

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5626133号

(P5626133)

(45) 発行日 平成26年11月19日(2014.11.19)

(24) 登録日 平成26年10月10日(2014.10.10)

(51) Int.Cl. F I
GO2F 1/13363 (2006.01) GO2F 1/13363
GO2B 5/30 (2006.01) GO2B 5/30

請求項の数 5 (全 55 頁)

(21) 出願番号	特願2011-131978 (P2011-131978)	(73) 特許権者	000001270
(22) 出願日	平成23年6月14日 (2011.6.14)		コニカミノルタ株式会社
(65) 公開番号	特開2013-3231 (P2013-3231A)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(43) 公開日	平成25年1月7日 (2013.1.7)	(74) 代理人	100105050
審査請求日	平成25年11月13日 (2013.11.13)		弁理士 鷲田 公一
		(74) 代理人	100155620
			弁理士 木曾 孝
		(72) 発明者	矢野 健太郎
			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
		(72) 発明者	稲垣 絢子
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】VA型液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

誘電率異方性が正のVA型液晶表示装置であって、該VA型液晶表示装置がCOA（カラーフィルタオンアレイ）方式であり、

23℃、55％RHにおいて589nmにおける下記式（II）で定義するRtが正の層と負の層を積層した逆波長分散（波長が大きくなるほど位相差が大きくなる）の位相差フィルムを、少なくとも1枚有し、

前記正の層の膜厚が前記負の層の膜厚より大きく、

前記位相差フィルムの23℃、55％RHにおいて下記式（II）で定義する波長450nmにおける位相差Rt（450）と波長630nmにおける位相差Rt（630）との比（Rt（450）／Rt（630））が0.85以上0.95未満である、VA型液晶表示装置。

式（II）： $Rt = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$ （nm）

（式中、Rtは、Rtが正の層、負の層の厚さ方向の位相差を表す。dは、Rtが正の層、負の層の膜厚を表し、nxは、Rtが正の層、負の層の面内の最大（遅相軸方向）の屈折率を表す。nyは、Rtが正の層、負の層の面内で遅相軸に直角な方向（進相軸方向）の屈折率を表し、nzは、Rtが正の層、負の層の厚さ方向の屈折率を表す。なお、測定条件は上記と同じである。）

【請求項2】

23℃、55％RHにおいて589nmにおける下記式（I）で定義するRoが30～

10

20

100 nmであり、かつ下記式 (II) で定義する R_t が 100 ~ 300 nmであることを特徴とする請求項 1 に記載の VA 型液晶表示装置。

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

式 (II) : $R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \text{ (nm)}$

(式中、 R_o は位相差フィルムの面内位相差値を表し、 R_t は位相差フィルムの厚さ方向の位相差を表す。 d は位相差フィルムの膜厚を表し、 n_x は位相差フィルムの面内の最大(遅相軸方向)の屈折率を表す。 n_y は位相差フィルムの面内で遅相軸に直角な方向(進相軸方向)の屈折率を表し、 n_z は位相差フィルムの厚さ方向の屈折率を表す。なお、測定条件は上記と同じである。)

【請求項 3】

10

前記 R_t が正の層が正の複屈折を有する化合物を含有し、前記 R_t が負の層が負の複屈折を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の VA 型液晶表示装置。

【請求項 4】

前記位相差フィルムがセルロースエステル樹脂を含有し、該セルロースエステル樹脂のエステル置換度が 2.00 ~ 2.75 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 VA 型液晶表示装置。

【請求項 5】

前記位相差フィルムの膜厚が 20 ~ 60 μm であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の VA 型液晶表示装置。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コントラストが高く、表示ムラが向上した COA 方式の VA 型液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置は、CRT (Cathode Ray Tube) に比べて薄くて軽量であり、低電圧で駆動できて消費電力が小さいという利点がある。そのため、液晶表示装置は、テレビ、ノート型 PC (パーソナルコンピュータ)、ディストップ型 PC、PDA (携帯端末) 及び携帯電話等、種々の電子機器に使用されている。

30

【0003】

近年、垂直配向型液晶(誘電率異方性が負の液晶)を利用した VA 型 (Vertical Alignment 型) 液晶表示装置が、従来の TN (Twisted Nematic) 型液晶表示装置(誘電率異方性が正の液晶)に比べて視野角特性が優れていることから、広く使用されるようになった。

【0004】

近年、この VA 型液晶表示装置において、更に省電力、低コスト化の要求が高まっており、遮光部分(ブラックマトリクス)の極小化やカラーフィルタオンアレイ (Color Filter on Array: 以下「COA」と略す。)等による高開口率化が進められている(特許文献 1 参照)。また、VA 型液晶表示装置で誘電率異方性が正の液晶を用い、液晶駆動電極を片側のみに設けることで、利用できる画素電圧範囲を増加させて、透過率を向上させ、駆動部の製造費用を節減し、表示板の開口率を向上することも提案されている(特許文献 2 参照)。

40

【0005】

しかし、上記のような動きに伴い、新たな課題が発生している。例えば、高開口率化による液晶表示装置の輝度上昇に伴い、今まで気にされていなかった表示ムラが観測されるという問題が生じている。さらに、上記のような高開口率化の技術では部材が片側(バックライト側)へ集中するためパネルの反りが起こりやすく、今まで確認されていなかった新たな表示ムラが起こる問題が生じている。

50

【0006】

これまでに液晶表示装置における液晶層と偏光板の間に用いられている光学補償材料（位相差フィルムともいう）において、引張弾性率や光学特性を制御する技術（特許文献3参照）や、光学特性と光弾性率を制御する技術（特許文献4参照）、偏光板構成を所定のものにすることで機械的強度を高め、偏光板の反りを改善する技術（特許文献5参照）や、偏光板の含有水分量を調整することで黒輝度ムラを改善する技術（特許文献6参照）等が開示されている。

【0007】

しかし、本発明者らが検討を行った結果、上記技術では完全に解決できなかった。例えば、従来から偏光子としてPVAにヨウ素錯体を吸着させたものが用いられてきており、この偏光子との密着性や製造プロセスとして偏光子を乾燥させる際の透湿性等の観点から光学補償材料としてセルロース系フィルムが好ましく用いられてきているが、特許文献4、5、6では非セルロース樹脂が用いられており、現行偏光板製造プロセス、偏光子との密着性、コスト等の点で好ましくない。特許文献3ではセルロースにディスコティック液晶を塗布しているが、フィルム設計の自由度が低く、薄膜化、コスト等の点で好ましくない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2008-146004号公報

【特許文献2】特開2009-301010号公報

【特許文献3】特開2008-217021号公報

【特許文献4】特開2011-95401号公報

【特許文献5】特開2010-217844号公報

【特許文献6】特開2010-243858号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、省電力化につながる正面コントラストが高く、膜厚が薄い位相差フィルムを用い、表示ムラが改善された、誘電率異方性が正の液晶を用いたCOA方式のVA型液晶表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の上記課題は、以下の構成により達成される。

【0011】

1. 誘電率異方性が正のVA型液晶表示装置であって、該VA型液晶表示装置がCOA（カラーフィルタオンアレイ）方式であり、23℃、55%RHにおいて589nmにおける下記式（II）で定義するRtが正の層と負の層を積層した逆波長分散（波長が大きくなるほど位相差が大きくなる）の位相差フィルムを、少なくとも1枚有し、前記正の層の膜厚が前記負の層の膜厚より大きいことを特徴とするVA型液晶表示装置。

【0012】

式（II）： $R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$ （nm）

（式中、Rtは、Rtが正の層、負の層の厚さ方向の位相差を表す。dは、Rtが正の層、負の層の膜厚を表し、nxは、Rtが正の層、負の層の面内の最大（遅相軸方向）の屈折率を表す。nyは、Rtが正の層、負の層の面内で遅相軸に直角な方向（進相軸方向）の屈折率を表し、nzは、Rtが正の層、負の層の厚さ方向の屈折率を表す。なお、測定条件は上記と同じである。）

2. 23℃、55%RHにおいて589nmにおける下記式（I）で定義するRoが30～100nmであり、かつ下記式（II）で定義するRtが100～300nmであることを特徴とする前記1に記載のVA型液晶表示装置。

【0013】

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

式 (II) : $R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \text{ (nm)}$

(式中、 R_o は位相差フィルムの面内位相差値を表し、 R_t は位相差フィルムの厚さ方向の位相差を表す。 d は位相差フィルムの膜厚を表し、 n_x は位相差フィルムの面内の最大(遅相軸方向)の屈折率を表す。 n_y は位相差フィルムの面内で遅相軸に直角な方向(進相軸方向)の屈折率を表し、 n_z は位相差フィルムの厚さ方向の屈折率を表す。なお、測定条件は上記と同じである。)

3. 23℃、55%RHにおいて下記式(II)で定義する、波長450nmにおける位相差 $R_t(450)$ と、波長630nmにおける位相差 $R_t(630)$ との比($R_t(450)/R_t(630)$)が、0.85以上0.95未満であることを特徴とする前記1または2に記載のVA型液晶表示装置。

10

【0014】

式 (II) : $R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \text{ (nm)}$

(式中、 R_t は位相差フィルムの厚さ方向の位相差を表す。 d は位相差フィルムの膜厚を表し、 n_x は位相差フィルムの面内の最大(遅相軸方向)の屈折率を表す。 n_y は位相差フィルムの面内で遅相軸に直角な方向(進相軸方向)の屈折率を表し、 n_z は位相差フィルムの厚さ方向の屈折率を表す。なお、測定条件は上記と同じである。)

4. 前記 R_t が正の層が正の複屈折を有する化合物を含有し、前記 R_t が負の層が負の複屈折を有する化合物を含有することを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載のVA型液晶表示装置。

20

【0015】

5. 前記位相差フィルムがセルロースエステル樹脂を含有し、該セルロースエステル樹脂のエステル置換度が2.00～2.75であることを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載のVA型液晶表示装置。

【0016】

6. 前記位相差フィルムの膜厚が20～60μmであることを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載のVA型液晶表示装置。

【発明の効果】

【0017】

本発明により、省電力化につながる正面コントラストが高く、膜厚が薄い位相差フィルムを用い、表示ムラが改善された、誘電率異方性が正の液晶を用いたCOA方式のVA型液晶表示装置を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明のVA型液晶表示装置の構成の一例を示す概念図である。

【図2】本発明のVA型液晶表示装置のロールトップパネル製造方法を示す概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、誘電率異方性が正のVA型液晶表示装置であって、該VA型液晶表示装置がCOA(カラーフィルタオンアレイ)方式であり、23℃、55%RHにおいて589nmにおける前記式(II)で定義する R_t が正の層と負の層を積層した逆波長分散(波長が大きくなるほど位相差が大きくなる)の位相差フィルムを、少なくとも1枚有し、前記正の層の膜厚が前記負の層の膜厚より大きいVA型液晶表示装置により、省電力化につながる正面コントラストが高く、表示ムラが改善された、COA方式のVA型液晶表示装置を実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

40

【0020】

このような効果が発現されるのは以下の理由によると考えている。

【0021】

50

R_tが正の層と負の層を積層することで、より薄膜で逆分散の位相差フィルムが効率よく得られるため、膜厚、位相差ムラや位相差変動等によるフィルム起因の表示ムラを抑制することができ、逆分散にすることで視感度が高い緑～赤領域を効果的に補償し、漏れ光をより視感度が低い青領域にすることで視感的な表示ムラを改善する。

【0022】

本発明は、誘電率異方性が正の液晶を垂直配向させ、片側基盤に駆動電極を設けることで横電解を与えることで表示を可能にする液晶表示装置に関する。

【0023】

誘電率異方性が正の液晶を2枚の基板で封止し、電極が片側基盤のみに使用されているVA型液晶表示装置では、一般的によく知られている誘電率異方性が負のVA型液晶表示装置と同様に、黒表示時に液晶層は垂直配向状態になるのでバックライト側偏光子を通過し、基盤に対して法線方向（正面方向）に進む直線偏光は液晶層を通過してもその偏光状態は変化せず、原則として全て表示面側偏光子の吸収軸で吸収される。即ち、黒表示時には法線方向（正面方向）には光漏れはないといえる。しかし、VA型液晶表示装置の黒表示時の正面透過率はゼロではない。この理由の1つは、液晶層中の液晶分子が揺らいでいるためであり、液晶層に入射した光がある程度その揺らぎによって散乱されるためであることが知られている。特に本発明で用いている誘電率異方性が正の液晶を用いたVA型液晶表示装置においては、片側駆動電極のためどうしても動かない液晶が存在し、この影響により誘電率異方性が負の液晶を用いたVA型液晶表示装置よりも液晶層を厚くする必要があり、液晶揺らぎの影響は大きいと考えられる。

【0024】

また、液晶表示装置の透過光について、液晶層の他に偏光板、光学補償材、配向膜、カラーフィルタ等の各部材を通過しており、各部材の少なからず存在する位相差の影響や、各部材の表面の凹凸や散乱因子等による回折、散乱が起きていることが予想され、見かけ上は正面方向であっても斜め方向の影響を受けていることが考えられる。本発明で用いる液晶表示装置のように透過光量が増えている場合は特に斜め方向の影響が大きいと考えられる。

【0025】

影響が大きいと考えられる斜め方向の透過光は、偏光子の見かけ上の軸ずれが起きており、これを可視光領域で補償するためには逆波長分散が必要である。したがって、視野角、カラーシフトの観点で光学補償材は逆波長分散が好ましいと考えられる。

【0026】

本発明者らが検討を行った結果、液晶表示装置における各部材の種類や構成によって多少変動するが、VA型液晶表示装置に逆波長分散の位相差フィルムを用いた場合、順波長分散の位相差フィルムを用いた場合と比較して斜め方向の色味が青色になることが分かった。

【0027】

液晶表示装置毎に部材の種類、構成が異なっており、またそれぞれに上記したような「ムラ」の要素が存在するため、光学補償材の光学設計を最適な条件に合わせこむのは至難である。しかし、人の視感度は青<赤<緑であり、漏れ光を青領域にすることで赤領域よりも視感的な輝度ムラ、色ムラを改善できるのではないかと考え、本発明に至った。

【0028】

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態について詳細に説明する。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

【0029】

（VA型液晶表示装置の構成概要）

本発明のVA型液晶表示装置（以下、液晶表示装置とも言う）の構成の典型的例について図を参照して説明する。

【0030】

図1は、本発明のVA型液晶表示装置の構成の一例を示す概念図である。図1(a)に示す液晶表示装置においては、吸収軸を直交させた一対の偏光子1、5の間に、第1位相差フィルム2、液晶層3、カラーフィルタ9、第2位相差フィルム4、の順で設置されている。第1位相差フィルム2の遅相軸と近接する偏光子1の吸収軸は直交している。バックライト(BL)の位置は第1位相差フィルム側、第2位相差フィルム側どちらでもよいが、図1(a)に示すように第2位相差フィルム側に配置することが、図1(b)に示すように第1位相差フィルム側に配置するより好ましい。

【0031】

図1(a)に示す液晶表示装置について、更に詳しく説明すると、当該液晶表示装置は、液晶層3を挟持して配置された上側の偏光子1(表示面側)と下側の偏光子5(バック

10

【0032】

以下、液晶表示装置の各構成要素について詳細に説明する。

【0033】

〈位相差フィルム〉

本発明においては、誘電率異方性が正のVA型液晶層の表示面側及びバックライト側に一枚ずつ偏光板を有し、少なくとも一枚の偏光板は偏光子を挟持する少なくとも一枚の位相差フィルムを有しており、この位相差フィルムは、23℃、55%RHにおいて589nmにおける下記式(II)で定義する R_t が正の層と負の層を積層した逆波長分散性のフ

20

【0034】

$$\text{式(II)}: R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \text{ (nm)}$$

(式中、 R_t は、 R_t が正の層、負の層の厚さ方向の位相差を表す。 d は、 R_t が正の層、負の層の膜厚を表し、 n_x は、 R_t が正の層、負の層の面内の最大(遅相軸方向)の屈折率を表す。 n_y は、 R_t が正の層、負の層の面内で遅相軸に直角な方向(進相軸方向)の屈折率を表し、 n_z は、 R_t が正の層、負の層の厚さ方向の屈折率を表す。なお、測定条件は上記と同じである。)

23℃、55%RHにおいて589nmにおける下記式(I)で定義する R_o が30~100nmであり、かつ下記式(II)で定義する R_t が100~300nmであることが好ましい。本発明においては、 R_o は40~90nmで、 R_t は120~280nmであることがさらに好ましい。

30

【0035】

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

$$\text{式(II)}: R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \text{ (nm)}$$

(式中、 R_o は位相差フィルムの面内位相差値を表し、 R_t は位相差フィルムの厚さ方向の位相差を表す。 d は位相差フィルムの膜厚を表し、 n_x は位相差フィルムの面内の最大(遅相軸方向)の屈折率を表す。 n_y は位相差フィルムの面内で遅相軸に直角な方向(進相軸方向)の屈折率を表し、 n_z は位相差フィルムの厚さ方向の屈折率を表す。なお、測定条件は上記と同じである。)

40

本発明において、逆波長分散とは波長が大きくなるにつれ位相差が大きくなる性質を意味する。位相差フィルムの波長分散性としては、23℃、55%RHにおいて下記式(II)で定義する、波長450nmにおける位相差 $R_t(450)$ と、波長630nmにおける位相差 $R_t(630)$ との比($R_t(450)/R_t(630)$)が、0.85以上0.95未満であることが好ましく、0.87以上0.93未満であることがさらに好ましい。

【0036】

$$\text{式(II)}: R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \text{ (nm)}$$

(式中、 R_t は位相差フィルムの厚さ方向の位相差を表す。 d は位相差フィルムの膜厚を表し、 n_x は位相差フィルムの面内の最大(遅相軸方向)の屈折率を表す。 n_y は位相差

