

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02014/141734

発行日 平成29年2月16日 (2017. 2. 16)

(43) 国際公開日 平成26年9月18日 (2014. 9. 18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H05B 33/02 (2006.01)</b>	H05B 33/02	2H149
<b>H01L 51/50 (2006.01)</b>	H05B 33/14 A	2K009
<b>H05B 33/10 (2006.01)</b>	H05B 33/10	3K107
<b>G02B 5/30 (2006.01)</b>	G02B 5/30	4F071
<b>C08J 5/18 (2006.01)</b>	C08J 5/18 CEP	4J002
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 77 頁) 最終頁に続く		

出願番号 特願2015-505309 (P2015-505309)	(71) 出願人 000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2014/050636	(74) 代理人 110001254 特許業務法人光陽国際特許事務所
(22) 国際出願日 平成26年1月16日 (2014. 1. 16)	(72) 発明者 鈴木 真一郎 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
(31) 優先権主張番号 特願2013-48587 (P2013-48587)	Fターム(参考) 2H149 AA18 AB02 AB19 BA02 CA02 CB13 DA02 EA12 EA22 FA02X FA03W FA05Y FA13Y FA61 FC03 FD17 FD24 FD47 2K009 AA15 DD02
(32) 優先日 平成25年3月12日 (2013. 3. 12)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	最終頁に続く

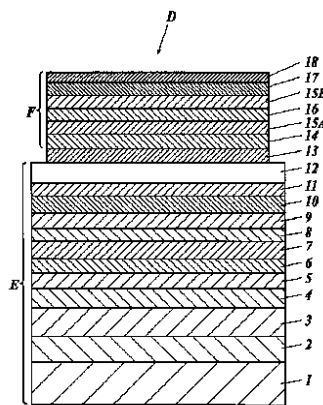
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス表示装置及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明の課題は、低湿環境下及び高湿環境下で作製した際の耐カール特性及び平面性に優れた薄膜の偏光板を具備し、表示ムラ耐性に優れた有機エレクトロルミネッセンス表示装置とその製造方法を提供することである。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置は、有機エレクトロルミネッセンス素子ユニット上に、偏光板を有し、前記偏光板が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子ユニット面側から、位相差フィルム、偏光子、保護フィルム、及びハードコート層をこの順序で有し、前記保護フィルムが、特定の平均アセチル基置換度を有するセルロースアセテートを含む、水膨潤率が特定の範囲内であり、膜厚が10～50 μmの範囲内であることを特徴とする。

FIG.1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

有機エレクトロルミネッセンス素子ユニット上に、偏光板を有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置であって、

前記偏光板が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子ユニット面側から、位相差フィルム、偏光子、保護フィルム、及びハードコート層をこの順序で積層した構成を有し、

前記保護フィルムが、

(1) 平均アセチル基置換度が 2.60 ~ 2.95 の範囲内にあるセルロースアセテートを主成分として含有し、

(2) 23 の純水に、1 時間浸漬した後の水膨潤率が、0.2 ~ 1.0 % の範囲内であり、

(3) 膜厚が 10 ~ 50  $\mu\text{m}$  の範囲内である、

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

## 【請求項 2】

前記位相差フィルムが、ポリカーボネート又はシクロオレフィンを主成分とするフィルムであることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

## 【請求項 3】

前記保護フィルムの膜厚が、15 ~ 35  $\mu\text{m}$  の範囲内であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

## 【請求項 4】

前記偏光子の膜厚が、2 ~ 15  $\mu\text{m}$  の範囲内であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

## 【請求項 5】

前記保護フィルムの幅手方向の 10ヶ所で測定した水膨潤率の変動係数が、0.5 % 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

## 【請求項 6】

前記保護フィルムと前記偏光子の少なくとも一方の面とが、紫外線硬化型接着剤により貼合されていることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

## 【請求項 7】

前記位相差フィルムと前記偏光子の少なくとも一方の面とが、紫外線硬化型接着剤により貼合されていることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

## 【請求項 8】

前記保護フィルムが、糖エステルを含有することを特徴とする請求項 1 から請求項 7 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

## 【請求項 9】

前記糖エステルの平均エステル置換度が、5.0 ~ 7.5 の範囲内であることを特徴とする請求項 8 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

## 【請求項 10】

前記保護フィルムが、下記一般式(1)で表される多価アルコールエステルを含有することを特徴とする請求項 1 から請求項 9 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

一般式(1)



〔式中、 $B_1$  及び  $B_2$  は、それぞれ独立に脂肪族又は芳香族モノカルボン酸残基を表す。G は、炭素数が 2 ~ 12 の直鎖又は分岐構造を有するアルキレングリコール残基を表す。〕

## 【請求項 11】

前記一般式(1)で表される多価アルコールエステルにおける  $B_1$  及び  $B_2$  が、いずれも

10

20

30

40

50

炭素数が 1 ~ 10 の範囲内にある脂肪族モノカルボン酸残基であることを特徴とする請求項 10 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項 12】

有機エレクトロルミネッセンス素子ユニット上に、偏光板を有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法であって、

前記有機エレクトロルミネッセンス素子ユニット面側から、位相差フィルム、偏光子、保護フィルム、及びハードコート層の順序に積層して偏光板を作製し、

前記保護フィルムが、

(1) 平均アセチル基置換度が 2.60 ~ 2.95 の範囲内にあるセルロースアセテートを主成分とし、

(2) 23 の純水に、1 時間浸漬した後の水膨潤率を、0.2 ~ 1.0 % の範囲内に調整し、

(3) 膜厚を 10 ~ 50  $\mu\text{m}$  の範囲内に調整する、

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

【請求項 13】

前記位相差フィルムが、ポリカーボネート又はシクロオレフィンを主成分とするフィルムであることを特徴とする請求項 12 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

【請求項 14】

前記保護フィルムを、少なくとも長手方向 (MD 方向) に延伸した後、幅手方向 (TD 方向) に延伸して製造し、延伸前に対し、面積比で 1.3 ~ 1.7 倍の延伸処理を施すことを特徴とする請求項 12 又は請求項 13 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

【請求項 15】

前記保護フィルムを成膜して、ロール状に積層したロール積層体の表面を防湿シートで被覆し、50 以上の条件下で、3 日以上のエージング処理を施したのち、ハードコート層を形成することを特徴とする請求項 12 から請求項 14 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

【請求項 16】

前記ハードコート層を形成した後、前記ハードコート層に表面処理を施すことを特徴とする請求項 15 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

【請求項 17】

前記保護フィルムと前記偏光子の少なくとも一方の面を、紫外線硬化型接着剤により貼合して偏光板を製造することを特徴とする請求項 12 から請求項 16 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

【請求項 18】

前記位相差フィルムと前記偏光子の少なくとも一方の面を、紫外線硬化型接着剤により貼合して偏光板を製造することを特徴とする請求項 12 から請求項 17 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス表示装置及びその製造方法に関する。より詳しくは、薄膜の保護フィルムと薄膜の偏光子で構成され、平面性に優れた偏光板を具備し、表示ムラ耐性に優れた有機エレクトロルミネッセンス表示装置とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電極間に発光層を設け、これに電圧を印加して発光させる有機エレクトロルミネッセンス素子を具備した有機エレクトロルミネッセンス表示装置 (以下、有機 EL 表示装置とも

10

20

30

40

50

いう。)が、平面型照明、光ファイバー用光源、液晶ディスプレイ用バックライト、液晶プロジェクタ用バックライト、ディスプレイ装置等の各種光源として盛んに研究、開発が進められている。この有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子ともいう。)は、特に、上記利用分野において、発光効率、低電圧駆動、軽量、低コストという点で優れた特性を発現するため、近年極めて注目を浴びている発光素子である。

#### 【0003】

近年、ディスプレイの大型化や薄型化が求められているため、反射防止用途で / 4 位相差フィルムを配置した偏光板を、有機EL表示装置に具備する際、偏光板も薄膜化が求められ、具体的には、偏光板を構成する偏光子や、偏光板用保護フィルムとして用いられている保護フィルムに対し、薄膜化が要望されている。しかしながら、偏光板を薄くする観点から、保護フィルムであるセルロースエステルフィルムを薄くすると、フィルム強度や平面性が低下するといった問題があり、特に、厚さが50 $\mu$ m以下の薄膜フィルムになると、膜物性の低下を引き起こすため、偏光板の薄膜化実現に対し、障害となっている。

10

#### 【0004】

一方、上記のような薄膜の保護フィルムを有する偏光板の強度を改善するため、偏光子と保護フィルムの接着性の改善や、偏光板用の保護フィルムの強度の増大等の試みがなされてきた。例えば、透明性、寸法安定性に優れ、低吸湿性を備えた樹脂であるアクリル樹脂とセルロースエステル樹脂とを用い、アクリル樹脂の欠点である脆性を改善した偏光板保護フィルムに適したアクリル樹脂を含有するセルロースエステルフィルムが提案されている(例えば、特許文献1参照。)。しかし、このアクリル樹脂を含有するセルロースエステルフィルムは、偏光子との密着性が低く、平面性に関しても十分ではないことが判明した。

20

#### 【0005】

一方、セルロースエステルフィルムのケン化工程を省略して、偏光板の製造工程を簡略化することを目的として、偏光子とセルロースエステルフィルムとを紫外線硬化型接着剤を介して貼合する方法が開示されている(例えば、特許文献2及び3参照。)。これらの方法によれば、高温高湿等の過酷な環境条件下においても、偏光子(偏光フィルム)の脱色が生じにくく、耐久性の高い偏光板を得ることができるとされている。

#### 【0006】

しかしながら、上記のような薄膜の保護フィルムであるセルロースエステルフィルムと薄膜の偏光子とを紫外線硬化型接着剤により接着及び貼合しようとする場合、付与した紫外線硬化型接着剤の一部がセルロースエステルフィルム内部に浸透してしまい、その結果、紫外線照射時に紫外線硬化型接着層で硬化ムラが生じ、セルロースエステルフィルム面全体としては、耐湿性の高い領域と低い領域とが生じることが判明した。

30

#### 【0007】

その結果、このような特性を有する偏光板を有機EL表示装置に組み入れると、耐湿性が劣化し、外気より湿気(水分)が浸透した領域では、偏光子がダメージを受け、偏光度が面全体で低下し、表示ムラを発現することが明らかになった。特に、このような紫外線硬化型接着剤の接着ムラによる耐湿性の変動現象は、偏光子とセルロースエステルフィルムが薄膜化されているときに、顕著に発現することが判明した。

40

#### 【0008】

一方、有機EL表示装置においては、外光が電極で反射され、画像が白っぽくなるといった問題があった。これを防止するため、可視光の波長の1/4の位相差値を有する位相差フィルム(以後、 / 4 位相差フィルムと呼称する。)と偏光子を貼合せた円偏光板を鑑賞側に設ける方法が、例えば、特開平9-127885号公報等が開示されている。

#### 【0009】

現在、位相差フィルムとしては、セルロースエステルフィルムのほかに、ポリカーボネートフィルム及びシクロオレフィンフィルム等が用いられている。

#### 【0010】

位相差フィルムとしてセルロースエステルフィルムを適用する場合には、偏光子を挟ん

50

で用いられる保護フィルムは、その多くがセルロースエステルフィルムであり、偏光板を構成した際には、両者のフィルムの伸縮性が近似しているため、カールバランスの崩れを生じることなく、優れた平面性を維持することができ、その結果、偏光板と有機エレクトロルミネッセンス素子ユニットとの貼り合わせ等に問題を生じることにはなかった。

【0011】

これに対し、偏光子の水分等に対する影響を防止する目的から、位相差フィルムとして防湿性に優れたポリカーボネートフィルムあるいはシクロオレフィンフィルム等の耐吸湿性フィルムを適用した場合には、保護フィルムであるセルロースエステルフィルムとの吸湿性の差異に伴うカールバランスの崩れ及び平面性の低下が生じ、このような平面性に劣る偏光板と有機エレクトロルミネッセンス素子ユニットを貼合して有機エレクトロルミネッセンス表示装置を作製した際、表示画面に表示ムラが発生することが判明した。この表示ムラは、位相差フィルムとして、ポリカーボネートフィルム等を適用したことにより生じるカールバランスの崩れに起因し、カールが生じた保護フィルムであるセルロースエステルフィルムの表面が微細に変形し、その領域に水が多く分布することになる。特に、耐傷性の観点から、保護フィルムである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た場合には、ハードコート表面からセルロースエステルフィルム中に進入した微量な水分が、ハードコートの積層によりセルロースエステル中にトラップされ、再度表面には飛散しにくくなるため、セルロースエステルフィルム中に水分が多く存在することになり、光学特性に分布（ムラ）が生じる結果となっている。

10

【0012】

また、ポリカーボネートフィルム及びシクロオレフィンフィルム等は、セルロースエステルフィルムと異なり、ケン化後に水のり（ポリビニルアルコール系接着剤）では接着することができないという課題を抱えている。

20

【0013】

上記のようなポリカーボネートフィルムやシクロオレフィンフィルムを用いた偏光板において生じるカールを改善する方法の検討がなされている。例えば、シクロオレフィンフィルムの表面あるいは内部に特定の形状を有する粒子を含有させることにより偏光板のカールを低減させる方法が開示されている（例えば、特許文献4参照。）。また、偏光板に用いるフィルム間の弾性率の比を特定の範囲内に調整することにより、カール特性を改良する試みがなされている（例えば、特許文献5参照。）。

30

【0014】

しかしながら、上記方法は、いずれも、水により伸縮しにくいシクロオレフィンフィルムにアプローチした改良方法で、かつ弾性率等の物理特性を制御する方法であり、偏光板を構成した際の水分による影響が、全く考慮されていない方法である。

【0015】

したがって、水分の影響を受けにくく、平面性（耐カール性）に優れ、有機エレクトロルミネッセンス表示装置に具備した際に表示ムラが生じない偏光板の開発が要望されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0016】

【特許文献1】国際公開第2009/047924号

【特許文献2】特開2010-230806号公報

【特許文献3】特開2012-208187号公報

【特許文献4】特開2009-210850号公報

【特許文献5】特開2008-003126号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、低湿環境下及び高

50

湿環境下で作製した際の耐カール特性及び平面性に優れた薄膜の偏光板を具備し、表示ムラ耐性に優れた有機エレクトロルミネッセンス表示装置とその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を進めた結果、有機エレクトロルミネッセンス素子ユニット上に、偏光板を有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置で、前記偏光板が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子ユニット面側から、位相差フィルム、偏光子、保護フィルム、及びハードコート層をこの順序で積層した構成を有し、前記保護フィルム（以下、セルロースエステルフィルムともいう。）が、（１）平均アセチル基置換度が2.60～2.95の範囲内にあるセルロースアセテートを主成分として含有し、（２）23の純水に、1時間浸漬した後の水膨潤率が、0.2～1.0%の範囲内であり、（３）膜厚が10～50μmの範囲内であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置により、平面性に優れ、表示ムラ耐性に優れた有機エレクトロルミネッセンス表示装置を実現することができることを見出し、本発明に至った次第である。

10

【0019】

すなわち、本発明の上記課題は、下記的手段により解決される。

【0020】

1. 有機エレクトロルミネッセンス素子ユニット上に、偏光板を有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置であって、

20

前記偏光板が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子ユニット面側から、位相差フィルム、偏光子、保護フィルム、及びハードコート層をこの順序で積層した構成を有し、前記保護フィルムは、

（１）平均アセチル基置換度が2.60～2.95の範囲内にあるセルロースアセテートを主成分として含有し、

（２）23の純水に、1時間浸漬した後の水膨潤率が、0.2～1.0%の範囲内であり、

（３）膜厚が10～50μmの範囲内である、

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【0021】

30

2. 前記位相差フィルムが、ポリカーボネート又はシクロオレフィンを主成分とするフィルムであることを特徴とする第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【0022】

3. 前記保護フィルムの膜厚が、15～35μmの範囲内であることを特徴とする第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【0023】

4. 前記偏光子の膜厚が、2～15μmの範囲内であることを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【0024】

5. 前記保護フィルムの幅手方向の10ヶ所で測定した水膨潤率の変動係数が、0.5%以下であることを特徴とする第1項から第4項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

40

【0025】

6. 前記保護フィルムと、前記偏光子の少なくとも一方の面とが、紫外線硬化型接着剤により貼合されていることを特徴とする第1項から第5項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【0026】

7. 前記位相差フィルムと、前記偏光子の少なくとも一方の面とが、紫外線硬化型接着剤により貼合されていることを特徴とする第1項から第6項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

50

## 【 0 0 2 7 】

8 . 前記保護フィルムが、糖エステルを含有することを特徴とする第 1 項から第 7 項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

## 【 0 0 2 8 】

9 . 前記糖エステルの平均エステル置換度が、 5 . 0 ~ 7 . 5 の範囲内であることを特徴とする第 8 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

## 【 0 0 2 9 】

1 0 . 前記保護フィルムが、下記一般式 ( 1 ) で表される多価アルコールエステルを含有することを特徴とする第 1 項から第 9 項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

## 【 0 0 3 0 】

一般式 ( 1 )



[ 式中、 $B_1$  及び  $B_2$  は、それぞれ独立に脂肪族又は芳香族モノカルボン酸残基を表す。G は、炭素数が 2 ~ 1 2 の直鎖又は分岐鎖構造を有するアルキレングリコール残基を表す。 ]

1 1 . 前記一般式 ( 1 ) で表される多価アルコールエステルにおける  $B_1$  及び  $B_2$  が、いずれも炭素原子数が 1 ~ 1 0 の範囲内にある脂肪族モノカルボン酸残基であることを特徴とする第 1 0 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

## 【 0 0 3 1 】

1 2 . 有機エレクトロルミネッセンス素子ユニット上に、偏光板を有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法であって、

前記有機エレクトロルミネッセンス素子ユニット面側から、位相差フィルム、偏光子、保護フィルム、及びハードコート層の順序に積層して偏光板を作製し、

前記保護フィルムが、

( 1 ) 平均アセチル基置換度が 2 . 6 0 ~ 2 . 9 5 の範囲内にあるセルロースアセテートを主成分とし、

( 2 ) 2 3 の純水に、1 時間浸漬した後の水膨潤率を、0 . 2 ~ 1 . 0 % の範囲内に調整し、

( 3 ) 膜厚を 1 0 ~ 5 0  $\mu$  m の範囲内に調整する、

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

## 【 0 0 3 2 】

1 3 . 前記位相差フィルムが、ポリカーボネート又はシクロオレフィンを主成分とするフィルムであることを特徴とする第 1 2 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

## 【 0 0 3 3 】

1 4 . 前記保護フィルムを、少なくとも長手方向 ( M D 方向 ) に延伸した後、幅手方向 ( T D 方向 ) に延伸して製造し、延伸前に対し、面積比で 1 . 3 ~ 1 . 7 倍の延伸処理を施すことを特徴とする第 1 2 項又は第 1 3 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

## 【 0 0 3 4 】

1 5 . 前記保護フィルムを成膜して、ロール状に積層したロール積層体の表面を防湿シートで被覆し、5 0 以上の条件下で、3 日以上のエージング処理を施したのち、ハードコート層を形成することを特徴とする第 1 2 から第 1 4 項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

## 【 0 0 3 5 】

1 6 . 前記ハードコート層を形成した後、前記ハードコート層に表面処理を施すことを特徴とする第 1 5 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

## 【 0 0 3 6 】

1 7 . 前記保護フィルムと、前記偏光子の少なくとも一方の面を、紫外線硬化型接着剤

10

20

30

40

50

により貼合して偏光板を製造することを特徴とする第 1 2 項から第 1 6 項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

【 0 0 3 7 】

1 8 . 前記位相差フィルムと、前記偏光子の少なくとも一方の面を、紫外線硬化型接着剤により貼合して偏光板を製造することを特徴とする第 1 2 項から第 1 7 項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 3 8 】

本発明の上記手段により、低湿環境下及び高湿環境下で作製した際の耐カール特性及び平面性に優れた薄膜の偏光板を具備し、表示ムラ耐性に優れた有機エレクトロルミネッセンス表示装置とその製造方法を提供することができる。

10

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 0 0 3 9 】

【 図 1 】 本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の構成の一例を示す概略断面図

【 図 2 】 本発明に係るセルロースエステルフィルムの作製に好適に用いることができる溶液流延成膜方法のドープ調製工程、流延工程及び乾燥工程の一例を示す模式図

【 図 3 】 本発明に用いる斜め延伸テンターの一例を示す模式図

【 図 4 】 本発明の製造方法に用いるテンターのレールの軌道（レールパターン）の一例を示す概略図

【 図 5 A 】 本発明に適用可能な延伸装置の一例（長尺フィルムを繰り出し装置から繰り出して斜め延伸する例）を示す概略図

20

【 図 5 B 】 本発明に適用可能な延伸装置の他の一例（長尺フィルムを繰り出し装置から繰り出して斜め延伸する他の例）を示す概略図

【 図 5 C 】 本発明に適用可能な延伸装置の他の一例（長尺フィルムを繰り出し装置から繰り出して斜め延伸する他の例）を示す概略図

【 図 6 A 】 本発明に適用可能な延伸装置の一例（成膜装置で成膜したフィルムを、連続的に斜め延伸する例）を示す概略図

【 図 6 B 】 本発明に適用可能な延伸装置の他の一例（成膜装置で成膜したフィルムを、連続的に斜め延伸する他の例）を示す概略図

【 図 7 】 本発明に係るセルロースエステルフィルムのロール積層体の包装形態の一例を示す模式図

30

【 発 明 を 実 施 す る た め の 形 態 】

【 0 0 4 0 】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置は、有機エレクトロルミネッセンス素子ユニット上に、偏光板を有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置であって、前記偏光板が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子ユニット面側から、位相差フィルム、偏光子、保護フィルム、及びハードコート層をこの順序で積層した構成を有し、前記保護フィルムは、（ 1 ）平均アセチル基置換度が 2 . 6 0 ~ 2 . 9 5 の範囲内にあるセルロースアセテートを主成分として含有し、（ 2 ） 2 3 の純水に、1 時間浸漬した後の水膨潤率が、0 . 2 ~ 1 . 0 % の範囲内であり、（ 3 ）膜厚が 1 0 ~ 5 0  $\mu$  m の範囲内であることを特徴とする。この特徴は、請求項 1 から請求項 1 8 までに係る発明に共通する技術的特徴である。

40

【 0 0 4 1 】

本発明のより好ましい実施態様としては、前記位相差フィルムがポリカーボネート又はシクロオレフィンを主成分とするフィルムであることが、高い防湿性を実現でき、偏光子への湿度等による影響を抑制することができる観点から好ましい。

【 0 0 4 2 】

また、前記保護フィルムの膜厚を 1 5 ~ 3 5  $\mu$  m の範囲内とすること、又は前記偏光子の膜厚を 2 ~ 1 5  $\mu$  m の範囲内とすることにより、更に薄膜の偏光板を得ることができる観点から好ましい。

50

## 【0043】

また、前記保護フィルムの幅手方向の10ヶ所で測定した水膨潤率の変動係数が、0.5%以下であることが、より均一性の高い偏光板を得ることができ、好ましい。

## 【0044】

更に、a)前記保護フィルムと、前記偏光子の少なくとも一方の面とが、紫外線硬化型接着剤により貼合されていること、b)前記位相差フィルムと、前記偏光子の少なくとも一方の面とが、紫外線硬化型接着剤により貼合されていること、c)前記保護フィルムが糖エステルを含有すること、d)前記糖エステルの平均エステル置換度が5.0~7.5の範囲内であること、e)前記保護フィルムが前記一般式(1)で表される多価アルコールエステルを含有すること、f)前記一般式(1)で表される化合物におけるB1及びB2が、いずれも炭素原子数が1~10の範囲内にある脂肪族モノカルボン酸残基であること、の各構成手段を適宜選択あるいは組み合わせることにより、23の純水に1時間浸漬した後の水膨潤率が、0.2~1.0%の範囲内である保護フィルムを得ることができる観点から好ましい。

10

## 【0045】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法は、有機エレクトロルミネッセンス素子ユニット上に、偏光板を有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法であって、前記偏光板を、前記有機エレクトロルミネッセンス素子ユニット面側から、位相差フィルム、偏光子、保護フィルム、及びハードコート層の順序で構成し、前記保護フィルムが、(1)平均アセチル基置換度が2.60~2.95の範囲内にあるセルロースアセテートを主成分として含有し、(2)23の純水に、1時間浸漬した後の水膨潤率を、0.2~1.0%の範囲内となるように調整し、(3)膜厚が10~50μmの範囲内であることを特徴とする。

