

(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2007-86748**(P2007-86748A)**

(43) 公開日 平成19年4月5日(2007.4.5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2F 1/13363 (2006.01)	GO2F 1/13363	2H049
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30	2H091

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 87 頁)

(21) 出願番号	特願2006-217492 (P2006-217492)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成18年8月9日(2006.8.9)	(74) 代理人	110000109 特許業務法人特許事務所サイクス
(31) 優先権主張番号	特願2005-239820 (P2005-239820)	(72) 発明者	深川 伸隆 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
(32) 優先日	平成17年8月22日(2005.8.22)	(72) 発明者	中山 元 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	大橋 祐介 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
		Fターム(参考) 2H049 BA02 BA06 BB03 BB49 BC22 最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】簡便で安価に製造でき、色味視野角依存性の低い液晶表示装置を提供する。

【解決手段】液晶セルと、該液晶セルの両側に配置された、第1偏光板、第2偏光板、第1位相差フィルムおよび第2位相差フィルムを有し、前記第1位相差フィルムは、前記第1偏光板と前記液晶セルの間に配置されており、前記第2位相差フィルムは、前記第2偏光板と前記液晶セルの間に配置されており、前記第1偏光板の吸収軸と前記第1位相差フィルムの遅相軸は、実質的に平行であり、前記第2偏光板の透過軸と前記第2位相差フィルムの遅相軸は、実質的に平行であり、前記第1位相差フィルム及び前記第2位相差フィルムがそれぞれ特定の条件を満たす、液晶表示装置。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液晶セルと、該液晶セルの両側にそれぞれ配置された第 1 偏光板および第 2 偏光板と、前記第 1 偏光板と前記液晶セルの間に配置された第 1 位相差フィルムと、前記第 2 偏光板と前記液晶セルの間に配置された第 2 位相差フィルムとを有し、前記第 1 偏光板の吸収軸と前記第 1 位相差フィルムの遅相軸は、実質的に平行であり、前記第 2 偏光板の透過軸と前記第 2 位相差フィルムの遅相軸は、実質的に平行であり、前記第 1 位相差フィルムが、下記式 (1) ~ (6) の関係を満たし、前記第 2 位相差フィルムが下記式 (7) ~ (12) の関係を満たす、液晶表示装置。

$10 \text{ nm} < R_e(548) < 100 \text{ nm}$	・・・式 (1)	10
$20 \text{ nm} < R_{th}(548) < 400 \text{ nm}$	・・・式 (2)	
$1.0 < R_e(446) / R_e(548) < 2.0$	・・・式 (3)	
$0.5 < R_e(628) / R_e(548) < 1.0$	・・・式 (4)	
$1.0 < R_{th}(446) / R_{th}(548) < 2.0$	・・・式 (5)	
$0.5 < R_{th}(628) / R_{th}(548) < 1.0$	・・・式 (6)	
$40 \text{ nm} < R_e(548) < 300 \text{ nm}$	・・・式 (7)	
$20 \text{ nm} < R_{th}(548) < 400 \text{ nm}$	・・・式 (8)	
$0.5 < R_e(446) / R_e(548) < 1.5$	・・・式 (9)	
$0.5 < R_e(628) / R_e(548) < 2.0$	・・・式 (10)	
$0.5 < R_{th}(446) / R_{th}(548) < 2.0$	・・・式 (11)	20
$0.5 < R_{th}(628) / R_{th}(548) < 1.5$	・・・式 (12)	

【請求項 2】

前記第 1 位相差フィルムと第 2 位相差フィルムが下記の間関係を満たす、請求項 1 の液晶表示装置。

式 (A)

$$1.0(1^{st}) - 1.0(2^{nd}) > 0$$

(式 (A) 中、 $1.0(1^{st})$ は、 $200 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ の波長範囲において第 1 位相差フィルムの膜厚 $80 \mu\text{m}$ に換算した吸光度が 1.0 となる波長を表し、 $1.0(2^{nd})$ は、 $200 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ の波長範囲において第 2 位相差フィルムの膜厚 $80 \mu\text{m}$ に換算した吸光度が 1.0 となる波長を表す。)

30

【請求項 3】

前記第 1 位相差フィルムおよび前記第 2 位相差フィルムのうちの少なくとも一方が偏光板の保護フィルムを兼ねる、請求項 1 または 2 に記載の液晶表示装置。

【請求項 4】

前記第 1 位相差フィルムおよび前記第 2 位相差フィルムのうちの少なくとも一方がセルロースアシレートフィルムである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置。

【請求項 5】

前記第 1 位相差フィルムが $200 \text{ nm} \sim 380 \text{ nm}$ の範囲に少なくとも 1 つの吸収極大を有する化合物を含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置。

【請求項 6】

前記第 1 位相差フィルムが、長手方向に延伸処理されたセルロースアシレートフィルムである、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置。

40

【請求項 7】

前記第 2 位相差フィルムが幅手方向に延伸処理されたセルロースアシレートフィルムである、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置。

【請求項 8】

前記液晶セルが VA モードである、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、液晶表示装置に関し、特に視野角特性に優れたVAモード液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置は、消費電力の小さい省スペースの画像表示装置として年々その用途が広がっている。従来、画像の視野角依存性が大きいことが液晶表示装置の大きな欠点であったが、VAモードによる高視野角液晶表示装置が実用化されるに至り、テレビ等の高品位の画像が要求される市場でも液晶表示装置の需要が急速に拡大しつつある。

VAモード液晶表示装置は他の液晶表示モードに比べて一般にコントラストが高いというメリットがあるが、視角によってコントラストおよび色味の変化が大きいという問題も有している。これを補償する方法として、様々な光学補償フィルムが提案されている。このなかでも、特許文献1に開示の2枚の延伸セルロースアシレート光学補償フィルムとして用いる方法は、該光学補償フィルムが偏光板保護フィルムを兼ねることも可能であり、液晶表示装置の薄型化の点からも好ましい方法であった。

しかし、近年大型テレビ用途を中心に表示装置の大画面化が一段と進むにつれより精緻な表示性能が求められるようになり、上記方法では視角による色味変化の補償が不十分でありさらなる改良が求められていた。

【0003】

【特許文献1】特開2003-170492号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、簡便で安価に製造でき、色味視野角依存性の低い液晶表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題は、以下の手段によって解決される。

(1) 液晶セルと、該液晶セルの両側にそれぞれ配置された第1偏光板および第2偏光板と、前記第1偏光板と前記液晶セルの間に配置された第1位相差フィルムと、前記第2偏光板と前記液晶セルの間に配置された第2位相差フィルムとを有し、前記第1偏光板の吸収軸と前記第1位相差フィルムの遅相軸は、実質的に平行であり、前記第2偏光板の透過軸と前記第2位相差フィルムの遅相軸は、実質的に平行であり、前記第1位相差フィルムが、下記式(1)～(6)の関係を満たし、前記第2位相差フィルムが下記式(7)～(12)の関係を満たす、液晶表示装置。

$$10\text{ nm} < R_e(548) < 100\text{ nm} \quad \dots \text{式(1)}$$

$$20\text{ nm} < R_{th}(548) < 400\text{ nm} \quad \dots \text{式(2)}$$

$$1.0 < R_e(446) / R_e(548) < 2.0 \quad \dots \text{式(3)}$$

$$0.5 < R_e(628) / R_e(548) < 1.0 \quad \dots \text{式(4)}$$

$$1.0 < R_{th}(446) / R_{th}(548) < 2.0 \quad \dots \text{式(5)}$$

$$0.5 < R_{th}(628) / R_{th}(548) < 1.0 \quad \dots \text{式(6)}$$

$$40\text{ nm} < R_e(548) < 300\text{ nm} \quad \dots \text{式(7)}$$

$$20\text{ nm} < R_{th}(548) < 400\text{ nm} \quad \dots \text{式(8)}$$

$$0.5 < R_e(446) / R_e(548) < 1.5 \quad \dots \text{式(9)}$$

$$0.5 < R_e(628) / R_e(548) < 2.0 \quad \dots \text{式(10)}$$

$$0.5 < R_{th}(446) / R_{th}(548) < 2.0 \quad \dots \text{式(11)}$$

$$0.5 < R_{th}(628) / R_{th}(548) < 1.5 \quad \dots \text{式(12)}$$

(2) 前記第1位相差フィルムと第2位相差フィルムが下記の関係を満たす、(1)の液晶表示装置。

式(A)

$$1.0(1^{st}) - 1.0(2^{nd}) > 0$$

10

20

30

40

50

(式(A)中、 $1.0(1^{st})$ は、 $200\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ の波長範囲において第1位相差フィルムの膜厚 $80\text{ }\mu\text{m}$ に換算した吸光度が 1.0 となる波長を表し、 $1.0(2^{nd})$ は、 $200\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ の波長範囲において第2位相差フィルムの膜厚 $80\text{ }\mu\text{m}$ に換算した吸光度が 1.0 となる波長を表す。)

(3) 前記第1位相差フィルムおよび前記第2位相差フィルムのうちの少なくとも一方が偏光板の保護フィルムを兼ねる、(1)または(2)に記載の液晶表示装置。

(4) 前記第1位相差フィルムおよび前記第2位相差フィルムのうちの少なくとも一方がセルロースアシレートフィルムである、(1)～(3)のいずれか1項に記載の液晶表示装置。

(5) 前記第1位相差フィルムが $200\text{ nm} \sim 380\text{ nm}$ の範囲に少なくとも1つの吸収極大を有する化合物を含有する、(1)～(4)のいずれか1項に記載の液晶表示装置。 10

(6) 前記第1位相差フィルムが、長手方向に延伸処理されたセルロースアシレートフィルムである、(1～5)のいずれか1項に記載の液晶表示装置。

(7) 前記第2位相差フィルムが幅手方向に延伸処理されたセルロースアシレートフィルムである、(1)～(6)のいずれか1項に記載の液晶表示装置。

(8) 前記液晶セルがVAモードである、(1)～(8)のいずれか1項に記載の液晶表示装置。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、簡便で安価に、色味視野角依存性の低い液晶表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

本発明において、「実質的に平行」とは、2つの軸のなす角が -10° 以上 $+10^\circ$ 以下であることをいう。

【0008】

[フィルムのレターデーション]

本明細書において、 $R_e(\quad)$ 、 $R_{th}(\quad)$ は各々、波長における面内のレターデーションおよび厚さ方向のレターデーションを表す。 $R_e(\quad)$ はKOBRA 21ADHまたはWR(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。

測定されるフィルムが1軸または2軸の屈折率楕円体で表されるものである場合には、以下の方法により $R_{th}(\quad)$ は算出される。

$R_{th}(\quad)$ は前記 $R_e(\quad)$ を、面内の遅相軸(KOBRA 21ADHまたはWRにより判断される)を傾斜軸(回転軸)として(遅相軸がない場合にはフィルム面内の任意の方向を回転軸とする)のフィルム法線方向に対して法線方向から片側 50° まで 10° 度ステップで各々その傾斜した方向から波長 nm の光を入射させて全部で6点測定し、その測定されたレターデーション値と平均屈折率の仮定値および入力された膜厚値を基にKOBRA 21ADHまたはWRが算出する。 40

上記において、法線方向から面内の遅相軸を回転軸として、ある傾斜角度にレターデーションの値がゼロとなる方向をもつフィルムの場合には、その傾斜角度より大きい傾斜角度でのレターデーション値はその符号を負に変更した後、KOBRA 21ADHまたはWRが算出する。

なお、遅相軸を傾斜軸(回転軸)として(遅相軸がない場合にはフィルム面内の任意の方向を回転軸とする)、任意の傾斜した2方向からレターデーション値を測定し、その値と平均屈折率の仮定値および入力された膜厚値を基に、以下の式(21)および式(22)より R_{th} を算出することもできる。

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

【 数 1 】

$$Re(\theta) = \left[n_x - \frac{n_y \times n_z}{\sqrt{\{n_y \sin(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{n_x}))\}^2 + \{n_z \cos(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{n_x}))\}^2}} \right] \times \frac{d}{\cos\{\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{n_x})\}} \quad \text{---式 (21)}$$

注記：

上記の $Re(\quad)$ は法線方向から角度 傾斜した方向におけるレターデーション値をあらわす。

式 (21) における n_x は面内における遅相軸方向の屈折率を表し、 n_y は面内において n_x に直交する方向の屈折率を表し、 n_z は n_x および n_y に直交する方向の屈折率を表す。

【 0 0 1 0 】

$$Rth = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d \quad \text{--- 式 (22)}$$

測定されるフィルムが 1 軸や 2 軸の屈折率楕円体で表現できないもの、いわゆる光学軸 (optical axis) がないフィルムの場合には、以下の方法により $Rth(\quad)$ は算出される。

$Rth(\quad)$ は前記 $Re(\quad)$ を、面内の遅相軸 (KOBRA 21ADH または WR 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 - 50 度から + 50 度まで 10 度ステップで各々その傾斜した方向から波長 λ の光を入射させて 11 点測定し、その測定されたレターデーション値と平均屈折率の仮定値および入力された膜厚値を基に KOBRA 21ADH または WR が算出する。

上記の測定において、平均屈折率の仮定値は ポリマーハンドブック (JOHN WILEY & SONS, INC)、各種光学フィルムのカタログの値を使用することができる。平均屈折率の値が既知でないものについてはアッペ屈折計で測定することができる。主な光学フィルムの平均屈折率の値を以下に例示する： セルロースアシレート (1.48)、シクロオレフィンポリマー (1.52)、ポリカーボネート (1.59)、ポリメチルメタクリレート (1.49)、ポリスチレン (1.59) 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 または WR は n_x 、 n_y 、 n_z を算出する。この算出された n_x 、 n_y 、 n_z より $Nz = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ がさらに算出される。

【 0 0 1 1 】

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.)、および各種光学フィルムのカタログの値を使用することができる。平均屈折率の値が既知でないものについては、アッペ屈折計で測定することができる。

【 0 0 1 2 】

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とを入力することで、KOBRA WR により n_x (製膜方向の屈折率)、 n_y (幅方向の屈折率)、 n_z (厚み方向の屈折率) を算出することができる。

【 0 0 1 3 】

《 液晶表示装置 》

本発明の液晶表示装置は液晶セルと、該液晶セルの両側にそれぞれ配置された第 1 偏光板および第 2 偏光板と、前記第 1 偏光板と前記液晶セルの間に配置された第 1 位相差フィルムと、

前記第 2 偏光板と前記液晶セルの間に配置された第 2 位相差フィルムとを有し、

10

20

30

40

50

前記第1偏光板の吸収軸と前記第1位相差フィルムの遅相軸は、実質的に平行であり、
前記第2偏光板の透過軸と前記第2位相差フィルムの遅相軸は、実質的に平行であり、
前記第1位相差フィルムが、下記式(1)～(6)の関係を満たし、前記第2位相差フィルムが下記式(7)～(12)の関係を満たすことを特徴とする。

【0014】

$$10\text{ nm} < R_e(548) < 100\text{ nm} \quad \dots \text{式(1)}$$

$$20\text{ nm} < R_{th}(548) < 400\text{ nm} \quad \dots \text{式(2)}$$

$$1.0 < R_e(446) / R_e(548) < 2.0 \quad \dots \text{式(3)}$$

$$0.5 < R_e(628) / R_e(548) < 1.0 \quad \dots \text{式(4)}$$

$$1.0 < R_{th}(446) / R_{th}(548) < 2.0 \quad \dots \text{式(5)}$$

$$0.5 < R_{th}(628) / R_{th}(548) < 1.0 \quad \dots \text{式(6)}$$

$$40\text{ nm} < R_e(548) < 300\text{ nm} \quad \dots \text{式(7)}$$

$$20\text{ nm} < R_{th}(548) < 400\text{ nm} \quad \dots \text{式(8)}$$

$$0.5 < R_e(446) / R_e(548) < 1.5 \quad \dots \text{式(9)}$$

$$0.5 < R_e(628) / R_e(548) < 2.0 \quad \dots \text{式(10)}$$

$$0.5 < R_{th}(446) / R_{th}(548) < 2.0 \quad \dots \text{式(11)}$$

$$0.5 < R_{th}(628) / R_{th}(548) < 1.5 \quad \dots \text{式(12)}$$

【0015】

以下に、第1位相差フィルムおよび第2位相差フィルムについて詳しく説明する。

<第1位相差フィルム>

本発明における第1位相差フィルムのレターデーションは下記関係を満たす。

$$10\text{ nm} < R_e(548) < 100\text{ nm} \quad \dots \text{式(1)}$$

$$20\text{ nm} < R_{th}(548) < 400\text{ nm} \quad \dots \text{式(2)}$$

$$1.0 < R_e(446) / R_e(548) < 2.0 \quad \dots \text{式(3)}$$

$$0.5 < R_e(628) / R_e(548) < 1.0 \quad \dots \text{式(4)}$$

$$1.0 < R_{th}(446) / R_{th}(548) < 2.0 \quad \dots \text{式(5)}$$

$$0.5 < R_{th}(628) / R_{th}(548) < 1.0 \quad \dots \text{式(6)}$$

【0016】

前記式(1)は、 $15\text{ nm} < R_e(548) < 80\text{ nm}$ であることがさらに好ましく、
 $20\text{ nm} < R_e(548) < 60\text{ nm}$ であることが最も好ましい。

前記式(2)は、 $30\text{ nm} < R_{th}(548) < 300\text{ nm}$ であることがさらに好ましく、
 $50\text{ nm} < R_{th}(548) < 250\text{ nm}$ であることが最も好ましい。

前記式(3)は、 $1.00 < R_e(446) / R_e(548) < 1.70$ であることがさらに好ましく、
 $1.05 < R_e(446) / R_e(548) < 1.50$ であることが最も好ましい。

前記式(4)は、 $0.60 < R_e(628) / R_e(548) < 1.00$ であることがさらに好ましく、
 $0.70 < R_e(628) / R_e(548) < 0.97$ であることが最も好ましい。

前記式(5)は、 $1.00 < R_{th}(446) / R_{th}(548) < 1.70$ であることがさらに好ましく、
 $1.05 < R_{th}(446) / R_{th}(548) < 1.50$ であることが最も好ましい。

前記式(6)は、 $0.6 < R_{th}(628) / R_{th}(548) < 1.00$ であることがさらに好ましく、
 $0.7 < R_{th}(628) / R_{th}(548) < 0.97$ であることが最も好ましい。

$R_e(\quad)$ および $R_{th}(\quad)$ が上記範囲に設定された位相差フィルムを用いることにより、
視角による色味変化の小さい液晶表示装置が得られる。

【0017】

本発明の第1位相差フィルムは $250\text{ nm} \sim 380\text{ nm}$ の紫外光領域において一定の吸収を有し、
かつ波長 $400\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ の可視光領域には実質的に吸収を有さないことが好ましい。
ここで、「一定の吸収を有する」とは、例えば、ある波長において0.2

10

20

30

40

50

より大きい吸光度を示すことをいい、「実質的に吸収を有さない」とは、例えば、いずれの波長においても 0.2 以下の吸光度であることをいう。

本発明の第 1 位相差フィルムの波長 250 nm における吸光度は 1.0 以上が好ましく、2.0 以上がさらに好ましい。また、波長 400 nm ~ 700 nm の領域における吸光度は 0.5 以下が好ましく、0.2 以下がさらに好ましい。

【0018】

本発明の第 1 位相差フィルムの 250 nm ~ 380 nm の紫外光領域の吸収はポリマー自体の吸収、またはポリマー中に添加されたドーパントの吸収のいずれの場合も好ましい。

250 nm ~ 350 nm の紫外光領域に吸収を有するポリマーとしては、ポリカーボネート、ポリイミド等が、透明性が高く好ましい。 10

【0019】

また、250 nm ~ 380 nm の紫外光領域に吸収を有するドーパントをポリマーフィルムに添加する場合は、前記ポリカーボネート、ポリイミドに加えて、ノルボルネン系ポリマーフィルム、セルロースアシレートフィルム等様々なポリマーフィルムが使用できる。

【0020】

本発明の第 1 位相差フィルムは偏光板保護フィルムを兼ねることが液晶表示装置の薄型化の点から好ましい。

前記ポリマーフィルムのうち、セルロースアシレートフィルムは、偏光板加工適性等偏光板保護フィルムとしての特性を有しており、かつ原材料が安価であることから特に好ましい。 20

以下に本発明の第 1 位相差フィルムとして好ましく用いられるセルロースアシレートフィルム（以下、第 1 位相差セルロースアシレートフィルムと称する場合がある）について詳しく説明する。

【0021】

〔セルロースアシレート〕

まず、本発明の第 1 位相差セルロースアシレートフィルムに用いることのできるセルロースアシレートについて説明する。

セルロースアシレートの置換度は、セルロースの構成単位（（ ）1, 4 - グリコシド結合しているグルコース）に存在している、3つの水酸基がアシル化されている割合を意味する。置換度（アシル化度）は、セルロースの構成単位質量当りの結合脂肪酸量を測定して算出することができる。測定方法は、「ASTM D 817 - 91」に準じて実施する。 30

【0022】

本発明におけるセルロースアシレートは、アシル化度が 2.00 ~ 2.90 であるセルロースアセレートが好ましい。前記アシル化度は 2.20 ~ 2.90 がさらに好ましい。さらに全アシル化度に対する 6 位のアシル化度の比率は 0.25 以上が好ましく、0.3 以上がさらに好ましい。

【0023】

本発明におけるセルロースアシレートは、350 ~ 800 の重量平均重合度を有することが好ましく、370 ~ 600 の重量平均重合度を有することがさらに好ましい。本発明におけるセルロースアシレートは、70,000 ~ 230,000 の数平均分子量を有することが好ましく、75,000 ~ 230,000 の数平均分子量を有することがさらに好ましく、78,000 ~ 120,000 の数平均分子量を有することが最も好ましい。

【0024】

本発明におけるセルロースアシレートは、アシル化剤として酸無水物や酸塩化物を用いて合成できる。アシル化剤が酸無水物である場合は、反応溶媒として有機酸（例えば、酢酸）や塩化メチレンが使用される。触媒としては、硫酸のようなプロトン性触媒が用いられる。アシル化剤が酸塩化物である場合は、触媒として塩基性化合物が用いられる。工業 50

的に最も一般的な合成方法では、セルロースをアセチル基および他のアシル基に対応する有機酸（酢酸、プロピオン酸、酪酸）またはそれらの酸無水物（無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸）を含む混合有機酸成分でエステル化してセルロースアシレートを合成する。この方法において、綿花リンターや木材パルプのようなセルロースは、酢酸のような有機酸で活性化処理した後、硫酸触媒の存在下で、上記のような有機酸成分の混合液を用いてエステル化する場合が多い。有機酸無水物成分は、一般にセルロース中に存在する水酸基の量に対して過剰量で使用する。このエステル化処理では、エステル化反応に加えてセルロース主鎖（1,4グリコシド結合）の加水分解反応（解重合反応）が進行する。主鎖の加水分解反応が進むとセルロースアシレートの重合度が低下し、製造するセルロースアシレートフィルム（10）の物性が低下する。そのため、反応温度のような反応条件は、得られるセルロースアシレートの重合度や分子量を考慮して決定することが好ましい。

【0025】

重合度の高い（分子量の大きい）セルロースアシレートを得るためには、エステル化反応工程における最高温度を50以下に調節することが重要である。最高温度は、好ましくは35～50、さらに好ましくは37～47に調節する。反応温度を35以上にするにより、エステル化反応をより円滑に進行させることができる。反応温度を50以下とすることにより、セルロースアシレートの重合度の低下をより効果的に抑止できる。エステル化反応の後、温度上昇を抑制しながら反応を停止すると、さらに重合度の低下を抑制でき、高い重合度のセルロースアシレートを合成できる。すなわち、反応終了後に反応停止剤（例えば、水、酢酸）を添加すると、エステル化反応に関与しなかった過剰の酸無水物は、加水分解して対応する有機酸を副成する。この加水分解反応は激しい発熱を伴い、反応装置内の温度が上昇する。反応停止剤の添加速度が大きいと、反応装置の冷却能力を超えて急激に発熱する。そのため、セルロース主鎖の加水分解反応が著しく進行し、得られるセルロースアシレートの重合度が低下する。また、エステル化の反応中に触媒の一部はセルロースと結合しており、その大部分は反応停止剤の添加中にセルロースから解離する。しかし、反応停止剤の添加速度が大きいと、触媒が解離するために十分な反応時間がなく、触媒の一部がセルロースに結合した状態で残る。強酸の触媒が一部結合しているセルロースアシレートは安定性が非常に悪く、製品の乾燥時の熱などで容易に分解して重合度が低下する。これらの理由により、エステル化反応の後、好ましくは4分以上、さらに好ましくは4～30分の時間をかけて反応停止剤を添加して、反応を停止することが望ましい。なお、反応停止剤の添加時間を30分以下とすることが工業的な生産性の観点から好ましい。反応停止剤としては、一般に酸無水物を分解する水やアルコールが用いられている。ただし、本発明では、各種有機溶媒への溶解性が低いトリエステルを析出させないために、水と有機酸との混合物が、反応停止剤として好ましく用いられる。以上のような条件でエステル化反応を実施すると、重量平均重合度が500以上である高分子量セルロースアシレートを容易に合成することができる。

【0026】

〔レターデーション発現剤〕

本発明の第1位相差セルロースアシレートフィルムに使用するセルロースアシレートフィルムはレターデーション発現剤を含有することが好ましい。ここで、「レターデーション発現剤」とはフィルムの面内および厚み方向の複屈折を発現する化合物である。

【0027】

本発明におけるレターデーション発現剤としては200～380nmの波長範囲に吸収極大を有する化合物が好ましく、さらに、該要件に加えて400nm～700nmにおけるモル吸光係数が1000以下である化合物（分極率異方性の大きい化合物）が好ましい。前記吸収特性を有することによりフィルムに不要の着色を引き起こすことなく、所望の波長分散特性が得られる。

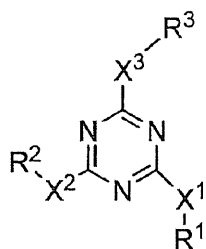
【0028】

本発明におけるレターデーション発現剤としては、下記一般式（I）で表される化合物を好ましく使用できる。

【 0 0 2 9 】

【 化 1 】

一般式 (I)



10

(一般式 (I) 中、 X^1 は、単結合、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ または $-S-$ であり； X^2 は、単結合、 $-NR^5-$ 、 $-O-$ または $-S-$ であり； X^3 は、単結合、 $-NR^6-$ 、 $-O-$ または $-S-$ である。また、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、芳香族環基または複素環基であり； R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基である。)

【 0 0 3 0 】

以下に、一般式 (I) で表される化合物について詳しく説明する。

【 0 0 3 1 】

20

まず、 R^1 、 R^2 、および R^3 について説明する。

一般式 (I) において、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、芳香族環基または複素環基を表すが、芳香族環基または複素環基が好ましく、芳香族環基がより好ましい。 R^1 、 R^2 、および R^3 がそれぞれ表す芳香族環基は、フェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。

【 0 0 3 2 】

R^1 、 R^2 、および R^3 の芳香族環基または複素環基は、置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子）、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、アルキル置換スルファモイル基、アルケニル置換スルファモイル基、アリール置換スルファモイル基、スルオンアミド基、カルバモイル基、アルキル置換カルバモイル基、アルケニル置換カルバモイル基、アリール置換カルバモイル基、アミド基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基およびアシル基が挙げられる。さらに、これらの置換基は、該置換基によって置換されていてもよい。

30

【 0 0 3 3 】

R^1 、 R^2 、および R^3 が複素環基を表す場合、複素環は芳香族性を有することが好ましい。芳香族性を有する複素環とは、一般に不飽和複素環であり、好ましくは最多の二重結合を有する複素環である。複素環は 5 員環、6 員環または 7 員環であることが好ましく、5 員環または 6 員環であることがさらに好ましく、6 員環であることが最も好ましい。複素環のヘテロ原子は、窒素原子、硫黄原子または酸素原子であることが好ましく、窒素原子であることが特に好ましい。芳香族性を有する複素環としては、ピリジン環（複素環基としては、2 - ピリジル基または 4 - ピリジル基）が特に好ましい。複素環基は、置換基を有していてもよい。

40

【 0 0 3 4 】

一般式 (I) 中、 X^1 は単結合、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を表し、 $-NR^4-$ が好ましく、 X^2 は単結合、 $-NR^5-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を表し、 $-NR^5-$ が好ましく、 X^3 は単結合、 $-NR^6-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を表し、 $-NR^6-$ が好ましい。 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基ま

50

たは複素環基を表し、それぞれ独立して水素原子が好ましい。

【0035】

R⁴、R⁵およびR⁶がそれぞれ表すアルキル基は、環状アルキル基であっても鎖状アルキル基であってもよいが、鎖状アルキル基が好ましく、分岐を有する鎖状アルキル基よりも、直鎖状アルキル基がより好ましい。アルキル基の炭素原子数は、1～30であることが好ましく、1～20であることがより好ましく、1～10であることがさらに好ましく、1～8がさらに好ましく、1～6であることが最も好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基）およびアシルオキシ基（例えば、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基）が含まれる。

10

【0036】

R⁴、R⁵およびR⁶がそれぞれ表すアルケニル基は、環状アルケニル基であっても鎖状アルケニル基であってもよいが、鎖状アルケニル基が好ましく、分岐を有する鎖状アルケニル基よりも、直鎖状アルケニル基がより好ましい。アルケニル基の炭素原子数は、2～30であることが好ましく、2～20であることがより好ましく、2～10であることがさらに好ましく、2～8であることがさらに好ましく、2～6であることが最も好ましい。アルケニル基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、前述のアルキル基の置換基と同様である。

【0037】

R⁴、R⁵およびR⁶がそれぞれ表す芳香族環基および複素環基は、R¹、R²およびR³がそれぞれ表す芳香族環基および複素環基と同様であり、好ましい範囲も同様である。芳香族環基および複素環基はさらに置換基を有していてもよく、置換基の例にはR¹、R²およびR³の芳香族環および複素環の置換基と同様である。

20

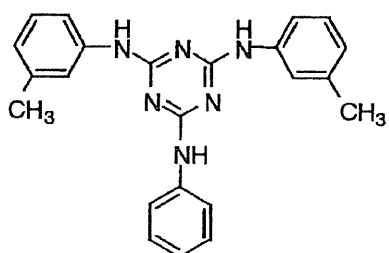
【0038】

以下に前記一般式（I）で表される化合物の好ましい例（I - （1）～IV - （10））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。

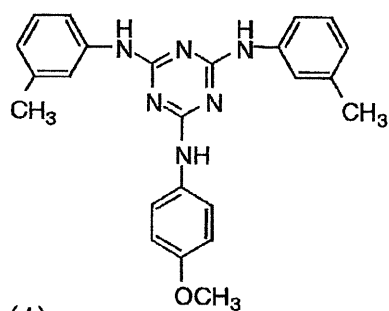
【0039】

【化 2】

I-(1)

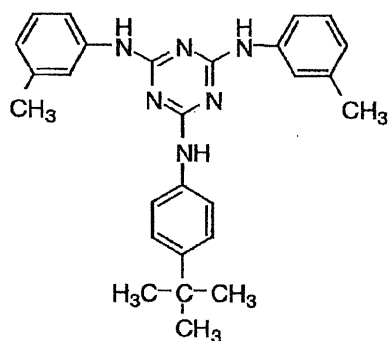


I-(2)

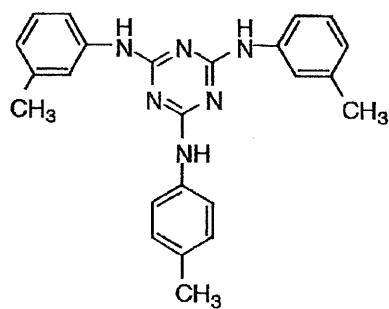


10

I-(3)

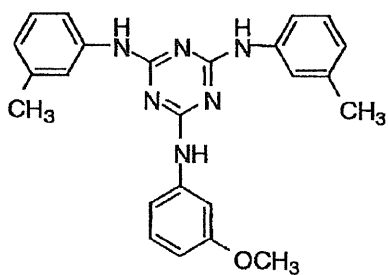


I-(4)

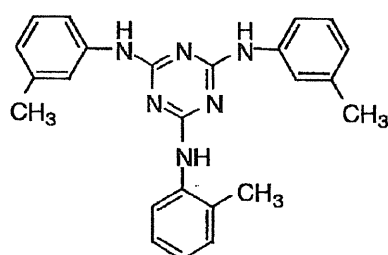


20

I-(5)

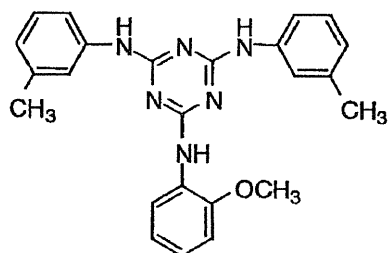


I-(6)