50

フィルムの面内で遅相軸に直角な方向（進相軸方向）の屈折率を表し、 n_z は位相差フィルムの厚さ方向の屈折率を表す。なお、測定条件は上記と同じである。）

また、本発明に係る位相差フィルムは、偏光板の液晶層側に用いることが好ましい。

【0037】

位相差フィルムの膜厚は20～60 μm であることが好ましく、30～50 μm であることがさらに好ましい。

【0038】

本発明に係る位相差フィルムは、上記式（II）で定義するRtが正の層と負の層を積層した逆波長分散性のフィルムであり、Rtが正の層の膜厚が負の層の膜厚より大きいことを特徴とする。

10

【0039】

位相差フィルムを構成するRtが正の層、負の層は、層を形成する基材となる樹脂に、それぞれ正の複屈折を有する化合物、負の複屈折を有する化合物を含有させることで形成することができる。

【0040】

（Rtが正の層）

Rtが正の層（Re制御層）は、正の複屈折を有する化合物を含有する。ここで、「正の複屈折」とは、フィルムの場合に延伸方向と同じ方向に位相差が生じることである。

【0041】

正の複屈折を有する化合物としては特に制限はないが、セルロースエステル、ポリカーボネート系ポリマー、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系ポリマー、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド及びシクロオレフィン系ポリマー等のポリマーを挙げることができ、特にセルロースエステル、ポリカーボネート系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、シクロオレフィン系ポリマーが好ましく用いられる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上用いてもよい。ポリマーが共重合体である時はブロック共重合体であってもランダム共重合体であってもよい。また、これらは主成分として用いてもよいし、副成分（添加剤）として用いてもよい。

20

【0042】

Rtが正の層に用いられるその他の材料（樹脂、添加剤等）については、Rtが負の層と共通して用いられることから、合わせて後述する。

30

【0043】

Rtが正の層の膜厚は20～60 μm が好ましい。

【0044】

Rtが正の層を形成する方法は、位相差フィルムの製造方法の項で後述する。

【0045】

（Rtが負の層）

Rtが負の層（DSP制御層、波長分散制御層）には、負の複屈折を有する化合物を含有する。ここで、「負の複屈折」とは、フィルムの場合に延伸方向と垂直方向に位相差が生じることである。延伸方向に対して屈折率が低下する材料は、負の複屈折性を持つ材料と定義される。

40

【0046】

負の複屈折を有する化合物としては特に制限はないが、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー、ポリスチレンやスチレン-無水マレイン酸共重合体（SMA樹脂）等のスチレン系ポリマー、セルロースエステル（複屈折が正であるものを除く）、ポリエステル系ポリマー（複屈折が正であるものを除く）、フラノース構造もしくはピラノース構造を有するポリマー、アクリロニトリル系ポリマー、アルコキシシリル系ポリマー等のポリマーを挙げることができ、特にアクリル系ポリマー、スチレン系ポリマー、アルコキシシリル系ポリマーが好ましく用いられる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以

50

上用いてもよい。ポリマーが共重合体である時はブロック共重合体であってもランダム共重合体であってもよい。また、これらは主成分として用いてもよいし、副成分（添加剤）として用いてもよい。

【0047】

R tが負の層に用いられ樹脂、添加剤等については後述する。

【0048】

R tが負の層の膜厚は30 μm以下が好ましい。

【0049】

R tが負の層を形成する方法は、位相差フィルムの製造方法の項で後述する。

【0050】

以下、本発明の位相差フィルムについて詳細に説明する。

【0051】

本発明において特に好適に用いられる化合物については正、ないしは負の複屈折を有する化合物であることを記載している。

【0052】

（位相差フィルムの基材となる樹脂）

本発明に係る位相差フィルムの基材となる樹脂としては、熱可塑性樹脂が好ましい。ここで、「熱可塑性樹脂」とは、ガラス転移温度または融点まで加熱することによって軟らかくなり、目的の形に成形できる樹脂のことをいう。

【0053】

熱可塑性樹脂としては、一般的汎用樹脂としては、セルロースエステル、ポリエチレン（PE）、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン（PS）、ポリ酢酸ビニル（PVAc）、テフロン（登録商標）（ポリテトラフルオロエチレン、PTFE）、ABS樹脂（アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂）、AS樹脂、アクリル樹脂（PMMA）等があり、溶媒に可溶なものを適宜溶解して本発明の方法で処理することが好ましい。

【0054】

また、強度や壊れにくさを特に要求される場合、ポリアミド（PA）、ナイロン、ポリアセタール（POM）、ポリカーボネート（PC）、変性ポリフェニレンエーテル（m-PPE、変性PPE、PPO）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、グラスファイバー強化ポリエチレンテレフタレート（GF-PET）、環状ポリオレフィン（COP）等を用いることができる。

【0055】

さらに高い熱変形温度と長期使用できる特性を要求される場合は、ポリフェニレンスルファイド（PPS）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリスルホン、ポリエーテルサルフォン、非晶ポリアリレート、液晶ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン、熱可塑性ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）等を用いることができる。

【0056】

なお、本発明の用途にそって樹脂の種類、分子量の組み合わせを行うことが可能である。

【0057】

樹脂フィルムの厚さは、用途に応じて、適宜、適当な厚さを選定することが好ましい。厚さの上限は、特に限定される物ではないが、溶液製膜法でフィルム化する場合は、塗布性、発泡、溶媒乾燥等の観点から、上限は150 μm程度である。

【0058】

樹脂基材は、その全光線透過率が90%以上であることが好ましく、より好ましくは93%以上である。また、現実的な上限としては、99%程度である。かかる全光線透過率にて表される優れた透明性を達成するには、可視光を吸収する添加剤や共重合成分を導入しないようにすることや、ポリマー中の異物を高精度濾過により除去し、フィルム内部の

10

20

30

40

50

光の拡散や吸収を低減させることが有効である。

【0059】

以下、本発明において位相差フィルムに好ましく用いられる樹脂について説明する。

【0060】

〈セルロースエステル樹脂〉

本発明においては、位相差フィルムはセルロースエステル樹脂を含有することが好ましく、セルロースエステル樹脂のエステル置換度は2.00～2.75であることが好ましく、2.25～2.50であることがさらに好ましい。

【0061】

上記範囲内にすることにより、好ましい位相差の範囲内で、透明性に優れ、好ましい波長分散性を有するフィルムが得られる。また、上記範囲内に調整する手段としては、エステル化反応条件（時間、温度、試料濃度等）の調整等がある。

【0062】

セルロースエステル樹脂の複屈折性については置換基の種類等で変わるため一概に言えないが、傾向としてエステル置換度が3.00に近い程負の複屈折を有し、エステル置換度が低くなるにつれ正の複屈折を有している傾向が、例えば特許文献WO06/106639等で知られている。従って、セルロースエステル樹脂の複屈折性の正、負については実測して判定する。

【0063】

本発明においては、液晶層側の位相差フィルム以外の位相差フィルムにセルロースエステル樹脂を用いる場合は、当該セルロースエステル樹脂の総エステル基置換度は、必ずしも上記の範囲内でなくてもよい。

【0064】

なお、 β -1,4-グリコシド結合でセルロースを構成しているグルコース単位は、2位、3位及び6位に遊離のヒドロキシル基（水酸基）を有している。本発明に係るセルロースエステルは、これらのヒドロキシル基（水酸基）の一部または全部をエステル基によりエステル化した重合体（ポリマー）である。

【0065】

「エステル基置換度」とは、繰り返し単位のグルコースの2位、3位及び6位について、ヒドロキシル基（水酸基）がエステル化されている割合の合計を表す。具体的には、セルロースの2位、3位及び6位のそれぞれのヒドロキシル基（水酸基）が100%エステル化した場合をそれぞれ置換度1とする。したがって、セルロースの2位、3位及び6位のすべてが100%エステル化した場合、置換度は最大の3となる。

【0066】

本願において、「平均エステル基置換度」とは、セルロースエステルを構成する複数のグルコース単位のエステル基置換度を、一単位当たりの平均値として表現したエステル基置換度をいう。

【0067】

なお、エステル基置換度の測定方法は、ASTM-D817-96に準じて測定することができる。

【0068】

エステル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、ドデカノイル基、トリデカノイル基、テトラデカノイル基、ヘキサデカノイル基、オクタデカノイル基、イソブタノイル基、tert-ブタノイル基、シクロヘキサンカルボニル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基、シンナモイル基等を挙げることができる。

【0069】

これらの中でも、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ドデカノイル基、オクタデカノイル基、tert-ブタノイル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基、シンナモイル基等がより好ましく、特に好ましくはアセチル基、プロピオニル

10

20

30

40

50

基、ブタノイル基（アシル基が炭素原子数2～4である場合）であり、より特に好ましくはアセチル基である。

【0070】

本発明に係る位相差フィルムに用いることができるセルロースエステル樹脂は、セルロース（ジ、トリ）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プロピオネート、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フタレート、及びセルロースフタレートから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

【0071】

これらの中で特に好ましいセルロースエステルは、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、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プロピオネートやセルロースアセテートブチレートが挙げられる。

10

【0072】

混合脂肪酸エステルの置換度として、炭素原子数2～4のアシル基を置換基として有している場合、アセチル基の置換度をXとし、プロピオニル基またはブチリル基の置換度をYとした時、下記式（I）及び（II）を同時に満たすセルロースエステルを含むセルロース樹脂であることが好ましい。

【0073】

$$\text{式 (I)} \quad 1.5 \leq X + Y \leq 3.0$$

$$\text{式 (II)} \quad 0 \leq X \leq 2.5$$

20

さらに、本発明で用いられるセルロースエステル樹脂は、重量平均分子量Mw／数平均分子量Mn比が1.5～5.5のものが好ましく用いられ、特に好ましくは2.0～5.0であり、さらに好ましくは2.5～5.0であり、さらに好ましくは3.0～5.0のセルロースエステルが好ましく用いられる。

【0074】

本発明に係るセルロースエステル樹脂の原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ、ケナフ等を挙げることができる。またそれらから得られたセルロースエステルはそれぞれ任意の割合で混合使用することができる。

【0075】

本発明に係るセルロースエステル樹脂は、公知の方法により製造することができる。一般的には、原料のセルロースと所定の有機酸（酢酸、プロピオン酸等）と酸無水物（無水酢酸、無水プロピオン酸等）、触媒（硫酸等）と混合して、セルロースをエステル化し、セルロースのトリエステルができるまで反応を進める。トリエステルにおいてはグルコース単位の三個のヒドロキシル基（水酸基）は、有機酸のアシル酸で置換されている。同時に二種類の有機酸を使用すると、混合エステル型のセルロースエステル樹脂、例えばセルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートを作製することができる。次いで、セルロースのトリエステルを加水分解することで、所望のアシル置換度を有するセルロースエステルを合成する。その後、濾過、沈殿、水洗、脱水、乾燥等の工程を経て、セルロースエステルが出来あがる。

30

【0076】

具体的には特開平10-45804号公報に記載の方法を参考にして合成することができる。

40

【0077】

本発明において、セルロースエステル樹脂は、20mlの純水（電気伝導度0.1μS/cm以下、pH6.8）に1g投入し、25℃、1hr、窒素雰囲気下にて攪拌した時のpHが6～7、電気伝導度が1～100μS/cmであることが好ましい。

【0078】

〈アクリル樹脂〉

アクリル樹脂は負の複屈折を有する化合物である。

【0079】

50

本発明に係る位相差フィルムや偏光板等に用いる樹脂フィルム基材に用いることができるアクリル樹脂には、メタクリル樹脂も含まれる。樹脂としては特に制限されるものではないが、メチルメタクリレート単位50～99質量%、及びこれと共重合可能な他の単量体単位1～50質量%からなるものが好ましい。

【0080】

共重合可能な他の単量体としては、アルキル数の炭素数が2～18のアルキルメタクリレート、アルキル数の炭素数が1～18のアルキルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸等の α 、 β -不飽和酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和基含有二価カルボン酸、スチレン、 α -メチルスチレン、核置換スチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の α 、 β -不飽和ニトリル、無水マレイン酸、マレイミド、N-置換マレイミド、グルタル酸無水物等が挙げられ、これらは単独で、あるいは二種以上を併用して用いることができる。

10

【0081】

これらの中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、s-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が好ましく、メチルアクリレートやn-ブチルアクリレートが特に好ましく用いられる。

【0082】

アクリル樹脂としては、市販のものも使用することができる。例えば、デルペット60N、80N（旭化成ケミカルズ（株）製）、ダイヤナールBR52、BR80、BR83、BR85、BR88（三菱レイヨン（株）製）、KT75（電気化学工業（株）製）等が挙げられる。

20

【0083】

〈シクロオレフィン樹脂〉

シクロオレフィン樹脂は正の複屈折を有する化合物である。

【0084】

本発明においては、シクロオレフィン樹脂を用いることも好ましい。シクロオレフィン樹脂としては、ノルボルネン系樹脂、単環のシクロオレフィン系樹脂、環状共役ジエン系樹脂、ビニル脂環式炭化水素系樹脂、及び、これらの水素化物等を挙げることができる。これらの中で、ノルボルネン系樹脂は、透明性と成形性が良好なため、好適に用いることができる。

30

【0085】

ノルボルネン系樹脂としては、例えば、ノルボルネン構造を有する単量体の開環重合体若しくはノルボルネン構造を有する単量体と他の単量体との開環共重合体またはそれらの水素化物、ノルボルネン構造を有する単量体の付加重合体若しくはノルボルネン構造を有する単量体と他の単量体との付加共重合体またはそれらの水素化物等を挙げることができる。

【0086】

これらの中で、ノルボルネン構造を有する単量体の開環（共）重合体水素化物は、透明性、成形性、耐熱性、低吸湿性、寸法安定性、軽量性等の観点から、特に好適に用いることができる。

40

【0087】

ノルボルネン構造を有する単量体としては、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）、トリシクロ〔4. 3. 0. 1². 5〕デカー3, 7-ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）、7, 8-ベンゾトリシクロ〔4. 3. 0. 1². 5〕デカー3-エン（慣用名：メタノテトラヒドロフルオレン）、テトラシクロ〔4. 4. 0. 1². 5. 1⁷. 1⁰〕ドデカー3-エン（慣用名：テトラシクロドデセン）、及びこれらの化合物の誘導体（例えば、環に置換基を有するもの）等を挙げることができる。ここで、置換基としては、例えばアルキル基、アルキレン基、極性基等を挙げることができる。また、これらの置換基は、同一または相異なって複数個が環に結合していてもよい

50

。ノルボルネン構造を有する単量体は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いることができる。

【0088】

極性基の種類としては、ヘテロ原子、またはヘテロ原子を有する原子団等が挙げられる。ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、ハロゲン原子等が挙げられる。極性基の具体例としては、カルボキシル基、カルボニルオキシカルボニル基、エポキシ基、ヒドロキシル基、オキシ基、エステル基、シラノール基、シリル基、アミノ基、ニトリル基、スルホン基等が挙げられる。

【0089】

ノルボルネン構造を有する単量体と開環共重合可能な他の単量体としては、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等のモノシクロオレフィン類及びその誘導体、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン等の環状共役ジエン及びその誘導体等が挙げられる。

10

【0090】

ノルボルネン構造を有する単量体の開環重合体及びノルボルネン構造を有する単量体と共重合可能な他の単量体との開環共重合体は、単量体を公知の開環重合触媒の存在下に（共）重合することにより得ることができる。

【0091】

ノルボルネン構造を有する単量体と付加共重合可能な他の単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン等の炭素数2～20の α -オレフィン及びこれらの誘導体；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン等のシクロオレフィン及びこれらの誘導体；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン等の非共役ジエン等が挙げられる。これらの単量体は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、 α -オレフィンが好ましく、エチレンがより好ましい。

20

【0092】

ノルボルネン構造を有する単量体の付加重合体及びノルボルネン構造を有する単量体と共重合可能な他の単量体との付加共重合体は、単量体を公知の付加重重合触媒の存在下に重合することにより得ることができる。

【0093】

ノルボルネン構造を有する単量体の開環重合体の水素添加物、ノルボルネン構造を有する単量体とこれと開環共重合可能なその他の単量体との開環共重合体の水素添加物、ノルボルネン構造を有する単量体の付加重合体の水素添加物、及びノルボルネン構造を有する単量体とこれと付加共重合可能なその他の単量体との付加共重合体の水素添加物は、これらの重合体の溶液に、ニッケル、パラジウム等の遷移金属を含む公知の水素添加触媒を添加し、炭素-炭素不飽和結合を好ましくは90%以上水素添加することによって得ることができる。

30

【0094】

ノルボルネン系樹脂の中でも、繰り返し単位として、X：ビスクロ[3.3.0]オクタン-2,4-ジイル-エチレン構造と、Y：トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカン-7,9-ジイル-エチレン構造とを有し、これらの繰り返し単位の含有量が、ノルボルネン系樹脂の繰り返し単位全体に対して90質量%以上であり、かつ、Xの含有割合とYの含有割合との比が、X：Yの質量比で100：0～40：60であるものが好ましい。このような樹脂を用いることにより、長期的に寸法変化がなく、光学特性の安定性に優れる位相差フィルム（光学フィルム）を得ることができる。

40

【0095】

本発明に用いるシクロオレフィン樹脂の分子量は使用目的に応じて適宜選定される。溶媒としてシクロヘキササン（重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン）を用いるゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定したポリイソプレンまたはポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）で、通常20,000～150,000である。好ましくは25

50

、000～100、000、より好ましくは30、000～80、000である。重量平均分子量がこのような範囲にあるときに、フィルムの機械的強度及び成型加工性が高度にバランスされ好適である。

【0096】

シクロオレフィン樹脂のガラス転移温度は、使用目的に応じて適宜選択されればよい。耐久性及び延伸加工性の観点から、好ましくは130～160℃、より好ましくは135～150℃の範囲である。

【0097】

シクロオレフィン樹脂の分子量分布（重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn））は、緩和時間、生産性等の観点から、1.2～3.5、好ましくは1.5～3.0、さらに好ましくは1.8～2.7である。