20

## 【0046】

更に、前記位相差フィルムが、偏光子の耐湿性の観点から、ポリカーボネート又はシクロオレフィンを主成分として含有するフィルムであることが好ましい。

## 【0047】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法として、更に、1)前記保護フィルムを、少なくとも長手方向(MD方向)に延伸した後、幅手方向(TD方向)に延伸して製造し、延伸前に対し、面積比で1.3~1.7倍の延伸処理を施す手段、2)前記保護フィルムを成膜して、ロール状に積層したロール積層体の表面を防湿シートで被覆し、50以上の条件下で、3日以上のエージング処理を施したのち、ハードコート層を形成する手段、3)前記ハードコート層を形成した後にハードコート層表面に表面処理を施す手段、4)前記保護フィルムと、前記偏光子の少なくとも一方の面を、紫外線硬化型接着剤により貼合して偏光板を製造する手段、又は5)前記位相差フィルムと、前記偏光子の少なくとも一方の面を、紫外線硬化型接着剤により貼合して偏光板を製造する手段を適宜選択あるいは組み合わせることにより、23の純水に1時間浸漬した後の水膨潤率が、0.2~1.0%の範囲内である保護フィルムを得ることができる。

30

## 【0048】

本発明で規定する上記構成により、本発明の目的とする効果が得られる技術的理由に関しては、その機構の詳細は全て解明されてはいないが、以下のように推測している。

40

## 【0049】

近年、偏光板の安定性向上、あるいは様々な環境下での耐久性を考慮して、偏光板の構成としては、表面側の保護フィルムとしては主にセルロースエステルフィルムを採用し、有機エレクトロルミネッセンス素子側には、位相差フィルムとして、ポリカーボネート樹脂、シクロオレフィン樹脂、あるいはアクリル樹脂等の吸湿性が低い樹脂から構成されるフィルムが使用され始めている。

## 【0050】

しかしながら、前述のように、偏光子を挟んで、表面側の保護フィルムとしてセルロースエステルフィルムを、位相差フィルムとして、ポリカーボネートフィルム、シクロオレ

50

フィン等を配置すると、湿度に対する伸縮依存性の大きなセルロースエステルフィルムと、湿度に対する伸縮依存性が極めて小さなポリカーボネートフィルム、シクロオレフィン等で構成される位相差フィルムとの間で、伸縮特性に差異が生じ、両者のカールバランスが崩れ、平面性を損なう結果となっている。

【0051】

このような平面性に劣る偏光板と有機エレクトロルミネッセンス素子ユニットを貼合して有機エレクトロルミネッセンス表示装置を形成した場合には、前述のとおり、表示画面に表示ムラが発生することが明らかになった。この表示ムラは、位相差フィルムとして、ポリカーボネートフィルム等を適用したことにより、カールバランスの崩れが生じ、生じたカールにより、セルロースエステルフィルム表面が、微細な変形を起こし、その領域に水が多く分布することになる。特に、耐傷性の観点から、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た構成である場合に、このハードコート層により、水分の飛散をより抑制し、セルロースエステルフィルム表面に残存することにより、光学特性に分布(ムラ)が生じる結果となっていると推測した。

10

【0052】

上記の現象を誘発している原因を解析した結果、従来はほとんど検討がなされていなかったセルロースエステルフィルムの水膨潤率に着目し、この水膨潤率を0.2~1.0%の範囲という特定の条件内に制御することにより、上記課題を解決することができることを見出したものである。

【0053】

すなわち、セルロースエステルフィルムに対し、水に膨潤しにくい特性を付与することにより、偏光板を製造する工程の湿度環境や、偏光板として構成した後の偏光板内に残留する水分等による影響を受けにくくなり、その結果、カールが生じることがなく、平面性に優れた偏光板を得ることができ、この偏光板を有機エレクトロルミネッセンス表示装置に具備することにより、平面性の劣化に起因する表示ムラを飛躍的に改良することができた。

20

【0054】

本発明者は、本発明に係るセルロースエステルフィルムに対し、低い水膨潤性を付与する方法について、詳細な検討を進めた結果、セルロースエステルフィルムの構成としては、フィルム中に特定の可塑剤を添加することにより、層内における水膨潤率を抑制できることを見出した。より詳細には、可塑剤として、糖エステルを使用することが好ましいことが判明した。更に検討を進めていくと、糖エステルの中でも、平均エステル置換度が5.0~7.5の範囲内に調整した糖エステルを用いることにより、その効果がより発現することが判明した。

30

【0055】

また、他の可塑剤として、前記一般式(1)で表される多価アルコールエステルを適用することが有効であることを見出した。

【0056】

一方、本発明に係る保護フィルムの製造条件について、詳細に検討を進めた結果、第1の方法としては、セルロースエステルフィルムを成膜したのち、少なくとも長手方向(MD方向)に延伸した後、あるいは同時に幅手方向(TD方向)に延伸して製造し、延伸前に対し、面積比で1.3~1.7倍の延伸処理を施すことが有効であることを見出した。

40

【0057】

更に、本発明に係るセルロースエステルフィルムを長尺状態で成膜したのち、ロール状に積層した後、このロール積層体の外周を、防湿シートで被覆し、50以上の条件下で、3日以上のエージング処理を施す方法を適用することにより、フィルム層内の可塑剤をより表面側に配向させることができ、その結果、表面からの水成分の浸入を抑制することができる。加えて、上記エージング処理を施すことにより、幅手方向における水膨潤率の分布の広がり(変動係数)を抑制することができる。

【0058】

50

また、偏光板を形成する際に、セルロースエステルフィルムと偏光子、あるいは位相差フィルムと偏光子を、紫外線硬化型接着剤を用いて貼合することにより、偏光板として構成した際、外部環境変化により生じる応力の緩和効果を発現させることができ、その結果、カールの発生を抑制することができると考えている。加えて、位相差フィルムとしてポリカーボネートフィルム、シクロオレフィンフィルム等を採用した場合には、紫外線硬化型接着剤を用いて偏光子と貼合することにより、密着性に優れた偏光板を得ることができる。

【0059】

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・態様について詳細な説明をする。なお、本発明において示す「～」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。

10

【0060】

《有機エレクトロルミネッセンス表示装置の概略構成》

図1は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の構成の一例を示す概略断面図である。

【0061】

本発明の有機EL表示装置は、主には、有機EL素子ユニット上に偏光板を有し、当該偏光板は、有機EL素子ユニット面側から、位相差フィルム、偏光子、保護フィルム、及びハードコート層の順で積層されている。

20

【0062】

図1において、本発明の有機EL表示装置Dを構成する代表的な有機EL素子ユニットEは、ガラスやポリイミド等を用いた基板1上に、TFT2、金属電極3、ITO4、正孔輸送層5、発光層6、バッファ層7、陰極8、ITO9、絶縁層10、粘着剤層C11及び封止ガラス(表面層ともいう。)12を、この順で積層して構成されている。

【0063】

上記のような構成の有機EL素子ユニットE上に、偏光板Fが配置されている。

【0064】

図1に示すように、偏光板Fは、一例として、有機EL素子ユニットE上に、粘着剤層13を介し、位相差フィルム14、紫外線硬化型接着剤層15A、偏光子16、紫外線硬化型接着剤層15B、本発明で規定する特性を備えた保護フィルム17及びハードコート層18がこの順に配置された構成である。また、必要に応じて、ハードコート層18上に、表面処理として、反射防止層、防眩層等の各機能層を設けてもよい。

30

【0065】

《偏光板》

はじめに、本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置Dを構成する偏光板Fの各構成要素の詳細についてについて説明する。

【0066】

本発明に係る偏光板Fの主要構成要素は、位相差フィルム14、偏光子16、保護フィルム17、及びハードコート層18である。

【0067】

[保護フィルム]

[セルロースアセテート]

本発明に係る保護フィルムは、平均アセチル基置換度が2.60～2.95の範囲内にあるセルロースアセテートを主成分として構成されていることを特徴とする。本発明でいう主成分とは、セルロースエステルフィルムを構成するセルロースエステルのうち、平均アセチル基置換度が2.60～2.95の範囲内にあるセルロースアセテートの占める比率が60質量%以上であり、好ましくは80質量%以上、更に好ましくは95質量%以上であることをいう。

40

【0068】

保護フィルムに用いるセルロースアセテートは、平均アセチル基置換度が2.60～2

50

． 9 5 の範囲内にあるトリアセチルセルロースである。更には、平均アセチル基置換度としては、2 . 8 0 ~ 2 . 9 4 の範囲内であることが好ましい。セルロースエステルにおけるアセチル基置換度は、A S T M - D 8 1 7 - 9 6 に準じて測定して求めることができる。

【 0 0 6 9 】

本発明において、適用するセルロースアセテートの平均アセチル基置換度が 2 . 6 0 以上であれば、成膜時の流延適性が高く、フィルムとしても取扱い性に優れている等の特性を実現することができる。

【 0 0 7 0 】

〔水膨潤率〕

本発明に係る保護フィルムにおいては、2 3 の純水に、1 時間浸漬した後の水膨潤率が、0 . 2 ~ 1 . 0 % の範囲内であることを特徴の一つとする。

【 0 0 7 1 】

本発明に係る保護フィルムにおいて、水膨潤率が 0 . 2 ~ 1 . 0 % の範囲内であれば、位相差フィルムとして用いるポリカーボネートフィルム又はシクロオレフィンフィルムと近似の伸縮性を得ることができ、様々な温湿度環境下においても、カールバランスの崩れを生じることがなく、優れた平面性を実現することができる。

【 0 0 7 2 】

本発明に係る保護フィルムの水膨潤率としては、下記の方法に従って測定した値を用いる。

【 0 0 7 3 】

1 ) 保護フィルムを、5 c m x 5 c m のサイズに断裁する。

【 0 0 7 4 】

2 ) 断裁したフィルムピースを、2 3 、5 5 % R H の環境下で 2 4 時間放置した後、下記の膜厚測定装置を用いて膜厚を 1 0 点測定し、その算術平均値を求め、これを膜厚 A とする。

【 0 0 7 5 】

3 ) 次いで、フィルムピースを、2 3 の純水に浸漬させた状態で、1 時間放置する。

【 0 0 7 6 】

4 ) 1 時間後、フィルムピースを純水から取り出し、その表面に付着している水分をキムタオル ( 日本製紙クレシア社製 ) でふき取った後、2 3 、5 5 % R H の環境下で 5 分間静置する。

【 0 0 7 7 】

5 ) フィルムピースを純水から取り出して 5 分後から、同様の方法で膜厚を測り始め、取りだしてから 1 0 分後までの 5 分間に、フィルムピースの膜厚を 1 0 点測定する。

【 0 0 7 8 】

6 ) 測定した 1 0 点の膜厚の算術平均値を求め、これを膜厚 B とする。

【 0 0 7 9 】

7 ) 上記により測定した膜厚 A と、膜厚 B について、下式 ( 1 ) を用いて、保護フィルムの水膨潤率を求めた。

【 0 0 8 0 】

式 ( 1 )

$$\text{保護フィルムの水膨潤率 ( \% )} = [ ( \text{膜厚 B} - \text{膜厚 A} ) / \text{膜厚 A} ] \times 1 0 0$$

膜厚測定装置としては、(株)ニコン製の「DIGIMICRO ( デジマイクロ ) M H - 1 5 M 」と「カウンタTC - 1 0 1 」を使用し、最小読み取り値を 0 . 0 1 μ m に設定して、測定を行った。

【 0 0 8 1 】

また、本発明に係る保護フィルム ( セルロースアセテートフィルム ) においては、幅手方向の 1 0 点で測定した水膨潤率の変動係数が 0 . 5 % 以下であることが好ましい。

【 0 0 8 2 】

10

20

30

40

50

本発明でいう水膨潤率の変動係数は、下式(2)により求めることができる。

【0083】

式(2)

水膨潤率の変動係数(%) = (水膨潤率の標準偏差 / 水膨潤率の平均値) × 100

具体的には、上記の方法と同様にして、保護フィルムの幅手方向(TD方向)の10ヶ所について水膨潤率を測定し、その算術平均値である水膨潤率の平均値と、水膨潤率の標準偏差を求めることにより算出することができる。

【0084】

本発明において、本発明に係る保護フィルム(セルロースアセテートフィルム)の水膨潤率及びその変動係数を、本発明で規定する範囲内に制御する方法については、特に制限はないが、前述のとおり、下記に示す方法を適宜選択あるいは組み合わせることにより達成することができる。以下に、本発明に適用可能な制御方法を示すが、本発明は、以下に示す方法にのみ制限されるものではない。

【0085】

本発明に係る保護フィルムの構成としては、

第1の方法としては、可塑剤として、糖エステルを使用することが好ましいことが判明した。更に検討を進めていくと、糖エステルの中でも、平均エステル置換度が5.0~7.5の範囲内に調整した糖エステルを用いることである。

【0086】

第2の方法としては、可塑剤として、前記一般式(1)で表される多価アルコールエステルを適用すること、更に好ましくは、一般式(1)で表される化合物におけるB<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>が、いずれも炭素数が1~10の範囲内にあるアルキル基とすることである。

【0087】

第3の方法としては、偏光板を構成する際に、保護フィルムと偏光子、あるいは位相差フィルムと偏光子を、紫外線硬化型接着剤を用いて貼合することである。

【0088】

また、本発明に係る保護フィルムの製造条件として、

第4の方法としては、保護フィルムを成膜したのち、少なくとも長手方向(MD方向)に延伸した後、あるいは同時に幅手方向(TD方向)に延伸して製造し、延伸前に対し、面積比で1.3~1.7倍の延伸処理を施す方法である。

【0089】

第5の方法としては、本発明に係る保護フィルムを長尺状態で成膜したのち、ロール状に積層した後、このロール積層体の外周を、防湿シートで被覆し、50以上の条件下で、3日以上のエージング処理を施す方法を適用することにより、フィルム層内の可塑剤をより表面側に配向させる方法である。この方法を適用することにより、表面からの水成分の浸入を抑制することができ、加えて、幅手方向における水膨潤率の分布の広がり(変動係数)を抑制することができる。

【0090】

なお、上記の各技術の詳細については、後述する。

【0091】

〔膜厚〕

本発明に係る保護フィルムの膜厚は、15~50μmの範囲内であることを特徴とし、更に好ましくは、15~35μmの範囲内である。保護フィルムの膜厚が15μm以上であれば、十分な剛度を備え、取扱い性に優れた特性を得ることができる。一方、50μm以下であれば、薄膜の偏光板を作製しやすくなる。

【0092】

〔分子量〕

また、上記トリアセチルセルロースの数平均分子量(M<sub>n</sub>)は、125000~155000の範囲内であることが好ましく、更には129000~152000の範囲内であることが好ましい。また、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、265000~310000の範

10

20

30

40

50

囲内であることが好ましい。数平均分子量（ $M_n$ ）に対する重量平均分子量（ $M_w$ ）の比率（ $M_w/M_n$ ）は、1.9～2.1の範囲内であることが好ましい。

【0093】

前記平均分子量（ $M_n$ 、 $M_w$ ）は、それぞれゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定することができる。測定条件は以下のとおりである。

【0094】

溶媒：           メチレンクロライド  
 カラム：       Shodex K806、K805、K803G（昭和電工（株）製の  
 カラムを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） $M_w = 500 \sim 2800000$ 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ことが好ましい。

【0095】

本発明に係るセルロースアセテートは、慣用の方法、例えば、硫酸触媒法、酢酸法、メチレンクロライド法などの調製方法に従って製造でき、原材料は特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ（針葉樹由来、広葉樹由来）、ケナフ等を挙げることができる。またそれらから得られたトリアセチルセルロースはそれぞれ任意の割合で混合使用することができる。また、本発明に係るセルロースアセテートは、例えば、特開平10-45804号公報、特開2005-281645号公報等に記載の方法を参考にしても合成することができる。

【0096】

なお、セルロースアセテートフィルムの具体的な製造方法の詳細については、後述する。

【0097】

〔添加剤〕

（糖エステル）

本発明に係る保護フィルム（セルロースアセテートフィルム）においては、セルロースエステル以外の糖エステルを含有することが好ましい。

【0098】

本発明に係る糖エステルとしては、ピラノース環又はフラノース環の少なくとも一種を1個以上12個以下有しその構造のOH基の全て若しくは一部をエステル化した糖エステルであることが好ましい。

【0099】

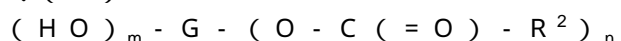
本発明に係る糖エステルとは、フラノース環又はピラノース環の少なくともいずれかを含む化合物であり、単糖であっても、糖構造が2～12個連結した多糖であってもよい。そして、糖エステルは、糖構造が有するOH基の少なくとも一つがエステル化された化合物が好ましい。本発明に係る糖エステルにおいては、平均エステル置換度が、5.0～7.5の範囲内であることがより好ましい。

【0100】

本発明に適用可能な糖エステルとしては、特に制限はないが、下記一般式（A）で表される糖エステルを挙げることができる。

【0101】

一般式（A）



上記一般式（A）において、Gは、単糖類又は二糖類の残基を表し、 $R^2$ は、脂肪族基

10

20

30

40

50

又は芳香族基を表し、 $m$ は、単糖類又は二糖類の残基に直接結合しているヒドロキシ基の数の合計であり、 $n$ は、単糖類又は二糖類の残基に直接結合している  $-(O-C(=O)-R^2)$  基の数の合計であり、 $3 \leq m+n \leq 8$  であり、 $n \geq 0$  である。

【0102】

一般式(A)で表される構造を有する糖エステルは、ヒドロキシ基の数( $m$ )、 $-(O-C(=O)-R^2)$  基の数( $n$ )が固定された単一種の化合物として単離することは困難であり、式中の $m$ 、 $n$ の異なる成分が数種類混合された化合物となることが知られている。したがって、ヒドロキシ基の数( $m$ )、 $-(O-C(=O)-R^2)$  基の数( $n$ )が各々変化した混合物としての性能が重要であり、本発明に係る保護フィルムの場合、平均エステル置換度が、 $5.0 \sim 7.5$ の範囲内である糖エステルが好ましい。

10

【0103】

上記一般式(A)において、 $G$ は単糖類又は二糖類の残基を表す。単糖類の具体例としては、例えば、アロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース、リボース、アラビノース、キシロース、リキソースなどが挙げられる。

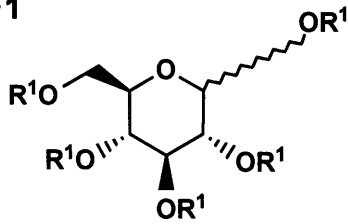
【0104】

以下に、一般式(A)で表される糖エステルの単糖類残基を有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれら例示する化合物に限定されるものではない。

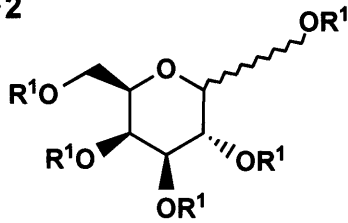
【0105】

【化1】

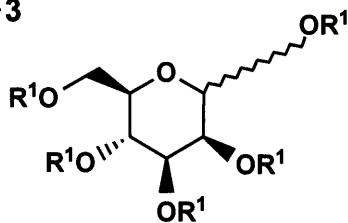
A-1



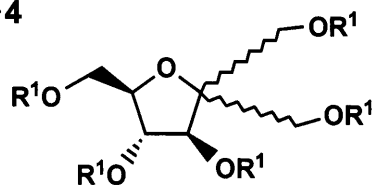
A-2



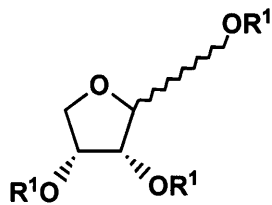
A-3



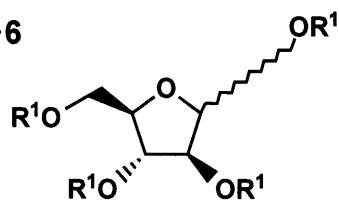
A-4



A-5



A-6



10

20

30

40

【0106】

また、二糖類残基の具体例としては、例えば、トレハロース、スクロース、マルトース、セロビオース、ゲンチオビオース、ラクトース、イソトレハロース等が挙げられる。

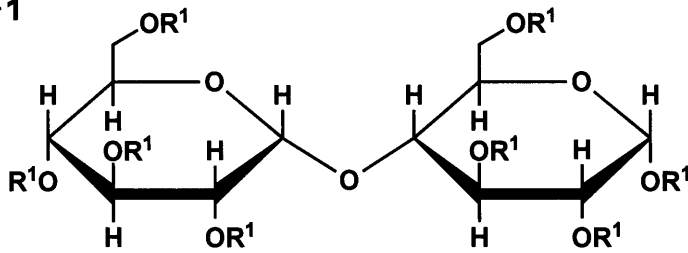
【0107】

以下に、一般式(A)で表される糖エステルの二糖類残基を有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれら例示する化合物に限定されるものではない。

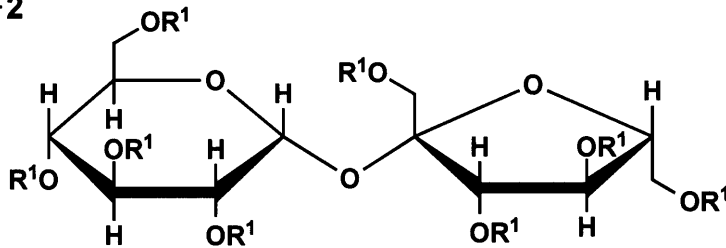
【0108】

【化2】

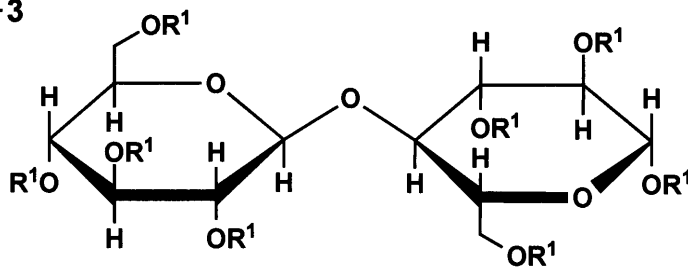
B-1



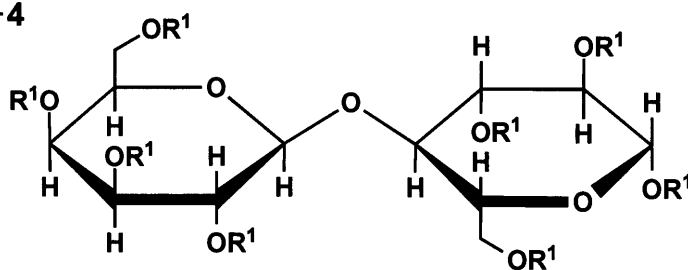
B-2



B-3



B-4



10

20

30

【0109】

一般式(A)において、 $R^2$ は、脂肪族基又は芳香族基を表す。ここで、脂肪族基及び芳香族基は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい。

【0110】

また、一般式(A)において、 $m$ は、単糖類又は二糖類の残基に直接結合しているヒドロキシ基の数の合計であり、 $n$ は、単糖類又は二糖類の残基に直接結合している  $-(O-C(=O)-R^2)$  基の数の合計である。そして、 $3 \leq m+n \leq 8$  であることが必要であり、 $4 \leq m+n \leq 8$  であることが好ましい。また、 $n=0$  である。なお、 $n$ が2以上である場合、 $-(O-C(=O)-R^2)$  基は互いに同じでもよいし異なってもよい。

40

【0111】

$R^2$ の定義における脂肪族基は、直鎖であっても、分岐であっても、環状であってもよく、炭素数1~25のものが好ましく、1~20のものがより好ましく、2~15のものが特に好ましい。脂肪族基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $iso$ -プロピル、シクロプロピル、 $n$ -ブチル、 $iso$ -ブチル、 $tert$ -ブチル、アミル、 $iso$ -アミル、 $tert$ -アミル、 $n$ -ヘキシル、シクロヘキシル、 $n$ -ヘプチル、 $n$ -オクチル、ビスシクロオクチル、アダマンチル、 $n$ -デシル、 $tert$ -オクチル

50

ル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ジデシル等の各基が挙げられる。

【0112】

また、 $R^2$ の定義における芳香族基は、芳香族炭化水素基でもよいし、芳香族複素環基でもよく、より好ましくは芳香族炭化水素基である。芳香族炭化水素基としては、炭素数が6~24のものが好ましく、6~12のものがさらに好ましい。芳香族炭化水素基の具体例としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピフェニル、ターフェニル等の各環が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ピフェニル環が特に好ましい。芳香族複素環基としては、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子のうち少なくとも一つを含む環が好ましい。複素環の具体例としては、例えば、フラン、ピロール、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデン等の各環が挙げられる。芳香族複素環基としては、ピリジン環、トリアジン環、キノリン環が特に好ましい。

