

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5170093号
(P5170093)

(45) 発行日 平成25年3月27日 (2013. 3. 27)

(24) 登録日 平成25年1月11日 (2013. 1. 11)

(51) Int. Cl.

F I

GO 2 F 1/13363 (2006. 01)

GO 2 F 1/13363

GO 2 F 1/1335 (2006. 01)

GO 2 F 1/1335 5 1 0

GO 2 B 5/30 (2006. 01)

GO 2 B 5/30

請求項の数 5 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2009-521551 (P2009-521551)
 (86) (22) 出願日 平成20年5月12日 (2008. 5. 12)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2008/058711
 (87) 国際公開番号 W02009/004861
 (87) 国際公開日 平成21年1月8日 (2009. 1. 8)
 審査請求日 平成23年5月7日 (2011. 5. 7)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-177163 (P2007-177163)
 (32) 優先日 平成19年7月5日 (2007. 7. 5)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 303000408
 コニカミノルタアドバンストレイヤー株式
 会社
 東京都八王子市石川町2970番地
 (74) 代理人 110001254
 特許業務法人光陽国際特許事務所
 (72) 発明者 尾内 絢子
 日本国東京都八王子市石川町2970番地
 コニカミノルタオプト株式会社内

審査官 右田 昌士

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1偏光子と、第1基板と、液晶層と、第2基板と、第2偏光子とがこの順に配置され、
 第1偏光子と第1基板の間に第1位相差層と第2位相差層が配置され、
 黒表示時に該液晶層の液晶分子が前記第1基板、第2基板の表面に対して平行に配向する
 、IPSモード、FFSモード及びFLCモードのいずれかのモードである液晶表示装置
 であって、

第1位相差層が負の二軸性であり、

第2位相差層の面内のレターデーション R_o が0 R_o 50nmであり、且つ第2位相
 差層の厚み方向のレターデーション R_{th} が50 R_{th} 300nmであり、

10

第1偏光子の吸収軸と黒表示時の液晶層の遅相軸方向が直交しており、

第1位相差層と第2位相差層のうち、第1位相差層がより第1偏光子側に近い場合は、第
 1位相差層の面内の遅相軸と第1偏光子の吸収軸が平行であり、

第1位相差層と第2位相差層のうち、第2位相差層がより第1偏光子側に近い場合は、第
 1位相差層の面内の遅相軸と第1偏光子の吸収軸が直交であることを特徴とする液晶表示
 装置。

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

$$R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

(式中、 n_x は位相差層面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y は位相差層面内の進相軸
 方向の屈折率であり、 n_z は位相差層厚み方向の屈折率であり、 d は位相差層の厚さ(n

20

m)である。)

【請求項2】

前記第1位相差層の下記式で定義される N_z が $-1.5 < N_z < -0.5$ であり、かつ R_o が $50 < R_o < 300 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項1に記載の液晶表示装置。

$$N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$$

【請求項3】

第2偏光子と第2基板との間に第3位相差層が配置され、前記第3位相差層のレターデーション値が、 $0 < R_o < 5 \text{ nm}$ 、かつ $0 < |R_{th}| < 40 \text{ nm}$ を満たす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】

前記第2位相差層が、セルロースエステル系樹脂からなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の液晶表示装置。

【請求項5】

前記第1位相差層が、スチレン系樹脂、またはフルオレン系樹脂からなることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の液晶表示装置。

【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し、より詳細には、斜め方向から観察したときの視野角、カラーシフトや鮮明性等の視認性、正面コントラストが改善された横電界スイッチングモード型液晶表示装置（以下、IPSモード型液晶表示装置という）に関する。

【背景技術】

【0002】

横電界スイッチングモード型液晶表示装置は、他の液晶表示装置の液晶モード、例えばTNモードに対しては色味、コントラスト、視野角等に優れ、また垂直配向モード（VA、MVA、PVAなど）に対しては視野角等の表示性能に優れ、更に視角による輝度変化の少なさ、中間調での応答速度の落ち込みの少なさといった優れた効果から、通称IPS（In Plane Switching）モード型液晶表示装置（IPSモード型TV等）として市場に活発に提供されるようになった。IPSモード型液晶表示装置としては、いわゆるIPSモード以外に、FFS（フリンジフィールドスイッチング）モード、FLC（強誘電性液晶）モードが挙げられる。

【0003】

しかしながら、IPSモードは、垂直方向、水平方向の視野角が広いという特徴を持つが、斜め方向からの視野角が狭いという問題点もある。

【0004】

そのため、この視野角補償方法として2分の1波長板を用いる方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

【0005】

しかし、2分の1波長板を作成するには、延伸したフィルムを熱収縮させるという煩雑な操作が必要となる上、収縮シートの張り合わせ生産であるため、手間とコストがかかり、更に透過率の低下や偏光板の厚膜化という問題が起こってしまう。従って、これらの方法は、ロールトゥロールでの偏光板化が難しく、また、熱収縮によるムラの発生、軸精度の低さなど位相差フィルムとして問題がある。

【0006】

そのような問題に対し、簡便な延伸フィルムによる補償も考案されている（例えば、特許文献2参照。）。この特許では、負の1軸性を有する光学フィルムと $n_x > n_y > n_z$ の光学フィルムとの積層位相差フィルムを用いることが提案されている。この場合の負の1軸性とは、 $-0.4 < N_z < 0.1$ であり、面内に光軸を有している。

【0007】

また、面内のレターデーション値 R_o が、 $R_o < 100 \text{ nm}$ であり、かつ厚み方向のレ

10

20

30

40

50

ターデーション値 R_{th} が、 $R_{th} = 50 \sim 200 \text{ nm}$ の位相差層と屈折率異方性が負で面内に光軸を持つ層との積層が提案されている（例えば、特許文献 3 参照。）。

【0008】

しかしながら、これらの構成では、位相差フィルムがない場合に比べるとある程度の視野角の改善は見られるものの、斜め方向の視野角の改善は不十分であり、光漏れ等による黒表示の再現性や鮮明性に依然として問題があった。

【0009】

また、これらの文献では、近年の大画面 TV で要求の高い正面コントラストを改善することについては特に言及されていない。

【特許文献 1】特開平 11 - 305217 号公報

10

【特許文献 2】特開 2006 - 293108 号公報

【特許文献 3】特開 2005 - 309382 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従って本発明の目的は、斜め方向から観察したときの視野角、黒表示の再現性や鮮明性等の視認性、正面コントラストが改善された横電界スイッチングモード型液晶表示装置（以下、IPS モード型液晶表示装置という）を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

20

本発明の上記課題は以下の構成により達成される。

【0012】

1. 第 1 偏光子と、第 1 基板と、液晶層と、第 2 基板と、第 2 偏光子とがこの順に配置され、

第 1 偏光子と第 1 基板の間に第 1 位相差層と第 2 位相差層が配置され、

黒表示時に該液晶層の液晶分子が前記第 1 基板、第 2 基板の表面に対して平行に配向する、IPS モード、FFS モード及び FLC モードのいずれかのモードである液晶表示装置であって、

第 1 位相差層が負の二軸性であり、

第 2 位相差層の面内のレターデーション R_o が $0 < R_o < 50 \text{ nm}$ であり、且つ第 2 位相差層の厚み方向のレターデーション R_{th} が $50 < R_{th} < 300 \text{ nm}$ であり、

30

第 1 偏光子の吸収軸と黒表示時の液晶層の遅相軸方向が直交しており、

第 1 位相差層と第 2 位相差層のうち、第 1 位相差層がより第 1 偏光子側に近い場合は、第 1 位相差層の面内の遅相軸と第 1 偏光子の吸収軸が平行であり、

第 1 位相差層と第 2 位相差層のうち、第 2 位相差層がより第 1 偏光子側に近い場合は、第 1 位相差層の面内の遅相軸と第 1 偏光子の吸収軸が直交であることを特徴とする液晶表示装置。

【0013】

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

$$R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

40

（式中、 n_x は位相差層面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y は位相差層面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z は位相差層厚み方向の屈折率であり、 d は位相差層の厚さ（ nm ）である。）

2. 前記第 1 位相差層の下記式で定義される N_z が $-1.5 < N_z < -0.5$ であり、かつ R_o が $50 < R_o < 300 \text{ nm}$ であることを特徴とする前記 1 に記載の液晶表示装置。

【0014】

$$N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$$

（式中、 n_x は位相差層面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y は位相差層面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z は位相差層厚み方向の屈折率である。）

50

３．第２偏光子と第２基板との間に第３位相差層が配置され、前記第３位相差層のレターデーション値が、 $0 < R o < 5 \text{ nm}$ 、かつ $0 < |R t h| < 40 \text{ nm}$ を満たす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。

【００１５】

４．前記第２位相差層が、セルロースエステル系樹脂からなることを特徴とする前記１～３のいずれか１項に記載の液晶表示装置。

【００１６】

５．前記第１位相差層が、スチレン系樹脂、またはフルオレン系樹脂からなることを特徴とする前記１～４のいずれか１項に記載の液晶表示装置。

【発明の効果】

10

【００１７】

本発明により、斜め方向から観察したときの視野角、黒表示の再現性や鮮明性等の視認性、正面コントラストが改善された横電界スイッチングモード型液晶表示装置（以下、ＩＰＳモード型液晶表示装置という）を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１８】

【図１】本発明に係わる偏光板及び液晶表示装置の構成である。

【図２】本発明に係わる偏光板及び液晶表示装置の別の構成である。

【符号の説明】

【００１９】

20

１ 第１偏光子

２ 第１位相差層

３ 第２位相差層

４ 第１基板

５ 液晶層

６ 第２基板

７ 第３位相差層

８ 第２偏光子

１１ 第１偏光子１の吸収軸

１２ 第１位相差層２の遅相軸

１３ 第２位相差層３の遅相軸

１４ 液晶層の遅相軸

１５ 第２偏光子８の吸収軸

30

【発明を実施するための最良の形態】

【００２０】

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

【００２１】

最初に、本発明でいう位相差層とは、バックライトの光等が１枚目の偏光板により一旦は直線偏光化されるが、液晶層などを通じて楕円偏光化してしまうのを、再び直線偏光に変換する所謂光学補償機能を有する機能層、基板、またはフィルムと定義する。従って基板、またはフィルムそのものが光学補償機能を有する場合の他に、位相差機能を有する材料を基材に塗布、もしくは蒸着させて光学補償機能を付与した基板、またはフィルムの両者を含む。

40

【００２２】

本発明では位相差層は加工適性、取り扱いやすさの観点から、位相差フィルムであることが好ましく、本明細書中では位相差層と位相差フィルムは同義として取り扱う場合がある。

【００２３】

本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討した結果、ＩＰＳモード型液晶表示装置において

50

、面内に光学軸を持たない負の二軸性の位相差層と、面内位相差を有する位相差層とを、各々の遅相軸を直交するように重ねることにより、視野角、正面コントラストが改善されるという新しい知見を見出し、本発明を成すに至ったものである。

【 0 0 2 4 】

即ち、異なる光学特性を持つ層を積層することで位相差層単層では不可能な偏光状態の変換が可能になる。このとき、面内位相差を持たない位相差層を積層すると、厚み方向成分のみの偏光変換しかできないが、あえて面内位相差を持つ位相差層を積層することで、厚み方向だけでなく面内方向でも偏光状態を変換することが可能になる。

【 0 0 2 5 】

斜め方向から見たときの黒表示の再現性や鮮明性等の視認性、正面コントラストは、厚み方向と面内方向両方の偏光状態の影響を受けると考えられるため、面内位相差を持った位相差層を積層することで、面内、厚み両方の偏光状態が変換され斜め方向から見たときの視認性、正面コントラストが大幅に改善したものと推測している。さらに、第 1 位相差層と第 2 位相差層で変換した偏光状態を変えないように、後述する第 3 位相差層の位相差は小さいほどよい。

【 0 0 2 6 】

また、負の位相差層を樹脂の延伸により作成する場合、逐次あるいは同時二軸延伸を行うことで、より平面性がよく位相差ムラのない層を作成することができる。よって、自由端一軸延伸等によって得られる面内に光学軸を持った位相差層や、熱収縮によって得られる厚み配向位相差層よりも視認性のよい優れた液晶表示装置を作成することができる。

【 0 0 2 7 】

従って、本発明の液晶表示装置は、第 1 偏光子と、第 1 基板と、液晶層と、第 2 基板と、第 2 偏光子とがこの順に配置され、

第 1 偏光子と第 1 基板の間に第 1 位相差層と第 2 位相差層が配置され、

黒表示時に該液晶層の液晶分子が前記第 1 基板、第 2 基板の表面に対して平行に配向する、I P S モード、F F S モード及び F L C モードのいずれかのモードである液晶表示装置であって、

第 1 位相差層が負の二軸性であり、

第 2 位相差層の下記式で定義される面内のレターデーション R_o が $0 \leq R_o \leq 50 \text{ nm}$ であり、且つ第 2 位相差層の厚み方向のレターデーション R_{th} が $50 \leq R_{th} \leq 300 \text{ nm}$ であり、

第 1 偏光子の吸収軸と黒表示時の液晶層の遅相軸方向が直交しており、

第 1 位相差層と第 2 位相差層のうち、第 1 位相差層がより第 1 偏光子側に近い場合は、第 1 位相差層の遅相軸と第 1 偏光子の吸収軸が平行であり、

第 1 位相差層と第 2 位相差層のうち、第 2 位相差層がより第 1 偏光子側に近い場合は、第 1 位相差層の遅相軸と第 1 偏光子の吸収軸が直交であることを特徴とする。

【 0 0 2 8 】

本発明では、上記第 1 位相差層が負の二軸性を有するとは、下記式で定義される N_z が、 $N_z < -0.5$ であり、好ましくは $-1.5 \leq N_z < -0.5$ であり、より好ましくは $-1.3 \leq N_z < -0.8$ の範囲を満たし、面内に光軸を有さないことをいう。更に R_o が $50 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲にあることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

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

$$R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

$$N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$$

(式中、 n_x は位相差層面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y は位相差層面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z は位相差層厚み方向の屈折率であり、 d は位相差層の厚さ (nm) である。)

前記第 1 位相差層に負の二軸性を付与するには、誘電率異方性が負の樹脂、例えばスチレン系樹脂、またはフルオレン系樹脂等により単独フィルムとして該層を形成し、同時ま

10

20

30

40

50

たは逐次二軸延伸することにより作成することができる。または、該樹脂を他の樹脂基材に塗布して乾燥、固定化することで該層を作成することも好ましく、更に他の樹脂基材と該樹脂の積層体を延伸することで負の二軸性を付与することができる。この場合、他の樹脂基材として前記第2の位相差層を用いることもできる。

【0030】

前記第2位相差層のレターデーション値を上記数値範囲とするためには、該第2位相差層を、加熱処理をした状態で一軸もしくは二軸延伸処理を行うことが好ましい。また、該位相差層がセルロースエステルを含有する場合は、加熱処理して延伸する場合に、残留歪を出来るだけ少なくするために、セルロースエステルのガラス転移点 ± 10 程度の範囲で1.1倍~1.5倍程度に、搬送方向もしくは搬送方向と直交する方向に延伸するか、
10
或いは溶液流延にて作製したフィルムを、残留溶媒量が2~100質量%程度残った状態で、搬送方向もしくは搬送方向と直交する方向に1.1~1.7倍程度に延伸することが好ましい。

【0031】

また、第2位相差層の面内遅相軸を搬送方向と直交方向にし、且つ面内のムラを制御することも好ましい。そのためには、延伸温度と延伸倍率のバランスを精密にコントロールし、延伸部分(テンターのクリップなど)を該位相差層の両側で独立に制御することが好ましい。これはクリップ位置とクリップの応力に対して延伸温度と延伸倍率を調整することで達成できる。

【0032】

更に、本発明の液晶表示装置は、前記第2基板と第2偏光子との間に第3位相差層が配置され、該第3位相差層のレターデーションが $0 < R_{oth} < 5 \text{ nm}$ 、且つ $0 < |R_{th}| < 40 \text{ nm}$ を満たすことが、視野角や正面コントラストの改善効果をより向上する目的において好ましい態様である。特に、 $0 < |R_{th}| < 10 \text{ nm}$ を満たすことが好ましい。