10

【0098】

本発明に用いるシクロオレフィン樹脂は、光弾性係数の絶対値が $10 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $7 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下であることがより好ましく、 $4 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下であることが特に好ましい。光弾性係数Cは、複屈折を Δn 、応力を σ としたとき、 $C = \Delta n / \sigma$ で表される値である。

【0099】

本発明において、シクロオレフィン樹脂には、実質的に粒子を含まないことが好ましい。ここで、実質的に粒子を含まないとは、シクロオレフィン樹脂からなるフィルムへ粒子を添加しても、未添加状態からのヘイズの上昇率が0.05%以下の範囲である量までは許容できることを意味する。特に、脂環式ポリオレフィン樹脂は、多くの有機粒子や無機粒子との親和性に欠けるため、上記範囲を超えた粒子を添加したシクロオレフィン樹脂フィルムを延伸すると、空隙が発生しやすく、その結果として、ヘイズの著しい上昇が生じるおそれがある。

20

【0100】

〈ポリカーボネート樹脂〉

ポリカーボネート樹脂は正の複屈折を有する化合物である。

【0101】

本発明では、種々の公知のポリカーボネート樹脂も使用することができる。本発明においては、特に芳香族ポリカーボネートを用いることが好ましい。当該芳香族ポリカーボネートについて特に制約はなく、所望するフィルムの諸特性が得られる芳香族ポリカーボネートであれば特に制約はない。

30

【0102】

一般に、ポリカーボネートと総称される高分子材料は、その合成手法において重縮合反応が用いられて、主鎖が炭酸結合で結ばれているものを総称するが、これらの内でも、一般に、フェノール誘導体と、ホスゲン、ジフェニルカーボネートらから重縮合で得られるものを意味する。通常、ビスフェノール-Aと呼称されている2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンをビスフェノール成分とする繰り返し単位で表される芳香族ポリカーボネートが好ましく選ばれるが、適宜各種ビスフェノール誘導体を選択することで、芳香族ポリカーボネート共重合体を構成することができる。

40

【0103】

かかる共重合成分としてこのビスフェノール-A以外に、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-フェニルエタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフロロプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等を挙げることができる。

50

【0104】

また、一部にテレフタル酸及び／またはイソフタル酸成分を含む芳香族ポリエステルカーボネートを使用することも可能である。このような構成単位をビスフェノール-Aからなる芳香族ポリカーボネートの構成成分の一部に使用することにより芳香族ポリカーボネートの性質、例えば耐熱性、溶解性を改良することができるが、このような共重合体についても本発明は有効である。

【0105】

ここで用いられる芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量は、10000以上、20000以下であれば好適に用いられる。粘度平均分子量20000～120000が特に好ましい。粘度平均分子量が10000より低い樹脂を使用すると得られるフィルムの機械的強度が不足する場合があります、また400000以上の高分子量になるとドープの粘度が大きくなり過ぎ取扱い上問題を生じるので好ましくない。粘度平均分子量は市販の高速液体クロマトグラフィ等で測定することができる。

10

【0106】

本発明に係る芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度は200℃以上であることが高耐熱性のフィルムを得る上で好ましく、より好ましくは230℃以上である。これらは、上記共重合成分を適宜選択して得ることができる。ガラス転移温度は、DSC装置（示差走査熱量分析装置）にて測定することができ、例えばセイコー電子工業株式会社製：RDC220にて、10℃/分の昇温条件によって求められる、ベースラインが偏奇し始める温度である。

20

【0107】

本発明において、上記芳香族ポリカーボネートを含むドープ組成物に用いる溶媒は、メチレンクロライド、及び炭素数1～6の直鎖または分岐鎖状の脂肪族アルコールを4～14質量部含有する混合溶媒であることが好ましい。

【0108】

上記炭素数1～6の直鎖または分岐鎖状の脂肪族アルコールの混合量は、好ましくは4～12質量部である。このような混合溶媒を用い、従来よりも高い残留溶媒濃度でウェブを剥離することにより、ウェブ剥離時の強い静電気の発生を抑制し、これによりベルトが損傷したり、フィルムのスジやムラ、微小傷の発生を防止することができる。

【0109】

加えるアルコールの種類は用いる溶媒により制限される。アルコールと当該溶媒とが相溶性があることが必要条件である。これらは単独で加えても良いし、二種類以上組み合わせても問題ない。本発明におけるアルコールとしては、炭素数1～6、好ましくは1～4、より好ましくは2～4の鎖状、或いは分岐した脂肪族アルコールが好ましい。具体的にはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ターシャリーブタノール等が挙げられる。これらのうちエタノール、イソプロパノール、ターシャリーブタノールはほぼ同等の効果が得られるが、メタノールはやや効果が低い。理由は明らかでないが溶媒の沸点、即ち乾燥時の飛び易さが関係しているものと推測している。それ以上の高級アルコールは、高沸点であるためフィルム製膜後も残留しやすくなるので好ましくない。

30

【0110】

アルコールの添加量は慎重に選択されなければならない。これらのアルコールは芳香族ポリカーボネートに対する溶解性には全く乏しく、完全な貧溶媒である。従ってあまり多く加えることはできず、満足すべき剥離性が得られる最少量とすべきである。前述したようにメチレンクロライドに対して4～14質量部、好ましくは4～12質量部である。メチレンクロライド量に対しては、添加量が4～14質量部の範囲であると、当該溶媒のポリマーに対する溶解性、ドープ安定性が向上し、剥離性改善の効果が大きくなる。

40

【0111】

本発明はドープ組成物中、上記メチレンクロライドと脂肪族アルコールで構成されるが、他の溶媒を使用することもできる。その他残りの溶媒としては芳香族ポリカーボネートを高濃度に溶解し、かつアルコールと相溶性があること、さらに低沸点溶媒であれば特に

50

限定はない。例えば、芳香族ポリカーボネートに対して溶解力のある溶媒として、塩化メチレン以外にクロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン系溶媒、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサソラン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル系の溶媒、シクロヘキサノン等のケトン系の溶媒が挙げられる。

【0112】

他の溶媒を使用する場合は特に限定はなく、効果を勘案して用いればよい。ここでいう効果とは、溶解性や安定性を犠牲にしない範囲で溶媒を混合することによる、たとえば溶液流延法により製膜したフィルムの表面性の改善（レベリング効果）、蒸発速度や系の粘度調節、結晶化抑制効果等である。これらの効果の度合により混合する溶媒の種類や添加量を決定すればよく、また混合する溶媒として一種または二種以上用いてもかまわない。

10

【0113】

好適に用いられる他の溶媒としてはクロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレングリコールジメチルエーテル、メトキシエチルアセテート等のエーテル系溶媒が挙げられる。

【0114】

本発明に係るドープ組成物は、結果としてヘイズの低い透明な溶液が得られればいかなる方法で調製してもよい。あらかじめある溶媒に溶解させた芳香族ポリカーボネート溶液に、アルコールを所定量添加してもよいし、アルコールを含む混合溶媒に芳香族ポリカーボネートを溶解させてもよい。ただ先にも述べた様にアルコールは貧溶媒であるため、前者の後から添加する方法ではポリマーの析出によるドープ白濁の可能性があるため、後者の混合溶媒に溶解させる方法が好ましい。

20

【0115】

〈ポリエステル樹脂〉

ポリエステル樹脂は正の複屈折を有する化合物である。

【0116】

本発明において用いることができるポリエステル樹脂は、ジカルボン酸とジオールを重合することにより得られ、ジカルボン酸構成単位（ジカルボン酸に由来する構成単位）の70%以上が芳香族ジカルボン酸に由来し、かつジオール構成単位（ジオールに由来する構成単位）の70%以上が脂肪族ジオールに由来する。

30

【0117】

芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位の割合は70%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。

【0118】

脂肪族ジオールに由来する構成単位の割合は70%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。ポリエステル樹脂は、二種以上を併用してもよい。

【0119】

前記芳香族ジカルボン酸として、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 4'-ビフェニルジカルボン酸等及びこれらのエステル形成性誘導体が例示できる。

40

【0120】

ポリエステル樹脂には本発明の目的を損なわない範囲でアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸や安息香酸、プロピオン酸、酪酸等のモノカルボン酸を用いることができる。

【0121】

前記脂肪族ジオールとして、エチレングリコール、1, 3-プロピレンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 6-ヘキサンジオール

50

等及びこれらのエステル形成性誘導体が例示できる。

【0122】

ポリエステル樹脂には本発明の目的を損なわない範囲でブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等のモノアルコール類や、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類を用いることもできる。

【0123】

ポリエステル樹脂の製造には、公知の方法である直接エステル化法やエステル交換法を適用することができる。ポリエステル樹脂の製造時に使用する重縮合触媒としては、公知の三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等のアンチモン化合物、酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム化合物、酢酸チタン等のチタン化合物、塩化アルミニウム等のアルミニウム化合物等が例示できるが、これらに限定されない。

10

【0124】

好ましいポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート-イソフタレート共重合樹脂、ポリエチレン-1, 4-シクロヘキサンジメチレン-テレフタレート共重合樹脂、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート樹脂、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート-テレフタレート共重合樹脂、ポリエチレン-テレフタレート-4, 4'-ビフェニルジカルボキシレート樹脂、ポリ-1, 3-プロピレン-テレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート樹脂等がある。

【0125】

20

より好ましいポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート-イソフタレート共重合樹脂、ポリエチレン-1, 4-シクロヘキサンジメチレン-テレフタレート共重合樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート樹脂が挙げられる。

【0126】

ポリエステル樹脂の固有粘度（フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン=60/40質量比混合溶媒中、25℃で測定した値）は、0.7~2.0dl/gが好ましく、より好ましくは0.8~1.5dl/gである。固有粘度が0.7以上であるとポリエステル樹脂の分子量が十分に高いために、これを使用して得られるポリエステル樹脂組成物からなる成形物が成形物として必要な機械的性質を有すると共に、透明性が良好となる。

30

【0127】

（位相差フィルムに用いる添加剤）

本発明に係る位相差フィルムには上記樹脂フィルム基材の他に、各々の添加剤を使用することができる。添加剤の使用量は目的とする特性により変えることができ、特に制限されないが、上記樹脂フィルム基材100質量部に対して0.1~30質量部であることが好ましい。

【0128】

添加剤を添加する時期は、ドープ調製のいずれのタイミングで添加してもよく、ドープ調製工程の最後に添加してもよい。

40

【0129】

以下、本発明において特に好適に用いられる添加剤について詳細に説明する。

【0130】

（カルボン酸糖エステル化合物）

カルボン酸糖エステル化合物は、複屈折が正、負どちらにも属さない化合物である。

【0131】

本発明に係る積層位相差フィルムは、その構成成分の一つとしてカルボン酸糖エステル化合物を使用することができる。

【0132】

本願において、「カルボン酸糖エステル化合物」とは、糖類のヒドロキシル基（水酸基

50

）とカルボン酸のカルボキシル基から導かれるエステル結合を有する化合物をいう。

【0133】

カルボン酸糖エステル化合物を構成するカルボン酸構造単位としては、例えば、メチル安息香酸（トルイル酸）等の芳香族カルボン酸、フェニル酢酸等の芳香族置換脂肪族カルボン酸、ステアリン酸等の脂肪酸が挙げられ、これらカルボン酸は、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基で置換されていても良い。

【0134】

好ましい芳香族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、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-クマル酸を挙げるができるが、特に安息香酸が好ましい。

【0135】

好ましい脂肪族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-エチルー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ができる。

【0136】

カルボン酸糖エステル化合物を構成する糖類としては、通常、単糖類（monosaccharide）、二糖類（disaccharides）、3～6個の単糖類が結合したオリゴ糖類があげられ、これらの内、炭素数が6～48の糖類が好ましく、単糖類及び二糖類が更に好ましい。単糖類としては具体的には例えば、グルコース、果糖、アラビノース、マンノース、ソルビトールが挙げられ、二糖類としては、ショ糖、マルトースが挙げられる。原料の供給面から、グルコース、果糖、ショ糖が特に好ましく、ショ糖が最も好ましい。

【0137】

これら糖類は分子内に複数個のヒドロキシル基（水酸基）を有しており、前述のカルボン酸構造単位とエステル結合を形成することができる。

【0138】

特に、糖類としてショ糖を用いる場合、ショ糖分子内には8個のヒドロキシル基（水酸基）が存在するが、平均のエステル結合の数（「平均エステル置換度」ともいう。）としては、1.0以上あればよく、好ましくは3.0～8.0であり、更に好ましくは3.5～7.5である。

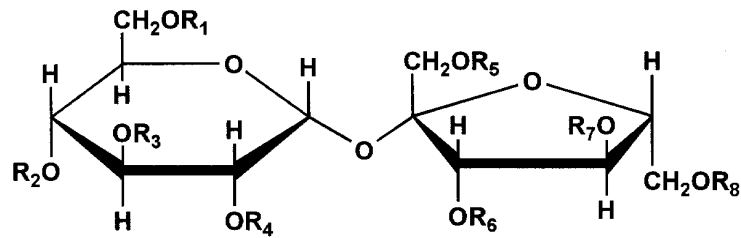
【0139】

本発明においては、特に、下記一般式（1）で表される、総平均置換度が3.5～7.5の範囲内である化合物を含有させることが好ましい。

【0140】

【化 1】

一般式(1)



10

【0141】

なお、一般式(1)中、 $R_1 \sim R_8$ は、水素原子、置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基、または、置換若しくは無置換のアリールカルボニル基を表し、 $R_1 \sim R_8$ は、同じであっても、異なってもよい。

【0142】

一般式(1)で表される化合物の好ましい具体例としては、表1に示す化合物が挙げられる。なお、下表中に記載のRは、 $R_1 \sim R_8$ のうちのいずれかを表す。アルキルカルボニル基及びアリールカルボニル基の置換基としては、下表に示すアルキルカルボニル基及びアリールカルボニル基が有するフェニル基、アルコキシ基等の置換基が好ましい。

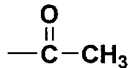
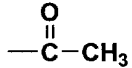
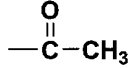
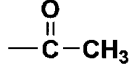
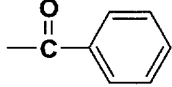
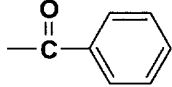
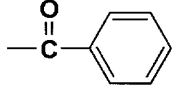
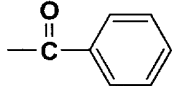
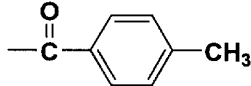
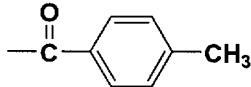
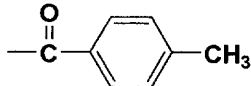
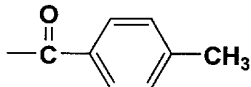
20

【0143】

一般式(1)で表される化合物を、以下に記載するが、これらに限定されない。

【0144】

【化 2】

化合物番号	R	平均置換度
1 - 1		3.3
1 - 2		4.2
1 - 3		5.7
1 - 4		6.0
1 - 5		3.5
1 - 6		4.0
1 - 7		5.5
1 - 8		6.0
1 - 9		3.2
1 - 10		4.4
1 - 11		5.5
1 - 12		6.0

【 0 1 4 5】

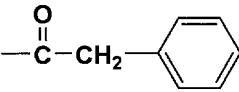
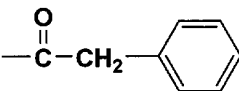
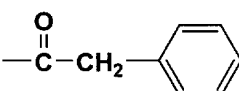
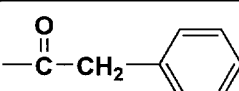
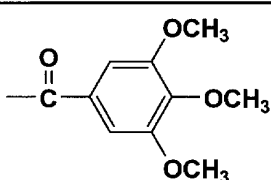
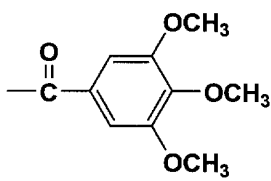
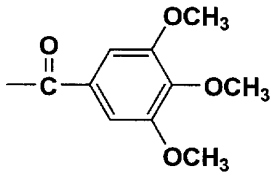
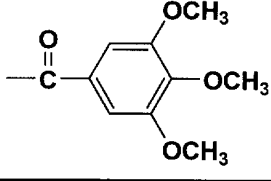
10

20

30

40

【化 3】

化合物番号	R	平均置換度
1 - 13		3.0
1 - 14		4.0
1 - 15		5.5
1 - 16		6.0
1 - 17		3.1
1 - 18		4.7
1 - 19		5.3
1 - 20		6.0

【0146】

(一般式(1)で表される化合物の合成例)

【0147】

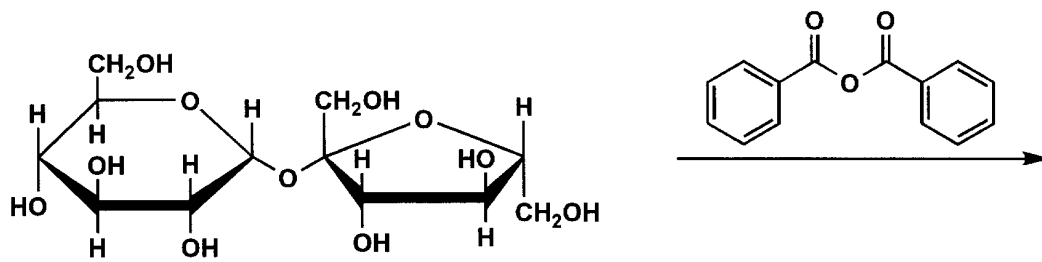
10

20

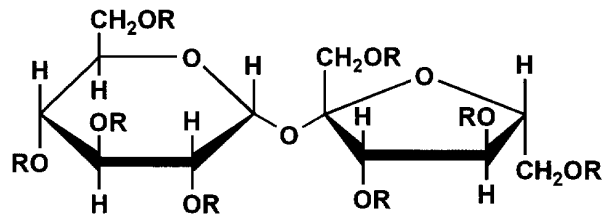
30

40

【化 4】

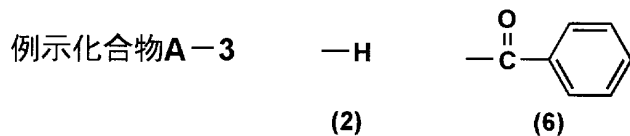
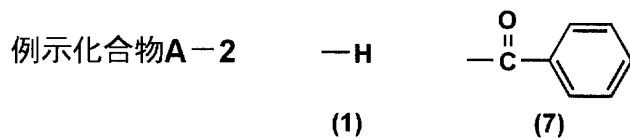
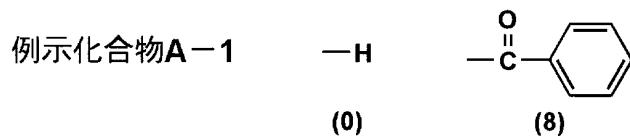


