

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4142691号
(P4142691)

(45) 発行日 平成20年9月3日(2008.9.3)

(24) 登録日 平成20年6月20日(2008.6.20)

(51) Int.Cl.

F I

GO2F 1/1335 (2006.01)

GO2F 1/13363 (2006.01)

GO2B 5/30 (2006.01)

GO2F 1/1335 510

GO2F 1/13363

GO2B 5/30

請求項の数 9 (全 67 頁)

(21) 出願番号	特願2006-11443 (P2006-11443)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成18年1月19日 (2006.1.19)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2006-227606 (P2006-227606A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成18年8月31日 (2006.8.31)	(74) 代理人	110000109
審査請求日	平成18年9月11日 (2006.9.11)		特許業務法人特許事務所サイクス
(31) 優先権主張番号	特願2005-13254 (P2005-13254)	(72) 発明者	平方 純一
(32) 優先日	平成17年1月20日 (2005.1.20)		神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		真フイルム株式会社内
早期審査対象出願		審査官	奥田 雄介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一方が電極を有する対向配置された一対の基板と、該基板間に設けられ、配向制御された液晶層と、該液晶層を挟持して配置された一対の偏光板とを有し、前記電極により該電極を有する基板に対し平行な成分を持つ電界が形成され、前記一対の偏光板の一方が、偏光フィルムと該偏光フィルムの少なくとも一方の面に設けられた保護フィルムとを有し、前記保護フィルムの遅相軸が、前記偏光フィルムの吸収軸と交差角 - 10° ~ + 10° (但し 0° は除く) または 80° ~ 100° (但し 90° は除く) で交差し、かつ、前記保護フィルムが下記式 (I) および (II) を満たすセルロースアシレートフィルムである、液晶表示装置。

(I) $0 < R e_{(630)} < 10$ 、かつ、 $|R t h_{(630)}| < 25$

(II) $|R e_{(400)} - R e_{(700)}| < 10$ 、かつ、 $|R t h_{(400)} - R t h_{(700)}| < 35$

(上記式 (I) および (II) 中、 $R e_{(\lambda)}$ は、波長 λ nm における正面レターデーション値 (nm) を表し、 $R t h_{(\lambda)}$ は、波長 λ nm における膜厚方向のレターデーション値 (nm) を表す。)

【請求項 2】

下記式 (III) および (IV) を満たすような $R t h$ を低下させる化合物を含有する請求項 1 に記載の液晶表示装置。

(III) $(R t h_{(A)} - R t h_{(0)}) / A < 1.0$

(IV) 0.01 A 30

(式(III))および(IV)中、 $R_{th(A)}$ は、 R_{th} を低下させる化合物を含有した保護フィルムの $R_{th}(nm)$ を表し、 $R_{th(0)}$ は、該保護フィルムであって、 R_{th} を低下させる化合物を含有しないフィルムの $R_{th}(nm)$ を表し、 A は、フィルム原料ポリマーの重量に対する R_{th} を低下させる化合物の重量(%)を表す。)

【請求項3】

前記一对の偏光板の少なくとも一方と液晶層の間に少なくとも1層の光学異方性層が配置されている、請求項1または2に記載の液晶表示装置。

【請求項4】

前記光学異方性層が棒状液晶性化合物からなる請求項3に記載の液晶表示装置。

10

【請求項5】

前記一对の偏光板のうち一方の偏光板の液晶層と反対の側に光源を有し、前記保護フィルムが前記光源に近い側に設けられている、請求項4に記載の液晶表示装置。

【請求項6】

前記偏光フィルムのいずれか一方と該偏光フィルムに最も近い液晶層との間に前記保護フィルムが1層配置されている、請求項1～5のいずれか1項に記載の液晶表示装置。

【請求項7】

前記平行な電界が、層を異にして配置された画素電極と対抗電極によって発生する、請求項1～6のいずれか1項に記載の液晶表示装置。

【請求項8】

20

前記平行な電界が、層を異にして配置された少なくとも一方が透明な一对の電極と、電圧が印加されない電極とによって発生する、請求項1～7のいずれか1項に記載の液晶表示装置。

【請求項9】

前記保護フィルムの膜厚が10～60 μ mである、請求項1～8のいずれか1項に記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は液晶表示装置に関し、特に、特定のセルロースアシレートフィルムを偏光板保護フィルムに用いた水平方向に配向したネマティック液晶に横方向の電界を印加することにより表示を行うインプレーンスイッチングモードの液晶表示装置に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来から、液晶表示装置としては、二枚の直交した偏光板の間に、ネマティック液晶をツイスト配列させた液晶層を挟み、電界を基板に対して垂直な方向にかける方式、いわゆるTNモードが広く用いられている。この方式では、黒表示時に液晶が基板に対して立ち上がるために、斜めから見ると液晶分子による複屈折が発生し、光漏れが起こる。この問題に対して、液晶性分子がハイブリッド配向したフィルムを用いることで、液晶セルを光学的に補償し、この光漏れを防止する方式が実用化されている。しかし、液晶性分子を用いても液晶セルを問題なく完全に光学的に補償することは非常に難しく、画面下方向での諧調反転が抑えきれないという問題を生じていた。

40

【0003】

かかる問題を解決するため、横電界を液晶に対して印加する、いわゆるインプレーンスイッチング(IPS)モードによる液晶表示装置や、誘電率異方性が負の液晶を垂直配向してパネル内に形成した突起やスリット電極によって配向分割した垂直配向(VA)モードが提案され、実用化されている。近年、これらのパネルはモニター用途に留まらず、TV用途として開発が進められており、それに伴って画面の輝度が大きく向上してきている。このため、これらの動作モードで従来問題とされていなかった、黒表示時の対角位斜め入射方向での僅かな光漏れが表示品質の低下の原因として顕在化してきた。

50

【 0 0 0 4 】

この色調や黒表示の視野角を改善する手段の一つとして、液晶層と偏光板の間に複屈折特性を有する光学補償材料を配置することがIPSモードにおいても検討されている。例えば、傾斜時の液晶層のレターデーションの増減を補償する作用を有する光軸を互いに直交した複屈折媒体を基板と偏光板との間に配置することで、白表示又は中間調表示を斜め方向から直視した場合の色付きが改善できることが開示されている（特許文献1参照）。

また、負の固有複屈折を有するスチレン系ポリマーやディスコティック液晶性化合物からなる光学補償フィルムを使用した方法（特許文献2、3、4参照）や、光学補償フィルムとして複屈折が正で光学軸がフィルムの面内にある膜と複屈折が正で光学軸がフィルムの法線方向にある膜とを組み合わせる方法（特許文献5参照）、レターデーションが二分の一波長の二軸性の光学補償シートを使用する方法（特許文献6参照）、偏光板の保護膜として負のレターデーションを有する膜を使い、この表面に正のレターデーションを有する光学補償層を設ける方式（特許文献7参照）が提案されている。

10

【 0 0 0 5 】

【特許文献1】特開平9 - 80424号公報

【特許文献2】特開平10 - 54982号公報

【特許文献3】特開平11 - 202323号公報

【特許文献4】特開平9 - 292522号公報

【特許文献5】特開平11 - 133408号公報

【特許文献6】特開平11 - 305217号公報

【特許文献7】特開平10 - 307291号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

しかし、提案された方式の多くは、液晶セル中の液晶の複屈折の異方性を打ち消して視野角を改善する方式であるために、直交偏光板を斜めから見た場合の偏光軸交差角度の直交からのズレに基づく光漏れを十分に解決できないという問題がある。また、この光漏れを補償できるとされる方式でも、液晶セルを問題なく完全に光学的に補償することは非常に難しい。さらに、延伸複屈折ポリマーフィルムで光学補償を行うIPSモード液晶セル用光学補償シートでは、複数のフィルムを用いる必要があり、その結果、光学補償シートの厚さが増し、表示装置の薄形化に不利である。また、延伸フィルムの積層には粘着層を用いるため、温湿度変化により粘着層が収縮してフィルム間の剥離や反りといった不良が発生することがあった。

30

またIPSモードは電圧無印加状態で基板面に概略平行配向し、黒表示となる。この状態では液晶層の配向不均一性で表示ムラが発生し、黒表示の均一性が低下する問題があった。

【 0 0 0 7 】

本発明は前記諸問題に鑑みなされたものであって、簡易な構成で、表示品位のみならず、視野角特性と表示均一性が著しく改善されたIPS型液晶表示装置を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

上記課題のもと、本発明者が鋭意検討を行なった結果、下記手段により上記課題を解決しうることを見出した。具体的には、以下の手段により達成された。

【 0 0 0 9 】

(1) 少なくとも一方が電極を有する対向配置された一对の基板と、該基板間に設けられ、配向制御された液晶層と、該液晶層を挟持して配置された一对の偏光板とを有し、前記電極により該電極を有する基板に対し平行な成分を持つ電界が形成され、前記偏光板は、偏光フィルムと該偏光フィルムの少なくとも一方の面に設けられた保護フィルムとを有し、該保護フィルムの遅相軸が前記偏光フィルムの吸収軸または前記液晶層の平均の配向制

50

御方向の少なくとも一方と交差し、かつ、前記保護フィルムが下記式 (I) および (II) を満たすセルロースアシレートフィルムである、液晶表示装置。

(I) $0 \leq Re_{(630)} \leq 10$ 、かつ、 $|Rth_{(630)}| \leq 25$

(II) $|Re_{(400)} - Re_{(700)}| \leq 10$ 、かつ、 $|Rth_{(400)} - Rth_{(700)}| \leq 35$
(上記式 (I) および (II) 中、 $Re_{(\lambda)}$ は、波長 λ nm における正面レターデーション値 (nm) を表し、 $Rth_{(\lambda)}$ は、波長 λ nm における膜厚方向のレターデーション値 (nm) を表す。)

【0010】

(2) 少なくとも一方が電極を有する対向配置された一对の基板と、該基板間に設けられ、配向制御された液晶層と、該液晶層を挟持して配置された一对の偏光板とを有し、前記電極により該電極を有する基板に対し平行な成分を持つ電界が形成され、前記偏光板は、偏光フィルムと該偏光フィルムの少なくとも一方の面に設けられた保護フィルムとを有し、該保護フィルムの遅相軸が前記偏光フィルムの吸収軸または前記液晶層の平均の配向制御方向の少なくとも一方と交差し、かつ、前記保護フィルムが、該保護フィルムの膜厚方向の Rth が下記式 (III) および (IV) を満たすような Rth を低下させる化合物を含有するセルロースアシレートフィルムである、液晶表示装置。

(III) $(Rth_{(A)} - Rth_{(0)}) / A \leq 1.0$

(IV) $0 \leq 0.1 \leq A \leq 3.0$

(式 (III) および (IV) 中、 $Rth_{(A)}$ は、 Rth を低下させる化合物を含有した保護フィルムの Rth (nm) を表し、 $Rth_{(0)}$ は、該保護フィルムであって、 Rth を低下させる化合物を含有しないフィルムの Rth (nm) を表し、 A は、フィルム原料ポリマーの重量に対する Rth を低下させる化合物の重量 (%) を表す。)

【0011】

(3) 前記偏光板と液晶層の間に少なくとも1層の光学異方性層が配置されている、(1) または (2) に記載の液晶表示装置。

(4) 前記光学異方性層が棒状の液晶性化合物からなる (3) に記載の液晶表示装置。

(5) 前記保護フィルムの遅相軸と偏光フィルムの吸収軸の交差角が $-10^\circ \sim +10^\circ$ 、または $80^\circ \sim +100^\circ$ である、(1) ~ (4) のいずれかに記載の液晶表示装置。

(6) 前記一对の偏光板の液晶層と反対の側に光源を有し、前記保護フィルムが前記光源に近い側に設けられている、(4) に記載の液晶表示装置。

(7) 前記偏光フィルムのいずれか一方と該偏光フィルムに最も近い液晶層との間に前記保護フィルムが1層配置されている、(1) ~ (6) のいずれかに記載の液晶表示装置。

(8) 一方の前記偏光フィルムと該偏光フィルムに最も近い液晶層との間、および、他方の前記偏光フィルムと該偏光フィルムに最も近い液晶層との間に、前記保護フィルムがそれぞれ1層ずつ配置されている、(1) ~ (6) のいずれかに記載の液晶表示装置。

(9) 前記平行な電界が、層を異にして配置された画素電極と対抗電極によって発生する、(1) ~ (8) のいずれかに記載の液晶表示装置。

(10) 前記平行な電界が、層を異にして配置された少なくとも一方が透明な一对の電極と、電圧が印加されない電極とによって発生する、(1) ~ (9) のいずれかに記載の液晶表示装置。

(11) 前記保護フィルムの膜厚が $10 \sim 60 \mu m$ である、(1) ~ (10) のいずれかに記載の液晶表示装置。

【発明の効果】

【0012】

本発明の液晶表示装置は、ムラを光学的に自己補償させ、表示装置の画質の均一性を向上させることが可能になった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「~」と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。

【 0 0 1 4 】

本明細書において、 $Re(\lambda)$ 、 $Rth(\lambda)$ は、それぞれ、波長 λ における面内のレターデーションおよび厚さ方向のレターデーションを表す。 $Re(\lambda)$ は、KOBRA 21ADH（王子計測機器（株）製）において波長 λ nmの光をフィルム法線方向に入射させて測定される。 $Rth(\lambda)$ は前記 $Re(\lambda)$ 、面内の遅相軸（KOBRA 21ADHにより判断される）を傾斜軸（回転軸）としてフィルム法線方向に対して+40°傾斜した方向から波長 λ nmの光を入射させて測定したレターデーション、および面内の遅相軸を傾斜軸（回転軸）としてフィルム法線方向に対して-40°傾斜した方向から波長 λ nmの光を入射させて測定したレターデーションの計3つの方向で測定したレターデーションと平均屈折率の仮定値および入力された膜厚値を基にKOBRA 21ADHが算出する。ここで平均屈折率の仮定値はポリマーハンドブック（JOHN WILEY & SONS, INC）、各種光学フィルムのカタログの値を使用することができる。平均屈折率の値が既知でないものについてはアッペ屈折計で測定することができる。主な光学フィルムの平均屈折率の値を以下に例示する：セルロースアシレート（1.48）、シクロオレフィンポリマー（1.52）、ポリカーボネート（1.59）、ポリメチルメタクリレート（1.49）、ポリスチレン（1.59）。これら平均屈折率の仮定値と膜厚を入力することで、KOBRA 21ADHは n_x 、 n_y 、 n_z を算出する。この算出された n_x 、 n_y 、 n_z より $N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ がさらに算出される。

10

【 0 0 1 5 】

本明細書において、特に述べない限り、例えば、「45°」、「平行」あるいは「垂直」とは、厳密な角度±5度未満の範囲内であることを意味する。すなわち、略45度、略平行、略垂直の意である。厳密な角度との誤差は、4度未満であることが好ましく、3度未満であることがより好ましい。また、角度について、「+」は時計周り方向を意味し、「-」は反時計周り方向を意味するものとする。また、「遅相軸」は、屈折率が最大となる方向を意味する。また、「可視光領域」とは、380 nm～780 nmのことをいう。さらに屈折率の測定波長は特別な記述がない限り、可視光域の $\lambda = 550$ nmでの値である。

20

【 0 0 1 6 】

[IPSモード型液晶表示装置]

図2はIPSモード液晶セルを示す模式側断面図である。通常はマトリクス状の電極により複数の画素を有するが、その一画素の一部を示している。透明な一対の基板5、8の内側に線状の電極14が形成され、その上に配向制御膜（図示せず）が形成されている。基板5、8間に挟持されている棒状の液晶性分子7は電界無印加時には線状電極16の長手方向に対して若干の角度を持つように配向されている。なお、この場合の液晶の誘電異方性は正を想定している。電界17を印加すると電界方向に液晶性分子7はその向きを変える。偏光板1、14を所定角度に配置することで光透過率を変えることが可能となる。なお、基板8の表面に対する電界方向17のなす角は、好ましくは20度以下で、より好ましくは10度以下で、すなわち、実質的に平行であることが望ましい。以下、本発明では20度以下のものを総称して平行電界と表現する。また、電極14を上下基板に分けて形成しても、一方の基板にのみ形成してもその効果は変わらない。

30

40

このようにIPSモードは電圧無印加、あるいは低電圧印加時に基板面に平行配向している。配向制御は配向膜塗布後にラビング処理を行うのが一般的であるが、この配向処理により配向ムラが発生しやすい。IPSは前述のように基板面に平行配向しているため、この配向ムラが大きなりターデーションムラとなり、特に黒表示時の光漏れの不均一な輝度ムラ発生につながる。一方、VA、TN、OCBの各モードでは黒表示時は液晶分子は基板面に垂直に配向しているため、配向ムラが大きくてもりターデーションムラは小さく、輝度ムラは小さい。

図3はIPSモードをより高速応答、高透過率化する場合の液晶セル模式断面図である。図2と異なり電極が絶縁層15を介した2層構造となっている。最下層の電極はパターンニングされていない電極でも、線状などの電極でもよい。上層の電極は線状が好ましいが

50

、下層電極 16 からの電界が通過できる形状であれば、網目状、スパイラル状、点状などいずれでもよく、電位が中立なフローティング電極をさらに追加してもよい。また絶縁層 15 は SiO₂ や窒化膜などの無機材料でも、アクリルやエポキシ系等の有機材料のいずれでもよい。

この方式では高透過率からコントラスト比が向上するため、黒表示時の面内配向ムラ起因の輝度ムラが観察されやすい。また電界強度が大きいため、低電圧印加時の輝度ムラも発生しやすい。

【0017】

液晶材料 LC としては、誘電率異方性 ϵ が正のネマティック液晶を用いる。液晶層の厚み（ギャップ）は、 $2.8\mu\text{m}$ 超 $4.5\mu\text{m}$ 未満とした。このように、レターデーション ($\Delta n \cdot d$) を $0.25\mu\text{m}$ 超 $0.32\mu\text{m}$ 未満とすると、可視光の範囲内で波長依存性が殆どない透過率特性がより容易に得られる。後述の配向膜と偏光板の組み合わせにより、液晶性分子がラビング方向から電界方向に 45 度回転したとき最大透過率を得ることができる。なお、液晶層の厚み（ギャップ）はポリマビーズで制御している。もちろんガラスビーズやファイバー、樹脂製の柱状スペーサでも同様のギャップを得ることができる。また液晶材料 LC は、ネマティック液晶であれば、特に限定したものではない。誘電率異方性 ϵ は、その値が大きいほうが、駆動電圧が低減でき、屈折率異方性 n は小さいほうが液晶層の厚み（ギャップ）を厚くでき、液晶の封入時間が短縮され、かつギャップばらつきを少なくすることができる。

【0018】

本発明で用いられる液晶表示装置の表示モードは特に限定されないが、ECB モード、IPS モードが好適に用いられる。

本発明では、液晶層の厚さ d (μm) と屈折率異方性 Δn との積 $\Delta n \cdot d$ は、 $0.2 \sim 1.2\mu\text{m}$ とする。 $\Delta n \cdot d$ の最適値は $0.2 \sim 0.5\mu\text{m}$ が最適値となる。これらの範囲では白表示輝度が高く、黒表示輝度が小さいことから、明るくコントラストの高い表示装置が得られる。なお、これらの最適値は透過モードの値であり、反射モードでは液晶セル内の光路が 2 倍になることから、最適 $\Delta n d$ の値は上記の $1/2$ 程度の値になる。本発明で用いられる液晶表示装置は、上記表示モードのだけでなく、VA モード、OCB モード、TN モード、HAN モード、STN モードに適用した態様も有効である。

IPS

【0019】

本発明の液晶表示装置は、図 1 に示す構成に限定されず、他の部材を含んでいてもよい。例えば、液晶セルと偏光フィルムとの間にカラーフィルターを配置してもよい。また、後述する様に、液晶セルと偏光板との間に、さらに、別の光学補償膜を配置することもできる。また、透過型として使用する場合は、冷陰極あるいは熱陰極蛍光管、あるいは発光ダイオード、フィールドエミッション素子、エレクトロルミネッセント素子を光源とするバックライトを背面に配置することができる。また、本発明の液晶表示装置は、反射型であってもよく、かかる場合は、本発明の偏光板は観察側に 1 枚配置したのみでよく、液晶セル背面あるいは液晶セルの下側基板の内面に反射膜を設置する。もちろん前記光源を用いたフロントライトを液晶セル観察側に設けることも可能である。

【0020】

本発明の液晶表示装置には、画像直視型、画像投影型や光変調型が含まれる。本発明は、TFT や MIM のような 3 端子または 2 端子半導体素子を用いたアクティブマトリックス液晶表示装置に適用した態様が特に有効である。勿論、時分割駆動と呼ばれる STN 型に代表されるパッシブマトリックス液晶表示装置に適用した態様も有効である。

【0021】

本発明は、偏光板の保護フィルムの遅相軸と、偏光フィルムの吸収軸とを所定の関係とすることで、液晶表示装置の視野角の改善を図り、さらに、偏光板と液晶セルとの間に光学補償膜を配置することにより、より視野角を改善するものである。光学補償膜については、特に制限されず、光学補償能を有する限り、如何なる構成であってもよい。例えば、

複屈折性の高分子フィルムや、透明支持体と該透明支持体上に形成された液晶性分子からなる光学補償膜の積層体などが挙げられる。後者の態様においては、偏光板の液晶層に近い側の保護フィルムが、前記光学補償膜の支持体を兼ねていてもよい。

【 0 0 2 2 】

以下、本発明の液晶表示装置に使用可能な種々の部材に用いられる材料、その製造方法等について、詳細に説明する。

【 0 0 2 3 】

[偏光板]

本発明では、偏光フィルムと該偏光フィルムを挟持する一対の保護フィルムまたは該偏光板の少なくとも片面に設けられた保護フィルムとを有する偏光板を用いる。例えば、ポリビニルアルコールフィルム等からなる偏光フィルムをヨウ素にて染色し、延伸を行い、その両面を保護フィルムにて積層して得られる偏光板を用いることができる。偏光板は液晶セルの外側に配置される。偏光フィルムと該偏光フィルムを挟持する一対の保護フィルムとからなる一対の偏光板を、液晶セルを挟持して配置させるのが好ましい。

【 0 0 2 4 】

[偏光フィルム]

偏光フィルムには、ヨウ素系偏光フィルム、二色性染料を用いる染料系偏光フィルムやポリエン系偏光フィルムがある。ヨウ素系偏光フィルムおよび染料系偏光フィルムは、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。

【 0 0 2 5 】

また、偏光板の生産性の向上にとって保護フィルムの透湿性は、重要である。すなわち、偏光フィルムと保護フィルムは水系接着剤で貼り合わせられており、この接着剤溶剤は保護フィルム中を拡散することによって乾燥される。保護フィルムの透湿性が高ければ、高いほど乾燥は早くなり、生産性は向上するが、高くなりすぎると、液晶表示装置の使用環境（高湿下）により、水分が偏光フィルム中に入ることで偏光能が低下する傾向にある。

【 0 0 2 6 】

本発明に用いる偏光フィルムは、その吸収軸が長手方向に対して所定の角度を有しているのが好ましい。偏光フィルムの吸収軸が長手方向に対して所定の角度を有していると、遅相軸が長手方向と一致している保護フィルムと貼り合せる際に、ロール to ロールで容易に貼り合わせることができる。例えば、特開 2 0 0 3 - 2 0 7 6 2 8 号公報に記載されているように長尺状に作製した偏光フィルムの両面に、長尺状に作製した一対の保護フィルムを貼り合せて、長尺状の積層体を得、所望の大きさに裁断（打ち抜き）する工程を経て、得率よく単板の偏光板を得ることができる。

【 0 0 2 7 】

[保護フィルム]

本発明の液晶表示装置の保護フィルムは、偏光フィルムの少なくとも一方の面に設けられた保護フィルムが、下記（１）（２）のいずれかの条件を満たすものであれば特に他は定めるものではない。

（１）下記式（Ⅰ）および（Ⅱ）を満たすセルロスアシレートフィルム

$$(Ⅰ) 0 \leq R e_{(630)} \leq 10、かつ、| R t h_{(630)} | \leq 25$$

$$(Ⅱ) | R e_{(400)} - R e_{(700)} | \leq 10、かつ、| R t h_{(400)} - R t h_{(700)} | \leq 35$$

