

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4619108号

(P4619108)

(45) 発行日 平成23年1月26日(2011.1.26)

(24) 登録日 平成22年11月5日(2010.11.5)

(51) Int.Cl.

F 1

G O 2 F 1/13363 (2006.01)

G O 2 F 1/13363

G O 2 B 5/30 (2006.01)

G O 2 B 5/30

G O 2 F 1/1343 (2006.01)

G O 2 F 1/1343

請求項の数 16 (全 65 頁)

(21) 出願番号 特願2004-372111 (P2004-372111)
(22) 出願日 平成16年12月22日(2004.12.22)
(65) 公開番号 特開2006-178226 (P2006-178226A)
(43) 公開日 平成18年7月6日(2006.7.6)
審査請求日 平成19年6月14日(2007.6.14)

(73) 特許権者 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
(74) 代理人 110000109
特許業務法人特許事務所サイクス
(72) 発明者 市橋 光芳
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
(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

審査官 前川 慎喜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、第1偏光膜と、第1位相差領域と、第2位相差領域と、液晶層および該液晶層を挟持する一対の基板からなる液晶セルと、第2偏光膜とがこの順序で配置され、黒表示時に前記液晶層の液晶分子が前記一対の基板の表面に対して平行に配向する液晶表示装置であって、

前記第1位相差領域の面内レターデーション(Re)が70nm~330nmであり、前記面内レターデーション(Re)と、前記第1位相差領域の厚み方向のレターデーション(Rth)を用いて $Nz = Rth / Re + 0.5$ で定義される第1位相差領域のNz値が0を超え0.4未満であり、前記第2位相差領域の面内のレターデーションが50nm以下であり、かつ、光学軸が前記第2位相差領域の面内に含まれておらず、前記第2位相差領域の厚み方向の位相差レターデーションが10nm~140nmであり、前記第1位相差領域の遅相軸が、前記第1偏光膜の透過軸に直交、かつ、前記第1偏光膜の透過軸が、黒表示時の液晶分子の遅相軸方向に平行であり、前記第1偏光膜および第2偏光膜は、それぞれ、少なくとも前記液晶層に近い側の面に保護膜を有し(但し、該保護膜は、他の膜と兼ねる構成であってもよい)、該保護膜が下記式(I)および(II)を満たすセルロースアシレートフィルムである液晶表示装置。

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

(II) $|Re_{(400)} - Re_{(700)}| < 10$ 、かつ、 $|Rth_{(400)} - Rth_{(700)}| < 35$

(式(I)、(II)中、 $Re_{(\lambda)}$ は波長 λ nmにおける面内レターデーション(nm)を

10

20

表し、 $Rth(\lambda)$ は波長 λ nm における膜厚方向のレターデーション (nm) を表す。)

【請求項 2】

少なくとも、第 1 偏光膜と、第 2 位相差領域と、第 1 位相差領域と、液晶層および該液晶層を挟持する一対の基板からなる液晶セルと、第 2 偏光膜とがこの順序で配置され、黒表示時に前記液晶層の液晶分子が前記一対の基板の表面に対して平行に配向する液晶表示装置であって、

前記第 1 位相差領域の面内レターデーション (Re) が 80 nm ~ 230 nm であり、前記面内レターデーション (Re) と、前記第 1 位相差領域の厚み方向のレターデーション (Rth) を用いて $Nz = Rth / Re + 0.5$ で定義される第 1 位相差領域の Nz 値が 0 を超え 0.4 未満であり、前記第 2 位相差領域の面内のレターデーションが 50 nm 以下であり、かつ、光学軸が前記第 2 位相差領域の面内に含まれておらず、第 2 位相差領域の厚み方向のレターデーションが 20 nm ~ 120 nm であり、前記第 1 位相差領域の遅相軸が、第 1 偏光膜の透過軸に平行、かつ、前記第 1 偏光膜の透過軸が、黒表示時の液晶分子の遅相軸方向に平行であり、前記第 1 偏光膜および第 2 偏光膜は、それぞれ、少なくとも前記液晶層に近い側の面に保護膜を有し (但し、該保護膜は、他の膜と兼ねる構成であってもよい)、該保護膜が下記式 (I) および (II) を満たすセルロースアシレートフィルムである液晶表示装置。

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

(II) $|Re_{(400)} - Re_{(700)}| < 10$ 、かつ、 $|Rth_{(400)} - Rth_{(700)}| < 35$

(式 (I)、(II) 中、 $Re(\lambda)$ は波長 λ nm における面内レターデーション (nm) を表し、 $Rth(\lambda)$ は波長 λ nm における膜厚方向のレターデーション (nm) を表す。)

【請求項 3】

前記セルロースアシレートフィルムが該セルロースアシレートフィルムの Rth を低下させる化合物を、下記式 (III)、(IV) を満たすような範囲で少なくとも 1 種含有する、請求項 1 または 2 に記載の液晶表示装置。

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

(IV) $0.01 < A < 30$

(式 (III) および (IV) 中、 $Rth_{(A)}$ は、Rth を低下させる化合物を A % 含有したセルロースアシレートフィルムの Rth (nm) を表し、 $Rth_{(0)}$ は、該セルロースアシレートフィルムであって、Rth (λ) を低下させる化合物を含有しないセルロースアシレートフィルムの Rth (nm) を表し、A は、セルロースアシレートフィルム原料ポリマーに対する、Rth (λ) を低下させる化合物の重量 (%) を表す。)

【請求項 4】

前記セルロースアシレートフィルムが、アシル置換度が 2.85 ~ 3.00 のセルロースアシレートに、Rth を低下させる化合物を少なくとも 1 種、セルロースアシレート固形分に対して 0.01 ~ 30 重量 % 含む、請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 5】

前記セルロースアシレートフィルムが、前記セルロースアシレートフィルムの $|Rth_{(400)} - Rth_{(700)}|$ を低下させる化合物の少なくとも 1 種を、該セルロースアシレート固形分に対して 0.01 ~ 30 重量 % 含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 6】

前記セルロースアシレートフィルムの膜厚が 10 ~ 120 μ m である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 7】

前記セルロースアシレートフィルムが、Rth を低下させ、かつ、オクタノール - 水分分配係数 (Log P 値) が 0 ~ 7 である化合物の少なくとも 1 種を、該セルロースアシレート固形分に対して 0.01 ~ 30 重量 % 含む、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 8】

10

20

30

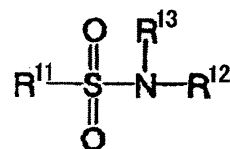
40

50

前記 R t h を低下させ、かつ、オクタノール - 水分配係数 (L o g P 値) が 0 ~ 7 である化合物が、下記一般式 (1 3) および / または一般式 (1 8) で表される化合物である、請求項 7 に記載の液晶表示装置。

【化 1】

一般式 (1 3)

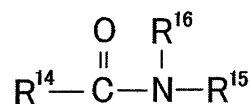


10

(一般式 (1 3) 中、R¹¹ はアルキル基またはアリール基を表し、R¹² および R¹³ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。)

【化 2】

一般式 (18)



(一般式 (1 8) 中、R¹⁴ はアルキル基またはアリール基を表し、R¹⁵ および R¹⁶ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。)

20

【請求項 9】

前記セルロースアシレートフィルムは、波長 3 8 0 n m における分光透過率が 4 5 ~ 9 5 % であり、かつ、波長 3 5 0 n m における分光透過率が 1 0 % 以下である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 1 0】

前記セルロースアシレートフィルムを、6 0 、9 0 % R H に 2 4 0 時間処理した後のセルロースアシレートフィルムの R t h の変化量が 1 5 n m 以下である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 1 1】

30

前記セルロースアシレートフィルムを、8 0 、2 4 0 時間処理した後のセルロースアシレートフィルムの R t h の変化量が 1 5 n m 以下である、請求項 1 ~ 1 0 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 1 2】

前記セルロースアシレートフィルムは、フィルム面内の正面レターデーションが下記式を満たす、請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の液晶表示装置。

$$| R e_{(n)} - R e_{(0)} | / n \leq 1 . 0$$

(式中、R e_(n) は、n (%) 延伸したフィルムの面内正面レターデーション (n m) を表し、R e₍₀₎ は、延伸していないフィルムの面内正面レターデーション (n m) を表す。)

40

【請求項 1 3】

前記セルロースアシレートフィルムは、該フィルム面内に、該フィルムを製造する機械の該フィルムの搬送方向 (M D 方向) に対して垂直な方向 (T D 方向) に遅相軸を有する、請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 1 4】

前記セルロースアシレートフィルムの該フィルム面内において、遅相軸を有する方向に延伸すると正面レターデーションが小さくなり、遅相軸を有する方向と垂直な方向に延伸すると正面レターデーションが大きくなることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 1 5】

50

前記液晶セルの一对の基板のうち視認側と反対側の基板により近い位置に、前記第1位相差領域および前記第2位相差領域が配置されている、請求項1～14のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項16】

前記液晶セルの一对の基板のうち視認側の基板により近い位置に、前記第1位相差領域および前記第2位相差領域が配置されている、請求項1～14のいずれかに記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は液晶表示装置に有用なセルロスアシレートフィルムを用いた液晶表示装置に関し、強誘電性液晶表示装置、反強誘電性液晶表示装置および水平方向に配向したネマチック液晶に横方向の電界を印加することにより表示を行うインプレーンスイッチングモードの液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置としては、2枚の直交した偏光板の間に、ネマチック液晶をツイスト配列させた液晶層を挟み、電界を基板に対して垂直な方向にかける方式、いわゆるTNモードが広く用いられている。この方式では、黒表示時に液晶が基板に対して立ち上がるために、斜めから見ると液晶分子による複屈折が発生し、光漏れが起こる。この問題に対して、液晶性分子がハイブリッド配向したフィルムを用いることで、液晶セルを光学的に補償し、この光漏れを防止する方式が実用化されている。しかし、液晶性分子を用いても液晶セルを問題なく完全に光学的に補償することは非常に難しく、画面下方向での諧調反転が抑えきれないという問題を生じていた。

20

【0003】

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

30

【0004】

この色調や黒表示の視野角を改善する手段の一つとして、液晶層と偏光板の間に複屈折特性を有する光学補償材料を配置することがIPSモードにおいても検討されている。例えば、傾斜時の液晶層のレターデーションの増減を補償する作用を有する光軸を互いに直交した複屈折媒体を基板と偏光板との間に配置することで、白表示または中間調表示を斜め方向から直視した場合の色付きが改善できることが開示されている（特許文献1参照）。また、負の固有複屈折を有するスチレン系ポリマーやディスコティック液晶性化合物からなる光学補償フィルムを使用した方法（特許文献2、3、4参照）や、光学補償フィルムとして複屈折が正で光学軸がフィルムの面内にある膜と複屈折が正で光学軸がフィルムの法線方向にある膜とを組み合わせる方法（特許文献5参照）、レターデーションが二分の一波長の二軸性の光学補償シートを使用する方法（特許文献6参照）、偏光板の保護膜として負のレターデーションを有する膜を使い、この表面に正のレターデーションを有する光学補償層を設ける方式（特許文献7参照）が提案されている。

40

【0005】

しかし、提案された方式の多くは、液晶セル中の液晶の複屈折の異方性を打ち消して視野角を改善する方式であるために、直交偏光板を斜めから見た場合の偏光軸交差角度の直交からのズレに基づく光漏れを十分に解決できないという問題がある。

【0006】

50

また、この光漏れを補償できるとされる方式でも、液晶セルを問題なく完全に光学的に補償することは非常に難しい。この主な原因は偏光板の保護膜の光学異方性であり、これを含めた光学補償を行うためには、位相差膜の異方性を極端に大きくしたり更なる光学異方性層を付加する必要があった。

【 0 0 0 7 】

保護膜の位相差値を小さくする方法として、ノルボルネン系樹脂を含有するフィルムやイミド基を有する樹脂とフェニル基、ニトリル基を有する樹脂を含有するフィルムを保護膜に使用する試みがある（特許文献 8、9 参照）。しかし、これら合成樹脂は一般に疎水的であり、偏光膜との接着に問題があり剥離しやすい。また、偏光膜の両側に保護膜を積層する工程において偏光膜からの水分の透過が期待できないため内部に水分が残存し、偏光性能の劣化をもたらす問題点があった。

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】特開平 9 - 8 0 4 2 4 号公報

【特許文献 2】特開平 1 0 - 5 4 9 8 2 号公報

【特許文献 3】特開平 1 1 - 2 0 2 3 2 3 号公報

【特許文献 4】特開平 9 - 2 9 2 5 2 2 号公報

【特許文献 5】特開平 1 1 - 1 3 3 4 0 8 号公報

【特許文献 6】特開平 1 1 - 3 0 5 2 1 7 号公報

【特許文献 7】特開平 1 0 - 3 0 7 2 9 1 号公報

【特許文献 8】特開 2 0 0 4 - 4 6 4 1 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 4 - 4 6 4 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

本発明の課題は、簡易な構成で、表示品位のみならず、視野角が著しく改善された IPS 型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】

【 0 0 1 0 】

前記課題を解決するための手段は以下の通りである。すなわち本発明は、

(1) 少なくとも、第 1 偏光膜と、第 1 位相差領域と、第 2 位相差領域と、液晶層および該液晶層を挟持する一対の基板からなる液晶セルと、第 2 偏光膜とがこの順序で配置され、黒表示時に前記液晶層の液晶分子が前記一対の基板の表面に対して平行に配向する液晶表示装置であって、

前記第 1 位相差領域の面内レターデーション (R_e) が $70\text{ nm} \sim 330\text{ nm}$ であり、前記面内レターデーション (R_e) と、前記第 1 位相差領域の厚み方向のレターデーション (R_{th}) を用いて $N_z = R_{th} / R_e + 0.5$ で定義される第 1 位相差領域の N_z 値が 0 を超え 0.5 未満であり、前記第 2 位相差領域の面内のレターデーションが 50 nm 以下であり、かつ、光学軸が前記第 2 位相差領域の面内に含まれておらず、前記第 2 位相差領域の厚み方向の位相差レターデーションが $10\text{ nm} \sim 140\text{ nm}$ であり、前記第 1 位相差領域の遅相軸が、前記第 1 偏光膜の透過軸に直交、かつ、前記第 1 偏光膜の透過軸が、黒表示時の液晶分子の遅相軸方向に平行であり、前記第 1 偏光膜および第 2 偏光膜は、それぞれ、少なくとも前記液晶層に近い側の面に保護膜を有し（但し、該保護膜は、他の膜と兼ねる構成であってもよい）、該保護膜が下記式 (I) および (II) を満たすセルロースアシレートフィルムである液晶表示装置。

(I) $0 < R_{e(630)} < 10$ 、かつ、 $|R_{th(630)}| < 2.5$

(II) $|R_{e(400)} - R_{e(700)}| < 10$ 、かつ、 $|R_{th(400)} - R_{th(700)}| < 3.5$
(式 (I)、(II) 中、 $R_{e(\lambda)}$ は波長 $\lambda\text{ nm}$ における面内レターデーション (nm) を表し、 $R_{th(\lambda)}$ は波長 $\lambda\text{ nm}$ における膜厚方向のレターデーション (nm) を表す。)

(2) 少なくとも、第 1 偏光膜と、第 2 位相差領域と、第 1 位相差領域と、液晶層および該液晶層を挟持する一対の基板からなる液晶セルと、第 2 偏光膜とがこの順序で配置され

、黒表示時に前記液晶層の液晶分子が前記一对の基板の表面に対して平行に配向する液晶表示装置であって、

前記第1位相差領域の面内レターデーション (R_e) が $80\text{ nm} \sim 230\text{ nm}$ であり、前記面内レターデーション (R_e) と、前記第1位相差領域の厚み方向のレターデーション (R_{th}) を用いて $N_z = R_{th} / R_e + 0.5$ で定義される第1位相差領域の N_z 値が 0 を超え 0.4 未満であり、前記第2位相差領域の面内のレターデーションが 50 nm 以下であり、かつ、光学軸が前記第2位相差領域の面内に含まれておらず、第2位相差領域の厚み方向のレターデーションが $20\text{ nm} \sim 120\text{ nm}$ であり、前記第1位相差領域の遅相軸が、第1偏光膜の透過軸に平行、かつ、前記第1偏光膜の透過軸が、黒表示時の液晶分子の遅相軸方向に平行であり、前記第1偏光膜および第2偏光膜は、それぞれ、少なくとも前記液晶層に近い側の面に保護膜を有し (但し、該保護膜は、他の膜と兼ねる構成であってもよい)、該保護膜が下記式 (I) および (II) を満たすセルロースアシレートフィルムである液晶表示装置。

(I) $0 < R_{e(630)} < 10$ 、かつ、 $|R_{th(630)}| < 25$

(II) $|R_{e(400)} - R_{e(700)}| < 10$ 、かつ、 $|R_{th(400)} - R_{th(700)}| < 35$
(式 (I)、(II) 中、 $R_{e(\lambda)}$ は波長 $\lambda\text{ nm}$ における面内レターデーション (nm) を表し、 $R_{th(\lambda)}$ は波長 $\lambda\text{ nm}$ における膜厚方向のレターデーション (nm) を表す。)

(3) 前記セルロースアシレートフィルムが該セルロースアシレートフィルムの膜厚方向の R_{th} を低下させる化合物を、下記式 (III)、(IV) を満たすような範囲で少なくとも1種含有する、(1) または (2) に記載の液晶表示装置。

(III) $(R_{th(A)} - R_{th(0)}) / A < 1.0$

(IV) $0.01 < A < 3.0$

(式 (III) および (IV) 中、 $R_{th(A)}$ は、 R_{th} を低下させる化合物を $A\%$ 含有したセルロースアシレートフィルムの $R_{th}(\text{nm})$ を表し、 $R_{th(0)}$ は、該セルロースアシレートフィルムであって、 $R_{th(\lambda)}$ を低下させる化合物を含有しないセルロースアシレートフィルムの $R_{th}(\text{nm})$ を表し、 A は、セルロースアシレートフィルム原料ポリマーに対する、 $R_{th(\lambda)}$ を低下させる化合物の重量 (%) を表す。)

(4) 前記セルロースアシレートフィルムが、アシル置換度が $2.85 \sim 3.00$ のセルロースアシレートに、 R_{th} を低下させる化合物を少なくとも1種、セルロースアシレート固形分に対して $0.01 \sim 30$ 重量% 含む、(1) ~ (3) のいずれかに記載の液晶表示装置。

(5) 前記セルロースアシレートフィルムが、前記セルロースアシレートフィルムの $|R_{th(400)} - R_{th(700)}|$ を低下させる化合物の少なくとも1種を、該セルロースアシレート固形分に対して $0.01 \sim 30$ 重量% 含む、(1) ~ (4) のいずれかに記載の液晶表示装置。

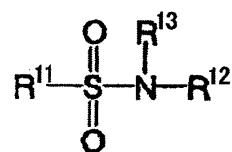
(6) 前記セルロースアシレートフィルムの膜厚が $10 \sim 120\text{ }\mu\text{m}$ である、(1) ~ (5) のいずれかに記載の液晶表示装置。

(7) 前記セルロースアシレートフィルムが、 R_{th} を低下させ、かつ、オクタノール - 水分配係数 ($\log P$ 値) が $0 \sim 7$ である化合物の少なくとも1種を、該セルロースアシレート固形分に対して $0.01 \sim 30$ 重量% 含む、該セルロースアシレート固形分に対し

(8) 前記 R_{th} を低下させ、かつ、オクタノール - 水分配係数 ($\log P$ 値) が $0 \sim 7$ である化合物が、下記一般式 (13) および / または一般式 (18) で表される化合物である、(7) に記載の液晶表示装置。

【化 1】

一般式 (1 3)

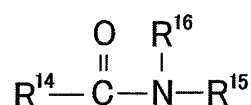


(一般式 (1 3) 中、 R^{11} はアルキル基またはアリール基を表し、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。)

10

【化 2】

一般式 (18)



(一般式 (1 8) 中、 R^{14} はアルキル基またはアリール基を表し、 R^{15} および R^{16} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。)