【0033】

即ち、第1位相差層及び第2位相差層のレターデーション値を特定範囲に制御し、更に第3位相差層のレターデーション R_{oth} 、 R_{th} を低下させることで、IPSモード型液晶表示装置の視野角拡大効果に加えてコントラストを大幅に向上させることができる。

【0034】

前記第3位相差層のレターデーションを上記数値範囲とするためには、第3位相差層の主成分がセルロースエステルであれば、熔融製膜にて製造するか、或いは溶液製膜にて、途中でガラス転移点以上の温度で15秒以上保持するか、或いはセルロースエステルと反対の複屈折発現性を持つ材料や添加剤を加えることが好ましい。また、シクロオレフィン系フィルムであれば、熔融もしくは溶液流延に製造したフィルムを延伸処理を行わずにそのまま用いることが好ましい。

【0035】

以下、本発明を各要素毎に詳細に説明する。

【0036】

レターデーションの測定

本発明に係るレターデーションの測定は、一例として王子計測機器製KOBRA 21ADHを用い、試料の10カ所程度を23、55%RHの環境下、590nmの波長で3次元屈折率測定を行い、屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z を求め、次いで上記 R_{oth} 、 R_{th} の式に各々の屈折率の平均値を代入して求めることができる。

【0037】

本発明における位相差層の厚み方向のレターデーションが負の値になっているサンプルは、レターデーションを計算する際に、位相差層の面内進相軸を傾斜軸とし、40度傾斜させたときのレターデーションを測定して計算に用いることとした。

【0038】

偏光板及び液晶表示装置の構成

本発明の偏光板及び液晶表示装置の構成を図を用いて説明する。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 9 】

図 1 は請求の範囲 1 に係わる偏光板及び液晶表示装置の構成である。

【 0 0 4 0 】

第 1 偏光子 1、第 2 位相差層 3、第 1 位相差層 2、第 1 基板 4、液晶層 5、第 2 基板 6、第 2 偏光子 8 の順で配置されている。第 1 偏光子 1 の吸収軸 1 1 と黒表示時の液晶層 5 の遅相軸方向 1 4 は直交している。第 1 偏光子 1 の吸収軸 1 1 と第 2 位相差層 3 の遅相軸 1 3 とは平行であり、第 1 位相差層 2 の遅相軸 1 2 と第 1 偏光子の吸収軸 1 1 は直交している。更に第 2 基板 6 と第 2 偏光子 8 の間には、請求の範囲 3 に係わる第 3 位相差層 7 を配置することが好ましい。第 2 偏光子 8 の吸収軸 1 5 は黒表示時の液晶層 5 の遅相軸方向 1 4 と平行である。バックライト (B L) の位置は第 1 偏光子側、第 2 偏光子側のどちらでもよい。

10

【 0 0 4 1 】

図 2 は請求の範囲 1 に係わる偏光板及び液晶表示装置の別の構成である。

【 0 0 4 2 】

バックライト側 (B L 側) より第 1 偏光子 1、第 1 位相差層 2、第 2 位相差層 3、第 1 基板 4、液晶層 5、第 2 基板 6、第 2 偏光子 8 が視認側が配置されている。第 1 偏光子 1 の吸収軸 1 1 と黒表示時の液晶層 5 の遅相軸方向 1 4 は直交している。第 1 偏光子 1 の吸収軸 1 1 と第 1 位相差層 2 の遅相軸 1 2 とは平行であり、第 2 位相差層 3 の遅相軸 1 3 と第 1 偏光子 1 の吸収軸 1 1 とは直交している。

【 0 0 4 3 】

20

更に第 2 基板 6 と第 2 偏光子 8 の間には、請求の範囲 3 に係わる第 3 位相差層 7 を配置することが好ましい。バックライト (B L) の位置は第 1 偏光子側でも第 2 偏光子側でもどちらでもよい。

【 0 0 4 4 】

本明細書において、実質的に「平行」、「直交」とは、厳密な角度 $\pm 10^\circ$ 未満の範囲内であることを意味する。この範囲は厳密な角度との誤差は、 $\pm 5^\circ$ 未満であることが好ましく、 $\pm 2^\circ$ 未満であることがより好ましい。

【 0 0 4 5 】

第 1 位相差層と第 2 位相差層の積層順に対し、例えばセルローズ系樹脂で作成した第 2 位相差層が第 1 偏光子に接する場合、PVA 偏光子との接着が容易になり、既存の工程で貼合可能なため生産性が高い。

30

【 0 0 4 6 】

上記第 1 偏光子、第 2 偏光子は一般的な方法で作製することができる。偏光子は、一定方向の偏波面の光だけを通す素子であり、現在知られている代表的な偏光子としては、ポリビニルアルコール系偏光フィルムで、これはポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと二色性染料を染色させたものがある。偏光子は、ポリビニルアルコール水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を行ったものが用いられている。

【 0 0 4 7 】

通常偏光子は保護層として TAC フィルムによって両側を挟持されている。TAC フィルムの裏面側をアルカリ蝕処理し、上記沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の少なくとも一方の面に、完全蝕化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせることが好ましい。もう一方の面には該 TAC フィルムを用いても、別の偏光板保護フィルムを用いてもよい。市販のセルローズエステルフィルム (例えば、コニカミノルタタック K C 8 U X、K C 4 U X、K C 5 U X、K C 8 U C R 3、K C 8 U C R 4、K C 8 U C R 5、K C 4 U E、K C 8 U Y、K C 4 U Y、K C 1 2 U R、K C 4 F R、以上コニカミノルタオプト (株) 製) も好ましく用いられる。

40

【 0 0 4 8 】

本発明の構成において、第 1 偏光子、第 2 偏光子ともに 2 枚の TAC フィルムにより挟持され、第 1 位相差層、第 2 位相差層、第 3 位相差層が接着剤層を介して貼合されてい

50

もよいが、第1偏光子には第1位相差層、または第2位相差層が直接貼合されていることが好ましく、第2偏光子には第3位相差層が直接貼合されていることが薄膜化、部材削減のため好ましい。

【0049】

上記本発明の偏光板を液晶表示装置に組み込むことによって、視認性に優れた本発明の液晶表示装置を作製することができる。

【0050】

本発明の偏光板は、液晶層を挟持している第1基板、第2基板に直接貼合されるが、液晶セルの基板は高度な平面性、平滑性が要求されることから、主に透光性を有するガラス基板が用いられている。所望の平面性、平滑性を満たす場合には、ガラス基板ではなくプラスチック基板でもよい。プラスチック基板を用いたときは、基板の厚さを0.2mm以下の薄厚にすることが容易であり、そのため表示素子をきわめて薄く、かつ軽量にすることができる。また、基板が薄いために表示が二重像とならず広視角の表示素子を得ることができる。第1基板、第2基板は同じ材質であっても異なってもよい。

【0051】

本発明の偏光板は、IPSモード型液晶表示装置で用いられる。IPSモード型液晶表示装置は、黒表示時に液晶層の液晶分子が前記一对の基板の表面に対して平行に配向することが特徴であり、IPSモード以外に、FFS（フリンジフィールドスイッチング）モード、FLC（強誘電性液晶）モードなどが挙げられる。

【0052】

本発明の液晶表示装置は、図1、図2に示す構成に限定されず、他の部材を含んでもよい。例えば、液晶層と偏光子との間にカラーフィルターを配置してもよい。また、偏光子の保護膜の表面に反射防止処理やハードコートを施しても良い。また、構成部材に導電性を付与したものを使用してもよい。また、透過型として使用する場合は、冷陰極あるいは熱陰極蛍光管、あるいは発光ダイオード、フィールドエミッション素子、エレクトロルミネッセント素子を光源とするバックライトを背面に配置することができる。この場合、バックライトの配置は図1及び図2の上側であっても下側であっても良い。また、液晶層とバックライトとの間に、反射型偏光板や拡散板、プリズムシートや導光板を配置することもできる。また、上記した様に、本発明の液晶表示装置は、反射型であってもよく、かかる場合は、偏光板は観察側に1枚配置したのみでよく、液晶セル背面あるいは液晶セルの下側基板の内面に反射膜を配置する。もちろん前記光源を用いたフロントライトを液晶セル観察側に設けることも可能である。

【0053】

本発明の液晶表示装置は、特に画面が30型以上、特に30型～54型の大画面であっても、コントラストが高く、特に視角による色味変化を抑制し、長時間の鑑賞でも目が疲れないという効果がある。

【0054】

位相差層

（第1位相差層）

本発明に係る第1位相差層は、負の二軸性を有することが特徴であり、前記式で定義される N_z が、 $N_z < -0.5$ である。好ましくは、第1位相差層のレターデーション R_o が50 R_o 300nmの範囲にあり、前記式で表される N_z が -1.5 $N_z < -0.5$ である。さらに好ましくは R_o は100 R_o 200nmの範囲、 N_z は -1.3 N_z -0.8 の範囲を満たすことである。

【0055】

本発明の第1位相差層に負の二軸性を付与するには、誘電率異方性が負の樹脂を用いることが好ましいが、特にスチレン系樹脂、またはフルオレン系樹脂を用いることが好ましい。

【0056】

スチレン系樹脂は、スチレン或いはスチレン誘導体の単独重合体；スチレン或いはスチ

10

20

30

40

50

レン誘導体と他のモノマーとの共重合体；スチレン或いはスチレン誘導体と他のモノマーから得られるグラフト共重合体；及びこれらのポリマーの混合物に大別することができる。

【 0 0 5 7 】

スチレン或いはその誘導体の単独重合体の例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -クロロスチレン、 o -ニトロスチレン、 p -アミノスチレン、 p -カルボキシルスチレン、 p -フェニルスチレン及び2,5-ジクロロスチレンの単独重合体を挙げることができる。スチレン或いはスチレン誘導体と他のモノマーとの共重合体の例としては、スチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/メタクリロニトリル共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル共重合体、スチレン/メタクリル酸エチル共重合体、スチレン/ α -クロロアクリロニトリル共重合体、スチレン/アクリル酸メチル共重合体、スチレン/アクリル酸エチル共重合体、スチレン/アクリル酸ブチル共重合体、スチレン/アクリル酸共重合体、スチレン/メタクリル酸共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/イソプレン共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体、スチレン/イタコン酸共重合体、スチレン/ビニルカルバゾール共重合体、スチレン/ N -フェニルアクリルアミド共重合体、スチレン/ビニルピリジン共重合体、スチレン/ビニルナフタレン共重合体、 α -メチルスチレン/アクリロニトリル共重合体、 α -メチルスチレン/メタクリロニトリル共重合体、 α -メチルスチレン/酢酸ビニル共重合体、スチレン/ α -メチルスチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/ α -メチルスチレン/メチルメタクリレート共重合体、及びスチレン/スチレン誘導体共重合体を挙げることができる。

【 0 0 5 8 】

グラフト共重合体の例としては、下記のもの（ $p-1 \sim p-17$ ）を挙げることができる。ただし、（ A ）に幹ポリマー（ブロック共重合体でも良い）、（ B ）に枝部分（グラフト部分）を示す。また下記の量比は質量比を表す。

[$p-1$] : ($A1$) / ($B1$) = 10 / 90

($A1$) スチレン/ブタジエン共重合体 (20 / 80)

($B1$) スチレン/アクリロニトリル/ α -メチルスチレン (60 / 20 / 20)

[$p-2$] : ($A1$) / ($B1$) = 5 / 95

[$p-3$] : ($A1$) / ($B2$) = 10 / 90

($B2$) スチレン/アクリロニトリル (80 / 20)

[$p-4$] : ($A1$) / ($B2$) = 7 / 93

[$p-5$] : ($A2$) / ($B3$) = 12.5 / 87.5

($A2$) スチレン/ブタジエン共重合体 (50 / 50)

($B3$) スチレン/アクリロニトリル (75 / 25)

[$p-6$] : ($A2$) / ($B4$) = 15 / 85

($B4$) スチレン/アクリロニトリル/ α -メチルスチレン (60 / 30 / 10)

[$p-7$] : ($A2$) / ($B4$) = 10 / 90

[$p-8$] : ($A2$) / ($B3$) = 10 / 90

[$p-9$] : ($A3$) / ($B5$) = 5 / 95

($A3$) ポリブタジエン

($B5$) スチレン/アクリロニトリル (70 / 30)

[$p-10$] : ($A3$) / ($B6$) = 10 / 90

($B6$) スチレン/アクリロニトリル/メタクリロニトリル (75 / 15 / 10)

[$p-11$] : ($A2$) / ($B7$) = 12 / 88

($B7$) スチレン

[$p-12$] : ($A4$) / ($B8$) = 10 / 90

($A4$) スチレン/ブタジエン共重合体 (23 / 77)

($B8$) スチレン/メチルメタクリレート/アクリロニトリル (70 / 10 / 20)

[$p-13$] : ($A5$) / ($B9$) = 10 / 90

(A 5) ポリイソブレン

(B 9) スチレン / t - ブチルスチレン (7 0 / 3 0)

[p - 1 4] : (A 6) / (B 2) = 1 0 / 9 0

(A 6) アクリロニトリル / ブタジエン共重合体 (5 0 / 5 0)

[p - 1 5] : (A 7) / (B 1) = 1 2 / 8 8

(A 7) アクリロニトリル / ブタジエン共重合体 (2 5 / 7 5)

[p - 1 6] : (A 8) / (B 1 0) = 1 0 / 9 0

(A 8) アクリル酸エチル / ブタジエン共重合体 (5 0 / 5 0)

(B 1 0) スチレン / メチルメタクリレート (8 0 / 2 0)

[p - 1 7] : (A 9) / (B 1 1) = 1 5 / 8 5

(A 9) アクリル酸エチル / スチレン / ブタジエン共重合体 (4 0 / 3 0 / 3 0)

(B 1 1) スチレン / メタクリロニトリル (7 5 / 2 5)

スチレン系樹脂については、特開平 4 - 9 7 3 2 2 号公報及び特開平 6 - 6 7 1 6 9 号公報に記載されている。

【 0 0 5 9 】

光学的に負の二軸性を有する位相差層は、例えば誘電率異方性が負である上記スチレン系ポリマーを同時または逐次二軸延伸することにより得ることができる。更に、位相差層の片側方向を保持具等で保持しながら一軸延伸を行うことも好ましい。また、上記ポリマーを透明基材上に塗布し、乾燥、固定化することで形成することも好ましく、更に、該塗布物を基材と共に延伸することも好ましい。

【 0 0 6 0 】

また、本発明は位相差層としてフルオレン系樹脂を用いることも好ましい。特に、フルオレン骨格を有するセグメントは負の光学異方性となり得るため、フルオレン骨格を有するポリカーボネート、フルオレン骨格を有するポリカーボネート系共重合体、フルオレン骨格を有するポリエステル、フルオレン骨格を有するポリエステル系共重合体、フルオレン骨格を有するポリエステルカーボネート、フルオレン骨格を有するポリエステルカーボネート系共重合体、フルオレン骨格を有するポリアリレート、フルオレン骨格を有するポリアリレート系共重合体などが好ましい。

【 0 0 6 1 】

スチレン系樹脂と同様に、光学的に負の二軸性を有する位相差層は、誘電率異方性が負である上記フルオレン系樹脂等のポリマーを同時または逐次二軸延伸したり、基材に塗布することにより形成することができる。

【 0 0 6 2 】

(位相差層の製造方法)

次に、本発明に係る第 1、第 2、第 3 位相差層の製造方法について、特に好ましい形態である位相差フィルムを例にとって説明する。

【 0 0 6 3 】

本発明に用いられる位相差層は、溶液流延法もしくは熔融流延法で製造された位相差フィルムであることが好ましい。

【 0 0 6 4 】

本発明に用いられる位相差フィルムの製造は、上記樹脂や後述するセルロースエステル並びに添加剤を溶剤に溶解させてドープを調製する工程、ドープを無限に移行する無端の金属支持体上に流延する工程、流延したドープをウェブとして乾燥する工程、金属支持体から剥離する工程、延伸または幅保持する工程、更に乾燥する工程、仕上がったフィルムを巻き取る工程により行われる。

