

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-178145

(P2006-178145A)

(43) 公開日 平成18年7月6日(2006.7.6)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>GO2F</b> 1/13363 (2006.01)	GO2F 1/13363	2H049
<b>CO8J</b> 5/18 (2006.01)	CO8J 5/18 CEP	2H091
<b>CO8K</b> 5/20 (2006.01)	CO8K 5/20	4F071
<b>CO8K</b> 5/435 (2006.01)	CO8K 5/435	4J002
<b>CO8L</b> 1/10 (2006.01)	CO8L 1/10	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 56 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-370690 (P2004-370690)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成16年12月22日 (2004.12.22)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(72) 発明者	竹内 和彦 神奈川県南足柄市中沼210番 富士写真 フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	2H049 BA02 BB33 BC22 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 正面からの表示コントラストが高く、視野角特性の制限された液晶表示装置を提供すること。

【解決手段】 ツイステッドネマチック配向モードの液晶セルおよび該液晶セルの両側に配置された一対の偏光板からなる液晶表示装置であって、少なくとも一方の偏光板が、偏光膜と、該偏光膜より液晶セル側に配置された下記式(Ⅰ)および(Ⅱ)の条件をみたすセルロスアシレートフィルムとを有することを特徴とする液晶表示装置。(Ⅰ)  $0 < R_e(630) < 10$  かつ  $|R_{th}(630)| < 25$ 、(Ⅱ)  $|R_e(400) - R_e(700)| < 10$  かつ  $|R_{th}(400) - R_{th}(700)| < 35$  [式中、 $R_e( )$ は波長  $\lambda$  nmにおける正面レターション値(単位: nm)、 $R_{th}( )$ は波長  $\lambda$  nmにおける膜厚方向のレターション値(単位: nm)である。]

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ツイステッドネマチック配向モードの液晶セルおよび該液晶セルの両側に配置された一対の偏光板を有する液晶表示装置であって、少なくとも一方の偏光板が、偏光膜と、該偏光膜より液晶セル側に配置された下記式 (I) および (II) の条件をみたすセルロースアシレートフィルムとを有することを特徴とする液晶表示装置。

$$(I) \quad 0 \leq Re(630) \leq 10 \text{ かつ } |Rth(630)| \leq 25$$

$$(II) \quad |Re(400) - Re(700)| \leq 10 \text{ かつ } |Rth(400) - Rth(700)| \leq 35$$

[式中、Re( ) は波長 nm における正面レターデーション値 (単位: nm)、Rth( ) は波長 nm における膜厚方向のレターデーション値 (単位: nm) である。]

10

## 【請求項 2】

前記セルロースアシレートフィルムが、膜厚方向のレターデーション値 Rth を低下させる化合物を、下記式 (III) および (IV) をみたす範囲で少なくとも一種含有することを特徴とする請求項 1 に記載の液晶表示装置。

$$(III) \quad (Rth(A) - Rth(0)) / A \leq 1.0$$

$$(IV) \quad 0.01 \leq A \leq 30$$

[式中、Rth(A) は Rth を低下させる化合物を A% 含有したフィルムの Rth (nm)、Rth(0) は Rth を低下させる化合物を含有しないフィルムの Rth (nm)、A は前記セルロースアシレートの質量を 100 としたときの化合物の質量 (%) である。]

20

## 【請求項 3】

前記セルロースアシレートフィルムが、アシル置換度 2.85 ~ 3.00 のセルロースアシレートに、Re( ) および Rth( ) を低下させる化合物の少なくとも 1 種を、前記セルロースアシレートに対して 0.01 ~ 30 質量% の割合で添加して得られたものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の液晶表示装置。

## 【請求項 4】

前記セルロースアシレートフィルムが、Re( ) および Rth( ) を低下させ、かつオクタノール - 水分配係数 (Log P 値) が、0 ~ 7 である化合物の少なくとも 1 種を、前記セルロースアシレートに対して 0.01 ~ 30 質量% の割合で添加して得られたものであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の液晶表示装置。

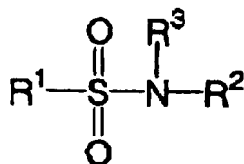
30

## 【請求項 5】

前記 Re( ) および Rth( ) を低下させ、かつオクタノール - 水分配係数 (Log P 値) が 0 ~ 7 である化合物が、下記一般式 (13)、(18) または (19) のいずれかで表される化合物であることを特徴とする請求項 4 に記載の液晶表示装置。

## 【化 1】

## 一般式 (13)

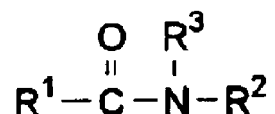


40

[一般式 (13) において、R<sup>1</sup> はアルキル基またはアリール基を表し、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> 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。ただし R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> の炭素原子数の総和は 10 以上である。]

【化 2】

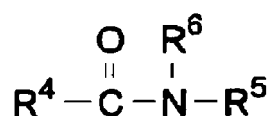
## 一般式 (18)



[ 一般式 (18) において、 $\text{R}^1$  はアルキル基またはアリール基を表し、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  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。 ] 10

【化 3】

## 一般式 (19)



20

[ 一般式 (19) において、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  はそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基を表す。 ]

【請求項 6】

前記セルロースアシレートフィルムが、 $| \text{Re}(400) - \text{Re}(700) |$  および  $| \text{Rth}(400) - \text{Rth}(700) |$  を低下させる化合物の少なくとも 1 種を、前記セルロースアシレートに対して 0.01 ~ 30 質量% の割合で含むことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 7】

前記セルロースアシレートフィルムの膜厚が 10 ~ 120  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の液晶表示装置。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は正面からの表示コントラストは高く、視野角特性が制限されたツイステッドネマチック配向モードの液晶表示装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置は、偏光板と液晶セルから構成されている。

現在主流である TN モードの TFT 液晶表示装置においては、光学補償フィルムを偏光板と液晶セルの間に挿入し、表示品位の高い液晶表示装置を実現している (例えば特許文献 1 参照)。 40

【0003】

液晶表示装置は通常、ある程度の視野角の制限はあるものの、視野角内にある全ての表示が視認できる。つまり一度に複数の人がひとつの液晶表示装置の表示を同時に見ることができる。

【0004】

これは使用者が見る位置を多少変えても常に正しく表示を視認できるという点では好都合であるが、一方では自分が見ている表示中の内容を他人にも見られてしまうというセキュリティやプライバシーの問題もある。

【0005】

50

【特許文献1】特開2002-196146号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、正面からの表示コントラストが高く、視野角特性の制限された液晶表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者の検討の結果、本発明の目的は、特定のセルロースアシレートフィルムを用いて作製した偏光板を備えた液晶表示装置により達成されることが見いだされた。

10

【0008】

本発明は、以下のとおりである。

1) ツイステッドネマチック配向モードの液晶セルおよび該液晶セルの両側に配置された一対の偏光板を有する液晶表示装置であって、少なくとも一方の偏光板が、偏光膜と、該偏光膜より液晶セル側に配置された下記式(I)および(II)の条件をみたすセルロースアシレートフィルムとを有することを特徴とする液晶表示装置。

(I)  $0 < \text{Re}(630) < 10$ かつ $|\text{Rth}(630)| < 2.5$

(II)  $|\text{Re}(400) - \text{Re}(700)| < 10$ かつ $|\text{Rth}(400) - \text{Rth}(700)| < 3.5$

[式中、 $\text{Re}(\quad)$ は波長 $\quad$ nmにおける正面レターデーション値(単位: nm)、 $\text{Rth}(\quad)$ は波長 $\quad$ nmにおける膜厚方向のレターデーション値(単位: nm)である。]

20

2) 前記セルロースアシレートフィルムが、フィルム膜厚方向のレターデーション値 $\text{Rth}$ を低下させる化合物を、下記式(III)および(IV)をみたす範囲で少なくとも一種含有することを特徴とする上記1)に記載の液晶表示装置。

(III)  $(\text{Rth}(A) - \text{Rth}(0)) / A < 1.0$

(IV)  $0.01 < A < 30$

[式中、 $\text{Rth}(A)$ は $\text{Rth}$ を低下させる化合物をA%含有したフィルムの $\text{Rth}$ (nm)、 $\text{Rth}(0)$ は $\text{Rth}$ を低下させる化合物を含有しないフィルムの $\text{Rth}$ (nm)、Aは前記セルロースアシレートの質量を100としたときの化合物の質量(%)である。]

3) 前記セルロースアシレートフィルムが、アシル置換度2.85~3.00のセルロースアシレートに、 $\text{Re}(\quad)$ および $\text{Rth}(\quad)$ を低下させる化合物の少なくとも1種を、前記セルロースアシレートに対して0.01~30質量%の割合で添加して得られたものであることを特徴とする上記1)または2)に記載の液晶表示装置。

30

4) 前記セルロースアシレートフィルムが、 $\text{Re}(\quad)$ および $\text{Rth}(\quad)$ を低下させ、かつオクタノール-水分配係数(Log P値)が、0~7である化合物の少なくとも1種を、前記セルロースアシレートに対して0.01~30質量%の割合で添加して得られたものであることを特徴とする上記1)~3)のいずれかに記載の液晶表示装置。

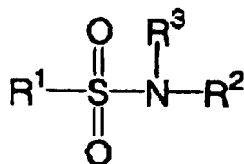
5) 前記 $\text{Re}(\quad)$ および $\text{Rth}(\quad)$ を低下させ、かつオクタノール-水分配係数(Log P値)が0~7である化合物が、下記一般式(13)、(18)または(19)のいずれかで表される化合物であることを特徴とする上記4)に記載の液晶表示装置。

40

【0009】

【化1】

一般式(13)



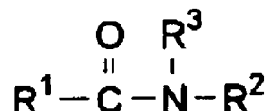
【 0 0 1 0 】

[ 一般式 ( 1 3 ) において、 $R^1$ はアルキル基またはアリアル基を表し、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基またはアリアル基を表す。ただし $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ の炭素原子数のは10以上である。]

【 0 0 1 1 】

【 化 2 】

## 一般式 ( 1 8 )



10

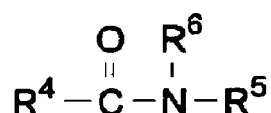
【 0 0 1 2 】

[ 一般式 ( 1 8 ) において、 $R^1$ はアルキル基またはアリアル基を表し、 $R^2$ および $R^3$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリアル基を表す。]

【 0 0 1 3 】

【 化 3 】

## 一般式 ( 1 9 )



20

【 0 0 1 4 】

[ 一般式 ( 1 9 ) において、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ はそれぞれ独立にアルキル基またはアリアル基を表す。]

30

6) 前記セルロースアシレートフィルムが、| R e ( 4 0 0 ) - R e ( 7 0 0 ) | および | R t h ( 4 0 0 ) - R t h ( 7 0 0 ) | を低下させる化合物の少なくとも1種を、前記セルロースアシレートに対して0.01~30質量%の割合で含むことを特徴とする上記1)~5)のいずれかに記載の液晶表示装置。

7) 前記セルロースアシレートフィルムの膜厚が10~120 $\mu$ mであることを特徴とする上記1)~6)のいずれかに記載の液晶表示装置。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明では、光学的異方性が小さく、R e、R t hの波長分散が小さいセルロースアシレートフィルムを用いて偏光板を作製しているため、正面の表示コントラストが高く、視野角特性が制限された液晶表示装置を提供することが可能になった。

40

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 6 】

[ セルロースアシレート原料綿 ]

本発明に用いられる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)などがあり、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は、例えばプラスチック材料講座(17)繊維素系樹脂(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)に記載されているが、本発明は、該記載に制限されるものではない。

50

## 【0017】

## [セルロースアシレート置換度]

次に上述のセルロースを原料に製造される本発明のセルロースアシレートについて記載する。本発明のセルロースアシレートは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が2のアセチル基から炭素原子数が22のものまでいずれも用いることができる。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に置換する酢酸及び/又は炭素原子数3~22の脂肪酸の結合度を測定し、計算によって置換度を得ることができる。測定方法としては、ASTMのD-817-91に準じて実施することが出来る。

## 【0018】

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であることがのぞましい。さらには置換度が2.75~3.00であることがのぞましく、2.85~3.00であることがよりのぞましい。

## 【0019】

セルロースの水酸基に置換する酢酸及び/又は炭素原子数3~22の脂肪酸のうち、炭素数2~22のアシル基としては、脂肪族基でも芳香族基でもよく特に限定されず、単一でも2種類以上の混合物でもよい。それらは、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あるいは芳香族カルボニルエステル、芳香族アルキルカルボニルエステルなどであり、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、プロピオニル、ブタノイル、ヘプタノイル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、トリデカノイル、テトラデカノイル、ヘキサデカノイル、オクタデカノイル、iso-ブタノイル、t-ブタノイル、シクロヘキサンカルボニル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイル基などを挙げることが出来る。これらの中でも、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、ドデカノイル、オクタデカノイル、t-ブタノイル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイルなどが好ましく、アセチル、プロピオニル、ブタノイルがより好ましい。

## 【0020】

本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/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的異方性が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、さらにのぞましくは2.65~3.00である。

## 【0021】

## [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が更に好ましく、180~350が特に好ましい。重合度が高すぎると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。重合度が低すぎると作製したフィルムの強度が低下してしまう。平均重合度は、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。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。

## 【0022】

10

20

30

40

50

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。本発明の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、特には0.7質量%以下である。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%の含水率が知られている。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の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。

10

## 【0023】

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。

## 【0024】

20

[セルロースアシレートへの添加剤]

本発明のセルロースアシレートには、種々の添加剤（例えば、光学的異方性を低下する化合物、波長分散調整剤、微粒子、可塑剤、紫外線防止剤、劣化防止剤、剥離剤、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（セルロースアシレート溶液の作製工程）における何れでも良いが、ドープ作製工程の最後に添加剤を添加し調製する工程を行ってもよい。

これらの添加剤の添加量を調整することにより、本発明の要件である、

$$(I) 0 \leq R e (630) \leq 10 \text{ かつ } | R t h (630) | \leq 25$$

$$(II) | R e (400) - R e (700) | \leq 10 \text{ かつ } | R t h (400) - R t h (700) | \leq 35$$

を満たすことができる。

30

好ましくは、

$$(I) 0 \leq R e (630) \leq 5 \text{ かつ } | R t h (630) | \leq 10、$$

$$(II) | R e (400) - R e (700) | \leq 5 \text{ かつ } | R t h (400) - R t h (700) | \leq 15 \text{ である。}$$

なお式中、 $R e ( )$ は波長  $n m$ における正面レターデーション値（単位： $n m$ ）、 $R t h ( )$ は波長  $n m$ における膜厚方向のレターデーション値（単位： $n m$ ）である。

## 【0025】

本発明のセルロースアシレートフィルムの光学的異方性、とくに $R t h$ を低下させる化合物を、下記式(ii)、(iii)をみたす範囲で少なくとも一種含有することが好ましい。

40

$$(ii) (R t h (A) - R t h (0)) / A \leq 1.0$$

$$(iii) 0.01 \leq A \leq 30$$

[式中、 $R t h (A)$ は $R t h$ を低下させる化合物を $A\%$ 含有したフィルムの $R t h (n m)$ 、 $R t h (0)$ は $R t h$ を低下させる化合物を含有しないフィルムの $R t h (n m)$ 、 $A$ はセルロースアシレートの質量を100としたときの化合物の質量(%)である。]

上記式(ii)、(iii)は

$$(ii) (R t h (A) - R t h (0)) / A \leq 2.0$$

$$(iii) 0.05 \leq A \leq 25$$

であることがよりのぞましく、

50

(ii)  $(R_{th}(A) - R_{th}(0)) / A - 3.0$

(iii)  $0.1 \leq A \leq 2.0$

であることがさらに好ましい。

【0026】

[セルロースアシレートフィルム of 光学的異方性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 of 光学的異方性を低下させる化合物について説明する。

本発明者らは、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的異方性を十分に低下させ、 $R_e$ および $R_{th}$ がゼロに近くなるようにした。このためには光学的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。

10

【0027】

(LogP値)

本発明の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的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(LogP値)が0ないし7である化合物が好ましい。LogP値が7を超える化合物は、セルロースアシレートとの相溶性に乏しく、フィルムの白濁や粉吹きを生じやすい。また、LogP値が0よりも小さな化合物は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を悪化させる場合がある。LogP値としてさらに好ましい範囲は1ないし6であり、特に好ましい範囲は1.5ないし5である。