(9) 前記セルロースアシレートフィルムは、波長 3 8 0 n m における分光透過率が 4 5 ~ 9 5 % であり、かつ、波長 3 5 0 n m における分光透過率が 1 0 % 以下である、(1) ~ (8) のいずれかに記載の液晶表示装置。

20

(1 0) 前記セルロースアシレートフィルムを、6 0 、9 0 % R H に 2 4 0 時間処理した後のセルロースアシレートフィルムの R t h の変化量が 1 5 n m 以下である、(1) ~ (9) のいずれかに記載の液晶表示装置。

(1 1) 前記セルロースアシレートフィルムを、8 0 、2 4 0 時間処理した後のセルロースアシレートフィルムの R t h の変化量が 1 5 n m 以下である、(1) ~ (1 0) のいずれかに記載の液晶表示装置。

(1 2) 前記セルロースアシレートフィルムは、フィルム面内の正面レターデーションが下記式を満たす、(1) ~ (1 1) のいずれかに記載の液晶表示装置。

$$| \text{Re}_{(n)} - \text{Re}_{(0)} | / n \leq 1.0$$

30

(式中、 $\text{Re}_{(n)}$ は、 n (%) 延伸したフィルムの面内正面レターデーション (n m) を表し、 $\text{Re}_{(0)}$ は、延伸していないフィルムの面内正面レターデーション (n m) を表す。)

(1 3) 前記セルロースアシレートフィルムは、該フィルム面内に、該フィルムを製造する機械の該フィルムの搬送方向 (M D 方向) に対して垂直な方向 (T D 方向) に遅相軸を有する、(1) ~ (1 2) のいずれかに記載の液晶表示装置。

(1 4) 前記セルロースアシレートフィルムの該フィルム面内において、遅相軸を有する方向に延伸すると正面レターデーションが小さくなり、遅相軸を有する方向と垂直な方向に延伸すると正面レターデーションが大きくなることを特徴とする、(1) ~ (1 3) のいずれかに記載の液晶表示装置。

40

(1 5) 前記液晶セルの一对の基板のうち視認側と反対側の基板により近い位置に、前記第 1 位相差領域および前記第 2 位相差領域が配置されている、(1) ~ (1 4) のいずれかに記載の液晶表示装置。

(1 6) 前記液晶セルの一对の基板のうち視認側の基板により近い位置に、前記第 1 位相差領域および前記第 2 位相差領域が配置されている、(1) ~ (1 4) のいずれかに記載の液晶表示装置。

【発明の実施の形態】

【 0 0 1 1 】

以下において、本発明の液晶表示装置の一実施形態およびその構成部材について順次説明する。なお、本明細書において「 ~ 」を用いて表される数値範囲は、「 ~ 」の前後に記

50

載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

【0012】

本明細書において、 R_e 、 R_{th} は各々、波長550nm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 はKOBRA 21ADH（王子計測機器（株）製）において波長550nmの光をフィルム法線方向に入射させて測定される。 R_{th} は前記 R_e 、面内の遅相軸（KOBRA 21ADHにより判断される）を傾斜軸（回転軸）としてフィルム法線方向に対して+40°傾斜した方向から波長550nmの光を入射させて測定したレターデーション、および面内の遅相軸を傾斜軸（回転軸）としてフィルム法線方向に対して-40°傾斜した方向から波長550nmの光を入射させて測定したレターデーションの計3つの方向で測定したレターデーションを基にKOBRA 21ADHが算出する。

10

【0013】

ここで平均屈折率の仮定値は、ポリマーハンドブック（JOHN WILEY & SONS, INC）、各種光学フィルムのカタログの値を使用することができる。平均屈折率の値が既知でないものについてはアッペ屈折計で測定することができる。主な光学フィルムの平均屈折率の値を以下に例示する：セルロースアシレート（1.48）、シクロオレフィンポリマー（1.52）、ポリカーボネート（1.59）、ポリメチルメタクリレート（1.49）、ポリスチレン（1.59）である。これら平均屈折率の仮定値と膜厚を入力することで、KOBRA 21ADHは n_x 、 n_y 、 n_z を算出する。

【0014】

また、 R_{th} の符号は面内の遅相軸を傾斜軸（回転軸）としてフィルム法線方向に対して+20°傾斜した方向から波長550nmの光を入射させて測定したレターデーションが R_e を超える場合を正とし、 R_e を下回る場合を負とする。但し、 $|R_{th}/R_e|$ が9以上の試料では、回転自由台座付きの偏光顕微鏡を用いて、面内の進相軸を傾斜軸（回転軸）としてフィルム法線方向に対して+40°傾斜した状態で、偏光板の検板を用いて決定できる試料の遅相軸がフィルム平面に平行にある場合を正とし、また遅相軸がフィルムの厚み方向にある場合を負とする。

20

【0015】

本明細書において、「平行」、「直交」とは、厳密な角度 $\pm 10^\circ$ 未満の範囲内であることを意味する。この範囲は厳密な角度との誤差は、 $\pm 5^\circ$ 未満であることが好ましく、 $\pm 2^\circ$ 未満であることがより好ましい。また、「遅相軸」は、屈折率が最大となる方向を意味する。さらに屈折率および位相差の測定波長は特別な記述がない限り、可視光域の $\lambda = 550\text{nm}$ での値である。

30

【0016】

本明細書において「偏光板」とは、特に断らない限り、長尺の偏光板および液晶装置に組み込まれる大きさに裁断された（本明細書において、「裁断」には「打ち抜き」および「切り出し」等も含むものとする）偏光板の両者を含む意味で用いられる。また、本明細書では、「偏光膜」および「偏光板」を区別して用いるが、「偏光板」は「偏光膜」の少なくとも片面に該偏光膜を保護する透明保護膜を有する積層体を意味するものとする。また、保護膜が他の膜を兼ねる構成であってもよいとは、例えば、該保護膜が、位相差領域を兼ねる構成であることをいう。

40

【0017】

以下、図面を用いて本発明の実施の形態を詳細に説明する。図1は、本発明の液晶表示装置の画素領域例を示す模式図である。図2および図3は、本発明の液晶表示装置の一実施形態の模式図である。

〔液晶表示装置〕

図2に示す液晶表示装置は、偏光膜8、20と、第1位相差領域10と、第2位相差領域12と、一対の基板13、17およびこれに挟持される液晶層15からなる液晶セルとを有する。偏光膜8および20は、それぞれ保護膜7aと7bおよび19aと19bによって挟持されている。

【0018】

50

図2の液晶表示装置では、液晶セルは、基板13および17と、これらに挟持される液晶層15からなる。液晶層の厚さ d (μm)と屈折率異方性 Δn との積 $\Delta n \cdot d$ は透過モードにおいて、ねじれ構造を持たないIPS型では $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の範囲が最適値となる。この範囲では白表示輝度が高く、黒表示輝度が小さいことから、明るくコントラストの高い表示装置が得られる。基板13および17の液晶層15に接触する表面には、配向膜(不図示)が形成されていて、液晶分子を基板の表面に対して略平行に配向させるとともに配向膜上に施されたラビング処理方向14および18等により、電圧無印加状態もしくは低印加状態における液晶分子配向方向が制御されていて、遅相軸16の方向が決定されている。なお、図2ではラビング方向が平行の状態を表しているが、反平行であっても良い。基板での配向方向が図の関係であれば、液晶配向制御に光配向膜やイオンビーム法を用いても良い。また、視野角を広げるためには、この配向膜での液晶のチルト角は低角度であることが好ましい。また、基板13または17の内面には、液晶分子に電圧印加可能な電極(図2中不図示)が形成されている。

【0019】

図1に、液晶層15の1画素領域中の液晶分子の配向を模式的に示す。図1は、液晶層15の1画素に相当する程度の極めて小さい面積の領域中の液晶分子の配向を、基板13および17の内面に形成された配向膜のラビング方向4、および基板13および17の内面に形成された液晶分子に電圧印加可能な電極2および3とともに示した模式図である。電界効果型液晶として正の誘電異方性を有するネマチック液晶を用いてアクティブ駆動を行った場合の、電圧無印加状態若しくは低印加状態での液晶分子配向方向は5aおよび5bであり、この時に黒表示が得られる。電極2および3間に印加されると、電圧に応じて液晶分子は6aおよび6b方向へとその配向方向を変える。通常、この状態で明表示を行なう。

また、本発明に用いられる液晶セルはIPSモードに限定されることなく、黒表示時に液晶分子が前記一對の基板の表面に対して実質的に平行に配向する液晶表示装置であれば、いずれも好適に用いることができる。この例としては強誘電性液晶表示装置、反強誘電性液晶表示装置、ECB型液晶表示装置がある。

【0020】

再び図2において、偏光膜8の透過軸9と、偏光膜20の透過軸21は直交して配置される。また、第1位相差領域10は、その遅相軸11が偏光膜8の透過軸9と直交に配置される。さらに、偏光膜8の透過軸9と、黒表示時の液晶層14中の液晶分子の遅相軸16とは平行であり、即ち、第1位相差領域10の遅相軸11と液晶黒表示時の液晶層14の遅相軸16とは直交である。本態様では、後述する特定の光学特性を示す第1位相差領域10を、この様に配置するとともに、後述する特定の光学特性を有する第2位相差領域を第1位相差領域10と液晶セルとの間に配置することで、液晶セルの視野角特性を改善している。

【0021】

図2に示す液晶表示装置では、偏光膜8が2枚の保護膜7aおよび7bに挟持された構成を示しているが、保護膜7bはなくてもよい。但し、保護膜7bを配置しない場合は、第1位相差領域10は後述する特定の光学特性を有するとともに、偏光膜8を保護する機能も兼ね備えている必要がある。

【0022】

保護膜7bをおよび液晶層15に近い側の保護膜19aとしては、後述するセルロールアシレートが好ましい。保護膜に用いられる光学異方性(R_e 、 R_{th})が小さいセルロールアシレートフィルムとしては、波長 630nm における面内のレターデーション $R_{e(630)}$ が 10nm 以下($0 < R_{e(630)} < 10$)でかつ、膜厚方向のレターデーション $R_{th(630)}$ の絶対値が 25nm 以下($|R_{th}| < 25\text{nm}$)である。好ましくは、 $0 < R_{e(630)} < 5$ 、かつ、 $|R_{th}| < 20\text{nm}$ であり、より好ましくは、 $0 < R_{e(630)} < 2$ 、かつ、 $|R_{th}| < 15\text{nm}$ である。

【0023】

10

20

30

40

50

さらに、本発明で用いられる保護膜は、波長分散が小さいセルロースアシレートフィルムであり、 $|R_{e(400)} - R_{e(700)}| \leq 10$ 、かつ、 $|R_{th(400)} - R_{th(700)}| \leq 35$ である。 $|R_{e(400)} - R_{e(700)}| \leq 5$ 、かつ、 $|R_{th(400)} - R_{th(700)}| \leq 25$ が好ましく、 $|R_{e(400)} - R_{e(700)}| \leq 3$ 、かつ、 $|R_{th(400)} - R_{th(700)}| \leq 15$ がより好ましい。

また、保護膜 7 b および保護膜 19 a は、 $10 \sim 120 \mu m$ であることが好ましく、 $30 \sim 90 \mu m$ であることがより好ましい。

【0024】

図 2 の態様では、第 1 位相差領域 10 および第 2 位相差領域 12 は、液晶セルの位置を基準にして、液晶セルと視認側の偏光膜 8 との間に配置されていてもよいし、液晶セルと背面側の偏光膜 20 との間に配置されていてもよい。いずれの態様においても、第 2 位相差領域 12 が液晶セルにより近くなるように配置する。

10

【0025】

本発明の他の実施形態を図 3 に示す。図 3 中、図 2 と同一の部材については同一の符号を付し、詳細な説明は省略する。図 3 に示す液晶表示装置では、第 1 位相差領域 10 と第 2 位相差領域 12 との位置が入れ替わり、第 1 位相差領域 10 が、第 2 位相差領域 12 と比較して偏光膜 8 からより遠い位置、即ち、より液晶セルに近い位置に配置される。また、図 3 に示す態様では、第 1 位相差領域 10 は、その遅相軸 11 が、偏光膜 8 の透過軸 9 と平行にして配置される。さらに、偏光膜 8 の透過軸 9 と、黒表示時の液晶層 14 中の液晶分子の遅相軸 16 とは平行であり、即ち、第 1 位相差領域 10 の遅相軸 11 と液晶黒表示時の液晶層 14 の遅相軸 16 とは平行である。本態様では、後述する特定の光学特性を示す第 1 位相差領域 10 をこの様に配置するとともに、後述する特定の光学特性を有する第 2 位相差領域を第 1 位相差領域 10 と偏光膜 8 との間に配置することで、液晶セルの視野角特性を改善している。

20

【0026】

図 3 の液晶表示装置においても、上記と同様、保護膜 7 b はなくてもよい。但し、保護膜 7 b が無い場合は、第 2 位相差領域 12 が、後述する特定の光学特性を有するとともに、偏光膜 8 を保護する機能も兼ね備えている必要がある。

【0027】

保護膜 7 b や保護膜 19 a としては、後述するセルロールアシレートが好ましい。保護膜に用いられる光学異方性 (R_e 、 R_{th}) が小さいセルロースアシレートフィルムとしては、波長 $630 nm$ における面内のレターデーション $R_{e(630)}$ が $10 nm$ 以下 ($0 \leq R_{e(630)} \leq 10$) でかつ、膜厚方向のレターデーション $R_{th(630)}$ の絶対値が $25 nm$ 以下 ($|R_{th}| \leq 25 nm$) であることが好ましい。より好ましくは、 $0 \leq R_{e(630)} \leq 5$ 、かつ、 $|R_{th}| \leq 20 nm$ であり、さらに好ましくは、 $0 \leq R_{e(630)} \leq 2$ 、かつ、 $|R_{th}| \leq 15 nm$ である。

30

【0028】

さらに、波長分散が小さいセルロースアシレートフィルムが好ましく、 $|R_{e(400)} - R_{e(700)}| \leq 10$ 、かつ、 $|R_{th(400)} - R_{th(700)}| \leq 35$ であることがより好ましい。さらに好ましくは、 $|R_{e(400)} - R_{e(700)}| \leq 5$ かつ $|R_{th(400)} - R_{th(700)}| \leq 25$ であり、最も好ましくは、 $|R_{e(400)} - R_{e(700)}| \leq 3$ かつ $|R_{th(400)} - R_{th(700)}| \leq 15$ である。

40

また、保護膜 7 b および保護膜 19 a は、その厚みが薄い方が好ましく、具体的には $80 nm$ 以下であることが好ましい。

【0029】

なお、図 3 の態様では、第 1 位相差領域 10 および第 2 位相差領域 12 は、液晶セルの位置を基準にして、液晶セルと視認側の偏光膜 8 との間に配置されていてもよいし、液晶セルと背面側の偏光膜 20 との間に配置されていてもよい。いずれの態様においても、第 1 位相差領域 10 が液晶セルにより近くなるように配置する。

【0030】

50

本発明の液晶表示装置は、図１～図３に示す構成に限定されず、他の部材を含んでもよい。例えば、液晶層と偏光膜との間にカラーフィルターを配置してもよい。また、偏光膜の保護膜の表面に反射防止処理やハードコートを実施してもよい。また、構成部材に導電性を付与したものを使用してもよい。また、透過型として使用する場合は、冷陰極、熱陰極蛍光管、発光ダイオード、フィールドエミッション素子またはエレクトロルミネッセント素子を光源とするバックライトを背面に配置することができる。この場合、バックライトの配置は図２および図３の上側であっても下側であっても良いが、不良品率がやや高い反射防止や帯電防止処理をした偏光板と組み合わせる必要性が低いため、図でバックライトを下にしたほうがより好ましい。また、液晶層とバックライトとの間に、反射型偏光板や拡散板、プリズムシートや導光板を配置することもできる。また、上述した様に、本発明の液晶表示装置は、反射型であってもよく、かかる場合は、偏光板は観察側に１枚配置したのみでよく、液晶セル背面あるいは液晶セルの下側基板の内面に反射膜を配置する。もちろん前記光源を用いたフロントライトを液晶セル観察側に設けることも可能である。

10

【００３１】

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

【００３２】

20

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

【００３３】

[第１位相差領域]

本発明の液晶表示装置の一態様では、第１位相差領域は、図２に示す様に、第２位相差領域と比較して液晶セルからより離れた位置に配置される。本態様においては、第１位相差領域は、面内のレターデーションが、 $70\text{ nm} \sim 330\text{ nm}$ である。斜め方向の光漏れを効果的に低減するためには、第１位相差領域のレターデーションは、 $90\text{ nm} \sim 250\text{ nm}$ であるのがより好ましく、 $110\text{ nm} \sim 190\text{ nm}$ であるのがさらに好ましい。また、面内レターデーション（ R_e ）と、厚み方向のレターデーション（ R_{th} ）を用いて $N_z = R_{th} / R_e + 0.5$ で定義される N_z が 0 を超え 0.5 未満で、斜め方向の光漏れを効果的に低減するためには、第１位相差領域の N_z は、 $0.1 \sim 0.35$ であるのがより好ましい。 0.5 を超えるとコントラストを向上させるために必要なレターデーションの値が大きくなり、きわめて高精度な偏光板との貼合精度が必要になり、さらに第２位相差領域に必要なレターデーションが大きくなり好ましくない。

30

【００３４】

なお、本態様の液晶表示装置では、第１位相差領域は、その遅相軸が、第１位相差領域により近い位置に配置される偏光膜の透過軸および液晶層の黒表示時の遅相軸と直交にして配置される。

【００３５】

40

また、本発明の液晶表示装置の他の態様では、第１位相差領域は、図３に示す様に、第２位相差領域と比較して液晶セルからより近い位置に配置される。本態様においては、第１位相差領域は、面内レターデーション R_e が、 $80\text{ nm} \sim 230\text{ nm}$ である。斜め方向の光漏れを効果的に低減するためには、第１位相差領域のレターデーションは、 $100\text{ nm} \sim 210\text{ nm}$ であるのが好ましく、 $110\text{ nm} \sim 190\text{ nm}$ であるのがより好ましい。また、面内レターデーション（ R_e ）と、厚み方向のレターデーション（ R_{th} ）を用いて $N_z = R_{th} / R_e + 0.5$ で定義される N_z が 0 を超え 0.4 未満で、斜め方向の光漏れを効果的に低減するためには、第１位相差領域の N_z は、 $0.1 \sim 0.35$ であるのがより好ましい。 0.4 を超えるとコントラストを向上させるために必要なレターデーションの値が大きくなり、きわめて高精度な偏光板との貼合精度が必要になり、さらに第

50

2 位相差領域に必要なレターデーションが大きくなり好ましくない。

【0036】

なお、本態様の液晶表示装置では、第1位相差領域は、その遅相軸が、第1位相領域により近い位置に配置される偏光膜の透過軸および液晶層の黒表示時の遅相軸と平行にして配置される。

【0037】

本発明において、前記第1位相差領域は、前記光学特性を有する限り、その材料および形態については特に制限されない。例えば、複屈折ポリマーフィルムからなる位相差膜、透明支持体上に高分子化合物を塗布後に加熱した膜、および透明支持体上に低分子あるいは高分子液晶性化合物を塗布もしくは転写することによって形成された位相差層を有する位相差膜など、いずれも使用することができる。また、それぞれを積層して使用することもできる。

【0038】

複屈折ポリマーフィルムとしては、複屈折特性の制御性や透明性、耐熱性に優れるもの、光弾性が小さいものが好ましい。この場合、用いる高分子材料としては均一な二軸配向が達成できる高分子であれば特に制限はないが、溶液流延法や押出し成形方式で製膜できるものが好ましく、ノルボルネン系高分子、ポリカーボネート系高分子、ポリアリレート系高分子、ポリエステル系高分子、ポリサルフォン等の芳香族系高分子、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロースアシレート、または、それらポリマーの2種または3種以上を混合したポリマーなどがあげられる。