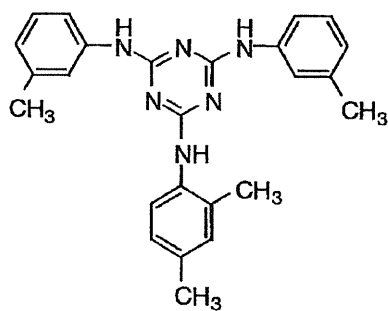


30

I-(7)



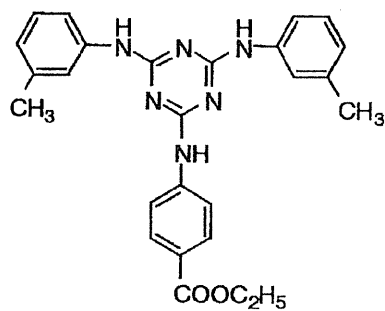
I-(8)



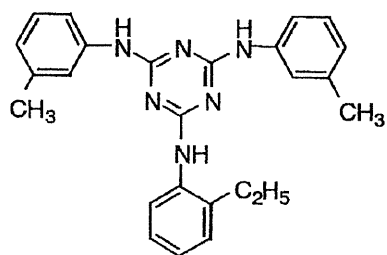
40

【化 3】

I-(9)

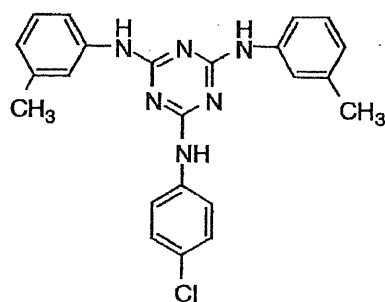


I-(10)

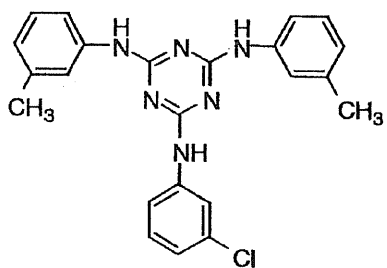


10

I-(11)

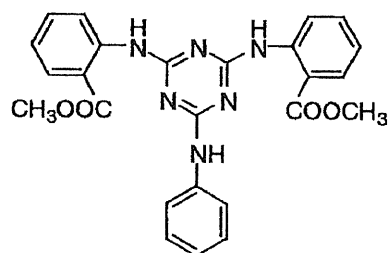


I-(12)

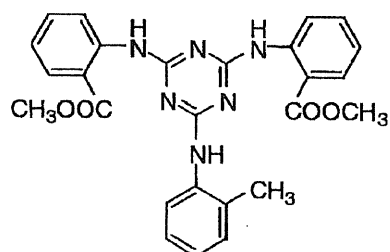


20

I-(13)

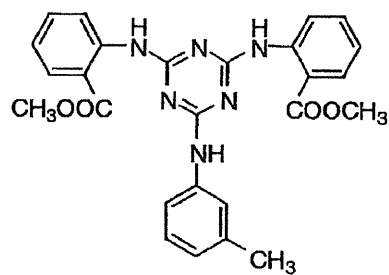


I-(14)

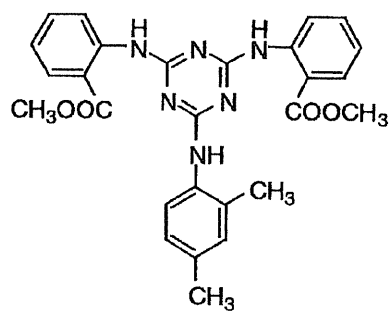


30

I-(15)



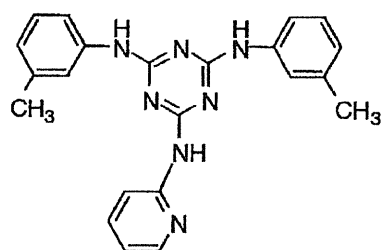
I-(16)



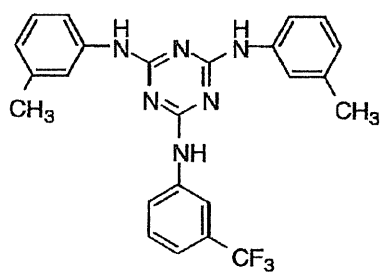
40

【化 4】

I-(17)

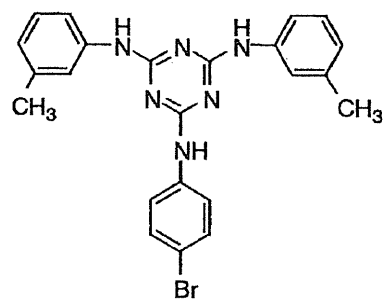


I-(18)

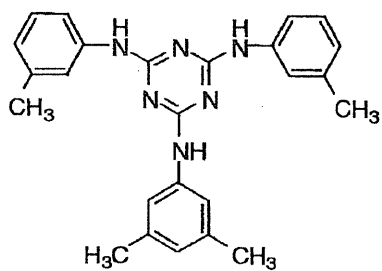


10

I-(19)

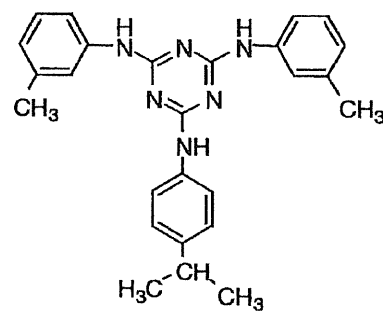


I-(20)

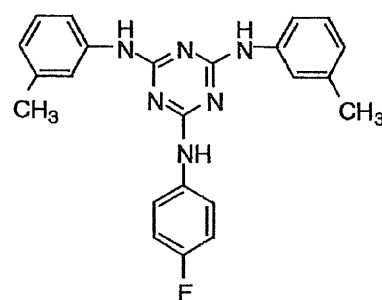


20

I-(21)

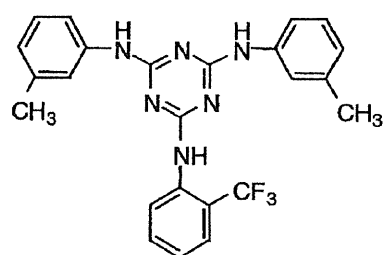


I-(22)

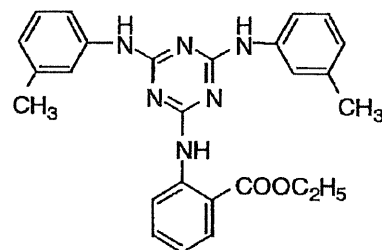


30

I-(23)



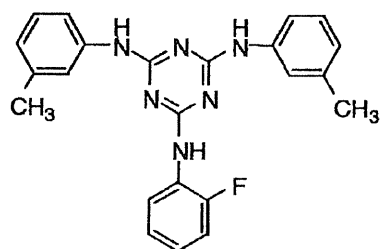
I-(24)



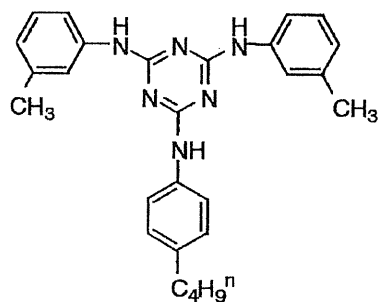
40

【化 5】

I - (25)

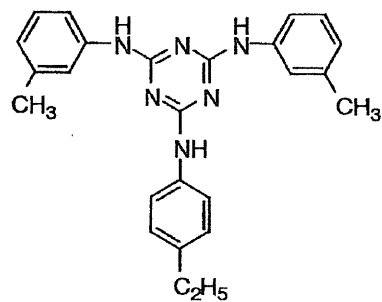


I - (26)

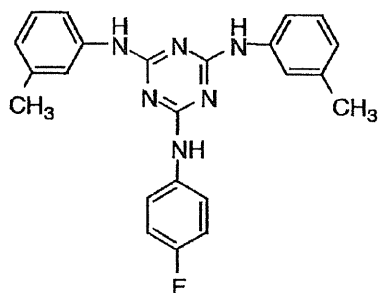


10

I - (27)

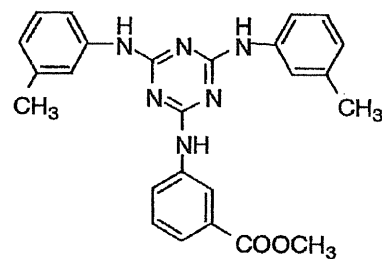


I - (28)

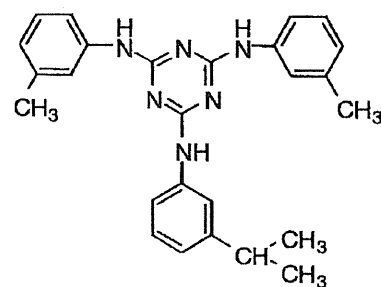


20

I - (29)

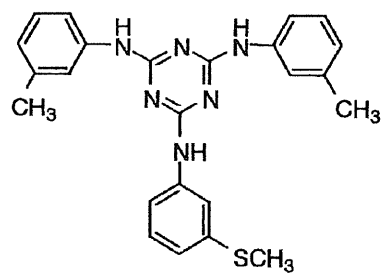


I - (30)

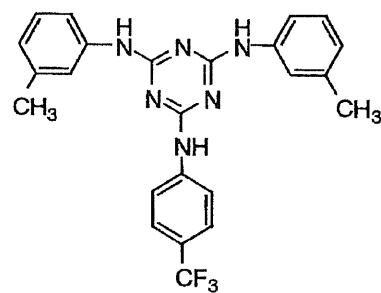


30

I - (31)



I - (32)

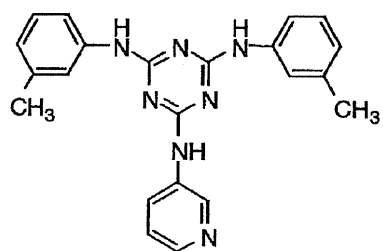


40

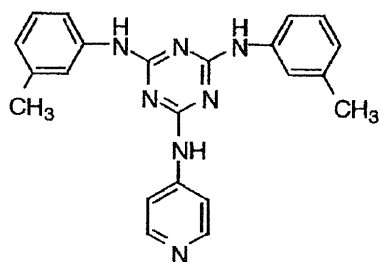
【 0 0 4 3 】

【化 6】

I-(33)

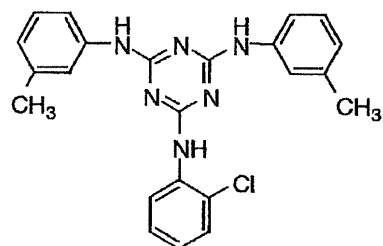


I-(34)

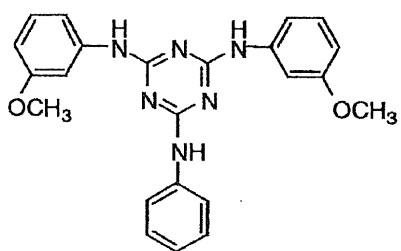


10

I-(35)

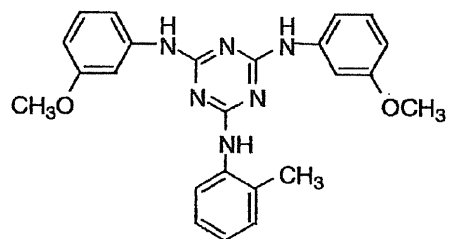


I-(36)

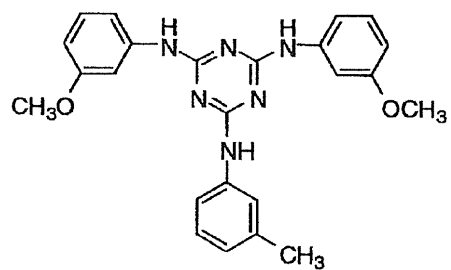


20

I-(37)

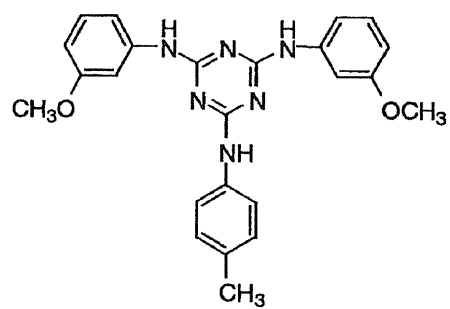


I-(38)

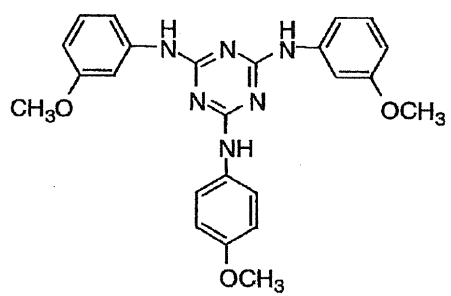


30

I-(39)



I-(40)

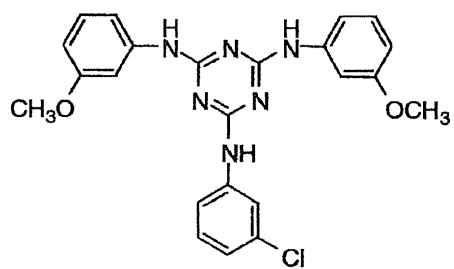


40

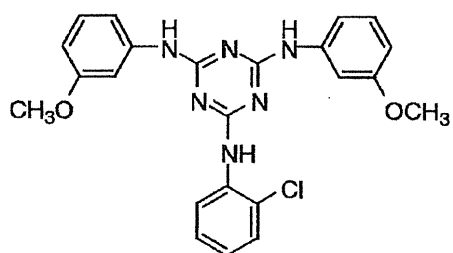
【 0 0 4 4 】

【化 7】

I-(41)

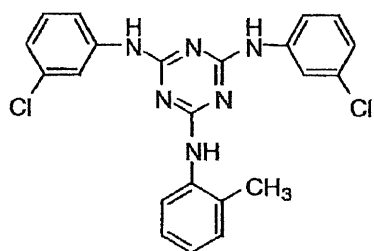


I-(42)

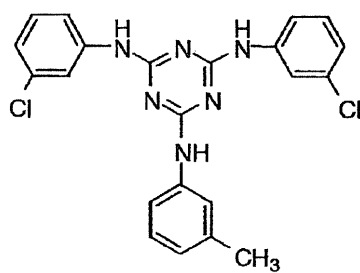


10

I-(43)

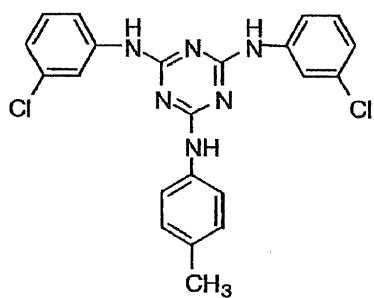


I-(44)

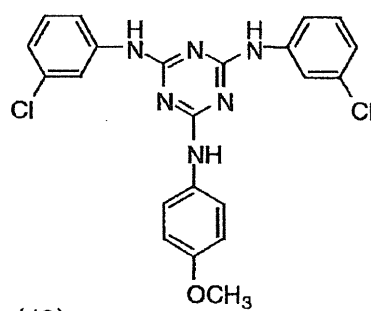


20

I-(45)

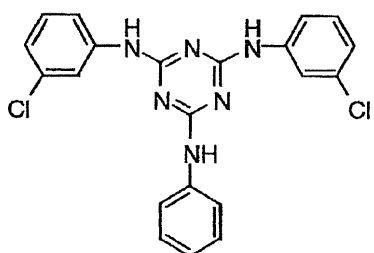


I-(46)

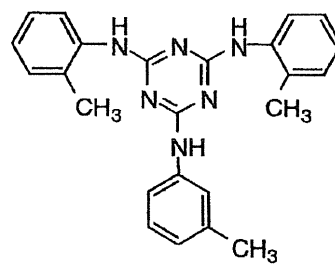


30

I-(47)



I-(48)

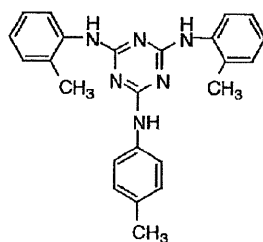


40

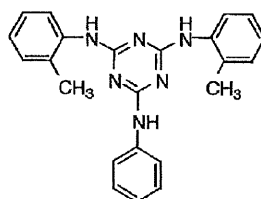
【 0 0 4 5 】

【化 8】

I-(49)



I-(50)

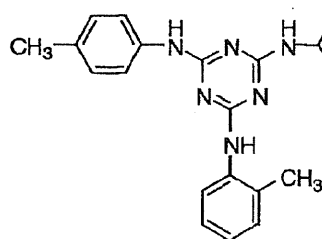


10

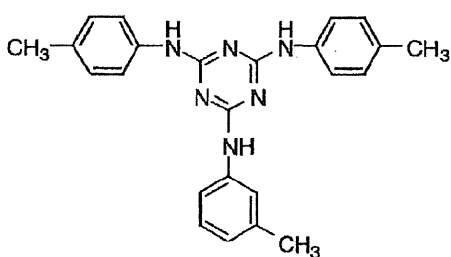
【 0 0 4 6 】

【化 9】

II-(1)

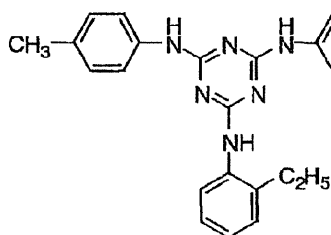


II-(2)

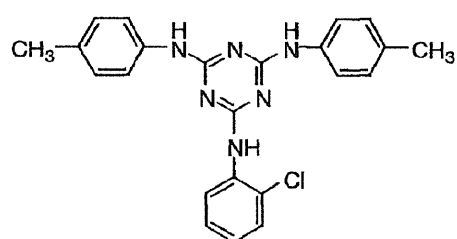


20

II-(3)

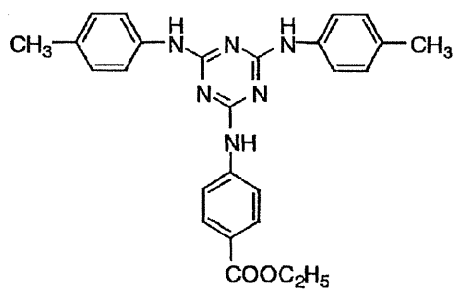


II-(4)

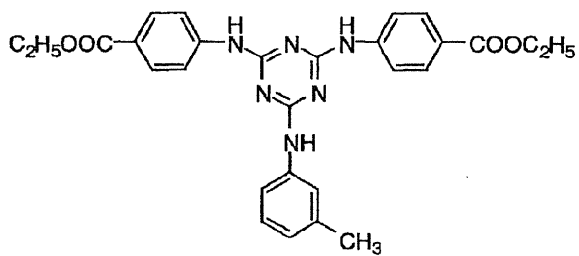


30

II-(5)



II-(6)

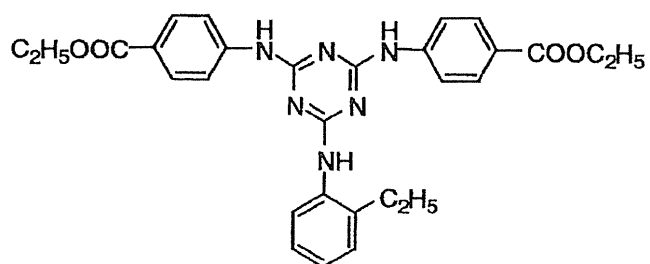


40

【 0 0 4 7 】

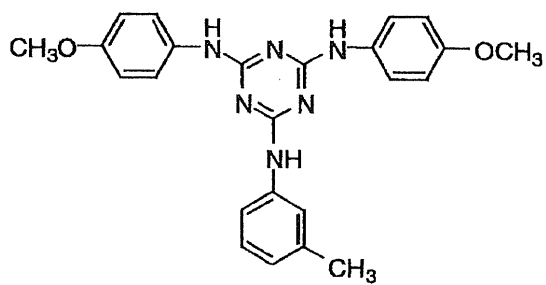
【化 1 0】

II-(7)



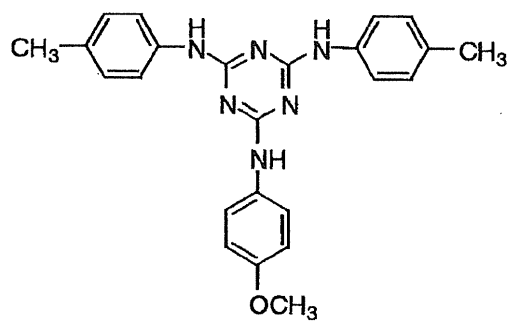
10

II-(8)



20

II-(9)

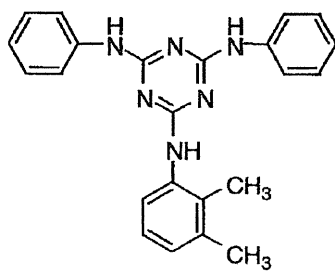


30

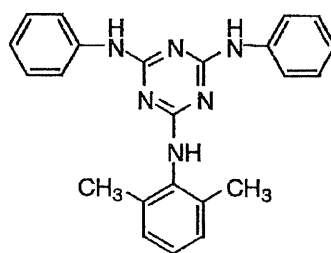
【 0 0 4 8 】

【化 1 1】

III-(1)

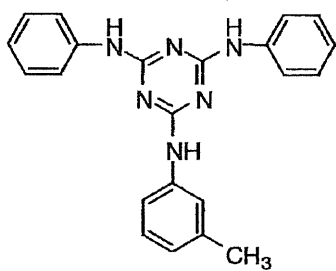


III-(2)

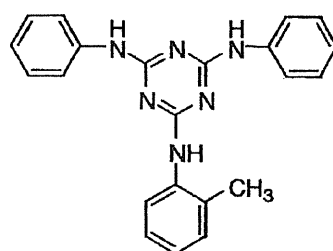


10

III-(3)

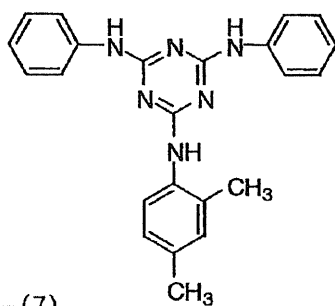


III-(4)

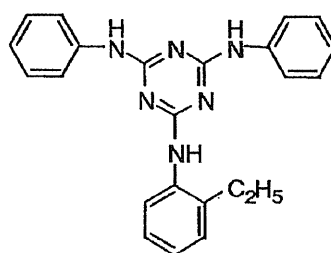


20

III-(5)

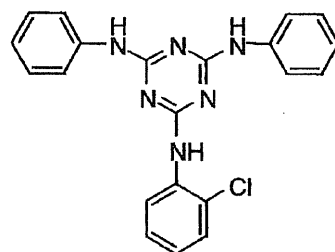


III-(6)

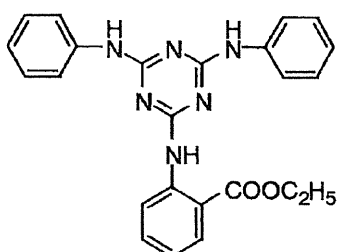


30

III-(7)



III-(8)

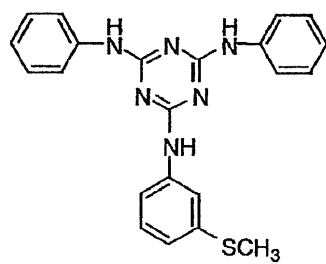


40

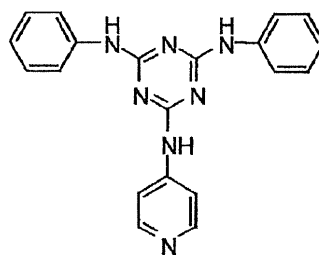
【 0 0 4 9 】

【 化 1 2 】

III-(9)

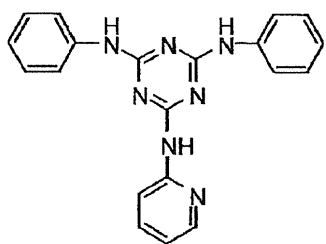


III-(10)

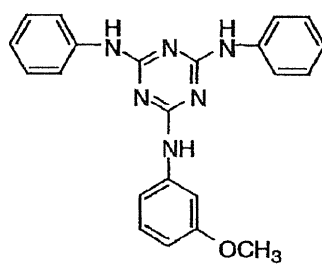


10

III-(11)



III-(12)

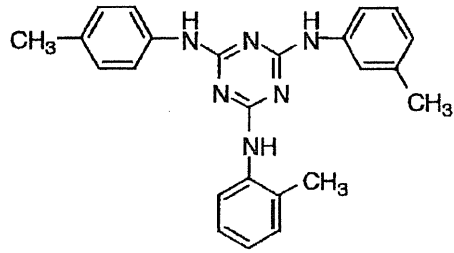


20

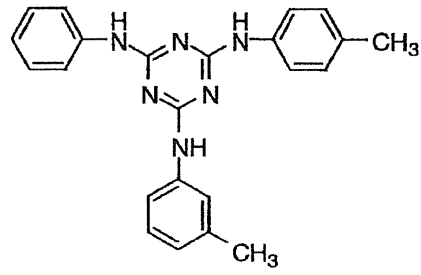
【 0 0 5 0 】

【化 1 3】

IV-(1)

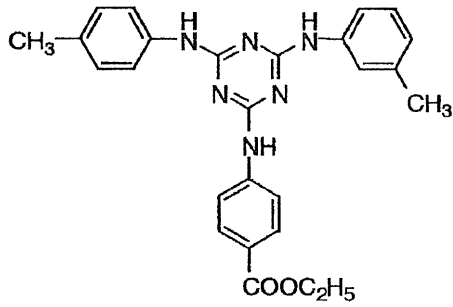


IV-(2)

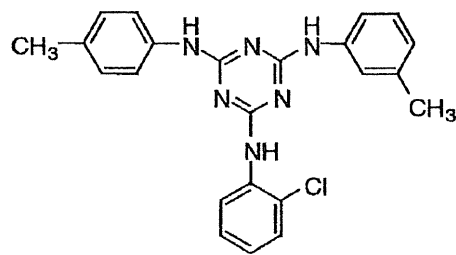


10

IV-(3)

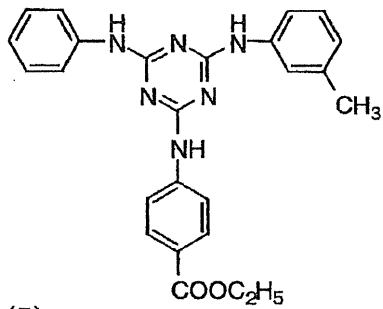


IV-(4)

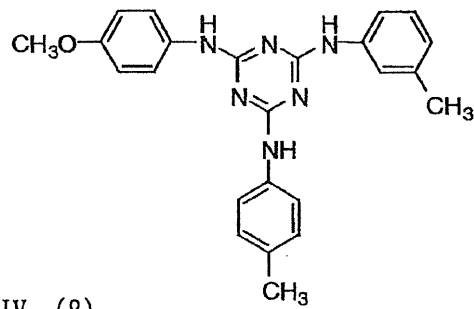


20

II-(5)

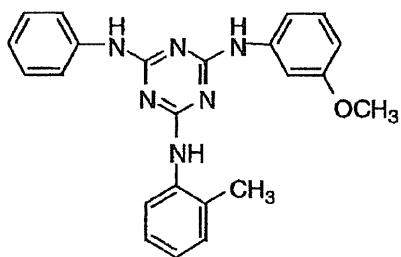


IV-(6)

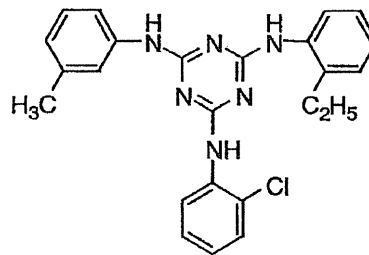


30

IV-(7)



IV-(8)

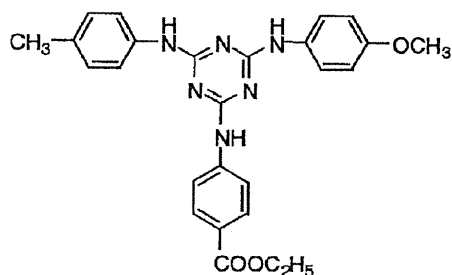


40

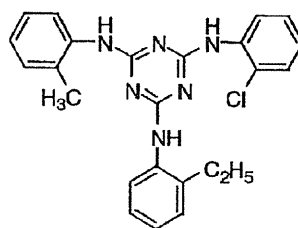
【 0 0 5 1】

【化 1 4】

IV-(9)



IV-(10)



10

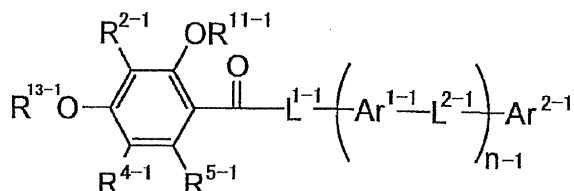
【0052】

本発明におけるレターデーション発現剤としては下記式(1-1)で表される化合物も好ましい。以下に式(1-1)の化合物に関して詳細に説明する

式(1-1)

【0053】

【化 1 5】



20

(式(1-1)中、 R^{2-1} 、 R^{4-1} 、 R^{5-1} はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 R^{11-1} 、 R^{13-1} はそれぞれ水素原子またはアルキル基を表し、 L^{1-1} 、 L^{2-1} はそれぞれ単結合または2価の連結基を表す。 Ar^{1-1} はアリーレン基または芳香族ヘテロ環を表し、 Ar^{2-1} はアリール基または芳香族ヘテロ環を表し、 $n-1$ は3以上の整数を表し、 $n-1$ 種存在する L^{2-1} 、 Ar^{1-1} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。ただし R^{11-1} 、 R^{13-1} は互いに異なっており、 R^{13-1} で表されるアルキル基はヘテロ原子を含まない。)

30

式(1-1)中、 R^{2-1} 、 R^{4-1} 、 R^{5-1} はそれぞれ水素原子または置換基を表し、置換基は後述の置換基Tが適用できる。

【0054】

R^{2-1} として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基(好ましくは炭素原子数1~4、より好ましくはメチル基である。)、アルコキシ基(好ましくは炭素原子数1~12、より好ましくは炭素原子数1~8、さらに好ましくは炭素原子数1~6、特に好ましくは炭素原子数1~4)である。特に好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基であり、最も好ましくは水素原子である。

【0055】

R^{4-1} として好ましくは、水素原子または電子供与性基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、さらに好ましくは、水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基、炭素原子数1~12のアルコキシ基(好ましくは炭素原子数1~8、より好ましくは炭素原子数1~6、さらに好ましくは炭素原子数1~4)であり、特に好ましくは水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基、炭素原子数1~4のアルコキシ基であり、最も好ましくは水素原子、メトキシ基である。

40

【0056】

R^{5-1} として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基(好ましくは炭素原子数1~4より好ましくはメチ

50

ル基である。)、アルコキシ基(好ましくは炭素原子数1~12、より好ましくは炭素原子数1~8、さらに好ましくは炭素原子数1~6特に好ましくは炭素原子数1~4)である。特に好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基である。最も好ましくは水素原子である。

【0057】

R^{11-1} および R^{13-1} は、それぞれ水素原子またはアルキル基を表し、 R^{11-1} 、 R^{13-1} は互いに異っており、 R^{13-1} で表されるアルキル基はヘテロ原子を含まない。ここでヘテロ原子とは水素原子、炭素原子以外の原子のことを表し、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン、ケイ素、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、ホウ素などが挙げられる。

10

R^{11-1} および R^{13-1} で表されるアルキル基としては、それぞれ、直鎖、分岐、または環状であって、置換もしくは無置換のアルキル基を表し、好ましくは置換もしくは無置換の炭素原子数1~30のアルキル基、炭素原子数3~30の置換もしくは無置換のシクロアルキル基、炭素原子数5~30の置換もしくは無置換のビスシクロアルキル基(つまり、炭素原子数5~30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った1価の基。)、さらに環構造が多いトリシクロ構造などが挙げられる。

【0058】

R^{11-1} および R^{13-1} で表されるアルキル基の好ましい例としては、それぞれ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*tert*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、1,1,3-トリメチルヘキシル基、*n*-デシル基、2-ヘキシルデシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、2-ヘキセニル基、オレイル基、リノレイル基、リノレニル基等を挙げることができる。また、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4-*n*-ドデシルシクロヘキシル基、ビスシクロアルキル基としては、ビスシクロ[1,2,2]ヘプタン-2-イル基、ビスシクロ[2,2,2]オクタン-3-イル基などを挙げることができる。

20

【0059】

R^{11-1} としてさらに好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基であり、最も好ましくはメチル基である。

