

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第4740604号  
(P4740604)

(45) 発行日 平成23年8月3日 (2011.8.3)

(24) 登録日 平成23年5月13日 (2011.5.13)

(51) Int.Cl.

F I

GO2F 1/13363 (2006.01)

CO8J 5/18 (2006.01)

B29C 41/28 (2006.01)

B29C 41/32 (2006.01)

B29C 55/02 (2006.01)

GO2F 1/13363

CO8J 5/18 C E P

B29C 41/28

B29C 41/32

B29C 55/02

請求項の数 17 (全 76 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-14053 (P2005-14053)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成17年1月21日 (2005.1.21)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2006-199855 (P2006-199855A)		東京都港区西麻布2丁目2番30号
(43) 公開日	平成18年8月3日 (2006.8.3)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成19年6月21日 (2007.6.21)		弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100132986
			弁理士 矢澤 清純
		(72) 発明者	大松 禎
			神奈川県南足柄市中沼210番 富士写真
			フイルム株式会社内
		審査官	一宮 里枝
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学補償フィルム、その製造方法、偏光板および液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともセルロースアシレートとその光学的異方性を低下させる分子量が3000以下の化合物とを含有し、幅方向の音速 $V_T$ と長手方向の音速 $V_M$ との比 $R(V_T/V_M)$ が、 $1.05 \sim 1.50$ であり、かつ正面レターデーション値 $R_e$ および膜厚方向のレターデーション値 $R_{th}$ が、下記式(1)を満たすセルロースアシレートフィルムに、ポリマーフィルムを含有し $R_e(630)$ が $0 \sim 200 \text{ nm}$ でありかつ $|R_{th}(630)|$ が $0 \sim 400 \text{ nm}$ である光学異方性層を積層したことを特徴とする光学補償フィルム。

$$(1) \quad 0 < R_e(630) < 1.0 \text{ かつ } |R_{th}(630)| < 2.5$$

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

【請求項 2】

前記セルロースアシレートフィルムの幅方向の引張弾性率が $240 \sim 600 \text{ kgf/mm}^2$ ( $2.35 \text{ GPa} \sim 5.88 \text{ GPa}$ )であり、長手方向の引張弾性率が $230 \sim 480 \text{ kgf/mm}^2$ ( $2.25 \text{ GPa} \sim 4.70 \text{ GPa}$ )であり、前記幅方向と前記長手方向の引張弾性率の比が、前者/後者として $1.15 \sim 1.80$ であることを特徴とする請求項1に記載の光学補償フィルム。

【請求項 3】

前記セルロースアシレートフィルムの少なくとも一方の面の表面エネルギーが $50 \text{ mN/m}$ 以上 $80 \text{ mN/m}$ 以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の光学補償フ

10

20

イルム。

【請求項 4】

前記セルロースアシレートフィルムの少なくとも一方の面が表面処理された面であり、該表面処理された面の表面処理前の表面エネルギーが  $30 \text{ mN/m}$  以上  $50 \text{ mN/m}$  以下であって、かつ表面処理後の表面エネルギーが  $50 \text{ mN/m}$  以上  $80 \text{ mN/m}$  以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の光学補償フィルム。

【請求項 5】

前記セルロースアシレートフィルムの正面レターデーション値  $R_e$  および膜厚方向のレターデーション値  $R_{th}$  が、下記式 (II) を満たすことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の光学補償フィルム。

$$(II) \quad |R_e(400) - R_e(700)| \quad 1.0 \text{ かつ} \quad |R_{th}(400) - R_{th}(700)| \quad 3.5$$

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

【請求項 6】

前記セルロースアシレートのアシル置換基がアセチル基のみからなり、その置換度が  $2.80 \sim 2.99$  であり、かつ前記セルロースアシレートの平均重合度が  $180 \sim 550$  であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の光学補償フィルム。

【請求項 7】

前記セルロースアシレートのアシレート基がアセチレート、プロピオネートまたはブチレートのうちの少なくとも 1 つ以上からなり、置換度が  $2.50 \sim 3.00$  であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の光学補償フィルム。

【請求項 8】

前記セルロースアシレートフィルムの光弾性係数が、 $25 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$  ( $2.5 \times 10^{-13} \text{ N/m}^2$ ) 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の光学補償フィルム。

【請求項 9】

前記光学補償フィルムが、溶媒に溶解させて液状化したポリマーをセルロースアシレートフィルム上に展開し、得られた積層体を伸張処理を施して面内でポリマー分子を配向させて得られたものであることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の光学補償フィルム。

【請求項 10】

前記ポリマーフィルムにおけるポリマーが、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリアリールエーテルケトン、ポリアミドイミドまたはポリエステルイミドであることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の光学補償フィルム。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の光学補償フィルムを製造する方法であって、前記セルロースアシレートフィルムを幅方向に延伸する工程を有することを特徴とする前記製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の光学補償フィルムを製造する方法であって、前記セルロースアシレートフィルム上に、溶媒に溶解させて液状化したポリマーを展開し、得られた積層体を幅方向に延伸する工程を有することを特徴とする前記製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の光学補償フィルムを製造する方法であって、前記セルロースアシレートフィルム上に、溶媒に溶解させて液状化したポリマーを、共流延法により積層し、得られた積層体を前記フィルムの幅方向に延伸する工程を有することを特徴とする前記製造方法。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の光学補償フィルムを少なくとも 1 枚、偏光膜の

10

20

30

40

50

保護フィルムとして使用したことを特徴とする偏光板。

【請求項 15】

表面にハードコート層、防眩層または反射防止層の少なくとも一層を設けたことを特徴とする請求項 14 に記載の偏光板。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の光学補償フィルム、あるいは請求項 14 または 15 に記載の偏光板を備えてなることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 17】

前記液晶表示装置が、VA または IPS モードであることを特徴とする請求項 16 に記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は液晶表示装置に有用な光学補償フィルム、その製造方法、偏光板および液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、セルロースアシレートフィルムはその強靱性と難燃性から写真用支持体や各種光学材料に用いられてきた。特に、近年は液晶表示装置用の光学透明フィルムとして多く用いられている。セルロースアシレートフィルムは、光学的に透明性が高いことと、光学的に等方性が高いことから、液晶表示装置のように偏光を取り扱う装置のための光学材料として優れており、これまで偏光膜の保護フィルムや、斜め方向からの見た表示を良化（視野角補償）できる光学補償フィルムの支持体として用いられてきた。