【0039】

フィルムの二軸配向は、押出し成形方式や流延製膜方式等の適宜な方式で製造した当該フィルムを、例えばロールによる縦延伸方式、テンターによる横延伸方式や二軸延伸方式などにより、延伸処理することにより行うことができる。また、面方向に一軸または二軸に延伸し、厚さ方向にも延伸する方法等により厚さ方向の屈折率を制御することにより得られる。また高分子ポリマーフィルムに熱収縮フィルムを接着して加熱によるその収縮力の作用下にポリマーフィルムを延伸処理または／および収縮処理して配向させる方法等により得られる（例 特開平5-157911号公報、特開平11-125716号公報、特開2001-13324号公報）。前記のロールによる縦延伸方式では加熱ロールを用いる方法や雰囲気を加熱する方法、それらを併用する方法等の適宜な加熱方法を採用することができる。またテンターによる二軸延伸方式では全テンター方式による同時二軸延伸方法や、ロール・テンター法による逐次二軸延伸方法などの適宜な方法を採用することができる。

また、配向ムラや位相差ムラの少ないものが好ましい。その厚さは、位相差等により適宜に決定しうが、一般的には薄型化の点より1~300μmが好ましく、10~200μmがより好ましく、20~150μmがさらに好ましい。

【0040】

液晶性ポリマーとしては、たとえば、液晶配向性を付与する共役性の直線状原子団（メソゲン）がポリマーの主鎖や側鎖に導入された主鎖型や側鎖型の各種のものなどがあげられる。主鎖型の液晶性ポリマーの具体例としては、屈曲性を付与するスペーサ部でメソゲン基を結合した構造の、例えばネマチック配向性のポリエステル系液晶性ポリマー、ディスコティックポリマーやコレステリックポリマーなどがあげられる。側鎖型の液晶性ポリマーの具体例としては、ポリシロキサン、ポリアクリレート、ポリメタクリレートまたはポリマロネートを主鎖骨格とし、側鎖として共役性の原子団からなるスペーサ部を介してネマチック配向付与性のパラ置換環状化合物単位からなるメソゲン部を有するものなどがあげられる。これら液晶性ポリマーの配向フィルムは、たとえば、ガラス板上に形成したポリイミドやポリビニルアルコール等の薄膜の表面をラビング処理したもの、酸化珪素を斜方蒸着したものなどの配向処理面上に液晶性ポリマーの溶液を展開して熱処理することにより、液晶ポリマーを配向させたもの、特に傾斜配向させたものが好ましい。

前記第1位相差膜と、偏光膜または該偏光膜の保護に積層する際は、偏光膜の吸収軸と第1位相差膜の遅相軸とを直交または平行となるように連続して貼り合わせて形成するこ

10

20

30

40

50

とが軸の貼合精度の点で好ましい。

【0041】

[第2位相差領域]

本発明の液晶表示装置の一態様では、第2位相差領域は、図2に示す様に、第1位相差領域と比較して液晶セルからより近い位置に配置される。本態様においては、面内のレターデーションが、50nm以下であり、20nm以下であることが好ましい。また、第2位相差領域の厚み方向のレターデーションは、10nm～140nmであり、30nm～130nmであるのが好ましく、60nm～110nmであるのがさらに好ましい。

なお、本態様では、第2位相差領域の遅相軸の配置については特に限定されないが、第2位相差領域のReが20nmを超える場合は、第2位相差領域は、その遅相軸を、より近い位置に配置される偏光膜の透過軸と平行にして配置されるのが好ましい。そのように配置すると、例えば、第1位相差領域の厚みを薄くできる。また、本発明では、光学軸は、第2位相差領域の面内に含まれない構成となっている。

10

【0042】

さらに詳細には、第1位相差領域のNz値を0.3以上0.4未満の場合には、第2位相差領域のRthは30nm～100nmが好ましく、一方、第1位相差領域のNz値を、0を越え0.2以下の場合には、第2位相差領域のRthは80～120nmが好ましい。第1位相差領域のNz値がその中間である0.2越え0.3未満の場合は、第2位相差領域のRthは50～100nmが好ましい。但し、前記好ましい範囲は、本態様の液晶表示装置が、液晶セルと偏光膜との間に偏光膜を保護する少なくとも一枚の保護膜を有し、且つ該保護膜の厚み方向のレターデーションが40nm～100nmである場合の好ましい範囲である。

20

【0043】

本発明の液晶表示装置の図3に示す他の態様では、第2位相差領域は、第1位相差領域と比較して液晶セルからより離れた位置に配置される。第2位相差領域は、面内のレターデーションが、50nm以下であり、20nm以下であることが好ましい。また、厚み方向のレターデーションは、20nm～120nmであり、25nm～100nmであるのが好ましく、30nm～80nmであるのがより好ましい。

なお、本態様では、第2位相差領域の遅相軸の配置については特に限定されないが、第2位相差領域は、その遅相軸を、より近い位置に配置される偏光膜の透過軸と直交にして配置されるのが好ましい。そのように配置すると、例えば、第1位相差領域の厚みを薄くできる。また、本発明では、光学軸は、第2位相差領域の面内に含まれない構成となっている。

30

【0044】

さらに詳細には、第1位相差領域のNz値を、例えば、0.3以上0.4未満の場合には、後述する第2位相差領域は30nm～40nmが好ましく、一方、第1位相差領域のNz値が、0を越え0.2以下の場合には、第2位相差領域のレターデーションは70～80nmが好ましい。第1位相差領域のNz値がその中間である0.2越え0.3未満の場合には、第2位相差領域のレターデーションは50～70nmが好ましい。但し、前記好ましい範囲は、本態様の液晶表示装置が、液晶セルと偏光膜との間に偏光膜を保護する少なくとも一枚の保護膜を有し、且つ該保護膜の厚み方向のレターデーションが40nm～50nmである場合の好ましい範囲である。

40

【0045】

前記第2位相差領域は、前記光学特性を有する限り、その材料について特に制限はない。例えば、複屈折ポリマーフィルムからなる位相差膜、および透明支持体上に低分子あるいは高分子液晶性化合物を塗布もしくは転写することによって形成された位相差層を有する位相差膜など、いずれも使用することができる。また、それぞれを積層して使用することもできる。また、第2位相差領域は、該第2位相差領域と隣接する偏光板の保護膜と兼ねる構成であってもよい。

【0046】

50

上記光学特性を有する複屈折ポリマーフィルムからなる位相差膜は、高分子フィルムを一軸および二軸延伸することでも容易に形成できる（例 特開 2 0 0 2 - 1 3 9 6 2 1 号公報、特開 2 0 0 2 - 1 4 6 0 4 5 号公報）。また、延伸することなしに流延するだけでこの光学特性を発現するセルロースアシレート類を好適に用いることができる。かかるセルロースアシレートとして、特開 2 0 0 0 - 2 7 5 4 3 4 号公報、特開 2 0 0 1 - 1 6 6 1 4 4 号公報、特開 2 0 0 2 - 1 6 1 1 4 4 号公報、特開 2 0 0 2 - 9 0 5 4 1 号公報に記載されているものをを用いることができる。高分子フィルムの材料は、一般に合成ポリマー（例、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ノルボルネン樹脂、セルロースアシレート）が用いられる。

【 0 0 4 7 】

上記光学特性を有する液晶性化合物から形成された位相差層は、キラル構造単位を含んだ棒状コレステリック液晶性組成物を、支持体上もしくは仮支持体上に塗布し、その螺旋軸を基板に略垂直に配向させた後、固定化することによって形成することができる。前記位相差層を仮支持体上に形成した場合は、支持体上に転写することで作製することができる。また、複屈折が負のディスコティック液晶性化合物を水平配向（ダイレクターは基板に垂直）させて、固定した位相差層、およびポリイミド高分子を基板上に流延固定した位相差層も、同様に用いることができ。さらに、一枚の位相差層のみならず複数の位相差層を積層して、上記光学特性を示す第 2 位相差領域を構成することもできる。また、支持体と位相差層との積層体全体で上記光学特性を満たすようにして、第 2 位相差領域を構成してもよい。

【 0 0 4 8 】

ディスコティック液晶性化合物から形成された位相差層を含む第 2 位相差領域は、ディスコティック液晶性化合物あるいは重合性開始剤や空気界面水平配向剤（例、特願 2 0 0 3 - 3 8 8 3 0 8 号明細書に記載）および前述の他の添加剤を含む塗布液を、支持体の上に形成された水平配向膜の上に塗布することで形成することができる。ディスコティック液晶層を水平に配向させるための配向膜としては有機酸や塩などの固形分含有量が 0 . 1 質量％未満のポリビニルアルコールやポリイミド、ポリアミド、アクリルなどの高分子配向膜を使用できる。配向膜を形成後にラビングは行なってもよいが、行なわなくてもよい。

その他、使用可能なディスコティック液晶性化合物の例、塗布液の調製に用いる溶媒の例、塗布方法の例、重合性開始剤および重合性モノマー等の他の材料、および位相差層の形成に用いられる支持体については、特開 2 0 0 4 - 3 7 8 3 5 号公報に記載のものを好ましく用いることができる。

【 0 0 4 9 】

[偏光膜用保護膜]

本発明の液晶表示装置に用いられる偏光板保護膜のうち、液晶層に近い側の保護膜として、セルロースアシレートフィルムが用いられる。すなわち、前記保護膜が、下記（ 1 ）（ 2 ）のいずれかの条件を満たす。

（ 1 ）下記式（ I ）および（ II ）を満たすセルロースアシレートフィルム

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

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

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

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

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

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

（式（ III ）および（ IV ）中、 $R t h_{(A)}$ は、 $R t h$ を低下させる化合物を A % 含有したセルロースアシレートフィルムの $R t h$ （nm）を表し、 $R t h_{(0)}$ は、該セルロースアシ

10

20

30

40

50

レートフィルムであって、 $Rth(\lambda)$ を低下させる化合物を含有しないセルロースアシレートフィルムの $Rth(nm)$ を表し、Aは、セルロースアシレートフィルム原料ポリマーに対する、 $Rth(\lambda)$ を低下させる化合物の重量(%)を表す。)

【0050】

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

【0051】

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

【0052】

セルロースアシレート置換度

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

【0053】

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

【0054】

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

【0055】

本発明の発明者が鋭意検討した結果、上述のセルロースの水酸基に置換するアシル置換基のうちで、実質的にアセチル基、プロピオニル基およびブタノイル基の少なくとも2種類からなる場合においては、その全置換度が2.50~3.00の場合にセルロースアシレートフィルムの光学異方性を低下できることがわかった。より好ましいアシル置換度は2.60~3.00であり、さらに好ましくは2.65~3.00である。

【0056】

10

20

30

40

50

セルロースアシレートの重合度

本発明で好ましく用いられるセルロースアシレートの重合度は、粘度平均重合度で 180 ~ 700 であり、セルロースアセテートにおいては、180 ~ 550 がより好ましく、180 ~ 400 がさらに好ましく、180 ~ 350 が特に好ましい。重合度が一定以下とすることによりセルロースアシレートのドープ溶液の粘度が高くなり、流延によりフィルム作製が困難になるのをより効果的に防止することができる。重合度を一定以上とすることにより、作製したフィルムの強度が低下してしまうのをより効果的に防止できる。平均重合度は、例えば、宇田らの極限粘度法（宇田和夫、斉藤秀夫、繊維学会誌、第 18 巻第 1 号、105 ~ 120 頁、1962 年）により測定できる。この方法は、特開平 9 - 95538 号公報の段落番号 0014 ~ 0015 に詳細に記載されている。

10

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

【0057】

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

20

30

【0058】

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

【0059】

セルロースアシレートへの添加剤

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

40

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

$$(III) (R_{th(A)} - R_{th(0)}) / A = 1.0$$

$$(IV) 0.01 \leq A \leq 3.0$$

（式 (III) および (IV) 中、 $R_{th(A)}$ は、 R_{th} を低下させる化合物を A % 含有した保

50

護膜の $R_{th}(nm)$ を表し、 $R_{th(0)}$ は、該保護膜であって、 R_{th} を低下させる化合物を含有しないフィルムの $R_{th}(nm)$ を表し、 A は、フィルム原料ポリマーの重量を 100 としたときの R_{th} を低下させる化合物の重量 (%) を表す。)

上記式 (III)、(IV) は

$$(III-I) \quad (R_{th(A)} - R_{th(0)}) / A = 2.0$$

$$(IV-I) \quad 0.1 \leq A \leq 2.0$$

であることがさらに好ましい。

【0060】

セルロースアシレートフィルムの R_{th} を低下させる化合物の構造的特徴

セルロースアシレートフィルムの R_{th} を低下させる化合物について説明する。本発明の発明者らは、鋭意検討した結果、フィルム中のセルロースアシレートが面内および膜厚方向に配向するのを抑制する化合物を用いて光学異方性を十分に低下させ、 R_e がゼロかつ R_{th} がゼロに近くなるようにした。ここで、ゼロに近くなるとは、例えば、 $0 \pm 2.5 nm$ をいう。このためには R_{th} を低下させる化合物はセルロースアシレートに十分に相溶し、化合物自身が棒状の構造や平面性の構造を持たないことが有利である。具体的には芳香族基のような平面性の官能基を複数持っている場合、それらの官能基を同一平面ではなく、非平面に持つような構造が有利である。

【0061】

$\log P$ 値

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

オクタノール - 水分配係数 ($\log P$ 値) の測定は、JIS 日本工業規格 Z 7260 - 107 (2000) に記載のフラスコ浸とう法により実施することができる。また、オクタノール - 水分配係数 ($\log P$ 値) は実測に代わって、計算化学的手法あるいは経験的方法により見積もることも可能である。計算方法としては、Crippen's fragmentation 法 (J.Chem.Inf.Comput.Sci., 27, 21(1987).)、Viswanadhan's fragmentation 法 (J.Chem.Inf.Comput.Sci., 29, 163(1989).)、Broto's fragmentation 法 (Eur.J.Med.Chem. - Chim.Theor., 19, 71(1984).) などが好ましく用いられるが、Crippen's fragmentation 法 (J.Chem.Inf.Comput.Sci., 27, 21(1987).) がより好ましい。ある化合物の $\log P$ の値が測定方法あるいは計算方法により異なる場合に、該化合物が本発明の範囲内であるかどうかは、Crippen's fragmentation 法により判断することが好ましい。

【0062】

R_{th} を低下させる化合物の物性

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

R_{th} を低下させる化合物は、好ましくは、25℃で液体であるか、融点が 25 ~ 250℃の固体であり、さらに好ましくは、25℃で液体であるか、融点が 25 ~ 200℃の固体である。また R_{th} を低下させる化合物は、セルロースアシレートフィルム作製のドープ流延、乾燥の過程で揮散しないことが好ましい。

R_{th} を低下させる化合物の添加量は、セルロースアシレートの 0.01 ~ 30 質量%

であることが好ましく、1～25質量%であることがより好ましく、5～20質量%であることが特に好ましい。

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

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

【0063】

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

【0064】

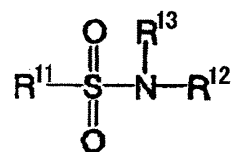
以下に本発明で好ましく用いられる、セルロースアシレートフィルムのR t hを低下させる化合物の具体例を示すが、本発明はこれら化合物に限定されない。

【0065】

R t hを低下させる化合物の第一の例は、下記一般式(13)または一般式(18)で表される化合物である。

【化3】

一般式(13)

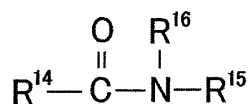


一般式(13)中、R¹¹はアルキル基またはアリール基を表し、R¹²およびR¹³は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。また、R¹¹、R¹²およびR¹³の炭素原子数の総和が10以上であることが特に好ましい。R¹¹、R¹²およびR¹³は置換基を有していてもよく、置換基としてはフッ素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、スルホン基およびスルホンアミド基、シアノ基が好ましく、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、スルホン基およびスルホンアミド基が特に好ましい。また、アルキル基は直鎖であっても、分岐であっても、環状であってもよく、炭素原子数1～25のものが好ましく、6～25のものがより好ましく、6～20のもの(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、アミル基、イソアミル基、t-アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ビシクロオクチル基、ノニル基、アダマンチル基、デシル基、t-オクチル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、ジデシル基)が特に好ましい。アリール基としては炭素原子数が6～30のものが好ましく、6～24のもの(例えば、フェニル基、ピフェニル基、テルフェニル基、ナフチル基、ピナフチル基、トリフェニルフェニル基)が特に好ましい。

【0066】

【化4】

一般式(18)



一般式(18)中、R¹⁴はアルキル基またはアリール基を表し、R¹⁵およびR¹⁶はそれ

ぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。

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

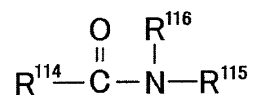
これらの基は、置換基を有していてもよく、置換基としてはフッ素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、スルホン基およびスルホンアミド基が好ましく、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、スルホン基およびスルホンアミド基が特に好ましい。

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

【化5】

10

一般式(19)



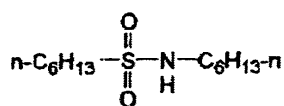
一般式(19)中、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} はそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基を表す。アルキル基は、環状アルキル基および直鎖のアルキル基のいずれも好ましい、アリール基はフェニル基が好ましい。

