

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5181673号
(P5181673)

(45) 発行日 平成25年4月10日 (2013. 4. 10)

(24) 登録日 平成25年1月25日 (2013. 1. 25)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 F 1/1335 (2006. 01)
G O 2 B 5/30 (2006. 01)G O 2 F 1/1335 5 1 0
G O 2 B 5/30

請求項の数 4 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2007-533200 (P2007-533200)
 (86) (22) 出願日 平成18年8月24日 (2006. 8. 24)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2006/316573
 (87) 国際公開番号 W02007/026593
 (87) 国際公開日 平成19年3月8日 (2007. 3. 8)
 審査請求日 平成21年6月10日 (2009. 6. 10)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-249037 (P2005-249037)
 (32) 優先日 平成17年8月30日 (2005. 8. 30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(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 100105050
 弁理士 鷲田 公一
 (74) 代理人 100131587
 弁理士 飯沼 和人
 (72) 発明者 田坂 公志
 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 山口 裕之

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】

輝度向上フィルム、偏光板 (A)、液晶セル、偏光板 (B) がこの順に積層されてなる
 液晶表示装置において、

偏光板 (A) の輝度向上フィルム側の偏光板保護フィルムがセルロースエステルフィル
 ムであり、下記式 (I) で表される面内リタデーション $R_o(550)$ が $0 \sim 5 \text{ nm}$ の範
 囲であり、下記式 (II) で表される厚み方向のリタデーション $R_t(550)$ が $-15 \sim$
 15 nm の範囲であって、輝度向上フィルムに面する側に膜厚 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ のハードコー
 ト層を有し、

輝度向上フィルム側のセルロースエステルフィルムが、セルロースエステルと、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 2000 以上 30000 以下のポリマー X と、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
 有し、かつポリマー X の重量平均分子量がポリマー Y の重量平均分子量よりも大きいこと
 を特徴とする液晶表示装置。

$$\text{式 (I)} \quad R_o(550) = (N_x - N_y) \times d$$

$$\text{式 (II)} \quad R_t(550) = \{ (N_x + N_y) / 2 - N_z \} \times d$$

[式中、 N_x 、 N_y はフィルム面内における屈折率の最大、最小値を、 N_z は厚み方向の
 屈折率を、 d はフィルムの膜厚 (nm) を示し、 $R_o(550)$ および $R_t(550)$ は

10

20

それぞれ波長 550 nm のリタデーションを示す]

【請求項 2】

$R_o(400)$ 、 $R_o(700)$ をそれぞれ波長 400、700 nm で測定した時の面内リタデーション、 $R_t(400)$ 、 $R_t(700)$ をそれぞれ波長 400、700 nm で測定した時の厚み方向のリタデーションとした時、輝度向上フィルム側のセルロースエステルフィルムが、 $R_o(400)$ 、 $R_o(700)$ がそれぞれ 0 ~ 5 nm の範囲であり、 $R_t(400)$ 、 $R_t(700)$ がそれぞれ -15 ~ 15 nm の範囲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。

【請求項 3】

前記ポリマー X が下記一般式 (1-1) で示され、前記ポリマー Y が下記一般式 (2-1) で示され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。

10

一般式 (1-1)

$-[CH_2 - C(-R_1)(-CO_2R_2)]_m - [CH_2 - C(-R_3)(-CO_2R_4 - OH)]_n - [Xc]_p -$

(式中、 R_1 、 R_3 は、H または CH_3 を表す。 R_2 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、シクロアルキル基を表す。 R_4 は $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ または $-C_3H_6-$ を表す。 Xc は、 Xa 、 Xb に重合可能なモノマー単位を表す。 m 、 n および p は、モル組成比を表す。ただし $m \neq 0$ 、 $n \neq 0$ 、 $m + n + p = 100$ である。)

一般式 (2-1)

$-[CH_2 - C(-R_5)(-CO_2R_6)]_k - [Yb]_q -$

20

(式中、 R_5 は、H または CH_3 を表す。 R_6 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基またはシクロアルキル基を表す。 Yb は、 Ya と共重合可能なモノマー単位を表す。 k および q は、モル組成比を表す。ただし $k \neq 0$ 、 $k + q = 100$ である。)

【請求項 4】

セルロースエステルフィルムの膜厚が 20 ~ 60 μm であ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。

【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、より詳しくは斜め方向での輝度のロスを低減し輝度を上昇させた液晶表示装置に関する。

30

【背景技術】

【0002】

現在、液晶表示装置は更なる低消費電力化、輝度向上化、視野角拡大化の要望がある。透過型液晶表示装置の高輝度化はバックライトの光量を上げることにより達成できるが、同時に消費電力の増加、熱の発生、液晶表示装置の大型化という問題を引き起こす。高輝度化を達成する他の方法として輝度向上フィルムをバックライトと偏光板の間に設置することが有効な手段であり、現在広く使用されている。輝度向上フィルムはバックライト側から来た光のうち偏光板を透過する偏光を選択的に透により吸収される光を低減することにより輝度向上を達成している。過させ、また偏光板に吸収される偏光は選択的に反射させ再利用することにより、偏光板により吸収される光を低減することにより輝度向上を達成している。

40

【0003】

現在液晶表示装置に主に使用されている偏光板は偏光子であるポリビニルアルコールフィルムを二枚のトリアセチルセルロースフィルム (以下 TAC フィルム) を用いて貼合した構造となっている。TAC フィルムは高い透明性、小さいリタデーション、偏光子との接着性の容易さなどを特徴としている。しかしながら、TAC フィルムは特に厚み方向でリタデーションをもっている。輝度向上フィルムを使用した場合、斜め方向の直線偏光は TAC フィルムの厚み方向のリタデーションにより楕円偏光へと変換される。これにより、偏光子での光の吸収により斜め方向での輝度の低下を引き起こしていた。特許文献 1 に

50

いては、同様な構成で偏光板保護フィルムの位相差を小さくすることによりカラーシフトの問題を解決している。しかしながらこの技術は非セルロース系の熱可塑性樹脂を用いており、偏光子との接着性が十分ではなく熱の影響により偏光子との接着がはがれ易いという欠点を有していた。

【 0 0 0 4 】

また、バックライト側の偏光板保護フィルムは高温にさらされるため位相差の変動やムラを引き起こし易く、輝度の均一性に変化が生じ易いという問題があった。

【特許文献 1】特開 2 0 0 4 - 2 7 1 8 4 6 号公報

【発明の開示】

【 0 0 0 5 】

10

本発明の目的は、液晶表示装置における斜め方向での光利用効率の低下を防止し、特に斜め方向での輝度を上昇させ視野角を拡大した液晶表示装置を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

上記目的を達成するための、本発明の態様の一つは輝度向上フィルム、偏光板 (A)、液晶セル、偏光板 (B) がこの順に積層されてなる液晶表示装置において、偏光板 (A) の輝度向上フィルム側の偏光板保護フィルムがセルロースエステルであり、下記式 (I) で表される面内リタデーション $R_o(550)$ が $0 \sim 5 \text{ nm}$ の範囲であり、下記式 (II) で表される厚み方向のリタデーション $R_t(550)$ が $-15 \sim 15 \text{ nm}$ の範囲であることを特徴とする液晶表示装置にある。

【図面の簡単な説明】

20

【 0 0 0 7 】

【図 1】実施例で用いた本発明の液晶表示装置と基準の液晶表示装置の構成である。

【図 2】実施例で用いた比較例の視野角の図である。

【図 3】実施例で用いた本発明の視野角の図である。

【図 4】実施例で用いた本発明および比較例の視野角の比較を行った図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 8 】

本発明の上記課題は以下の構成により達成される。

【 0 0 0 9 】

(1) 輝度向上フィルム、偏光板 (A)、液晶セル、偏光板 (B) がこの順に積層されてなる液晶表示装置において、偏光板 (A) の輝度向上フィルム側の偏光板保護フィルムがセルロースエステルであり、下記式 (I) で表される面内リタデーション $R_o(550)$ が $0 \sim 5 \text{ nm}$ の範囲であり、下記式 (II) で表される厚み方向のリタデーション $R_t(550)$ が $-15 \sim 15 \text{ nm}$ の範囲であることを特徴とする液晶表示装置。

30

【 0 0 1 0 】

式 (I) $R_o(550) = (N_x - N_y) \times d$

式 (II) $R_t(550) = \{ (N_x + N_y) / 2 - N_z \} \times d$

[式中、 N_x 、 N_y はフィルム面内における屈折率の最大、最小値を、 N_z は厚み方向の屈折率を、 d はフィルムの膜厚 (nm) を示し、 $R_o(550)$ および $R_t(550)$ はそれぞれ波長 550 nm でのリタデーションを示す]

40

(2) $R_o(400)$ 、 $R_o(700)$ をそれぞれ波長 400 、 700 nm で測定した時の面内リタデーション、 $R_t(400)$ 、 $R_t(700)$ をそれぞれ波長 400 、 700 nm で測定した時の厚み方向のリタデーションとした時、輝度向上フィルム側のセルロースエステルフィルムが、 $R_o(400)$ 、 $R_o(700)$ がそれぞれ $0 \sim 5 \text{ nm}$ の範囲であり、 $R_t(400)$ 、 $R_t(700)$ がそれぞれ $-15 \sim 15 \text{ nm}$ の範囲であることを特徴とする前記 (1) に記載の液晶表示装置。

【 0 0 1 1 】

(3) 輝度向上フィルム側のセルロースエステルフィルムが、セルロースエステルと、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

50

均分子量 2000 以上 3000 以下のポリマー X と、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 とを含有し、かつポリマー X の重量平均分子量がポリマー Y の重量平均分子量よりも大きいことを特徴とする前記 (1) または (2) 項に記載の液晶表示装置。

【0012】

(4) 前記ポリマー X が下記一般式 (1-1) で示され、前記ポリマー Y が下記一般式 (2-1) で示されることを特徴とする前記 (3) に記載の液晶表示装置。

【0013】

一般式 (1-1)

- [CH₂ - C(-R₁)(-CO₂R₂)-]_m - [CH₂ - C(-R₃)(-CO₂R₄-OH)-]_n - [X_c]_p - 10

(式中、R₁、R₃ は、H または CH₃ を表す。R₂ は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、シクロアルキル基を表す。R₄ は -CH₂-、-C₂H₄- または -C₃H₆- 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 および p は、モル組成比を表す。ただし m ≠ 0、n ≠ 0、m + n + p = 100 である。)

一般式 (2-1)

- [CH₂ - C(-R₅)(-CO₂R₆)-]_k - [Y_b]_q - 20

(式中、R₅ は、H または CH₃ を表す。R₆ は炭素数 1 ~ 12 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 および q は、モル組成比を表す。ただし k ≠ 0、k + q = 100 である。)

(5) 前記偏光板 (A) の輝度向上フィルム側のセルロースエステルフィルムが、輝度向上フィルムに面する側に膜厚 1 ~ 20 μm のハードコート層を有することを特徴とする前記 (1) ~ (4) 項のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置。

(6) セルロースエステルフィルムの膜厚が 20 ~ 60 μm であることを特徴とする前記 (1) ~ (5) 項のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置。

【0014】

本発明により、液晶表示装置における斜め方向での光利用効率の低下を防止し、特に斜め方向での輝度を上昇させ視野角を拡大した液晶表示装置を提供することが出来る。

【0015】

即ち、本発明では、バックライト側のセルロースエステルフィルムのリタデーションを極めて小さくすることにより斜め方向においても偏光板による光の吸収ロスを低減することにより輝度向上を達成することが出来た。また、本発明においてはバックライト側のセルロースエステルフィルム上にハードコート層を設けることにより輝度の均一性を解決することが出来た。 30

【0016】

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。

【0017】

本発明の液晶表示装置は、輝度向上フィルム、偏光板 (A)、液晶セル、偏光板 (B) がこの順に積層されてなる液晶表示装置において、偏光板 (A) の輝度向上フィルム側の保護フィルムがセルロースエステルであり、下記式 (I) で表される面内リタデーション R_o (550) が 0 ~ 5 nm の範囲であり、下記式 (II) で表される厚み方向のリタデーション R_t (550) が -15 ~ 15 nm の範囲であることを特徴とする。 40

【0018】

式 (I) R_o (550) = (N_x - N_y) × d

式 (II) R_t (550) = { (N_x + N_y) / 2 - N_z } × d

[式中、N_x、N_y はフィルム面内における屈折率の最大、最小値を、N_z は厚み方向の屈折率を、d はフィルムの膜厚 (nm) を示し、R_o (550) および R_t (550) はそれぞれ波長 550 nm でのリタデーションを示す]

前述したように、輝度向上フィルムを使用した場合、斜め方向の直線偏光は TAC フィ 50

ルムの厚み方向のリタデーションにより楕円偏光へと変換され、これにより、偏光子での光の吸収により斜め方向での輝度の低下を引き起こしていた。本発明では、バックライト側のセルロースエステルフィルムのリタデーションを極めて小さくすることで斜め方向でも偏光子による光の吸収ロスが生じず、輝度向上を達成することが出来ることを見出したものである。

【 0 0 1 9 】

前記セルロースエステルフィルムは、好ましくはセルロースエステルと、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 2 0 0 0 以上 3 0 0 0 0 以下のポリマー X と、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 5 0 0 以上 3 0 0 0 以下のポリマー Y とを含有し、かつポリマー X の重量平均分子量がポリマー Y の重量平均分子量よりも大きいことを特徴とするポリマーを使用することにより得ることが出来る。

10

【 0 0 2 0 】

また、バックライト側の偏光板保護フィルムは高温にさらされるため位相差の変動やムラを引き起こし易く、輝度の均一性に変化が生じ易いという問題があった。本発明においては、前記 (5) によりバックライト側のセルロースエステルフィルム上にハードコート層を設けることによりこの問題を解決することが出来たものである。