【 0 0 6 5 】

ドープを調製する工程について述べる。ドープ中の樹脂やセルロースエステルの濃度は、濃い方が金属支持体に流延した後の乾燥負荷が低減できて好ましいが、樹脂やセルロースエステルの濃度が濃過ぎると濾過時の負荷が増えて、濾過精度が悪くなる。これらを両立する濃度としては、10 ~ 35 質量% が好ましく、更に好ましくは、15 ~ 25 質量%

10

20

30

40

50

である。

【 0 0 6 6 】

ドープで用いられる溶剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよいが、樹脂やセルロースエステルの良溶剤と貧溶剤を混合して使用することが生産効率の点で好ましく、良溶剤が多い方が樹脂やセルロースエステルの溶解性の点で好ましい。

【 0 0 6 7 】

良溶剤と貧溶剤の混合比率の好ましい範囲は、良溶剤が70～98質量%であり、貧溶剤が2～30質量%である。良溶剤、貧溶剤とは、使用する樹脂やセルロースエステルを単独で溶解するものを良溶剤、単独で膨潤するかまたは溶解しないものを貧溶剤と定義している。

10

【 0 0 6 8 】

そのため、例えばセルロースエステルの平均酢化度(アセチル基置換度)によっては、良溶剤、貧溶剤が変わり、例えばアセトンを溶剤として用いるときには、セルロースエステルの酢酸エステル(アセチル基置換度2.4)、セルロースアセテートプロピオネートでは良溶剤になり、セルロースの酢酸エステル(アセチル基置換度2.8)では貧溶剤となる。

【 0 0 6 9 】

本発明に用いられる良溶剤は特に限定されないが、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物やジオキソラン類、アセトン、酢酸メチル、アセト酢酸メチル等が挙げられる。特に好ましくはメチレンクロライドまたは酢酸メチルが挙げられる。

20

【 0 0 7 0 】

また、本発明に用いられる貧溶剤は特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、n-ブタノール、シクロヘキサン、シクロヘキサノン等が好ましく用いられる。また、ドープ中には水が0.01～2質量%含有していることが好ましい。また、樹脂やセルロースエステルの溶解に用いられる溶媒は、フィルム製膜工程で乾燥によりフィルムから除去された溶媒を回収し、これを再利用して用いられる。

【 0 0 7 1 】

上記記載のドープを調製するときの、樹脂やセルロースエステルの溶解方法としては、一般的な方法を用いることができる。加熱と加圧を組み合わせると常圧における沸点以上に加熱できる。溶剤の常圧での沸点以上でかつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら攪拌溶解すると、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生を防止するため好ましい。また、樹脂やセルロースエステルを貧溶剤と混合して湿潤或いは膨潤させた後、更に良溶剤を添加して溶解する方法も好ましく用いられる。

30

【 0 0 7 2 】

加圧は窒素ガス等の不活性気体を圧入する方法や、加熱によって溶剤の蒸気圧を上昇させる方法によって行ってもよい。加熱は外部から行うことが好ましく、例えばジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。

【 0 0 7 3 】

溶剤を添加しての加熱温度は、高い方が樹脂やセルロースエステルの溶解性の観点から好ましいが、加熱温度が高過ぎると必要とされる圧力が大きくなり生産性が悪くなる。好ましい加熱温度は45～120であり、60～110がより好ましく、70～105が更に好ましい。また、圧力は設定温度で溶剤が沸騰しないように調整される。

40

【 0 0 7 4 】

もしくは冷却溶解法も好ましく用いられ、これによって酢酸メチルなどの溶媒に樹脂やセルロースエステルを溶解させることができる。

【 0 0 7 5 】

次に、この樹脂やセルロースエステル溶液を濾紙等の適当な濾過材を用いて濾過する。濾過材としては、不溶物等を除去するために絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さ過ぎると濾過材の目詰まりが発生し易いという問題がある。このため絶対濾過精度0.008mm以下の濾材が好ましく、0.001～0.008mmの濾材がよ

50

り好ましく、 $0.003 \sim 0.006$ mmの濾材が更に好ましい。

【0076】

濾材の材質は特に制限はなく、通常の濾材を使用することができるが、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）等のプラスチック製の濾材や、ステンレススティール等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。濾過により、原料の樹脂やセルロースエステルに含まれていた不純物、特に輝点異物を除去、低減することが好ましい。

【0077】

輝点異物とは、2枚の偏光板をクロスニコル状態にして配置し、その間にロール状セルロースエステルを置き、一方の偏光板の側から光を当てて、他方の偏光板の側から観察したときに反対側からの光が漏れて見える点（異物）のことであり、径が 0.01 mm以上である輝点数が 200 個/ cm^2 以下であることが好ましい。より好ましくは 100 個/ cm^2 以下であり、更に好ましくは 50 個/ m^2 以下であり、更に好ましくは $0 \sim 10$ 個/ cm^2 以下である。また、 0.01 mm以下の輝点も少ない方が好ましい。

10

【0078】

ドープの濾過は通常の方法で行うことができるが、溶剤の常圧での沸点以上で、且つ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら濾過する方法が、濾過前後の濾圧の差（差圧という）の上昇が小さく、好ましい。好ましい温度は $45 \sim 120$ であり、 $45 \sim 70$ がより好ましく、 $45 \sim 55$ であることが更に好ましい。

【0079】

濾圧は小さい方が好ましい。濾圧は 1.6 MPa以下であることが好ましく、 1.2 MPa以下であることがより好ましく、 1.0 MPa以下であることが更に好ましい。

20

【0080】

ここで、ドープの流延について説明する。

【0081】

流延（キャスト）工程における金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススティールベルトもしくは鋳物で表面をメッキ仕上げしたドラムが好ましく用いられる。キャストの幅は $1 \sim 4$ mとすることができる。流延工程の金属支持体の表面温度は $-50 \sim$ 溶剤の沸点未満の温度で、温度が高い方がウェブの乾燥速度が速くできるので好ましいが、余り高過ぎるとウェブが発泡したり、平面性が劣化する場合がある。好ましい支持体温度は $0 \sim 40$ であり、 $5 \sim 30$ が更に好ましい。

30

【0082】

或いは、冷却することによってウェブをゲル化させて残留溶媒を多く含んだ状態でドラムから剥離することも好ましい方法である。

【0083】

金属支持体の温度を制御する方法は特に制限されないが、温風または冷風を吹きかける方法や、温水を金属支持体の裏側に接触させる方法がある。温水を用いる方が熱の伝達が効率的に行われるため、金属支持体の温度が一定になるまでの時間が短く好ましい。温風を用いる場合は目的の温度よりも高い温度の風を使う場合がある。

【0084】

40

位相差フィルムが良好な平面性を示すためには、金属支持体からウェブを剥離する際の残留溶媒量は $10 \sim 150$ 質量%が好ましく、更に好ましくは $20 \sim 40$ 質量%または $60 \sim 130$ 質量%であり、特に好ましくは、 $20 \sim 30$ 質量%または $70 \sim 120$ 質量%である。

【0085】

また、ロール状位相差フィルムの乾燥工程においては、ウェブを金属支持体より剥離し、更に乾燥し、残留溶媒量を 1 質量%以下にすることが好ましく、更に好ましくは 0.1 質量%以下であり、特に好ましくは $0 \sim 0.01$ 質量%以下である。

【0086】

フィルム乾燥工程では一般にロール乾燥方式（上下に配置した多数のロールをウェブを

50

交互に通し乾燥させる方式)やテンター方式でウェブを搬送させながら乾燥する方式が採られる。

【0087】

本発明に係る位相差フィルムを作製するには、金属支持体より剥離した直後のウェブの残留溶剤量の多いところで搬送方向(=長尺方向)に延伸し、更にウェブの両端をクリップ等で把持するテンター方式で幅手方向に延伸を行うことが好ましい。

【0088】

延伸操作は多段階に分割して実施してもよく、搬送方向または幅手方向に一軸延伸したり、搬送方向及び幅手方向に二軸延伸を実施することができる。また、延伸を行う場合には同時に延伸を行ってもよいし、段階的に実施してもよい。この場合、段階的とは、例えば、延伸方向の異なる延伸を順次行うことも可能であるし、同一方向の延伸を多段階に分割し、且つ異なる方向の延伸をそのいずれかの段階に加えることも可能である。

10

【0089】

好ましい延伸倍率は1.05~2倍が好ましく、好ましくは1.1~1.5倍である。延伸の際に搬送方向または幅手方向に収縮させてもよく、収縮する場合は0.8~0.99、好ましくは0.9~0.99となるように行ってもよい。好ましくは、搬送方向の延伸及び幅手方向の延伸若しくは収縮により面積が1.12倍~1.44倍となっていることが好ましく、1.15倍~1.32倍となっていることが好ましい。これは搬送方向の延伸倍率×幅手方向の延伸倍率で求めることができる。

【0090】

20

また、本発明における「延伸方向」とは、延伸操作を行う場合の直接的に延伸応力を加える方向という意味で使用する場合は通常であるが、多段階に二軸延伸される場合に、最終的に延伸倍率の大きくなった方(即ち、通常は遅相軸となる方向)の意味で使用されることもある。

【0091】

延伸は、特に樹脂またはセルロースエステルのガラス転移点±10 程度の範囲で1.1倍~1.5倍程度に搬送方向または幅手方向に延伸するか、或いは溶液流延にて作製したフィルムを、残留溶媒量が2~100質量%程度残った状態で、搬送方向または幅手方向に1.1~1.7倍程度に延伸することで、所望のレターデーシヨンの範囲に収めることができる。

30

【0092】

(第2位相差層)

本発明の第2位相差層に用いられる基材としては、製造が容易であること、光学的に透明であること等が好ましく、特に透明樹脂フィルムであることが好ましい。

【0093】

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

【0094】

上記の性質を有していれば特に限定はないが、例えば、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリスルホン(ポリエーテルスルホンも含む)系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、セロファン、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、シンジオタクティックポリスチレン系樹脂、ノルボルネン系樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルケトンイミド樹脂、ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、ナイロンフィルポリメチルメタクリレート樹脂、アクリル樹脂等を挙げることができる。中でもノルボルネン系樹脂、及びセルロースエステル系樹脂を用いることが好ましい。

40

【0095】

50

本発明で好ましく用いられるノルボルネン系樹脂は、ノルボルネン構造を有する非晶性ポリオレフィンで、例えば三井石油化学（株）製のAPOや日本ゼオン（株）製のゼオネックス、JSR（株）製のARTON等がある。

【0096】

本発明の第2位相差層として好ましいセルロースエステル系樹脂としては、セルロースエステルとしてセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートフタレートが好ましく、中でもセルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられる。これらの樹脂は、溶融流延製膜または、溶液流延製膜によりフィルム化されることが好ましい。

【0097】

セルロースエステル

本発明の第2位相差層に好適に用いられるセルロースエステルを詳細に説明する。

【0098】

本発明の第2位相差層に用いられるセルロースエステルは、炭素数2～22程度の脂肪族カルボン酸エステルまたは芳香族カルボン酸エステル或いは脂肪族カルボン酸エステルと芳香族カルボン酸エステルの混合エステルが好ましく用いられ、特にセルロースの低級脂肪酸エステルであることが好ましい。セルロースの低級脂肪酸エステルにおける低級脂肪酸とは炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。具体的には、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートフタレート等や、特開平10-45804号公報、同8-231761号公報、米国特許第2,319,052号等に記載されているようなセルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等の混合脂肪酸エステルである。上記記載の中でも、特に好ましく用いられるセルロースの低級脂肪酸エステルは、セルロースアセテートプロピオネートである。

【0099】

該セルロースエステルは、炭素原子数2～22のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をXとし、プロピオニル基の置換度をYとしたとき、下記式1及び2を同時に満たすセルロースエステルである。

【0100】

式1 $2.00 \leq X + Y \leq 2.60$

式2 $0.10 \leq Y \leq 1.00$

中でも $2.30 \leq X + Y \leq 2.55$ が好ましく、 $2.40 \leq X + Y \leq 2.55$ がより好ましい。また、 $0.50 \leq Y \leq 0.90$ が好ましく、 $0.70 \leq Y \leq 0.90$ がより好ましい。

【0101】

アシル基で置換されていない部分は通常水酸基として存在している。これらは公知の方法で合成することができる。また、これらアシル基置換度は、ASTM-D817-96に規定の方法に準じて測定することができる。

【0102】

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

【0103】

また、これらから得られたセルロースエステルはそれぞれ任意の割合で混合使用することができる。これらのセルロースエステルは、セルロース原料をアシル化剤が酸無水物（無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸）である場合には、酢酸のような有機酸やメチレンクロライド等の有機溶媒を用い、硫酸のようなプロトン性触媒を用いて常法により反応させて得ることができる。

【0104】

アセチルセルロースの場合、酢化率を上げようとするれば、酢化反応の時間を延長する必要がある。但し、反応時間を余り長くとると分解が同時に進行し、ポリマー鎖の切断やアセチル基の分解などが起こり、好ましくない結果をもたらす。従って、酢化度を上げ、分解をある程度抑えるためには反応時間はある範囲に設定することが必要である。反応時間で規定することは反応条件が様々であり、反応装置や設備その他の条件で大きく変わるので適切でない。ポリマーの分解は進むにつれ、分子量分布が広がってゆくので、セルロースエステルの場合にも、分解の度合いは通常用いられる重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n) の値で規定できる。即ちセルローストリアセテートの酢化の過程で、余り長過ぎて分解が進み過ぎることがなく、且つ酢化には十分な時間酢化反応を行わせしめるための反応度合いの一つの指標として用いられる重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n) の値を用いることができる。

10

【0105】

本発明に用いられるセルロースエステルの重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 M_w / M_n の値は、1.4 ~ 3.0 であることが好ましい。尚、本発明においては、セルロースエステルフィルムが、材料として、 M_w / M_n の値が 1.4 ~ 3.0 であるセルロースエステルを含有すればよいが、フィルムに含まれるセルロースエステル (好ましくはセルローストリアセテートまたはセルロースアセテートプロピオネート) 全体の M_w / M_n の値は 1.4 ~ 3.0 の範囲であることがより好ましい。セルロースエステルの合成過程で 1.4 未満とすることは困難であり、ゲル濾過などによって分画することで分子量の揃ったセルロースエステルを得ることはできる。しかしながらこの方法はコストが著しくかかる。また、3.0 以下であると平面性が維持されやすく好ましい。尚、より好ましくは 1.7 ~ 2.2 である。

20

【0106】

本発明に用いられるセルロースエステルの分子量は、数平均分子量 (M_n) で 8000 ~ 200000 のものを用いることが好ましい。100000 ~ 200000 のものが更に好ましく、150000 ~ 200000 が特に好ましい。

【0107】

セルロースエステルの平均分子量及び分子量分布は、高速液体クロマトグラフィーを用いて公知の方法で測定することができる。これを用いて数平均分子量、重量平均分子量を算出し、その比 (M_w / M_n) を計算することができる。

30

【0108】

測定条件は以下の通りである。

溶媒：メチレンクロライド

カラム：Shodex K806, K805, K803G (昭和電工 (株) 製を3本接続して使用した)

カラム温度：25

試料濃度：0.1 質量%

検出器：RI Model 504 (GLサイエンス社製)

ポンプ：L6000 (日立製作所 (株) 製)

流量：1.0 ml/min

40

校正曲線：標準ポリスチレン STK standard ポリスチレン (東ソー (株) 製) $M_w = 100000 \sim 500$ 迄の13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に得ることが好ましい。

【0109】

セルロースエステルの製造法は、特開平10-45804号公報に記載の方法で得ることができる。

【0110】

また、セルロースエステルは、セルロースエステル中の微量金属成分によっても影響を受ける。これらは製造工程で使われる水に関係していると考えられるが、不溶性の核となり得るような成分は少ない方が好ましく、鉄、カルシウム、マグネシウム等の金属イオン

50

は、有機の酸性基を含んでいる可能性のあるポリマー分解物等と塩形成する事により不溶物を形成する場合があります、少ないことが好ましい。鉄 (Fe) 成分については、1 ppm 以下であることが好ましい。カルシウム (Ca) 成分については、地下水や河川の水等に多く含まれ、これが多いと硬水となり、飲料水としても不適当であるが、カルボン酸や、スルホン酸等の酸性成分と、また多くの配位子と配位化合物即ち、錯体を形成し易く、多くの不溶なカルシウムに由来するスカム (不溶性の澱、濁り) を形成する。