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

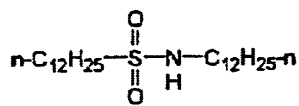
20

【0067】

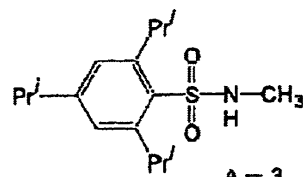
【化 6】



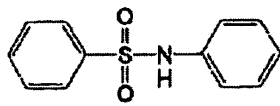
A-1



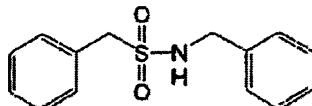
A-2



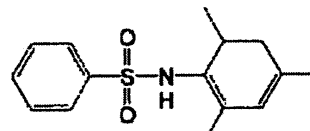
A-3



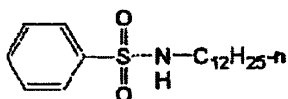
A-4



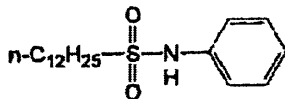
A-5



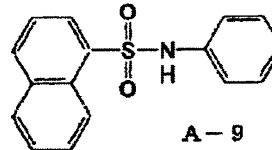
A-6



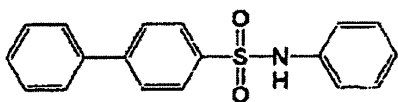
A-7



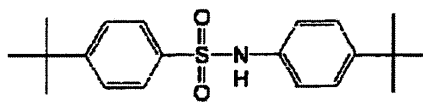
A-8



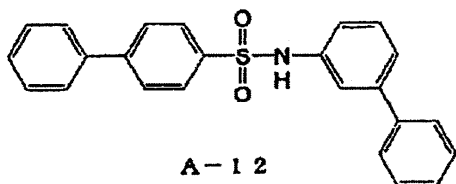
A-9



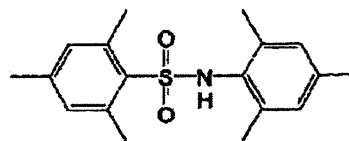
A-10



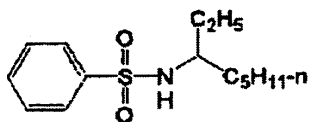
A-11



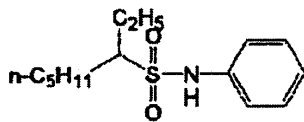
A-12



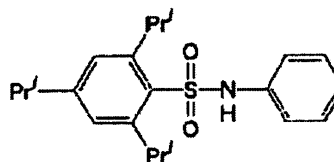
A-13



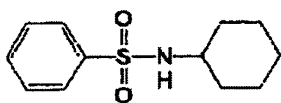
A-14



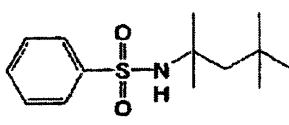
A-15



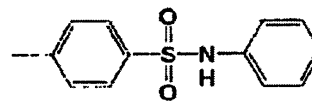
A-16



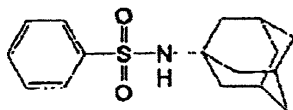
A-17



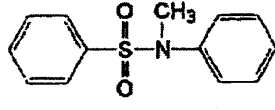
A-18



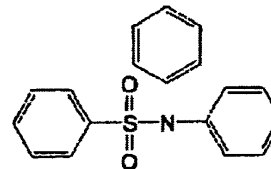
A-19



A-20



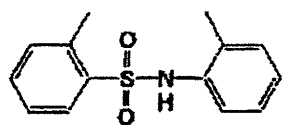
A-21



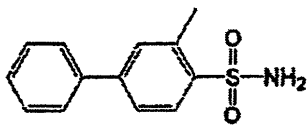
A-22

【 0 0 6 8 】

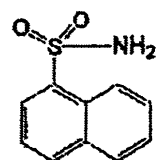
【化 7】



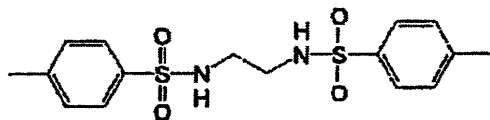
A-23



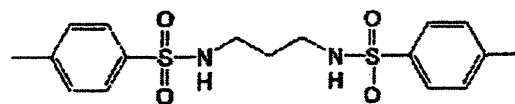
A-24



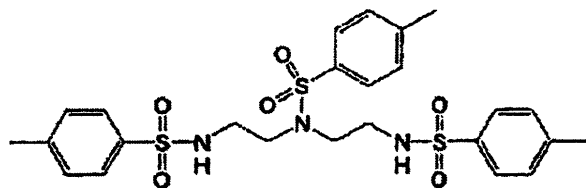
A-25



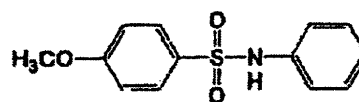
A-26



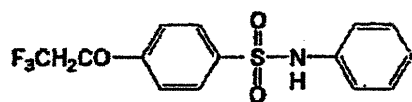
A-27



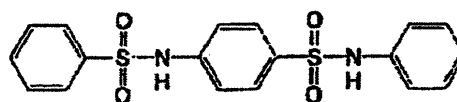
A-28



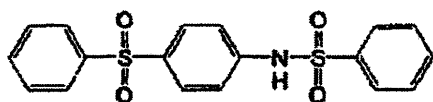
A-29



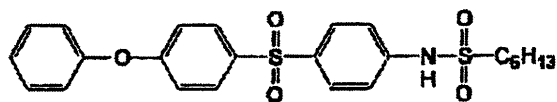
A-30



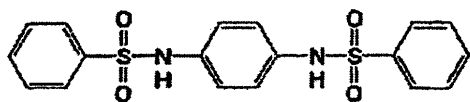
A-31



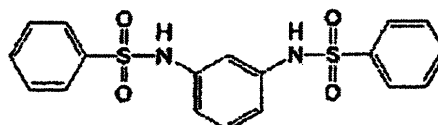
A-32



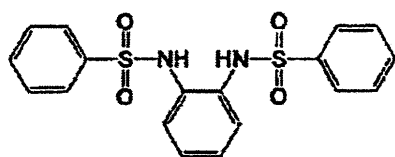
A-33



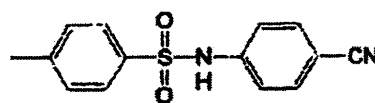
A-34



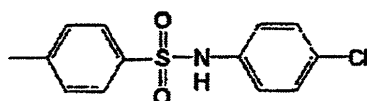
A-35



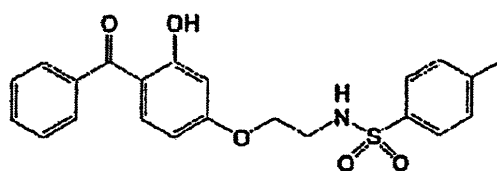
A-36



A-37



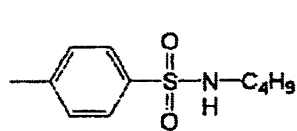
A-38



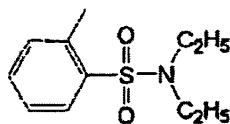
A-39

【 0 0 6 9 】

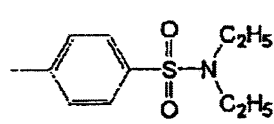
【化 8】



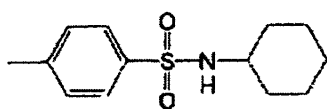
A-40



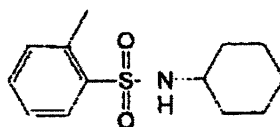
A-41



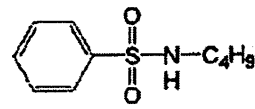
A-42



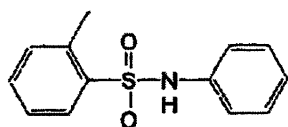
A-43



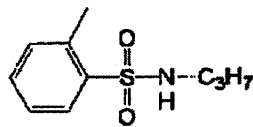
A-44



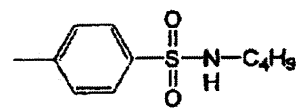
A-45



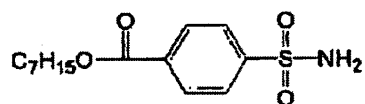
A-46



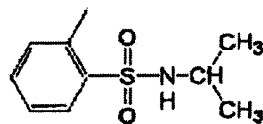
A-47



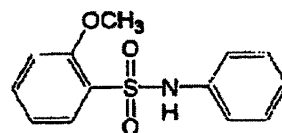
A-48



A-49



A-50



A-51

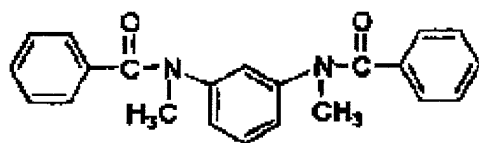
【0070】

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

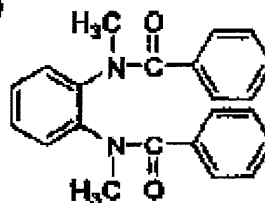
【0071】

【化9】

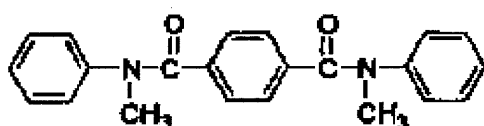
FA-9



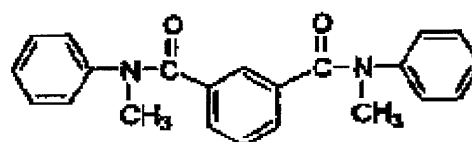
FA-10



FA-11

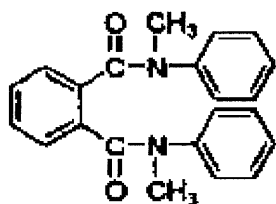


FA-12

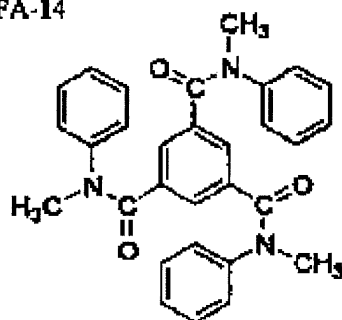


10

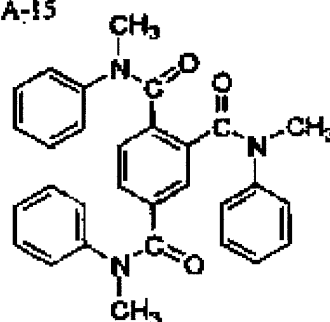
FA-13



FA-14

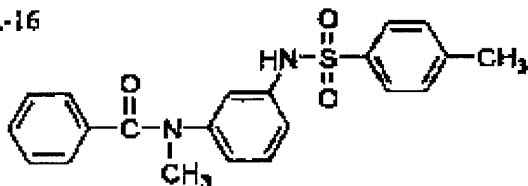


FA-15

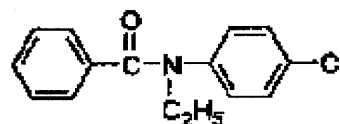


20

FA-16

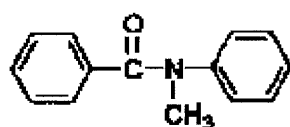


FA-17

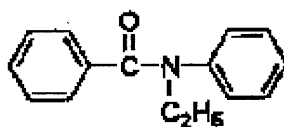


30

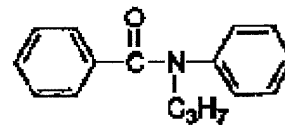
FA-1



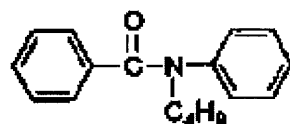
FA-2



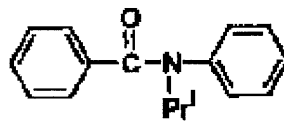
FA-3



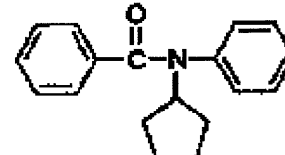
FA-4



FA-5

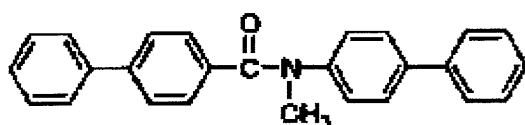


FA-6

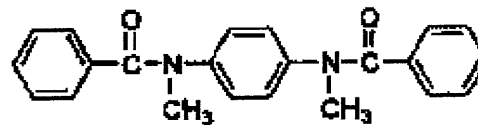


40

FA-7



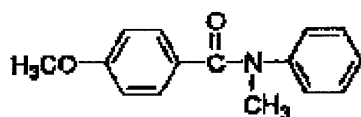
FA-8



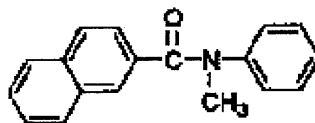
【0072】

【化 10】

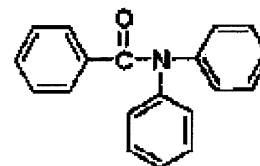
FA-18



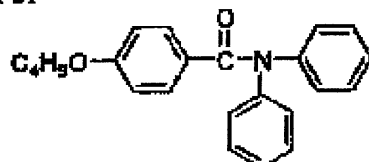
FA-19



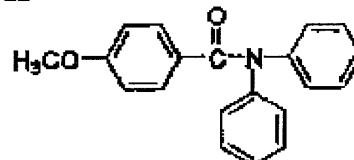
FA-20



FA-21

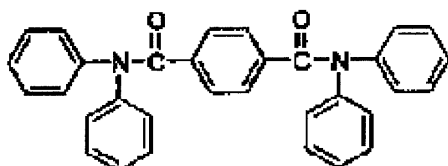


FA-22

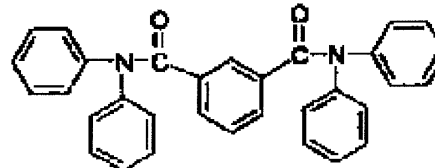


10

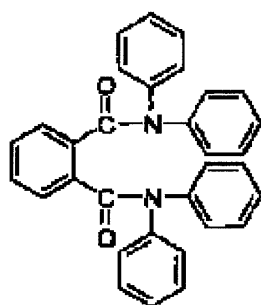
FA-23



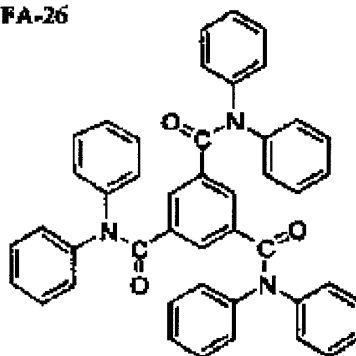
FA-24



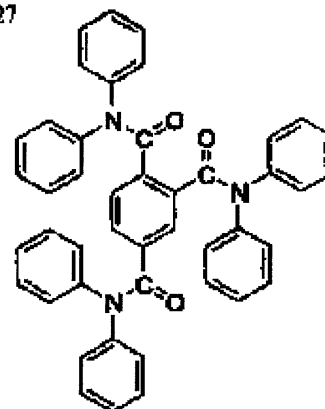
FA-25



FA-26



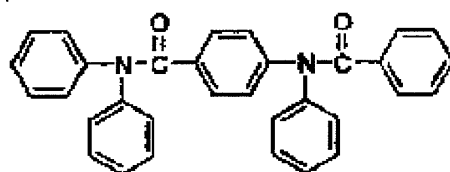
FA-27



20

FA-28

FA-28

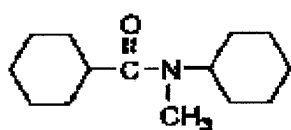


30

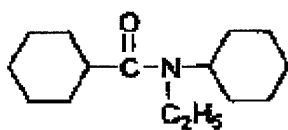
【 0 0 7 3 】

【化 1 1】

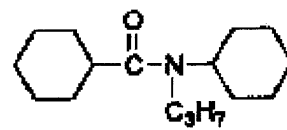
FB-1



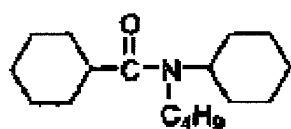
FB-2



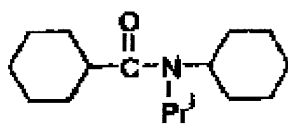
FB-3



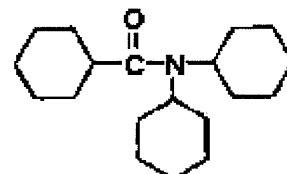
FB-4



FB-5

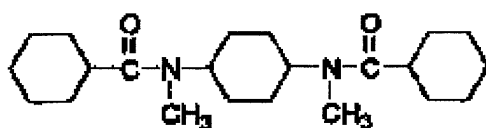


FB-6

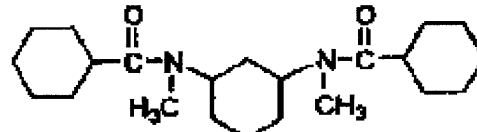


10

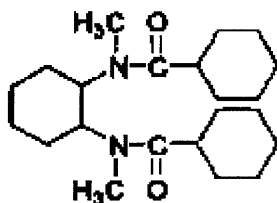
FB-7



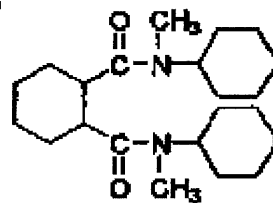
FB-8



FB-9

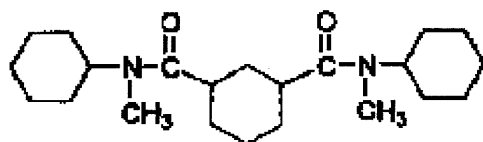


FB-10

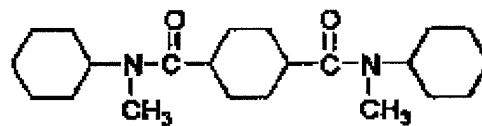


20

FB-11

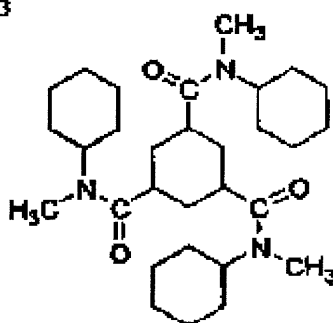


FB-12

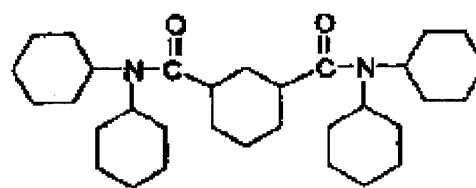


30

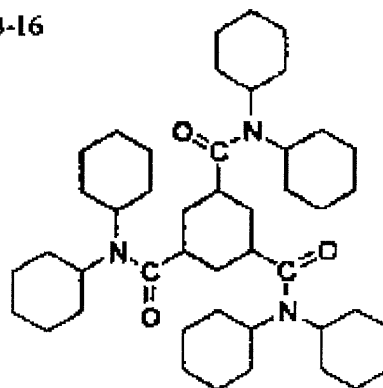
FB-13



FB-14

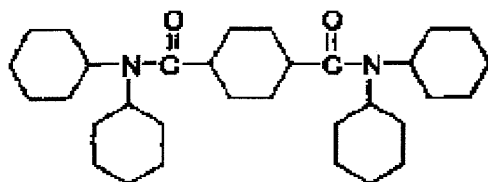


FB-16



40

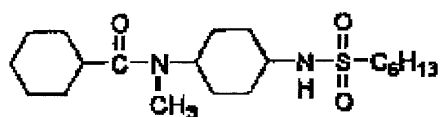
FB-15



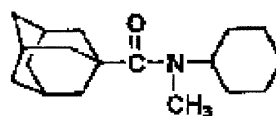
【 0 0 7 4 】

【化 1 2】

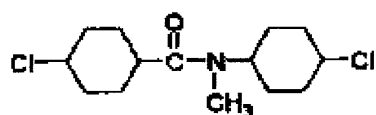
FB-17



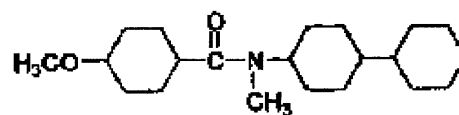
FB-18



FB-19

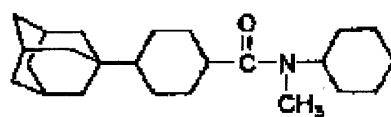


FB-20

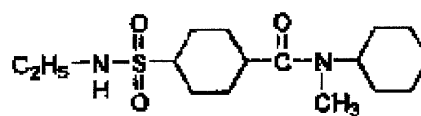


10

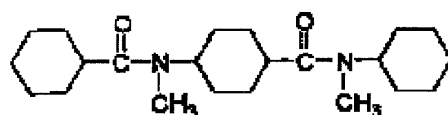
FB-21



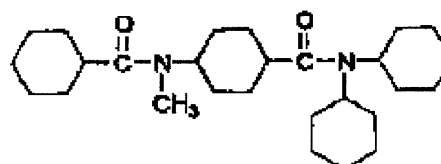
FB-22



FB-23



FB-24

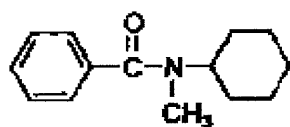


20

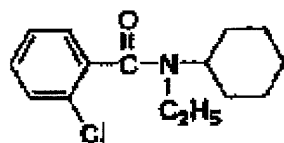
【 0 0 7 5】

【化 1 3】

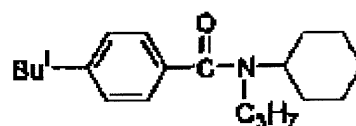
FC-1



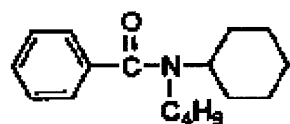
FC-2



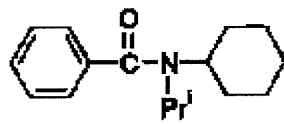
FC-3



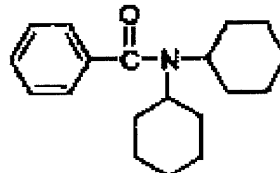
FC-4



FC-5

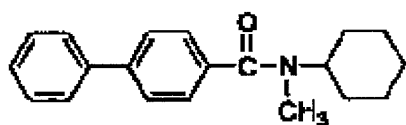


FA-6

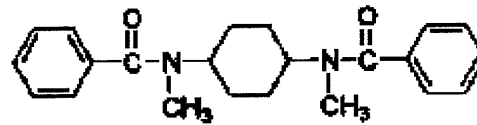


10

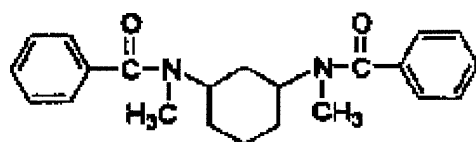
FC-7



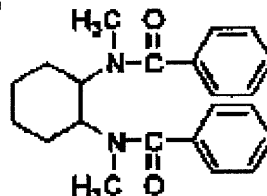
FC-8



FC-9

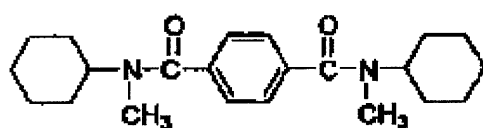


FC-10

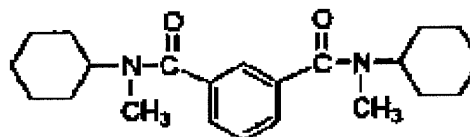


20

FC-11

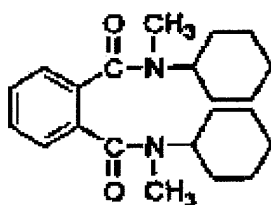


FC-12

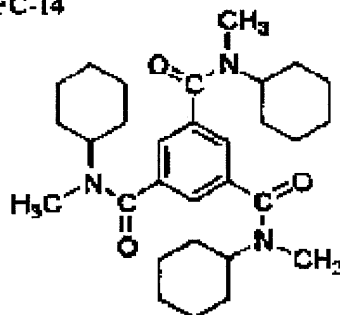


30

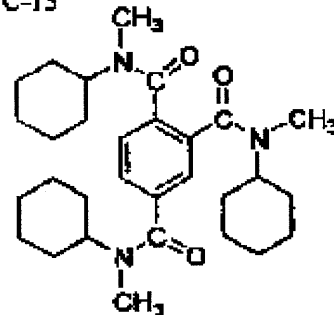
FC-13



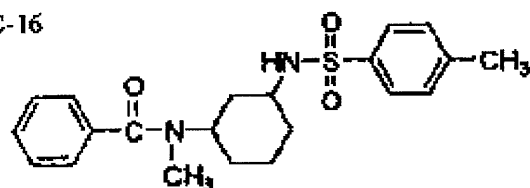
FC-14



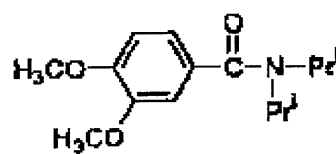
FC-15



FC-16



FC-17

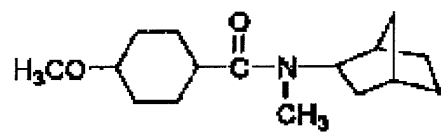


40

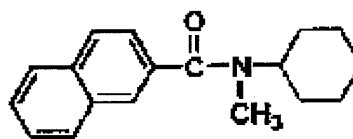
【 0 0 7 6 】

【化 1 4】

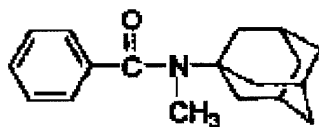
FC-18



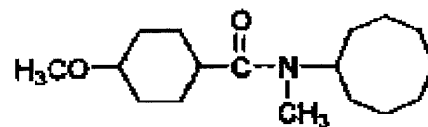
FC-19



FC-20

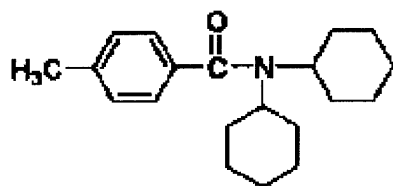


FC-21

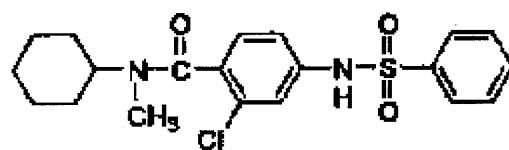


10

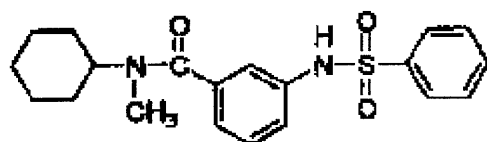
FC-22



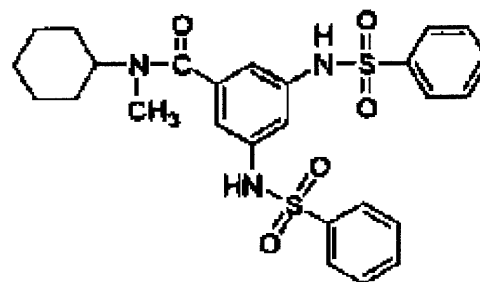
FC-23



FC-24



FC-25



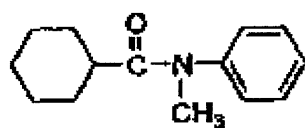
20

【 0 0 7 7 】

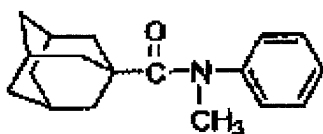
30

【化 15】

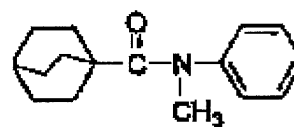
FD-1



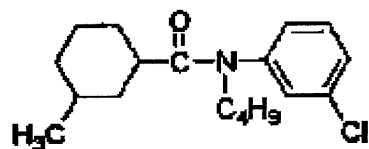
FD-2



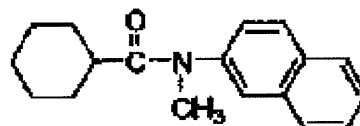
FD-3



FD-4

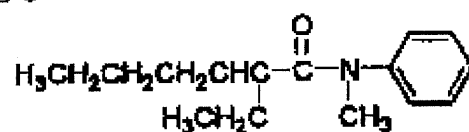


FD-5

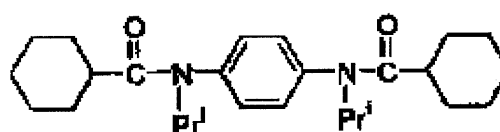


10

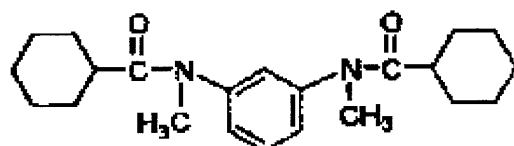
FD-6



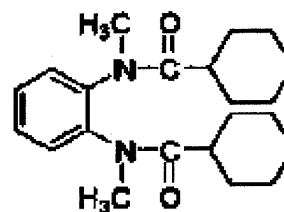
FD-7



FD-8

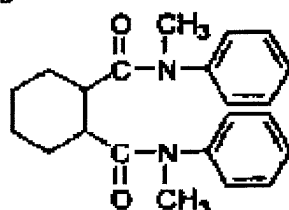


FD-9

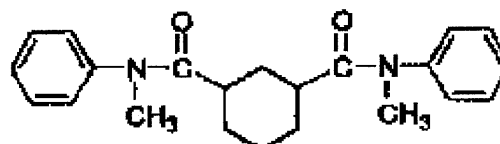


20