10

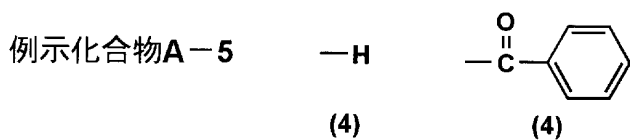
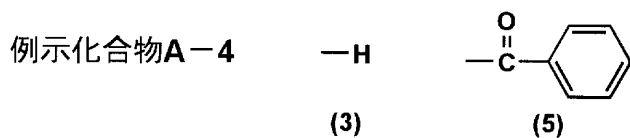


R
(置換数)

20



30



40

【0148】

攪拌装置、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を備えた四頭コルベンに、ショ糖 34.2 g (0.1 モル)、無水安息香酸 180.8 g (0.8 モル)、ピリジン 379.7 g (4.8 モル) を仕込み、攪拌下に窒素ガス導入管から窒素ガスをバブリングさせながら昇温し、70℃で5時間エステル化反応を行った。次に、コルベン内を 4×10^2 Pa 以下に減圧し、60℃で過剰のピリジンを留去した後に、コルベン内を 1.3×10 Pa 以下に減圧し、120℃まで昇温させ、無水安息香酸、生成した安息香酸の大部分を留去した。そして、次にトルエン 1 L、0.5 質量%の炭酸ナトリウム水溶液 300 g を添加し、50℃で30分間攪拌後、静置して、トルエン層を分取した。最後に、分取したト

50

ルエン層に水100gを添加し、常温で30分間水洗後、トルエン層を分取し、減圧下（ 4×10^2 Pa以下）、60℃でトルエンを留去させ、例示化合物A-1、A-2、A-3、A-4及びA-5の混合物を得た。得られた混合物をHPLC及びLC-MASSで解析したところ、A-1が7質量%、A-2が58質量%、A-3が23質量%、A-4が9質量%、A-5が3質量%であった。なお、得られた混合物の一部を、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製することで、それぞれ純度100%のA-1、A-2、A-3、A-4及びA-5を得た。

【0149】

置換度分布は、エステル化反応時間の調節、または置換度違いの化合物を混合することにより目的の置換度に調整してもよい。

10

【0150】

〈芳香族基末端ポリエステル系化合物〉

芳香族基末端ポリエステル系化合物は正の複屈折を有する化合物である。

【0151】

本発明においては、積層位相差フィルムに正の複屈折を有する化合物としてポリエステル化合物を用いることができる。当該ポリエステル化合物としては、従来、光学フィルムに含有されている種々のポリエステル化合物を用いることができる。

【0152】

本発明では、特に、下記一般式（I）で表される芳香族基末端ポリエステル系化合物を使用することが好ましい。

20

【0153】

一般式（I）： $B-(G-A)_n-G-B$

（式中、Bはアリールカルボン酸残基、Gは炭素数2～12のアルキレングリコール残基または炭素数6～12のアリールグリコール残基または炭素数が4～12のオキシアルキレングリコール残基、Aは炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸残基または炭素数6～12のアリールジカルボン酸残基を表し、またnは1以上の整数を表す。）

一般式（I）中、Bで示されるアリールカルボン酸残基とGで示されるアルキレングリコール残基またはオキシアルキレングリコール残基またはアリールグリコール残基、Aで示されるアルキレンジカルボン酸残基またはアリールジカルボン酸残基とから構成されるものであり、通常のポリエステル系化合物と同様の反応により得られる。

30

【0154】

本発明で使用される芳香族基末端ポリエステル系化合物のアリールカルボン酸成分としては、例えば、安息香酸、パラターシャリブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、ノルマルプロピル安息香酸、アミノ安息香酸、アセトキシ安息香酸等があり、これらはそれぞれ1種または2種以上の混合物として使用することができる。

【0155】

本発明に用いることのできる芳香族基末端ポリエステル系化合物の炭素数2～12のアルキレングリコール成分としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-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、1,2-プロパンジオール、2-メチル1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール（3,3-ジメチロールペンタン）、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール（3,3-ジメチロールヘプタン）、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル1,3-ペンタンジオール、2-エチル1,3-ヘキサンジオール、2-メチル1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-オクタデカンジオール等があり、これらのグリコールは、1種または2種以上の混合物として使用される。

40

【0156】

50

特に炭素数 2 ～ 12 のアルキレングリコールがセルロースエステルとの相溶性に優れているため、特に好ましい。

【0157】

また、上記芳香族基末端ポリエステル系化合物の炭素数 4 ～ 12 のオキシアルキレングリコール成分としては、例えば、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、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等があり、これらのグリコールは、1 種または 2 種以上の混合物として使用できる。

【0158】

芳香族基末端ポリエステル系化合物の炭素数 4 ～ 12 のアルキレンジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等があり、これらは、それぞれ 1 種または 2 種以上の混合物として使用される。

10

【0159】

炭素数 6 ～ 12 のアリーレンジカルボン酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1, 5 ナフタレンジカルボン酸、1, 4 ナフタレンジカルボン酸等がある。

【0160】

本発明で使用される芳香族基末端ポリエステル系化合物は、n が 1 以上 100 以下であることが好ましく、数平均分子量が、好ましくは 300 ～ 1500、より好ましくは 400 ～ 1000 の範囲が好適である。

【0161】

20

また、その酸価は、0.5 mg KOH / g 以下、ヒドロキシル（水酸基）価は 25 mg KOH / g 以下、より好ましくは酸価 0.3 mg KOH / g 以下、ヒドロキシル（水酸基）価は 15 mg KOH / g 以下のものである。

【0162】

本発明に係る一般式（I）で表される芳香族基末端ポリエステル系化合物は、セルロースエステルに対して、0.5 ～ 30 質量% 含有させることが好ましい。

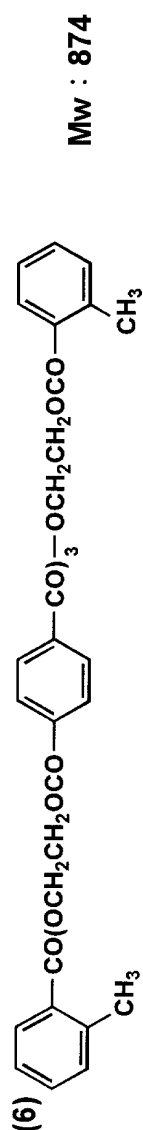
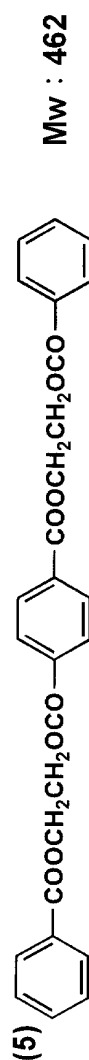
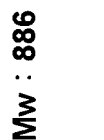
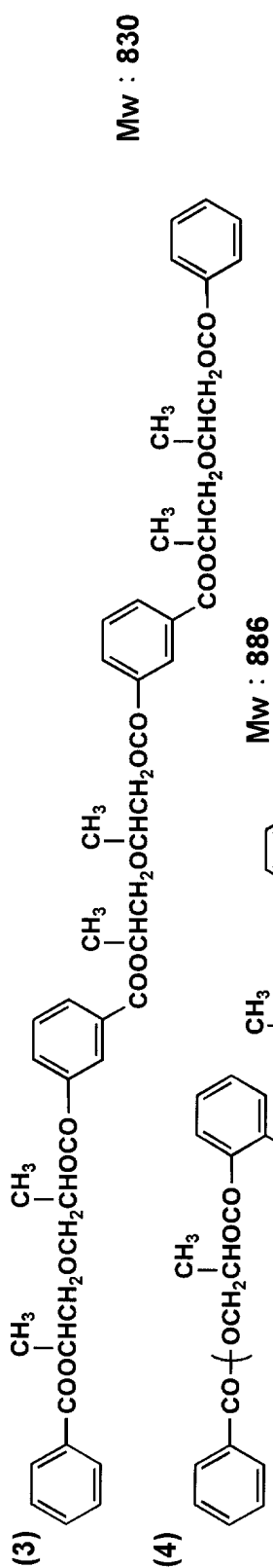
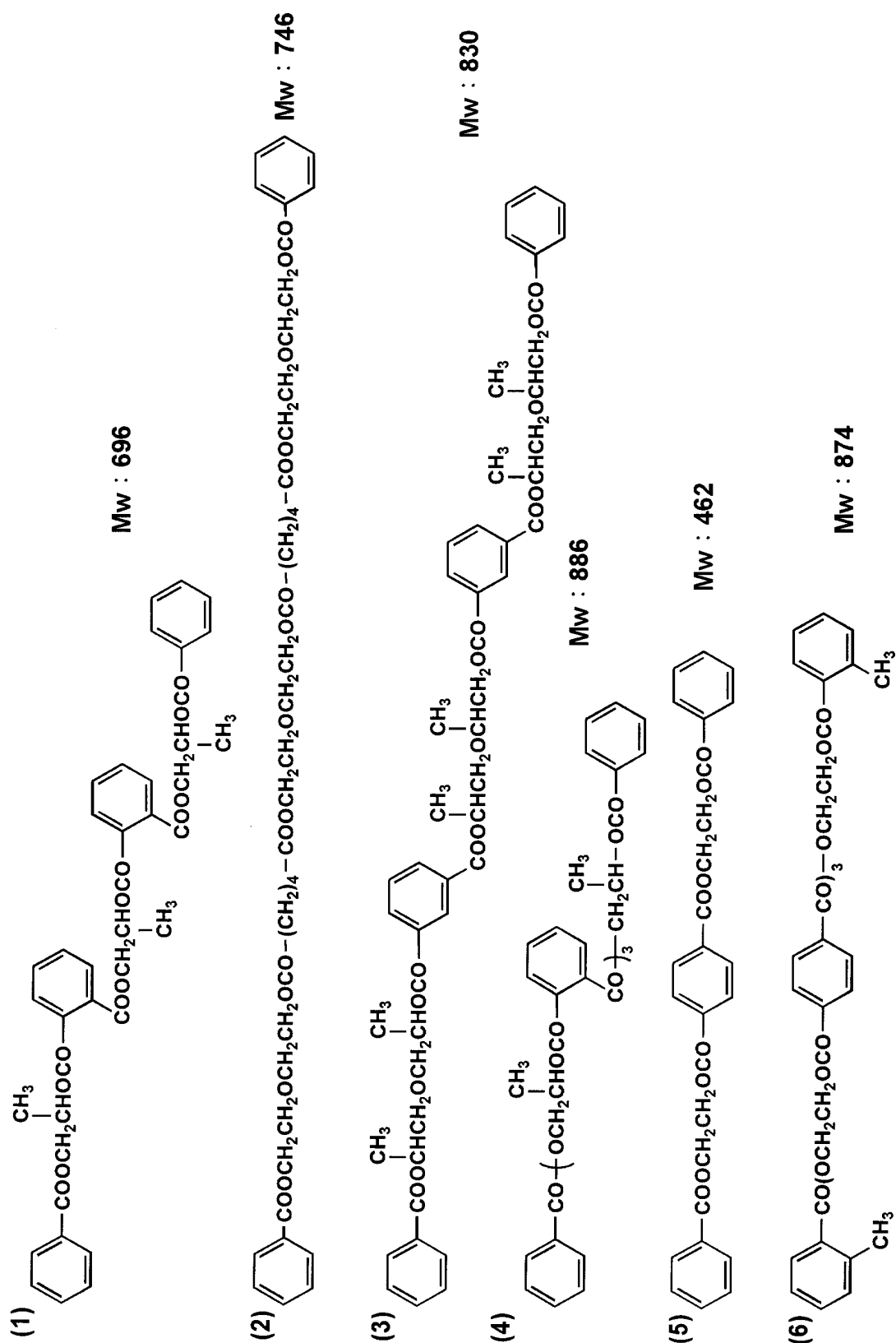
【0163】