（上記式（Ⅰ）および（Ⅱ）中、 $R e_{(\lambda)}$ は、波長 λ nm における正面レターデーション値（nm）を表し、 $R t h_{(\lambda)}$ は、波長 λ nm における膜厚方向のレターデーション値（nm）を表す。）

（２）保護フィルムの膜厚方向の $R t h$ が下記式（Ⅲ）および（Ⅳ）を満たすような $R t h$ を低下させる化合物を含有する、保護フィルム

$$(Ⅲ) (R t h_{(A)} - R t h_{(0)}) / A \leq -1.0$$

$$(Ⅳ) 0.01 \leq A \leq 30$$

（式（Ⅲ）および（Ⅳ）中、 $R t h_{(A)}$ は、 $R t h$ を低下させる化合物を含有した保護フ

ィルムの $R_{th}(nm)$ を表し、 $R_{th(0)}$ は、該保護フィルムであって、 R_{th} を低下させる化合物を含有しないフィルムの $R_{th}(nm)$ を表し、フィルム原料ポリマーの重量に対する R_{th} を低下させる化合物の重量 (%) を表す。)

ここで、フィルム原料のポリマーとは、フィルムを構成する主要成分の原料ポリマーをいい、例えば、セルロースアシレートが挙げられる。

【0028】

以下、本発明で好ましく用いられるセルロースアシレートフィルムについて詳細に説明する。

【0029】

セルロースアシレート原料のセルロースとしては、綿花リントや木材パルプ（広葉樹パルプ、針葉樹パルプ）などがあげられ、何れの原料セルロースから得られるセルロースアシレートでも使用でき、場合により混合して使用してもよい。これらの原料セルロースについての詳細な記載は、例えばプラスチック材料講座（17）繊維系樹脂（丸澤、宇田著、日刊工業新聞社、1970年発行）や発明協会公開技報2001-1745（7頁～8頁）に記載のセルロースを用いることができ、本発明のセルロースアシレートフィルムに対しては特に限定されるものではない。

【0030】

セルロースアシレート置換度

本発明で用いることができるセルロースアシレートは、例えば、セルロースの水酸基がアシル化されたもので、その置換基はアシル基の炭素原子数2～22のアセチル基のいずれも用いることができる。本発明で用いることができるセルロースアシレートのセルロースの水酸基への置換度については特に限定されないが、セルロースを水酸基に置換する酢酸および/または炭素原子数3～22の脂肪酸の結合度を測定し、計算によって置換度が得られる。測定方法としては、ASTMのD-817-91に準じて実施することができる。

【0031】

上述のように本発明のセルロースアシレートにおいて、セルロースの水酸基への置換度については特に限定されないが、セルロースの水酸基へのアシル置換度が2.50～3.00であることが好ましい。さらには置換度が2.75～3.00であることがより好ましく、2.85～3.00であることがさらに好ましい。

【0032】

セルロースの水酸基に置換する酢酸および/または炭素原子数3～22の脂肪酸のうち、炭素数2～22のアシル基としては、脂肪族基でもアリル基でもよく、単一でも2種類以上の混合物でもよい。例えば、セルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニルカルボニルエステル、芳香族カルボニルエステルおよび芳香族アルキルカルボニルエステル等が挙げられる。これらは、それぞれさらに置換された基を有していてもよい。これらの好ましいアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、ドデカノイル基、トリデカノイル基、テトラデカノイル基、ヘキサデカノイル基、オクタデカノイル基、iso-ブタノイル基、tert-ブタノイル基、シクロヘキサンカルボニル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基、シンナモイル基などを挙げることができる。これらの中でも、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ドデカノイル基、オクタデカノイル基、tert-ブタノイル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基、シンナモイル基などが好ましく、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基がより好ましい。

【0033】

本発明の発明者が鋭意検討した結果、上述のセルロースの水酸基に置換するアシル置換基のうちで、実質的にアセチル基、プロピオニル基およびブタノイル基の少なくとも2種類からなる場合においては、その全置換度が2.50～3.00の場合にセルロースアシレートフィルムの光学異方性を低下できることがわかった。より好ましいアシル置換度は

2.60 ~ 3.00 であり、さらに好ましくは 2.65 ~ 3.00 である。

【0034】

セルロースアシレートの重合度

本発明で好ましく用いられるセルロースアシレートの重合度は、粘度平均重合度で 180 ~ 700 であり、セルロースアセテートにおいては、180 ~ 550 がより好ましく、180 ~ 400 がさらに好ましく、180 ~ 350 が特に好ましい。重合度が一定以下とすることによりセルロースアシレートのドープ溶液の粘度が高くなり、流延によりフィルム作製が困難になるのをより効果的に防止することができる。重合度を一定以上とすることにより、作製したフィルムの強度が低下してしまうのをより効果的に防止できる。平均重合度は、例えば、宇田らの極限粘度法（宇田和夫、斉藤秀夫、繊維学会誌、第 18 巻第 1 号、105 ~ 120 頁、1962 年）により測定できる。この方法は、特開平 9 - 95538 号公報に詳細に記載されている。

また、本発明で好ましく用いられるセルロースアシレートの分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって評価され、その多分散性指数 M_w / M_n （ M_w は質量平均分子量、 M_n は数平均分子量）が小さく、分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な M_w / M_n の値としては、1.0 ~ 3.0 であることが好ましく、1.0 ~ 2.0 であることがさらに好ましく、1.0 ~ 1.6 であることが最も好ましい。

【0035】

低分子成分が除去されると、平均分子量（重合度）が高くなるが、粘度は通常のセルロースアシレートよりも低くなるため有用である。低分子成分の少ないセルロースアシレートは、通常の方法で合成したセルロースアシレートから低分子成分を除去することにより得ることができる。低分子成分の除去は、セルロースアシレートを適当な有機溶媒で洗浄することにより実施できる。なお、低分子成分の少ないセルロースアシレートを製造する場合、酢化反応における硫酸触媒量を、セルロース 100 質量部に対して 0.5 ~ 25 質量部に調整することが好ましい。硫酸触媒の量を上記範囲にすると、分子量分布の点でも好ましい（分子量分布の均一な）セルロースアシレートを合成することができる。本発明で用いることができるセルロースアシレートの製造時に使用される際には、その含水率は 2 質量% 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 1 質量% 以下であり、特に 0.7 質量% 以下の含水率を有するセルロースアシレートである。一般に、セルロースアシレートは、水を含有しており 2.5 ~ 5 質量% が知られている。本発明でこのセルロースアシレートの含水率にするためには、乾燥することが必要であり、その方法は目的とする含水率になれば特に限定されない。本発明のこれらのセルロースアシレートは、その原料綿や合成方法は発明協会公開技報（公技番号 2001 - 1745、2001 年 3 月 15 日発行、発明協会）にて 7 頁 ~ 12 頁に詳細に記載されている。

【0036】

本発明のセルロースアシレートは置換基、置換度、重合度、分子量分布など前述した範囲であれば、単一あるいは異なる 2 種類以上のセルロースアシレートを混合して用いることができる。

【0037】

セルロースアシレートへの添加剤

本発明で用いることができるセルロースアシレート溶液には、各調製工程において用途に応じた種々の添加剤（例えば、光学異方性を低下させる化合物、波長分散調整剤、紫外線防止剤、可塑剤、劣化防止剤、微粒子、光学特性調整剤など）を加えることができ、これらについて以下に説明する。またその添加する時期はドープ作製工程において何れでも添加しても良いが、ドープ調製工程の最後の調製工程に添加剤を添加し調製する工程を加えて行ってもよい。

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムは、膜厚方向の R_{th} が下記式 (III) および (IV) を満たすような R_{th} を低下させる化合物を含有することが好ましい。

$$(III) \quad (R_{th(A)} - R_{th(0)}) / A \leq 1.0$$

10

20

30

40

50

(IV) 0.01 A 30

(式(III)および(IV)中、 $Rth_{(A)}$ は、 Rth を低下させる化合物をA%含有した保護フィルムの $Rth(nm)$ を表し、 $Rth_{(0)}$ は、該保護フィルムであって、 Rth を低下させる化合物を含有しないフィルムの $Rth(nm)$ を表し、Aは、フィルム原料ポリマーの重量を100としたときの Rth を低下させる化合物の重量(%)を表す。)

上記式(III)、(IV)は

(III-1) $(Rth_{(A)} - Rth_{(0)}) / A = 2.0$

(IV-1) 0.1 A 20

であることがさらに好ましい。

【0038】

10

セルロースアシレートフィルムの光学異方性を低下させる化合物(Rth を低下させる化合物)の構造的特徴

セルロースアシレートフィルムの光学異方性を低下させる化合物について説明する。本発明の発明者らは、鋭意検討した結果、フィルム中のセルロースアシレートが面内および膜厚方向に配向するのを抑制する化合物を用いて光学異方性を十分に低下させ、 Re がゼロかつ Rth がゼロに近くなるようにした。ここで、ゼロに近くなるとは、例えば、任意のある波長で $\pm 2nm$ 以下をいう。このためには光学異方性を低下させる化合物はセルロースアシレートに十分に相溶し、化合物自身が棒状の構造や平面性の構造を持たないことが有利である。具体的には芳香族基のような平面性の官能基を複数持っている場合、それらの官能基を同一平面ではなく、非平面に持つような構造が有利である。

20

【0039】

log P値

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムを作製するにあたっては、上述のようにフィルム中のセルロースアシレートが面内および膜厚方向に配向するのを抑制して光学異方性を低下させる化合物のうち、オクタノール-水分配係数(log P値)が0~7である化合物が好ましい。log P値が7以下の化合物を採用することにより、セルロースアシレートとの相溶性がより良くなり、フィルムの白濁や粉吹きをより効果的に防止することができる。また、log P値が0以上の化合物を採用することにより、親水性が高いために、セルロースアセテートフィルムの耐水性が悪化してしまうのをより効果的に防止できる。log P値としてさらに好ましい範囲は1~6であり、特に好ましい範囲は1.5~5である。

30

オクタノール-水分配係数(log P値)の測定は、JIS日本工業規格Z7260-107(2000)に記載のフラスコ浸とう法により実施することができる。また、オクタノール-水分配係数(log P値)は実測に代わって、計算化学的手法あるいは経験的方法により見積もることも可能である。計算方法としては、Crippen's fragmentation法(J.Chem.Inf.Comput.Sci.,27,21(1987).)、Viswanadhan's fragmentation法(J.Chem.Inf.Comput.Sci.,29,163(1989).)、Broto's fragmentation法(Eur.J.Med.Chem.-Chim.Theor.,19,71(1984).)などが好ましく用いられるが、Crippen's fragmentation法(J.Chem.Inf.Comput.Sci.,27,21(1987).)がより好ましい。ある化合物のlog Pの値が測定方法あるいは計算方法により異なる場合に、該化合物が本発明の範囲内であるかどうかは、Crippen's fragmentation法により判断することが好ましい。

40

【0040】

光学異方性を低下させる化合物の物性

光学異方性を低下させる化合物は、芳香族基を含有しても良いし、含有しなくても良い。また光学異方性を低下させる化合物は、分子量が150~3000であることが好ましく、170~2000であることがより好ましく、200~1000であることがさらに好ましい。これらの分子量の範囲であれば、特定のモノマー構造であっても良いし、そのモノマーユニットが複数結合したオリゴマー構造、ポリマー構造でもよい。

光学異方性を低下させる化合物は、好ましくは、25℃で液体であるか、融点が25~250℃の固体であり、さらに好ましくは、25℃で液体であるか、融点が25~200℃

50

の固体である。また光学異方性を低下させる化合物は、セルロースアシレートフィルム作製のドーブ流延、乾燥の過程で揮散しないことが好ましい。

光学異方性を低下させる化合物の添加量は、セルロースアシレートの 0.01 ~ 30 質量%であることが好ましく、1 ~ 25 質量%であることがより好ましく、5 ~ 20 質量%であることが特に好ましい。

光学異方性を低下させる化合物は、単独で用いても、2 種以上化合物を任意の比で混合して用いてもよい。

光学異方性を低下させる化合物を添加する時期はドーブ作製工程中の何れであってもよく、ドーブ調製工程の最後に行ってもよい。

【0041】

10

光学異方性を低下させる化合物は、少なくとも一方の側の表面から全膜厚の 10 % までの部分における該化合物の平均含有率が、該セルロースアシレートフィルムの中央部における該化合物の平均含有率の 80 ~ 99 % となるよう存在するのが好ましい。光学異方性を低下させる化合物の存在量は、例えば、特開平 8 - 57879 号公報に記載の赤外吸収スペクトルを用いる方法などにより表面および中心部の化合物量を測定して求めることができる。

【0042】

以下に本発明で好ましく用いられる、セルロースアシレートフィルムの光学異方性を低下させる化合物の具体例を示すが、本発明はこれら化合物に限定されない。

【0043】

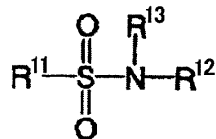
20

光学異方性を低下させる化合物の第一の例は、下記一般式 (13) で表される化合物である。

【0044】

【化 1】

一般式 (13)



30

上記一般式 (13) 中、 R^{11} はアルキル基またはアリール基を表し、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。また、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の炭素原子数の総和が 10 以上であることが特に好ましい。 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は置換基を有していてもよく、置換基としてはフッ素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、スルホン基およびスルホンアミド基が好ましく、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、スルホン基およびスルホンアミド基が特に好ましい。また、アルキル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、炭素原子数 1 ~ 25 のものが好ましく、6 ~ 25 のものがより好ましく、6 ~ 20 のもの (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、アミル基、イソアミル基、*t*-アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ビシクロオクチル基、ノニル基、アダマンチル基、デシル基、*t*-オクチル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、ジデシル基) が特に好ましい。アリール基としては炭素原子数が 6 ~ 30 のものが好ましく、6 ~ 24 のもの (例えば、フェニル基、ピフェニル基、テルフェニル基、ナフチル基、ピナフチル基、トリフェニルフェニル基) が特に好ましい。

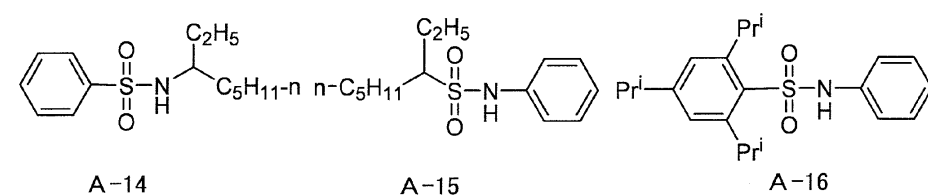
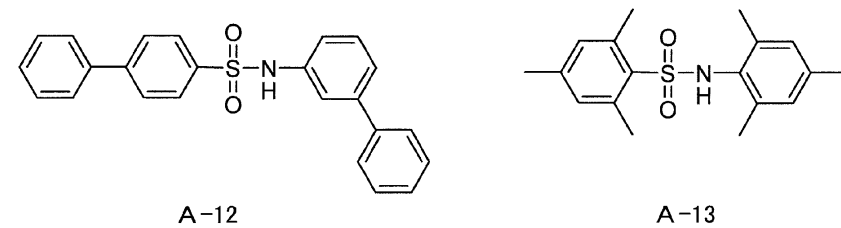
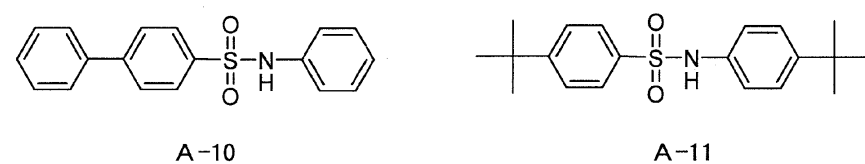
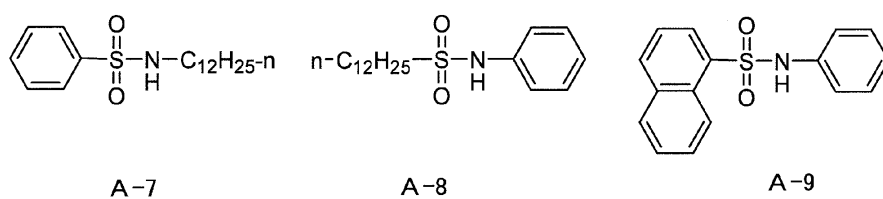
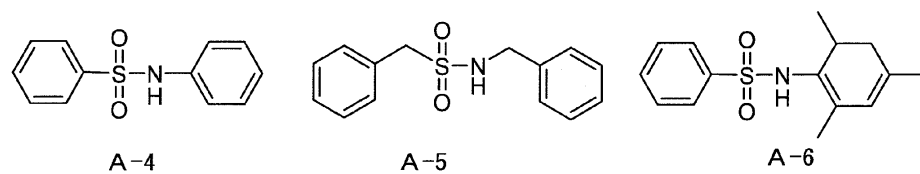
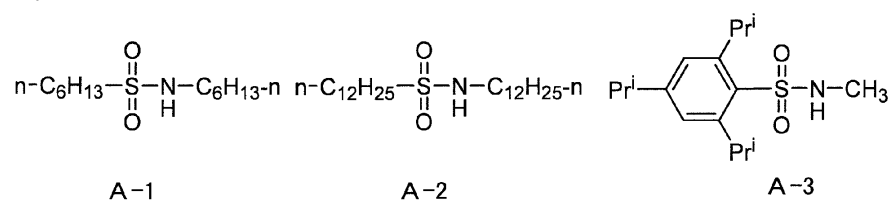
40

以下に、一般式 (13) で表される化合物の好ましい例を下記に示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。尚、化合物中、 Pr^i はイソプロピル基を意味する (以下、同じ)。

【0045】

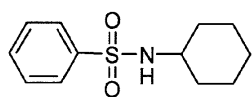
50

【化 2】

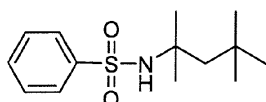


【 0 0 4 6 】

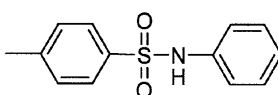
【化 3】



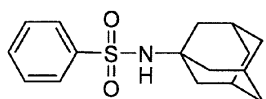
A-17



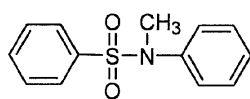
A-18



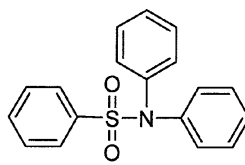
A-19



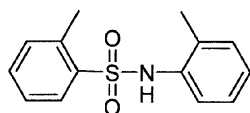
A-20



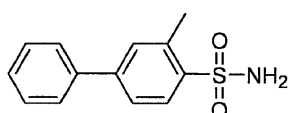
A-21



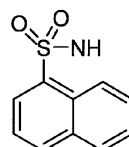
A-22



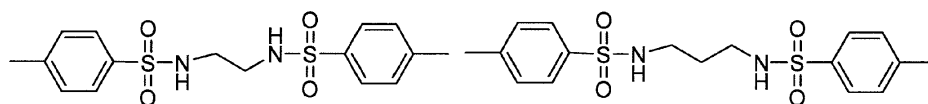
A-23



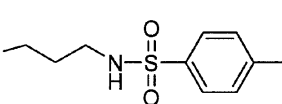
A-24



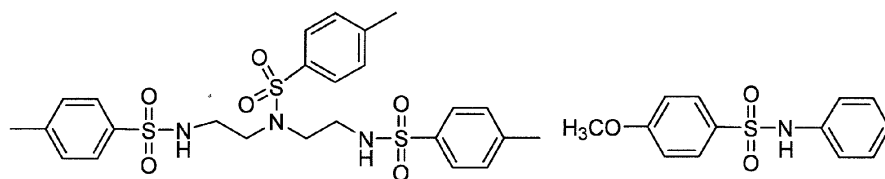
A-25



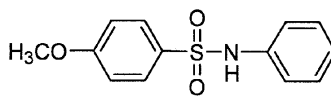
A-26



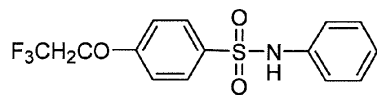
A-27



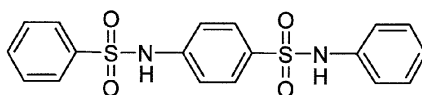
A-28



A-29



A-30



A-31

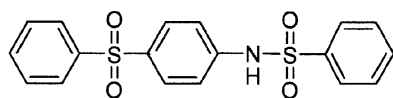
【 0 0 4 7 】

10

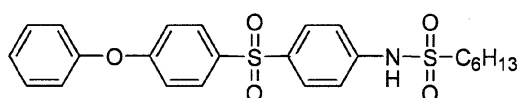
20

30

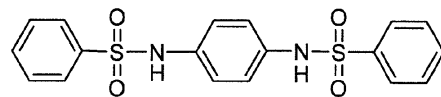
【化 4】



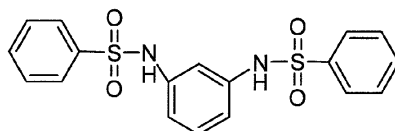
A-32



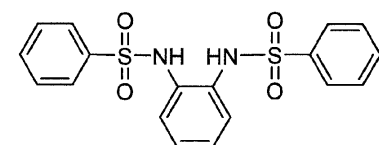
A-33



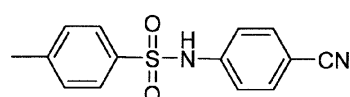
A-34



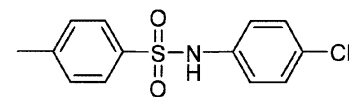
A-35



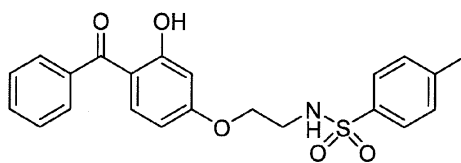
A-36



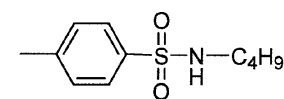
A-37



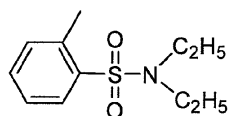
A-38



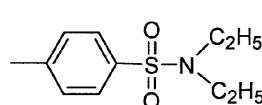
A-39



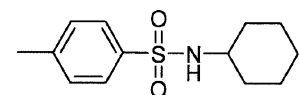
A-40



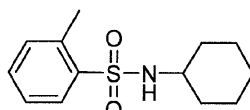
A-41



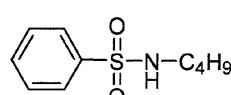
A-42



A-43



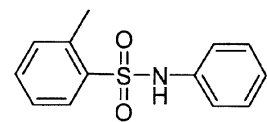
A-44



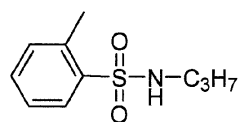
A-45

【 0 0 4 8 】

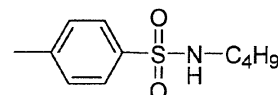
【化 5】



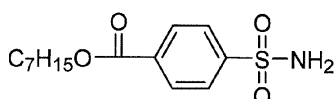
A-46



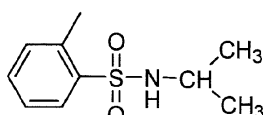
A-47



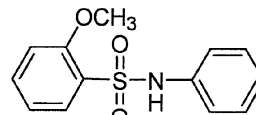
A-48



A-49



A-50



A-51

【 0 0 4 9 】

10

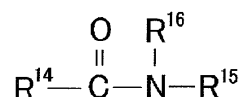
20

30

40

【化 6】

一般式(18)



一般式(18)中、 R^{14} はアルキル基またはアリール基を表し、 R^{15} および R^{16} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。

R^{14} は、フェニル基または、環状アルキル基が好ましい。 R^{15} および R^{16} は、それぞれ、フェニル基またはアルキル基が好ましい。アルキル基としては、環状アルキル基および直鎖のアルキル基のいずれも好ましい。

10

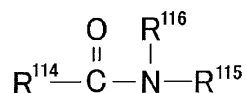
これらの基は、置換基を有していてもよく、置換基としてはフッ素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、スルホン基およびスルホンアミド基が好ましく、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、スルホン基およびスルホンアミド基が特に好ましい。