【0111】

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

10

【0112】

本発明で用いられるセルロースエステルフィルムの屈折率は550 nmで1.45 ~ 1.60であるものが好ましく用いられる。フィルムの屈折率の測定方法は、アッペ屈折率計を使用し、日本工業規格 JIS K 7105に基づき測定する。

【0113】

(添加剤)

20

セルロースエステルフィルムには可塑剤や紫外線吸収剤、酸化防止剤、マット剤等の添加剤を含有させることができる。

【0114】

前述のように本発明に係る第2位相差層は、面内のレターデーション R_o が0 ~ 50 nmであり、且つ厚み方向のレターデーション R_{th} が50 ~ 300 nmである。

【0115】

上記数値範囲とするためには、第2位相差層がセルロースエステルフィルムであれば、溶融製膜にて製造するか、或いは溶液製膜にて、途中でガラス転移点以上の温度で15秒以上保持することが好ましい。

30

【0116】

特に、面内遅相軸を搬送方向と直交方向にし、且つ面内のムラを制御することで達成できる。そのためには、前記延伸温度と延伸倍率のバランスを精密にコントロールし、延伸部分 (テンターのクリップなど) を該位相差層の両側で独立に制御することが好ましい。これはクリップ位置とクリップの応力に対して延伸温度と延伸倍率を調整することで達成できる。

【0117】

その他の添加剤

本発明の第1、第2、第3位相差層は、下記に挙げる可塑剤、紫外線吸収剤、微粒子等の添加剤を含有させることができる。

40

【0118】

本発明の位相差層には下記のような可塑剤を含有するのが好ましい。可塑剤としては、例えば、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、グリコレート系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、多価アルコールエステル系可塑剤、糖エステル系可塑剤等を好ましく用いることができる。

【0119】

リン酸エステル系可塑剤では、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルピフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等、フタル酸

50

エステル系可塑剤では、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ - 2 - エチルヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジフェニルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等、トリメリット酸系可塑剤では、トリブチルトリメリテート、トリフェニルトリメリテート、トリエチルトリメリテート等、ピロメリット酸エステル系可塑剤では、テトラブチルピロメリテート、テトラフェニルピロメリテート、テトラエチルピロメリテート等、グリコレート系可塑剤では、トリアセチン、トリブチリン、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等、クエン酸エステル系可塑剤では、トリエチルシトレート、トリ - n - ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリ - n - ブチルシトレート、アセチルトリ - n - (2 - エチルヘキシル) シトレート等を好ましく用いることができる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。

【 0 1 2 0 】

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

【 0 1 2 1 】

多価アルコールエステル系可塑剤は2 価以上の脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステルよりなる。好ましい多価アルコールの例としては、例えば以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。アドニトール、アラビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ジブチレングリコール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ヘキサントリオール、2 - n - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、ガラクトール、マンニトール、3 - メチルペンタン - 1, 3, 5 - トリオール、ピナコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、キシリトール、等を上げることができる。特に、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、キシリトール、であることが好ましい。多価アルコールエステルに用いられるモノカルボン酸としては特に制限はなく公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸などを用いることができる。脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸を用いると透湿性、保留性を向上させる点で好ましい。好ましいモノカルボン酸の例としては以下のようなものを上げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。脂肪族モノカルボン酸としては炭素数 1 ~ 32 の直鎖または側鎖を持った脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数 1 ~ 20 であることが更に好ましく、炭素数 1 ~ 10 であることが特に好ましい。酢酸を含有させるとセルロースエステルとの相溶性が増すため好ましく、酢酸と他のモノカルボン酸を混合して用いることも好ましい。好ましい脂肪族モノカルボン酸としては酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2 - エチル - ヘキサカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オ

10

20

30

40

50

レイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸などの不飽和脂肪酸などを上げることができる。好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、またはそれらの誘導体を上げることができる。好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トリル酸などの安息香酸のベンゼン環にアルキル基を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸などのベンゼン環を2個以上もつ芳香族モノカルボン酸、またはそれらの誘導体を上げることができる。特に安息香酸であることが好ましい。多価アルコールエステルの分子量は特に制限はないが、分子量300～1500の範囲であることが好ましく、350～750の範囲であることが更に好ましい。保

10

【0122】

本発明に用いられる多価アルコールエステルに用いられるカルボン酸は一種類でも良いし、2種以上の混合であっても良い。また、多価アルコール中のOH基はカルボン酸で全てエステル化しても良いし、一部をOH基のままに残しても良い。

【0123】

糖エステル系可塑剤としては、フラノース構造もしくはピラノース構造を1個有する化合物(A)中のOH基のすべてもしくは一部をエステル化したエステル化化合物、或いは、フラノース構造もしくはピラノース構造の少なくとも1種を2個以上、12個以下結合した化合物(B)中のOH基のすべてもしくは一部をエステル化したエステル化化合物を用いることができる。例えば、エステル化化合物が単糖類(α -グルコース、 β -フルクトース)の安息香酸エステル、もしくは下記一般式(A)で表される、単糖類の $-OR_{12}$ 、 $-OR_{15}$ 、 $-OR_{22}$ 、 $-OR_{25}$ の任意の2箇所以上が脱水縮合して生成した $m+n=2\sim12$ の多糖類の安息香酸エステルなどが挙げられる。安息香酸は更に置換基を有していてもよく、例えばアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、フェニル基が挙げられ、更にこれらのアルキル基、アルケニル基、フェニル基は置換基を有していてもよい。

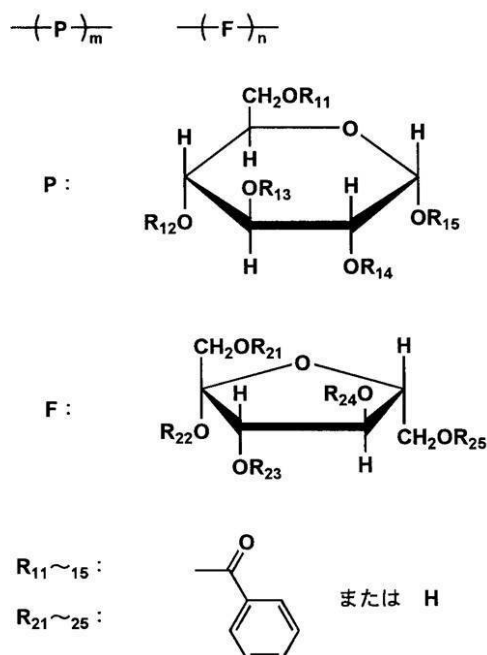
20

【0124】

【化1】

一般式(A)

30



40

50

【 0 1 2 5 】

好ましい化合物 (A) 及び化合物 (B) の例としては、例えば以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 2 6 】

化合物 (A) の例としては、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、キシロース、或いはアラビノースが挙げられる。

【 0 1 2 7 】

化合物 (B) の例としては、ラクトース、スクロース、ニストース、1 F - フラクツシルニストース、スタキオース、マルチトール、ラクチトール、ラクチュロース、セロピオース、マルトース、セロトリオース、マルトリオース、ラフィノース或いはケストース 10
挙げられる。このほか、ゲンチオピオース、ゲンチオトリオース、ゲンチオテトラオース、キシロトリオース、ガラクトシルスクロースなども挙げられる。これらの化合物 (A) 及び化合物 (B) の中で、特にフラノース構造とピラノース構造を両方有する化合物が好ましい。例としてはスクロース、ケストース、ニストース、1 F - フラクツシルニストース、スタキオースなどが好ましく、更に好ましくは、スクロースである。また、化合物 (B) において、フラノース構造もしくはピラノース構造の少なくとも1種を2個以上、3個以下結合した化合物であることも、好ましい態様の1つである。

【 0 1 2 8 】

化合物 (A) 及び化合物 (B) 中の O H 基のすべてもしくは一部をエステル化するのに用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂 20
環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。用いられるカルボン酸は1種類でもよいし、2種以上の混合であってもよい。

【 0 1 2 9 】

好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カブロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2 - エチル - ヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、オクテン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。 30

【 0 1 3 0 】

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

【 0 1 3 1 】

好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環にアルキル基、アルコキシ基を導入した芳香族モノカルボン酸、ケイ皮酸、ベンジル酸、ピフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上有する芳香族モノカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができ、より、具体的には、キシリル酸、ヘメリト酸、メシチレン酸、プレーニチル酸、γ - イソジュリル酸、ジュリル酸、メシト酸、α - イソジュリル酸、クミン酸、α - トルイル酸、ヒドロアトロパ酸、アトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、サリチル酸、o - アニス酸、m - アニス酸、p - アニス酸、クレオソート酸、o - ホモサリチル酸、m - ホモサリチル酸、p - ホモサリチル酸、o - ピロカテク酸、β - レソルシル酸、バニリン酸、イソバニリン酸、ベラトルム酸、o - ベラトルム酸、没食子酸、アサロン酸、マンデル酸、ホモアニス酸、ホモバニリン酸、ホモベラトルム酸、o - ホモベラトルム酸、フタロン酸、p - クマル酸を挙げることができる。 40

【 0 1 3 2 】

上記化合物 (A) 及び化合物 (B) をエステル化したエステル化化合物の中では、エステル化によりアセチル基が導入されたアセチル化化合物が好ましい。 50

【 0 1 3 3 】

これらアセチル化合物の製造方法は、例えば、特開平 8 - 2 4 5 6 7 8 号公報に記載されている。

【 0 1 3 4 】

上記化合物 (A) 及び化合物 (B) のエステル化合物に加えて、オリゴ糖のエステル化合物を、本発明に係るフラノース構造もしくはピラノース構造の少なくとも 1 種を 3 ~ 1 2 個結合した化合物として適用できる。

【 0 1 3 5 】

オリゴ糖は、澱粉、ショ糖等にアミラーゼ等の酵素を作用させて製造されるもので、本発明に適用できるオリゴ糖としては、例えば、マルトオリゴ糖、イソマルトオリゴ糖、フラクトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、キシロオリゴ糖が挙げられる。

10

【 0 1 3 6 】

オリゴ糖も上記化合物 (A) 及び化合物 (B) と同様な方法でアセチル化できる。

【 0 1 3 7 】

これらの可塑剤は単独または併用するのが好ましい。

【 0 1 3 8 】

これらの可塑剤の使用量は、フィルム性能、加工性等の点で、セルロースエステルに対して 1 ~ 2 0 質量 % が好ましく、特に好ましくは、 3 ~ 1 3 質量 % である。

【 0 1 3 9 】

本発明に使用することができる紫外線吸収剤は、 4 0 0 n m 以下の紫外線を吸収することで、耐久性を向上させることを目的としており、特に波長 3 7 0 n m での透過率が 1 0 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 5 % 以下、更に好ましくは 2 % 以下である。

20

【 0 1 4 0 】

本発明に用いられる紫外線吸収剤は特に限定されないが、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、トリアジン系化合物、ニッケル錯塩系化合物、無機粉体等が挙げられる。高分子型の紫外線吸収剤としてもよい。

【 0 1 4 1 】

本発明に用いられる位相差層には微粒子を用いることが好ましい。微粒子は、無機化合物でも有機化合物でもどちらも用いることができる。無機化合物の例としては、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、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子は珪素を含むものが濁度が低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。

30

【 0 1 4 2 】

微粒子の一次粒子の平均粒径は 5 ~ 5 0 n m が好ましく、更に好ましいのは 7 ~ 2 0 n m である。これらは主に粒径 0 . 0 5 ~ 0 . 3 μ m の 2 次凝集体として含有されることが好ましい。セルロースエステルフィルム中のこれらの微粒子の含有量は 0 . 0 5 ~ 1 質量 % であることが好ましく、特に 0 . 1 ~ 0 . 5 質量 % が好ましい。共流延法による多層構成のセルロースエステルフィルムの場合は、表面にこの添加量の微粒子を含有することが好ましい。

40

【 0 1 4 3 】

二酸化珪素の微粒子は、例えば、アエロジル R 9 7 2 、 R 9 7 2 V 、 R 9 7 4 、 R 8 1 2 、 2 0 0 、 2 0 0 V 、 3 0 0 、 R 2 0 2 、 O X 5 0 、 T T 6 0 0 (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。

【 0 1 4 4 】

酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジル R 9 7 6 及び R 8 1 1 (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。

【 0 1 4 5 】

50

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

【0146】

これらの中でもアエロジル 200V、アエロジル R972V がセルロースエステルフィルムの濁度を低く保ちながら、摩擦係数を下げる効果が大きいいため特に好ましく用いられる。

【0147】

第 1 位相差層と第 2 位相差層を貼り合わせる際には公知の接着剤を用いることができるが、アクリル系接着剤が好ましい。また、第 1 位相差と第 2 位相差層を積層する方法として、前記のように各々別々に作成したフィルムを貼合する方法の他に、直接第 2 位相差層上に第 1 位相差層を塗布・固定化・延伸する方法も好ましい。この場合、コントラスト低下の原因となるフィルム貼合時の軸ずれが生じず、また接着剤層が不要になるため薄膜化することもできるというメリットがある。

【0148】

（第 3 位相差層）

本発明に係る第 3 位相差層は、面内及び厚み方向のレターデーションが、 $0 < R o < 5 \text{ nm}$ 、且つ $0 < |R t h| < 40 \text{ nm}$ の範囲である位相差フィルムであることが、IPS モード型液晶表示装置に用いられる位相差フィルムとして好ましい。特に $0 < |R t h| < 10 \text{ nm}$ の範囲であることが好ましい。

【0149】

第 3 位相差層は、偏光板保護フィルムとしてケン化適性等の加工性に優れるセルロースエステルと、延伸方向に対して負の配向複屈折性を示す重量平均分子量が 500 以上 30000 以下であるアクリルポリマーとを含有するセルロースエステルフィルムであることが好ましい。該セルロースエステルフィルムは、前記第 2 位相差層で用いられるセルロースエステルフィルムと同様な材料、同様な製造方法を好ましく用いることができる。

【0150】

また、該アクリルポリマーは芳香環を側鎖に有するアクリルポリマーまたはシクロヘキシル基を側鎖に有するアクリルポリマーであることが好ましい。

【0151】

アクリルポリマー

アクリルポリマーの重量平均分子量は 500 以上 30000 以下のもので該ポリマーの組成を制御することで、セルロースエステルと該ポリマーとの相溶性を良好にすることができる。

【0152】

特に、アクリルポリマー、芳香環を側鎖に有するアクリルポリマーまたはシクロヘキシル基を側鎖に有するアクリルポリマーについて、好ましくは重量平均分子量が 500 以上 10000 以下のものであれば、上記に加え、製膜後のセルロースエステルフィルムの透明性が優れ、透湿度も極めて低く、偏光板用保護フィルムとして優れた性能を示す。

【0153】

該ポリマーは重量平均分子量が 500 以上 30000 以下であるから、オリゴマーから低分子量ポリマーの間にあると考えられるものである。このようなポリマーを合成するには、通常の重合では分子量のコントロールが難しく、分子量を余り大きくしない方法でできるだけ分子量を揃えることのできる方法を用いることが望ましい。

【0154】

かかる重合方法としては、クメンペルオキシドや *t*-ブチルヒドロペルオキシドのような過氧化物重合開始剤を使用する方法、重合開始剤を通常の重合より多量に使用する方法、重合開始剤の他にメルカプト化合物や四塩化炭素等の連鎖移動剤を使用する方法、重合

10

20

30

40

50

開始剤の他にベンゾキノンやジニトロベンゼンのような重合停止剤を使用する方法、更に特開 2000-128911 号または同 2000-344823 号公報にあるような一つのチオール基と 2 級の水酸基とを有する化合物、或いは、該化合物と有機金属化合物を併用した重合触媒を用いて塊状重合する方法等を挙げることができ、いずれも本発明において好ましく用いられるが、特に、該公報に記載の方法が好ましい。