10

【0113】

次に、一般式(A)で表される糖エステルの好ましい例を下記に示すが、本発明はこれらの例示する化合物に限定されるものではない。

【0114】

糖エステルは一つの分子中に二つ以上の異なる置換基を含有していても良く、芳香族置換基と脂肪族置換基を1分子内に含有、異なる二つ以上の芳香族置換基を1分子内に含有、異なる二つ以上の脂肪族置換基を1分子内に含有することができる。

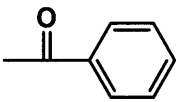
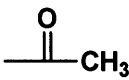
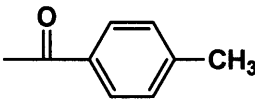
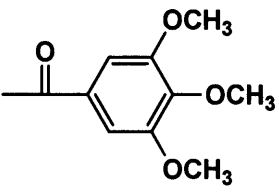
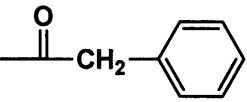
20

【0115】

また、二種類以上の糖エステルを混合して含有することも好ましい。芳香族置換基を含有する糖エステルと、脂肪族置換基を含有する糖エステルを同時に含有することも好ましい。

【0116】

## 【化3】

化合物名	糖残基	置換基 1 (R <sup>1</sup> 基)		置換基 2 (R <sup>1</sup> 基)	
		構造	置換度 (n)	構造	置換度 (m)
a 1	B-2		8	-H	0
a 2			7		1
a 3			6		2
a 4			5		3
b 1	A-1		5	-H	0
b 2			4		1
b 3			3		2
b 4			2		3
c 1	B-1		8	-H	0
c 2			7		1
c 3			6		2
c 4			5		3
d 1	A-5		3	-H	0
d 2			2		1
d 3			1		2
e 1	A-1		5	-H	0
e 2			4		1
e 3			3		2
e 4			2		3

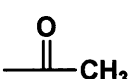
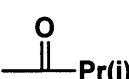
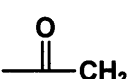
10

20

## 【0117】

30

## 【化4】

化合物名	糖残基	置換基 1 (R <sup>1</sup> 基)		置換基 2 (R <sup>1</sup> 基)	
		構造	置換度 (n)	構造	置換度 (m)
f 1	B-2		8	-H	0
f 2			7		1
f 3			6		2
f 4			5		3
g 1	B-2		8		0
g 2			7		1
g 3			6		2
g 4			5		3

40

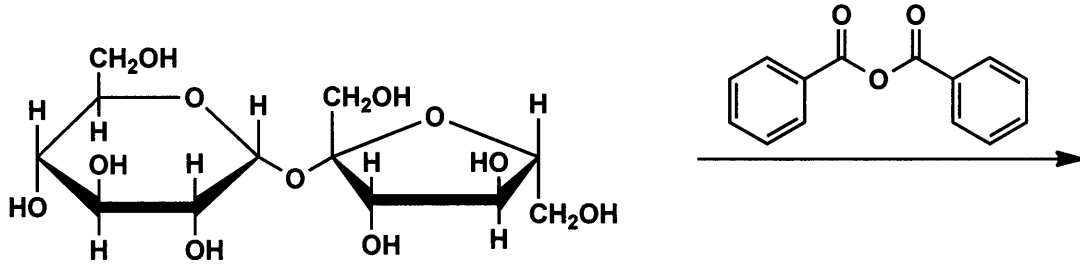
## 【0118】

合成例：一般式(A)で表される糖エステルの合成例

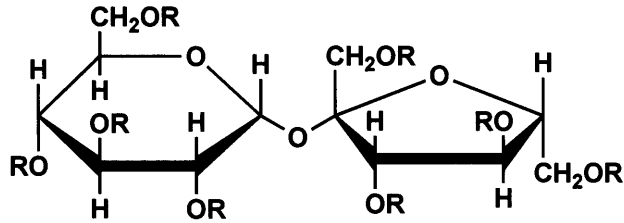
以下に、本発明に好適に用いることのできる糖エステルの合成の一例を示す。

## 【0119】

【化5】



10



R  
(置換数)

20

例示化合物A-1	—H	
	(0)	(8)
例示化合物A-2	—H	
	(1)	(7)
例示化合物A-3	—H	
	(2)	(6)
例示化合物A-4	—H	
	(3)	(5)
例示化合物A-5	—H	
	(4)	(4)

30

40

【0120】

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、ショ糖を 34.2 g (0.1 モル)、無水安息香酸を 180.8 g (0.8 モル)、ピリジンを 379.7 g (4.8 モル)、それぞれ仕込み、攪拌下で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  $4 \times 10^2$  Pa 以下に減圧し、60 で過剰のピリジンを留去した後、コルベン内を  $1.3 \times 10$  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。次に、トルエンを 1 L、0.5 質量%の炭酸ナトリウム水溶液を 300 g 添加し、50 で30分間攪拌した後、静置して、トルエン層を分取した。最後に

50

、分取したトルエン層に水を100g添加し、常温で30分間水洗した後、トルエン層を分取し、減圧下(4×10<sup>2</sup>Pa以下)、60℃でトルエンを留去させ、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、糖エステルの平均エステル置換度が、6.57であった。なお、得られた混合物の一部をシリカゲル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。

【0121】

〔多価アルコールエステル〕

本発明に係る保護フィルムにおいては、下記一般式(1)で表される多価アルコールエステルを含有することが好ましい。

【0122】

一般式(1)



上記一般式(1)において、B<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>は、それぞれ独立に脂肪族又は芳香族モノカルボン酸残基を表す。Gは、炭素数が2~12の直鎖又は分岐構造を有するアルキレングリコール残基を表す。

【0123】

一般式(1)において、Gは、炭素数が2~12の直鎖又は分岐構造を有するアルキレングリコールから誘導される2価の基を表す。

【0124】

Gにおける炭素数が2~12のアルキレングリコールから誘導される2価の基の例には、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、及び1,12-オクタデカンジオール等から誘導される2価の基を挙げることができる。アルキレングリコールは、二種以上を混合して用いることも好ましい態様である。

【0125】

一般式(1)において、B<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>は、それぞれ独立に芳香環含有モノカルボン酸又は脂肪族モノカルボン酸から誘導される1価の基を表す。

【0126】

芳香環含有モノカルボン酸から誘導される1価の基における芳香環含有モノカルボン酸は、分子内に芳香環を含有するカルボン酸であり、芳香環がカルボキシ基と直接結合したものだけでなく、芳香環がアルキレン基などを介してカルボキシ基と結合したものも含む。芳香環含有モノカルボン酸から誘導される1価の基の例には、安息香酸、パラト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、フェニル酢酸、3-フェニルプロピオン酸などから誘導される1価の基が含まれる。上記の中でも、安息香酸及びパラトルイル酸が好ましい。

【0127】

脂肪族モノカルボン酸から誘導される1価の基の例には、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、カプリル酸、カプロン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸などから誘導される1価の基が含まれる。中でも、アルキル部分の炭素原子数が1~10である

10

20

30

40

50

アルキルモノカルボン酸から誘導される 1 価の基が好ましく、アセチル基（酢酸から誘導される 1 価の基）がより好ましい。

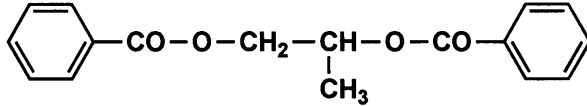
【 0 1 2 8 】

以下に、本発明に適用可能な多価アルコールエステルの具体例を示すが、本発明はこれら例示する化合物に限定されるものではない。

【 0 1 2 9 】

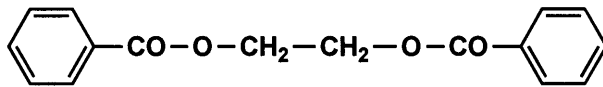
【 化 6 】

1-1

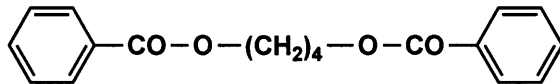


10

1-2

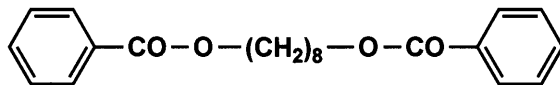


1-3

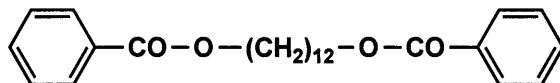


20

1-4

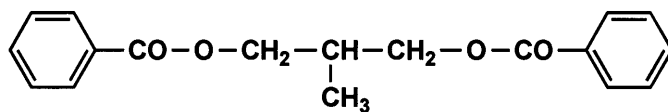


1-5

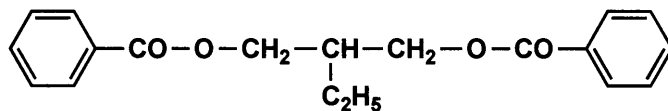


30

1-6

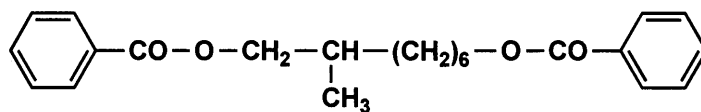


1-7



40

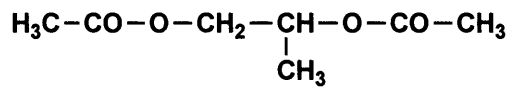
1-8



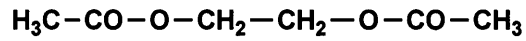
【 0 1 3 0 】

【化 7】

1-9

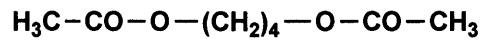


1-10

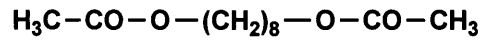


10

1-11

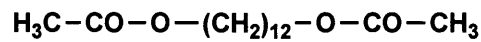


1-12

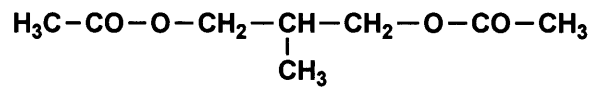


20

1-13

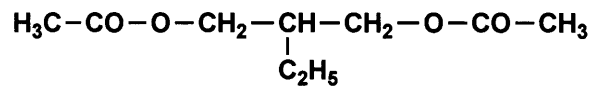


1-14

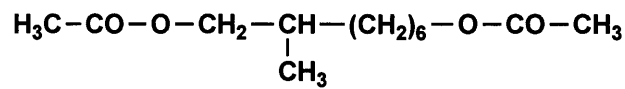


30

1-15



1-16

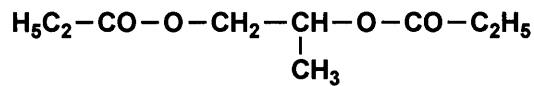


40

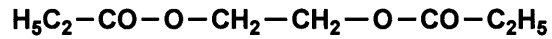
【 0 1 3 1 】

【化 8】

1-17

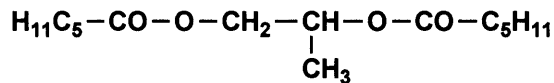


1-18

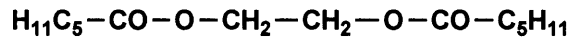


10

1-19

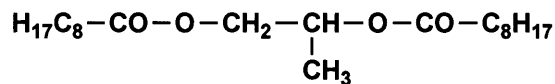


1-20

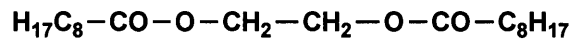


20

1-21

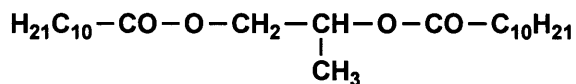


1-22

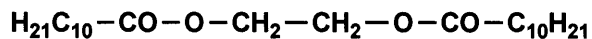


30

1-23



1-24



【0132】

40

本発明に係る一般式(1)で表される構造を有する多価アルコールエステルは、保護フィルムに対して0.5～5質量%の範囲内で含有することが好ましく、1～3質量%の範囲内で含有することがより好ましく、1～2質量%の範囲内で含有することが特に好ましい。

【0133】

本発明に係る一般式(1)で表される構造を有する多価アルコールエステルは、従来公知の一般的な合成方法に従って合成することができる。

【0134】

〔その他の添加剤〕

本発明に係る保護フィルムにおいては、本発明の目的とする効果を損なわない範囲で、

50

従来公知の添加剤を用いることができる。

【0135】

以下に、代表的なその他の添加剤について説明する。

【0136】

(ポリエステル)

本発明においては、可塑剤の一つとして、糖エステル以外のポリエステルを用いることができる。

【0137】

本発明に適用可能な糖エステル以外のポリエステルとしては、特に制限はないが、下記一般式(2)で表されるポリエステル化合物を用いることができる。

10

【0138】

当該ポリエステルはその可塑的な効果から、本発明に係る保護フィルムにおいては、1~20質量%の範囲内で含有することが好ましく、2~10質量%の範囲内で含有することがより好ましい。

【0139】

一般式(2)



上記一般式(2)において、 $B_3$ 及び $B_4$ は、それぞれ独立に脂肪族モノカルボン酸残基又は芳香族モノカルボン酸残基を表す。 $G_2$ は、炭素数が2~12のアルキレングリコール残基、炭素数が6~12のアリールグリコール残基又は炭素数が4~12のオキシアルキレングリコール残基を表す。 $A$ は、炭素数が4~12のアルキレンジカルボン酸残基又は炭素数が6~12のアリールジカルボン酸残基を表す。 $n$ は1以上の整数を表す。

20

【0140】

本発明において、ポリエステルは、ジカルボン酸とジオールを反応させて得られる繰り返し単位を含むポリエステルである場合、 $A$ はエステル中のカルボン酸残基を表し、 $G_2$ はアルコール残基を表す。

【0141】

ポリエステルを構成するジカルボン酸は、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸又は脂環式ジカルボン酸であり、好ましくは芳香族ジカルボン酸である。ジカルボン酸は、1種類であっても、2種類以上の混合物であってもよい。特に、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸を混合させることが好ましい。

30

【0142】

ポリエステルを構成するジオールは、芳香族ジオール、脂肪族ジオール又は脂環式ジオールであり、好ましくは脂肪族ジオールであり、より好ましくは炭素数が1~4のジオールである。ジオールは、1種類であっても、2種類以上の混合物であってもよい。

【0143】

中でも、少なくとも芳香族ジカルボン酸を含むジカルボン酸と、炭素数が1~8のジオールとを反応させて得られる繰り返し単位を含むことが好ましく、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸とを含むジカルボン酸と、炭素数が1~8のジオールとを反応させて得られる繰り返し単位を含むことがより好ましい。

40

【0144】

ポリエステルの分子の両末端は、封止されていても、封止されていなくてもよいが、温湿度変動に対する保護フィルムのリターデーション変動を低減する観点からは、封止されていることが好ましい。

【0145】

一般式(2)において、 $A$ を構成するアルキレンジカルボン酸の具体例としては、1,2-エタンジカルボン酸(コハク酸)、1,3-プロパンジカルボン酸(グルタル酸)、1,4-ブタンジカルボン酸(アジピン酸)、1,5-ペンタンジカルボン酸(ピメリン酸)、1,8-オクタンジカルボン酸(セバシン酸)などから誘導される2価の基が挙げられる。 $A$ を構成するアルケレンジカルボン酸の具体例としては、マレイン酸、フマル

50

酸などが挙げられる。Aを構成するアリアルジカルボン酸の具体例としては、1,2-ベンゼンジカルボン酸(フタル酸)、1,3-ベンゼンジカルボン酸、1,4-ベンゼンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。

【0146】

Aは、1種類であっても、2種類以上が組み合わせられてもよい。中でも、Aは、炭素数が4~12のアルキレンジカルボン酸と炭素原子数8~12のアリアルジカルボン酸との組み合わせが好ましい。

【0147】

一般式(2)における $G_2$ は、炭素数が2~12のアルキレングリコールから誘導される2価の基、炭素数が6~12のアリアルグリコールから誘導される2価の基、又は炭素数が4~12のオキシアルキレングリコールから誘導される2価の基を表す。

10

【0148】

$G_2$ における炭素数が2~12のアルキレングリコールから誘導される2価の基の例には、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、及び1,12-オクタデカンジオール等から誘導される2価の基が挙げられる。

20

【0149】

$G_2$ における炭素数が6~12のアリアルグリコールから誘導される2価の基の例には、1,2-ジヒドロキシベンゼン(カテコール)、1,3-ジヒドロキシベンゼン(レゾルシノール)、1,4-ジヒドロキシベンゼン(ヒドロキノン)などから誘導される2価の基が挙げられる。Gにおける炭素数が4~12のオキシアルキレングリコールから誘導される2価の基の例には、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などから誘導される2価の基が挙げられる。

30

【0150】

$G_2$ は、1種類であっても、2種類以上が組み合わせられてもよい。中でも、 $G_2$ は、炭素数が2~12のアルキレングリコールであることが好ましい。

【0151】

一般式(2)における $B_3$ 及び $B_4$ は、各々芳香環含有モノカルボン酸又は脂肪族モノカルボン酸から誘導される1価の基である。

【0152】

芳香環含有モノカルボン酸から誘導される1価の基における芳香環含有モノカルボン酸は、分子内に芳香環を含有するカルボン酸であり、芳香環がカルボキシ基と直接結合したものだけでなく、芳香環がアルキレン基などを介してカルボキシ基と結合したものも含む。芳香環含有モノカルボン酸から誘導される1価の基の例には、安息香酸、パラト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、フェニル酢酸、3-フェニルプロピオン酸などから誘導される1価の基が含まれる。上記化合物の中でも、安息香酸及びパラトルイル酸が好ましい。

40

【0153】

脂肪族モノカルボン酸から誘導される1価の基の例には、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、カプリル酸、カプロン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸などから誘導される1価の基が含まれる。なかでも、アルキル部分の炭素数が1~3であるアル

50

キルモノカルボン酸から誘導される 1 価の基が好ましく、アセチル基（酢酸から誘導される 1 価の基）がより好ましい。

【 0 1 5 4 】

本発明に係るポリエステルは、500 ~ 3000 の範囲内であることが好ましく、600 ~ 2000 の範囲内であることがより好ましい。重量平均分子量は前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定することができる。

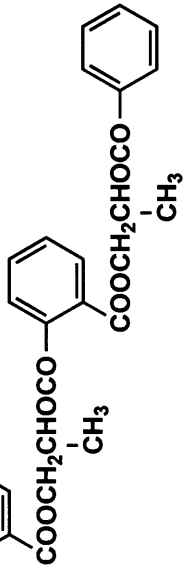
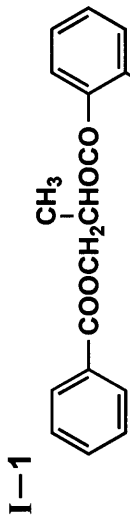
【 0 1 5 5 】