一般式(18)で表される化合物は、より好ましくは一般式(19)で表される化合物である。

【0050】

【化 7】

一般式(19)



20

一般式(19)中、 R^{114} 、 R^{115} および R^{116} はそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基を表す。アルキル基は、環状アルキル基および直鎖のアルキル基のいずれも好ましく、アリール基はフェニル基が好ましい。

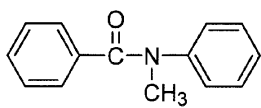
以下に、一般式(18)(および一般式(19))で表される化合物の好ましい例を下記に示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。尚、化合物中、 Bu^i はイソブチル基を意味する。

【0051】

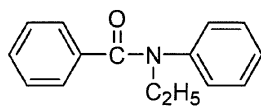
30

【化 8】

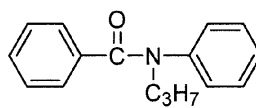
FA-1



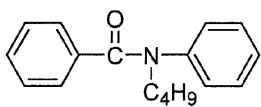
FA-2



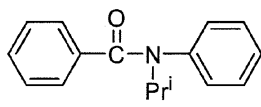
FA-3



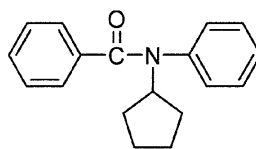
FA-4



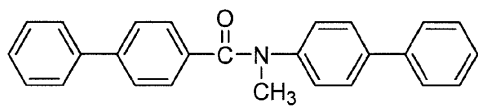
FA-5



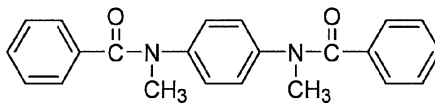
FA-6



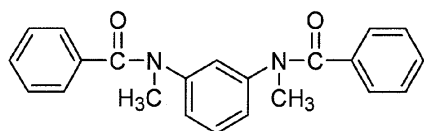
FA-7



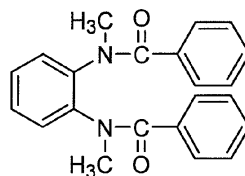
FA-8



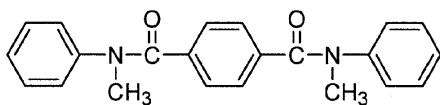
FA-9



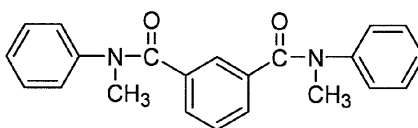
FA-10



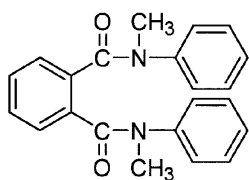
FA-11



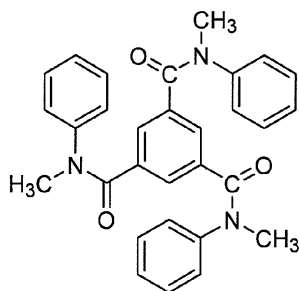
FA-12



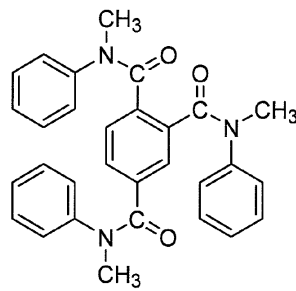
FA-13



FA-14



FA-15



【 0 0 5 2 】

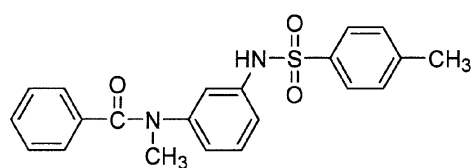
10

20

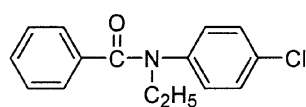
30

【化 9】

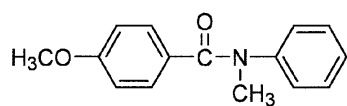
FA-16



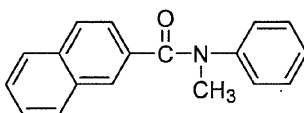
FA-17



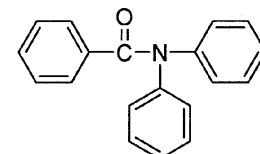
FA-18



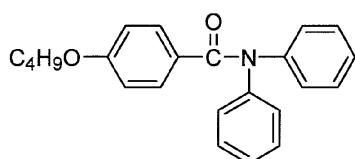
FA-19



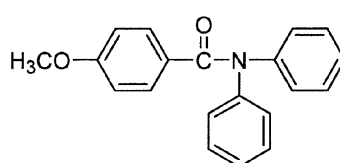
FA-20



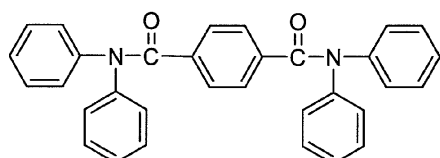
FA-21



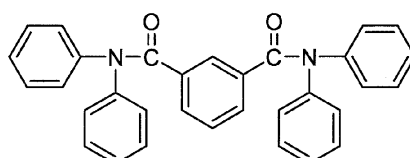
FA-22



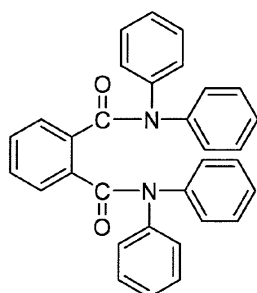
FA-23



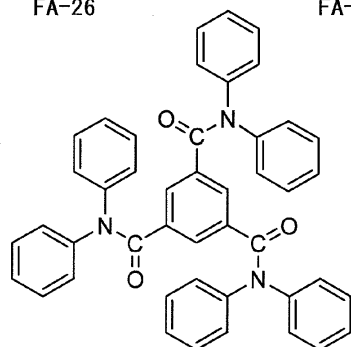
FA-24



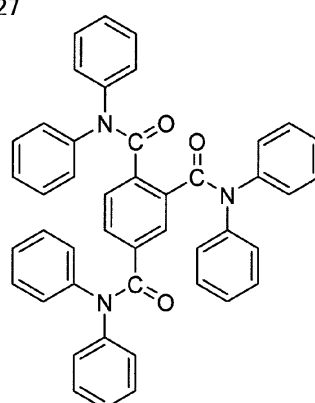
FA-25



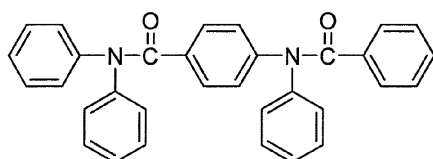
FA-26



FA-27



FA-28



【 0 0 5 3 】

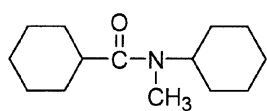
10

20

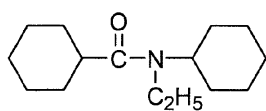
30

【化 10】

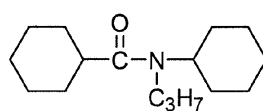
FB-1



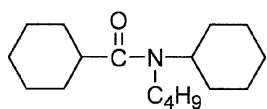
FB-2



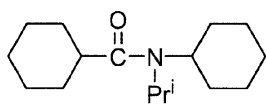
FB-3



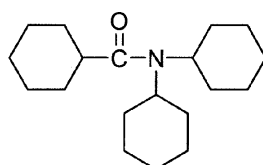
FB-4



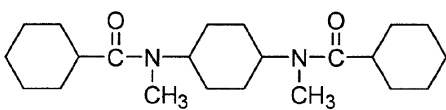
FB-5



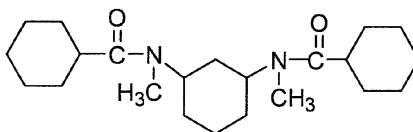
FB-6



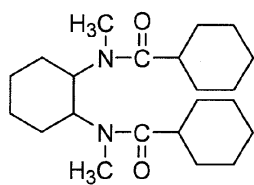
FB-7



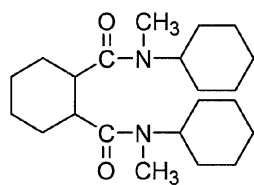
FB-8



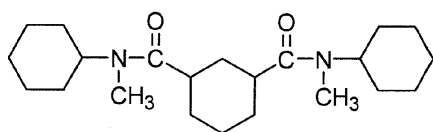
FB-9



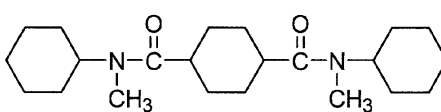
FB-10



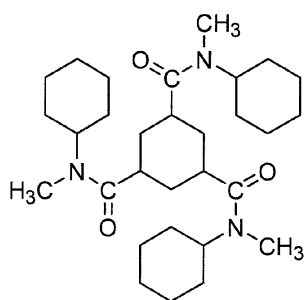
FB-11



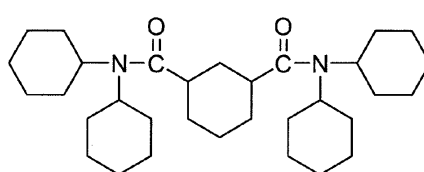
FB-12



FB-13



FB-14



【 0 0 5 4 】

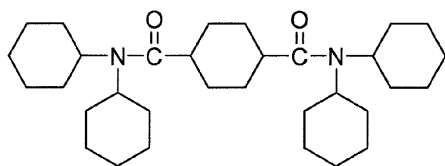
10

20

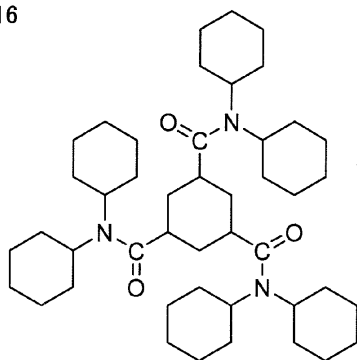
30

【化 1 1】

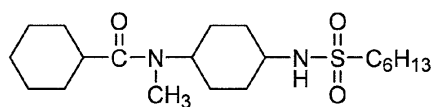
FB-15



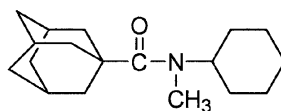
FB-16



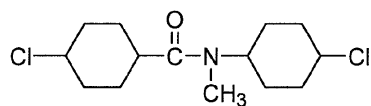
FB-17



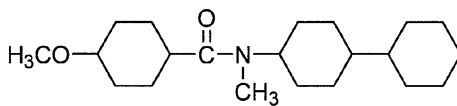
FB-18



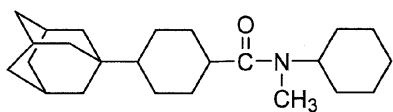
FB-19



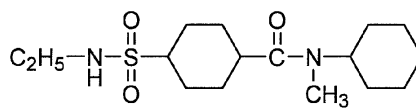
FB-20



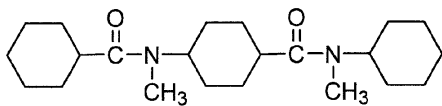
FB-21



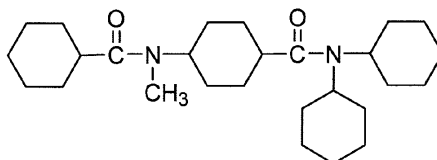
FB-22



FB-23



FB-24



【 0 0 5 5 】

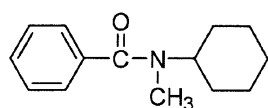
10

20

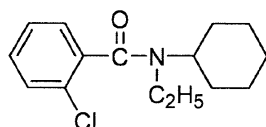
30

【化 1 2】

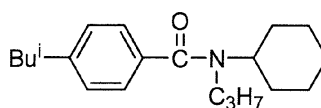
FC-1



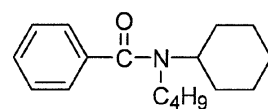
FC-2



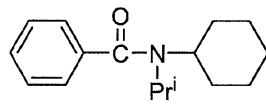
FC-3



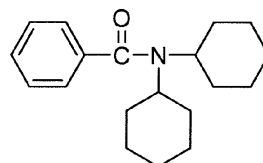
FC-4



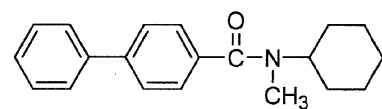
FC-5



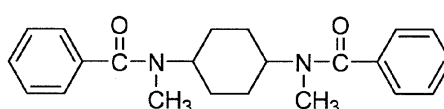
FC-6



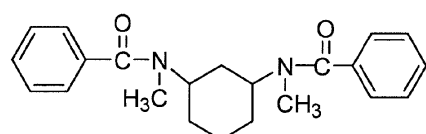
FC-7



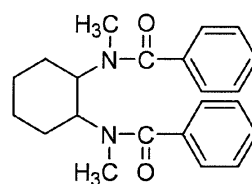
FC-8



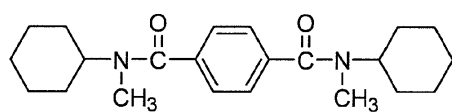
FC-9



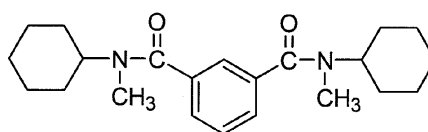
FC-10



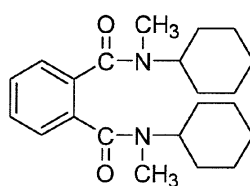
FC-11



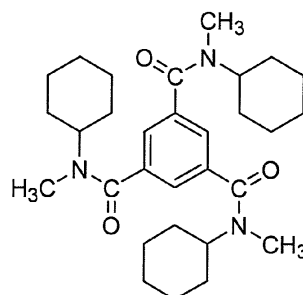
FC-12



FC-13



FC-14



【 0 0 5 6 】

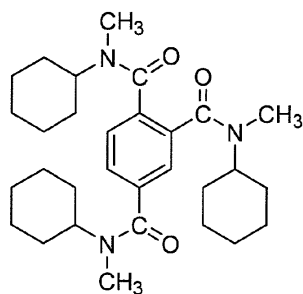
10

20

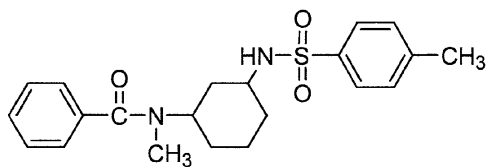
30

【化 1 3】

FC-15

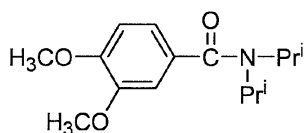


FC-16

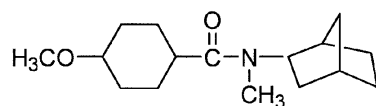


10

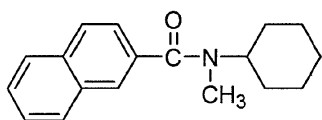
FC-17



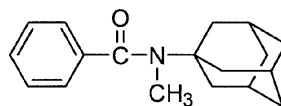
FC-18



FC-19

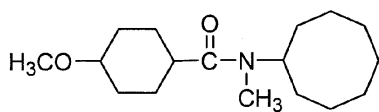


FC-20

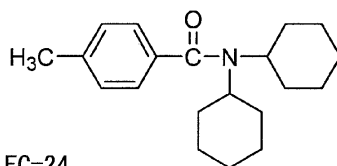


20

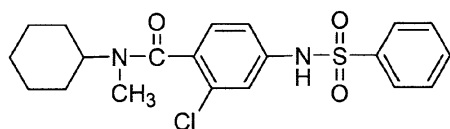
FC-21



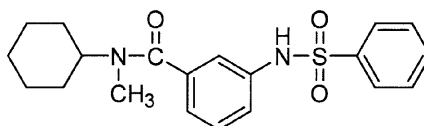
FC-22



FC-23

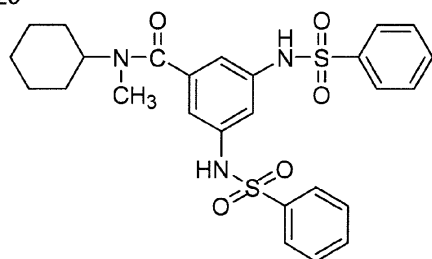


FC-24



30

FC-25

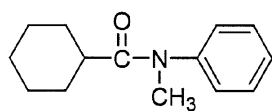


40

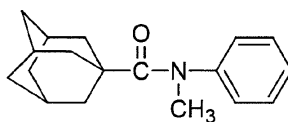
【 0 0 5 7 】

【化 1 4】

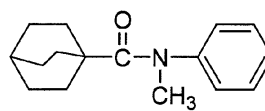
FD-1



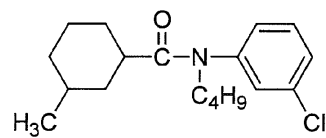
FD-2



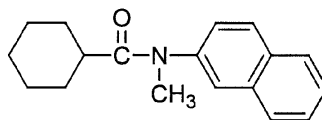
FD-3



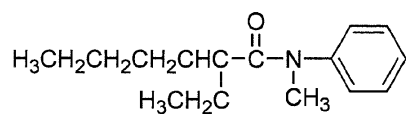
FD-4



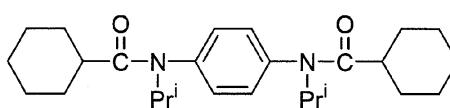
FD-5



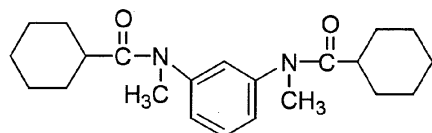
FD-6



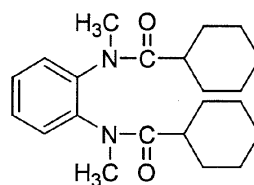
FD-7



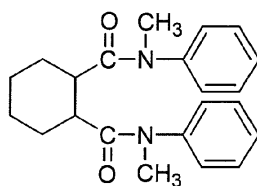
FD-8



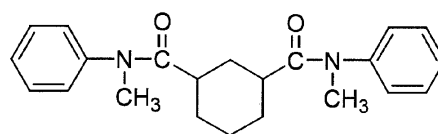
FC-9



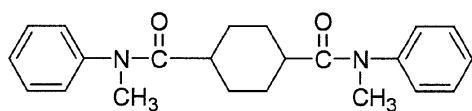
FD-10



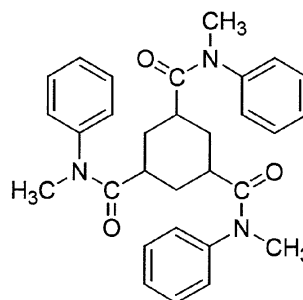
FD-11



FD-12



FD-13



【 0 0 5 8 】

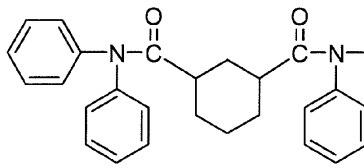
10

20

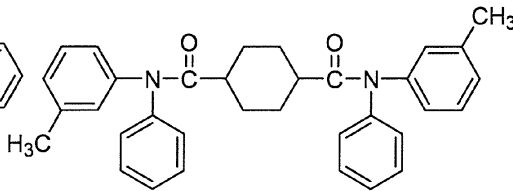
30

【化 15】

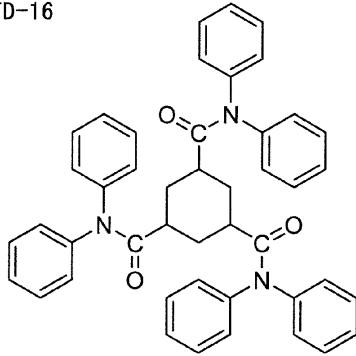
FD-14



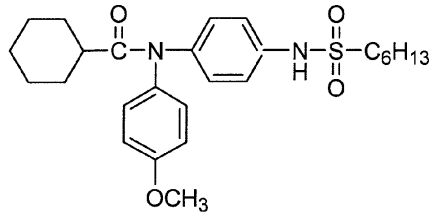
FD-15



FD-16

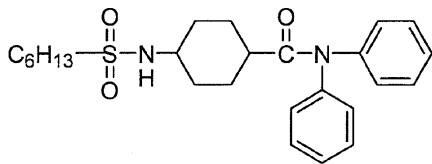


FD-17

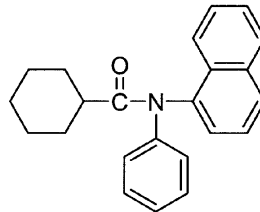


10

FD-18

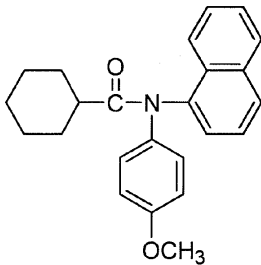


FD-19

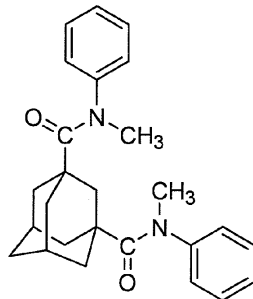


20

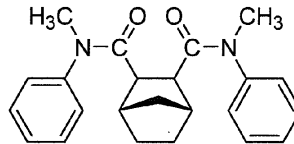
FD-20



FD-21



FD-22



30

【0059】

波長分散調整剤

セルロースアシレートフィルムの波長分散を低下させる化合物（以下波長分散調整剤ともいう）について説明する。本発明のセルロースアシレートフィルムの R_{th} の波長分散を良好させるためには、下記式 (VII) で表される R_{th} の波長分散 $\Delta R_{th} = |R_{th}(400) - R_{th}(700)|$ を低下させる化合物を、下記式 (V)、(VI) を満たす範囲で少なくとも 1 種含有することが好ましい。

$$(VII) \Delta R_{th} = |R_{th}(400) - R_{th}(700)|$$

$$(V) (\Delta R_{th}(B) - \Delta R_{th}(0)) / B - 2.0$$

$$(VI) 0.01 \leq B \leq 3.0$$

上記式 (V)、(VI) は

$$(V-I) (\Delta R_{th}(B) - \Delta R_{th}(0)) / B - 3.0$$

$$(VI-I) 0.05 \leq B \leq 2.5$$

であることがより好ましく、

$$(V-II) (\Delta R_{th}(B) - \Delta R_{th}(0)) / B - 4.0$$

$$(VI-II) 0.1 \leq B \leq 2.0$$

40

50

であることがさらに好ましい。

上記の波長分散調整剤は、200～400nmの紫外領域に吸収を持ち、フィルムの $|R_{e(400)} - R_{e(700)}|$ および $|R_{th(400)} - R_{th(700)}|$ を低下させる化合物を少なくとも1種、セルロースアシレート固形分に対して0.01～30重量%含むことによってセルロースアシレートフィルムの R_e 、 R_{th} の波長分散を調整した。添加量としては0.1～30重量%含むことによってセルロースアシレートフィルムの R_e 、 R_{th} の波長分散を調整した。

【0060】

セルロースアシレートフィルムの R_e 、 R_{th} の値は一般に短波長側よりも長波長側が大きい波長分散特性となる。したがって相対的に小さい短波長側の R_e 、 R_{th} を大きくすることによって波長分散を平滑にすることが要求される。一方200～400nmの紫外領域に吸収を持つ化合物は短波長側よりも長波長側の吸光度が大きい波長分散特性をもつ。この化合物自身がセルロースアシレートフィルム内部で等方的に存在していれば、化合物自身の複屈折性、ひいては R_e 、 R_{th} の波長分散は吸光度の波長分散と同様に短波長側が大きいと想定される。

10

【0061】

従って上述したような、200～400nmの紫外領域に吸収を持ち、化合物自身の R_e 、 R_{th} の波長分散が短波長側が大きいと想定されるものを用いることによって、セルロースアシレートフィルムの R_e 、 R_{th} の波長分散を調製することができる。このためには波長分散を調整する化合物はセルロースアシレートに十分均一に相溶することが要求される。このような化合物の紫外領域の吸収帯範囲は200～400nmが好ましいが、220～395nmがより好ましく、240～390nmがさらに好ましい。