【0003】

液晶表示装置に用いられる偏光板は、偏光膜の少なくとも片側に偏光膜の保護フィルムが貼合されたものである。一般的な偏光膜は、延伸されたポリビニルアルコール（PVA）系フィルムをヨウ素または二色性色素で染色することにより得られる。この偏光膜の保護フィルムは、光学的等方性に優れることが重要であり、偏光膜の保護フィルムの光学特性が偏光板の特性を大きく左右する。そのため、多くの場合、偏光膜の保護フィルムとしては PVA に対して直接貼り合わせることができる、セルロースアシレートフィルム、なかでもトリアセチルセルロースフィルムが用いられている。

偏光膜に保護フィルムを貼り合わせる前には、偏光膜との接着性を良化させる目的で、保護フィルムの貼り合せ面に対し親水化处理等の表面処理を行うことがある。親水化处理としては、一般的にアルカリケン化处理が用いられることが多く、その他の方法としては、プラズマ処理、コロナ処理等による方法も提案されている（例えば特許文献 1、特許文献 2）。

【0004】

一方、最近の液晶表示装置においては、視野角特性の改善がより強く要求されるようになっており、偏光膜の保護フィルムや光学補償フィルムの支持体などの光学透明フィルムは、より光学的に等方性であることが求められている。光学的に等方性であるとは、すなわち光学フィルムの複屈折率と厚みとの積で表されるレターデーション値が小さいことである。とりわけ、斜め方向からの表示良化のためには、正面レターデーション（Re）だけでなく、膜厚方向のレターデーション（Rth）を小さくする必要がある。具体的には光学透明フィルムの光学特性を評価した際に、フィルム正面から測定した Re が小さく、角度を変えて測定してもそのレターデーションが変化しないことが要求される。

【0005】

これまでに、正面レターデーション Re を小さくしたセルロースアシレートフィルムはあったが、角度による Re 変化が小さい、すなわち Rth が小さいセルロースアシレートフィルムは作製が難しかった。そこでセルロースアシレートフィルムの代わりにポリカーボネート系フィルムや熱可塑性シクロオレフィンフィルムを用いて、レターデーションの

10

20

30

40

50

角度変化の小さい光学透明フィルムの提案がされている（例えば、特許文献 3，4、製品としては Z E O N O R（日本ゼオン社製）や、A R T O N（J S R 社製）など）。しかし、これらの光学透明フィルムは、偏光膜の保護フィルムとして使用する場合、フィルムが疎水的なために P V A との貼合性に問題がある。またフィルム面内全体の光学特性が不均一である問題も残っている。この解決法として、より光学的異方性を低下させることが有効である。

#### 【 0 0 0 6 】

セルロースアシレートフィルムの製造において、一般的に製膜性能を良化するため可塑剤と呼ばれる化合物が添加される。可塑剤の種類としては、リン酸トリフェニル、リン酸ビフェニルジフェニルのようなリン酸トリエステル、フタル酸エステル類等が知られている（例えば、非特許文献 1 参照）。これら可塑剤の中には、セルロースアシレートフィルムの光学的異方性を低下させる効果を有するものが知られており、例えば、特定の脂肪酸エステル類が開示されている（例えば、特許文献 5 参照）。しかしながら、従来知られているこれらの化合物を用いたセルロースアシレートフィルムの光学的異方性を低下させる効果は十分とはいえない。

#### 【 0 0 0 7 】

また液晶表示装置に使用される二軸性の光学補償フィルムの作成法として、高分子ポリマーを主成分とする薄層を支持体上に設置した後、伸張処理または収縮処理の一方または両方を施して面内で高分子ポリマーを配向させることで、所望のレターデーションの光学フィルムを作成する方式が提案されている（特許文献 6 ～ 9 参照）。この方式の場合には支持体として伸張処理または収縮処理後にも  $R_e$ 、 $R_{th}$  が小さいことが求められているが、従来提案されている支持体は伸張処理や収縮処理後のレターデーションが大きかったり、または得られた光学補償フィルムを保護フィルムとする偏光板を作成した場合の貼合性や耐久性に問題があった。

#### 【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 3 2 8 2 2 4 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 0 - 3 5 6 7 1 4 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 1 - 3 1 8 2 3 3 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 2 - 3 2 8 2 3 3 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 1 - 2 4 7 7 1 7 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 3 - 3 1 5 5 4 1 号公報

【特許文献 7】特開 2 0 0 1 - 3 4 4 8 5 6 号公報

【特許文献 8】特開 2 0 0 4 - 4 6 0 9 7 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 4 - 7 8 2 0 3 号公報

【非特許文献 1】プラスチック材料講座、第 1 7 巻、日刊工業新聞社、「繊維素系樹脂」、1 2 1 頁（昭和 4 5 年）

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【 0 0 0 9 】

上記の課題を解決するために、伸張処理または収縮処理後の光学的異方性が低いフィルムが要求されている。具体的には、伸張処理または収縮処理後のセルロースアシレートフィルムの正面レターデーション  $R_e$  をほぼゼロとし、またレターデーションの角度変化も小さい、すなわち膜厚方向のレターデーション  $R_{th}$  もほぼゼロとした、光学的に等方性である光学透明フィルムであるとともに、更に P V A への貼合適正を付与することが強く望まれている。

また、最近の液晶表示装置においては、表示色味の改善も要求されるようになっている。そのため偏光膜の保護フィルムや光学補償フィルムの支持体などの光学透明フィルムは、波長 4 0 0 ～ 8 0 0 nm の可視領域で  $R_e$  や  $R_{th}$  を小さくするだけでなく、波長による  $R_e$  や  $R_{th}$  の変化、すなわち波長分散を小さくする必要がある。

また、さらなる課題としては、これらの視野角特性や視認性を改善した高機能の高分子

フィルムを用いた光学補償フィルムや偏光板を生産性良く低コストで提供できることが望まれる。具体的には、たとえば上記文献 6 ~ 9 に記載されている光学補償フィルムの生産方法としては、バッチ式またはロール式（ロール to ロール）による伸張処理または収縮処理を行うことが考えられるが、生産性の観点からロール式で偏光板まで作成できることが、より求められている。