以下、一般式（2）で表される構造を有するポリエステルの具体例を示すが、これに限定されるものではない。

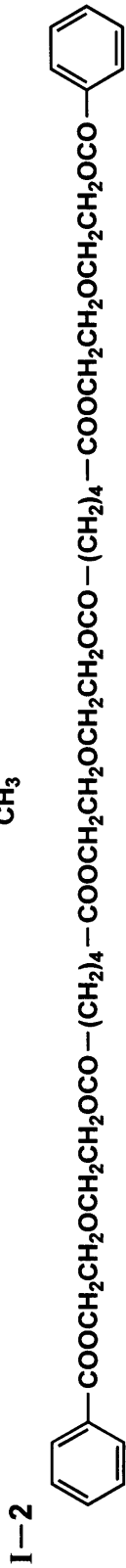
【 0 1 5 6 】

【化 9】

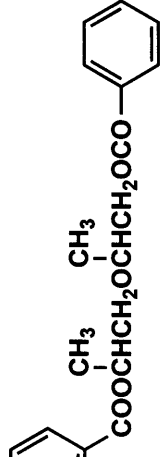
【 0 1 5 7 】



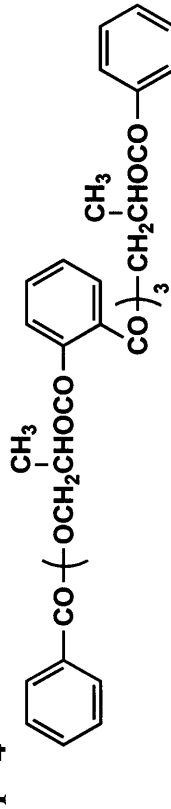
Mw : 696



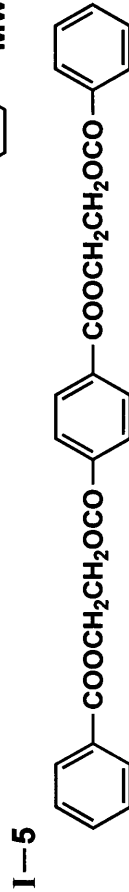
Mw : 746



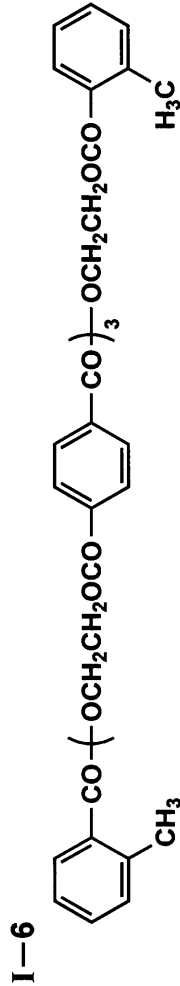
Mw : 830



Mw : 886



Mw : 462



Mw : 874

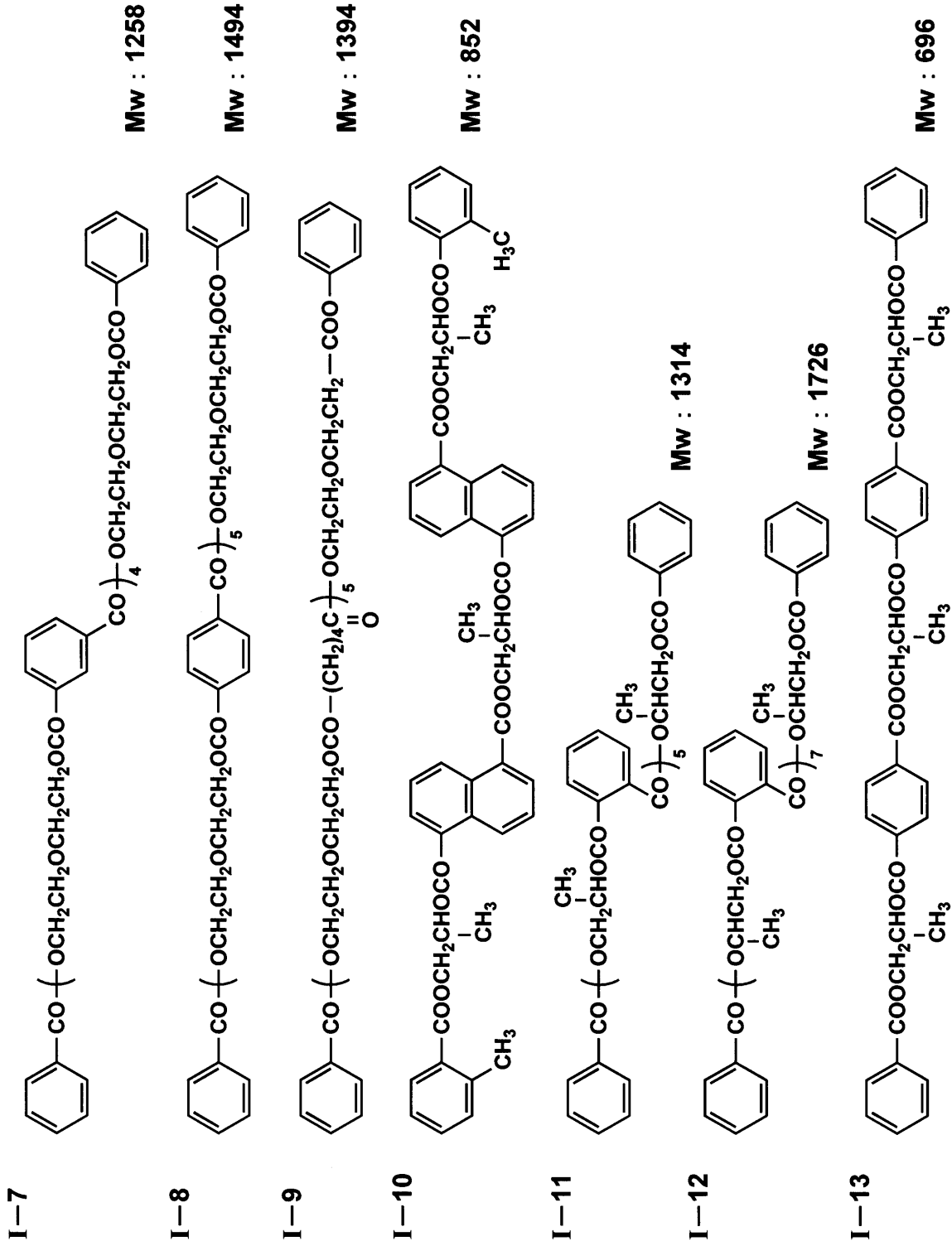
10

20

30

40

【化 1 0】



【 0 1 5 8 】

10

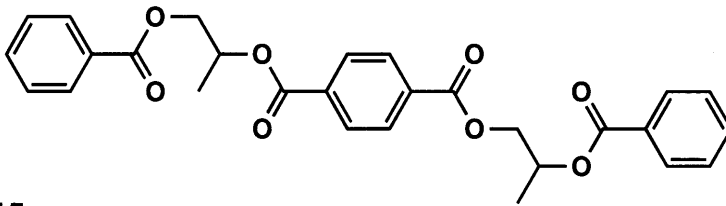
20

30

40

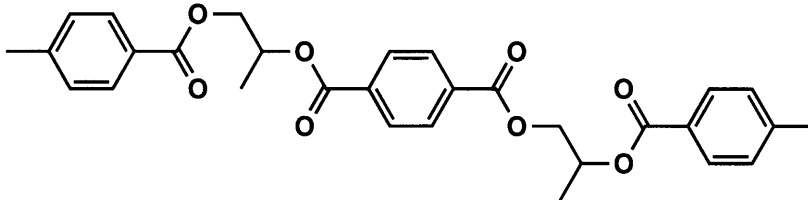
## 【化 1 1】

## I-14



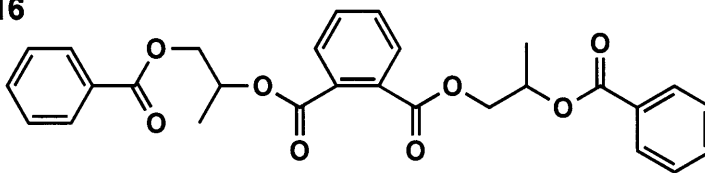
Mw : 491

## I-15



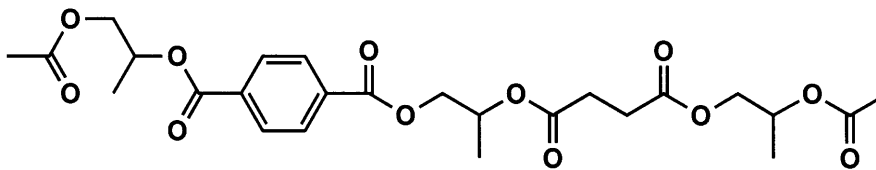
Mw : 519

## I-16



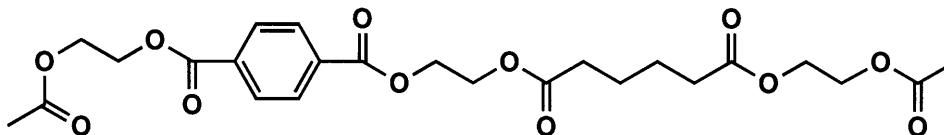
Mw : 491

## I-17



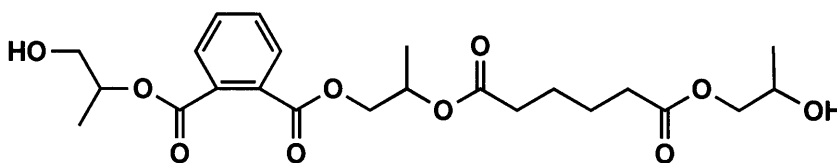
Mw : 525

## I-18



Mw : 510

## I-19



Mw : 469

## 【 0 1 5 9 】

以下、上記説明したポリエステル具体的な合成例について記載する。

## 【 0 1 6 0 】

## ポリエステル P 1

エチレングリコールを 180 g、無水フタル酸を 278 g、アジピン酸を 91 g、安息香酸を 610 g と、0.191 g のエステル化触媒であるテトライソプロピルチタネートを、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた 2 L の四つ口フラスコに添加し、窒素気流中で 230 になるまで攪拌しながら徐々に昇温し、重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後、200 で未反応のエチレングリコールを減圧留去することにより、ポリエステル P 1 を得た。ポリエステル P 1 の酸価は 0.20 (KOH mg / g)、数平均分子量は 450 であった。

10

20

30

40

50

## 【0161】

## ポリエステルP2

1, 2 - プロピレングリコールを251 g、無水フタル酸を244 g、アジピン酸を103 g、安息香酸を610 gと、エステル化触媒として0.191 gのテトライソプロピルチタネートを、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた2 Lの四つ口フラスコに添加し、窒素気流中で230 になるまで攪拌しながら徐々に昇温し、重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後、200 で未反応の1, 2 - プロピレングリコールを減圧留去することにより、ポリエステルP2を得た。ポリエステルの酸価は0.10 (KOH mg / g)、数平均分子量は450であった。

## 【0162】

## ポリエステルP3

1, 4 - ブタンジオールを330 g、無水フタル酸を244 g、アジピン酸を103 g、安息香酸を610 gと、エステル化触媒として0.191 gのテトライソプロピルチタネートを、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた2 Lの四つ口フラスコに添加し、窒素気流中で230 になるまで、攪拌しながら徐々に昇温し、重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後、200 で未反応の1, 4 - ブタンジオールを減圧留去することにより、ポリエステルP3を得た。ポリエステルの酸価は0.50 (KOH mg / g)、数平均分子量は2000であった。

## 【0163】

## ポリエステルP4

1, 2 - プロピレングリコールを251 g、テレフタル酸を354 g、安息香酸を610 gと、エステル化触媒として0.191 gのテトライソプロピルチタネートを、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた2 Lの四つ口フラスコに添加し、窒素気流中で230 になるまで攪拌しながら徐々に昇温し、重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後、200 で未反応の1, 2 - プロピレングリコールを減圧留去することにより、ポリエステルP4を得た。ポリエステルの酸価は0.10 (KOH mg / g)、数平均分子量は400であった。

## 【0164】

## ポリエステルP5

1, 2 - プロピレングリコールを251 g、テレフタル酸を354 g、p - トロイル酸を680 gと、エステル化触媒として0.191 gのテトライソプロピルチタネートを、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた2 Lの四つ口フラスコに添加し、窒素気流中で230 になるまで攪拌しながら徐々に昇温し、重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後、200 で未反応の1, 2 - プロピレングリコールを減圧留去することにより、ポリエステルP5を得た。ポリエステルの酸価は0.30 (KOH mg / g)、数平均分子量は400であった。

## 【0165】

## ポリエステルP6

1, 2 - プロピレングリコールを180 g、アジピン酸を292 gと、エステル化触媒として0.191 gのテトライソプロピルチタネートを、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた2 Lの四つ口フラスコに添加し、窒素気流中で200 になるまで、攪拌しながら徐々に昇温し、重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後、200 で未反応の1, 2 - プロピレングリコールを減圧留去することにより、ポリエステルP6を得た。ポリエステルの酸価は0.10 (KOH mg / g)、数平均分子量は400であった。

## 【0166】

## ポリエステルP7

エチレングリコールを160 g、アジピン酸を292 gと、エステル化触媒として0.191 gのテトライソプロピルチタネートを、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた2 Lの四つ口フラスコに添加し、窒素気流中で200 になるまで、攪拌しながら徐々に昇温し

10

20

30

40

50

、重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後、200 で未反応のエチレングリコールを減圧留去することにより、ポリエステルP7を得た。ポリエステルP7の酸価は0.10 (KOHmg/g)、数平均分子量は1000であった。

【0167】

ポリエステルP8

エチレングリコールを251g、無水フタル酸を244g、セバシン酸を200g、安息香酸を610gと、エステル化触媒として0.191gのテトライソプロピルチタネートを、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた2Lの四つ口フラスコに添加し、窒素気流中で230 になるまで、攪拌しながら徐々に升温し、重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後、200 で未反応のエチレングリコールを減圧留去することにより、ポリエステルP8を得た。ポリエステルP8の酸価は0.50 (KOHmg/g)、数平均分子量は2000であった。

10

【0168】

上記説明したポリエステルの保護フィルムへの含有量は、好ましくは1~20質量%の範囲であり、より好ましくは1.5~15質量%の範囲である。

【0169】

(リン酸エステル化合物)

本発明に係る保護フィルムにおいては、リン酸エステル化合物を用いることができる。リン酸エステル化合物としては、トリアリールリン酸エステル、ジアリールリン酸エステル、モノアリールリン酸エステル、アリールホスホン酸化合物、アリールホスフィンオキシド化合物、縮合アリールリン酸エステル、ハロゲン化アルキルリン酸エステル、含ハロゲン縮合リン酸エステル、含ハロゲン縮合ホスホン酸エステル、含ハロゲン亜リン酸エステル等が挙げることができる。

20

【0170】

具体的なリン酸エステル化合物としては、トリフェニルホスフェート、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド、フェニルホスホン酸、トリス(-クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(トリプロモネオペンチル)ホスフェート等が挙げられる。

【0171】

(グリコール酸のエステル類)

また、本発明に係る保護フィルムにおいては、多価アルコールエステル類の一種として、グリコール酸のエステル類(グリコレート化合物)を用いることができる。

30

【0172】

本発明に適用可能なグリコレート化合物としては、特に限定されないが、アルキルフタリルアルキルグリコレート類が好ましく用いることができる。

【0173】

アルキルフタリルアルキルグリコレート類としては、例えば、メチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルメチルグリコレート、ブチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルオクチルグリコレート、エチルフタリルオクチルグリコレート、オクチルフタリルメチルグリコレート、オクチルフタリルエチルグリコレート等が挙げられ、好ましくはエチルフタリルエチルグリコレートである。

40

【0174】

(紫外線吸収剤)

本発明に係る保護フィルムは、有機エレクトロルミネッセンス表示装置の表面側(視認側)に配置する保護フィルムとして用いるものであり、紫外線吸収剤を含有することが耐

50

光性を向上する観点から好ましい。紫外線吸収剤は400nm以下の紫外線を吸収することで、耐光性を向上させることを目的としており、特に波長370nmでの透過率が10%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以下、更に好ましくは2%以下である。

【0175】

本発明で好ましく用いられる紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤等が挙げられ、特に好ましくは、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤及びベンゾフェノン系紫外線吸収剤である。

【0176】

本発明に適用可能な紫外線吸収剤としては、例えば、5-クロロ-2-(3,5-ジsec-ブチル-2-ヒドロキシルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、(2-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2,4-ベンジルオキシベンゾフェノン等があり、また、チヌビン109、チヌビン171、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328、チヌビン928等のチヌビン類があり、これらはいずれもBASFジャパン社製の市販品であり好ましく使用できる。この中ではハロゲンフリーのものが好ましい。

10

【0177】

この他、1,3,5-トリアジン環を有する化合物等の円盤状化合物も紫外線吸収剤として好ましく用いられる。

20

【0178】

本発明に係る保護フィルムは、紫外線吸収剤を二種以上含有することが好ましい。

【0179】

また、紫外線吸収剤としては高分子紫外線吸収剤も好ましく用いることができ、特に特開平6-148430号公報に記載のポリマータイプの紫外線吸収剤が好ましく用いられる。また、紫外線吸収剤は、ハロゲン基を有していないことが好ましい。

【0180】

紫外線吸収剤の添加方法は、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコールやメチレンクロライド、酢酸メチル、アセトン、ジオキソラン等の有機溶媒あるいはこれらの混合溶媒に紫外線吸収剤を溶解してからドープに添加するか、又は直接ドープ組成中に添加してもよい。

30

【0181】

また、紫外線吸収剤が無機粉体のように有機溶媒に溶解しないものは、有機溶媒とセルロースエステル(セルロースアセテート)の混合液中にディゾルバーやサンドミルを使用し、分散してからドープに添加する。

【0182】

紫外線吸収剤の使用量は、紫外線吸収剤の種類、使用条件等により一様ではないが、保護フィルムの乾燥膜厚が15~50μmの場合は、保護フィルムに対して0.5~10質量%の範囲が好ましく、0.6~4質量%の範囲が更に好ましい。

40

【0183】

(酸化防止剤)

酸化防止剤は劣化防止剤ともいわれる。高湿高温の状態に有機エレクトロルミネッセンス表示装置などが置かれた場合には、保護フィルムの劣化が起こる場合がある。

【0184】

酸化防止剤は、例えば、保護フィルム中の残留溶媒に含まれるハロゲンやリン酸系可塑剤のリン酸等により保護フィルムが分解するのを遅らせたり、防いだりする役割を有するので、本発明に係る保護フィルム中に含有させるのが好ましい。

【0185】

本発明に適用可能な酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、例えば、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テ

50

トラキス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,2-チオ-ジエチレンビス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート等を挙げることができる。

10

## 【0186】

特に、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕が好ましい。また、例えば、N,N-ビス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル〕ヒドラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。

20

## 【0187】

これらの化合物の添加量は、セルロースエステル(セルロースアセテート)に対して質量割合で1ppm~1.0%の範囲内が好ましく、10~1000ppmの範囲内が更に好ましい。

## 【0188】

(微粒子(マツト剤))

本発明に係る保護フィルムには、表面の滑り性を高めるため、必要に応じて微粒子(マツト剤)を含有させてもよい。

## 【0189】

微粒子は、無機微粒子であっても有機微粒子であってもよい。無機微粒子の例には、二酸化ケイ素(シリカ)、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などが含まれる。中でも、二酸化ケイ素や酸化ジルコニウムが好ましく、得られるフィルムのヘイズの増大を少なくするためには、より好ましくは二酸化ケイ素である。

30

## 【0190】

二酸化ケイ素の微粒子は市販品としても入手可能であり、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600、NAX50(以上日本アエロジル(株)製)、シーホスターKE-P10、KE-P30、KE-P50、KE-P100(以上日本触媒(株)製)などが含まれる。中でも、アエロジルR972V、NAX50、シーホスターKE-P30などが、得られるフィルムの濁度を低く保ちつつ、摩擦係数を低減させるため特に好ましい。

40

## 【0191】

微粒子の一次粒子径は、5~50nmの範囲内であることが好ましく、7~20nmの範囲内であることがより好ましい。一次粒子径が大きい方が、得られるフィルムの滑り性を高める効果は大きい、透明性が低下しやすい。そのため、微粒子は、粒子径0.05~0.3μmの範囲内にある二次凝集体(二次粒子)として含有されていてもよい。微粒子の一次粒子又はその二次凝集体の大きさは、透過型電子顕微鏡にて倍率50万倍~200万倍で一次粒子又は二次凝集体を観察し、一次粒子又は二次凝集体100個の粒子径の平均値として求めることができる。

50

## 【0192】

微粒子の含有量は、セルロースエステル（セルロースアセテート）に対して0.05～1.0質量%の範囲内であることが好ましく、0.1～0.8質量%の範囲内であることがより好ましい。

## 【0193】

[保護フィルムの製造方法]

本発明に係る保護フィルムであるセルロースアセテートフィルムの製造方法としては、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、ダイラインなどの光学欠点の抑制などの観点から、好ましい成膜方法としては、溶液流延成膜法と溶液流延成膜法が選択でき、特に溶液流延法であることが、所望の水膨潤率を備えた保護フィルムを得ることができる観点から好ましい。

10

## 【0194】

[溶液流延成膜法]

以下、本発明に係る保護フィルムを溶液流延法で製造する製造例について説明する。

## 【0195】

本発明に係る保護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（セルロースアセテート）及びその他の化合物を同時に溶解するものであれば制限なく用いることができる。

## 【0196】

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、アセトンを好ましく使用することができる。

20

## 【0197】

ドープには、上記有機溶媒の他に、1～40質量%の炭素数が1～4の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有させることが好ましい。ドープ中で当該脂肪族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、当該脂肪族アルコールの割合が少ないときは、非塩素系有機溶媒のセルロースエステル（セルロースアセテート）及びその他の化合物に対する溶解を促進する役割もある。本発明に係る保護フィルムの成膜においては、得られる保護フィルムの面内における水膨潤率の均一性を高め、幅手方向における水膨潤率の変動係数を0.5%以下とすることができる点から、アルコール濃度が0.5～4.0質量%の範囲内にあるドープを用いて成膜する方法を適用することができる。

30

## 【0198】

特に、メチレンクロライド、及び炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有する溶媒に、セルロースエステル（セルロースアセテート）及びその他の化合物を、計15～45質量%の範囲で溶解させたドープ組成物であることが好ましい。

40

## 【0199】

炭素原子数1～4の直鎖又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、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール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メタノール及びエタノールが好ましい。

## 【0200】

以下、本発明に係る保護フィルムの好ましい成膜方法について説明する。

## 【0201】

50

## 1) 溶解工程

セルロースエステル(セルロースアセテート)に対する良溶媒を主とする有機溶媒に、溶解釜中で当該セルロースエステル(セルロースアセテート)、場合によって、本発明に好適に用いられる添加剤である糖エステル、重縮合物(ポリエステル)、多価アルコールエステル、又はその他の化合物を攪拌しながら溶解しドープを調製する工程、あるいは該セルロースエステル(セルロースアセテート)溶液に、糖エステル、ポリエステル、多価アルコールエステル、又はその他の化合物溶液を混合して主溶解液であるドープを調製する工程である。

## 【0202】

セルロースエステル(セルロースアセテート)と、本発明に好適に用いられる添加剤である糖エステル、ポリエステル、多価アルコールエステル、又はその他の化合物の溶解には、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、又は特開平9-95538号公報に記載されている冷却溶解法で行う方法、特開平11-21379号公報に記載されている高圧で行う方法等種々の溶解方法を適用することができるが、特に、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法が好ましい。

10

## 【0203】

ドープ中におけるセルロースエステル(セルロースアセテート)の濃度としては、特に制限はないが、10~40質量%の範囲内であることが好ましい。溶解中又は溶解後のドープに化合物を加えて溶解及び分散した後、濾材で濾過し、脱泡して送液ポンプで次工程に送る。

20

## 【0204】

濾過条件としては、捕集粒子径が0.5~5 $\mu$ mの範囲内で、かつ濾水時間が10~25sec/100mlの範囲内にある濾材を用いることが好ましい。

## 【0205】

この方法では、例えば、マット材である微粒子の分散時に残存する凝集物や主ドープ添加時発生する凝集物を、捕集粒子径0.5~5 $\mu$ mで、かつ濾水時間10~25sec/100mlの濾材を用いることで凝集物だけ除去できる。主ドープでは粒子の濃度も添加液に比べ十分に薄いため、濾過時に凝集物同士がくっついて急激な濾圧上昇することもない。

30

## 【0206】

図2は、本発明に好ましい溶液流延成膜方法のドープ調製工程、流延工程及び乾燥工程の一例を模式的に示した図である。

## 【0207】

各種添加剤は、仕込釜341で調製あるいは準備した後、ポンプ343により仕込釜341から濾過器344に送液し、濾過器344で大きな凝集物を除去した後、添加剤のストック釜342へ送液する。その後、各添加剤のストック釜342より主ドープ溶解釜301へ各種添加液を添加する。

## 【0208】

その後、主ドープは、ポンプ302で主濾過器303に送液して濾過され、これに、別ラインで調製された紫外線吸収剤添加液が導管316よりインライン添加される。なお、紫外線吸収剤添加液の調製工程の詳細な説明は、省略する。

40

## 【0209】

多くの場合、主ドープには返材が10~50質量%程度含まれることがある。

## 【0210】

返材とは、保護フィルムを細かく粉砕したフィルム片で、保護フィルムを成膜するときには発生する、フィルムの両サイド部分を切り落としたフィルム端部や、擦り傷などでフィルムの規定値を越えたセルロースエステルフィルム原反が使用される。

## 【0211】

また、ドープ調製に用いられる樹脂の原料としては、あらかじめセルロースエステル(

50

セルロースアセテート)及びその他の化合物などをペレット化したものも、好ましく用いることができる。

【0212】

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330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331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。

【0213】

ダイの口金部分のスリット形状を調整することができ、膜厚を均一にしやす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331の表面は鏡面となっている。成膜速度を上げるために加圧ダイを金属支持体331上に2基以上設け、ドープ量を分割して積層塗設してもよい。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。

10

【0214】

3)溶媒蒸発工程

ウェブ(以下、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いう。)を流延用支持体331上で加熱し、溶媒を蒸発させる工程である。

【0215】

溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法又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、裏面液体伝熱方法が、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。流延後の金属支持体331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。

20

【0216】

面品質、透湿性、剥離性の観点から、30~120秒以内で当該ウェブを金属支持体331から剥離することが好ましい。

【0217】

4)剥離工程

金属支持体331上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置333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。

30

【0218】

金属支持体331上の剥離位置333における温度は好ましくは10~40の範囲であり、さらに好ましくは11~30の範囲である。

【0219】

なお、剥離する時点での金属支持体331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331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、残留溶媒量がより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やすいため、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。

40

【0220】

ウェブの残留溶媒量は下記式(4)で定義される。

【0221】

式(4)

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。

50

## 【0222】

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の範囲内であるが、剥離の際にシワが入りやすい場合、190 N/m以下の張力で剥離することが好ましい。

## 【0223】

本発明においては、当該金属支持体331上の剥離位置333における温度を-50～40の範囲内とするのが好ましく、10～40の範囲内がより好ましく、15～30の範囲内とするのが最も好ましい。

## 【0224】

## 5) 乾燥及び延伸工程

金属支持体331から剥離して得られたウェブを乾燥させる。ウェブの乾燥は、ウェブを、上下に配置した多数のローラーにより搬送しながら乾燥させてもよいし、ウェブの両端部をクリップで固定して搬送しながら乾燥させてもよい。

## 【0225】

ウェブの乾燥方法は、熱風、赤外線、加熱ローラー及びマイクロ波等で乾燥する方法であってよく、簡便であることから熱風で乾燥する方法が好ましい。ウェブの乾燥温度は、40～250程度、好ましくは40～160の範囲内とする。

## 【0226】

本発明に係る保護フィルムにおいては、少なくとも長手方向(MD方向)に延伸した後、あるいは同時に幅手方向(TD方向)に延伸して製造し、延伸前に対し、面積比で1.3～1.7倍の延伸処理を施すことが好ましい態様である。

## 【0227】

ウェブの延伸としては、長手方向(MD方向)に延伸した後、幅手方向(TD方向)に延伸する二軸延伸である。二軸延伸には、一方向に延伸し、もう一方の方向の張力を緩和して収縮させる態様も含まれる。

## 【0228】

## 6) エンボス加工工程

本発明に係る保護フィルムは、膜厚が15～40 μmの範囲という薄膜であるため、保護フィルムをロール状に積層した状態で保管するとき、巻ずれや光学品質(膜面均質性)の劣化の懸念があるが、エンボス加工することによって、それらを効果的に防止することができる。

## 【0229】

エンボス部とは、長尺状フィルムを巻取る前に、巻取られたフィルム同士の裏面と表面が完全に面同士密着するのを防止するために、フィルムの両端部に微小の連続した凹凸からなる一定の幅の文様をつけたものである。フィルムの一面(例えば上面)を凸状に突出させた際、当該フィルムの他面(例えば下面)に前記凸状に対応して相対的に凹状が形成される。

## 【0230】

## 7) 巻取り工程

ウェブ中の残留溶媒量が2質量%以下となってから保護フィルムとして巻取り機337により巻取る工程であり、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%の範囲で巻取ることが好ましい。

## 【0231】

巻取り方法は、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、それらを適宜選択して適用すればよい。

## 【0232】

本発明に係る保護フィルムは、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、特に好ましくは巻きの長さが5000m以上の保

10

20

30

40

50

護フィルムのロール積層体である。また、フィルムの幅は1～4mであることが好ましく、1.4～3mであることがより好ましい。

【0233】

8) ロール積層体のエージング処理

上記方法により作製した保護フィルムのロール積層体は、外周部に包装加工を施した後、50以上の条件下で、3日以上のエージング処理を施すことにより、保護フィルムとして所望の水膨潤率及び幅手方向における水膨潤率の変動係数を実現することができる好ましい態様の一つである。

【0234】

本発明に係る保護フィルムのロール積層体は、包装用樹脂フィルム、中でも、包装用樹脂フィルムにアルミ蒸着された防湿フィルムで外周部を包装した後、巻き軸部分を紐若しくはゴムバンドで留めた保管形態にすることが好ましい。