20

【0062】

また、近年テレビやノートパソコン、モバイル型携帯端末などの液晶表示装置ではより少ない電力で輝度を高めるに、液晶表示装置に用いられる光学部材の透過率が優れたものが要求されている。その点においては、200～400nmの紫外領域に吸収を持ち、フィルムの $|R_{e(400)} - R_{e(700)}|$ および $|R_{th(400)} - R_{th(700)}|$ を低下させる化合物をセルロースアシレートフィルムに添加する場合、分光透過率が優れていることが要求される。本発明のセルロースアシレートフィルムにおいては、波長380nmにおける分光透過率が45%～95%であり、かつ波長350nmにおける分光透過率が10%以下であることが好ましい。

30

【0063】

上述のような、本発明で好ましく用いられる波長分散調整剤は揮散性の観点から分子量が250～1000であることが好ましく、より好ましくは260～800であり、さらに好ましくは270～800であり、特に好ましくは300～800である。これらの分子量の範囲であれば、特定のモノマー構造であっても良いし、そのモノマーユニットが複数結合したオリゴマー構造、ポリマー構造でもよい。

【0064】

波長分散調整剤は、セルロースアシレートフィルム作製のドーブ流延、乾燥の過程で揮散しないことが好ましい。

40

【0065】

上述した本発明で好ましく用いられる波長分散調整剤の添加量は、セルロースアシレートの0.01～30重量%であることが好ましく、0.1～20重量%であることがより好ましく、0.2～10重量%であることが特に好ましい。

またこれら波長分散調整剤は、単独で用いても、2種以上化合物を任意の比で混合して用いてもよい。

また、これら波長分散調整剤を添加する時期はドーブ作製工程中の何れであってもよく、ドーブ調製工程の最後に行ってもよい。

【0066】

本発明に好ましく用いられる波長分散調整剤の具体例としては、例えばベンゾトリアゾ

50

ール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノ基を含む化合物、オキシベンゾフェノン系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられるが、本発明はこれら化合物だけに限定されるものではない。

【0067】

ベンゾトリアゾール系化合物としては下記一般式(101)で示されるものが本発明の波長分散調整剤として好ましく用いられる。

【0068】

一般式(101)

$Q^{11} - Q^{12} - OH$

(一般式(101)中、 Q^{11} は含窒素芳香族ヘテロ環を表し、 Q^{12} は芳香族環を表す。)

10

【0069】

Q^{11} は含窒素芳香族ヘテロ環を表し、好ましくは5～7員環の含窒素芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは5または6員環の含窒素芳香族ヘテロ環であり、例えば、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、セレナゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンゾセレナゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、ナフトチアゾール環、ナフトオキサゾール環、アザベンズイミダゾール環、プリン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、トリアザインデン環、テトラザインデン環等があげられ、さらに好ましくは、5員環の含窒素芳香族ヘテロ環であり、具体的にはイミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンズオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環が好ましく、特に好ましくは、ベンゾトリアゾール環である。

20

【0070】

Q^{12} で表される芳香族環は芳香族炭化水素環でも芳香族ヘテロ環でもよい。また、これらは単環であってもよいし、さらに他の環と縮合環を形成してもよい。

芳香族炭化水素環は、好ましくは炭素数6～30の単環または2環の芳香族炭化水素環であり、より好ましくは炭素数6～20の単環または2環の芳香族炭化水素環であり、さらに好ましくは炭素数6～12の単環または2環の芳香族炭化水素環であり、最も好ましくはベンゼン環である。

30

芳香族ヘテロ環は、好ましくは窒素原子または硫黄原子を含む芳香族ヘテロ環である。ヘテロ環の具体例としては、例えば、チオフエン環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアゾール環、トリアジン環、インドール環、インダゾール環、プリン環、チアゾリン環、チアゾール環、チアジアゾール環、オキサゾリン環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、プテリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、テトラゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンゾトリアゾール環、テトラザインデン環などが挙げられる。芳香族ヘテロ環として好ましくは、ピリジン環、トリアジン環、キノリン環である。

40

Q^{12} で表される芳香族環は、好ましくは芳香族炭化水素環であり、より好ましくはナフタレン環、ベンゼン環であり、特に好ましくはベンゼン環である。 Q^{12} は置換基を有してもよく、置換基としては、後述の置換基Tが好ましい。

置換基Tとしては、例えばアルキル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基などが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2

50

～ 12、特に好ましくは炭素数 2～8 であり、例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基などが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数 6～30、より好ましくは炭素数 6～20、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。)、置換または未置換のアミノ基(好ましくは炭素数 0～20、より好ましくは炭素数 0～10、特に好ましくは炭素数 0～6 であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基などが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～12、特に好ましくは炭素数 1～8 であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数 6～20、より好ましくは炭素数 6～16、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基などが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～12 であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数 7～20、より好ましくは炭素数 7～16、特に好ましくは炭素数 7～10 であり、例えばフェニルオキシカルボニル基などが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～10 であり、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～10 であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～16、特に好ましくは炭素数 2～12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 7～20、より好ましくは炭素数 7～16、特に好ましくは炭素数 7～12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数 0～20、より好ましくは炭素数 0～16、特に好ましくは炭素数 0～12 であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数 6～20、より好ましくは炭素数 6～16、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニルチオ基などが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメシル基、トシル基などが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基などが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数 1～30、より好ましくは 1～12 であり、ヘテ

10

20

30

40

50

口原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基などが挙げられる。)、シリル基(好ましくは、炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは、炭素数3~24であり、例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる)などが挙げられる。これらの置換基はさらに置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

【0071】

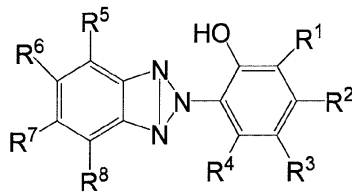
一般式(101)は、好ましくは下記一般式(101-A)で表される化合物である。

10

一般式(101-A)

【0072】

【化16】



【0073】

20

(一般式(101-A)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、および R^8 はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

【0074】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、および R^9 はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、置換基としては前述の置換基Tが適用できる。またこれらの置換基はさらに別の置換基によって置換されてもよく、置換基同士が縮環して環構造を形成してもよい。

R^1 および R^3 は、それぞれ、好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくは水素原子、炭素1~12アルキル基であり、特に好ましくは炭素数1~12のアルキル基(好ましくは炭素数4~12)である。

30

【0075】

R^2 および R^4 は、それぞれ、好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくは水素原子、炭素1~12アルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基であり、最も好ましくは水素原子である。

40

【0076】

R^5 および R^8 は、それぞれ、好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくは水素原子、炭素1~12アルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基であり、最も好ましくは水素原子である。

【0077】

R^6 および R^7 は、それぞれ、好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハ

50

ロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子であり、特に好ましくは水素原子、塩素原子である。

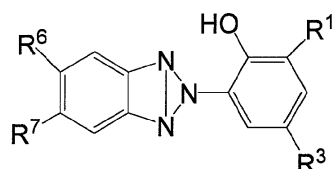
【 0 0 7 8 】

一般式 (1 0 1) は、より好ましくは下記一般式 (1 0 1 - B) で表される化合物である。

一般式 (1 0 1 - B)

【 0 0 7 9 】

【 化 1 7 】



10

一般式 (1 0 1 - B) 中、 R^1 、 R^3 、 R^6 および R^7 は一般式 (1 0 1 - A) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【 0 0 8 0 】

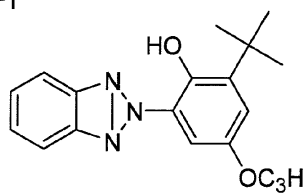
以下に一般式 (1 0 1) で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明は下記具体例に何ら限定されるものではない。

【 0 0 8 1 】

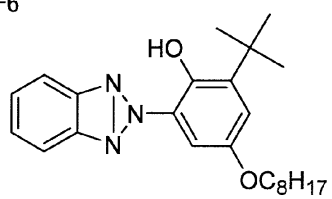
20

【化 1 8】

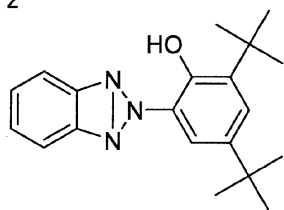
UV-1



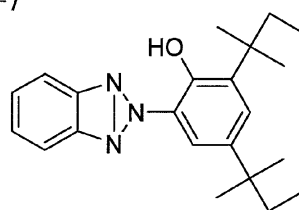
UV-6



UV-2

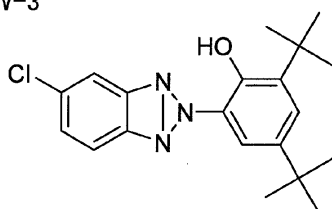


UV-7

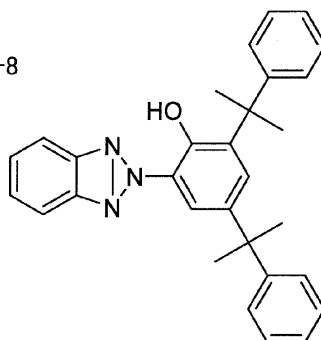


10

UV-3

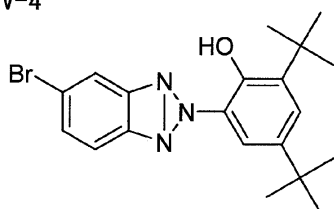


UV-8

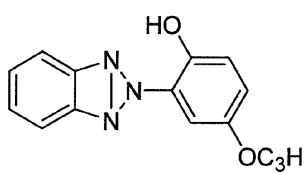


20

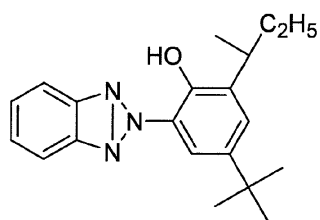
UV-4



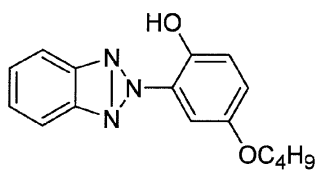
UV-9



UV-5



UV-10

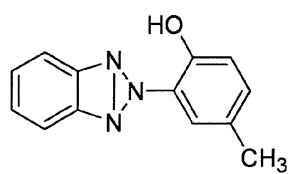


30

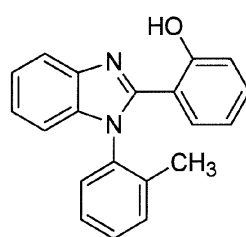
【 0 0 8 2】

【化 19】

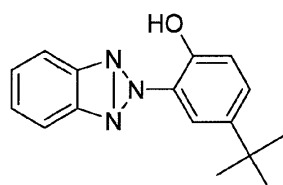
UV-11



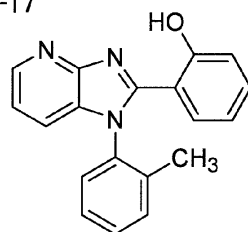
UV-16



UV-12

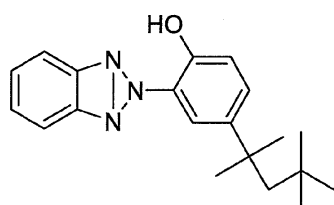


UV-17

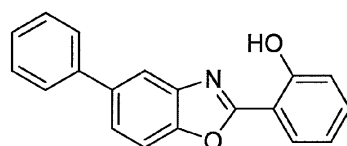


10

UV-13

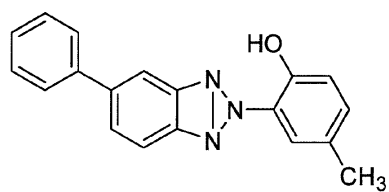


UV-18

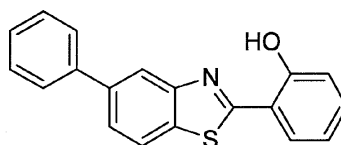


20

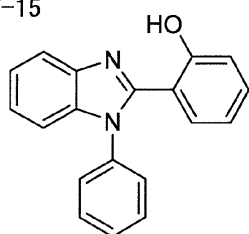
UV-14



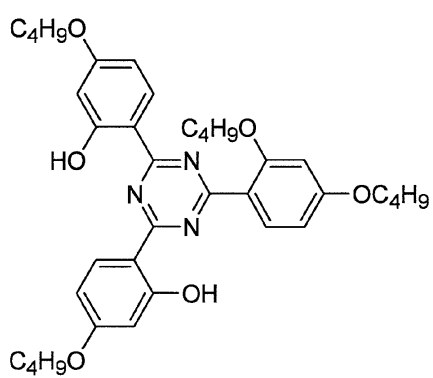
UV-19



UV-15



UV-20



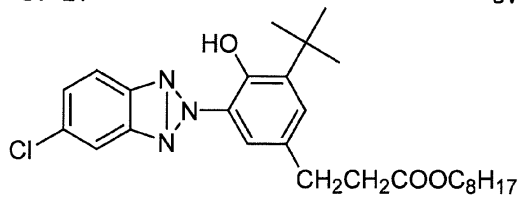
30

【 0 0 8 3 】

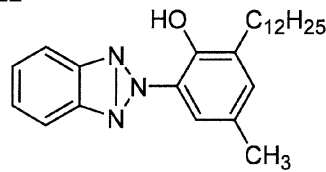
40

【化 20】

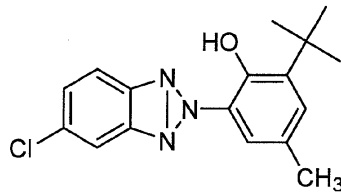
UV-21



UV-22



UV-23



10

【0084】

以上例に挙げたベンゾトリアゾール系化合物の中でも、分子量が320以下のものを含まずに本発明のセルロースアシレートフィルムを作製した場合、保留性の点で有利であることが確認された。

20

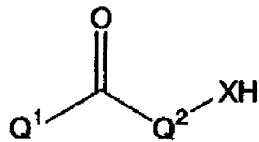
【0085】

また本発明に用いられる波長分散調整剤のひとつであるベンゾフェノン系化合物としては一般式(102)で示されるものが好ましく用いられる。

一般式(102)

【0086】

【化 21】



30

(一般式(102)中、 Q^1 および Q^2 は、それぞれ、芳香族環を表す。XはNR(Rは水素原子または置換基を表す。)、酸素原子または硫黄原子を表す。)

【0087】

Q^1 または Q^2 で表される芳香族環は、芳香族炭化水素環でも芳香族ヘテロ環でもよい。また、これらは単環であってもよいし、さらに他の環と縮合環を形成してもよい。

Q^1 および Q^2 で表される芳香族炭化水素環として好ましくは(好ましくは炭素数6~30の単環または二環の芳香族炭化水素環(例えばベンゼン環、ナフタレン環などが挙げられる。))であり、より好ましくは炭素数6~20の芳香族炭化水素環、さらに好ましくは炭素数6~12の芳香族炭化水素環である。)さらに好ましくはベンゼン環である。

Q^1 および Q^2 で表される芳香族ヘテロ環として好ましくは酸素原子、窒素原子あるいは硫黄原子のどれかひとつを少なくとも1つ含む芳香族ヘテロ環である。ヘテロ環の具体例としては、例えば、フラン環、ピロール環、チオフェン環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアゾール環、トリアジン環、インドール環、インダゾール環、プリン環、チアゾリン環、チアゾール環、チアジアゾール環、オキサゾリン環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、プテリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、テトラゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンゾトリアゾール環、テトラザインデン環などが挙げられる。芳香族ヘテロ環として好ましくは、ピリジン環、トリアジン環、キノリン環である。

40

50

Q^1 または Q^2 で表される芳香族環は、好ましくは芳香族炭化水素環であり、より好ましくは炭素数6～10の芳香族炭化水素環であり、さらに好ましくは置換または無置換のベンゼン環である。

Q^1 または Q^2 は、さらに置換基を有してもよく、後述の置換基Tが好ましいが、置換基にカルボン酸やスルホン酸、4級アンモニウム塩を含むことはない。また、可能な場合には置換基同士が連結して環構造を形成してもよい。

【0088】

XはNR（Rは水素原子または置換基を表す。置換基としては上述の置換基Tが適用できる。）、酸素原子または硫黄原子を表し、Xとして好ましくは、NR（Rとして好ましくはアシル基、スルホニル基であり、これらの置換基はさらに置換してもよい。）、または酸素原子であり、特に好ましくは酸素原子である。

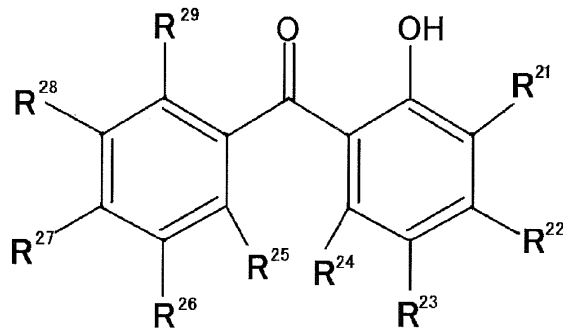
【0089】

一般式(102)は、好ましくは下記一般式(102-A)で表される化合物である。

一般式(102-A)

【0090】

【化22】



【0091】

(一般式(102-A)中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、および R^{29} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

【0092】

R^{21} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{28} 、および R^{29} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、置換基としては前述の置換基Tが適用できる。またこれらの置換基はさらに別の置換基によって置換されてもよく、置換基同士が縮環して環構造を形成してもよい。

【0093】

R^{21} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{28} 、および R^{29} は、好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくは水素原子、炭素数1～12アルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基であり、最も好ましくは水素原子である。

【0094】

R^{22} として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数0～20のアミノ基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12アリールオキシ基、ヒドロキシ基であり、さらに好ましくは炭素数1～20のアルコキシ基であり、特に好ましくは炭素数1～12のアルコキシ基である。

【0095】

R^{27} として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、より好ましくは水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数0～20のアミノ基、炭素数1

～ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 12 アリールオキシ基、ヒドロキシ基であり、さらに好ましくは水素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基（好ましくは炭素数 1 ～ 12、より好ましくは炭素数 1 ～ 8、さらに好ましくはメチル基）であり、特に好ましくはメチル基、水素原子である。

【 0 0 9 6 】

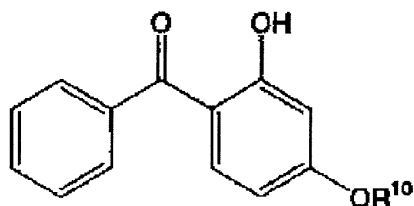
一般式 (1 0 2) としてより好ましくは下記一般式 (1 0 2 - B) で表される化合物である。

一般式 (1 0 2 - B)

【 0 0 9 7 】

【 化 2 3 】

10



【 0 0 9 8 】

(一般式 (1 0 2 - B) 中、 R^{10} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基を表す。)

【 0 0 9 9 】

20

R^{10} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基を表し、これらは置換基を有していてもよい。置換基としては前述の置換基 T が適用できる。

R^{10} として好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは炭素数 5 ～ 20 のアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数 5 ～ 12 のアルキル基 (n - ヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、n - オクチル基、n - デシル基、n - ドデシル基、ベンジル基などが挙げられる。) であり、特に好ましくは、炭素数 6 ～ 12 の置換または無置換のアルキル基 (2 - エチルヘキシル基、n - オクチル基、n - デシル基、n - ドデシル基、ベンジル基) である。

【 0 1 0 0 】

一般式 (1 0 2) で表される化合物は特開平 1 1 - 1 2 2 1 9 号公報記載の公知の方法により合成できる。

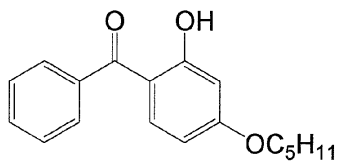
30

以下に一般式 (1 0 2) で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明は下記具体例に何ら限定されるものではない。

【 0 1 0 1 】

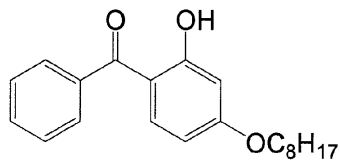
【化 2 4】

UV-101



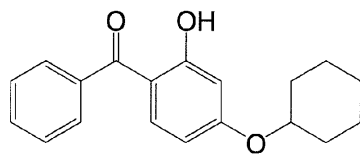
UV-102

10



UV-103

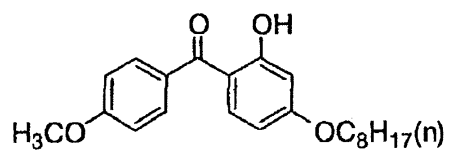
20



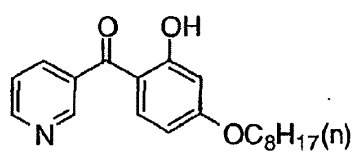
【 0 1 0 2】

【化 2 5】

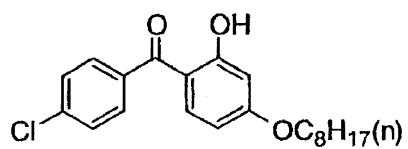
UV-104



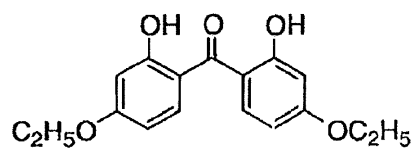
UV-108



UV-105

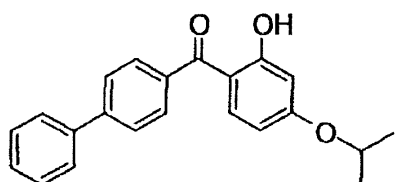


UV-109

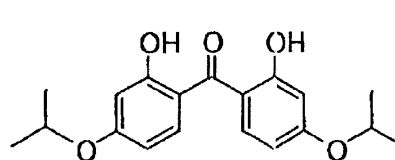


10

UV-106

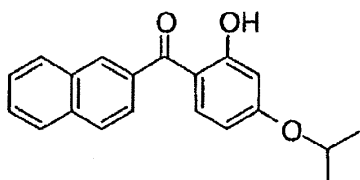


UV-110

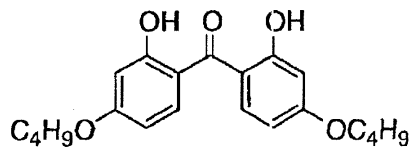


20

UV-107



UV-111

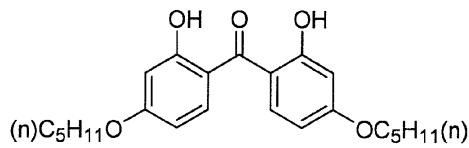


30

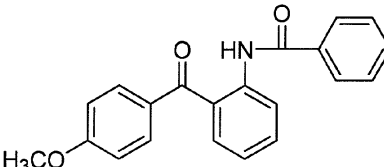
【 0 1 0 3 】

【化 2 6】

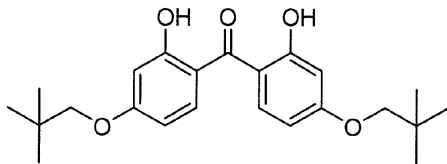
UV-112



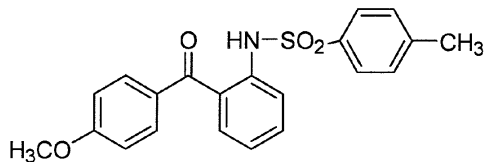
UV-117



UV-113

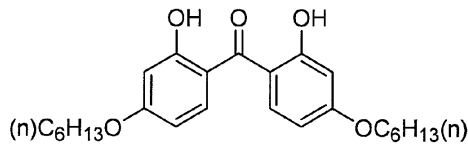


UV-118

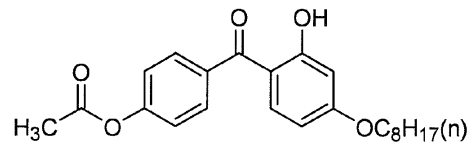


10

UV-114

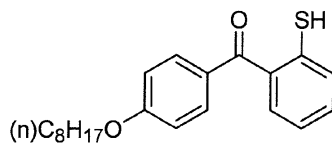


UV-119

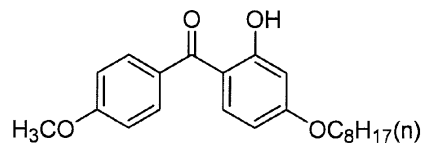


20

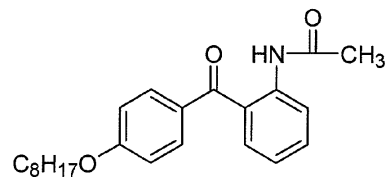
UV-115



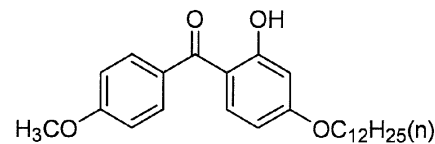
UV-120



UV-116



UV-121



30

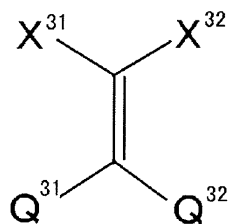
【 0 1 0 4】

また本発明に用いられる波長分散調整剤のひとつであるシアノ基を含む化合物としては一般式(103)で示されるものが好ましく用いられる。

一般式(103)