#### 【 0 0 1 0 】

本発明の目的は、光学的異方性が小さく実質的に光学的等方性であり、光学特性が均質でムラが無く、好ましくは光学的異方性の波長分散が小さく、更に液晶表示装置等の画像表示装置に好適に使用できるように貼合性が制御された高分子フィルムを提供することである。

10

本発明の他の目的は、前記高分子フィルムを用いた光学補償フィルム、視野角特性に優れた偏光板、前記偏光板を用いた液晶表示装置を提供することである。

また本発明の他の目的は、前記高分子フィルムおよび光学補償フィルムの製造方法を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【 0 0 1 1 】

本発明者らは鋭意検討の結果、幅方向の音速  $V_T$  と長手方向の音速  $V_M$  との比  $R(V_T/V_M)$  が特定の値であって、正面レターデーション  $R_e$  および膜厚方向のレターデーション  $R_{th}$  を極力低下させた高分子フィルムが、前記課題を解決できることを見出した。また、幅方向および長手方向の引張弾性率とその比を規定するとともに、正面レターデーション  $R_e$  および膜厚方向のレターデーション  $R_{th}$  を極力低下させた高分子フィルムが、前記課題を解決できることを見出した。

20

#### 【 0 0 1 2 】

本発明の高分子フィルムは、幅方向の音速  $V_T$  と長手方向の音速  $V_M$  との比  $R(V_T/V_M)$  が、 $1.05 \sim 1.50$  であり、好ましくは  $1.06 \sim 1.45$ 、さらに好ましくは  $1.07 \sim 1.40$  である。

また本発明の高分子フィルムは、幅方向の引張弾性率が  $240 \sim 600 \text{ kgf/mm}^2$  ( $2.35 \text{ GPa} \sim 5.88 \text{ GPa}$ )、好ましくは  $250 \sim 580 \text{ kgf/mm}^2$  ( $2.45 \text{ GPa} \sim 5.68 \text{ GPa}$ ) であり、長手方向の引張弾性率が  $230 \sim 480 \text{ kgf/mm}^2$  ( $2.25 \text{ GPa} \sim 4.70 \text{ GPa}$ ) であり、好ましくは  $240 \sim 470 \text{ kgf/mm}^2$  ( $2.35 \text{ GPa} \sim 4.61 \text{ GPa}$ ) であり、前記幅方向と前記長手方向の引張弾性率の比が、前者/後者として  $1.15 \sim 1.80$  であり、好ましくは  $1.16 \sim 1.60$  である。

30

また本発明において、光学的異方性 ( $R_e$ 、 $R_{th}$ ) が小さい高分子フィルムとしては、波長  $630 \text{ nm}$  における正面レターデーション  $R_e(630)$  が  $10 \text{ nm}$  以下 ( $0 < R_e(630) < 10$ ) であつ、膜厚方向のレターデーション  $R_{th}(630)$  の絶対値が  $25 \text{ nm}$  以下 ( $|R_{th}(630)| < 25 \text{ nm}$ ) である。さらにのぞましくは、 $0 < R_e(630) < 5$  かつ  $|R_{th}(630)| < 20 \text{ nm}$  であり、 $0 < R_e(630) < 2$  かつ  $|R_{th}(630)| < 15 \text{ nm}$  であることが特にのぞましい。

高分子フィルムの音速、引張弾性率および光学的異方性が上記の範囲内でない場合には、たとえば偏光板用保護フィルムとして使用した場合にクロスニコル偏光板での遮光時の光漏れが垂直方向、または斜め方向に発生してしまい、液晶パネルで使用する偏光板用の保護フィルムとして使用した場合に液晶パネルでの光漏れを発生させてしまう。

40

#### 【 0 0 1 3 】

また、高分子フィルムの表面エネルギーを制御することで、他の部材（例えば偏光膜）との貼り合せ性（貼合性）を改善できることを見出した。

#### 【 0 0 1 4 】

さらに、本発明者らが鋭意検討した結果、例えば波長  $200 \sim 400 \text{ nm}$  の紫外領域に吸収を持つ化合物を使用することにより高分子フィルムの経時後の着色を防止することができ、また高分子フィルムの波長分散を制御でき、波長  $400 \text{ nm}$  と  $700 \text{ nm}$  での  $R_e$

50

、 $R_{th}$ の差の絶対値、すなわち $|R_e(400) - R_e(700)|$ および $|R_{th}(400) - R_{th}(700)|$ を小さくすることができた。

本発明において、前記 $R_e$ 、 $R_{th}$ の差の絶対値は、 $|R_e(400) - R_e(700)| \leq 10$ かつ $|R_{th}(400) - R_{th}(700)| \leq 35$ であることがのぞましい。さらにのぞましくは、 $|R_e(400) - R_e(700)| \leq 5$ かつ $|R_{th}(400) - R_{th}(700)| \leq 25$ であり、 $|R_e(400) - R_e(700)| \leq 3$ かつ $|R_{th}(400) - R_{th}(700)| \leq 15$ であることが特にのぞましい。

また、高分子フィルムとしてセルロースアシレートフィルムを採用する場合、実際にセルロースアシレートフィルムの作製にあたってこれらの化合物がセルロースアシレートとよく相溶し、フィルムが白濁したりすることなく、フィルムの物理的強度も十分であることも確認できた。

#### 【0015】

また本発明者らは、鋭意検討した結果、高分子フィルムとしてセルロースアシレートフィルムを採用する場合、セルロースアシレートのアシル置換度が高いものであっても、上記課題を解決できることを見出した。

#### 【0016】

さらに本発明者らは、本発明の高分子フィルム上に光学的異方性層を付設することにより、視野角特性に優れた光学補償フィルムを提供できることを見出した。また本発明の高分子フィルムおよび光学補償フィルムは、偏光板、液晶表示装置に有用であることも見出した。