【 0 0 2 1 】

以下、本発明を詳細に説明する。

20

【 0 0 2 2 】

ポリマー X、ポリマー Y

輝度向上フィルム側のセルロースエステルフィルムに用いられるポリマー X、ポリマー Y について説明する。

【 0 0 2 3 】

一般にモノマー中、特に主鎖に芳香環を有する物質はセルロースエステルの複屈折性と同様に正の複屈折性を持つことが知られており、セルロースエステルフィルムのリタデーション値 R t を打ち消さないため、負の複屈折性を持つ材料をフィルム中に添加することが好ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明のポリマー 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 2 0 0 0 以上 3 0 0 0 0 以下のポリマーであり、下記一般式 (1) で表されるポリマーであることが好ましい。

30

【 0 0 2 5 】

一般式 (1)

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

さらに好ましくは、下記一般式 (1 - 1) で表されるポリマーである。

【 0 0 2 6 】

一般式 (1 - 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 -

40

(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 および 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。)

本発明のポリマー 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 0 2 7 】

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

50

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톤)、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事が出来る。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 0 2 8 】

10

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事が出来、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 0 2 9 】

本発明では、上記疎水性モノマー X a と親水性モノマー X b を用いて共重合によりポリマー X を合成する。

20

【 0 0 3 0 】

疎水性モノマー X a と親水性モノマー X b の合成時の使用比率は 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。疎水性モノマー X a の比率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リターデーション値 R t が大きくなる。親水性モノマー X b の比率が多いと上記相溶性が悪くなるが、リターデーション値 R t を低減させる効果が高い。また、親水性モノマー X b の比率が上記範囲であるとセルロースエステルフィルムのヘイズが低くなり好ましい。

【 0 0 3 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。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。

30

【 0 0 3 2 】

ポリマー X 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 0 3 3 】

(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ムの m g 数と定義される。具体的には試料 X g (約 1 g) をフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬 (無水酢酸 2 0 m l にピリジンを加えて 4 0 0 m l にしたもの) 2 0 m l を正確に加える。フラスコの口に空気冷却管を装着し、9 5 ~ 1 0 0 のグリセリン浴にて加熱する。1 時間 3 0 分後、冷却し、空気冷却管から精製水 1 m l 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 . 5 m o l / 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。水酸基価は、次の式によって算出する。

40

【 0 0 3 4 】

水酸基価 = { (B - C) $\times$ f $\times$ 2 8 . 0 5 / X } + D (式中、B は空試験に用いた 0 . 5 m o l / L の水酸化カリウムエタノール溶液の量 (m l)、C は滴定に用いた 0 . 5 m o l / L の水酸化カリウムエタノール溶液の量 (m l)、f は 0 . 5 m o l / 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、2 8 . 0 5 は水酸化カリウムの 1

50

mol量56.11の1/2を表す)

ポリマーXの分子量は重量平均分子量が2000以上3000以下であり、更に好ましくは3000以上2500以下である。

【0035】

分子量が大きいことにより、偏光板の、高温高湿下における寸法変化が少ない等の利点があり好ましい。重量平均分子量が3000以下では、セルロースエステルとの相溶性が良好であり、高温高湿下におけるブリードアウトが低減され、ヘイズが低いフィルムが製膜出来る。

【0036】

本発明のポリマー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出来る。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。

【0037】

重量平均分子量の測定方法は下記方法によることが出来る。

【0038】

(分子量測定方法)

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する。

【0039】

測定条件は以下の通りである。

【0040】

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。

【0041】

また、本発明のポリマー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り、下記一般式(2)で表されるポリマーであることが好ましい。重量平均分子量500未満のポリマーは残存モノマーが多くなってしまい作製が困難であり、500以上3000以下のポリマーは、含有させることでリターデーションRtが低下し易く本発明の効果を得る上で好ましい。

【0042】

一般式(2)

- (Ya)k - (Yb)q -

さらに好ましくは、下記一般式(2-1)で表されるポリマーである。

【0043】

一般式(2-1)

- [CH2 - C(-R5)(-CO2R6)]k - [Yb]q -

(式中、R5は、HまたはCH3を表す。R6は炭素数1~12のアルキル基またはシクロアルキル基を表す。Ybは、Yaと共重合可能なモノマー単位を表す。kおよびqは、モル組成比を表す。ただしk≠0、k+q=100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。qは好ましくは0～30である。

【0044】

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)、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)、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出来る。

【0045】

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、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、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。

【0046】

アクリル系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。

【0047】

ポリマーX、Yを合成するには、分子量をあまり大きくしない方法で出来るだけ分子量を揃えることの出来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物重合開始剤を使用する方法、重合開始剤を通常のコモノマー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、あるいは、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出来、何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。

【0048】

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、アクリル系ポリマー、は何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。

【0049】

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、

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

$$\text{式(ii)} \quad 0.05 \leq Yg / (Xg + Yg) \leq 0.4$$

式(i)の好ましい範囲は、10～25質量%である。

【 0 0 5 0 】

ポリマー X とポリマー Y は総量として 5 質量 % 以上でないと、リターデーション値 R_t の低減が十分でない。また、総量として 3 5 質量 % 以下であると、偏光子 P V A との接着性が良好である。

【 0 0 5 1 】

ポリマー X を多くすると偏光子劣化は顕著に改善されるが、リターデーション値 R_t が増加する傾向になる為、上記式 (ii) を満足する範囲が、本発明の効果を得る上で好ましい。

【 0 0 5 2 】

ポリマー X とポリマー Y は後述する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出来る。

【 0 0 5 3 】

(セルロースエステル)

本発明に用いられるセルロースエステルは、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し、例えば、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート等や、特開平 1 0 - 4 5 8 0 4 号、同 8 - 2 3 1 7 6 1 号、米国特許第 2 , 3 1 9 , 0 5 2 号等に記載されているようなセルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等の混合脂肪酸エステルを用いることが出来る。上記記載の中でも、特に好ましく用いられるセルロースの低級脂肪酸エステルは、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネートである。これらのセルロースエステルは単独或いは混合して用いることが出来る。

【 0 0 5 4 】

セルローストリアセテートの場合には、平均酢化度 (結合酢酸量) 5 4 . 0 ~ 6 2 . 5 % のものが好ましく用いられ、更に好ましいのは平均酢化度が 5 8 . 0 ~ 6 2 . 5 % のセルローストリアセテートである。

【 0 0 5 5 】

セルローストリアセテート以外で好ましいセルロースエステルは、炭素原子数 2 ~ 4 のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度を X とし、プロピオニル基の置換度を Y とした時、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。

【 0 0 5 6 】

$$(1) \quad 2.8 \leq X + Y \leq 3.0$$

(2) $1.0 \leq X \leq 2.95$ (但し、X はアセチル基の置換度、Y はプロピオニル基の置換度である。)

中でも $1.0 \leq X \leq 2.95$ 、 $0.1 \leq Y \leq 2.0$ のセルロースアセテートプロピオネートが好ましい。アシル基で置換されていない部分は、通常水酸基として存在しているものである。これらは公知の方法で合成することが出来る。

【 0 0 5 7 】

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出来る。特に、綿花リンター (以下、単にリンターとすることがある) 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。

【 0 0 5 8 】

セルロースエステルの分子量が大きいと、熱による弾性率の変化率が小さくなるが、分子量を上げすぎると、セルロースエステルの溶解液の粘度が高くなりすぎ、生産性が低下する。セルロースエステルの分子量は、数平均分子量 (M_n) で 6 0 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 0 のものが好ましく、8 0 0 0 0 ~ 1 7 0 0 0 0 のものが更に好ましい。

【 0 0 5 9 】

分子量分布 M_w / M_n は 1 . 0 から 5 . 0 の範囲であるが好ましく、1 . 0 から 3 . 0

10

20

30

40

50

の範囲であることがさらに好ましい。

【0060】

(可塑剤)

本発明のセルロースエステルフィルムを製膜するのに使用されるドープ中には従来から使用されている低分子の可塑剤、低分子の紫外線吸収剤や低分子の酸化防止剤を含有させてもよく、必要あれば、若干の量の低分子の可塑剤や低分子の紫外線吸収剤を析出しない程度に補助的に添加してもかまわないが、添加する可塑剤としてはリターデーションＲtが上昇しない材料、例えば芳香環を持たない材料が好ましい。

【0061】

本発明のセルロースエステルフィルムは、以下の可塑剤を用いることが出来る。

10

【0062】

リン酸エステル系の可塑剤：具体的には、トリアセチルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸アルキルエステル、トリシクロベンチルホスフェート、シクロヘキシルホスフェート等のリン酸シクロアルキルエステル、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリナフチルホスフェート、トリキシリルホスフェート、トリスオルト・ビフェニルホスフェート等のリン酸アリールエステルが挙げられる。これらの置換基は、同一であっても異なってもよく、更に置換されていても良い。またアルキル基、シクロアルキル基、アリール基のミックスでも良く、また置換基同志が共有結合で結合していても良い。

20

【0063】

またエチレンビス(ジメチルホスフェート)、ブチレンビス(ジエチルホスフェート)等のアルキレンビス(ジアルキルホスフェート)、エチレンビス(ジフェニルホスフェート)、プロピレンビス(ジナフチルホスフェート)等のアルキレンビス(ジアリールホスフェート)、フェニレンビス(ジブチルホスフェート)、ビフェニレンビス(ジオクチルホスフェート)等のアリーレンビス(ジアルキルホスフェート)、フェニレンビス(ジフェニルホスフェート)、ナフチレンビス(ジトルイルホスフェート)等のアリーレンビス(ジアリールホスフェート)等のリン酸エステルが挙げられる。これらの置換基は、同一であっても異なってもよく、更に置換されていても良い。またアルキル基、シクロアルキル基、アリール基のミックスでも良く、また置換基同志が共有結合で結合していても良い。

30

【0064】

更にリン酸エステルの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にペンダントされていても良く、また酸化防止剤、酸捕捉剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていても良い。上記化合物の中では、リン酸アリールエステル、アリーレンビス(ジアリールホスフェート)が好ましく、具体的にはトリフェニルホスフェート、フェニレンビス(ジフェニルホスフェート)が好ましい。

【0065】

エチレングリコールエステル系の可塑剤：具体的には、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールジブチレート等のエチレングリコールアルキルエステル系の可塑剤、エチレングリコールジシクロプロピルカルボキシレート、エチレングリコールジシクロヘキシルカルボキシレート等のエチレングリコールシクロアルキルエステル系の可塑剤、エチレングリコールジベンゾエート、エチレングリコールジ4-メチルベンゾエート等のエチレングリコールアリールエステル系の可塑剤が挙げられる。これらアルキレート基、シクロアルキレート基、アリーレート基は、同一であっても異なってもよく、更に置換されていても良い。またアルキレート基、シクロアルキレート基、アリーレート基のミックスでも良く、またこれら置換基同志が共有結合で結合していても良い。更にエチレングリコール部も置換されていても良く、エチレングリコールエステルの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にペンダントされていても良く、また酸化防止剤、酸捕捉剤、紫

40

50

外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていても良い。

【 0 0 6 6 】

グリセリンエステル系の可塑剤：具体的にはトリアセチン、トリブチリン、グリセリンジアセテートカプリレート、グリセリンオレートプロピオネート等のグリセリンアルキルエステル、グリセリントリシクロプロピルカルボキシレート、グリセリントリシクロヘキシルカルボキシレート等のグリセリンシクロアルキルエステル、グリセリントリベンゾエート、グリセリン 4 - メチルベンゾエート等のグリセリンアリアルエステル、ジグリセリントトラアセチレート、ジグリセリントトラプロピオネート、ジグリセリンアセテートトリカプリレート、ジグリセリントトララウレート、等のジグリセリンアルキルエステル、ジグリセリントラシクロブチルカルボキシレート、ジグリセリントラシクロペンチルカルボキシレート等のジグリセリンシクロアルキルエステル、ジグリセリントラベンゾエート、ジグリセリン 3 - メチルベンゾエート等のジグリセリンアリアルエステル等が挙げられる。これらアルキレート基、シクロアルキルカルボキシレート基、アリレート基は、同一でもあっても異なってもよく、更に置換されていても良い。またアルキレート基、シクロアルキルカルボキシレート基、アリレート基のミックスでも良く、またこれら置換基同志が共有結合で結合していても良い。更にグリセリン、ジグリセリン部も置換されていても良く、グリセリンエステル、ジグリセリンエステルの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にペンダントされていても良く、また酸化防止剤、酸捕捉剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていても良い。

10

【 0 0 6 7 】

多価アルコールエステル系の可塑剤：具体的には、特開 2 0 0 3 - 1 2 8 2 3 号公報の段落 3 0 ~ 3 3 記載の多価アルコールエステル系可塑剤が挙げられる。

20

【 0 0 6 8 】

これらアルキレート基、シクロアルキルカルボキシレート基、アリレート基は、同一でもあっても異なってもよく、更に置換されていても良い。またアルキレート基、シクロアルキルカルボキシレート基、アリレート基のミックスでも良く、またこれら置換基同志が共有結合で結合していても良い。更に多価アルコール部も置換されていても良く、多価アルコールの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にペンダントされていても良く、また酸化防止剤、酸捕捉剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていても良い。

30

【 0 0 6 9 】

ジカルボン酸エステル系の可塑剤：具体的には、ジドデシルマロネート (C 1)、ジオクチルアジペート (C 4)、ジブチルセバケート (C 8) 等のアルキルジカルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、ジシクロペンチルサクシネート、ジシクロヘキシルアジペート等のアルキルジカルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、ジフェニルサクシネート、ジ 4 - メチルフェニルグルタレート等のアルキルジカルボン酸アリアルエステル系の可塑剤、ジヘキシル - 1 , 4 - シクロヘキサンジカルボキシレート、ジデシルビスシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2 , 3 - ジカルボキシレート等のシクロアルキルジカルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、ジシクロヘキシル - 1 , 2 - シクロブタンジカルボキシレート、ジシクロプロピル - 1 , 2 - シクロヘキシルジカルボキシレート等のシクロアルキルジカルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、ジフェニル - 1 , 1 - シクロプロピルジカルボキシレート、ジ 2 - ナフチル - 1 , 4 - シクロヘキサンジカルボキシレート等のシクロアルキルジカルボン酸アリアルエステル系の可塑剤、ジエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ - 2 - エチルヘキシルフタレート等のアリアルジカルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、ジシクロプロピルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等のアリアルジカルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、ジフェニルフタレート、ジ 4 - メチルフェニルフタレート等のアリアルジカルボン酸アリアルエステル系の可塑剤が挙げられる。これらアルコキシ基、シクロアルコキシ基は、同一でもあっても異なってもよく、また一置換でも良く、これらの置換基は更に置換されていても良い。アルキル基、シクロアルキル基はミックスでも良く、また