【 0 1 0 5】

【化 2 7】



40

(一般式(103)中、 Q^{31} および Q^{32} はそれぞれ独立に芳香族環を表す。 X^{31} および X^{32} はそれぞれ、水素原子または置換基を表し、少なくともどちらか1つはシアノ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族ヘテロ環を表す。)

Q^{31} および Q^{32} で表される芳香族環は芳香族炭化水素環でも芳香族ヘテロ環でもよい。

50

また、これらは単環であってもよいし、さらに他の環と縮合環を形成してもよい。

【 0 1 0 6 】

芳香族炭化水素環として好ましくは炭素数 6 ~ 30 の単環または 2 環の芳香族炭化水素環（例えばベンゼン環、ナフタレン環などが挙げられる。）であり、より好ましくは炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素環であり、さらに好ましくは炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素環であり、最も好ましくはベンゼン環である。

【 0 1 0 7 】

芳香族ヘテロ環として好ましくは窒素原子あるいは硫黄原子を含む芳香族ヘテロ環である。ヘテロ環の具体例としては、例えば、チオフェン環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアゾール環、トリアジン環、インドール環、インダゾール環、プリン環、チアゾリン環、チアゾール環、チアジアゾール環、オキサゾリン環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、プテリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、テトラゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンゾトリアゾール環、テトラザインデン環などが挙げられる。芳香族ヘテロ環として好ましくは、ピリジン環、トリアジン環、キノリン環である。

【 0 1 0 8 】

Q^{31} および Q^{32} で表される芳香族環は、好ましくは芳香族炭化水素環であり、より好ましくはベンゼン環である。

Q^{31} および Q^{32} はさらに置換基を有してもよく、上述の置換基 T が好ましい。

【 0 1 0 9 】

X^{31} および X^{32} は水素原子または置換基を表し、少なくともどちらか 1 つはシアノ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族ヘテロ環を表す。 X^{31} および X^{32} で表される置換基は前述の置換基 T を適用することができる。また、 X^{31} および X^{32} はで表される置換基はさらに他の置換基によって置換されてもよく、 X^{31} および X^{32} はそれぞれが縮環して環構造を形成してもよい。

【 0 1 1 0 】

X^{31} および X^{32} として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは、シアノ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族ヘテロ環であり、さらに好ましくはシアノ基、カルボニル基であり、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基（ $-C(=O)OR$ （R は：炭素数 1 ~ 20 アルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基およびこれらを組み合わせたもの）である。

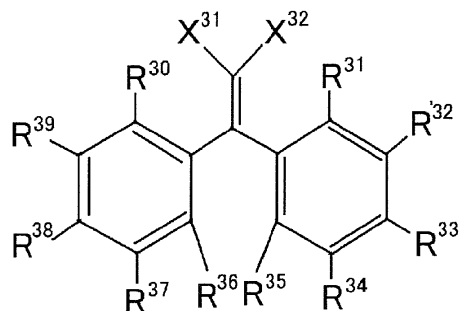
【 0 1 1 1 】

一般式（103）として好ましくは下記一般式（103-A）で表される化合物である。

一般式（103-A）

【 0 1 1 2 】

【 化 2 8 】



（一般式（103-A）中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} お

10

20

30

40

50

よび R^{30} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 X^{31} および X^{32} は一般式 (103) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。)

【0113】

R^{31} 、 R^{32} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{39} および R^{30} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、置換基としては前述の置換基 T が適用できる。またこれらの置換基はさらに別の置換基によって置換されてもよく、置換基同士が縮環して環構造を形成してもよい。

【0114】

R^{31} 、 R^{32} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{39} および R^{30} は、好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくは水素原子、炭素1～12アルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基であり、最も好ましくは水素原子である。

【0115】

R^{33} および R^{38} は、好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数0～20のアミノ基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12アリールオキシ基、ヒドロキシ基であり、さらに好ましくは水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12アルコキシ基であり、特に好ましくは水素原子である。

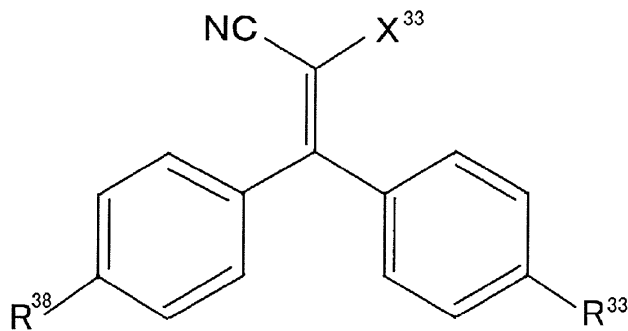
【0116】

一般式 (103) は、より好ましくは下記一般式 (103-B) で表される化合物である。

一般式 (103-B)

【0117】

【化29】



【0118】

(一般式 (103-B) 中、 R^{33} および R^{38} は一般式 (103-A) におけるそれらと同義であり、また、好ましい範囲も同様である。 X^{33} は水素原子、または置換基を表す。)

【0119】

X^{33} は、水素原子、または置換基を表し、置換基としては前述の置換基 T が適用でき、また、可能な場合はさらに置換基で置換されてもよい。 X^{33} は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは、シアノ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族ヘテロ環であり、さらに好ましくはシアノ基、カルボニル基であり、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基 ($-C(=O)OR^{301}$ (R^{301} は、炭素数1～20アルキル基、炭素数6～12のアリール基およびこれらを組み合わせたもの)) である。

【0120】

一般式 (103) としてさらに好ましくは一般式 (103-C) で表される化合物である。

10

20

30

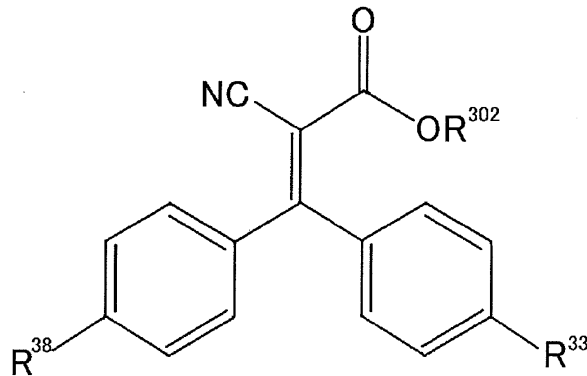
40

50

一般式 (1 0 3 - C)

【 0 1 2 1 】

【 化 3 0 】



10

【 0 1 2 2 】

(一般式 (1 0 3 - C) 中、 R^{33} および R^{38} は、一般式 (1 0 3 - A) におけるそれらと同義であり、また、好ましい範囲も同様である。 R^{302} は炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基を表す。)

【 0 1 2 3 】

R^{302} は、好ましくは R^{33} および R^{38} の両方が水素原子の場合には、炭素数 2 ~ 1 2 のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 4 ~ 1 2 のアルキル基であり、さらに好ましくは、炭素数 6 ~ 1 2 のアルキル基であり、特に好ましくは、*n*-オクチル基、*tert*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基であり、最も好ましくは2-エチルヘキシル基である。

20

【 0 1 2 4 】

R^{302} は、好ましくは R^{33} および R^{38} が水素以外の場合には、一般式 (1 0 3 - C) で表される化合物の分子量が 3 0 0 以上になり、かつ炭素数 2 0 以下の炭素数のアルキル基が好ましい。

【 0 1 2 5 】

本発明一般式 (1 0 3) で表される化合物はJournal of American Chemical Society 6 3 巻 3 4 5 2 頁 (1 9 4 1) 記載の方法によって合成できる。

30

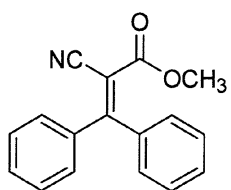
【 0 1 2 6 】

以下に一般式 (1 0 3) で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明は下記具体例に何ら限定されるものではない。

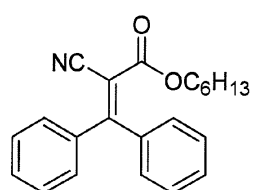
【 0 1 2 7 】

【化 3 1】

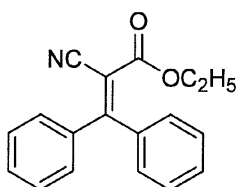
UV-201



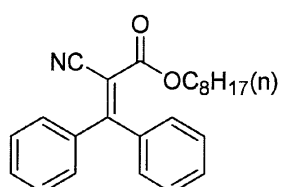
UV-206



UV-202

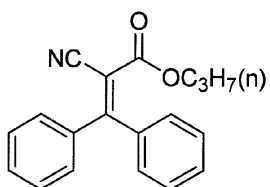


UV-207

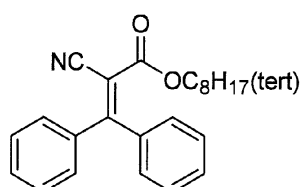


10

UV-203

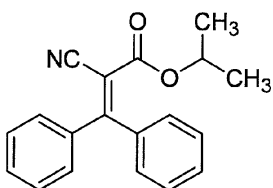


UV-208

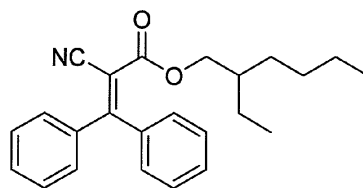


20

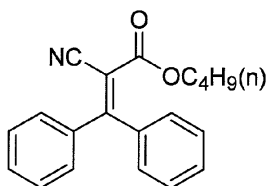
UV-204



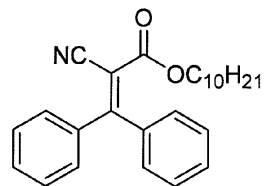
UV-209



UV-205



UV-210

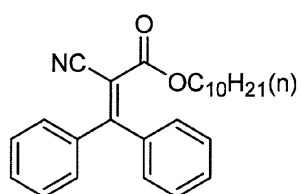


30

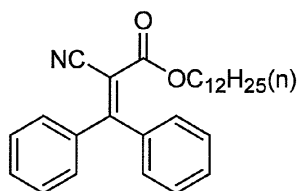
【 0 1 2 8 】

【化 3 2】

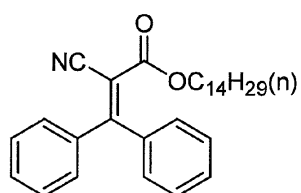
UV-211



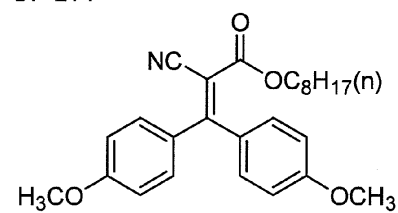
UV-212



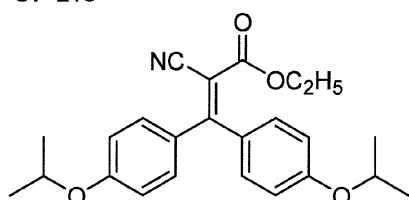
UV-213



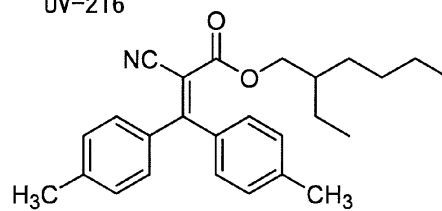
UV-214



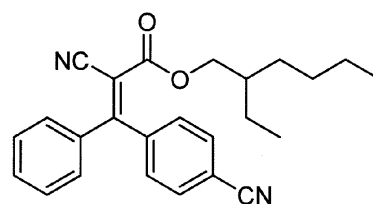
UV-215



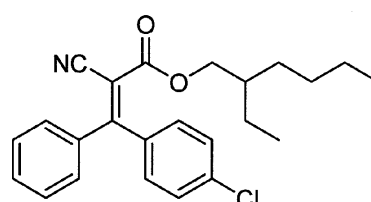
UV-216



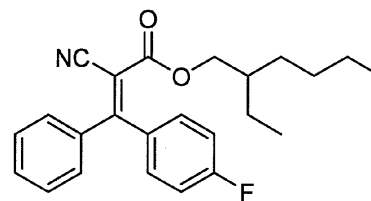
UV-217



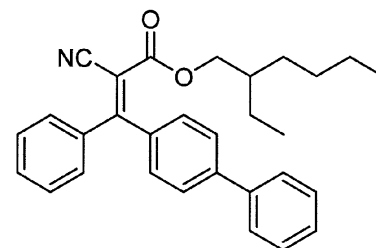
UV-218



UV-219



UV-220



【 0 1 2 9】

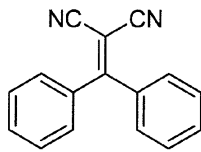
10

20

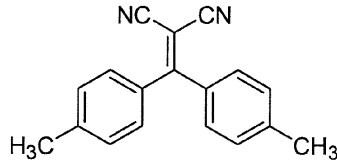
30

【化 3 3】

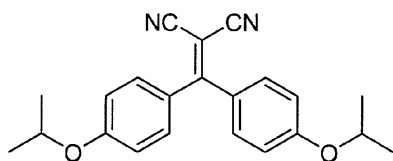
UV-221



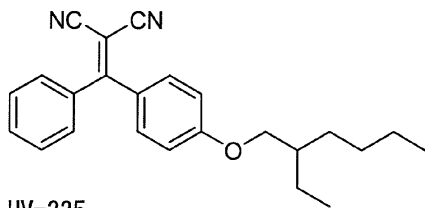
UV-222



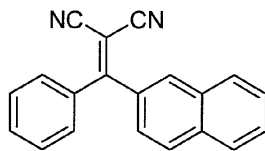
UV-223



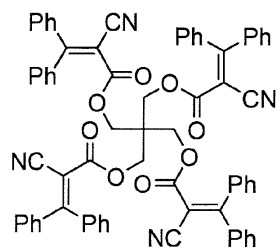
UV-224



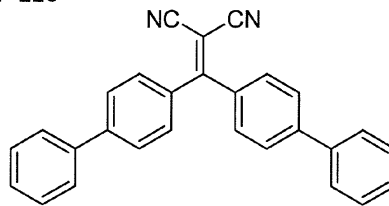
UV-225



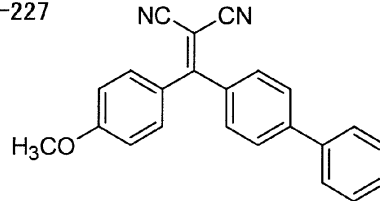
UV-231



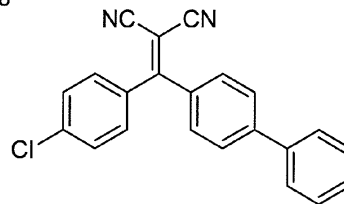
UV-226



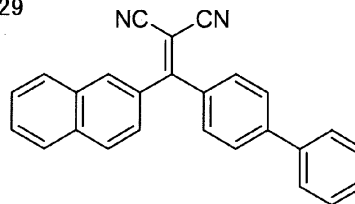
UV-227



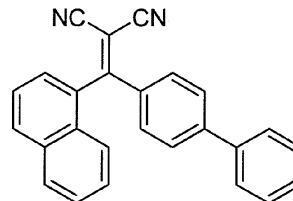
UV-228



UV-229



UV-230



【0130】

マツト剤微粒子

本発明で用いるセルロースアシレートフィルムには、マツト剤として微粒子を加えることが好ましい。本発明に使用される微粒子としては、二酸化珪素（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、焼成珪酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムおよびリン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子はケイ素を含むものが濁度が低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。二酸化珪素の微粒子は、1次平均粒子サイズが20nm以下であり、かつ見かけ比重が70g/リットル以上であるものが好ましい。1次粒子の平均径が5～16nmと小さいものがフィルムの

10

20

30

40

50

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

【0131】

これらの微粒子は、通常平均粒子サイズが0.1～3.0 μmの2次粒子を形成し、これらの微粒子はフィルム中では、1次粒子の凝集体として存在し、フィルム表面に0.1～3.0 μmの凹凸を形成させる。2次平均粒子サイズは0.2 μm～1.5 μmが好ましく、0.4 μm～1.2 μmがさらに好ましく、0.6 μm～1.1 μmが最も好ましい。1次、2次粒子サイズはフィルム中の粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、粒子に外接する円の直径をもって粒子サイズとした。また、場所を変えて粒子200個を観察し、その平均値をもって平均粒子サイズとした。

10

【0132】

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

【0133】

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

20

【0134】

本発明において2次平均粒子サイズの小さな粒子を有するセルロースアシレートフィルムを得るために、微粒子の分散液を調製する際にいくつかの手法が考えられる。例えば、溶剤と微粒子を攪拌混合した微粒子分散液をあらかじめ作成し、この微粒子分散液を別途用意した少量のセルロースアシレート溶液に加えて攪拌溶解し、さらにメインのセルロースアシレートドープ液と混合する方法がある。この方法は二酸化珪素微粒子の分散性がよく、二酸化珪素微粒子がさらに再凝集しにくい点で好ましい調製方法である。ほかに、溶剤に少量のセルロースエステルを加え、攪拌溶解した後、これに微粒子を加えて分散機で分散を行いこれを微粒子添加液とし、この微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する方法もある。本発明はこれらの方法に限定されないが、二酸化珪素微粒子を溶剤などと混合して分散するときの二酸化珪素の濃度は5～30質量%が好ましく、10～25質量%がさらに好ましく、15～20質量%が最も好ましい。分散濃度が高い方が添加量に対する液濁度は低くなり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。最終的なセルロースアシレートのドープ溶液中でのマツト剤の添加量は1 m²あたり0.01～1.0 gが好ましく、0.03～0.3 gがさらに好ましく、0.08～0.16 gが最も好ましい。

30

【0135】

使用される溶剤は低級アルコール類としては、好ましくはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。低級アルコール以外の溶媒としては特に限定されないが、セルロースエステルの製膜時に用いられる溶剤を用いることが好ましい。例えば、炭素原子数が1～7のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒が挙げられる。溶媒は1種類でもよいし、2種類以上を併用してもよい。

40

【0136】

可塑剤、劣化防止剤、剥離剤

上記の光学異方性を低下させる化合物、波長分散調整剤の他に、本発明のセルロースアシレートフィルムには、各調製工程において用途に応じた種々の添加剤（例えば、可塑剤、紫外線防止剤、劣化防止剤、剥離剤、赤外吸収剤など）を加えることができ、それらは

50

固体でもよく油状物でもよい。すなわち、その融点や沸点において特に限定されるものではない。例えば20以下と20以上の紫外線吸収材料の混合や、同様に可塑剤の混合などであり、例えば特開2001-151901号公報などに記載されている。さらにまた、赤外吸収染料としては例えば特開2001-194522号公報に記載されている。またその添加する時期はドープ作製工程において何れで添加しても良いが、ドープ調製工程の最後の調製工程に添加剤を添加し調製する工程を加えて行ってもよい。さらにまた、各素材の添加量は機能が発現する限りにおいて特に限定されない。また、セルロースアシレートフィルムが多層から形成される場合、各層の添加物の種類や添加量が異なってもよい。例えば特開2001-151902号公報などに記載されているが、これらは従来から知られている技術である。これらの詳細は、発明協会公開技報（公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）にて16頁～22頁に詳細に記載されている素材が好ましく用いられる。

10

【0137】

化合物添加の比率

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムにおいては、分子量が3000以下の化合物の総量は、セルロースアシレート重量に対して5～45%であることが好ましい。より好ましくは10～40%であり、さらに好ましくは15～30%である。これらの化合物としては上述したように、光学異方性を低下させる化合物、波長分散調整剤、紫外線防止剤、可塑剤、劣化防止剤、微粒子、剥離剤、赤外吸収剤などであり、分子量としては3000以下が好ましく、2000以下がより好ましく、1000以下がさらに好ましい。これら化合物の総量が5%以下であると、セルロースアシレート単体の性質が出やすくなり、例えば、温度や湿度の変化に対して光学性能や物理的強度が変動しやすくなるなどの問題がある。またこれら化合物の総量が45%以上であると、セルロースアシレートフィルム中に化合物が相溶する限界を超え、フィルム表面に析出してフィルムが白濁する（フィルムからの泣き出し）などの問題が生じやすくなる。

20

【0138】

セルロースアシレート溶液の有機溶媒

本発明では、ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを製造することが好ましく、セルロースアシレートを有機溶媒に溶解した溶液（ドープ）を用いてフィルムは製造される。本発明の主溶媒として好ましく用いられる有機溶媒は、炭素原子数が3～12のエステル、ケトン、エーテル、および炭素原子数が1～7のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒が好ましい。エステル、ケトンおよびエーテルは、環状構造を有していてもよい。エステル、ケトンおよびエーテルの官能基（すなわち、-O-、-CO-および-COO-）のいずれかを二つ以上有する化合物も、主溶媒として用いることができ、たとえばアルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。2種類以上の官能基を有する主溶媒の場合、その炭素原子数はいずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

30

【0139】

以上本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムに対しては塩素系のハロゲン化炭化水素を主溶媒としても良いし、発明協会公開技報2001-1745（12頁～16頁）に記載されているように、非塩素系溶媒を主溶媒としても良く、本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムに対しては特に限定されるものではない。

40

【0140】

その他、本発明のセルロースアシレート溶液およびフィルムについての溶媒は、その溶解方法も含め以下の特許に開示されており、好ましい態様である。それらは、例えば、特開2000-95876号、特開平12-95877号、特開平10-324774号、特開平8-152514号、特開平10-330538号、特開平9-95538号、特開平9-95557号、特開平10-235664号、特開平12-63534号、特開平11-21379号、特開平10-182853号、特開平10-278056号、特

50

開平 10 - 279702 号、特開平 10 - 323853 号、特開平 10 - 237186 号、特開平 11 - 60807 号、特開平 11 - 152342 号、特開平 11 - 292988 号、特開平 11 - 60752 号、特開平 11 - 60752 号各公報などに記載されている。これらの特許によると本発明のセルロースアシレートに好ましい溶媒だけでなく、その溶液物性や共存させる共存物質についても記載があり、本発明においても好ましい態様である。

【0141】

セルロースアシレートフィルムの製造工程

溶解工程

本発明のセルロースアシレート溶液（ドープ）の調製は、その溶解方法は特に限定されず、室温でもよくさらには冷却溶解法あるいは高温溶解方法、さらにはこれらの組み合わせで実施される。本発明におけるセルロースアシレート溶液の調製、さらには溶解工程に伴う溶液濃縮、ろ過の各工程に関しては、発明協会公開技報（公技番号 2001 - 1745、2001 年 3 月 15 日発行、発明協会）にて 22 頁～25 頁に詳細に記載されている製造工程が好ましく用いられる。

10

【0142】

ドープ溶液の透明度

本発明で用いるセルロースアシレート溶液のドープ透明度としては 85 % 以上であることが好ましく、より好ましくは 88 % 以上であり、さらに好ましくは 90 % 以上である。本発明においてはセルロースアシレートドープ溶液に各種の添加剤が十分に溶解していることを確認した。具体的なドープ透明度の算出方法としては、ドープ溶液を 1 cm 角のガラスセルに注入し、分光光度計（UV - 3150、島津製作所）で 550 nm の吸光度を測定した。溶媒のみをあらかじめブランクとして測定しておき、ブランクの吸光度との比からセルロースアシレート溶液の透明度を算出した。