以下に、本発明に用いることのできる芳香族基末端ポリエステル系化合物の具体的化合物を示すが、本発明はこれに限定されない。

【0164】

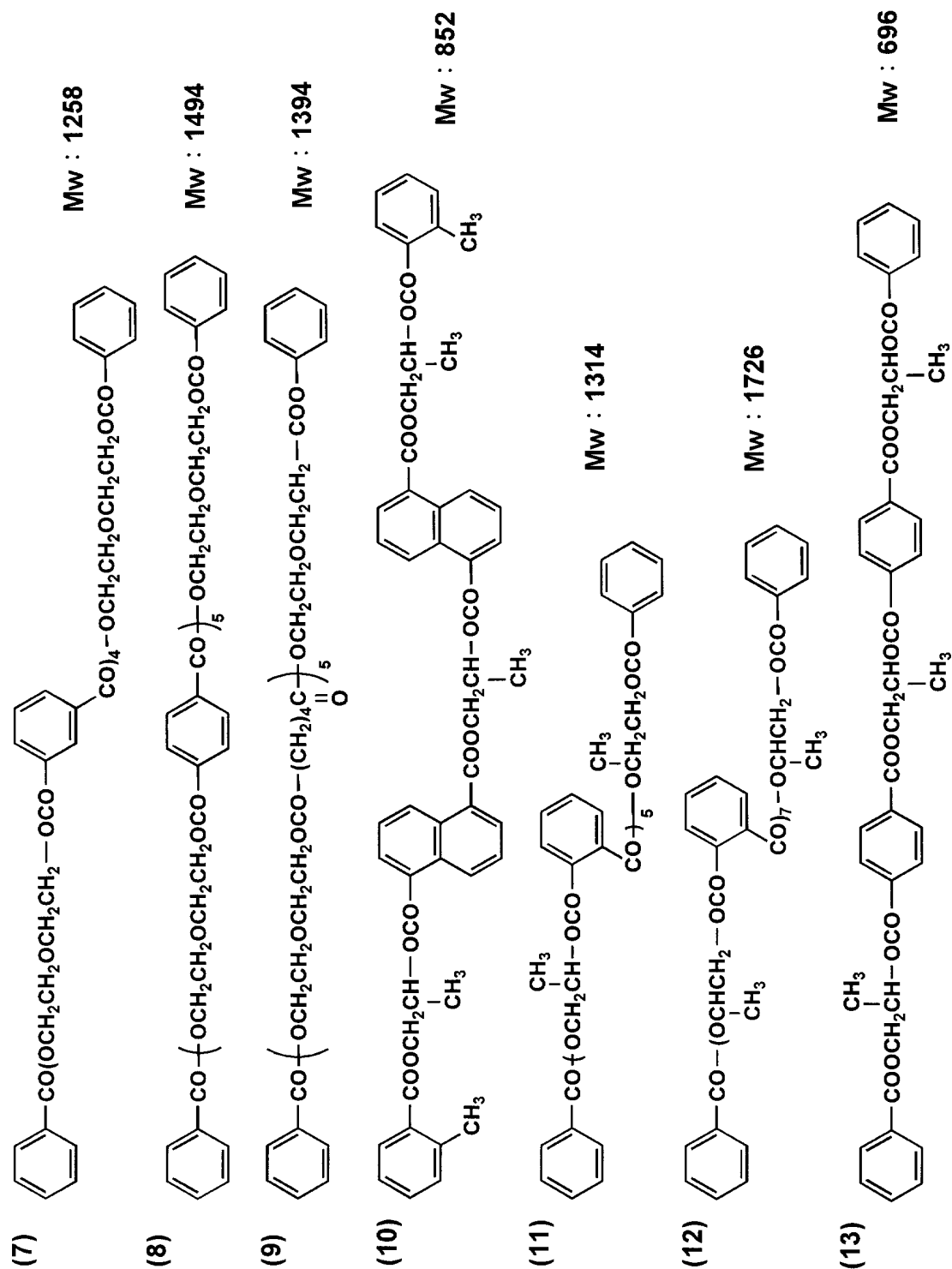
30

【化 5】



【 0 1 6 5 】

【化 6】



10

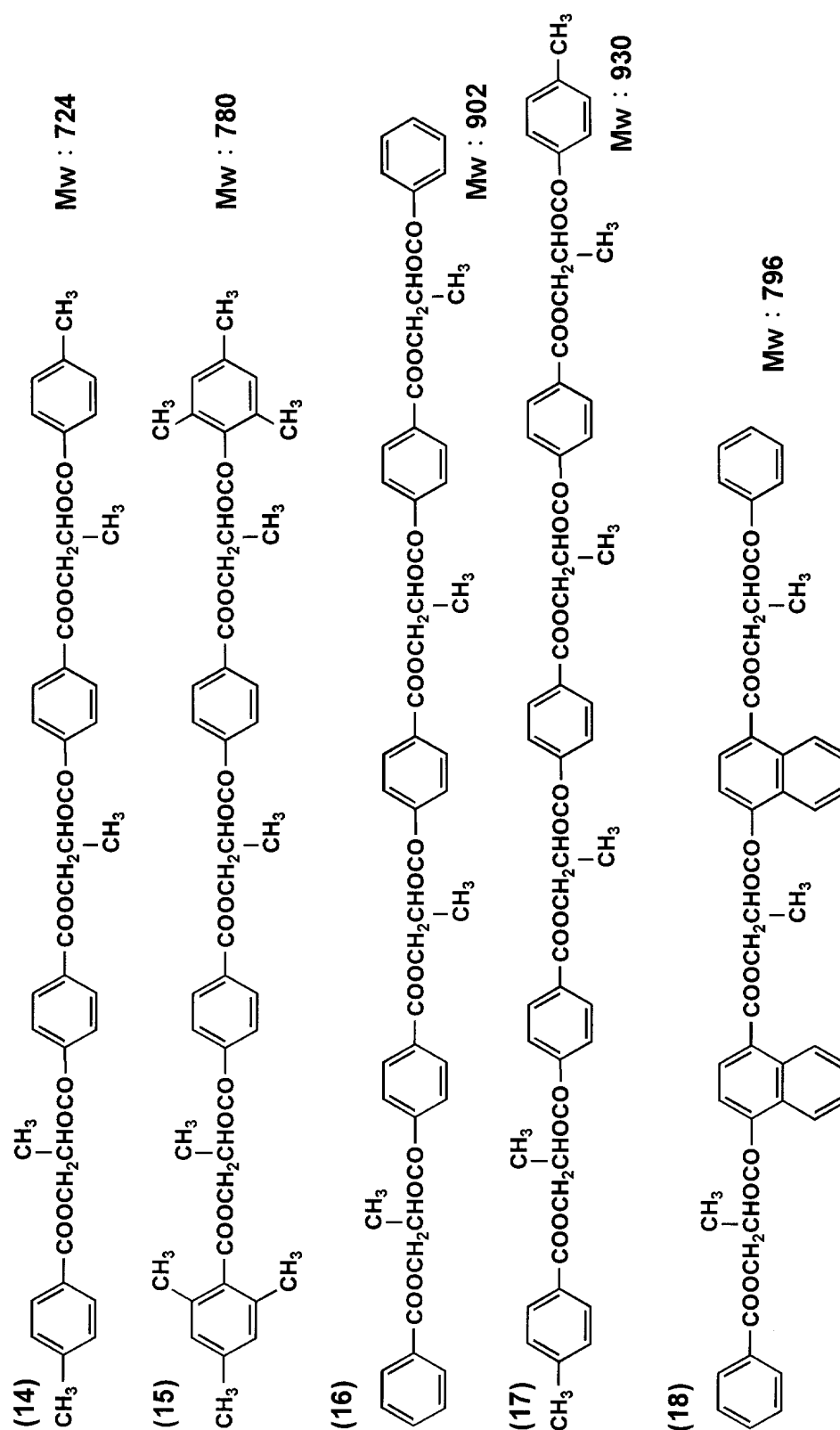
20

30

40

【 0 1 6 6 】

【化 7】



【 0 1 6 7 】

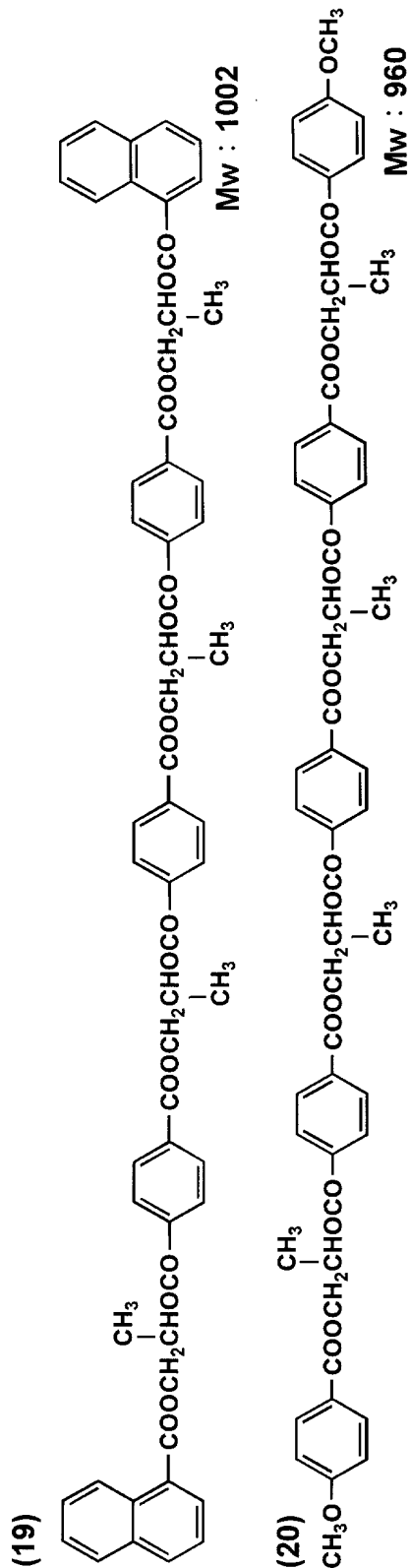
10

20

30

40

【化 8】



10

20

30

40

【0168】

本発明に係るセルロースエステルフィルムは、位相差値の変動を抑制して、表示品位を安定化する為に、本発明に係る糖エステル化合物を、セルロースエステルフィルムの0.5～30質量%含むことが好ましく、特に、5～30質量%含むことが好ましい。

【0169】

50

本発明に係る一般式（I）に示す芳香族基末端ポリエステル系化合物と糖エステル化合物の含有量は、質量比で99：1～1：99の範囲で選択することができ、両化合物の全体量は、セルロースエステルに対して、1～40質量％であることが好ましい。

【0170】

〈ヒドロキシ基末端ポリエステル〉

ヒドロキシ基末端ポリエステルは正の複屈折を有する化合物である。

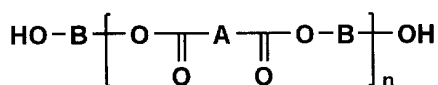
【0171】

本発明においては、正の複屈折を有するポリエステル化合物として、下記一般式（II）で表されるように化学構造式の末端部分にヒドロキシ基を有するポリエステル（「ヒドロキシ基末端ポリエステル」という。）も好ましい。

【0172】

【化9】

一般式(II)



【0173】

（式中、Bは炭素数が2～6の直鎖若しくは分岐のアルキレン、またはシクロアルキレン基を表し、Aは炭素数が6～14の芳香族環を、nは1以上の自然数を表す。）

上式で表される化合物は、芳香環を有するジカルボン酸（芳香族ジカルボン酸ともいう。）と、炭素数が2～6の直鎖若しくは分岐のアルキレンまたはシクロアルキレンジオールから得られ、両末端がモノカルボン酸で封止されていないことが特徴である。

【0174】

炭素数6～16の芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1，5-ナフタレンジカルボン酸、1，4-ナフタレンジカルボン酸、1，8-ナフタレンジカルボン酸、2，3-ナフタレンジカルボン酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸、2，8-ナフタレンジカルボン酸、2，2'-ビフェニルジカルボン酸、4，4'-ビフェニルジカルボン酸、等が挙げられる。その中でも好ましくは、2，6-ナフタレンジカルボン酸、4，4'-ビフェニルジカルボン酸である。

【0175】

炭素数が2～6の直鎖もしくは分岐のアルキレンもしくはシクロアルキレンジオールとしては、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、1，2-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、2-メチル-1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、1，4-シクロヘキサンジオール、1，4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。その中でも、好ましくはエタンジオール、1，2-プロパンジオール、1，3-プロパンジオール、1，3-ブタンジオールである。

【0176】

中でも、Aが置換基を有していてもよいナフタレン環もしくはビフェニル環であることが本発明の効果をj得る上で好ましい。ここで置換基とは、炭素数1以上6以下のアルキル基、アルケニル機、アルコキシ基である。

【0177】

本発明に係るヒドロキシ基末端ポリエステル化合物のヒドロキシ（水酸基）価（OH価）としては、100mg KOH/g以上500mg KOH/g以下であることが望ましく、170mg KOH/g～400mg KOH/gであることがさらに望ましい。ヒドロキ

10

20

30

40

50

シル（水酸基）価がこの範囲より大きくても小さくても、低アセチル置換度のセルロースアセテートとの相溶性が低下する。

【0178】

この範囲より大きい場合はヒドロキシ基末端ポリエステル化合物の疎水性が大きくなるため、この範囲より小さい場合はヒドロキシ基末端ポリエステル化合物同士の分子間相互作用（水素結合等）が強くなるため、フィルム中での析出が進行するためだと考えられる。

【0179】

またヒドロキシ（水酸基）価の測定は、日本工業規格 J I S K 1 5 5 7 - 1 : 2 0 0 7 に記載の無水酢酸法等を適用できる。

10

【0180】

本発明に係るポリエステル化合物の数平均分子量（Mn）は、下記式から計算することができる。

【0181】

$$Mn = (\text{分子中のヒドロキシ基（水酸基）の数}) \times 56110 / (\text{ヒドロキシ（水酸基）価})$$

$$= 2 \times 56110 / (\text{ヒドロキシ（水酸基）価})$$

本発明に係るヒドロキシ基末端ポリエステル化合物は、常法により上記ジカルボン酸とジオールとのポリエステル化反応またはエステル交換反応による熱溶融縮合法か、あるいはこれら酸の酸クロライドとグリコール類との界面縮合法のいずれかの方法によっても容易に合成できる。

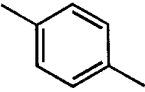
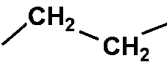
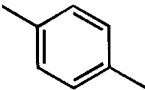
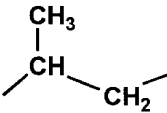
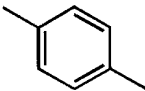
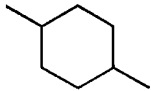
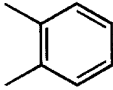
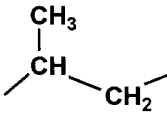
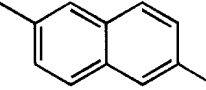
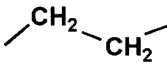
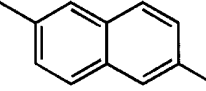
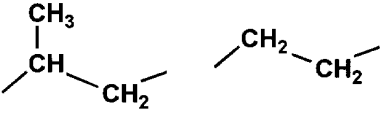
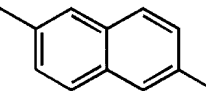
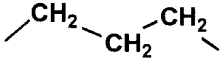
20

【0182】

以下に、本発明に係るヒドロキシ基末端ポリエステル化合物を例示する。

【0183】

【化 1 0】

	芳香族ジカルボン酸骨格(A)	ジオール骨格(B)
PES-1		
PES-2		
PES-3		
PES-4		
PES-5		
PES-6		
PES-7		$=75/+25$ 

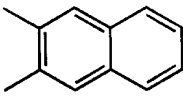
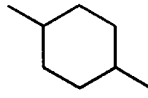
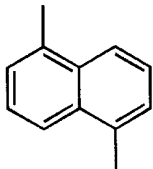
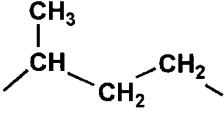
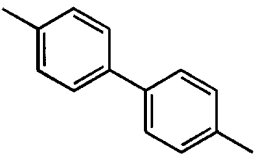
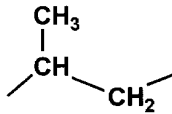
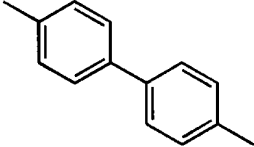
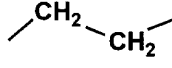
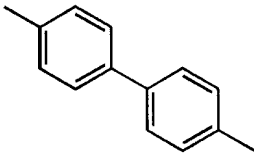
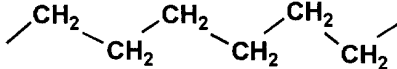
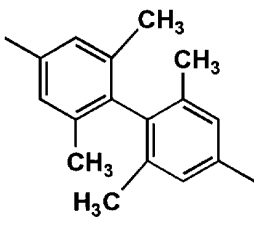
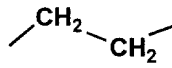
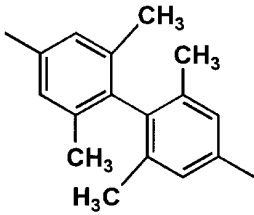
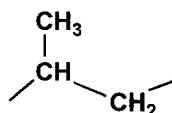
10

20

30

【 0 1 8 4】

【化 1 1】

	芳香族ジカルボン酸骨格(A)	ジオール骨格(B)	
PES-8			
PES-9			10
PES-10			
PES-11			20
PES-12			
PES-13			30
PES-14			40

【0185】

一般式 (II) で表される化合物は、セルロースアセテート樹脂に対し、1 質量% 以上 5 質量% 未満添加することが好ましい。

【0186】

(その他添加剤)

本発明に係る熱可塑性樹脂基材には、目的に応じて種々の化合物等を添加剤として含有させることができる。例えば、位相差 (リターデーション) 上昇剤、可塑剤、酸化防止剤、酸捕捉剤、光安定剤、紫外線吸収剤、光学異方性制御剤、マット剤、帯電防止剤、剥離

剤、等を含むことができる。

【0187】

位相差（リターデーション）上昇剤は、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物が好ましい。芳香族化合物は、樹脂の100質量部に対して、0.01乃至20質量部の範囲で使用することが好ましい。そして、0.05乃至15質量部の範囲で使用することが好ましく、0.1乃至10質量部の範囲で使用することがさらに好ましい。二種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。芳香族炭化水素環は、6員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環及び1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。これらについては、特開2004-109410号、特開2003-344655号、特開2000-275434号、特開2000-111914号、特開平12-275434号公報等に詳細が記載されている。

10

【0188】

（マット剤）

本発明に係る熱可塑性樹脂基材には、作製されたフィルムがハンドリングされる際に、傷が付いたり、搬送性が悪化したりすることを防止するために、マット剤として、微粒子を添加することも好ましい。

20

【0189】

微粒子としては、無機化合物の例として、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等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

【0190】

微粒子の一次粒子の平均粒径は5～400nmが好ましく、更に好ましいのは10～300nmである。これらは主に粒径0.05～0.3μmの2次凝集体として含有されていてもよく、平均粒径80～400nmの粒子であれば凝集せずに一次粒子として含まれていることも好ましい。フィルム中のこれらの微粒子の含有量は0.01～1質量%であることが好ましく、特に0.05～0.5質量%が好ましい。共流延法による多層構成の位相差フィルム（光学フィルム）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。

【0191】

二酸化珪素の微粒子は、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

40

【0192】

酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976及びR811（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

【0193】

樹脂の例として、シリコーン樹脂、フッ素樹脂及びアクリル樹脂を挙げることができる。シリコーン樹脂が好ましく、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（以上東芝シリコーン（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

50

【0194】

これらの中でもアエロジル200V、アエロジルR972Vが位相差フィルム（光学フィルム）のヘイズを低く保ちながら、摩擦係数を下げる効果が大きいため特に好ましく用いられる。本発明に係る位相差フィルム（光学フィルム）においては、少なくとも一方の面の動摩擦係数が0.2～1.0であることが好ましい。

【0195】

（位相差フィルムの製造方法）

本発明に係る樹脂フィルム基材をフィルムとして製造する方法としては、通常のインフレーション法、T-ダイ法、カレンダー法、切削法、流延法、エマルジョン法、ホットプレス法等の製造法が使用できるが、着色抑制、異物欠点の抑制、ダイライン等の光学欠点の抑制等の観点から流延法による溶液流延法、及び熔融流延法が好ましい。

10

【0196】

以下、本発明に係る位相差フィルムを作製する場合の製造方法について詳述する。

【0197】

〔溶液流延法による位相差フィルムの製造方法〕

（有機溶媒）

本発明に係る位相差フィルム（光学フィルム）を溶液流延法で製造する場合、ドープを形成するのに有用な有機溶媒は、セルロースエステル樹脂等の熱可塑性樹脂を溶解するものであれば制限なく用いることができる。

【0198】

例えば、塩素系有機溶媒としては、塩化メチレン、非塩素系有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-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、乳酸エチル、乳酸、ジアセトンアルコール等を挙げることができ、塩化メチレン、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン、乳酸エチル等を好ましく使用し得る。

20

【0199】

ドープには、上記有機溶媒の他に、1～40質量%の炭素原子数1～4の直鎖または分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有させてもよい。ドープ中のアルコールの比率が高くなるとウェブがゲル化し、金属支持体からの剥離が容易になり、また、アルコールの割合が少ない時は非塩素系有機溶媒系での熱可塑性樹脂の溶解を促進する役割もある。

30

【0200】

特に、メチレンクロライド、及び炭素数1～4の直鎖または分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有する溶媒に、熱可塑性樹脂は、少なくとも計10～45質量%溶解させたドープ組成物であることが好ましい。

【0201】

炭素原子数1～4の直鎖または分岐鎖状の脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i s o-プロパノール、n-ブタノール、s e c-ブタノール、t e r t-ブタノールを挙げることができる。これらの内ドープの安定性、沸点も比較的 low、乾燥性もよいこと等からエタノールが好ましい。

40

【0202】

以下、本発明に係る位相差フィルム（光学フィルム）（以下、単に「フィルム」ともいう。）の好ましい製膜方法について説明する。

【0203】

1) 溶解工程

熱可塑性樹脂に対する良溶媒を主とする有機溶媒に、溶解釜中で熱可塑性樹脂、その他の添加剤を攪拌しながら溶解しドープを形成する工程である。

50

【0204】

熱可塑性樹脂の溶解には、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号公報、特開平9-95557号公報、または特開平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を用いることができるが、特に主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法が好ましい。

【0205】

返材とは、フィルムを細かく粉碎した物で、フィルムを製膜するときが発生する、フィルムの両サイド部分を切り落とした物や、擦り傷等でスベックアウトしたフィルム原反のことをいい、これも再使用される。