【0235】

図7に、本発明に係る保護フィルムのロール積層体の包装形態の一例を模式図に示す。

【0236】

図7に示す本発明に係る保護フィルム(セルロースエステルフィルム)のロール積層体の包装形態210の具体例では、筒状の巻芯201に、ロール状に巻き取られた保護フィルムの周面及び左右両側面の全体が、シート状の包装材料203により覆われており、包装材料203のロール周方向の両端部が互いに重ね合わせられ、これら包装材料203の端部同士の接合部分にガムテープ204が貼り付けられて、包装材料203端部同士の接触部分に実質的に隙間がなく、内部へのゴミ等の侵入を防ぐようにするとともに、ロール状フィルムの左右両端部より外側に突出した巻芯201の両端部201aの周面と包装材料203の左右両端部との接合部分は、紐又はゴムバンド205で留められて、巻芯両端部201aの周面と包装材料203の左右両端部との間に実質的に僅かな隙間があり、緩い密閉状態となされているものである形態が好ましい。従来のように、左右両端部をガムテープで何重にも留めて、実質的に隙間がなく内部を密閉状態とするよりも、巻き軸部分を紐若しくはゴムバンドで留めた形態であることが、保管中又は輸送中にロール体の適度な吸湿及び放湿が可能となり、光学フィルムの光学特性及び物性の均一性を高めるうえで好ましい態様である。

【0237】

このような包装材料203としては、ポリエチレン及びポリプロピレンなどのポリオレフィン系合成樹脂のフィルム、またポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系合成樹脂のフィルムなどが挙げられる。また、包装材料203の厚さは、防湿性を維持する観点から10 $\mu$ m以上であることが好ましく、また剛性など取扱い上の観点から、100 $\mu$ m以下であることが好ましい。また、包装材料203の防湿性は、包装材料203を構成する合成樹脂フィルムの厚さにより変化するため、合成樹脂フィルムの厚さを調整することで、包装材料203の防湿性を適宜調整することができる。

【0238】

ここで、包装材料203の防湿度としては、JIS Z 0208で規定される1日あたりの透湿度が10g/m<sup>2</sup>以下であれば、所望の水膨潤率及び幅手方向における水膨潤率の変動係数を実現することができ、加えて、巻き形状の劣化や異物故障を防止でき、それに起因した傷発生が生じにくくなるので、好ましい。

【0239】

なお、本発明に係る保護フィルムのロール積層体の包装形態200においては、保護フィルムのロール積層体を、JIS Z 0208で規定される1日あたりの透湿度が5g/m<sup>2</sup>以下である包装材料203により包装することが好ましく、さらに、透湿度が1g/m<sup>2</sup>以下である包装材料203により包装することがより好ましい。その理由は、フィルムの保管及び輸送などの物流状態における保管時の劣化(巻き形状の劣化、フィルム同士の貼り付き故障の発生及び異物故障)をより一層抑えることができるからである。

## 【0240】

なお、JIS Z 0208で規定される1日あたりの透湿度が $5\text{ g/m}^2$ 以下、あるいは $1\text{ g/m}^2$ 以下である包装材料203としては、例えば、ポリエチレン及びポリプロピレンなどのポリオレフィン系合成樹脂フィルムと、ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系合成樹脂フィルムとが積層された複合材料、またこれらのフィルムに、アルミニウムなどの金属が蒸着されるか、若しくは金属の薄膜が貼合されて積層されている複合材料などが挙げられる。これらの複合材料よりなる包装材料203の厚さは、防湿性を維持する観点から $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、また剛性など取扱い上の観点から $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。そして、包装材料203の防湿性は、複合材料の厚さにより変化するため、厚さを調整することで、包装材料203の防湿性を適宜調整することができる。

10

## 【0241】

特に、ポリエチレン及びポリプロピレンなどのポリオレフィン系合成樹脂フィルムと、ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系合成樹脂フィルムとが積層された複合材料、またこれらのフィルムに、アルミニウムなどの金属が蒸着されるか、若しくは金属の薄膜が貼合されて積層体を構成している複合材料は、高い防湿性が得られるうえに、材料が軽量であるため、取扱い上、特に好ましく利用することができる。

## 【0242】

上記包装材料203は、本発明に係る保護フィルムのロール積層体を少なくとも1重に巻くことで前記効果を発現することができるが、好ましくは2重以上巻いた包装形態であり、このような形態で50以上の条件下で、3日以上のエージング処理を施すことが、所望の水膨潤率及び幅手方向における水膨潤率の変動係数を実現することができる観点から好ましい。

20

## 【0243】

上記包装形態で包装された本発明に係る保護フィルムのロール積層体は、倉庫における長期保管やトラック、又は船舶による輸送中でも、巻き形状の劣化がなく、均一なマルテンス硬度を有する保護フィルムを提供することができる。

## 【0244】

## 〔偏光子〕

本発明に係る偏光板の主たる構成要素である偏光子は、一定方向の偏波面の光だけを通す素子であり、現在知られている代表的な偏光子は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムである。ポリビニルアルコール系偏光フィルムには、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。

30

## 【0245】

偏光子としては、ポリビニルアルコール水溶液を成膜し、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偏光子が用いられ得る。偏光子の膜厚は、おおむね $2\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であるが、本発明においては、 $2\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい態様である。

## 【0246】

また、特開2003-248123号公報、特開2003-342322号公報等に記載のエチレン単位の平均含有量1~4モル%、重合度2000~4000、ケン化度99.0~99.99モル%の範囲内にあるエチレン変性ポリビニルアルコールも好ましく用いられる。中でも、熱水切断温度が $66\sim 73$ であるエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムが好ましく用いられる。このエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムを用いた偏光子は、偏光性能及び耐久性に優れているうえに、色ムラが少なく、大型液晶表示装置に特に好ましく適用することができる。

40

## 【0247】

また、特開2011-100161号公報、特許第4691205号公報、特許4751481号公報、特許第4804589号公報等に記載の方法で、塗布型偏光子を作製し

50

本発明に係る保護フィルムと貼り合わせて偏光板を作製することも好ましい。

【0248】

〔紫外線硬化型接着剤〕

本発明に係る偏光板においては、上記説明した保護フィルムであるセルロースエステルフィルムと偏光子の少なくとも一方の面とが、紫外線硬化型接着剤により貼合されていることを特徴の一つとする。

【0249】

また、後述する位相差フィルムと偏光子とが、同じく紫外線硬化型接着剤により貼合されていることが好ましい態様である。

【0250】

本発明においては、保護フィルムと偏光子との貼合、あるいは位相差フィルムと偏光子との貼合に紫外線硬化型接着剤を適用することにより、高生産性で、平面性に優れた特性を得ることができる。

【0251】

〔紫外線硬化型接着剤の組成〕

本発明に係る偏光板の作製に適用可能な紫外線硬化型接着剤組成物としては、光ラジカル重合を利用した光ラジカル重合型組成物、光カチオン重合を利用した光カチオン重合型組成物、並びに光ラジカル重合及び光カチオン重合を併用したハイブリッド型組成物が知られている。

【0252】

光ラジカル重合型組成物としては、特開2008-009329号公報に記載のヒドロキシ基やカルボキシ基等の極性基を含有するラジカル重合性化合物及び極性基を含有しないラジカル重合性化合物を特定割合で含む組成物)等が知られている。特に、ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物であることが好ましい。ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物の好ましい例には、(メタ)アクリロイル基を有する化合物が含まれる。(メタ)アクリロイル基を有する化合物の例には、N置換(メタ)アクリルアミド系化合物、(メタ)アクリレート系化合物などが含まれる。(メタ)アクリルアミドは、アクリアミド又はメタクリアミドを意味する。

【0253】

また、光カチオン重合型組成物としては、特開2011-028234号公報に開示されているような、( )カチオン重合性化合物、( )光カチオン重合開始剤、( )380nmより長い波長の光に極大吸収を示す光増感剤、及び( )ナフタレン系光増感助剤の各成分から構成されている紫外線硬化型接着剤組成物が挙げられる。ただし、これ以外の紫外線硬化型接着剤が用いられてもよい。

【0254】

(前処理工程)

前処理工程は、保護フィルムと、偏光子との接着面に易接着処理を行う工程である。偏光子の両面のそれぞれに保護フィルムA及び保護フィルムBを接着させる場合は、それぞれの保護フィルムの、偏光子との接着面に易接着処理を行う。易接着処理としては、コロナ処理、プラズマ処理等が挙げられる。

【0255】

(紫外線硬化型接着剤の塗布工程)

紫外線硬化型接着剤の塗布工程としては、偏光子と保護フィルムとの接着面のうち少なくとも一方に、上記紫外線硬化型接着剤を塗布する。偏光子又は保護フィルムの表面に直接、紫外線硬化型接着剤を塗布する場合、その塗布方法に特段の限定はない。例えば、ドクターブレード、ワイヤーバー、ダイコーター、カンマコーター、グラビアコーター等、種々の湿式塗布方式が利用できる。また、偏光子と保護フィルムの間、紫外線硬化型接着剤を流延させたのち、ロール等で加圧して均一に押し広げる方法も利用できる。

【0256】

10

20

30

40

50

(貼合工程)

上記の方法により紫外線硬化型接着剤を塗布した後は、貼合工程で処理される。この貼合工程では、例えば、先の塗布工程で偏光子の表面に紫外線硬化型接着剤を塗布した場合、そこに保護フィルムが重ね合わされる。また、はじめに保護フィルムの表面に紫外線硬化型接着剤を塗布する方式の場合には、そこに偏光子が重ね合わされる。また、偏光子と保護フィルムの上に紫外線硬化型接着剤を流延させた場合は、その状態で偏光子と保護フィルムとが重ね合わされる。偏光子の両面に保護フィルム及び後述する位相差フィルムを接着する場合であって、両面とも紫外線硬化型接着剤を用いる場合は、偏光子の両面にそれぞれ、紫外線硬化型接着剤を介して保護フィルム及び位相差フィルムが重ね合わされる。そして、通常は、この状態で両面(偏光子の片面に保護フィルムを重ね合わせた場合は、偏光子側と保護フィルム側、また偏光子の両面に保護フィルム及び位相差フィルムを重ね合わせた場合は、その両面の保護フィルム及び位相差フィルム側から加圧ローラー等で挟んで加圧することになる。加圧ローラーの材質は、金属やゴム等を用いることが可能である。両面に配置される加圧ローラーは、同じ材質であってもよいし、異なる材質であってもよい。

10

【0257】

(硬化工程)

硬化工程では、未硬化の紫外線硬化型接着剤に紫外線を照射して、カチオン重合性化合物(例えば、エポキシ化合物やオキセタン化合物)やラジカル重合性化合物(例えば、アクリレート系化合物、アクリルアミド系化合物等)を含む紫外線硬化型接着剤層を硬化させ、紫外線硬化型接着剤を介して重ね合わせた偏光子と保護フィルム、あるいは偏光子と位相差フィルムとを接着させる。偏光子の片面に保護フィルムを貼合する場合、活性エネルギー線は、偏光子側又は保護フィルム側のいずれから照射してもよい。また、偏光子の両面に保護フィルム及び位相差フィルムを貼合する場合、偏光子の両面にそれぞれ紫外線硬化型接着剤を介して保護フィルム及び位相差フィルムを重ね合わせた状態で、紫外線を照射し、両面の紫外線硬化型接着剤を同時に硬化させるのが有利である。

20

【0258】

紫外線の照射条件は、本発明に適用する紫外線硬化型接着剤を硬化しうる条件であれば、任意の適切な条件を採用できる。紫外線の照射量は積算光量で $50 \sim 1500 \text{ mJ/cm}^2$ であることが好ましく、 $100 \sim 500 \text{ mJ/cm}^2$ であるのがさらに好ましい。

30

【0259】

偏光板の製造工程を、連続したオンライン方式で行う場合、ライン速度は、接着剤の硬化時間によるが、好ましくは $1 \sim 500 \text{ m/min}$ の範囲内であり、より好ましくは $5 \sim 300 \text{ m/min}$ の範囲内であり、さらに好ましくは $10 \sim 100 \text{ m/min}$ の範囲内である。ライン速度が $1 \text{ m/min}$ 以上であれば、生産性を確保することができ、又は保護フィルムへのダメージを抑制することができ、耐久性に優れた偏光板を作製することができる。また、ライン速度が $500 \text{ m/min}$ 以下であれば、紫外線硬化型接着剤の硬化が十分となり、目的とする硬度を備え、接着性に優れた紫外線硬化型接着剤層を形成することができる。

40

【0260】

[位相差フィルム]

本発明に係る偏光板においては、保護フィルム及び偏光子とともに、位相差フィルムを有することを特徴とする。

【0261】

一般的に、位相差フィルムの作製に用いることのできる樹脂材料としては、セルロース系樹脂(例えば、セルロースエステルフィルム等)、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、シクロオレフィン系樹脂等が用いられているが、本発明においては、その中でも、ポリカーボネート又はシクロオレフィンを主成分とするフィルムを適用することが好ましく、特にポリカーボネートを主成分とするフィルムが好ましい。

【0262】

50

本発明でいう主成分とは、位相差フィルムを構成する樹脂成分のうち、ポリカーボネート又はシクロオレフィンが占める比率が60質量%以上であり、好ましくは80質量%以上、更に好ましくは95質量%以上であることをいう。

【0263】

ポリカーボネート樹脂

本発明に係る位相差フィルムとして適用するポリカーボネートを含有するフィルムの作製に用いることのできるポリカーボネート樹脂は、芳香族2価フェノールとカーボネート前駆体との反応によって得た芳香族ポリカーボネートが挙げられる。

【0264】

本発明で使用する芳香族ポリカーボネートについては、フィルムに求められる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。一般に、ポリカーボネートと称される高分子材料は、合成法として重縮合反応が用いられ、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。

10

【0265】

ポリカーボネート系樹脂を構成する共重合成分としては、上記説明したビスフェノール-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-ヘキサフルオロプロパン、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。

20

【0266】

また、一部にテレフタル酸又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も本発明で用いることができる。

30

【0267】

上記説明した以外に、例えば、特開2006-131660号公報、特開2006-143832号公報、特開2006-232897号公報、特開2008-163107号公報、特開2008-222965号公報、特開2008-285638号公報、特開2010-134232号公報、特開2010-241883号公報、特開2010-261008号公報、特開2011-148942号公報、特開2011-168742号公報等に記載されているポリカーボネート系樹脂も、適宜選択して用いることができる。

40

【0268】

シクロオレフィンポリマー

本発明に係る位相差フィルムとして、シクロオレフィンポリマーにより構成されるシクロオレフィンを含有するフィルムを用いることが、好ましい。

【0269】

本発明に適用可能なシクロオレフィンポリマーは、脂環式構造を含有する重合体樹脂からなるものである。好ましいシクロオレフィンポリマーとしては、環状オレフィンを重合又は共重合した樹脂である。環状オレフィンとしては、例えば、ノルボルネン、ジシクロ

50

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

#### 【0270】

好ましいシクロオレフィンポリマーは、環状オレフィン以外の単量体を付加共重合したものであってもよい。付加共重合可能な単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテンなどのエチレン又は-オレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどのジエン等が挙げられる。

#### 【0271】

環状オレフィンは、付加重合反応、あるいはメタセシス開環重合反応によって得ることができる。重合反応は、通常、触媒の存在下で行われる。

#### 【0272】

付加重合用触媒として、例えば、バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる重合触媒などが挙げられる。

#### 【0273】

開環重合用触媒として、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの金属のハロゲン化物、硝酸塩又はアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる重合触媒、あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物又はアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる重合触媒などが挙げられる。

#### 【0274】

重合温度、圧力等の条件は、特に限定されないが、通常-50~100の重合温度、0~490N/cm<sup>2</sup>の重合圧力の範囲で重合させる。

#### 【0275】

シクロオレフィンポリマーは、環状オレフィンを重合又は共重合させた後、水素添加反応させて、分子中の不飽和結合を飽和結合に変換する方法を適用することが好ましい。水素添加反応は、公知の水素化触媒の存在下で、水素ガスを吹き込んで行う。

#### 【0276】

水素化触媒としては、酢酸コバルト/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリスブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド/n-ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリド/sec-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネート/ジメチルマグネシウムの如き遷移金属化合物/アルキル金属化合物の組み合わせからなる均一系触媒；ニッケル、パラジウム、白金などの不均一系金属触媒；ニッケル/シリカ、ニッケル/ケイ藻土、ニッケル/アルミナ、パラジウム/カーボン、パラジウム/シリカ、パラジウム/ケイ藻土、パラジウム/アルミナの如き金属触媒を担体に担持してなる不均一系固体担持触媒などが挙げられる。

#### 【0277】

あるいは、シクロオレフィンポリマーとして、下記のノルボルネン系樹脂も挙げられる。ノルボルネン系樹脂は、ノルボルネン骨格を繰り返し単位として有していることが好ましく、その具体例としては、例えば、特開昭62-252406号公報、特開昭62-2

10

20

30

40

50

52407号公報、特開平2-133413号公報、特開昭63-145324号公報、特開昭63-264626号公報、特開平1-240517号公報、特公昭57-8815号公報、特開平5-2108号公報、特開平5-39403号公報、特開平5-43663号公報、特開平5-43834号公報、特開平5-70655号公報、特開平5-279554号公報、特開平6-206985号公報、特開平7-62028号公報、特開平8-176411号公報、特開平9-241484号公報、特開2001-277430号公報、特開2003-139950号公報、特開2003-14901号公報、特開2003-161832号公報、特開2003-195268号公報、特開2003-211588号公報、特開2003-211589号公報、特開2003-268187号公報、特開2004-133209号公報、特開2004-309979号公報、特開2005-121813号公報、特開2005-164632号公報、特開2006-72309号公報、特開2006-178191号公報、特開2006-215333号公報、特開2006-268065号公報、特開2006-299199号公報等に記載されたものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。また、シクロオレフィンポリマーは、市販品として入手することもでき、具体的には、日本ゼオン(株)製のゼオネックス、ゼオノア(以上、商品名)、JSR(株)製のアトロン(商品名)、三井化学(株)製のアペル(商品名、APL8008T、APL6509T、APL6013T、APL5014DP、APL6015T)などが好ましく用いられる。

10

#### 【0278】

20

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

#### 【0279】

位相差フィルムとして、シクロオレフィンポリマーを適用する場合には、従来のような表面をケン化後に水のり(ポリビニルアルコール系接着剤)では接着することができないため、偏光子と位相差フィルムとを、紫外線硬化型接着剤を用いて貼合する方法を適用することが有効である。

30

#### 【0280】

(位相差フィルムの延伸処理)

本発明に係る位相差フィルムは、フィルム長手方向に対して斜め延伸されたフィルムであることが好ましい。

#### 【0281】

長尺の未延伸フィルムを斜め延伸するには、斜め延伸可能な装置(斜め延伸テンター)を用いることが好ましい。本発明に適用可能な斜め延伸テンターとしては、レールパターンを多様に変化させることにより、フィルムの配向角を自在に設定でき、さらに、フィルムの配向軸をフィルム幅手方向に渡って左右均等に高精度に配向させることができ、かつ、高精度でフィルムの厚さやリターデーションを制御できるフィルム延伸装置であることが好ましい。ここでいう配向角とは、フィルム中の樹脂分子の延伸によって配向する方向である。

40

#### 【0282】

図3は、本発明に係る斜め延伸フィルムの製造に適用することができる斜め延伸可能なテンターの模式図である。ただし、これは一例であって本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0283】

テンター入口側のガイドローラー108-1によって方向を制御された未延伸フィルム100は、右側のフィルム保持開始点102-1、左側のフィルム保持開始点102-2

50

の位置で把持具（クリップつかみ部ともいう）によって担持され、テンター104にて右側のフィルム保持手段の軌跡103-1、左側のフィルム保持手段の軌跡103-2で示される斜め方向に搬送、延伸され、右側のフィルム保持終了点105-1、左側のフィルム保持終了点105-2によって把持を解放され、テンター出口側のガイドローラー108-2によって搬送を制御されて斜め延伸フィルム106が形成される。図中、未延伸フィルムは、フィルムの送り方向107-1に対して、フィルムの延伸方向109の角度（配向角 という。）で斜め延伸され、フィルムの巻き取り方向107-2で巻き取られる。

【0284】

本発明では、斜め延伸テンターの入口部に最も近いガイドローラー108-1の主軸位置と斜め延伸テンターの入口部の把持具との距離 $X_1$ 、 $X_2$ は、20～100cmの範囲であることが好ましく、該距離を保つことによってフィルムをつかむ際にフィルムの平面を保ち、長手方向の配向角 やリターデーションといった光学特性を安定させることができる。好ましくは20～60cmの範囲、さらに好ましくは20～40cmの範囲である。ここで、 $X_1$ は、ガイドローラー108-1の主軸位置と右側のフィルム保持開始点102-1にある把持具（クリップつかみ部）の距離であり、 $X_2$ は、ガイドローラー108-1の主軸位置と左側のフィルム保持開始点102-2にある把持具（クリップつかみ部）の距離である。

10

【0285】

$X_1$ 、 $X_2$ は $X_1 = X_2$ でも、 $X_1 > X_2$ でもどちらでもよいが、好ましくは $X_1 = X_2$ である。本発明では、 $X_1$ 、 $X_2$ はともに上記20～100cmの範囲にあることが好ましい。

20

【0286】

斜め延伸テンターの入口部に最も近いガイドローラー108-1の主軸位置と斜め延伸テンターの入口部の把持具との距離が100cmより短めであると、斜め延伸フィルムの配向角 の均一性が保て好ましい。配向角 とは、長手方向を0°としたときの、前記配向角である。

【0287】

斜め延伸テンターの入口部に最も近いガイドローラー108-1の主軸位置と斜め延伸テンターの把持具との距離を上記範囲とするためには、ガイドローラー及びクリップつかみ部を位置調整が可能な機構とすること、把持具の搬送方向の長さを1～5インチ（1インチは2.54cm）とすること、斜め延伸テンターの入口部に最も近いガイドローラー108-1の直径を1～20cmの範囲とすること、斜め延伸テンターの入口部近傍に更にローラーを設置可能な機構とすること、等が挙げられる。

30

【0288】

本発明に係る斜め延伸する光学フィルムの製造は、上記斜め延伸可能なテンターを用いて行うことが好ましいが、このテンターは、長尺フィルムを、オープンによる加熱環境下で、その進行方向（フィルム幅手方向の midpoint の移動方向）に対して斜め方向に拡幅する装置である。このテンターは、オープンと、フィルムを搬送するための把持具が走行する左右で一对のレールと、該レール上を走行する多数の把持具とを備えている。フィルムローラーから繰り出され、テンターの入口部に順次供給されるフィルムの両端を、把持具で把持し、オープン内にフィルムを導き、テンターの出口部で把持具からフィルムを開放する。把持具から開放されたフィルムは巻芯に巻き取られる。一对のレールは、それぞれ無端状の連続軌道を有し、テンターの出口部でフィルムの把持を開放した把持具は、外側を走行して順次入口部に戻されるようになっている。

40

【0289】

なお、テンターのレール形状は、製造すべき延伸フィルムに与える配向角 、延伸率等に応じて、左右で非対称な形状となっており、手動又は自動で微調整できるようになっている。本発明においては、長尺の光学フィルムを延伸し、配向角 が延伸後の巻き取り方向に対して、好ましくは10°～80°の範囲内で任意の角度に設定できるようになっている。本発明において、テンターの把持具は、前後の把持具と一定間隔を保って、一定速度

50

で走行するようになっている。

【0290】

把持具の走行速度は適宜選択できるが、通常、10～100m/分の範囲である。左右一对の把持具の走行速度の差は、走行速度の通常1%以下、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.1%以下である。これは、延伸工程出口でフィルムの左右に進行速度差があると、延伸工程出口におけるシワ、寄りが発生するため、左右の把持具の速度差は、実質的に同速度であることが求められるためである。一般的なテンター装置等では、チェーンを駆動するスプロケットの歯の周期、駆動モータの周波数等に応じ、秒以下のオーダーで発生する速度ムラがあり、しばしば数%のムラを生ずるが、これらは本発明で述べる速度差には該当しない。

10

【0291】

また、本発明に用いられる斜め延伸テンターでは、各レール部及びレール連結部の位置を自由に設定できることが好ましく、したがって、任意の入り口幅及び出口幅を設定すると、これに応じた延伸率にすることができ（後述の図4の部は、連結部の一例である。）。

【0292】

本発明に用いられる斜め延伸テンターにおいて、把持具の軌跡を規制するレールには、しばしば大きい屈曲率が求められる。急激な屈曲による把持具同士の干渉、あるいは局所的な応力集中を避ける目的から、屈曲部では把持具の軌跡が円弧を描くようにすることが望ましい。

20

【0293】

図4は、本発明に係る斜め延伸する光学フィルムの製造に用いることができるテンターのレールの軌道（レールパターン）の一例を示している。未延伸フィルムのテンター入口での進行方向DR1（図3におけるフィルムの送り方向107-1）は、延伸後のフィルムのテンター出側での進行方向DR2（図3におけるフィルムの巻き取り方向107-2）と異なっており、これにより、比較的大きな配向角を持つ延伸フィルムにおいても広幅で均一な光学特性を得ることが可能となっている。繰り出し角度 $i$ は、テンター入口での進行方向DR1と延伸後のフィルムのテンター出口側での進行方向DR2とのなす角度である。