20

【0143】

流延、乾燥、巻き取り工程

次に、本発明のセルロースアシレート溶液を用いたセルロースアシレートフィルムの製造方法について述べる。本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムを製造する方法および設備は、従来セルローストリアセートフィルム製造に供する溶液流延製膜方法および溶液流延製膜装置が用いることができる。例えば、溶解機（釜）から調製されたドープ（セルロースアシレート溶液）を貯蔵釜で一旦貯蔵し、ドープに含まれている泡を脱泡して最終調製をする。ドープをドープ排出口から、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギヤポンプを通して加圧型ダイに送り、ドープを加圧型ダイの口金（スリット）からエンドレスに走行している流延部の金属支持体の上に均一に流延され、金属支持体がほぼ一周した剥離点で、生乾きのドープ膜（ウェブとも呼ぶ）を金属支持体から剥離する。得られるウェブの両端をクリップで挟み、幅保持しながらテンターで搬送して乾燥し、続いて得られたフィルムを乾燥装置のロール群で機械的に搬送し乾燥を終了して巻き取り機でロール状に所定の長さに巻き取る。テンターとロール群の乾燥装置との組み合わせはその目的により変わる。さらに、本発明で用いるセルロースアシレートフィルムは、偏光フィルムへの表面加工のために、塗布装置が付加されることが多い。これらについては、発明協会公開技報（公技番号 2001 - 1745、2001 年 3 月 15 日発行、発明協会）にて 25 頁～30 頁に詳細に記載されており、流延（共流延を含む）、金属支持体、乾燥、剥離などに分類され、本発明において好ましく用いることができる。

30

40

また、セルロースアシレートフィルムの厚さは 10 ～ 120 μm が好ましく、20 ～ 100 μm がより好ましく、30 ～ 90 μm がさらに好ましい。

【0144】

高湿度処理後のセルロースアシレートフィルムの光学性能変化

セルロースアシレートフィルム物性評価

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの環境変化による光学性能

50

の変化については、60、90%RHに240時間処理したセルロースアシレートフィルムのReおよびRthの変化量が15nm以下であることが好ましい。より好ましくは12nm以下であり、10nm以下であることがさらに好ましい。

高温処理後のフィルムの光学性能変化

また、80、240時間処理したセルロースアシレートフィルムのReおよびRthの変化量が15nm以下であることが好ましい。より好ましくは12nm以下であり、10nm以下であることがさらに好ましい。

フィルム加熱処理後の化合物揮散量

本発明で用いるセルロースアシレートフィルムでは、Rthを低下させる化合物と、 ΔRth を低下させる化合物は、80、240時間処理したセルロースアシレートフィルムからの化合物の揮散量が30%以下であることが好ましい。より好ましくは25%以下であり、20%以下であることがさらに好ましい。

10

なお、セルロースアシレートフィルムからの揮散量は、80、240時間処理したフィルムおよび未処理のセルロースアシレートフィルムをそれぞれ溶媒に溶かし出し、液体高速クロマトグラフィーにて化合物を検出し、化合物のピーク面積をフィルム中に残存した化合物量として、下記式により算出した。

揮散量(%) = { (未処理品中の残存化合物量) - (処理品中の残存化合物量) } / (未処理品中の残存化合物量) × 100

【0145】

セルロースアシレートフィルムのガラス転移温度(Tg)

20

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムのガラス転移温度Tgは、80~165である。耐熱性の観点から、Tgが100~160であることがより好ましく、110~150であることが特に好ましい。ガラス転移温度(Tg)の測定は、本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルム試料10mgを、常温から200度まで昇降温速度5/分で示差走査熱量計(DSC2910、T.A.インスツルメント)で熱量測定を行い、ガラス転移温度(Tg)を算出することができる。

【0146】

セルロースアシレートフィルムのヘイズ

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムのヘイズは0.01~2.0%であることが好ましい。より好ましくは0.05~1.5%であり、0.1~1.0%であることがさらに好ましい。ヘイズの測定は、例えば、本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルム試料40mm×80mmを、25、60%RHで、ヘイズメーター(HGM-2DP、スガ試験機)を用いてJISK-6714に従って測定することができる。

30

【0147】

セルロースアシレートフィルムのRe、Rthの湿度依存性

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの面内のレターデーション(Re)および膜厚方向のレターデーション(Rth)はともに湿度による変化が小さいことが好ましい。具体的には、25、10%RHにおけるRth値と25、80%RHにおけるRth値の差 ΔRth (=Rth10%RH-Rth80%RH)が0~50nmであることが好ましい。より好ましくは0~40nmであり、さらに好ましくは0~35nmである。

40

【0148】

セルロースアシレートフィルムの平衡含水率

本発明で用いるセルロースアシレートフィルムは、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーとの接着性を損なわないために、膜厚のいかに関わらず、25、80%RHにおける平衡含水率が、0~4%であることが好ましく、0.1~3.5%であることがより好ましく、1~3%であることが特に好ましい。4%以下の平衡含水率とすることにより、レターデーションの湿度変化による依存性をより小さくでき好ましい。

本発明の含水率は、セルロースアシレートフィルム試料7mm×35mmを水分測定器

50

、試料乾燥装置（ＣＡ－０３、ＶＡ－０５、共に三菱化学（株））にてカールフィッシャー法で測定し、水分量（ｇ）を試料重量（ｇ）で除して算出することができる。

【０１４９】

セルロースアシレートフィルムの透湿度

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの透湿度は、ＪＩＳ規格ＪＩＳＺ０２０８をもとに、温度６０、湿度９５％ＲＨの条件において測定し、膜厚８０μｍに換算して４００～２０００ｇ／ｍ^２・２４ｈであることが好ましい。５００～１８００ｇ／ｍ^２・２４ｈであることがより好ましく、６００～１６００ｇ／ｍ^２・２４ｈであることが特に好ましい。２０００ｇ／ｍ^２・２４ｈ以下とすることにより、セルロースアシレートフィルムのＲ_e、Ｒ_{t h}の湿度依存性の絶対値を０．５ｎｍ／％ＲＨ以下により容易に保つことが可能となり、また、液晶表示装置の色味の変化や視野角の低下をより効果的に抑止できる。また、セルロースアシレートフィルムの透湿度を４００ｇ／ｍ^２・２４ｈ以上とすることにより、セルロースアシレートフィルムの接着剤が乾燥しやすくなり、接着性がよりよくなる。

10

セルロースアシレートフィルムの膜厚が厚ければ透湿度は小さくなり、膜厚が薄ければ透湿度は大きくなる。そこでどのような膜厚のサンプルでも基準を８０μｍに設け換算するとよい。本発明では、膜厚は、８０μｍ換算の透湿度＝実測の透湿度×実測の膜厚μｍ／８０μｍ、として求めた。

透湿度の測定法は、「高分子の物性Ⅱ」（高分子実験講座４ 共立出版）の２８５頁～２９４頁：蒸気透過量の測定（質量法、温度計法、蒸気圧法、吸着量法）に記載の方法を適用することができ、本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルム試料７０ｍｍφを２５、９０％ＲＨおよび６０、９５％ＲＨでそれぞれ２４時間調湿し、透湿試験装置（ＫＫ－７０９００７、東洋精機（株））にて、ＪＩＳＺ－０２０８に従って、単位面積あたりの水分量を算出（ｇ／ｍ^２）し、透湿度＝調湿後重量－調湿前重量で求めた。

20

【０１５０】

フィルムの寸度変化

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの寸度安定性は、６０、９０％ＲＨの条件下に２４時間静置した場合（高湿）の寸度変化率および９０、５％ＲＨの条件下に２４時間静置した場合（高温）の寸度変化率がいずれも０．５％以下であることが好ましい。

30

より好ましくは０．３％以下であり、さらに好ましくは０．１５％以下である。

本発明の寸法変化率は、以下に述べる方法で求めたものである。すなわち、セルロースアシレートフィルム試料３０ｍｍ×１２０ｍｍを２枚用意し、２５、６０％ＲＨで２４時間調湿し、自動ピンゲージ（新東科学（株））にて、両端に６ｍｍφの穴を１００ｍｍの間隔で開け、パンチ間隔の原寸（Ｌ_０）とした。１枚の試料を６０、９０％ＲＨにて２４時間処理した後のパンチ間隔の寸法（Ｌ_１）を測定し、もう１枚の試料を９０、５％ＲＨにて２４時間処理した後のパンチ間隔の寸法（Ｌ_２）を測定した。すべての間隔の測定において最小目盛り１／１０００ｍｍまで測定した。６０、９０％ＲＨ（高湿）の寸度変化率＝{|Ｌ_０－Ｌ_１|／Ｌ_０}×１００、９０、５％ＲＨ（高温）の寸度変化率＝{|Ｌ_０－Ｌ_２|／Ｌ_０}×１００、として寸度変化率を求めた。

40

【０１５１】

フィルムの弾性率

（弾性率）

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの弾性率は、２００～５００ｋｇｆ／ｍｍ^２であることが好ましく、より好ましくは２４０～４７０ｋｇｆ／ｍｍ^２であり、さらに好ましくは２７０～４４０ｋｇｆ／ｍｍ^２である。本発明の弾性率は、東洋ポールドウィン製万能引っぱり試験機ＳＴＭ－Ｔ５０ＢＰを用い、２３、７０％雰囲気中、引っぱり速度１０％／分で０．５％伸びにおける応力を測定して得られる値をいう。

【０１５２】

50

フィルムの光弾性係数

(光弾性係数)

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの光弾性係数は、 $50 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ 以下であることが好ましく、 $30 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ 以下であることがより好ましく、 $20 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ 以下であることがさらに好ましい。光弾性係数は、セルロースアシレートフィルム試料 $12 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$ の長軸方向に対して引っ張り応力をかけ、その際のレターデーションをエリプソメーター (M150、日本分光 (株)) で測定し、応力に対するレターデーションの変化量から算出することができる。

【0153】

10

延伸前後における正面レターデーション変化、遅相軸の検出

試料 $100 \times 100 \text{ mm}$ を用意し、固定一軸延伸機を用いて温度 140°C の条件下で機械搬送方向 (MD 方向) または垂直方向 (TD 方向) に延伸を行った。延伸前後における各試料の正面レターデーションは自動複屈折計 KOBRA 21 ADH を用いて測定した。遅相軸の検出は上記のレターデーション測定の際に得られる配向角から決定した。延伸によって R_e の変化が小さいことが好ましく、具体的には $R_{e(n)}$ を $n(\%)$ 延伸したフィルムの面内正面レターデーション ($n\text{m}$)、 $R_{e(0)}$ を延伸していないフィルムの面内正面レターデーション ($n\text{m}$) としたときに、 $|R_{e(n)} - R_{e(0)}| / n = 1.0$ を有することが好ましく、 $|R_{e(n)} - R_{e(0)}| / n = 0.3$ 以下がさらに好ましい。

【0154】

20

遅相軸を有する方向

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムは、偏光フィルムが機械搬送方向 (MD 方向) に吸収軸を持つため、セルロースアシレートフィルムは遅相軸が MD 方向近傍または TD 近傍にあることが好ましい。遅相軸が偏光フィルムと平行または直交させることにより光漏れや色味変化を低減できる。近傍とは、例えば、遅相軸と MD または TD 方向が $0 \sim 10^\circ$ 、好ましくは $0 \sim 5^\circ$ の範囲にあることを表す。

【0155】

固有複屈折が正であるセルロースアシレートフィルム

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムは、フィルム面内において、遅相軸を有する方向に延伸すると正面レターデーションが大きくなり、遅相軸を有する方向と垂直な方向に延伸すると正面レターデーションが小さくなる。このことは固有複屈折が正であることを示しており、セルロースアシレートフィルム中で発現したレターデーションを打ち消すには遅相軸と垂直方向に延伸することが有効である。この方法としては例えば、フィルムが機械搬送方向 (MD 方向) に遅相軸を有している場合に MD とは垂直な方向 (TD 方向) にテンター延伸を用いて正面レターデーションを小さくすることが考えられる。逆の例として、TD 方向に遅相軸を有している場合には MD 方向の機械搬送ロールの張力を強めて延伸することによって正面レターデーションを小さくすることが考えられる。

30

【0156】

固有複屈折が負であるセルロースアシレートフィルム

40

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムは、遅相軸を有する方向に延伸すると正面レターデーションが小さくなり、遅相軸を有する方向と垂直な方向に延伸すると正面レターデーションが大きくなる場合もある。このことは固有複屈折が負であることを示しており、フィルム中で発現したレターデーションを打ち消すには遅相軸と同一の方向に延伸することが有効である。この方法としては例えば、セルロースアシレートフィルムが機械搬送方向 (MD 方向) に遅相軸を有している場合に MD 方向の機械搬送ロールの張力を強めて延伸することによって正面レターデーションを小さくすることが考えられる。逆の例として、TD 方向に遅相軸を有している場合には MD とは垂直な方向 (TD 方向) にテンター延伸を用いて正面レターデーションを小さくすることが考えられる。

【0157】

50

セルロースアシレートフィルムの評価方法

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの評価に当たって、後述する本願実施例では、以下の方法で測定して実施した。

(面内のレターデーション R_e 、膜厚方向のレターデーション R_{th})

試料 $30\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ を、 25 、 60% RH で2時間調湿し、 $R_e(\lambda)$ は自動複屈折計 KOBRA 21ADH (王子計測機器(株)製)において波長 $\lambda\text{ nm}$ の光をフィルム法線方向に入射させて測定した。また、 $R_{th}(\lambda)$ は前記 $R_e(\lambda)$ と、面内の遅相軸を傾斜軸としてフィルム法線方向を 0° としてサンプルを 10° ごとに 50° まで傾斜させて波長 $\lambda\text{ nm}$ の光を入射させて測定したレターデーション値を基に、平均屈折率の仮定値 1.48 および膜厚を入力し算出した。

10

【0158】

(R_e 、 R_{th} の波長分散測定)

試料 $30\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ を、 25 、 60% RH で2時間調湿し $R_e(\lambda)$ は、KOBRA 21ADH (王子計測機器(株)製)において波長 $\lambda\text{ nm}$ の光をフィルム法線方向に入射させて測定される。 $R_{th}(\lambda)$ は前記 $R_e(\lambda)$ 、面内の遅相軸 (KOBRA 21ADHにより判断される) を傾斜軸 (回転軸) としてフィルム法線方向に対して $+40^\circ$ 傾斜した方向から波長 $\lambda\text{ nm}$ の光を入射させて測定したレターデーション、および面内の遅相軸を傾斜軸 (回転軸) としてフィルム法線方向に対して -40° 傾斜した方向から波長 $\lambda\text{ nm}$ の光を入射させて測定したレターデーションの計3つの方向で測定したレターデーションと平均屈折率の仮定値および入力された膜厚値を基にKOBRA 21ADHが算出する。ここで平均屈折率の仮定値は ポリマーハンドブック (JOHN WILEY & SONS, INC)、各種光学フィルムのカタログの値を使用することができる。平均屈折率の値が既知でないものについてはアッペ屈折計で測定することができる。主な光学フィルムの平均屈折率の値を以下に例示する: セルロースアシレート (1.48)、シクロオレフィンポリマー (1.52)、ポリカーボネート (1.59)、ポリメチルメタクリレート (1.49)、ポリスチレン (1.59)。これら平均屈折率の仮定値と膜厚を入力することで、KOBRA 21ADHは n_x 、 n_y 、 n_z を算出する。この算出された n_x 、 n_y 、 n_z より $N_z = (n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ がさらに算出される。

20

【0159】

(分子配向軸)

試料 $70\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ を、 25 、 65% RH で2時間調湿し、自動複屈折計 (KOBRA 21ADH、王子計測(株))にて、垂直入射における入射角を変化させた時の位相差より分子配向軸を算出した。

30

(軸ズレ)

また、自動複屈折計 (KOBRA - 21ADH、王子計測機器(株))で軸ズレ角度を測定した。幅方向に全幅にわたって等間隔で20点測定し、絶対値の平均値を求めた。また、遅相軸角度 (軸ズレ) のレンジとは、幅方向全域にわたって等間隔に20点測定し、軸ズレの絶対値の大きい方から4点の平均と小さい方から4点の平均の差をとったものである。

【0160】

40

(透過率)

試料 $20\text{ mm} \times 70\text{ mm}$ を、 25 、 60% RH で透明度測定器 (AKA光電管比色計、KOTAKI製作所)で可視光 (615 nm) の透過率を測定した。

(分光特性)

試料 $13\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ を、 25 、 60% RH で分光光度計 (U-3210、(株)日立製作所)にて、波長 $300 \sim 450\text{ nm}$ における透過率を測定した。傾斜幅は 72% の波長 - 5% の波長で求めた。限界波長は、(傾斜幅 / 2) + 5% の波長で表した。吸収端は、透過率 0.4% の波長で表した。これより 380 nm および 350 nm の透過率を評価した。

【0161】

50

セルロースアシレートフィルム表面の性状

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの表面は、JIS B 0601 - 1994に基づく該膜の表面凹凸の算術平均粗さ (R_a) が $0.1 \mu\text{m}$ 以下、および最大高さ (R_y) が $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。好ましくは、算術平均粗さ (R_a) が $0.05 \mu\text{m}$ 以下、および最大高さ (R_y) が $0.2 \mu\text{m}$ 以下である。膜表面の凹と凸の形状は、原子間力顕微鏡 (AFM) により評価することができる。

【0162】

セルロースアシレートフィルムのレターデーションの面内ばらつき

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムは次の式を満たすことが好ましい。

$|R_{e(MAX)} - R_{e(MIN)}| \leq 3$ 、かつ、 $|R_{th(MAX)} - R_{th(MIN)}| \leq 5$
式中、 $R_{e(MAX)}$ 、 $R_{th(MAX)}$ は任意に切り出した 1m 四方のフィルムの最大レターデーション値、 $R_{e(MIN)}$ 、 $R_{th(MIN)}$ は最小値である。

【0163】

セルロースアシレートフィルムの保留性

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムにおいては、フィルムに添加した各種化合物の保留性が要求される。具体的には、本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムを 80 、 90% RH の条件下に 48 時間静置した場合のフィルムの質量変化が、 $0 \sim 5\%$ であることが好ましく、より好ましくは $0 \sim 3\%$ であり、さらに好ましくは $0 \sim 2\%$ である。

(保留性の評価方法)

試料を $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ のサイズに断裁し、 23 、 55% RH の雰囲気下で 24 時間放置後の質量を測定して、 80 ± 5 、 $90 \pm 10\%$ RH の条件下で 48 時間放置した。処理後の試料の表面を軽く拭き、 23 、 55% RH で 1 日放置後の質量を測定して、以下の方法で保留性を計算した。

保留性 (質量%) = $\{ (\text{放置前の質量} - \text{放置後の質量}) / \text{放置前の質量} \} \times 100$

【0164】

(フィルムの力学特性)

カール

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの幅方向のカール値は、 $-10/m \sim +10/m$ であることが好ましい。本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムには、貼合などを長尺で行う際に、本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの幅方向のカール値を前述の範囲内とすることにより、フィルムのハンドリングに支障をきたしたり、フィルムの切断が起きるのをより効果的に防ぐことができる。また、フィルムのエッジや中央部などで、フィルムが搬送ロールと強く接触するために発塵しやすくなり、フィルム上への異物付着が多くなり、光学補償フィルムの点欠陥や塗布スジの頻度が許容値を超えてしまうのをより効果的に防止できる。さらに、偏光フィルムとの貼り合せ時に気泡が入ることを防ぐことができる観点からも好ましい。

カール値は、アメリカ国家規格協会の規定する測定方法 (ANSI / ASC PH1.29 - 1985) に従い測定することができる。

【0165】

(引裂き強度)

JIS K 7128 - 2 : 1998 の引裂き試験方法に基づく引裂き強度 (エルメンドルフ引裂き法) が、本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの膜厚が $20 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲において、 2g 以上であることが好ましい。より好ましくは $5 \sim 25\text{g}$ であり、さらに好ましくは $6 \sim 25\text{g}$ である。また、 $60 \mu\text{m}$ 換算で 8g 以上が好ましく、より好ましくは $8 \sim 15\text{g}$ である。具体的には、試料片 $50\text{mm} \times 64\text{mm}$ を、 25 、 65% RH の条件下に 2 時間調湿した後に軽荷重引裂き強度試験機を用いて測定できる。

【0166】

セルロースアシレートフィルムの残留溶剂量

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムに対する残留溶剂量が、 $0.01 \sim 1.5$ 質量%の範囲となる条件で乾燥することが好ましく、より好ましくは $0.01 \sim 1.0$ 質量%である。本発明に用いる偏光フィルムの残留溶剂量は 1.5% 以下とすることでカールを抑制できる。 1.0% 以下であることがより好ましい。これは、前述のソルベントキャスト方法による成膜時の残留溶剂量が少なくすることで自由堆積が小さくなることが主要な効果要因になるためと思われる。

【0167】

セルロースアシレートフィルムの吸湿膨張係数

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの吸湿膨張係数は $30 \times 10^{-5} / \%RH$ 以下とすることが好ましい。吸湿膨張係数は、 $15 \times 10^{-5} / \%RH$ 以下とすることが好ましく、 $10 \times 10^{-5} / \%RH$ 以下であることがさらに好ましい。また、吸湿膨張係数は小さい方が好ましいが、通常は、 $1.0 \times 10^{-5} / \%RH$ 以上の値である。吸湿膨張係数は、一定温度下において相対湿度を変化させた時の試料の長さの変化量を示す。

【0168】

表面処理

セルロースアシレートフィルムは、場合により表面処理を行うことによって、セルロースアシレートフィルムとの接着の向上を達成することができる。例えばグロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、酸またはアルカリ処理を用いることができる。ここでいうグロー放電処理とは、 $10^{-3} \sim 20$ Torrの低圧ガス下でおこる低温プラズマでもよく、さらにまた大気圧下でのプラズマ処理も好ましい。プラズマ励起性気体とは上記のような条件においてプラズマ励起される気体をいい、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、テトラフルオロメタンの様なフロン類およびそれらの混合物などがあげられる。これらについては、詳細が発明協会公開技報（公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）にて30頁～32頁に詳細に記載されており、本発明において好ましく用いることができる。

【0169】

アルカリ鹼化処理によるセルロースアシレートフィルム表面の接触角

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの表面処理の有効な手段の1つとしてアルカリ鹼化処理が挙げられる。この場合、アルカリ鹼化処理後のセルロースアシレートフィルム表面の接触角が 55° 以下であることが好ましい。より好ましくは 50° 以下であり、 45° 以下であることがさらに好ましい。接触角の評価法はアルカリ鹼化処理後のフィルム表面に直径3mmの水滴を落とし、セルロースアシレートフィルム表面と水滴のなす角をもとめる通常の手法によって親疎水性の評価として用いることができる。

【0170】

耐光性

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの光耐久性の指標として、スーパーキセノン光を240時間照射したセルロースアシレートフィルムの色差 ΔE^*ab が20以下であることが好ましい。より好ましくは18以下であり、15以下であることがさらに好ましい。色差の測定は、例えば、UV3100（島津製作所製）を用いて行なうことができる。測定の仕方は、セルロースアシレートフィルムを25～60%RHに2時間以上調湿した後キセノン光照射前のセルロースアシレートフィルムのカラーを測定し、初期値（ $L0^*$ 、 $a0^*$ 、 $b0^*$ ）を求める。そして、セルロースアシレートフィルム単体で、スーパーキセノンウェザーメーターSX-75（スガ試験機（株）製）にて、 $150W/m^2$ 、60～50%RH条件にてキセノン光を240時間照射する。所定時間の経過後、セルロースアシレートフィルムを恒温槽から取り出し、25～60%RHに2時間調湿した後に、再びカラー測定を行い、照射経時後の値（ $L1^*$ 、 $a1^*$ 、 $b1^*$ ）を求めた。これらから、色差 $\Delta E^*ab = ((L0^* - L1^*)^2 + (a0^* - a1^*)^2 + ($

10

20

30

40

50

$b_0^* - b_1^*)^2)^{0.5}$ を求めることによって測定できる。

【0171】

[接着剤]