10

【0206】

2) 流延工程

ドープを、送液ポンプ（例えば、加圧型定量ギヤポンプ）を通して加圧ダイに送液し、無限に移送する無端の金属ベルト、例えばステンレスベルト、あるいは回転する金属ドラム等の金属支持体上の流延位置に、加圧ダイスリットからドープを流延する工程である。

【0207】

ダイの口金部分のスリット形状を調整でき、膜厚を均一にし易い加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイやTダイ等があり、いずれも好ましく用いられる。金属支持体の表面は鏡面となっている。製膜速度を上げるために加圧ダイを金属支持体上に二基以上設け、ドープ量を分割して重層してもよい。あるいは複数のドープを同時に流延する共流延法によって積層構造のフィルムを得ることも好ましい。

20

【0208】

3) 溶媒蒸発工程

ウェブ（流延用支持体上にドープを流延し、形成されたドープ膜をウェブと呼ぶ）を流延用支持体上で加熱し、溶媒を蒸発させる工程である。

【0209】

溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法及び／または支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱方法の乾燥効率が良く好ましい。また、それらを組み合わせる方法も好ましく用いられる。流延後の支持体上のウェブを40～100℃の雰囲気下、支持体上で乾燥させることが好ましい。40～100℃の雰囲気下に維持するには、この温度の温風をウェブ上面に当てるか赤外線等の手段により加熱することが好ましい。

30

【0210】

面品質、透湿性、剥離性の観点から、30～120秒以内に該ウェブを支持体から剥離することが好ましい。

【0211】

4) 剥離工程

金属支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置で剥離する工程である。剥離されたウェブは次工程に送られる。

【0212】

金属支持体上の剥離位置における温度は好ましくは10～40℃であり、さらに好ましくは11～30℃である。

40

【0213】

なお、剥離する時点での金属支持体上でのウェブの剥離時残留溶媒量は、乾燥の条件の強弱、金属支持体の長さ等により50～120質量%の範囲で剥離することが好ましいが、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ね、剥離張力によるツレや縦スジが発生し易いため、経済速度と品質との兼ね合いで剥離時の残留溶媒量が決められる。

【0214】

ウェブの残留溶媒量は下記式で定義される。

50

【0215】

残留溶媒量(%) = (ウェブの加熱処理前質量 - ウェブの加熱処理後質量) / (ウェブの加熱処理後質量) × 100

なお、残留溶媒量を測定する際の加熱処理とは、115℃で1時間の加熱処理を行うことを表す。

【0216】

金属支持体とフィルムを剥離する際の剥離張力は、通常、196～245 N/mであるが、剥離の際に皺が入り易い場合、190 N/m以下の張力で剥離することが好ましく、さらには、剥離できる最低張力～166.6 N/m、次いで、最低張力～137.2 N/mで剥離することが好ましいが、特に好ましくは最低張力～100 N/mで剥離すること

10

【0217】

本発明においては、当該金属支持体上の剥離位置における温度を-50～40℃とするのが好ましく、10～40℃がより好ましく、15～30℃とするのが最も好ましい。

【0218】

5) 乾燥及び延伸工程

剥離後、ウェブを乾燥装置内に複数配置したロールに交互に通して搬送する乾燥装置、及び／またはクリップでウェブの両端をクリップして搬送するテンター延伸装置を用いて、ウェブを乾燥する。

【0219】

20

乾燥手段はウェブの両面に熱風を吹かせるのが一般的であるが、風の代わりにマイクロウェーブを当てて加熱する手段もある。余り急激な乾燥はでき上がりのフィルムの平面性を損ね易い。高温による乾燥は残留溶媒が8質量%以下くらいから行うのがよい。全体を通し、乾燥は概ね40～250℃で行われる。特に40～160℃で乾燥させることが好ましい。

【0220】

テンター延伸装置を用いる場合は、テンターの左右把持手段によってフィルムの把持長(把持開始から把持終了までの距離)を左右で独立に制御できる装置を用いることが好ましい。また、テンター工程において、平面性を改善するため意図的に異なる温度を持つ区画を作ることも好ましい。

30

【0221】

また、異なる温度区画の間にそれぞれの区画が干渉を起こさないように、ニュートラルゾーンを設けることも好ましい。

【0222】

なお、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も好ましい。また、二軸延伸を行う場合には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。

【0223】

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。即ち、例えば、次のような延伸ステップも可能である。

40

【0224】

- ・流延方向に延伸－幅手方向に延伸－流延方向に延伸－流延方向に延伸
- ・幅手方向に延伸－幅手方向に延伸－流延方向に延伸－流延方向に延伸

また、同時二軸延伸には、一方向に延伸し、もう一方を、張力を緩和して収縮させる場合も含まれる。同時二軸延伸の好ましい延伸倍率は幅手方向、長手方向ともに×1.01倍～×1.5倍の範囲でとることができる。

【0225】

テンターを行う場合のウェブの残留溶媒量は、テンター開始時に20～100質量%であるのが好ましく、かつウェブの残留溶媒量が10質量%以下になる迄テンターを掛けな

50

から乾燥を行うことが好ましく、さらに好ましくは5質量%以下である。

【0226】

テンターを行う場合の乾燥温度は、30～160℃が好ましく、50～150℃がさらに好ましく、70～140℃が最も好ましい。

【0227】

テンター工程において、雰囲気幅手方向の温度分布が少ないことが、フィルムの均一性を高める観点から好ましく、テンター工程での幅手方向の温度分布は、±5℃以内が好ましく、±2℃以内がより好ましく、±1℃以内が最も好ましい。

【0228】

6) 巻き取り工程

10

ウェブ中の残留溶媒量が2質量%以下となつてからフィルムとして巻き取り機により巻き取る工程であり、残留溶媒量を0.4質量%以下にすることにより寸法安定性の良好なフィルムを得ることができる。特に0.00～0.10質量%で巻き取ることが好ましい。

【0229】

巻き取り方法は、一般に使用されているものを用いればよく、定トルク法、定テンション法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法等があり、それらを使いわければよい。

【0230】

本発明に係るフィルムは、長尺フィルムであることが好ましく、具体的には、100m～10000m程度のものを示し、通常、ロール状で提供される形態のものである。また、フィルムの幅は1.3～4mであることが好ましく、1.4～2.5mであることがより好ましい。

20

【0231】

本発明に係るフィルムの膜厚に特に制限はないが、20～200μmであることが好ましい。

【0232】

〔溶融流延製膜法による位相差フィルムの製造方法〕

本発明に係る樹脂フィルム基材を、位相差フィルムとして、溶融流延製膜法により製造する場合の方法について説明する。

30

【0233】

〈溶融ペレット製造工程〉

溶融押出に用いる熱可塑性樹脂フィルムを構成する組成物は、通常あらかじめ混練してペレット化しておくことが好ましい。

【0234】

ペレット化は、公知の方法でよく、例えば、乾燥した熱可塑性樹脂と目的に応じて添加剤をフィーダーで押出機に供給し一軸や二軸の押出機を用いて混練し、ダイからストランド状に押し出し、水冷または空冷し、カッティングすることでできる。

【0235】

原材料は、押出する前に乾燥しておくことが原材料の分解を防止する上で重要である。特にセルロースエステルは吸湿しやすいので、除湿熱風乾燥機や真空乾燥機で70～140℃で3時間以上乾燥し、水分率を200ppm以下、さらに100ppm以下にしておくことが好ましい。

40

【0236】

添加剤は、押出機に供給押出機合しておいてもよいし、それぞれ個別のフィーダーで供給してもよい。酸化防止剤等少量の添加剤は、均一に混合するため、事前に混合しておくことが好ましい。

【0237】

酸化防止剤の混合は、固体同士で混合してもよいし、必要により、酸化防止剤を溶剤に溶解しておき、熱可塑性樹脂に含浸させて混合してもよく、あるいは噴霧して混合しても

50

よい。

【0238】

真空ナウターミキサー等が乾燥と混合を同時にできるので好ましい。また、フィーダー部やダイからの出口等空気と触れる場合は、除湿空気や除湿した N_2 ガス等の雰囲気下にすることが好ましい。

【0239】

押出機は、せん断力を抑え、樹脂が劣化（分子量低下、着色、ゲル生成等）しないようにペレット化可能でなるべく低温で加工することが好ましい。例えば、二軸押出機の場合、深溝タイプのスクリュウを用いて、同方向に回転させることが好ましい。混練の均一性から、噛み合いタイプが好ましい。

10

【0240】

以上のようにして得られたペレットを用いてフィルム製膜を行う。ペレット化せず、原材料の粉末をそのままフィーダーで押出機に供給し、そのままフィルム製膜することも可能である。

【0241】

〈溶融混合物をダイから冷却ロールへ押し出す工程〉

まず、作製したペレットを一軸や二軸タイプの押出機を用いて、押し出す際の溶融温度 T_m を $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 程度とし、リーフディスクタイプのフィルター等でろ過し異物を除去した後、 T ダイからフィルム状に共押し出し、冷却ロール上で固化し、弾性タッチロールと押圧しながら流延する。

20

【0242】

供給ホッパーから押出機へ導入する際は真空下または減圧下や不活性ガス雰囲気下にして酸化分解等を防止することが好ましい。なお、 T_m は、押出機のダイ出口部分の温度である。

【0243】

ダイに傷や可塑剤の凝結物等の異物が付着するとスジ状の欠陥が発生する場合がある。このような欠陥のことをダイラインとも呼ぶが、ダイライン等の表面の欠陥を小さくするためには、押出機からダイまでの配管には樹脂の滞留部が極力少なくなるような構造にすることが好ましい。ダイの内部やリップにキズ等が極力無いものを用いることが好ましい。

30

【0244】

押出機やダイ等の溶融樹脂と接触する内面は、表面粗さを小さくしたり、表面エネルギーの低い材質を用いる等して、溶融樹脂が付着し難い表面加工が施されていることが好ましい。具体的には、ハードクロムメッキやセラミック溶射したものを表面粗さ 0.2S 以下となるように研磨したものが挙げられる。

【0245】

本発明において冷却ロールには特に制限はないが、高剛性の金属ロールで内部に温度制御可能な熱媒体または冷媒体が流れるような構造を備えるロールであり、大きさは限定されないが、溶融押し出されたフィルムを冷却するのに十分な大きさであればよく、通常冷却ロールの直径は 100mm から 1m 程度である。

40

【0246】

冷却ロールの表面材質は、炭素鋼、ステンレス、アルミニウム、チタン等が挙げられる。さらに表面の硬度を上げたり、樹脂との剥離性を改良するため、ハードクロムメッキや、ニッケルメッキ、非晶質クロムメッキ等や、セラミック溶射等の表面処理を施すことが好ましい。

【0247】

冷却ロール表面の表面粗さは、 R_a で $0.1\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、さらに $0.05\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。ロール表面が平滑であるほど、得られるフィルムの表面も平滑にできるのである。もちろん表面加工した表面はさらに研磨し上述した表面粗さとすることが好ましい。

50

【0248】

本発明において、弾性タッチロールとしては、特開平03-124425号、特開平08-224772号、特開平07-100960号、特開平10-272676号、WO97/028950、特開平11-235747号、特開2002-36332号、特開2005-172940号や特開2005-280217号公報に記載されているような表面が薄膜金属スリーブ被覆シリコンゴムロールを使用することができる。

【0249】

冷却ロールからフィルムを剥離する際は、張力を制御してフィルムの変形を防止することが好ましい。

【0250】

10

〈延伸工程〉

本発明では、上記のようにして得られたフィルムは冷却ロールに接する工程を通過後、さらに少なくとも1方向に1.01～3.0倍延伸することもできる。

【0251】

好ましくは縦（フィルム搬送方向）、横（巾方向）両方向にそれぞれ1.1～2.0倍延伸することが好ましい。

【0252】

延伸する方法は、公知のロール延伸機やテンター等を好ましく用いることができる。特に位相差フィルム（光学フィルム）が、偏光子保護フィルムを兼ねる場合は、延伸方向を巾方向とすることで、偏光フィルムとの積層がロール形態で、できるので好ましい。

20

【0253】

巾方向に延伸することで位相差フィルム（光学フィルム）の遅相軸は巾方向になる。

【0254】

通常、延伸倍率は1.1～3.0倍、好ましくは1.2～2倍であり、延伸温度は、通常、フィルムを構成する樹脂のT_g～T_g+50℃の温度範囲で行われる。

【0255】

延伸は、長手方向もしくは幅手方向で制御された均一な温度分布下で行うことが好ましい。好ましくは±2℃以内、さらに好ましくは±1℃以内、特に好ましくは±0.5℃以内である。

【0256】

30

上記の方法で作製したフィルム状樹脂フィルムを位相差フィルムとして用いる場合、当該位相差フィルム（光学フィルム）の位相差（リターデーション）調整や寸法変化率を小さくする目的で、フィルムを長手方向や幅手方向に収縮させてもよい。

【0257】

長手方向に収縮するには、例えば、巾延伸を一時クリップアウトさせて長手方向に弛緩させる、または横延伸機の隣り合うクリップの間隔を徐々に狭くすることによりフィルムを収縮させるという方法がある。

【0258】

遅相軸方向の均一性も重要であり、フィルム巾方向に対して、角度が-5～+5°であることが好ましく、さらに-1～+1°の範囲にあることが好ましく、特に-0.5～+0.5°の範囲にあることが好ましく、特に-0.1～+0.1°の範囲にあることが好ましい。これらのばらつきは延伸条件を最適化することで達成できる。

40

【0259】

本発明に係る位相差フィルムは、長尺フィルムであることが好ましく、具体的には、100m～10000m程度のものを示し、通常、ロール状で提供される形態のものである。また、フィルムの幅は1.3～4mであることが好ましく、1.4～2.5mであることがより好ましい。

【0260】

本発明に係る位相差フィルムの膜厚に特に制限はなく、目的に応じて変化させることが好ましい。例えば、偏光子保護フィルムに使用する場合は、20～200μmであること

50

が好ましい。

【0261】

〔共流延、ダブルキャスト法による位相差フィルムの製造方法〕

本発明では得られたポリマー溶液を、支持体としての平滑なバンド上或いはドラム上に前記2種以上の複数のポリマー溶液を流延して製膜することが出来る。本発明のフィルムの製造方法としては、上記以外に特に制限はなく公知の共流延方法を用いることができる。例えば、金属支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からポリマーを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよく、例えば特開昭61-158414号、特開平1-122419号、特開平11-198285号の各公報等に記載の方法が適応できる。また、2つの流延口からポリマー溶液を流延することによってフィルム化することも可能で、例えば特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、特開平6-134933号の各公報に記載の方法で実施できる。また、特開昭56-162617号公報に記載の高粘度セルロースアシレート溶液の流れを低粘度のセルロースアシレート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアシレート溶液を同時に押出すセルロースアシレート積層フィルム流延方法でもよい。さらに、特開昭61-94724号、特開昭61-94725号の各公報に記載の外側の溶液が内側の溶液よりも貧溶媒であるアルコール成分を多く含有させることも好ましい態様である。

10

【0262】

あるいは、2個の流延口を用いて、第一の流延口により金属支持体に成型したフィルムを剥離し、金属支持体面に接していた側に第二の流延を行なうことでより、フィルムを作製することでもよく、例えば特公昭44-20235号公報に記載されている方法である。流延するポリマー溶液は同一の溶液でもよいし、異なるポリマー溶液でもよく特に限定されない。複数のポリマー層に機能を持たせるために、その機能に応じたポリマー溶液を、それぞれの流延口から押出せばよい。さらに、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV吸収層、偏光層等）を同時に流延することも実施しうる。また、製膜が同時または逐次での多層流延製膜であることも好ましい。

20

【0263】

また、上記以外に2種以上のポリマーフィルムを、粘着剤を介して貼り合わせる方法でも好ましく作製することができる。

30

【0264】

共流延の場合、内側と外側の厚さは特に限定されないが、好ましくは外側が全膜厚の1～50%であることが好ましく、より好ましくは2～30%の厚さである。ここで、3層以上の共流延の場合は金属支持体に接した層と空気側に接した層のトータル膜厚を外側の厚さと定義する。

【0265】

共流延の場合、前述の負の複屈折を有する化合物、正の複屈折を有する化合物、可塑剤、紫外線吸収剤、マット剤等の添加材濃度が異なるポリマー溶液を共流延して、例えばスキン層／コア層／スキン層といった構成の積層フィルムを作ることが出来る。負の複屈折を有する化合物および正の複屈折を有する化合物の添加の態様については、前述のとおりである。その他の添加剤については、例えばマット剤は、スキン層よりもコア層に多く入れることができ、コア層のみに入れることもできる。可塑剤、紫外線吸収剤はスキン層よりもコア層に多く入れることができ、コア層のみにいれてもよい。また、コア層とスキン層で可塑剤、紫外線吸収剤の種類を変更することもでき、例えばスキン層に低揮発性の可塑剤及び／または紫外線吸収剤を含ませ、コア層に可塑性に優れた可塑剤、或いは紫外線吸収性に優れた紫外線吸収剤を添加することもできる。また、剥離剤を金属支持体側のスキン層のみ含有させることも好ましい態様である。また、冷却ドラム法で金属支持体を冷却して溶液をゲル化させるために、スキン層に貧溶媒であるアルコールをコア層より多く添加することも好ましい。スキン層とコア層のTgが異なっても良く、スキン層のTgよりコア層のTgが低いことが好ましい。また、流延時のセルロースアシレートを含む

40

50

溶液の粘度もスキン層とコア層で異なっているとしても良く、スキン層の粘度がコア層の粘度よりも小さいことが好ましいが、コア層の粘度がスキン層の粘度より小さくてもよい。

【0266】

(偏光板)

本発明に係る位相差フィルムを偏光子保護フィルムとしても用いる場合、偏光板は一般的な方法で作製することができる。本発明に係る位相差フィルムの裏面側に粘着層を設け、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、貼り合わせることが好ましい。