30

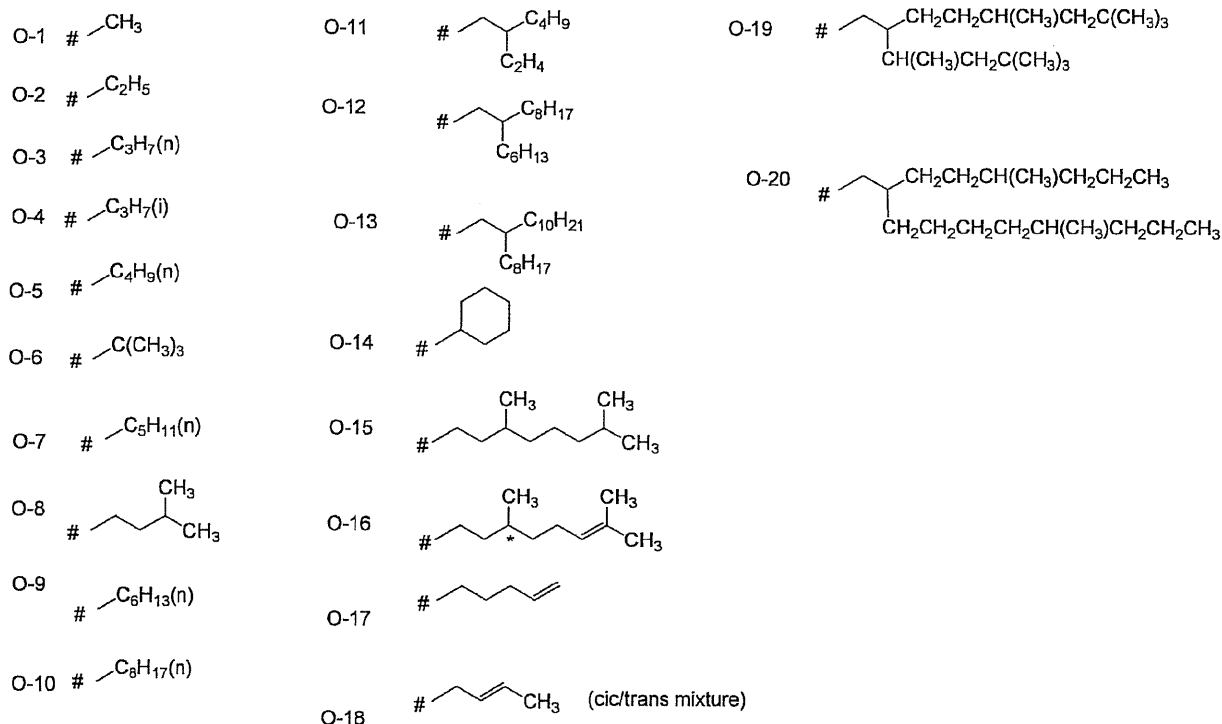
R^{13-1} として特に好ましくは、炭素原子2個以上を含むアルキル基であり、より好ましくは炭素原子3個以上を含むアルキル基である。

【0060】

以下に、 R^{13-1} で表されるアルキル基の具体例をあげて説明するが、本発明は以下の具体例によって何ら限定されることはない。

【0061】

【化 16】



10

20

【0062】

上記例中、# は酸素原子と結合する側を意味する。

【0063】

Ar^{1-1} はアリーレン基または芳香族ヘテロ環を表し、繰り返し単位中の Ar^{1-1} は、すべて同一であっても異なってもよい。 Ar^{2-1} はアリール基または芳香族ヘテロ環を表す。

式(1-1)中、 Ar^{1-1} で表されるアリーレン基として好ましくは炭素原子数 6 ~ 30 のアリーレン基であり、単環であってもよいし、さらに他の環と縮合環を形成してもよい。また、可能な場合には置換基を有してもよく、置換基としては後述の置換基 T が適用できる。 Ar^{1-1} で表されるアリーレン基としてより好ましくは炭素原子数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素原子数 6 ~ 12 であり、例えばフェニレン基、p-メチルフェニレン基、ナフチレン基などが挙げられる。

30

式(1-1)中、 Ar^{2-1} で表されるアリール基として好ましくは炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基であり、単環であってもよいし、さらに他の環と縮合環を形成してもよい。また、可能な場合には置換基を有してもよく、置換基としては後述の置換基 T が適用できる。 Ar^{2-1} で表されるアリール基としてより好ましくは炭素原子数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素原子数 6 ~ 12 であり、例えばフェニル基、p-メチルフェニル基、ナフタレン基などが挙げられる。

40

【0064】

式(1-1)中、 Ar^{1-1} 、 Ar^{2-1} で表される芳香族ヘテロ環は、好ましくは酸素原子、窒素原子または硫黄原子のうち少なくとも 1 つを含む芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは 5 ないし 6 員環の酸素原子、窒素原子または硫黄原子のうち少なくとも 1 つを含む芳香族ヘテロ環である。また、可能な場合にはさらに置換基を有してもよい。置換基としては後述の置換基 T が適用できる。

【0065】

式(1-1)中、 Ar^{1-1} 、 Ar^{2-1} で表される芳香族ヘテロ環の具体例としては、例えば、フラン環、ピロール環、チオフェン環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアゾール環、トリアジン環、インドール環、インダゾ

50

ール環、プリン環、チアゾリン環、チアゾール環、チアジアゾール環、オキサゾリン環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、プテリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、テトラゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンゾトリアゾール環、テトラザインデン環、ピロロトリアゾール環、ピラゾロトリアゾール環などが挙げられる。芳香族ヘテロ環として好ましいものは、ベンズイミダゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンゾトリアゾール環である。

【0066】

式(1-1)中、 L^{1-1} および L^{2-1} はそれぞれ単結合、または2価の連結基を表す。 L^{1-1} および L^{2-1} は、同じであってもよく異なってもよい。また、繰り返し単位中の L^{2-1} は、すべて同一であっても異なってもよい。

2価の連結基として好ましいものは、 $-O-$ 、 $-NR^{1-1}-$ (R^{1-1} は水素原子または置換基を有してもよいアルキル基またはアリール基を表す)、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基およびこれらの2価の基を2つ以上組み合わせて得られる基であり、その内より好ましいものは $-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2NR^{1-1}-$ 、 $-NR^{1-1}SO_2-$ 、 $-CONR^{1-1}-$ 、 $-NR^{1-1}CO-$ 、 $-COO-$ 、および $-OCO-$ 、アルキニレン基である。 R^{1-1} は好ましくは水素原子を表す。

【0067】

本発明における式(1-1)で表される化合物において、 Ar^{1-1} は L^{1-1} および L^{2-1} と結合するが、 Ar^{1-1} がフェニレン基である場合、 $-L^{1-1}-Ar^{1-1}-L^{2-1}-$ 、および $-L^{2-1}-Ar^{1-1}-L^{2-1}-$ は互いにパラ位(1,4-位)の関係にあることが最も好ましい。

【0068】

式(1-1)中、 $n-1$ は3以上の整数を表し、好ましくは3~7であり、より好ましくは3~7であり、さらに好ましくは3~6である。

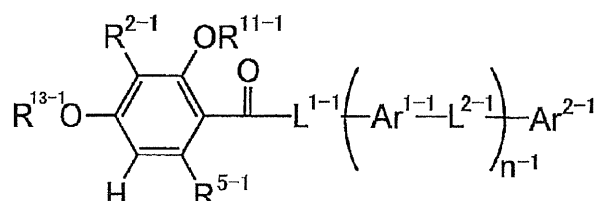
【0069】

前記式(1-1)の化合物のうち、下記式(2-1)および式(3-1)で表される化合物は特に好ましく用いることができる。

式(2-1)

【0070】

【化17】



(式(2-1)中、 R^{2-1} および R^{5-1} は、それぞれ水素原子または置換基を表し、 R^{11-1} および R^{13-1} は、それぞれ水素原子またはアルキル基を表し、 L^{1-1} および L^{2-1} は、それぞれ単結合または2価の連結基を表す。 Ar^{1-1} はアリーレン基または芳香族ヘテロ環を表し、 Ar^{2-1} はアリール基または芳香族ヘテロ環を表し、 $n-1$ は3以上の整数を表し、 n 種存在する L^{2-1} 、 Ar^{1-1} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。ただし R^{11-1} および R^{13-1} は互いに異なっており、 R^{13-2} で表されるアルキル基はヘテロ原子を含まない。)

【0071】

式(2-1)中、 R^{2-1} 、 R^{5-1} 、 R^{11-1} 、 R^{13-1} は式(1-1)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。また、 L^{1-1} 、 L^{2-1} 、 Ar^{1-1} 、 Ar^{2-1} は式(

10

20

30

40

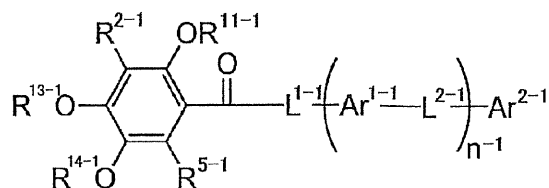
50

1 - 1)におけるそれらと同義であり、好ましい範囲も同様である。

式 (3 - 1)

【0072】

【化18】



10

(式 (3 - 1) 中、 R^{2-1} および R^{5-1} は、それぞれ水素原子または置換基を表し、 R^{11-1} 、 R^{13-1} および R^{14-1} はそれぞれ水素原子またはアルキル基を表し、 L^{1-1} および L^{2-1} はそれぞれ単結合または 2 価の連結基を表す。 Ar^{1-1} はアリーレン基または芳香族ヘテロ環を表し、 Ar^{2-1} はアリアル基または芳香族ヘテロ環を表し、 $n - 1$ は 3 以上の整数を表し、 $n - 1$ 種存在する L^{2-1} 、 Ar^{1-1} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。ただし R^{11-1} 、 R^{13-1} は互いに異なっており、 R^{13-1} で表されるアルキル基はヘテロ原子を含まない。)

【0073】

式 (3 - 1) 中、 R^{2-1} 、 R^{5-1} 、 R^{11-1} 、 R^{13-1} は式 (1 - 1) 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。また、 L^{1-1} 、 L^{2-1} 、 Ar^{1-1} 、 Ar^{2-1} は式 (1 - 1) におけるそれらと同義であり、好ましい範囲も同様である。

20

R^{14-1} は水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基としては R^{11-1} 、 R^{13-1} の好ましい例として示したアルキル基が好ましく用いられる。 R^{14-1} は、より好ましくは、水素原子または炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、さらに好ましくは水素原子または炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。 R^{11-1} と R^{14-1} は同じであっても異なってもよいが、ともにメチル基であることが特に好ましい。

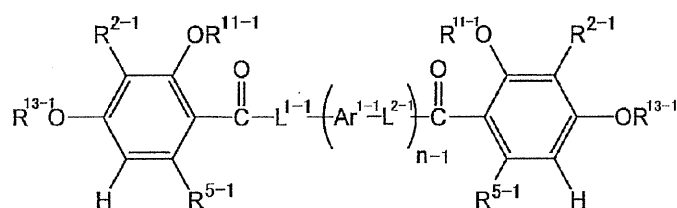
【0074】

また、式 (4 - A) もしくは式 (4 - B) で表される化合物も好ましい。

式 (4 - A)

【0075】

【化19】



30

(式 (4 - A) 中、 R^{2-1} および R^{5-1} はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 R^{11-1} および R^{13-1} はそれぞれ水素原子またはアルキル基を表し、 L^{1-1} および L^{2-1} はそれぞれ単結合または 2 価の連結基を表す。 Ar^{1-1} はアリーレン基または芳香族ヘテロ環を表し、 $n - 1$ は 3 以上の整数を表し、 $n - 1$ 種存在する L^{1-1} および Ar^{1-1} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。ただし R^{11-1} および R^{13-1} は互いに異なっており、 R^{13-1} で表されるアルキル基はヘテロ原子を含まない。)

40

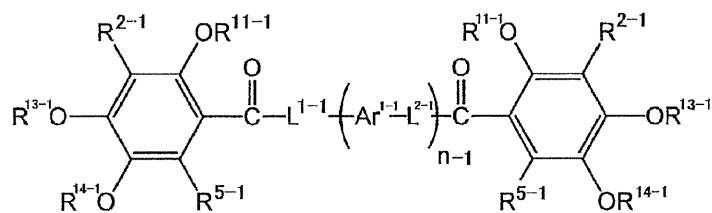
式 (4 - A) 中、 R^{2-1} 、 R^{5-1} 、 R^{11-1} 、 R^{13-1} 、 L^{1-1} 、 L^{2-1} 、 Ar^{1-1} 、 $n - 1$ は式 (1 - 1) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0076】

式 (4 - B)

【0077】

【化 20】



(式(4-B)中、 R^{2-1} および R^{5-1} はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 R^{11-1} 、 R^{13-1} および R^{14-1} はそれぞれ水素原子またはアルキル基を表し、 L^{1-1} および L^{2-1} はそれぞれ単結合または2価の連結基を表す。 Ar^{1-1} はアリーレン基または芳香族ヘテロ環を表し、 $n-1$ は3以上の整数を表し、 $n-1$ 種存在する L^{1-1} 、 Ar^{2-1} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。ただし R^{11-1} 、 R^{13-1} は互いに異なっており、 R^{13-1} で表されるアルキル基はヘテロ原子を含まない。)

10

【0078】

式(4-B)中、 R^{2-1} 、 R^{5-1} 、 R^{11-1} 、 R^{13-1} 、 L^{1-1} 、 L^{2-1} 、 Ar^{1-1} 、 $n-1$ は式(1-1)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^{14-1} は式(3-1)における R^{14-1} と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0079】

以下に前述の置換基Tについて説明する。

20

置換基Tとして好ましくはハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アルキル基(好ましくは炭素原子数1~30のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基)、シクロアルキル基(好ましくは、炭素原子数3~30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4- n -ドデシルシクロヘキシル基)、ビシクロアルキル基(好ましくは、炭素原子数5~30の置換または無置換のビシクロアルキル基、つまり、炭素原子数5~30のビシクロアルカンから水素原子を一個取り去った1価の基である。例えば、ビシクロ[1,2,2]ヘプタン-2-イル基、ビシクロ[2,2,2]オクタン-3-イル基)、アルケニル基(好ましくは炭素原子数2~30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基)、シクロアルケニル基(好ましくは、炭素原子数3~30の置換または無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素原子数3~30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った1価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル基、2-シクロヘキセン-1-イル基)、ビシクロアルケニル基(置換または無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素原子数5~30の置換または無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った1価の基である。例えば、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-1-イル基、ビシクロ[2,2,2]オクト-2-エン-4-イル基)、アルキニル基(好ましくは、炭素原子数2~30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル基、プロパルギル基)、アリール基(好ましくは炭素原子数6~30の置換または無置換のアリール基、例えばフェニル基、 p -トリル基、ナフチル基)、ヘテロ環基(好ましくは5または6員の置換または無置換の、芳香族または非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた1価の基であり、さらに好ましくは、炭素原子数3~30の5または6員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリジニル基、2-ベンゾチアゾリル基)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基(好ましくは、炭素原子数1~30の置換または無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*tert*-ブトキシ基、 n -オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基)、アリールオキシ基(好ましくは、炭素原子数6~30の置換または無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-*tert*-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、2-テトラデカノイルアミノフェノキ

30

40

50

シ基)、シリルオキシ基(好ましくは、炭素原子数3~20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ基、tert-ブチルジメチルシリルオキシ基)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは、炭素原子数2~30の置換または無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基)、アシルオキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素原子数2~30の置換または無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素原子数6~30の置換または無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ基)、カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素原子数1~30の置換または無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ基、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、N,N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ基、N-n-オクチルカルバモイルオキシ基)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素原子数2~30の置換または無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、n-オクチルカルボニルオキシ基)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素原子数7~30の置換または無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基)、アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素原子数1~30の置換または無置換のアルキルアミノ基、炭素原子数6~30の置換または無置換のアニリノ基、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、N-メチル-アニリノ基、ジフェニルアミノ基)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素原子数1~30の置換または無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素原子数6~30の置換または無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素原子数1~30の置換または無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ基、N,N-ジメチルアミノカルボニルアミノ基、N,N-ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素原子数2~30の置換または無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、tert-ブトキシカルボニルアミノ基、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、N-メチルーメトキシカルボニルアミノ基)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素原子数7~30の置換または無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ基、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素原子数0~30の置換または無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ基、N,N-ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ基)、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素原子数1~30の置換または無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素原子数6~30の置換または無置換のアリールスルホニルアミノ基、例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2,3,5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p-メチルフェニルスルホニルアミノ基)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素原子数1~30の置換または無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、n-ヘキサデシルチオ基)、アリールチオ基(好ましくは炭素原子数6~30の置換または無置換のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ基、p-クロロフェニルチオ基、m-メトキシフェニルチオ基)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素原子数2~30の置換または無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ基)、スルファモイル基(好ましくは炭素原子数0~30の置換または無置換のスルファモイル基、例えば、N-エチルスルファモイル基、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、N,N-ジメチルスルファ

モイル基、N - アセチルスルファモイル基、N - ベンゾイルスルファモイル基、N - (N ' フェニルカルバモイル) スルファモイル基)、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフィニル基 (好ましくは、炭素原子数 1 ~ 30 の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6 ~ 30 の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、p - メチルフェニルスルフィニル基)、アルキルおよびアリールスルホニル基 (好ましくは、炭素原子数 1 ~ 30 の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6 ~ 30 の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p - メチルフェニルスルホニル基)、アシル基 (好ましくはホルミル基、炭素原子数 2 ~ 30 の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素原子数 7 ~ 30 の置換または無置換のアリールカルボニル基、例えば、アセチル基、ピバロイルベンゾイル基)、アリールオキシカルボニル基 (好ましくは、炭素原子数 7 ~ 30 の置換または無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル基、o - クロロフェノキシカルボニル基、m - ニトロフェノキシカルボニル基、p - tert - ブチルフェノキシカルボニル基)、アルコキシカルボニル基 (好ましくは、炭素原子数 2 ~ 30 の置換または無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert - ブトキシカルボニル基、n - オクタデシルオキシカルボニル基)、カルバモイル基 (好ましくは、炭素原子数 1 ~ 30 の置換または無置換のカルバモイル基、例えば、カルバモイル基、N - メチルカルバモイル基、N, N - ジメチルカルバモイル基、N, N - ジ - n - オクチルカルバモイル基、N - (メチルスルホニル) カルバモイル基)、アリールおよびヘテロ環アゾ基 (好ましくは炭素原子数 6 ~ 30 の置換または無置換のアリールアゾ基、炭素原子数 3 ~ 30 の置換または無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ基、p - クロロフェニルアゾ基、5 - エチルチオ - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イルアゾ基)、イミド基 (好ましくは、N - スクシンイミド基、N - フタルイミド基)、ホスフィノ基 (好ましくは、炭素原子数 2 ~ 30 の置換または無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基)、ホスフィニル基 (好ましくは、炭素原子数 2 ~ 30 の置換または無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基)、ホスフィニルオキシ基 (好ましくは、炭素原子数 2 ~ 30 の置換または無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基)、ホスフィニルアミノ基 (好ましくは、炭素原子数 2 ~ 30 の置換または無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基)、シリル基 (好ましくは、炭素原子数 3 ~ 30 の置換または無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル基、tert - ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基) を表わす。

【 0 0 8 0 】

上記の置換基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去りさらに上記の基で置換されていても良い。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル基、p - メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル基、アセチルアミノスルホニル基、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

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。

【 0 0 8 2 】

式 (4 - A) または (4 - B) で表される化合物として好ましいものは、 R^{11-1} がメチル基であり、 R^{2-1} 、 R^{5-1} がいずれも水素原子であり、 R^{13} が炭素原子 3 個以上をもつアルキル基であり、 L^{1-1} および L^{2-1} が、それぞれ、単結合、- O -、- C O -、- N R -、- S O₂ N R -、- N R S O₂ -、- C O N R -、- N R C O -、- C O O -、および -

10

20

30

40

50

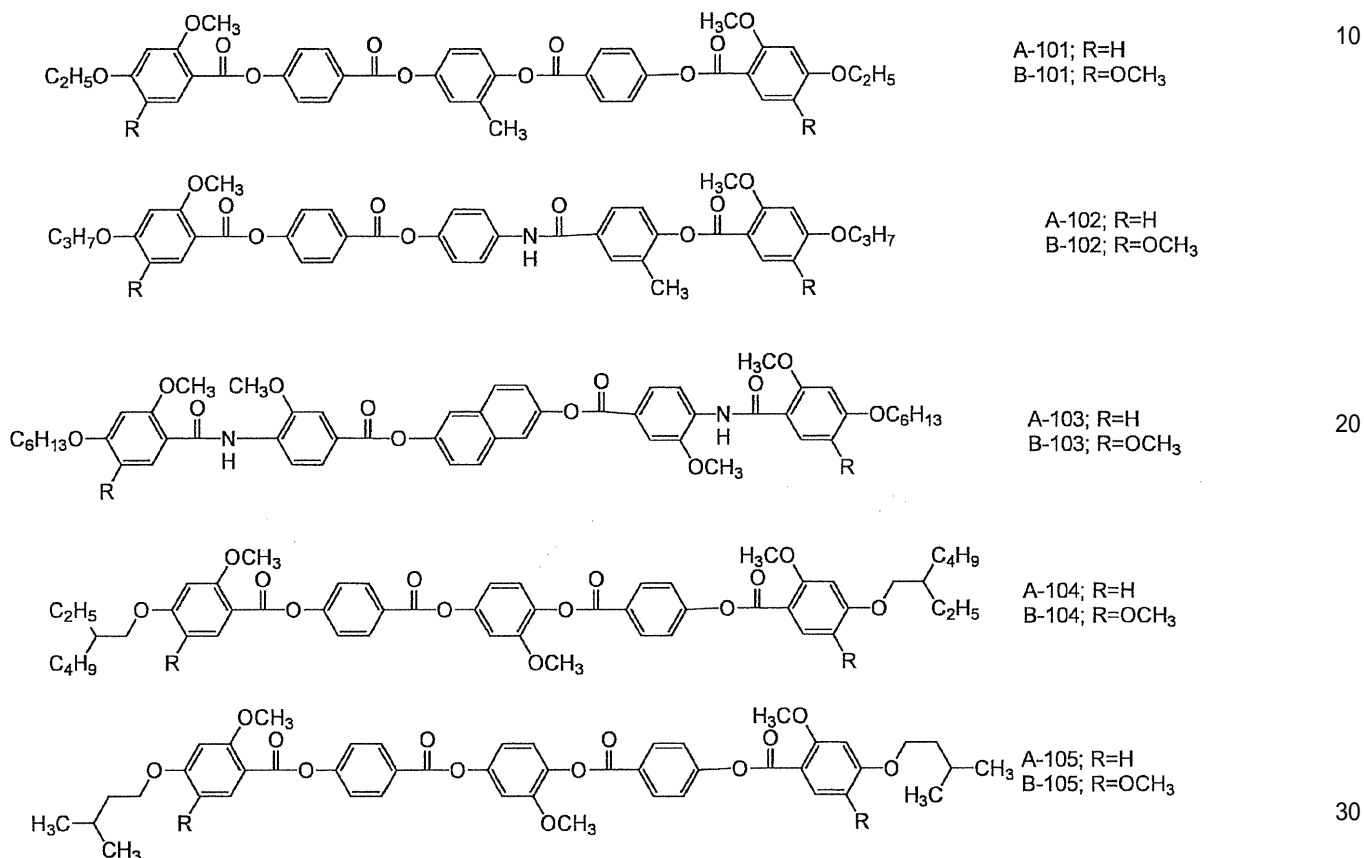
OCO-、アルキニレン基（Rは水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基を表す。好ましくは水素原子である。）であり、 $A r^{1-1}$ がアリーレン基であり、 $n-1$ が3～6であるものを挙げることができる。

【0083】

以下に式（1-1）で表される化合物に関して具体例をあげて詳細に説明するが、本発明は以下の具体例によって何ら限定されることはない。

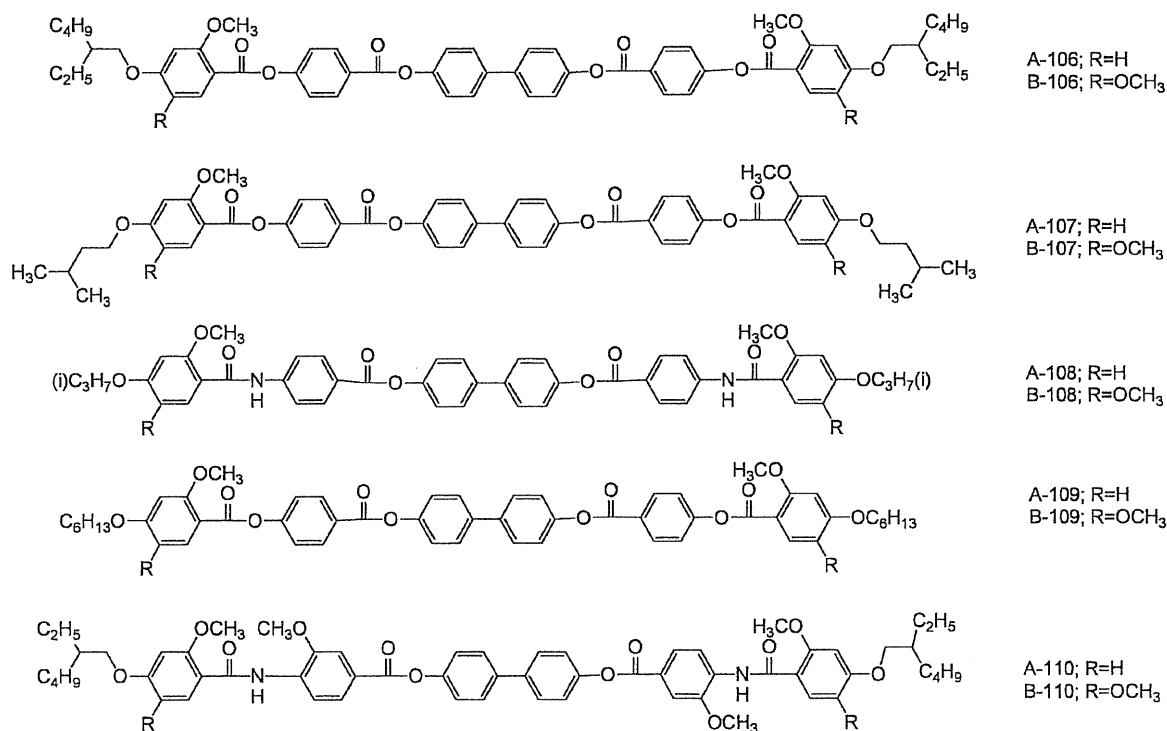
【0084】

【化21】



【0085】

【化 2 2】

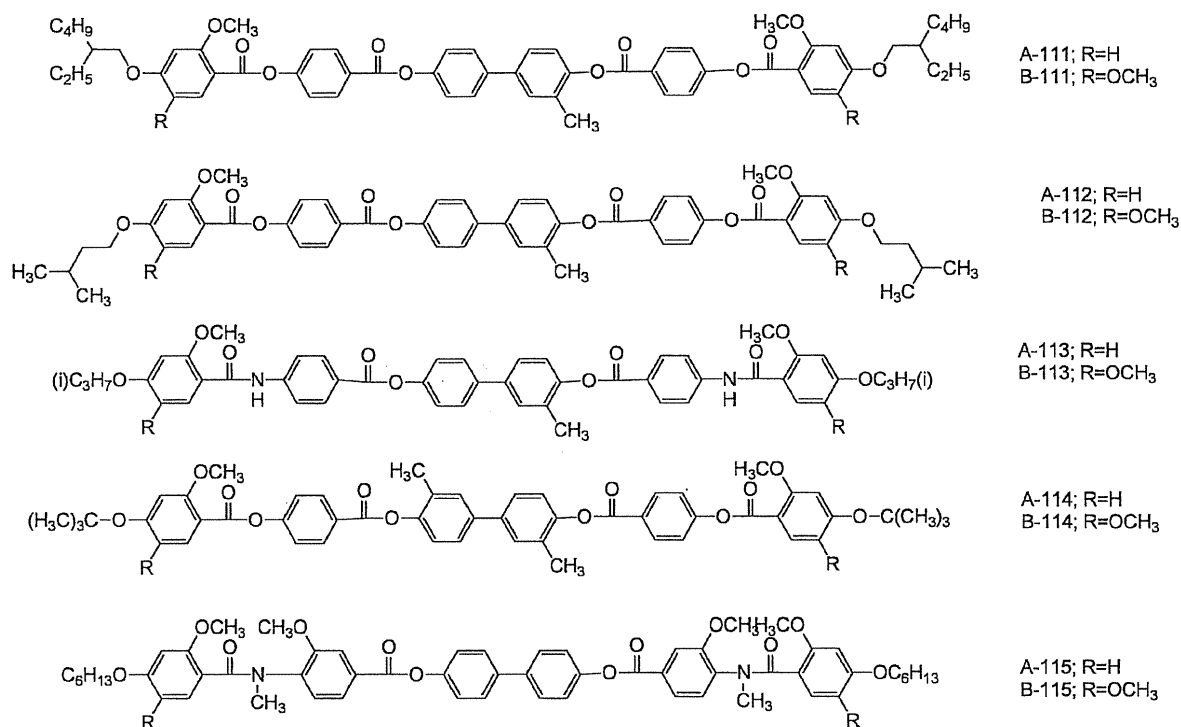


10

20

【 0 0 8 6 】

【化 2 3】

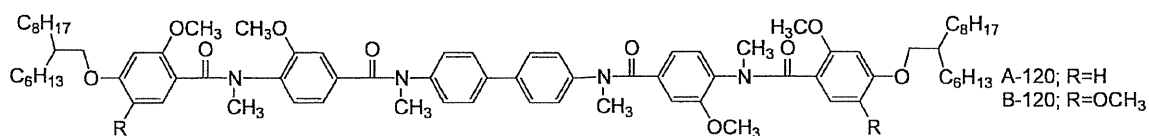
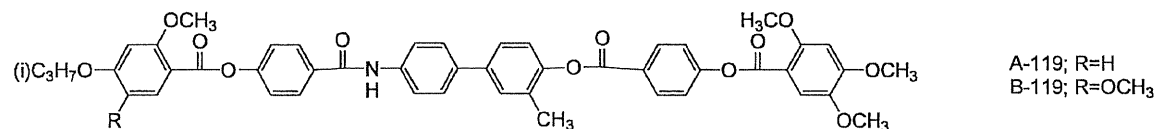
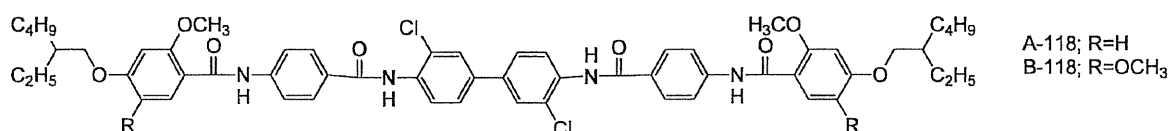
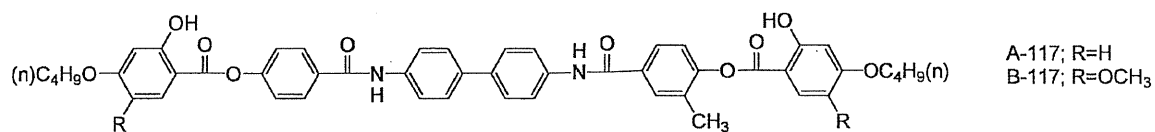
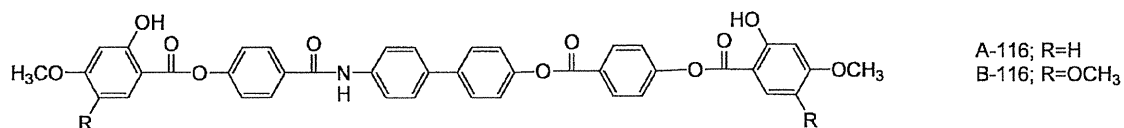