偏光フィルムと保護フィルムとの接着剤は特に限定されないが、PVA系樹脂（アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシ基、オキシアルキレン基等の変性PVAを含む）やホウ素化合物水溶液等が挙げられ、中でもPVA系樹脂が好ましい。接着剤層の厚みは、乾燥後の厚さが、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

【0172】

[偏光フィルムと保護フィルムの一貫製造工程]

本発明で用いられる偏光板は、通常、偏光フィルム用フィルムを延伸後、収縮させ揮発分率を低下させる乾燥工程を有するが、乾燥後もしくは乾燥中に少なくとも片面に保護フィルムを貼り合わせた後、加熱工程を有することが好ましい。前記保護フィルムが、光学補償層として機能する光学補償膜の支持体を兼ねている態様では、片面に保護フィルム、反対側に光学補償膜を有する透明支持体を貼り合わせた後、加熱するのが好ましい。具体的な貼り付け方法として、フィルムの乾燥工程中、両端を保持した状態で接着剤を用いて偏光フィルムに保護フィルムを貼り付け、その後両端を耳きりする、もしくは乾燥後、両端保持部から偏光フィルム用フィルムを解除し、フィルム両端を耳きりした後、保護フィルムを貼り付けるなどの方法がある。耳きりの方法としては、刃物などのカッターで切る方法、レーザーを用いる方法など、一般的な技術を用いることができる。貼り合わせた後に、接着剤を乾燥させるため、および偏光性能を良化させるために、加熱することが好ましい。加熱の条件としては、接着剤により異なるが、水系の場合は、 30 以上が好ましく、さらに好ましくは $40 \sim 100$ 、さらに好ましくは $50 \sim 90$ である。これらの工程は一貫のラインで製造されることが、性能上及び生産効率上更に好ましい。

【0173】

[偏光板の性能]

本発明における保護フィルム、偏光子、透明支持体からなる偏光板の光学的性質及び耐久性（短期、長期での保存性）は、市販のスーパーハイコントラスト品（例えば、株式会社サンリツ社製HLC2-5618等）と同等以上の性能を有することが好ましい。具体的には、可視光透過率が 42.5% 以上で、偏光度 $\{(T_p - T_c) / (T_p + T_c)\}^{1/2} \geq 0.9995$ （但し、 T_p は平行透過率、 T_c は直交透過率）であり、 60 、湿度 $90\% \text{ RH}$ 雰囲気下に 500 時間および 80 、ドライ雰囲気下に 500 時間放置した場合のその前後における光透過率の変化率が絶対値に基づいて 3% 以下、更には 1% 以下、偏光度の変化率は絶対値に基づいて 1% 以下、更には 0.1% 以下であることが好ましい。

【0174】

[光学補償膜]

光学補償膜は、液晶表示装置において画像着色を解消したり、視野角を拡大するために用いられる。本発明では、前述した様に、光学補償膜は必須の部材ではなく、例えば、偏光板の一对の保護フィルム的一方または双方に複屈折性を付加させて、光学補償膜として機能させる態様等では、別途光学補償膜を設けることは不要である。

【0175】

前記光学補償膜を形成する液晶性化合物の例には、棒状液晶性分子および円盤状液晶性分子が含まれる。棒状液晶性分子および円盤状液晶性分子（ディスコティック液晶性化合物）は、高分子液晶でも低分子液晶でもよく、さらに、低分子液晶が架橋され液晶性を示さなくなったものも含まれる。

光学異方性層の作製に棒状液晶性化合物を用いた場合は、棒状液晶性分子の配向方向は保護フィルム面に垂直、平行、ハイブリット配向でもよい。垂直、平行の場合はその長軸を支持体面へ投影した軸の平均方向が、配向軸に対して平行であるのが好ましい。また、光学異方性層の作製に円盤状液晶性化合物を用いた場合は、円盤状液晶性分子は、その短

10

20

30

40

50

軸を支持体面へ投影した軸の平均方向が配向軸に対して平行であるのが好ましい。また、円盤面と層平面とのなす角（傾斜角）が深さ方向に変化する、後述のハイブリッド配向でもよい。

【0176】

《棒状液晶性分子》

棒状液晶性分子としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。

10

なお、棒状液晶性分子には、金属錯体も含まれる。また、棒状液晶性分子を繰り返し単位中に含む液晶ポリマーも、棒状液晶性分子として用いることができる。言い換えると、棒状液晶性分子は、（液晶）ポリマーと結合していてもよい。

棒状液晶性分子については、季刊化学総説第22巻液晶の化学（1994）日本化学会編の第4章、第7章および第11章、および液晶デバイスハンドブック日本学術振興会第142委員会編の第3章に記載がある。棒状液晶性分子の複屈折率は、0.001～0.7の範囲にあることが好ましい。

【0177】

棒状液晶性分子は、その配向状態を固定するために、重合性基を有することが好ましい。重合性基は、ラジカル重合性不飽基或はカチオン重合性基が好ましく、具体的には、例えば特開2002-62427号公報明細書中の段落番号[0064]～[0086]記載の重合性基、重合性液晶化合物が挙げられる。

20

【0178】

《ディスコティック液晶性化合物》

ディスコティック液晶性化合物は、ポリマーフィルム面に対して略垂直に配向させる。ディスコティック液晶性化合物は、様々な文献（C.Destrad et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981); 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節 (1994); B.Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794 (1985); J.Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994))等の文献に記載されているものを広く採用することができる。

30

【0179】

ディスコティック液晶性化合物は、重合により固定可能なように、例えば、特開平8-27284号公報に記載のように重合性基を有するのが好ましい。例えば、ディスコティック液晶性化合物のディスコティックコアに、置換基として重合性基を結合させた構造が考えられるが、ディスコティックコアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、ディスコティックコアと重合性基との間に連結基を有する構造が好ましい。即ち、重合性基を有するディスコティック液晶性化合物は、下記式(III)で表わされる化合物であることが好ましい。

式(III) $D(-L-P)_n$

式(III)中、Dはディスコティックコアであり、Lは二価の連結基であり、Pは重合性基であり、nは4～12の整数である。

40

【0180】

前記式(III)中のディスコティックコア(D)、二価の連結基(L)および重合性基(P)の好ましい具体例は、それぞれ、特開2001-4837号公報に記載の(D1)～(D15)、(L1)～(L25)、(P1)～(P18)であり、同公報に記載の内容を好ましく用いることができる。

【0181】

これらの液晶性化合物は、光学補償膜中では、略基板面に垂直配向している。ここで、略基板面とは、例えば、基板面と平行または、±5度ずれていることをいう。また、実質的に均一に配向していることが好ましく、実質的に均一に配向している状態で固定され

50

ていることがさらに好ましく、重合反応により液晶性化合物が固定されていることが最も好ましい。重合性基を有するディスコティック液晶性化合物の場合は、実質的に垂直配向させることが好ましい。実質的に垂直とは、ディスコティック液晶性化合物の円盤面と光学補償膜の面との平均角度（平均傾斜角）が70度～90度の範囲内であることを意味する。

【0182】

光学補償膜は、液晶性化合物および下記の重合開始剤や他の添加剤を含む塗布液を、配向膜の上に塗布することで形成することが好ましい。塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド（例、N,N-ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、ベンゼン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン）が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。塗布液の塗布は、公知の方法（例、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法）により実施できる。

【0183】

[液晶性化合物の配向状態の固定化]

配向させた液晶性化合物は、配向状態を維持して固定することが好ましい。固定化は、液晶性化合物に導入した重合性基の重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれるが、光重合反応がより好ましい。光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物（米国特許2367661号、同2367670号公報に記載のもの）、アシロインエーテル（米国特許2448828号公報に記載のもの）、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号公報に記載のもの）、多核キノン化合物（米国特許3046127号、同2951758号公報に記載のもの）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許3549367号公報に記載のもの）、アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号公報に記載のもの）およびオキサジアゾール化合物（米国特許4212970号公報に記載のもの）が含まれる。

【0184】

光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01～20質量%であることが好ましく、0.5～5質量%であることがさらに好ましい。液晶性化合物の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $20\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 50\text{ J} / \text{cm}^2$ であることが好ましく、 $100 \sim 800\text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。光学補償膜の厚さは、0.1～10 μm であることが好ましく、0.5～5 μm であることがさらに好ましい。

【0185】

[垂直配向膜]

液晶性化合物を配向膜側で垂直に配向させるためには、配向膜の表面エネルギーを低下させることが重要である。具体的には、ポリマーの官能基により配向膜の表面エネルギーを低下させ、これにより液晶性化合物を立てた状態にする。配向膜の表面エネルギーを低下させる官能基としては、フッ素原子および炭素原子数が10以上の炭化水素基が有効である。フッ素原子または炭化水素基を配向膜の表面に存在させるために、ポリマーの主鎖よりも側鎖にフッ素原子または炭化水素基を導入することが好ましい。含フッ素ポリマーは、フッ素原子を0.05～80重量%の割合で含むことが好ましく、0.1～70重量%の割合で含むことがより好ましく、0.5～65重量%の割合で含むことがさらに好ましく、1～60重量%の割合で含むことが最も好ましい。炭化水素基は、脂肪族基、芳香族基またはそれらの組み合わせである。脂肪族基は、環状、分岐状あるいは直鎖状のい

10

20

30

40

50

れでもよい。脂肪族基は、アルキル基（シクロアルキル基であってもよい）またはアルケニル基（シクロアルケニル基であってもよい）であることが好ましい。炭化水素基は、ハロゲン原子のような強い親水性を示さない置換基を有していてもよい。炭化水素基の炭素原子数は、10～100であることが好ましく、10～60であることがさらに好ましく、10～40であることが最も好ましい。ポリマーの主鎖は、ポリイミド構造またはポリビニルアルコール構造を有することが好ましい。

【0186】

ポリイミドは、一般にテトラカルボン酸とジアミンとの縮合反応により合成する。二種類以上のテトラカルボン酸あるいは二種類以上のジアミンを用いて、コポリマーに相当するポリイミドを合成してもよい。フッ素原子または炭化水素基は、テトラカルボン酸起源の繰り返し単位に存在していても、ジアミン起源の繰り返し単位に存在していても、両方の繰り返し単位に存在していてもよい。ポリイミドに炭化水素基を導入する場合、ポリイミドの主鎖または側鎖にステロイド構造を形成することが特に好ましい。側鎖に存在するステロイド構造は、炭素原子数が10以上の炭化水素基に相当し、液晶性化合物を垂直に配向させる機能を有する。本明細書においてステロイド構造とは、シクロペンタノヒドロフェナントレン環構造またはその環の結合の一部が脂肪族環の範囲（芳香族環を形成しない範囲）で二重結合となっている環構造を意味する。

【0187】

さらに液晶性化合物を垂直に配向させる手段として、ポリビニルアルコールやポリイミドの高分子に有機酸を混合する方法を好適に用いることができる。混合する酸としてはカルボン酸やスルホン酸、アミノ酸が好適に用いられる。後述の空気界面配向剤の内、酸性を示すものを使用してもよい。その混合量は高分子に対して、0.1重量%から20重量%であることが好ましく、0.5重量%から10重量%であることがさらに好ましい。

【0188】

ディスコティック液晶性化合物の均一配向には垂直配向膜をラビング処理し、配向方向を制御する。ラビング処理はポリマー層の表面を紙や布で一定方向に数回擦ることにより実施する。一方、棒状液晶性化合物の配向にはラビング処理は行なわれないことが好ましい。いずれの配向膜においても、液晶化合物と透明支持体の密着性を改善する目的で、配向膜に重合性基を有することが好ましい。重合性基は、側鎖に重合性基を有する繰り返し単位を導入するか、あるいは、環状基の置換基として導入することができる。界面で液晶性化合物と化学結合を形成する配向膜を用いることがより好ましく、かかる配向膜としては特開平9-152509号公報に記載されている。配向膜の厚さは0.01～5μmであることが好ましく、0.05～1μmであることがさらに好ましい。なお、配向膜を用いて液晶性化合物を配向させてから、その配向状態のまま液晶性化合物を固定して位相差層を形成し、位相差層のみをポリマーフィルム（または透明支持体）上に転写してもよい。

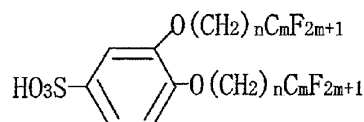
【0189】

[空気界面配向剤]

通常の液晶性化合物は空気界面側では傾斜して配向する性質を有するので、均一に垂直配向した状態を得るために、空気界面側においても液晶性化合物を垂直に配向制御することが必要である。この目的のために、空気界面側に偏在して、その排除体積効果や静電的な効果によって液晶性化合物を垂直に配向させる作用を及ぼす化合物を液晶塗布液に配合させる。液晶性化合物を垂直に配向させる作用は、ディスコティック液晶性化合物においてはそのダイレクターの傾斜角度、すなわちダイレクターと塗布液晶空気側表面とがなす角度を減少させる作用に相当する。ディスコティック液晶性分子のダイレクターの傾斜角度を減少させる化合物としては、次に示すような、空気界面側に偏在させるためにF原子を複数結合したものや、スルフォニル基やカルボキシル基を結合したものに、さらに液晶性分子に垂直に配向するような排除体積効果を与える剛直性の構造単位を結合した化合物が好ましく用いられる。

【0190】

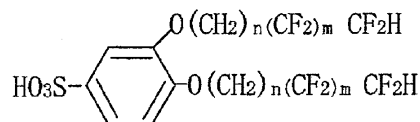
【化 3 4】



(n=1~8、m=3~16)

【0191】

【化 3 5】

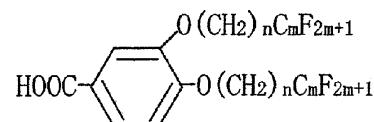


10

(n=1~8、m=3~16)

【0192】

【化 3 6】

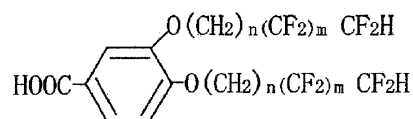


20

(n=1~8、m=3~16)

【0193】

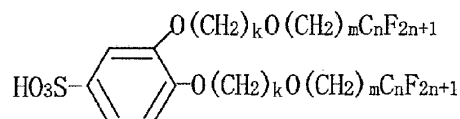
【化 3 7】



(n=1~8、m=3~16)

【0194】

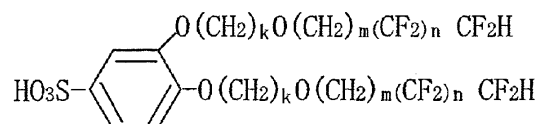
【化 3 8】



30

【0195】

【化 3 9】



40

(k=1~10、m=0~5、n=3~16)

【0196】

例示した化合物以外にも特開2002-20363号公報、特開2002-129162号公報に記載されている化合物を空気界面配向剤として用いることができる。また、特願2002-212100号明細書の段落番号0072~0075、特願2002-243600号明細書の段落番号0038~0040と0048~0049、特願2002-262239号明細書の段落番号0037~0039、特願2003-91752号明細書の段落番号0071~0078に記載される事項も本発明に適宜適用することができる。

【0197】

50

液晶塗布液への空気界面配向剤の使用量は、0.05重量%～5重量%であることが好ましい。また、フッ素飽和系空気界面配向剤を用いる場合は、1重量%以下であることが好ましい。

【0198】

光学補償膜全体の面内レターデーション (Re) は、20～200nmであることが好ましい。光学補償膜全体の厚み方向のレターデーション (Rth) は、50～500nmであることが好ましい。光学補償膜の面内レターデーション (Re) と厚み方向のレターデーション (Rth) はそれぞれ以下の式で定義される。但し、 d_{2a} は光学補償膜の厚み (μm) である。

$$Re = (n_x - n_y) \times d_{2a}$$

$$Rth = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d_{2a}$$

(式中、 d_{2a} (nm) は光学補償膜全体の厚さであり、 n_x および n_y (但し、 $n_y < n_x$) は面内の主平均屈折率であり、 n_z は厚み方向の主平均屈折率であり、 n_x 、 n_y および n_z はそれぞれ互いに直交する。)

【0199】

ディスコティック化合物以外の光学補償膜としては、延伸複屈折ポリマーフィルムからなる光学補償膜、および透明支持体上に低分子あるいは高分子液晶性化合物から形成された光学補償膜を有する光学補償膜があるが、本発明ではいずれも使用することができる。また、2層の光学補償膜の積層体とする場合をはじめ、積層構造の光学補償膜を用いることもできる。積層構造の光学補償膜については、厚さを考慮すると、高分子の延伸フィルムの積層体からなる光学補償膜よりも、塗布型の積層体からなる光学補償膜が好ましい。

【0200】

光学補償膜として用いられる高分子フィルムは、延伸された高分子フィルムであっても、また塗布型の高分子層と高分子フィルムとの併用でもよい。高分子フィルムの材料は、一般に合成ポリマー (例、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ノルボルネン樹脂、トリアセチルセルロース) が用いられる。これらの高分子フィルムは生産性向上や、温湿度変化時の形状安定性のため、製造時、フィルム長手方向に同一 (ロールトゥロール) で製造されることが好ましい。

【0201】

液晶性化合物には多様な配向形態があるため、液晶性化合物からなる光学補償膜は、単層でまたは複数層の積層体により、所望の光学的性質を発現する。即ち、光学補償膜は、支持体と該支持体上に形成された1以上の光学補償膜とからなる態様であってもよい。かかる態様の光学補償膜全体のレターデーションは、光学補償膜の光学異方性によって調整することができる。液晶性化合物にはその形状から、棒状液晶化合物とディスコティック液晶性化合物に分類できる。さらにそれぞれ低分子と高分子タイプがあり、いずれも使用することができる。本発明に用いる液晶性化合物からなる光学補償膜は、液晶性化合物として、棒状液晶化合物またはディスコティック液晶性化合物を用いることが好ましく、重合性基を有するディスコティック液晶性化合物を用いるのがより好ましい。

【0202】

本発明の液晶表示装置は、黒表示時に液晶材料が略平行に配向する態様であり、電圧無印加状態で液晶分子を基板面に対して平行配向させて、黒表示する。これらの態様において上述のセルロースアシレートフィルムを保護フィルムに用いることにより、色味の改善、視野角拡大、コントラストの良化に寄与する。この態様においては、液晶セルの上下の前記偏光板の保護フィルムのうち、液晶セルと偏光板との間に配置された保護フィルム (セル側の保護フィルム) に本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムを用いた偏光板を少なくとも片側一方に用いることが好ましい。

図4及び図6の模式断面図に示すIPS方式液晶表示装置では、本発明の保護フィルムを1枚使う場合は、該保護フィルムを光源側の偏光フィルムと液晶層の間に配置することが好ましい。また2枚用いる場合は、液晶層と偏光フィルムの間、上下に各1層ずつ配置するとよい。このとき液晶層の配向制御方向、例えばラビング方向は表示装置の上下方向

10

20

30

40

50

、 12時 - 6時方向であり、下側偏光フィルムと液晶層の間に配置された保護フィルムの遅相軸は、前記液晶層の配向方向と平行であることが好ましい。これらは黒表示時の漏れ光の低減や視角方向での着色の解消に有効である。

同様に図5及び図7に示すFFS方式液晶表示装置では、液晶層の配向制御方向はIPS方式とは異なり、表示装置の左右方向、3時 - 9時方向になっており、発明の保護フィルムを1枚使う場合は、上側の偏光フィルムと液晶層の間に配置することが好ましい。

さらに好ましくは、偏光板の保護フィルムと液晶セルの間に光学異方性層を配置し、配置された光学異方性層のレターデーションの値を、液晶層の $\Delta n \cdot d$ の値の2倍以下に設定するのが好ましい。IPS方式では、図8に示すように光学異方性層20を上側偏光フィルム1の保護フィルム18と液晶層5の間に配置し、本発明の保護フィルム19を1枚、光源側の偏光フィルム12と液晶層8の間に配置することが好ましい。上側偏光フィルムの保護フィルムのリターデーションは本発明の保護フィルムのリターデーションよりも特に Rth が20nm以上大きいことが黒表示時の漏れ光の低減や視角方向での着色の解消に有効である。一方FFS方式では、図9に示すように光学異方性層20を下側偏光フィルム12の保護フィルム19と液晶層8の間に配置し、本発明の保護フィルム19を1枚、上側の偏光フィルム1と液晶層5の間に配置することで、黒表示時の漏れ光の低減や視角方向での着色の解消を図ることができるため好ましい。

【0203】

IPS型液晶表示装置は液晶の配向状態を変化させる電界が、基板面に平行に印加されることで広視野角が得られる。このための電極はくし歯電極と呼ばれ、線状の電極が配置される。さらにより広視野角を得るために、くし歯電極がジグザグの形状をした場合が多い。ただしこの時、電極の屈曲部で液晶層の配向が乱れ、表示装置のコントラストが低下する場合がある。

そこでセルロースアシレートフィルムの遅相軸を液晶層の平均配向制御方向と 10° 以内で交差させることで、この配向乱れによる液晶層の位相差ムラを補償し、表示の均一性を向上させる。さらにラビング処理による液晶分子の配向乱れによる黒表示時の輝度ムラも、遅相軸を交差させることでリターデーションムラを自己補償して、輝度ムラを軽減できる。

これら液晶分子の配向乱れの平均の方向は元々の配向制御方向から概略 $5 \sim 15^\circ$ 程度ずれている。保護フィルムの遅相軸をその平均配向軸に交差させて、リターデーションを補償することで表示ムラが軽減できる。また従来の保護フィルムを交差させた場合は、保護フィルムの Re 値が大きすぎるため、ムラは軽減できるが黒輝度絶対値が上昇し、コントラスト低下が発生してしまう。

さらに前記光学異方性層の遅相軸や配向制御方向、平均の配向方向を、液晶層の平均配向制御方向と 10° 以内で交差させることで同様にムラを低減することができる。

また、IPS型をより高速応答化させるために、従来のくし歯電極に変わり、絶縁層を介して電極を2層構造として、例えば平面電極と絶縁膜を介して配置した線状電極が提案されている。この場合は視野角が従来のIPS型よりも狭くなること、また電極端で高電界が印加されるため液晶配向乱れが大きいことからセルロースアシレートフィルムの遅相軸を液晶層の平均配向制御方向と 10° 以内で交差させることによるムラ低減の効果はより大きくなる。

【実施例】

【0204】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

【0205】

<IPSモード液晶セルの作製>

一枚のガラス基板上に、隣接する電極間の距離が $20 \mu m$ となるように電極を配設し、その上にポリイミド膜を配向膜として設け、ラビング処理を行なった。別に用意した一枚

のガラス基板の一方の表面にポリイミド膜を設け、ラビング処理を行なって配向膜とした。二枚のガラス基板を、配向膜同士を対向させて、基板の間隔（ギャップ； d ）を $3.9\ \mu\text{m}$ とし、二枚のガラス基板のラビング方向が平行となるようにして重ねて貼り合わせ、次いで屈折率異方性（ Δn ）が 0.0769 および誘電率異方性（ $\Delta \epsilon$ ）が正の 4.5 であるネマティック液晶組成物を封入した。液晶層の $d \cdot \Delta n$ の値は $300\ \text{nm}$ であった。

【0206】

<低レターデーション保護フィルムの作製 R1>

（セルロースアセテート溶液の調製）

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

10

【0207】

セルロースアセテート溶液D組成

酢化度 2.86 のセルロースアセテート	100.0質量部
メチレンクロライド（第1溶媒）	402.0質量部
メタノール（第2溶媒）	60.0質量部

【0208】

（マット剤溶液の調製）

平均粒子サイズ $16\ \text{nm}$ のシリカ粒子（AEROSIL R972、日本アエロジル（株）製）を20質量部、メタノール80質量部を30分間よく攪拌混合してシリカ粒子分散液とした。この分散液を下記の組成物とともに分散機に投入し、さらに30分以上攪拌して各成分を溶解し、マット剤溶液を調製した。

20

【0209】

マット剤溶液組成

平均粒子サイズ $16\ \text{nm}$ のシリカ粒子分散液	10.0質量部
メチレンクロライド（第1溶媒）	76.3質量部
メタノール（第2溶媒）	3.4質量部
セルロースアセテート溶液D	10.3質量部