【0155】

本発明に有用なポリマーを構成するモノマー単位としてのモノマーを下記に挙げるがこれに限定されない。

【0156】

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

【0157】

本発明において、アクリルポリマーという（単にアクリルポリマーという）のは、芳香環或いはシクロヘキシル基を有するモノマー単位を有しないアクリル酸またはメタクリル酸アルキルエステルのホモポリマーまたはコポリマーを指す。芳香環を側鎖に有するアクリルポリマーというのは、必ず芳香環を有するアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマー単位を含有するアクリルポリマーである。

【0158】

また、シクロヘキシル基を側鎖に有するアクリルポリマーというのは、シクロヘキシル基を有するアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマー単位を含有するアクリルポリマーである。

【0159】

芳香環及びシクロヘキシル基を有さないアクリル酸エステルモノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル（i-、n-）、アクリル酸ブチル（n-、i-、s-、t-）、アクリル酸ペンチル（n-、i-、s-）、アクリル酸ヘキシル（n-、i-）、アクリル酸ヘプチル（n-、i-）、アクリル酸オクチル（n-、i-）、アクリル酸ノニル（n-、i-）、アクリル酸ミリスチル（n-、i-）、アクリル酸（2-エチルヘキシル）、アクリル酸（ε-カプロラクトン）、アクリル酸（2-ヒドロキシエチル）、アクリル酸（2-ヒドロキシプロピル）、アクリル酸（3-ヒドロキシプロピル）、アクリル酸（4-ヒドロキシブチル）、アクリル酸（2-ヒドロキシブチル）、アクリル酸（2-メトキシエチル）、アクリル酸（2-エトキシエチ

ル)等、または上記アクリル酸エステルをメタクリル酸エステルに変えたものを挙げることができる。

【0160】

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

【0161】

芳香環を有するアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマーとしては、例えば、アクリル酸フェニル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸(2または4-クロロフェニル)、メタクリル酸(2または4-クロロフェニル)、アクリル酸(2または3または4-エトキシカルボニルフェニル)、メタクリル酸(2または3または4-エトキシカルボニルフェニル)、アクリル酸(oまたはmまたはp-トリル)、メタクリル酸(oまたはmまたはp-トリル)、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸フェネチル、メタクリル酸フェネチル、アクリル酸(2-ナフチル)等を挙げることができるが、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニチル、メタクリル酸フェネチルを好ましく用いることができる。

【0162】

芳香環を側鎖に有するアクリルポリマーの中で、芳香環を有するアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマー単位が20~40質量%を有し、且つアクリル酸またはメタクリル酸メチルエステルモノマー単位を50~80質量%有することが好ましい。該ポリマー中、水酸基を有するアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマー単位を2~20質量%有することが好ましい。

【0163】

シクロヘキシル基を有するアクリル酸エステルモノマーとしては、例えば、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸(4-メチルシクロヘキシル)、メタクリル酸(4-メチルシクロヘキシル)、アクリル酸(4-エチルシクロヘキシル)、メタクリル酸(4-エチルシクロヘキシル)等を挙げることができるが、アクリル酸シクロヘキシル及びメタクリル酸シクロヘキシルを好ましく用いることができる。

【0164】

シクロヘキシル基を側鎖に有するアクリルポリマー中、シクロヘキシル基を有するアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマー単位を20~40質量%を有し且つ50~80質量%有することが好ましい。また、該ポリマー中、水酸基を有するアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマー単位を2~20質量%有することが好ましい。

【0165】

上述のエチレン性不飽和モノマーを重合して得られるポリマー、アクリルポリマー、芳香環を側鎖に有するアクリルポリマー及びシクロヘキシル基を側鎖に有するアクリルポリマーはいずれもセルロース樹脂との相溶性に優れる。

【0166】

これらの水酸基を有するアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマーの場合はホモポリマーではなく、コポリマーの構成単位である。この場合、好ましくは、水酸基を有するアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマー単位がアクリルポリマー中2~20質量%含有することが好ましい。

【0167】

本発明において、側鎖に水酸基を有するポリマーも好ましく用いることができる。水酸基を有するモノマー単位としては、前記したモノマーと同様であるが、アクリル酸またはメタクリル酸エステルが好ましく、例えば、アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)、アクリル酸(2-ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(3-ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(4-ヒドロキシブチル)、アクリル酸(2-ヒドロキシブチル)、アクリル酸-p-ヒドロキシメチルフェニル、アクリル酸-p-(2-ヒドロキシエチル)フェニル、また

はこれらアクリル酸をメタクリル酸に置き換えたものを挙げることができ、好ましくは、アクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチル及びメタクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチルである。ポリマー中に水酸基を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマー単位はポリマー中 2 ~ 20 質量%含有することが好ましく、より好ましくは 2 ~ 10 質量%である。

【0168】

前記のようなポリマーが上記の水酸基を有するモノマー単位を 2 ~ 20 質量%含有したものは、勿論セルロースエステルとの相溶性、保留性、寸法安定性が優れ、透湿度が小さいばかりでなく、偏光板保護フィルムとしての偏光子との接着性に特に優れ、偏光板の耐久性が向上する効果を有している。

10

【0169】

アクリルポリマーの主鎖の少なくとも一方の末端に水酸基を有する方法は、特に主鎖の末端に水酸基を有する方法であれば限定ないが、アゾビス(2-ヒドロキシエチルブチレート)のような水酸基を有するラジカル重合開始剤を使用する方法、2-メルカプトエタノールのような水酸基を有する連鎖移動剤を使用する方法、水酸基を有する重合停止剤を使用する方法、リビングイオン重合により水酸基を末端に有する方法、特開 2000-128911 号または 2000-344823 号公報にあるような一つのチオール基と 2 級の水酸基とを有する化合物、或いは、該化合物と有機金属化合物を併用した重合触媒を用いて塊状重合する方法等により得ることができ、特に該公報に記載の方法が好ましい。

20

【0170】

この公報記載に関連する方法で作られたポリマーは、綜研化学社製のアクトフロー・シリーズとして市販されており、好ましく用いることができる。上記の末端に水酸基を有するポリマー及び/または側鎖に水酸基を有するポリマーは、本発明において、ポリマーの相溶性、透明性を著しく向上する効果を有する。

【0171】

更に、延伸方向に対して負の配向複屈折性を示すエチレン性不飽和モノマーとして、スチレン類を用いたポリマーであることが負の屈折性を発現させるために好ましい。スチレン類としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、ビニル安息香酸メチルエステルなどが挙げられるが、これらに限定される物ではない。

30

【0172】

前記不飽和エチレン性モノマーとして挙げた例示モノマーと共重合してもよく、また複屈折性を制御する目的で、2 種以上の上記ポリマーをもちいてセルロースエステルに相溶させて用いても良い。

【0173】

更に、本発明の第 3 位相差層は、分子内に芳香環と親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマー X a と分子内に芳香環を有せず、親水性基を有するエチレン性不飽和モノマー X b とを共重合して得られた重量平均分子量 5000 以上 30000 以下のポリマー X と、より好ましくは芳香環を有さないエチレン性不飽和モノマー Y a を重合して得られた重量平均分子量 500 以上 3000 以下のポリマー Y とを含有することが好ましい。

40

【0174】

(ポリマー X、ポリマー Y)

本発明に用いられるポリマー X は分子内に芳香環と親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマー X a と分子内に芳香環を有せず、親水性基を有するエチレン性不飽和モノマー X b とを共重合して得られた重量平均分子量 5000 以上 30000 以下のポリマーである。好ましくは、X a は分子内に芳香環と親水性基を有しないアクリルまたはメタクリルモノマー、X b は分子内に芳香環を有せず親水性基を有するアクリルまたはメタクリルモノマーである。

50

【 0 1 7 5 】

本発明に用いられるポリマー X は、下記一般式 (X) で表される。

【 0 1 7 6 】

一般式 (X)

- (X a) m - (X b) n - (X c) p -

更に好ましくは、下記一般式 (X - 1) で表されるポリマーである。

【 0 1 7 7 】

一般式 (X - 1)

- [C H ₂ - C (- R 1) (- C O ₂ R 2)] m - [C H ₂ - C (- R 3) (- C O ₂ R 4 - O H) -] n - [X c] p -

(式中、R 1、R 3 は、H または C H ₃ を表す。R 2 は炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基、シクロアルキル基を表す。R 4 は - C H ₂ -、- C ₂ H ₄ - または - C ₃ H ₆ - を表す。X c は、X a、X b に重合可能なモノマー単位を表す。m、n 及び p は、モル組成比を表す。ただし m ≠ 0、n ≠ 0、m + n + p = 1 0 0 である。)

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

【 0 1 7 8 】

X において、親水性基とは、水酸基、エチレンオキシド連鎖を有する基をいう。

【 0 1 7 9 】

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

【 0 1 8 0 】

分子内に芳香環を有せず、親水性基を有するエチレン性不飽和モノマー X b は、水酸基を有するモノマー単位として、アクリル酸またはメタクリル酸エステルが好ましく、例えば、アクリル酸 (2 - ヒドロキシエチル)、アクリル酸 (2 - ヒドロキシプロピル)、アクリル酸 (3 - ヒドロキシプロピル)、アクリル酸 (4 - ヒドロキシブチル)、アクリル酸 (2 - ヒドロキシブチル)、またはこれらアクリル酸をメタクリル酸に置き換えたものを挙げることができ、好ましくは、アクリル酸 (2 - ヒドロキシエチル) 及びメタクリル酸 (2 - ヒドロキシエチル)、アクリル酸 (2 - ヒドロキシプロピル)、アクリル酸 (3 - ヒドロキシプロピル) である。

【 0 1 8 1 】

X c としては、X a、X b 以外のものでかつ共重合可能なエチレン性不飽和モノマーであれば、特に制限はないが、芳香環を有していないものが好ましい。

【 0 1 8 2 】

X a、X b 及び X c のモル組成比 m : n は 9 9 : 1 ~ 6 5 : 3 5 の範囲が好ましく、更に好ましくは 9 5 : 5 ~ 7 5 : 2 5 の範囲である。X c の p は 0 ~ 1 0 である。X c は複数のモノマー単位であってもよい。

【 0 1 8 3 】

X a のモル組成比が多いとセルロースエステルとの相溶性が良化するがフィルム厚み方向のレターデーション値 R t h が大きくなる。X b のモル組成比が多いと上記相溶性が悪くなるが、R t h を低減させる効果が高い。また、X b のモル組成比が上記範囲を超えると製膜時にヘイズが出る傾向があり、これらの最適化を図り X a、X b のモル組成比を決

10

20

30

40

50

めることが好ましい。

【0184】

ポリマーXの分子量は重量平均分子量が5000以上30000以下であり、更に好ましくは8000以上25000以下である。

【0185】

重量平均分子量を5000以上とすることにより、セルロースエステルフィルムの、高温高湿下における寸法変化が少ない、偏光板保護フィルムとしてカールが少ない等の利点を得られ好ましい。重量平均分子量が30000を以内とした場合は、セルロースエステルとの相溶性がより向上し、高温高湿下においてのブリードアウト、更には製膜直後でのヘイズの発生が抑制される。

10

【0186】

本発明に用いられるポリマーXの重量平均分子量は、公知の分子量調節方法で調整することができる。そのような分子量調節方法としては、例えば四塩化炭素、ラウリルメルカプタン、チオグリコール酸オクチル等の連鎖移動剤を添加する方法等が挙げられる。また、重合温度は通常室温から130、好ましくは50から100で行われるが、この温度または重合反応時間を調整することで可能である。

【0187】

重量平均分子量の測定方法は下記方法によることができる。

【0188】

(重量平均分子量測定方法)

重量平均分子量Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した。

20

【0189】

測定条件は以下の通りである。

【0190】

溶媒：メチレンクロライド

カラム：Shodex K806, K805, K803G(昭和電工(株)製を3本接続して使用した)

カラム温度：25

試料濃度：0.1質量%

検出器：RI Model 504(GLサイエンス社製)

ポンプ：L6000(日立製作所(株)製)

流量：1.0ml/min

校正曲線：標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン(東ソー(株)製) Mw = 1000000 ~ 500 迄の13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

30

【0191】

本発明に用いられるポリマーYは芳香環を有さないエチレン性不飽和モノマーYaを重合して得られた重量平均分子量500以上3000以下のポリマーである。

【0192】

重量平均分子量500以上ではポリマーの残存モノマーが減少し好ましい。また、3000以下とすることは、レターデーション値Rth低下性能を維持するために好ましい。

40

【0193】

Yaは、好ましくは芳香環を有さないアクリルまたはメタクリルモノマーである。

【0194】

本発明に用いられるポリマーYは、下記一般式(Y)で表される。

【0195】

一般式(Y)

- (Ya)k - (Yb)q -

更に好ましくは、下記一般式(Y-1)で表されるポリマーである。

【0196】

50

一般式 (Y - 1)

- [C H ₂ - C (- R 5) (- C O ₂ R 6)] k - [Y b] q -

(式中、R 5 は、H または C H ₃ を表す。R 6 は炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基またはシクロアルキル基を表す。Y b は、Y a と共重合可能なモノマー単位を表す。k 及び q は、モル組成比を表す。ただし k ≠ 0、k + q = 1 0 0 である。)

Y b は、Y a と共重合可能なエチレン性不飽和モノマーであれば特に制限はない。Y b は複数であってもよい。k + q = 1 0 0、q は好ましくは 0 ~ 3 0 である。

【 0 1 9 7 】

芳香環を有さないエチレン性不飽和モノマーを重合して得られるポリマー Y を構成するエチレン性不飽和モノマー Y a はアクリル酸エステルとして、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル (i - 、 n -)、アクリル酸ブチル (n - 、 i - 、 s - 、 t -)、アクリル酸ペンチル (n - 、 i - 、 s -)、アクリル酸ヘキシル (n - 、 i -)、アクリル酸ヘプチル (n - 、 i -)、アクリル酸オクチル (n - 、 i -)、アクリル酸ノニル (n - 、 i -)、アクリル酸ミリスチル (n - 、 i -)、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸 (2 - エチルヘキシル)、アクリル酸 (ε - カプロラクトン)、アクリル酸 (2 - ヒドロキシエチル)、アクリル酸 (2 - ヒドロキシプロピル)、アクリル酸 (3 - ヒドロキシプロピル)、アクリル酸 (4 - ヒドロキシブチル)、アクリル酸 (2 - ヒドロキシブチル)、メタクリル酸エステルとして、上記アクリル酸エステルをメタクリル酸エステルに変えたもの；不飽和酸として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸等を挙げることができる。

【 0 1 9 8 】

Y b は、Y a と共重合可能なエチレン性不飽和モノマーであれば特に制限はないが、ビニルエステルとして、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサカルボン酸ビニル、オクチル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、桂皮酸ビニル等が好ましい。Y b は複数であってもよい。

【 0 1 9 9 】

ポリマー X、Y を合成するには、通常のコモonomer 重合では分子量のコントロールが難しく、分子量を余り大きくしない方法でできるだけ分子量を揃えることのできる方法を用いることが望ましい。かかる重合方法としては、クメンペルオキシドや t - ブチルヒドロペルオキシドのような過酸化合物重合開始剤を使用する方法、重合開始剤を通常のコモonomer 重合より多量に使用する方法、重合開始剤の他にメルカプト化合物や四塩化炭素等の連鎖移動剤を使用する方法、重合開始剤の他にベンゾキノンやジニトロベンゼンのような重合停止剤を使用する方法、更に特開 2 0 0 0 - 1 2 8 9 1 1 号または同 2 0 0 0 - 3 4 4 8 2 3 号公報にあるような一つのチオール基と 2 級の水酸基とを有する化合物、或いは、該化合物と有機金属化合物を併用した重合触媒を用いて塊状重合する方法等を挙げることができ、いずれも本発明において好ましく用いられるが、特に、分子中にチオール基と 2 級の水酸基とを有する化合物を連鎖移動剤として使用する重合方法が好ましい。

【 0 2 0 0 】

この場合、ポリマー X 及びポリマー Y の末端には、重合触媒及び連鎖移動剤に起因する水酸基、チオエーテルを有することとなる。この末端残基により、ポリマー X、Y とセルロースエステルとの相溶性を調整することができる。

