ c3： $-アルキレン-O-$ c4： $-NH-CO-NH-$ c5： $-NH-CO-O-$ c6： $-O-CO-O-$ c7： $-O-アルキレン-O-$ c8： $-CO-アルケニレン-$ c9： $-CO-アルケニレン-NH-$ c10： $-CO-アルケニレン-O-$
 - c11： $-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-$ c12： $-O$
 - アルキレン- $-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-O-$ c13： $-O-CO$
 - アルキレン- $-CO-O-$ c14： $-NH-CO-アルケニレン-$ c15： $-O-CO-アルケニレン-$

20

【0048】

芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。

置換基の例には、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ウレイド基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香族性複素環基が含まれる。

30

【0049】

アルキル基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、さらに置換基(例、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基)を有していてもよい。アルキル基の(置換アルキル基を含む)例には、メチル基、エチル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、2-ヒドロキシエチル基、4-カルボキシブチル基、2-メトキシエチル基および2-ジエチルアミノエチル基が含まれる。

アルケニル基の炭素原子数は、2～8であることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基および1-ヘキセニル基が含まれる。

40

アルキニル基の炭素原子数は、2～8であることが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル基、1-ブチニル基および1-ヘキシニル基が含まれる。

【0050】

脂肪族アシル基の炭素原子数は、1～10であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル基、プロパノイル基およびブタノイル基が含まれる。

50

脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1～10であることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシ基が含まれる。

アルコキシ基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基（例、アルコキシ基）を有していてもよい。アルコキシ基の（置換アルコキシ基を含む）例には、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基およびメトキシエトキシ基が含まれる。

アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2～10であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2～10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノ基およびエトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

10

【0051】

アルキルチオ基の炭素原子数は、1～12であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ基、エチルチオ基およびオクチルチオ基が含まれる。

アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホニル基およびエタンスルホニル基が含まれる。

脂肪族アミド基の炭素原子数は、1～10であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミド基が含まれる。

脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基およびn-オクタンスルホンアミド基が含まれる。

20

脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、1～10であることが好ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基および2-カルボキシエチルアミノ基が含まれる。

脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、2～10であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジエチルカルバモイル基が含まれる。

脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイル基およびジエチルスルファモイル基が含まれる。

30

脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2～10であることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイド基が含まれる。

非芳香族性複素環基の例には、ピペリジノ基およびモルホリノ基が含まれる。

円盤状化合物からなるレターデーション発現剤の分子量は、300～800であることが好ましい。

【0052】

本発明では前述の円盤状化合物の他に、直線的な分子構造を有する棒状化合物も好ましく用いることができる。直線的な分子構造とは、熱力学的に最も安定な構造において棒状化合物の分子構造が直線的であることを意味する。熱力学的に最も安定な構造は、結晶構造解析または分子軌道計算によって求めることができる。例えば、分子軌道計算ソフト（例、WinMOPAC2000、富士通（株）製）を用いて分子軌道計算を行い、化合物の生成熱が最も小さくなるような分子の構造を求めることができる。分子構造が直線的であるとは、上記のように計算して求められる熱力学的に最も安定な構造において、分子構造で主鎖の構成する角度が140度以上であることを意味する。

40

【0053】

棒状化合物としては、少なくとも二つの芳香族環を有するものが好ましく、少なくとも二つの芳香族環を有する棒状化合物としては、下記一般式（1）で表される化合物が好ましい。

一般式（1）： $Ar^1 - L^1 - Ar^2$

上記一般式（1）において、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立に、芳香族基である

50

。

本明細書において、芳香族基は、アリール基（芳香族性炭化水素基）、置換アリール基、芳香族性ヘテロ環基および置換芳香族性ヘテロ環基を含む。

アリール基および置換アリール基の方が、芳香族性ヘテロ環基および置換芳香族性ヘテロ環基よりも好ましい。芳香族性ヘテロ環基のヘテロ環は、一般には不飽和である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましく、窒素原子または硫黄原子がさらに好ましい。

芳香族基の芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環およびピラジン環が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。

【0054】

置換アリール基および置換芳香族性ヘテロ環基の置換基の例には、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミノ基（例、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ブチルアミノ基、ジメチルアミノ基）、ニトロ基、スルホ基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基（例、N-メチルカルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基）、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基（例、N-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基）、ウレイド基、アルキルウレイド基（例、N-メチルウレイド基、N,N-ジメチルウレイド基、N,N,N'-トリメチルウレイド基）、アルキル基（例、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、s-ブチル基、t-アミル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基）、アルケニル基（例、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基）、アルキニル基（例、エチニル基、ブチニル基）、アシル基（例、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ヘキサノイル基、ラウリル基）、アシルオキシ基（例、アセトキシ基、ブチリルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ラウリルオキシ基）、アルコキシ基（例、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基）、アリールオキシ基（例、フェノキシ基）、アルコキシカルボニル基（例、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例、フェノキシカルボニル基）、アルコキシカルボニルアミノ基（例、ブトキシカルボニルアミノ基、ヘキシルオキシカルボニルアミノ基）、アルキルチオ基（例、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基）、アリールチオ基（例、フェニルチオ基）、アルキルスルホニル基（例、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ペンチルスルホニル基、ヘプチルスルホニル基、オクチルスルホニル基）、アミド基（例、アセトアミド基、ブチルアミド基、ヘキシルアミド基、ラウリルアミド基）および非芳香族性複素環基（例、モルホリル基、ピラジニル基）が含まれる。

【0055】

置換アリール基および置換芳香族性ヘテロ環基の置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アルキル置換アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基およびアルキル基が好ましい。

アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基のアルキル部分とアルキル基とは、さらに置換基を有していてもよい。アルキル部分およびアルキル基の置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、アルキルアミノ基、ニトロ、スルホ、カルバモイル、アルキルカルバモイル基、スルファモイル、アルキルスルファモイル基、ウレイド、アルキルウレイド基、アルケニル基

、アルキニル基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アミド基および非芳香族性複素環基が含まれる。アルキル部分およびアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル、アミノ、アルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基およびアルコキシ基が好ましい。

【0056】

一般式(1)において、 L^1 は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ およびそれらの組み合わせからなる基から選ばれる二価の連結基である。

アルキレン基は、環状構造を有していてもよい。環状アルキレン基としては、シクロヘキシレンが好ましく、1,4-シクロヘキシレンが特に好ましい。鎖状アルキレン基としては、直鎖状アルキレン基の方が分岐を有するアルキレン基よりも好ましい。

アルキレン基の炭素原子数は、1~20であることが好ましく、より好ましくは1~15であり、さらに好ましくは1~10であり、さらに好ましくは1~8であり、最も好ましくは1~6である。

【0057】

アルケニレン基およびアルキニレン基は、環状構造よりも鎖状構造を有することが好ましく、分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造を有することがさらに好ましい。

アルケニレン基およびアルキニレン基の炭素原子数は、好ましくは2~10であり、より好ましくは2~8であり、さらに好ましくは2~6であり、さらに好ましくは2~4であり、最も好ましくは2(ビニレンまたはエチニレン)である。

アリーレン基は、炭素原子数は6~20であることが好ましく、より好ましくは6乃至16であり、さらに好ましくは6~12である。

【0058】

一般式(1)の分子構造において、 L^1 を挟んで、 Ar^1 と Ar^2 とが形成する角度は、140度以上であることが好ましい。

棒状化合物としては、下記式一般式(2)で表される化合物がさらに好ましい。

一般式(2): $Ar^1 - L^2 - X - L^3 - Ar^2$

上記一般式(2)において、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立に、芳香族基である。芳香族基の定義および例は、一般式(1)の Ar^1 および Ar^2 と同様である。

【0059】

一般式(2)において、 L^2 および L^3 は、それぞれ独立に、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ およびそれらの組み合わせからなる基より選ばれる二価の連結基である。

アルキレン基は、環状構造よりも鎖状構造を有することが好ましく、分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造を有することがさらに好ましい。

アルキレン基の炭素原子数は、1~10であることが好ましく、より好ましくは1~8であり、さらに好ましくは1~6であり、さらに好ましくは1~4であり、1または2(メチレンまたはエチレン)であることが最も好ましい。

L^2 および L^3 は、 $-O-CO-$ または $-CO-O-$ であることが特に好ましい。

【0060】

一般式(2)において、Xは、1,4-シクロヘキシレン、ビニレンまたはエチニレンである。

一般式(1)又は(2)で表される化合物の具体例としては、特開2004-109657号公報の〔化1〕~〔化11〕に記載の化合物が挙げられる。

【0061】

その他、好ましい化合物を以下に示す。

【0062】

10

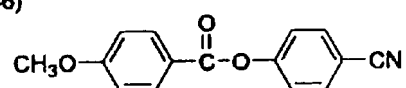
20

30

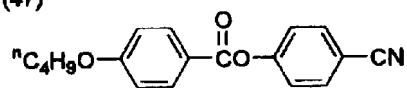
40

【化 1】

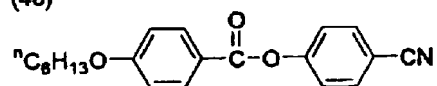
(46)



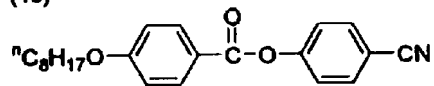
(47)



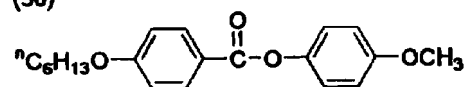
(48)



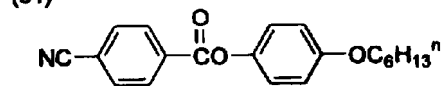
(49)



(50)

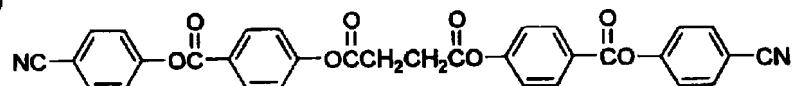


(51)

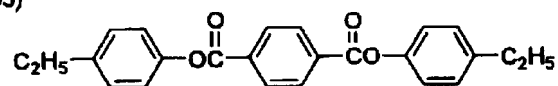


10

(52)

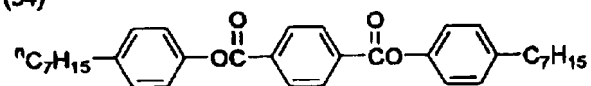


(53)

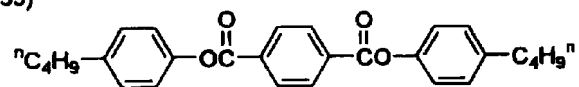


20

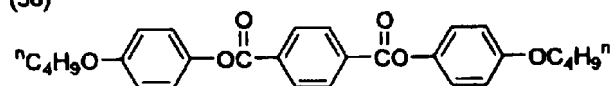
(54)



(55)

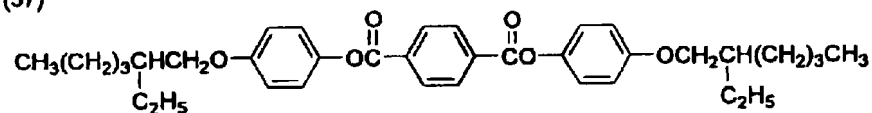


(56)

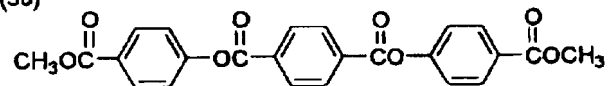


30

(57)



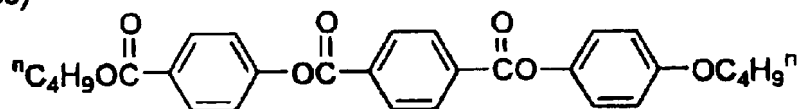
(58)



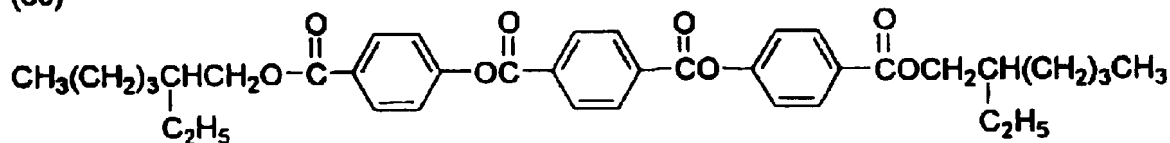
【 0 0 6 3 】

【化 2】

(59)

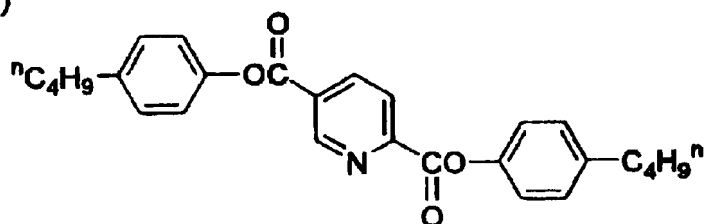


(60)

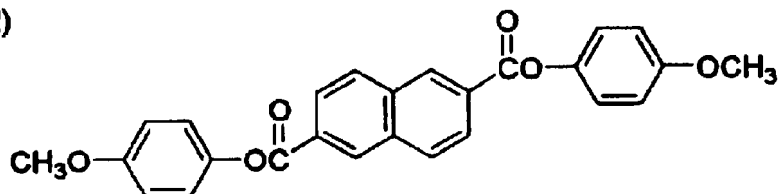


10

(61)

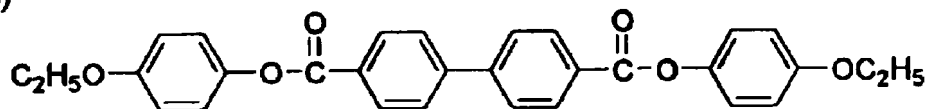


(62)



20

(63)



30

【0064】

溶液の紫外線吸収スペクトルにおいて最大吸収波長（ λ_{max} ）が250nmより短波長である棒状化合物を、二種類以上併用してもよい。

棒状化合物は、文献記載の方法により合成できる。文献としては、Mol. Cryst. Liq. Cryst., 53巻、229ページ（1979年）、同89巻、93ページ（1982年）、同145巻、111ページ（1987年）、同170巻、43ページ（1989年）、J. Am. Chem. Soc., 113巻、1349ページ（1991年）、同118巻、5346ページ（1996年）、同92巻、1582ページ（1970年）、J. Org. Chem., 40巻、420ページ（1975年）、Tetrahedron, 48巻16号、3437ページ（1992年）を挙げることができる。

40

【0065】

[マット剤微粒子]

本発明のセルロースアシレートフィルムには、マット剤として微粒子を加えることが好ましい。本発明に使用される微粒子としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成珪酸カルシウム、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およびリン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子はケイ素を含むものが濁度が低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。二酸化珪素の微粒子は、1次平均粒子径が20nm以下であり、かつ見かけ比重が70g/リットル以上であるものが好ましい。1次粒子の平均径が5～16nmと小さいものがフィルムのヘイズを下げるこ

50

できより好ましい。見かけ比重は90～200g/リットル以上が好ましく、100～200g/リットル以上がさらに好ましい。見かけ比重が大きい程、高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

前記二酸化珪素微粒子を用いる場合の使用量は、セルロースアシレートを含むポリマー成分100質量部に対して0.01～0.3質量部とするのが好ましい。

【0066】

これらの微粒子は、通常平均粒子径が0.1～3.0 μm の2次粒子を形成し、これらの微粒子はフィルム中では、1次粒子の凝集体として存在し、フィルム表面に0.1～3.0 μm の凹凸を形成させる。2次平均粒子径は0.2 μm 以上1.5 μm 以下が好ましく、0.4 μm 以上1.2 μm 以下がさらに好ましく、0.6 μm 以上1.1 μm 以下が最も好ましい。1.5 μm よりも大きいとヘイズが強くなり、0.2 μm よりも小さいときしみ防止効果が小さくなる。

1次、2次粒子径はフィルム中の粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、粒子に外接する円の直径をもって粒径とする。また、場所を変えて粒子200個を観察し、その平均値をもって平均粒子径とする。

【0067】

二酸化珪素の微粒子は、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（以上日本アエロジル（株）製）などの市販品を使用することができる。酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976およびR811（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

【0068】

これらの中でアエロジル200V、アエロジルR972Vが1次平均粒子径が20nm以下であり、かつ見かけ比重が70g/リットル以上である二酸化珪素の微粒子であり、光学フィルムの濁度を低く保ちながら、摩擦係数をさげる効果が大きいと特に好ましい。