30

40

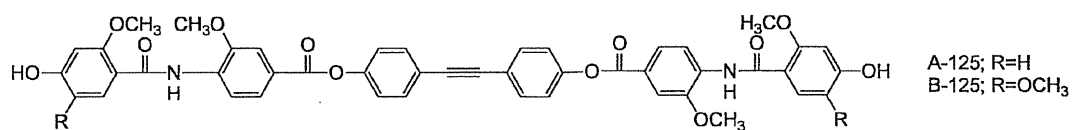
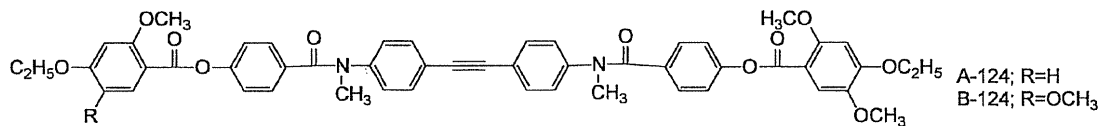
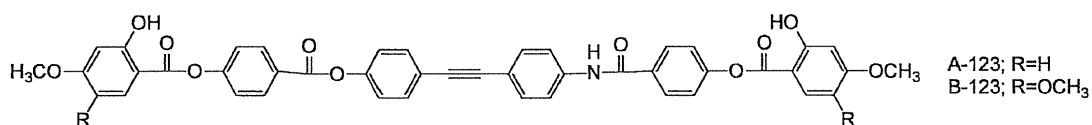
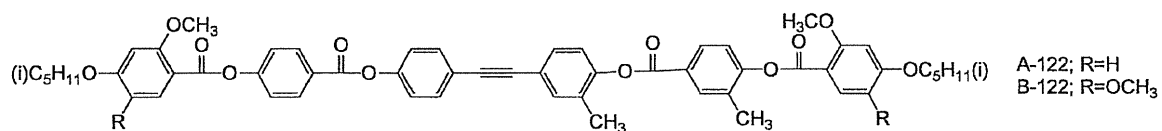
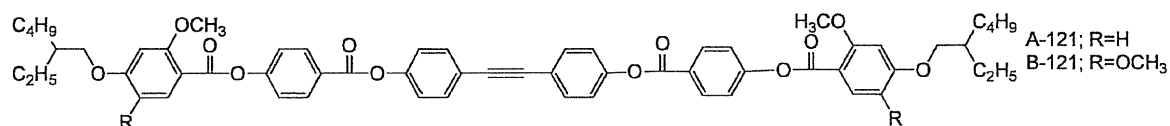
【 0 0 8 7 】

【化 2 4】



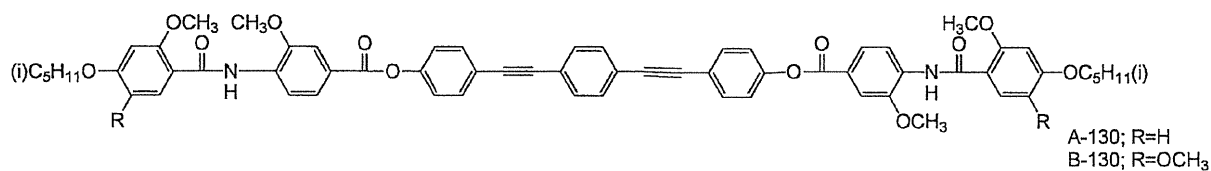
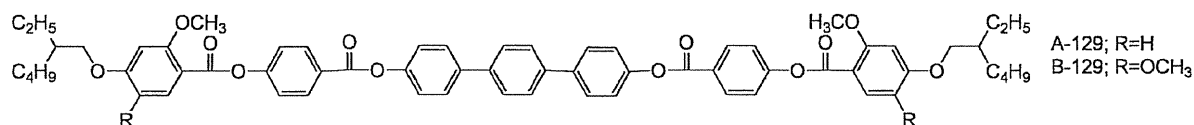
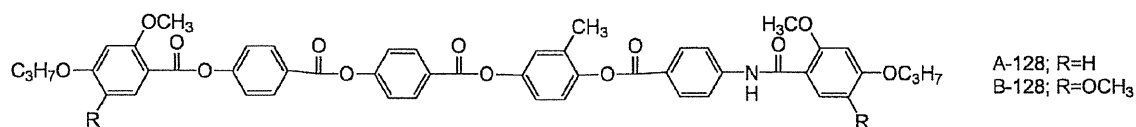
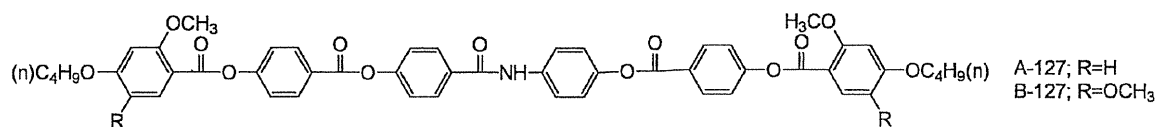
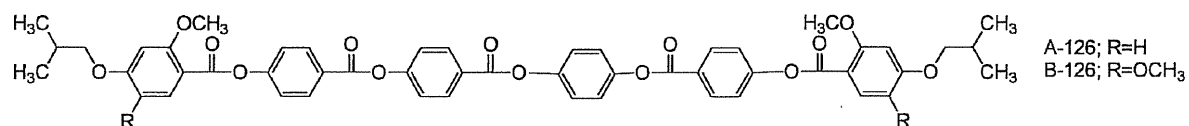
【 0 0 8 8 】

【化 2 5】



【 0 0 8 9 】

【化 2 6】

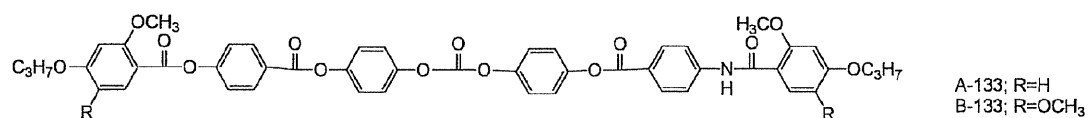
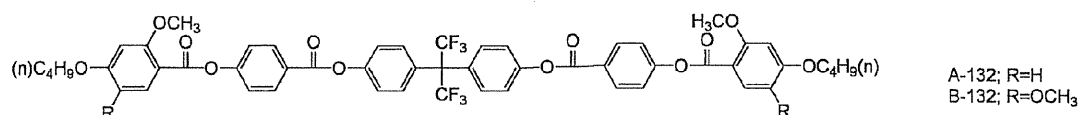
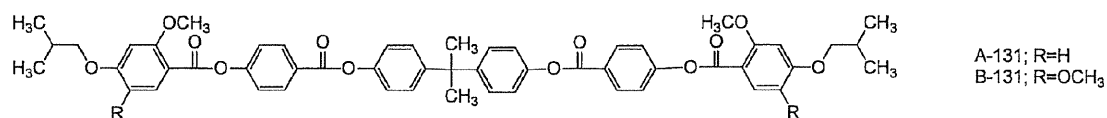


10

20

【 0 0 9 0】

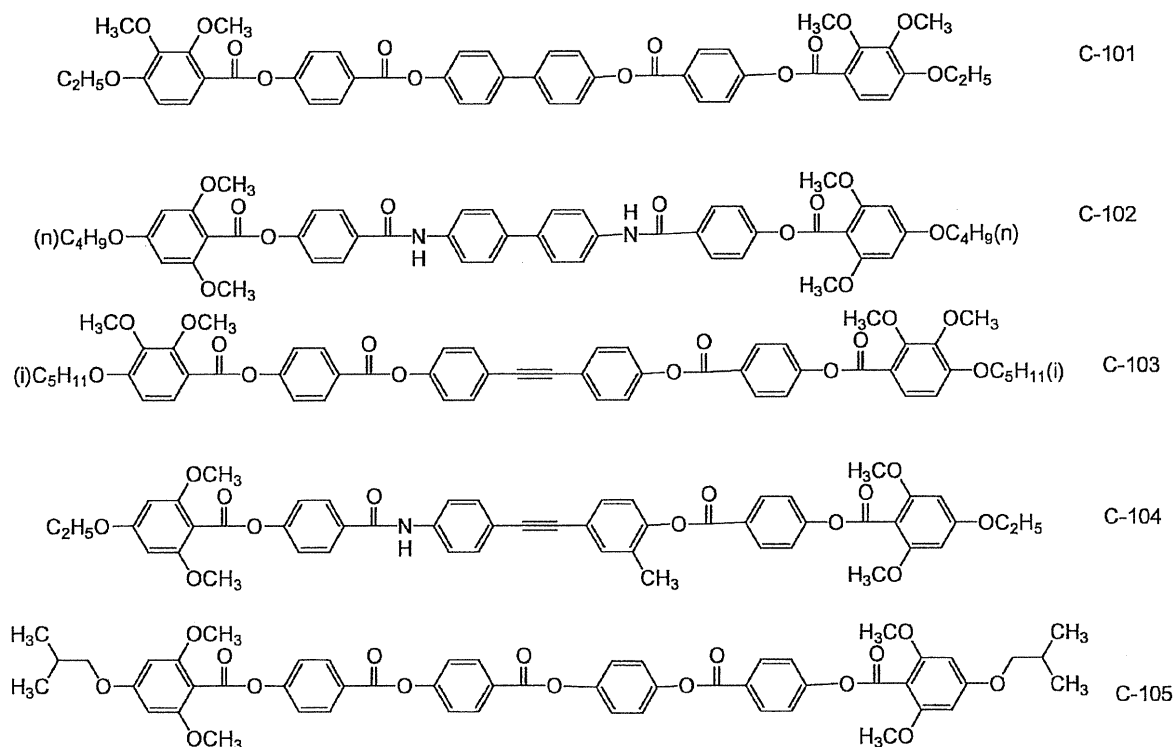
【化 2 7】



30

【 0 0 9 1】

【化 2 8】



10

20

【0092】

式(1-1)で表される化合物はまず置換安息香酸を合成した後に、この置換安息香酸とフェノール誘導体もしくはアニリン誘導体との一般的なエステル反応もしくはアミド化反応によって合成でき、エステル結合、アミド結合形成反応であればどのような反応を用いてもよい。例えば、置換安息香酸を酸ハロゲン化物に官能基変換した後、フェノール誘導体またはアニリン誘導体と縮合する方法、縮合剤あるいは触媒を用いて置換安息香酸とフェノール誘導体もしくはアニリン誘導体を脱水縮合する方法などが挙げられる。

式(1-1)で表される化合物の製造方法としては、製造プロセス等を考慮すると置換安息香酸を酸ハロゲン化物に官能基変換した後、フェノール誘導体もしくはアニリン誘導体と縮合する方法が好ましい。

30

【0093】

式(1-1)で表される化合物の製造方法においては、反応溶媒として、炭化水素系溶媒(好ましくはトルエン、キシレンが挙げられる。)、エーテル系溶媒(好ましくはジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが挙げられる)、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどを用いることができる。これらの溶媒は単独でも数種を混合して用いてもよく、前記溶媒として好ましくはトルエン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドである。

40

【0094】

反応温度としては、好ましくは0~150、より好ましくは0~100、さらに好ましくは0~90であり、特に好ましくは20~90である。

また、本反応には塩基を用いないのが好ましい。塩基を用いる場合には有機塩基、無機塩基のどちらでもよく、好ましくは有機塩基であり、ピリジン、3級アルキルアミン(好ましくはトリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミンなどが挙げられる)である。

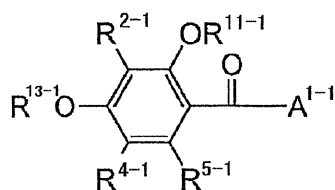
【0095】

式(4-A)または式(4-B)で表される化合物は、公知の方法で合成することができ、例えば、n-1が4である化合物の場合、下記構造：

【0096】

50

【化 2 9】

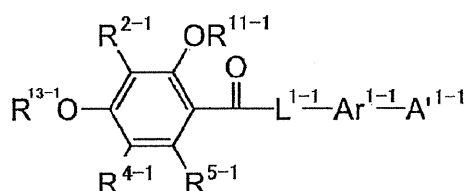


(式中、 A^{1-1} は水酸基、ハロゲン原子等の反応性基を表し、 R^{11-1} 、 R^{2-1} 、 R^{13-1} 、および R^{5-1} は先に記載した通りであり、 R^{4-1} は水素原子もしくは前述の OR^{14-1} で表される置換基である。)

を有する原料化合物を、水酸基、アミノ基等の反応性部位を有する誘導体との反応に付して得られた中間体：

【0097】

【化 3 0】

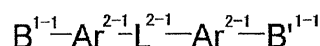


(式中、 A'^{1-1} はカルボキシル基等の反応性基を表し、 R^{11-1} 、 R^{2-1} 、 R^{13-1} 、 R^{4-1} 、 R^{5-1} 、 Ar^{1-1} 、および L^{1-1} は先に記載した通りである。)

2 分子を、

【0098】

【化 3 1】



(式中、 B^{1-1} および B'^{1-1} は水酸基、アミノ基等の反応性基を表し、 Ar^{2-1} および L^{2-1} は先に記載した Ar^{1-1} 、 L^{2-1} と同義である。)

1 分子により連結することによって得ることができる。ただし、本発明における化合物の合成法はこの例に限定されない。

【0099】

前記式 (1 - 1) ~ 式 (4 - B) で表される化合物は、特に延伸による Re 発現性に優れた 2 軸フィルムを得るためのレターデーション発現剤として好適に用いることができる。

【0100】

本発明におけるレターデーション発現剤は、単独あるいは 2 種類以上混合して用いることができる。本発明におけるレターデーション発現剤の添加量は、例えば、セルロースアシレート 100 重量 % に対して、1 ~ 30 重量 % が好ましく、2 ~ 25 重量 % がさらに好ましい。2 種類以上混合する場合、合計量が前記範囲であることが好ましい。

本発明におけるレターデーション発現剤の添加方法は、アルコールやメチレンクロライド、ジオキソランの有機溶媒に溶解してから、セルロースアシレート溶液 (ドープ) に添加するか、または直接ドープ組成中に添加してもよい。

【0101】

上記レターデーション発現剤は、単独あるいは 2 種類以上混合して用いることができる。

【0102】

10

20

30

40

50

(紫外線吸収剤)

本発明の第1位相差セルロースアシレートフィルムは紫外線(UV)吸収剤にレターデーション発現剤としての機能を併用させることも可能である。

本発明に用いられる紫外線吸収剤としては、例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等を挙げることができるが、着色の少ないベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。また、特開平10-182621号公報、特開平8-337574号公報に記載の紫外線吸収剤、特開平6-148430号公報記載の高分子紫外線吸収剤も好ましく用いられる。本発明におけるセルロースアシレートフィルムを偏光板の保護フィルムとして用いる場合、紫外線吸収剤としては、偏光子や液晶の劣化防止の観点から、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れており、且つ、液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましい。

10

【0103】

本発明に有用なベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の具体例として、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2-メチレンビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖および側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール、オクチル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートと2-エチルヘキシル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートの混合物等を挙げることができるが、これらに限定されない。また、市販品として、チヌビン(TINUVIN)109、チヌビン(TINUVIN)171、チヌビン(TINUVIN)326(何れもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)を好ましく使用できる。

20

30

【0104】

〔第1位相差セルロースアシレートフィルムの製造〕

次に本発明で採用する第1位相差セルロースアシレートフィルムの製造方法について詳しく説明する。

本発明における第1位相差セルロースアシレートフィルムは、ソルベントキャスト法により製造することができる。ソルベントキャスト法では、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)を用いてフィルムを製造する。

【0105】

前記有機溶媒は、炭素原子数が3~12のエーテル、炭素原子数が3~12のケトン、炭素原子数が3~12のエステルおよび炭素原子数が1~6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。

40

前記エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。また、前記エーテル、ケトンおよびエステルの官能基(すなわち、-O-、-CO-およびCOO-)のいずれかを2つ以上有する化合物も、前記有機溶媒として用いることができる。前記有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。2種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数はいずれかの官能基を有する溶媒の上記した上述の好ましい炭素原子数範囲内であることが好ましい。

【0106】

前記炭素原子数が3~12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキ

50

シメタン、ジメトキシエタン、1, 4 - ジオキサン、1, 3 - ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。

前記炭素原子数が3 ~ 12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。

前記炭素原子数が3 ~ 12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。

また、2種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2 - エトキシエチルアセテート、2 - メトキシエタノールおよび2 - ブトキシエタノールが含まれる。

10

【0107】

炭素原子数が1 ~ 6のハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることがより好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25 ~ 75モル%であることが好ましく、30 ~ 70モル%であることがより好ましく、35 ~ 65モル%であることがさらに好ましく、40 ~ 60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。

また、2種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0108】

セルロースアシレート溶液（ドープ）は、0 以上の温度（常温または高温）で処理することからなる一般的な方法で調製することができる。セルロースアシレート溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。

20

【0109】

セルロースアシレート溶液（組成）中におけるセルロースアシレートの量は、得られる溶液中に10 ~ 40質量%含まれるように調整する。セルロースアシレートの量は、10 ~ 30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0110】

セルロースアシレート溶液は、常温（例えば、0 ~ 40 ）でセルロースアシレートと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースアシレートと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、好ましくは40 以上であり、より好ましくは60 ~ 200 であり、さらに好ましくは80 ~ 110 である。

30

【0111】

各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。

40

【0112】

加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。

【0113】

攪拌は、容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて行うことが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、搔取翼を設けることが好ましい。

【0114】

50

容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶媒中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0115】

冷却溶解法により、セルロースアシレート溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法ではセルロースアシレートを溶解させることが困難な有機溶媒中にも、セルロースアシレートを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でセルロースアシレートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。

【0116】

冷却溶解法では、最初に室温で有機溶媒中にセルロースアシレートを攪拌しながら徐々に添加する。セルロースアシレートの量は、この混合物中に10～40質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアシレートの量は、10～30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0117】

次に、混合物を、好ましくは、-100～-10（より好ましくは-80～-10、さらに好ましくは-50～-20、最も好ましくは-50～-30）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30～-20）中で実施できる。冷却によりセルロースアシレートと有機溶媒の混合物は固化する。

【0118】

冷却速度は、4 /分以上であることが好ましく、8 /分以上であることがさらに好ましく、12 /分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、10000 /秒が概ね理論的な上限であり、1000 /秒が概ね技術的な上限であり、そして100 /秒が概ね実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を、冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0119】

さらに、冷却した混合物を、好ましくは0～200（より好ましくは0～150、さらに好ましくは0～120、最も好ましくは0～50）に加温すると、有機溶媒中にセルロースアシレートが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよく、温浴中で加温してもよい。加温速度は、4 /分以上であることが好ましく、8 /分以上であることがさらに好ましく、12 /分以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、10000 /秒が概ね理論的な上限であり、1000 /秒が概ね技術的な上限であり、そして100 /秒が概ね実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を、加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。

【0120】

以上のようにして、均一なセルロースアシレート溶液が得られる。なお、溶解が不十分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

【0121】

冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時に減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。

【0122】

なお、セルロースアセテート（酢化度：60．9％、粘度平均重合度：299）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20質量％の溶液は、示差走査熱量計（DS

10

20

30

40

50

C) による測定によると、33 近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス10 程度の温度で保つことが好ましい。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

【0123】

調製したセルロースアシレート溶液(ドープ)から、ソルベントキャスト法により第1位相差セルロースアシレートフィルムを製造する。ドープにはレターデーション発現剤を添加することが好ましい。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が18~35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ドープは、表面温度が10 以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。

10

【0124】

ソルベントキャスト法における乾燥方法については、米国特許第2,336,310号、同2,367,603号、同2,492,078号、同2,492,977号、同2,492,978号、同2,607,704号、同2,739,069号および同2,739,070号の各明細書、英国特許第640731号および同736892号の各明細書、並びに特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号および同62-115035号の各公報に記載がある。バンドまたはドラム上での乾燥は空気、窒素などの不活性ガスを送風することにより行なうことができる。

20

【0125】

また、得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに100 から~160 まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して、残留溶媒を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。

【0126】

調製したセルロースアシレート溶液(ドープ)を用いて2層以上の流延を行いフィルム化することもできる。この場合、ソルベントキャスト法により第1位相差セルロースアシレートフィルムを作製することが好ましい。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が10~40質量%の範囲となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。

30

【0127】

2層以上の複数のセルロースアシレート液を流延する場合、複数のセルロースアシレート溶液を流延することが可能であり、支持体の進行方向に間隔をおいて設けられた複数の流延口からセルロースアシレートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよい。これらは、例えば、特開昭61-158414号、特開平1-122419号、および特開平11-198285号の各公報に記載の方法を用いることができる。また、2つの流延口からセルロースアシレート溶液を流延することによっても、フィルム化することもできる。これは、例えば、特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、および、特開平6-134933号の各公報に記載の方法を用いることができる。さらに特開昭56-162617号公報に記載の高粘度セルロースアシレート溶液の流れを低粘度のセルロースアシレート溶液で包み込み、その高・低粘度のセルロースアシレート溶液を同時に押し出すフィルムの流延方法を用いることもできる。

40

【0128】

また、2個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成形したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行うことにより、フィルムを作製することも

50

できる。例えば、特公昭 4 4 - 2 0 2 3 5 号公報に記載の方法を挙げることができる。

【 0 1 2 9 】

流延するセルロースアシレート溶液は同一の溶液を用いてもよいし、異なるセルロースアシレート溶液を 2 種以上用いてもよい。複数のセルロースアシレート層に機能をもたせるために、その機能に応じたセルロースアシレート溶液を、それぞれの流延口から押し出せばよい。さらに本発明におけるセルロースアシレート本発明におけるセルロースアシレート溶液は、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、紫外線吸収層、偏光層など）と同時に流延することもできる。

【 0 1 3 0 】

従来の単層液では、必要なフィルムの厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースアシレート溶液を押し出すことが必要とされる傾向にある。この場合、セルロースアシレート溶液の安定性が悪くて固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良となったりして問題となりやすい傾向にあった。この問題の改善方法として、複数のセルロースアシレート溶液を流延口から流延することにより、高粘度の溶液を同時に支持体上に押し出すことができ、平面性がより良化し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースアシレート溶液を用いることで乾燥負荷のより低減化が達成でき、フィルムの生産スピードをより高めることができる。

第 1 位相差セルロースアシレートフィルムには、劣化防止剤（例えば、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン等）を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平 3 - 1 9 9 2 0 1 号、同 5 - 1 9 0 7 0 7 3 号、同 5 - 1 9 4 7 8 9 号、同 5 - 2 7 1 4 7 1 号、同 6 - 1 0 7 8 5 4 号の各公報に記載がある。また、前記劣化防止剤の添加量は、調製する溶液（ドープ）の 0 . 0 1 ~ 1 質量%であることが好ましく、0 . 0 1 ~ 0 . 2 質量%であることがさらに好ましい。添加量が 0 . 0 1 質量%以上であれば、劣化防止剤の効果が十分に発揮されるので好ましく、添加量が 1 質量%以下であれば、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト（しみ出し）などが生じにくいので好ましい。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシルトルエン（BHT）、トリベンジルアミン（TBA）を挙げることができる。

【 0 1 3 1 】

これら流延から後乾燥までの工程は、空気雰囲気下でもよいし窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下でもよい。本発明における第 1 位相差セルロースアシレートフィルムの製造に用いる巻き取り機は、一般的に使用されているものでよく、定テンション法、定トルク法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法などの巻き取り方法で巻き取ることができる。

【 0 1 3 2 】

〔 延伸処理 〕

本発明における第 1 位相差フィルムとしては、延伸処理されたセルロースアシレートフィルム（延伸セルロースアシレートフィルム）を用いることが特に好ましい。延伸処理によりセルロースアシレートフィルムに所望のレターデーションを付与することが可能である。本発明の第 1 位相差セルロースアシレートフィルムは長手方向に延伸することが好ましい。長手方向に延伸することにより、セルロースアシレートフィルムの位相差が長手方向に発現し、偏光子の吸収軸と第 1 位相差フィルムの遅相軸が平行になるように貼り合わせた偏光板（以下第 1 偏光板）をロール ツー ロールで製造することが可能となり、偏光板製造の生産性向上およびコスト低減のために好ましい。

【 0 1 3 3 】

フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施する。フィルムは、乾燥中の処理で延伸することができ、特に溶媒が残存する場合は有効である。長手方向の延伸の場合、例えば、フィルムの搬送ローラーの速度を調節して、フィルムの剥ぎ取り速度よりもフィルムの巻き取り速度の方を速くするとフィルムは延伸される。

【 0 1 3 4 】

フィルムの延伸倍率（延伸前のフィルムに対する伸び率）は、1 % ~ 5 0 % が好ましく

10

20

30

40

50

、2%～30%がさらに好ましい。

【0135】

[セルロースアシレートフィルムの厚み]

本発明における第1位相差セルロースアシレートフィルムの厚みは10μm～200μmが好ましく、20μm～150μmがさらに好ましく、30μm～100μmが最も好ましい。

【0136】

<第2位相差フィルム>

次に本発明における第2位相差フィルムについて詳しく説明する。

本発明における第2位相差フィルムのレターデーションは以下の式(7)～(12)の関係を満たすことを特徴とする。 10

$$40\text{ nm} < R_e(548) < 300\text{ nm} \quad \dots \text{式(7)}$$

$$20\text{ nm} < R_{th}(548) < 400\text{ nm} \quad \dots \text{式(8)}$$

$$0.5 < R_e(446) / R_e(548) < 1.5 \quad \dots \text{式(9)}$$

$$0.5 < R_e(628) / R_e(548) < 2.0 \quad \dots \text{式(10)}$$

$$0.5 < R_{th}(446) / R_{th}(548) < 2.0 \quad \dots \text{式(11)}$$

$$0.5 < R_{th}(628) / R_{th}(548) < 1.5 \quad \dots \text{式(12)}$$

【0137】

前記式(7)は、50nm<R_e(548)<250nmであることがさらに好ましく、60nm<R_e(548)<200nmであることが最も好ましい。 20

前記式(8)は、30nm<R_{th}(548)<300nmであることがさらに好ましく、40nm<R_{th}(548)<250nmであることが最も好ましい。

前記式(9)は0.5<R_e(446)/R_e(548)<1.2であることがさらに好ましく、0.5<R_e(446)/R_e(548)<1.1であることが最も好ましい。

前記式(10)は、0.8<R_e(628)/R_e(548)<1.8であることがさらに好ましく、1.0<R_e(628)/R_e(548)<1.5であることが最も好ましい。

前記式(11)は、0.7<R_{th}(446)/R_{th}(548)<1.7であることがさらに好ましく、0.8<R_{th}(446)/R_{th}(548)<1.5であることが最も好ましい。 30

前記式(12)は、0.6<R_{th}(628)/R_{th}(548)<1.4であることがさらに好ましく、0.7<R_{th}(628)/R_{th}(548)<1.2であることが最も好ましい。

R_e()およびR_{th}()を上記範囲に設定することにより、視角による色味変化に対する低減効果の大きくなり好ましい。さらに、偏光板の保護フィルムとしてもより好ましい。

【0138】

さらに、本発明の第2位相差フィルムの吸収は本発明の第1位相差フィルムの吸収に対して、下記関係式Aを満たすことが好ましい。 40

式(A)

$$1.0(1^{st}) - 1.0(2^{nd}) > 0$$

(式(A)中、1.0(1^{st})は、200nm～700nmの波長範囲において第1位相差フィルムの膜厚80μmに換算した吸光度が1.0となる波長を表し、1.0(2^{nd})は、200nm～700nmの波長範囲において第2位相差フィルムの膜厚80μmに換算した吸光度が1.0となる波長を表す。)

本発明においてフィルムの膜厚80μmに換算した吸光度とは、下記式により計算された値を表す。

(フィルムの膜厚80μmに換算した吸光度)

$$= (\text{フィルムの吸光度}) / (\text{フィルムの膜厚}(\mu\text{m})) \times 80$$

式 (A) はさらに好ましくは、 $1st - 2nd > 10$ であり、最も好ましくは $1st - 2nd > 20$ である。

前記式 (A) の関係を満たすことにより、第 1 位相差フィルムの有する色味視野角低減効果と第 2 位相差フィルムの有する色味視野角低減効果が相乗的に働き、さらに効果的に液晶表示装置の視角による色味変化を低減することが可能となる。

【0139】

本発明の第 2 位相差フィルムは偏光板の保護フィルムとしての機能を兼ねることが、液晶表示装置の薄型化の点から好ましい。

本発明の第 2 位相差フィルムとしては様々なポリマーフィルムが使用できるが、正の固有複屈折成分と負の固有複屈折成分とを併せ持つものが特に好ましい。具体的には、(株) 帝人製「ピュアエース」等の変性ポリカーボネートフィルム、特開 2003-292639 号公報および特開 2003-321535 号公報に開示されるノルボルネン系フィルムや、セルロースアシレートフィルム等が好ましい。このうち、セルロースアシレートが偏光板加工適性の点から特に好ましい。

【0140】

〔セルロースアシレート〕

まず、本発明における第 2 位相差セルロースアシレートフィルムに用いることのできるセルロースアシレートについて説明する。

セルロースアシレートの置換度は、セルロースの構成単位 () 1, 4 - グリコシド結合しているグルコース) に存在している、3つの水酸基がアシル化されている割合を意味する。置換度 (アシル化度) は、セルロースの構成単位質量当りの結合脂肪酸量を測定して算出することができる。測定方法は、「ASTM D817-91」に準じて実施する。

【0141】

本発明の第 2 位相差フィルムに用いるセルロースアシレートは、アシル化度が 2.00 ~ 2.90 であるセルロースアセテートが好ましい。前記アシル化度は 2.2 ~ 2.8 がさらに好ましい。さらに全アシル化度に対する 6 位のアシル化度の比率は 0.25 以上が好ましく、0.3 以上がさらに好ましい。また、本発明の第 2 位相差フィルムに用いるセルロースアシレートは 2 種類以上のアシル基を含むことが好ましい。

【0142】

本発明の第 2 位相差フィルムに用いるセルロースアシレートの、もう一つの好ましい例としては、アシル化度が 2.0 ~ 2.9 であり、アセチル基の炭素数が 3 ~ 4 のアシル基を有する混合脂肪酸エステルである。前記混合脂肪酸エステルのアシル化度は 2.20 ~ 2.85 がさらに好ましく、2.4 ~ 2.8 が最も好ましい。また、アセチル化度は 2.5 未満が好ましく、1.9 未満がさらに好ましい。

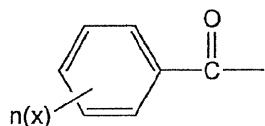
【0143】

本発明の第 2 位相差フィルムに用いるさらにもう 1 つの好ましいセルロースアシレートは、脂肪酸アシル基と置換もしくは無置換の芳香族アシル基とを有する混合酸エステルである。ここで置換もしくは無置換の芳香族アシル基としては下記一般式 (A) で表される基が挙げられる。

【0144】

【化 32】

一般式 (A)



【0145】

まず、前記一般式 (A) について説明する。一般式 (A) 中、X は置換基を示す。前記置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アシル基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、アラルキル基、ニトロ、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルオキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、アルキルスルホニルオキシ基およびアリールオキシスルホニル基、 $-S-R$ 、 $-NH-CO-OR$ 、 $-PH-R$ 、 $-P(-R)_2$ 、 $-PH-O-R$ 、 $-P(-R)(-O-R)$ 、 $-P(-O-R)_2$ 、 $-PH(=O)-R-P(=O)(-R)_2$ 、 $-PH(=O)-O-R$ 、 $-P(=O)(-R)(-O-R)$ 、 $-P(=O)(-O-R)_2$ 、 $-O-PH(=O)-R$ 、 $-O-P(=O)(-R)_2-O-PH(=O)-O-R$ 、 $-O-P(=O)(-R)(-O-R)$ 、 $-O-P(=O)(-O-R)_2$ 、 $-NH-PH(=O)-R$ 、 $-NH-P(=O)(-R)(-O-R)$ 、 $-NH-P(=O)(-O-R)_2$ 、 $-SiH_2-R$ 、 $-SiH(-R)_2$ 、 $-Si(-R)_3$ 、 $-O-SiH_2-R$ 、 $-O-SiH(-R)_2$ および $-O-Si(-R)_3$ が含まれる。上記 R は脂肪族基、芳香族基またはヘテロ環基である。

10

【0146】

前記一般式 (A) 中、n は置換基の数であり、0 ~ 5 の整数を示す。前記置換基の数 (n) は、1 ~ 5 であることが好ましく、1 ~ 4 であることがより好ましく、1 ~ 3 であることがさらに好ましく、1 または 2 であることが最も好ましい。前記で示される置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アシル基、カルボンアミド基、スルホンアミド基およびウレイド基が好ましく、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基およびカルボンアミド基がより好ましく、ハロゲン原子、シアノ、アルキル基、アルコキシ基およびアリールオキシ基がさらに好ましく、ハロゲン原子、アルキル基およびアルコキシ基が最も好ましい。

20

【0147】

上記ハロゲン原子には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が含まれる。上記アルキル基は、環状構造または分岐を有していてもよい。アルキル基の炭素原子数は、1 ~ 20 であることが好ましく、1 ~ 12 であることがより好ましく、1 ~ 6 であることがさらに好ましく、1 ~ 4 であることが最も好ましい。アルキル基の例には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基および 2-エチルヘキシル基が含まれる。上記アルコキシ基は、環状構造あるいは分岐を有していてもよい。アルコキシ基の炭素原子数は、1 ~ 20 であることが好ましく、1 ~ 12 であることがより好ましく、1 ~ 6 であることがさらに好ましく、1 ~ 4 であることが最も好ましい。アルコキシ基は、さらに別のアルコキシ基で置換されていてもよい。アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-メトキシ-2-エトキシエトキシ基、ブチルオキシ基、ヘキシルオキシ基およびオクチルオキシ基が含まれる。