FD-10

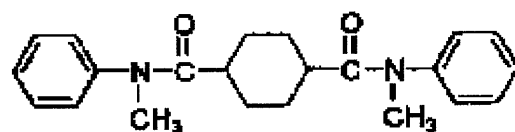


FD-11

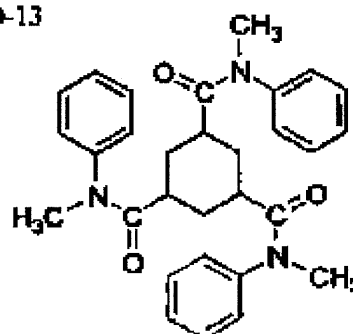


30

FD-12



FD-13

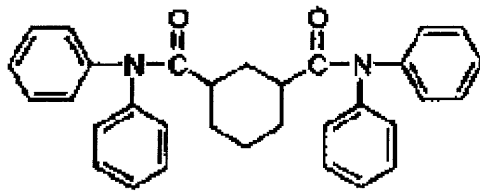


40

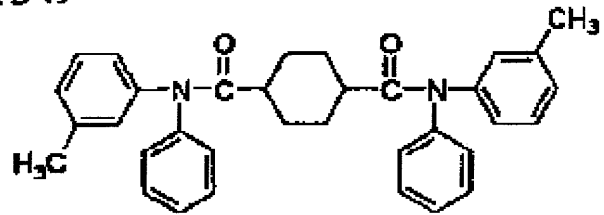
【 0 0 7 8 】

【化 16】

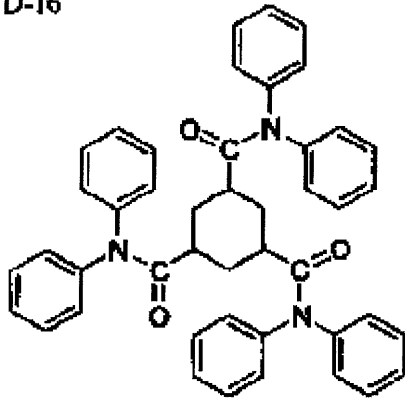
FD-14



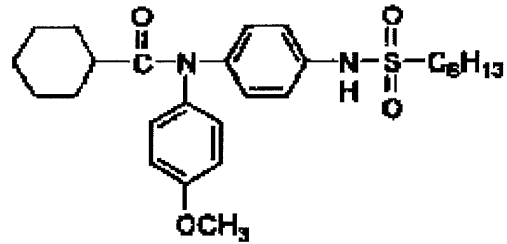
FD-15



FD-16



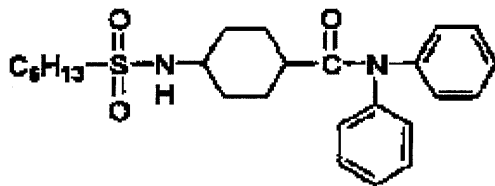
FD-17



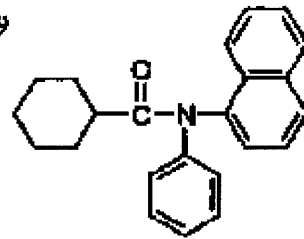
10

20

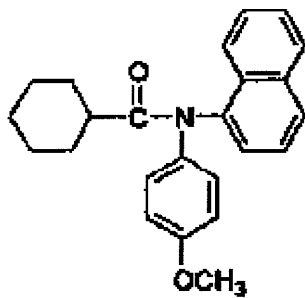
FD-18



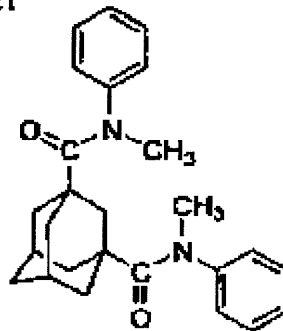
FD-19



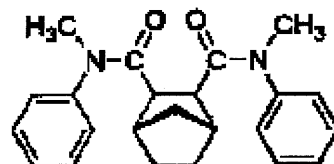
FD-20



FD-21



FD-22



30

【0079】

波長分散調整剤

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

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

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

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

上記式 (V)、(VI) は

40

50

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

$$(VI-I) 0.05 \quad B = 25$$

であることがより好ましく、

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

$$(VI-II) 0.1 \quad B = 20$$

であることがさらに好ましい。

上記要件は、200～400nmの紫外領域に吸収を持ち、フィルムの $|R_{e(400)} - R_{e(700)}|$ および $|R_{th(400)} - R_{th(700)}|$ を低下させる化合物を少なくとも1種、セルロースアシレート固形分に対して0.01～30重量%含ませることによって達成できる。含量は、セルロースアシレートの0.1～20重量%であることがより好ましく、0.2～10重量%であることが特に好ましい。

10

【0080】

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

【0081】

20

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

【0082】

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

30

【0083】

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

40

【0084】

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

【0085】

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

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

【0086】

50

本発明に好ましく用いられる波長分散調整剤の具体例としては、例えばベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノ基を含む化合物、オキシベンゾフェノン系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられるが、本発明はこれら化合物だけに限定されるものではない。

【0087】

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

【0088】

一般式(101)

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

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

【0089】

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

Q^{11} で表される含窒素芳香族ヘテロ環はさらに置換基を有してもよく、置換基としては後述の置換基Tが適用できる。また、置換基が複数ある場合にはそれぞれが縮環してさらに環を形成してもよい。

【0090】

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

芳香族炭化水素環は、好ましくは炭素数6～30の単環または2環の芳香族炭化水素環であり、より好ましくは炭素数6～20の単環または2環の芳香族炭化水素環であり、さらに好ましくは炭素数6～12の単環または2環の芳香族炭化水素環である。 Q^{12} で表される芳香族環は、具体的には、好ましくはナフタレン環、ベンゼン環であり、より好ましくはベンゼン環である。

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

Q^{12} は置換基を有してもよく、置換基としては、後述の置換基Tが好ましい。

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

10

20

30

40

50

ニル基（好ましくは炭素数 2 ～ 20、より好ましくは炭素数 2 ～ 12、特に好ましくは炭素数 2 ～ 8 であり、例えばビニル基、アリル基、2 - ブテニル基、3 - ペンテニル基などが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2 ～ 20、より好ましくは炭素数 2 ～ 12、特に好ましくは炭素数 2 ～ 8 であり、例えばプロパルギル基、3 - ペンチニル基などが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ～ 30、より好ましくは炭素数 6 ～ 20、特に好ましくは炭素数 6 ～ 12 であり、例えばフェニル基、p - メチルフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。）、置換または未置換のアミノ基（好ましくは炭素数 0 ～ 20、より好ましくは炭素数 0 ～ 10、特に好ましくは炭素数 0 ～ 6 であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基などが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 12、特に好ましくは炭素数 1 ～ 8 であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。）、アリーロキシ基（好ましくは炭素数 6 ～ 20、より好ましくは炭素数 6 ～ 16、特に好ましくは炭素数 6 ～ 12 であり、例えばフェニロキシ基、2 - ナフチロキシ基などが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基などが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ～ 20、より好ましくは炭素数 2 ～ 16、特に好ましくは炭素数 2 ～ 12 であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる。）、アリーロキシカルボニル基（好ましくは炭素数 7 ～ 20、より好ましくは炭素数 7 ～ 16、特に好ましくは炭素数 7 ～ 10 であり、例えばフェニロキシカルボニル基などが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数 2 ～ 20、より好ましくは炭素数 2 ～ 16、特に好ましくは炭素数 2 ～ 10 であり、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ～ 20、より好ましくは炭素数 2 ～ 16、特に好ましくは炭素数 2 ～ 10 であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ～ 20、より好ましくは炭素数 2 ～ 16、特に好ましくは炭素数 2 ～ 12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。）、アリーロキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 7 ～ 20、より好ましくは炭素数 7 ～ 16、特に好ましくは炭素数 7 ～ 12 であり、例えばフェニロキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数 0 ～ 20、より好ましくは炭素数 0 ～ 16、特に好ましくは炭素数 0 ～ 12 であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数 6 ～ 20、より好ましくは炭素数 6 ～ 16、特に好ましくは炭素数 6 ～ 12 であり、例えばフェニルチオ基などが挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばメシル基、トシル基などが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基などが挙げられる。）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、

10

20

30

40

50

ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは 1 ~ 12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基などが挙げられる。）、シリル基（好ましくは、炭素数 3 ~ 40、より好ましくは炭素数 3 ~ 30、特に好ましくは、炭素数 3 ~ 24 であり、例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる）などが挙げられる。これらの置換基はさらに置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

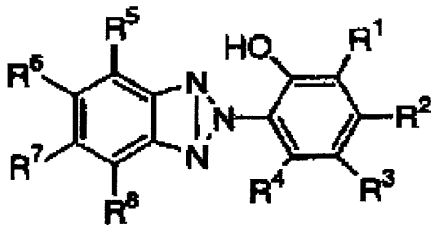
10

【0091】

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

一般式 (101-A)

【化17】



20

【0092】

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

【0093】

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

30

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

【0094】

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

40

【0095】

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

50

である。

【 0 0 9 6 】

R^6 および R^7 は、それぞれ、好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子であり、特に好ましくは水素原子、塩素原子である。

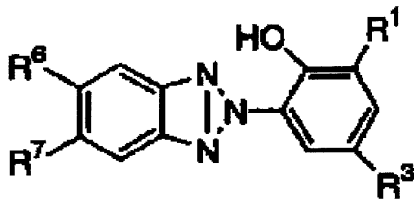
【 0 0 9 7 】

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

10

一般式 (1 0 1 - B)

【 化 1 8 】



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

20

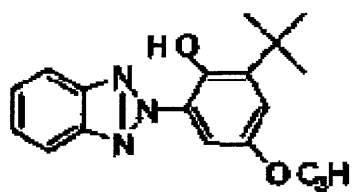
【 0 0 9 8 】

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

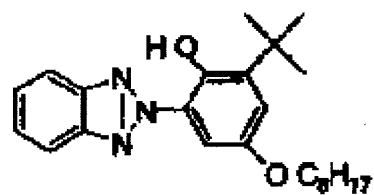
【 0 0 9 9 】

【化 19】

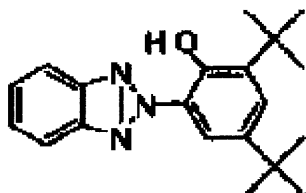
UV-1



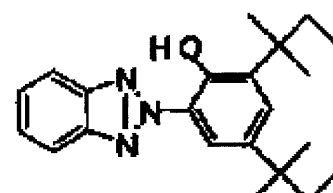
UV-6



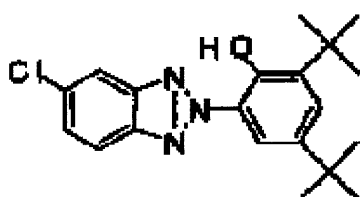
UV-2



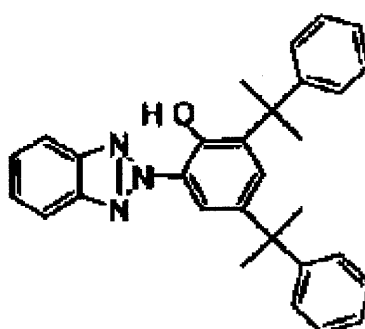
UV-7



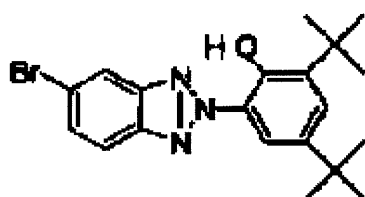
UV-3



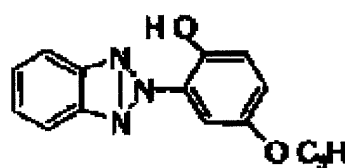
UV-8



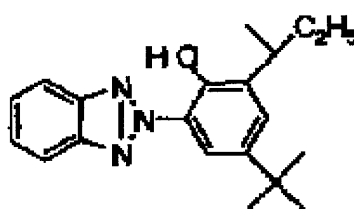
UV-4



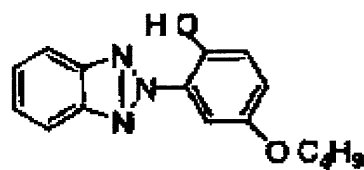
UV-9



UV-5



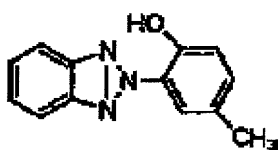
UV-10



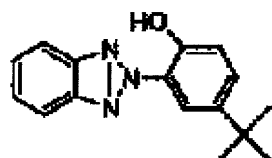
【 0 1 0 0 】

【化 2 0】

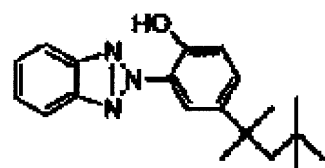
UV-11



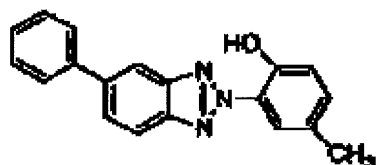
UV-12



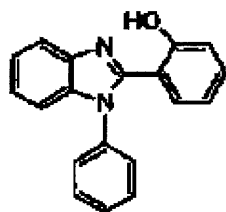
UV-13



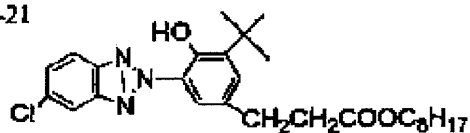
UV-14



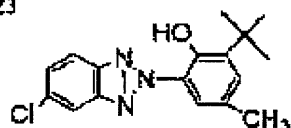
UV-15



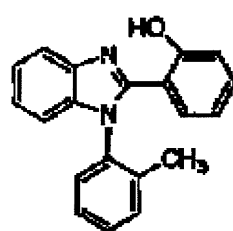
UV-21



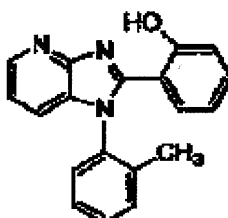
UV-23



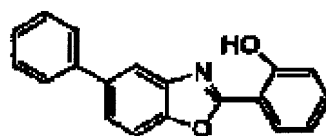
UV-16



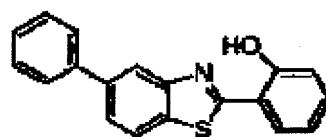
UV-17



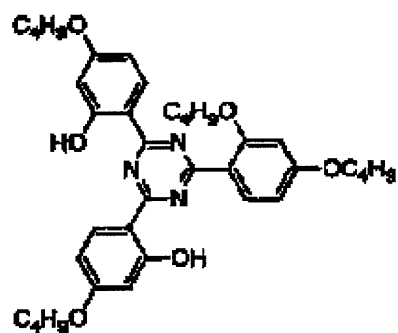
UV-18



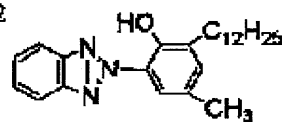
UV-19



UV-20



UV-22



【 0 1 0 1】

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

10

20

30

40

50

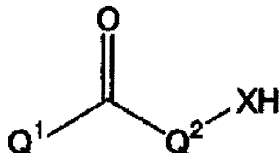
ことが確認された。

【 0 1 0 2 】

また本発明に用いられる波長分散調整剤のひとつであるベンゾフェノン系化合物としては一般式 (1 0 2) で示されるものが好ましく用いられる。

一般式 (1 0 2)