すなわち、本発明は以下の通りである。

#### 【0017】

1) 少なくともセルロースアシレートとその光学的異方性を低下させる分子量が3000以下の化合物とを含有し、幅方向の音速 $V_T$ と長手方向の音速 $V_M$ との比 $R(V_T/V_M)$ が、 $1.05 \sim 1.50$ であり、かつ正面レターデーション値 $R_e$ および膜厚方向のレターデーション値 $R_{th}$ が、下記式(I)を満たすセルロースアシレートフィルムに、ポリマーフィルムを含有し $R_e(630)$ が $0 \sim 200 \text{ nm}$ でありかつ $|R_{th}(630)|$ が $0 \sim 400 \text{ nm}$ である光学異方性層を積層したことを特徴とする光学補償フィルム。

$$(I) \quad 0 \leq R_e(630) \leq 10 \text{ かつ } |R_{th}(630)| \leq 25$$

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

2) 前記セルロースアシレートフィルムの幅方向の引張弾性率が $240 \sim 600 \text{ kgf/mm}^2$ ( $2.35 \text{ GPa} \sim 5.88 \text{ GPa}$ )であり、長手方向の引張弾性率が $230 \sim 480 \text{ kgf/mm}^2$ ( $2.25 \text{ GPa} \sim 4.70 \text{ GPa}$ )であり、前記幅方向と前記長手方向の引張弾性率の比が、前者/後者として $1.15 \sim 1.80$ であることを特徴とする上記1)に記載の光学補償フィルム。

3) 前記セルロースアシレートフィルムの少なくとも一方の面の表面エネルギーが $50 \text{ mN/m}$ 以上 $80 \text{ mN/m}$ 以下であることを特徴とする上記1)または2)に記載の光学補償フィルム。

4) 前記セルロースアシレートフィルムの少なくとも一方の面が表面処理された面であり、該表面処理された面の表面処理前の表面エネルギーが $30 \text{ mN/m}$ 以上 $50 \text{ mN/m}$ 以下であって、かつ表面処理後の表面エネルギーが $50 \text{ mN/m}$ 以上 $80 \text{ mN/m}$ 以下であることを特徴とする上記3)に記載の光学補償フィルム。

5) 前記セルロースアシレートフィルムの正面レターデーション値 $R_e$ および膜厚方向のレターデーション値 $R_{th}$ が、下記式(II)を満たすことを特徴とする上記1)～4)のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

$$(II) \quad |R_e(400) - R_e(700)| \leq 10 \text{ かつ } |R_{th}(400) - R_{th}(700)| \leq 35$$

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

6) 前記セルロースアシレートのアシル置換基がアセチル基のみからなり、その置換度が2.80~2.99であり、かつ前記セルロースアシレートの平均重合度が180~550であることを特徴とする上記1)~5)のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

7) 前記セルロースアシレートのアシレート基がアセチレート、プロピオネートまたはブチレートのうちの少なくとも1つ以上からなり、置換度が2.50~3.00であることを特徴とする上記1)~5)のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

8) 前記セルロースアシレートフィルムの光弾性係数が、 $25 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$  ( $2.5 \times 10^{-13} \text{ N/m}^2$ ) 以下であることを特徴とする上記1)~7)のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

9) 前記光学補償フィルムが、溶媒に溶解させて液状化したポリマーをセルロースアシレートフィルム上に展開し、得られた積層体を伸張処理を施して面内でポリマー分子を配向させて得られたものであることを特徴とする上記1)~8)のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

10) 前記ポリマーフィルムにおけるポリマーが、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリアリールエーテルケトン、ポリアミドイミドまたはポリエステルイミドであることを特徴とする上記1)~9)のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

11) 上記1)~10)のいずれか1項に記載の光学補償フィルムを製造する方法であって、前記セルロースアシレートフィルムを幅方向に延伸する工程を有することを特徴とする前記製造方法。

12) 上記1)~10)のいずれか1項に記載の光学補償フィルムを製造する方法であって、前記セルロースアシレートフィルム上に、溶媒に溶解させて液状化したポリマーを展開し、得られた積層体を幅方向に延伸する工程を有することを特徴とする前記製造方法。

13) 上記1)~10)のいずれか1項に記載の光学補償フィルムを製造する方法であって、前記セルロースアシレートフィルム上に、溶媒に溶解させて液状化したポリマーを、共流延法により積層し、得られた積層体を前記フィルムの幅方向に延伸する工程を有することを特徴とする前記製造方法。

14) 上記1)~10)のいずれか1項に記載の光学補償フィルムを少なくとも1枚、偏光膜の保護フィルムとして使用したことを特徴とする偏光板。

15) 表面にハードコート層、防眩層または反射防止層の少なくとも一層を設けたことを特徴とする上記14)に記載の偏光板。

16) 上記1)~10)のいずれか1項に記載の光学補償フィルム、あるいは上記14)または15)に記載の偏光板を備えてなることを特徴とする液晶表示装置。

17) 前記液晶表示装置が、VAまたはIPSモードであることを特徴とする上記16)に記載の液晶表示装置。

なお、本発明は上記1)~17)に記載された、特定のセルロースアシレートフィルムに特定の光学異方性層を積層した光学補償フィルム、その製造方法、その光学補償フィルムを用いた偏光板および液晶表示装置であるが、参考のため、明細書中にはその他の事項についても記載してある。

#### 【発明の効果】

#### 【0018】

本発明によれば、光学的異方性が小さく実質的に光学的等方性であり、光学特性が均質でムラが無い高分子フィルムを用いた、液晶表示装置等の画像表示装置に好適な光学補償フィルムおよびその製造方法、視野角特性に優れた偏光板、前記偏光板を用いた液晶表示装置を提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0019】

以下に本発明の高分子フィルムの詳細を説明する。

#### 【0022】

### [ 高分子フィルムの材質 ]

本発明の高分子フィルムを形成する材料としては、従来偏光板の透明保護フィルムとして用いられてきた、トリアセチルセルロースに代表される、セルロース系ポリマー（以下、セルロースアシレートという）を好ましく用いることが出来る。以下にセルロースアシレートについて詳細を説明する。

#### 【 0 0 2 3 】

##### [セルロースアシレート原料綿]

本発明に用いられるセルロースアシレート原料のセルロースとしては、綿花リントや木材パルプ（広葉樹パルプ、針葉樹パルプ）などがあり、何れの原料セルロースから得られるセルロースアシレートでも使用でき、場合により混合して使用してもよい。これらの原料セルロースについての詳細は、例えばプラスチック材料講座（１７）繊維素系樹脂（丸澤、宇田著、日刊工業新聞社、１９７０年発行）や発明協会公開技報２００１－１７４５（７頁～８頁）に記載されているが、本発明は、該記載に制限されるものではない。