【0267】

もう一方の面には本発明に係る位相差フィルムを用いても、別の偏光子保護フィルムを用いてもよい。例えば、市販のセルロースエステルフィルム（例えば、コニカミノルタタック KC8UX、KC4UX、KC5UX、KC8UY、KC4UY、KC12UR、KC8UCR-3、KC8UCR-4、KC8UCR-5、KC8UE、KC4UE、KC4FR-3、KC4FR-4、KC4HR-1、KC8UY-HA、KC8UX-RHA、以上コニカミノルタオプト（株）製）等が好ましく用いられる。

【0268】

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。

【0269】

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。

【0270】

上記粘着層に用いられる粘着剤としては、粘着層の少なくとも一部分において25℃での貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-9}$ Paの範囲である粘着剤が用いられていることが好ましく、粘着剤を塗布し、貼り合わせた後に種々の化学反応により高分子量体または架橋構造を形成する硬化型粘着剤が好適に用いられる。

【0271】

具体例としては、例えば、ウレタン系粘着剤、エポキシ系粘着剤、水性高分子ーイソシアネート系粘着剤、熱硬化型アクリル粘着剤等の硬化型粘着剤、湿気硬化ウレタン粘着剤、ポリエーテルメタクリレート型、エステル系メタクリレート型、酸化型ポリエーテルメタクリレート等の嫌気性粘着剤、シアノアクリレート系の瞬間粘着剤、アクリレートとペルオキシド系の二液型瞬間粘着剤等が挙げられる。

【0272】

上記粘着剤としては一液型であっても良いし、使用前に二液以上を混合して使用する型であっても良い。

【0273】

また、上記粘着剤は有機溶剤を媒体とする溶剤系であってもよいし、水を主成分とする媒体であるエマルジョン型、コロイド分散液型、水溶液型等の水系であってもよいし、無溶剤型であってもよい。上記粘着剤液の濃度は、粘着後の膜厚、塗布方法、塗布条件等により適宜決定されれば良く、通常は0.1～50質量%である。

【0274】

(VA型液晶表示装置)

本発明のVA型液晶表示装置は、バックライトと、液晶が二枚の透明基板で挟持されている構成のVA型液晶層と、当該VA型液晶層の表示面側及びバックライト側に一枚ずつ偏光板を有する。当該偏光板は、ポリビニルアルコールを用いた偏光子を挟持する二枚の位相差フィルムを有しており、当該偏光板の液晶層側の位相差フィルムの面内遅相軸が当該偏光子の吸収軸と直交している。

【0275】

〈V A型液晶層〉

本発明のV A型液晶表示装置は、V A型液晶層を有することを特徴とするが、本発明に係る液晶層としては、従来公知の種々の液晶層を用いることができる。

【0276】

ただし、本発明においては、誘電率異方性が正の液晶が二枚の透明基板で挟持されている構成のV A型液晶層を用いることを特徴とする。また、前記透明基板の一方は、薄膜トランジスタ(T F T)とカラーフィルタを有していることを特徴とする。この点については、特開2009-301010号公報に記載の液晶表示装置の構成、特に[0094]～[0107]に記載の構成が参考となる。なお、透明基板としては、従来公知の透明なガラスまたは樹脂を用いることができる。

10

【0277】

このようなガラス基板間に正の誘電率異方性を有するネマチック液晶を封入することで液晶層を形成する。正の誘電率異方性を有するネマチック液晶としては、T N型、I P S型液晶表示装置に使用されているような公知のものを用いることができる。

【0278】

本発明において、液晶層は、一例として上下基板間に、誘電異方性が正で、 $\Delta n = 0.0815$ 、 $\Delta \varepsilon = 4.5$ 程度のネマチック液晶材料等を用いることができる。

【0279】

液晶層の厚さdについては特に制限されないが、前記範囲の特性の液晶を用いる場合、例えば3.5 μm 程度に設定することができる。

20

【0280】

なお、垂直配向型(V A型)液晶表示装置では、T Nモードの液晶表示装置で一般的に使われているカイラル材の添加は、動的応答特性を劣化させるため用いることは少ないが、配向不良を低減するために添加されることもある。

【0281】

また、マルチドメイン構造とする場合には、各ドメイン間の境界領域の液晶分子の配向を調整するのに有利である。

【0282】

なお、「マルチドメイン構造」とは、液晶表示装置の一画素を複数の領域に分割した構造をいう。例えば、垂直配向型(V A型)液晶表示装置において、白表示時には液晶分子が傾斜しているので、傾斜方向とその逆方向では、斜めから観察した時の液晶分子の複屈折の大きさが異なり、輝度や色調に差が生じるが、マルチドメイン構造にすると、輝度や色調の視野角特性が改善されるので好ましい。

30

【0283】

具体的には、画素のそれぞれを液晶分子の初期配向状態が互いに異なる2以上の領域で構成して平均化することで、視野角に依存した輝度や色調の偏りを低減することができる。また、それぞれの画素を、電圧印加状態において液晶分子の配向方向が連続的に変化する互いに異なる2以上の領域から構成しても同様の効果が得られる。

【0284】

全方向で均等な視野角を得るにはこの分割数を多くすればよいが、4分割あるいは8分割以上とすることで、ほぼ均等な視野角が得られる。特に8分割時は偏光板吸収軸を任意の角度に設定できるので好ましい。

40

【0285】

〈カラーフィルタ〉

本発明のV A型液晶表示装置は、カラーフィルタ・オン・アレイ(C O A)方式を採用したV A型液晶層を用いるものである。

【0286】

C O A方式は、例えば、特開平10-206888号公報等に記載されているように、カラーフィルタが液晶層の駆動側基板に直接形成されたカラーフィルタ一体型駆動基板と

50

、対向電極（導電層）を備える対向基板とをスペーサを介在させて対向配置し、その間隙部に液晶材料を封入して構成されるものであり、カラーフィルタを反射電極の上に形成し、高精細時に貼り合わせマージンを広くして歩留まりや開口率を向上させることができる。

【0287】

（液晶表示装置の製造方法）

本発明に係る位相差フィルムは、ロールtoパネル製法で製造される液晶表示装置に特により好ましく用いられる。

【0288】

なお、本願において、「ロールtoパネル製法」とは、ロール状の長尺偏光板を液晶層の縦と横の両方のサイズにあらかじめカットすることなく、液晶層の縦の幅と液晶層の横の幅に相当する長尺ロールから直接偏光板を繰り出し、液晶層に貼合したのち、レーザーカッター等で液晶層サイズにカットする製法である（図2参照）。この場合、液晶層に偏光板を貼合する際に貼合ロールが押しあてられるが、長尺偏光板であるため、一般的には、貼合時に無理な力がかかりやすく偏光板にムラが生じやすいが、本発明に係る前記条件を満たす位相差フィルムを用いた場合には、ムラは生じ難く、光学的性能のロット間ばらつきは無視できる程度である。

【実施例】

【0289】

以下、本発明について実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0290】

実施例

《位相差フィルムの作製》

（位相差フィルム1の作製）

以下に示すセルロースエステルドープを用い、溶液製膜法によりフィルムを作製した。

【0291】

（Re制御層用ドープ1の調製）

メチレンクロライド 340質量部

エタノール 64質量部

セルロースアセテート（アセチル基置換度2.45） 100質量部

Re上昇剤A（正） 4質量部

ポリエステル系化合物B（正） 20質量部

Re制御層用ドープ1は、正の複屈折を有する化合物を含有し、Rtが正の層（Re制御層）を形成する。

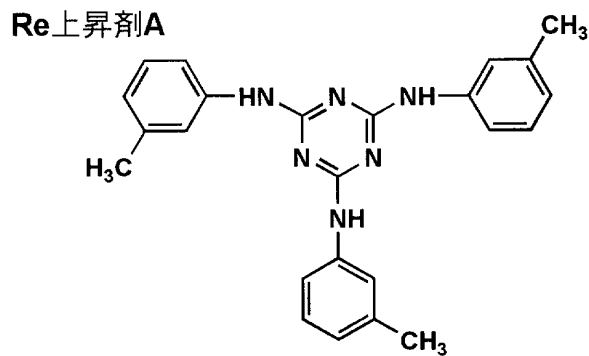
【0292】

10

20

30

【化 1 2】



10

【0 2 9 3】

〈ポリエステル系化合物 B〉

コハク酸／アジピン酸／エチレングリコール共重合体、共重合比 3 : 2 : 5、分子量 1000。

20

【0 2 9 4】

(DSP制御層用ドープ2の調製)

メチレンクロライド	340質量部
エタノール	64質量部
セルロースアセテート (アセチル基置換度 2.88)	100質量部
ポリマー Y1 (負)	12質量部
芳香族末端ポリエステル系化合物 (5)	5質量部
微粒子添加液 1	1質量部

DSP制御層用ドープ2は、Rtが負の層 (DSP制御層、波長分散制御層) を形成する。

30

【0 2 9 5】

〈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 Y a として、下記メチルアクリレート、若しくはメタクリル酸メチルを投入し、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。

【0 2 9 6】

メチルアクリレートまたはメタクリル酸メチル	100質量部
チオグリセロール	5質量部

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 Y1、Y2を得た。

40

【0 2 9 7】

Y1、Y2は以下の通りである。

【0 2 9 8】

ポリマー Y1 モノマー Y a = メチルアクリレート、重量平均分子量 = 1000

ポリマー Y2 モノマー Y a = メタクリル酸メチル、重量平均分子量 : 1200

〈微粒子添加液 1 の調製〉

メチレンクロライド	99質量部
-----------	-------

50

微粒子分散液 1

5 質量部

以下に示す微粒子分散液 1 をディゾルバーで 50 分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。その後、メチレンクロライドを入れた溶解タンクに十分攪拌しながらゆっくりと添加した。更に、二次粒子の粒径が所定の大きさとなるようにアトライターにて分散を行った。これを日本精線（株）製のファインメット NF で濾過し、微粒子添加液 1 を調製した。

【0299】

〈微粒子分散液 1〉

微粒子（アエロジル R972V 日本アエロジル（株）製）

11 質量部

エタノール

89 質量部

10

上記の組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して各成分を溶解した後、平均孔径 $3.4\ \mu\text{m}$ のろ紙及び平均孔径 $10\ \mu\text{m}$ の焼結金属フィルタでろ過し、セルロースエステルドープ 1、2 を調製した。ドープをバンド流延機にて共流延した。ドープを流延する際には、走行する流延バンドの上に流延ダイから上記 2 種類のドープを、DSP 制御層 / Re 制御層 / DSP 制御層の 3 層構成になるように共流延した。ここで、各ドープの流延量を調整することによりコア層を最も厚くし、結果的に延伸後のフィルムの膜厚が下記表 1 の値となるように同時多層流延を行い、同時多層流延を行い、流延膜を形成した。残留溶剤量が約 30 質量％でバンドから剥ぎ取ったフィルムをテンターにより 140°C の熱風を当てて乾燥した。その後テンター搬送からロール搬送に移行し、更に 120°C から 150°C で乾燥し巻き取った。

20

【0300】

テンターを用いて延伸率 32％まで拡幅した後、延伸率が 30％となるように 140°C で 60 秒間緩和させ、位相差フィルム 1 を得た。

【0301】

(位相差フィルム 2 の作製)

位相差フィルム 1 の作製において、Re 制御層を下記 Re 制御層用ドープ 3 にし、延伸温度、倍率、延伸後の各層膜厚を表 1 記載にした以外は位相差フィルム 1 と同様にして、位相差フィルム 2 を得た。

【0302】

(Re 制御層用ドープ 3 の調製)

メチレンクロライド

340 質量部

エタノール

64 質量部

セルロースアセテート（アセチル基置換度 2.86）

100 質量部

Re 上昇剤 A

4 質量部

ポリエステル系化合物 B

12 質量部

Re 制御層用ドープ 3 は、正の複屈折を有する化合物を含有し、Rt が正の層（Re 制御層）を形成する。

30

【0303】

(位相差フィルム 3、4 の作製)

位相差フィルム 1 の作製において、Re 制御層を下記 Re 制御層用ドープ 4 にし、延伸温度、倍率、延伸後の各層膜厚を表 1 記載にした以外は位相差フィルム 1 と同様にして、位相差フィルム 3、4 を得た。

40

【0304】

(Re 制御層用ドープ 4 の調製)

メチレンクロライド

340 質量部

エタノール

64 質量部

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 1.88、プロピオニル基置換度 0.58）

100 質量部

カルボン酸糖エステル化合物：平均置換度 6.5 のベンジルサッカロース

9 質量部

芳香族末端ポリエステル系化合物（5）

3 質量部

50

R e制御層用ドープ4は、正の複屈折を有する化合物を含有し、R tが正の層（R e制御層）を形成する。

【0305】

〈カルボン酸糖エステル化合物の合成〉

攪拌装置、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を備えた四頭コルベンに、ショ糖34.2g（0.1モル）、無水安息香酸180.8g（0.6モル）、ピリジン379.7g（4.8モル）を仕込み、攪拌下に窒素ガス導入管から窒素ガスをバブリングさせながら昇温し、70℃で5時間エステル化反応を行なった。

【0306】

次に、コルベン内を4×10²Pa以下に減圧し、60℃で過剰のピリジンを留去した後に、コルベン内を1.3×10²Pa以下に減圧し、120℃まで昇温させ、無水安息香酸、生成した安息香酸の大部分を留去した。最後に、分取したトルエン層に水100gを添加し、常温で30分間水洗後、トルエン層を分取し、減圧下（4×10²Pa以下）、60℃でトルエンを留去させ、カルボン酸糖エステル化合物を得た。

【0307】

このカルボン酸糖エステル化合物について、常法により高速液体クロマトグラフィによって置換度分布を示すチャートの面積比から平均置換度を測定したところ、例示化合物A-1～A-5がそれぞれ1.3%、13.4%、13.1%、31.7%、40.5%の質量比となり平均置換度は5.5であった。

【0308】

無水安息香酸の量を調整する以外は同様にして、任意の置換度のカルボン酸糖エステル化合物を各々合成することができる。

【0309】

カルボン酸糖エステル化合物は正の複屈折を有する化合物である。

【0310】

（位相差フィルム5の作製）

位相差フィルム1の作製において、D S P制御層を下記D S P制御層用ドープ5、6にして、2種類のD S P制御層でR e制御層を挟んだ積層構成にし、延伸温度、倍率、延伸後の各層膜厚を表1記載にした以外は位相差フィルム1の作製と同様にして位相差フィルム5を得た。

【0311】

（D S P制御層用ドープ5の調製）

メチレンクロライド	340質量部
エタノール	64質量部
セルロースアセテート（アセチル基置換度2.86）	100質量部
トリフェニルホスフェート	12質量部
R e上昇剤A	4質量部
微粒子添加液1	1質量部

D S P制御層用ドープ5は、正の複屈折を有する化合物を多く含有し、R tが正の層（D S P制御層、波長分散制御層）を形成する。

【0312】

（D S P制御層用ドープ6の調製）

メチレンクロライド	340質量部
エタノール	64質量部
セルロースアセテート（アセチル基置換度2.86）	100質量部
トリフェニルホスフェート	12質量部
ポリマーY2	8質量部
R e上昇剤A	4質量部
微粒子添加液1	1質量部

D S P制御層用ドープ6は、正の複屈折を有する化合物を多く含有し、R tが正の層（

D S P制御層、波長分散制御層）を形成する。

【0313】

（位相差フィルム6の作製）

位相差フィルム1の作製において、D S P制御層を下記D S P制御層用ドープ7にして、D S P制御層／R e制御層の2層構成にし、延伸温度、倍率、延伸後の各層膜厚を表1記載にした以外は位相差フィルム1と同様にして、位相差フィルム6を得た。

【0314】

（D S P制御層用ドープ7の調製）

メチレンクロライド 300質量部

エタノール 40質量部 10

セルロースアセテートプロピオネート（アシル基総置換度2.75、アセチル基置換度0.19、プロピオニル基置換度2.56） 30質量部

ダイナールBR85（三菱レイヨン（株）製） 70質量部

微粒子添加液1 1質量部

D S P制御層用ドープ7は、負の複屈折を有する化合物を多く含有し、R tが負の層（D S P制御層、波長分散制御層）を形成する。

【0315】

（位相差フィルム7の作製）

位相差フィルム6の作製において、R e制御層を上記R e制御層用ドープ4にし、延伸温度、倍率、延伸後の各層膜厚を表1記載にした以外は位相差フィルム6と同様にして、位相差フィルム7を得た。 20

【0316】

（位相差フィルム8の作製）

位相差フィルム1の作製において、R e制御層を下記R e制御層用ドープ8にし、D S P制御層を上記D S P制御層用ドープ6にし、延伸温度、倍率、延伸後の各層膜厚を表1記載の値にした以外は位相差フィルム1と同様にして位相差フィルム8を得た。

【0317】

（R e制御層用ドープ8の調製）

メチレンクロライド 340質量部

エタノール 64質量部 30

セルロースアセテート（アセチル基置換度2.45） 100質量部

ポリマーY2 6質量部

ポリエステル系化合物C 12質量部

D S P制御層用ドープ8は、正の複屈折を有する化合物を多く含有し、R tが正の層（D S P制御層、波長分散制御層）を形成する。

【0318】

〈ポリエステル系化合物C〉

テレフタル酸／コハク酸／エチレングリコール共重合体、共重合比1：1：2、分子量1000。 40

【0319】

（位相差フィルム9の作製）

位相差フィルム2の作製において、D S P制御層を上記D S P制御層用ドープ6にし、延伸温度、倍率、延伸後の各層膜厚を表1記載の値にした以外は位相差フィルム2と同様にして位相差フィルム9を得た。

【0320】

（位相差フィルム10の作製）

市販のシクロオレフィン系ポリマーフィルム（商品名；Z E O N O R、日本ゼオン（株）製）を温度142℃にてMD方向に1.55倍、TD方向に1.8倍で固定端二軸延伸を行い、厚さ40μmのシクロオレフィン系ポリマーフィルムを得た。シクロオレフィン系ポリマーはR tが正の層（R e制御層）を形成する。 50