20

オクタノール-水分配係数(LogP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(LogP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LogP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。なお本明細書に記載のLogPの値は、Crippen's fragmentation法(J.Chem.Inf.Comput.Sci.,27,21(1987).)により求めたものである。

30

【0028】

[光学的異方性を低下させる化合物の物性]

光学的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。また光学的異方性を低下させる化合物は、分子量が150以上3000以下であることが好ましく、170以上2000以下であることが好ましく、200以上1000以下であることが特に好ましい。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、ポリマー構造でも良い。

40

光学的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℃の固体である。また光学的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プ流延、乾燥の過程で揮散しないことが好ましい。

光学的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に対し0.01ないし30質量%であることが好ましく、1ないし25質量%であることがより好ましく、5ないし20質量%であることが特に好ましい。

光学的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

50

合して用いてもよい。

光学的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、ドーブ作製工程の最後に行ってもよい。

【0029】

光学的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 of 中央部における該化合物の平均含有率の80 - 99%である。当該化合物の存在量は、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。

【0030】

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的異方性を低下させる化合物の具体例としては、前記一般式(13)、(18)、(19)のいずれかで表される化合物が挙げられるが、本発明はこれら化合物に限定されない。

【0031】

一般式(13)の化合物について説明する。

上記一般式(13)において、 $R^1$ はアルキル基またはアリアル基を表し、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基またはアリアル基を表す。また、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ 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。 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は置換されていてもよく、置換基としてはフッ素原子、アルキル基、アリアル基、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、アリアル基、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ないし25のものが好ましく、6ないし25のものがより好ましく、6ないし20のもの(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、アミル、イソアミル、*t*-アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ビシクロオクチル、ノニル、アダマンチル、デシル、*t*-オクチル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、ジデシル)が特に好ましい。アリアル基としては炭素原子数が6ないし30のものが好ましく、6ないし24のもの(例えば、フェニル、ピフェニル、テルフェニル、ナフチル、ピナフチル、トリフェニルフェニル)が特に好ましい。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。

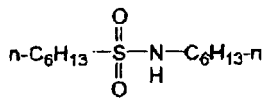
【0032】

10

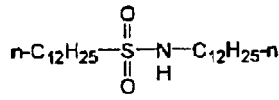
20

30

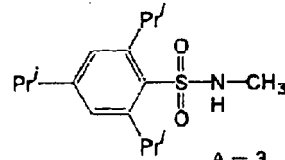
【化 4】



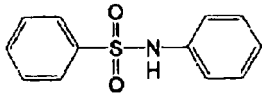
A-1



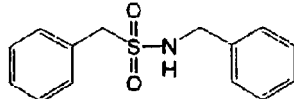
A-2



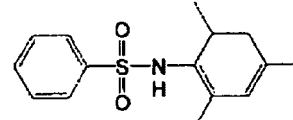
A-3



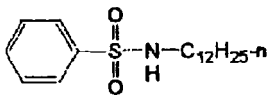
A-4



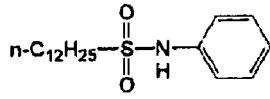
A-5



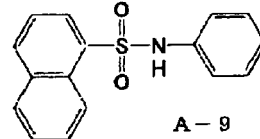
A-6



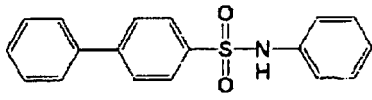
A-7



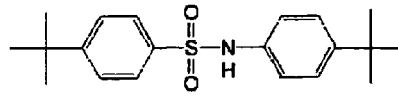
A-8



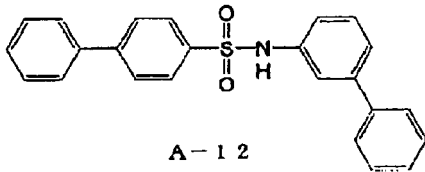
A-9



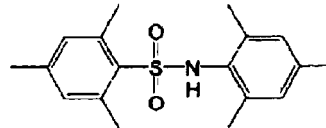
A-10



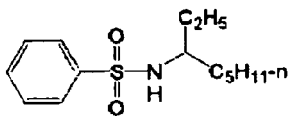
A-11



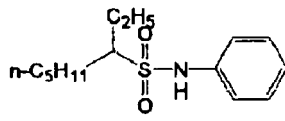
A-12



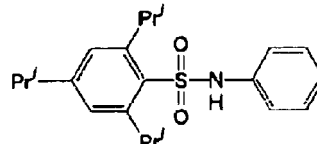
A-13



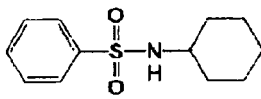
A-14



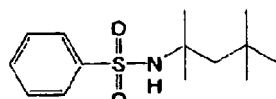
A-15



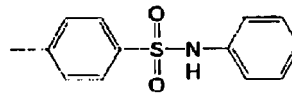
A-16



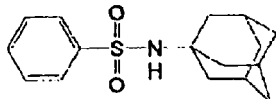
A-17



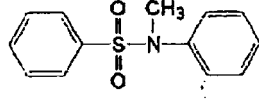
A-18



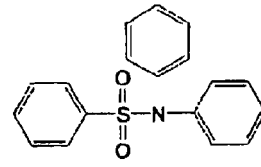
A-19



A-20



A-21



A-22

10

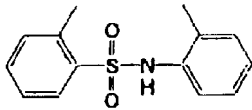
20

30

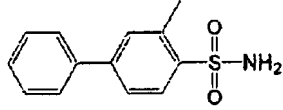
40

【 0 0 3 3 】

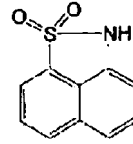
## 【化 5】



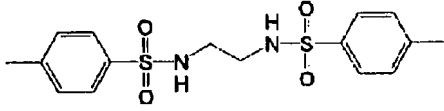
A-23



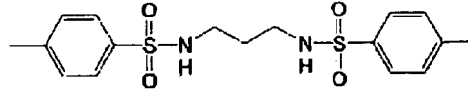
A-24



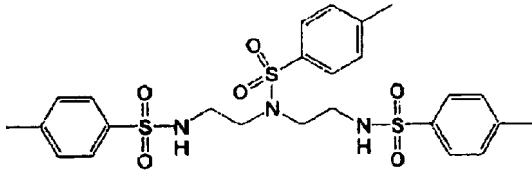
A-25



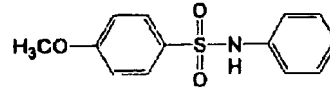
A-26



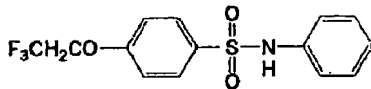
A-27



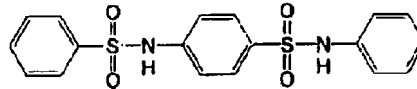
A-28



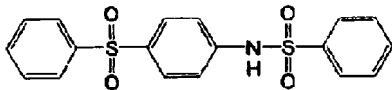
A-29



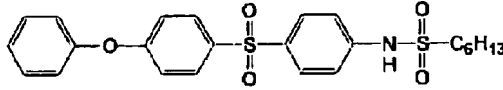
A-30



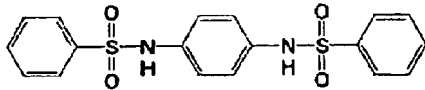
A-31



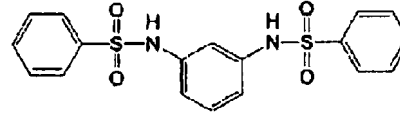
A-32



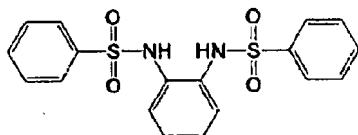
A-33



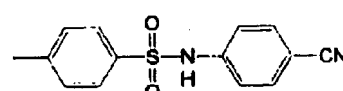
A-34



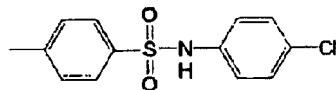
A-35



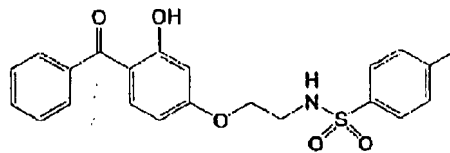
A-36



A-37



A-38



A-39

## 【 0 0 3 4 】

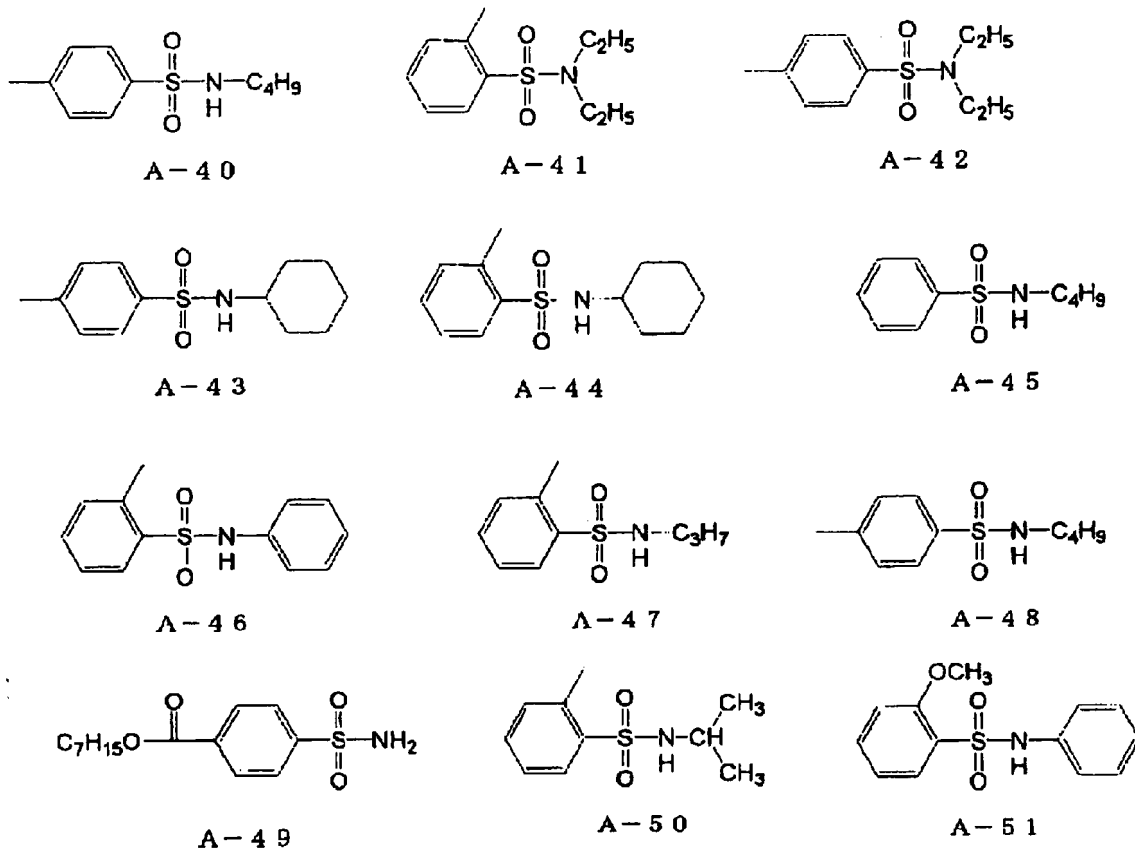
10

20

30

40

## 【化6】



10

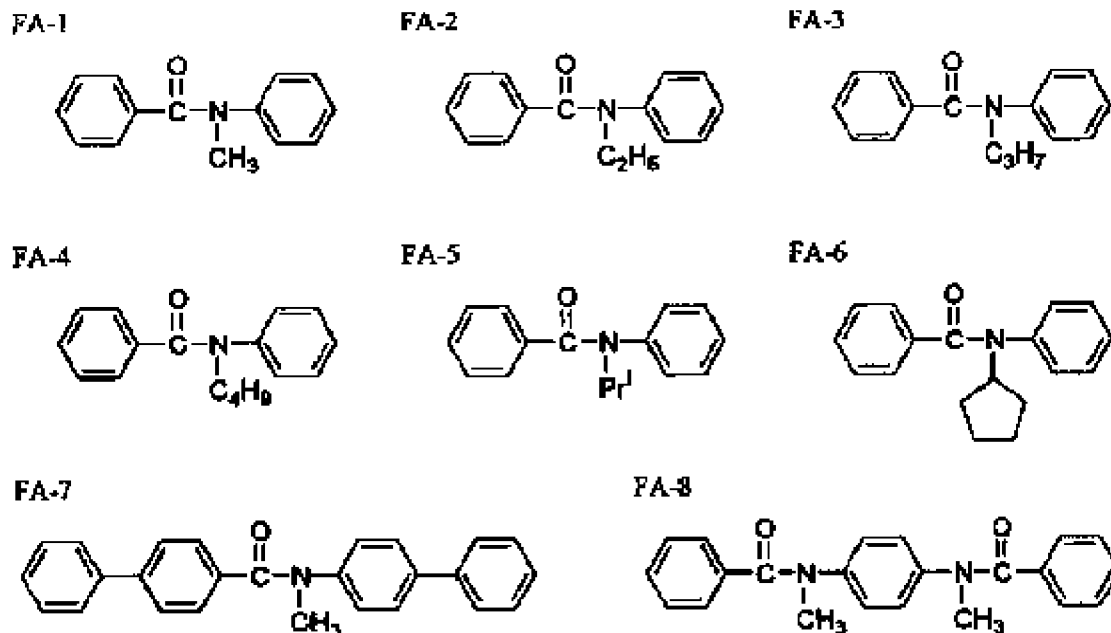
20

## 【0035】

以下に、一般式(18)または一般式(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。なお、一般式(18)または一般式(19)で表される化合物において、アルキル基およびアリール基の具体例は一般式(13)と同じである。