【0069】

本発明において2次平均粒子径の小さな粒子を有するセルロースアシレートフィルムを得るために、微粒子の分散液を調製する際にいくつかの手法が考えられる。例えば、溶剤と微粒子を攪拌混合した微粒子分散液をあらかじめ作成し、この微粒子分散液を別途用意した少量のセルロースアシレート溶液に加えて攪拌溶解し、さらにメインのセルロースアシレートドープ液と混合する方法がある。この方法は二酸化珪素微粒子の分散性がよく、二酸化珪素微粒子が更に再凝集しにくい点で好ましい調製方法である。ほかにも、溶剤に少量のセルロースエステルを加え、攪拌溶解した後、これに微粒子を加えて分散機で分散を行いこれを微粒子添加液とし、この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方法もある。本発明はこれらの方法に限定されないが、二酸化珪素微粒子を溶剤などと混合して分散するときの二酸化珪素の濃度は5～30質量%が好ましく、10～25質量%が更に好ましく、15～20質量%が最も好ましい。分散濃度が高い方が添加量に対する液濁度は低くなり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。最終的なセルロースアシレートのドープ溶液中でのマツト剤の添加量は1m²あたり0.01～1.0gが好ましく、0.03～0.3gが更に好ましく、0.08～0.16gが最も好ましい。

【0070】

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。

【0071】

次に、本発明のセルロースアシレートが溶解される前記有機溶媒について記述する。

本発明においては、有機溶媒として、塩素系有機溶媒を主溶媒とする塩素系溶媒と塩素

10

20

30

40

50

系有機溶媒を含まない非塩素系溶媒とのいずれをも用いることができる。

(塩素系溶媒)

本発明のセルロースアシレートの溶液を作製するに際しては、主溶媒として塩素系有機溶媒が好ましく用いられる。本発明においては、セルロースアシレートが溶解し流延、製膜できる範囲において、その目的が達成できる限りはその塩素系有機溶媒の種類は特に限定されない。これらの塩素系有機溶媒は、好ましくはジクロロメタン、クロロホルムである。特にジクロロメタンが好ましい。また、塩素系有機溶媒以外の有機溶媒を混合することも特に問題ない。その場合は、ジクロロメタンは有機溶媒全体量中少なくとも50質量%使用することが必要である。本発明で塩素系有機溶剤と併用される他の有機溶媒について以下に記す。すなわち、好ましい他の有機溶媒としては、炭素原子数が3～12のエステル、ケトン、エーテル、アルコール、炭化水素などから選ばれる溶媒が好ましい。エステル、ケトン、エーテルおよびアルコールは、環状構造を有していてもよい。エステル、ケトンおよびエーテルの官能基(すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ および $-COO-$)のいずれかを二つ以上有する化合物も溶媒として用いることができ、たとえばアルコール性水酸基のような他の官能基を同時に有していてもよい。二種類以上の官能基を有する溶媒の場合、その炭素原子数はいずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。炭素原子数が3～12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテート等が挙げられる。炭素原子数が3～12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノン等が挙げられる。炭素原子数が3～12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトール等が挙げられる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノール等が挙げられる。

【0072】

また塩素系有機溶媒と併用されるアルコールとしては、好ましくは直鎖であっても分岐を有していても環状であってもよく、その中でも飽和脂肪族炭化水素であることが好ましい。アルコールの水酸基は、第一級～第三級のいずれであってもよい。アルコールの例には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、 t -ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノールおよびシクロヘキサノールが含まれる。なおアルコールとしては、フッ素系アルコールも用いられる。例えば、2-フルオロエタノール、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-プロパノールなども挙げられる。さらに炭化水素は、直鎖であっても分岐を有していても環状であってもよい。芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素のいずれも用いることができる。脂肪族炭化水素は、飽和であっても不飽和であってもよい。炭化水素の例には、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンが含まれる。

塩素系有機溶媒と他の有機溶媒との組み合わせ例としては以下の組成を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0073】

・ジクロロメタン/メタノール/エタノール/ブタノール(80/10/5/5、質量部)、
・ジクロロメタン/アセトン/メタノール/プロパノール(80/10/5/5、質量部)、
・ジクロロメタン/メタノール/ブタノール/シクロヘキサン(80/10/5/5、質量部)、
・ジクロロメタン/メチルエチルケトン/メタノール/ブタノール(80/10/5/5、質量部)、
・ジクロロメタン/アセトン/メチルエチルケトン/エタノール/イソプロパノール(75/8/5/5/7、質量部)、
・ジクロロメタン/シクロペンタノン/メタノール/イソプロパノール(80/7/5/8、質量部)、
・ジクロロメタン/酢酸メチル/ブタノール(80/10/10、質量部)、
・ジクロロメタン/シクロヘキサノン/メタノール/ヘキサン(70/20/5/5、質量部)、
・ジクロ

ロメタン／メチルエチルケトン／アセトン／メタノール／エタノール（５０／２０／２０／５／５、質量部）、・ジクロロメタン／１、３ジオキソラン／メタノール／エタノール（７０／２０／５／５、質量部）、・ジクロロメタン／ジオキサン／アセトン／メタノール／エタノール（６０／２０／１０／５／５、質量部）、・ジクロロメタン／アセトン／シクロペンタノン／エタノール／イソブタノール／シクロヘキサン（６５／１０／１０／５／５／５、質量部）、・ジクロロメタン／メチルエチルケトン／アセトン／メタノール／エタノール（７０／１０／１０／５／５、質量部）、・ジクロロメタン／アセトン／酢酸エチル／エタノール／ブタノール／ヘキサン（６５／１０／１０／５／５／５、質量部）、・ジクロロメタン／アセト酢酸メチル／メタノール／エタノール（６５／２０／１０／５、質量部）、・ジクロロメタン／シクロペンタノン／エタノール／ブタノール（６５／２０／１０／５、質量部）、などを挙げることができる。

10

【００７４】

(非塩素系溶媒)

次に、本発明のセルロースアシレートの溶液を作製するに際して好ましく用いられる非塩素系有機溶媒について記載する。本発明においては、セルロースアシレートが溶解し流延、製膜できる範囲において、その目的が達成できる限りは非塩素系有機溶媒は特に限定されない。本発明で用いられる非塩素系有機溶媒は、炭素原子数が３～１２のエステル、ケトン、エーテルから選ばれる溶媒が好ましい。エステル、ケトンおよびエーテルは、環状構造を有していてもよい。エステル、ケトンおよびエーテルの官能基（すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ および $-COO-$ ）のいずれかを２つ以上有する化合物も、主溶媒として用いることができ、たとえばアルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。２種類以上の官能基を有する主溶媒の場合、その炭素原子数はいずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。炭素原子数が３～１２のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが挙げられる。炭素原子数が３～１２のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが挙げられる。炭素原子数が３～１２のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、１，４－ジオキサン、１，３－ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが挙げられる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、２

20

30

【００７５】

以上のセルロースアシレートに用いられる非塩素系有機溶媒については、前述のいろいろな観点から選定されるが、好ましくは以下のとおりである。すなわち、非塩素系溶媒としては、前記非塩素系有機溶媒を主溶媒とする混合溶媒が好ましく、互いに異なる３種類以上の溶媒の混合溶媒であって、第１の溶媒が酢酸メチル、酢酸エチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、アセトン、ジオキソラン、ジオキサンから選ばれる少なくとも一種あるいは或いはそれらの混合液であり、第２の溶媒が炭素原子数が４～７のケトン類またはアセト酢酸エステルから選ばれ、第３の溶媒として炭素数が１～１０のアルコールまたは炭化水素、より好ましくは炭素数１～８のアルコールから選ばれる、混合溶媒である。なお第１の溶媒が、２種以上の溶媒の混合液である場合は、第２の溶媒がなくてもよい。第１の溶媒は、さらに好ましくは酢酸メチル、アセトン、蟻酸メチル、蟻酸エチルあるいはこれらの混合物であり、第２の溶媒は、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセチル酢酸メチルが好ましく、これらの混合溶媒であってもよい。

40

【００７６】

第３の溶媒であるアルコールは、直鎖であっても分枝を有していても環状であってもよく、その中でも飽和脂肪族炭化水素であることが好ましい。アルコールの水酸基は、第一級～第三級のいずれであってもよい。アルコールの例には、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、ｔ－ブタノール

50

、 1 - ペタノール、 2 - メチル - 2 - ブタノールおよびシクロヘキサノールが含まれる。なおアルコールとしては、フッ素系アルコールも用いられる。例えば、 2 - フルオロエタノール、 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 - プロパノールなども挙げられる。さらに炭化水素は、直鎖であっても分岐を有していても環状であってもよい。芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素のいずれも用いることができる。脂肪族炭化水素は、飽和であっても不飽和であってもよい。炭化水素の例には、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンが含まれる。これらの第 3 の溶媒であるアルコールおよび炭化水素は単独でもよいし 2 種類以上の混合物でもよく特に限定されない。第 3 の溶媒としては、好ましい具体的化合物は、アルコールとしてはメタノール、エタノール、 1 - プロパノール、 2 - プロパノール、 1 - ブタノール、 2 - ブタノール、およびシクロヘキサノール、シクロヘキサン、ヘキサンを挙げることができ、特に 10
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、 1 - ブタノールである。

【 0 0 7 7 】

以上の 3 種類の混合溶媒の混合割合は、混合溶媒全体量中、第 1 の溶媒が 20 ~ 95 質量%、第 2 の溶媒が 2 ~ 60 質量%さらに第 3 の溶媒が 2 ~ 30 質量%の比率で含まれることが好ましく、さらに第 1 の溶媒が 30 ~ 90 質量%であり、第 2 の溶媒が 3 ~ 50 質量%、さらに第 3 のアルコールが 3 ~ 25 質量%含まれることが好ましい。また特に第 1 の溶媒が 30 ~ 90 質量%であり、第 2 の溶媒が 3 ~ 30 質量%、第 3 の溶媒がアルコールであり 3 ~ 15 質量%含まれることが好ましい。以上の本発明で用いられる非塩素系有機溶媒は、さらに詳細には発明協会公開技報公技番号 2001 - 1745 号 (2001 年 3 月 15 日発行、発明協会) p. 12 - 16 に詳細に記載されている。本発明の好ましい非塩素系有機溶媒の組合せは以下挙げることができるが、これらに限定されるものではない。 20

【 0 0 7 8 】

・酢酸メチル / アセトン / メタノール / エタノール / ブタノール (75 / 10 / 5 / 5 / 5、質量部)、
・酢酸メチル / アセトン / メタノール / エタノール / プロパノール (75 / 10 / 5 / 5 / 5、質量部)、
・酢酸メチル / アセトン / メタノール / ブタノール / シクロヘキサン (75 / 10 / 5 / 5 / 5、質量部)、
・酢酸メチル / アセトン / エタノール / ブタノール (81 / 8 / 7 / 4、質量部)、
・酢酸メチル / アセトン / エタノール / ブタノール (82 / 10 / 4 / 4、質量部)、
・酢酸メチル / アセトン / エタノール / ブタノール (80 / 10 / 4 / 6、質量部)、
・酢酸メチル / メチルエチルケトン / メタノール / ブタノール (80 / 10 / 5 / 5、質量部)、
・酢酸メチル / アセトン / メチルエチルケトン / エタノール / イソプロパノール (75 / 8 / 10 / 5 / 7、質量部)、
・酢酸メチル / シクロペンタノン / メタノール / イソプロパノール (80 / 7 / 5 / 8、質量部)、
・酢酸メチル / アセトン / ブタノール (85 / 10 / 5、質量部)、
・酢酸メチル / シクロペンタノン / アセトン / メタノール / ブタノール (60 / 15 / 14 / 5 / 6、質量部)、
・酢酸メチル / シクロヘキサノン / メタノール / ヘキサン (70 / 20 / 5 / 5、質量部)、
・酢酸メチル / メチルエチルケトン / アセトン / メタノール / エタノール (50 / 20 / 20 / 5 / 5、質量部)、
・酢酸メチル / 1, 3 - ジオキソラン / メタノール / エタノール (70 / 20 / 5 / 5、質量部)、
・酢酸メチル / ジオキサン / アセトン / メタノール / エタノール (60 / 20 / 10 / 5 / 5、質量部)、
・酢酸メチル / アセトン / シクロペンタノン / エタノール / イソブタノール / シクロヘキサン (65 / 10 / 10 / 5 / 5 / 5、質量部)、 30
40

【 0 0 7 9 】

・ギ酸メチル / メチルエチルケトン / アセトン / メタノール / エタノール (50 / 20 / 20 / 5 / 5、質量部)、
・ギ酸メチル / アセトン / 酢酸エチル / エタノール / ブタノール / ヘキサン (65 / 10 / 10 / 5 / 5 / 5、質量部)、
・アセトン / アセト酢酸メチル / メタノール / エタノール (65 / 20 / 10 / 5、質量部)、
・アセトン / シクロペンタノン / エタノール / ブタノール (65 / 20 / 10 / 5、質量部)、
・アセ 50

トン / 1, 3 - ジオキソラン / エタノール / ブタノール (65 / 20 / 10 / 5、質量部)、・ 1, 3 - ジオキソラン / シクロヘキサノン / メチルエチルケトン / メタノール / ブタノール (55 / 20 / 10 / 5 / 5 / 5、質量部)、などをあげることができる。

更に下記の方法で調整したセルロースアシレート溶液を用いることもできる。・酢酸メチル / アセトン / エタノール / ブタノール (81 / 8 / 7 / 4、質量部) でセルロースアシレート溶液を作製し、過・濃縮後に 2 質量部のブタノールを追加添加する方法。・酢酸メチル / アセトン / エタノール / ブタノール (84 / 10 / 4 / 2、質量部) でセルロースアシレート溶液を作製し、過・濃縮後に 4 質量部のブタノールを追加添加する方法。・酢酸メチル / アセトン / エタノール (84 / 10 / 6、質量部) でセルロースアシレート溶液を作製し、過・濃縮後に 5 質量部のブタノールを追加添加する方法。

10

本発明に用いるドーブには、上記本発明の非塩素系有機溶媒以外に、ジクロロメタンを本発明の全有機溶媒量の 10 質量 % 以下含有させてもよい。

【 0080 】

(セルロースアシレート溶液特性)

セルロースアシレートの溶液は、前記有機溶媒にセルロースアシレートを 10 ~ 30 質量 % の濃度で溶解させた溶液であるのが製膜流延適性の点で好ましく、より好ましくは 13 ~ 27 質量 % であり、特に好ましくは 15 ~ 25 質量 % である。これらの濃度にセルロースアシレートを実施する方法は、溶解する段階で所定の濃度になるように実施してもよく、また予め低濃度溶液 (例えば 9 ~ 14 質量 %) として作製した後に後述する濃縮工程で所定の高濃度溶液に調整してもよい。さらに、予め高濃度のセルロースアシレート溶液とした後に、種々の添加物を添加することで所定の低濃度のセルロースアシレート溶液としてもよく、いずれの方法でも本発明のセルロースアシレート溶液濃度になるように実施されれば特に問題ない。

20

【 0081 】

次に、本発明ではセルロースアシレート溶液を同一組成の有機溶媒で 0.1 ~ 5 質量 % にした希釈溶液中のセルロースアシレートの会合分子量が 15 万 ~ 1500 万であることが、溶剤への溶解性の点で好ましい。さらに好ましくは、会合分子量が 18 万 ~ 900 万である。この会合分子量は静的光散乱法で求めることができる。その際に同時に求められる慣性自乗半径は 10 ~ 200 nm になるように溶解することが好ましい。さらに好ましい慣性自乗半径は 20 ~ 200 nm である。更にまた、第 2 ビリアル係数が $-2 \times 10^{-4} \sim +4 \times 10^{-4}$ となるように溶解することが好ましく、より好ましくは第 2 ビリアル係数が $-2 \times 10^{-4} \sim +2 \times 10^{-4}$ である。

30

【 0082 】

ここで、本発明での会合分子量、さらに慣性自乗半径および第 2 ビリアル係数の定義について述べる。これらは下記方法に従って、静的光散乱法を用いて測定する。測定は装置の都合上希薄領域で測定するが、これらの測定値は本発明の高濃度域でのドーブの挙動を反映するものである。

まず、セルロースアシレートをドーブに使用する溶剤に溶かし、0.1 質量 %、0.2 質量 %、0.3 質量 %、0.4 質量 % の溶液を調製する。なお、秤量は吸湿を防ぐためセルロースアシレートは 120 °C で 2 時間乾燥したものを扱い、25 °C、10 % RH で行う。溶解方法は、ドーブ溶解時に採用した方法 (常温溶解法、冷却溶解法、高温溶解法) に従って実施する。続いてこれらの溶液、および溶剤を 0.2 μm のテフロン製フィルターで濾過する。そして、ろ過した溶液を静的光散乱を、光散乱測定装置 (大塚電子 (株) 製 DLS-700) を扱い、25 °C に於いて 30 度から 140 度まで 10 度間隔で測定する。得られたデータを BERRY プロット法にて解析する。なお、この解析に必要な屈折率はアップ屈折系で求めた溶剤の値を用い、屈折率の濃度勾配 (dn/dc) は、示差屈折計 (大塚電子 (株) 製 DRM-1021) を扱い、光散乱測定に用いた溶剤、溶液を用いて測定する。

40

【 0083 】

(ドーブ調製)