30

【0148】

上記アリール基の炭素原子数は、6 ~ 20 であることが好ましく、6 ~ 12 であることがさらに好ましい。アリール基の例には、フェニル基およびナフチル基が含まれる。上記アリールオキシ基の炭素原子数は、6 ~ 20 であることが好ましく、6 ~ 12 であることがさらに好ましい。アリールオキシ基の例には、フェノキシ基およびナフトキシ基が含まれる。上記アシル基の炭素原子数は、1 ~ 20 であることが好ましく、1 ~ 12 であることがさらに好ましい。アシル基の例には、ホルミル基、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。上記カルボンアミド基の炭素原子数は、1 ~ 20 であることが好ましく、1 ~ 12 であることがさらに好ましい。カルボンアミド基の例には、アセトアミド基およびベンズアミド基が含まれる。上記スルホンアミド基の炭素原子数は、1 ~ 20 であることが好ましく、1 ~ 12 であることがさらに好ましい。スルホンアミド基の例には、メタンス

40

50

ルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基および p - トルエンスルホンアミド基が含まれる。上記ウレイド基の炭素原子数は、1 ~ 20 であることが好ましく、1 ~ 12 であることがさらに好ましい。ウレイド基の例には、(無置換)ウレイドが含まれる。

【0149】

上記アラルキル基の炭素原子数は、7 ~ 20 であることが好ましく、7 ~ 12 であることがさらに好ましい。アラルキル基の例には、ベンジル基、フェネチル基およびナフチルメチル基が含まれる。上記アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2 ~ 20 であることが好ましく、2 ~ 12 であることがさらに好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルが含まれる。上記アリーロキシカルボニル基の炭素原子数は、7 ~ 20 であることが好ましく、7 ~ 12 であることがさらに好ましい。アリーロキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。上記アラルキルオキシカルボニル基の炭素原子数は、8 ~ 20 であることが好ましく、8 ~ 12 であることがさらに好ましい。アラルキルオキシカルボニル基の例には、ベンジロキシカルボニル基が含まれる。上記カルバモイル基の炭素原子数は、1 ~ 20 であることが好ましく、1 ~ 12 であることがさらに好ましい。カルバモイル基の例には、(無置換)カルバモイル基および N - メチルカルバモイル基が含まれる。上記スルファモイル基の炭素原子数は、20 以下であることが好ましく、12 以下であることがさらに好ましい。スルファモイル基の例には、(無置換)スルファモイル基および N - メチルスルファモイル基が含まれる。上記アシルオキシ基の炭素原子数は、1 ~ 20 であることが好ましく、2 ~ 12 であることがさらに好ましい。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0150】

上記アルケニル基の炭素原子数は、2 ~ 20 であることが好ましく、2 ~ 12 であることがさらに好ましい。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基およびイソプロペニル基が含まれる。上記アルキニル基の炭素原子数は、2 ~ 20 であることが好ましく、2 ~ 12 であることがさらに好ましい。アルキニル基の例には、チエニル基が含まれる。上記アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1 ~ 20 であることが好ましく、1 ~ 12 であることがさらに好ましい。上記アリールスルホニル基の炭素原子数は、6 ~ 20 であることが好ましく、6 ~ 12 であることがさらに好ましい。上記アルキルオキシスルホニル基の炭素原子数は、1 ~ 20 であることが好ましく、1 ~ 12 であることがさらに好ましい。上記アリーロキシスルホニル基の炭素原子数は、6 ~ 20 であることが好ましく、6 ~ 12 であることがさらに好ましい。上記アルキルスルホニルオキシ基の炭素原子数は、1 ~ 20 であることが好ましく、1 ~ 12 であることがさらに好ましい。上記アリーロキシスルホニル基の炭素原子数は、6 ~ 20 であることが好ましく、6 ~ 12 であることがさらに好ましい。

【0151】

次に、本発明の第2位相差フィルムに用いるセルロースアシレートの一例であるセルロース混合酸エステル中の脂肪酸エステル残基について説明する。前記セルロース混合酸エステル中の脂肪酸エステル残基において、脂肪族アシル基は炭素原子数が2 ~ 20 であることが好ましい。具体的にはアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、ラウロイル基、ステアロイル基等が挙げられ、好ましくはアセチル基、プロピオニル基およびブチリル基であり、特に好ましいのはアセチル基である。本発明において前記脂肪族アシル基はさらに置換基を有するものも包含する意味である。前記置換基としては例えば前記の一般式(A)のXとして例示したものが挙げられる。

【0152】

また、一般式(A)において芳香族環に置換する置換基Xの数(n)は0または1 ~ 5 個であり、好ましくは1 ~ 3 個で、特に好ましいのは1または2 個である。

【0153】

さらに、芳香族環に置換する置換基の数が2 個以上の時、該置換基は互いに同じでも異

なっているもよいし、互いに連結して縮合多環化合物（例えば、ナフタレン基、インデン基、インダン基、フェナントレン基、キノリン基、イソキノリン基、クロメン基、クロマン基、フタラジン基、アクリジン基、インドール基、インドリン基など）を形成してもよい。一般式（A）で表される芳香族アシル基の具体例は下記に示す通りであるが、好ましいのは、No. 1、3、5、6、8、13、18、28、より好ましいのはNo. 1、3、6、13である。

【0154】

セルロースの水酸基への芳香族アシル基の置換は、一般的には芳香族カルボン酸クロライドあるいは芳香族カルボン酸から誘導される対称酸無水物および混合酸無水物を用いる方法等により行うことができる。特に好ましいのは芳香族カルボン酸から誘導した酸無水物を用いる方法（Journal of Applied Polymer Science、Vol. 29、3981-3990（1984）記載）が挙げられる。上記の方法として本発明におけるセルロース混合酸エステル化合物セルロースアシレートの製造方法としては、（i）セルロース脂肪酸モノエステルまたはジエステルを一旦製造したのち、残りの水酸基に前記一般式（A）で表される芳香族アシル基を導入する方法、（ii）セルロースに直接に、脂肪族カルボン酸と芳香族カルボン酸との混合酸無水物を反応させる方法、などが挙げられる。（i）においては、セルロース脂肪酸エステルまたはジエステルの製造方法自体は周知の方法であるが、これにさらに芳香族アシル基を導入する後段の反応は、該芳香族アシル基の種類によって異なる。この際、反応温度は、好ましくは、0～100、より好ましくは20～50であり、反応時間は、好ましくは30分以上、より好ましくは30～300分で行われる。また（ii）の混合酸無水物を用いる方法も、反応条件は混合酸無水物の種類によって変わる。この際、反応温度は、好ましくは0～100、より好ましくは20～50であり、反応時間は、好ましくは30～300分、より好ましくは60～200分である。上記のいずれの反応は、無溶媒または溶媒中のいずれで行ってもよいが、好ましくは溶媒を用いて行われる。前記溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、ジオキサンなどを用いることができる。

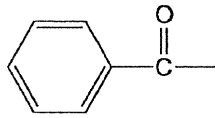
【0155】

芳香族アシル基の置換度はセルロース脂肪酸モノエステルの場合、残存する水酸基に対して、好ましくは2.0以下、さらに好ましくは0.1～2.0である。また、セルロース脂肪酸ジエステル（二酢酸セルロース）の場合、残存する水酸基に対して、好ましくは1.0以下、さらに好ましくは0.1～1.0である。以下に一般式（A）で表される芳香族アシル基の具体例（No. 1～43）を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。前記一般式（A）で表される芳香族アシル基としては、下記No. 1、3、5、6、8、13、18および28が好ましく、No. 1、3、6および13がさらに好ましい。

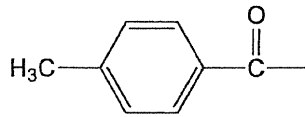
【0156】

【化 3 3】

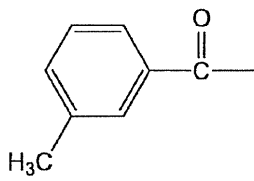
1



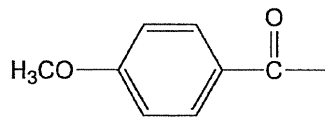
2



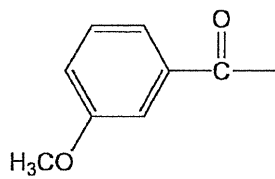
3



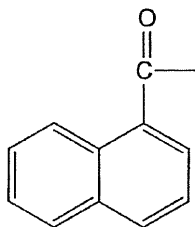
4



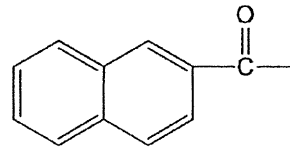
5



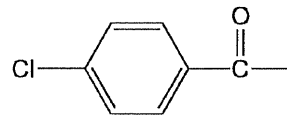
6



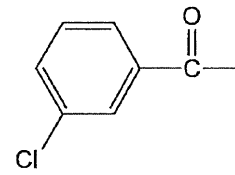
7



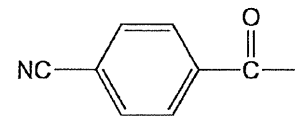
8



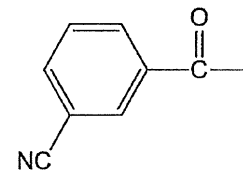
9



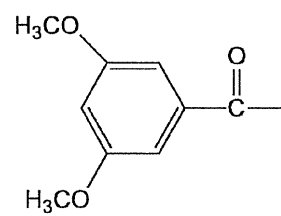
10



11



12



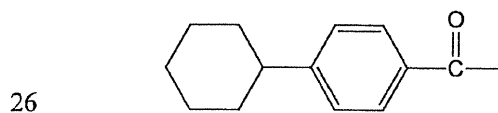
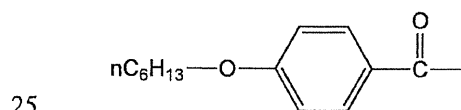
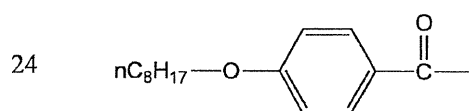
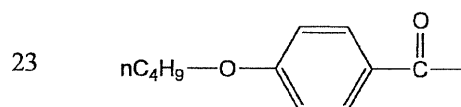
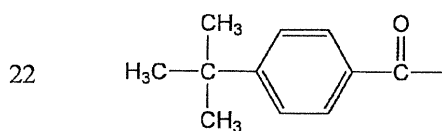
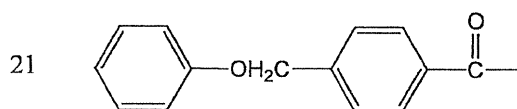
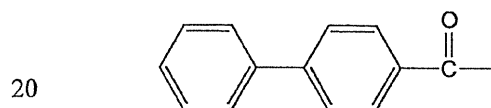
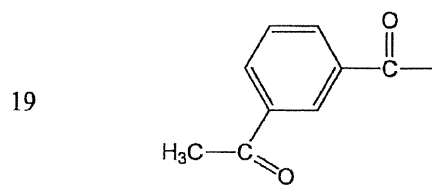
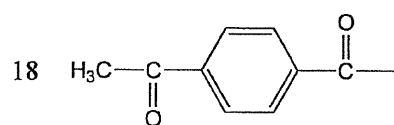
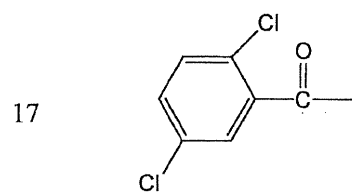
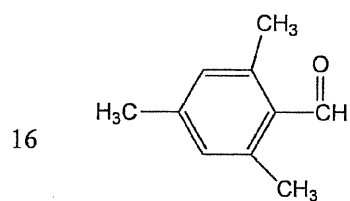
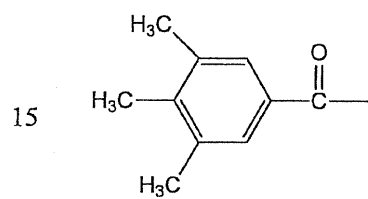
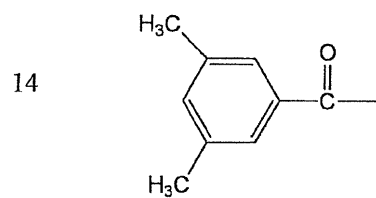
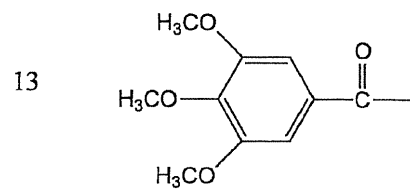
10

20

30

【 0 1 5 7 】

【化 3 4】



10

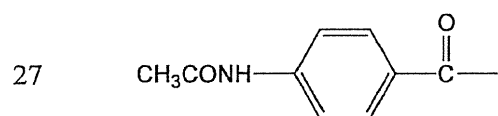
20

30

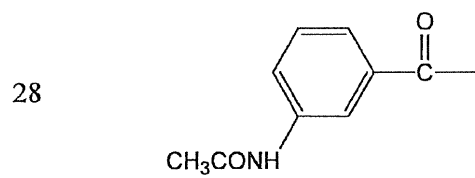
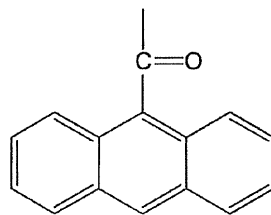
40

【 0 1 5 8 】

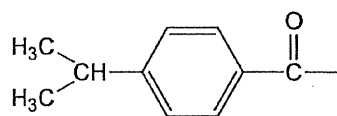
【化 3 5】



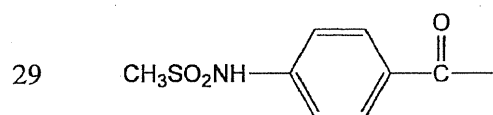
33



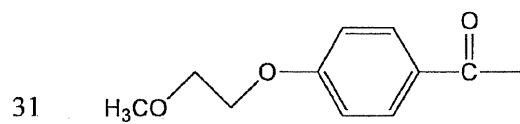
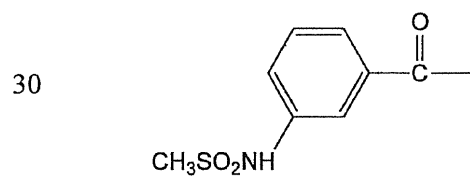
34



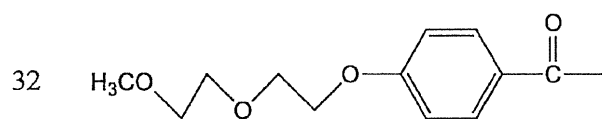
10



20

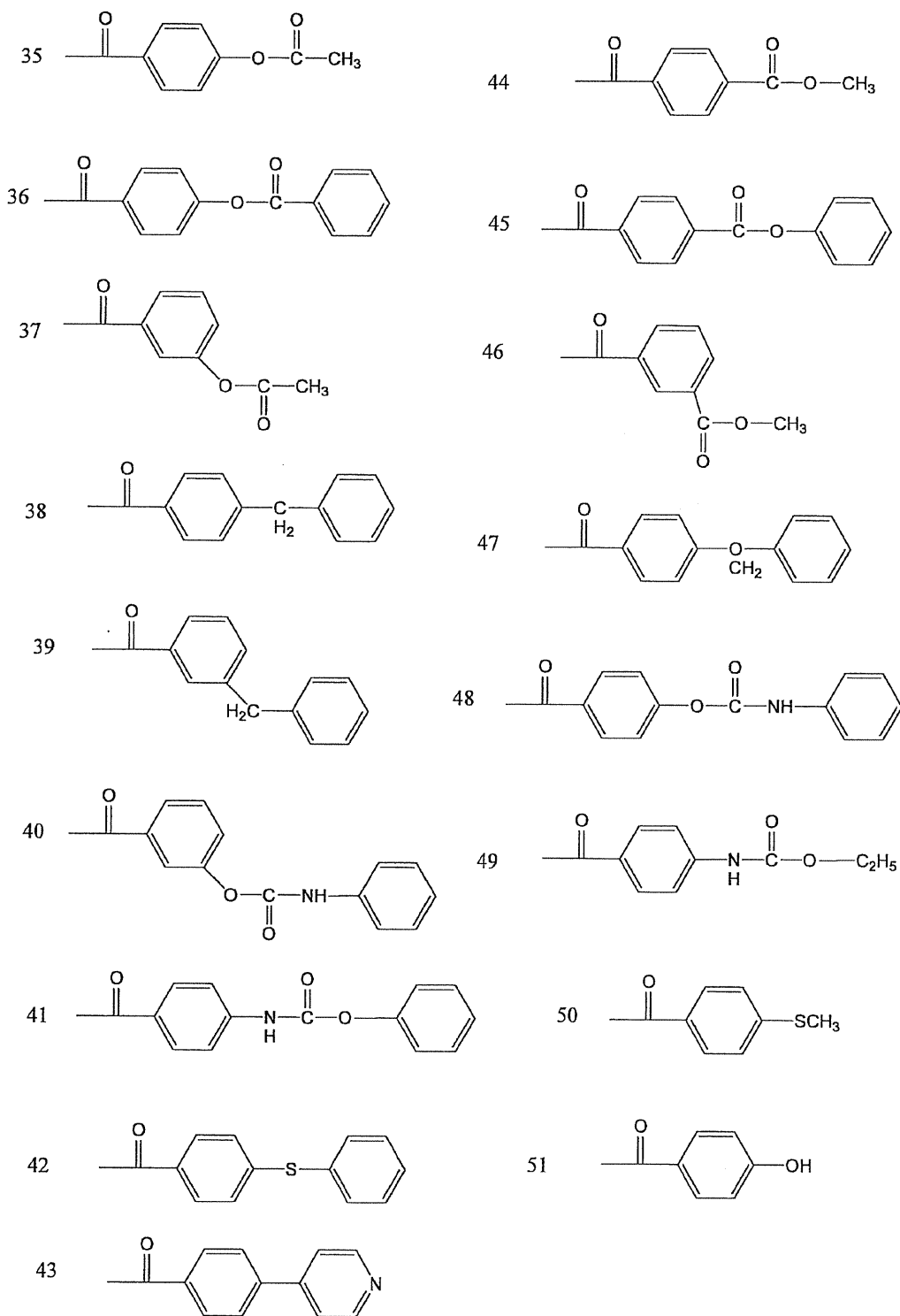


30



【 0 1 5 9 】

【化 3 6】



10

20

30

40

【0160】

本発明の第2位相差フィルムに用いられるセルロースアシレートは、350～800の質量平均重合度を有することが好ましく、370～600の質量平均重合度を有することがさらに好ましい。また本発明の第2位相差フィルムに用いられるセルロースアシレートは、70000～230000の数平均分子量を有することが好ましく、75000～230000の数平均分子量を有することがさらに好ましく、78000～120000の数平均分子量を有することが最も好ましい。

【0161】

〔レターデーション発現剤〕

50

本発明の第2位相差セルロースアシレートフィルムはレターデーション発現剤を含有することが好ましい。本発明の第2位相差フィルムに使用するレターデーション発現剤の最も長波長側の吸収極大 ($\max(2)$) は、本発明の第1位相差フィルムに使用するレターデーション発現剤の最も長波長側の吸収極大 ($\max(1)$) よりも短波長側に存在することが好ましい。

【0162】

さらに好ましくは $\max(1) - \max(2) > 10$ であり、最も好ましくは $\max(1) - \max(2) > 20$ である。

レターデーション発現剤が上記関係を満たすことにより、第1位相差フィルムによる色味視野角低減効果と第2位相差フィルムによる色味視野角低減効果が相乗的に働き、さら

10

【0163】

本発明の第2位相差フィルムに使用するレターデーション発現剤としては、第1位相差フィルムに用いるレターデーション発現剤として述べたものに加えて、特開2004-50516号公報の11～14頁に記載の棒状芳香族化合物を好ましく用いることができる。

【0164】

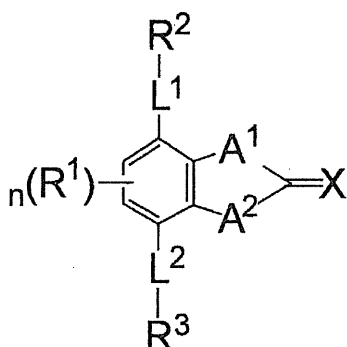
本発明で用いるレターデーション発現剤としては、下記一般式(I)で表される化合物が特に好ましく、下記一般式(II)で表される化合物が最も好ましい。

【0165】

20

【化37】

一般式(I)



30

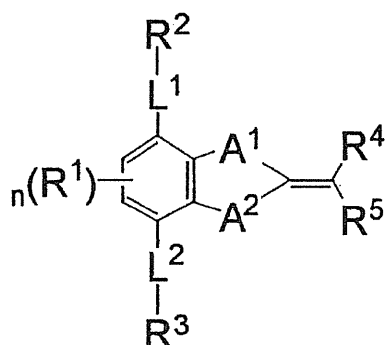
【0166】

(式中、 L^1 および L^2 は各々独立に単結合または二価の連結基を表す。 A^1 および A^2 は各々独立に、 $-O-$ 、 $-NR-$ (R は水素原子または置換基を表す。)、 $-S-$ および $-CO-$ からなる群から選ばれる基を表す。 R^1 、 R^2 、および R^3 は各々独立に置換基を表す。 X は第14～16族の非金属原子を表す(ただし、 X には水素原子又は置換基が結合してもよい。)。 n は0から2までの整数を表す。)

【0167】

【化 3 8】

一般式 (II)



10

【0168】

(一般式 (II) 中、 L^1 および L^2 は各々独立に単結合または二価の連結基を表す。 A^1 および A^2 は各々独立に、 $-O-$ 、 $-NR-$ (R は水素原子または置換基を表す。)、 $-S-$ および $-CO-$ からなる群から選ばれる基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は各々独立に置換基を表す。 n は 0 から 2 までの整数を表す。)

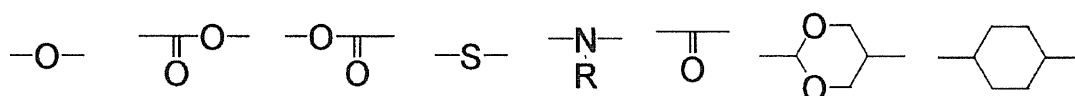
【0169】

一般式 (I) 又は (II) において、 L^1 および L^2 が表す二価の連結基としては、好ましくは下記の例が挙げられる。

20

【0170】

【化 3 9】



【0171】

さらに好ましくは $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ である。

30

【0172】

一般式 (I) 又は (II) において、 R^1 は置換基であり、複数存在する場合は同じでも異なってもよく、環を形成しても良い。置換基の例としては下記のもの適用できる。

【0173】

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)、アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基)、シクロアルキル基 (好ましくは、炭素数 3 ~ 30 の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4- n -ドデシルシクロヘキシル基)、ビシクロアルキル基 (好ましくは、炭素数 5 ~ 30 の置換または無置換のビシクロアルキル基、つまり、炭素数 5 ~ 30 のビシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル基、ビシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル基)、

40

【0174】

アルケニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 30 の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基)、シクロアルケニル基 (好ましくは、炭素数 3 ~ 30 の置換または無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数 3 ~ 30 のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル基)、ビシクロアルケニル基 (置換または無置換のビシクロアルケニル基

50

、好ましくは、炭素数 5 ~ 30 の置換または無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル基、ビシクロ[2, 2, 2]オクト-2-エン-4-イル基)、アルキニル基(好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル基、プロパルギル基)、

【0175】

アリール基(好ましくは炭素数 6 ~ 30 の置換または無置換のアリール基、例えばフェニル基、p-トリル基、ナフチル基)、ヘテロ環基(好ましくは 5 または 6 員の置換または無置換の、芳香族または非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、さらに好ましくは、炭素数 3 ~ 30 の 5 または 6 員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基)、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基(好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換または無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基)、アリールオキシ基(好ましくは、炭素数 6 ~ 30 の置換または無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ基)、

10

【0176】

シリルオキシ基(好ましくは、炭素数 3 ~ 20 のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ基、tert-ブチルジメチルシリルオキシ基)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換または無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基)、アシルオキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素数 2 ~ 30 の置換または無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6 ~ 30 の置換または無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ基)、カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換または無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ基、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、N,N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ基、N-n-オクチルカルバモイルオキシ基)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換または無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、n-オクチルカルボニルオキシ基)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数 7 ~ 30 の置換または無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基)、

20

30

【0177】

アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数 1 ~ 30 の置換または無置換のアルキルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換または無置換のアニリノ基、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、N-メチル-アニリノ基、ジフェニルアミノ基)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数 1 ~ 30 の置換または無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換または無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換または無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ基、N,N-ジメチルアミノカルボニルアミノ基、N,N-ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 2 ~ 30 の置換または無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、tert-ブトキシカルボニルアミノ

40

50

基、*n*-オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-メトキシカルボニルアミノ基)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数7~30の置換または無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、*p*-クロロフェノキシカルボニルアミノ基、*m*-*n*-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基)、

【0178】

スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数0~30の置換または無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ基、*N*, *N*-ジメチルアミノスルホニルアミノ基、*N*-*n*-オクチルアミノスルホニルアミノ基)、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~30の置換または無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数6~30の置換または無置換のアリールスルホニルアミノ基、例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、*p*-メチルフェニルスルホニルアミノ基)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1~30の置換または無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、*n*-ヘキサデシルチオ基)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~30の置換または無置換のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ基、*p*-クロロフェニルチオ基、*m*-メトキシフェニルチオ基)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数2~30の置換または無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ基)、

10

【0179】

スルファモイル基(好ましくは炭素数0~30の置換または無置換のスルファモイル基、例えば、*N*-エチルスルファモイル基、*N*-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、*N*, *N*-ジメチルスルファモイル基、*N*-アセチルスルファモイル基、*N*-ベンゾイルスルファモイル基、*N*-(*N*'-フェニルカルバモイル)スルファモイル基)、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数1~30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、炭素数6~30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、*p*-メチルフェニルスルフィニル基)、アルキルおよびアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数1~30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、炭素数6~30の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、*p*-メチルフェニルスルホニル基)、

20

30

【0180】

アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2~30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7~30の置換または無置換のアリールカルボニル基、例えば、アセチル基、ピバロイルベンゾイル基)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7~30の置換または無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル基、*o*-クロロフェノキシカルボニル基、*m*-ニトロフェノキシカルボニル基、*p*-tert-ブチルフェノキシカルボニル基)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2~30の置換または無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、*n*-オクタデシルオキシカルボニル基)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数1~30の置換または無置換のカルバモイル基、例えば、カルバモイル基、*N*-メチルカルバモイル基、*N*, *N*-ジメチルカルバモイル基、*N*, *N*-ジ-*n*-オクチルカルバモイル基、*N*-(メチルスルホニル)カルバモイル基)、

40

【0181】

アリールおよびヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数6~30の置換または無置換のアリールアゾ基、炭素数3~30の置換または無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ基、*p*-クロロフェニルアゾ基、5-エチルチオ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルアゾ基)、イミド基(好ましくは、*N*-スクシンイミド基、*N*-フタルイミド基)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2~30の置換または無置換のホスフィノ基、例えば、

50

ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2~30の置換または無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2~30の置換または無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2~30の置換または無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基)、シリル基(好ましくは、炭素数3~30の置換または無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基)を表わす。

10

【0182】

上記の置換基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去りさらに上記の基で置換されていてもよい。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル基、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル基、アセチルアミノスルホニル基、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

【0183】

R¹は好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アミノ基であり、さらに好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基である。

20

【0184】

R²、R³は各々独立に置換基を表す。例としては上記R¹の例があげられる。好ましくは置換もしくは無置換のベンゼン環、置換もしくは無置換のシクロヘキサン環である。より好ましくは置換基を有するベンゼン環、置換基を有するシクロヘキサン環であり、さらに好ましくは4位に置換基を有するベンゼン環、4位に置換基を有するシクロヘキサン環である。

【0185】

R⁴、R⁵は各々独立に置換基を表す。例としては上記R¹の例があげられる。好ましくは、ハメットの置換基定数 ρ 値が0より大きい電子吸引性の置換基であることが好ましく、 ρ 値が0~1.5の電子吸引性の置換基を有していることがさらに好ましい。このような置換基としてはトリフルオロメチル基、シアノ基、カルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。また、R⁴とR⁵とが結合して環を形成してもよい。

30

なお、ハメットの置換基定数の ρ 、 σ に関しては、例えば、稲本直樹著「ハメット則 - 構造と反応性 -」(丸善)、日本化学会編「新実験化学講座14 有機化合物の合成と反応V」2605頁(丸善)、仲谷忠雄著「理論有機化学解説」217頁(東京化学同人)、ケミカル レビュー, 91巻, 165~195頁(1991年)等の成書に詳しく解説されている。

【0186】

A¹およびA²は各々独立に、-O-、-NR- (Rは水素原子または置換基)、-S- 及び -CO- からなる群から選ばれる基を表す。好ましくは -O-、-NR- (Rは置換基を表し、例としては上記R¹の例が挙げられる。) または -S- である。

40

【0187】

Xは第14~16族の非金属原子を表す。ただし、Xには水素原子又は置換基が結合してもよい。Xは=O、=S、=NR、=C(R)Rが好ましい(ここでRは置換基を表し、例としては上記R¹の例が挙げられる。)

nは0~2の整数を表し、好ましくは0、1である。

【0188】

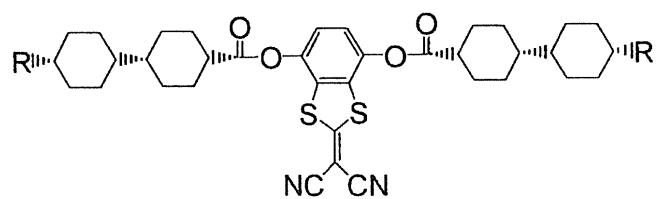
以下に、一般式(I)又は(II)で表される化合物の具体例を示すが、本発明は以下の

50

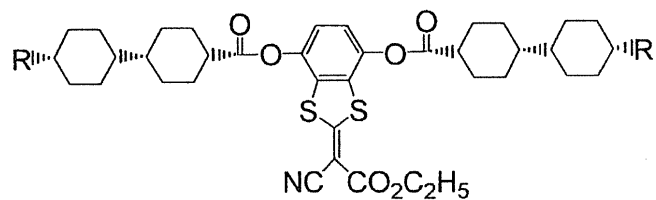
具体例によって何ら限定されることはない。下記化合物に関しては、指定のない限り括弧 () 内の数字にて例示化合物 (X) と示す。

【 0 1 8 9 】

【化 4 0】

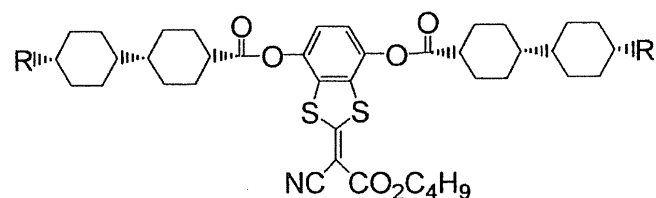


- R=
- C₅H₁₁ (1)
 - C₄H₉ (2)
 - C₃H₇ (3)
 - C₂H₅ (4)



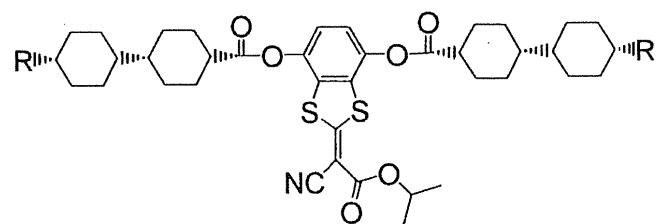
- R=
- C₅H₁₁ (5)
 - C₄H₉ (6)
 - C₃H₇ (7)
 - C₂H₅ (8)

10



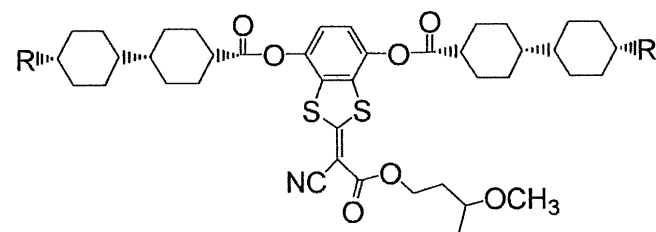
- R=
- C₅H₁₁ (9)
 - C₄H₉ (10)
 - C₃H₇ (11)
 - C₂H₅ (12)

20



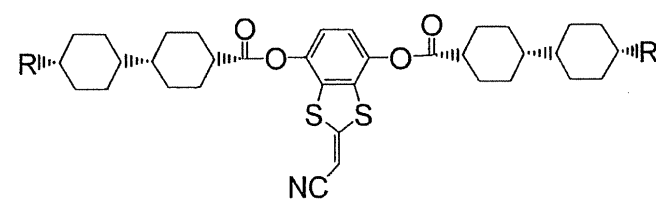
- R=
- C₅H₁₁ (13)
 - C₄H₉ (14)
 - C₃H₇ (15)
 - C₂H₅ (16)

30



- R=
- C₅H₁₁ (17)
 - C₄H₉ (18)
 - C₃H₇ (19)
 - C₂H₅ (20)