40

50

これら置換基同志が共有結合で結合していても良い。更にフタル酸の芳香環も置換されていて良く、ダイマー、トリマー、テトラマー等の多量体でも良い。またフタル酸エステルの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にポリマーへペンダントされていて良く、酸化防止剤、酸捕捉剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていて良い。

【 0 0 7 0 】

多価カルボン酸エステル系の可塑剤：具体的には、トリドデシルトリカルバレート、トリブチル - m e s o - ブタン - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラカルボキシレート等のアルキル多価カルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、トリシクロヘキシルトリカルバレート、トリシクロプロピル - 2 - ヒドロキシ - 1 , 2 , 3 - プロパントリカルボキシレート等のアルキル多価カルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、トリフェニル 2 - ヒドロキシ - 1 , 2 , 3 - プロパントリカルボキシレート、テトラ 3 - メチルフェニルテトラヒドロフラン - 2 , 3 , 4 , 5 - テトラカルボキシレート等のアルキル多価カルボン酸アリールエステル系の可塑剤、テトラヘキシル - 1 , 2 , 3 , 4 - シクロブタンテトラカルボキシレート、テトラブチル - 1 , 2 , 3 , 4 - シクロペンタンテトラカルボキシレート等のシクロアルキル多価カルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、テトラシクロプロピル - 1 , 2 , 3 , 4 - シクロブタンテトラカルボキシレート、トリシクロヘキシル - 1 , 3 , 5 - シクロヘキシルトリカルボキシレート等のシクロアルキル多価カルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、トリフェニル - 1 , 3 , 5 - シクロヘキシルトリカルボキシレート、ヘキサ 4 - メチルフェニル - 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 - シクロヘキシルヘキサカルボキシレート等のシクロアルキル多価カルボン酸アリールエステル系の可塑剤、トリドデシルベンゼン - 1 , 2 , 4 - トリカルボキシレート、テトラオクチルベンゼン - 1 , 2 , 4 , 5 - テトラカルボキシレート等のアリール多価カルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、トリシクロペンチルベンゼン - 1 , 3 , 5 - トリカルボキシレート、テトラシクロヘキシルベンゼン - 1 , 2 , 3 , 5 - テトラカルボキシレート等のアリール多価カルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤トリフェニルベンゼン - 1 , 3 , 5 - テトラカルトキシレート、ヘキサ 4 - メチルフェニルベンゼン - 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ヘキサカルボキシレート等のアリール多価カルボン酸アリールエステル系の可塑剤が挙げられる。これらアルコキシ基、シクロアルコキシ基は、同一でもあっても異なってもよく、また一置換でも良く、これらの置換基は更に置換されていていても良い。アルキル基、シクロアルキル基はミックスでも良く、またこれら置換基同志が共有結合で結合していても良い。更にフタル酸の芳香環も置換されていて良く、ダイマー、トリマー、テトラマー等の多量体でも良い。またフタル酸エステルの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にポリマーへペンダントされていて良く、酸化防止剤、酸捕捉剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていて良い。

【 0 0 7 1 】

(紫外線吸収剤)

液晶画像表示装置に用いる偏光板保護フィルムや他のフィルムには、紫外線吸収剤が含まれており、紫外線吸収剤は屋外で使用する際に液晶や偏光膜の劣化防止の役割をする。本発明のセルロースエステルフィルムにおいても紫外線吸収剤は好ましく用いられる。紫外線吸収剤は波長 3 7 0 n m 以下の紫外線を吸収する性能に優れ、かつ波長 4 0 0 n m 以上の可視光の吸収が可及的に少なく、透過率が 5 0 % 以上であることが好ましい。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、更に好ましくは 5 % 以下である。本発明において、使用し得る紫外線吸収剤としては、例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、トリアジン系化合物、ニッケル錯塩系化合物等を挙げることが出来るが、着色の少ないベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。光に対しする安定性を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく、不要な着色がより少ないベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が特に好ましい。例えばチバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製の T I N U V I N 1 0 9 (

UV - 1とする)、TINUVIN 171、TINUVIN 326、TINUVIN 327、TINUVIN 328等を好ましく用いることが出来るが、低分子の紫外線吸収剤は使用量によっては可塑剤同様に製膜中にウェブに析出したり、揮発する場合があるので、その添加量は1～10質量%である。

【0072】

本発明においては、上記低分子の紫外線吸収剤より析出等が起こりにくい高分子紫外線吸収剤を、本発明に係るポリマーと共にセルロースエステルフィルムに含有させることがより好ましく、寸法安定性、保留性、透湿性等を損なうことなく、またフィルム中で相分離することもなく安定した状態で紫外線を十分にカットすることが出来る。本発明に有用な高分子紫外線吸収剤としては、特開平6-148430号公報に記載されている高分子紫外線吸収剤や、紫外線吸収剤モノマーを含むポリマーは制限なく使用出来る。

10

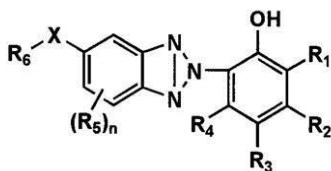
【0073】

特に、本発明では下記一般式(3)で表される紫外線吸収性モノマーから合成される紫外線吸収性共重合ポリマー(高分子紫外線吸収剤、またはポリマーUV剤ということが出来る)を含有していることが好ましい。

【0074】

【化1】

一般式(3)



20

【0075】

〔式中、nは0～3の整数を表し、 $R_1 \sim R_5$ は水素原子、ハロゲン原子、又は置換基を表し、Xは $-COO-$ 、 $-CONR_7-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR_7CO-$ 、を表し、 R_6 、 R_7 は水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。但し、 R_6 で表される基は重合性基を部分構造として有する。〕

30

前記一般式(3)において、nは0～3の整数を表し、nが2以上の時、複数の R_5 同士は同じであっても異なっても良く、また互いに連結して5～7員の環を形成していても良い。

【0076】

$R_1 \sim R_5$ は、各々水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表す。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、好ましくはフッ素原子、塩素原子である。また、置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、t-ブチル基など)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基、3-ブテン-1-イル基など)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、p-トリル基、p-クロロフェニル基など)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、ベンズオキサゾリル基など)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基など)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基など)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基など)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基など)、アシル基(例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブチロイル基など)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基など)、カルバモイル基(例えば、メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基など)、アミノ基、アルキルアミノ基(例えば、

40

50

メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基など)、アニリノ基(例えば、アニリノ基、N-メチルアニリノ基など)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基など)、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基など)、スルファモイルアミノ基(例えば、ジメチルスルファモイルアミノ基など)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、フェニルスルホニル基など)、スルファモイル基(例えば、エチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基など)、スルホニルアミノ基(例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基など)、ウレイド基(例えば、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基、1,3-ジメチルウレイド基など)、イミド基(例えば、フタルイミド基など)、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基など)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、n-ブチルチオ基など)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基など)等が挙げられるが、好ましくは、アルキル基、アリール基である。

10

【0077】

一般式(3)において、 $R_1 \sim R_5$ で表される各基が、更に置換可能な基である場合、更に置換基を有していてもよく、また、隣接する $R_1 \sim R_4$ が互いに連結して5~7員の環を形成していてもよい。

【0078】

R_6 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表すが、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基などが挙げられる。また、上記アルキル基は更にハロゲン原子、置換基を有していてもよく、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、置換基としては、例えば、アシル基(例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブチロイル基など)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基など)、アミノ基、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基など)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基など)、ヒドロキシ基、シアノ基、カルバモイル基(例えば、メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基など)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基など)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など)が挙げられる。

20

30

【0079】

シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの飽和環式炭化水素を挙げることが出来、これらは無置換でも、置換されていても良い。

【0080】

アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、1-メチル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、2-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、オレイル基などが挙げられるが、好ましくはビニル基、1-メチル-2-プロペニル基である。

40

【0081】

アルキニル基としては、例えば、エチニル基、ブタジイル基、プロパルギル基、1-メチル-2-プロピニル基、2-ブチニル基、1,1-ジメチル-2-プロピニル基などが挙げられるが、好ましくは、エチニル基、プロパルギル基である。

【0082】

一般式(3)において、Xは-COO-、-CONR₇-、-OCO-又は-NR₇CO-を表す。

【0083】

R₇は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基を表すが、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、

50

t - ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基などが挙げられる。かかるアルキル基は、更にハロゲン原子、置換基を有していてもよく、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、置換基としては、例えば、アシル基（例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブチロイル基など）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n - ブトキシ基など）、アミノ基、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基など）、アニリノ基（例えば、アニリノ基、N - メチルアニリノ基など）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基など）、ヒドロキシル基、シアノ基、カルバモイル基（例えば、メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基など）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基など）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など）が挙げられる。

10

【0084】

シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの飽和環式炭化水素を挙げることが出来、これらは無置換でも、置換されていても良い。

【0085】

本発明でいう重合性基とは、不飽和エチレン系重合性基又は二官能系重縮合性基を意味するが、好ましくは不飽和エチレン系重合性基である。不飽和エチレン系重合性基の具体例としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、シアン化ビニル基、2 - シアノアクリルオキシ基、1, 2 - エポキシ基、ビニルエーテル基などが挙げられるが、好ましくは、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基である。また、重合性基を部分構造として有するとは、上記重合性基が直接、若しくは2 価以上の連結基によって結合していることを意味し、2 価以上の連結基とは、例えば、アルキレン基（例えば、メチレン、1, 2 - エチレン、1, 3 - プロピレン、1, 4 - ブチレン、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイルなど）、アルケニレン基（例えば、エテン - 1, 2 - ジイル、ブタジエン - 1, 4 - ジイルなど）、アルキニレン基（例えば、エチン - 1, 2 - ジイル、ブタン - 1, 3 - ジイン - 1, 4 - ジイルなど）、ヘテロ原子連結基（酸素、硫黄、窒素、ケイ素、リン原子など）が挙げられるが、好ましくは、アルキレン基、及び、ヘテロ原子で連結する基である。これらの連結基は更に組み合わせて複合基を形成してもよい。紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマーの重量平均分子量が2000以上3000以下であることが好ましく、より好ましくは5000以上20000以下である。

20

30

【0086】

本発明に用いられる紫外線吸収性共重合ポリマー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出来る。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。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。

【0087】

本発明に用いられる紫外線吸収性共重合ポリマーは、紫外線吸収性モノマーのみの単重合体であっても、他の重合性モノマーとの共重合体であってもよいが、共重合可能な他の重合性モノマーとしては、例えば、スチレン誘導体（例えば、スチレン、 α - メチルスチレン、 α - メチルスチレン、 m - メチルスチレン、 p - メチルスチレン、ビニルナフタレンなど）、アクリル酸エステル誘導体（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、アクリル酸ブチル、アクリル酸 i - ブチル、アクリル酸 t - ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシルなど）、メタクリル酸エステル誘導体（例えば、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、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 i - ブチル、メタクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸シクロヘキシル等）、アルキルビニルエーテル（例えば、メチルビニルエ

40

50

ーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなど)、アルキルビニルエステル(例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、ステアリン酸ビニルなど)、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの不飽和化合物が挙げられる。好ましくは、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニルである。

【0088】

紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマー中の紫外線吸収性モノマー以外の共重合成分が、親水性のエチレン性不飽和モノマーを少なくとも1種含有することも好ましい。

【0089】

親水性のエチレン性不飽和モノマーとしては、親水性で分子中に重合可能な不飽和二重結合を有するものであれば特に制限されず、例えば、アクリル酸或いはメタクリル酸等の不飽和カルボン酸、若しくはヒドロキシル基又はエーテル結合を有する、アクリル酸若しくはメタクリル酸エステル(例えば、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、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、2,3-ジヒドロキシ-2-メチルプロピルメタクリレート、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸2-エトキシエチル、アクリル酸ジエチレングリコールエトキシレート、アクリル酸3-メトキシブチルなど)、アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等の(N-置換)(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルオキサゾリドン等が挙げられる。

【0090】

親水性のエチレン性不飽和モノマーとしては、水酸基若しくはカルボキシル基を分子内に有する(メタ)アクリレートが好ましく、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、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が特に好ましい。

【0091】

これらの重合性モノマーは、1種、または2種以上併用して紫外線吸収性モノマーと共重合させることが出来る。

【0092】

本発明に用いられる紫外線吸収性共重合ポリマーの重合方法は、特に問わないが、従来公知の方法を広く採用することが出来、例えば、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などが挙げられる。ラジカル重合法の開始剤としては、例えば、アゾ化合物、過酸化物等が挙げられ、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アゾビスイソブチル酸ジエステル誘導体、過酸化ベンゾイル、過酸化水素などが挙げられる。重合溶媒は特に問わないが、例えば、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒、メタノール等のアルコール系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系溶媒、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、水溶媒等が挙げられる。溶媒の選択により、均一系で重合する溶液重合、生成したポリマーが沈澱する沈澱重合、ミセル状態で重合する乳化重合、懸濁状態で重合する懸濁重合を行うことも出来る。但し、乳化重合によって得られる紫外線吸収性ラテックスは光学フィルム用途として適していない。