50

次にセルロースアシレート溶液（ドープ）の調製について述べる。セルロースアシレートの溶解方法は特に限定されず、室温でもよくさらには冷却溶解法あるいは高温溶解方法、さらにはこれらの組み合わせで実施される。これらに関しては、例えば特開平5-163301号、特開昭61-106628号、特開昭58-127737号、特開平9-95544号、特開平10-95854号、特開平10-45950号、特開2000-53784号、特開平11-322946号、さらに特開平11-322947号、特開平2-276830号、特開2000-273239号、特開平11-71463号、特開平04-259511号、特開2000-273184号、特開平11-323017号、特開平11-302388号各公報などにセルロースアシレート溶液の調製法が記載されている。以上記載したこれらのセルロースアシレートの有機溶媒への溶解方法は、本発明においても適宜本発明の範囲であればこれらの技術を適用できるものである。これらの詳細は、特に非塩素系溶媒系については発明協会公開技報公技番号2001-1745号（2001年3月15日発行、発明協会）p. 22-25に詳細に記載されている方法で実施される。さらに本発明のセルロースアシレートのドープ溶液は、溶液濃縮，ろ過が通常実施され、同様に発明協会公開技報公技番号2001-1745号（2001年3月15日発行、発明協会）p. 25に詳細に記載されている。なお、高温で溶解する場合は、使用する有機溶媒の沸点以上の場合がほとんどであり、その場合は加圧状態で用いられる。

【0084】

セルロースアシレート溶液は、その溶液の粘度と動的貯蔵弾性率が以下に述べる範囲であることが、流延しやすく好ましい。試料溶液1mLをレオメーター（CLS 500）に直径4cm/2°のSteel Cone（共にTA Instruments社製）を用いて測定する。測定条件はOscillation Step/Temperature Rampで40~-10の範囲を2/分で可変して測定し、40の静的非ニュートン粘度 n^* (Pa·s) および-5の貯蔵弾性率 G' (Pa) を求める。尚、試料溶液は予め測定開始温度にて液温一定となるまで保温した後に測定を開始する。本発明では、40での粘度が1~400 Pa·sであり、15での動的貯蔵弾性率が500 Pa以上であるのが好ましく、より好ましくは40での粘度が10~200 Pa·sで、15での動的貯蔵弾性率が100~100万である。さらには低温での動的貯蔵弾性率が大きいほど好ましく、例えば流延支持体が-5の場合は動的貯蔵弾性率が-5で1万~100万 Paであることが好ましく、支持体が-50の場合は-50での動的貯蔵弾性率が1万~500万 Paが好ましい。

【0085】

本発明においては、前述の特定のセルロースアシレートを用いているので、高濃度のドープが得られるのが特徴であり、濃縮という手段に頼らずとも高濃度でしかも安定性の優れたセルロースアシレート溶液が得られる。更に溶解し易くするために低い濃度で溶解してから、濃縮手段を用いて濃縮してもよい。濃縮の方法としては、特に限定するものはないが、例えば、低濃度溶液を筒体とその内部の周方向に回転する回転羽根外周の回転軌跡との間に導くとともに、溶液との間に温度差を与えて溶媒を蒸発させながら高濃度溶液を得る方法（例えば、特開平4-259511号公報等）、加熱した低濃度溶液をノズルから容器内に吹き込み、溶液をノズルから容器内壁に当たるまでの間で溶媒をフラッシュ蒸発させるとともに、溶媒蒸気を容器から抜き出し、高濃度溶液を容器底から抜き出す方法（例えば、米国特許第2,541,012号、米国特許第2,858,229号、米国特許第4,414,341号、米国特許第4,504,355号各明細書等などに記載の方法）等で実施できる。

【0086】

溶液は流延に先だって金網やネルなどの適当な濾材を用いて、未溶解物やゴミ、不純物などの異物を濾過除去しておくのが好ましい。セルロースアシレート溶液の濾過には絶対濾過精度が0.1~100 μm のフィルタを用いることが好ましく、さらには絶対濾過精度が0.5~25 μm であるフィルタを用いることが好ましい。フィルタの厚さは、0.

1 ~ 10 mm が好ましく、更には 0.2 ~ 2 mm が好ましい。その場合、ろ過圧力は 1.6 MPa 以下が好ましく、より好ましくは 1.2 MPa 以下、更には 1.0 MPa 以下、特に 0.2 MPa 以下で濾過することが好ましい。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である材料を好ましく用いることができ、特にセラミックス、金属等が好ましく用いられる。セルロースアシレート溶液の製膜直前の粘度は、製膜の際に流延可能な範囲であればよく、通常 10 Pa・s ~ 2000 Pa・s の範囲に調製されることが好ましく、30 Pa・s ~ 1000 Pa・s がより好ましく、40 Pa・s ~ 500 Pa・s が更に好ましい。なお、この時の温度はその流延時の温度であれば特に限定されないが、好ましくは -5 ~ +70 であり、より好ましくは -5 ~ +55 である。

10

【0087】

(製膜)

本発明のセルロースアシレートフィルムは、前記セルロースアシレート溶液を用いて製膜を行うことにより得ることができる。製膜方法および設備は、従来セルローストリアセレートフィルム製造に供する溶液流延製膜方法および溶液流延製膜装置が用いられる。溶解機(釜)から調製されたドーブ(セルロースアシレート溶液)を貯蔵釜で一旦貯蔵し、ドーブに含まれている泡を脱泡して最終調製をする。ドーブをドーブ排出口から、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギヤポンプを通して加圧型ダイに送り、ドーブを加圧型ダイの口金(スリット)からエンドレスに走行している流延部の金属支持体の上に均一に流延され、金属支持体がほぼ一周した剥離点で、生乾きのドーブ膜(ウェブとも呼ぶ)を金属支持体から剥離する。得られるウェブの両端をクリップで挟み、幅保持しながらテンターで搬送して乾燥し、続いて乾燥装置のロール群で搬送し乾燥を終了して巻き取り機で所定の長さに巻き取る。テンターとロール群の乾燥装置との組み合わせはその目的により変わる。電子ディスプレイ用機能性保護膜に用いる溶液流延製膜方法においては、溶液流延製膜装置の他に、下引層、帯電防止層、ハレーション防止層、保護層等のフィルムへの表面加工のために、塗布装置が付加されることが多い。以下に各製造工程について簡単に述べるが、これらに限定されるものではない。

20

【0088】

まず、調製したセルロースアシレート溶液(ドーブ)は、ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを作製する際に、ドーブをドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドーブは、固形分量が 5 ~ 40 質量%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ドーブは、表面温度が 30 以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましく用いられ、特に -10 ~ 20 の金属支持体温度であることが好ましい。さらに特開 2000-301555 号、特開 2000-301558 号、特開平 07-032391 号、特開平 03-193316 号、特開平 05-086212 号、特開昭 62-037113 号、特開平 02-276607 号、特開昭 55-014201 号、特開平 02-111511 号、および特開平 02-208650 号の各公報に記載の方法を本発明では用いることができる。

30

【0089】

(重層流延)

セルロースアシレート溶液を、金属支持体としての平滑なバンド上或いはドラム上に単層液として流延してもよいし、2 層以上の複数のセルロースアシレート液を流延してもよい。複数のセルロースアシレート溶液を流延する場合、金属支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアシレートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよく、例えば特開昭 61-158414 号、特開平 1-122419 号、および特開平 11-198285 号の各公報などに記載の方法が適応できる。また、2 つの流延口からセルロースアシレート溶液を流延することによってフィルム化することでもよく、例えば特公昭 60-27562 号、特開昭 61-94724 号、特開昭 61-947245 号、特開昭 61-104813 号、特開昭 61-158413

40

50

号、および特開平 6 - 1 3 4 9 3 3 号の各公報に記載の方法で実施できる。また、特開昭 5 6 - 1 6 2 6 1 7 号公報に記載の高粘度セルロースアシレート溶液の流れを低粘度のセルロースアシレート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアシレート溶液を同時に押出すセルロースアシレートフィルム流延方法でもよい。更に又、特開昭 6 1 - 9 4 7 2 4 号および特開昭 6 1 - 9 4 7 2 5 号の各公報に記載の外側の溶液が内側の溶液よりも貧溶媒であるアルコール成分を多く含有させることも好ましい態様である。或いはまた 2 個の流延口を用いて、第一の流延口により金属支持体に成型したフィルムを剥離し、金属支持体面に接していた側に第二の流延を行なうことでより、フィルムを作製することでもよく、例えば特公昭 4 4 - 2 0 2 3 5 号公報に記載されている方法である。流延するセルロースアシレート溶液は同一の溶液でもよいし、異なるセルロースアシレート溶液でもよく特に限定されない。複数のセルロースアシレート層に機能を持たせるために、その機能に応じたセルロースアシレート溶液を、それぞれの流延口から押出せばよい。さらにセルロースアシレート溶液は、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV 吸収層、偏光層など）を同時に流延することも実施しうる。

10

20

30

40

50

【0090】

従来の単層液では、必要なフィルム厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースアシレート溶液を押出すことが必要であり、その場合セルロースアシレート溶液の安定性が悪くて固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良であったりして問題となることが多かった。この解決として、複数のセルロースアシレート溶液を流延口から流延することにより、高粘度の溶液を同時に金属支持体上に押出すことができ、平面性も良化し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースアシレート溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができる。共流延の場合、内側と外側の厚さは特に限定されないが、好ましくは外側が全膜厚の 1 ~ 5 0 % であることが好ましく、より好ましくは 2 ~ 3 0 % の厚さである。ここで、3 層以上の共流延の場合は金属支持体に接した層と空気側に接した層のトータル膜厚を外側の厚さと定義する。共流延の場合、前述の可塑剤、紫外線吸収剤、マット剤等の添加物濃度が異なるセルロースアシレート溶液を共流延して、積層構造のセルロースアシレートフィルムを作製することもできる。例えば、スキン層 / コア層 / スキン層といった構成のセルロースアシレートフィルムを作ることができる。例えば、マット剤は、スキン層に多く、又はスキン層のみに入れることができる。可塑剤、紫外線吸収剤はスキン層よりもコア層に多くいれることができ、コア層のみにいれてもよい。又、コア層とスキン層で可塑剤、紫外線吸収剤の種類を変更することもでき、例えばスキン層に低揮発性の可塑剤および紫外線吸収剤の少なくともいずれかを含ませ、コア層に可塑性に優れた可塑剤、或いは紫外線吸収性に優れた紫外線吸収剤を添加することもできる。また、剥離促進剤を金属支持体側のスキン層のみ含有させることも好ましい態様である。また、冷却ドラム法で金属支持体を冷却して溶液をゲル化させるために、スキン層に貧溶媒であるアルコールをコア層より多く添加することも好ましい。スキン層とコア層の T g が異なっても良く、スキン層の T g よりコア層の T g が低いことが好ましい。又、流延時のセルロースアシレートを含む溶液の粘度もスキン層とコア層で異なっても良く、スキン層の粘度がコア層の粘度よりも小さいことが好ましいが、コア層の粘度がスキン層の粘度より小さくてもよい。

【0091】

(流延)

溶液の流延方法としては、調製されたドープを加圧ダイから金属支持体上に均一に押し出す方法、一旦金属支持体上に流延されたドープをブレードで膜厚を調節するドクターブレードによる方法、或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、加圧ダイによる方法が好ましい。加圧ダイにはコートハンガータイプや T ダイタイプ等があるがいずれも好ましく用いることができる。また、ここで挙げた方法以外にも従来知られているセルローストリアセート溶液を流延製膜する種々の方法で実施でき、用いる溶媒の沸点等の違いを考慮して各条件を設定することによりそれぞれの公報に記載の内容と同様の効果が得られる。本発明のセルロースアシレートフィルムを製造す

るのに使用されるエンドレスに走行する金属支持体としては、表面がクロムメッキによって鏡面仕上げされたドラムや表面研磨によって鏡面仕上げされたステンレスベルト（バンドといってもよい）が用いられる。本発明のセルロースアシレートフィルムの製造に用いられる加圧ダイは、金属支持体の上方に1基或いは2基以上の設置でもよい。好ましくは1基又は2基である。2基以上設置する場合には流延するドーブ量をそれぞれのダイに種々な割合にわけてもよく、複数の精密定量ギヤアポンプからそれぞれの割合でダイにドーブを送液してもよい。流延に用いられるセルロースアシレート溶液の温度は、 $-10 \sim 55$ が好ましくより好ましくは $25 \sim 50$ である。その場合、工程のすべてが同一でもよく、あるいは工程の各所で異なってもよい。異なる場合は、流延直前で所望の温度であればよい。

10

【0092】

（乾燥）

セルロースアシレートフィルムの製造に係わる金属支持体上におけるドーブの乾燥は、一般的には金属支持体（ドラム或いはベルト）の表面側、つまり金属支持体上にあるウェブの表面から熱風を当てる方法、ドラム或いはベルトの裏面から熱風を当てる方法、温度コントロールした液体をベルトやドラムのドーブ流延面の反対側である裏面から接触させて、伝熱によりドラム或いはベルトを加熱し表面温度をコントロールする液体伝熱方法などがあるが、裏面液体伝熱方式が好ましい。流延される前の金属支持体の表面温度はドーブに用いられている溶媒の沸点以下であれば何度でもよい。しかし乾燥を促進するためには、また金属支持体上での流動性を失わせるためには、使用される溶媒の内の最も沸点の低い溶媒の沸点より $1 \sim 10$ 低い温度に設定することが好ましい。尚、流延ドーブを冷却して乾燥することなく剥ぎ取る場合はこの限りではない。

20

ドーブ膜が流延された金属支持体上の温度、金属支持体上に流延されたドーブ膜に当てる乾燥風の温度および風量を調節することによっても、セルロースアシレートフィルムの R_e 値および R_{th} 値を調整することができる。特に R_{th} 値は金属支持体上における乾燥条件の影響を大きく受ける。金属支持体の温度を高くする、またはドーブ膜に当てる乾燥風の温度を高くする、乾燥風の風量を大きくする、つまりドーブ膜に与える熱量を大きくすることにより R_{th} 値は低くなり、逆に熱量を小さくすることにより R_{th} は高くなる。特に流延直後から剥ぎ取るまでの間の前半部の乾燥が R_{th} 値に対して大きく影響を与える。

30

【0093】

（延伸処理）

本発明のセルロースアシレートフィルムは、延伸処理によりレターデーションを調整することができる。更には、積極的に幅方向に延伸する方法もあり、例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、特開平4-284211号、特開平4-298310号、および特開平11-48271号の各公報などに記載されている。これは、セルロースアシレートフィルムの面内レターデーション値を高い値とするために、製造したフィルムを延伸する。

フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施する。加熱温度は、延伸時のフィルムの見かけ上のガラス転移温度 $T_g \sim T_g + 20$ であることが好ましい。フィルムの延伸は、縦あるいは横だけの一軸延伸でもよく同時あるいは逐次2軸延伸でもよい。縦延伸は $0.1 \sim 50\%$ の延伸が行われる。好ましくは $1 \sim 10\%$ の延伸が、特に好ましくは2から5%延伸を行う。横延伸は $3 \sim 100\%$ の延伸が行われる。好ましくは $10 \sim 50\%$ の延伸が、特に好ましくは20から40%延伸を行う。フィルムの複屈折は幅方向の屈折率が長さ方向の屈折率よりも大きくなることが好ましい。従って横延伸の倍率を縦延伸の倍率よりも大きくすることが好ましい。また、延伸処理は製膜工程の途中で行ってもよいし、製膜して巻き取った原反を延伸処理しても良い。前者の場合には残留溶剂量を含んだ状態で延伸を行っても良く、残留溶剂量が $2 \sim 40\%$ で好ましく延伸することができる。

40

面内の遅相軸の幅方向に対するバラツキを小さくするために、横延伸後に緩和工程を設けることが好ましい。緩和工程では緩和前のフィルムの幅に対して緩和後のフィルムの幅

50

を 100 ~ 70 % の範囲 (緩和率 0 ~ 30 %) に調節することが好ましい。緩和工程における温度はフィルムの見かけ上のガラス転移温度 $T_g - 10 \sim T_g + 20$ であることが好ましい。また緩和工程における残留溶剂量は 2 ~ 20 % の範囲とすることが好ましい。

ここで、延伸工程におけるフィルムの見かけ上の T_g は、残留溶剤を含んだフィルムをアルミバンに封入し、示差走査熱量計 (DSC) で 25 から 150 まで 20 / 分で昇温し、吸熱曲線をもとめることにより T_g を求めた。

【 0094 】

乾燥後得られる本発明のセルロースアシレートフィルムの膜厚は、使用目的によって異なり、通常 5 から 500 μm の範囲であることが好ましく、更に 20 ~ 300 μm の範囲が好ましく、特に 30 ~ 150 μm の範囲が好ましい。また、光学用として特に VA 液晶表示装置用としては 40 ~ 110 μm であることが好ましい。フィルム厚さの調製は、所望の厚さになるように、ドープ中に含まれる固形分濃度、ダイの口金のスリット間隙、ダイからの押し出し圧力、金属支持体速度等を調節すればよい。以上のようにして得られたセルロースアシレートフィルムの幅は 0.5 ~ 3 m が好ましく、より好ましくは 0.6 ~ 2.5 m、さらに好ましくは 0.8 ~ 2.2 m である。長さは 1 ロールあたり 100 ~ 10000 m で巻き取るのが好ましく、より好ましくは 500 ~ 7000 m であり、さらに好ましくは 1000 ~ 6000 m である。巻き取る際、少なくとも片端にナーリングを付与するのが好ましく、幅は 3 mm ~ 50 mm が好ましく、より好ましくは 5 mm ~ 30 mm、高さは 0.5 ~ 500 μm が好ましく、より好ましくは 1 ~ 200 μm である。これは片押しであっても両押しであっても良い。