#### 【 0 0 2 4 】

##### [セルロースアシレート置換度]

次に上述のセルロースを原料に製造される本発明のセルロースアシレートについて記載する。本発明のセルロースアシレートはセルロースの水酸基がアシル化されたもので、その置換基はアシル基の炭素原子数が２のアセチル基から炭素原子数が２２のものまでいずれも用いることができる。本発明のセルロースアシレートにおいて、セルロースの水酸基への置換度については特に限定されないが、セルロースの水酸基に置換する酢酸及び／又は炭素原子数３～２２の脂肪酸の結合度を測定し、計算によって置換度を得ることができる。測定方法としては、ASTMのD-817-91に準じて実施することが出来る。

#### 【 0 0 2 5 】

上述のように本発明のセルロースアシレートにおいて、セルロースの水酸基への置換度については特に限定されないが、セルロースの水酸基へのアシル置換度が２．５０～３．００であることがのぞましい。さらには置換度が２．７５～３．００であることがのぞましく、２．８５～３．００であることがよりのぞましい。

#### 【 0 0 2 6 】

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

#### 【 0 0 2 7 】

本発明者が鋭意検討した結果、上述のセルロースの水酸基に置換するアシル置換基のうちで、実質的にアセチル基／プロピオニル基／ブタノイル基の少なくとも２種類からなる場合においては、その置換度が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が低下できることがわかった。より好ましいアシル置換度は２．６０～３．００であり、さらにのぞましくは２．６５～３．００である。また、セルロースの水酸基に置換するアシル置換基がアセチル基のみからなる場合には、フィルムの光学異方性が低下できる事に加え、更に添加剤との相溶性、使用する有機溶剤への溶解性の観点で置換度が２．８０～２．９９であることが好ましく、２．８５～２．９５であることがより好

10

20

30

40

50



ましい。

#### 【0028】

##### [セルロースアシレートの重合度]

本発明で好ましく用いられるセルロースアシレートの重合度は、粘度平均重合度で180～700であり、セルロースアセテートにおいては、180～550がより好ましく、180～400が更に好ましく、180～350が特に好ましい。重合度が高すぎるとセルロースアシレートのドープ溶液の粘度が高くなり、流延によりフィルム作製が困難になる。重合度が低すぎると作製したフィルムの強度が低下してしまう。平均重合度は、宇田らの極限粘度法（宇田和夫、斉藤秀夫、繊維学会誌、第18巻第1号、105～120頁、1962年）により測定できる。特開平9-95538号公報に詳細に記載されている。

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。

#### 【0029】

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、分子量部分布の点でも好ましい（分子量分布の均一な）セルロースアシレートを合成することができる。本発明のセルロースアシレートの製造時に使用される際には、その含水率は2質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1質量%以下であり、特に0.7質量%以下である。一般に、セルロースアシレートは、水を含有しており2.5～5質量%の含水率が知られている。本発明でこのセルロースアシレートの含水率にするためには、乾燥することが必要であり、その方法は目的とする含水率になれば特に限定されない。本発明のこれらのセルロースアシレートの合成方法は発明協会公開技報（公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）にて7頁～12頁に詳細に記載されている。

20

30

#### 【0030】

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。

#### 【0031】

##### [セルロースアシレートへの添加剤]

本発明のセルロースアシレートには、種々の添加剤（例えば、光学的異方性を低下する化合物、波長分散調整剤、微粒子、可塑剤、紫外線防止剤、劣化防止剤、剥離剤、光学特性調整剤など）を加えることができ、これらについて以下に説明する。またその添加する時期はドープ作製工程（セルロースアシレート溶液の作製工程）における何れでも良いが、ドープ作製工程の最後に添加剤を添加し調製する工程を行ってもよい。

40

これらの添加剤の添加量を調整することにより、本発明の要件である、

$$(I) \quad 0 \leq R_e(630) \leq 10 \text{ かつ } |R_t h(630)| \leq 25$$

と、好ましい条件である、

$$(II) \quad |R_e(400) - R_e(700)| \leq 10 \text{ かつ } |R_t h(400) - R_t h(700)| \leq 35$$

を満たすことができる。

好ましくは、(I)  $0 \leq R_e(630) \leq 5$  かつ  $|R_t h(630)| \leq 20$ 、さらに好ましくは  $0 \leq R_e(630) \leq 2$  かつ  $|R_t h(630)| \leq 15$  である。また、好ましくは、(II)  $|R_e$

50

(400) - R e (700) | 5 かつ | R t h (400) - R t h (700) | 2 5、さらに好ましくは | R e (400) - R e (700) | 3 かつ | R t h (400) - R t h (700) | 1 5 である。

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

#### 【0032】

本発明のセルロースアシレートフィルムの光学的異方性、とくにフィルム膜厚方向のレターデーション R t h を低下させる化合物を、下記式 (ii)、(iii) をみたす範囲で少なくとも一種含有することがのぞましい。

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

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

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

上記式 (ii)、(iii) は

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

$$(iii) 0.05 \leq A \leq 2.5$$

であることがよりのぞましく、

$$(ii) (R t h (A) - R t h (0)) / A - 3.0$$

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

であることがさらにのぞましい。

#### 【0033】

[セルロースアシレートフィルムの光学的異方性を低下させる化合物の構造的特徴]

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

#### 【0034】

(log P 値)

本発明のセルロースアシレートフィルムを作製するにあたっては、上述のようにフィルム中のセルロースアシレートが面内および膜厚方向に配向するのを抑制して光学的異方性を低下させる化合物のうち、オクタノール - 水分配係数 (log P 値) が 0 ないし 7 である化合物が好ましい。log P 値が 7 を超える化合物は、セルロースアシレートとの相溶性に乏しく、フィルムの白濁や粉吹きを生じやすい。また、log P 値が 0 よりも小さな化合物は親水性が高いために、セルロースアセレートフィルムの耐水性を悪化させる場合がある。log P 値としてさらに好ましい範囲は 1 ないし 6 であり、特に好ましい範囲は 1.5 ないし 5 である。