【0093】

上記紫外線吸収性モノマー、これと共重合可能な重合性モノマー及び親水性のエチレン性不飽和モノマーの使用割合は、得られる紫外線吸収性共重合ポリマーと他の透明ポリマーとの相溶性、光学フィルムの透明性や機械的強度に対する影響を考慮して適宜選択される。

【0094】

紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマー中の紫外線吸収性モノマーの含有量が1

10

20

30

40

50

～ 70 質量%であることが好ましく、より好ましくは、5～60 質量%である。紫外線吸収性ポリマーにおける紫外線モノマーの含有量が1 質量%未満の場合、所望の紫外線吸収性能を満たそうとした場合に多量の紫外線吸収性ポリマーを使用しなければならず、ヘイズの上昇或いは析出などにより透明性が低下し、フィルム強度を低下させる要因となる。一方、紫外線吸収性ポリマーにおける紫外線モノマーの含有量が70 質量%未満であると、セルロースエステルとの相溶性が良好となり、透明な光学フィルムを得やすいため好ましい。また、溶媒に対する溶解度が高くなり、フィルム作製の際の作業性、生産性の点で好ましい。

【0095】

親水性エチレン性不飽和モノマーは、上記紫外線吸収性共重合体中に、0.1～50 質量%含まれることが好ましい。0.1 質量%以下では、親水性エチレン性不飽和モノマーによる相溶性の改良効果が現れず、50 質量%より多いと共重合体の単離精製が困難となる。親水性エチレン性不飽和モノマーの更に好ましい含量は0.5～20 質量%である。紫外線吸収性モノマー自身に親水性基が置換している場合、親水性の紫外線吸収性モノマーと、親水性エチレン性不飽和モノマーの合計の含量が上記範囲内であることが好ましい。

10

【0096】

紫外線吸収性モノマー及び親水性モノマーの好ましい含有量を満たすために、両者に加え、更に分子中に親水性基を有さないエチレン性不飽和モノマーを共重合させることが好ましい。

20

【0097】

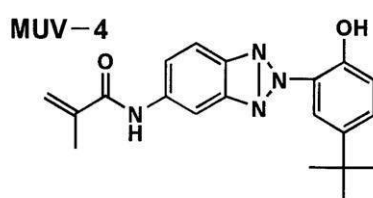
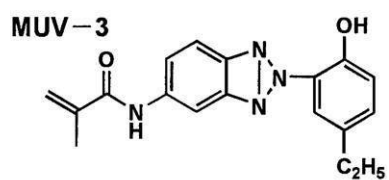
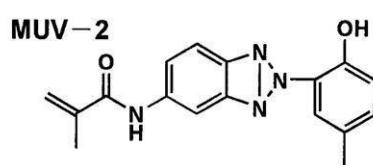
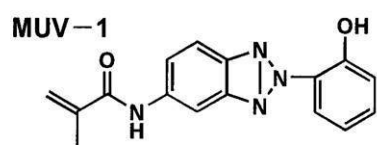
紫外線吸収性モノマー及び（非）親水性エチレン性不飽和モノマーは、各々2 種以上混合して共重合させても良い。

【0098】

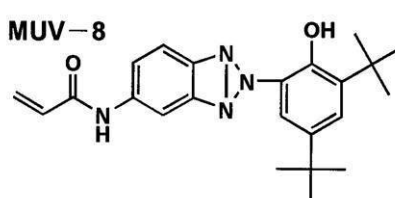
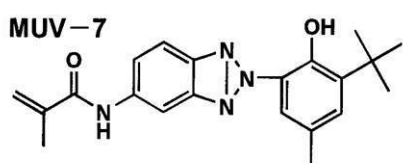
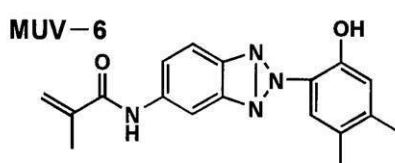
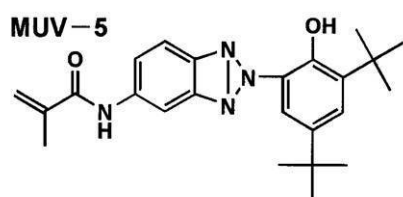
以下、本発明に好ましく用いられる紫外線吸収性モノマーの代表例を例示するが、これらに限定されるものではない。

【0099】

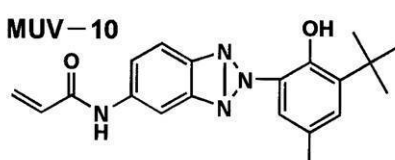
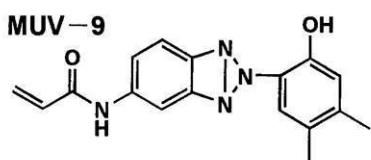
【化 2】



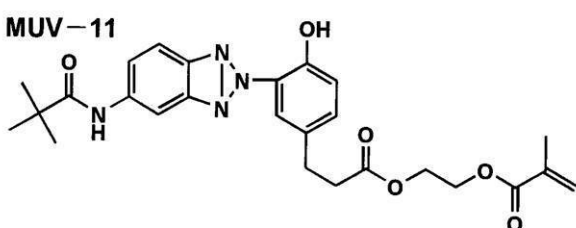
10



20



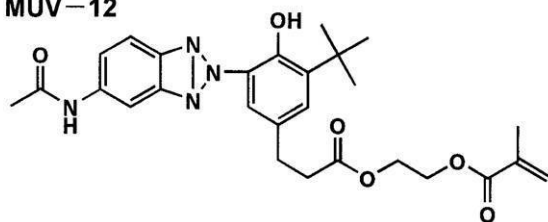
30



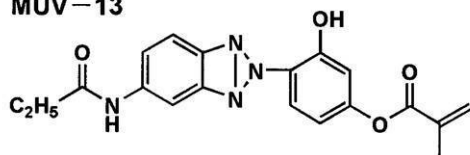
【 0 1 0 0 】

【化 3】

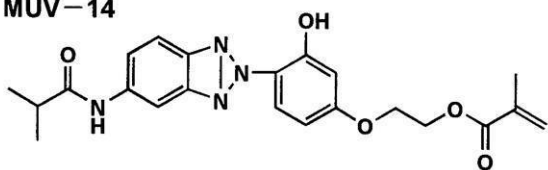
MUV-12



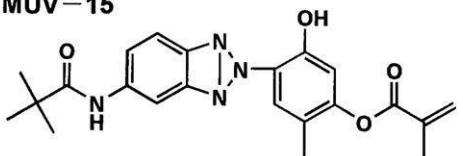
MUV-13



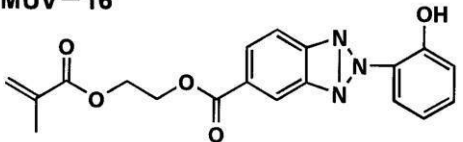
MUV-14



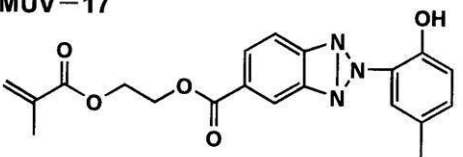
MUV-15



MUV-16



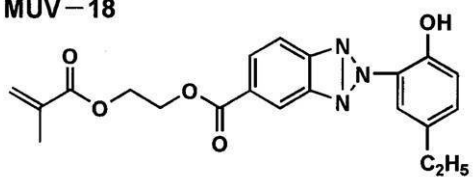
MUV-17



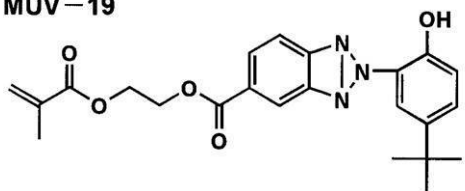
【 0 1 0 1 】

【化 4】

MUV-18

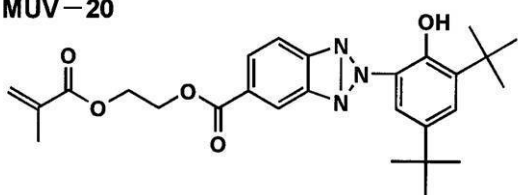


MUV-19



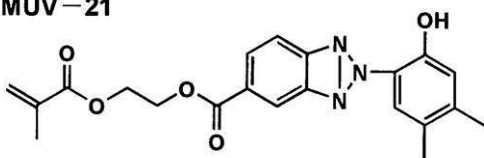
10

MUV-20

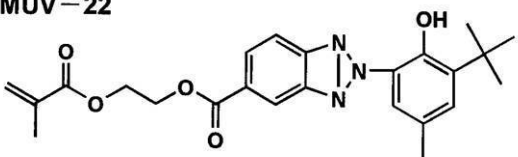


20

MUV-21

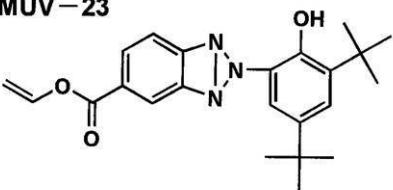


MUV-22



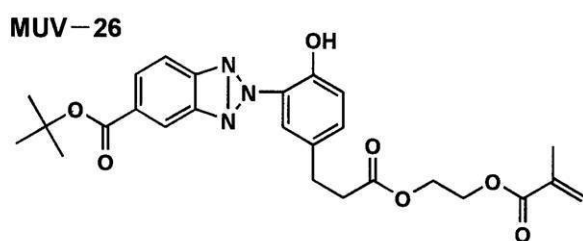
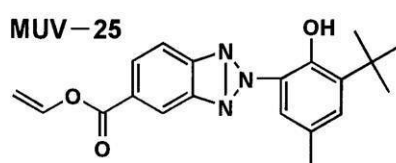
30

MUV-23

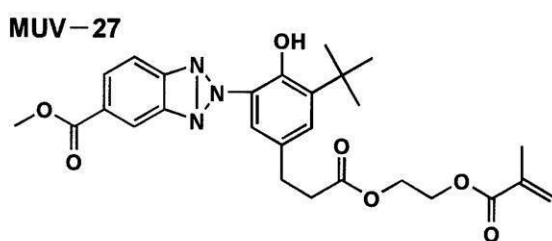


【 0 1 0 2 】

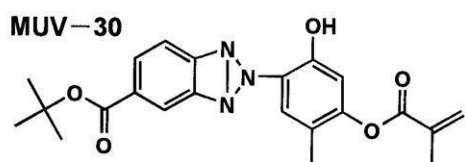
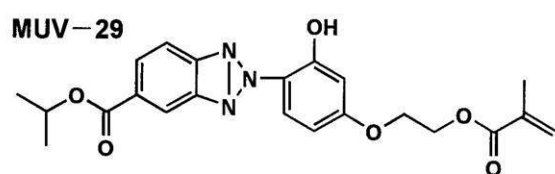
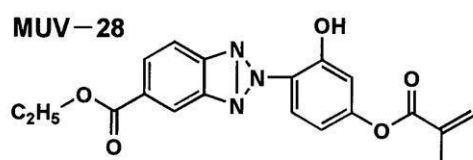
【化 5】