【 0095 】

本明細書において、 $Re(\lambda)$ 、 $Rth(\lambda)$ は各々、波長 λ における面内レターデーションおよび膜厚方向のレターデーションを表す。 $Re(\lambda)$ は KOBRA WR (王子計測機器 (株) 製) において波長 λ nm の光をフィルム法線方向に入射させて測定される。 $Rth(\lambda)$ はフィルム法線方向を入射角 0 度とし、面内の遅相軸 (KOBRA WR により判断される) を傾斜軸 (回転軸) としてフィルム法線方向に対して入射角 - 50 ° から + 50 ° まで 10 ° 毎に波長 λ nm の光を入射させて測定したレターデーション値と平均屈折率の仮定値および入力された膜厚値を基に KOBRA WR が算出する。ここで平均屈折率の仮定値は ポリマーハンドブック (JOHN WILEY & SONS, INC)、各種光学フィルムのカatalogの値を使用することができる。平均屈折率の値が既知でないものについてはアッペ屈折計で測定することができる。主な光学フィルムの平均屈折率の値を以下に例示する： セルロースアシレート (1.48)、シクロオレフィンポリマー (1.52)、ポリカーボネート (1.59)、ポリメチルメタクリレート (1.49)、ポリスチレン (1.59) である。これら平均屈折率の仮定値と膜厚を入力することで、KOBRA WR は n_x 、 n_y 、 n_z を算出する。この算出された n_x 、 n_y 、 n_z より $N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ が更に算出される。

全幅の $Re(\lambda_{590})$ 値のばらつきが ± 5 nm であることが好ましく、 ± 3 nm であることが更に好ましい。また、 $Rth(\lambda_{590})$ 値のバラツキは ± 10 nm が好ましく、 ± 5 nm であることが更に好ましい。また、長さ方向の Re 値、および Rth 値のバラツキも幅方向のバラツキの範囲内であることが好ましい。

【 0096 】

本発明のセルロースアシレートフィルムのフィルム面内の遅相軸角度のバラツキは、ロールフィルムの基準方向に対して - 2 度から + 2 度の範囲にあることが好ましく、- 1 度から + 1 度の範囲にあることがさらに好ましく、- 0.5 度から + 0.5 度の範囲にあることが最も好ましい。ここで、基準方向とは、セルロースアシレートフィルムを縦延伸する場合はロールフィルムの長手方向であり、横延伸する場合はロールフィルムの幅方向である。

【 0097 】

また、本発明のセルロースアシレートフィルムは、25 ~ 100 % RH における Re 値と 25 ~ 80 % RH における Re 値との差 $\Delta Re (= Re_{100\%RH} - Re_{80\%RH})$ が

0 ~ 10 nmであり、25 ~ 10 % RHにおけるR t h値と25 ~ 80 % RHにおけるR t h値との差 $\Delta R t h$ ($= R t h 10 \% RH - R t h 80 \% RH$)が0 ~ 30 nmであるのが、液晶表示装置の経時による色味変化を少なくする上で好ましい。

また、本発明のセルロースアシレートフィルムは、25 ~ 80 % RHにおける平衡含水率が3 . 2 %以下であるのが、液晶表示装置の経時による色味変化を少なくする上で好ましい。

含水率の測定法は、本発明のセルロースアシレートフィルム試料7 mm × 35 mmを水分測定器、試料乾燥装置 (C A - 03、V A - 05、共に三菱化学 (株)) にてカールフィッシャー法で測定する。水分量 (g) を試料質量 (g) で除して算出する。

【0098】

また、本発明のセルロースアシレートフィルムは、60 ~ 95 % RH、24 hrの透湿度 (膜厚80 μm 換算) が、400 g / m² · 24 hr以上1800 g / m² · 24 hr以下であるのが、液晶表示装置の経時による色味変化を少なくする上で好ましい。

セルロースアシレートフィルムの膜厚が厚ければ透湿度は小さくなり、膜厚が薄ければ透湿度は大きくなる。そこでどのような膜厚のサンプルでも基準を80 μm に設け換算する必要がある。膜厚の換算は、(80 μm 換算の透湿度 = 実測の透湿度 × 実測の膜厚 μm / 80 μm) として求める。

透湿度の測定法は、「高分子の物性I I」(高分子実験講座4 共立出版)の285頁 ~ 294頁：蒸気透過量の測定 (質量法、温度計法、蒸気圧法、吸着量法) に記載の方法を適用することができる。

ガラス転移温度の測定は、本発明のセルロースアシレートフィルム試料 (未延伸) 5 mm × 30 mmを、25 ~ 60 % RHで2時間以上調湿した後に動的粘弾性測定装置 (ハーフ・ロン：D V A - 225 (アイティー計測制御株式会社製)) で、つかみ間距離20 mm、昇温速度2 / 分、測定温度範囲30 ~ 200、周波数1 Hzで測定し、縦軸に対数軸で貯蔵弾性率、横軸に線形軸で温度 () をとった時に、貯蔵弾性率が固体領域からガラス転移領域へ移行する際に見受けられる貯蔵弾性率の急激な減少を固体領域で直線1を引き、ガラス転移領域で直線2を引いたときの直線1と直線2の交点を、昇温時に貯蔵弾性率が急激に減少しフィルムが軟化し始める温度であり、ガラス転移領域に移行し始める温度であるため、ガラス転移温度T g (動的粘弾性) とした。

【0099】

弾性率の測定は、本発明のセルロースアシレートフィルム試料10 mm × 150 mmを、25 ~ 60 % RHで2時間以上調湿した後、引張り試験機 (ストログラフーR2 (東洋精機製)) で、チャック間距離100 mm、温度25、延伸速度10 mm / 分で行なった。

吸湿膨張係数の測定は、25 ~ 80 % RH下に2時間以上放置したフィルムの寸法をピンゲージで測定値した値L80から25 ~ 10 % RH下に2時間以上放置したフィルムの寸法をピンゲージで測定した値L10から、次式にて求めた。

$$(L10 - L80) / (80 \% RH - 10 \% RH) \times 1000000$$

【0100】

また、本発明のセルロースアシレートフィルムは、ヘイズが0 . 01 ~ 2 %であるのが、好ましい。ここで、ヘイズは、以下のようにして測定できる。

ヘイズの測定は、本発明のセルロースアシレートフィルム試料40 mm × 80 mmを、25 ~ 60 % RHでヘイズメーター (HGM - 2DP、スガ試験機) でJIS K - 6714に従って測定する。

また、本発明のセルロースアシレートフィルムは、80 ~ 90 % RHの条件下に48時間静置した場合の質量変化が、0 ~ 5 %であるのが、好ましい。

また、本発明のセルロースアシレートフィルムは、60 ~ 95 % RHの条件下に24時間静置した場合の寸度変化および90 ~ 5 % RHの条件下に24時間静置した場合の寸度変化が、いずれも0 ~ 5 %であるのが、好ましい。

光弾性係数が、 $50 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ 以下であるのが、液晶表示装置の経

10

20

30

40

50

時による色味変化を少なくする上で好ましい。

具体的な測定方法としては、セルロースアシレートフィルム試料 $10\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ の長軸方向に対して引っ張り応力をかけ、その際のレターデーションをエリプソメーター (M150、日本分光(株)) で測定し、応力に対するレターデーションの変化量から光弾性係数を算出した。

【0101】

(偏光板)

次に、本発明に用いる偏光板について説明する。

本発明に用いる偏光板は、好ましくは、上述のセルロースアシレートフィルムを少なくとも1枚、偏光子の保護膜として用いたものである。

偏光板は、通常、偏光子およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる。そして、本発明では、少なくとも一方の保護膜として、本発明のセルロースアシレートフィルムを用いるのが好ましい。他方の保護膜は、通常のセルロースアセテートフィルムを用いてもよい。液晶セル側の保護膜と、液晶セルと反対側の保護膜の厚み、弾性率、吸湿膨張係数の関係を調整し、偏光板のカールを調節することができる。

【0102】

偏光子の偏光子には、ヨウ素系偏光子、二色性染料を用いる染料系偏光子やポリエーテル系偏光子がある。ヨウ素系偏光子および染料系偏光子は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。本発明のセルロースアシレートフィルムを偏光板保護膜として用いる場合、偏光板の作製方法は特に限定されず、一般的な方法で作製することができる。例えば、得られたセルロースアシレートフィルムをアルカリ処理し、ポリビニルアルコールフィルムを沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の両面に完全ケン化ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリ処理の代わりに特開平6-94915号、特開平6-118232号に記載されているような易接着加工を施してもよい。保護膜処理面と偏光子を貼り合わせるのに使用される接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアルコール系接着剤や、ブチルアクリレート等のビニル系ラテックス等が挙げられる。偏光板は偏光子およびその両面を保護する保護膜で構成されており、更に該偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合して構成してもよい。プロテクトフィルムおよびセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護する目的で用いられる。この場合、プロテクトフィルムは、偏光板の表面を保護する目的で貼合され、偏光板を液晶セルへ貼合する面の反対面側に用いられる。又、セパレートフィルムは液晶セルへ貼合する接着層をカバーする目的で用いられ、偏光板を液晶セルへ貼合する面側に用いられる。

【0103】

本発明のセルロースアシレートフィルムの偏光子への貼り合せ方は、図6に示すように、偏光子の透過軸と本発明のセルロースアシレートフィルム(図中のTAC1)の遅相軸を一致させるように貼り合わせるのが好ましい。

なお、偏光板クロスニコル下で作製した偏光板は、本発明のセルロースアシレートフィルムの遅相軸と偏光子の吸収軸(透過軸と直交する軸)との直交精度が 1° より大きいと、偏光板クロスニコル下での偏光度性能が低下して光抜けが生じ、液晶セルと組み合わせた場合に、十分な黒レベルやコントラストが得られない為、本発明のセルロースアシレートフィルムの遅相軸方向と偏光板の透過軸の方向とは、そのずれが 1° 以内、好ましくは 0.5° 以内であることが好ましい。

偏光板のクロスニコルにおける色相 a^* および b^* は、液晶表示装置の黒表示状態における色味を適切な範囲に設定するために、それぞれ $-1.0 \leq a^* \leq 2.0$ かつ $-1.0 \leq b^* \leq 2.0$ が好ましく、 $-0.5 \leq a^* \leq 1.5$ かつ $-0.5 \leq b^* \leq 1.5$ であることが更に好ましい。

偏光板の色相 a^* および b^* は、偏光板の可視域における分光透過率を分光光度計で測定し、測定した分光透過率に等色関数を乗じ積分することで三刺激値X、Y、Zを求め、

10

20

30

40

50

CIE 1976 L* a* b* 色空間の定義から求める。詳細は「色再現光学の基礎」(株)コロナ社)に記載がある。

具体的には分光光度計UV-3100(島津製作所(株)製)においてカラー測定モードにおいて、以下の測定条件にて透過率測定を行い偏光板色相を算出した。測定波長範囲: 780~380nm、スキャンスピード: 中速、スリット幅: 2.0nm、サンプリングピッチ: 1.0nm、光源: C光源、視野: 2°。ここで、2枚の偏光板はセル側保護膜同士を向かい合わせ、各々の透過軸が直交となるように組合せ、偏光板透過軸が分光光度計の試料室の法線方向(グレーティングの溝の方向)に対して45°となるように配置した。

【0104】

10

(表面処理)

本発明のセルロースアシレートフィルムは、場合により表面処理を行うことによって、セルロースアシレートフィルムと各機能層(例えば、下塗層およびバック層)との接着の向上を達成することができる。表面処理としては、例えばグロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、酸またはアルカリ処理を用いることができる。ここでいうグロー放電処理とは、 10^{-3} ~20 Torrの低圧ガス下でおこる低温プラズマでもよく、更にまた大気圧下でのプラズマ処理も好ましい。プラズマ励起性気体とは上記のような条件においてプラズマ励起される気体をいい、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、テトラフルオロメタンの様なフロン類およびそれらの混合物などがあげられる。これらについては、詳細が発明協会公開技報公技番号2001-1745号(2001年3月15日発行、発明協会)p.30-32に詳細に記載されている。なお、近年注目されている大気圧でのプラズマ処理は、例えば10~1000 KeV下で20~500 Kgyの照射エネルギーが用いられ、より好ましくは30~500 KeV下で20~300 Kgyの照射エネルギーが用いられる。これらの中でも特に好ましくは、アルカリ蝕化処理でありセルロースアシレートフィルムの表面処理としては極めて有効である。

20

【0105】

アルカリ蝕化処理は、セルロースアシレートフィルムを蝕化液の槽に直接浸漬する方法または蝕化液をセルロースアシレートフィルム塗布する方法で実施することが好ましい。塗布方法としては、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、バーコーティング法およびE型塗布法を挙げることができる。アルカリ蝕化処理塗布液の溶媒は、蝕化液をセルロースアシレートフィルムに対して塗布するために、濡れ性が良く、また蝕化液溶媒によってセルロースアシレートフィルム表面に凹凸を形成させずに、面状を良好なまま保つ溶媒を選択することが好ましい。具体的には、アルコール系溶媒が好ましく、イソプロピルアルコールが特に好ましい。また、界面活性剤の水溶液を溶媒として使用することもできる。アルカリ蝕化塗布液のアルカリは、上記溶媒に溶解するアルカリが好ましく、KOH、NaOHがさらに好ましい。蝕化塗布液のpHは10以上が好ましく、12以上がさらに好ましい。アルカリ蝕化時の反応条件は、室温で1秒以上5分以下が好ましく、5秒以上5分以下がさらに好ましく、20秒以上3分以下が特に好ましい。アルカリ蝕化反応後、蝕化液塗布面を水洗あるいは酸で洗浄した

30

40

【0106】

また、本発明に用いる偏光板は、偏光板の他方の側の保護膜の表面にハードコート層、防眩層、反射防止層の少なくとも一層を設けたものであるのが好ましい。すなわち、図7に示すように偏光板の液晶表示装置への使用時において液晶セルと反対側に配置される保護膜(TAC2)には反射防止層などの機能性膜を設けることが好ましく、かかる機能性膜としてハードコート層、防眩層、反射防止層の少なくとも一層を設けるのが好ましい。なお、各層はそれぞれ別個の層として設ける必要はなく、例えば、防眩層を、反射防止層やハードコート層にその機能を持たせることにより反射防止層を反射防止層および防眩層として機能させることにより設けても良い。

50

【0107】

(反射防止層)

本発明では、保護膜上に少なくとも光散乱層と低屈折率層がこの順で積層されてなる反射防止層又は保護膜上に中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層がこの順で積層した反射防止層が好適に用いられる。以下にそれらの好ましい例を記載する。前者の構成では一般的に鏡面反射率は1%と以上となりLow Reflection (LR) フィルムと呼ばれる。後者の構成では鏡面反射率0.5%以下を実現するものが可能となりAnti Reflection (AR) フィルムと呼ばれる。

【0108】

保護膜上に光散乱層と低屈折率層を設けた反射防止層 (LR フィルム) の好ましい例について述べる。 10

光散乱層には、マット粒子が分散されているのが好ましく、光散乱層のマット粒子以外の部分の素材の屈折率は1.50~2.00の範囲にあることが好ましく、低屈折率層の屈折率は1.20~1.49の範囲にあることが好ましい。本発明において光散乱層は、防眩性とハードコート性を兼ね備えており、1層でもよいし、複数層、例えば2層~4層で構成されていてもよい。

【0109】

反射防止層は、その表面凹凸形状として、中心線平均粗さRaが0.08~0.40 μ m、10点平均粗さRzがRaの10倍以下、平均山谷距離Smが1~100 μ m、凹凸最深部からの凸部高さの標準偏差が0.5 μ m以下、中心線を基準とした平均山谷距離Smの標準偏差が20 μ m以下、傾斜角0~5度の面が10%以上となるように設計することで、十分な防眩性と目視での均一なマット感が達成され、好ましい。また、C光源下での反射光の色味がa*値-2~2、b*値-3~3、380nm~780nmの範囲内での反射率の最小値と最大値の比0.5~0.99であることで、反射光の色味がニュートラルとなり、好ましい。またC光源下での透過光のb*値が0~3とすることで、表示装置に適用した際の白表示の黄色味が低減され、好ましい。また、面光源上と本発明の反射防止フィルムの間に120 μ m x 40 μ mの格子を挿入してフィルム上で輝度分布を測定した際の輝度分布の標準偏差が20以下であると、高精細パネルに本発明のフィルムを適用したときのギラツキが低減され、好ましい。 20