オクタノール - 水分配係数 (log P 値) の測定は、J I S 日本工業規格 Z 7 2 6 0 - 1 0 7 (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。なお本明細書に記載の log P の値は、Crippen's fragmentation法 (J.Chem.Inf.Comput.Sci.,27,21(1987).) によ

10

20

30

40

50

り求めたものである。

【 0 0 3 5 】

[ 光学的異方性を低下させる化合物の物性 ]

光学的異方性を低下させる化合物は、芳香族基を含有しても良いし、含有しなくても良い。また光学的異方性を低下させる化合物は、分子量が 1 5 0 以上 3 0 0 0 以下であることが好ましく、1 7 0 以上 2 0 0 0 以下であることが好ましく、2 0 0 以上 1 0 0 0 以下であることが特に好ましい。これらの分子量の範囲であれば、特定のモノマー構造であっても良いし、そのモノマーユニットが複数結合したオリゴマー構造、ポリマー構造でも良い。

光学的異方性を低下させる化合物は、好ましくは、2 5 度で液体であるか、融点が 2 5 度 ~ 2 5 0 度の固体であり、さらに好ましくは、2 5 度で液体であるか、融点が 2 5 度 ~ 2 0 0 度の固体である。また光学的異方性を低下させる化合物は、セルロースアシレートフィルム作製のドープ流延、乾燥の過程で揮散しないことが好ましい。

光学的異方性を低下させる化合物の添加量は、セルロースアシレートに対し 0 . 0 1 ないし 3 0 質量 % であることが好ましく、1 ないし 2 5 質量 % であることがより好ましく、5 ないし 2 0 質量 % であることが特に好ましい。

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

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

【 0 0 3 6 】

光学的異方性を低下させる化合物は、少なくとも一方の側の表面から全膜厚の 1 0 % 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 8 0 - 9 9 % である。当該化合物の存在量は、例えば、特開平 8 - 5 7 8 7 9 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。

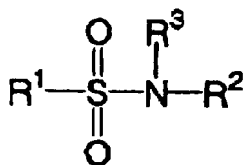
【 0 0 3 7 】

以下に本発明で好ましく用いられる、セルロースアシレートフィルムの光学的異方性を低下させる化合物の具体例としては、下記一般式 ( 1 3 )、( 1 8 )、( 1 9 ) のいずれかで表される化合物が挙げられるが、本発明はこれら化合物に限定されない。

【 0 0 3 8 】

【 化 1 】

一般式 ( 1 3 )

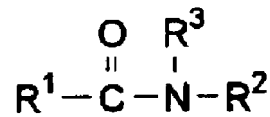


【 0 0 3 9 】

[ 一般式 ( 1 3 ) において、R<sup>1</sup>はアルキル基またはアリール基を表し、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。ただし R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>および R<sup>3</sup>の炭素原子数の総和は 1 0 以上である。]

【化 2】

## 一般式 (18)



【0040】

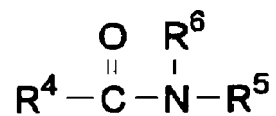
10

[一般式(18)において、 $\text{R}^1$ はアルキル基またはアリール基を表し、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。]

【0041】

【化 3】

## 一般式 (19)



20

【0042】

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

【0043】

一般式(13)の化合物について説明する。

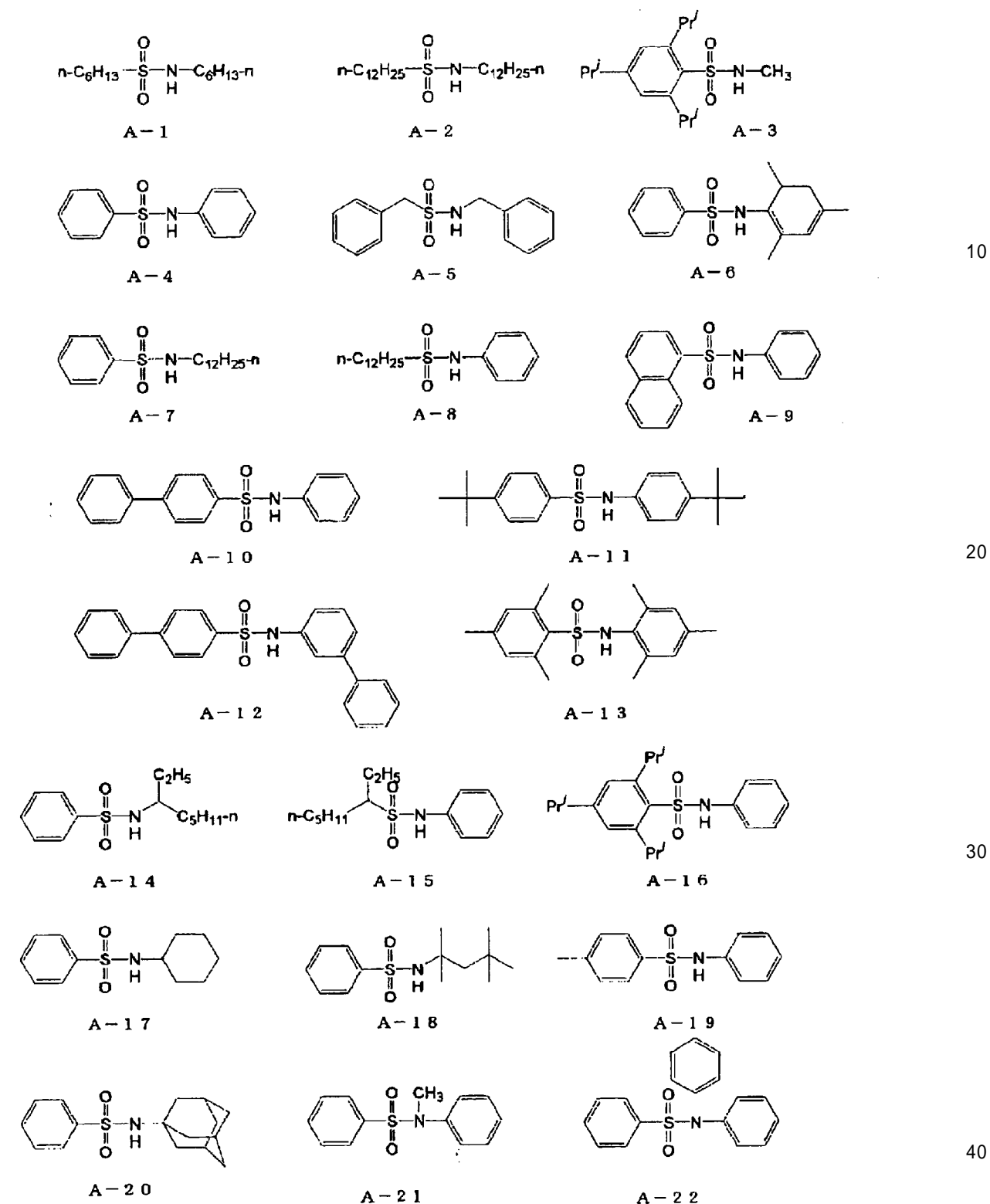
上記一般式(13)において、 $\text{R}^1$ はアルキル基またはアリール基を表し、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。また、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ の炭素原子数の総和が10以上であることが特に好ましい。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は置換されていてもよく、置換基としてはフッ素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、スルホン基およびスルホンアミド基が好ましく、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、スルホン基およびスルホンアミド基が特に好ましい。また、アルキル基は直鎖であっても、分岐であっても、環状であってもよく、炭素原子数1ないし25のものが好ましく、6ないし25のものがより好ましく、6ないし20のもの(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、アミル、イソアミル、*t*-アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ビシクロオクチル、ノニル、アダマンチル、デシル、*t*-オクチル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、ジデシル)が特に好ましい。アリール基としては炭素原子数が6ないし30のものが好ましく、6ないし24のもの(例えば、フェニル、ピフェニル、テルフェニル、ナフチル、ピナフチル、トリフェニルフェニル)が特に好ましい。一般式(13)で表される化合物の好ましい例を下記に示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0044】