【0294】

本発明において、光学フィルムのロール体は、好ましくは $30^\circ \sim 60^\circ$ の範囲の方向に配向角を持つフィルムを製造するため、繰り出し角度 $i$ は、 $30^\circ < i < 60^\circ$ で設定されることが好ましく、より好ましくは $35^\circ < i < 55^\circ$ で設定される。繰出し角度 $i$ を前記範囲とすることにより、得られるフィルムの幅手方向の光学特性のパラツキが良好となる（小さくなる）。

30

【0295】

光学フィルムは、テンター入口（符号aの位置）において、その両端（両側）を左右の把持具によって順次把持されて、把持具の走行に伴い走行される。テンター入口（符号aの位置）で、フィルム進行方向（DR1）に対してほぼ垂直な方向に相對している左右の把持具CL、CRは、図3で例示したような左右非対称なレール上を走行し、予熱ゾーン、延伸ゾーン、冷却ゾーンを有するオープンを通過する。ここで、ほぼ垂直とは、前述の向かい合う把持具CL、CR同士を結んだ直線とフィルム繰り出し方向DR1とがなす角度が、 $90 \pm 1^\circ$ 以内にあることを示す。

40

【0296】

各ゾーンの温度は、光学フィルムのガラス転移温度 $T_g$ に対し、予熱ゾーンの温度、延伸ゾーンの温度、保持ゾーンの温度及び冷却ゾーンの温度は、それぞれ $T_g \sim (T_g + 30)$ の温度範囲内に設定することが好ましい。

【0297】

フィルムの幅手方向で、残留溶媒濃度に勾配を付与させる方法としては、主には、乾燥条件の調整により行うことができ、例えば、上記温風を恒温室内に送り込むノズルの開口

50

度の調整や、ヒーターを幅手方向に並べて加熱条件を制御する方法によって行うことができる。

【0298】

予熱ゾーン、延伸ゾーン、保持ゾーン及び冷却ゾーンの長さは適宜選択でき、延伸ゾーンの全長に対して、予熱ゾーンの長さが通常1.0～1.5倍の範囲内であり、固定ゾーンの長さが通常0.5～1.0倍の範囲内である。

【0299】

さらに、前記延伸フィルムのシワや寄りの発生を防止するために、延伸時にフィルムの支持性を保ち、揮発分率が5体積%以上の状態を存在させて延伸した後、収縮させながら揮発分率を低下させることも好ましい。フィルムの支持性を保つとは、フィルムの膜性を損なうことなく両側縁を把持することを意味する。揮発分率については、延伸操作工程において、常に5体積%以上の状態を維持していてもよいし、延伸操作工程の一部の区間に限って揮発分率が5体積%以上の状態を維持してもよい。後者の場合、入り口位置を起算点として全延伸区間の50%以上の区間、揮発分率が12体積%以上の状態となっていることが好ましい。いずれにせよ、延伸前に揮発分率が12体積%以上の状態を存在させておくことが好ましい。ここで、揮発分率(単位;体積%)とは、フィルムの単位体積あたりに含まれる揮発成分の体積を表し、揮発成分体積をフィルム体積で除した値とする。

10

【0300】

上記種々な本発明に係る斜め延伸の製造パターンについて、図5A～図5Cには、長尺フィルムを繰り出し装置から繰り出して斜め延伸する工程例を、また、図6A及び図6Bには、成膜装置でフィルムを成膜する工程に引き続き、連続的にオンラインで斜め延伸する工程例を示した。

20

【0301】

各図中には、フィルム繰り出し装置110、搬送方向変更装置111、巻取り装置112、成膜装置113を各々示した。

【0302】

フィルム繰り出し装置110は、斜め延伸テント入口に対して所定角度で前記フィルムを送り出せるように、スライド及び旋回可能となっているか、フィルム繰り出し装置110はスライド可能となっており、搬送方向変更装置111により斜め延伸テント入口に前記フィルムを送り出せるようになっていることが好ましい。

30

【0303】

[ハードコート層]

本発明に係る偏光板においては、保護フィルム上にハードコート層を設けることを特徴の一つとする。

【0304】

薄膜からなる保護フィルム上に表面硬度の高いハードコート層を設けることにより、偏光板として、外圧に対する耐性を高めることができる。

【0305】

本発明に適用可能なハードコート層では、活性光線硬化型樹脂を含有することが好ましい。すなわち、本発明に係るハードコート層は、紫外線や電子線のような活性光線の照射により、架橋反応を経て硬化する樹脂を主たる成分として構成される層であることが好ましい。

40

【0306】

活性光線硬化型樹脂としては、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光線を照射することによって硬化させて活性光線硬化型樹脂層が形成される。活性光線硬化型樹脂としては、紫外線硬化型樹脂や電子線硬化型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、機械的膜強度(耐擦傷性、鉛筆硬度等)に優れる点から好ましい。

【0307】

紫外線硬化型樹脂としては、例えば、紫外線硬化型アクリレート系樹脂、紫外線硬化型

50

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、又は紫外線硬化型エポキシ樹脂等が好ましく用いられる。中でも紫外線硬化型アクリレート系樹脂が好ましい。

【0308】

紫外線硬化型アクリレート系樹脂としては、多官能アクリレートが好ましい。該多官能アクリレートとしては、例えば、ペンタエリスリトール多官能アクリレート、ジペンタエリスリトール多官能アクリレート、ペンタエリスリトール多官能メタクリレート、及びジペンタエリスリトール多官能メタクリレートよりなる群から選ばれることが好ましい。ここで、多官能アクリレートとは、分子中に2個以上のアクリロイルオキシ基又はメタクロイルオキシ基を有する化合物である。

10

【0309】

多官能アクリレートのモノマーとしては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタグリセロールトリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、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トリ/テトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、グリセリントリアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジ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ペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ペンタグリセロールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセリントリメタクリレート、ジペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、活性エネルギー線硬化型のイソシアヌレート誘導体等が好ましく挙げられる。

20

30

【0310】

これらは市販品として入手可能であり、例えば、アデカオプトマーNシリーズ((株)ADEKA製);サンラッドH-601、RC-750、RC-700、RC-600、RC-500、RC-611、RC-612(以上、三洋化成工業(株)製);SP-1509、SP-1507、アロニックスM-6100、M-8030、M-8060、アロニックスM-215、アロニックスM-315、アロニックスM-313、アロニックスM-327(以上、東亜合成(株)製)、NK-エステルA-TMM-3L、NK-エステルAD-TMP、NK-エステルATM-35E、NK-エステルATM-4E、NK-エステルA-DOG、NK-エステルA-IBD-2E、A-9300、A-9300-1CL(以上、新中村化学工業(株))、ライトアクリレートTMP-A、PE-3A(以上、共栄社化学(株)製)などが挙げられる。

40

【0311】

また、単官能アクリレートを用いても良い。単官能アクリレートとしては、例えば、イソボロニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、イソステアリルアクリレート、ベンジルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソオクチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベヘニルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリ

50

レート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどが挙げられる。このような単官能アクリレートは、日本化成工業(株)、新中村化学工業(株)、大阪有機化学工業(株)等から入手できる。

【0312】

また、ハードコート層には、活性線硬化樹脂の硬化促進のため、光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤量としては、質量比で、光重合開始剤：活性線硬化樹脂 = 20 : 100 ~ 0.01 : 100 の範囲内で含有することが好ましい。光重合開始剤としては、具体的には、アルキルフェノン系、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーケトン、 $\alpha$ -アミロキシムエステル、チオキサントン等、及びこれらの誘導体を挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではない。

10

【0313】

このような光重合開始剤は市販品を用いてもよく、例えば、BASFジャパン(株)製のイルガキュア184、イルガキュア907、イルガキュア651などが好ましい例示化合物として挙げられる。

【0314】

ハードコート層は、上記したハードコート層を形成する成分を、有機溶媒等で希釈してハードコート層組成物(以下、ハードコート層形成用塗布液ともいう。)を調製し、このハードコート層組成物を、偏光板を構成する保護フィルム上に塗布、乾燥、硬化してハードコート層を設けることができる。

【0315】

ハードコート層の膜厚としては、平均膜厚で0.05 ~ 20  $\mu\text{m}$ の範囲内であり、好ましくは1 ~ 10  $\mu\text{m}$ の範囲内である。ハードコート層の塗布方法は、グラビアコーター、ディップコーター、リパースコーター、ワイヤーバーコーター、ダイコーター、インクジェット法等の公知の湿式塗布方法を用いることができる。これら塗布方法を用いてハードコート層を形成するハードコート層形成用塗布液を塗布し、塗布後、乾燥し、紫外線を照射し、更に必要に応じて、紫外線照射後に加熱処理することで形成できる。

20

【0316】

紫外線照射用の光源としては、紫外線を発生する光源であれば制限なく使用できる。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できる。

30

【0317】

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、通常50 ~ 1000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、好ましくは50 ~ 500  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の範囲内である。

【0318】

[表面処理層：機能性層]

本発明に係る偏光板においては、保護フィルム上にハードコート層を積層し、更にその表面に、必要に応じて、機能性層を付与しても良い。

【0319】

例えば、下記の構成を挙げることができる。

【0320】

保護フィルム / ハードコート層 / 低屈折率層

保護フィルム / ハードコート層 / 高屈折率層 / 低屈折率層

保護フィルム / ハードコート層 / 高屈折率層 / 低屈折率層 / 高屈折率層 / 低屈折率層

上記高屈折率層あるいは低屈折率層の構成としては、従来から知られている反射防止フィルムの形成に用いられている公知の構成からなる高屈折率層あるいは低屈折率層を適用することができる。

40

【0321】

《有機エレクトロルミネッセンス表示装置》

本発明に係る偏光板は、有機エレクトロルミネッセンス素子ユニットとともに、有機エレクトロルミネッセンス表示装置(有機EL表示装置)を構成することを特徴とする。

50

## 【0322】

本発明の有機EL表示装置Dは、図1にその構成を例示したように、基板1上に、TFT2、金属電極3、ITO4、正孔輸送層5、発光層6、バッファ層7、陰極8、ITO9、絶縁層10、粘着剤層A、封止ガラスを有する有機EL素子ユニットE上に、粘着層B(13)を介して、本発明に係る偏光板Fを設けて、有機EL表示装置Dを構成する。この場合、偏光子を挟んで保護フィルム17を表面側(視認側)、位相差フィルム14を有機EL素子ユニットE側に配置することが必要である。

## 【0323】

一般に、有機EL表示装置は、透明基板上に金属電極と有機発光層と透明電極とを順に積層して発光体である素子(有機EL素子)を形成している。ここで、有機発光層は、種々の有機薄膜の積層体であり、例えば、トリフェニルアミン誘導体等からなる正孔注入層と、アントラセン等の蛍光性の有機固体からなる発光層との積層体や、あるいはこのような発光層とペリレン誘導体等からなる電子注入層の積層体や、またあるいはこれらの正孔注入層、発光層、及び電子注入層の積層体等、種々の組み合わせを有する構成が知られている。

10

## 【0324】

有機EL表示装置は、透明電極と金属電極とに電圧を印加することによって、有機発光層に正孔と電子と注入され、これら正孔と電子との再結合によって生じるエネルギーが蛍光発光物資やリン光発光物質を励起し、励起された蛍光物質やリン光物質が基底状態に戻るときに光を放射する、という原理で発光する。途中の再結合というメカニズムは、一般のダイオードと同様であり、このことから予想できるように、電流と発光強度は印加電圧に対して整流性を伴う強い非線形性を示す。

20

## 【0325】

有機EL表示装置においては、有機発光層での発光を取り出すために、少なくとも一方の電極が透明であることが必要であり、通常、酸化インジウムスズ(ITO)などの透明導電体で形成した透明電極を陽極として用いていることが好ましい。一方、電子注入を容易にして発光効率を上げるには、陰極に仕事関数の小さな物質を用いることが重要で、通常Mg-Ag、Al-Liなどの金属電極を用いている。

## 【0326】

このような構成の有機EL表示装置において、有機発光層は、厚さ10nm程度と極めて薄い膜で形成されている。このため、有機発光層も透明電極と同様、光をほぼ完全に透過する。その結果、非発光時に透明基板の表面から入射し、透明電極と有機発光層とを透過して金属電極で反射した光が、再び透明基板の表面側へと出るため、外部から視認したとき、有機EL表示装置の表示面が鏡面のように見える。

30

## 【0327】

電圧の印加によって発光する有機発光層の表面側に透明電極を備えるとともに、有機発光層の裏面側に金属電極を備えてなる有機EL素子を含む有機EL表示装置において、透明電極の表面側(視認側)に円偏光板を設けることで、それを通過する光が、透明基板、透明電極、有機薄膜を透過し、金属電極で反射して、再び有機薄膜、透明電極、透明基板を透過して、円偏光板によって再び直線偏光となるため、この直線偏光は、偏光板の偏光方向と直交しているので、偏光板を透過できない。その結果、金属電極の鏡面を完全に遮へいすることができる。

40

## 【0328】

本発明に係る偏光板は、本発明に係る保護フィルムとともに、位相差フィルムとして、斜め延伸された / 4位相差フィルムを用いることにより、有機エレクトロルミネセンス表示装置に適用する有機エレクトロルミネセンス用偏光板として、好ましく用いられる。

## 【実施例】

## 【0329】

以下、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

50

ではない。なお、実施例において「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量%」を表す。

【0330】

実施例 1

《保護フィルム：セルロースエステルフィルムの作製》

〔セルロースエステルフィルム 1 の作製〕

(微粒子分散希釈液の調製)

10 質量部のアエロジル 972 V (日本アエロジル社製、一次平均粒子径：16 nm、見掛け比重 90 g/L) と、90 質量部のエタノールとの混合液を、ディゾルバーで 30 分間攪拌混合した後、高圧式分散機であるマントンゴーリン型ホモジナイザーを用いて分散させて、微粒子分散液を調製した。

10

【0331】

得られた微粒子分散液に、88 質量部のジクロロメタンを攪拌しながら投入し、ディゾルバーで 30 分間攪拌混合して、希釈した。得られた溶液をアドバンテック東洋社製ポリプロピレンwindカートリッジフィルター 品番：TCW-1N-PPS (濾過精度：1 μm) を用いて濾過し、微粒子分散希釈液を得た。

【0332】

(インライン添加液の調製)

紫外線吸収剤として 15 質量部のチヌピン 928 (2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(1-メチル-1-フェニルエチル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール、BAS F ジャパン社製) と、100 質量部のジクロロメタンとを密閉容器に投入し、加熱攪拌して完全に溶解させた後、濾過した。得られた紫外線吸収剤溶液に、36 質量部の前記微粒子分散希釈液を攪拌しながら加えて 30 分間さらに攪拌した後、6 質量部のセルロースエステル 1 (平均アセチル基置換度 = 2.90、Mn = 90000、Mw = 152000、Mw/Mn = 1.7) を攪拌しながら加えて 60 分間さらに攪拌した。得られた溶液を、日本精線(株)製ファインメット NF で濾過して、インライン添加液を得た。濾材は、公称濾過精度 20 μm のものを用いた。

20

【0333】

(ドープ 1 の調製)

下記の各成分を密閉容器に投入し、加熱及び攪拌しながら完全に溶解させた。得られた溶液を安積濾紙(株)製の安積濾紙 No. 24 で濾過して、主ドープ 1 を得た。

30

【0334】

主ドープ 1 の組成

セルロースアセテート 1 (平均アセチル基置換度 = 2.90、Mn = 90000、Mw = 152000、Mw/Mn = 1.7) 83.5 質量部

多価アルコールエステル (一般式 (1) 化合物) ; 例示化合物 1 - 10

1.5 質量部

糖エステル ; BzSc (ベンジルサッカロース)、平均エステル置換度 = 6.0

10.0 質量部

ポリエステル ; ポリエステル P 1

5.0 質量部

ジクロロメタン

430 質量部

エタノール

11 質量部

100 質量部の上記主ドープ 1 と、2.5 質量部のインライン添加液とを、インラインミキサー (東レ社製 静止型管内混合機 Hi-Mixer、SWJ) で十分に混合して、ドープ 1 を得た。調製したドープ 1 におけるアルコール (エタノール) 濃度は、2.0 質量% である。

40

【0335】

(成膜工程)

得られたドープ 1 を、図 2 に示すようなベルト方式の流延装置を用いてステンレスバンド支持体上に、ドープ 1 の液温度 35、幅 1.95 m の条件で、最終膜厚が 20 μm と

50

なる条件で均一に流延させた。ステンレスバンド支持体上で、得られたドープ膜中の有機溶媒を、残留溶媒量が100質量%になるまで蒸発させてウェブを形成した後、ステンレスバンド支持体からウェブを剥離した。得られたウェブを、35 でさらに乾燥させた後、幅1.90mとなるようにスリットした。その後、ウェブを、160 の条件で、逐次延伸を行った。具体的には、ニップローラーを用いて長手方向(MD方向)に1.1倍延伸し、次いで、テンターを用いて幅手方向(TD方向)に1.3倍した。面積比での延伸倍率は1.43倍である。延伸開始時のウェブの残留溶剂量は2.0質量%であった。その後、得られたフィルムを、乾燥装置内を多数のロールで搬送させながら120 で15分間乾燥させた後、2.4m幅にスリットし、長さ4000m、厚さ20 $\mu$ mの長尺のセルロースエステルフィルム1を、長さ方向にロール状に巻き取って、ロール状積層体1を作製した。

10

## 【0336】

(積層ロール体のエージング処理)

図7に記載の方法に従って、包装形態210の積層ロール体1Aを作製した。

## 【0337】

積層ロール体1の外周を、厚さ50 $\mu$ mのポリエチレン樹脂フィルムにアルミニウムが蒸着されている防湿フィルム包装材料203を用いて、2重に包装し、巻芯端部201aを輪ゴム205留めして、積層ロール体1Aを作製した。

## 【0338】

次いで、作製した積層ロール体1Aを、50 の定温環境下で、3日間のエージング処理を施して、セルロースエステルフィルム1を作製した。

20

## 【0339】

(セルロースエステルフィルム2~38の作製)

上記セルロースエステルフィルム1の作製において、ドープ調製時のセルロースエステルフィルムの種類、多価アルコールエステルの種類、糖エステルの種類(平均エステル置換度変化)、ポリエステルの種類、その他の添加剤の有無、エージング処理の有無、延伸条件及び膜厚を表1及び表2に記載の条件に変更した以外は同様にして、セルロースエステルフィルム2~38を作製した。

## 【0340】

【表 1】

セルロース エステル フィルム 番号	ドーブ組成														膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	* 3		
	* A		糖エステル				ポリエステル		その他添加剤		延伸条件							
	番号	* 1	一般式(1)化合物		添加量		種類	* 2	添加量 (質量%)	例示 番号	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)	MD 方向 (倍)			TD 方向 (倍)	延伸 倍率
			例示 化合物	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)												
1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	20	有	
2	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	8	有	
3	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	10	有	
4	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	15	有	
5	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	25	有	
6	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	30	有	
7	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	40	有	
8	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	55	有	
9	2.90	-	-	-	-	-	P1	5.0	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	20	有	
10	2.90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	EPEG	5.0	1.1	1.3	1.43	20	有	
11	2.90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	TPP/BDP	2.5/2.5	1.1	1.3	1.43	20	有	
12	2.90	1-10	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	20	有	
13	2.90	1-1	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	20	有	
14	2.90	-	-	iPrAcSc	6.0	-	-	-	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	20	有	
15	2.90	-	-	iPrAcSc	7.8	-	-	-	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	20	有	
16	2.90	1-10	1.5	-	-	-	P1	5.0	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	20	有	
17	2.90	1-10	1.5	-	-	-	P2	5.0	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	20	有	
18	2.90	1-10	1.5	-	-	-	P8	5.0	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	20	有	
19	2.90	-	-	BzSc	4.5	10.0	P1	5.0	-	-	-	-	1.1	1.3	1.43	20	有	

\* A : セルロースアセテート

\* 1 : 平均アセチル基置換度

\* 2 : 糖エステル化合物の平均エステル置換度

\* 3 : 積層ロール状態でのエージング処理の有無

【表 2】

セルロース エステル フィルム 番号	ドープ組成														延伸条件			膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	* 3
	* A		糖エステル				ポリエステル				その他添加剤				MD 方向 (倍)	TD 方向 (倍)	延伸 倍率		
	番号	* 1	一般式(1)化合物		種類	* 2	添加量 (質量%)	例示 番号	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)						
			例示 化合物	添加量 (質量%)															
20	1	2.90	—	—	BzSc	5.0	10.0	P1	5.0	—	—	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有	
21	1	2.90	—	—	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	—	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有	
22	1	2.90	—	—	BzSc	7.5	10.0	P1	5.0	—	—	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有	
23	1	2.90	—	—	BzSc	7.7	10.0	P1	5.0	—	—	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有	
24	1	2.90	—	—	AsSc	7.8	10.0	P1	5.0	—	—	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有	
25	1	2.90	1-10	1.5	AsSc	7.8	10.0	P1	5.0	—	—	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有	
26	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P2	5.0	—	—	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有	
27	1	2.90	1-1	1.5	—	—	—	P1	5.0	—	—	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有	
28	1	2.90	1-1	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	—	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有	
29	1	2.90	1-1	1.5	BzSc	6.0	10.0	P2	5.0	—	—	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有	
30	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	—	—	—	1.1	1.1	1.21	20	有	
31	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	—	—	—	1.1	1.2	1.32	20	有	
32	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	—	—	—	1.2	1.2	1.44	20	有	
33	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	—	—	—	1.2	1.3	1.56	20	有	
34	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	—	—	—	1.4	1.1	1.54	20	有	
35	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	—	—	—	1.2	1.4	1.68	20	有	
36	1	2.90	—	—	—	—	—	P1	5.0	—	—	—	—	1.2	1.5	1.80	20	有	
37	1	2.90	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	—	—	—	1.1	1.3	1.43	20	無	
38	2	2.10	1-10	1.5	BzSc	6.0	10.0	P1	5.0	—	—	—	—	1.1	1.3	1.43	20	有	

\* A : セルロースアセテート

\* 1 : 平均アセチル基置換度

\* 2 : 糖エステル化合物の平均エステル置換度

\* 3 : 積層ロール状態でのエージング処理の有無

なお、表 1 及び表 2 に略称で記載した各添加剤の詳細は、以下の通りである。

【 0 3 4 3 】

B z S c : ベンジルサッカロース ( 化 3 に記載の化合物 a - 1 ~ a - 4 の混合物 )

i P r A c S c : イソプロピルアセチルサッカロース ( 化 4 に記載の化合物 g - 1 ~ g - 4 の混合物 )

E P E G : グリコレート化合物 ( エチルフタリルエチルグリコレート )

T P P : トリフェニルホスフェート

B D P : ビフェニルジフェニルホスフェート

セルロースアセテート 2 : 平均アセチル基置換度 = 2 . 4 5 、 重量平均分子量  $M_w = 151000$  、 数平均分子量  $M_n = 100000$  、  $M_w / M_n = 1 . 5$

10

《セルロースエステルフィルムの特性値の評価》

上記作製した長さ 4000 m の各セルロースエステルフィルムについて、外周部から 1000 m の位置で評価用試料 ( 長さ 10 cm 、 幅 2 . 4 m ) をサンプリングし、下記の各評価を行った。

【 0 3 4 4 】

〔水膨潤率及びその変動係数の測定〕

サンプリングした試料の幅手方向 ( 2 . 4 m ) について、下記の方法に従ってランダムに選択した 10ヶ所の水膨潤率を測定し、その算術平均値を求めた。

【 0 3 4 5 】

1) 幅 2 . 4 m のセルロースエステルフィルムについて、幅手方向で均一間隔となる位置で、5 cm x 5 cm サイズのテストピースを 10 枚サンプリングした。

20

【 0 3 4 6 】

2) サンプリングした各テストピースを、23%、55% RH の環境下で 24 時間放置した後、下記の膜厚測定装置を用いてそれぞれの膜厚を測定し、これを膜厚 A とした。

【 0 3 4 7 】

3) 次いで、各テストピースを、23% の純水に浸漬させた状態で、1 時間放置する。

【 0 3 4 8 】

4) 1 時間後、テストピースを純水から取り出し、その表面に付着している水分をキムタオル ( 日本製紙クレシア社製 ) でふき取った後、23%、55% RH の環境下で 5 分間静置する。

30

【 0 3 4 9 】

5) テストピースを純水から取り出して 5 分後から、同様の方法で膜厚を測り始め、取りだしてから 10 分後までの 5 分間に、各テストピースの膜厚を測定し、これを膜厚 B とした。