【 化 2 1 】



10

(一般式 (1 0 2) 中、 Q^1 および Q^2 は、それぞれ、芳香族環を表す。XはNR (Rは水素原子または置換基を表す。)、酸素原子または硫黄原子を表す。)

【 0 1 0 3 】

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

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

20

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

30

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

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

【 0 1 0 4 】

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

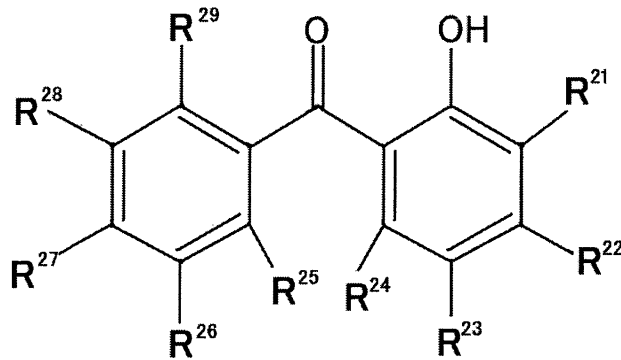
40

【 0 1 0 5 】

一般式 (1 0 2) は、好ましくは下記一般式 (1 0 2 - A) で表される化合物である。

一般式 (1 0 2 - A)

【化 2 2】



10

【0106】

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

【0107】

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

【0108】

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

20

【0109】

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

30

【0110】

R^{27} として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、より好ましくは水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数0～20のアミノ基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12アリールオキシ基、ヒドロキシ基であり、さらに好ましくは水素原子、炭素数1～20のアルキル基(好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～8、さらに好ましくはメチル基)であり、特に好ましくはメチル基、水素原子である。

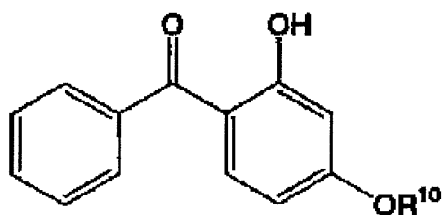
40

【0111】

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

一般式(102-B)

【化 2 3】



【 0 1 1 2 】

(一般式(102-B)中、 R^{10} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基を表す。) 10

【 0 1 1 3 】

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

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

【 0 1 1 4 】

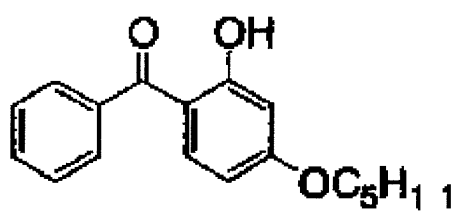
一般式(102)で表される化合物は特開平11-12219号公報記載の公知の方法により合成できる。

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

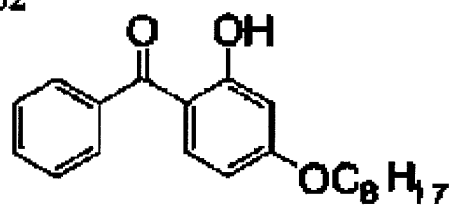
【 0 1 1 5 】

【化 2 4】

UV-101

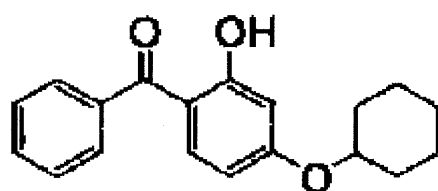


UV-102



10

UV-103

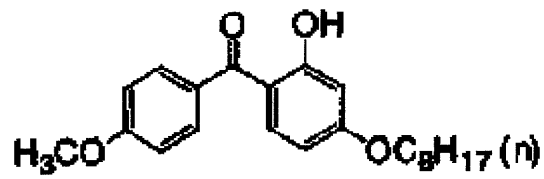


20

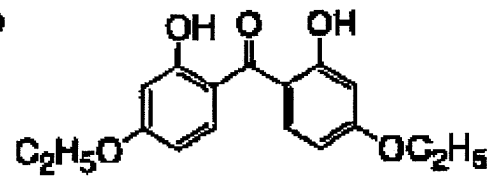
【 0 1 1 6 】

【化 2 5】

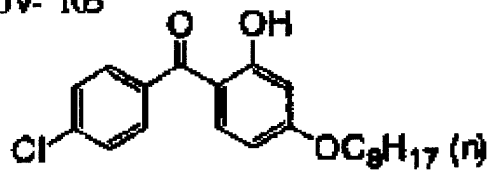
UV-104



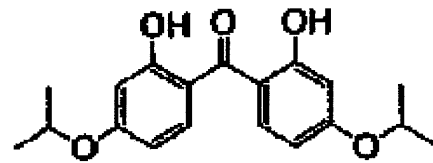
UV-109



UV- 105

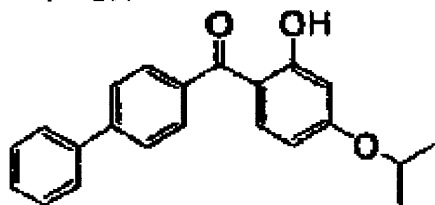


UV-110

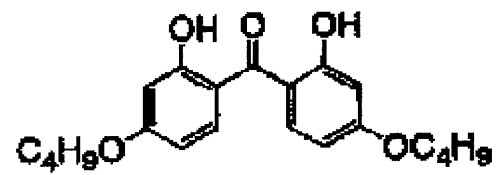


10

UV-106

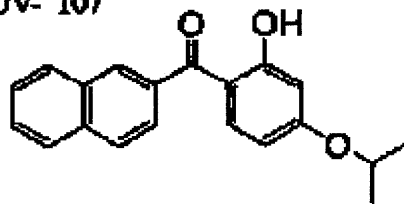


UV-111

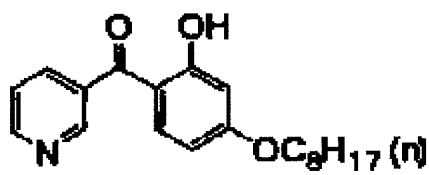


20

UV- 107



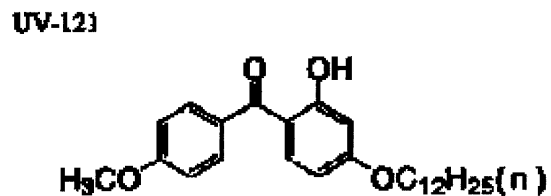
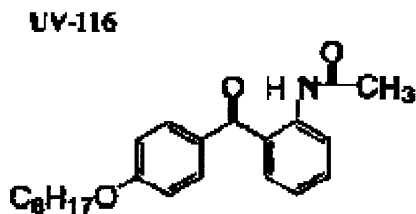
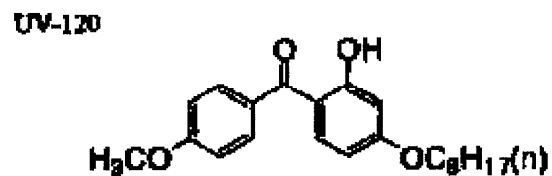
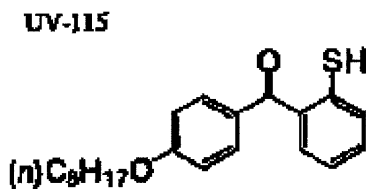
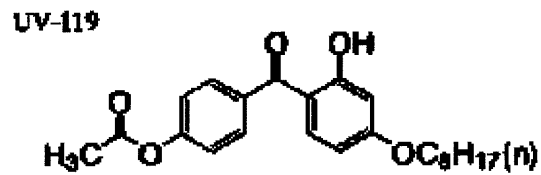
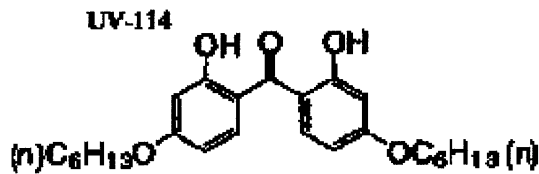
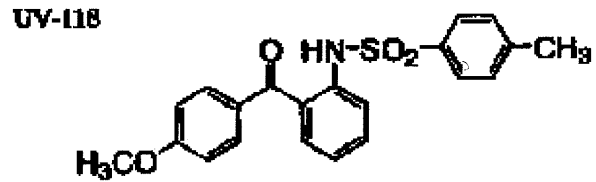
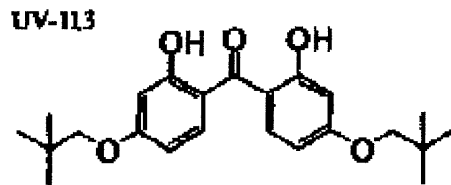
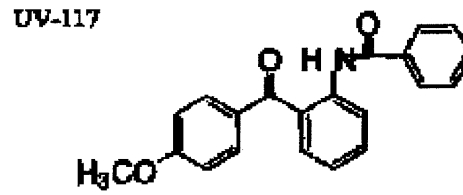
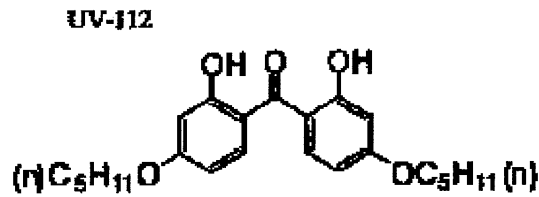
UV-108



30

【 0 1 1 7 】

【化 2 6】



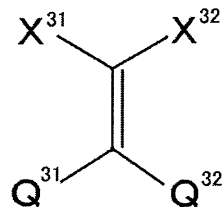
【 0 1 1 8】

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

一般式(103)

【 0 1 1 9】

【化 2 7】



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

Q^{31} および Q^{32} で表される芳香族環は芳香族炭化水素環でも芳香族ヘテロ環でもよい。また、これらは単環であってもよいし、さらに他の環と縮合環を形成してもよい。

【 0 1 2 0】

10

20

30

40

50

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

【0121】

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

【0122】

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

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

【0123】

X^1 および X^2 は水素原子または置換基を表し、少なくともどちらか 1 つはシアノ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族ヘテロ環を表す。 X^1 および X^2 で表される置換基は前述の置換基 T を適用することができる。また、 X^1 および X^2 はで表される置換基はさらに他の置換基によって置換されてもよく、 X^1 および X^2 はそれぞれが縮環して環構造を形成してもよい。

【0124】

X^1 および X^2 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは、シアノ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族ヘテロ環であり、さらに好ましくはシアノ基、カルボニル基であり、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基（ $-C(=O)OR$ （ R は：炭素数 1 ~ 20 アルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基およびこれらを組み合わせたもの）である。

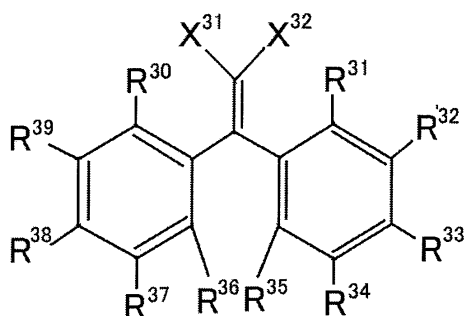
【0125】

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

一般式（103-A）

【0126】

【化28】



（一般式（103-A）中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} および R^{30} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 X^{31} および X^{32} は一般式（10

3)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。)

【0127】

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

【0128】

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

10

【0129】

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

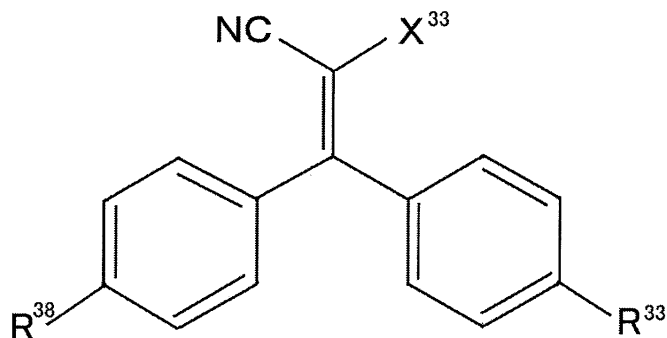
20

【0130】

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

一般式(103-B)

【化29】



30

【0131】

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

【0132】

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

40

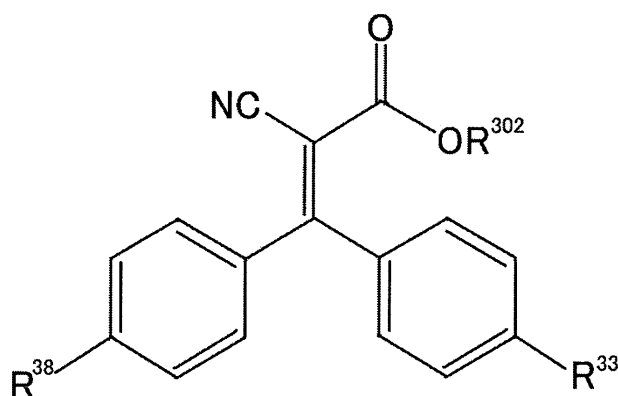
【0133】

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

50

一般式 (1 0 3 - C)

【化 3 0】



10

【 0 1 3 4】

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

【 0 1 3 5】

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

20

【 0 1 3 6】

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

【 0 1 3 7】

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

30

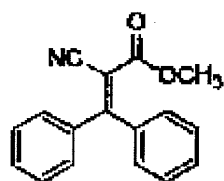
【 0 1 3 8】

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

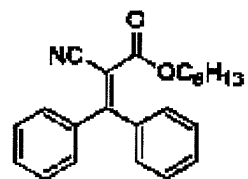
【 0 1 3 9】

【化 3 1】

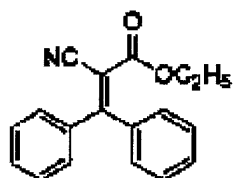
UV-201



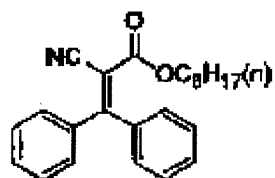
UV-206



UV-202

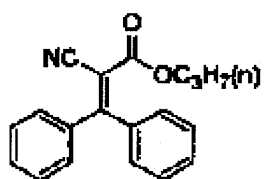


UV-207

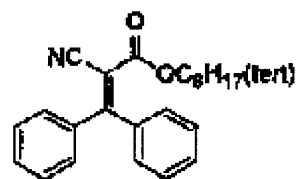


10

UV-203

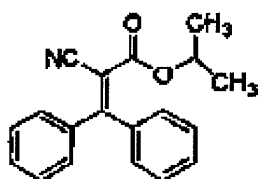


UV-208

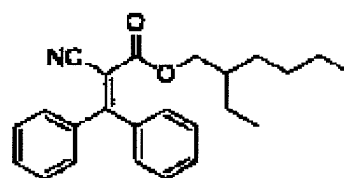


20

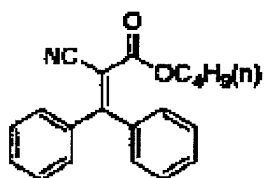
UV-204



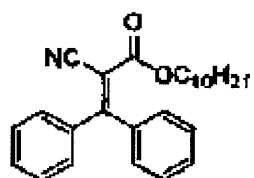
UV-209



UV-205



UV-210

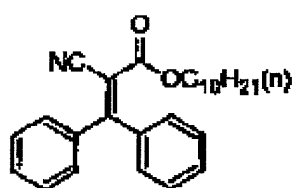


30

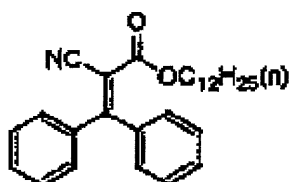
【 0 1 4 0 】

【化 3 2】

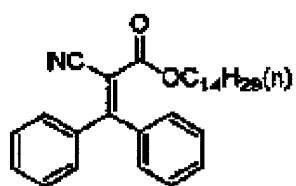
UV-211



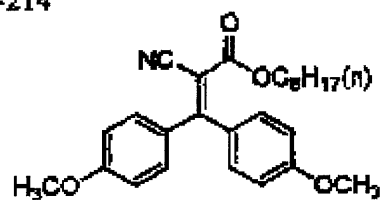
UV-212



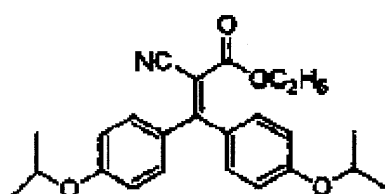
UV-213



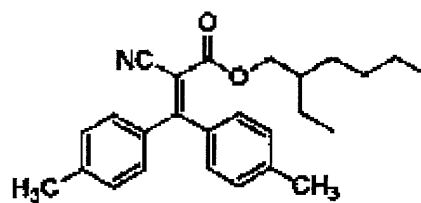
UV-214



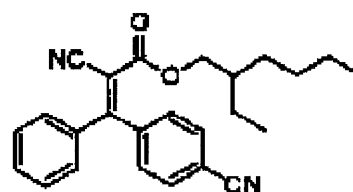
UV-215



UV-216

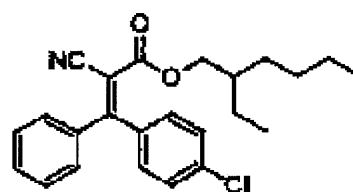


UV-217



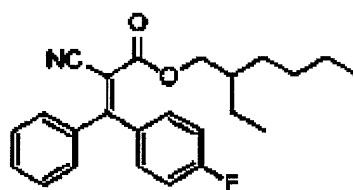
10

UV-218

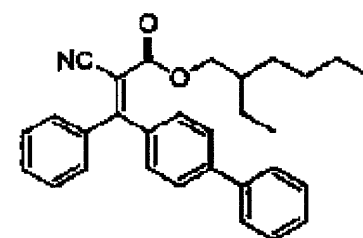


20

UV-219



UV-220

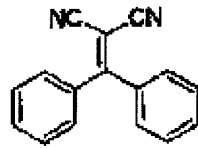


30

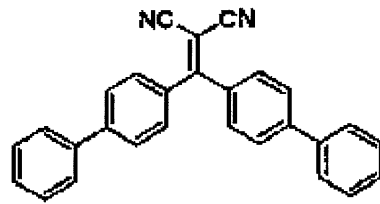
【 0 1 4 1 】

【化 3 3】

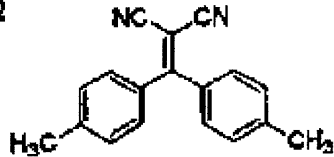
UV-221



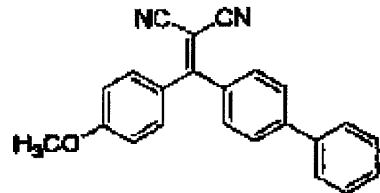
UV-226



UV-222

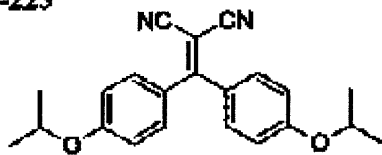


UV-227

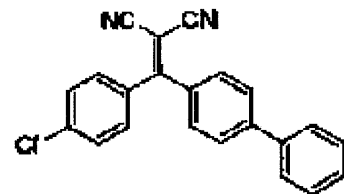


10

UV-223

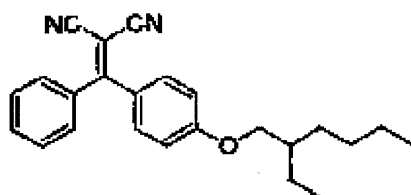


UV-228

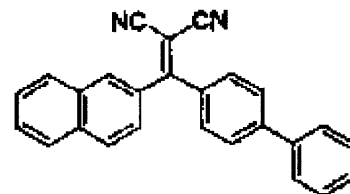


20

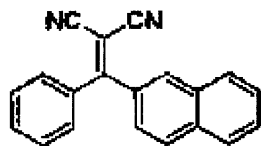
UV-224



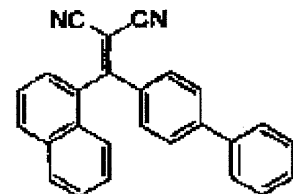
UV-229



UV-225

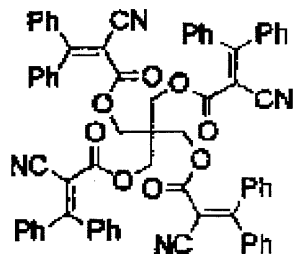


UV-230



30

UV-231



40

【 0 1 4 2 】

マツト剤微粒子

本発明で用いるセルロースアシレートフィルムには、マツト剤として微粒子を加えることが好ましい。本発明に使用される微粒子としては、二酸化珪素（シリカ）、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成珪酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムおよびリン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子はケイ素