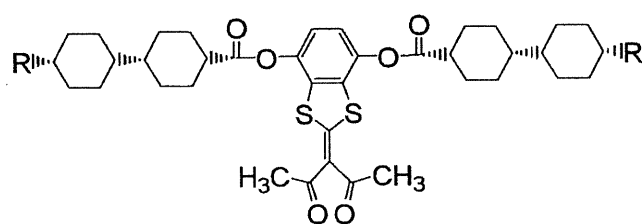
40



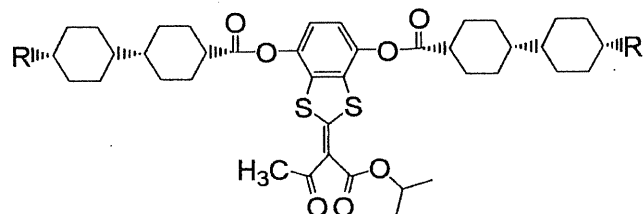
- R=
- C₅H₁₁ (21)
 - C₄H₉ (22)
 - C₃H₇ (23)
 - C₂H₅ (24)

【 0 1 9 0 】

【化 4 1】

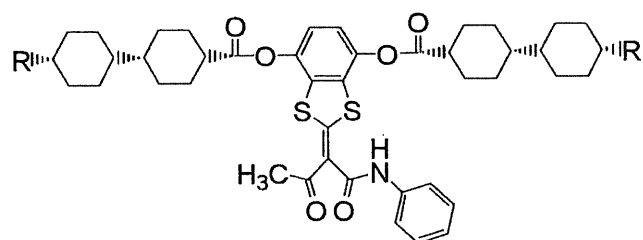


- R=
- C₅H₁₁ (25)
 - C₄H₉ (26)
 - C₃H₇ (27)
 - C₂H₅ (28)



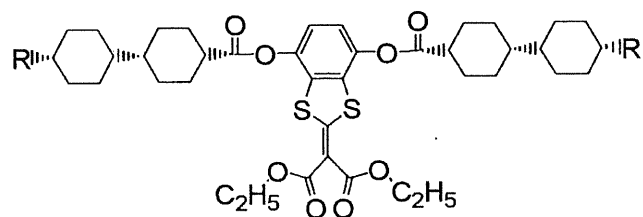
- R=
- C₅H₁₁ (29)
 - C₄H₉ (30)
 - C₃H₇ (31)
 - C₂H₅ (32)

10



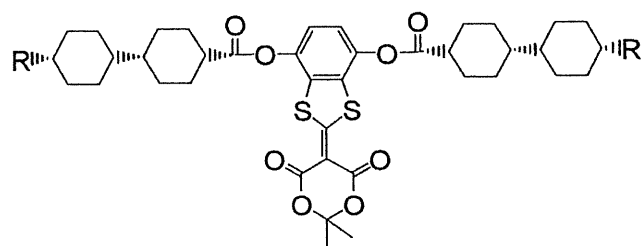
- R=
- C₅H₁₁ (33)
 - C₄H₉ (34)
 - C₃H₇ (35)
 - C₂H₅ (36)

20



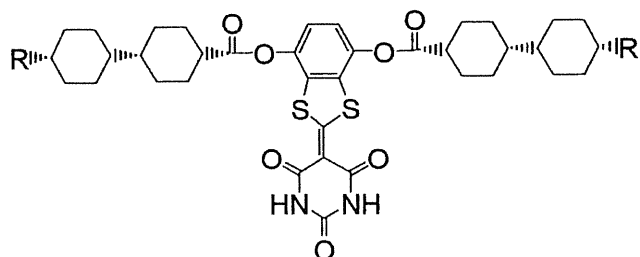
- R=
- C₅H₁₁ (37)
 - C₄H₉ (38)
 - C₃H₇ (39)
 - C₂H₅ (40)

30



- R=
- C₅H₁₁ (41)
 - C₄H₉ (42)
 - C₃H₇ (43)
 - C₂H₅ (44)

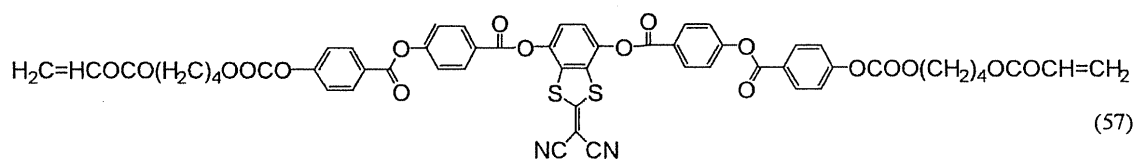
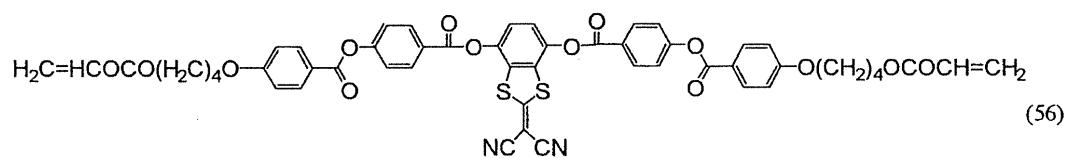
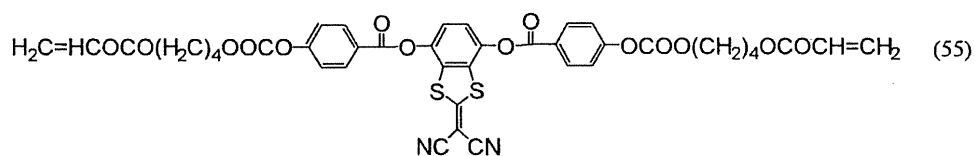
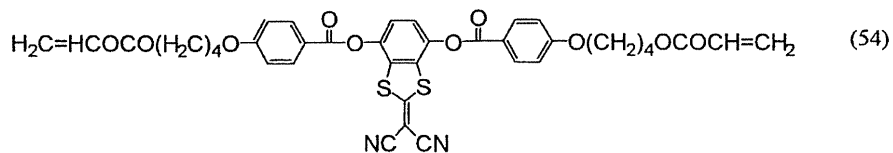
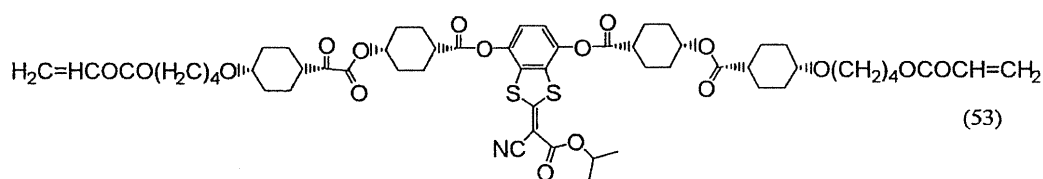
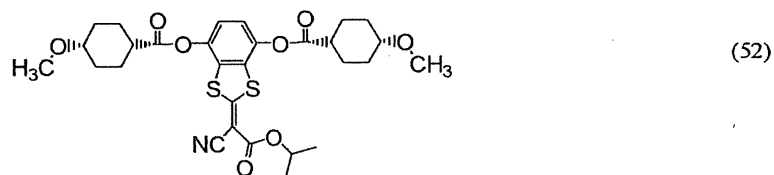
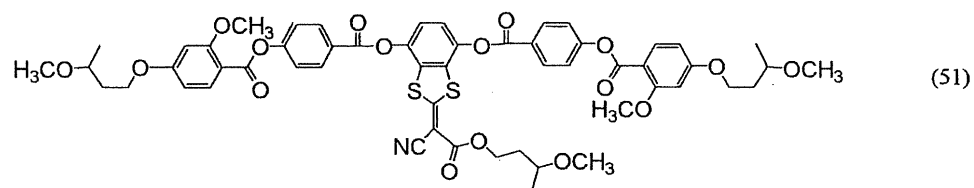
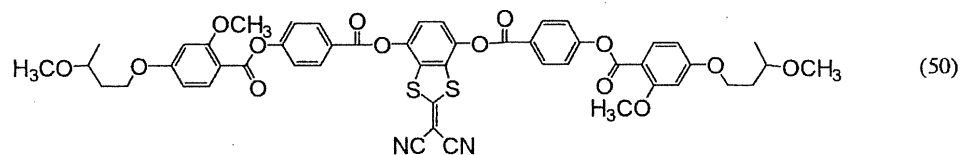
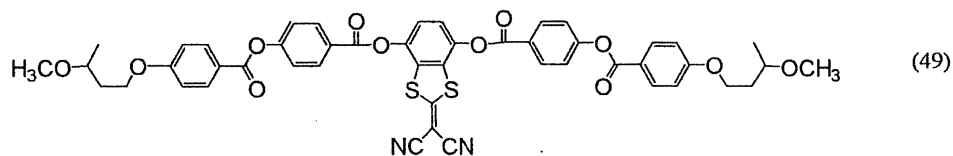
40



- R=
- C₅H₁₁ (45)
 - C₄H₉ (46)
 - C₃H₇ (47)
 - C₂H₅ (48)

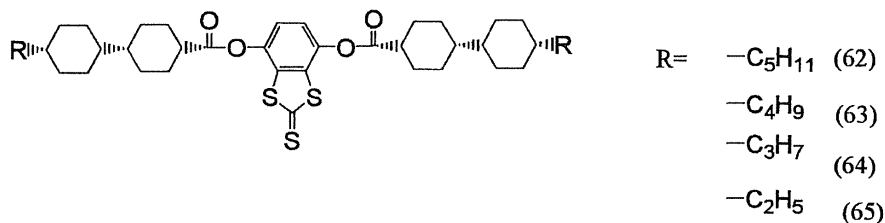
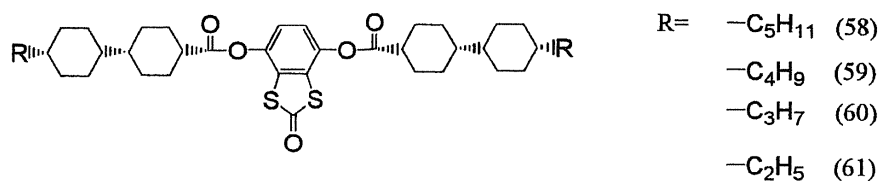
【 0 1 9 1 】

【化 4 2】

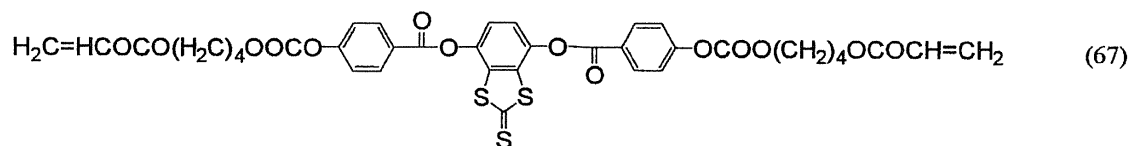
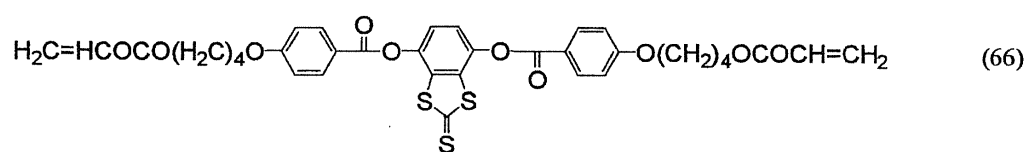


【 0 1 9 2 】

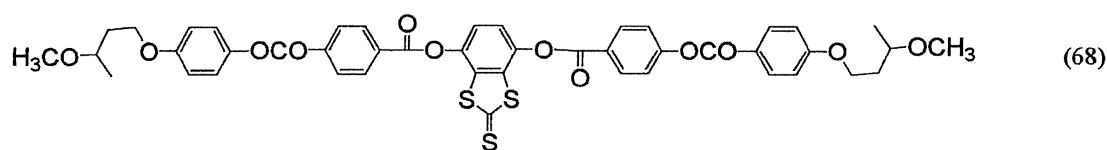
【化 4 3】



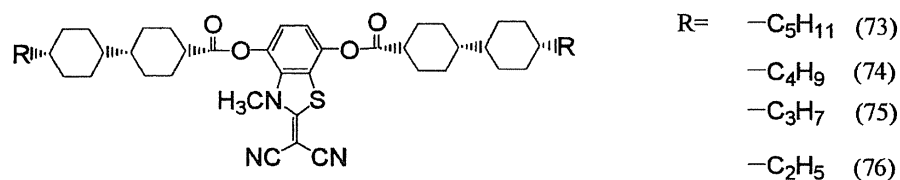
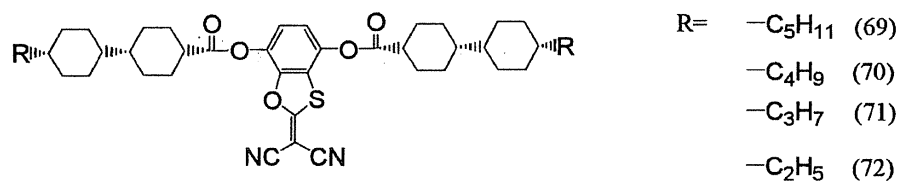
10



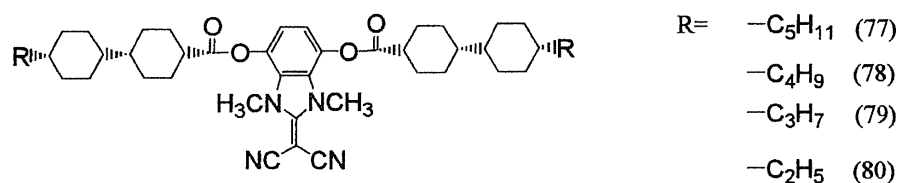
20



30



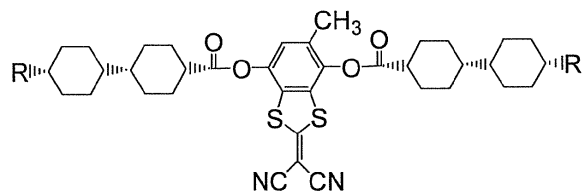
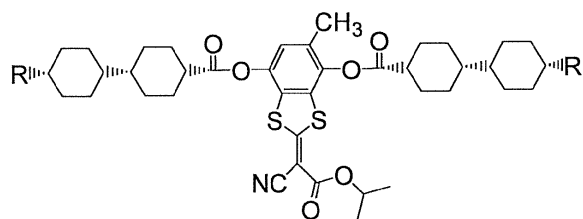
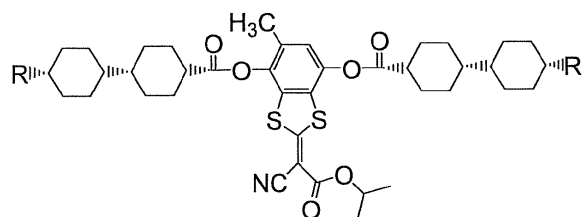
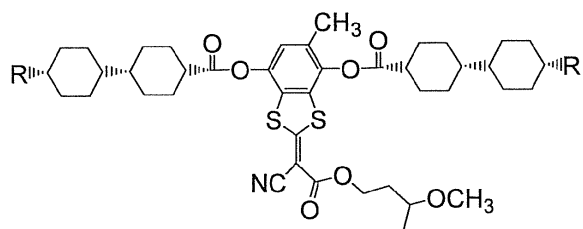
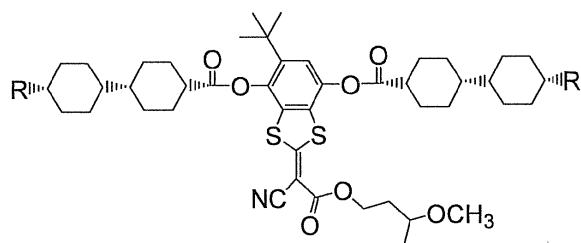
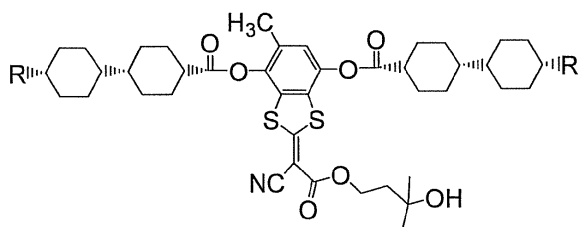
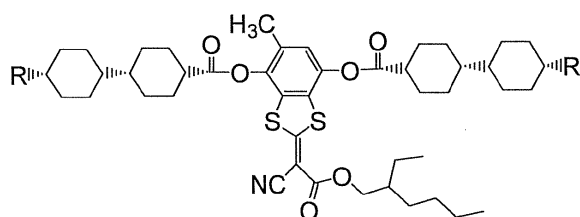
40



【 0 1 9 3 】

50

【化 4 4】

R= $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (81) $-\text{C}_4\text{H}_9$ (82) $-\text{C}_3\text{H}_7$ (83) $-\text{C}_2\text{H}_5$ (84)R= $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (85) $-\text{C}_4\text{H}_9$ (86) $-\text{C}_3\text{H}_7$ (87) $-\text{C}_2\text{H}_5$ (88)R= $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (89) $-\text{C}_4\text{H}_9$ (90) $-\text{C}_3\text{H}_7$ (91) $-\text{C}_2\text{H}_5$ (92)R= $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (93) $-\text{C}_4\text{H}_9$ (94) $-\text{C}_3\text{H}_7$ (95) $-\text{C}_2\text{H}_5$ (96)R= $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (97) $-\text{C}_4\text{H}_9$ (98) $-\text{C}_3\text{H}_7$ (99) $-\text{C}_2\text{H}_5$ (100)R= $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (101) $-\text{C}_4\text{H}_9$ (102) $-\text{C}_3\text{H}_7$ (103) $-\text{C}_2\text{H}_5$ (104)R= $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (105) $-\text{C}_4\text{H}_9$ (106) $-\text{C}_3\text{H}_7$ (107) $-\text{C}_2\text{H}_5$ (108)

10

20

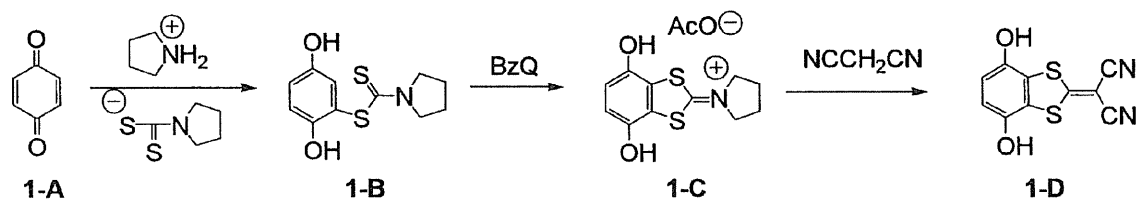
30

40

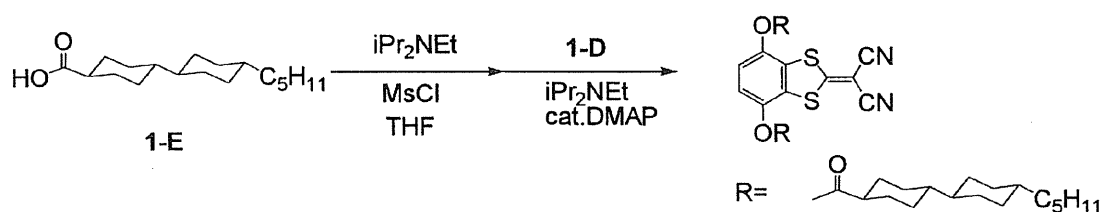
一般式 (I) 又は (II) で表される化合物の合成は、既知の方法を参照して行うことができる。例えば、例示化合物 (1) は、下記スキームに従って合成することができる。

【0195】

【化45】



10



例示化合物(1)

20

【0196】

前記スキーム中、化合物 (1-A) から化合物 (1-D) までの合成は、“Journal of Chemical Crystallography”(1997); 27(9); p.515-526. に記載の方法を参照して行うことができる。

さらに、前記スキームに示したように、化合物 (1-E) のテトラヒドロフラン溶液に、メタンスルホン酸クロライドを加え、N, N - ジイソプロピルエチルアミンを滴下し攪拌した後、N, N - ジイソプロピルエチルアミンを加え、化合物 (1-D) のテトラヒドロフラン溶液を滴下し、その後、N, N - ジメチルアミノピリジン (DMAP) のテトラヒドロフラン溶液を滴下することで、例示化合物 (1) を得ることができる。

【0197】

また、本発明の第2位相差フィルムに使用するレターデーション発現剤は、単独あるいは2種類以上混合して用いることができる。本発明の第2位相差フィルムに使用するレターデーション発現剤の添加量はセルロースアシレート100重量%に対して、0.1~20質量%が好ましく、0.5~10質量%がさらに好ましい。

本発明の第2位相差フィルムに使用するレターデーション発現剤の添加方法は、アルコールやメチレンクロライド、ジオキソランの有機溶媒にレターデーション発現剤を溶解してから、セルロースアシレート溶液(ドープ)に添加してもよいし、または直接ドープ組成中に添加してもよい。

【0198】

〔第2位相差セルロースアシレートフィルムの製造〕

本発明の第2位相差セルロースアシレートフィルムは、前記第1位相差セルロースアシレートフィルムと同様の方法により製造することができる。

【0199】

〔延伸処理〕

本発明の第2位相差セルロースアシレートフィルムは、延伸処理されたものであることが特に好ましい。延伸処理によりセルロースアシレートフィルムに所望のレターデーションを付与することが可能である。セルロースアシレートフィルムの延伸方向は幅方向(横延伸)が好ましい。幅方向に延伸することにより、ロール ツー ロールで偏光子の透過軸と第2位相差フィルムの遅相軸が平行な偏光板(以下第2偏光板)を製造することが可能となり、さらに、前記第1偏光板と第2偏光板を、互いの偏光子の吸収軸が直交するよ

30

40

50

うに液晶セルに貼りあわせることにより、視角による色味変化の小さい液晶表示装置が得られる。

幅方向に延伸する方法は、例えば、特開昭 6 2 - 1 1 5 0 3 5 号、特開平 4 - 1 5 2 1 2 5 号、同 4 - 2 8 4 2 1 1 号、同 4 - 2 9 8 3 1 0 号、同 1 1 - 4 8 2 7 1 号などの各公報に記載されている。

【 0 2 0 0 】

フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施する。フィルムは、乾燥中の処理で延伸することができ、特に溶媒が残存する場合は有効である。幅方向の延伸は、フィルムの巾をテンターで保持しながら搬送して、テンターの巾を徐々に広げることによって行うことができる。フィルムの乾燥後に、延伸機を用いて延伸すること（好ましくはロング延伸機を用いる一軸延伸）もできる。

10

【 0 2 0 1 】

フィルムの延伸倍率（延伸前のフィルムに対する伸び率）は、1 % ~ 2 0 0 % が好ましく、5 % ~ 1 5 0 % がさらに好ましい。

【 0 2 0 2 】

さらに、本発明の第 2 位相差セルロスアシレートフィルムは幅方向にフィルムを把持しながら収縮させる収縮工程を含むことにより好ましく製造することができる。

フィルムの幅方向に延伸する延伸工程と、フィルムの搬送方向に収縮させる収縮工程を含む製造方法においてはパンタグラフ式あるいはリニアモーター式のテンターによって保持し、フィルムの幅方向に延伸しながら搬送方向にはクリップの間隔を徐々に狭めることでフィルムを収縮させることが出来る。

20

【 0 2 0 3 】

なお、上記のようなフィルムの長手方向または幅方向のいずれか一方を延伸し、同時にもう一方を収縮させ、同時にフィルムの膜厚を増加させる延伸工程を具体的に行う延伸装置として、市金工業社製 F I T Z 機などを望ましく用いることができる。この装置に関しては（特開 2 0 0 1 - 3 8 8 0 2 号公報）に記載されている。

【 0 2 0 4 】

延伸工程における延伸率および収縮工程における収縮率としては目的とする正面レターデーション R e および膜厚方向のレターデーション R t h の値により、任意に適切な値を選択することができるが、延伸工程における延伸率が 1 0 % 以上であり、かつ収縮工程における収縮率が 5 % 以上とすることが好ましい。

30

なお、本発明でいう収縮率とは、収縮方向における収縮前のフィルムの長さに対する収縮後のフィルムの収縮した長さの割合を意味する。

収縮率としては 5 ~ 4 0 % が好ましく、1 0 ~ 3 0 % が特に好ましい。

【 0 2 0 5 】

[延伸セルロスアシレートフィルムの厚み]

本発明における延伸後の第 2 位相差セルロスアシレートフィルムの厚みは 1 0 μ m ~ 2 0 0 μ m が好ましく、2 0 μ m ~ 1 5 0 μ m がさらに好ましく、3 0 μ m ~ 1 0 0 μ m が最も好ましい。

【 0 2 0 6 】

40

(マット剤微粒子)

本発明における第 2 位相差フィルムには、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（シリカ）、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成珪酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。これらの微粒子の中ではケイ素を含むものが、濁度が低くなる点で好ましく、二酸化珪素がより好ましい。二酸化珪素の微粒子は、1 次平均粒子サイズが 1 n m ~ 2 0 n m、かつ、見かけ比重が 7 0 g / 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 ~ 2 5 n m の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 9 0 ~ 2 0 0 g / リットル

50

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

【0207】

これらの微粒子は、通常、平均粒子サイズが0.05～2.0 μmの2次粒子を形成し、これらの微粒子はフィルム中では、1次粒子の凝集体として存在し、フィルム表面に0.05～2.0 μmの凹凸を形成させる。2次平均粒子サイズは0.05 μm～1.0 μmが好ましく、0.1 μm～0.7 μmがより好ましく、0.1 μm～0.4 μmがさらに好ましい。なお、ここでいう、1次若しくは2次粒子サイズはフィルム中の粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、粒子に外接する円の直径をもって粒子サイズとした。また、場所

10

【0208】

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

【0209】

これらの中でアエロジル200VおよびアエロジルR972Vは、1次平均粒子サイズが20 nm以下であり、かつ見かけ比重が70 g / リットル以上である二酸化珪素の微粒子であり、光学フィルムのヘイズを低く保ちながら、摩擦係数をさげる効果が大きい

20

【0210】

本発明では、マット剤の混合方法は特に限定されるものではないが、マット剤分散剤と添加剤溶液の混合、及びセルロースアシレート液等との混合にはインラインミキサーを使用することが好ましい。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%がより好ましく、15～20質量%がさらに好ましい。分散濃度が高い方が同量の添加量に対する濁度は低くなり、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の添加量は0.001～1.0質量%が好ましく、0.005～0.5質量%が

30

【0211】

〔鹼化処理〕

本発明の第1位相差セルロースアシレートフィルムおよび第2位相差セルロースアシレートフィルムはアルカリ鹼化処理をしてもよい。鹼化処理をすることによりポリビニルアルコールのような偏光子の材料との密着性を付与し、偏光板の保護フィルムと好ましく用いることができる。

【0212】

本発明におけるセルロースアシレートフィルムのアルカリ鹼化処理は、フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行うことが

40

【0213】

< 偏光板の作製 >

（偏光子）

次に本発明における偏光板に用いられる偏光子について説明する。

本発明における偏光子は、ポリビニルアルコール（PVA）と二色性分子から構成する

50

ことが好ましいが、特開平 11 - 248937 号公報に記載されているように PVA やポリ塩化ビニルを脱水、脱塩素することによりポリエーテル構造を生成し、これを配向させたポリビニレン系偏光子も使用することができる。

【0214】

前記 PVA としては、ポリ酢酸ビニルを鹸化したポリマー素材が好ましいが、例えば不飽和カルボン酸、不飽和スルホン酸、オレフィン類、ビニルエーテル類のような酢酸ビニルと共重合可能な成分とを含有しても構わない。また、アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基等を含有する変性 PVA も用いることができる。

PVA の鹸化度は特に限定されないが、溶解性等の観点から 80 ~ 100 mol % が好ましく、90 ~ 100 mol % が特に好ましい。また PVA の重合度は特に限定されないが、1000 ~ 10000 が好ましく、1500 ~ 5000 が特に好ましい。

PVA のシンジオタクティシティーは、特許登録第 2978219 号明細書に記載されているように耐久性を改良するため 55 % 以上が好ましいが、特許登録第 3317494 号公報に記載されているように 45 ~ 52.5 % であることも好ましく用いることができる。

【0215】

PVA をフィルム化した後、二色性分子を導入して偏光子を構成することが好ましい。PVA フィルムの製造方法は、PVA 系樹脂を水または有機溶媒に溶解した原液を流延して成膜する方法が一般に好ましく用いられる。原液中のポリビニルアルコール系樹脂の濃度は、好ましくは 5 ~ 20 質量 % であり、この原液を流延法により製膜することによって、膜厚 10 ~ 200 μm の PVA フィルムを製造できる。PVA フィルムの製造は、特許登録第 3342516 号明細書、特開平 09 - 328593 号公報、特開 2001 - 302817 号公報、特開 2002 - 144401 号公報等を参考にして行うことができる。

PVA フィルムの結晶化度は、特に限定されないが、特許登録第 3251073 号に記載されている平均結晶化度 (X_c) 50 ~ 75 質量 % や、面内の色相バラツキを低減させるため、特開 2002 - 236214 号公報に記載されている結晶化度 38 % 以下の PVA フィルムを用いることができる。

【0216】

PVA フィルムの複屈折 (n) は小さいことが好ましく、特許登録第 3342516 号明細書に記載されている複屈折が 1.0×10^{-3} 以下の PVA フィルムを好ましく用いることができる。但し、特開 2002 - 228835 号公報に記載されているように、PVA フィルムの延伸時の切断を回避しながら高偏光度を得るため、PVA フィルムの複屈折を 0.002 ~ 0.01 としてもよいし、特開 2002 - 060505 号公報に記載されているように $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ の値を 0.0003 ~ 0.01 としてもよい。PVA フィルムの $R_e(1090)$ は 0 nm ~ 100 nm が好ましく、0 nm ~ 50 nm がさらに好ましい。また、PVA フィルムの $R_{th}(1090)$ は 0 nm ~ 500 nm が好ましく、0 nm ~ 300 nm がさらに好ましい。

【0217】

この他、本発明における偏光板には、特許登録第 3021494 号に記載されている 1、2 - グリコール結合量が 1.5 モル % 以下の PVA フィルム、特開 2001 - 316492 号公報に記載されている 5 μm 以上の光学的異物が 100 cm^2 当たり 500 個以下である PVA フィルム、特開 2002 - 030163 号に記載されているフィルムの TD 方向の熱水切断温度斑が 1.5 以下である PVA フィルム、さらにグリセリンなどの 3 ~ 6 価の多価アルコールを 1 ~ 100 重量 % 混合したり、特開平 06 - 289225 号公報に記載されている可塑剤を 15 質量 % 以上混合した溶液から製膜した PVA フィルムを好ましく用いることができる。

【0218】

PVA フィルムの延伸前のフィルム膜厚は特に限定されないが、フィルム保持の安定性、延伸の均質性の観点から、1 μm ~ 1 mm が好ましく、20 ~ 200 μm が特に好ましい。また、特開 2002 - 236212 号に記載されているように水中において 4 倍 ~

10

20

30

40

50

6 倍の延伸を行った時に発生する応力が 10 N 以下となるような薄い PVA フィルムを使用してもよい。

【0219】

二色性分子は I_3^- や I_5^- などの高次のヨウ素イオンもしくは二色性染料を好ましく使用することができる。本発明では高次のヨウ素イオンが特に好ましく使用される。高次のヨウ素イオンは、「偏光板の応用」永田良編、CMC 出版や工業材料、第 28 巻、第 7 号、p. 39 ~ p. 45 に記載されているようにヨウ素をヨウ化カリウム水溶液に溶解した液および/またはホウ酸水溶液に PVA を浸漬し、PVA に吸着・配向した状態で生成することができる。

【0220】

二色性分子として二色性染料を用いる場合は、アゾ系色素が好ましく、特にビスアゾ系とトリスアゾ系色素が好ましい。二色性染料は水溶性のものが好ましく、このため二色性分子にスルホン酸基、アミノ基、水酸基などの親水性置換基が導入され、遊離酸、あるいはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン類の塩として好ましく用いられる。

【0221】

このような二色性染料の具体例としては、例えば、C. I. Direct Red 37、Congo Red (C. I. Direct Red 28)、C. I. Direct Violet 12、C. I. Direct Blue 90、C. I. Direct Blue 22、C. I. Direct Blue 1、C. I. Direct Blue 151、C. I. Direct Green 1 等のベンジジン系、C. I. Direct Yellow 44、C. I. Direct Red 23、C. I. Direct Red 79 等のジフェニル尿素系、C. I. Direct Yellow 12 等のスチルベン系、C. I. Direct Red 31 等のジナフチルアミン系、C. I. Direct Red 81、C. I. Direct Violet 9、C. I. Direct Blue 78 等の J 酸系を挙げることができる。