## 【0036】

## 【化7】



30

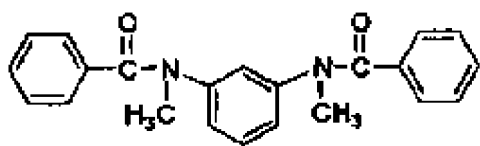
40

## 【0037】

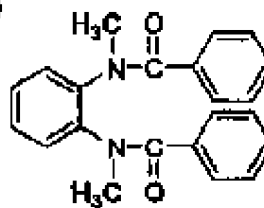
50

【化 8】

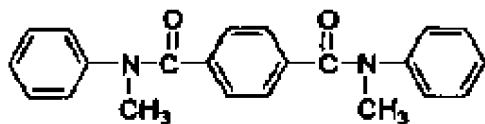
FA-9



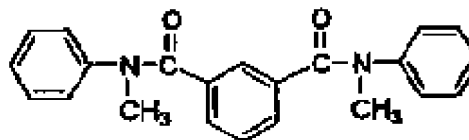
FA-10



FA-11

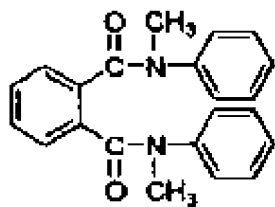


FA-12

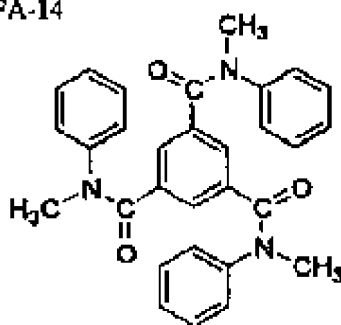


10

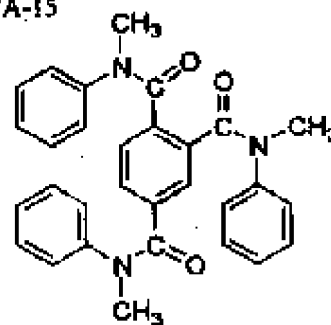
FA-13



FA-14

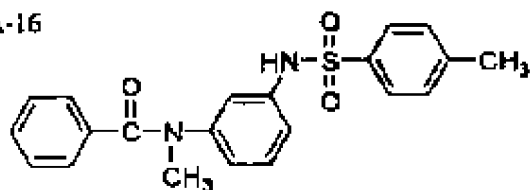


FA-15

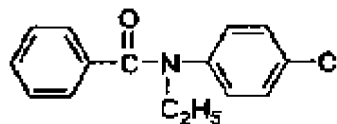


20

FA-16



FA-17

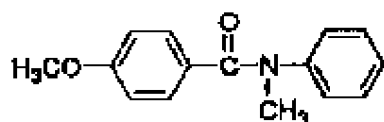


30

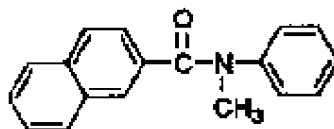
【 0 0 3 8 】

【化 9】

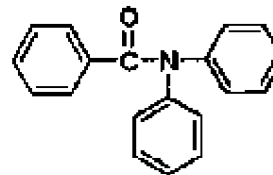
FA-18



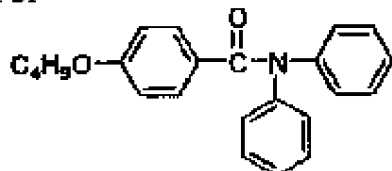
FA-19



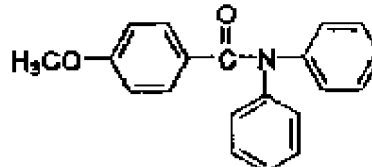
FA-20



FA-21

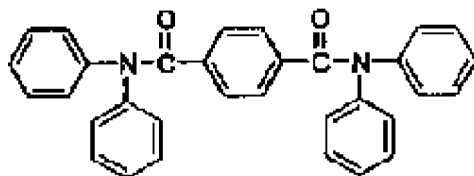


FA-22

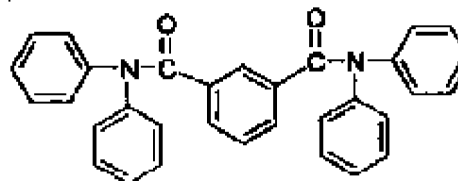


10

FA-23

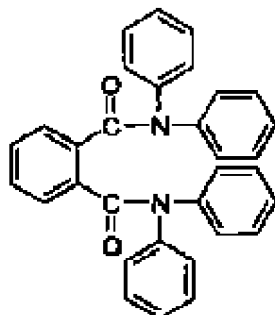


FA-24

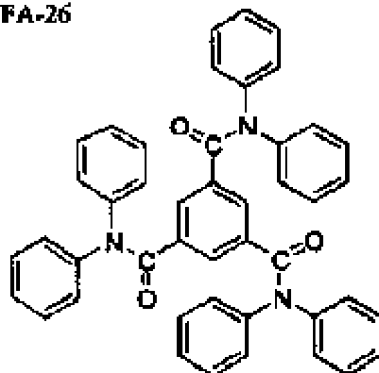


20

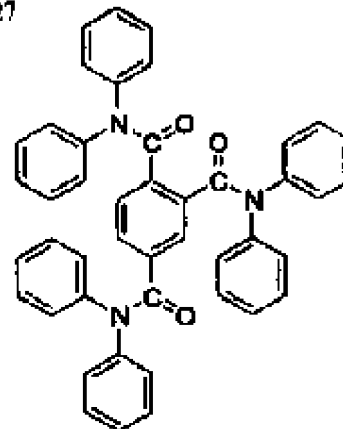
FA-25



FA-26

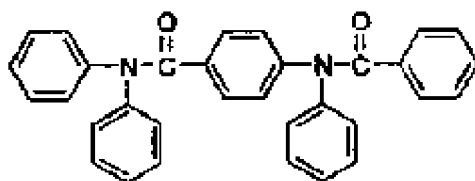


FA-27



30

FA-28

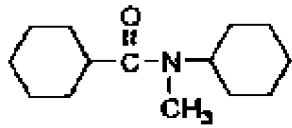


【 0 0 3 9 】

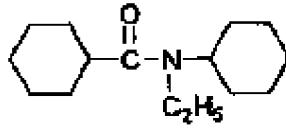
40

【化10】

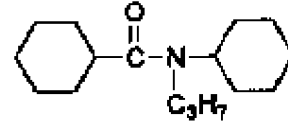
FB-1



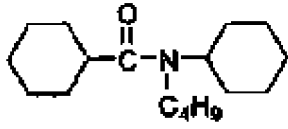
FB-2



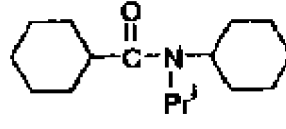
FB-3



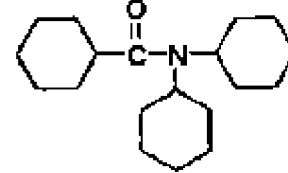
FB-4



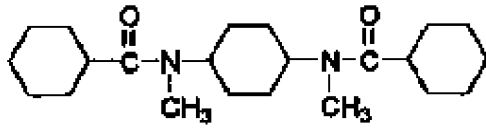
FB-5



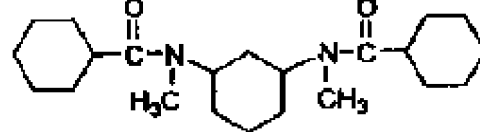
FB-6



FB-7

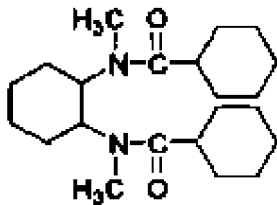


FB-8

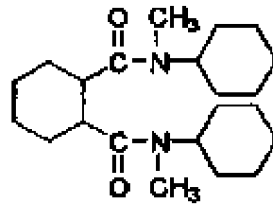


10

FB-9

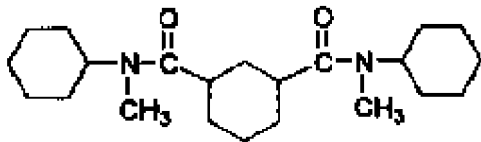


FB-10

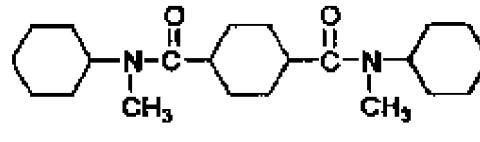


20

FB-11



FB-12



30

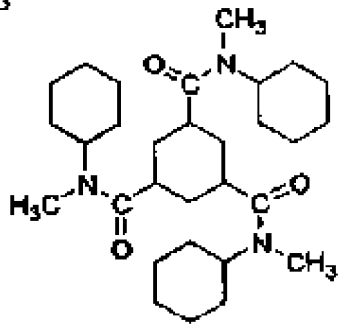
【0040】

式中、Pr<sup>i</sup>はイソプロピル基を表す。

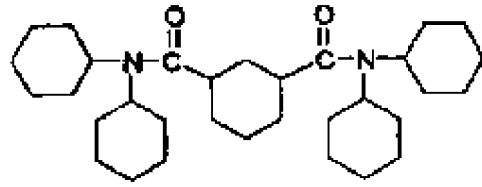
【0041】

【化 1 1】

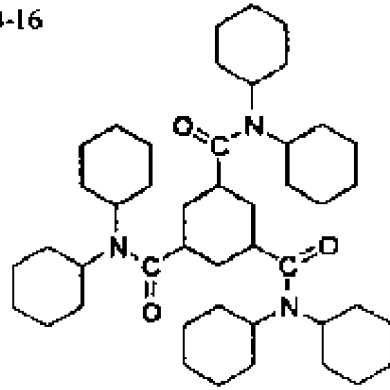
FB-13



FB-14

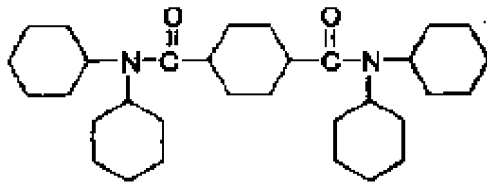


FB-16



10

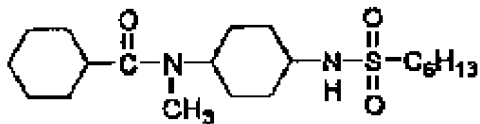
FB-15



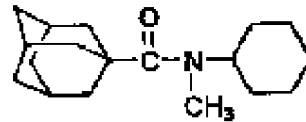
【 0 0 4 2】

【化 1 2】

FB-17

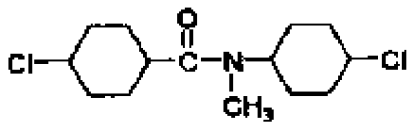


FB-18

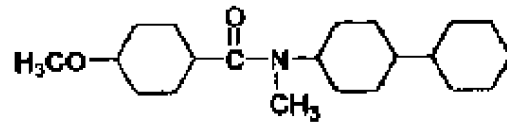


20

FB-19

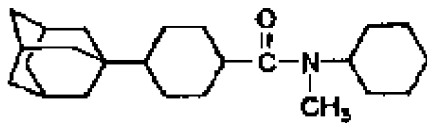


FB-20

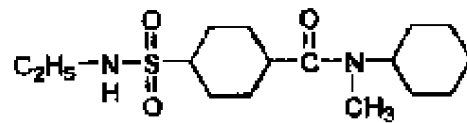


30

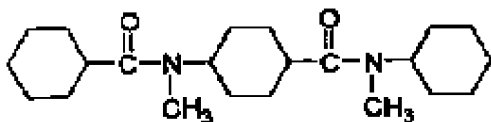
FB-21



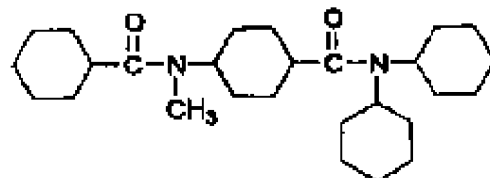
FB-22



FB-23



FB-24

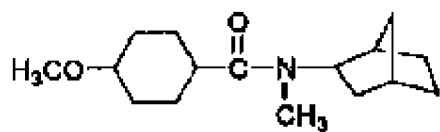


40

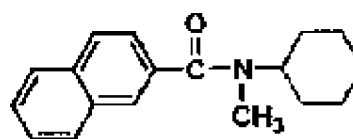
【 0 0 4 3】

【化 1 3】

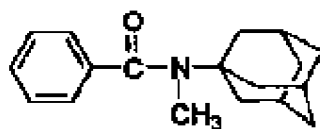
FC-18



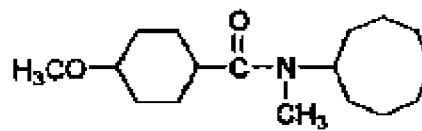
FC-19



FC-20

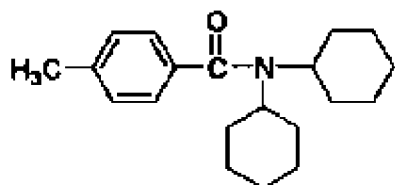


FC-21

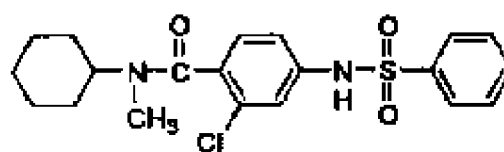


10

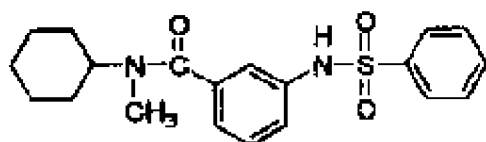
FC-22



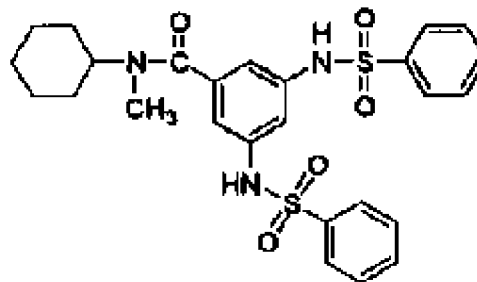
FC-23



FC-24



FC-25

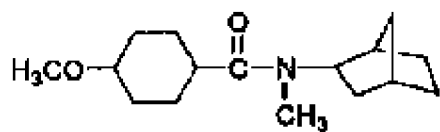


20

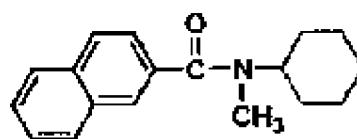
【 0 0 4 4 】

【化 1 4】

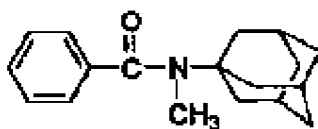
FC-18



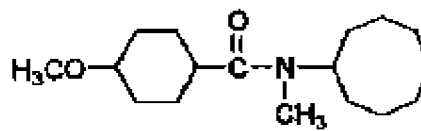
FC-19



FC-20

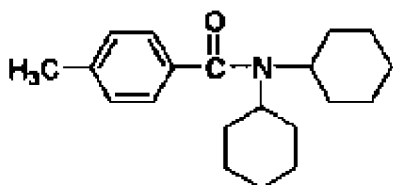


FC-21

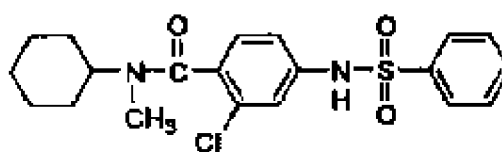


10

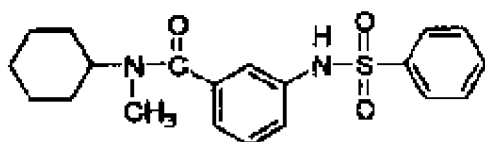
FC-22



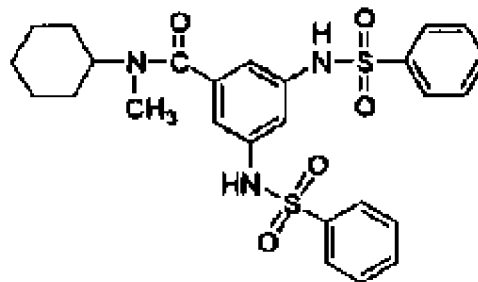
FC-23



FC-24



FC-25

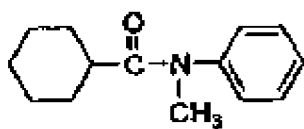


20

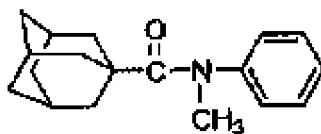
【 0 0 4 5 】

【化 1 5】

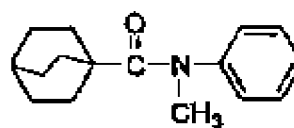
FD-1



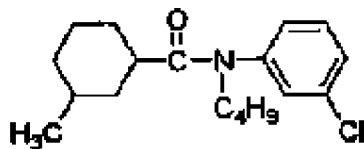
FD-2



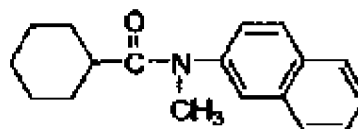
FD-3



FD-4

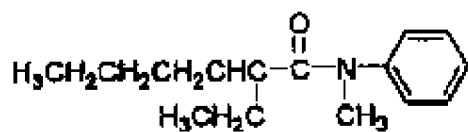


FD-5

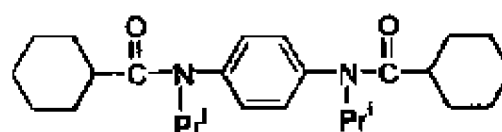


10

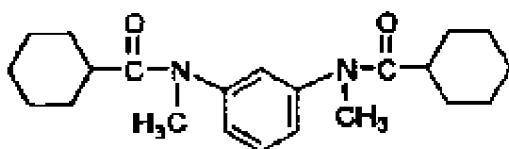
FD-6



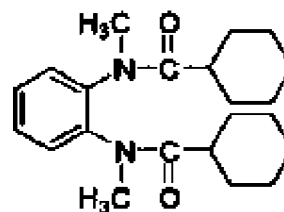
FD-7



FD-8

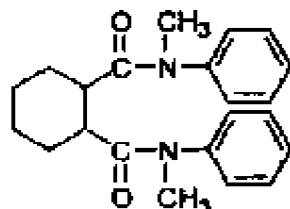


FD-9

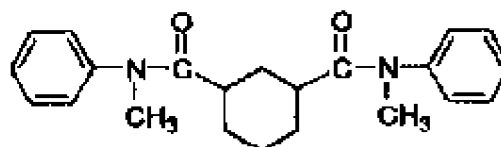


20

FD-10

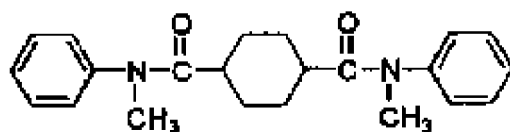


FD-11

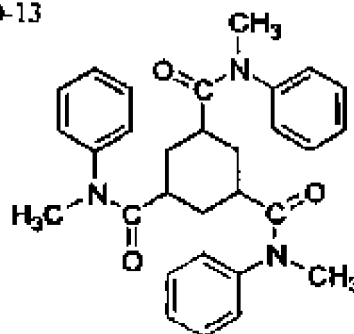


30

FD-12



FD-13

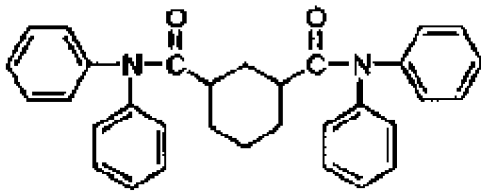


40

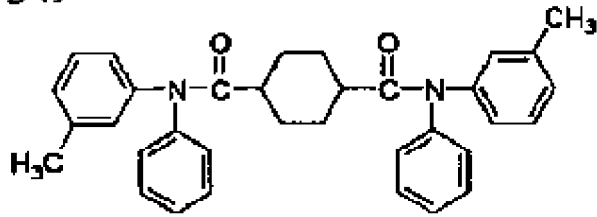
【 0 0 4 6 】

【化16】

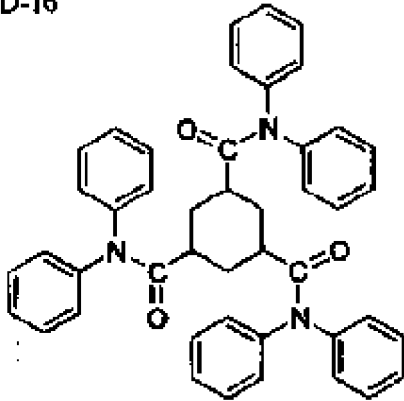
FD-14



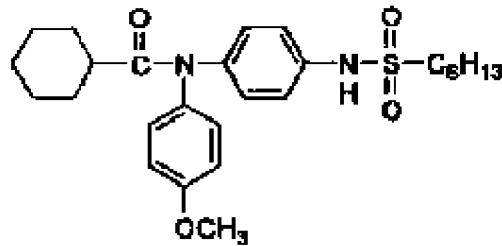
FD-15



FD-16

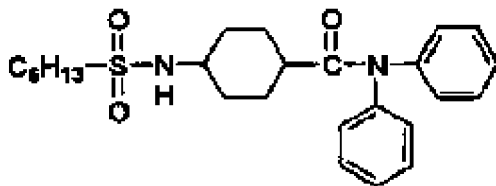


FD-17

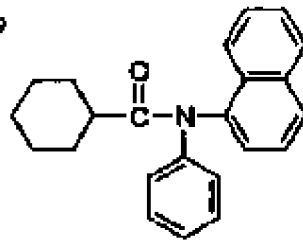


10

FD-18

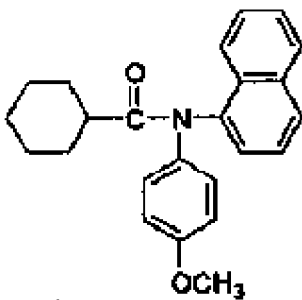


FD-19

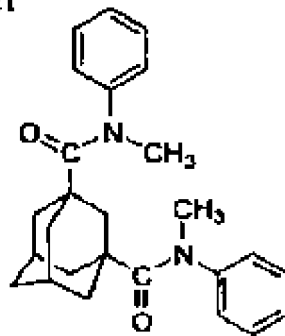


20

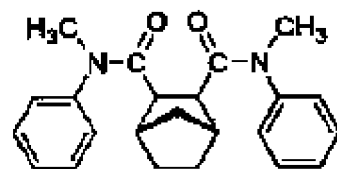
FD-20



FD-21



FD-22



30

【0047】

〔波長分散調整剤〕

40

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  $R_{th}$  の波長分散を良化させるためには、下記式（iv）で表される  $R_{th}$  の波長分散  $R_{th} = |R_{th}(400) - R_{th}(700)|$  を低下させる化合物を、下記式（iv）、（v）をみたす範囲で少なくとも一種含有することが好ましい。

$$(iii) \quad R_{th} = |R_{th}(400) - R_{th}(700)|$$

$$(iv) \quad (R_{th}(B) - R_{th}(0)) / B < 2.0$$

$$(v) \quad 0.01 < B < 30$$

〔式中、 $R_{th}(B)$  は  $R_{th}$  の波長分散を低下させる化合物を  $B\%$  含有したフィルムの  $R_{th}(nm)$ 、 $R_{th}(0)$  は  $R_{th}$  の波長分散を低下させる化合物を含有し

50

ないフィルムの  $R_{th}(nm)$ 、 $B$  はセルロースアシレートの質量を 100 としたときの化合物の質量 (%) である。]

上記式 (v)、(vi) は

$$(v) \quad \frac{R_{th}(B) - R_{th}(0)}{B} - 3.0$$

$$(vi) \quad 0.05 \leq B \leq 2.5$$

であることがよりのぞましく、

$$(v) \quad \frac{R_{th}(B) - R_{th}(0)}{B} - 4.0$$

$$(vi) \quad 0.1 \leq B \leq 2.0$$

であることがさらにのぞましい。

上記の波長分散調整剤は、中でも、200 ~ 400 nm の紫外領域に吸収を持ち、フィルムの  $|Re_{(400)} - Re_{(700)}|$  および  $|R_{th(400)} - R_{th(700)}|$  の双方を低下させる化合物が好ましく、セルロースアシレート固形分に対して 0.01 ~ 30 質量% 使用するのがよい。

【0048】

セルロースアシレートフィルムの  $Re$ 、 $R_{th}$  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  $Re$ 、 $R_{th}$  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 ~ 400 nm 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  $Re$ 、 $R_{th}$  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。

【0049】

したがって上述したような、200 ~ 400 nm の紫外領域に吸収を持ち、化合物自身の  $Re$ 、 $R_{th}$  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  $Re$ 、 $R_{th}$  の波長分散を調整することができる。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 ~ 400 nm が好ましいが、220 ~ 395 nm がより好ましく、240 ~ 390 nm がさらに好ましい。

【0050】

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ために、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 ~ 400 nm の紫外領域に吸収を持ち、フィルムの  $|Re_{(400)} - Re_{(700)}|$  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 380 nm における分光透過率が 45% 以上 95% 以下であり、かつ波長 350 nm における分光透過率が 10% 以下であることがのぞましい。

【0051】

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い。より好ましくは 260 ~ 800 であり、更に好ましくは 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、ポリマー構造でも良い。

【0052】

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。

【0053】

(化合物添加量)

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に対し 0.01 ないし 30 質量% であることが好ましく、0.1 ないし 20 質量% であ

ることがより好ましく、0.2ないし10質量%であることが特に好ましい。

【0054】

(化合物添加の方法)

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、ドーブ作製工程の最後に行ってもよい。

【0055】

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。以下、好ましい化合物を例示する。

【0056】

ベンゾトリアゾール系化合物としては一般式(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。

【0057】