10



20

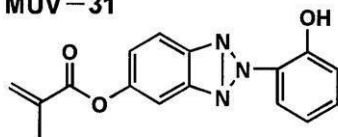


30

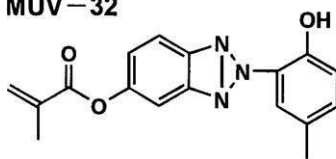
【 0 1 0 3 】

【化 6】

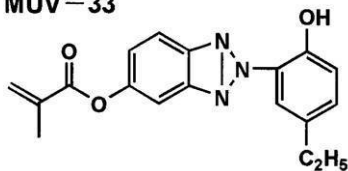
MUV-31



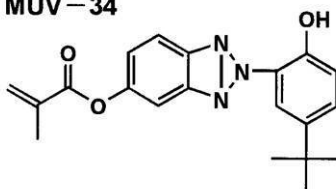
MUV-32



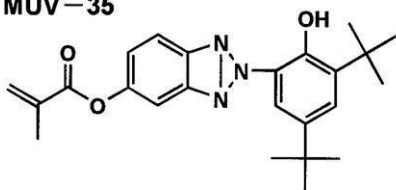
MUV-33



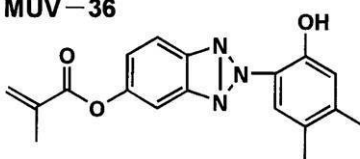
MUV-34



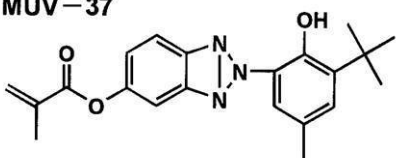
MUV-35



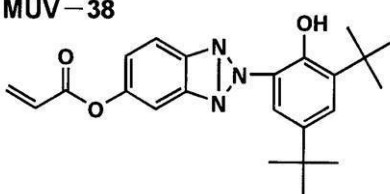
MUV-36



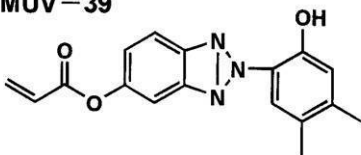
MUV-37



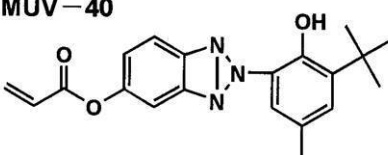
MUV-38



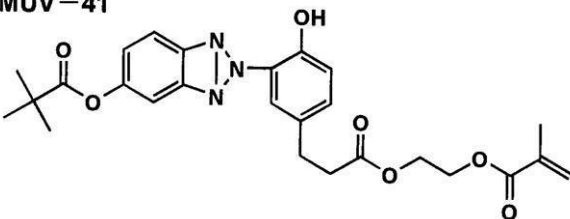
MUV-39



MUV-40



MUV-41



【 0 1 0 4 】

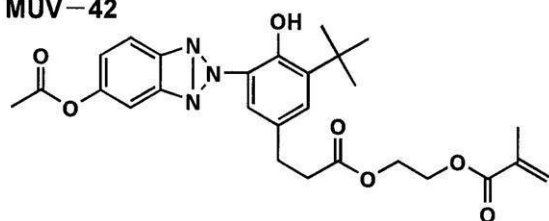
10

20

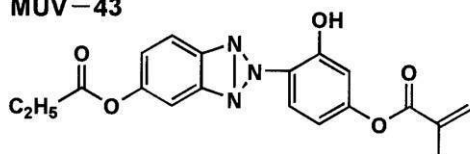
30

【化 7】

MUV-42

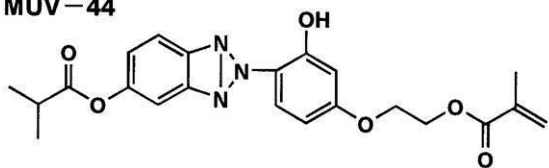


MUV-43

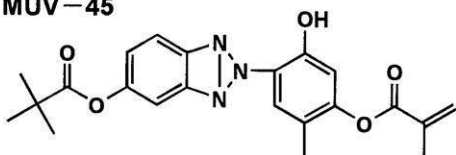


10

MUV-44

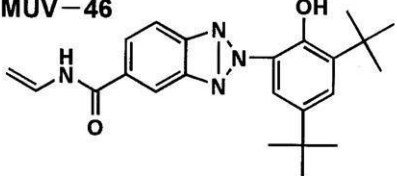


MUV-45

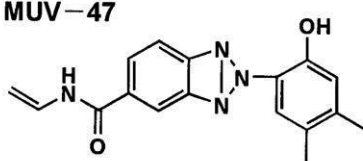


20

MUV-46

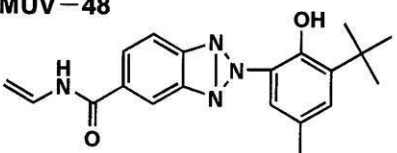


MUV-47



30

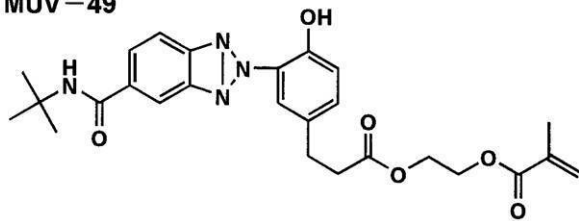
MUV-48



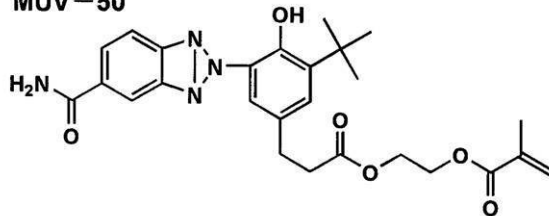
【 0 1 0 5 】

【化 8】

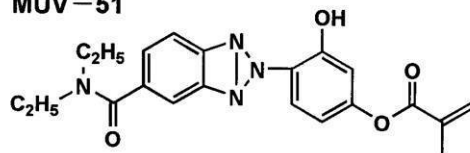
MUV-49



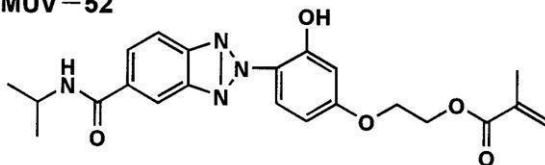
MUV-50



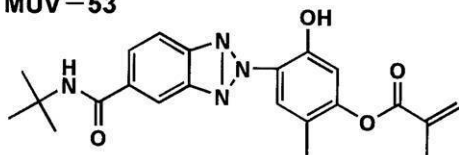
MUV-51



MUV-52



MUV-53



【0106】

本発明に用いられる紫外線吸収剤、紫外線吸収性モノマー及びその中間体は公知の文献を参照して合成することが出来る。例えば、米国特許第3,072,585号、同3,159,646号、同3,399,173号、同3,761,272号、同4,028,331号、同5,683,861号、ヨーロッパ特許第86,300,416号、特開昭63-227575号、同63-185969号、Polymer Bulletin. V. 20(2)、169-176及びChemical Abstracts V. 109、No. 191389などを参照して合成することが出来る。

【0107】

本発明に用いられる紫外線吸収剤及び紫外線吸収性ポリマーは、他の透明ポリマーに混合する際に、必要に応じて低分子化合物若しくは高分子化合物、無機化合物などを一緒に用いることも出来る。例えば、本発明に用いられる紫外線吸収剤と他の低分子紫外線吸収剤とを同時に他の透明ポリマーに混合したり、本発明に用いられる紫外線吸収性ポリマーと他の低分子紫外線吸収剤とを、同時に他の透明ポリマーに混合することも好ましい態様の一つである。同様に、酸化防止剤、可塑剤、難燃剤などの添加剤を同時に混合することも好ましい態様の一つである。

【0108】

セルロースエステルフィルムへの本発明に用いられる紫外線吸収剤及び紫外線吸収性ポ

10

20

30

40

50

リマーの添加方法は、セルロースエステルフィルム中に含有させてもよいし、セルロースエステルフィルム上に塗布してもよい。セルロースエステルフィルム中に含有させる場合、直接添加してもインライン添加してもいずれでも構わない。インライン添加は、予め有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、メチレンクロライドなど）に溶解させた後、インラインミキサー等でドープ組成中に添加する方法である。

【0109】

本発明に用いられる紫外線吸収剤及び紫外線吸収性ポリマーの使用量は、化合物の種類、使用条件などにより一様ではないが、紫外線吸収剤である場合には、セルロースエステルフィルム1m²当たり0.2～3.0gが好ましく、0.4～2.0gが更に好ましく、0.5～1.5gが特に好ましい。また、紫外線吸収ポリマーである場合には、セルロースエステルフィルム1m²当たり0.6～9.0gが好ましく、1.2～6.0gが更に好ましく、1.5～3.0gが特に好ましい。

10

【0110】

更に、液晶劣化防止の観点から、波長380nm以下の紫外線吸収性能に優れ、かつ、良好な液晶表示性の観点から、400nm以上の可視光吸収が少ないものが好ましい。本発明においては、特に、波長380nmでの透過率が8%以下であることが好ましく、4%以下が更に好ましく、1%以下であることが特に好ましい。

【0111】

本発明に用いることの出来る市販品としての紫外線吸収剤モノマーとして、UVM-1の1-(2-ベンゾトリアゾール)-2-ヒドロキシ-5-(2-ビニルオキシカルボニルエチル)ベンゼン、大塚化学社製の反応型紫外線吸収剤RUA-93の1-(2-ベンゾトリアゾール)-2-ヒドロキシ-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)ベンゼンまたはこの類似化合物がある。これらを単独又は共重合したポリマーまたはコポリマーも好ましく用いられるが、これらに限定されない。例えば、市販品の高分子紫外線吸収剤として、大塚化学(株)製のPUVA-30Mも好ましく用いられる。紫外線吸収剤は2種以上用いてもよい。紫外線吸収剤のドープへの添加方法は、アルコールやメチレンクロライド、ジオキソラン、酢酸メチルなどの有機溶媒に紫外線吸収剤を溶解してから添加するか、または直接ドープ組成中に添加してもよい。

20

【0112】

また、本発明のセルロースエステルフィルムには、酸化防止剤を含有していてもよい。例えば特開平5-197073号公報に記載されているような、過氧化物分解剤、ラジカル連鎖禁止剤、金属不活性剤または酸捕捉剤を含有していてもよい。これらの化合物の添加量は、セルロースエステルに対して質量割合で1ppm～1.0%が好ましく、10～1000ppmが更に好ましい。

30

【0113】

また本発明において、セルロースエステルフィルム中に、微粒子のマット剤を含有するのが好ましく、微粒子のマット剤としては、例えば二酸化ケイ素、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、カオリン、タルク、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機微粒子や架橋高分子微粒子を含有させることが好ましい。中でも二酸化ケイ素がフィルムのヘイズを小さく出来るので好ましい。微粒子の2次粒子の平均粒径は0.01～1.0μmの範囲で、その含有量はセルロースエステルに対して0.005～0.3質量%が好ましい。二酸化ケイ素のような微粒子には有機物により表面処理されている場合が多いが、このようなものはフィルムのヘイズを低下出来るため好ましい。表面処理で好ましい有機物としては、ハロシラン類、アルコキシシラン類（特にメチル基を有するアルコキシシラン類）、シラザン、シロキサンなどが挙げられる。微粒子の平均粒径が大きい方がマット効果は大きく、反対に平均粒径の小さい方は透明性に優れるため、好ましい微粒子の一次粒子の平均粒径は5～50nmで、より好ましくは7～16nmである。これらの微粒子はセルロースエステルフィルム中では、通常、凝集体として存在しセルロースエステルフィルム表面に0.01～1.0μmの凹凸を生成させることが好ましい。

40

50

二酸化ケイ素の微粒子としてはアエロジル(株)製のAEROSIL 200、200V、300、R972、R972V、R974、R202、R812、OX50、TT600等を挙げることが出来、好ましくはAEROSIL 200V、R972、R972V、R974、R202、R812である。これらのマツト剤は2種以上併用してもよい。2種以上併用する場合、任意の割合で混合して使用することが出来る。この場合、平均粒径や材質の異なるマツト剤、例えばAEROSIL 200VとR972Vを質量比で0.1:99.9~99.9~0.1の範囲で使用出来る。

【0114】

次に、本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法について述べる。

【0115】

本発明におけるセルロースエステルドープの調製方法について述べる。セルロースエステルに対する良溶媒を主とする有機溶媒に溶解釜中でフレーク状のセルロースエステルを攪拌しながら溶解し、ドープを形成する。溶解には、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下で行う方法、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、特開平9-95544号、同9-95557号または同9-95538号公報に記載の如き冷却溶解法で行う方法、特開平11-21379号公報に記載の如き高圧で行う方法等種々の溶解方法がある。溶解後ドープを濾材で濾過し、脱泡してポンプで次工程に送る。ドープ中のセルロースエステルの濃度は10~35質量%程度である。更に好ましくは、15~25質量%である。本発明に有用なポリマーをセルロースエステルドープ中に含有させるには、予め有機溶媒に該ポリマーを溶解してから添加、セルロースエステルドープに直接添加等、添加方法については、制限なく行うことが出来る。この場合、ポリマーがドープ中で白濁したり、相分離したりしないように添加する。添加量については、前記の通りである。

【0116】

セルロースエステルに対する良溶媒としての有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、ギ酸エチル、アセトン、シクロヘキサノン、アセト酢酸メチル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、塩化メチレン、プロモプロパン等を挙げることが出来、酢酸メチル、アセトン、塩化メチレンを好ましく用いられる。また、これらの有機溶媒に、メタノール、エタノール、ブタノール等の低級アルコールを併用すると、セルロースエステルの有機溶媒への溶解性が向上したりドープ粘度を低減出来るので好ましい。本発明に係るドープに使用する有機溶媒は、セルロースエステルの良溶媒と貧溶媒を混合して使用することが、生産効率の点で好ましく、良溶媒と貧溶媒の混合比率の好ましい範囲は、良溶媒が70~98質量%であり、貧溶媒が2~30質量%である。本発明に用いられる良溶媒、貧溶媒とは、使用するセルロースエステルを単独で溶解するものを良溶媒、単独では溶解しないものを貧溶媒と定義している。本発明に係るドープに使用する貧溶媒としては、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を好ましく使用し得る。本発明に係るポリマーに対しても、有機溶媒の選定は、セルロースエステルの良溶媒を用いるのが好ましい。前記のように、低分子可塑剤を使用する場合には、通常の添加方法で行うことが出来、ドープ中に直接添加しても、予め有機溶媒に溶解してからドープ中に注ぎ入れてもよい。

【0117】

本発明において、前記のような種々の添加剤をセルロースエステルドープに添加する際、セルロースエステルドープと各種添加剤を少量のセルロースエステルとを溶解させた溶液にしてインライン添加し混合を行うことも出来好ましい。例えば、スタチックミキサーSWJ(東レ静止型管内混合器 Hi-Mixer)(東レエンジニアリング製)のよう

なインラインミキサーを使用するのが好ましい。インラインミキサーを用いる場合、セルロースエステルを高圧下で濃縮溶解したドープに適用するのが好ましく、加圧容器の種類は特に問うところではなく、所定の圧力に耐えることが出来、加圧下で加熱、攪拌が出来ればよい。

【0118】

本発明において、セルロースエステルドープは濾過することによって異物、特に液晶画像表示装置において、画像と認識しまごう異物は除去しなければならない。偏光板用保護フィルムの品質は、この濾過によって決まるといってよい。濾過に使用する濾材は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やすく、濾材の交換を頻繁に行わなければならない、生産性を低下させるという問題点ある。このため、本発明のセルロースエステルドープの濾材は、絶対濾過精度 0.008 mm 以下のものが好ましく、 $0.001 \sim 0.008\text{ mm}$ の範囲がより好ましく、 $0.003 \sim 0.006\text{ mm}$ の範囲の濾材が更に好ましい。濾材の材質には特に制限はなく、通常の濾材を使用することが出来るが、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）等のプラスチック繊維製の濾材やステンレス繊維等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。本発明のセルロースエステルドープの濾過は通常の方法で行うことが出来るが、溶媒の常圧での沸点以上でかつ溶媒が沸騰しない範囲の温度で加圧下加熱しながら濾過する方法が、濾過前後の差圧（以下、濾圧とすることがある）の上昇が小さく、好ましい。好ましい温度範囲は $45 \sim 120$ であり、 $45 \sim 70$ がより好ましく、 $45 \sim 55$ の範囲であることが更に好ましい。濾圧は小さい方が好ましい。濾圧は $1.6 \times 10^6\text{ Pa}$ 以下であることが好ましく、 $1.2 \times 10^6\text{ Pa}$ 以下であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^6\text{ Pa}$ 以下であることが更に好ましい。原料のセルロースにアシル基の未置換若しくは低置換度のセルロースエステルが含まれていると異物故障（以下輝点とすることがある）が発生することがある。輝点は直交状態（クロスニコル）の2枚の偏光板の間にセルロースエステルフィルムを置き、光を片側から照射して、その反対側から光学顕微鏡（50倍）で観察すると、正常なセルロースエステルフィルムであれば、光が遮断されていて、黒く何も見えないが、異物があるとそこから光が漏れて、スポット状に光って見える現象である。輝点の直径が大きいほど液晶画像表示装置とした場合実害が大きく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、更に $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。尚、輝点の直径とは、輝点を真円に近似して測定する直径を意味する。輝点は上記の直径のものが 400 個/ cm^2 以下であれば実用上問題ないが、 300 個/ cm^2 以下が好ましく、 200 個/ cm^2 以下がより好ましい。このような輝点の発生数及び大きさを減少させるために、細かい異物を十分濾過する必要がある。また、特開 $2000 - 137115$ 号公報に記載のような、一度製膜したセルロースエステルフィルムの粉碎品をドープにある割合再添加して、セルロースエステル及びその添加剤の原料とする方法は輝点を低減することが出来るため好ましく用いることが出来る。