【 0 3 5 0 】

6) 上記により測定したそれぞれのテストピースの膜厚 A と、膜厚 B について、下式 ( 1 ) を用いて、各テストピースの水膨潤率を求め、最後に、10ヶ所の水膨潤率の算術平均値を求め、これをセルロースエステルフィルムの水膨潤率とした。

式 ( 1 )

$$\text{各テストピースの水膨潤率 (\%)} = [ (\text{膜厚 B} - \text{膜厚 A}) / \text{膜厚 A} ] \times 100$$

40

膜厚測定装置としては、(株)ニコン製の「DIGIMICRO ( デジマイクロ ) M H - 15 M」と「カウンタ TC - 101」を使用し、最小読み取り値を 0 . 01  $\mu\text{m}$  に設定して、測定を行った。

【 0 3 5 1 】

次いで、幅手方向の 10ヶ所で測定した各テストピースの水膨潤率 (%) より、下式 ( 2 ) に従って、水膨潤率の変動係数を求めた。

【 0 3 5 2 】

式 ( 2 )

$$\text{水膨潤率の変動係数 (\%)} = (\text{水膨潤率の標準偏差} / \text{水膨潤率の平均値}) \times 100$$

以上により得られた各測定結果を、表 3 に示す。

50

【 0 3 5 3 】

【 表 3 】

セルロースエステルフィルム 番号	水膨潤特性	
	水膨潤率(%)	変動係数(%)
1	0.4	0.5
2	0.5	0.4
3	0.3	0.2
4	0.4	0.5
5	0.3	0.3
6	0.4	0.3
7	0.4	0.4
8	0.6	0.7
9	1.3	0.6
10	2.0	0.8
11	1.4	0.8
12	1.0	0.6
13	0.9	0.7
14	1.0	0.6
15	0.9	0.8
16	0.8	0.5
17	0.8	0.5
18	0.8	0.5
19	0.7	0.6
20	0.4	0.5
21	0.3	0.4
22	0.6	0.6
23	0.7	0.6
24	1.0	0.6
25	0.8	0.4
26	0.2	0.2
27	0.9	0.8
28	0.7	0.6
29	0.5	0.6
30	1.6	0.9
31	1.0	0.6
32	0.5	0.4
33	0.7	0.4
34	0.6	0.5
35	0.9	0.5
36	2.2	0.7
37	1.0	0.9
38	1.3	0.8

10

20

30

40

【 0 3 5 4 】

50

《ハードコート層付セルロースエステルフィルムの作製》

上記エージング処理を施した保護フィルムであるセルロースエステルフィルム1~38について、下記の方法に従って、ハードコート層を形成し、ハードコート層付のセルロースエステルフィルムを作製した。

【0355】

各セルロースエステルフィルム上に、下記のハードコート層塗布組成物を孔径0.4 μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して調製したハードコート層塗布液を、マイクログラビアコーターを用いて塗布し、70 で乾燥後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら、紫外線ランプを用い照射部の照度を100 mW/cm<sup>2</sup>、照射量を0.15 J/cm<sup>2</sup>として塗布層を硬化させ、ドライ膜厚が9 μmのハードコート層を形成した。

10

【0356】

〔ハードコート層塗布組成物〕

(フッ素-シロキサングラフトポリマー1の調製)

以下、フッ素-シロキサングラフトポリマー1の調製に用いた素材の市販品名を示す。

【0357】

ラジカル重合性フッ素樹脂(A)：セラルコートCF-803(ヒドロキシ基価=60、数平均分子量=15000、セントラル硝子株式会社製)

片末端ラジカル重合性ポリシロキサン(B)：サイラプレーンFM-0721(数平均分子量=5000、チソ株式会社製)

20

ラジカル重合開始剤：パーブチルO(t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、日本油脂株式会社製)

硬化剤：スミジュールN3200(ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット型プレポリマー、住化バイエルウレタン株式会社製)

ラジカル重合性フッ素樹脂(A)の合成

機械式攪拌装置、温度計、コンデンサー及び乾燥窒素ガス導入口を備えたガラス製反応器に、セラルコートCF-803(1554質量部)、キシレン(233質量部)、及び2-イソシアナトエチルメタクリレート(6.3質量部)を入れ、乾燥窒素雰囲気下で80 に加熱した。80 で2時間反応し、サンプリング物の赤外吸収スペクトルによりイソシアネートの吸収が消失したことを確認した後、反応混合物を取り出し、ウレタン結合を介して50質量%のラジカル重合性フッ素樹脂(A)を得た。

30

【0358】

グラフトポリマーの調製

機械式攪拌装置、温度計、コンデンサー及び乾燥窒素ガス導入口を備えたガラス製反応器に、上記合成したラジカル重合性フッ素樹脂(A)(26.1質量部)、キシレン(19.5質量部)、酢酸n-ブチル(16.3質量部)、メチルメタクリレート(2.4質量部)、n-ブチルメタクリレート(1.8質量部)、ラウリルメタクリレート(1.8質量部)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(1.8質量部)、FM-0721(5.2質量部)、及びパーブチルO(0.1質量部)を入れ、窒素雰囲気中で90 まで加熱した後、90 で2時間保持した。パーブチルO(0.1部)を追加し、さらに90 で5時間保持することによって、重量平均分子量が171000である35質量%フッ素-シロキサングラフトポリマー1の溶液を得た。

40

【0359】

(ハードコート層形成用塗布液1の調製)

下記の各材料を、添加、攪拌、混合して、ハードコート層形成用塗布液1を調製した。

【0360】

ペンタエリスリトールトリアクリレート	20.0 質量部
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	50.0 質量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	30.0 質量部
ジペンタエリスリトールペンタアクリレート	30.0 質量部

50

イルガキュア 184 (BASF ジャパン社製)	5.0 質量部	
イルガキュア 907 (BASF ジャパン社製)	10.0 質量部	
フッ素 - シロキサングラフトポリマー 1 (35 質量%)	5.0 質量部	
ペンタエリスリトールテトラキス (3 -メルカプトブチレート)	2.5 質量部	
プロピレングリコールモノメチルエーテル	10 質量部	
酢酸メチル	20 質量部	
アセトン	20 質量部	
メチルエチルケトン	60 質量部	
シクロヘキサノン	20 質量部	10

《反射防止処理 1 済みセルロースエステルフィルム 1 の作製 : AL 加工処理》

上記セルロースエステルフィルム 1 上にハードコート層を形成した各試料を用い、ハードコート層表面に、特開 2006 - 299373 号公報に記載されている大気圧プラズマ処理装置を用い、電極間隙を 0.5 mm として、窒素ガスが 80.0 体積%、酸素ガスが 20.0 体積%の放電ガスを放電空間に供給し、100 kHz で放電させて、大気圧プラズマ処理による表面処理を行った。

【0361】

次いで、下記の方法に従って、高屈折率層及び低屈折率層を積層して、AL 加工フィルムであるセルロースエステルフィルム 1A を作製した。この AL 加工したセルロースエステルフィルム 1A は、後述する偏光板 44 で使用した。

20

【0362】

(高屈折率層の形成)

セルロースエステルフィルム 1 のハードコート層上に、高屈折率層を塗設するにあたり、微粒子分散液 A を調製し、次いで高屈折率層形成用塗布液を調製した。

【0363】

大気圧プラズマ処理されたハードコート層上に、下記の高屈折率層形成用塗布液をダイコートし、温度 70 で乾燥した後、酸素濃度が 1.0 体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら、0.2 J/cm<sup>2</sup>の紫外線を高圧水銀灯で照射して、硬化後の膜厚が 120 nm となるように高屈折率層を設けた。高屈折率層の屈折率は 1.60 であった。

30

【0364】

微粒子分散液 A の調製

メタノール分散アンチモン複酸化物コロイド (アンチモン酸亜鉛ゾル、固形分 60%、商品名 : セルナックス CX - Z610M - F2、日産化学工業株式会社製) 6.0 kg にイソプロピルアルコール 12.0 kg を攪拌しながら徐々に添加し、微粒子分散液 A を調製した。

【0365】

高屈折率層形成用塗布液

P G M E (プロピレングリコールモノメチルエーテル)	40 質量部	
イソプロピルアルコール	25 質量部	40
メチルエチルケトン	25 質量部	
ペンタエリスリトールトリアクリレート	0.9 質量部	
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.0 質量部	
ウレタンアクリレート (商品名 : U - 4 H A、新中村化学工業社製)	0.6 質量部	

微粒子分散液 A

イルガキュア 184 (BASF ジャパン社製)

イルガキュア 907 (BASF ジャパン社製)

F Z - 2207 (10%プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液、日本ユニカー社製)

0.4 質量部

50

## (低屈折率層の形成)

上記形成した高屈折率層上に、低屈折率層を形成するにあたり、まず中空シリカ微粒子 1 のイソプロピルアルコール分散液、及びテトラエトキシシラン加水分解物 A を調製し、低屈折率層形成用塗布液 1 を調製した。

## 【0366】

中空シリカ微粒子 1 のイソプロピルアルコール分散液の調製

工程 (a) : 平均粒径 5 nm、 $\text{SiO}_2$  濃度 20 質量% のシリカゾル 100 g と、純水 1900 g の混合物を 80 に加温した。この反応母液の pH は 10.5 であり、同母液に  $\text{SiO}_2$  として 0.98 質量% のケイ酸ナトリウム水溶液 9000 g と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  として 1.02 質量% のアルミン酸ナトリウム水溶液 9000 g とを、同時に添加した。その間、反応液の温度を 80 に保持した。反応液の pH は添加直後、12.5 に上昇し、その後、ほとんど変化しなかった。添加終了後、反応液を室温まで冷却し、限外濾過膜で洗浄して、固形分濃度が 20 質量% の  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  核粒子分散液を調製した。

10

## 【0367】

工程 (b) : この核粒子分散液 500 g に、純水 1700 g を加えて温度 98 に加温し、この温度を保持しながら、ケイ酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂で脱アルカリして得られたケイ酸液 ( $\text{SiO}_2$  濃度 3.5 質量%) 3000 g を添加して第 1 シリカ被覆層を形成した核粒子の分散液を得た。

## 【0368】

工程 (c) : 次いで、限外濾過膜で洗浄して固形分濃度 13 質量% になった第 1 シリカ被覆層を形成した核粒子分散液 500 g に純水 1125 g を加え、さらに濃塩酸 (35.5%) を滴下して pH 1.0 とし、脱アルミニウム処理を行った。次いで、pH 3 の塩酸水溶液 10 L と純水 5 L を加えながら限外濾過膜で溶解したアルミニウム塩を分離し、第 1 シリカ被覆層を形成した核粒子の構成成分の一部を除去した  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  多孔質粒子の分散液を調製した。

20

## 【0369】

工程 (d) : そして、上記の多孔質粒子分散液 1500 g と、純水 500 g、エタノール 1.750 g、及び 28% アンモニア水 626 g との混合液を、温度 35 に加温した後、エチルシリケート ( $\text{SiO}_2$  28 質量%) 104 g を添加し、第 1 シリカ被覆層を形成した多孔質粒子の表面を、エチルシリケートの加水分解重縮合物で被覆して、第 2 シリカ被覆層を形成した。次いで、限外濾過膜を用いて溶媒をイソプロピルアルコールに置換した固形分濃度 20 質量% の中空シリカ微粒子 1 の分散液を調製した。

30

## 【0370】

テトラエトキシシラン加水分解物 A の調製

テトラエトキシシラン 230 g (商品名: KBE04、信越化学工業社製) とエタノール 440 g を混合し、これに 2% 酢酸水溶液 120 g を添加した後に、室温 (25) にて 28 時間攪拌することでテトラエトキシシラン加水分解物 A を調製した。

## 【0371】

低屈折率層形成用塗布液 1 の調製

プロピレングリコールモノメチルエーテル	430 質量部	40
イソプロピルアルコール	430 質量部	
テトラエトキシシラン加水分解物 A (固型分 21% 換算)	120 質量部	
- メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (商品名: KBM503、信越化学工業社製)	3.0 質量部	
中空シリカ微粒子 1 のイソプロピルアルコール分散液 (平均粒径 45 nm、粒径変動係数 30%)	60 質量部	
アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート (川研ファインケミカル社製)	3.0 質量部	
FZ-2207 (10% プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液、日本ユニカー社製)	3.0 質量部	50

上記調製した低屈折率層形成用塗布液 1 を、高屈折率層上にダイコートし、温度 80 で乾燥した後、酸素濃度が 1.0 体積% 以下の雰囲気になるように窒素パージしながら、 $0.15 \text{ J/cm}^2$  の紫外線を高圧水銀灯で照射して、膜厚が 86 nm になるように低屈折率層を設けた。なお、低屈折率層の屈折率は、1.38 であった。

【0372】

《反射防止処理 2 済みセルロースエステルフィルムの作製：LR 加工》

上記反射防止処理 1 済みセルロースエステルフィルム (AL 加工) の作製において、ハードコート層上に、上記低屈折率層のみを形成した以外は同様にして、反射防止処理 2 (LR 加工) 済みのセルロースエステルフィルム 1B を作製した。この LR 加工したセルロースエステルフィルム 1B は、後述する偏光板 43 で使用した。

10

【0373】

《偏光子の作製》

平均重合度 2400、ケン化度 99.9 モル% の厚さ  $75 \mu\text{m}$  のポリビニルアルコールフィルムを、30 の温水中に 60 秒間浸漬して膨潤させた。次いで、膨潤したポリビニルアルコールフィルムを、ヨウ素/ヨウ化カリウム (質量比 = 0.5/8) の濃度 0.3% の水溶液に浸漬し、3.5 倍まで延伸させながら染色した。その後、染色したポリビニルアルコールフィルムを、65 のホウ酸エステル水溶液中で、延伸倍率として 37.5 倍で延伸し、その後、得られたポリビニルアルコールフィルムを、40 のオープンで 3 分間乾燥して、厚さ  $2 \mu\text{m}$  の偏光子を作製した。次いで、延伸倍率を適宜調整した以外は同様にして、厚さ  $5 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ 、 $15 \mu\text{m}$ 、 $20 \mu\text{m}$  の各偏光子を作製した。

20

【0374】

《紫外線硬化型接着剤液の調製》

下記の各成分を混合した後、脱泡して、紫外線硬化型接着剤液 1 を調製した。なお、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートは、50% プロピレンカーボネート溶液として配合し、下記にはトリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートの固形分量を表示した。

【0375】

3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート

45 質量部

エポリド GT - 301 (ダイセル化学社製の脂環式エポキシ樹脂)

40 質量部

1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル

15 質量部

トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート

2.3 質量部

9, 10 - ジプトキシアントラセン

0.1 質量部

1, 4 - ジエトキシナフタレン

2.0 質量部

《位相差フィルムの作製》

(位相差フィルム 1 の作製)

国際公開第 2010/053212 号の実施例 1 に記載の方法に従って、ポリカーボネート樹脂 (商品名 AD - 5503、 $T_g = 145$ 、粘度平均分子量  $M = 15200$ ) を用いて、厚さ  $50 \mu\text{m}$  のポリカーボネートからなるフィルムを成膜した後、本願明細書の図 3 に記載の斜め延伸装置を用いて、150 で斜め方向に 2.0 倍の延伸を行い、厚さ  $25 \mu\text{m}$  の位相差フィルム 1 を作製した。

40

【0376】

(位相差フィルム 2 の作製)

特開 2007 - 108280 号公報の実施例 1 に記載の方法に従って、ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂のブレンドを用いて成膜し、延伸は、本願明細書の図 3 に記載の斜め延伸装置を用いて、150 で斜め方向に 2.0 倍の延伸を行い、 $25 \mu\text{m}$  のポリエステルとポリカーボネートからなる位相差フィルム 2 を作製した。

【0377】

(位相差フィルム 3 の作製)

50

特開 2004-233666 号公報の製造例 1 に記載の方法に従って、ノルボルネン系樹脂（ゼオノア 1420；日本ゼオン社製； $T_g = 136$ ）、及びスチレン系樹脂（スチレン-無水マレイン酸共重合樹脂；ダイラク D332；ノバケミカル社製； $T_g = 131$ ）を用い、ノルボルネン系樹脂及びスチレン系樹脂層を積層し、延伸は本願明細書の図 3 に記載の斜め延伸装置を用いて、150 で斜め方向に 1.7 倍の延伸を行い、厚さ 25  $\mu\text{m}$  のシクロオレフィンポリマー/スチレンポリマー共流延の位相差フィルム 3 を作製した。

【0378】

（位相差フィルム 4 の作製）

特開 2004-233666 号公報の製造例 2（3）に記載の方法に従って、ノルボルネン系樹脂（ゼオノア 1420；日本ゼオン社製； $T_g = 136$ ）を材料として、延伸倍率 1.4 倍、フィルムの幅方向と配向軸とのなす角度が平均で 30° とし、厚さ 25  $\mu\text{m}$  の長尺の斜め延伸の位相差フィルム 4 を得た。この斜め延伸の位相差フィルム 4 の波長 550 nm で測定したリターデーションは 137.5 nm、遅相軸とフィルムの幅方向とのなす角度は 30° であった。

10

【0379】

《偏光板の作製》

〔偏光板 1 の作製〕

下記の方法に従って、図 1 に記載の構成からなる偏光板 F を作製した。カッコ内の数値は、図 1 に記載した各構成要素の番号を示す。

20

【0380】

まず、位相差フィルム（14）として、上記作製した位相差フィルム 1（ポリカーボネートフィルム）を使用し、その表面にコロナ放電処理を施した。なお、コロナ放電処理の条件は、コロナ出力強度 2.0 kW、ライン速度 18 m/分とした。次いで、位相差フィルム（105）のコロナ放電処理面に、上記調製した紫外線硬化型接着剤液 1 を、硬化後の膜厚が約 3  $\mu\text{m}$  となるようにパーコーターで塗工して紫外線硬化型接着剤層（15A）を形成した。得られた紫外線硬化型接着剤層（15A）に、上記作製したポリビニルアルコール-ヨウ素系の偏光子（16、厚さ 2  $\mu\text{m}$ ）を貼合した。

【0381】

次いで、セルロースエステルフィルム（17）として上記作製したハードコート層（18）を有するセルロースエステルフィルム 1（詳細な構成は、表 1 に記載。）を用い、ハードコート層を形成していない面にコロナ放電処理を施した。コロナ放電処理の条件は、コロナ出力強度 2.0 kW、速度 18 m/分とした。

30

【0382】

次いで、セルロースエステルフィルム 1（17）のコロナ放電処理面に、上記調製した紫外線硬化型接着剤液 1 を、硬化後の膜厚が約 3  $\mu\text{m}$  となるようにパーコーターで塗工して紫外線硬化型接着剤層（15B）を形成した。

【0383】

この紫外線硬化型接着剤層（15B）に、位相差フィルム（14）の片面に貼合された偏光子（16）を貼合して、位相差フィルム（14）/紫外線硬化型接着剤層（15A）/偏光子（16）/紫外線硬化型接着剤層（15B）/セルロースエステルフィルム（17）・ハードコート層（18）が積層された積層体（偏光板 F）を得た。その際、位相差フィルム（14）の遅相軸と偏光子（16）の吸収軸が互いに直交になるように貼合した。

40

【0384】

この積層体の両面側から、ベルトコンベヤー付き紫外線照射装置（ランプは、フュージョン UV システムズ社製の D パルプを使用）を用いて、積算光量が 750  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  となるように紫外線を照射し、それぞれの紫外線硬化型接着剤層（15A 及び 15B）を硬化させ、総膜厚が 62  $\mu\text{m}$  の偏光板 1（F）を作製した。

【0385】

50

## 〔偏光板 2 ~ 5 の作製〕

上記偏光板 1 の作製において、偏光子の膜厚を、表 4 に記載の条件に変更した以外は同様に、偏光板 2 ~ 5 を作製した。

## 【0386】

## 〔偏光板 6 ~ 4 2 の作製〕

上記偏光板 2 の作製において、ハードコート層付保護フィルムをそれぞれ表 4 及び表 5 に記載のハードコート層付保護フィルムに変更した以外は同様に、偏光板 6 ~ 4 2 を作製した。

## 【0387】

## 〔偏光板 4 3 及び 4 4 の作製〕

上記偏光板 2 の作製において、ハードコート層付保護フィルム 1 に代えて、それぞれ反射防止処理 2 済みセルロースエステルフィルム 1 B (LR 加工)、反射防止処理 1 済みセルロースエステルフィルム 1 A (AL 加工) に変更した以外は同様に、表面処理を施した保護フィルムを用いた偏光板 4 3 及び 4 4 を作製した。

## 【0388】

## 〔偏光板 4 5 ~ 4 7 の作製〕

上記偏光板 2 の作製において、位相差フィルム 1 に代えて、それぞれ位相差フィルム 2 ~ 4 を用いた以外は同様に、偏光板 4 5 ~ 4 7 を作製した。

## 【0389】

## 〔作製環境違いの偏光板の作製〕

上記構成からなる偏光板 1 ~ 4 7 の作製において、全ての工程を 23、20%RH の低湿環境下で作製した偏光板の A シリーズ (1A ~ 47A) と、全ての工程を 23、80%RH の高湿環境下で作製した偏光板の B シリーズ (1B ~ 47B) の二種類を作製した。

## 【0390】

## 《偏光板の評価》

上記作製した偏光板 1A ~ 47A (A シリーズ：低湿環境下で作製) と 1B ~ 47B (B シリーズ：高湿環境下で作製) について、下記に示す方法に従って、平面性 (カール耐性) の評価を行った。

## 【0391】

## 〔平面性の評価〕

上記作製した各偏光板を、10cm x 10cm に断裁した後、この試料を、23、55%RH の環境下で、非吸水性の水平基板上に静置し、カールに伴う 4 隅の浮き上がりの程度を目視観察し、下記の基準に従って、平面性の評価を行った。なお、カール特性として、正カールである場合にはそのまま静置し、負カールの場合には、配置面を逆にして、必ず凹となる状態で判定した。

## 【0392】

：カールに伴う 4 隅の浮き上がりの発生は、全く認められない

：4 隅のうち、一ヶ所で僅かな浮き上がりが認められるが、ほぼ平面状態を維持している

：4 隅において弱い浮き上がりが認められるが、実用上は許容される品質である

×：4 隅において明らかな浮き上がりが認められ、実用上問題となる品質である

## 〔薄膜適性の評価〕

作製した各偏光板の総膜厚を測定し、下記の基準に従って薄膜適性の評価を行った。以上のランクであれば、有機エレクトロルミネッセンス表示装置の薄型化の要請に対し、偏光板として適性を有していると判定した。

## 【0393】

：偏光板の総膜厚が、75 μm 未満である

：偏光板の総膜厚が、75 μm 以上、90 μm 未満である

×：偏光板の層膜厚が、86 μm 以上である

10

20

30

40

50

以上により得られた評価結果を、後述の表 4 及び表 5 に示す。

【0394】

《有機エレクトロルミネッセンス表示装置の作製》

〔有機 EL 表示装置 1 A 及び 1 B の作製〕

(有機 EL 素子の作製)

次に、以下の手順で、各有機 EL 素子を作製した。

【0395】

有機 EL 素子は、ガラス基板の上に TFT を設け、その上にスパッタリング法によって厚さ 80 nm のクロムからなる反射電極を形成し、反射電極上に陽極として ITO をスパッタリング法で厚さ 40 nm に成膜し、陽極上にポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT:PSS)を用い、スパッタリング法で厚さ 80 nm の正孔輸送層を形成し、形成した正孔輸送層上にシャドーマスクを用いて、RGB それぞれの発光層を 100 nm の膜厚で形成した。赤色発光層は、ホストとしてトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム( $Alq_3$ )と、発光性化合物として[4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran](DCM)とを共蒸着(質量比 99:1)して、100 nm の厚さで形成した。緑色発光層は、ホストとして  $Alq_3$  と、発光性化合物としてクマリン 6 (Coumarin 6) とを共蒸着(質量比 99:1)して 100 nm の厚さで形成した。青色発光層は、ホストとして BAlq と、発光性化合物として Perylene とを共蒸着(質量比 90:10)して厚さ 100 nm で形成した。

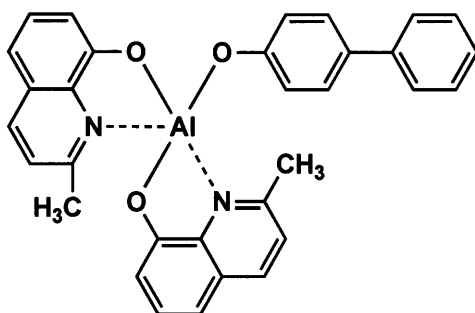
10

20

【0396】

【化 12】

BAlq



30

【0397】

さらに、発光層上に、電子が効率的に注入できるような仕事関数の低い第 1 の陰極(バッファ層ともいう。)として、カルシウムを真空蒸着法により 4 nm の厚さで成膜して形成し、第 1 の陰極上に第 2 の陰極(単に陰極ともいう。)としてアルミニウムを 2 nm の厚さで成膜した。ここで、第 2 の陰極として用いたアルミニウムはその上に形成される透明電極をスパッタリング法により成膜する際に、第 1 の陰極であるカルシウムが化学的変質をすることを防ぐ役割がある。以上のようにして、有機発光層ユニットを形成した。