一般式(101)  $Q^1 - Q^2 - OH$

【0058】

(式中、 $Q^1$ は含窒素芳香族ヘテロ環、 $Q^2$ は芳香族環を表す。)

【0059】

$Q^1$ は含窒素芳香族ヘテロ環をあらわし、好ましくは5ないし7員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは5ないし6員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、例えば、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、セレナゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾセレナゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ナフトチアゾール、ナフトオキサゾール、アザベンズイミダゾール、プリン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、トリアザインデン、テトラザインデン等があげられ、更に好ましくは、5員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、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンズオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾールが好ましく、特に好ましくは、ベンゾトリアゾールである。

$Q^1$ で表される含窒素芳香族ヘテロ環は更に置換基を有してもよく、置換基としては後述の置換基Tが適用できる。また、置換基が複数ある場合にはそれぞれが縮環して更に環を形成してもよい。

【0060】

$Q^2$ 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、更に他の環と縮合環を形成してもよい。

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、更に好ましくは炭素数6~12の芳香族炭化水素環である。)

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、チオフエン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデンなどが挙げられる。芳香族ヘテロ環として好ましくは、ピリジン、トリアジン、キノリンである。

10

20

30

50

Q<sup>2</sup>であらわされる芳香族環として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<sup>2</sup>は更に置換基を有してもよく、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、エチル、*iso*-プロピル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、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、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。）、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2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。）、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、*p*-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。）、置換又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、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。）、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、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。）、アリーロキシ基（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、例えばフェニロキシ、2-ナフチロキシなどが挙げられる。）、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、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。）、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、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、アリーロキシカルボニル基（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、例えばフェニロキシカルボニルなどが挙げられる。）、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、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。）、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、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、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などが挙げられる。）、アリーロ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、例えばフェニロキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、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、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、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、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。）、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、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、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、エチルチオなどが挙げられる。）、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、トシルなどが挙げられる。）、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、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、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、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、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、カルボキシル基、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、ヘテロ原子としては、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、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。)、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、トリフェニルシリルなどが挙げられる)などが挙げられる。これらの置換基は更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。

10

【0061】

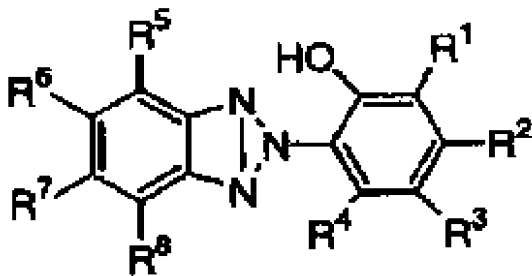
一般式(101)として好ましくは下記一般式(101-A)で表される化合物である。

一般式(101-A)

20

【0062】

【化17】



30

【0063】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、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。)

【0064】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、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更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 $R^3$ 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、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、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、アリーロキシ基、ハロゲン原子であり、更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。

40

【0065】

$R^2$ 、および $R^4$ 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、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、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、アリーロキシ基、ハロゲン原子であり、更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

50

水素原子である。

【0066】

R<sup>5</sup>およびR<sup>8</sup>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、置換または無置換のアミノ基、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、更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。

【0067】

R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>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、置換または無置換のアミノ基、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、更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。

10

【0068】

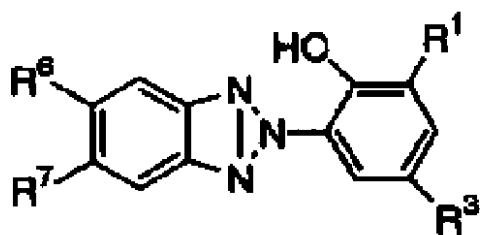
一般式(101)としてより好ましくは下記一般式(101-B)で表される化合物である。

一般式(101-B)

【0069】

【化18】

20



【0070】

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は一般式(101-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。)

30

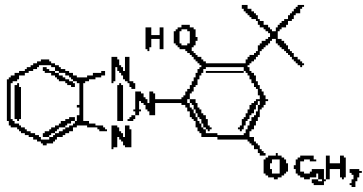
【0071】

以下に一般式(101)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。

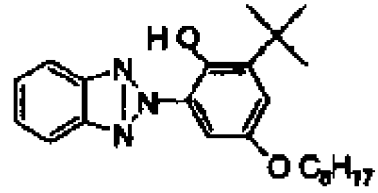
【0072】

【化 19】

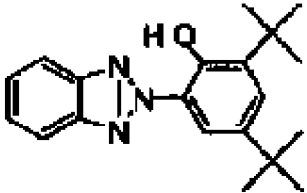
UV-1



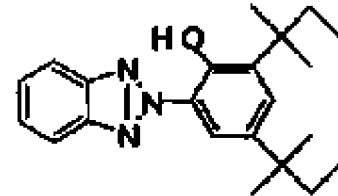
UV-6



UV-2

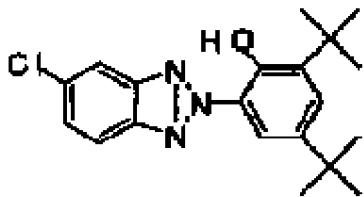


UV-7

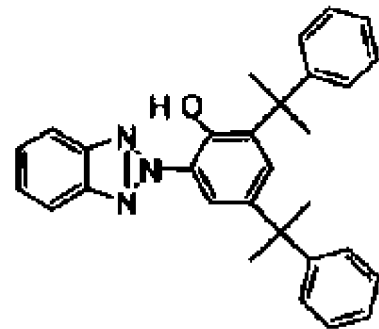


10

UV-3

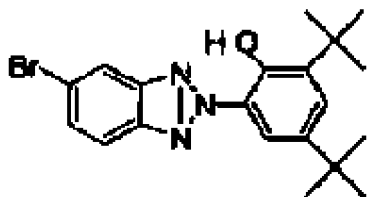


UV-8

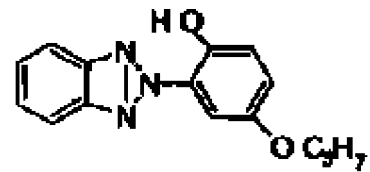


20

UV-4

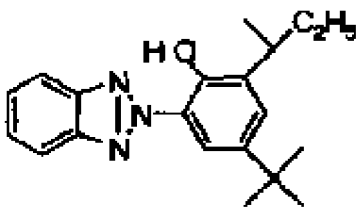


UV-9

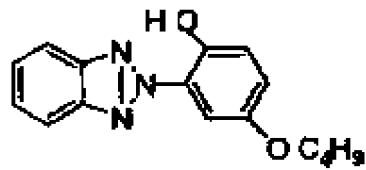


30

UV-5



UV-10

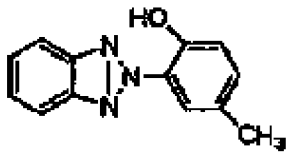


40

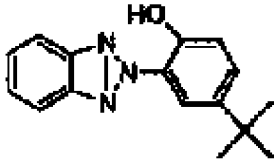
【0073】

【化 2 0】

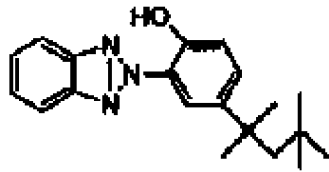
UV-11



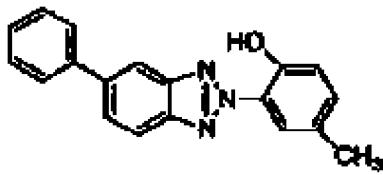
UV-12



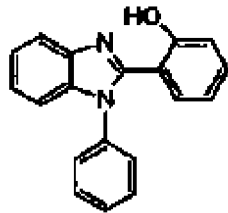
UV-13



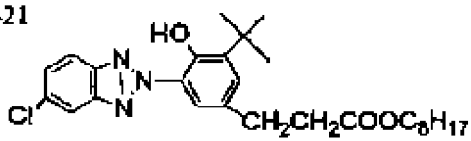
UV-14



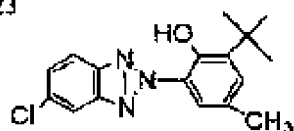
UV-15



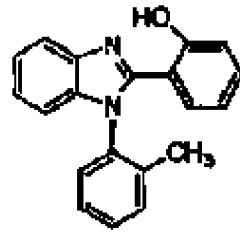
UV-21



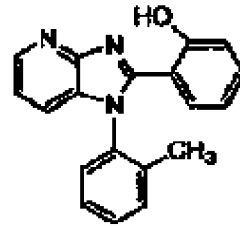
UV-23



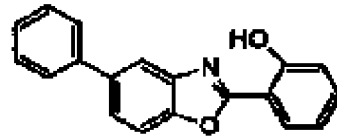
UV-16



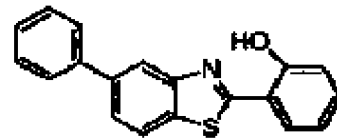
UV-17



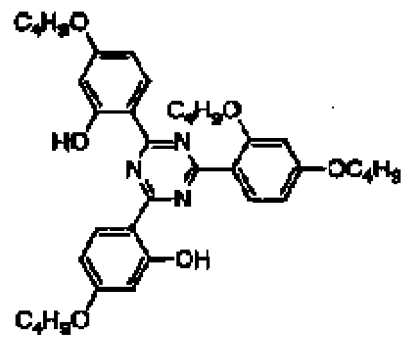
UV-18



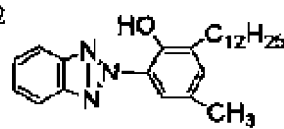
UV-19



UV-20



UV-22



【 0 0 7 4】

10

20

30

40

50

以上例にあ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。

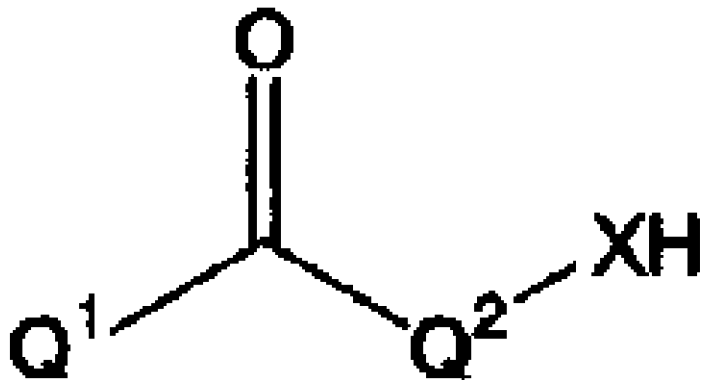
【0075】

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)