【0210】

（添加剤溶液の調製）

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。光学異方性を低下させる化合物（光学異方性低下剤）および波長分散調整剤については下記表1に示すものを用いた。

30

【0211】

添加剤溶液組成

光学異方性を低下させる化合物	49.3質量部
波長分散調整剤	7.6質量部
メチレンクロライド（第1溶媒）	58.4質量部
メタノール（第2溶媒）	8.7質量部
セルロースアセテート溶液D	12.8質量部

【0212】

40

（セルロースアセテートフィルム 試料115の作製）

上記セルロースアセテート溶液Dを94.6質量部、マット剤溶液を1.3質量部、添加剤溶液4.1質量部を、それぞれを濾過後に混合し、バンド流延機を用いて流延した。上記組成で光学異方性を低下させる化合物および波長分散調整剤のセルロースアセテートに対する質量比はそれぞれ12%、1.8%であった。残留溶剂量30%でフィルムをバンドから剥離し、140℃で40分間乾燥させセルロースアセテートフィルムを製造した。得られたセルロースアセテートフィルムの残留溶剂量は0.2%であり、膜厚は $40\ \mu\text{m}$ であった。

【0213】

（セルロースアセテートフィルム 試料008～011、116～128の作製）

50

添加剤溶液中の光学異方性を低下させる化合物および波長分散調整剤の種類および量を表 1 の内容に変更した以外は同様にしてセルロースアセレートフィルム試料 0 0 8 ~ 0 1 1、1 1 6 ~ 1 2 8 を作製した。表 1 には試料 1 1 5 作製の溶液組成も記入した。これら試料の相対湿度 1 0 % と相対湿度 8 0 % での膜厚方向のレターデーションの差 $\Delta R t h$ ($= R t h_{(10\%RH)} - R t h_{(80\%RH)}$) を測定したところ、光学異方性を低下させる化合物を添加していない比較試料 0 0 8、0 0 9 および光学異方性を低下させる化合物の代わりに可塑剤ビフェニルジフェニルホスフェート (BDP) を添加した比較試料 0 1 0、0 1 1 においては $\Delta R t h$ が 3 0 nm 以下にならず光学異方性の湿度依存性が大きかった。一方、本発明の光学異方性を低下させる化合物を含む試料 1 1 5 ~ 1 2 8 においては $\Delta R t h$ が 0 ~ 3 0 nm の範囲にあり、湿度依存性が低下していることが確認された。またこれら試料の 2 5 %、8 0 % RH における平衡含水率を測定したところ、比較試料 0 0 8 以外においてはいずれも 4 % 以下であり本発明の光学異方性を低下させる化合物や波長分散調整剤の添加によりセルロースアシレートフィルムが疎水化されていることが確認できた。さらにこれら試料の 6 0 %、9 5 % RH、2 4 hr の透湿度 ($8 0 \mu m$ 換算) を測定したところ、比較試料 0 0 8 以外においてはいずれも $4 0 0 g / m^2 \cdot 2 4 h r \sim 2 0 0 0 g / m^2 \cdot 2 4 h r$ であり、また比較試料 0 0 9、0 1 0 と比較して光学異方性を低下させる化合物や波長分散調整剤を添加した試料 1 1 5 ~ 1 2 8 はいずれも透湿度が良化していることが確認できた。また、比較試料 0 1 1 以外の試料ではいずれもフィルムの白濁はなく、十分に透明なフィルムが作成できたが、比較試料 0 1 1 は添加化合物の総量がセルロースアシレートに対して 4 9 % と高く、5 ~ 4 5 % の範囲を超えており、この場合はフィルムが白濁して化合物が析出し (泣き出し)、透明性を持ったセルロースアシレートフィルムとしては評価できなかった。

また、試料 1 2 6 と 1 2 7 においては、8 0 %、9 0 % RH の条件に 4 8 時間放置した際の質量変化を測定したところ、試料 1 2 6 は - 0 . 1 2 %、試料 1 2 7 は - 0 . 0 2 % であった。波長分散調整剤としてベンゾトリアゾール系化合物である UV - 2 1、UV - 2 2、UV - 2 3 を用いたが、分子量が 3 2 0 以下である UV - 2 3 (分子量 3 1 5 . 5) を含まない試料 1 2 7 の方が試料 1 2 6 よりも保留性の点で有利であることが確認できた。また得られたフィルムの光学特性値を表 2 に示す。

【 0 2 1 4 】

【表 1】

試料 番号	光学異方性低下化合物		波長分散調整剤		添加化合物の総量 (%対セルロースシート)	ΔR_{th} (R_{th} 10%RH- R_{th} 60%RH)	含水率 (80%RH)	透湿度 (80 μ m換算)	マツト剤の二次 平均粒子径 (μ m)	フィルム 白濁 (泣き出し)	備考
	化合物	添加量	化合物	添加量							
008	なし	—	なし	—	0.0	50.2	4.3	2243	1.73	なし	比較例
009	なし	—	UV-3 UV-7	3.8質量部 3.8質量部	1.8	48.2	3.3	1411	1.12	なし	比較例
010	BDP	49.3質量部	UV-3 UV-7	3.8質量部 3.8質量部	13.6	36.2	2.8	1321	0.96	なし	比較例
011	BDP	197質量部	UV-3 UV-7	3.8質量部 3.8質量部	49.0	22.5	1.9	1152	測定不能	白濁	比較例
115	A-19	49.3質量部	UV-102	7.6質量部	13.6	24.9	3.3	1063	0.84	なし	本発明
116	A-19	49.3質量部	UV-102	15.2質量部	15.4	23.7	3.2	958	0.82	なし	本発明
117	A-35	49.3質量部	UV-21 UV-22	3.8質量部 3.8質量部	13.6	23.1	3.1	1082	0.83	なし	本発明
118	B-30	49.3質量部	UV-3 UV-7	3.8質量部 3.8質量部	13.6	22.5	2.9	1006	0.83	なし	本発明
119	PL-19	49.3質量部	UV-209	7.6質量部	13.6	25.3	3.4	1326	0.84	なし	本発明
120	D-21	82.2質量部	UV-3 UV-7	3.8質量部 3.8質量部	21.8	20.7	2.3	1134	0.82	なし	本発明
121	E-2	82.2質量部	UV-209	7.6質量部	21.8	20.5	2.2	1026	0.82	なし	本発明
122	I-1	82.2質量部	UV-21 UV-22	3.8質量部 3.8質量部	21.8	22.0	2.2	1165	0.84	なし	本発明
123	J-1	82.2質量部	UV-21 UV-22	3.8質量部 3.8質量部	21.8	21.5	2.4	1058	0.83	なし	本発明
124	K-1	82.2質量部	UV-21 UV-22	3.8質量部 3.8質量部	21.8	22.4	2.1	995	0.83	なし	本発明
125	L-5	82.2質量部	UV-21 UV-22	3.8質量部 3.8質量部	21.8	23.6	2.2	982	0.83	なし	本発明
126	K-4 K-5	41.1質量部 41.1質量部	UV-21 UV-22 UV-23	4.2質量部 4.2質量部 2.1質量部	22.5	19.3	2.0	863	0.80	なし	本発明
127	K-4 K-5	41.1質量部 41.1質量部	UV-21 UV-22	4.2質量部 4.2質量部	22.0	20.6	2.0	907	0.82	なし	本発明
128	I-1 J-1	20.1質量部 49.3質量部	UV-21 UV-22	14.8質量部 6.3質量部	22.0	24.2	2.1	1090	0.83	なし	本発明

【 0 2 1 5 】

10

20

【表 2】

試料名		膜厚 μm	Re(630)/nm	Rth(630)/nm	Re(400)-Re(700) /nm	Rth(400)-Rth(700) /nm	IPSパネルクロ表示時の光漏れ (%)	遅相軸を5° 交差させた時の IPSパネルクロ表示時の光漏れ (%)
比較試料	008	40	3.4	27.5	13.0	40.0	0.51	0.61
比較試料	009	40	2.4	28.2	7.6	22.0	0.45	0.54
比較試料	010	40	3.1	30.2	11.0	21.2	0.52	0.62
本発明	115	40	0.3	3.2	1.2	7.5	0.02	0.019
本発明	116	40	0.5	0.2	1.0	2.8	0.01	0.0095
本発明	117	40	1.2	-10.2	3.2	12.3	0.11	0.1045
本発明	118	40	0.3	2.4	2.4	12.8	0.05	0.0475
本発明	119	40	1.1	12.4	2.2	12.3	0.12	0.114
本発明	120	40	0.2	-4.3	1.8	12.5	0.07	0.0665
本発明	121	40	0.8	4.2	2.1	10.9	0.07	0.0665
本発明	122	40	1.3	5.3	2.0	11.3	0.08	0.076
本発明	123	40	1.7	6.2	1.8	12.7	0.09	0.0855
本発明	124	40	0.8	3.2	0.7	9.7	0.06	0.057
本発明	125	40	1.1	4.1	1.4	8.5	0.06	0.057
本発明	126	40	0.6	2.8	0.8	5.2	0.04	0.038
本発明	127	40	0.2	0.4	0.7	6.4	0.02	0.019

【0216】

< 光学異方性フィルムフィルムの作製 R 1 >

ポリカーボネートフィルムを延伸することにより、厚さ60 μm 、面内位相差Reが210nm、Nz=0.48の光学異方性フィルムを得た。

【0217】

< 保護フィルム H 2 >

市販のセルロースアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）を保護フィルムH2とした。該フィルムのRe(630)は1、Rth(630)は38、|Re(400)-Re(700)|は0.8、|Rth(400)-Rth(700)|は2.0であった。

< 偏光フィルム >

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させた偏光フィルムを製作し、採用した。

【0218】

[実施例 1]

（偏光板）

上側偏光板は、アクリル系接着剤を用いて偏光フィルムの両側に保護フィルムH2の遅相軸と偏光フィルムの吸収軸が平行状態となるように接着した。

さらに下側偏光板はアクリル系接着剤を用いて偏光フィルムの光源側に保護フィルムH2を、液晶セル側に保護フィルムH1-116（Re=0.5nm、Rth=0.2nm）を積層した。保護フィルムH2と偏光フィルム吸収軸を交差角 $\pm 2^\circ$ 以内に、保護フィルムH1と偏光フィルム吸収軸を交差角 $90 \pm 5^\circ$ で積層した。

【 0 2 1 9 】

(液晶表示装置)

光学異方性フィルム R 1 を、 I P S モード液晶セルの視認側面になるように粘着剤で積層した。一方、液晶セルの反対側の面には偏光板を粘着剤で積層して液晶表示装置を作製した。視認側の偏光板は電圧無印加時に液晶セル内の液晶組成物の異常光屈折率方向と偏光板の吸収軸が直交するように積層した。また偏光板の吸収軸と光学異方性フィルム R 1 の吸収軸は直交するように配置した。

【 0 2 2 0 】

(評価)

この液晶表示装置において、直交する偏光板の光軸に対する方位方向 4 5 ° において法線方向からの傾き 7 0 ° 方向のコントラスト比を測定したところ、コントラスト比は 3 5 であった。また、この液晶表示装置の黒表示の面内ムラを目視に確認したところ、線状等の保護フィルムのレターデーションのばらつきによるムラは殆ど観測されなかった。また、偏光性能の劣化も殆ど観測されなかった。

表 2 の光学特性において、 I P S パネルの黒表示の斜め 4 5 ° 方向での漏れ光と、遅相軸を 5 ° 交差させた時の黒表示の斜め 4 5 ° 方向での漏れ光の値を示す。従来仕様の比較例では 0 . 6 1 % であった漏れ光が H 1 - 1 1 6 の保護フィルムを使った場合には 0 . 0 1 % に改善された。これは保護フィルムの R e と R t h 値が小さいためである。さらに遅相軸を 5 ° 交差させることで 0 . 0 0 9 5 % に改善された。これは液晶パネルの配向むらによる光漏れを補償したためである。

【 0 2 2 1 】

[実施例 2]

(偏光板)

上側偏光板は、アクリル系接着剤を用いて偏光フィルムの両側に保護フィルム H 2 を該保護フィルム H 2 の遅相軸と偏光フィルムの吸収軸が平行状態となるように接着した。

さらに下側偏光板はアクリル系接着剤を用いて偏光フィルムの両側に保護フィルム H 1 - 1 1 6 (R e = 0 . 5 n m , R t h = 0 . 2 n m) を積層した。保護フィルム H 1 - 1 1 6 と偏光フィルム吸収軸を交差角 9 0 ± 5 ° で積層した。

【 0 2 2 2 】

(液晶表示装置)

異方性フィルム R 1 を、 I P S モード液晶セルの視認側面になるように粘着剤で積層した。一方、液晶セルの反対側の面には偏光板を粘着剤で積層して液晶表示装置を作製した。視認側の偏光板は電圧無印加時に液晶セル内の液晶組成物の異常光屈折率方向と偏光板の吸収軸が直交するように積層した。また偏光板の吸収軸と光学フィルムの吸収軸は直交するように配置した。

【 0 2 2 3 】

(評価)

斜め方向の視野角は実施例 1 と同じ特性が得られた。さらにこの液晶表示装置を 6 0 、 9 5 % R H の条件下に 2 0 0 時間投入した後、黒表示の面内ムラを目視に確認したところ、保護フィルムや液晶パネルが原因と推定されるムラがほとんど観測されなかった。また、偏光性能の劣化も殆ど観測されなかった。

【 0 2 2 4 】

[実施例 3]

(偏光板)

実施例 1 の上側偏光板の液晶セル側の保護フィルムを、保護フィルム H 1 - 1 1 6 とし、それ以外は同じ構成にした。

【 0 2 2 5 】

(評価)

斜め方向の視野角は実施例 1 と同じ特性が得られた。さらにこの液晶表示装置を 6 0 、 9 5 % R H の条件下に 2 0 0 時間投入した後、液晶表示装置、特に液晶パネル (偏光板

とガラス基板)の反りが従来より10%低減された。

【0226】

[実施例4]

(偏光板)

実施例2の上側偏光板の光源側の保護フィルムを、保護フィルムH1-116とし、それ以外は同じ構成にした。

【0227】

(評価)

斜め方向の視野角は実施例1と同じ特性が得られた。さらにこの液晶表示装置を60、95%RHの条件下に200時間投入した後、液晶表示装置、特に液晶パネル(偏光板とガラス基板)の反りが従来より12%低減された。

【0228】

[比較例]

実施例1で下側偏光板上側偏光板と同じにし、その他の構成は同じにした。

【0229】

この液晶表示装置において、直交する偏光板の光軸に対する方位方向45度において法線方向からの傾き70°方向のコントラスト比を測定したところ、コントラスト比=9であった。また液晶表示装置を60、95%RHの条件下に200時間投入した後、黒表示の面内ムラを目視に確認したところ、表示装置の4すみから光漏れが観察され、表示の均一性が低下した。

また液晶パネル起因と推定される線状やまだら状の光漏れが観察され、表示の均一性は実施例1、2よりも低下した。

【産業上の利用可能性】

【0230】

波長400~800nmの可視領域でReやRthを小さく、かつ波長によるReやRthの変化が小さいセルロスアシレートフィルムを保護フィルムに用いることによって、波長依存性の小さい、すなわち表示色味や耐久性の改善された表示装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0231】

【図1】本発明の液晶表示装置の一例を示す概略図である。

【図2】本発明の液晶表示装置の一例を示す概略断面図である。

【図3】本発明の液晶表示装置の一例を示す概略断面図である。

【図4】本発明の液晶表示装置の一例を示す概略断面図である。

【図5】本発明の液晶表示装置の一例を示す概略断面図である。

【図6】本発明の液晶表示装置の一例を示す概略断面図である。

【図7】本発明の液晶表示装置の一例を示す概略断面図である。

【図8】本発明の液晶表示装置の一例を示す概略断面図である。

【図9】本発明の液晶表示装置の一例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

【0232】

- 1 上側偏光板偏光フィルム
- 2 上側偏光板偏光フィルム吸収軸
- 3 上側偏光板液晶セル側保護フィルム
- 4 上側偏光板液晶セル側保護フィルム遅相軸
- 5 液晶セル上側基板
- 6 上側基板液晶配向用ラビング方向
- 7 液晶分子(液晶層)
- 8 下側基板液晶配向用ラビング方向
- 9 液晶セル下側基板
- 10 下側偏光板液晶セル側保護フィルム

10

20

30

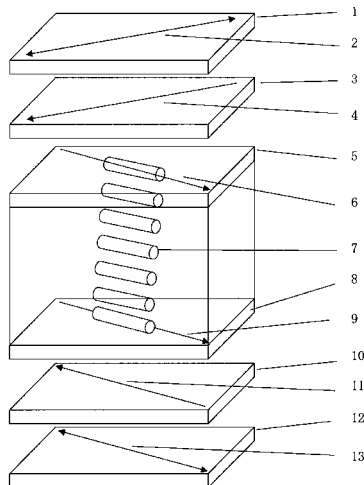
40

50

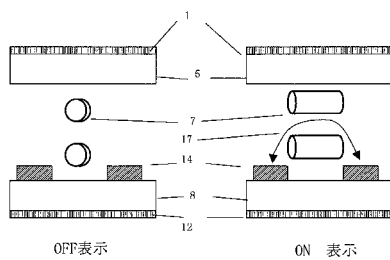
- 1 1 下側偏光板液晶セル側保護フィルム遅相軸
- 1 2 下側偏光板偏光フィルム
- 1 3 下側偏光板偏光フィルムの吸収軸
- 1 4 線状電極
- 1 5 絶縁層
- 1 6 電極
- 1 7 電界方向
- 1 8 保護フィルム I
- 1 9 保護フィルム I I
- 2 0 光学異方性層

10

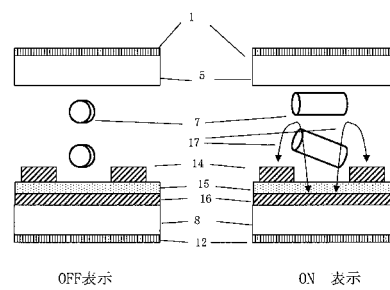
【図 1】



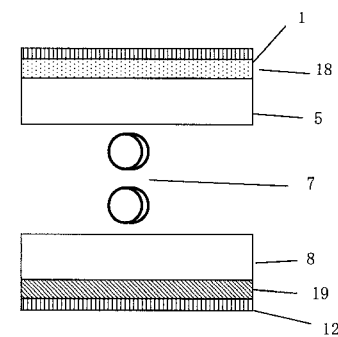
【図 2】



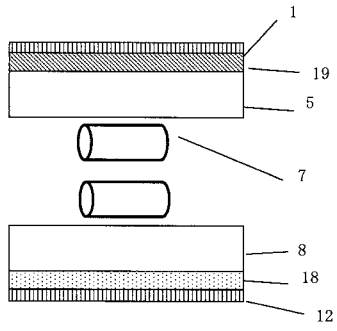
【図 3】



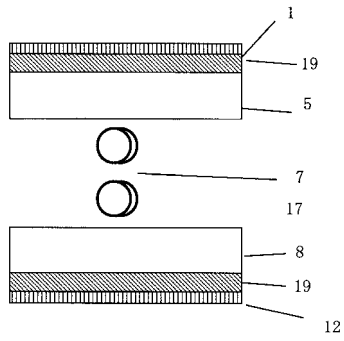
【図 4】



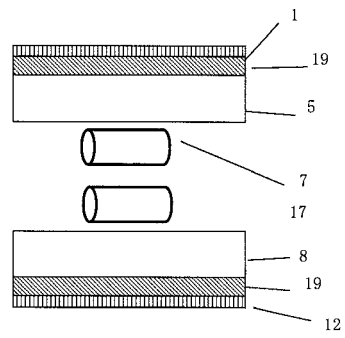
【図 5】



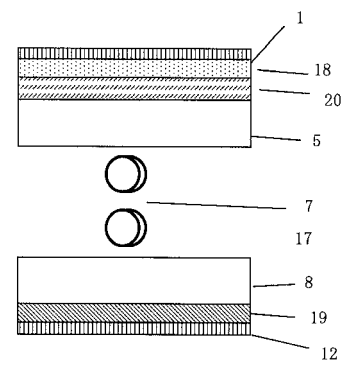
【図 6】



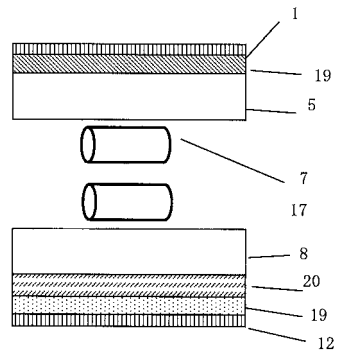
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 2 F 1 / 1 3 3 5
G 0 2 F 1 / 1 3 3 6 3

专利名称(译)	液晶表示装置		
公开(公告)号	JP4142691B2	公开(公告)日	2008-09-03
申请号	JP2006011443	申请日	2006-01-19
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	平方純一		
发明人	平方 純一		
IPC分类号	G02F1/1335 G02F1/13363 G02B5/30		
FI分类号	G02F1/1335.510 G02F1/13363 G02B5/30		
F-TERM分类号	2H049/BA02 2H049/BA06 2H049/BA42 2H049/BB03 2H049/BB33 2H049/BC04 2H049/BC22 2H091/FA11X 2H091/FA11Z 2H091/FB02 2H091/FD10 2H091/FD14 2H091/KA02 2H091/LA11 2H091/LA12 2H091/LA30 2H149/AA07 2H149/AB02 2H149/AB05 2H149/AB12 2H149/AB13 2H149/AB23 2H149/BA02 2H149/CA02 2H149/DA02 2H149/DA12 2H149/EA02 2H149/EA12 2H149/EA19 2H149/FA02X 2H149/FA03W 2H149/FA13Y 2H149/FA33Y 2H149/FA51X 2H149/FA54X 2H149/FA57X 2H149/FA66 2H149/FD05 2H149/FD06 2H149/FD25 2H149/FD47 2H191/FA22 2H191/FA22X 2H191/FA22Z 2H191/FA30 2H191/FA30X 2H191/FA30Z 2H191/FA31 2H191/FA31Y 2H191/FA31Z 2H191/FA82 2H191/FA82Z 2H191/FA84 2H191/FA84Z 2H191/FA85 2H191/FA85Z 2H191/FA94 2H191/FA94X 2H191/FA94Z 2H191/FA98 2H191/FA98X 2H191/FA98Z 2H191/FB02 2H191/FB05 2H191/FB22 2H191/FC01 2H191/FC42 2H191/FD09 2H191/FD12 2H191/GA08 2H191/GA22 2H191/HA06 2H191/HA08 2H191/HA09 2H191/HA11 2H191/HA13 2H191/HA14 2H191/HA15 2H191/KA02 2H191/KA10 2H191/LA22 2H191/LA24 2H191/NA44 2H191/PA79 2H191/PA84 2H191/PA86 2H191/PA87 2H291/FA22X 2H291/FA22Z 2H291/FA30X 2H291/FA30Z 2H291/FA31Y 2H291/FA31Z 2H291/FA82Z 2H291/FA84Z 2H291/FA85Z 2H291/FA94X 2H291/FA94Z 2H291/FA98X 2H291/FA98Z 2H291/FB02 2H291/FB05 2H291/FB22 2H291/FC01 2H291/FC42 2H291/FD09 2H291/FD12 2H291/GA08 2H291/GA22 2H291/HA06 2H291/HA08 2H291/HA09 2H291/HA11 2H291/HA13 2H291/HA14 2H291/HA15 2H291/KA02 2H291/KA10 2H291/LA22 2H291/LA24 2H291/NA44 2H291/PA79 2H291/PA84 2H291/PA86 2H291/PA87		
优先权	2005013254 2005-01-20 JP		
其他公开文献	JP2006227606A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(经修改) 要解决的问题 : 改善IPS模式液晶显示装置的视角。 偏振片具有偏振膜和设置在偏振膜的至少一个表面上的保护膜 , 其中保护膜的慢轴是偏振膜的吸收轴或液晶层的平均值并且保护膜是满足下式 (I) 和 (II) 的酰化纤维素膜。 (630) $|\leq 25 (II)|$
 $Re (400) > -Re (700)$ $|\leq 10$ 点域1