【0110】

本発明で用いることができる反射防止層は、その光学特性として、鏡面反射率2.5%以下、透過率90%以上、60度光沢度70%以下とすることで、外光の反射を抑制でき、視認性が向上するため好ましい。特に鏡面反射率は1%以下がより好ましく、0.5%以下であることが最も好ましい。ヘイズ20%~50%、内部ヘイズ/全ヘイズ値の比が0.3~1、光散乱層までのヘイズ値から低屈折率層を形成後のヘイズ値の低下が15%以内、くし幅0.5mmにおける透過像鮮明度20%~50%、垂直透過光/垂直から2度傾斜方向の透過率比が1.5~5.0とすることで、高精細LCDパネル上でのギラツキ防止、文字等のボケの低減が達成され、好ましい。 30

【0111】

(低屈折率層)

本発明で用いることができる低屈折率層の屈折率は、好ましくは1.20~1.49であり、更に好ましくは1.30~1.44の範囲にある。さらに、低屈折率層は下記数式(XVII)を満たすことが低反射率化の点で好ましい。 40

$$\text{数式 (XVII)} : (m/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m/4) \times 1.3$$

式中、mは正の奇数であり、n₁は低屈折率層の屈折率であり、そして、d₁は低屈折率層の膜厚(nm)である。また、 λ は波長であり、500~550nmの範囲の値である。

【0112】

低屈折率層を形成する素材について以下に説明する。

低屈折率層は、低屈折率バインダーとして、含フッ素ポリマーを含むことが好ましい。 50

フッ素ポリマーとしては動摩擦係数 0.03 ~ 0.20、水に対する接触角 90 ~ 120°、純水の滑落角が 70° 以下の熱または電離放射線により架橋する含フッ素ポリマーが好ましい。本発明の偏光板を画像表示装置に装着した時、市販の接着テープとの剥離力が低いほどシールやメモを貼り付けた後に剥がれ易くなり好ましく、引張り試験機で測定した場合に 500 gf 以下が好ましく、300 gf 以下がより好ましく、100 gf 以下が最も好ましい。また、微小硬度計で測定した表面硬度が高いほど、傷がつき難く、0.3 GPa 以上が好ましく、0.5 GPa 以上がより好ましい。

【0113】

低屈折率層に用いられる含フッ素ポリマーとしてはパーフルオロアルキル基含有シラン化合物（例えば（ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル）トリエトキシシラン）の加水分解物、脱水縮合物の他、含フッ素モノマー単位と架橋反応性付与のための構成単位を構成成分とする含フッ素共重合体が挙げられる。

10

【0114】

含フッ素モノマーの具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール等）、（メタ）アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類（例えばビスコート 6 FM（大阪有機化学製）や M-2020（ダイキン製）等）、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等が挙げられるが、好ましくはパーフルオロオレフィン類であり、屈折率、溶解性、透明性、入手性等の観点から特に好ましくはヘキサフルオロプロピレンである。

20

【0115】

架橋反応性付与のための構成単位としては、グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルビニルエーテルのように分子内にあらかじめ自己架橋性官能基を有するモノマーの重合によって得られる構成単位、カルボキシル基やヒドロキシ基、アミノ基、スルホ基等を有するモノマー（例えば（メタ）アクリル酸、メチロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアクリレート、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、マレイン酸、クロトン酸等）の重合によって得られる構成単位、これらの構成単位に高分子反応によって（メタ）アクリルロイル基等の架橋反応性基を導入した構成単位（例えばヒドロキシ基に対してアクリル酸クロリドを作用させる等の手法で導入できる）が挙げられる。

30

【0116】

また上記含フッ素モノマー単位、架橋反応性付与のための構成単位以外に溶剤への溶解性、皮膜の透明性等の観点から適宜フッ素原子を含有しないモノマーを共重合することもできる。併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えばオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレン誘導体（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド類（N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

40

【0117】

上記のポリマーに対しては特開平 10-25388 号および特開平 10-147739 号各公報に記載のごとく適宜硬化剤を併用しても良い。

【0118】

（光散乱層）

光散乱層は、表面散乱および内部散乱の少なくともいずれかによる光拡散性と、フィル

50

ムの耐擦傷性を向上するためのハードコート性をフィルムに付与する目的で形成される。従って、ハードコート性を付与するためのバインダー、光拡散性を付与するためのマット粒子、および必要に応じて高屈折率化、架橋収縮防止、高強度化のための無機フィラーを含んで形成される。また、このような光散乱層を設けることにより、該光散乱層が防眩層としても機能し、偏光板が防眩層を有することになる。

【0119】

光散乱層の膜厚は、ハードコート性を付与する目的で、1～10 μmが好ましく、1.2～6 μmがより好ましい。薄すぎるとハード性が不足し、厚すぎるとカールや脆性が悪化して加工適性が不足となる。

【0120】

光散乱層のバインダーとしては、飽和炭化水素鎖またはポリエーテル鎖を主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素鎖を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。また、バインダーポリマーは架橋構造を有することが好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有するバインダーポリマーとしては、エチレン性不飽和モノマーの重合体が好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有し、かつ架橋構造を有するバインダーポリマーとしては、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの(共)重合体が好ましい。バインダーポリマーを高屈折率にするには、このモノマーの構造中に芳香族環や、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄原子、リン原子、および窒素原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含むものを選択することもできる。

10

【0121】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル(例、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート)、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,2,3-シクロヘキサントトラメタアクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート)、上記のエチレンオキサイド変性体、ビニルベンゼンおよびその誘導体(例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン)、ビニルスルホン(例、ジビニルスルホン)、アクリルアミド(例、メチレンビスアクリルアミド)およびメタクリルアミドが挙げられる。上記モノマーは2種以上併用してもよい。

20

【0122】

高屈折率モノマーの具体例としては、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が挙げられる。これらのモノマーも2種以上併用してもよい。

30

【0123】

これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合は、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

40

従って、エチレン性不飽和基を有するモノマー、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤、マット粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を保護膜上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して反射防止膜を形成することができる。これらの光ラジカル開始剤等は公知のものを使用することができる。

【0124】

ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合体が好ましい。多官能エポキシ化合物の開環重合は、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

50

従って、多官能エポキシ化合物、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤、マット粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を保護膜上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して反射防止膜を形成することができる。

【0125】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりにまたはそれに加えて、架橋性官能基を有するモノマーを用いてポリマー中に架橋性官能基を導入し、この架橋性官能基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。

架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。

これら架橋性官能基を有するバインダーポリマーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

【0126】

光散乱層には、防眩性付与の目的で、フィラー粒子より大きく、平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1.5 \sim 7.0 \mu\text{m}$ のマット粒子、例えば無機化合物の粒子または樹脂粒子が含有される。

上記マット粒子の具体例としては、例えばシリカ粒子、 TiO_2 粒子等の無機化合物の粒子；アクリル粒子、架橋アクリル粒子、ポリスチレン粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子等の樹脂粒子が好ましく挙げられる。なかでも架橋スチレン粒子、架橋アクリル粒子、架橋アクリルスチレン粒子、シリカ粒子が好ましい。マット粒子の形状は、球状あるいは不定形のいずれも使用できる。

【0127】

また、粒子径の異なる2種以上のマット粒子を併用して用いてもよい。より大きな粒子径のマット粒子で防眩性を付与し、より小さな粒子径のマット粒子で別の光学特性を付与することが可能である。

【0128】

さらに、上記マット粒子の粒子径分布としては単分散であることが最も好ましく、各粒子の粒子径は、それぞれ同一に近ければ近いほど良い。例えば平均粒子径よりも20%以上粒子径が大きな粒子を粗大粒子と規定した場合には、この粗大粒子の割合は全粒子数の1%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1%以下であり、さらに好ましくは0.01%以下である。このような粒子径分布を持つマット粒子は通常の合成反応後に、分級によって得られ、分級の回数を上げることやその程度を強くすることにより、より好ましい分布のマット剤を得ることができる。

【0129】

上記マット粒子は、形成された光散乱層のマット粒子量が好ましくは $10 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $100 \sim 700 \text{ mg/m}^2$ となるように光散乱層に含有される。

マット粒子の粒度分布はコールターカウンター法により測定し、測定された分布を粒子数分布に換算する。

【0130】

光散乱層には、層の屈折率を高めるために、上記のマット粒子に加えて、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなり、平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.06 \mu\text{m}$ 以下である無機フィラーが含有されることが好ましい。また逆に、マット粒子との屈折率差を大きくするために、高屈折率マット粒子を用いた光

10

20

30

40

50

散乱層では層の屈折率を低目に保つためにケイ素の酸化物を用いることも好ましい。好ましい粒径は前述の無機フィラーと同じである。

光散乱層に用いられる無機フィラーの具体例としては、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、ITOと SiO_2 等が挙げられる。 TiO_2 および ZrO_2 が高屈折率化の点で特に好ましい。該無機フィラーは表面をシランカップリング処理又はチタンカップリング処理されることも好ましく、フィラー表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。

これらの無機フィラーの添加量は、光散乱層の全質量の10～90%であることが好ましく、より好ましくは20～80%であり、特に好ましくは30～75%である。

なお、このようなフィラーは、粒径が光の波長よりも十分小さいために散乱が生じず、10
バインダーポリマーに該フィラーが分散した分散体は光学的に均一な物質として振舞う。

【0131】

光散乱層のバインダーおよび無機フィラーの混合物のバルクの屈折率は、1.50～2.00であることが好ましく、より好ましくは1.51～1.80である。屈折率を上記範囲とするには、バインダーおよび無機フィラーの種類および量割合を適宜選択すればよい。どのように選択するかは、予め実験的に容易に知ることができる。

【0132】

光散乱層は、特に塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状均一性を確保するために、フッ素系、シリコン系の何れかの界面活性剤、あるいはその両者を光散乱層形成用の塗布組成物中に含有する。特にフッ素系の界面活性剤は、より少ない添加量において、本発明の20
反射防止フィルムの塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状故障を改良する効果が現れるため、好ましく用いられる。面状均一性を高めつつ、高速塗布適性を持たせることにより生産性を高めることが目的である。

【0133】

次に保護膜上に中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層がこの順で積層された反射防止層(ARフィルム)について述べる。

保護膜上に少なくとも中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層(最外層)の順序の層構成から成る反射防止層は、以下の関係を満足する屈折率を有する様に設計される。

高屈折率層の屈折率>中屈折率層の屈折率>保護膜の屈折率>低屈折率層の屈折率

また、保護膜と中屈折率層の間に、ハードコート層を設けてもよい。更には、中屈折率30
ハードコート層、高屈折率層および低屈折率層からなってもよい。

例えば、特開平8-122504号公報、同8-110401号公報、同10-300902号公報、特開2002-243906号公報、特開2000-111706号公報等に記載の反射防止層が挙げられる。

また、各層に他の機能を付与させてもよく、例えば、防汚性の低屈折率層、帯電防止性の高屈折率層としたもの(例、特開平10-206603号公報、特開2002-243906号公報等)等が挙げられる。

反射防止層のヘイズは、5%以下あることが好ましく、3%以下がさらに好ましい。また、膜の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。40

【0134】

(高屈折率層および中屈折率層)

反射防止膜の高い屈折率を有する層は、平均粒径100nm以下の高屈折率の無機化合物微粒子およびマトリックスバインダーを少なくとも含有する硬化膜から成る。

高屈折率の無機化合物微粒子としては、屈折率1.65以上の無機化合物が挙げられ、好ましくは屈折率1.9以上のものが挙げられる。例えば、Ti、Zn、Sb、Sn、Zr、Ce、Ta、La、In等の酸化物、これらの金属原子を含む複合酸化物等が挙げられる。

このような微粒子とするには、粒子表面が表面処理剤で処理されること(例えば、シランカップリング剤等：特開平11-295503号公報、同11-153703号公報、50

特開 2 0 0 0 - 9 9 0 8、アニオン性化合物或は有機金属カップリング剤：特開 2 0 0 1 - 3 1 0 4 3 2 号公報等）、高屈折率粒子をコアとしたコアシェル構造とすること（：特開 2 0 0 1 - 1 6 6 1 0 4 等）、特定の分散剤併用（例、特開平 1 1 - 1 5 3 7 0 3 号公報、米国特許番号 6 2 1 0 8 5 8 B 1 号明細書、特開 2 0 0 2 - 2 7 7 6 0 6 9 号公報等）等挙げられる。

マトリックスを形成する材料としては、従来公知の熱可塑性樹脂、硬化性樹脂皮膜等が挙げられる。

更に好ましい材料としては、ラジカル重合性およびカチオン重合性の少なくともいずれかの重合性基を 2 個以上有する多官能性化合物含有組成物、加水分解性基を含有する有機金属化合物を含有する組成物、およびその部分縮合体を含有する組成物から選ばれる少なくとも 1 種の組成物が挙げられる。 10

例えば、特開 2 0 0 0 - 4 7 0 0 4 号公報、同 2 0 0 1 - 3 1 5 2 4 2 号公報、同 2 0 0 1 - 3 1 8 7 1 号公報、同 2 0 0 1 - 2 9 6 4 0 1 号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【 0 1 3 5 】

また、金属アルコキドの加水分解縮合物から得られるコロイド状金属酸化物と金属アルコキド組成物から得られる硬化性膜も好ましい。例えば、特開 2 0 0 1 - 2 9 3 8 1 8 号公報等に記載されている。

高屈折率層の屈折率は、1 . 7 0 ~ 2 . 2 0 であることが好ましい。高屈折率層の厚さは、5 n m ~ 1 0 μ m であることが好ましく、1 0 n m ~ 1 μ m であることがさらに好ましい。 20

中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1 . 5 0 ~ 1 . 7 0 であることが好ましい。また、厚さは 5 n m ~ 1 0 μ m であることが好ましく、1 0 n m ~ 1 μ m であることがさらに好ましい。

【 0 1 3 6 】

(低屈折率層)

低屈折率層は、高屈折率層の上に順次積層して成る。低屈折率層の屈折率は 1 . 2 0 ~ 1 . 5 5 であることが好ましい。より好ましくは 1 . 3 0 ~ 1 . 5 0 である。

低屈折率層は、耐擦傷性、防汚性を有する最外層として構築することが好ましい。耐擦傷性を大きく向上させる手段として表面への滑り性付与が有効で、従来公知のシリコーンの導入、フッ素の導入等から成る薄膜層の手段を適用できる。 30

また、含フッ素化合物はフッ素原子を 3 5 ~ 8 0 質量%の範囲で含む架橋性若しくは重合性の官能基を含む化合物が好ましい。

例えば、特開平 9 - 2 2 2 5 0 3 号公報明細書段落番号 [0 0 1 8] ~ [0 0 2 6]、同 1 1 - 3 8 2 0 2 号公報明細書段落番号 [0 0 1 9] ~ [0 0 3 0]、特開 2 0 0 1 - 4 0 2 8 4 号公報明細書段落番号 [0 0 2 7] ~ [0 0 2 8]、特開 2 0 0 0 - 2 8 4 1 0 2 号公報等に記載の化合物が挙げられる。

含フッ素化合物の屈折率は 1 . 3 5 ~ 1 . 5 0 であることが好ましい。より好ましくは 1 . 3 6 ~ 1 . 4 7 である。 40

【 0 1 3 7 】

シリコーン化合物としてはポリシロキサン構造を有する化合物であり、高分子鎖中に硬化性官能基あるいは重合性官能基を含有して、膜中で橋かけ構造を有するものが好ましい。例えば、反応性シリコーン（例、サイラプレーン（チッソ（株）製等）、両末端にシラノール基含有のポリシロキサン（特開平 1 1 - 2 5 8 4 0 3 号公報等）等が挙げられる。

架橋又は重合性基を有する含フッ素ポリマーおよびシロキサンポリマーの少なくともいずれかの架橋又は重合反応は、重合開始剤、増感剤等を含有する最外層を形成するための塗布組成物を塗布と同時にまたは塗布後に光照射や加熱することにより低屈折率層を形成することが好ましい。

又、シランカップリング剤等の有機金属化合物と特定のフッ素含有炭化水素基含有のシ 50

ランカップリング剤とを触媒共存下に縮合反応で硬化するゾルゲル硬化膜も好ましい。

例えば、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物またはその部分加水分解縮合物（特開昭58-142958号公報、同58-147483号公報、同58-147484号公報、特開平9-157582号公報、同11-106704号公報記載等記載の化合物）、フッ素含有鎖基であるポリ「パーフルオロアルキルエーテル」基を含有するシリル化合物（特開2000-117902号公報、同2001-48590号公報、同2002-53804号公報記載の化合物等）等が挙げられる。

【0138】

低屈折率層は、上記以外の添加剤として充填剤（例えば、二酸化珪素（シリカ）、含フッ素粒子（フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム）等の一次粒子平均径が1～150nmの低屈折率無機化合物、特開平11-3820号公報の段落番号[0020]～[0038]に記載の有機微粒子等）、シランカップリング剤、滑り剤、界面活性剤等を含有することができる。

10

低屈折率層が最外層の下層に位置する場合、低屈折率層は気相法（真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等）により形成されても良い。安価に製造できる点で、塗布法が好ましい。