【0076】

【化21】



10

20

【0077】

(式中、 $Q^1$ および $Q^2$ はそれぞれ独立に芳香族環を表す。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。)

【0078】

$Q^1$ および $Q^2$ 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、更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、更に好ましくは炭素数6~12の芳香族炭化水素環である。)更に好ましくはベンゼン環である。

30

$Q^1$ 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、ピロール、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデンなどが挙げられる。芳香族ヘテロ環として好ましくは、ピリジン、トリアジン、キノリンである。

40

$Q^1$ および $Q^2$ であらわされる芳香族環として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、更に好ましくは置換または無置換のベンゼン環である。

$Q^1$ および $Q^2$ は更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。

【0079】

XはNR(Rは水素原子または置換基を表す。置換基としては後述の置換基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、これらの置換基は更に置換してもよい。)、または

50

酸素原子であり、特に好ましくは酸素原子である。

【0080】

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、エチル、i s o - プロピル、t e r t - ブチル、n - オクチル、n - デシル、n - ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、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、アリル、2 - ブテニル、3 - ペンテニルなどが挙げられる。）、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 ~ 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、3 - ペンチニルなどが挙げられる。）、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、p - メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。）、置換又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、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。）、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、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。）、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、2 - ナフチルオキシなどが挙げられる。）、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、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。）、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、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、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、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。）、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、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、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、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、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、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。）、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、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、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、エチルチオなどが挙げられる。）、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、トシルなどが挙げられる。）、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、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。）、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、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。) 、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、カルボキシル基、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、ヘテロ原子としては、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、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。) 、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、トリフェニルシリルなどが挙げられる) などが挙げられる。これらの置換基は更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。

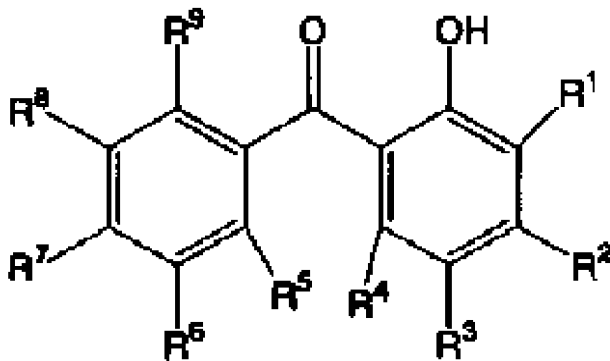
## 【0081】

一般式 (102) として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)

## 【0082】

## 【化22】



## 【0083】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、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す。)

## 【0084】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、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更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。

## 【0085】

$R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$  および  $R^9$  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、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、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、アリーロキシ基、ハロゲン原子であり、更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。

## 【0086】

$R^2$  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、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、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、更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。

【0087】

$R^7$ 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、置換または無置換のアミノ基、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、更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、更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。

10

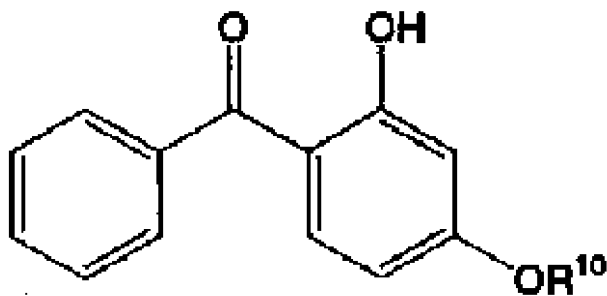
【0088】

一般式(102)としてより好ましくは下記一般式(102-B)で表される化合物である。

一般式(102-B)

【0089】

【化23】



20

【0090】

(式中、 $R^{10}$ は水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルケニル基、置換または無置換のアルキニル基、置換または無置換のアリール基を表す。)

【0091】

$R^{10}$ は水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルケニル基、置換または無置換のアルキニル基、置換または無置換のアリール基を表し、置換基としては前述の置換基Tが適用できる。

30

$R^{10}$ として好ましくは置換または無置換のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 5 ~ 20 の置換または無置換のアルキル基であり、更に好ましくは炭素数 5 ~ 12 の置換または無置換のアルキル基（*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。

【0092】

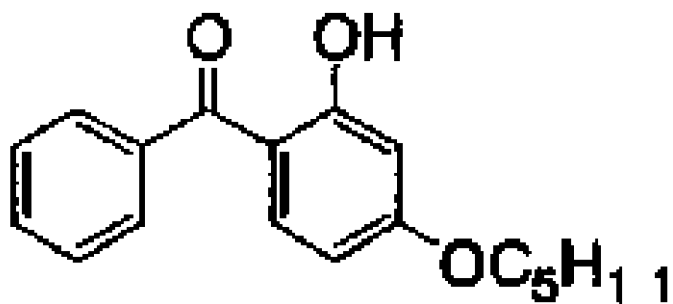
一般式(102)であらわされる化合物は特開平11-12219号公報記載の公知の方法により合成できる。

40

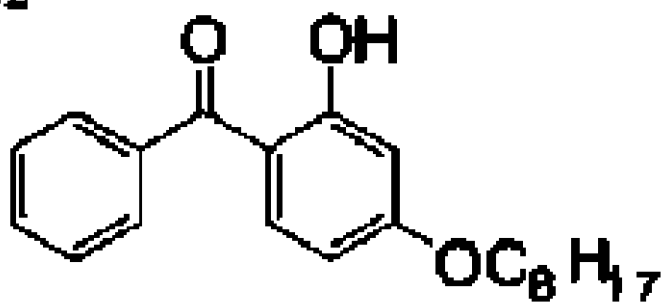
以下に一般式(102)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明は下記具体例に何ら限定されるものではない。

【0093】

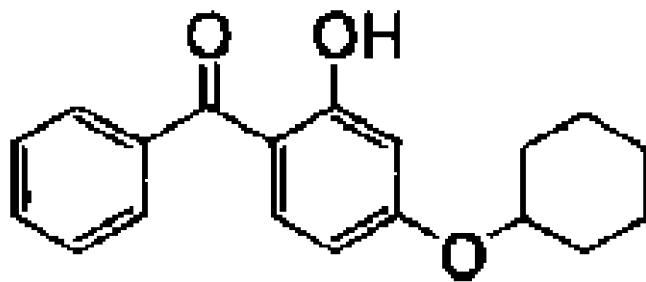
【化 2 4】

**UV-101**

10

**UV-102**

20

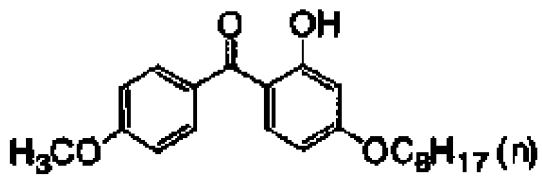
**UV-103**

30

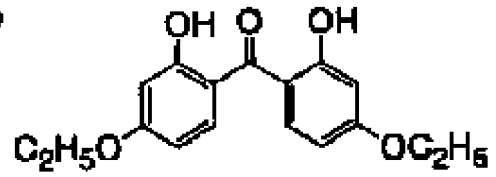
【 0 0 9 4 】

【化 2 5】

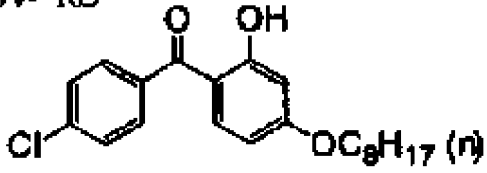
UV-104



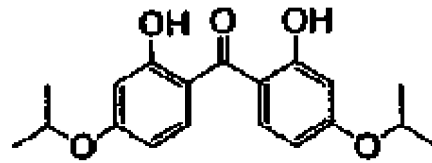
UV-109



UV-105

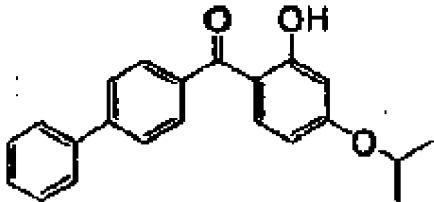


UV-110

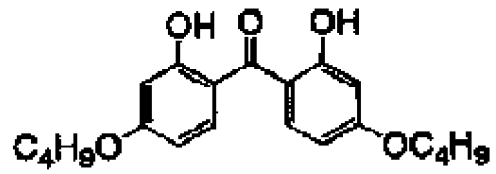


10

UV-106

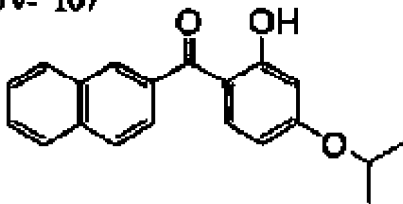


UV-111

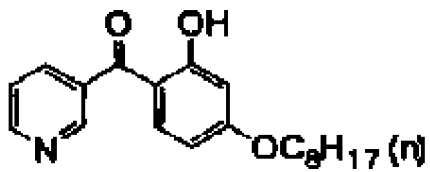


20

UV-107



UV-108

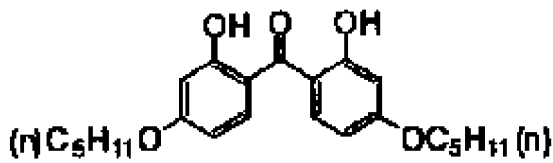


30

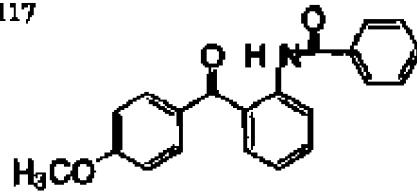
【 0 0 9 5 】

【化26】

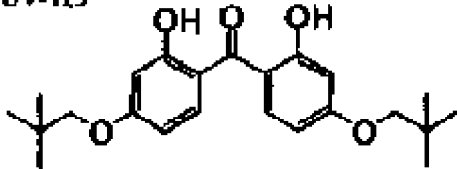
UV-112



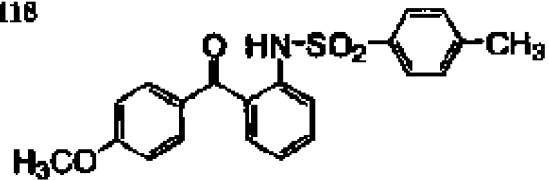
UV-117



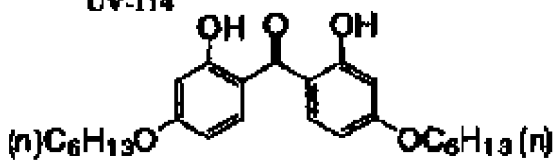
UV-113



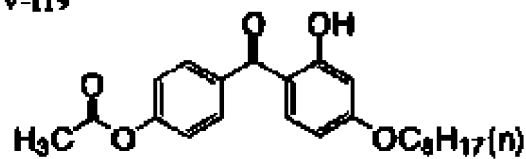
UV-118



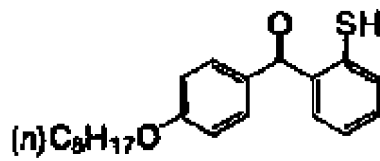
UV-114



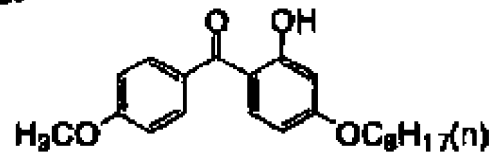
UV-119



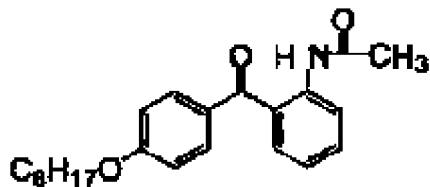
UV-115



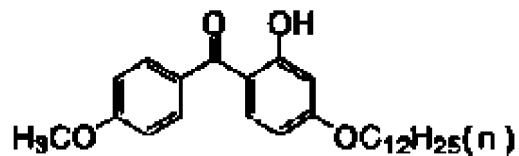
UV-120



UV-116



UV-121



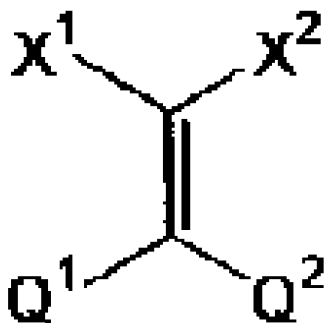
【0096】

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)

【0097】

【化27】



【0098】

(式中、 $Q^1$ および $Q^2$ はそれぞれ独立に芳香族環を表す。 $X^1$ および $X^2$ は水素原子また

10

20

30

40

50

は置換基を表し、少なくともどちらか1つはシアノ基を表す。)

Q<sup>1</sup>およびQ<sup>2</sup>であらわ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、更に他の環と縮合環を形成してもよい。

【0099】

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、更に好ましくは炭素数6~12の芳香族炭化水素環である。)、更に好ましくはベンゼン環である。

【0100】

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、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデンなどが挙げられる。芳香族ヘテロ環として好ましくは、ピリジン、トリアジン、キノリンである。

10

【0101】

Q<sup>1</sup>およびQ<sup>2</sup>であらわされる芳香族環として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。

20

Q<sup>1</sup>およびQ<sup>2</sup>は更に置換基を有してもよく、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、エチル、i s o - プロピル、t e r t - ブチル、n - オクチル、n - デシル、n - ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、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、アリル、2 - ブテニル、3 - ペンテニルなどが挙げられる。)、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2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばプロパルギル、3 - ペンチニルなどが挙げられる。)、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、p - メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)、置換又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、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。)、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、エトキシ、プトキシなどが挙げられる。)、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、2 - ナフチルオキシなどが挙げられる。)、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、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、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、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、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、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、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、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2

30

40

50

~ 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などが挙げられる。)、アリア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、ベンゼンスルホニルアミノなど  
 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、メチルスル  
 ファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、  
 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、メチルカルバモイル、ジエチルカル  
 バモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、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、エチルチオなどが挙げられる。)、アリアルチオ基 (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、ト  
 シルなどが挙げられる。)、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、  
 ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、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  
 、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、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、カルボキシル基、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、ヘテロ原子としては、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、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベン  
 ゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。)、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、トリフェニルシリルなどが挙げられる  
 ) などが挙げられる。これらの置換基は更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。

10

20

30

#### 【0102】

$X^1$  および  $X^2$  は水素原子または置換基を表し、少なくともどちらか 1 つはシアノ基を表  
 す。 $X^1$  および  $X^2$  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、 $X^1$   
 $X^1$  および  $X^2$  で表される置換基は更に他の置換基によって置換されてもよく、 $X^1$  および  $X^2$   
 はそれぞれが縮環して環構造を形成してもよい。