【0119】

次に、セルロースエステルドープを金属支持体上に流延する工程、金属支持体上での乾燥工程及びウェブを金属支持体から剥離する剥離工程について述べる。金属支持体は無限に移行する無端の金属ベルト或いは回転する金属ドラムであり、その表面は鏡面となっている。流延工程は、上記の如きドープを加圧型定量ギヤポンプを通して加圧ダイに送液し、流延位置において、金属支持体上加圧ダイからドープを流延する工程である。その他の流延する方法は流延されたドープ膜をブレードで膜厚を調節するドクターブレード法、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、口金部分のスリット形状を調整出来、膜厚を均一にし易い加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイやTダイ等があるが、何れも好ましく用いられる。製膜速度を上げるために加圧ダイを金属支持体上に2基以上設け、ドープ量を分割して重層してもよい。膜厚の調節には、所望の厚さになるように、ドープ濃度、ポンプの送液量、ダイの口金のスリット間隙、ダイの押し出し圧力、金属支持体の速度等をコントロールするのがよい。

【0120】

金属支持体上での乾燥工程は、ウェブ（金属支持体上に流延した以降のドープ膜の呼び方をウェブとする）を支持体上で加熱し溶媒を蒸発させる工程である。溶媒を蒸発させるには、ウェブ側及び支持体裏側から加熱風を吹かせる方法、支持体の裏面から加熱液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等がある。またそれらを組み合わせる方法も好ましい。また、ウェブの膜厚が薄ければ乾燥が早い。金属支持体の温度は全体が同じでも、位置によって異なってもよい。

【0121】

本発明に適した金属支持体上での乾燥方法は、例えば、金属支持体温度を0～40、好ましくは5～30として流延するのが好ましい。ウェブに当てる乾燥風は30～45程度が好ましいが、これに限定されない。

10

【0122】

剥離工程は、金属支持体上で有機溶媒を蒸発させて、金属支持体が一周する前にウェブを剥離する工程で、その後ウェブは乾燥工程に送られる。金属支持体からウェブを剥離する位置のことを剥離点といい、また剥離を助けるロールを剥離ロールという。ウェブの厚さにもよるが、剥離点でのウェブの残留溶媒量（下記式）があまり大き過ぎると剥離し難かったり、逆に支持体上で十分に乾燥させてから剥離すると、途中でウェブの一部が剥がれたりすることがある。通常、残留溶媒量が20～180質量%でウェブの剥離が行われる。本発明において好ましい剥離残留溶媒量は20～40質量%または60～150質量%で、特に好ましくは80～140質量%である。製膜速度を上げる方法（残留溶媒量が出来ただけ多いうちに剥離するため製膜速度を上げることが出来る）として、残留溶媒量が多くとも剥離出来るゲル流延法（ゲルキャストイング）がある。その方法としては、ドープ中にセルロースエステルに対する貧溶媒を加えて、ドープ流延後、ゲル化する方法、支持体の温度を低めてゲル化する方法等がある。また、ドープ中に金属塩を加える方法もある。支持体上でゲル化させ膜を強くすることによって、剥離を早め製膜速度を上げることが出来る。残留溶媒量が多い時点で剥離する場合、ウェブが柔らか過ぎると剥離時平面性を損なったり、剥離張力によるツレや縦スジが発生し易く、経済速度と品質との兼ね合いで残留溶媒量を決められる。

20

【0123】

本発明で用いる残留溶媒量は下記の式で表せる。

【0124】

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

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

30

【0125】

また、セルロースエステルフィルムの乾燥工程においては、支持体より剥離したフィルムを更に乾燥し、残留溶媒量を2.0質量%以下にすることが好ましい、より好ましくは1.0質量%、更に好ましくは、0.5質量%以下である。

【0126】

ウェブ乾燥工程ではロールを千鳥状に配置したロール乾燥装置、ウェブの両端をクリップで把持しながら、幅保持或いは若干幅方向に延伸するテンター乾燥装置でウェブを搬送しながら乾燥する方式が採られる。本発明においては、テンター乾燥装置支持体より剥離した後任意の過程で、また任意の残留溶媒量の多いところで、幅保持または延伸することによって光学性能の湿度安定性を良好ならしめるため特に好ましい。ウェブを乾燥させる手段は特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ロール、マイクロ波等で行う。簡便さの点で熱風で行うのが好ましい。乾燥温度は40～180の範囲で段階的に高くしていくことが好ましく、50～160の範囲で行うことが更に好ましい。また、リターデーション値Rt、Roを低下させる効果があることから、140～180での熱処理をする工程を有することが好ましい。

40

【0127】

本発明のセルロースエステルフィルムは、平面性確保のため、MD（フィルム搬送方向

50

）及びＴＤ（搬送方向に垂直方向）共に１％以上延伸することが好ましい。面内に位相差を持たないフィルムを作製する場合にはＭＤ延伸率とＴＤ延伸率は近いことが好ましいが、ＭＤとＴＤ方向の延伸率が異なってもかまわない。ただし、ＭＤ延伸率とＴＤ延伸率の総和は小さい方がリターデーション値 R_t は低くなるため、適宜調整する。また、 R_t の低減効果の観点から、いずれの延伸時においても高温下で行うことが好ましい。

【０１２８】

尚、延伸操作は多段階に分割して実施してもよく、流延方向、幅手方向に二軸延伸を実施することが好ましい。また、二軸延伸を行う場合にも同時二軸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、か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

【０１２９】

セルロースエステルフィルムの膜厚は薄い方が出来上がった偏光板が薄くなり、液晶ディスプレイの薄膜化が容易になるため好ましいが、薄過ぎると、透湿度や、引き裂き強度などが劣化する。これらを両立するセルロースエステルフィルムの膜厚は $10 \sim 100 \mu m$ が好ましく、 $10 \sim 80 \mu m$ がより好ましく、 $10 \sim 60 \mu m$ が更に好ましく、 $20 \sim 45 \mu m$ が特に好ましい。

【０１３０】

セルロースエステルフィルムの幅は、 $1.4 m$ 以上、好ましくは $1.4 m \sim 4 m$ の範囲が、生産性の観点から大サイズの液晶表示装置に好ましい。

20

【０１３１】

本発明のセルロースエステルフィルムは、様々な液晶表示装置に用いられる偏光板に適しており、輝度向上フィルム側のセルロースエステルフィルムが下記式（Ⅰ）で表される面内リタデーション $R_o(550)$ が $0 \sim 5 nm$ の範囲であり、下記式（Ⅱ）で表される厚み方向のリタデーション $R_t(550)$ が $-15 \sim 15 nm$ の範囲であることを特徴とする。

【０１３２】

$$\text{式(Ⅰ)} \quad R_o(550) = (N_x - N_y) \times d$$

$$\text{式(Ⅱ)} \quad R_t(550) = \{ (N_x + N_y) / 2 - N_z \} \times d$$

[式中、 N_x 、 N_y はフィルム面内における屈折率の最大、最小値を、 N_z は厚み方向の屈折率を、 d はフィルムの膜厚を示し、 $R_o(550)$ および $R_t(550)$ はそれぞれ波長 $550 nm$ でのリタデーションを示す]

30

また、 $R_o(400)$ 、 $R_o(700)$ をそれぞれ波長 400 、 $700 nm$ で測定した時の面内リタデーション、 $R_t(400)$ 、 $R_t(700)$ をそれぞれ波長 400 、 $700 nm$ で測定した時の厚み方向のリタデーションとした時、輝度向上フィルム側のセルロースエステルフィルムが、 $R_o(400)$ 、 $R_o(700)$ がそれぞれ $0 \sim 5 nm$ の範囲であり、 $R_t(400)$ 、 $R_t(700)$ がそれぞれ $-15 \sim 15 nm$ の範囲であることが好ましい。

【０１３３】

尚、リタデーション値 $R_o(400)$ 、 $R_o(550)$ 、 $R_o(700)$ 、 $R_t(400)$ 、 $R_t(550)$ 、 $R_t(700)$ は自動複屈折率計を用いて波長を変えて測定することが出来る。例えば、ＫＯＢＲＡ－２１ＡＤＨ（王子計測機器（株））を用いて、 $23 \sim 55 \% RH$ の環境下で求めることが出来る。

40

【０１３４】

バックライトに近い側の偏光板保護フィルムは高温にさらされるため位相差の変動やムラを引き起こし易く、輝度の均一性に変化が生じ易いという問題あったが、該問題を改善する為に、本発明のセルロースエステルフィルムには下記活性線硬化樹脂を含有するハードコート層を設けることが好ましい。

【０１３５】

（活性線硬化樹脂層）

50

ハードコート層として用いられる活性線硬化樹脂層について述べる。

【0136】

活性線硬化樹脂層とは紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応等を経て硬化する樹脂を主たる成分とする層をいう。活性線硬化樹脂としては、エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーを含む成分が好ましく用いられ、紫外線や電子線のような活性線を照射することによって硬化させてハードコート層が形成される。活性線硬化樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂等が代表的なものとして挙げられるが、紫外線照射によって硬化する樹脂が好ましい。

【0137】

紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型ウレタンアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、または紫外線硬化型エポキシ樹脂等が好ましく用いられる。

10

【0138】

紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、またはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る。例えば、特開昭59-151110号に記載のものをを用いることが出来る。

20

【0139】

例えば、ユニディック17-806（大日本インキ（株）製）100部とコロネートL（日本ポリウレタン（株）製）1部との混合物等が好ましく用いられる。

【0140】

紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂としては、一般にポリエステルポリオールに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシアクリレート系のモノマーを反応させると容易に形成されるものを挙げる事が出来、特開昭59-151112号に記載のものをを用いることが出来る。

【0141】

30

紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂の具体例としては、エポキシアクリレートをオリゴマーとし、これに反応性希釈剤、光反応開始剤を添加し、反応させて生成するものを挙げる事が出来、特開平1-105738号に記載のものをを用いることが出来る。

【0142】

紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントetraアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げる事が出来る。

【0143】

40

これら紫外線硬化性樹脂の光反応開始剤としては、具体的には、ベンゾイン及びその誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラズケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げる事が出来る。光増感剤と共に使用してもよい。上記光反応開始剤も光増感剤として使用出来る。また、エポキシアクリレート系の光反応開始剤の使用の際、 n -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルホスフィン等の増感剤を用いることが出来る。紫外線硬化樹脂組成物に用いられる光反応開始剤また光増感剤は該組成物100質量部に対して0.1~15質量部であり、好ましくは1~10質量部である。

【0144】

樹脂モノマーとしては、例えば、不飽和二重結合が一つのモノマーとして、メチルアク

50

リレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、酢酸ビニル、スチレン等の一般的なモノマーを挙げることが出来る。また不飽和二重結合を二つ以上持つモノマーとして、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、1,4-シクロヘキサジエン、1,4-シクロヘキシルジメチルアジエン、前出のトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリルエステル等を挙げることが出来る。

【0145】

本発明において使用し得る紫外線硬化樹脂の市販品としては、アデカオプトマーKR・BYシリーズ：KR-400、KR-410、KR-550、KR-566、KR-567、BY-320B（旭電化（株）製）；コーエイハードA-101-KK、A-101-WS、C-302、C-401-N、C-501、M-101、M-102、T-102、D-102、NS-101、FT-102Q8、MAG-1-P20、AG-106、M-101-C（広栄化学（株）製）；セイカビームPHC2210(S)、PHCX-9(K-3)、PHC2213、DP-10、DP-20、DP-30、P1000、P1100、P1200、P1300、P1400、P1500、P1600、SCR900（大日精化工業（株）製）；KRM7033、KRM7039、KRM7130、KRM7131、UVECRYL29201、UVECRYL29202（ダイセル・ユーシービー（株）製）；RC-5015、RC-5016、RC-5020、RC-5031、RC-5100、RC-5102、RC-5120、RC-5122、RC-5152、RC-5171、RC-5180、RC-5181（大日本インキ化学工業（株）製）；オーレックスNo.340クリヤ（中国塗料（株）製）；サンラッドH-601、RC-750、RC-700、RC-600、RC-500、RC-611、RC-612（三洋化成工業（株）製）；SP-1509、SP-1507（昭和高分子（株）製）；RCC-15C（グレース・ジャパン（株）製）、アロニックスM-6100、M-8030、M-8060（東亜合成（株）製）等を適宜選択して利用出来る。

【0146】

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

【0147】

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

【0148】

紫外線硬化性樹脂を光硬化反応により硬化させ、硬化皮膜層を形成する為の光源としては、紫外線を発生する光源であれば制限なく使用出来る。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることが出来る。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、活性線の照射量は好ましくは、 $5 \sim 150 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であり、特に好ましくは $20 \sim 100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ である。