【0321】

また、上記DSP制御層用ドープ7を、ベルト流延装置を用い、温度22℃、2m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、剥離張力162N/mでステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離したアクリル樹脂のウェブから35℃で溶媒を蒸発させ、1.6m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、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。テンター延伸後130℃で5分間緩和を行い、120℃及び140℃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、1.5m幅にスリットし、フィルム両端に幅10mm高さ5μmのナーリング加工を施し、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、膜厚20μmのセルロースエステルフィルムを得た。

10

【0322】

次に、水素化エポキシ樹脂（商品名；エピコートYX8000、ジャパンエポキシレジン（株）製、）7.0gと、オキセタン樹脂（3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン（オキセタンアルコール）、商品名；アロンオキセタンOXT101、東亜合成（株）製）3.0gと、光カチオン重合開始剤（商品名；SP-500、（株）ADEKA製）4.0gを、褐色スクリュ管（No. 5）中で混合して、硬化性樹脂組成物を調製した。

【0323】

その後、得られた2枚のフィルムをソリッドステートコロナ処理機6KVA（ピラー（株）製）によりコロナ放電処理を行い、コロナ処理面同士を上記硬化性樹脂組成物で挟んだセルロースエステルフィルム／硬化性樹脂層／シクロオレフィン系ポリマーフィルムからなる積層フィルムを形成し、紫外線照射装置（商品名；CV-1100-G、フュージョンUVシステムズ・ジャパン（株）製、Dバルブ使用、出力80%、高さ4cm、速度11m/分）にシクロオレフィン系ポリマーフィルムを上側（照射口側）にした状態で、所定回通した。積層体を紫外線照射装置に4回通したときの積算光量は約600mJ/cm²（UVB）であった。

20

【0324】

以上のようにして位相差フィルム10を得た。

【0325】

（位相差フィルム11の作製）

N-ヒドロキシエチルアクリルアミド100質量部に、光重合開始剤（BASFジャパン（株）製；商品名イルガキュア127）3質量部を配合したものを接着剤として用いた。

30

【0326】

ラクトン化ポリメチルメタクリレートフィルム（ラクトン化率20%、厚み30μm）を用い、上記で調製した接着剤を、マイクログラビアコーター（グラビアロール：#300、回転速度140%/ライン速）を用いて、厚さ5μmになるように塗工した接着剤付き透明保護フィルムとした。ラクトン化ポリメチルメタクリレートはRtが正の層（Re制御層）を形成する。次いで、位相差フィルム10で用いたDSP制御層用ドープ7のセルロースエステルフィルムと前記接着剤付き透明保護フィルムをロール機で透明保護フィルム／接着剤／セルロースエステルフィルムの層構成となるように貼り合わせた。貼り合わせた透明保護フィルム側（両側）から紫外線を照射して、位相差フィルム11を得た。ライン速度は20m/min、片側について、積算光量は200mJ/cm²とした。

40

【0327】

（位相差フィルム12、13の作製）

上記Re制御層用ドープ4を密閉容器に投入し、攪拌しながら溶解してドープ液を調製した。次いで、無端ベルト流延装置を用い、ドープ液を温度33℃、1500mm幅でステンレスベルト支持体上に均一に流延した。ステンレスベルトの温度は30℃に制御した。ステンレスベルト支持体上で、流延（キャスト）したフィルム中の残留溶媒量が75%

50

になるまで溶媒を蒸発させ、次いで剥離張力 130 N/m で、ステンレスベルト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を、 150°C の熱をかけながらテンターを用いて幅方向に 36% 延伸した。延伸開始時の残留溶媒は 15% であった。

【0328】

次いで、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た。乾燥温度は 130°C で、搬送張力は 100 N/m とした。以上のようにして、乾燥膜厚 $40\text{ }\mu\text{m}$ の位相差フィルム 12 を得た。

【0329】

また、延伸温度を 135°C 、延伸倍率を 35% にした以外は位相差フィルム 12 と同様にして、位相差フィルム 13 を得た。

【0330】

(位相差フィルム 14 の作製)

2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルから合成されたポリイミドをシクロヘキサノン中に溶解させ、 15% 質量%の溶液を調製した。このポリイミド溶液を、二軸延伸ポリエステルフィルム(基材)上に塗布し、 120°C で10分間乾燥させて、厚さ $4\text{ }\mu\text{m}$ の非液晶性ポリマー層を形成し、非液晶性ポリマー積層体を得た。ポリイミドは R_t が正の層 (R_e 制御層) を形成する。

【0331】

次に、上記 $DS P$ 制御層用ドープ2を濾過し、ベルト流延装置を用い、温度 22°C 、 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 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°C 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、 135°C 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°C で5分間緩和を行った後、 120°C 、 130°C 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 $5\text{ }\mu\text{m}$ 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、膜厚 $30\text{ }\mu\text{m}$ のセルロースエステルフィルムを得た。

【0332】

得られた非液晶性ポリマー積層体とセルロースエステルフィルムを、粘着剤を用いて貼り合せた。非液晶性ポリマー層の表面をセルロースエステルフィルムの表面と接触させて貼り合せた。その後、基材を除去し、位相差フィルム 14 を作製した。

【0333】

(位相差フィルム 15 の作製)

位相差フィルム 15 として、市販のシクロオレフィン系ポリマーフィルム(商品名; Z E O N O R、日本ゼオン(株)製)を用いた。

【0334】

《位相差フィルムの評価》

(リターデーション R_o 及び R_t の測定)

得られた各々の位相差フィルムから、及び、位相差フィルムが2層、3層から成る場合は単層フィルムを別途同様にして作製し、試料 $35\text{ mm} \times 35\text{ mm}$ を切り出し、 23°C 、 $55\% \text{ RH}$ で2時間調湿し、自動複屈折計(KOBR A 21 D H、王子計測(株))で、波長 450 、 590 、 630 nm における垂直方向から測定した値とフィルム面を傾けながら同様に測定したリターデーション値の外挿値より R_o 及び R_t を算出した。

【0335】

面内方向のリターデーション R_o は、KOBR A 21 A D H において波長 450 、 590 、 630 nm の光をフィルム法線方向に入射させて測定した。フィルムが一軸または二軸の屈折率楕円体で表される場合には、以下の方法により R_t を算出した。

【0336】

厚さ方向のリターデーション R_t は、前記 R_o 、面内の遅相軸（KOBRA 21ADH により判断）を傾斜軸（回転軸）として（遅相軸がない場合にはフィルム面内の任意の方向を回転軸とする）フィルム法線方向に対して法線方向から片側 50 度まで 10 度ステップで各々その傾斜した方向から波長 590 nm の光を入射させて全部で 6 点測定し、その測定されたリターデーション値と平均屈折率の仮定値及び入力された膜厚値を基に KOBRA 21ADH により算出した。

【0337】

上記の測定において、平均屈折率の値が既知でないものについてはアッペ屈折計で測定した。平均屈折率の仮定値と膜厚を入力することで、KOBRA 21ADH により、 n_x 、 n_y 、 n_z を算出した。

10

【0338】

フィルムの膜厚、各波長の位相差値を表 1 に示す。

【0339】

【表 1】

位相差 フィルム No.	延伸 温度 (°C)	延伸 倍率 (%)	層 A			層 B			層 C			積層フィルム					
			ドーブ 液No.	膜厚 (μm)	R t (589)	ドーブ 液No.	膜厚 (μm)	R t (589)	ドーブ 液No.	膜厚 (μm)	R t (589)	膜厚 (μm)	R o (589)	R t (589)	R t (450)	R t (630)	R t 比 (450/630)
1	140	30	2	3	-0.3	1	43	126	2	3	-0.3	49	55	125	119	127	0.93
2	140	35	2	3	-0.6	3	45	126	2	3	-0.6	51	55	125	120	127	0.94
3	140	35	2	4	-0.7	4	45	152	2	4	-0.7	53	50	150	139	153	0.90
4	175	40	2	3	-0.5	4	35	101	2	3	-0.5	41	50	100	93	102	0.90
5	140	35	5	3	2.4	1	43	120	6	3	2.4	49	55	125	120	127	0.95
6	135	30	7	5	-0.8	1	39	125		なし		43	55	125	119	127	0.93
7	135	35	7	10	-1.7	4	55	223		なし		65	70	220	210	224	0.93
8	140	30	6	3	2.2	8	53	120	6	3	2.2	59	55	125	119	126	0.95
9	145	30	6	2	1.6	3	41	115	6	2	1.6	45	55	120	118	121	0.97
10	本文参照		7	20	-3.1	市販品	38	223		なし		58	70	220	215	221	0.97
11	本文参照		7	20	-3.1	市販品	30	1		なし		50	3	-2	-2	-2	1.00
12	150	36	4	42	125		なし			なし		42	55	125	121	125	0.96
13	135	35	4	60	220		なし			なし		60	70	220	213	221	0.96
14	本文参照			4	147	2	30	-3		なし		34	5	140	143	140	1.02
15	本文参照			60	220		なし			なし		60	70	220	219	221	0.99

【0340】

《偏光板の作製》

厚さ120 μmのポリビニルアルコールフィルムを、一軸延伸（温度110℃、延伸倍率5倍）した。これをヨウ素0.075 g、ヨウ化カリウム5 g、水100 gからなる水溶液に60秒間浸漬し、次いでヨウ化カリウム6 g、ホウ酸7.5 g、水100 gからな

10

20

30

40

50

る 68℃ の水溶液に浸漬した。これを水洗、乾燥し偏光子を得た。

【0341】

次いで、下記工程 1～5 に従って、偏光子と、上記作製した位相差フィルムと、裏面側にはコニカミノルタタック KC4UY（コニカミノルタオプト（株）製セルロースエステルフィルム）を貼り合わせて、位相差フィルム 1～15 からそれぞれ偏光板 1～15 を作製した。

【0342】

また、偏光子と、コニカミノルタタック KC4UY（コニカミノルタオプト（株）製セルロースエステルフィルム）を片側のみに貼り合わせた偏光板 16 も作製した。

【0343】

（偏光板作製工程）

位相差フィルム 1～15 のうち、セルロースエステルフィルムについてはけん化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて偏光子と貼合した。その他シクロオレフィン系フィルムはコロナ処理を行い、ウレタン系の易接着層とポリビニルアルコール系接着剤を用いて偏光子と貼合し、アクリル系フィルムは光硬化性樹脂を用いて、紫外線硬化法により偏光子と貼合した。この時、上記位相差フィルム 1～15 はその面内遅相軸を偏光子の吸収軸と直交するように貼り合わせた。

【0344】

なお、位相差フィルム 5～7、10、11、14 については、両面が異なるが、どちらの面を偏光子側に貼合してもよい。今回は二層積層位相差フィルムの場合、表 1 中の層 B を、三層積層位相差フィルムの場合、表 1 中の層 C を偏光子側にして、偏光板を作製した。

【0345】

工程 1：セルロースエステルフィルムを 60℃ の 2 モル/L の水酸化ナトリウム溶液に 90 秒間浸漬し、次いで水洗し乾燥して、偏光子と貼合する側を鹸化したセルロースエステルフィルムを得た。

【0346】

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

【0347】

工程 3：工程 2 で偏光子に付着した過剰の接着剤を軽く拭き除き、これを工程 1 で処理したセルロースエステルフィルムの上に載せて配置した。

【0348】

工程 4：工程 3 で積層したセルロースエステルフィルムと偏光子と裏面側セルロースエステルフィルムを圧力 20～30 N/cm²、搬送スピードは約 2 m/分で貼合した。

【0349】

工程 5：80℃ の乾燥機中に工程 4 で作製した偏光子と表 1 記載の各位相差フィルムとコニカミノルタタック KC4UY とを貼り合わせた試料を 2 分間乾燥し、偏光板 1～9 を作製した。

【0350】

《液晶表示装置の作製》

表示ムラ測定を行う液晶パネルを以下のようにして作製し、液晶表示装置としての特性を評価した。

【0351】

VA モード型液晶表示装置（SONY 製 BRAVIA KDL-46HX800）の LED バックライトユニットを用い、特開 2009-301010 号明細書図 17 に記載の液晶セルを使用した液晶表示装置を作製し、上記作製した偏光板 1～16 をそれぞれ表 2 に示す組み合わせとなるように液晶セルのガラス面の両面に貼合した。

【0352】

その際、その偏光板の貼合の向きは、位相差フィルムの面が液晶層側となるように、かつ、予め貼合されていた偏光板と同一の方向に吸収軸が向くように行い、液晶表示装置 1

10

20

30

40

50

～11を作製した。この液晶表示装置の液晶層は、カラーフィルタと薄膜トランジスタが透明基板の一方に配置されている。

【0353】

〈表示ムラの評価〉

液晶表示装置を23℃、55%RH環境下において24時間湿熱処理し、バックライト点灯2時間後の黒表示での輝度、色相ムラ（強弱）と画像表示した時の影響と、50℃、90%RH環境下において24時間湿熱処理し、バックライト点灯2時間後の黒表示での輝度、色相ムラ（強弱）と画像表示した時の影響を、下記基準に従って、目視で評価した。

【0354】

（輝度、色相ムラ基準）

◎：輝度ムラが見えない

○：弱い輝度ムラが見えるが画像表示で気にならない

△：輝度ムラが強いが、画像表示でほとんど気にならない

×：輝度ムラが強く、画像表示でも気になる

評価の結果を表2に示す。

【0355】

【表 2】

液晶表示 装置No.	表示面側偏光板		バックライト側偏光板		表示ムラ		備考
	偏光板 No.	表示面側 フィルム	液晶セル側 位相差フィルム	偏光板 No.	液晶セル側 位相差フィルム	バックライト側 フィルム	
1	1	KC4UY	1	1	1	◎	本発明
2	2		2	2	2	○	本発明
3	5		5	6	6	○	本発明
4	3		3	4	4	◎	本発明
5	7		7	16	なし	○	本発明
6	10		10	11	11	○	本発明
7	12		12	12	12	△	比較例
8	8		8	8	8	△	比較例
9	14		14	9	9	△	比較例
10	13		13	16	なし	△	比較例
11	15		15	14	14	△	比較例

【0356】

表2から明らかなように、本発明のVA型液晶表示装置では表示ムラが改善されており、好ましいことが分かる。

【符号の説明】

【0357】

10

20

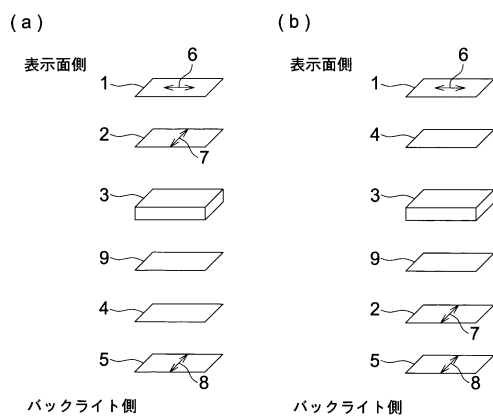
30

40

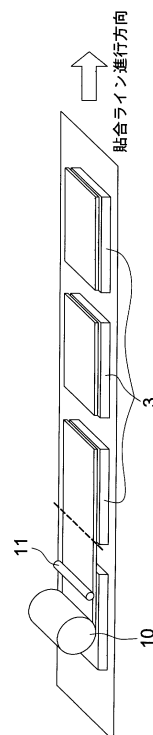
50

- 1、5 偏光子
- 2 第1位相差フィルム
- 3 液晶層
- 4 第2位相差フィルム
- 6、8 吸収軸
- 7 遅相軸
- 9 カラーフィルタ
- 10 偏光板ロール
- 11 貼合ロール

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 梅田 博紀

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 弓指 洋平

(56)参考文献 特開２０１０－０７７３１８（ＪＰ，Ａ）

特開２０１０－２０４３４７（ＪＰ，Ａ）

特開２００９－０９８６４２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 2 F 1／1 3 3 5－1／1 3 3 6 3

G 0 2 B 5／3 0

专利名称(译)	VA型液晶表示装置		
公开(公告)号	JP5626133B2	公开(公告)日	2014-11-19
申请号	JP2011131978	申请日	2011-06-14
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达先进的层公司		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
[标]发明人	矢野健太郎 稻垣絢子 梅田博紀		
发明人	矢野 健太郎 稻垣 絢子 梅田 博紀		
IPC分类号	G02F1/13363 G02B5/30		
FI分类号	G02F1/13363 G02B5/30		
F-TERM分类号	2H149/AA06 2H149/AB02 2H149/AB05 2H149/AB23 2H149/DA02 2H149/DA12 2H149/DA18 2H149/DA39 2H149/DA40 2H149/FA02Y 2H149/FD05 2H149/FD06 2H149/FD24 2H149/FD47 2H191/FA02Y 2H191/FA21X 2H191/FA21Z 2H191/FA30X 2H191/FA30Z 2H191/FB02 2H191/FD07 2H191/FD20 2H191/HA11 2H191/KA02 2H191/PA04 2H191/PA05 2H191/PA53 2H191/PA65 2H291/FA02Y 2H291/FA21X 2H291/FA21Z 2H291/FA30X 2H291/FA30Z 2H291/FB02 2H291/FD07 2H291/FD20 2H291/HA11 2H291/KA02 2H291/PA04 2H291/PA05 2H291/PA53 2H291/PA65		
代理人(译)	木曾隆		
其他公开文献	JP2013003231A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种具有高正面对比度以节省功率的COA（阵列上的滤色器）方法的VA（垂直取向）型液晶显示装置，采用膜厚度薄的相位差膜，具有改善的显示不均匀性，并采用介电各向异性为正的液晶。

解决方案：介电各向异性为正的VA型液晶显示装置采用COA（阵列上的滤色器）方法，并且包括至少一个具有反向波长色散特性的相位差膜（随着波长变大，相位差变大）其中层叠正Rt层和负Rt层，其中Rt由下式（II）定义： $Rt = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{n_x + n_y}{2 - n_z}} \times d$ （nm）在589nm处在23℃和55%RH下，正极层的膜厚度大于负极层的膜厚度。

一般式(1)