【 0 2 0 1 】

ポリマー X 及び Y の水酸基価は 3 0 ~ 1 5 0 [m g K O H / g] であることが好ましい。

【 0 2 0 2 】

(水酸基価の測定方法)

この測定は、J I S K 0 0 7 0 (1 9 9 2) に準ずる。この水酸基価は、試料 1 g をアセチル化させたとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに必要とする水酸化カリウ

10

20

30

40

50

ムのmg数と定義される。具体的には試料Xg(約1g)をフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬(無水酢酸20mlにピリジンを加えて400mlにしたもの)20mlを正確に加える。フラスコの口に空気冷却管を装着し、95~100のグリセリン浴にて加熱する。

【0203】

1時間30分後、冷却し、空気冷却管から精製水1mlを加え、無水酢酸を酢酸に分解する。次に電位差滴定装置を用いて0.5mol/L水酸化カリウムエタノール溶液で滴定を行い、得られた滴定曲線の変曲点を終点とする。更に空試験として、試料を入れないで滴定し、滴定曲線の変曲点を求める。

【0204】

水酸基価は、次の式によって算出する。

【0205】

$$\text{水酸基価} = \{ (B - C) \times f \times 28.05 / X \} + D$$

(式中、Bは空試験に用いた0.5mol/Lの水酸化カリウムエタノール溶液の量(ml)、Cは滴定に用いた0.5mol/Lの水酸化カリウムエタノール溶液の量(ml)、fは0.5mol/L水酸化カリウムエタノール溶液のファクター、Dは酸価、また、28.05は水酸化カリウムの1mol量56.11の1/2を表す)

上述のポリマーX、ポリマーYはいずれもセルロースエステルとの相溶性に優れ、蒸発や揮発もなく生産性に優れ、偏光板用保護フィルムとしての保留性がよく、透湿度が小さく、寸法安定性に優れている。

【0206】

ポリマーXとポリマーYのセルロースエステルフィルム中での含有量は、下記式(i)、式(ii)を満足する範囲であることが好ましい。ポリマーXの含有量をXg(質量%=ポリマーXの質量/セルロースエステルの質量×100)、ポリマーYの含有量をYg(質量%)とすると、

$$\text{式(i)} \quad 5 \leq Xg + Yg \leq 35 \text{ (質量\%)} \\ \text{式(ii)} \quad 0.05 \leq Yg / (Xg + Yg) \leq 0.4$$

$$\text{式(i)の好ましい範囲は、} 10 \sim 25 \text{ 質量\%である。}$$

【0207】

ポリマーXとポリマーYは総量として5質量%以上であれば、レターデーション値Rthの低減に十分な作用をする。また、総量として35質量%以下であれば、偏光子PVAとの接着性が良好である。

【0208】

ポリマーXとポリマーYは、例えばドープ液を構成する素材として直接添加、溶解するか、もしくはセルロースエステルを溶解する有機溶媒に予め溶解した後ドープ液に添加することができる。

【0209】

その他

前記セルロースエステルやアクリルポリマー以外でも、環状オレフィン樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート等を熔融製膜し、延伸処理を施さないことにより、0.5nm、且つ0.5nm<|Rth|<40nmの範囲である位相差フィルムを作成することもできる。

[実施例]

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

【0210】

(レターデーションRo、Rth、Nzの測定)

自動複屈折率計(王子計測機器(株)製、KOBRA-21ADH)を用いて位相差フィルムのレターデーションを測定した。位相差フィルムを23、55%RHの環境下で、590nmの波長において10カ所測定し3次元屈折率測定を行い、屈折率nx、ny

10

20

30

40

50

、 n_z を求めた。下記式に従って面内方向のレターデーション R_o を、また、厚み方向のレターデーション R_{th} 、 N_z を算出した。それぞれ10カ所測定しその平均値で示した。

【0211】

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

$$R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

$$N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$$

(式中、 R_o はフィルム面内レターデーション値、 R_{th} はフィルム厚み方向レターデーション値、 n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率、 d はフィルムの厚さ(nm)を表す。)

10

位相差フィルム1の作製

(ドープ液1の調製)

セルロースエステル(セルロースアセテートプロピオネート アセチル基置換度1.6、プロピオニル基置換度0.9)

100質量部

芳香族末端エステル系可塑剤(化2)

5質量部

トリメチロールプロパントリベンゾエート

5質量部

メチレンクロライド

300質量部

エタノール

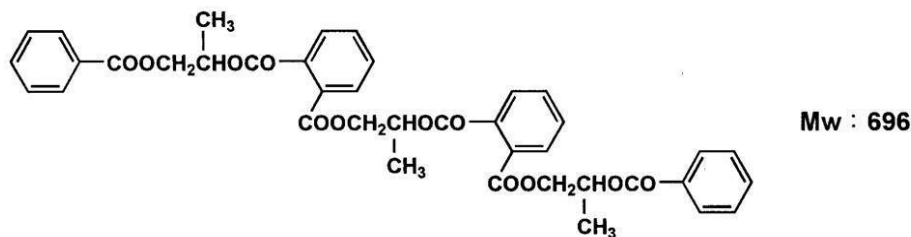
52質量部

以上を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、安積濾紙(株)製の安積濾紙No.24を使用して濾過し、セルロースエステル混合物を調製した。製膜ライン中で日本精線(株)製のファインメットNFで該混合物を濾過した。

20

【0212】

【化2】



30

【0213】

(二酸化珪素分散液)

アエロジル972V(日本アエロジル(株)製)

10質量部

(一次粒子の平均径16nm、見掛け比重90g/リットル)

エタノール

80質量部

以上をディゾルバーで30分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。分散後の液濁度は200ppmであった。二酸化珪素分散液に80質量部のメチレンクロライドを攪拌しながら投入し、ディゾルバーで30分間攪拌混合し、二酸化珪素分散希釈液を作製した。その後、上記セルロースエステル混合物100質量部に対し、二酸化珪素分散希釈液を10質量部添加し、よく攪拌してドープ液1とした。

40

【0214】

ベルト流延装置を用い、温度35℃、1800mm幅でステンレスバンド支持体にドープ液1を均一に流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶剂量が100%になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離したセルロースエステルフィルムのウェブを55℃で溶媒を蒸発させ、1650mm幅にスリットし、その後、テンターで1.05倍に幅保持を行いながら、搬送張力を加えてMD方向(フィルムの搬送方向と並行)に160℃で1.05倍に延伸した。このときテンターで延伸を始めたときの残留溶剂量は18%であった。その後、140℃、110℃の乾燥ゾーンを多数のロー

50

ルで搬送させながら乾燥を終了させ、1500mm幅にスリットし、フィルム両端に幅15mm、平均高さ10 μ mのナーリング加工を施し、巻き取り初期張力220N/m、終張力110N/mで内径6インチコアに巻き取り、位相差フィルム1を得た。位相差フィルム1の残留溶剤量は0.1%であり、平均膜厚は40 μ m、巻数は4000mであった。この位相差フィルム1のR o 0 nm、R t h 50 nmであった。

【0215】

位相差フィルム2の作製

位相差フィルム1と同様にドープ液1を作製し、ベルト上への流涎・剥離・スリットまでは同様に行い、その後、テンターによりTD方向（フィルムの搬送方向と直交する方向）に160で1.05倍に延伸した。このとき延伸を始めたときの残留溶剤量は18%であった。その後、160、110の乾燥ゾーンを多数のロールで搬送させながら乾燥させた以外は、位相差フィルム1と同様に行い、位相差フィルム2を得た。位相差フィルム2の残留溶剤量は0.1%であり、平均膜厚は90 μ m、巻数は4000m、R o 5 nm、R t h 100 nm、遅相軸方向はTDであった。

10

【0216】

位相差フィルム3の作製

位相差フィルム1と同様にドープ液1を作製し、ベルト上への流涎・剥離・スリットまでは同様に行い、テンターでTD方向に1.05倍に延伸しながら、搬送張力を加えてMD方向に160で1.1倍に延伸した。このときテンターで延伸を始めたときの残留溶剤量は18%であった。その後、120、110で乾燥した以外は位相差フィルム1と同様に行い、位相差フィルム3を得た。位相差フィルム3の残留溶剤量は0.1%であり、平均膜厚は80 μ m、巻数は4000m、R o 5 nm、R t h 100 nm、遅相軸方向はMDであった。

20

【0217】

位相差フィルム4の作製

位相差フィルム1と同様にドープ液1を作製し、ベルト上への流涎・剥離・スリットまでは同様に行い、搬送張力を加えて160°でMD方向に1.15倍に延伸した後、テンターでTD方向に1.15倍に延伸した以外は位相差フィルム1と同様に行い位相差フィルム4を得た。延伸を始めたときの残留溶剤量は18%であった。位相差フィルム4の残留溶剤量は0.1%であり、平均膜厚は60 μ m、巻数は4000m、R o 0 nm、R t h 200 nmであった。

30

【0218】

位相差フィルム5の作製

位相差フィルム1と同様にドープ液1を作製し、ベルト上への流涎・剥離・スリットまでは同様に行い、搬送張力を加えて160°でMD方向に1.2倍に延伸した後、テンターでTD方向に1.2倍に延伸した以外は位相差フィルム1と同様に行い位相差フィルム5を得た。延伸を始めたときの残留溶剤量は18%であった。位相差フィルム5の残留溶剤量は0.1%であり、平均膜厚は70 μ m、巻数は4000m、R o 0 nm、R t h 300 nmであった。

40

【0219】

位相差フィルム6の作製

位相差フィルム1と同様にドープ液1を作製し、ベルト上への流涎・剥離・スリットまでは同様に行い、搬送張力を加えて160°でMD方向に1.2倍に延伸した後、テンターでTD方向に1.15倍に延伸した以外は位相差フィルム1と同様に行い位相差フィルム6を得た。延伸を始めたときの残留溶剤量は18%であった。位相差フィルム6の残留溶剤量は0.1%であり、平均膜厚は60 μ m、巻数は4000m、R o 30 nm、R t h 200 nm、遅相軸方向はMDであった。

【0220】

位相差フィルム7の作製

位相差フィルム1と同様にドープ液1を作製し、ベルト上への流涎・剥離・スリットま

50

では同様に行い、搬送張力を加えて160°でMD方向に1.21倍に延伸した後、テンターでTD方向に1.15倍に延伸した以外は位相差フィルム1と同様に行い位相差フィルム6を得た。延伸を始めたときの残留溶剤量は18%であった。位相差フィルム6の残留溶剤量は0.1%であり、平均膜厚は60μm、巻数は4000m、Ro50nm、Rth200nm、遅相軸方向はMDであった。

【0221】

位相差フィルム8の作製

位相差フィルム1と同様にドープ液1を作製し、ベルト上への流涎・剥離・スリットまでは同様に行い、搬送張力を加えて160°でMD方向に1.17倍に延伸した後、テンターでTD方向に1.17倍に延伸した以外は位相差フィルム1と同様に行い位相差フィルム8を得た。延伸を始めたときの残留溶剤量は18%であった。位相差フィルム8の残留溶剤量は0.1%であり、平均膜厚は60μm、巻数は4000m、Ro0nm、Rth150nmであった。

10

【0222】

位相差フィルム9の作製

位相差フィルム1と同様にドープ液1を作製し、ベルト上への流涎・剥離・スリットまでは同様に行い、搬送張力を加えて160°でMD方向に1.3倍に延伸した後、190°で加熱した以外は、位相差フィルム1と同様に行い位相差フィルム9を得た。延伸を始めたときの残留溶剤量は18%であった。位相差フィルム9の残留溶剤量は0.1%であり、平均膜厚は60μm、巻数は4000m、Ro80nm、Rth150nm、遅相軸方向はMDであった。

20

【0223】

位相差フィルム10の作製

位相差フィルム1と同様にドープ液1を作製し、ベルト上への流涎・剥離・スリットまでは同様に行い、搬送張力を加えて160°でMD方向に1.2倍に延伸した後、テンターでTD方向に1.2倍に延伸した以外は、位相差フィルム1と同様に行い位相差フィルム10を得た。延伸を始めたときの残留溶剤量は18%であった。位相差フィルム10の残留溶剤量は0.1%であり、平均膜厚は120μm、巻数は4000m、Ro0nm、Rth350nmであった。

【0224】

位相差フィルム11の作製

(ポリマーXの合成)

攪拌機、2個の滴下ロート、ガス導入管及び温度計の付いたガラスフラスコに、表1記載の種類及び比率(モル組成比)のモノマーXa、Xb混合液40g、連鎖移動剤のメルカプトプロピオン酸2g及びトルエン30gを仕込み、90°に昇温した。その後、一方の滴下ロートから、表1記載の種類及び比率(モル組成比)のモノマーXa、Xb混合液60gを3時間かけて滴下すると共に、同時にもう一方のロートからトルエン14gに溶解したアゾビスイソブチロニトリル0.4gを3時間かけて滴下した。その後更に、トルエン56gに溶解したアゾビスイソブチロニトリル0.6gを2時間かけて滴下した後、更に2時間反応を継続させ、ポリマーXを得た。得られたポリマーXは常温で固体であった。ポリマーXの重量平均分子量は下記測定法により表1に示した。

30

40

【0225】

尚、表1記載の、MMA、HEAはそれぞれ以下の化合物の略称である。

【0226】

MMA：メタクリル酸メチル

HEA：2-ヒドロキシエチルアクリレート

(重量平均分子量測定)

重量平均分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した。

【0227】

50

測定条件は以下の通りである。

【 0 2 2 8 】

溶媒： メチレンクロライド

カラム： S h o d e x K 8 0 6 , K 8 0 5 , K 8 0 3 G (昭和電工 (株) 製を 3 本接続して使用した)

カラム温度： 2 5

試料濃度： 0 . 1 質量 %

検出器： R I M o d e l 5 0 4 (G L サイエンス社製)

ポンプ： L 6 0 0 0 (日立製作所 (株) 製)

流量： 1 . 0 m l / m i n

校正曲線： 標準ポリスチレン S T K s t a n d a r d ポリスチレン (東ソー (株) 製) M w = 1 0 0 0 0 0 0 ~ 5 0 0 迄の 1 3 サンプルによる校正曲線を使用した。 1 3 サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

【 0 2 2 9 】

(ポリマー Y の合成)

特開 2 0 0 0 - 1 2 8 9 1 1 号公報に記載の重合方法により塊状重合を行った。即ち、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計、投入口及び環流冷却管を備えたフラスコにモノマー Y a として、下記メチルアクリレート (M A) を投入し、窒素ガスを導入してフラスコ内を窒素ガスで置換した下記チオグリセロールを攪拌下添加した。チオグリセロール添加後、内容物の温度を適宜変化させ 4 時間重合を行い、内容物を室温に戻し、それにベンゾキノン 5 質量 % テトラヒドロフラン溶液を 2 0 質量部添加し、重合を停止させた。内容物をエバポレーターに移し、 8 0 で減圧下、テトラヒドロフラン、残存モノマー及び残存チオグリセロールを除去し、表 1 に記載のポリマー Y を得た。得られたポリマー Y は常温で液体であった。該ポリマー Y の重量平均分子量は上記測定法により表 1 に示した。

【 0 2 3 0 】

メチルアクリレート

1 0 0 質量部

チオグリセロール

5 質量部

【 0 2 3 1 】

【 表 1 】

ポリマー X					ポリマー Y		添加量 (※ 1)	
Xa		Xb		重量平均 分子量	モノマー 種類	重量平均 分子量	ポリマー X	ポリマー Y
モノマー 種類	比率 (%)	モノマー 種類	比率 (%)					
MMA	80	HEA	20	4500	MA	1000	12	7

※ 1 : セルロースエステル 100 質量部当たりの添加質量部

【 0 2 3 2 】

ドープの組成

(二酸化珪素分散液)

アエロジル 9 7 2 V (日本アエロジル (株) 製)

1 2 質量部

(1 次粒子の平均径 1 6 n m 、見掛け比重 9 0 g / リットル)

エタノール

8 8 質量部

以上をディゾルバーで 3 0 分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。分散後の液濁度は 2 0 0 p p m であった。二酸化珪素分散液に 8 8 質量部のメチレンクロライドを攪拌しながら投入し、ディゾルバーで 3 0 分間攪拌混合し、二酸化珪素分散希釈液を作製した。