【0149】

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

【0150】

紫外線硬化樹脂層組成物塗布液の有機溶媒としては、例えば、炭化水素類（トルエン、

キシレン、)、アルコール類(メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン)、エステル類(酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル)、グリコールエーテル類、その他の有機溶媒の中から適宜選択し、或いはこれらを混合し利用出来る。プロピレングリコールモノアルキルエーテル(アルキル基の炭素原子数として1~4)またはプロピレングリコールモノアルキルエーテル酢酸エステル(アルキル基の炭素原子数として1~4)等を5質量%以上、より好ましくは5~80質量%以上含有する上記有機溶媒を用いるのが好ましい。

【0151】

また、紫外線硬化樹脂層組成物塗布液には、特にシリコン化合物を添加することが好ましい。例えば、ポリエーテル変性シリコンオイルなどが好ましく添加される。ポリエーテル変性シリコンオイルの数平均分子量は、例えば、1,000~100,000、好ましくは、2,000~50,000が適当であり、数平均分子量が1,000未満では、塗膜の乾燥性が低下し、逆に、数平均分子量が100,000を越えると、塗膜表面にブリードアウトしにくくなる傾向にある。

【0152】

シリコン化合物の市販品としては、DKQ8-779(ダウコーニング社製商品名)、SF3771、SF8410、SF8411、SF8419、SF8421、SF8428、SH200、SH510、SH1107、SH3749、SH3771、BX16-034、SH3746、SH3749、SH8400、SH3771M、SH3772M、SH3773M、SH3775M、BY-16-837、BY-16-839、BY-16-869、BY-16-870、BY-16-004、BY-16-891、BY-16-872、BY-16-874、BY22-008M、BY22-012M、FS-1265(以上、東レ・ダウコーニングシリコン社製商品名)、KF-101、KF-100T、KF351、KF352、KF353、KF354、KF355、KF615、KF618、KF945、KF6004、シリコンX-22-945、X22-160AS(以上、信越化学工業社製商品名)、XF3940、XF3949(以上、東芝シリコン社製商品名)、デイスパロンLS-009(楠本化成社製)、グラノール410(共栄社油脂化学工業(株)製)、TSF4440、TSF4441、TSF4445、TSF4446、TSF4452、TSF4460(GE東芝シリコン製)、BYK-306、BYK-330、BYK-307、BYK-341、BYK-344、BYK-361(ビックケミ・ジャパン社製)日本ユニカー(株)製のLシリーズ(例えばL7001、L-7006、L-7604、L-9000)、Yシリーズ、FZシリーズ(FZ-2203、FZ-2206、FZ-2207)等が挙げられ、好ましく用いられる。

【0153】

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

【0154】

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

【0155】

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

【0156】

また、これら活性線照射部の照度は $50 \sim 150 \text{ mW/m}^2$ であることが好ましい。

【0157】

こうして得た硬化樹脂層に、ブロッキングを防止する為、また対擦り傷性等を高める為、或いは光拡散性を持たせる為また屈折率を調整する為に無機化合物或いは有機化合物の微粒子を加えることも出来る。

【0158】

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

10

【0159】

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

20

【0160】

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

【0161】

紫外線硬化樹脂層は、JIS B 0601 で規定される中心線平均粗さ (Ra) が $1 \sim 50 \text{ nm}$ のクリアハードコート層であるか、若しくは Ra が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の光拡散層であることが好ましい。中心線平均粗さ (Ra) は光干渉式の表面粗さ測定器で測定することが好ましく、例えば WYKO 社製 RST/PLUS を用いて測定することが出来る。紫外線硬化樹脂層の鉛筆高度は、 $H \sim 8H$ 、好ましくは $2H \sim 4H$ であることが好ましい。鉛筆引っ掻き試験の硬度（鉛筆硬度）は、作製したハードコートフィルム試料を温度 25°C 、相対湿度 60% の条件で 2 時間調湿した後、JIS-S-6006 が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS-K-5400 が規定する鉛筆硬度評価方法に従い、 1 kg の加重にて各硬度の鉛筆で引っ掻きを 10 回繰り返し、傷が全く認められない引っ掻きの本数を表したものである。

30

【0162】

（輝度向上フィルム）

輝度向上フィルムとしては、光源（バックライト）からの出射光を透過偏光と反射偏光または散乱偏光に分離するような機能を有する偏光変換素子が用いられる。かかる輝度向上フィルムは、反射偏光または散乱偏光のバックライトからの再帰光を利用して、直線偏光の出射効率を向上できる。

40

【0163】

輝度向上フィルムとしては、たとえば、異方性反射偏光子があげられる。異方性反射偏光子としては、一方の振動方向の直線偏光を透過し、他方の振動方向の直線偏光を反射する異方性多重薄膜があげられる。異方性多重薄膜としては、たとえば、3M製の DBEF があげられる（たとえば、特開平 4-268505 号公報等参照。）。また異方性反射偏光子としては、コレステリック液晶層と $\lambda/4$ 板の複合体があげられる。かかる複合体としては、日東電工製の PCF があげられる（特開平 11-231130 号公報等参照。）。また異方性反射偏光子としては、反射グリッド偏光子があげられる。反射グリッド偏光子としては、金属に微細加工を施し可視光領域でも反射偏光を出すような金属格子反射偏

50

光子（米国特許第6288840号明細書等参照。）、金属の微粒子を高分子マトリック
中に入れて延伸したようなもの（特開平8-184701号公報等参照。）があげられる
。

【0164】

また輝度向上フィルムとしては、異方性散乱偏光子があげられる。異方性散乱偏光子と
しては、3M製のDRPFがあげられる（米国特許第5825543号明細書参照。）。

【0165】

また輝度向上フィルムとしては、ワンパスで偏光変換できるような偏光素子があげられ
る。たとえば、スメクテックC*を用いたものなどがあげられる（特開2001-20
1635号公報等参照。）。また輝度向上フィルムとしては、異方性回折格子を用いるこ
とができる。

10

【0166】

偏光板と輝度向上フィルムとは貼り合わせる接着剤としては特に制限されない。例えば
アクリル系重合体、シリコン系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、
ポリビニルエーテル、酢酸ビニル/塩化ビニルコポリマー、変性ポリオレフィン、エポキ
シ系、フッ素系、天然ゴム、合成ゴム等のゴム系などのポリマーをベースポリマーとする
ものを適宜に選択して用いることができる。特に、光学的透明性に優れ、適度な濡れ性と
凝集性と接着性の粘着特性を示して、耐候性や耐熱性などに優れるものが好ましく用いう
る。

【0167】

20

前記接着剤にはベースポリマーに応じた架橋剤を含有させることができる。また接着剤
には、例えば天然物や合成物の樹脂類、特に、粘性付与樹脂や、ガラス繊維、ガラスビ
ーズ、金属粉、その他の無機粉末等からなる充填剤や顔料、着色剤、酸化防止剤などの添
加剤を含有していてもよい。また微粒子を含有して光拡散性を示す接着剤層などであって
もよい。

【0168】

接着剤は、通常、ベースポリマーまたはその組成物を溶剤に溶解又は分散させた固形分
濃度が10～50質量%程度の接着剤溶液として用いられる。溶剤としては、トルエンや
酢酸エチル等の有機溶剤や水等の接着剤の種類に応じたものを適宜に選択して用いるこ
とができる。

30

【0169】

（偏光板）

本発明の偏光板、それを用いた本発明の液晶表示装置について説明する。

【0170】

本発明の偏光板（A）は一般的な方法で作製することが出来る。本発明のセルロースエ
ステルフィルムは少なくとも一方の面をアルカリ鹼化処理し、処理したフィルムを、ヨウ
素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の両面に、各々完全鹼化型ポリビニルアルコール
水溶液を用いて貼り合わせることが好ましい。

【0171】

偏光板の主たる構成要素である偏光子とは、一定方向の偏波面の光だけを通す素子であ
り、現在知られている代表的な偏光子は、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。偏光子の膜厚は5～40μm、好ましくは5～30μmであり、
特に好ましくは5～25μmである。該偏光子の面上に、本発明のセルロースエステルフ
ィルムを貼り合わせて偏光板を形成する。好ましくは完全鹼化ポリビニルアルコール等
を主成分とする水系の接着剤によって貼り合わせる。また、ケン化適性の低いセルロース
エステルフィルム以外の樹脂フィルムの場合は、適当な粘着層を介して偏光板に接着加工す
ることが出来る。

40

50

【 0 1 7 2 】

偏光子は一軸方向（通常は長手方向）に延伸されているため、偏光板を高温高湿の環境下に置くと延伸方向（通常は長手方向）は縮み、延伸と垂直方向（通常は幅方向）には伸びる。偏光板保護用フィルムの膜厚が薄くなるほど偏光板の伸縮率は大きくなり、特に偏光子の延伸方向の収縮量が大きい。通常、偏光子の延伸方向は偏光板保護用フィルムの流延方向（MD方向）と貼り合わせるため、偏光板保護用フィルムを薄膜化する場合は、特に流延方向の伸縮率を抑える事が重要である。本発明で用いられるセルロースエステルフィルムは寸法安定に優れる為、このような偏光板保護フィルムとして好適に使用される。

【 0 1 7 3 】

偏光板は、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することが出来る。プロテクトフィルム及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、偏光板を液晶板へ貼合する面の反対面側に用いられる。また、セパレートフィルムは液晶板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。

【 0 1 7 4 】

本発明の液晶表示装置は、輝度向上フィルム、偏光板（A）、液晶セル、偏光板（B）がこの順に積層されてなる液晶表示装置であり、該偏光板（A）の輝度向上フィルム側に本発明のセルロースエステルフィルムが配置されることが特徴である。

【 0 1 7 5 】

各々の偏光板のもう一方の面に本発明のセルロースエステル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。本発明のセルロースエステルフィルムに対して、もう一方の面に用いられる偏光板保護フィルムは市販のセルロースエステルフィルムを用いることが出来る。例えば、市販のセルロースエステルフィルムとして、KC8UX2M、KC4UX、KC5UX、KC4UY、KC8UY、KC12UR、KC8UCR-3、KC8UCR-4、KC8UCR-5、KC4FR-1（以上、コニカミノルタオプト（株）製）、フジタックTD80UF、フジタックT80UZ、フジタックT40UZ、等が好ましく用いられる。特にKC4FR-1が好ましく用いられる。

【 0 1 7 6 】

また、もう一方の面に用いられる偏光板（B）には、特に視認側の偏光板保護フィルムには8～20μmの厚さのハードコート層もしくはアンチグレア層を有することが好ましい。例えば、特開2003-114333号公報、特開2004-203009号公報、2004-354699号公報、2004-354828号公報等記載のハードコート層もしくはアンチグレア層を有する偏光板保護フィルムが好ましく用いられる。更に、クリアハードコート層もしくはアンチグレア層の上に少なくとも低屈折率層を含む前述の反射防止層を有することが好ましく、該低屈折率層には二酸化ケイ素等の中空微粒子を含有することが特に好ましい。

【 0 1 7 7 】

（液晶表示装置）

本発明の偏光板を表示装置に組み込むことによって、種々の視認性に優れた本発明の液晶表示装置を作製することができる。本発明のセルロースエステルフィルムは、透過型、半透過型LCDあるいはTN型、STN型、OCB型、HAN型、VA型（MVA型、PVA型）、IPS型、FFS型等の各種駆動方式のLCDで好ましく用いられるが、特にVA型（MVA型、PVA型）、IPS型、FFS型等の液晶表示装置で好ましく用いられる。

【 0 1 7 8 】

本発明の偏光板は、大画面の液晶セルのバックライト側に使用した場合に優れた輝度向上性を発揮する。

【 0 1 7 9 】

更に、液晶表示装置の視野角を拡大する目的で偏光板（A）及び偏光板（B）各々の偏

10

20

30

40

50

光子の間に位相差フィルムを用いることも本発明との組み合わせで好ましい。位相差フィルムの位相差値は液晶セルの特性に応じて適宜なものを選択することが出来る。さらに、偏光板（Ａ）および偏光板（Ｂ）の保護フィルムのうち液晶セルに面する側の片方、もしくは両方に位相差をもった機能性フィルムを好ましく用いることが出来る。

【実施例】

【０１８０】

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。

j

（評価方法）

以下に本発明についての評価方法についてまとめて記載する。

【０１８１】

（分子量測定）

重量平均分子量の測定は、高速液体クロマトグラフィーを用いて測定した。

【０１８２】

測定条件は以下の通りである。

【０１８３】

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） $M_w = 1000000 \sim 500$ 迄の13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

【０１８４】

（リタデーション測定 R_o 、 R_t ）

自動複屈折率計（王子計測機器（株）製、KOBRA-21ADH）を用いてフィルム状試料を23、55%RHの環境下で、400、550、700nmの波長において3次元屈折率測定を行い、屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z を求めた。式（I）に従って面内方向のリタデーション R_o を、また、式（II）に従って厚み方向のリタデーション R_t を算出した。

【０１８５】

$$\text{式（I） } R_o(*) = (n_x - n_y) \times d$$

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

（ここで、試料における面内の遅相軸方向の屈折率を n_x 、面内で遅相軸に直交する方向の屈折率を n_y 、フィルムの厚さ方向の屈折率を n_z 、 d はフィルムの厚み（nm）、 $*$ は測定波長をそれぞれ表す。例えば、 $R_o(400)$ は400nmで測定した時を表す。）

実施例 1

（ポリマー X の合成）

攪拌機、2個の滴下ロート、ガス導入管およ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およびトルエン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。その後さらに、トルエン56gに溶解したア

10

20

30

40

50

ゾビスイソブチロニトリル 0.6 g を 2 時間かけて滴下した後、さらに 2 時間反応を継続させ、ポリマー X を得た。該ポリマー X の重量平均分子量は上記測定法により測定した。

【0186】

(ポリマー Y の合成)

特開 2000-128911 号公報に記載の重合方法により塊状重合を行った。すなわち、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計、投入口及び環流冷却管を備えたフラスコにモノマーとして下記メチルアクリレートを投入し、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。