低屈折率層の膜厚は、30～200nmであることが好ましく、50～150nmであることがさらに好ましく、60～120nmであることが最も好ましい。

【0139】

（ハードコート層）

20

ハードコート層は、反射防止層を設けた保護膜に物理強度を付与するために、保護膜の表面に設ける。特に、透明支持体と前記高屈折率層の間に設けることが好ましい。ハードコート層は、光および/又は熱の硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成されることが好ましい。硬化性化合物における硬化性官能基としては、光重合性官能基が好ましい。又加水分解性官能基含有の有機金属化合物や有機アルコキシシリル化合物も好ましい。

これらの化合物の具体例としては、高屈折率層で例示したと同様のものが挙げられる。ハードコート層の具体的な構成組成物としては、例えば、特開2002-144913号公報、同2000-9908号公報、WO00/46617号公報等記載のものが挙げられる。

30

高屈折率層はハードコート層を兼ねることができる。このような場合、高屈折率層で記載した手法を用いて微粒子を微細に分散してハードコート層に含有させて形成することが好ましい。

ハードコート層は、平均粒径0.2～10μmの粒子を含有させて防眩機能（アンチグレア機能）を付与した防眩層を兼ねることもできる。

ハードコート層の膜厚は、用途により適切に設計することができる。ハードコート層の膜厚は、0.2～10μmであることが好ましく、より好ましくは0.5～7μmである。

ハードコート層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。又、JIS K5400に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

40

【0140】

（反射防止層の他の層）

さらに、前方散乱層、プライマー層、帯電防止層、下塗り層や保護層等を設けてもよい。

【0141】

（帯電防止層）

帯電防止層を設ける場合には体積抵抗率が 10^{-8} （ Ωcm^{-3} ）以下の導電性を付与することが好ましい。吸湿性物質や水溶性無機塩、ある種の界面活性剤、カチオンポリマ

50

一、アニオンポリマー、コロイダルシリカ等の使用により 10^{-8} ($\Omega \text{ cm}^{-3}$) の体積抵抗率の付与は可能であるが、温湿度依存性が大きく、低湿では十分な導電性を確保できない問題がある。そのため、導電性層素材としては金属酸化物が好ましい。金属酸化物には着色しているものがあるが、これらの金属酸化物を導電性層素材として用いるとフィルム全体が着色してしまい好ましくない。着色のない金属酸化物を形成する金属として Zn , Ti , Al , In , Si , Mg , Ba , Mo , W , 又は V をあげることができ、これらを主成分とした金属酸化物を用いることが好ましい。具体的な例としては、 ZnO , TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3 , SiO_2 , MgO , BaO , MoO_3 , V_2O_5 等、あるいはこれらの複合酸化物がよく、特に ZnO , TiO_2 , および SnO_2 が好ましい。異種原子を含む例としては、例えば ZnO に対しては Al , In 等の添加物、 SnO_2 に対しては Sb , Nb , ハロゲン元素等の添加、また TiO_2 に対しては Nb , Ta 等の添加が効果的である。更にまた、特公昭 59-6235 号公報に記載の如く、他の結晶性金属粒子あるいは繊維状物（例えば酸化チタン）に上記の金属酸化物を付着させた素材を使用しても良い。尚、体積抵抗値と表面抵抗値は別の物性値であり単純に比較することはできないが、体積抵抗値で 10^{-8} ($\Omega \text{ cm}^{-3}$) 以下の導電性を確保するためには、該導電層が概ね 10^{-10} ($\Omega / \square$) 以下の表面抵抗値を有していればよく更に好ましくは 10^{-8} ($\Omega / \square$) である。導電層の表面抵抗値は帯電防止層を最表層としたときの値として測定されることが必要であり、積層フィルムを形成する途中の段階で測定することができる。

【0142】

20

(液晶表示装置)

本発明の液晶表示装置は、本発明の偏光板を少なくとも 1 枚用いた液晶表示装置（第 1 形態）、本発明の偏光板のいずれかをセル上下に 1 枚ずつ用いた VA モード、OCB モードおよび TN モード液晶表示装置（第 2 形態）、および本発明の偏光板のいずれか 1 枚をバックライト側にのみ用いた VA モード液晶表示装置（第 3 形態）である。

すなわち、本発明のセルロースアシレートフィルムは光学補償シートとして有利に用いられる。また、本発明のセルロースアシレートフィルムを用いた偏光板は、液晶表示装置に有利に用いられる。本発明のセルロースアシレートフィルムは、様々な表示モードの液晶セルに用いることができる。TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、FLC (Ferroelectric Liquid Crystal)、AFLC (Anti-ferroelectric Liquid Crystal)、OCB (Optically Compensatory Bend)、STN (Super Twisted Nematic)、VA (Vertically Aligned) および HAN (Hybrid Aligned Nematic) のような様々な表示モードが提案されている。このうち、VA モードまたは OCB モードに好ましく用いることができる。

【0143】

VA モードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。

VA モードの液晶セルには、(1) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義の VA モードの液晶セル（特開平 2-176625 号公報記載）に加えて、(2) 視野角拡大のため、VA モードをマルチドメイン化した (MVA モードの) 液晶セル (SID97、Digest of tech. Papers (予稿集) 28 (1997) 845 記載)、(3) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード (n-ASM モード、CPA モード) の液晶セル（日本液晶討論会の予稿集 58~59 (1998) 記載）および (4) SURVAIVAL モードの液晶セル (LCD インターナショナル 98 で発表) が含まれる。

VA モードの液晶表示装置としては、図 8 に示すように、液晶セル (VA モードセル) およびその両側に配置された二枚の偏光板 (TAC1、偏光子および TAC2 からなる偏

50

光板)からなるものが挙げられる。液晶セルは、特に図示しないが二枚の電極基板の間に液晶を担持している。

【0144】

本発明の透過型液晶表示装置の一つの態様では、本発明のセルロースアシレートフィルムを光学補償シートとして用い、液晶セルと一方の偏光板との間に、一枚配置するか、あるいは液晶セルと双方の偏光板との間に二枚配置する。光学補償シートを一枚配置する場合には、図8のTAC1のうちいづれかを市販のセルロースアシレートフィルムに置き換えることができる。

本発明の透過型液晶表示装置の別の態様では、液晶セルと偏光子との間に配置される偏光板の保護膜として、本発明のセルロースアシレートフィルムが用いられる。一方の偏光板の(液晶セルと偏光子との間の)保護膜のみに上記のセルロースアシレートフィルムを用いてもよいし、あるいは双方の偏光板の(液晶セルと偏光子との間の)二枚の保護膜に、上記のセルロースアシレートフィルムを用いてもよい。液晶セルへの貼り合わせは、本発明のセルロースアシレートフィルム(TAC1)をVAセル側にすることが好ましい。一方の偏光板の(液晶セルと偏光子との間の)保護膜のみに上記のセルロースアシレートフィルムを用いた場合、これが、上側偏光板(観察側)、下側偏光板(バックライト側)のどちら側でもよく、機能的には何ら問題がない。ただし、上側偏光板として使用すると機能性膜を観察側(上側)に設ける必要性があり生産得率が下がる可能性があるため、下側偏光板として使用する場合が高いと考えられ、より好ましい実施形態であると考えられる。

そして、図8の光源側および観察者側の両方を本発明の偏光板で形成したものが第2形態の液晶表示装置であり、光源側のみを本発明の偏光板で形成したものが第3形態の液晶表示装置である。

図8の保護膜(TAC2)は、市販のセルロースアシレートフィルムでも良く、本発明のセルロースアシレートフィルムより薄いことが好ましい。たとえば、40~80 μ mが好ましく、市販のKC4UX2M(コニカオプト株式会社製40 μ m)、KC5UX(コニカオプト株式会社製60 μ m)、TD80(富士写真フイルム製80 μ m)等が挙げられるが、これらに限定されない。

【実施例】

【0145】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明は下記例に限定されない。

【0146】

[実施例1：バンド流延機によるセルロースアシレートフィルムの製膜(フィルム1~7)]

(1) セルロースアシレート

表1に記載のアシル基の種類、置換度の異なるセルロースアシレートを調製した。これは、触媒として硫酸(セルロース100質量部に対し7.8質量部)を添加し、アシル置換基の原料となるカルボン酸を添加し40でアシル化反応を行った。この時、カルボン酸の種類、量を調整することでアシル基の種類、置換度を調整した。またアシル化後の40で熟成を行った。さらにこのセルロースアシレートの低分子量成分をアセトンで洗浄し除去した。なお、表中CABとは、セルロースアセテートブチレート(アシル基がアセチル基(Ac)とブチリル基(Bu)からなるセルロースエステル誘導体)の略称であり、CAPとは、セルロースアセテートプロピオネート(アシル基がアセチル基とプロピオニル基(Pr)からなるセルロースエステル誘導体)の略称であり、CTAとは、セルローストリアセテート(アシル基がアセチル基のみからなるセルロースエステル誘導体)を意味する。

(2) 溶解

表1に記載のセルロースアシレート、可塑剤(TPP：トリフェニルフォスフェート、BDP：ビフェニルジフェニルフォスフェート)、紫外線吸収剤(UV1：2(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)、UV2

10

20

30

40

50

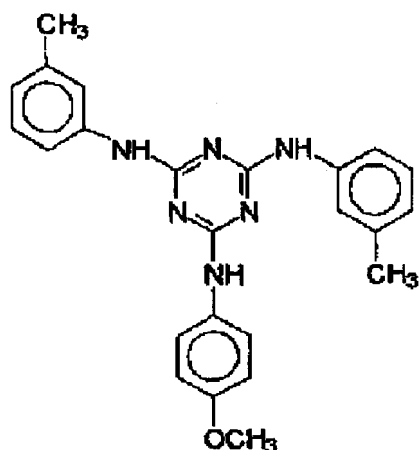
： 2 (2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - アミルフェニル) - 5 - クロルベンゾトリアゾール)、下記レターデーション発現剤 (1)、下記レターデーション発現剤 (2) を次の混合溶剤、ジクロロメタン / メタノール (8 7 / 1 3 質量部) に綿の質量濃度が 1 5 質量 % となるように攪拌しながら投入して加熱攪拌し溶解させた。このとき、同時にセルロースアシレート 1 0 0 質量部に対して微粒子であるマツト剤 (A E R O S I L R 9 7 2 、日本エアロジル (株) 製) 0 . 0 5 質量部、下記染料 (1) を 0 . 0 0 0 9 質量部を投入し、加熱しながら攪拌させた。表 1 の添加剤量は綿質量 1 0 0 に対する添加剤の質量である。

【 0 1 4 7 】

【 化 3 】

10

レターデーション発現剤 (1)



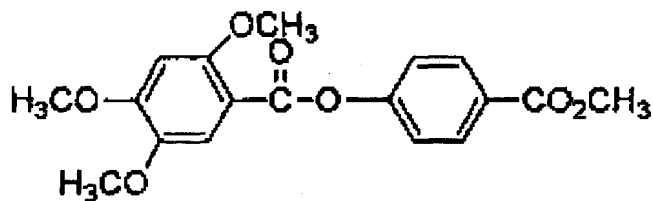
20

【 0 1 4 8 】

【 化 4 】

レターデーション発現剤 (2)

30

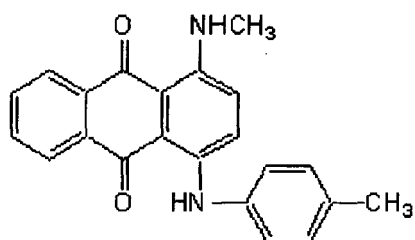


【 0 1 4 9 】

【 化 5 】

染料 (1)

40



50

【 0 1 5 0 】

(流延)

上述のドープをバンド流延機を用いて流延した。残留溶剂量が 25 から 35 質量%でバンドから剥ぎ取ったフィルムを、延伸温度が約 $T_g - 5 \sim T_g + 5$ の範囲の条件で、剥ぎ取りからテンターまでに区間で 0.5 から 5% の延伸倍率 (表 1 参照) で縦方向に延伸し、ついでテンターを用いて 0% ~ 30% の延伸倍率 (表 1 参照) で幅方向に延伸し、横延伸直後に 0 ~ 10% の倍率で幅方向に収縮させた後にフィルムをテンターから離脱し、セルロースアシレートフィルムを製膜した。巻取り部前で両端部を切り落とし幅 2000 mm とし、長さ 4000 m のロールフィルムとして巻き取った。表 1 に、延伸倍率を示してある。作製したセルロースアシレートフィルム (光学補償シート) について、25 60% RH で波長 480 nm、550 nm、590 nm、630 nm における R_e レターデーション値および R_{th} レターデーション値を測定した。ここで結果は表 1 に記した。本発明のフィルムにおいては平均屈折率を 1.48 として $R_{th}(\lambda)$ を算出した。

【 0 1 5 1 】

本実施例で得られたフィルムのヘイズは、全て 0.1 ~ 0.9、マット剤の 2 次平均粒子径が $1.0 \mu m$ 以下であり、80 90% RH の条件下に 48 時間静置した場合の質量変化は 0 ~ 3% であった。また、60 95% RH および 90 5% RH の条件下に 24 時間静置した場合の寸度変化は 0 ~ 4.5% であった。さらに、どのサンプルも光弾性係数は $50 \times 10^{-13} cm^2 / dyne$ 以下であった。

【 0 1 5 2 】

[実施例 2 : ドラム流延機によるセルロースアシレートフィルムの製膜 (フィルム 8)]

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、30 に加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

【 0 1 5 3 】

(セルロースアセテート溶液の組成)

(質量部)	内層	外層
セルロースアセテート (酢化度 60.9%)	100	100
トリフェニルホスフェート (可塑剤)	7.8	7.8
ビフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)	3.9	3.9
メチレンクロリド (第 1 溶媒)	293	314
メタノール (第 2 溶媒)	71	76
1-ブタノール (第 3 溶媒)	1.5	1.6
シリカ微粒子	0	0.8
“AEROSIL R972” {日本アエロジル (株) 製}		
レターデーション発現剤 (3)	1.4	0

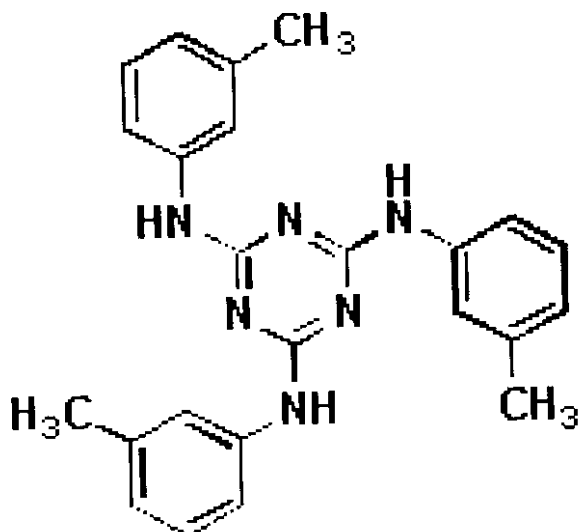
上記セルロースアセテートの置換度は次の通りであった。

A 置換度 2.87、B 置換度 0、全置換度 $A + B$ 2.87、6 位置換度 0.907、6 位置換度 / 全置換度 0.316。

【 0 1 5 4 】

【化 6】

レターデーション発現剤 (3)



10

20

【0155】

得られた内層用ドーブおよび外層用ドーブを、三層共流延ダイを用いて0 に冷却したドラム上に流延した。残留溶媒量が70質量%のフィルムをドラムから剥ぎ取り、両端をピンテナーにて固定して搬送方向のドロー比を110% (延伸倍率10%) として搬送しながら80 で乾燥させ、残留溶媒量が10質量%となったところで110 で乾燥させた。その後140 の温度で30分乾燥し、巻取り部前で両端部を切り落とし幅2000mmとし、長さ4000mのロールフィルムとして巻き取った。このようにして残留溶媒が0.3質量%のフィルム8 (外層: 3 μ m、内層: 74 μ m、外層: 3 μ m) を作製した。作製したセルロースアシレートフィルム (光学補償シート) について、25 60 %RHで波長480nm、550nm、590nm、630nmにおけるR e レターデーション値およびR t h レターデーション値を測定した。ここで結果は表1に記した。本発明のフィルムにおいては平均屈折率を1.48としてR t h (λ) を算出した。

30

【0156】

また実施例2で得られたフィルムのヘイズは0.3、マット剤の2次平均粒子径が1.0 μ m以下であり、80 、90 %RHの条件下に48時間静置した場合の質量変化は0.5質量%であった。また60 、95 %RHおよび90 、5 %RHの条件下に24時間静置した場合の寸度変化は0.1%以内であった。さらに光弾性係数は $1.3 \times 10^{-1} \text{ }^3 \text{ cm}^2 / \text{ dyne}$ であった。

【0157】

[実施例3 : 反射防止機能付き保護膜 (保護膜1) の作製]
(光散乱層用塗布液の調製)