40

#### 【0103】

$X^1$  および  $X^2$  として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリアル基、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、更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 のアリアル基およびこれらを組み合わせたもの  
 )) である。

#### 【0104】

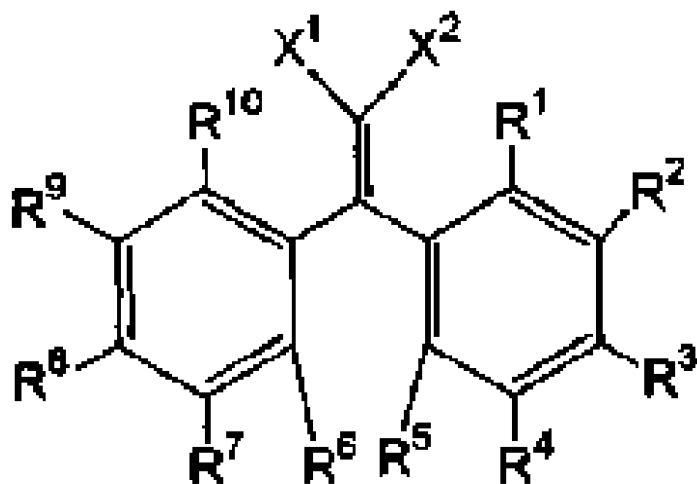
一般式 (103) として好ましくは下記一般式 (103-A) で表される化合物である

50

一般式 ( 1 0 3 - A )

【 0 1 0 5 】

【 化 2 8 】



10

【 0 1 0 6 】

( 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 $X^1$ および $X^2$ は一般式 ( 1 0 3 ) 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。 )

20

【 0 1 0 7 】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ 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更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。

【 0 1 0 8 】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、および $R^{10}$ 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、置換または無置換のアミノ基、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、更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。

30

【 0 1 0 9 】

$R^3$ 、および $R^8$ 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、置換または無置換のアミノ基、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、更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。

40

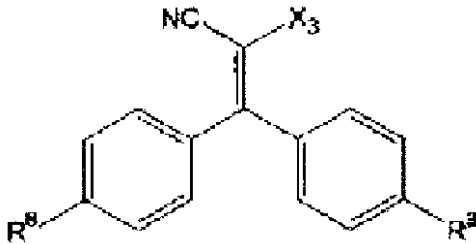
【 0 1 1 0 】

一般式 ( 1 0 3 ) としてより好ましくは下記一般式 ( 1 0 3 - B ) で表される化合物である。

一般式 ( 1 0 3 - B )

【 0 1 1 1 】

## 【化29】



## 【0112】

(式中、 $R^3$ および $R^8$ 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。 $X^3$ は水素原子、または置換基を表す。)

10

## 【0113】

$X^3$ 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、可能な場合は更に他の置換基で置換されてもよい。 $X^3$ 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、更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。

## 【0114】

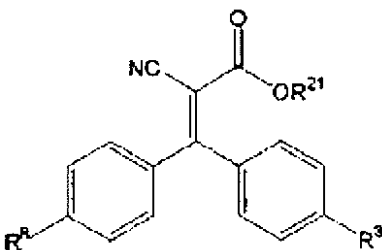
一般式(103)として更に好ましくは一般式(103-C)で表される化合物である。

20

一般式(103-C)

## 【0115】

## 【化30】



30

## 【0116】

(式中、 $R^3$ および $R^8$ 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。 $R^{21}$ は炭素数1~20のアルキル基を表す。)

## 【0117】

$R^{21}$ として好ましくは $R^3$ および $R^8$ が両方水素の場合には、炭素数2~12のアルキル基であり、より好ましくは炭素数4~12のアルキル基であり、更に好ましくは、炭素数6~12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。

40

## 【0118】

$R^{21}$ として好ましくは $R^3$ および $R^8$ が水素以外の場合には、一般式(103-C)で表される化合物の分子量が300以上になり、かつ炭素数20以下の炭素数のアルキル基が好ましい。

## 【0119】

一般式(103)で表される化合物はJournal of American Chemical Society 63巻3452頁(1941)記載の方法によって合成できる。

## 【0120】

以下に一般式(103)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

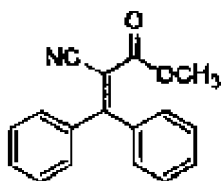
50

何ら限定されるものではない。

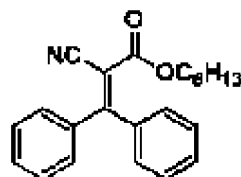
【 0 1 2 1 】

【 化 3 1 】

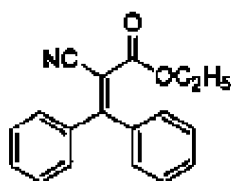
UV-201



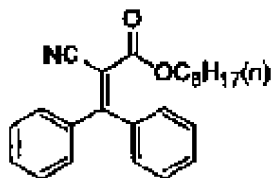
UV-206



UV-202

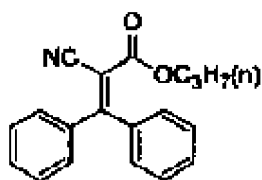


UV-207

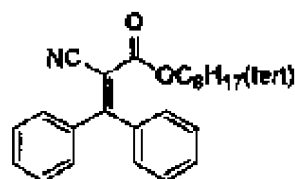


10

UV-203

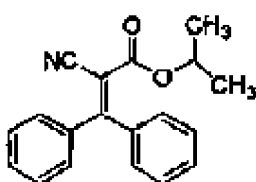


UV-208

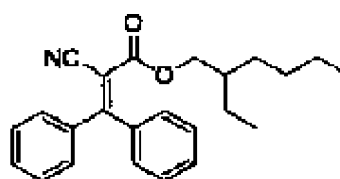


20

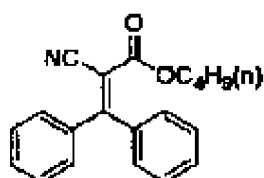
UV-204



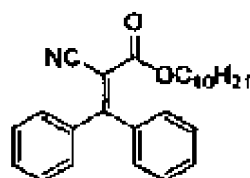
UV-209



UV-205



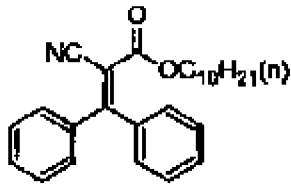
UV-210



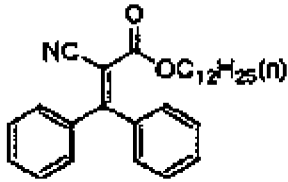
30

【 0 1 2 2 】

【化 3 2】  
UV-211



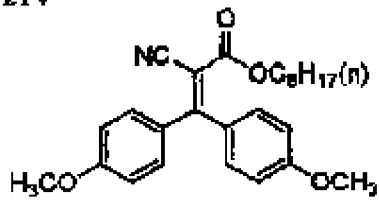
UV-212



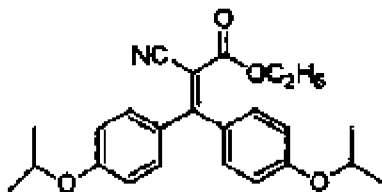
UV-213



UV-214

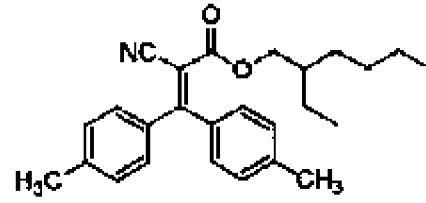


UV-215

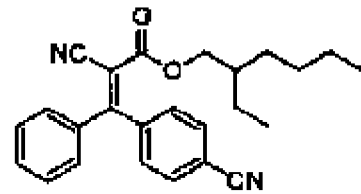


【 0 1 2 3 】

UV-216

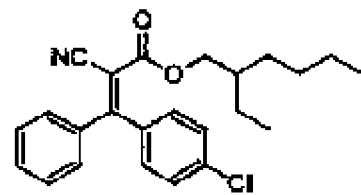


UV-217



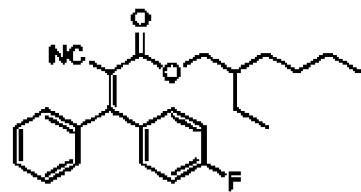
10

UV-218

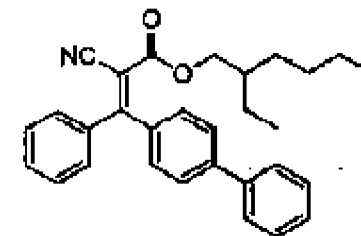


20

UV-219



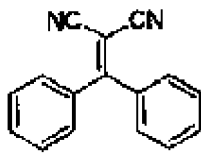
UV-220



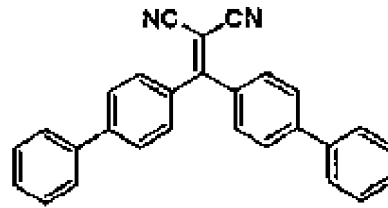
30

【化 3 3】

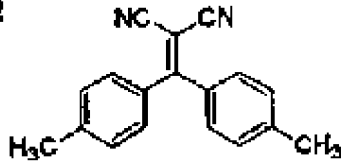
UV-221



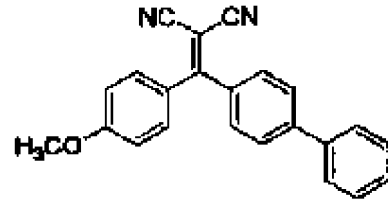
UV-226



UV-222

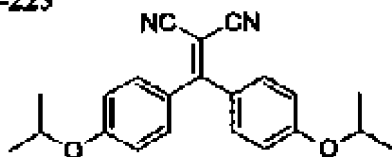


UV-227

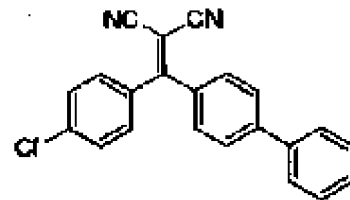


10

UV-223

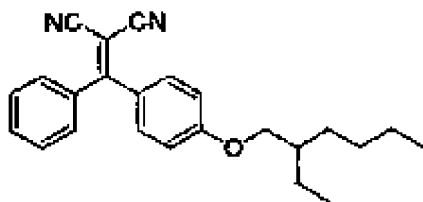


UV-228

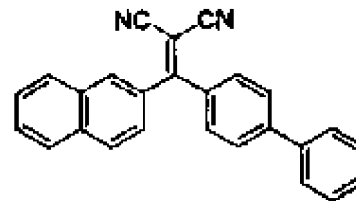


20

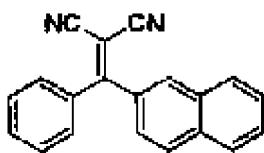
UV-224



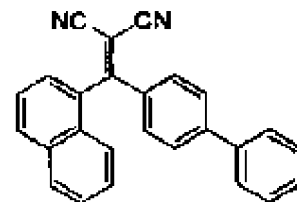
UV-229



UV-225

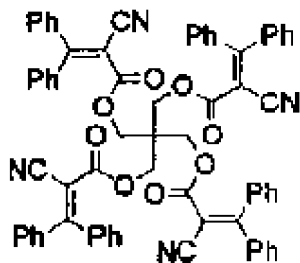


UV-230



30

UV-231



40

【 0 1 2 4 】

[ マット剤微粒子 ]

本発明のセルローズアシレートフィルムには、マッ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、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及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

50

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次平均粒子径が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90~200g/リットル以上が好ましく、100~200g/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。

【0125】

これらの微粒子は、通常平均粒子径が0.1~3.0 $\mu$ m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 $\mu$ mの凹凸を形成させる。2次平均粒子径は0.2 $\mu$ m以上1.5 $\mu$ m以下が好ましく、0.4 $\mu$ m以上1.2 $\mu$ m以下がさらに好ましく、0.6 $\mu$ m以上1.1 $\mu$ m以下が最も好ましい。1次、2次粒子径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径とした。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径とした。

10

【0126】

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及びR811（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

20

【0127】

これらの中でアエロジル200V、アエロジルR972Vが1次平均粒子径が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きいいため特に好ましい。

【0128】

本発明において2次平均粒子径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溶液（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更に再凝集しにくい点で好ましい調製方法である。ほかにも、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%が更に好ましく、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ット剤微粒子の添加量は1m<sup>3</sup>あたり0.01~1.0gが好ましく、0.03~0.3gが更に好ましく、0.08~0.16g

30

40

【0129】

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。

【0130】

[可塑剤、劣化防止剤、剥離剤]

光学的に異方性を低下する化合物、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、前述のように、用途に応じた種々の添加剤（例えば、可塑剤、紫外線

50

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、赤外吸収剤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の時期でも良いが、ドープ作製工程の最後に添加剤を添加しするのがよい。更にまた、各添加剤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、10 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。

#### 【0131】

##### [化合物添加の比率]

本発明の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質量に対して5~45%であることがのぞましい。より好ましくは10~40%であり、さらにのぞましくは15~30%である。これらの化合物としては上述したように、光学的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以下がのぞましく、2000以下がよりのぞましく、1000以下がさらにのぞま20 しい。これら化合物の総量が5質量%未満であると、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質量%を越えると、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。

#### 【0132】

##### [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。二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

#### 【0133】

以上本発明の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。40

#### 【0134】

その他、本発明のセルロースアシレート溶液及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公開特許公報に開示されており、好ましい態様である。それらは、例えば、特開2000-95876、特開平12-95877、特開平10-324774、特開平8-152514、特開平10-330538、特開平9-95538、特開平9-95557、特開平10-235664、特開平12-63534、特開平11-21379、特開平10-182853、特開平10-278056、特開平10-279702、特開平10-323853、特開平10-237186、特開平11-6080750

、特開平11-152342、特開平11-292988、特開平11-60752、特開平11-60752号の各公報などに記載されている。これらの公報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。

【0135】

[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

【0136】

(ドープ溶液の透明度)

本発明の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い。より好ましくは88%以上であり、さらに好ましくは90%以上であることが好ましい。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1cm角のガラスセルに注入し、分光光度計(UV-3150、島津製作所)で550nm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

【0137】

[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フィルムの製造方法について述べる。本発明のセルロースアシレートフィルムを製造する方法及び設備は、従来の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及び溶液流延製膜装置が用いられる。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。本発明のセルロースアシレートフィルムの主な用途である、電子ディスプレイ用の光学部材である機能性保護膜に用いる溶液流延製膜方法においては、溶液流延製膜装置の他に、下引層、帯電防止層、ハレーション防止層、保護層等の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 $\mu$ mが好ましく、20~100 $\mu$ mがより好ましく、30~90 $\mu$ mがさらに好ましい。

【0138】

[高湿度処理後の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]

本発明の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の変化については、60~90%RHに240時間処理したフィルムのRe(400)、Re(700)、R

50

t h ( 4 0 0 ) および R t h ( 7 0 0 ) の変化量が 1 5 n m 以下であることがのぞましい。よりのぞましくは 1 2 n m 以下であり、1 0 n m 以下であることがさらにのぞましい。

[ 高温処理後のフィルムの光学性能変化 ]

また、8 0 2 4 0 時間処理したフィルムの R e ( 4 0 0 )、R e ( 7 0 0 )、R t h ( 4 0 0 ) および R t h ( 7 0 0 ) の変化量が 1 5 n m 以下であることがのぞましい。よりのぞましくは 1 2 n m 以下であり、1 0 n m 以下であることがさらにのぞましい。

[ フィルム加熱処理後の化合物揮散量 ]

本発明のセルロースアシレートフィルムにのぞましく用いることができる、R t h を低下させる化合物と、R t h を低下させる化合物は、8 0 2 4 0 時間処理したフィルムからの化合物の揮散量が 3 0 % 以下であることがのぞましい。よりのぞましくは 2 5 % 以下であり、2 0 % 以下であることがさらにのぞましい。 10

なお、フィルムからの揮散量は、8 0 2 4 0 時間処理したフィルムおよび未処理のフィルムをそれぞれ溶媒に溶かし出し、高速液体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 ) × 1 0 0

【 0 1 3 9 】

[ フィルムのガラス転移温度 T g ]