【0187】

チオグリセロール添加後、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 20 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、80 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、ポリマー Y を得た。該ポリマー Y の重量平均分子量は上記測定法により測定した。

【0188】

メチルアクリレート	100 質量部
チオグリセロール	5 質量部

(セルロースエステルフィルム 1 ~ 6 の作製)

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

	100 質量部
ポリマー X	表 1 記載部
ポリマー Y	表 1 記載部
メチレンクロライド	430 質量部
エタノール	40 質量部
チヌビン 109 (チバススペシャルティケミカルズ (株) 製)	1.5 質量部
チヌビン 171 (チバススペシャルティケミカルズ (株) 製)	0.7 質量部
AEROSIL R972V (日本アエロジル (株) 製)	0.1 質量部

表 1 記載のポリマー X、ポリマー Y 添加比率で上記ドープ液を作製し次いで日本精線 (株) 製のファインメット NF で濾過し、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、残留溶剤量が 100% 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 で溶媒を蒸発させ、1.6 m 幅にスリットし、その後、テンターで幅方向に 1.1 倍に延伸しながら、140 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剤量は 10% であった。テンターでの延伸後 130 で緩和を行った後、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 5 μ m 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、表 1 記載のセルロースエステルフィルム 1 ~ 6 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。表 1 記載のセルロースエステルフィルムの残留溶剤量は各々 0.1% であり、膜厚は 80 μ m、巻数は 4000 m であった。また、膜厚を 40 μ m に変更し、セルロースエステルフィルム 1 ~ 6 と同様にして、表 1 に記載のセルロースエステルフィルム 7 ~ 12 を得た。表 1 に記載のセルロースエステルフィルムのリターデーション値を表 2 に示す。

【0189】

【表 1】

セルロース エステル フィルム No.	ポリマー X						ポリマー Y		フィルム中含有量(質量部)		セルロース エステル フィルム膜厚 (μm)
	X a		X b		重量平均 分子量	種類	重量平均 分子量	ポリマー X	ポリマー Y		
	種類	比率 (質量部)	種類	比率 (質量部)							
1	MMA	80	HEA	20	8500	MA	MA	1000	12	5	80
2	MMA	90	HEMA	10	4000	MA	MA	1000	12	5	80
3	MMA	80	HEA	20	8500	MA	MA	1000	13	7	80
4	MA	90	HEMA	10	4000	MA	MA	1000	10	3	80
5	MA	90	HEMA	10	4000	MA	MA	1000	18	10	80
6	MA	90	HEMA	10	4000	MA	MA	1000	5	2	80
7	MMA	80	HEA	20	8500	MA	MA	1000	12	5	40
8	MMA	90	HEMA	10	4000	MA	MA	1000	12	5	40
9	MMA	80	HEA	20	8500	MA	MA	1000	13	7	40
10	MA	90	HEMA	10	4000	MA	MA	1000	9	2	40
11	MA	90	HEMA	10	4000	MA	MA	1000	20	5	40
12	MA	90	HEMA	10	4000	MA	MA	1000	2	2	40

MA：メチルアクリレート

MMA：メチルメタクリレート

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

【 0 1 9 0 】

10

20

30

40

【表 2】

セルロース エステル フィルム No.	R 0 (400) (nm)	R 0 (550) (nm)	R 0 (700) (nm)	R t (400) (nm)	R t (550) (nm)	R t (700) (nm)
1	1	1	2	-1	-1	-1
2	0	2	2	0.5	0.5	0.5
3	0.5	1	1	-15	-15	-15
4	0.8	1	0.6	15	15	15
5	0	0	0	-18	-20	-21
6	1.2	1	0.9	18	20	22
7	0.5	0.5	1	-0.5	-0.5	-0.5
8	0	1	1	0.3	0.3	0.3
9	0.3	0.5	0.5	-14	-15	-15
10	0.4	0.5	0.3	15	15	15
11	0	0	0	-18	-19	-20
12	0.6	0.5	0.4	19	20	20

10

20

【 0 1 9 1 】

偏光板 (A) 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 6 倍に延伸して偏光子を作成した。この偏光子の片面には下記の条件でアルカリケン化処理を行った表 1 記載のセルロースエステルフィルム 1 ~ 1 2 を完全ケン化型ポリビニルアルコール 5 % 水溶液を粘着剤に用いて各々貼り合わせた。また、偏光子のもう一方の面にはコニカミノルタオプト (株) 製 K C 8 U C R - 5 を用いて同様に貼合し偏光板 (A) 1 ~ 1 2 を作製した。

【 0 1 9 2 】

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

30

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 8 0 で乾燥を行った。

【 0 1 9 3 】

偏光板 (B) の作製

偏光板作製時に保護フィルムとしてコニカミノルタオプト (株) 製 K C 8 U C R - 5 及び K C 8 U X 2 M を偏光子の両面に用いた以外は同様にして偏光板 (B) を作製した。

40

【 0 1 9 4 】

輝度向上フィルム

3 M 社製の D B E F (異方性多重薄膜) を用いた。

【 0 1 9 5 】

液晶セル

富士通製 1 5 型液晶ディスプレイ V L - 1 5 0 S D の予め貼合されていた両面の偏光板を剥がし評価に用いた。

【 0 1 9 6 】

液晶表示装置の作製

バックライト側から輝度向上フィルム、偏光板 (A) 1 ~ 1 2 、液晶セル、偏光板 (B

50

）をこの順に積層し液晶表示装置 1 ~ 1 2 を作製し評価を行った。なお、偏光板（A）の輝度向上フィルム側にはセルロースエステルフィルム 1 ~ 1 2 が面するように配置を行い、偏光板は吸収軸があらかじめ液晶セルについていた方向と一致するように配置した。

【0197】

また、偏光板（B）は液晶セルに K C 8 U C R - 5 が面するように、また偏光板の吸収軸があらかじめ液晶セルについていた方向と一致するように配置した。

【0198】

（評価）

視野角測定

視野角特性の評価には E L D I M 社製 E Z - c o n t r a s t を用い黒表示及び白表示時の透過光量を測定した。視野角の評価はコントラスト = (白表示時の透過光量 : cd / cm^2) / (黒表示時の透過光量 : cd / cm^2) を算出し評価を行った。液晶表示装置の平面内であり、通常使用される配置での上方向を 0° としたときに斜め 45° 方向でコントラスト 20 の値を示す角度がどれだけ拡大したかについて評価を行い、結果を表 2 に示した。また、評価に際しては熱の影響を同一に保つため、 $23 \pm 5\%$ に調整された恒温恒湿室内で行った。なお、基準としては偏光板（A）の代わりに偏光板（B）を液晶セルの両面に用いた液晶表示装置の視野角評価のデータを用いた。（図 1 参照）

透過光量の測定の詳細について説明する。前記測定機（E Z - c o n t r a s t）のセンサーを液晶表示装置の平面内のある点の法線上に置き、センサーを同じ点に向けつつ、一定の距離を保ちながら次第に傾け、 $0^\circ \sim 90^\circ$ の傾き角度範囲で透過光量を測定した。ただし、センサーが法線上にあるときの傾きを 0° とする。この測定を液晶表示装置の平面内で 0° （上方向） $\sim 360^\circ$ の全方向について行った。同様の測定を黒表示及び白表示時についてそれぞれ行った。これらの結果から各方向、各角度における上記コントラストを計算した。図 2 ~ 4 において、Y の方向は液晶表示装置の平面内の 0° の方向を表し、X の方向は 90° （水平方向）の方向を表す。また、図中のある点と原点との距離は、その点の方向へ前記測定機のセンサーを傾けた時のセンサーの傾きを表す（法線上が傾き： 0° ）。図 2 ~ 4 において、曲線はそれぞれの方向におけるコントラストが 20 となるセンサーの傾きを表す。

【0199】

表 3 から明らかなように本発明の液晶表示装置は斜め方向のコントラストが上昇していることがわかる。また、図 4 から明らかなように、比較品に対して、本発明の液晶表示装置における視野角は特に 45° 方向での視野角が拡大していることがわかる。

【0200】

10

20

30

【表 3】

偏光板 (A) No.	輝度向上フィルム側 セルロースエステル フィルムNo.	液晶側 セルロースエステル フィルム	コントラスト 拡大値	備 考
1	1	KC8UCR5	11°	本発明
2	2	KC8UCR5	11°	本発明
3	3	KC8UCR5	9°	本発明
4	4	KC8UCR5	10°	本発明
5	5	KC8UCR5	2°	比較例
6	6	KC8UCR5	3°	比較例
7	7	KC8UCR5	12°	本発明
8	8	KC8UCR5	13°	本発明
9	9	KC8UCR5	10°	本発明
10	10	KC8UCR5	10°	本発明
11	11	KC8UCR5	2°	比較例
12	12	KC8UCR5	1°	比較例

10

【0201】

20

実施例 2

表 1 に記載のセルロースエステルフィルム 2 に以下の手順でハードコート層を塗布した。

【0202】

ハードコート液の組成

アクリルモノマー：KAYARAD DPHA（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、日本化薬製） 220 質量部

イルガルクア 184（チバスペシャルティケミカルズ（株）製） 20 質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 110 質量部

酢酸エチル 110 質量部

30

表 1 に記載のセルロースエステル 2 上に、上記のハードコート層用塗布液を孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層塗布液を調製し、これをマイクログラビアコーターを用いて塗布し、90 で乾燥の後、紫外線ランプを用い照射部の照度が 100 mW/cm^2 で、照射量を 0.1 J/cm^2 として塗布層を硬化させ、ドライ膜厚 5 μm のハードコート層を形成しハードコートフィルム 1 を作製した。

【0203】

上記のハードコート層塗布以外は実施例 1 と同様にして液晶表示装置を作製し、評価を行った。ここで、ハードコート層側はバックライトに面するように配置した。

【0204】

実施例 1 と同様に視野角測定による評価を行ったところ、表 3 と同様に視野角が 11° 基準に対して拡大しており効果が認められた。また、視野角の評価条件を 40 度 55% に変更し実施例 1 の偏光板 2 および実施例 2 の上記作製の偏光板の比較をおこなったところ、実施例 1 の視野角は 8° の効果に対し、実施例 2 のハードコート層を設けた試料については 11° というように温度変動に対して安定な良好な結果が得られた。

40

実施例 3

実施例 1 に記載の偏光板 2 および 8 を使用した液晶表示装置を使用し、斜め 45 度方向の白表示時の輝度を相対比較した。

（評価）

輝度の配向特性については、コニカミノルタ社製分光放射輝度計 CS-1000A を用いた。前記分光放射輝度計のセンサーを液晶表示装置の平面内のある点の法線上に置き、センサーを

50

同じ点に向けつつ、一定の距離を保ちながら 45° の方向へ次第に傾け、 $0^\circ \sim 90^\circ$ の範囲で輝度を測定した。ただし、センサーが法線上にあるときの傾きを 0° とした。この時正面(0°)における輝度の半値の輝度が得られる角度の評価を行った。

結果、本発明 80μ フィルムの試料2に対して、本発明の 40μ フィルムの輝度半値角度が 8° 広がった。これについての明確な原理については定かではないが、フィルム内部の微小な散乱が 80μ フィルムに対して 40μ フィルムのほうが小さいため光路長の長い斜め方向での輝度が上昇したものと考えている。

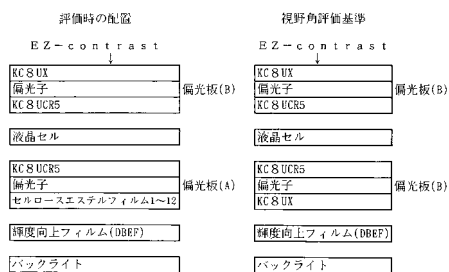
【産業上の利用可能性】

【0205】

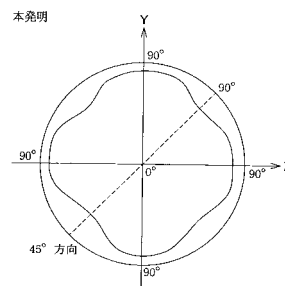
本発明により、液晶表示装置における斜め方向での光利用効率の低下を防止し、特に斜め方向での輝度を上昇させ視野角を拡大した液晶表示装置を提供することが出来る。

10

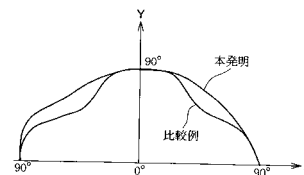
【図1】



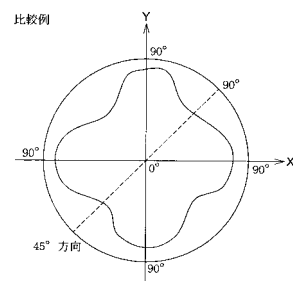
【図3】



【図4】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 2 7 1 8 4 6 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 1 2 8 5 9 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 4 0 7 1 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G02F 1/1335

专利名称(译)	液晶表示装置		
公开(公告)号	JP5181673B2	公开(公告)日	2013-04-10
申请号	JP2007533200	申请日	2006-08-24
[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	田坂公志		
发明人	田坂 公志		
IPC分类号	G02F1/1335 G02B5/30		
CPC分类号	G02F1/133528 G02F1/133634 G02F2001/133507 G02F2202/40		
FI分类号	G02F1/1335.510 G02B5/30		
审查员(译)	山口博之		
优先权	2005249037 2005-08-30 JP		
其他公开文献	JPWO2007026593A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

1.一种液晶显示装置，其特征在于，包括：亮度提高膜，偏振片（A），液晶单元，偏振片（B），其中，偏振片（A）增强膜；（ii）偏振片保护膜为纤维素酯膜；（iii）由式（I）表示的纤维素酯膜的面内延迟值Ro（550）为0～5nm；和由式（II）表示的纤维素酯膜的厚度方向Rt（550）的延迟值为-15～15nm， $Ro(550) = (N_x - N_y) \times d$ 式（I） $Rt(550) = \{ (N_x + N_y) / 2 - N_z \} \times d$ 。式（II）