40

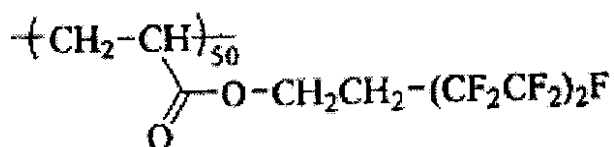
ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物 (PETA、日本化薬 (株) 製) 50g をトルエン38.5g で希釈した。更に、重合開始剤 (イルガキュア184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製) を2g 添加し、混合攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.51であった。

さらにこの溶液にポリトロン分散機にて10000rpmで20分分散した平均粒径3.5 μ mの架橋ポリスチレン粒子 (屈折率1.60、SX-350、綜研化学 (株) 製) の30%トルエン分散液を1.7g および平均粒径3.5 μ mの架橋アクリル-スチレン粒子 (屈折率1.55、綜研化学 (株) 製) の30%トルエン分散液を13.3g 加え、

50

【化 7】

フッ素系表面改質剤 (F P - 1)



10

(低屈折率層用塗布液の調製)

20

30

(反射防止層付き透明保護膜の作製)

40

該機能層（光散乱層）を塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出してその光散乱層側に、該調製した低屈折率層用塗布液を線数180本/インチ、深度40μmのグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度15m/分の条件で塗布し、120で150秒乾燥の後、更に140で8分乾燥させてから窒素パージ下で240W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量900mJ/cm²の紫外線を照射し、厚さ100nmの低屈折率層を形成し、巻き取り、反射防止機能付き保護膜（保護膜1）を作製した。

50

[実施例 4]

(偏光板の作製)

厚さ 80 μm のポリビニルアルコール (P V A) フィルムを、ヨウ化カリウム濃度 2 質量 % のヨウ化カリウム水溶液中に 30 で 60 秒浸漬して染色し、次いでホウ酸濃度 4 質量 % 濃度のホウ酸水溶液中に 60 秒浸漬している間に元の長さの 5 倍に縦延伸した後、50 で 4 分間乾燥させて、厚さ 20 μm の偏光子 A を得た。

また、厚さ 80 μm のポリビニルアルコール (P V A) フィルムを、ヨウ化カリウム濃度 12 質量 % のヨウ化カリウム水溶液中に 30 で 60 秒浸漬して染色し、次いでホウ酸濃度 4 質量 % 濃度のホウ酸水溶液中に 60 秒浸漬している間に元の長さの 5 倍に縦延伸した後、50 で 4 分間乾燥させて、厚さ 20 μm の偏光子 B を得た。

10

表 1 に示す実施例 1 および 2 で作製した保護膜および市販のセルロースアシレートフィルムフジタック T D Y 80 U L (富士写真フィルム (株) 製)、実施例 3 で作製した反射防止防止層付き保護膜を 1 . 5 モル / リットルで 55 の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬した後、水で十分に水酸化ナトリウムを洗い流した。その後、0 . 005 モル / リットルで 35 の希硫酸水溶液に 1 分間浸漬した後、水に浸漬し希硫酸水溶液を十分に洗い流した。最後に試料を 120 で十分に乾燥させた。

前記のように鹼化処理を行った実施例 1 から 2 で作製した保護膜および市販のセルロースアシレートフジタック T D Y 80 U L、実施例 3 で作製した反射防止防止層付き保護膜を表 2 に示す組合せで前記の偏光子を挟むようにポリビニルアルコール系接着剤を用いて貼り合せ偏光板 1 ~ 12 を得た。

20

このとき、偏光子および偏光子両側の保護膜はロール形態で作製されているため各ロールフィルムの長手方向が平行となっており連続的に貼り合わされる。また図 6 に示すように、セル側に配置される保護膜の遅相軸は偏光子の透過軸と平行になっている。

上記で作製した偏光板のセル側の面にはアクリル系の粘着剤、さらにその粘着剤の上にセパレートフィルムを貼り付けた。セルと反対側の面にはプロテクトフィルムを貼り付けた。

【 0 1 6 2 】

[実施例 5]

分光光度計 (日本分光 (株) 製) を用いて、380 ~ 780 nm の波長領域において、入射角 5 ° における分光反射率を機能性膜側から測定し、450 ~ 650 nm の積分球平均反射率を求めたところ、反射防止層付き透明保護膜である保護膜 1 を使用した偏光板 9 ~ 12 では 2 . 3 % であった。ここで反射防止層付き透明保護膜上のプロテクトフィルムは剥がして反射率測定を行った。

30

【 0 1 6 3 】

【表 2】

表2

偏光板	セル側	偏光膜	セルと反対側
偏光板1	フィルム1	A	TDY80UL
偏光板2	フィルム2	A	TDY80UL
偏光板3	フィルム3	A	TDY80UL
偏光板4	フィルム4	A	TDY80UL
偏光板5	フィルム5	A	TDY80UL
偏光板6	フィルム6	A	TDY80UL
偏光板7	フィルム7	A	TDY80UL
偏光板8	フィルム1	B	TDY80UL
偏光板9	TDY80UL	A	保護膜1
偏光板10	TDY80UL	B	保護膜1
偏光板11	フィルム8	A	保護膜1
偏光板12	フィルム8	B	保護膜1

10

【0165】

20

[実施例 6]

(V A セルの作製)

特開平 11 - 258605 号公報の第 6 実施例に示される構造の V A セルを作製した。液晶材料として MLC - 6608 (メルク製) を用いた。バックライト点灯時の V A セルの温度 40 における液晶材料 MLC - 6608 の Δn は 0.072 であるため、 $\Delta n d$ を 260 nm とするためにセルギャップを 3.6 μm とした V A セル 1、 $\Delta n d$ を 280 nm とするためにセルギャップを 3.9 μm とした V A セル 2、 $\Delta n d$ を 300 nm とするためにセルギャップを 4.2 μm とした V A セル 3、 $\Delta n d$ を 320 nm とするためにセルギャップを 4.5 μm とした V A セル 4 の 4 種の V A セルを作製した。

(V A セルへの実装)

30

上記で作製した V A セルの表裏に、表 3 ~ 11 に示した組合せで実施例 4 で作製した偏光板 1 ~ 12 を貼り付け液晶表示装置 LCD 1 ~ 71 を作製した。この際、視認側の偏光板の吸収軸をパネル水平方向に、バックライト側の偏光板の吸収軸をパネル鉛直方向となり、粘着剤面が液晶セル側となるように配置した。また、液晶表示装置 1 ~ 63 ではバックライトの冷陰極管に色温度が 8500 K のものを使用し、液晶表示装置 LCD 64 ~ 71 ではバックライトの冷陰極管に色温度が 12500 K のものを使用した。

プロテクトフィルムを剥した後、測定機 (EZ - Contrast 160D、ELDI M 社製) を用いて、暗室内で黒表示および白表示の輝度および色度を測定し、黒表示におけるカラーシフトおよびコントラスト比を算出した。ここで黒表示はコモン電極と画素電極間の電圧を 1.4 V、白表示は 4.0 V とした。その結果を表 3 ~ 11 に示した。黒表示におけるカラーシフトおよび視野角について下記に説明する。

40

【0166】

[極角方向の黒カラーシフト]

黒表示において、液晶セルの法線方向から一对の偏光板の透過軸の中心線方向 (方位角 45 度) に視角を倒した場合の色度の変化 Δx_θ 、 Δy_θ は、極角 0 から 80 度の間で常に下記数式 (XXIII) および (XXIV) を満たすことが好ましい。

数式 (XXIII) : $0 \leq \Delta x_\theta \leq 0.1$

数式 (XXIV) : $0 \leq \Delta y_\theta \leq 0.1$ [式中、 $\Delta x_\theta = x_\theta - x_{\theta 0}$ 、 $\Delta y_\theta = y_\theta - y_{\theta 0}$ であり、 $(x_{\theta 0}, y_{\theta 0})$ は黒表示における液晶セル法線方向で測定した色度、 (x_θ, y_θ) は黒表示における液晶セル法線方向から一对の偏光板の透過軸の中心線

50

方向に極角 θ 度まで視角を倒した方向で測定した色度]

【0167】

[方位角方向の黒カラーシフト]

また、液晶セルの法線方向から視認側偏光板の吸収軸方向に60度まで視角を倒し、さらに前記方向を基点とし該法線を中心として360度回転させて色度を測定した場合における色度変化 Δx_φ 、 Δy_φ は方位角0から360度の間で常に下記数式 (XXV) および ($XXVI$) を満たすことが好ましい。

数式 (XXV): $-0.02 \leq \Delta x_\varphi \leq 0.1$

数式 ($XXVI$): $-0.02 \leq \Delta y_\varphi \leq 0.1$ [式中、 $\Delta x_\varphi = x_\varphi - x_{\varphi 0}$ 、 $\Delta y_\varphi = y_\varphi - y_{\varphi 0}$ であり、($x_{\varphi 0}$ 、 $y_{\varphi 0}$) は黒表示における液晶セルの法線方向から視認側偏光板の吸収軸方向に60度まで視角を倒して測定した色度、(x_φ 、 y_φ) は黒表示における液晶セルの法線方向から視認側偏光板の吸収軸方向に60度まで視角を倒し、該法線方向を中心として方位角 φ の方向から測定した色度]

10

【0168】

[視野角]

方位角45度、極角60度におけるコントラスト比 ($CR @ \varphi = 45 / \Theta = 60$) が大きいほど視野角が広いことを意味する。

【0169】

[照明下での黒表示の観察]

昼光色の蛍光灯照明下において液晶表示装置表面の照度が150 (lx) となる環境で、液晶表示装置を黒表示とし、方位角45度、極角60度より画面の明るさおよび表示色を目視で観察した。結果を表3~11に示す。

20

偏光板色相がニュートラルの偏光子Aを用いた場合は、目視観察で黒表示がニュートラルに見え、コントラスト値が高く(黒輝度が低く)見えた。

偏光板色相が青い偏光子Bを用いた場合は、蛍光灯照明下で黒表示が青っぽく見え、偏光板色相がニュートラルの偏光子Aを用いた場合に対して、コントラスト値が同じ場合でも目視観察ではコントラスト値が低く(黒輝度が高く)見えた。

バックライトの色温度が8500Kの冷陰極管を用いた場合は、蛍光灯照明下で黒表示がニュートラルに見え、コントラスト値が高く(黒輝度が低く)見えた。バックライトの色温度が12500Kの冷陰極管を用いた場合は、バックライトの色温度が8500Kの冷陰極管を用いた場合に対して、黒表示が青っぽく見え、コントラスト値が同じ場合でも目視観察ではコントラスト値が低く(黒輝度が高く)見えた。

30

【0170】

【表 3】

表3

液晶表示装置	視認側	バックライト側			黒ラージット				CR@φ=45/θ=60	明室での 目視評価値	備考
		偏光板	セル側	ReA(590)/RthA(590)	Δxθ	Δyθ	Δxφ	Δyφ			
LCD1	偏光板9	偏光板1	フィルム1	55nm/200nm	0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	33	黒く暗い	本発明
LCD2	偏光板9	偏光板2	フィルム2	60nm/180nm	0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	53	黒く暗い	本発明
LCD3	偏光板9	偏光板3	フィルム3	50nm/190nm	0~0.10	0~0.10	0~0.10	0~0.10	32	黒く暗い	本発明
LCD4	偏光板9	偏光板4	フィルム4	62nm/190nm	0~0.04	0~0.04	0~0.03	0~0.03	51	黒く暗い	本発明
LCD5	偏光板9	偏光板5	フィルム5	50nm/200nm	0~0.10	0~0.10	0~0.10	0~0.10	31	黒く暗い	本発明
LCD6	偏光板9	偏光板6	フィルム6	70nm/220nm	0~0.02	0~0.02	-0.20~0.02	-0.02~0.02	30	黒く暗い	本発明
LCD7	偏光板9	偏光板7	フィルム7	40nm/190nm	0~0.15	0~0.15	0~0.14	0~0.14	23	赤黒く明るい	比較試料
LCD8	偏光板10	偏光板8	フィルム1	55nm/200nm	0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	33	青黒くやや明るい	本発明
<LCD1~8共通条件> 視認側偏光板のセル側保護膜 TDY80UL、ReB(590)/RthB(590)=3nm/45nm VAセル: VAセル1(Δnd=260nm)、バックライト色温度(8500K) 視認側偏光板のセル側保護膜にTDY80UL使用時のReA(590)及びRthA(590)の好ましい範囲: ReA(590)=48~77nm/RthA(590)=159~209nm											

【表 4】

表 4

液晶表示装置	視認側 偏光板	ハットライト側		黒カラーシフト				CR@φ=45/θ=60	明室での 目視評価	備考
		偏光板	セル側	ReA(590)/RthA(590)	Δxθ	Δyθ	Δxφ	Δyφ		
LCD9	偏光板9	偏光板1	71μm1	55nm/200nm	0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	50	本発明
LCD10	偏光板9	偏光板2	71μm2	60nm/180nm	0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	41	本発明
LCD11	偏光板9	偏光板3	71μm3	50nm/190nm	0~0.10	0~0.10	0~0.10	0~0.10	38	本発明
LCD12	偏光板9	偏光板4	71μm4	62nm/190nm	0~0.04	0~0.04	0~0.03	0~0.03	60	本発明
LCD13	偏光板9	偏光板5	71μm5	50nm/200nm	0~0.10	0~0.10	0~0.10	0~0.10	40	本発明
LCD14	偏光板9	偏光板6	71μm6	70nm/220nm	0~0.02	0~0.02	-0.20~0.02	-0.02~0.02	35	本発明
LCD15	偏光板9	偏光板7	71μm7	40nm/190nm	0~0.15	0~0.15	0~0.14	0~0.14	26	比較試料
LCD16	偏光板10	偏光板8	71μm1	55nm/200nm	0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	50	本発明
＜LCD9～16共通条件＞ 視認側偏光板のセル保護膜 TDY80UL、ReB(590)/RthB(590)=3nm/45nm VAセル：VAセル2(Δnd=280nm)、ハットライト色温度(8500K) 視認側偏光板のセル保護膜にTDY80UL使用時のReA(590)及ひRthA(590)の好ましい範囲：ReA(590)=46～72nm/RthA(590)=174～228nm										

【表 5】

表 5

液晶表示装置	視認側 偏光板	ハックライト側		黒ラージット				CR@φ=45/θ=60	明室での 目視評価	備考
		偏光板	セル側	ReA(590)/RthA(590)	Δxθ	Δyθ	Δxφ	Δyφ		
LCD17	偏光板9	偏光板1	フィルΔ1	55nm/200nm	0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	44	黒く暗い 本発明
LCD18	偏光板9	偏光板2	フィルΔ2	60nm/180nm	0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	26	黒く明るい 比較試料
LCD19	偏光板9	偏光板3	フィルΔ3	50nm/190nm	0~0.10	0~0.10	0~0.09	0~0.09	31	黒く暗い 本発明
LCD20	偏光板9	偏光板4	フィルΔ4	62nm/190nm	0~0.04	0~0.04	0~0.03	0~0.03	34	黒く暗い 本発明
LCD21	偏光板9	偏光板5	フィルΔ5	50nm/200nm	0~0.10	0~0.10	0~0.09	0~0.09	38	黒く暗い 本発明
LCD22	偏光板9	偏光板6	フィルΔ6	70nm/220nm	-0.02~0.02	-0.02~0.02	-0.03~0.02	-0.03~0.02	47	青黒く暗い 比較試料
LCD23	偏光板9	偏光板7	フィルΔ7	40nm/190nm	0~0.15	0~0.15	0~0.14	0~0.14	24	赤黒く明るい 比較試料
LCD24	偏光板10	偏光板8	フィルΔ1	55nm/200nm	0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	44	青黒くやや明るい 本発明

<LCD17~24共通条件>
視認側偏光板のセル側保護膜 TDY80UL、ReB(590)/RthB(590)=3nm/45nm
VAセル: VAセル3(Δnd=300nm)、ハックライト色温度(8500K)
視認側偏光板のセル側保護膜にTDY80UL使用時のReA(590)及びRthA(590)の好ましい範囲: ReA(590)=43~68nm/RthA(590)=189~247nm

【表 6】

表6

液晶表示装置	視認側	バックライト側		黒カラーシフト				CR@φ=45/θ=60	明室での 目視評価	備考
		偏光板	セル側	ReA(590)/RthA(590)	Δxθ	Δyθ	Δxφ	Δyφ		
LCD25	偏光板9	偏光板1	71LΔ1	55nm/200nm	0~0.09	0~0.09	0~0.08	0~0.08	28	黒く明るい 比較試料
LCD26	偏光板9	偏光板2	71LΔ2	60nm/180nm	0~0.09	0~0.09	0~0.08	0~0.08	17	黒く明るい 比較試料
LCD27	偏光板9	偏光板3	71LΔ3	50nm/190nm	0~0.14	0~0.14	0~0.13	0~0.13	21	赤黒く明るい 比較試料
LCD28	偏光板9	偏光板4	71LΔ4	62nm/190nm	0~0.05	0~0.05	0~0.04	0~0.04	22	黒く明るい 比較試料
LCD29	偏光板9	偏光板5	71LΔ5	50nm/200nm	0~0.13	0~0.13	0~0.12	0~0.12	27	赤黒く明るい 比較試料
LCD30	偏光板9	偏光板6	71LΔ6	70nm/220nm	-0.01~0.03	-0.01~0.03	-0.02~0.03	-0.02~0.03	38	青黒く暗い 比較試料
LCD31	偏光板9	偏光板7	71LΔ7	40nm/190nm	0~0.16	0~0.16	0~0.15	0~0.15	19	赤黒く明るい 比較試料
LCD32	偏光板10	偏光板8	71LΔ1	55nm/200nm	0~0.09	0~0.09	0~0.08	0~0.08	28	青黒く暗い 比較試料