50

を含むものが濁度が低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。二酸化珪素の微粒子は、1次平均粒子サイズが20nm以下であり、かつ見かけ比重が70g/リットル以上であるものが好ましい。1次粒子の平均径が5~16nmと小さいものがフィルムのヘイズを下げることができより好ましい。見かけ比重は90~200g/リットル以上が好ましく、100~200g/リットル以上がさらに好ましい。見かけ比重が大きい程、高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

【0143】

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

【0144】

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。

【0145】

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

【0146】

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

【0147】

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

【0148】

可塑剤、劣化防止剤、剥離剤

10

20

30

40

50

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

10

【0149】

化合物添加の比率

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

20

【0150】

セルロースアシレート溶液の有機溶媒

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

30

40

【0151】

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

【0152】

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

50

特開平 8 - 1 5 2 5 1 4 号、特開平 1 0 - 3 3 0 5 3 8 号、特開平 9 - 9 5 5 3 8 号、特開平 9 - 9 5 5 5 7 号、特開平 1 0 - 2 3 5 6 6 4 号、特開平 1 2 - 6 3 5 3 4 号、特開平 1 1 - 2 1 3 7 9 号、特開平 1 0 - 1 8 2 8 5 3 号、特開平 1 0 - 2 7 8 0 5 6 号、特開平 1 0 - 2 7 9 7 0 2 号、特開平 1 0 - 3 2 3 8 5 3 号、特開平 1 0 - 2 3 7 1 8 6 号、特開平 1 1 - 6 0 8 0 7 号、特開平 1 1 - 1 5 2 3 4 2 号、特開平 1 1 - 2 9 2 9 8 8 号、特開平 1 1 - 6 0 7 5 2 号、特開平 1 1 - 6 0 7 5 2 号各公報などに記載されている。これらの特許によると本発明のセルロースアシレートに好ましい溶媒だけでなく、その溶液物性や共存させる共存物質についても記載があり、本発明においても好ましい態様である。

【 0 1 5 3 】

10

セルロースアシレートフィルムの製造工程 溶解工程

本発明のセルロースアシレート溶液（ドープ）の調製は、その溶解方法は特に限定されず、室温でもよくさらには冷却溶解法あるいは高温溶解方法、さらにはこれらの組み合わせで実施される。本発明におけるセルロースアシレート溶液の調製、さらには溶解工程に伴う溶液濃縮、ろ過の各工程に関しては、発明協会公開技報（公技番号 2 0 0 1 - 1 7 4 5、2 0 0 1 年 3 月 1 5 日発行、発明協会）にて 2 2 頁～ 2 5 頁に詳細に記載されている製造工程が好ましく用いられる。

【 0 1 5 4 】

ドープ溶液の透明度

20

本発明で用いるセルロースアシレート溶液のドープ透明度としては 8 5 % 以上であることが好ましく、より好ましくは 8 8 % 以上であり、さらに好ましくは 9 0 % 以上である。本発明においてはセルロースアシレートドープ溶液に各種の添加剤が十分に溶解していることを確認した。具体的なドープ透明度の算出方法としては、ドープ溶液を 1 c m 角のガラスセルに注入し、分光光度計（U V - 3 1 5 0、島津製作所）で 5 5 0 n m の吸光度を測定した。溶媒のみをあらかじめブランクとして測定しておき、ブランクの吸光度との比からセルロースアシレート溶液の透明度を算出した。

【 0 1 5 5 】

流延、乾燥、巻き取り工程

次に、本発明のセルロースアシレート溶液を用いたセルロースアシレートフィルムの製造方法について述べる。本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムを製造する方法および設備は、従来セルローストリアセートフィルム製造に供する溶液流延製膜方法および溶液流延製膜装置が用いることができる。例えば、溶解機（釜）から調製されたドープ（セルロースアシレート溶液）を貯蔵釜で一旦貯蔵し、ドープに含まれている泡を脱泡して最終調製をする。ドープをドープ排出口から、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギヤポンプを通して加圧型ダイに送り、ドープを加圧型ダイの口金（スリット）からエンドレスに走行している流延部の金属支持体の上に均一に流延され、金属支持体がほぼ一周した剥離点で、生乾きのドープ膜（ウェブとも呼ぶ）を金属支持体から剥離する。得られるウェブの両端をクリップで挟み、幅保持しながらテンターで搬送して乾燥し、続いて得られたフィルムを乾燥装置のロール群で機械的に搬送し乾燥を終了して巻き取り機でロール状に所定の長さに巻き取る。テンターとロール群の乾燥装置との組み合わせはその目的により変わる。さらに、本発明で用いるセルロースアシレートフィルムは、偏光膜への表面加工のために、塗布装置が付加されることが多い。これらについては、発明協会公開技報（公技番号 2 0 0 1 - 1 7 4 5、2 0 0 1 年 3 月 1 5 日発行、発明協会）にて 2 5 頁～ 3 0 頁に詳細に記載されており、流延（共流延を含む）、金属支持体、乾燥、剥離などに分類され、本発明において好ましく用いることができる。

30

40

また、セルロースアシレートフィルムの厚さは 1 0 ～ 1 2 0 μ m が好ましく、2 0 ～ 1 0 0 μ m がより好ましく、3 0 ～ 9 0 μ m がさらに好ましい。

【 0 1 5 6 】

50

高湿度処理後のセルロースアシレートフィルムの光学性能変化

セルロースアシレートフィルム物性評価

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの環境変化による光学性能の変化については、60、90%RHに240時間処理したセルロースアシレートフィルムのReおよびRthの変化量が15nm以下であることが好ましい。より好ましくは12nm以下であり、10nm以下であることがさらに好ましい。

高温処理後のフィルムの光学性能変化

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

10

フィルム加熱処理後の化合物揮散量

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

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

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

20

【0157】

セルロースアシレートフィルムのガラス転移温度(Tg)

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

【0158】

30

セルロースアシレートフィルムのヘイズ

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

【0159】

セルロースアシレートフィルムのRe、Rthの湿度依存性

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

40

【0160】

セルロースアシレートフィルムの平衡含水率

本発明で用いるセルロースアシレートフィルムは、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーとの接着性を損なわないために、膜厚のいかに関わらず、25、80%RHにおける平衡含水率が、0～4%であることが好ましく、0.1～3.5%であることが

50

より好ましく、1～3%であることが特に好ましい。4%以下の平衡含水率とすることにより、レターデーションの湿度変化による依存性をより小さくでき好ましい。

本発明の含水率は、セルロースアシレートフィルム試料7mm×35mmを水分測定器、試料乾燥装置(CA-03、VA-05、共に三菱化学(株))にてカールフィッシャー法で測定し、水分量(g)を試料重量(g)で除して算出することができる。

【0161】

セルロースアシレートフィルムの透湿度

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの透湿度は、JIS規格JIS Z 0208をもとに、温度60、湿度95%RHの条件において測定し、膜厚80μmに換算して400～2000g/m²・24hであることが好ましい。500～1800g/m²・24hであることがより好ましく、600～1600g/m²・24hであることが特に好ましい。2000g/m²・24h以下とすることにより、セルロースアシレートフィルムのRe、Rthの湿度依存性の絶対値を0.5nm/%RH以下により容易に保つことが可能となり、また、液晶表示装置の色味の変化や視野角の低下をより効果的に抑止できる。また、セルロースアシレートフィルムの透湿度を400g/m²・24h以上とすることにより、セルロースアシレートフィルムの接着剤が乾燥しやすくなり、接着性がよりよくなる。

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

透湿度の測定法は、「高分子の物性II」(高分子実験講座4 共立出版)の285頁～294頁:蒸気透過量の測定(質量法、温度計法、蒸気圧法、吸着量法)に記載の方法を適用することができ、本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルム試料70mmφを25、90%RHおよび60、95%RHでそれぞれ24時間調湿し、透湿試験装置(KK-709007、東洋精機(株))にて、JIS Z-0208に従って、単位面積あたりの水分量を算出(g/m²)し、透湿度=調湿後重量-調湿前重量で求めた。

【0162】

フィルムの寸度変化

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの寸度安定性は、60、90%RHの条件下に24時間静置した場合(高湿)の寸度変化率および90、5%RHの条件下に24時間静置した場合(高温)の寸度変化率がいずれも0.5%以下であることが好ましい。

より好ましくは0.3%以下であり、さらに好ましくは0.15%以下である。

本発明の寸法変化率は、以下に述べる方法で求めたものである。すなわち、セルロースアシレートフィルム試料30mm×120mmを2枚用意し、25、60%RHで24時間調湿し、自動ピンゲージ(新東科学(株))にて、両端に6mmφの穴を100mmの間隔で開け、パンチ間隔の原寸(L₀)とした。1枚の試料を60、90%RHにて24時間処理した後のパンチ間隔の寸法(L₁)を測定し、もう1枚の試料を90、5%RHにて24時間処理した後のパンチ間隔の寸法(L₂)を測定した。すべての間隔の測定において最小目盛り1/1000mmまで測定した。60、90%RH(高湿)の寸度変化率={|L₀-L₁|/L₀}×100、90、5%RH(高温)の寸度変化率={|L₀-L₂|/L₀}×100、として寸度変化率を求めた。

【0163】

フィルムの弾性率

(弾性率)

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの弾性率は、200～500kgf/mm²であることが好ましく、より好ましくは240～470kgf/mm²であり、さらに好ましくは270～440kgf/mm²である。本発明の弾性率は、東洋ポ-

ルドウィン製万能引っ張り試験機STM T50BPを用い、23、70%雰囲気中、引っ張り速度10%/分で0.5%伸びにおける応力を測定して得られる値をいう。

【0164】

フィルムの光弾性係数
(光弾性係数)

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

10

【0165】

延伸前後における正面レターデーション変化、遅相軸の検出

試料100×100mmを用意し、固定一軸延伸機を用いて温度140の条件下で機械搬送方向(MD方向)または垂直方向(TD方向)に延伸を行った。延伸前後における各試料の正面レターデーションは自動複屈折計KOBRA21ADHを用いて測定した。遅相軸の検出は上記のレターデーション測定の際に得られる配向角から決定した。延伸によってReの変化が小さいことが好ましく、具体的には $Re_{(n)}$ をn(%)延伸したフィルムの面内正面レターデーション(nm)、 $Re_{(0)}$ を延伸していないフィルムの面内正面レターデーション(nm)としたときに、 $|Re_{(n)} - Re_{(0)}| / n = 1.0$ を有することが好ましく、 $|Re_{(n)} - Re_{(0)}| / n = 0.3$ 以下がさらに好ましい。

20

【0166】

遅相軸を有する方向

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

【0167】

固有複屈折が正であるセルロースアシレートフィルム

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

30

40

【0168】

固有複屈折が負であるセルロースアシレートフィルム

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

50

れる。逆の例として、T D 方向に遅相軸を有している場合には M D とは垂直な方向 (T D 方向) にテンター延伸を用いて正面レターデーションを小さくすることが考えられる。

【 0 1 6 9 】

セルロースアシレートフィルムの評価方法

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

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

試料 $30\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ を、 25% 、 60% RH で 2 時間調湿し、 $R_e(\lambda)$ は自動複屈折計 K O B R A 2 1 A D H (王子計測機器 (株) 製) において波長 $\lambda\text{ nm}$ の光をフィルム法線方向に入射させて測定した。また、 $R_{th}(\lambda)$ は前記 $R_e(\lambda)$ と、面内の遅相軸を傾斜軸としてフィルム法線方向を 0° としてサンプルを 10° ごとに 50° まで傾斜させて波長 $\lambda\text{ nm}$ の光を入射させて測定したレターデーション値を基に、平均屈折率の仮定値 1.48 および膜厚を入力し算出した。

10

【 0 1 7 0 】

(R_e 、 R_{th} の波長分散測定)

試料 $30\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ を、 25% 、 60% RH で 2 時間調湿し、エリプソメーター M - 1 5 0 (日本分光 (株) 製) において波長 780 nm から 380 nm の光をフィルム法線方向に入射させることにより各波長での R_e を求め、 R_e の波長分散を測定した。また、 R_{th} の波長分散については、前記 R_e 、面内の遅相軸を傾斜軸としてフィルム法線方向に対して $+40^\circ$ 傾斜した方向から $780 \sim 380\text{ nm}$ の波長の光を入射させて測定したレターデーション値、および面内の遅相軸を傾斜軸としてフィルム法線方向に対して -40° 傾斜した方向から波長 $780 \sim 380\text{ nm}$ の光を入射させて測定したレターデーション値の計 3 つの方向で測定したレターデーション値を基に、平均屈折率の仮定値 1.48 および膜厚を入力して算出した。

20

【 0 1 7 1 】

(分子配向軸)

試料 $70\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ を、 25% 、 65% RH で 2 時間調湿し、自動複屈折計 (K O B R A 2 1 D H、王子計測 (株)) にて、垂直入射における入射角を変化させた時の位相差より分子配向軸を算出した。

(軸ズレ)

30

また、自動複屈折計 (K O B R A - 2 1 A D H、王子計測機器 (株)) で軸ズレ角度を測定した。幅方向に全幅にわたって等間隔で 20 点測定し、絶対値の平均値を求めた。また、遅相軸角度 (軸ズレ) のレンジとは、幅方向全域にわたって等間隔に 20 点測定し、軸ズレの絶対値の大きい方から 4 点の平均と小さい方から 4 点の平均の差をとったものである。

【 0 1 7 2 】

(透過率)

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

(分光特性)

40

試料 $13\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ を、 25% 、 60% RH で分光光度計 (U - 3 2 1 0、(株) 日立製作所) にて、波長 $300 \sim 450\text{ nm}$ における透過率を測定した。傾斜幅は 72% の波長 - 5% の波長で求めた。限界波長は、(傾斜幅 / 2) + 5% の波長で表した。吸収端は、透過率 0.4% の波長で表した。これより 380 nm および 350 nm の透過率を評価した。

【 0 1 7 3 】

セルロースアシレートフィルム表面の性状

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの表面は、J I S B 0 6 0 1 - 1 9 9 4 に基づく該膜の表面凹凸の算術平均粗さ (R_a) が $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ 以下、および最大高さ (R_y) が $0.5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であることが好ましい。好ましくは、算術平均粗さ (

50

Ra) が $0.05 \mu\text{m}$ 以下、および最大高さ (Ry) が $0.2 \mu\text{m}$ 以下である。膜表面の凹と凸の形状は、原子間力顕微鏡 (AFM) により評価することができる。

【0174】

セルロースアシレートフィルムのレターデーションの面内ばらつき

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

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

【0175】

セルロースアシレートフィルムの保留性

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

(保留性の評価方法)

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

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

【0176】

(フィルムの力学特性)

カール

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

カール値は、アメリカ国家規格協会の規定する測定方法 (ANSI / ASCPH 1.29 - 1985) に従い測定することができる。

【0177】

(引裂き強度)

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

【0178】

セルロースアシレートフィルムの残留溶剤量

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムに対する残留溶剤量が、 $0.01 \sim 1.5$ 質量% の範囲となる条件で乾燥することが好ましく、より好ましくは $0.01 \sim 1.0$ 質量% である。本発明に用いる偏光膜の残留溶剤量は 1.5% 以下とするこ

10

20

30

40

50

とでカールを抑制できる。1.0%以下であることがより好ましい。これは、前述のソルベントキャスト方法による成膜時の残留溶剂量が少なくすることで自由堆積が小さくなることが主要な効果要因になるためと思われる。

【0179】

セルロースアシレートフィルムの吸湿膨張係数

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

10

【0180】

表面処理

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

20

【0181】

アルカリ鹼化処理によるセルロースアシレートフィルム表面の接触角

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

30

【0182】

耐光性

本発明で用いることができるセルロースアシレートフィルムの光耐久性の指標として、スーパーキセノン光を240時間照射したセルロースアシレートフィルムの色差 ΔE^*ab が20以下であることが好ましい。より好ましくは18以下であり、15以下であることがさらに好ましい。色差の測定は、例えば、UV3100（島津製作所製）を用いて行なうことができる。測定の仕方は、セルロースアシレートフィルムを25～60%RHに2時間以上調湿した後キセノン光照射前のセルロースアシレートフィルムのカラーを測定し、初期値（ $L0^*$ 、 $a0^*$ 、 $b0^*$ ）を求める。そして、セルロースアシレートフィルム単体で、スーパーキセノンウェザーメーターSX-75（スガ試験機（株）製）にて、 $150W/m^2$ 、60～50%RH条件にてキセノン光を240時間照射する。所定時間の経過後、セルロースアシレートフィルムを恒温槽から取り出し、25～60%RHに2時間調湿した後に、再びカラー測定を行い、照射経時後の値（ $L1^*$ 、 $a1^*$ 、 $b1^*$ ）を求めた。これらから、色差 $\Delta E^*ab = ((L0^* - L1^*)^2 + (a0^* - a1^*)^2 + (b0^* - b1^*)^2)^{0.5}$ を求めることによって測定できる。

40

【実施例】

【0183】

以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例

50

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。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0184】

<IPSモード液晶セル1の作製>

一枚のガラス基板上に、図1に示す様に、隣接する電極間の距離が $20\mu\text{m}$ となるように電極(図1中2および3)を配設し、その上にポリイミド膜を配向膜として設け、ラビング処理を行なった。図1中に示す方向4に、ラビング処理を行なった。別に用意した一枚のガラス基板の一方の表面にポリイミド膜を設け、ラビング処理を行なって配向膜とした。二枚のガラス基板を、配向膜同士を対向させて、基板の間隔(ギャップ; d)を $3.9\mu\text{m}$ とし、二枚のガラス基板のラビング方向が平行となるようにして重ねて貼り合わせ、次いで屈折率異方性(Δn)が 0.0769 および誘電率異方性($\Delta \epsilon$)が正の 4.5 であるネマチック液晶組成物を封入した。液晶層の $d \cdot \Delta n$ の値は 300nm であった。