本発明のセルロースアシレートフィルムのガラス転移温度 T g は、8 0 ~ 1 6 5 である。耐熱性の観点から、T g が 1 0 0 ~ 1 6 0 であることがより好ましく、1 1 0 ~ 1 5 0 であることが特に好ましい。ガラス転移温度 T g の測定は、本発明のセルロースアシレートフィルム試料 1 0 m g を、常温から 2 0 0 度まで昇降温速度 5 / 分で示差走査熱量計 ( D S C 2 9 1 0、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 T g を算出した。 20

【 0 1 4 0 】

[ フィルムのヘイズ ]

本発明のセルロースアシレートフィルムのヘイズは 0 . 0 1 ~ 2 . 0 % であることがのぞましい。よりのぞましくは 0 . 0 5 ~ 1 . 5 % であり、0 . 1 ~ 1 . 0 % であることがさらにのぞましい。光学フィルムとしてフィルムの透明性は重要である。ヘイズの測定は、本発明のセルロースアシレートフィルム試料 4 0 m m × 8 0 m m を、2 5 , 6 0 % R H でヘイズメーター ( H G M - 2 D P、スガ試験機 ) で J I S K - 6 7 1 4 に従って測定した。 30

【 0 1 4 1 】

[ フィルムの R e、R t h の湿度依存性 ]

本発明の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 R e ( ) および膜厚方向のレターデーション R t h ( ) 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、2 5 1 0 % R H における R t h ( 4 0 0 ) 値と 2 5 8 0 % R H における R t h ( 4 0 0 ) 値の差 R t h ( 4 0 0 ) ( = R t h ( 4 0 0 ) 1 0 % R H - R t h ( 4 0 0 ) 8 0 % R H ) が 0 ~ 5 0 n m であることが好ましい。より好ましくは 0 ~ 4 0 n m であり、さらに好ましくは 0 ~ 3 5 n m である。R t h ( 7 0 0 ) についても同様の範囲が好ましい。2 5 1 0 % R H における R e ( 4 0 0 ) 値と 2 5 8 0 % R H における R e ( 4 0 0 ) 値の差 R e ( 4 0 0 ) ( = R e ( 4 0 0 ) 1 0 % R H - R e ( 4 0 0 ) 8 0 % R H ) が 0 ~ 1 0 n m であることが好ましい。より好ましくは 0 ~ 5 n m であり、さらに好ましくは 0 ~ 2 n m である。R e ( 7 0 0 ) についても同様の範囲が好ましい。 40

【 0 1 4 2 】

[ フィルムの平衡含水率 ]

本発明のセルロースアシレートフィルムの平衡含水率は、偏光板の保護膜として用いる際、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、2 5 8 0 % R H における平衡含水率が、0 ~ 4 % であることが好ま 50

しい。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%以上の平衡含水率であると、レターデーションの湿度変化による依存性が大きくなりすぎてしまい好ましくない。

含水率の測定法は、本発明のセルロースアシレートフィルム試料7mm×35mmを水分測定器、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た。水分量(g)を試料質量(g)で除して算出した。

#### 【0143】

##### [フィルムの透湿度]

本発明の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<sup>2</sup>・24hであることがのぞましい。500～1800g/m<sup>2</sup>・24hであることがより好ましく、600～1600g/m<sup>2</sup>・24hであることが特に好ましい。2000g/m<sup>2</sup>・24hを越えると、フィルムのRtHの前記湿度依存性の絶対値が0.5nm/%RHを超える傾向が強くなってしまい、得られた偏光板が液晶表示装置に組み込まれた場合、色味の変化や視野角の変化を引き起こす。また、セルロースアシレートフィルムの透湿度が400g/m<sup>2</sup>・24h未満では、偏光膜の両面などに貼り付けて偏光板を作製する場合に、セルロースアシレートフィルムにより接着剤の乾燥が妨げられ、接着不良を生じる。

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に設け換算する必要がある。膜厚の換算は、(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、本発明のセルロースアシレートフィルム試料70mmを25℃、90%RH及び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、JIS Z-0208に従って、単位面積あたりの水分量を算出(g/m<sup>2</sup>)し、透湿度=調湿後質量-調湿前質量で求めた。

#### 【0144】

##### [フィルムの寸度変化]

本発明の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%以下であることがのぞましい。

よりのぞましくは0.3%以下であり、さらにのぞましくは0.15%以下である。

具体的な測定方法としては、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6mmの穴を100mmの間隔で開け、パンチ間隔の原寸(L0)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(L1)を測定、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(L2)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={|L0-L1|/L0}×100、90℃、5%RH(高温)の寸度変化率={|L0-L2|/L0}×100、として寸度変化率を求めた。

#### 【0145】

##### [フィルムの弾性率]

(弾性率)

本発明のセルロースアシレートフィルムの弾性率は、200～500kgf/mm<sup>2</sup>(1.96～4.90GPa)であることが好ましい。より好ましくは240～470kgf/mm<sup>2</sup>(2.35～4.61GPa)であり、さらに好ましくは270～440kgf/mm<sup>2</sup>(2.65～4.31GPa)である。具体的な測定方法としては、東洋ボールド

ウィン製万能引っ張り試験機STM T50BPを用い、23・70%雰囲気中、引っ張り速度10%/分で0.5%伸びにおける応力を測定し、弾性率を求めた。

【0146】

[ フィルムの光弾性係数 ]

( 光弾性係数 )

本発明のセルロースアシレートフィルムの光弾性係数は、 $50 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn e}$  ( $5 \times 10^{-13} \text{ N/m}^2$ ) 以下であることが好ましい。 $30 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn e}$  ( $3 \times 10^{-13} \text{ N/m}^2$ ) 以下であることがより好ましく、 $20 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn e}$  ( $2 \times 10^{-13} \text{ N/m}^2$ ) 以下であることがさらに好ましい。具体的な測定方法としては、セルロースアシレートフィルム試料12mm×120mm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光弾性係数を算出した。

【0147】

[ 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 ]

帯状のフィルムから試料、長手方向100mm×幅方向100mmを切り出し、固定一軸延伸機を用いて温度140の条件下で長手方向(MD方向)と平行または巾方向(TD方向)と平行に延伸を行った。延伸前後における各試料の正面レターデーションReは自動複屈折計KOBRA21ADH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。偏光膜直近に配置されるセルロースアシレートフィルムは、延伸によってReの変化が小さいことが好ましく、具体的にはRe(n)をn(%)延伸したフィルムの正面レターデーション(nm)、Re(0)を延伸していないフィルムの正面レターデーション(nm)としたときに、 $|Re(n) - Re(0)| / n$  1.0を有することが好ましく、 $|Re(n) - Re(0)| / n$  0.3以下がさらに好ましい。

【0148】

[ 遅相軸を有する方向 ]

本発明のセルロースアシレートフィルムを偏光膜の保護フィルムに用いる場合、偏光膜が機械搬送方向(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方向近傍にあることが好ましい。遅相軸が偏光膜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、遅相軸とMDまたはTD方向が0~10°、好ましくは0~5°の範囲にあることを表す。

【0149】

[ 固有複屈折が正であるセルロースアシレートフィルム ]

本発明の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Re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Re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、フィルム中で発現したRe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Re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方向と平行な搬送ロールの張力を強めて延伸することによって正面Reを小さくすることが考えられる。

【0150】

[ 固有複屈折が負であるセルロースアシレートフィルム ]

本発明の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Re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Re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Re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、フィルムがMD方向に遅相軸を有している場合にMD方向の搬送ロールの張力を強めて延伸することによって正面Re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TD方向にテンター延伸を用いて正面レターデーションReを小さくすることが考えられる。

【0151】

[本発明のセルロースアシレートフィルムの評価方法]

本発明のセルロースアシレートフィルムの評価に当たって、以下の方法で測定して実施した。

【0152】

(正面レターデーションRe、膜厚方向のレターデーションRth)

Re( )はKOBRA 21ADH(王子計測機器(株)製)において波長 nmの光をフィルム法線方向に入射させて測定される。Rth( )は前記Re( )、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 nmの光を入射させて測定したレターデーション値、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 nmの光を入射させて測定したレターデーション値の計3つの方向で測定したレターデーション値と平均屈折率の仮定値及び入力された膜厚値を基にKOBRA 21ADH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プ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)である。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nx、ny、nzを算出する。

【0153】

(透過率)

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

【0154】

[フィルム表面の性状]

本発明セルロースアシレートフィルムの表面は、JISB0601-1994に基づく該膜の表面凹凸の算術平均粗さ(Ra)が0.1μm以下、及び最大高さ(Ry)が0.5μm以下であることが好ましい。好ましくは、算術平均粗さ(Ra)が0.05μm以下、及び最大高さ(Ry)が0.2μm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出来る。

【0155】

[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]

本発明の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。

$$|R_{e(MAX)} - R_{e(MIN)}| \leq 3 \text{かつ} |R_{th(MAX)} - R_{th(MIN)}| \leq 5$$

[式中、Re(MAX)、Rth(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、Re(MIN)、Rth(MIN)は最小値である。]

【0156】

[フィルムの保留性]

本発明の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、本発明のセルロースアシレートフィルムを80%RH/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、0~5%であることが好ましい。より好ましくは0~3%であり、さらに好ましくは0~2%である。

保留性の評価方法

試料を10cm×10cmのサイズに断裁し、23%RH、55%RHの雰囲気下で24時間放置後の質量を測定して、80±5%RH、90±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%RH、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。

10

20

30

40

50

保留性（質量％）＝{(放置前の質量－放置後の質量)／放置前の質量}×100

【0157】

[フィルムの力学特性]

(カール)

本発明の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。本発明のセルロースアシレートフィルムには後述する表面処理などを長尺で行う際に、本発明のセルロースアシレートフィルムの幅方向のカール値が前述の範囲外では、フィルムのハンドリングに支障をきたし、フィルムの切断が起きることがある。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、点欠陥や塗布スジの頻度が許容値を超えることがある。又、カールを上述の範囲とすることで偏光膜貼り合せ時に気泡が入ることを防ぐことができ、好ましい。

10

カール値は、アメリカ国家規格協会の規定する測定方法(A N S I / A S C P H 1 . 2 9 - 1 9 8 5)に従い測定することができる。

【0158】

(引裂き強度)

J I S K 7 1 2 8 - 2 : 1 9 9 8 の引裂き試験方法に基づき引裂き強度(エルメンドルフ引裂き法)において、本発明のセルロースアシレートフィルムの膜厚が $20 \sim 80 \mu m$ の範囲において、 $2g$ 以上が好ましい。より好ましくは、 $5 \sim 25g$ であり、更には $6 \sim 25g$ である。又、 $60 \mu m$ 換算で $8g$ 以上が好ましく、より好ましくは $8 \sim 15g$ である。具体的には、試料片 $50mm \times 64mm$ 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。

20

【0159】

[フィルムの残留溶剂量]

本発明の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い。より好ましくは $0.01 \sim 1.0$ 質量％である。残留溶剂量を $1.5$ 質量％以下とすることでカールを抑制できる。 $1.0$ 質量％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を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。

30

【0160】

[フィルムの吸湿膨張係数]

本発明の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。この吸湿膨張係数を調節することで、額縁状の透過率上昇すなわち歪みによる光漏れを防止することができる。

【0161】

[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各機能層(例えば、下塗層およびバック層)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、 $10^{-3} \sim 20 Torr$ ( $0.133 \sim 2660 Pa$ )の低圧ガス下でおこる低温プラズマでもよく、更にまた大気圧下でのプラズマ処理も好ましい。上記のような条件においてプラズマ励起されるプラズマ励起性気体としては、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及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 2001-17

40

50

45、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。

【0162】

[ アルカリ 鹼化処理によるフィルム表面の接触角 ]

本発明の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 鹼化処理が上げられる。この場合、アルカリ 鹼化処理後のフィルム表面の接触角が55°以下であることがのぞましい。よりのぞましくは50°以下であり、45°以下であることがさらにのぞましい。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、フィルム表面と水滴のなす角をもとめる通常的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。

10

【0163】

( 耐光性 )

本発明の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時間照射したフィルムの色差  $E^*ab$  が20以下であることがのぞましい。よりのぞましくは18以下であり、15以下であることがさらにのぞましい。色差の測定は、UV3100(島津製作所製)を用いた。測定の仕方は、フィルムを25～60%RHに2時間以上調湿した後にキセノン光照射前のフィルムのカラー測定を行ない初期値( $L_0^*$ 、 $a_0^*$ 、 $b_0^*$ )を求めた。その後、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<sup>2</sup>、60～50%RH条件にてキセノン光を240時間照射した。所定時間の経過後、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( $L_1^*$ 、 $a_1^*$ 、 $b_1^*$ )を求めた。これらから、色差  $E^*ab = ((L_0^* - L_1^*)^2 + (a_0^* - a_1^*)^2 + (b_0^* - b_1^*)^2)^{0.5}$  を求めた。

20

【0164】

[ 機能層 ]

本発明のセルロースアシレートフィルムを用いるに際し、各種の機能層を付与することが実施される。それらは、例えば、帯電防止層、硬化樹脂層(透明ハードコート層)、反射防止層、易接着層、防眩層、光学補償層、配向層、液晶層などである。本発明のセルロースアシレートフィルムを用いることができるこれらの機能層及びその材料としては、界面活性剤、滑り剤、マット剤、帯電防止層、ハードコート層などが挙げられ、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32頁～45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。

30

【0165】

[ 偏光板 ]

本発明において、偏光板の作製方法は特に限定されず、一般的な方法で作製することができる。得られたセルロースアシレートフィルムをアルカリ処理し、偏光膜の少なくとも片面に接着剤を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリ処理の代わりに特開平6-94915号、特開平6-118232号の各公報に記載されているような易接着加工を施してもよい。

セルロースアシレートフィルム処理面と偏光膜を貼り合わせるのに使用される接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアルコール系接着剤や、ブチルアクリレート等のビニル系ラテックス等が挙げられる。

40

偏光板は偏光板の両面を保護する保護フィルムを有し、更に該偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合して構成される。プロテクトフィルム及びセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護する目的で用いられる。この場合、プロテクトフィルムは、偏光板の表面を保護する目的で貼合され、偏光板を液晶セルへ貼合する面の反対面側に用いられる。又、セパレートフィルムは液晶セルへ貼合する接着層をカバーする目的で用いられ、偏光板を液晶セルへ貼合する面側に用いられる。プロテクトフィルムは、本発明のセルロースアシレートフィルムを用いてもよい。

50

## 【0166】

偏光膜は、Optiva社製のものに代表される塗布型偏光膜、もしくはバインダーと、ヨウ素または二色性色素からなる偏光膜が好ましい。

偏光膜におけるヨウ素および二色性色素は、バインダー中で配向することで偏向性能を発現する。ヨウ素および二色性色素は、バインダー分子に沿って配向するか、もしくは二色性色素が液晶のような自己組織化により一方向に配向することが好ましい。

現在、汎用の偏光膜は、延伸したポリマーを、浴槽中のヨウ素もしくは二色性色素の溶液に浸漬し、バインダー中にヨウ素、もしくは二色性色素をバインダー中に浸透させることで作製されるのが一般的である。汎用の偏光膜は、ポリマー表面から4 μm程度（両側合わせて8 μm程度）にヨウ素もしくは二色性色素が分布しており、十分な偏光性能を得るためには、少なくとも10 μmの厚みが必要である。浸透度は、ヨウ素もしくは二色性色素の溶液濃度、同浴槽の温度、同浸漬時間により制御することができる。

## 【0167】

偏光膜のバインダーは架橋していてもよい。架橋しているバインダーは、それ自体架橋可能なポリマーを用いることができる。官能基を有するポリマーあるいはポリマーに官能基を導入して得られるバインダーを、光、熱あるいはpH変化により、バインダー間で反応させて偏光膜を形成することができる。

また、架橋剤によりポリマーに架橋構造を導入してもよい。反応活性の高い化合物である架橋剤を用いてバインダー間に架橋剤に由来する結合基を導入して、バインダー間を架橋することにより形成することができる。

架橋は一般に、ポリマーまたはポリマーと架橋剤の混合物を含む塗布液を、透明支持体上に塗布したのち、加熱を行なうことにより実施される。最終商品の段階で耐久性が確保できれば良いため、架橋させる処理は、最終の偏光板を得るまでのいずれの段階で行なってもよい。