30

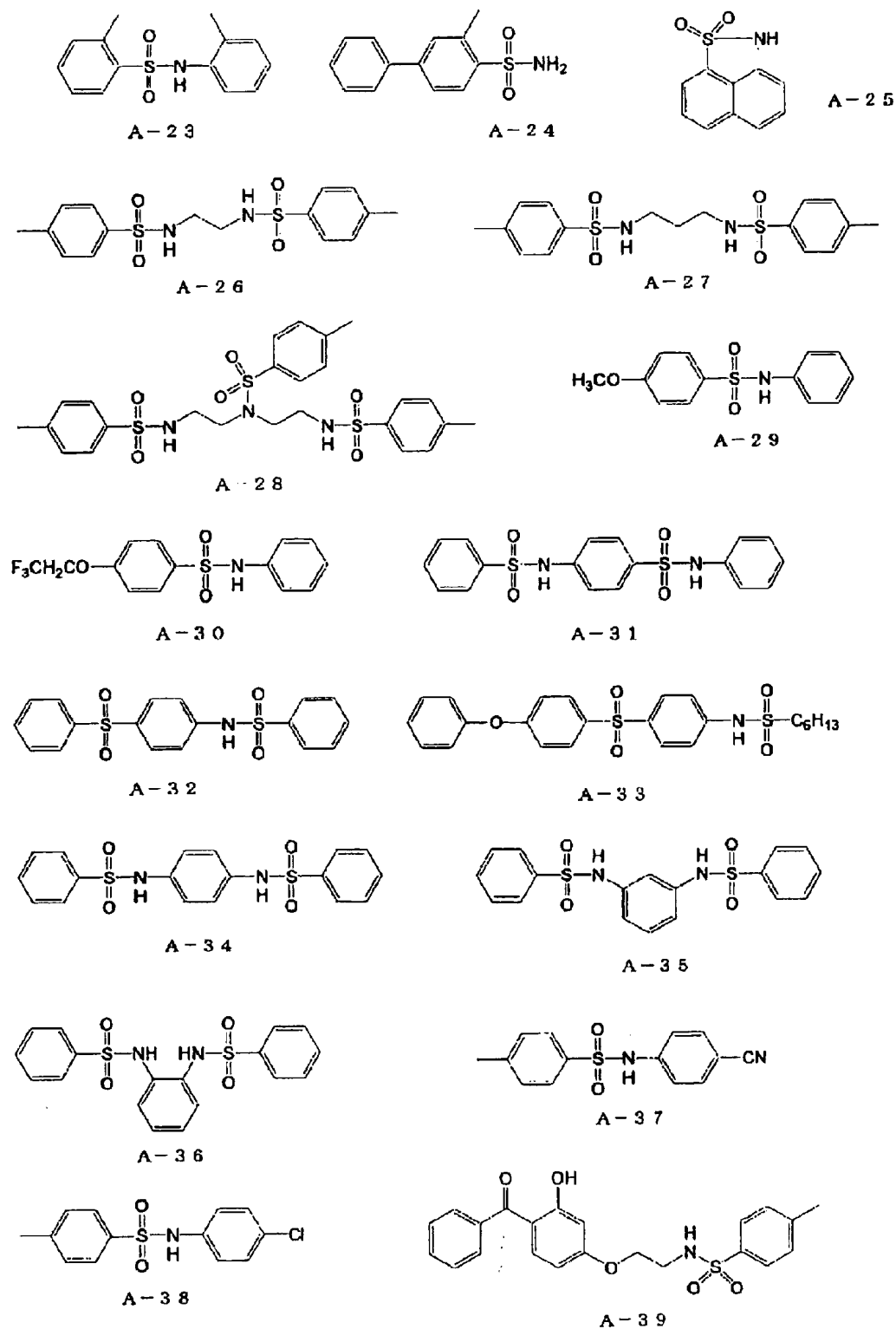
40

## 【化 4】



## 【 0 0 4 5 】

## 【化 5】



## 【 0 0 4 6 】

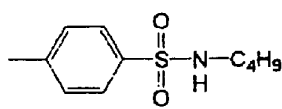
10

20

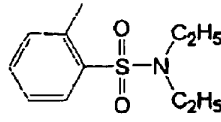
30

40

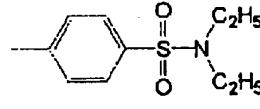
## 【化6】



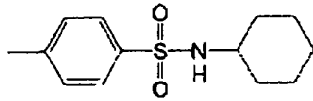
A-40



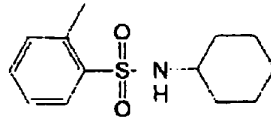
A-41



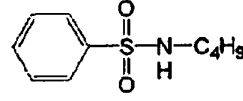
A-42



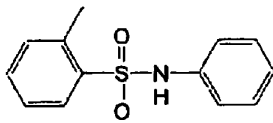
A-43



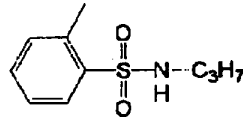
A-44



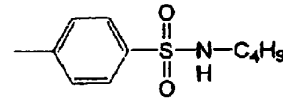
A-45



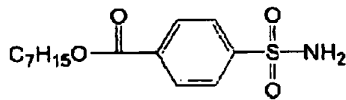
A-46



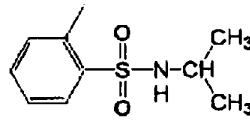
A-47



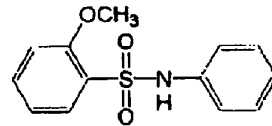
A-48



A-49



A-50



A-51

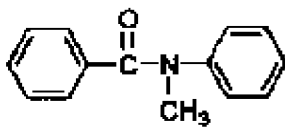
## 【0047】

以下に、一般式(18)または一般式(19)で表される化合物の好ましい例を下記に示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。なお、一般式(18)または一般式(19)で表される化合物において、アルキル基およびアリール基の具体例は一般式(13)と同じである。

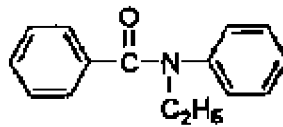