10

【0185】

<第1位相差領域1、第1位相差領域2、第1位相差領域3の作製>

厚さ $80\mu\text{m}$ 、 R_e が 120nm のポリカーボネートフィルムの両面に、一軸延伸ポリエステルフィルム製の熱収縮性フィルムをその遅相軸が直交するようにアクリル系粘着層を介して接着し、これを 160° に加熱して熱収縮性フィルムを収縮させながら延伸装置を用いて、幅方向の長さをそれぞれ収縮前の 88% 、 97% および 93% にした後、熱収縮性のフィルムを剥がして、それぞれ第1位相差領域1、第1位相差領域2、第1位相差領域3を得た。

20

【0186】

自動複屈折率計(KOBRA-21ADH、王子計測機器(株)社製)を用いて、 R_e の光入射角度依存性を測定し、これらの光学特性を算出したところ、第1位相差領域1は R_e が 150nm 、 R_{th} が -60nm で、 N_z が 0.10 であり、第1位相差領域2は R_e が 190nm 、 R_{th} が -29nm で、 N_z が 0.35 であり、第1位相差領域3は R_e が 160nm 、 R_{th} が -40nm で、 N_z が 0.25 であることが確認できた。

【0187】

<第2位相差領域1の作製>

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、下記の組成を有するセルロースアセテート溶液を調製した。

30

セルロースアセテート溶液の組成

酢化度 60.9% のセルロースアセテート	100質量部
トリフェニルホスフェート(可塑剤)	7.8質量部
ビスフェニルジフェニルホスフェート(可塑剤)	3.9質量部
メチレンクロライド(第1溶媒)	300質量部
メタノール(第2溶媒)	54質量部
1-ブタノール(第3溶媒)	11質量部

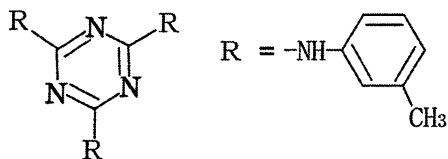
別のミキシングタンクに、下記のレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。セルロースアセテート溶液487質量部にレターデーション上昇剤溶液6質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。

40

【0188】

レターデーション上昇剤

【化 3 4】



【 0 1 8 9 】

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。バンド上での膜面温度が 40 となってから、60 の温風で 1 分間乾燥し、フィルムをバンドから剥ぎ取った。次にフィルムを 140 の乾燥風で 10 分間乾燥し、厚さ 80 μm のフィルムを作製した。

10

このフィルムの光学特性は自動複屈折率計 (KOBRA-21ADH、王子計測機器 (株) 製) を用いて、Re の光入射角度依存性を測定することにより求めたところ、Re = 5 nm、Rth = 80 nm であった。このフィルムを第 2 位相差領域 1 とした。

【 0 1 9 0 】

< 偏光板保護膜 1 の作製 >

(セルロースアセテート溶液の調製)

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

【 0 1 9 1 】

20

(セルロースアセテート溶液 A 組成)

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

【 0 1 9 2 】

(マット剤溶液の調製)

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

30

【 0 1 9 3 】

(マット剤溶液組成)

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

【 0 1 9 4 】

(添加剤溶液の調製)

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

40

【 0 1 9 5 】

(添加剤溶液組成)

Rth を低下させる化合物 (A-19)	49.3 質量部
波長分散調整剤 (UV-102)	7.6 質量部
メチレンクロライド (第 1 溶媒)	58.4 質量部
メタノール (第 2 溶媒)	8.7 質量部
セルロースアセテート溶液 A	12.8 質量部

なお、A-19 と UV-102 の Log P 値はそれぞれ 2.9、5.6 である。

【 0 1 9 6 】

(セルロースアセテートフィルムの作製)

50

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

【0197】

また、この膜の $R_{e(630)}$ は 0.3 nm、 $R_{th(630)}$ は 3.2 nm、 $|R_{e(400)} - R_{e(700)}|$ は 1.2 nm、 $|R_{th(400)} - R_{th(700)}|$ は 7.5 nm、フィルムの T_g は 134.3℃、フィルムのヘイズは 0.34%、 $\Delta R_{th}(10\%RH - 80\%RH)$ は 24.9 nm であった。この膜を保護膜 1 とした。

【0198】

< 偏光板 A の作製 >

次に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膜を製作し、市販のセルロースアセテートフィルム（フジタック TD80UF、富士写真フィルム（株）製、 $R_e = 2\text{ nm}$ 、 $R_{th} = 48\text{ nm}$ ）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片面に貼り付けた。さらに偏光膜のもう片側に偏光板保護膜 1 をそのセルロースアセテートフィルム側が偏光膜側になるようにポリビニルアルコール系接着剤を用いて貼り付け、偏光板 A を作製した。

【0199】

< 偏光板 B の作製 >

上記と同様にして偏光膜を製作し、市販のセルロースアセテートフィルム（フジタック TD80UF、富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の両面に貼り付け偏光板 B を作製した。また、この市販のセルロースアセテートフィルムの $R_{e(630)}$ は 4.5 nm、 $R_{th(630)}$ は 47.5 nm、 $|R_{e(400)} - R_{e(700)}|$ は 9.4 nm、 $|R_{th(400)} - R_{th(700)}|$ は 22.6 nm であった。

【0200】

[実施例 1]

偏光板 A の偏光板保護膜 1 側にアクリル系接着剤を用いて、作製した第 1 位相差領域 1 を、偏光膜の透過軸と第 1 位相差領域 1 の遅相軸が直交になるように貼り付けた。さらにこれに第 2 位相差領域 1 を、アクリル系接着剤を用いて貼合した。

【0201】

これを、前記で作製した IPS モード液晶セル 1 の一方に、偏光板の透過軸が液晶セルのラビング方向と平行になるように（即ち、第 1 位相差領域 2 の遅相軸が、黒表示時の液晶セルの液晶分子の遅相軸と直交になるように）、且つ第 2 位相差領域 1 面側が液晶セル側になるように貼り付けた。

続いて、この IPS モード液晶セル 1 のもう一方の側に偏光板 A を偏光板保護膜 1 側が液晶セル側になるように、且つ上記偏光板 B とはクロスニコルの配置になるように貼り付け、液晶表示装置を作製した。このように作製した液晶表示装置の漏れ光を測定した。測定はまず、暗室内に設置されたシャーカステン上に、偏光板を貼り合わせない状態で液晶セル 1 を置き、液晶セルのラビング方向を基準として左方向に 45 度の方位で、且つ液晶セル法線方向から方向 60° の方向に 1 m 離れたところに設置された輝度計で輝度 1 を測定した。

次いで、上記と同じシャーカステン上に実施例 1 の液晶表示パネルを同様に配置して、暗表示の状態と同様に輝度 2 を測定し、これを輝度 1 に対する 100 分率で表したものを漏れ光とした。測定した漏れ光は 0.08% であった。

【0202】

[実施例 2]

偏光板 B にアクリル系接着剤を用いて、作製した第 1 位相差領域 2 を、偏光膜の透過軸と第 1 位相差領域 2 の遅相軸が平行になるように貼り付けた。この構成では偏光板 B の保護膜であるフジタック TD80UF、 $R_e = 2\text{ nm}$ 、 $R_{th} = 48\text{ nm}$ が第 2 位相差領域に相当する。

【0203】

これを、前記で作製した IPS モード液晶セル 1 の一方に、偏光板の透過軸が液晶セルのラビング方向と平行になるように（即ち、第 1 位相差領域 1 の遅相軸が、黒表示時の液晶セルの液晶分子の遅相軸と平行になるように）、且つ第 1 位相差領域 1 面側が液晶セル側になるように貼り付けた。

続いて、この IPS モード液晶セル 1 のもう一方の側に偏光板 A を偏光板保護膜 1 側が液晶セル側になるように、且つ偏光板 A とはクロスニコルの配置になるように貼り付け、液晶表示装置を作製した。このように作製した液晶表示装置の漏れ光は 0.03% であった。

【0204】

[実施例 3]

偏光板 B にアクリル系接着剤を用いて、作製した第 1 位相差領域 3 を、偏光膜の透過軸と第 1 位相差領域 3 の遅相軸が平行になるように貼り付けた。この構成では偏光板 B の保護膜であるフジタック TD80UF、 $R_e = 2\text{ nm}$ 、 $R_{th} = 48\text{ nm}$ が第 2 位相差領域に相当する。

【0205】

これを、前記で作製した IPS モード液晶セル 1 の一方に、偏光板の透過軸が液晶セルのラビング方向と平行になるように（即ち、第 1 位相差領域 1 の遅相軸が、黒表示時の液晶セルの液晶分子の遅相軸と平行になるように）、且つ第 1 位相差領域 1 面側が液晶セル側になるように貼り付けた。

続いて、この IPS モード液晶セル 1 のもう一方の側に偏光板 A を偏光板保護膜 1 側が液晶セル側になるように、且つ偏光板 A とはクロスニコルの配置になるように貼り付け、液晶表示装置を作製した。このように作製した液晶表示装置の漏れ光は 0.04% であった。

【0206】

[実施例 4]

偏光板 B にアクリル系接着剤を用いて、作製した第 1 位相差領域 3 を、偏光膜の透過軸と第 1 位相差領域 3 の遅相軸が平行になるように貼り付けた。この構成では偏光板 B の保護膜であるフジタック TD80UF、 $R_e = 2\text{ nm}$ 、 $R_{th} = 48\text{ nm}$ が第 2 位相差領域に相当する。

【0207】

これを、前記で作製した IPS モード液晶セル 1 の一方に、偏光板の透過軸が液晶セルのラビング方向と平行になるように（即ち、第 1 位相差領域 1 の遅相軸が、黒表示時の液晶セルの液晶分子の遅相軸と平行になるように）、且つ第 1 位相差領域 1 面側が液晶セル側になるように貼り付けた。

続いて、この IPS モード液晶セル 1 のもう一方の側に液晶セル側の保護膜の R_{th} が 48 nm の偏光板 B を、他方の偏光板 B とはクロスニコルの配置になるように貼り付け、液晶表示装置を作製した。このように作製した液晶表示装置の漏れ光は 0.19% であった。

即ち、液晶セル側に配置される保護膜の R_{th} が 25 nm 以下である偏光板 B（液晶セル側保護膜の R_{th} は 2 nm）を用いた実施例 3 のほうが、液晶セル側の保護膜の R_{th} が 25 nm を超える偏光板 B（液晶セル側保護膜の R_{th} は 48 nm）を用いた実施例 4 と比較して、漏れ光がより少ないことがわかった。

【0208】

[比較例 1]

前記作製した IPS モード液晶セル 1 の両側に市販の偏光板（HLC2-5618、（

10

20

30

40

50

株)サンリッツ製)を、クロスニコルの配置で貼り付け、液晶表示装置を作製した。光学補償フィルムは用いなかった。この市販の偏光板の保護フィルムを湯浴中ではがし、光学特性を測定したところ $R e_{(630)}$ は 4.7 nm 、 $R t h_{(630)}$ は 48.5 nm 、 $|R e_{(400)} - R e_{(700)}|$ は 10.1 nm 、 $|R t h_{(400)} - R t h_{(700)}|$ は 23.4 nm であった。上記液晶表示装置では、実施例 1 と同様に、上側の偏光板の透過軸が液晶セルのラビング方向と平行になるように偏光板を貼り付けた。このように作製した液晶表示装置の漏れ光は 0.55% であった。

【0209】

[比較例 2]

偏光板 A の偏光板保護膜 1 側にアクリル系接着剤を用いて、作製した第 1 位相差領域 1 を、偏光膜の透過軸と第 1 位相差領域 1 の遅相軸が平行になるように貼り付けた。さらにこれに第 2 位相差領域 1 を、アクリル系接着剤を用いて貼合した。

10

【0210】

これを、前記で作製した IPS モード液晶セル 1 の一方に、偏光板の透過軸が液晶セルのラビング方向と直交になるように (即ち、第 1 位相差領域 2 の遅相軸が、黒表示時の液晶セルの液晶分子の遅相軸と平行になるように)、且つ第 2 位相差領域 1 面側が液晶セル側になるように貼り付けた。

続いて、この IPS モード液晶セル 1 のもう一方の側に偏光板 A を偏光板保護膜 1 側が液晶セル側になるように、且つ上記偏光板 B とはクロスニコルの配置になるように貼り付け、液晶表示装置を作製した。このように作製した液晶表示装置の漏れ光は 0.99% であった。

20

【図面の簡単な説明】

【0211】

【図 1】本発明の液晶表示装置の画素領域例を示す概略図である。

【図 2】本発明の液晶表示装置の一例を示す概略図である。

【図 3】本発明の液晶表示装置の他の例を示す概略図である。

【符号の説明】

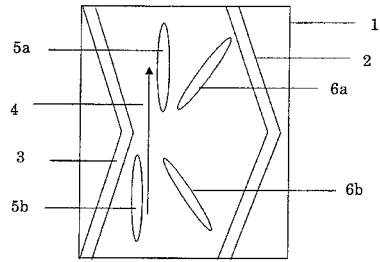
【0212】

- 1 液晶素子画素領域
- 2 画素電極
- 3 表示電極
- 4 ラビング方向
- 5 a、5 b 黒表示時の液晶化合物のダイレクター
- 6 a、6 b 白表示時の液晶化合物のダイレクター
- 7 a、7 b、19 a、19 b 偏光膜用保護膜
- 8、20 偏光膜
- 9、21 偏光膜の偏光透過軸
- 10 第 1 位相差領域
- 11 第 1 位相差領域の遅相軸
- 12 第 2 位相差領域
- 13、17 セル基板
- 14、18 セル基板ラビング方向
- 15 液晶層
- 16 液晶層の遅相軸方向

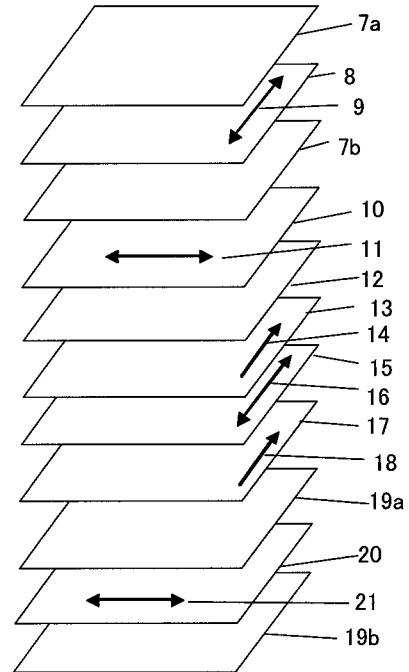
30

40

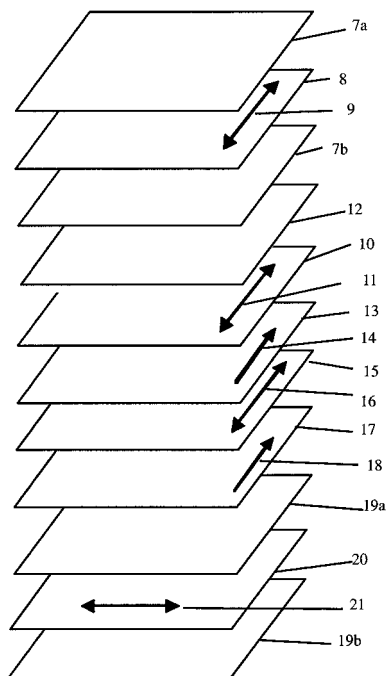
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

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

专利名称(译)	液晶表示装置		
公开(公告)号	JP4619108B2	公开(公告)日	2011-01-26
申请号	JP2004372111	申请日	2004-12-22
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	市橋光芳 中山元		
发明人	市橋 光芳 中山 元		
IPC分类号	G02F1/13363 G02B5/30 G02F1/1343		
CPC分类号	G02F1/133634 G02B27/286		
FI分类号	G02F1/13363 G02B5/30 G02F1/1343		
F-TERM分类号	2H049/BA02 2H049/BA06 2H049/BA42 2H049/BB03 2H049/BB33 2H049/BB49 2H049/BC22 2H091/FA08X 2H091/FA08Z 2H091/FA11X 2H091/FA11Z 2H091/FB02 2H091/FB06 2H091/FB11 2H091/FC08 2H091/FC09 2H091/FC22 2H091/FD06 2H091/FD09 2H091/FD10 2H091/GA02 2H091/GA06 2H091/GA13 2H091/GA16 2H091/HA06 2H091/HA09 2H091/HA12 2H091/KA02 2H091/KA10 2H091/LA03 2H091/LA06 2H091/LA19 2H092/GA14 2H092/JA03 2H092/JA24 2H092/KB23 2H092/MA10 2H092/MA31 2H092/NA01 2H092/PA10 2H092/PA11 2H092/QA06 2H092/QA13 2H092/QA14 2H149/AA07 2H149/AB05 2H149/BA02 2H149/CA02 2H149/DA02 2H149/DA12 2H149/DA34 2H149/EA02 2H149/EA06 2H149/EA10 2H149/EA12 2H149/EA19 2H149/FA02X 2H149/FA02Y 2H149/FA03W 2H149/FA13Y 2H149/FA51X 2H149/FA53Y 2H149/FA54X 2H149/FA57X 2H149/FA57Y 2H149/FA63 2H149/FA66 2H149/FD05 2H149/FD06 2H149/FD07 2H149/FD09 2H149/FD21 2H149/FD24 2H149/FD25 2H149/FD47 2H191/FA22 2H191/FA22X 2H191/FA22Z 2H191/FA30 2H191/FA30X 2H191/FA30Z 2H191/FA82 2H191/FA82Z 2H191/FA84 2H191/FA84Z 2H191/FA85 2H191/FA85Z 2H191/FA94 2H191/FA94X 2H191/FA94Z 2H191/FB02 2H191/FB05 2H191/FC08 2H191/FC09 2H191/FC13 2H191/FC17 2H191/FC33 2H191/FD07 2H191/FD09 2H191/FD10 2H191/GA19 2H191/GA22 2H191/GA23 2H191/HA08 2H191/HA15 2H191/HA20 2H191/HA21 2H191/LA21 2H191/LA25 2H191/PA25 2H191/PA74 2H191/PA84 2H191/PA85 2H191/PA86 2H291/FA22X 2H291/FA22Z 2H291/FA30X 2H291/FA30Z 2H291/FA82Z 2H291/FA84Z 2H291/FA85Z 2H291/FA94X 2H291/FA94Z 2H291/FB02 2H291/FB05 2H291/FC08 2H291/FC09 2H291/FC13 2H291/FC17 2H291/FC33 2H291/FD07 2H291/FD09 2H291/FD10 2H291/GA19 2H291/GA22 2H291/GA23 2H291/HA08 2H291/HA15 2H291/HA20 2H291/HA21 2H291/LA21 2H291/LA25 2H291/PA25 2H291/PA74 2H291/PA84 2H291/PA85 2H291/PA86		
其他公开文献	JP2006178226A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种IPS模式液晶显示装置，其结构简单，显示质量得到改善，视角得到改善。解决方案：液晶显示装置具有第一偏振膜，第一和第二延迟区域，液晶单元和第二偏振膜，按此顺序设置。第一延迟区域的面内延迟（Re）为70-330nm。由 $N_z = R_{th} / Re + 0.5$ 定义的Nz值大于0且小于0.4，其中使用厚度方向上的延迟（Rth）。在第二延迟区域Re为50nm或更小，光轴不包括在该平面中，并且Rth为10-140nm。第一延迟区域的慢轴垂直于第一偏振膜的透射轴。此外，第一偏振膜的透射轴与黑色显示中的液晶分子的慢轴方向平行。第一和第二偏振膜具有满足不等式（I） $0 \leq Re(630) \leq 10$ 且 $\%R_{th}(630) \leq 25$ 的纤维素酰化物膜，和

(II) $\text{Re} (400) - \text{Re} (700) \leq 10$ 且 $\text{H}^2 \text{Rth} (400) - \text{Rth} (700)$
 $\% \leq 35$, 在更靠近液晶层的表面上。 Ž