【 0 2 3 3 】

(ドープ添加液)

メチレンクロライド

5 0 質量部

ポリマー X

1 2 質量部

ポリマー Y 7 質量部
 二酸化珪素分散希釈液 10 質量部

チヌビン 109 (チバ・ジャパン (株) 製) 1.2 質量部

チヌビン 171 (チバ・ジャパン (株) 製) 0.8 質量部

以上について、メチレンクロライドとポリマー X とポリマー Y を攪拌しながら完全溶解させた後、二酸化珪素分散液を添加させて攪拌混合させてドープ添加液を調製した。

【0234】

(主ドープ液の調製)

セルロースエステル (リンター綿から合成されたセルローストリアセテート、アセチル基置換度 2.92) 100 質量部 10

メチレンクロライド 380 質量部

エタノール 30 質量部

ドープ添加液 前記作製質量部

以上を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、安積濾紙 (株) 製の安積濾紙 No. 24 を使用して濾過し、主ドープ液を調製した。

【0235】

日本精線 (株) 製のファインメット NF で上記主ドープ液を濾過し、ベルト流延装置を用い、温度 22、2 m 幅でステンレスバンド支持体に均一に流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶剂量が 105% になるまで溶媒を蒸発させ、剥離張力 162 N/m でステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離したセルロースエステルのウェブを 35 20
 で溶媒を蒸発させ、1.6 m 幅にスリットし、その後、テンターで幅手方向に 1.1 倍に延伸しながら、135 の乾燥温度で乾燥させた。このときテンターで延伸を始めたときの残留溶剂量は 10% であった。テンターで延伸後 130 で幅手張力を緩和して幅保持を開放した後、120、130 の乾燥ゾーンを多数のロールで搬送させながら乾燥を終了させ、1.5 m 幅にスリットし、フィルム両端に幅 10 mm 高さ 7 μm のナーリング加工を施し、初期張力 220 N/m、終張力 110 N/m で内径 6 インチコアに巻き取り、セルロースエステルフィルム 1 を得た。ステンレスバンド支持体の回転速度とテンターの運転速度から算出される MD 方向の延伸倍率は 1.1 倍であった。位相差フィルム 11 の残留溶剂量は各々 0.1% 未満であり、膜厚は 40 μm、Ro 5 nm、Rth - 5 nm 30
 であった。

【0236】

位相差フィルム 12 の作製

(二酸化珪素分散液 A)

アエロジル 972 V (日本アエロジル (株) 製) 1.2 質量部

(一次粒子の平均径 16 nm、見掛け比重 90 g/リットル)

エタノール 88 質量部

以上をディゾルバーで 30 分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。分散後の液濁度は 200 ppm であった。二酸化珪素分散液に 88 質量部のメチレンクロライドを攪拌しながら投入し、ディゾルバーで 30 分間攪拌混合し、二酸化珪素分散希釈液 A を作製した。 40

【0237】

(インライン添加液 A の作製)

チヌビン 109 (チバ・ジャパン (株) 製) 1.1 質量部

チヌビン 171 (チバ・ジャパン (株) 製) 5 質量部

メチレンクロライド 100 質量部

以上を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、濾過した。

【0238】

これに二酸化珪素分散希釈液 A を 36 質量部、攪拌しながら加えて、さらに 30 分間攪拌した後、セルロースアセテートプロピオネート (アセチル基置換度 1.9、プロピオニル基置換度 0.8) 6 質量部を攪拌しながら加えて、さらに 60 分間攪拌した後、アドバ 50

ンテック東洋（株）のポリプロピレンwindカートリッジフィルターTCW-PPS-1Nで濾過し、インライン添加液Aを調製した。

【0239】

（ドープ液Aの調製）

セルロースエステル（リントー綿から合成されたセルローストリアセテート）

100質量部

（ $M_n = 148000$ 、 $M_w = 310000$ 、 $M_w / M_n = 2.1$ 、アセチル基置換度2.92）

トリメチロールプロパントリベンゾエート 5.0質量部

エチルフタリルエチルグリコレート 5.5質量部

メチレンクロライド 440質量部

エタノール 40質量部

以上を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、安積濾紙（株）製の安積濾紙No.24を使用して濾過し、ドープ液Aを調製した。

【0240】

製膜ライン中で日本精線（株）製のファインメットNFでドープ液Aを濾過した。インライン添加液ライン中で、日本精線（株）製のファインメットNFでインライン添加液Aを濾過した。濾過したドープ液Aを100質量部に対し、濾過したインライン添加液Aを3質量部加えて、インラインミキサー（東レ静止型管内混合機 Hi-Mixer、SWJ）で十分混合し、次いで、ベルト流延装置を用い、温度32℃、1800mm幅でステンレスバンド支持体に均一に流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶剂量が100%になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離したセルロースエステルのウェブを35℃で溶媒を蒸発させ、1650mm幅にスリットし、その後、テンターでTD方向に1.05倍に延伸しながら、135℃の乾燥温度で、乾燥させた。このときテンターで延伸を始めたときの残留溶剂量は20%であった。

【0241】

その後、120℃、110℃の乾燥ゾーンを多数のロールで搬送させながら乾燥を終了させ、1400mm幅にスリットし、フィルム両端に幅15mm、平均高さ10μmのナーリング加工を施し、巻き取り初期張力220N/m、終張力110N/mで内径6インチコアに巻き取り、位相差フィルム12を得た。ステンレスバンド支持体の回転速度とテンターの運転速度から算出される剥離直後のMD方向の延伸倍率は1.07倍であった。位相差フィルム12の残留溶剂量は0.02%であり、平均膜厚は40μm、巻数は4000m、Ro0nm、Rth40nmであった。

【0242】

位相差フィルムAの作製

（ドープ液2の調製）

MS樹脂（メタクリル酸メチル・スチレンコポリマー：電気化学工業製 TX400S

） 171質量部

メチレンクロライド 360質量部

エタノール 40質量部

以上を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解しドープ液2とした。

【0243】

ベルト流延装置を用い、温度35℃、1800mm幅でステンレスバンド支持体にドープ液2を均一に流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶剂量が100%になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離したフィルムのウェブを90℃、140℃で溶媒を蒸発させ、1750mm幅にスリットし、その後、搬送張力を加えてMD方向に100%で1.15倍に延伸した後、テンターでTD方向に1.05倍に延伸した。延伸を始めたときの残留溶剂量は3%であった。その後、100℃の乾燥ゾーンを多数のロールで搬送させながら乾燥を終了させ、1500mm幅にスリットし、フィルム両端に幅15mm、平均高さ10μmのナーリング加工を施し、巻き取り初期張力

220 N/m、終張力110 N/mで内径6インチコアに巻き取り、位相差フィルムAを得た。位相差フィルムAの残留溶剤量は0.1%であり、平均膜厚は80 μm、巻数は4000mであった。この位相差フィルムAは、Ro100 nm、Rth-120 nm、Nz-0.7で遅相軸はTD方向であった。

【0244】

位相差フィルムBの作製

ドープ液2を用いてベルト流延・剥離・乾燥を行い、1650 mm幅にスリットしたのち、搬送張力を加えてMD方向100 で1.05倍に延伸した後、テンターでTD方向に1.15倍に延伸した以外は、位相差フィルムAと同様の操作を行い、位相差フィルムBを得た。位相差フィルムBの残留溶剤量は0.1%であり、平均膜厚は80 μm、巻数は4000m、Ro100 nm、Rth-150 nm、Nz-1、遅相軸はMD方向であった。

10

【0245】

位相差フィルムCの作製

ドープ液2を用いてベルト流延・剥離・乾燥を行い、1650 mm幅にスリットしたのち、搬送張力を加えてMD方向100 で1.2倍に延伸した後、テンターでTD方向に1.1倍に延伸した以外は、位相差フィルムAと同様の操作を行い、位相差フィルムBを得た。位相差フィルムBの残留溶剤量は0.1%であり、平均膜厚は80 μm、巻数は4000m、Ro100 nm、Rth-150 nm、Nz-1、遅相軸はTD方向であった。

20

【0246】

位相差フィルムDの作製

ドープ液2を用いてベルト流延・剥離・乾燥を行い、1650 mm幅にスリットしたのち、搬送張力を加えてMD方向100 で1.12倍に延伸した後、テンターでTD方向に1.2倍に延伸した以外は、位相差フィルムAと同様の操作を行い、位相差フィルムDを得た。位相差フィルムDの残留溶剤量は0.1%であり、平均膜厚は80 μm、巻数は4000m、Ro80 nm、Rth-160 nm、Nz-1.5、遅相軸はMD方向であった。

【0247】

位相差フィルムEの作製

ドープ液2を用いてベルト流延・剥離・乾燥を行い、1650 mm幅にスリットしたのち、搬送張力を加えてMD方向100 で1.3倍に延伸した後、テンターでTD方向に1.05倍に延伸した以外は、位相差フィルムAと同様の操作を行い、位相差フィルムEを得た。位相差フィルムEの残留溶剤量は0.1%であり、平均膜厚は100 μm、巻数は4000m、Ro200 nm、Rth-220 nm、Nz-0.6、遅相軸はTD方向であった。

30

【0248】

位相差フィルムFの作製

ドープ液2を用いてベルト流延・剥離・乾燥を行い、1650 mm幅にスリットしたのち、搬送張力を加えてMD方向100 で1.15倍に延伸した後、テンターでTD方向に1.02倍に延伸した以外は、位相差フィルムAと同様の操作を行い、位相差フィルムFを得た。位相差フィルムFの残留溶剤量は0.1%であり、平均膜厚は80 μm、巻数は4000m、Ro100 nm、Rth-100 nm、Nz-0.5、遅相軸はTD方向であった。

40

【0249】

位相差フィルムGの作製

ドープ液2を用いてベルト流延・剥離・乾燥を行い、1650 mm幅にスリットしたのち、搬送張力を加えてMD方向100 で1.25倍に延伸した後、テンターでTD方向に1.12倍に延伸した以外は、位相差フィルムAと同様の操作を行い、位相差フィルムGを得た。位相差フィルムGの残留溶剤量は0.1%であり、平均膜厚は80 μm、巻数

50

は4000m、Ro100nm、Rth-210nm、Nz-0.5、遅相軸はTD方向であった。

【0250】

位相差フィルムH：フルオレン骨格を有するポリカーボネートフィルムの作製

ポリカーボネートの重合は公知のホスゲンを用いた界面重縮合法によって行われた。攪拌機、温度計および還流冷却器を備えた反応槽に水酸化ナトリウム水溶液およびイオン交換水を仕込み、これに下記構造を有するモノマー[A]と[B]を86対14のモル比で溶解させ、少量のヒドロサルファイトを加えた。次にこれに塩化メチレンを加え、20でホスゲンを約60分かけて吹き込んだ。更に、p-tert-ブチルフェノールを加えて乳化させた後、トリエチルアミンを加えて30で約3時間攪拌して反応を終了させた。反応終了後有機相分取し、塩化メチレンを蒸発させてポリカーボネート共重合体を得た。得られた共重合体の組成比は仕込み量比とほぼ同様であった。

10

【0251】

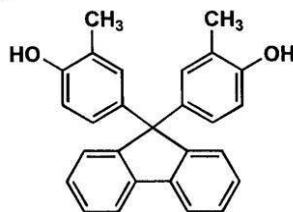
この共重合体をメチレンクロライドに溶解させ、固形分濃度18質量%のドープ溶液を作製した。このドープ溶液からキャストフィルムを作製し未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムの残留溶媒量は0.9質量%であった。このフィルムを延伸温度225とし、延伸倍率を適宜調節して2軸延伸することにより、Ro100nm、Rth-150nm、Nz-1で遅相軸がTD方向の位相差フィルムHを作製した。

【0252】

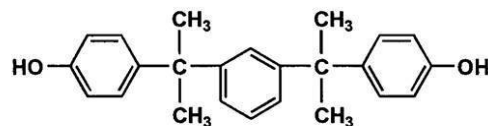
【化3】

20

[A]



[B]



【0253】

位相差フィルムIの作製

ドープ液2を用いてベルト流延・剥離・乾燥を行い、1650mm幅にスリットしたのち、搬送張力を加えてMD方向100で1.2倍に延伸した後、テンターでTD方向に1.4倍に延伸した以外は、位相差フィルムAと同様の操作を行い、位相差フィルムIを得た。位相差フィルムIの残留溶剂量は0.1%であり、平均膜厚は160μm、巻数は4000m、Ro350nm、Rth-525nm、Nz-1、遅相軸はTD方向であった。

30

【0254】

セルロースエステルフィルム1の作製

(ドープ液3の調製)

セルロースエステル(セルロースアセテートプロピオネート アセチル基置換度1.6、プロピオニル基置換度0.9)	100質量部
芳香族末端エステル系可塑剤(化2)	5質量部
トリメチロールプロパントリベンゾエート	5質量部
サッカロースオクタアセテート	10質量部
メチレンクロライド	300質量部
エタノール	52質量部

40

以上を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、安積濾紙(株)製の安積濾紙No.24を使用して濾過し、セルロースエステル混合物を調製した。製膜ライン中で日本精線(株)製のファインメットNFで該混合物を濾過した。

50

【 0 2 5 5 】

(二酸化珪素分散液)

アエロジル 9 7 2 V (日本アエロジル (株) 製)

1 0 質量部

(一次粒子の平均径 1 6 n m、見掛け比重 9 0 g / リットル)

エタノール

8 0 質量部

以上をディゾルバーで 3 0 分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。分散後の液濁度は 2 0 0 p p m であった。二酸化珪素分散液に 8 0 質量部のメチレンクロライドを攪拌しながら投入し、ディゾルバーで 3 0 分間攪拌混合し、二酸化珪素分散希釈液を作製した。その後、上記セルロースエステル混合物 1 0 0 質量部に対し、二酸化珪素分散希釈液を 1 0 質量部添加し、よく攪拌してドープ液 3 とした。

10

【 0 2 5 6 】

ベルト流延装置を用い、温度 3 2 、 1 8 0 0 m m 幅でステンレスバンド支持体にドープ液 3 を均一に流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶剂量が 1 0 0 % になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離したセルロースエステルのウェブを 3 5 で溶媒を蒸発させ、 1 6 5 0 m m 幅にスリットし、その後、テンターで T D 方向に 1 . 2 倍に延伸しながら、 1 3 5 の乾燥温度で、乾燥させた。このときテンターで延伸を始めたときの残留溶剂量は 2 0 % であった。

【 0 2 5 7 】

その後、 1 2 0 、 1 1 0 の乾燥ゾーンを多数のロールで搬送させながら乾燥を終了させ、 1 5 0 0 m m 幅にスリットし、フィルム両端に幅 1 5 m m、平均高さ 1 0 μ m のナ

20

ーリング加工を施し、巻き取り初期張力 2 2 0 N / m、終張力 1 1 0 N / m で内径 6 インチコアに巻き取り、セルロースエステルフィルム 1 を得た。

【 0 2 5 8 】

セルロースエステルフィルム 2 の作製

ベルト流延装置を用い、温度 3 2 、 1 8 0 0 m m 幅でステンレスバンド支持体にドープ液 3 を均一に流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶剂量が 1 0 0 % になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離したセルロースエステルのウェブを 3 5 で溶媒を蒸発させ、 1 6 5 0 m m 幅にスリットし、その後、搬送張力を加えながら M D 方向に 1 . 2 倍に延伸しながら、 1 3 5 の乾燥温度で、乾燥させた。このとき延伸を始めたときの残留溶剂量は 2 0 % であった。

30

【 0 2 5 9 】

その後、 1 2 0 、 1 1 0 の乾燥ゾーンを多数のロールで搬送させながら乾燥を終了させ、 1 5 0 0 m m 幅にスリットし、フィルム両端に幅 1 5 m m、平均高さ 1 0 μ m のナ

ーリング加工を施し、巻き取り初期張力 2 2 0 N / m、終張力 1 1 0 N / m で内径 6 インチコアに巻き取り、セルロースエステルフィルム 2 を得た。