【0222】

これ以外にも、C. I. Direct Yellow 8、C. I. Direct Yellow 28、C. I. Direct Yellow 86、C. I. Direct Yellow 87、C. I. Direct Yellow 142、C. I. Direct Orange 26、C. I. Direct Orange 39、C. I. Direct Orange 72、C. I. Direct Orange 106、C. I. Direct Orange 107、C. I. Direct Red 2、C. I. Direct Red 39、C. I. Direct Red 83、C. I. Direct Red 89、C. I. Direct Red 240、C. I. Direct Red 242、C. I. Direct Red 247、C. I. Direct Violet 48、C. I. Direct Violet 51、C. I. Direct Violet 98、C. I. Direct Blue 15、C. I. Direct Blue 67、C. I. Direct Blue 71、C. I. Direct Blue 98、C. I. Direct Blue 168、C. I. Direct Blue 202、C. I. Direct Blue 236、C. I. Direct Blue 249、C. I. Direct Blue 270、C. I. Direct Green 59、C. I. Direct Green 85、C. I. Direct Brown 44、C. I. Direct Brown 106、C. I. Direct Brown 195、C. I. Direct Brown 210、C. I. Direct Brown 223、C. I. Direct Brown 224、C. I. Direct Black 1、C. I. Direct Black 17、C. I. Direct Black 19、C. I. Direct Black 54 等が、さらに特開昭 62 - 70802 号、特開平 1 - 161202 号、特開平 1 - 172906 号、特開平 1 - 172907 号、特開平 1 - 183602 号、特開平 1 - 248105 号、特開平 1 - 2

10

20

30

40

50

65205号、特開平7-261024号、の各公報記載の二色性染料等も好ましく使用することができる。各種の色相を有する二色性分子を製造するため、これらの二色性染料は2種以上を配合してもかまわない。二色性染料を用いる場合、特開2002-082222号公報に記載されているように吸着厚みが4 μ m以上であってもよい。

フィルム中の該二色性分子の含有量は、少なすぎると偏光度が低く、また、多すぎても単板透過率が低下することから通常、フィルムのマトリックスを構成するポリビニルアルコール系重合体に対して、0.01~5質量%の範囲に調整される。

前記偏光子の好ましい膜厚としては、5 μ m~40 μ mが好ましく、10 μ m~30 μ mがより好ましい。また、偏光子の厚さと上述する保護フィルムの厚さの比を、特開2002-174727号公報に記載されている0.01 A(偏光子膜厚)/B(保護フィルム膜厚) 0.16とすることも好ましい。

さらに、保護フィルムの遅相軸と偏光子の吸収軸との交差角は、任意の値でよいが、平行もしくは45 \pm 20 $^{\circ}$ の方位角であることが好ましい。

【0223】

< 偏光板の製造工程 >

次に、本発明における偏光板の製造工程について説明する。本発明の偏光板は、偏光子と該偏光子の表面に設けられた保護フィルムを有する。

本発明における偏光板の製造工程は、膨潤工程、染色工程、硬膜工程、延伸工程、乾燥工程、保護フィルム貼り合わせ工程、貼り合わせ後乾燥工程から構成されることが好ましい。染色工程、硬膜工程、延伸工程の順序を任意に変えること、また、いくつかの工程を組み合わせると同時に進めても構わない。また、特許登録第3331615号明細書に記載されているように、硬膜工程の後に水洗することも好ましく行うことができる。

【0224】

本発明では、膨潤工程、染色工程、硬膜工程、延伸工程、乾燥工程、保護フィルム貼り合わせ工程、貼り合わせ後乾燥工程を記載の順序で逐次行うことが特に好ましい。また、前述の工程中あるいは後にオンライン面状検査工程を設けてもよい。

【0225】

前記膨潤工程は、水のみで行うことが好ましいが、特開平10-153709号公報に記載されているように、光学性能の安定化および、製造ラインでの偏光板基材のシワ発生回避のために、偏光板基材をホウ酸水溶液により膨潤させて、偏光板基材の膨潤度を管理することもできる。

また、膨潤工程の温度、時間は、任意に定めることができるが、10~60、5秒~2000秒が好ましい。

【0226】

前記染色工程は、特開2002-86554号公報に記載の方法を用いることができる。また、染色方法としては浸漬だけでなく、ヨウ素あるいは染料溶液の塗布あるいは噴霧等、任意の手段が可能である。また、特開2002-290025号公報に記載されているように、ヨウ素の濃度、染色浴温度、浴中の延伸倍率、および浴中の浴液を攪拌させながら染色させる方法を用いてもよい。

【0227】

二色性分子として高次のヨウ素イオンを用いる場合、高コントラストの偏光板を得るためには、染色工程はヨウ素をヨウ化カリウム水溶液に溶解した液を用いることが好ましい。この場合のヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液のヨウ素は0.05~20g/l、ヨウ化カリウムは3~200g/l、ヨウ素とヨウ化カリウムの質量比は1~2000が好ましい範囲である。染色時間は10~1200秒が好ましく、液温度は10~60が好ましい。さらに好ましくは、ヨウ素は0.5~2g/l、ヨウ化カリウムは30~120g/l、ヨウ素とヨウ化カリウムの質量比は30~120がよく、染色時間は30~600秒、液温度は20~50がよい。

また、特許登録第3145747号明細書に記載されているように、染色液にホウ酸、ホウ砂等のホウ素系化合物を添加してもよい。

10

20

30

40

50

【0228】

前記硬膜工程は、架橋剤溶液に浸漬、または溶液を塗布して架橋剤を含ませるのが好ましい。また、特開平11-52130号公報に記載されているように、硬膜工程を数回に分けて行うこともできる。

【0229】

前記架橋剤としては米国再発行特許第232897号明細書に記載のものが使用でき、特許第3357109号明細書に記載されているように、寸法安定性を向上させるため、架橋剤として多価アルデヒドを使用することもできるが、ホウ酸類が最も好ましく用いられる。硬膜工程に用いる架橋剤としてホウ酸を用いる場合には、ホウ酸-ヨウ化カリウム水溶液に金属イオンを添加しても良い。金属イオンとしては塩化亜鉛が好ましいが、特開2000-35512号公報に記載されているように、塩化亜鉛の代わりに、ヨウ化亜鉛などのハロゲン化亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛などの亜鉛塩を用いることもできる。

10

【0230】

本発明では、塩化亜鉛を添加したホウ酸-ヨウ化カリウム水溶液を作製し、PVAフィルムを浸漬させて硬膜を行うことが好ましく行われる。ホウ酸は1~100g/l、ヨウ化カリウムは1~120g/l、塩化亜鉛は0.01~10g/l、硬膜時間は10~1200秒が好ましく、液温度は10~60℃が好ましい。さらに好ましくは、ホウ酸は10~80g/l、ヨウ化カリウムは5~100g/l、塩化亜鉛は0.02~8g/l、硬膜時間は30~600秒がよく、液温度は20~50℃がよい。

【0231】

前記延伸工程は、米国特許2,454,515号明細書などに記載されているような、縦一軸延伸方式、もしくは特開2002-86554号公報に記載されているような tenter方式を好ましく用いることができる。好ましい延伸倍率は2倍~12倍であり、さらに好ましくは3倍~10倍である。また、延伸倍率と原反厚さと偏光子厚さの関係は特開2002-040256号公報に記載されている(保護フィルム貼合後の偏光子膜厚/原反膜厚) \times (全延伸倍率) >0.17 としたり、最終浴を出た時の偏光子の幅と保護フィルム貼合時の偏光子幅の関係は特開2002-040247号公報に記載されている $0.80 < (\text{保護フィルム貼合時の偏光子幅} / \text{最終浴を出た時の偏光子の幅}) < 0.95$ とすることも好ましく行うことができる。

20

【0232】

前記乾燥工程は、特開2002-86554号公報で公知の方法を使用できるが、好ましい温度範囲は30~100℃であり、好ましい乾燥時間は30秒~60分である。また、特許登録第3148513号明細書に記載されているように、水中退色温度を50℃以上とするような熱処理を行ったり、特開平07-325215号公報や特開平07-325218号公報に記載されているように温湿度管理した雰囲気中でエージングすることも好ましく行うことができる。

30

【0233】

保護フィルム貼り合わせ工程は、乾燥工程を出た前述の偏光子の両面を2枚の保護フィルムで貼合する工程である。貼合直前に接着液を供給し、偏光子と保護フィルムとを重ね合わせるように、一對のロールで貼り合わせる方法が好ましく使用される。また、特開2001-296426号公報および特開2002-86554号公報に記載されているように、偏光子の延伸に起因するレコードの溝状の凹凸を抑制するため、貼り合わせ時の偏光子の水分率を調整することが好ましい。本発明では0.1%~30%の水分率が好ましく用いられる。

40

【0234】

偏光子と保護フィルムとの接着剤は特に限定されないが、PVA系樹脂(アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシ基、オキシアルキレン基等の変性PVAを含む)やホウ素化合物水溶液等が挙げられ、中でもPVA系樹脂が好ましい。接着剤層厚みは乾燥後に0.01~5μmが好ましく、0.05~3μmが特に好ましい。

【0235】

50

また、偏光子と保護フィルムとの接着力を向上させるために、保護フィルムを表面処理して親水化してから接着することが好ましく行われる。表面処理の方法は特に制限は無いが、上述のようにアルカリ溶液を用いて鹼化する方法、コロナ処理法など公知の方法を用いることができる。また、表面処理後にゼラチン下塗り層等の易接着層を設けてもよい。特開2002-267839号公報に記載されているように保護フィルム表面の水との接触角は50°以下が好ましい。

貼り合わせ後乾燥条件は、特開2002-86554号公報に記載の方法に従うが、好ましい温度範囲は30～100であり、好ましい乾燥時間は30秒～60分である。また、特開平07-325220号公報に記載されているように温湿度管理をした雰囲気中でエージングすることも好ましい。

10

【0236】

偏光子中の元素含有量は、ヨウ素0.1～3.0g/m²、ホウ素0.1～5.0g/m²、カリウム0.1～2.00g/m²、亜鉛0～2.00g/m²であることが好ましい。また、カリウム含有量は特開2001-166143号公報に記載されているように0.2質量%以下であってもよいし、偏光子中の亜鉛含有量を特開2000-035512号公報に記載されている0.04質量%～0.5質量%としてもよい。

【0237】

特許登録第3323255号明細書に記載されているように、偏光板の寸法安定性を上げるために、染色工程、延伸工程および硬膜工程のいずれかの工程において有機チタン化合物および/または有機ジルコニウム化合物を添加使用し、有機チタン化合物および有機

20

【0238】

< 偏光板の特性 >

(1) 透過率および偏光度

本発明における偏光板の好ましい単板透過率は42.5%～49.5%であるが、さらに好ましくは42.8%～49.0%である。下記式4で定義される偏光度の好ましい範囲は99.900%～99.999%であり、さらに好ましくは99.940%～99.995%である。平行透過率の好ましい範囲は36%～42%であり、直交透過率の好ましい範囲は、0.001%～0.05%である。

30

【0239】

【数2】

(式4)

$$\text{偏光度}(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\text{平行透過率} - \text{直交透過率}}{\text{平行透過率} + \text{直交透過率}}}$$

【0240】

上述の透過率はJIS Z 8701に基づいて、下記式により定義される。

40

【0241】

【数3】

$$T = K \int S(\lambda) y(\lambda) \tau(\lambda) d\lambda$$

ここで、K、S()、y()、()は以下の通りである。

【0242】

【数 4】

$$(式3) \quad K = \frac{100}{\int S(\lambda)y(\lambda)d\lambda}$$

S () : 色の表示に用いる標準光の分光分布

y () : X Y Z 系における等色関数

() : 分光透過率

【0 2 4 3】

また、下記式 5 で定義される二色性比の好ましい範囲は 4 8 ~ 1 2 1 5 であるが、さらに好ましくは 5 3 ~ 5 2 5 である。 10

【0 2 4 4】

【数 5】

$$(式5) \quad \text{二色性比(Rd)} = \frac{\log \left[\frac{\text{単板透過率}}{100} \left(1 - \frac{\text{偏光度}}{100} \right) \right]}{\log \left[\frac{\text{単板透過率}}{100} \left(1 + \frac{\text{偏光度}}{100} \right) \right]}$$

20

【0 2 4 5】

ヨウ素濃度と単板透過率とは特開 2 0 0 2 - 2 5 8 0 5 1 号公報の [0 0 1 7] に記載されている範囲であってもよい。

平行透過率は、特開 2 0 0 1 - 0 8 3 3 2 8 号公報や特開 2 0 0 2 - 0 2 2 9 5 0 号公報に記載されているように波長依存性が小さくてもよい。偏光板をクロスニコルに配置した場合の光学特性は、特開 2 0 0 1 - 0 9 1 7 3 6 号公報の [0 0 0 7] に記載されている範囲であってもよく、平行透過率と直交透過率との関係は、特開 2 0 0 2 - 1 7 4 7 2 8 号公報の [0 0 0 6] に記載されている範囲内であってもよい。

【0 2 4 6】

30

また、特開 2 0 0 2 - 2 2 1 6 1 8 号公報に記載されているように、光の波長が 4 2 0 ~ 7 0 0 nm の間での 1 0 nm 毎の平行透過率の標準偏差が 3 以下で、且つ、光の波長が 4 2 0 ~ 7 0 0 nm の間での 1 0 nm 毎の (平行透過率 / 直交透過率) の最小値が 3 0 0 以上であってもよい。

偏光板の波長 4 4 0 nm における平行透過率と直交透過率、平行透過率、波長 5 5 0 nm における平行透過率と直交透過率、波長 6 1 0 nm における平行透過率と直交透過率が、特開 2 0 0 2 - 2 5 8 0 4 2 号公報の [0 0 1 2] や特開 2 0 0 2 - 2 5 8 0 4 3 号公報の [0 0 1 2] に記載された範囲とすることも好ましい。

【0 2 4 7】

(2) 色相

40

本発明における偏光板の色相は、C I E 均等知覚空間として推奨されている $L^* a^* b^*$ 表色系における明度指数 L^* およびクロマティックネス指数 a^* と b^* を用いて好ましく評価される。

L^* 、 a^* 、 b^* の定義は、例えば、東京電機大学出版局刊、色彩光学等に記載されている。

【0 2 4 8】

偏光板単枚の好ましい a^* の範囲は - 2 . 5 ~ 0 . 2 であり、さらに好ましくは - 2 . 0 ~ 0 である。偏光板単枚の好ましい b^* の範囲は 1 . 5 ~ 5 であり、さらに好ましくは 2 ~ 4 . 5 以下である。2 枚の偏光板の平行透過光の a^* の好ましい範囲は - 4 . 0 ~ 0 であり、さらに好ましくは - 3 . 5 ~ - 0 . 5 である。2 枚の偏光板の平行透過光の b^* 50

の好ましい範囲は $2.0 \sim 8$ であり、さらに好ましくは $2.5 \sim 7$ である。2枚の偏光板の直交透過光の a^* の好ましい範囲は $-0.5 \sim 1.0$ であり、さらに好ましくは $0 \sim 2$ である。2枚の偏光板の直交透過光の b^* の好ましい範囲は $-2.0 \sim 2$ であり、さらに好ましくは $-1.5 \sim 0.5$ である。

【0249】

色相は、前述の X 、 Y 、 Z から算出される色度座標 (x , y) で評価しても良く、例えば、2枚の偏光板の平行透過光の色度 (x_p , y_p) と直交透過光の色度 (x_c , y_c) は、特開 2002-214436 号の [0017]、特開 2001-166136 号の [0007] や特開 2002-169024 号の各公報の [0005] ~ [0008] に記載されている範囲としたり、色相と吸光度との関係の特開 2001-311827 号公報の [0005] ~ [0006] に記載されている範囲内にすることも好ましく行うことができる。

10

【0250】

(3) 視野角特性

偏光板をクロスニコルに配置して波長 550 nm の光を入射させる場合の、垂直光を入射させた場合と、偏光軸に対して 45 度の方位から法線に対し 40° の角度で入射させた場合の、透過率比や xy 色度差の特開 2001-166135 号や特開 2001-166137 号公報に記載された範囲とすることも好ましい。また、特開平 10-068817 号公報に記載されているように、クロスニコル配置した偏光板積層体の垂直方向の光透過率 (T_0) と、積層体の法線から 60° 傾斜方向の光透過率 (T_{60}) との比 (T_{60}/T_0) を 1.0000 以下としたり、特開 2002-139625 号公報に記載されているように、偏光板に法線から仰角 80° までの任意な角度で自然光を入射させた場合に、その透過スペクトルの $520 \sim 640\text{ nm}$ の波長範囲において波長域 20 nm 以内における透過光の透過率差を 6% 以下としたり、特開平 8-248201 号公報に記載されている、フィルム上の任意の 1 cm 離れた場所における透過光の輝度差が 30% 以内とすることも好ましい。

20

【0251】

(4) 耐久性

(4-1) 湿熱耐久性

60° 、相対湿度 95% の雰囲気中に 500 時間放置した場合のその前後における光透過率および偏光度の変化率が絶対値に基づいて 3% 以下であることが好ましい。特に光透過率の変化率は 2% 以下、また、偏光度の変化率は絶対値に基づいて 1.0% 以下であることが好ましい。また、特開平 7-077608 号公報に記載されているように 80° 、相対湿度 90% 、 500 時間放置後の偏光度が 95% 以上、単体透過率が 38% 以上であることも好ましい。

30

【0252】

(4-2) ドライ耐久性

80° 、ドライ雰囲気下に 500 時間放置した場合のその前後における光透過率および偏光度の変化率も絶対値に基づいて 3% 以下であることが好ましい。特に、光透過率の変化率は 2% 以下、また、偏光度の変化率は絶対値に基づいて 1.0% 以下、更には 0.1% 以下であることが好ましい。

40

【0253】

(4-3) その他の耐久性

さらに、特開平 6-167611 号公報に記載されているように 80° で 2 時間放置した後の収縮率を 0.5% 以下としたり、ガラス板の両面にクロスニコル配置した偏光板積層体を 69° の雰囲気中で 750 時間放置した後の x 値および y 値の特開平 10-068818 号公報に記載されている範囲内としたり、 80° 、相対湿度 90% の雰囲気中で 200 時間放置処理後のラマン分光法による 105 cm^{-1} および 157 cm^{-1} のスペクトル強度比の変化を、特開平 8-094834 号公報や特開平 9-197127 号公報に記載された範囲とすることも好ましく行うことができる。

50

【0254】

(5) 配向度

PVAの配向度は高い程良好な偏光性能が得られるが、偏光ラマン散乱や偏光FT-IR等の手段によって算出されるオーダーパラメータ値として0.2~1.0が好ましい範囲である。また、特開昭59-133509号公報に記載されているように、偏光子の全非晶領域の高分子セグメントの配向係数と占領分子の配向係数(0.75以上)との差を少なくとも0.15としたり、特開平4-204907号公報に記載されているように偏光子の非晶領域の配向係数を0.65~0.85としたり、 I_3^- や I_5^- の高次ヨウ素イオンの配向度を、オーダーパラメータ値として0.8~1.0とすることも好ましく行うことができる。

10

【0255】

(6) その他の特性

特開2002-006133号公報に記載されているように、80℃で30分加熱したときの単位幅あたりの吸収軸方向の収縮力を4.0N/cm以下としたり、特開2002-236213号公報に記載されているように、偏光板を70℃の加熱条件下に120時間置いた場合に、偏光板の吸収軸方向の寸法変化率および偏光軸方向の寸法変化率を、共に±0.6%以内としたり、偏光板の水分率を特開2002-090546号公報に記載されているように3質量%以下とすることも好ましく行うことができる。さらに、特開2000-249832号公報に記載されているように延伸軸に垂直な方向の表面粗さを中心線平均粗さに基づいて0.04μm以下としたり、特開平10-268294号に記載されているように透過軸方向の屈折率 n_0 を1.6より大きくしたり、偏光板の厚みと保護フィルムの厚みの関係の特開平10-111411号公報の[0004]に記載された範囲とすることも好ましく行うことができる。

20

【0256】

< 偏光板の機能化 >

本発明における偏光板は、ディスプレイの視認性向上のための反射防止フィルム、輝度向上フィルムや、ハードコート層、前方散乱層、アンチグレア(防眩)層等の機能層を有する光学フィルムと複合した機能化偏光板として好ましく使用される。

【0257】

(反射防止フィルム)

本発明における偏光板は反射防止フィルムと組み合わせて使用することができる。反射防止フィルムは、フッ素系ポリマー等の低屈折率素材を単層付与しただけの反射率1.5%程度のフィルム、または薄膜の多層干渉を利用した反射率1%以下のフィルムのいずれも使用できる。本発明では、透明支持体上に低屈折率層、および低屈折率層より高い屈折率を有する少なくとも一層の層(即ち、高屈折率層、中屈折率層)を積層した構成が好ましく使用される。また、日東技報, vol. 38, No. 1, May, 2000, 26頁~28頁や特開2002-301783号公報などに記載された反射防止フィルムも好ましく使用できる。

30

各層の屈折率は以下の関係を満足する。

【0258】

高屈折率層の屈折率>中屈折率層の屈折率>透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率
反射防止フィルムに用いる透明支持体は、前述の偏光子の保護フィルムに使用する透明ポリマーフィルムを好ましく使用することができる。

40

【0259】

低屈折率層の屈折率は1.20~1.55であることが好ましく、さらに好ましくは1.30~1.50である。低屈折率層は、耐擦傷性、防汚性を有する最外層として使用することが好ましい。耐擦傷性向上のため、シリコン基を含有する含シリコン化合物や、フッ素を含有する含フッ素化合物等の素材を用い表面への滑り性付与することも好ましく行われる。

【0260】

50

前記含フッ素化合物としては、例えば、特開平 9 - 2 2 2 5 0 3 号公報 [0 0 1 8] ~ [0 0 2 6]、同 1 1 - 3 8 2 0 2 号公報 [0 0 1 9] ~ [0 0 3 0]、特開 2 0 0 1 - 4 0 2 8 4 号公報 [0 0 2 7] ~ [0 0 2 8]、特開 2 0 0 0 - 2 8 4 1 0 2 号公報等に記載の化合物を好ましく使用することができる。

前記含シリコン化合物はポリシロキサン構造を有する化合物が好ましいが、反応性シリコン（例えば、サイラプレーン（チッソ（株）製）や両末端にシラノール基含有のポリシロキサン（特開平 1 1 - 2 5 8 4 0 3 号公報）等を使用することもできる。シランカップリング剤等の有機金属化合物と特定のフッ素含有炭化水素基含有のシランカップリング剤とを触媒共存下に縮合反応で硬化させてもよい（特開昭 5 8 - 1 4 2 9 5 8 号公報、同 5 8 - 1 4 7 4 8 3 号公報、同 5 8 - 1 4 7 4 8 4 号公報、特開平 9 - 1 5 7 5 8 2 号公報、同 1 1 - 1 0 6 7 0 4 号公報、特開 2 0 0 0 - 1 1 7 9 0 2 号公報、同 2 0 0 1 - 4 8 5 9 0 号公報、同 2 0 0 2 - 5 3 8 0 4 号公報記載の化合物等）。

低屈折率層には、上記以外の添加剤として充填剤（例えば、二酸化珪素（シリカ）、含フッ素粒子（フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム）等の一次粒子平均径が 1 ~ 1 5 0 nm の低屈折率無機化合物、特開平 1 1 - 3 8 2 0 号公報の [0 0 2 0] ~ [0 0 3 8] に記載の有機微粒子等）、シランカップリング剤、滑り剤、界面活性剤等を含有させることも好ましく行うことができる。

【 0 2 6 1 】

前記低屈折率層は、気相法（真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマ CVD 法等）により形成されても良いが、安価に製造できる点で、塗布法で形成することが好ましい。塗布法としては、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、マイクログラビア法を好ましく使用することができる。

低屈折率層の膜厚は、30 ~ 200 nm であることが好ましく、50 ~ 150 nm であることがさらに好ましく、60 ~ 120 nm であることが最も好ましい。

【 0 2 6 2 】

中屈折率層および高屈折率層は、平均粒子サイズ 100 nm 以下の高屈折率の無機化合物超微粒子をマトリックス用材料に分散した構成とすることが好ましい。高屈折率の無機化合物微粒子としては、屈折率 1.65 以上の無機化合物、例えば、Ti、Zn、Sb、Sn、Zr、Ce、Ta、La、In 等の酸化物、これらの金属原子を含む複合酸化物等を好ましく使用できる。

このような超微粒子は、粒子表面を表面処理剤で処理したり（シランカップリング剤等：特開平 1 1 - 2 9 5 5 0 3 号公報、同 1 1 - 1 5 3 7 0 3 号公報、特開 2 0 0 0 - 9 9 0 8 号公報、アニオン性化合物或は有機金属カップリング剤：特開 2 0 0 1 - 3 1 0 4 3 2 号公報等）、高屈折率粒子をコアとしたコアシェル構造としたり（特開 2 0 0 1 - 1 6 6 1 0 4 号公報等）、特定の分散剤併用する（例えば、特開平 1 1 - 1 5 3 7 0 3 号公報、米国特許第 6,210,858 B1 明細書、特開 2 0 0 2 - 2 7 7 6 0 6 9 号公報等）等の態様で使用することができる。

【 0 2 6 3 】

前記マトリックス用材料としては、従来公知の熱可塑性樹脂、硬化性樹脂皮膜等を使用できるが、特開 2 0 0 0 - 4 7 0 0 4 号公報、同 2 0 0 1 - 3 1 5 2 4 2 号公報、同 2 0 0 1 - 3 1 8 7 1 号公報、同 2 0 0 1 - 2 9 6 4 0 1 号公報等に記載の多官能性材料や、特開 2 0 0 1 - 2 9 3 8 1 8 号公報等に記載の金属アルコキシド組成物から得られる硬化性膜を使用することもできる。

前記高屈折率層の屈折率は、1.70 ~ 2.20 であることが好ましい。高屈折率層の厚さは、5 nm ~ 10 μm であることが好ましく、10 nm ~ 1 μm であることがさらに好ましい。

前記中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1.50 ~ 1.70 であることが好ましい。

【 0 2 6 4 】

前記反射防止フィルムのヘイズは、5%以下あることが好ましく、3%以下がさらに好ましい。また、膜の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0265】

(輝度向上フィルム)

本発明における偏光板は、輝度向上フィルムと組み合わせて使用することができる。輝度向上フィルムは、円偏光もしくは直線偏光の分離機能を有しており、偏光板とバックライトとの間に配置され、一方の円偏光もしくは直線偏光をバックライト側に後方反射もしくは後方散乱する。バックライト部からの再反射光は、部分的に偏光状態を変化させ、輝度向上フィルムおよび偏光板に再入射する際、部分的に透過するため、この過程を繰り返すことにより光利用率が向上し、正面輝度が1.4倍程度に向上する。輝度向上フィルムとしては異方性反射方式および異方性散乱方式が知られており、いずれも本発明における偏光板と組み合わせることができる。

10

【0266】

異方性反射方式では、一軸延伸フィルムと未延伸フィルムとを多重に積層して、延伸方向の屈折率差を大きくすることにより反射率ならびに透過率の異方性を有する輝度向上フィルムが知られており、誘電体ミラーの原理を用いた多層膜方式(国際公開第95/17691号パンフレット、国際公開第95/17692号パンフレット、国際公開第95/17699号パンフレットの各明細書記載)やコレステリック液晶方式(欧州特許606940A2号明細書、特開平8-271731号公報記載)が知られている。誘電体ミラーの原理を用いた多層方式の輝度向上フィルムとしてはDBEF-E、DBEF-D、DBEF-M(いずれも3M社製)、コレステリック液晶方式の輝度向上フィルムとしてはNIPICS(日東電工(株)製)が本発明で好ましく使用される。NIPICSについては、日東技報, vol. 38, No. 1, May, 2000, 19頁~21頁などを参考にすることができる。

20

【0267】

また、本発明では国際公開第97/32223号パンフレット、国際公開第97/32224号パンフレット、国際公開第97/32225号パンフレット、国際公開第97/32226号パンフレットの各明細書および特開平9-274108号、同11-174231号の各公報に記載された正の固有複屈折性ポリマーと負の固有複屈折性ポリマーとをブレンドして一軸延伸した異方性散乱方式の輝度向上フィルムと組み合わせて使用することも好ましい。異方性散乱方式輝度向上フィルムとしては、DRPF-H(3M社製)が好ましい。

30

【0268】

(他の機能性光学フィルム)

本発明における偏光板は、さらに、ハードコート層、前方散乱層、アンチグレア(防眩)層、ガスバリア層、滑り層、帯電防止層、下塗り層や保護層等を設けた機能性光学フィルムと組み合わせて使用することも好ましい。また、これらの機能層は、前述の反射防止フィルムにおける反射防止層、あるいは光学異方性層等と同一層内で相互に複合して使用することも好ましい。これらの機能層は、偏光子側および偏光子と反対面(より空気側の面)のどちらか片面、または両面に設けて使用できる。

40

【0269】

(ハードコート層)

本発明における偏光板は耐擦傷性等の力学的強度を付与するため、ハードコート層を透明支持体の表面に設けた機能性光学フィルムと組み合わせることが好ましく行われる。ハードコート層を、前述の反射防止フィルムに適用して用いる場合は、特に、透明支持体と高屈折率層の間に設けることが好ましい。

前記ハードコート層は、光および/または熱による硬化性化合物の架橋反応、または、重合反応により形成されることが好ましい。硬化性官能基としては、光重合性官能基が好

50

ましく、または、加水分解性官能基含有の有機金属化合物は有機アルコキシシリル化合物が好ましい。ハードコート層の具体的な構成組成物としては、例えば、特開2002-144913号公報、同2000-9908号公報、国際公開第00/46617号パンフレット等記載のものを好ましく使用することができる。

ハードコート層の膜厚は、 $0.2\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

ハードコート層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。また、JIS K5400に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

【0270】

ハードコート層を形成する材料は、エチレン性不飽和基を含む化合物、開環重合性基を含む化合物を用いることができ、これらの化合物は単独あるいは組み合わせて用いることができる。エチレン性不飽和基を含む化合物の好ましい例としては、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントetraアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等のポリオールのアクリレート類；ビスフェノールAジグリシジルエーテルのアクリレート、ヘキサジオールジグリシジルエーテルのアクリレート等のエポキシアクリレート類；ポリイソシナネートとヒドロキシエチルアクリレート等の水酸基含有アクリレートの反応によって得られるウレタンアクリレート等を好ましい化合物として挙げるができる。また、市販化合物としては、EB-600、EB-40、EB-140、EB-1150、EB-1290K、IRR214、EB-2220、TMPTA、TMPTMA（以上、ダイセル・ユーシービー（株）製）、UV-6300、UV-1700B（以上、日本合成化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0271】

また、開環重合性基を含む化合物の好ましい例としては、グリシジルエーテル類としてエチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリスヒドロキシエチルイソシアヌレート、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテルなど、脂環式エポキシ類としてセロキサイド2021P、セロキサイド2081、エポリドGT-301、エポリドGT-401、EHPE3150CE（以上、ダイセル化学工業（株）製）、フェノールノボラック樹脂のポリシクロヘキシルエポキシメチルエーテルなど、オキセタン類としてOXT-121、OXT-221、OX-SQ、PNOX-1009（以上、東亜合成（株）製）などが挙げられる。その他にグリシジル（メタ）アクリレートの重合体、或いはグリシジル（メタ）アクリレートと共重合できるモノマーとの共重合体をハードコート層に使用することもできる。

【0272】

ハードコート層には、ハードコート層の硬化収縮の低減、基材との密着性の向上、本発明においてハードコート処理物品のカールを低減するため、ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウム等の酸化物微粒子やポリエチレン、ポリスチレン、ポリ（メタ）アクリル酸エステル類、ポリジメチルシロキサン等の架橋粒子、SBR、NBRなどの架橋ゴム微粒子等の有機微粒子等の架橋微粒子を添加することも好ましく行われる。これらの架橋微粒子の平均粒子サイズは、 $1\ \text{nm} \sim 20000\ \text{nm}$ であることが好ましい。また、架橋微粒子の形状は、球状、棒状、針状、板状など特に制限無く使用できる。微粒子の添加量は硬化後のハードコート層の60体積%以下であることが好ましく、40体積%以下がより好ましい。

【0273】

上記で記載した無機微粒子を添加する場合、一般にバインダーポリマーとの親和性が悪い
ため、ケイ素、アルミニウム、チタニウム等の金属を含有し、かつアルコキシド基、カル
ボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基等の官能基を有する表面処理剤を用いて表面処
理を行うことも好ましく行われる。

【0274】

ハードコート層は、熱または活性エネルギー線を用いて硬化することが好ましく、その
中でも放射線、ガンマー線、アルファ線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を用い
ることがより好ましく、安全性、生産性を考えると電子線、紫外線を用いることが特に好
ましい。熱で硬化させる場合は、プラスチック自身の耐熱性を考えて、加熱温度は140
以下が好ましく、より好ましくは100 以下である。