40

【0398】

次に、陰極上にスパッタリング法によって透明導電膜を 80 nm の厚さで成膜した。ここで、透明導電膜としては ITO 膜を用いた。さらに、透明導電膜上に CVD 法によってシリカを 200 nm 成膜することで絶縁膜を形成し、その上に、粘着剤シートを用いて、封止ガラス(厚さ 1 mm)を接着し、封止ガラスを表面層とする有機 EL 素子を得た。封止ガラスの平均屈折率は 1.51 であった。

【0399】

上記作製した偏光板 1 A の位相差フィルム面側に、下記粘着剤シート A を用いて粘着剤層 A (図 1 の 13) を転写し、該粘着剤層 A に上記で製作した有機 EL 素子の表面層側を貼合し、有機 EL 表示装置 1 A を作製した。同様に、偏光板 1 B を用いて、有機 EL 表示

50

装置 1 B を作製した。

【 0 4 0 0 】

( 粘着剤シート A の作製 )

粘着剤塗布液 A の作製

冷却管、窒素導入管、温度計、滴下口、攪拌装置を備えた反応容器に、2 - エチルヘキシルアクリレート 49 部 ( 質量部、以下同じ )、フェノキシエチルアクリレート 50 部、アクリル酸 1 部及び AIBN 0.2 部を溶媒とともに入れて室温で窒素還流を 1 時間行った後、その窒素気流下、温度を 60 に昇温して 4 時間反応させ、次いで 80 に昇温して 2 時間熟成させてアクリル系共重合体の溶液を得た。

【 0 4 0 1 】

次に前記のアクリル系共重合体溶液からなる粘着剤に架橋剤としてトリメチロールプロパン / トリレンジイソシアネートアダクト体 ( 日本ポリウレタン社製、コロネート L ) を 1 部 ( 固形 ) 添加して粘着剤塗布液 A とした。

【 0 4 0 2 】

( 塗布、剥離シートの貼合 )

上記粘着剤塗布液 2 を、アプリケーションにて厚さ 38  $\mu\text{m}$  のシリコン処理ポリエチレンテレフタレートフィルム ( 剥離シート ) 上に塗布し、130 で 3 分間乾燥させて、厚さ 25  $\mu\text{m}$  の粘着剤層 A を形成し、その粘着層上に厚さが 38  $\mu\text{m}$  のシリコン処理ポリエチレンテレフタレートフィルム ( 剥離シート ) を接着して粘着剤シート A を得た。粘着剤シート A の粘着剤層 A の平均屈折率は 1.48 であった。

【 0 4 0 3 】

[ 有機 EL 表示装置 2 A ~ 47 A、2 B ~ 47 B の作製 ]

上記有機 EL 表示装置 1 A の作製において、偏光板 1 A に代えて、偏光板 2 A ~ 47 A を用いた以外は同様にして、有機 EL 表示装置 2 A ~ 47 A を作製した。同様に、上記有機 EL 表示装置 1 B の作製において、偏光板 1 B に代えて、偏光板 2 B ~ 47 B を用いた以外は同様にして、有機 EL 表示装置 2 B ~ 47 B を作製した。

【 0 4 0 4 】

《 有機 EL 表示装置の評価 》

上記作製した有機 EL 表示装置について、下記の方法に従って、表示ムラ耐性の評価を行った。

【 0 4 0 5 】

[ 表示ムラ耐性の評価 ]

上記作製した各有機 EL 表示装置を、駆動電圧 10 V で全面を白色発光させ、ムラの発生の有無を目視観察し、下記の基準に従って、表示ムラ耐性を評価した。

【 0 4 0 6 】

：画面の正面から観察した場合も、画面の法線から 45 ° の角度で観察した場合でも、表示ムラの発生は全く認められない

：画面の正面から観察した場合も、画面の法線から 45 ° の角度で観察した場合も、ほぼ表示ムラの発生は認められない

：画面の正面から観察したときには表示ムラはないが、画面の法線から 45 ° の角度で観察したときには弱いムラが観察される

x : どの方向から観察しても明らかな表示ムラがある。

【 0 4 0 7 】

以上により得られた評価結果を、表 4 及び表 5 に示す。

【 0 4 0 8 】

10

20

30

40

【表 4】

有機EL 表示装置 番号	偏光板 番号	位相差 フィルム 番号	偏光子 厚さ ( $\mu\text{m}$ )	セルロースエステル フィルム 番号	ハ ー ド コ ー ト 層	表面処理 機能層	偏光板の評価		有機EL表示装置の評価		備考	
							平面性 *4	*5	薄膜 適性	表示ムラ耐性 *4		*5
1	1	位相差1	2	1	有	—	◎	○	○	△	本発明	
2	2	位相差1	5	1	有	—	◎	◎	○	○	本発明	
3	3	位相差1	10	1	有	—	◎	◎	◎	◎	本発明	
4	4	位相差1	15	1	有	—	○	○	○	○	本発明	
5	5	位相差1	20	1	有	—	△	△	○	○	本発明	
6	6	位相差1	5	2	有	—	x	x	x	x	比較例	
7	7	位相差1	5	3	有	—	○	◎	○	○	本発明	
8	8	位相差1	5	4	有	—	◎	◎	◎	◎	本発明	
9	9	位相差1	5	5	有	—	◎	◎	◎	◎	本発明	
10	10	位相差1	5	6	有	—	◎	◎	○	○	本発明	
11	11	位相差1	5	7	有	—	◎	△	○	○	本発明	
12	12	位相差1	5	8	有	—	△	x	△	x	比較例	
13	13	位相差1	5	9	有	—	△	x	△	x	比較例	
14	14	位相差1	5	10	有	—	x	x	x	x	比較例	
15	15	位相差1	5	11	有	—	△	x	△	x	比較例	
16	16	位相差1	5	12	有	—	△	△	○	○	本発明	
17	17	位相差1	5	13	有	—	△	△	○	○	本発明	
18	18	位相差1	5	14	有	—	△	△	○	○	本発明	
19	19	位相差1	5	15	有	—	△	△	△	△	本発明	
20	20	位相差1	5	16	有	—	○	△	◎	○	本発明	
21	21	位相差1	5	17	有	—	○	△	◎	○	本発明	
22	22	位相差1	5	18	有	—	○	△	◎	○	本発明	
23	23	位相差1	5	19	有	—	△	△	○	△	本発明	
24	24	位相差1	5	20	有	—	○	△	◎	○	本発明	

\* 4 : 低湿環境下で偏光板を作製したときの平面性(カール特性) Aシリーズ

\* 5 : 高湿環境下で偏光板を作製したときの平面性(カール特性) Bシリーズ

【表 5】

有機EL表示装置番号	偏光板番号	位相差フィルム番号	偏光子厚さ(μm)	セルロースエステルフィルム番号	ハードコート層	表面処理機能層	偏光板の評価			有機EL表示装置の評価		備考
							平面性	薄膜適性	表示ムラ耐性	*4	*5	
25	25	位相差1	5	21	有	-	○	○	◎	◎	◎	本発明
26	26	位相差1	5	22	有	-	○	△	○	○	○	本発明
27	27	位相差1	5	23	有	-	△	△	○	○	○	本発明
28	28	位相差1	5	24	有	-	△	○	○	○	◎	本発明
29	29	位相差1	5	25	有	-	○	◎	◎	◎	◎	本発明
30	30	位相差1	5	26	有	-	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
31	31	位相差1	5	27	有	-	△	△	○	○	△	本発明
32	32	位相差1	5	28	有	-	○	○	○	○	○	本発明
33	33	位相差1	5	29	有	-	○	○	○	○	○	本発明
34	34	位相差1	5	30	有	-	△	△	△	△	△	比較例
35	35	位相差1	5	31	有	-	○	△	○	○	○	本発明
36	36	位相差1	5	32	有	-	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
37	37	位相差1	5	33	有	-	○	◎	◎	◎	◎	本発明
38	38	位相差1	5	34	有	-	○	△	○	○	○	本発明
39	39	位相差1	5	35	有	-	△	△	○	○	△	本発明
40	40	位相差1	5	36	有	-	△	△	△	△	△	比較例
41	41	位相差1	5	37	有	-	○	△	○	○	○	本発明
42	42	位相差1	5	38	有	-	△	△	△	△	△	比較例
43	43	位相差1	5	1B	有	LR	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
44	44	位相差1	5	1A	有	AL	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
45	45	位相差2	5	1	有	-	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
46	46	位相差3	5	1	有	-	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
47	47	位相差4	5	1	有	-	◎	◎	◎	◎	◎	本発明

\*4：低湿環境下で偏光板を作製したときの平面性(カール特性) Aシリーズ  
 \*5：高湿環境下で偏光板を作製したときの平面性(カール特性) Bシリーズ

【0410】

表4及表5に記載の結果より明らかのように、本発明で規定する構成からなる偏光板は

、低湿環境下、あるいは高湿環境下で作製した場合でも、保護フィルムの水膨潤率が特定の条件に制御されているため、カールの発生が抑制され、平面性に優れていることが分かる。また、このような特性を備えた偏光板を、有機エレクトロルミネッセンス表示装置に具備することにより、表示ムラ耐性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができた。

【産業上の利用可能性】

【0411】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置は、低湿環境下及び高湿環境下で作製した際の耐カール特性及び平面性に優れた薄膜の偏光板を具備し、表示ムラ耐性に優れた特性を備え、平面型照明、光ファイバー用光源、液晶ディスプレイ用バックライト、液晶プロジェクタ用バックライト、ディスプレイ装置等の各種光源として好適に利用できる。

10

【符号の説明】

【0412】

- 1 基板
- 2 TFT
- 3 金属電極
- 4 ITO
- 5 正孔輸送層
- 6 発光層
- 7 バッファ層
- 8 陰極
- 9 ITO
- 10 絶縁層
- 11 粘着剤層C
- 12 封止ガラス
- 13 粘着剤層
- 14 位相差フィルム
- 15 A、15 B 紫外線硬化型接着剤層
- 16 偏光子
- 17 保護フィルム
- 18 ハードコート層
- D 有機エレクトロルミネッセンス表示装置
- E 有機EL素子ユニット
- F 偏光板
- 100 未延伸フィルム
- 102 - 1 右側のフィルム保持開始点
- 102 - 2 左側のフィルム保持開始点
- 103 - 1 右側のフィルム保持手段の軌跡
- 103 - 2 左側のフィルム保持手段の軌跡
- 104 テンター
- 105 - 1 右側のフィルム保持終了点
- 105 - 2 左側のフィルム保持終了点
- 106 斜め延伸フィルム
- 107 - 1 フィルムの送り方向
- 107 - 2 フィルムの巻き取り方向
- 108 - 1 テンター入口側のガイドローラー
- 108 - 2 テンター出口側のガイドローラー
- 109 フィルムの延伸方向
- DR1 繰り出し方向
- DR2 巻き取り方向

20

30

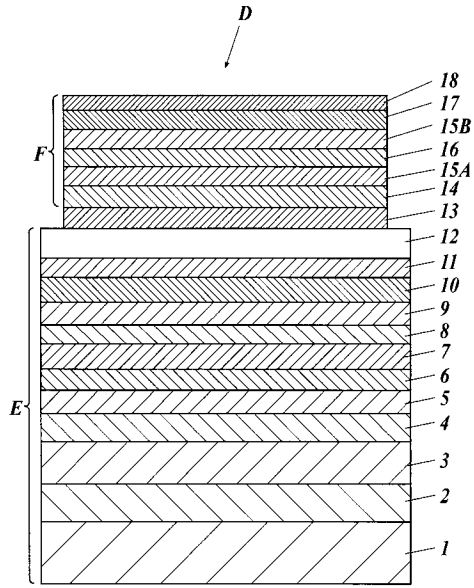
40

50

i	繰り出し角度（繰り出し方向と巻取り方向のなす角度）	
CR、CL	把持具	
W <sub>o</sub>	延伸前のフィルムの幅	
W	延伸後のフィルムの幅	
110	フィルム繰り出し装置	
111	搬送方向変更装置	
112	巻取り装置	
201	巻芯	
201 a	巻芯の両端部	
203	包装材料	10
204	ガムテープ	
205	紐又はゴムバンド	
210	保護フィルム（セルローズアセテートフィルム）のロール積層体の包装形態	
301	溶解釜	
303、306、312、315	濾過器	
304、313	ストック釜	
305、314	送液ポンプ	
308、316	導管	
310	紫外線吸収剤仕込み釜	
320	合流管	20
321	混合機	
330	加圧ダイ	
331	金属ベルト	
332	ウェブ	
333	剥離位置	
334	テンター延伸装置	
335	乾燥装置	
341	仕込み釜	
342	ストック釜	
343	ポンプ	30
344	濾過器	

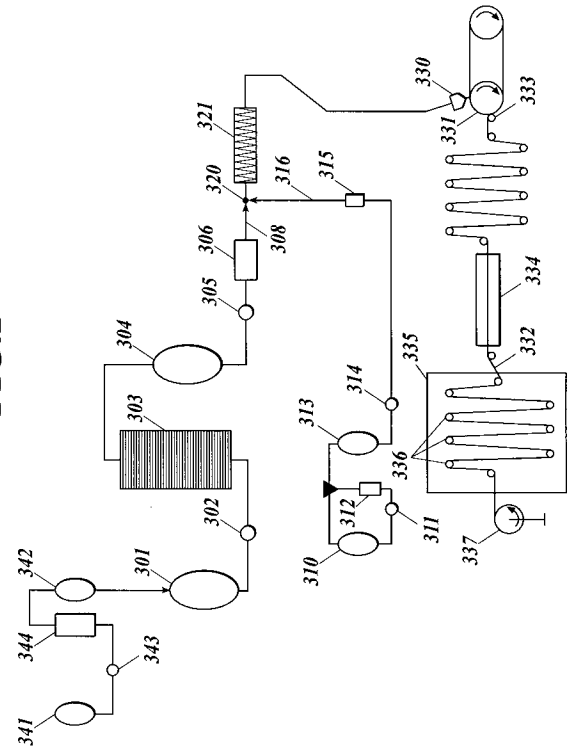
【 図 1 】

FIG.1



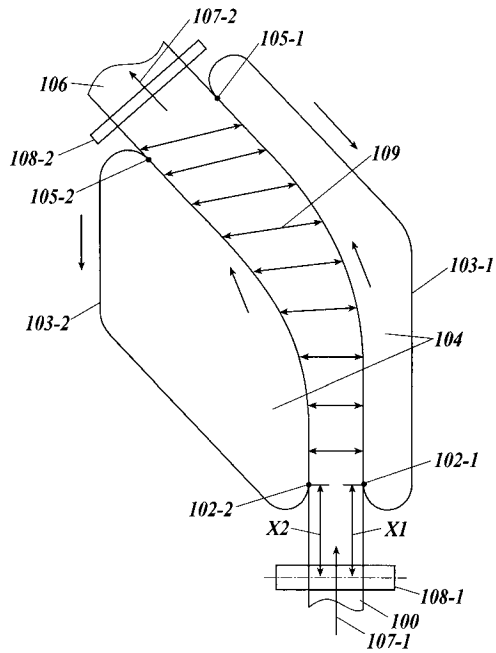
【 図 2 】

FIG.2



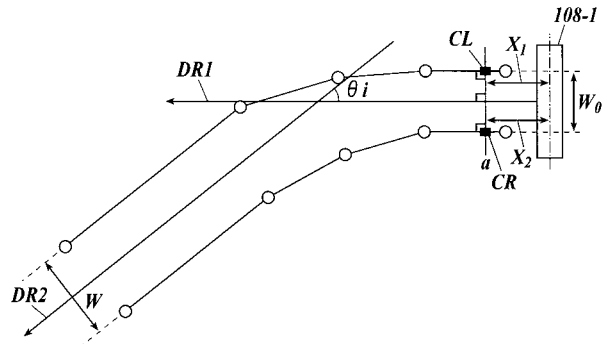
【 図 3 】

FIG.3



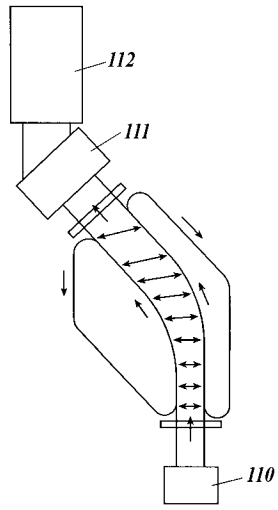
【 図 4 】

FIG.4



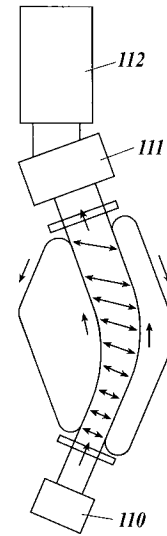
【 図 5 A 】

**FIG.5A**



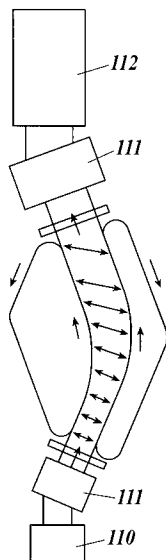
【 図 5 B 】

**FIG.5B**



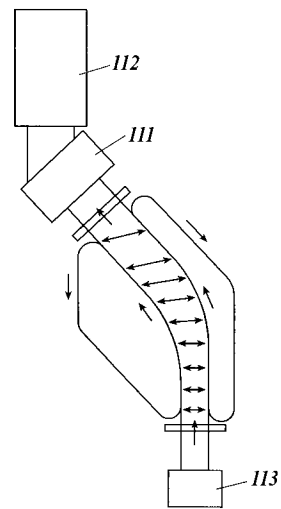
【 図 5 C 】

**FIG.5C**



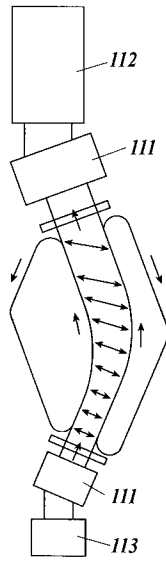
【 図 6 A 】

**FIG.6A**



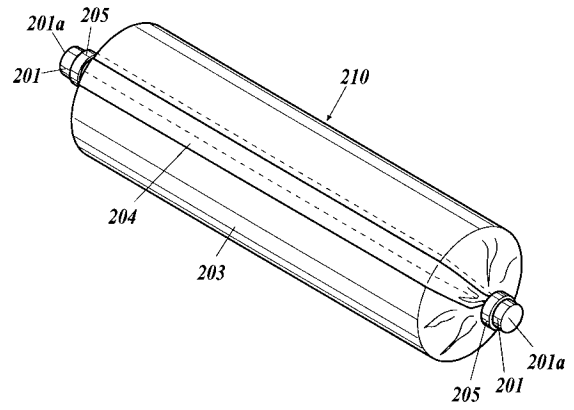
【 図 6 B 】

**FIG.6B**



【 図 7 】

**FIG.7**



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050636

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> H05B33/02(2006.01)i, B32B23/20(2006.01)i, G02B1/10(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H05B33/02, B32B23/20, G02B1/10, G02B5/30, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/50, H05B33/10  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2013/031356 A1 (Konica Minolta Advanced Layers, Inc.), 07 March 2013 (07.03.2013), paragraphs [0062], [0363], [0378], [0382] to [0386], [0484]; fig. 1 (Family: none)	1-14, 17-18 15-16
Y	JP 2013-024964 A (Konica Minolta Advanced Layers, Inc.), 04 February 2013 (04.02.2013), paragraphs [0083], [0093], [0113] to [0122], [0132], [0139], [0162] (Family: none)	1-14, 17-18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 April, 2014 (01.04.14)		Date of mailing of the international search report 15 April, 2014 (15.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/050636

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/011828 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 24 January 2013 (24.01.2013), paragraphs [0203] to [0205] & JP 2013-40325 A	6-7, 17-18
A	JP 2013-001042 A (Konica Minolta Advanced Layers, Inc.), 07 January 2013 (07.01.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-18
A	WO 2013/031364 A1 (Konica Minolta Advanced Layers, Inc.), 07 March 2013 (07.03.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-18

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2014/050636	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H05B33/02(2006.01)i, B32B23/20(2006.01)i, G02B1/10(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H05B33/02, B32B23/20, G02B1/10, G02B5/30, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/50, H05B33/10			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
Y — A	WO 2013/031356 A1 (コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社) 2013.03.07, 段落[0062], [0363], [0378], [0382] —[0386], [0484], 図1 (ファミリーなし)	1-14, 17-18 — 15-16	
Y	JP 2013-024964 A (コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社) 2013.02.04, 段落[0083], [0093], [0113]—[0122], [0132], [0139], [0162] (ファミリーなし)	1-14, 17-18	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 01.04.2014		国際調査報告の発送日 15.04.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 大竹 秀紀	20 4074
		電話番号 03-3581-1101 内線 3271	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 5 0 6 3 6
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2013/011828 A1 (株式会社日本触媒) 2013.01.24, 段落[0203]-[0205] & JP 2013-40325 A	6-7, 17-18
A	JP 2013-001042 A (コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社) 2013.01.07, 全文全図 (ファミリーなし)	1-18
A	WO 2013/031364 A1 (コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社) 2013.03.07, 全文全図 (ファミリーなし)	1-18

## フロントページの続き

(51) Int. Cl.			F I			テーマコード (参考)
<b>C 0 8 L</b>	<b>1/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 L	1/10		
<b>G 0 2 B</b>	<b>1/14</b>	<b>(2015.01)</b>	G 0 2 B	1/14		

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 CC32 CC33 CC43 DD03 EE26 FF02  
 FF14 FF15 FF17  
 4F071 AA09 AC10 AF04 AF54 AH19 BA02 BB02 BB08 BC01 BC10  
 BC12  
 4J002 AB021 EH047 EH056 EH126 EH127 FD206 FD207 GC00

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	有机电致发光显示装置及其制造方法		
公开(公告)号	<a href="#">JPWO2014141734A1</a>	公开(公告)日	2017-02-16
申请号	JP2015505309	申请日	2014-01-16
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
[标]发明人	鈴木真一郎		
发明人	鈴木 真一郎		
IPC分类号	H05B33/02 H01L51/50 H05B33/10 G02B5/30 C08J5/18 C08L1/10 G02B1/14		
CPC分类号	G02B1/14 B32B23/20 B32B27/08 B32B27/32 B32B27/365 G02B1/04 G02B1/105 G02B1/18 G02B5/3083 H01L51/0035 H01L51/005 H01L51/0093 H01L51/5253 H01L51/5281 H01L51/56 H01L2251/558		
FI分类号	H05B33/02 H05B33/14.A H05B33/10 G02B5/30 C08J5/18.CEP C08L1/10 G02B1/14		
F-TERM分类号	2H149/AA18 2H149/AB02 2H149/AB19 2H149/BA02 2H149/CA02 2H149/CB13 2H149/DA02 2H149/EA12 2H149/EA22 2H149/FA02X 2H149/FA03W 2H149/FA05Y 2H149/FA13Y 2H149/FA61 2H149/FC03 2H149/FD17 2H149/FD24 2H149/FD47 2K009/AA15 2K009/DD02 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/CC32 3K107/CC33 3K107/CC43 3K107/DD03 3K107/EE26 3K107/FF02 3K107/FF14 3K107/FF15 3K107/FF17 4F071/AA09 4F071/AC10 4F071/AF04 4F071/AF54 4F071/AH19 4F071/BA02 4F071/BB02 4F071/BB08 4F071/BC01 4F071/BC10 4F071/BC12 4J002/AB021 4J002/EH047 4J002/EH056 4J002/EH126 4J002/EH127 4J002/FD206 4J002/FD207 4J002/GC00		
优先权	2013048587 2013-03-12 JP		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种在低湿度环境和高湿度环境下制造时具有优异的耐卷曲性和平坦性的薄膜偏振片，以及具有优异的耐显示不均匀性的有机电致发光显示装置。是提供一种方法。本发明的有机电致发光显示装置在有机电致发光元件单元上具有偏振板，该偏振板为相位差膜，偏振片，保护膜以及有机电致发光元件单元表面侧。保护膜具有该顺序的硬涂层，其包含具有特定平均乙酰基取代度的乙酸纤维素，水溶胀速率在特定范围内，膜厚度在10~50μm的范围内。其特点是。