【 0 2 6 0 】

《偏光板の作製》

厚さ 1 2 0 μ m のポリビニルアルコールフィルムを、沃素 1 k g、ホウ酸 4 k g を含む水溶液 1 0 0 k g に浸漬し 5 0 で長尺方向に 6 倍に延伸して膜厚 2 5 μ m の長手方向に吸収軸がある偏光子を作った。この偏光子の片面にアルカリケン化処理を行った市販のセルロースエステルフィルム K C 8 U X (コニカミノルタオプト (株) 製) を、もう片面には同様にアルカリケン化処理を行った位相差フィルム 1、3 ~ 1 0 を、完全ケン化型ポリビニルアルコール 5 % 水溶液を粘着剤としてロール トウ ロールで貼り合わせ第 2 位相差層付き偏光板 1、3 ~ 1 0 とした。アルカリケン化処理の条件は以下の通り。

40

【 0 2 6 1 】

アルカリケン化処理

ケン化工程	2 N - N a O H	5 0	9 0 秒
水洗工程	水	3 0	4 5 秒
中和工程	1 0 質量 % H C l	3 0	4 5 秒
水洗工程	水	3 0	4 5 秒

50

上記条件でフィルム試料をケン化、水洗、中和、水洗の順に行い、次いで80℃で乾燥を行った。

【0262】

次いで、上記市販のセルロースエステルフィルムKC8UXの代わりにKC4UY（コニカミノルタオプト（株）製）を、位相差フィルム1、3～10の代わりに市販のセルロースエステルフィルムKC4UE（コニカミノルタオプト（株）製）を用いる以外は同様にして、偏光板11を作製した。

【0263】

同様にして、偏光子の片側にのみ市販のセルロースエステルフィルムKC8UXを貼った偏光板12を作製した。

10

【0264】

《液晶表示装置の作製》

[実施例]

（実施例1）

作製した偏光板1の第2位相差層である位相差フィルム1側に、第1位相差層である位相差フィルムAをアクリル系粘着剤を用いてロールトゥロールで貼合し、位相差層付偏光板1を作製した。IPSモード型液晶表示装置である日立製液晶テレビWooo W32L-H90から、予め貼合されていた偏光板を剥がし、バックライト側の液晶セルのガラス面上に上記位相差フィルム側が接するように位相差層付偏光板1を貼合した。その際、第1偏光子の吸収軸と黒表示時の液晶層の遅相軸方向が直交するように配置した。また、視認側の液晶セルのガラス面には、KC4UEが接するように且つ、第2偏光子の吸収軸方向と液晶セルの黒表示時の液晶層の遅相軸方向が平行になるように偏光板11を貼合し、液晶表示装置1を作製した。偏光板、液晶セルの構成、配置は、図1に示す構成、配置である。

20

【0265】

（実施例2）

第1位相差層として位相差フィルムBの片面にコロナ処理を行い、処理した面と偏光板12のセルロースエステルフィルムの貼合されていない側とを、完全ケン化型ポリビニルアルコール5%水溶液を粘着剤として用いてロールトゥロールで貼合し、更に位相差フィルムBの上にアクリル系粘着剤を用いて第2位相差層として位相差フィルム2をロールトゥロールで貼合し、位相差層付偏光板2を作製した。実施例1の位相差層付偏光板1の代わりに位相差層付偏光板2を用いた以外は同様にして、液晶表示装置2を作製した。偏光板、液晶セルの構成、配置は、図2に示す構成、配置である。

30

【0266】

（実施例3）

[塗布液1の調製]

MS樹脂（電気化学工業製 TX320XL）	60質量部
メチルエチルケトン	80質量部
酢酸メチル	80質量部

以上を密閉容器に投入し、攪拌しながら完全に溶解し塗布液1とした。

40

【0267】

[積層位相差層3の作製]

セルロースエステルフィルム1上に、塗布液1を押し出しコーターを用いて塗布し、搬送しながら50℃で乾燥を行いMS樹脂層を形成した。続いて、100℃に加熱しながら搬送張力を加え、MD方向に1.2倍に延伸した後、テンターを用いてTD方向に1.1倍延伸を行った。その後、80℃の乾燥ゾーンを多数のロールで搬送させながら乾燥を終了させ、1500mm幅にスリットし、フィルム両端に幅15mm、平均高さ10μmのナーリング加工を施し、巻き取り初期張力220N/m、終張力110N/mで内径6インチコアに巻き取り、積層位相差層3を得た。積層位相差層の平均膜厚は58μm、巻数は4000mであった。この位相差層のうち、セルロース層のRoは0nm、Rthは1

50

00nm、MS樹脂層のRoは100nm、Rthは-150nm、Nzは-1、遅相軸はTD方向であった。

【0268】

作製した積層位相差層3にアルカリケン化処理を行い、偏光板12のセルロースエステルフィルムの貼合されていない側にセルロースエステル層と偏光子が接するように貼合した。この時、完全ケン化型ポリビニルアルコール5%水溶液を粘着剤として使用し、ロールトゥロールで貼り合わせ位相差層付偏光板3とした。実施例1で位相差層付偏光板1の代わりに位相差層付偏光板3を用いた以外は同様にして、液晶表示装置3を作製した。

【0269】

10

(実施例4)

セルロースエステルフィルム2上に、上記塗布液1を押し出しコーターを用いて塗布し、搬送しながら50で乾燥を行い、続いてテンターでTD方向(フィルムの搬送方向と直交する方向)に100で1.2倍に延伸した後、搬送張力をかけてMD方向に1.1倍延伸を行った。その後、80の乾燥ゾーンを多数のロールで搬送させながら乾燥を終了させ、1500mm幅にスリットし、フィルム両端に幅15mm、平均高さ10μmのナーリング加工を施し、巻き取り初期張力220N/m、終張力110N/mで内径6インチコアに巻き取り、積層位相差層4を得た。積層位相差層の平均膜厚は60μm、巻数は4000mであった。この位相差層のうち、セルロース層のRoは0nm、Rthは100nm、MS樹脂層のRoは100nm、Rthは-150nm、Nzは-1、遅相軸はMD方向であった。

20

【0270】

作製した積層位相差層4のMS樹脂層側にコロナ処理を行い、偏光板12のセルロースエステルフィルムの貼合されていない側を水系アクリル粘着剤を用いて貼合し、位相差層付偏光板4とした。実施例2で、位相差層付偏光板2の代わりに位相差層付偏光板4を用いた以外は同様にして、液晶表示装置4を作製した。

【0271】

(実施例5~9、11、12、16)

実施例1の偏光板1の代わりに、表2記載の第1位相差層、第2位相差層を用いた位相差層付き偏光板を用いた以外は同様にして、液晶表示装置5~9、11、12、16を作製した。

30

【0272】

(実施例10)

第1位相差層として位相差フィルムDの片面にコロナ処理を行い、処理した面と偏光板12のセルロースエステルフィルムの貼合されていない側とを、完全ケン化型ポリビニルアルコール5%水溶液を粘着剤として用いてロールトゥロールで貼合し、更に位相差フィルムDの上にアクリル系粘着剤を用いて第2位相差層として位相差フィルム2をロールトゥロールで貼合し、位相差層付偏光板を作製した。実施例1の位相差層付偏光板1の代わりに該位相差層付偏光板を用いた以外は同様にして、液晶表示装置10を作製した。偏光板、液晶セルの構成、配置は、図2に示す構成、配置である。

40

【0273】

(実施例13~15)

偏光板11のKC4UEの代わりに、位相差フィルム3、11、12を用いた偏光板を各々作製し、実施例11と同様にして、表2記載の実施例13~15の構成である液晶表示装置13~15を作製した。

【0274】

比較例

(比較例1)

実施例1で用いた偏光板1の代わりに、KC4UE(コニカミノルタオプト(株)製)を偏光板12のセルロースエステルフィルムの貼合されていない側に、完全ケン化型ポリ

50

ビニルアルコール 5 % 水溶液を粘着剤として用いてロール トゥ ロールで貼合して偏光板を作製し、K C 4 U E 面側を液晶セルに貼合した以外は実施例 1 と同様にして、比較例 1 の構成の液晶表示装置 1 7 を作製した。

【 0 2 7 5 】

(比較例 2 ~ 5)

実施例 1 で用いた偏光板 1 の代わりに、表 2 記載の第 1 位相差層、第 2 位相差層を用いた位相差層付き偏光板を用いた以外は同様にして比較例 2 ~ 5 の構成の液晶表示装置 1 8 ~ 2 1 を作製した。

【 0 2 7 6 】

以上、作製した液晶表示装置 1 ~ 2 1 を用いて以下の評価を行った。

10

【 0 2 7 7 】

《 評価 》

(正面コントラスト)

2 3 5 5 % R H の環境で、各々の液晶表示装置のバックライトを点灯し、測定は E L D I M 社製 E Z - C o n t r a s t 1 6 0 D を用いて、液晶表示装置で白表示と黒表示の表示画面の法線方向からの輝度を測定し、その比を正面コントラストとした。

【 0 2 7 8 】

正面コントラスト = (表示装置の法線方向から測定した白表示の輝度)

/ (表示装置の法線方向から測定した黒表示の輝度)

上記正面コントラストが 1 0 0 を超えると、優れた液晶表示装置である。

20

【 0 2 7 9 】

(視認性の評価)

目視により、以下基準に従い評価した。

【 0 2 8 0 】

：黒がしまって見え、鮮明である

○：黒がしまって見えるが、やや鮮明さが低い

：黒のしまりがなく、鮮明さがやや低い

×：黒のしまりがなく、鮮明さが低い

結果を表 2 に示す。

【 0 2 8 1 】

30

【表 2】

液晶表示 装置No.	配置	第1位相差層				第2位相差層				第3位相差層				正面 コントラスト	視認性	備考
		位相差 フィルムNo.	Ro (nm)	Rth (nm)	Nz	位相差 フィルムNo.	Ro (nm)	Rth (nm)	位相差 フィルムNo.	Ro (nm)	Rth (nm)					
1	図1	A	100	-120	-0.7	1	0	50	KC4UE	0.1	3	>100	◎	実施例1		
2	図2	B	100	-150	-1	2	5	100	KC4UE	0.1	3	>100	◎	実施例2		
3	図1	位相差層3	100	-150	-1	セルロース層	0	100	KC4UE	0.1	3	>100	◎	実施例3		
4	図2	位相差層4	100	-150	-1	セルロース層	0	100	KC4UE	0.1	3	>100	◎	実施例4		
5	図1	C	100	-150	-1	3	5	100	KC4UE	0.1	3	>100	◎	実施例5		
6	図1	C	100	-150	-1	4	0	200	KC4UE	0.1	3	>100	◎	実施例6		
7	図1	C	100	-150	-1	5	0	300	KC4UE	0.1	3	>100	△	実施例7		
8	図1	C	100	-150	-1	6	30	200	KC4UE	0.1	3	>100	◎	実施例8		
9	図1	C	100	-150	-1	7	50	200	KC4UE	0.1	3	>100	△	実施例9		
10	図2	D	80	-160	-1.5	2	5	100	KC4UE	0.1	3	>100	◎	実施例10		
11	図1	E	200	-220	-0.6	8	0	150	KC4UE	0.1	3	>100	◎	実施例11		
12	図1	G	100	-210	-1.6	8	0	150	KC4UE	0.1	3	70	○	実施例12		
13	図1	C	100	-150	-1	1	0	50	11	5	-5	>100	◎	実施例13		
14	図1	C	100	-150	-1	1	0	50	12	0	40	80	○	実施例14		
15	図1	C	100	-150	-1	1	0	50	3	5	100	50	△	実施例15		
16	図1	H	100	-150	-1	3	5	100	KC4UE	0.1	3	>100	◎	実施例16		
17	—	—	—	—	—	KC4UE	0.1	3	KC4UE	0.1	3	30	×	比較例1		
18	図1	C	100	-150	-1	9	80	150	KC4UE	0.1	3	30	×	比較例2		
19	図1	C	100	-150	-1	10	0	350	KC4UE	0.1	3	30	×	比較例3		
20	図1	F	100	-100	-0.5	8	0	150	KC4UE	0.1	3	30	×	比較例4		
21	図1	I	350	-525	-1	8	0	150	KC4UE	0.1	3	30	×	比較例5		

【0282】

上表から、実施例1～16の構成の液晶表示装置1～16は、比較例1～5の構成の液晶表示装置17～21に対し、正面コントラスト、視認性が優れていることが明らかである。

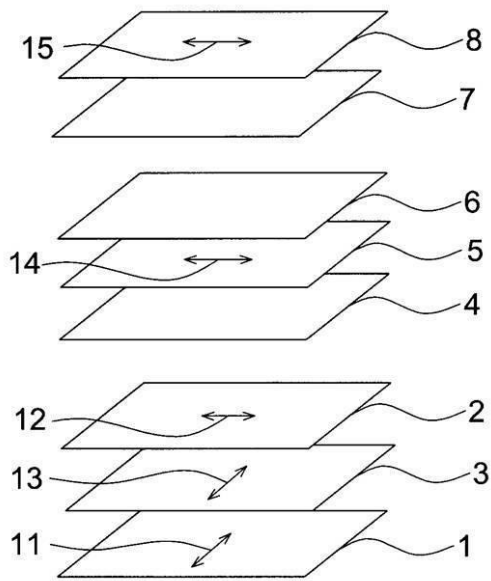
10

20

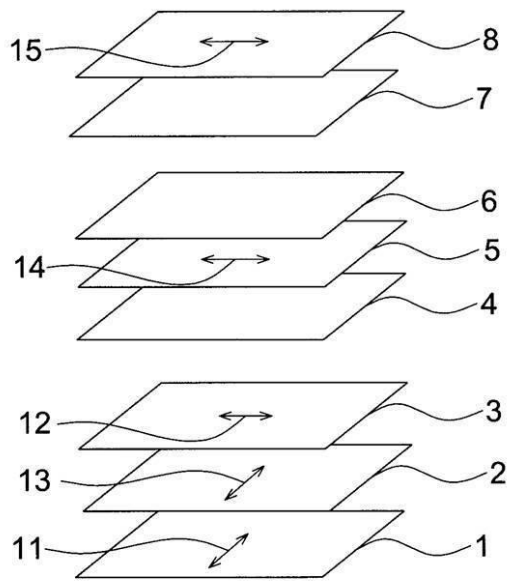
30

40

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2007/013782(WO, A1)

特表2008-517322(JP, A)

特開2006-293108(JP, A)

特開2007-093864(JP, A)

特開2007-045993(JP, A)

特開2007-078854(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/13363

G02F 1/1335

G02B 5/30

专利名称(译)	液晶表示装置		
公开(公告)号	JP5170093B2	公开(公告)日	2013-03-27
申请号	JP2009521551	申请日	2008-05-12
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达精密光学株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达精密光学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达先进的层公司		
[标]发明人	尾内 絢子		
发明人	尾内 絢子		
IPC分类号	G02F1/13363 G02F1/1335 G02B5/30		
CPC分类号	G02F1/133634 G02F1/134363 G02F2001/133531 G02F2413/02 G02F2413/07 G02F2413/12		
FI分类号	G02F1/13363 G02F1/1335.510 G02B5/30		
优先权	2007177163 2007-07-05 JP		
其他公开文献	JPWO2009004861A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的一个目的是提供一种IPS模式的液晶显示装置的视角，这种再现性和黑显示的清晰度的可见度，从斜方向观察时的正面对比度得到改善。本发明的一个目的是提供一种液晶显示装置，包括依次排列的第一偏振器，第一基板，液晶层和第二基板，第一延迟层和第二延迟层一种IPS模式液晶显示装置，其中设置有延迟层，其中第一延迟层具有负双轴性，第二延迟层的延迟 R_o 和 R_{th} 为 $0 \leq R_o \leq 50\text{nm}$ 且 $50 \leq R_{th} \leq 300\text{nm}$ ，第一偏振片的吸收轴与黑色显示时的液晶层的慢轴方向正交，并且第一延迟层具有第一偏振在延迟轴接近二向色侧的情况下，第一延迟层的面内慢轴和第一偏振器的吸收轴平行，并且当第二延迟层更靠近第一偏振器侧时，第一延迟层的面内慢轴和第一偏振器的吸收轴彼此正交。