<LCD25~32共通条件>
視認側偏光板のセル側保護膜 TDY80UL、ReB(590)/RthB(590)=3nm/45nm
VAセル: VAセル4(Δnd=320nm)、バックライト色温度(8500K)
視認側偏光板のセル側保護膜にTDY80UL使用時のReA(590)及びRthA(590)の好ましい範囲: ReA(590)=42~64nm/RthA(590)=204~267nm

表 7

液晶表示装置	視認側 偏光板 偏光板 11	バックライト側		黒カゼンシート				CR@φ=45/θ=60	明室での 目視評価	備考
		偏光板 偏光板 1	セル側 フィルム1	ReA(590)/RthA(590)	Δxθ	Δyθ	Δxφ	Δyφ		
LCD33	偏光板 11	偏光板 2	フィルム2	55nm/200nm	0~0.09	0~0.09	0~0.08	0~0.08	14	黒く明るい 比較試料
LCD33	偏光板 11	偏光板 3	フィルム3	60nm/180nm	0~0.09	0~0.09	0~0.08	0~0.08	24	黒く明るい 比較試料
LCD34	偏光板 11	偏光板 4	フィルム4	50nm/190nm	0~0.14	0~0.14	0~0.13	0~0.13	16	赤黒く明るい 比較試料
LCD35	偏光板 11	偏光板 5	フィルム5	62nm/190nm	0~0.05	0~0.05	0~0.04	0~0.04	21	黒く明るい 比較試料
LCD36	偏光板 11	偏光板 6	フィルム6	50nm/200nm	0~0.13	0~0.13	0~0.12	0~0.12	13	赤黒く明るい 比較試料
LCD37	偏光板 11	偏光板 7	フィルム7	70nm/220nm	-0.01~0.03	-0.01~0.03	-0.02~0.03	-0.02~0.03	10	青黒く明るい 比較試料
LCD38	偏光板 11	偏光板 8	フィルム8	40nm/190nm	0~0.16	0~0.16	0~0.15	0~0.15	11	赤黒く明るい 比較試料
LCD39	偏光板 12	偏光板 9	フィルム9	55nm/200nm	0~0.09	0~0.09	0~0.08	0~0.08	14	青黒く明るい 比較試料

<LCD33~39共通条件>
視認側偏光板のセル側保護膜 フィルム8、ReB(590)/RthB(590)=8nm/80nm
VAセル: VAセル1(Δnd=260nm)、バックライト色温度(8500K)
視認側偏光板のセル側保護膜にフィルム8使用時のReA(590)及びRthA(590)の好ましい範囲: ReA(590)=54~89nm/RthA(590)=133~175nm

表8

液晶表示装置	視認側 偏光板	バックライト側			黒カランジツ				CR@φ=45/θ=60	明室での 目視評価	備考
		偏光板	セル側	ReA(590)/RthA(590)	Δxθ	Δyθ	Δxφ	Δyφ			
LCD40	偏光板 11	偏光板 1	フィルΔ1	55nm/200nm	0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	23	黒く明るい	比較試料
LCD41	偏光板 11	偏光板 2	フィルΔ2	60nm/180nm	0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	39	黒く暗い	本発明
LCD42	偏光板 11	偏光板 3	フィルΔ3	50nm/190nm	0~0.10	0~0.10	0~0.10	0~0.10	30	黒く暗い	本発明
LCD43	偏光板 11	偏光板 4	フィルΔ4	62nm/190nm	0~0.04	0~0.04	0~0.03	0~0.03	33	黒く暗い	本発明
LCD44	偏光板 11	偏光板 5	フィルΔ5	50nm/200nm	0~0.12	0~0.12	0~0.11	0~0.11	21	赤黒く明るい	比較試料
LCD45	偏光板 11	偏光板 6	フィルΔ6	70nm/220nm	-0.02~0.02	-0.02~0.02	-0.03~0.02	-0.03~0.02	17	青黒く明るい	比較試料
LCD46	偏光板 11	偏光板 7	フィルΔ7	40nm/190nm	0~0.15	0~0.15	0~0.14	0~0.14	18	赤黒く明るい	比較試料
LCD47	偏光板 12	偏光板 8	フィルΔ1	55nm/200nm	0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	23	青黒く明るい	比較試料
＜LCD40~47共通条件＞ 視認側偏光板のセル側保護膜 フィルΔ8、ReB(590)/RthB(590)=8nm/80nm VAセル： VAセル2(Δnd=280nm)、バックライト色温度(8500K) 視認側偏光板のセル側保護膜にフィルΔ8使用時のReA(590)及びRthA(590)の好ましい範囲： ReA(590)=50~82nm/RthA(590)=148~194nm											

【表 9】

表9

液晶表示装置	視認側 偏光板 11	偏光板 1	バックライト側		黒カージット				CR@φ=45/θ=60	明室での 目視評価	備考
			偏光板 2	セル側 フィルΔ1	ReA(590)/RthA(590)	Δxθ	Δyθ	Δxφ	Δyφ		
LCD48	偏光板 11	偏光板 1	偏光板 2	フィルΔ1	55nm/200nm	0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	37	黒く暗い 本発明
LCD49	偏光板 11	偏光板 2	偏光板 3	フィルΔ2	60nm/180nm	0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	53	黒く暗い 本発明
LCD50	偏光板 11	偏光板 3	偏光板 4	フィルΔ3	50nm/190nm	0~0.10	0~0.10	0~0.09	0~0.09	35	黒く暗い 本発明
LCD51	偏光板 11	偏光板 4	偏光板 5	フィルΔ4	62nm/190nm	0~0.04	0~0.04	0~0.03	0~0.03	60	黒く暗い 本発明
LCD52	偏光板 11	偏光板 5	偏光板 6	フィルΔ5	50nm/200nm	0~0.10	0~0.10	0~0.09	0~0.09	31	黒く暗い 本発明
LCD53	偏光板 11	偏光板 6	偏光板 7	フィルΔ6	70nm/220nm	-0.02~0.02	-0.02~0.02	-0.03~0.02	-0.03~0.02	26	青黒く明るい 比較試料
LCD54	偏光板 11	偏光板 7	偏光板 8	フィルΔ7	40nm/190nm	0~0.15	0~0.15	0~0.14	0~0.14	24	赤黒く明るい 比較試料
LCD55	偏光板 12	偏光板 8		フィルΔ1	55nm/200nm	0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	37	青黒くやや明るい 本発明
<LCD48~55共通条件> 視認側偏光板のセル側保護膜 フィルΔ8、ReB(590)/RthB(590)=8nm/80nm VAセル: VAセル3(Δnd=300nm)、バックライト色温度(8500K) 視認側偏光板のセル側保護膜にフィルΔ8使用時のReA(590)及びRthA(590)の好ましい範囲: ReA(590)=47~76nm/RthA(590)=163~213nm											

【 0 1 7 7 】

10

20

30

40

表10

表 10

液晶表示装置	視認側 偏光板	バックライト側				黒カブリシート				CR@φ=45/θ=60	明室での 目視評価	備考
		偏光板	セル側	ReA(590)/RthA(590)	Δxθ	Δyθ	Δxφ	Δyφ				
LCD56	偏光板 11	偏光板 1	フィルΔ1	55nm/200nm	0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	0~0.07	53	黒く暗い	本発明
	偏光板 11	偏光板 2	フィルΔ2	60nm/180nm	0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	0~0.07	37	黒く暗い	本発明
LCD57	偏光板 11	偏光板 3	フィルΔ3	50nm/190nm	0~0.10	0~0.10	0~0.09	0~0.09	0~0.09	37	黒く暗い	本発明
LCD58	偏光板 11	偏光板 4	フィルΔ4	62nm/190nm	0~0.04	0~0.04	0~0.03	0~0.03	0~0.03	51	黒く暗い	本発明
LCD59	偏光板 11	偏光板 5	フィルΔ5	50nm/200nm	0~0.10	0~0.10	0~0.09	0~0.09	0~0.09	41	黒く暗い	本発明
LCD60	偏光板 11	偏光板 6	フィルΔ6	70nm/220nm	0~0.02	0~0.02	-0.20~0.02	-0.02~0.02	-0.02~0.02	39	黒く暗い	本発明
LCD61	偏光板 11	偏光板 7	フィルΔ7	40nm/190nm	0~0.15	0~0.15	0~0.14	0~0.14	0~0.14	26	赤黒く明るい	比較試料
LCD62	偏光板 11	偏光板 8	フィルΔ1	55nm/200nm	0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	0~0.07	53	青黒くやや明るい	本発明

<LCD56~63共通条件>

視認側偏光板のセル側保護膜 フィルΔ8、ReB(590)/RthB(590)=8nm/80nm

VAセル: VAセルΔ(Δnd=320nm)、バックライト色温度(8500K)

視認側偏光板のセル側保護膜にフィルΔ8使用時のReA(590)及びRthA(590)の好ましい範囲: ReA(590)=45~71nm/RthA(590)=178~233nm

【表 1 1】

表 1 1

液晶表示装置	視認側 偏光板	バックライト側				黒カランシフト				CR@ $\phi=45^\circ/\theta=60^\circ$	明室での 目視評価	備考
		偏光板	セル側	ReA(590)/RthA(590)		$\Delta x\theta$	$\Delta y\theta$	$\Delta x\phi$	$\Delta y\phi$			
LCD64	偏光板9	偏光板1	フィルΔ1	55nm/200nm		0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	33	黒くやや明るい	本発明
LCD65	偏光板9	偏光板2	フィルΔ2	60nm/180nm		0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	53	黒くやや明るい	本発明
LCD66	偏光板9	偏光板3	フィルΔ3	50nm/190nm		0~0.10	0~0.10	0~0.10	0~0.10	32	赤黒くやや明る い	本発明
LCD67	偏光板9	偏光板4	フィルΔ4	62nm/190nm		0~0.04	0~0.04	0~0.03	0~0.03	51	黒くやや明るい	本発明
LCD68	偏光板9	偏光板5	フィルΔ5	50nm/200nm		0~0.10	0~0.10	0~0.10	0~0.10	28	赤黒くやや明る い	本発明
LCD69	偏光板9	偏光板6	フィルΔ6	70nm/220nm		0~0.02	0~0.02	-0.20~0.02	-0.02~0.02	24	青黒くやや明る い	本発明
LCD70	偏光板9	偏光板7	フィルΔ7	40nm/190nm		0~0.15	0~0.15	0~0.14	0~0.14	23	赤黒くやや明る い	比較試料
LCD71	偏光板10	偏光板8	フィルΔ1	55nm/200nm		0~0.08	0~0.08	0~0.07	0~0.07	33	青黒くやや明る い	本発明

<LCD64~71共通条件>
 視認側偏光板のセル側保護膜 TDY80UL、ReB(590)/RthB(590)=3nm/45nm
 VAセル: VAセル2($\Delta nd=280nm$)、バックライト色温度(12500K)
 視認側偏光板のセル側保護膜にTDY80UL使用時のReA(590)及びRthA(590)の好ましい範囲: ReA(590)=46~72nm/RthA(590)=174~228nm

10

20

30

40

【図面の簡単な説明】

【0179】

【図1】VAモードの液晶表示装置の構成例およびパネル法線方向にパネルに入射する場合を説明する概略模式図である。

【図2】VAモードの液晶表示装置の構成例およびパネル斜め方向にパネルに入射する場合を説明する概略模式図である。

【図3】本発明の液晶表示装置の一態様の構成例を説明する概略模式図である。

50

【図4】本発明に用いられる光学補償フィルムの一例についての光学特性を示すグラフである。

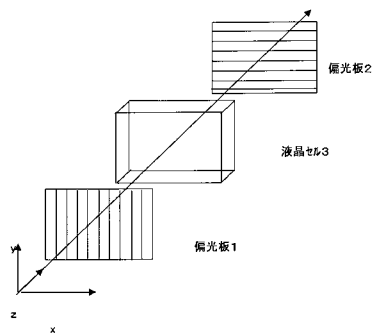
【図5】本発明の液晶表示装置の一例における入射光の偏光状態の変化を説明するために用いたポアンカレ球の概略図である。

【図6】本発明の偏光板の製造時におけるセルロースアシレートフィルムの貼り合わせ方法を示す模式図である。

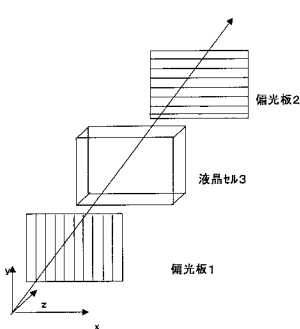
【図7】本発明の偏光板の断面構造を模式的に示す断面図である。

【図8】本発明の偏光板の断面構造を模式的に示す断面図である。

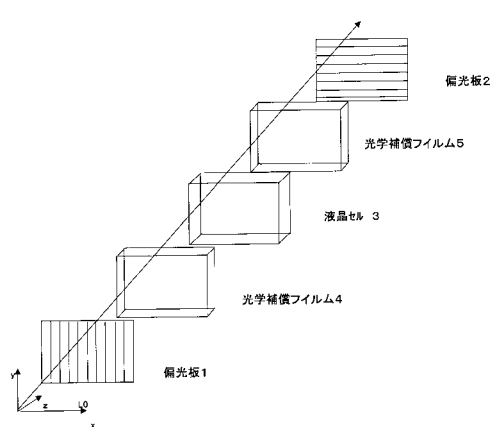
【図1】



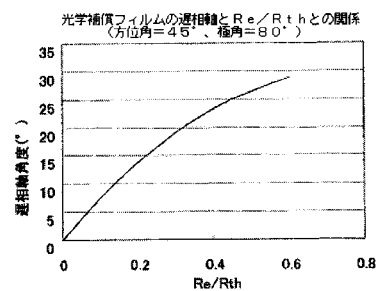
【図2】



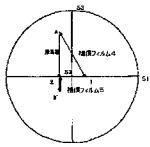
【図3】



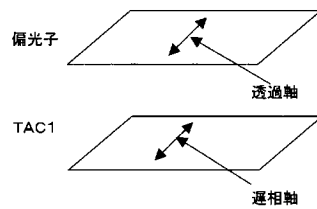
【図4】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】

機能性膜
TAC2
偏光子
TAC1

【 図 8 】

観察者側
TAC2
偏光子
TAC1
VAモード セル
TAC1
偏光子
TAC2
光源側

フロントページの続き

(72)発明者 網中 英一郎

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 齊藤 之人

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H091 FA08X FA08Z FB02 FB12 HA06 KA02 KA10 LA02 LA15 LA19

专利名称(译)	液晶表示装置		
公开(公告)号	JP2007140497A	公开(公告)日	2007-06-07
申请号	JP2006282587	申请日	2006-10-17
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	網中英一郎 齊藤之人		
发明人	網中 英一郎 齊藤 之人		
IPC分类号	G02F1/1335		
FI分类号	G02F1/1335.510		
F-TERM分类号	2H091/FA08X 2H091/FA08Z 2H091/FB02 2H091/FB12 2H091/HA06 2H091/KA02 2H091/KA10 2H091/LA02 2H091/LA15 2H091/LA19 2H191/FA22X 2H191/FA22Z 2H191/FB02 2H191/FB22 2H191/HA05 2H191/KA02 2H191/KA10 2H191/LA02 2H191/LA19 2H191/LA25 2H291/FA22X 2H291/FA22Z 2H291/FB02 2H291/FB22 2H291/HA05 2H291/KA02 2H291/KA10 2H291/LA02 2H291/LA19 2H291/LA25		
优先权	2005302992 2005-10-18 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种液晶显示装置，该液晶显示装置在黑色显示时具有宽视角且色移小。在液晶显示装置中，在液晶单元的两侧正交地配置有一对具有偏振片保护膜的偏振片，并且将Re（在另一个偏振片的液晶单元侧上设置的保护膜B的A（λ）和Rth A（λ），Rth B（λ）以及在400nm至700nm范围内的任何波长处的液晶单元的Δnd（λ）。一种液晶显示装置，其特征在于，满足以下数学式（I）和（II）。公式（I）： $0.74 \times (\Delta nd(\lambda) - Rth B(\lambda)) \leq Rth A(\lambda) \leq 0.97 \times (\Delta nd(\lambda) - Rth B(\lambda))$ ；公式（II）： $0.018 \times \lambda^2 / (\Delta nd(\lambda) - Rth B(\lambda)) + 0.032 \times \lambda Re A(\lambda) \leq 0.036 \times \lambda^2 / (\Delta nd(\lambda) - Rth B(\lambda)) + 0.032 \times \lambda$ 。

[选择图]无