## 【0168】

偏光膜のバインダーは、それ自体架橋可能なポリマーあるいは架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができる。ポリマーの例には、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレン、ゼラチン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、ポリビニルトルエン、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、塩素化ポリオレフィン（例、ポリ塩化ビニル）、ポリエステル、ポリイミド、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、カルボキシメチルセルロース、ポリプロピレン、ポリカーボネートおよびそれらのコポリマー（例、アクリル酸/メタクリル酸共重合体、スチレン/マレインイミド共重合体、スチレン/ビニルトルエン共重合体、酢酸ビニル/塩化ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体）が含まれる。水溶性ポリマー（例、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコール）が好ましく、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールがさらに好ましく、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールが最も好ましい。

## 【0169】

ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールのケン化度は、70乃至100%が好ましく、80乃至100%がさらに好ましく、95乃至100%が最も好ましい。ポリビニルアルコールの重合度は、100乃至5000が好ましい。

変性ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコールに対して、共重合変性、連鎖移動変性あるいはブロック重合変性により変性基を導入して得られる。共重合変性では、変性基として、 $\text{COONa}$ 、 $\text{Si(OH)}_3$ 、 $\text{N(CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}$ 、 $\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ を導入することができる。連鎖移動変性では、変性基として、 $\text{COONa}$ 、 $\text{SH}$ 、 $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ を導入することができる。変性ポリビニルアルコールの重合度は、100乃至3000が好ましい。変性ポリビニルアルコールについては、特開平8-338913号、同9-152509号および同9-316127号の各公報に記載がある。

10

20

30

40

50

ケン化度が 85 乃至 95 % の未変性ポリビニルアルコールおよびアルキルチオ変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。

ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールは、二種以上を併用してもよい。

#### 【0170】

バインダーの架橋剤は、多く添加すると、偏光膜の耐湿熱性を向上させることができる。ただし、バインダーに対して架橋剤を 50 質量% 以上添加すると、ヨウ素、もしくは二色性色素の配向性が低下する。架橋剤の添加量は、バインダーに対して、0.1 乃至 20 質量% が好ましく、0.5 乃至 15 質量% がさらに好ましい。

バインダーは、架橋反応が終了した後でも、反応しなかった架橋剤をある程度含んでいる。ただし、残存する架橋剤の量は、バインダー中に 1.0 質量% 以下であることが好ましく、0.5 質量% 以下であることがさらに好ましい。バインダー層中に 1.0 質量% を超える量で架橋剤が含まれていると、耐久性に問題が生じる場合がある。すなわち、架橋剤の残留量が多い偏光膜を液晶表示装置に組み込み、長期使用、あるいは高温高湿の雰囲気下に長期間放置した場合に、偏光度の低下が生じることがある。架橋剤については、米国再発行特許 23297 号明細書に記載がある。また、ホウ素化合物（例、ホウ酸、硼砂）も、架橋剤として用いることができる。

#### 【0171】

二色性色素としては、アゾ系色素、スチルベン系色素、ピラゾロン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノリン系色素、オキサジン系色素、チアジン系色素あるいはアントラキノン系色素が用いられる。二色性色素は、水溶性であることが好ましい。二色性色素は、親水性置換基（例、スルホ、アミノ、ヒドロキシル）を有することが好ましい。二色性色素の例には、C.I.ダイレクト・イエロー 12、C.I.ダイレクト・オレンジ 39、C.I.ダイレクト・オレンジ 72、C.I.ダイレクト・レッド 39、C.I.ダイレクト・レッド 79、C.I.ダイレクト・レッド 81、C.I.ダイレクト・レッド 83、C.I.ダイレクト・レッド 89、C.I.ダイレクト・バイオレット 48、C.I.ダイレクト・ブルー 67、C.I.ダイレクト・ブルー 90、C.I.ダイレクト・グリーン 59、C.I.アシッド・レッド 37 が含まれる。二色性色素については、特開平 1-161202 号、同 1-172906 号、同 1-172907 号、同 1-183602 号、同 1-248105 号、同 1-265205 号、同 7-261024 号の各公報に記載がある。二色性色素は、遊離酸、あるいはアルカリ金属塩、アンモニウム塩またはアミン塩として用いられる。二種類以上の二色性色素を配合することにより、各種の色相を有する偏光膜を製造することができる。偏光軸を直交させた時に黒色を呈する化合物（色素）を用いた偏光膜、あるいは黒色を呈するように各種の二色性分子を配合した偏光膜または偏光板が、単板透過率および偏光率とも優れており好ましい。

#### 【0172】

（液晶表示装置の構成）

本発明の液晶表示装置は、ツイステッドネマチック配向モードの液晶セルおよび該液晶セルの両側に配置された一対の偏光板からなり、少なくとも一方の偏光板が、偏光膜と、該偏光膜より液晶セル側に配置された本発明のセルロスアシレートフィルムからなる。

液晶セルの液晶層は、通常は、二枚の基板の間にスペーサーを挟み込んで形成した空間に液晶を封入して形成する。透明電極層は、導電性物質を含む透明な膜として基板上に形成する。液晶セルには、さらにガスバリアー層、ハードコート層あるいは（透明電極層の接着に用いる）アンダーコート層（下塗り層）を設けてもよい。これらの層は、通常、基板上に設けられる。液晶セルの基板は、一般に 50  $\mu\text{m}$  ~ 2 mm の厚さを有する。ツイステッドネマチック配向モードの液晶セルについては、多くの文献に記載されており、本発明ではその種類についてとくに制限されない。

#### 【実施例】

#### 【0173】

以下に本発明の実施例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

[ 実施例 1 ~ 2 および比較例 1 ]

( 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。

【 0 1 7 4 】

( セルロースアセテート溶液 D 組成 )

アシル置換度 2 . 8 6 のセルロースアセテート	1 0 0 . 0 質量部
メチレンクロライド ( 第 1 溶媒 )	4 0 2 . 0 質量部
メタノール ( 第 2 溶媒 )	6 0 . 0 質量部

【 0 1 7 5 】

( マット剤微粒子溶液の調製 )

平均粒径 1 6 n m のシリカ粒子 ( AEROSIL R972、日本アエロジル ( 株 ) 製 ) を 2 0 質量部、メタノール 8 0 質量部を 3 0 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 3 0 分以上攪拌して各成分を溶解し、マット剤微粒子溶液を調製した。

【 0 1 7 6 】

( マット剤微粒子溶液組成 )

平均粒径 1 6 n m のシリカ粒子分散液	1 0 . 0 質量部
メチレンクロライド ( 第 1 溶媒 )	7 6 . 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	1 0 . 3 質量部

【 0 1 7 7 】

( 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。

【 0 1 7 8 】

( 添加剤溶液組成 )

光学的異方性を低下させる化合物 A - 1 9	4 9 . 3 質量部
波長分散調整剤 UV - 1 0 2	7 . 6 質量部
メチレンクロライド ( 第 1 溶媒 )	5 8 . 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	1 2 . 8 質量部

【 0 1 7 9 】

( セルロースアセテートフィルム試料 1 0 1 の作製 )

上記セルロースアセテート溶液 D を 9 4 . 6 質量部、マット剤微粒子溶液を 1 . 3 質量部、添加剤溶液 4 . 1 質量部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。上記組成で光学的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 1 2 %、1 . 8 % であった。残留溶剂量 3 0 % でフィルムをバンドから剥離し、1 4 0 ° で 4 0 分間乾燥させセルロースアセテートフィルム試料 1 0 1 を製造した。出来あがったセルロースアセテートフィルム試料 1 0 1 の残留溶剂量は 0 . 2 % であり、膜厚は 8 0 μ m であった。

作製したセルロースアセテートフィルム試料 1 0 1 の光学性能を測定し、 $Re(630)$  は 1 n m、 $|Rth(630)|$  は 6 n m、 $|Re(400) - Re(700)|$  は 2 n m、 $|Rth(400) - Rth(700)|$  は 1 5 n m であった。

【 0 1 8 0 】

( 比較用セルロースアセテートフィルム試料 0 0 1 の作製 )

セルロースアセテートフィルム試料 1 0 1 と同様の方法で、但し添加剤溶液の組成を下記組成に変えて調製し、比較用セルロースアセテートフィルム試料 0 0 1 を作製した。

【 0 1 8 1 】

( 添加剤溶液組成 )

10

20

30

40

50

B D P (可塑剤ビフェニルジフェニルホスフェート)	49.3	質量部
波長分散調整剤	UV-3	3.8 質量部
	UV-7	3.8 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

## 【0182】

出来上がった比較用セルロースアセテートフィルム試料001の残留溶剂量は0.2%であり、膜厚は80 $\mu$ mであった。作製した比較用セルロースアセテートフィルム試料001の光学性能を測定し、 $Re(630)$ は6nm、 $|Rth(630)|$ は60nm、 $|Re(400) - Re(700)|$ は22nm、 $|Rth(400) - Rth(700)|$ は42nmであった。

10

## 【0183】

(偏光板の作製)

本発明のセルロースアセテートフィルム試料101を、1.5規定の水酸化ナトリウム水溶液に、55で2分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、30で0.1規定の硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに100の温風で乾燥した。このようにして、セルロースアセテートフィルム試料101の表面をケン化した。

続いて、厚さ80 $\mu$ mのロール状ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素水溶液中で連続して5倍に延伸し、乾燥して偏光膜を得た。ポリビニルアルコール(クラレ製PVA-117H)3%水溶液を接着剤として、アルカリけん化処理したセルロースアセテートフィルム試料101を2枚用意して偏光膜を間に貼り合わせ、両面がセルロースアセテートフィルム試料101によって保護された偏光板101を得た。この際両側のセルロースアセテートフィルム試料101の遅相軸が偏光膜の透過軸と平行になるように貼り付けた(実施例1)。

20

また、偏光板101の作製方法において、本発明のセルロースアセテートフィルム試料101を偏光膜の片側に貼り付けた。続いて、市販のセルロースアセテートフィルム(フジタックTF80UL、富士写真フィルム(株)製)にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、この偏光膜の反対側に貼り付けた以外は同様にして偏光板102を作製した(実施例2)。

30

更に偏光板101の作製方法において、両面を比較用セルロースアセテートフィルム試料001にした以外は同様にして比較偏光板001を作製した(比較例1)。

本発明のセルロースアセテートフィルム試料101、比較用セルロースアセテートフィルム試料001はいずれも延伸したポリビニルアルコールとの貼合性は十分であり、優れた偏光板加工適性を有していた。

## 【0184】

(比較例2)

実施例1において、偏光膜の保護を本発明のセルロースアセテートフィルム試料101の2枚で行う代わりに、市販のポリカーボネートフィルム「パンライトC1400」(帝人化成製)2枚を用いて同様の操作で偏光板を作製した。しかし延伸したポリビニルアルコールとの貼合性が不十分であり、ポリカーボネートフィルムは偏光膜の保護フィルムとして機能できず、偏光板加工適性に問題があった。

40

## 【0185】

(比較例3)

実施例1において、偏光膜の保護を本発明のセルロースアセテートフィルム試料101の2枚で行う代わりに、厚さ80 $\mu$ mのアートンフィルム(JSR製)2枚を用いて同様の操作で偏光板を作製した。しかし延伸したポリビニルアルコールとの貼合性が不十分であり、アートンフィルムは偏光膜の保護フィルムとして機能できず、偏光板加工適性に問題があった。

## 【0186】

50

(TN液晶セルでの評価)

ツイステッドネマチック配向モードの液晶セル(TN液晶セル)を使用した液晶表示装置(AQUOS LC20C1S、シャープ(株)製)に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに作製した偏光板101を、本発明のセルロースアセテートフィルム試料101が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、O(ordinary)モードとなるように配置して、液晶表示装置101を作製した。

同様にして偏光板102、比較偏光板001を用い液晶表示装置102及び液晶表示装置001を作製した。

作製した液晶表示装置について、測定機(EZ-Contrast160D、ELDIM社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で正面のコントラスト比及び視野角を測定した。測定結果を表1に示す。

10

【0187】

表1

液晶 表示装置	正面コントラスト比	視野角 <sup>*1</sup>		
		上	下	左および右
101	450	30°	30°	30°
102	450	30°	30°	30°
001	400	40°	40°	50°

注) \*1 コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲

20

【0188】

[実施例3~4および比較例4]

実施例1と同様にして、但し偏光板101の透過軸をE(extraordinary)モードとなるように配置して液晶表示装置201を作製した(実施例3)。さらに偏光板102の透過軸をEモードとなるように配置して液晶表示装置202を作製した(実施例4)。また偏光板001の透過軸をEモードとなるように配置して液晶表示装置002を作製した(比較例4)。

作製した液晶表示装置について、測定機(EZ-Contrast160D、ELDIM社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。測定結果を表2に示す。

30

【0189】

表2

液晶 表示装置	正面コントラスト比	視野角 <sup>*1</sup>		
		上	下	左および右
201	450	30°	40°	30°
202	450	30°	40°	30°
002	400	40°	40°	50°

注) \*1 コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

**G 0 2 B 5/30 (2006.01)**

F I

G 0 2 B 5/30

テーマコード(参考)

Fターム(参考) 2H091 FA08X FA11X FB02 FC07 FD06 HA07 LA16 LA30  
4F071 AA09 AC12 AC13 AE22 AF29 AF35Y AH16 BC01  
4J002 AB021 EP016 EP026 EP036 EV286 GP00

专利名称(译)	液晶表示装置		
公开(公告)号	<a href="#">JP2006178145A</a>	公开(公告)日	2006-07-06
申请号	JP2004370690	申请日	2004-12-22
[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		
[标]发明人	竹内和彦		
发明人	竹内 和彦		
IPC分类号	G02F1/13363 C08J5/18 C08K5/20 C08K5/435 C08L1/10 G02B5/30		
FI分类号	G02F1/13363 C08J5/18.CEP C08K5/20 C08K5/435 C08L1/10 G02B5/30		
F-TERM分类号	2H049/BA02 2H049/BB33 2H049/BC22 2H091/FA08X 2H091/FA11X 2H091/FB02 2H091/FC07 2H091/FD06 2H091/HA07 2H091/LA16 2H091/LA30 4F071/AA09 4F071/AC12 4F071/AC13 4F071/AE22 4F071/AF29 4F071/AF35Y 4F071/AH16 4F071/BC01 4J002/AB021 4J002/EP016 4J002/EP026 4J002/EP036 4J002/EV286 4J002/GP00 2H149/AA04 2H149/AB05 2H149/BA02 2H149/CA02 2H149/EA12 2H149/FA02X 2H149/FA03W 2H149/FA51X 2H149/FA57X 2H149/FA63 2H149/FD05 2H149/FD06 2H149/FD24 2H149/FD25 2H149/FD47 2H191/FA22 2H191/FA22X 2H191/FA22Z 2H191/FA30 2H191/FA30X 2H191/FA30Z 2H191/FB02 2H191/FC08 2H191/FC33 2H191/FC37 2H191/FD34 2H191/GA22 2H191/GA23 2H191/LA22 2H191/LA26 2H291/FA22X 2H291/FA22Z 2H291/FA30X 2H291/FA30Z 2H291/FB02 2H291/FC08 2H291/FC33 2H291/FC37 2H291/FD34 2H291/GA22 2H291/GA23 2H291/LA22 2H291/LA26		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种从正面方向看具有高显示对比度并具有受限视角特性的液晶显示装置。解决方案：液晶显示装置包括扭曲向列排列模式液晶盒和设置在液晶盒两侧的一对偏振片，其中至少一个偏振片具有偏振膜和布置在更接近的纤维素酰化物膜。液晶单元侧比偏振膜满足不等式 (I) 和 (II)。(I)  $0 \leq \text{Re}(630) \leq 10$  且  $\frac{1}{4} \text{Rth}(630) \leq 25$ ，(II)  $\frac{1}{4} \text{Re}(400) - \text{Re}(700) \leq 10$  且  $\frac{1}{4} \text{Rth}(400) - \text{Rth}(700) \leq 35$ ，其中  $\text{Re}(\lambda)$  表示  $\lambda \text{nm}$  波长 (单位：nm) 的正面方向的延迟值， $\text{Rth}(\lambda)$  表示  $\lambda \text{nm}$  波长 (单位：nm) 的膜厚方向的延迟值。Z