10

【0275】

〔前方散乱層〕

前方散乱層は、本発明における偏光板を液晶表示装置に適用した際の、上下左右方向の
視野角特性（色相と輝度分布）改良するために使用される。本発明では、前方散乱層は屈
折率の異なる微粒子をバインダー分散した構成が好ましく、例えば、前方散乱係数を特定
化した特開11-38208号公報、透明樹脂と微粒子との相対屈折率を特定範囲とした
特開2000-199809号公報、ヘイズ値を40%以上と規定した特開2002-1
07512号公報等の構成を使用することができる。また、本発明における偏光板をヘイ
ズの視野角特性を制御するため、住友化学（株）の技術レポート「光機能性フィルム」3
1頁～39頁に記載された「ルミスティ」と組み合わせて使用することも好ましく行うこ
とができる。

20

【0276】

〔アンチグレア層〕

アンチグレア（防眩）層は、反射光を散乱させ映り込みを防止するために使用される。
アンチグレア機能は、液晶表示装置の最表面（表示側）に凹凸を形成することにより得ら
れる。アンチグレア機能を有する光学フィルムのヘイズは、3～30%であることが好ま
しく、5～20%であることがさらに好ましく、7～20%であることが最も好ましい。

フィルム表面に凹凸を形成する方法は、例えば、微粒子を添加して膜表面に凹凸を形成
する方法（例えば、特開2000-271878号公報等）、比較的大きな粒子（粒子サイ
ズ0.05～2μm）を少量（0.1～50質量%）添加して表面凹凸膜を形成する方
法（例えば、特開2000-281410号公報、同2000-95893号公報、同2
001-100004号公報、同2001-281407号公報等）、フィルム表面に物
理的に凹凸形状を転写する方法（例えば、エンボス加工方法として、特開昭63-278
839号公報、特開平11-183710号公報、特開2000-275401号公報等
記載）等を好ましく使用することができる。

30

【0277】

<液晶表示装置>

次に本発明の光学補償シートを含む偏光板が好ましく用いられる液晶表示装置について
説明する。

【0278】

図1は、本発明の液晶表示装置の例を示す概略図である。図1において、液晶表示装置
10は、液晶層7とこの上下に配置された液晶セル上電極基板5および液晶セル下電極基
板8とを有する液晶セル、液晶セルの両側に配置された上側偏光板1および下側偏光板1
2からなる。液晶セルと各偏光板との間にカラーフィルターを配置してもよい。前記液晶
表示装置10を透過型として使用する場合は、冷陰極あるいは熱陰極蛍光管、あるいは発
光ダイオード、フィールドエミッション素子、エレクトロルミネッセント素子を光源とす
るバックライトを背面に配置する。また、2および13は、それぞれ、上側または下側偏
光板吸収軸の方向を、6および9は、それぞれ、上基板または下基板の配向制御方向を示
している。

40

【0279】

50

上側偏光板 1 および下側偏光板 1 2 は、それぞれ 2 枚の保護フィルムで偏光子を挟むように積層した構成を有しており、本発明の液晶表示装置 1 0 は、一方の偏光板の液晶セル側の保護フィルムが上記の式 (1) ~ (6) の特性を有し、他方の偏光板の液晶セル側の保護フィルムが上記の式 (7) ~ (1 2) の特性を有する。本発明の液晶表示装置 1 0 は、装置の外側 (液晶セルから遠い側) から、透明保護フィルム、偏光子、本発明におけるセルロスアシレートフィルムの順序で積層することが好ましい。液晶表示装置 1 0 には、画像直視型、画像投影型や光変調型が含まれる。T F T や M I M のような 3 端子または 2 端子半導体素子を用いたアクティブマトリックス液晶表示装置が本発明は有効である。もちろん時分割駆動と呼ばれる S T N モードに代表されるパッシブマトリックス液晶表示装置でも有効である。

10

【 0 2 8 0 】

(V A モード)

本発明の液晶表示装置の液晶セルは V A モードであることが好ましい。

V A モードでは上下基板間に誘電異方性が負で、 $n = 0.0813$ 、 $\gamma = -4.6$ 程度の液晶をラビング配向により、液晶分子の配向方向を示すダイレクタ、いわゆるチルト角を、約 89° で作製する。図 1 における液晶層 7 の厚さ d は $3.5 \mu m$ に設定してある。ここで厚さ d と屈折率異方性 n との積 nd の大きさにより白表示時の明るさが変化する。このため最大の明るさを得るためには液晶層の厚みを $0.2 \mu m \sim 0.5 \mu m$ の範囲になるように設定する。

20

【 0 2 8 1 】

液晶セルの上側偏光板 1 の吸収軸 2 と下側偏光板 1 2 の吸収軸 1 3 は略直交に積層する。液晶セル上電極基板 5 および液晶セル下電極基板 8 のそれぞれの配向膜の内側には透明電極 (図示せず) が形成されるが、電極に駆動電圧を印加しない非駆動状態では、液晶層 7 中の液晶分子は、基板面に対して概略垂直に配向し、その結果液晶パネルを通過する光の偏光状態はほとんど変化しない。すなわち、液晶表示装置では、非駆動状態において理想的な黒表示を実現する。これに対し、駆動状態では、液晶分子は基板面に平行な方向に傾斜し、液晶パネルを通過する光はかかる傾斜した液晶分子により偏光状態を変化させる。換言すると、液晶表示装置では、駆動状態において白表示が得られる。

【 0 2 8 2 】

ここでは上下基板間に電界が印加されるため、電界方向に垂直に液晶分子が応答するような、誘電率異方性が負の液晶材料を使用した。また電極を一方の基板に配置し、電界が基板面に平行の横方向に印加される場合は、液晶材料は正の誘電率異方性を有するものを使用する。

30

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

【 0 2 8 3 】

V A モードの特徴は、高速応答であることと、コントラストが高いことである。しかし、コントラストは正面では高いが、斜め方向では劣化する課題がある。黒表示時に液晶分子は基板面に垂直に配向している。正面から観察すると、液晶分子の複屈折はほとんどないため透過率は低く、高コントラストが得られる。しかし、斜めから観察した場合は液晶分子に複屈折が生じる。さらに上下の偏光板吸収軸の交差角が、正面では 90° の直交であるが、斜めから見た場合は 90° より大きくなる。この 2 つの要因のために斜め方向では漏れ光が生じ、コントラストが低下する。これを解決するために光学補償シートを配置する。

40

【 0 2 8 4 】

また白表示時には液晶分子が傾斜しているが、傾斜方向とその逆方向では、斜めから観察した時の液晶分子の複屈折の大きさが異なり、輝度や色調に差が生じる。これを解決するためには、液晶表示装置の画素を複数の領域に分割するマルチドメインと呼ばれる構造にする。

50

【 0 2 8 5 】

〔 マルチドメイン 〕

例えば、V A 方式では液晶分子が電界印加により、一つの画素内で異なる複数の領域に傾斜することで視角特性が平均化される。一画素内で配向を分割するには、電極にスリットを設けたり、突起を設け、電界方向を変えたり電界密度に偏りをを持たせる。全方向で均等な視野角を得るにはこの分割数を多くすればよいが、4 分割、あるいは 8 分割以上することではほぼ均等な視野角が得られる。特に 8 分割時は偏光板吸収軸を任意の角度に設定できるので好ましい。

【 0 2 8 6 】

また配向分割の領域境界では、液晶分子が応答しづらい。そのためノーマリーブラック表示では黒表示が維持されるため、輝度低下が問題となる。そこで液晶材料にカイラル剤を添加して境界領域を小さくすることが可能である。

【 実施例 】

【 0 2 8 7 】

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

【 0 2 8 8 】

〔 参考例 1 〕

（ 第 1 位相差フィルム 1 の作製 ）

下記セルロースアシレート溶液 A 組成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、セルロースアシレート溶液 A を調製した。

【 0 2 8 9 】

（ セルロースアシレート溶液 A 組成 ）

置換度 2 . 8 6 のセルロースアセテート	1 0 0 重量 %
トリフェニルホスフェート（可塑剤）	7 . 8 重量 %
ビフェニルジフェニルホスフェート（可塑剤）	3 . 9 重量 %
メチレンクロライド（第 1 溶媒）	3 0 0 重量 %
メタノール（第 2 溶媒）	5 4 重量 %
1 - ブタノール	1 1 重量 %

【 0 2 9 0 】

別のミキシングタンクに、下記添加剤溶液 B - 1 組成を投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、添加剤溶液 B - 1 を調製した。

【 0 2 9 1 】

（ 添加剤溶液 B - 1 組成 ）

メチレンクロライド	6 4 重量 %
メタノール	1 6 重量 %
レターデーション発現剤 B - 1 2 1	1 0 重量 %
レターデーション発現剤 B - 1 3 0	1 0 重量 %

【 0 2 9 2 】

< 第 1 位相差フィルム 1 の作製 >

セルロースアシレート溶液 A を 4 7 7 重量 % に、添加剤溶液 B - 1 の 4 0 重量 % を添加し、十分に攪拌して、ドープを調製した。ドープを流延口から 0 に冷却したドラム上に流延した。乾量基準で溶媒含有率 7 0 質量 % のときにドラムから剥ぎ取り、搬送速度の異なる 2 本のロールを通過させることにより長手方向に 9 % 延伸した。その後、熱処理装置のロール間を搬送することにより、さらに乾燥し、厚み 8 0 μ m の第 1 位相差フィルム 1 を作製した。

【 0 2 9 3 】

〔 参考例 2 〕

< 第 1 位相差フィルム 2 ~ 3 の作製 >

10

20

30

40

50

第 1 位相差フィルム 1 の作製において、セルロースアセテートの置換度、レターデーション発現剤の種類、添加量、および厚みを表 1 のものに変更した以外は第 1 位相差フィルム 1 と同様にして第 1 位相差フィルム 2 および 3 を作製した。

【 0 2 9 4 】

〔 参考例 3 〕

< 第 1 位相差フィルム 4 の作製 >

下記に記載のように、セルロースアシレート溶液 C の調製、紫外線吸収剤溶液 D の調製を行い、それらを用いて第 1 位相差フィルム 4 を作製した。

【 0 2 9 5 】

(セルロースアシレート溶液 C の調製)

下記セルロースアシレート溶液 C 組成の混合物を密閉容器に入れ、ゆっくり攪拌しながら徐々に昇温し、60 分かけて 45℃ まで上げ溶解した。容器内は 1.2 気圧となった。このドープを安積濾紙 (株) 製の安積濾紙 No. 244 を使用して濾過した後、24 時間静置しドープ中の泡を除いた。

【 0 2 9 6 】

(セルロースアシレート溶液 C 組成)

セルロースアセレートプロピオネート 100 重量 %

(アセチル基の置換度 2.00、プロピオニル基の置換度 0.80、粘度平均重合度 350)

エチルフタリルエチルグリコレート 2 重量 %

トリフェニルフォスフェイト 8.5 重量 %

メチレンクロライド 290 重量 %

エタノール 60 重量 %

【 0 2 9 7 】

(紫外線吸収剤溶液 D の調製)

セルロースアセレートプロピオネート 5 重量 %、チヌピン 326 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製) 6 重量 %、チヌピン 109 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製) 4 重量 %、チヌピン 171 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製) 5 重量 %、を塩化メチレン 94 重量 % とエタノール 8 重量 % を混合し攪拌溶解し、紫外線吸収剤溶液 D を調製した。

【 0 2 9 8 】

上記セルロースアシレート溶液 C 100 重量 % に対して前記紫外線吸収剤溶液 D を 2.5 重量 % の割合で加え、スタチックミキサーにより十分混合した後、ダイからステンレスベルト上にドープ温度 30℃ で、幅 1.6 m で流延した。ステンレスベルトの裏面から 25℃ の温度の温水を接触させて温度制御されたステンレスベルト上で 1 分間乾燥し、さらにステンレスベルトの裏面に、15℃ の冷水を接触させて 15 秒間把持し、残留溶媒量 80 質量 % でステンレスベルトから剥離した。

【 0 2 9 9 】

次いで一軸延伸テンターを用いて幅方向に 1.5 倍の倍率で延伸した。さらにロール間を搬送することにより乾燥させて、膜厚は 82 μm の第 1 位相差フィルム 4 を作製した。

【 0 3 0 0 】

【表 1】

試料番号	セルロースアシレート		レターデーション発現剤 1		レターデーション発現剤 2		延伸方向	延伸倍率
	アセチル化度	プロピオニル化度	種類	添加量 *	種類	添加量 *		
第1位相差フィルム 1	2.86	0.0	B-121	2.0	B-130	2.0	搬送方向	9%
第1位相差フィルム 2	2.80	0.0	UV-1	10	—	—	搬送方向	6%
第1位相差フィルム 3	2.70	0.0	I-2	7.5	—	—	搬送方向	8%
第1位相差フィルム 4	1.90	0.8	—	—	—	—	幅方向	32%

*セルロースアシレートに対する重量%

10

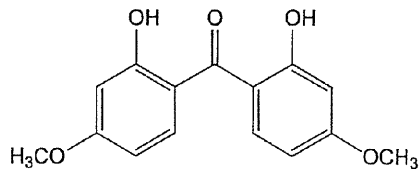
【0301】

本発明における紫外線吸収剤にレターデーション発現剤としての機能を併用させた例として用いた紫外線吸収剤（UV-1）は、下記のものである。

【0302】

【化 4 6】

紫外線吸収剤（UV-1）



20

【0303】

〔参考例 4〕

< 第 2 位相差フィルム 1 の作製 >

（セルロースアシレート溶液 0 1 の調製）

下記セルロースアシレート溶液 0 1 の組成をミキシングタンクに投入し、攪拌して各成分を溶解し、セルロースアシレート溶液 0 1 を調製した。

30

【0304】

（セルロースアシレート溶液 0 1 の組成）

・セルロースアセテート	100.0 重量%
（アセチル化度 2.70）	
・可塑剤：トリフェニルホスフェート	6.0 重量%
・可塑剤：ビフェニルホスフェート	3.0 重量%
・メチレンクロリド（第 1 溶媒）	347.0 重量%
・メタノール（第 2 溶媒）	52.0 重量%

【0305】

（マット剤溶液 1 1 の調製）

下記マット剤溶液 1 1 組成を分散機に投入し、攪拌して各成分を溶解し、マット剤溶液 1 1 を調製した。

40

【0306】

（マット剤溶液 1 1 組成）

・平均粒子サイズ 20nm のシリカ粒子	2.0 重量%
“AEROSIL R972” 日本アエロジル（株）製	
・メチレンクロリド（第 1 溶媒）	75.0 重量%
・メタノール（第 2 溶媒）	12.7 重量%
・セルロースアシレート 0 1 溶液	10.3 重量%

【0307】

50

(レターデーション発現剤 2 1 溶液の調製)

下記レターデーション発現剤溶液 2 1 の組成マット剤溶液 1 1 組成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、レターデーション発現剤溶液 2 1 を調製した。

【0308】

(レターデーション発現剤溶液 2 1 の組成)

・レターデーション発現剤 (G)	10.0 重量%
・メチレンクロリド (第 1 溶媒)	67.1 重量%
・メタノール (第 2 溶媒)	10.0 重量%
・セルロースアシレート溶液 0 1	12.8 重量%

10

【0309】

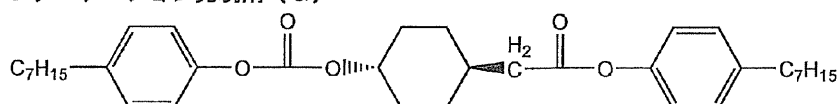
上記セルロースアシレート溶液 0 1 (94.9 重量%)、マット剤溶液 1 1 (1.3 重量%) およびレターデーション発現剤溶液 2 1 (3.8 重量%) をそれぞれ濾過した後に混合し、バンド流延機を用いて流延した。得られたウェブをバンドから剥離し、140 の条件でテンターを用いて 36% の延伸倍率で横延伸した。その後、クリップを外して 130 で 40 分間乾燥させ、延伸セルロースアシレートフィルム (第 2 位相差フィルム 1) を製造した。でき上がった延伸セルロースアシレートフィルムの残留溶媒量は 0.2 質量% であり、膜厚は 80 μm であった。

【0310】

【化 4 7】

20

レターデーション発現剤 (G)



【0311】

〔参考例 5〕

< 第 2 位相差フィルム 2 の作製 >

(セルロースアシレート溶液 0 2 の調製)

30

下記セルロースアシレート溶液 0 2 の組成をミキシングタンクに投入し、攪拌して各成分を溶解し、セルロースアシレート溶液 0 2 を調製した。

【0312】

(セルロースアシレート溶液 0 2 の組成)

・セルロースアセテート (アセチル化度 2.78)	100.0 重量%
・可塑剤：トリフェニルホスフェート	6.0 重量%
・可塑剤：ビフェニルホスフェート	3.0 重量%
・メチレンクロリド (第 1 溶媒)	347.0 重量%
・メタノール (第 2 溶媒)	52.0 重量%

40

【0313】

(マット剤溶液 1 2 の調製)

下記マット剤溶液 1 2 組成を分散機に投入し、攪拌して各成分を溶解し、マット剤溶液 1 2 を調製した。

【0314】

(マット剤溶液 1 2 組成)

・平均粒子サイズ 20 nm のシリカ粒子 “AEROSIL R972” 日本アエロジル (株) 製	2.0 重量%
・メチレンクロリド (第 1 溶媒)	75.0 重量%
・メタノール (第 2 溶媒)	12.7 重量%

50

・セルロースアシレート 0 2 溶液 1 0 . 3 重量 %

【 0 3 1 5 】

(レターデーション発現剤 2 2 溶液の調製)

下記レターデーション発現剤溶液 2 2 の組成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、レターデーション発現剤溶液 2 2 を調製した。

【 0 3 1 6 】

(レターデーション発現剤溶液 2 2 の組成)

・紫外線吸収剤 (上記 UV - 1) 2 0 . 0 重量 %

・メチレンクロリド (第 1 溶媒) 5 8 . 5 重量 %

・メタノール (第 2 溶媒) 8 . 7 重量 %

・セルロースアシレート溶液 0 2 1 2 . 8 重量 %

【 0 3 1 7 】

上記セルロースアシレート溶液 0 2 (9 1 . 9 重量 %)、マット剤溶液 1 2 (1 . 3 重量 %) およびレターデーション発現剤溶液 2 2 (6 . 8 重量 %) をそれぞれ濾過した後に混合し、バンド流延機を用いて流延した。得られたウェブをバンドから剥離し、1 4 0 の条件でテンターを用いて 3 6 % の延伸倍率で横延伸した。その後、クリップを外して 1 3 0 で 4 0 分間乾燥させ、延伸セルロースアシレートフィルム (第 2 位相差フィルム 2) を製造した。でき上がった延伸セルロースアシレートフィルムの残留溶媒量は 0 . 2 質量 % であり、膜厚は 7 8 μ m であった。

【 0 3 1 8 】

[参考例 6]

< 第 2 位相差フィルム 3 の作製 >

(セルロースアシレート溶液 0 3 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、セルロースアシレート溶液 0 3 を調製した。

【 0 3 1 9 】

(セルロースアシレート溶液 0 3 の組成)

・セルロースアセテート 1 0 0 . 0 質量部

(アセチル化度 2 . 8 0)

・可塑剤：トリフェニルホスフェート 7 . 0 質量部

・可塑剤：ビフェニルホスフェート 3 . 5 質量部

・メチレンクロリド (第 1 溶媒) 3 4 7 . 0 質量部

・メタノール (第 2 溶媒) 5 2 . 0 質量部

【 0 3 2 0 】

(マット剤溶液 1 3 の調製)

下記の組成物を分散機に投入し、攪拌して各成分を溶解し、マット剤溶液 1 3 を調製した。

【 0 3 2 1 】

(マット剤溶液組成 1 3)

・平均粒子サイズ 2 0 n m のシリカ粒子 2 . 0 質量部

“ A E R O S I L R 9 7 2 ” 日本アエロジル (株) 製

・メチレンクロリド (第 1 溶媒) 7 5 . 0 質量部

・メタノール (第 2 溶媒) 1 2 . 7 質量部

・セルロースアシレート 0 3 溶液 1 0 . 3 質量部

【 0 3 2 2 】

(レターデーション発現剤溶液 2 3 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、レターデーション発現剤溶液 2 3 を調製した。

【 0 3 2 3 】

(レターデーション発現剤溶液 2 3 の組成)

- ・上記レターデーション発現剤 (2 0) 2 0 . 0 質量部
- ・メチレンクロリド (第 1 溶媒) 5 8 . 5 質量部
- ・メタノール (第 2 溶媒) 8 . 7 質量部
- ・セルロースアシレート溶液 0 3 1 2 . 8 質量部

【 0 3 2 4 】

上記セルロースアシレート溶液 0 3 (9 4 . 7 質量部)、マット剤溶液 1 3 (1 . 3 質量部) およびレターデーション発現剤溶液 2 3 (4 . 0 質量部) をそれぞれ濾過した後に混合し、バンド流延機を用いて流延した。得られたウェブをバンドから剥離し、1 3 5 の条件でテンターを用いて 4 0 % の延伸倍率で横延伸した後、縦 (搬送方向) に 1 0 % 緩和させた。その後、クリップを外して 1 3 0 で 4 0 分間乾燥させ、第 2 位相差フィルム 3 を製造した。出来上がった第 2 位相差フィルム 3 の残留溶媒量は 0 . 2 質量 % であり、膜厚は 8 3 μ m であった。

【 0 3 2 5 】

【表 2】

試料番号	セルロースアシレート		レターデーション発現剤 3		延伸方向	延伸倍率
	アセチル化度	プロピオニル化度	種類	添加量 *		
第2位相差フィルム 1	2.70	0	G	2.0	幅方向	36%
第2位相差フィルム 2	2.78	0	UV-1	10	幅方向	31%
第2位相差フィルム 3	2.80	0	(20)	4.3	幅方向	40%

*セルロースアシレートに対する重量%

【 0 3 2 6 】

以上のようにして作製した第 1 位相差フィルム 1 ~ 4、および第 2 位相差フィルム 1 ~ 3 について、自動複屈折率計 (K O B R A - W R、王子計測機器 (株) 製) により 2 5 ・相対湿度 6 0 % における波長 4 4 6 n m、5 4 8 n m、6 2 8 n m の R e および R t h を測定した。結果を下記表 3 に示す。

【 0 3 2 7 】

【 表 3 】

試料番号	遅相軸方向	Re (nm)				Rth (nm)						λ 1.0 ^{a)}	偏光板
		Re (446)	Re (548)	Re (628)	Re (446) /Re (548)	Re (628) /Re (548)	Rth (446)	Rth (548)	Rth (628)	Rth (446) /Rth (548)	Rth (628) /Rth (548)		
第1位相差フィルム 1	搬送方向	45	38	36	1.18	0.95	257	228	220	1.13	0.96	360nm	A
第1位相差フィルム 2	搬送方向	41	31	29	1.34	0.93	217	176	163	1.23	0.93	411nm	B
第1位相差フィルム 3	搬送方向	29	27	26	1.07	0.96	197	182	171	1.08	0.94	322nm	C
第1位相差フィルム 4	幅方向	39	42	43	0.93	1.02	128	134	137	0.96	1.02	386nm	D
第2位相差フィルム 1	幅方向	102	101	100	1.01	0.99	95	94	93	1.01	0.99	282nm	E
第2位相差フィルム 2	幅方向	121	100	93	1.21	0.93	239	192	177	1.24	0.92	411nm	F
第2位相差フィルム 3	幅方向	72	92	102	0.78	1.11	52	70	77	0.74	1.10	384nm	G

a) λ 1.0 : 200nm \sim 700nmの波長範囲において膜厚80 μ mに換算したフィルムの吸光度が1.0となる波長

〔参考例 7〕

(第 1 位相差フィルム 1 の鹼化処理)

(フィルムのアルカリ処理)

作製した第 1 位相差フィルム 1 を、 2.3 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液に、55 で 3 分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、30 で 0.05 mol/L 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、第 1 位相差フィルム 1 表面の鹼化処理を行った。

【0329】

(第 1 位相差フィルム 2 ~ 4、第 2 位相差フィルム 1 ~ 3 の鹼化処理)

前記第 1 位相差フィルム 1 と同様にして第 1 位相差フィルム 2 ~ 4、第 2 位相差フィルム 1 ~ 3 の表面を、それぞれ鹼化処理した。

【0330】

〔参考例 8〕

< 偏光板の作製 >

(偏光板保護フィルムの鹼化処理)

市販のセルロースアシレートフィルム(富士タック(株)製、TD80)を 1.5 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液に、55 で 1 分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、30 で 0.05 mol/L 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。

【0331】

(偏光子の作製)

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光子を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、参考例 7 で作製した第 1 位相差フィルム 1 と参考例 8 で鹼化処理したセルロースアシレートフィルムを偏光子の両側に貼り付け、偏光板(A)を作製した。第 1 偏光板の偏光子の吸収軸と第 1 位相差フィルム 1 の遅相軸とは平行になるように配置した。

【0332】

〔参考例 9〕

(偏光板 B ~ G の作製)

第 1 位相差フィルム 2 ~ 4 および第 2 位相差フィルム 1 ~ 3 についても参考例 8 と同様にして偏光板 B ~ G をそれぞれ作製した。なお、偏光板 B ~ C については偏光子の吸収軸と位相差フィルムの遅相軸が平行になるように、また、偏光板 D ~ G については偏光子の透過軸と位相差フィルムの遅相軸が平行になるように配置した。

【0333】

実施例 1

(液晶表示装置の作製)

V A モードの液晶セルに、図 1 における上側偏光板 1 として偏光板 A を、第 1 位相差フィルム 1 が液晶セル側となるように、また、下側偏光板 1 2 には偏光板 G を、第 2 位相差フィルム 1 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が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。このようにして液晶表示装置 101 を作製した。

さらに、上側偏光板、下側偏光板を下記表 2 の内容に変更して本発明の液晶表示装置 102 ~ 104 および比較例の液晶表示装置 201、202 を作製した。

【0334】

(色味視野角の変化)

上記で作製した液晶表示装置 101 ~ 104、201、202 について極角 60° において、方位角 0° と方位角 80° との色味変化を E L D I M 社製 E z c o n t r a s t により測定し、x y 色度図上での色味変化の絶対値 x 、 y を求めた。結果を表 4 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 3 3 5 】

【 表 4 】

	第1偏光板	第2偏光板	Δx	Δy	備考
液晶表示装置 101	偏光板A	偏光板E	0.17	0.17	本発明
液晶表示装置 102	偏光板B	偏光板E	0.21	0.2	本発明
液晶表示装置 103	偏光板C	偏光板E	0.19	0.19	本発明
液晶表示装置 104	偏光板B	偏光板G	0.18	0.19	本発明
液晶表示装置 201	偏光板D	偏光板D	0.27	0.26	比較例
液晶表示装置 202	偏光板C	偏光板F	0.36	0.34	比較例

10

【 0 3 3 6 】

表 2 の結果から、本発明の条件を満たす本発明の液晶表示装置 1 0 1、1 0 2、1 0 3、および 1 0 4 は比較例の液晶表示装置 2 0 1 に対して視角による色味変化が小さく好ましいことがわかる。

液晶表示装置 2 0 2 は本発明の条件は満たすものの、上記式 (A) の条件は満たさない。このため比較例の液晶表示装置 2 0 1 に比べれば視角による色味変化が小さく好ましいが、液晶表示装置 1 0 1、1 0 2、1 0 3、および 1 0 4 に比べれば、視野角による色味変化が劣っていることが分かる。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 3 3 7 】

【 図 1 】 本発明の液晶表示装置の例を示す概略図である。

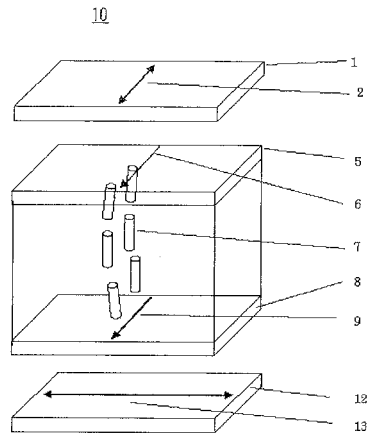
【 符号の説明 】

【 0 3 3 8 】

- 1 上側偏光板
- 2 上側偏光板吸収軸の方向
- 5 液晶セル上電極基板
- 6 上基板の配向制御方向
- 7 液晶層
- 8 液晶セル下電極基板
- 9 下基板の配向制御方向
- 1 0 液晶表示装置
- 1 2 下側偏光板
- 1 3 下側偏光板吸収軸の方向

30

【 図 1 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z FB04 FD08 FD09 FD10 HA09 LA19
LA30

专利名称(译)	液晶表示装置		
公开(公告)号	JP2007086748A	公开(公告)日	2007-04-05
申请号	JP2006217492	申请日	2006-08-09
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	深川伸隆 中山元 大橋祐介		
发明人	深川 伸隆 中山 元 大橋 祐介		
IPC分类号	G02F1/13363 G02B5/30		
FI分类号	G02F1/13363 G02B5/30		
F-TERM分类号	2H049/BA02 2H049/BA06 2H049/BB03 2H049/BB49 2H049/BC22 2H091/FA08X 2H091/FA08Z 2H091/FA11X 2H091/FA11Z 2H091/FB04 2H091/FD08 2H091/FD09 2H091/FD10 2H091/HA09 2H091/LA19 2H091/LA30 2H149/AA06 2H149/AB05 2H149/AB26 2H149/BA02 2H149/CA02 2H149/CA04 2H149/CA09 2H149/DA02 2H149/DA12 2H149/DB29 2H149/EA02 2H149/EA12 2H149/FA02 2H149/FA02X 2H149/FA02Y 2H149/FA03 2H149/FA03W 2H149/FA51 2H149/FA51Y 2H149/FA53 2H149/FA53Y 2H149/FA54 2H149/FA54Y 2H149/FA57 2H149/FA57Y 2H149/FA63 2H149/FD01 2H149/FD05 2H149/FD06 2H191/FA02 2H191/FA02Y 2H191/FA22 2H191/FA22X 2H191/FA22Z 2H191/FA25 2H191/FA25Z 2H191/FA26 2H191/FA26Z 2H191/FA30 2H191/FA30X 2H191/FA30Z 2H191/FA40 2H191/FA40X 2H191/FA85 2H191/FA85Z 2H191/FA94 2H191/FA94X 2H191/FA94Z 2H191/FB02 2H191/FC05 2H191/FC08 2H191/FC35 2H191/FD09 2H191/FD12 2H191/GA22 2H191/HA11 2H191/LA03 2H191/LA25 2H191/LA27 2H191/LA33 2H191/PA22 2H191/PA52 2H191/PA65 2H191/PA79 2H291/FA02Y 2H291/FA22X 2H291/FA22Z 2H291/FA25Z 2H291/FA26Z 2H291/FA30X 2H291/FA30Z 2H291/FA40X 2H291/FA85Z 2H291/FA94X 2H291/FA94Z 2H291/FB02 2H291/FC05 2H291/FC08 2H291/FC35 2H291/FD09 2H291/FD12 2H291/GA22 2H291/HA11 2H291/LA03 2H291/LA25 2H291/LA27 2H291/LA33 2H291/PA22 2H291/PA52 2H291/PA65 2H291/PA79		
优先权	2005239820 2005-08-22 JP		
其他公开文献	JP4383435B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种液晶显示装置，该液晶显示装置制造简单且便宜，并且具有低的色调视角依赖性。液晶单元和分别设置在液晶单元两侧的第一偏振片，第二偏振片，第一相位差膜和第二相位差膜是第一相位差膜。第一相位差膜设置在第一偏振片和液晶单元之间，第二相位差膜设置在第二偏振片和液晶单元之间并且吸收第一偏振片。第一相位差膜的轴和慢轴基本平行，第二偏振片的透射轴和第二相位差膜的慢轴基本平行，液晶显示装置，其中第一相位差膜和第二相位差膜均满足特定条件。[选择图]无

(51) Int.Cl.

GO2F 1/13363 (2006.01)

GO2B 5/30 (2006.01)

F I

GO2F 1/13363

GO2B 5/30

テーマコード (参
2H049
2H091

		審査請求	未請求	請求項の数	8	OL	(全
(21) 出願番号	特願2006-217492 (P2006-217492)	(71) 出願人	306037311				
(22) 出願日	平成18年8月9日 (2006.8.9)		富士フイルム株式会社				
(31) 優先権主張番号	特願2005-239820 (P2005-239820)		東京都港区西麻布2丁目2番3号				
(32) 優先日	平成17年8月22日 (2005.8.22)	(74) 代理人	110000109				
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		特許業務法人特許事務所サイクス				
		(72) 発明者	深川 伸隆				
			神奈川県南足柄市中沼210番地				
		(72) 発明者	中山 元				
			神奈川県南足柄市中沼210番地				
		(72) 発明者	大橋 祐介				
			神奈川県南足柄市中沼210番地				
			富士フイルム株式会社内				
		Fターム (参考)	2H049 BA02 BA06 BB03 BB46				