## 【0048】

## 【化7】

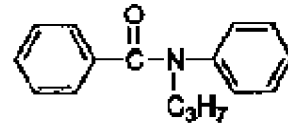
FA-1



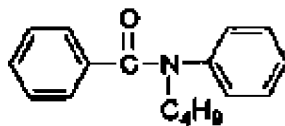
FA-2



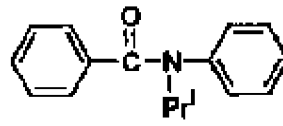
FA-3



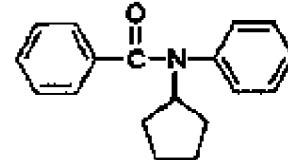
FA-4



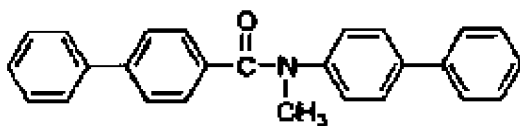
FA-5



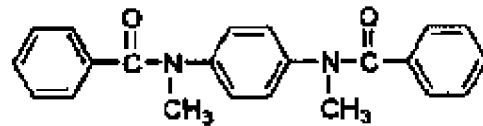
FA-6



FA-7



FA-8



## 【0049】

10

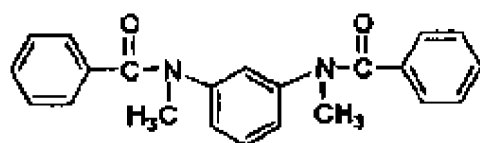
20

30

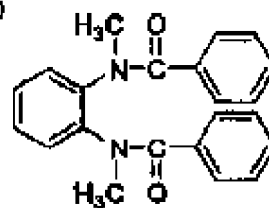
40

【化 8】

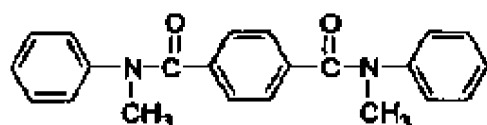
FA-9



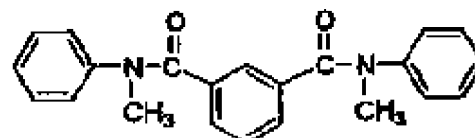
FA-10



FA-11

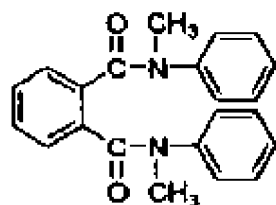


FA-12

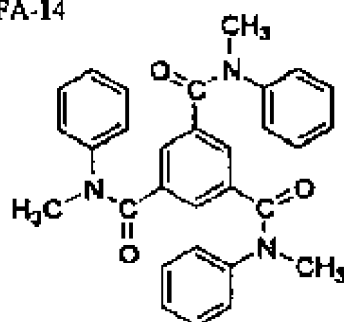


10

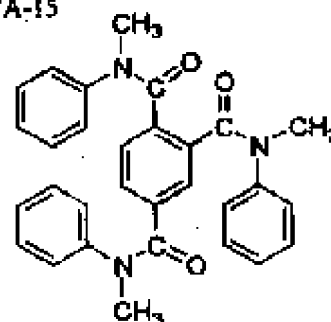
FA-13



FA-14

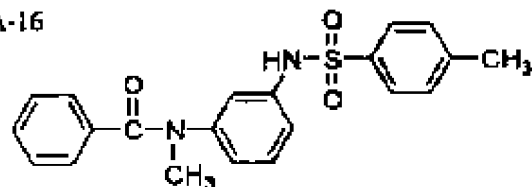


FA-15

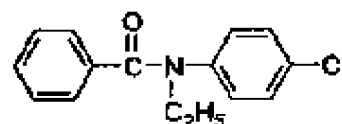


20

FA-16



FA-17



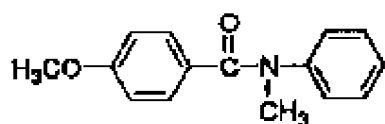
30

【 0 0 5 0 】

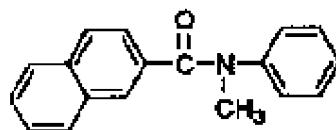


【化 9】

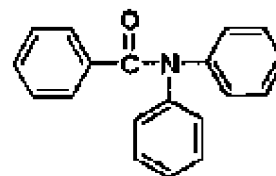
FA-18



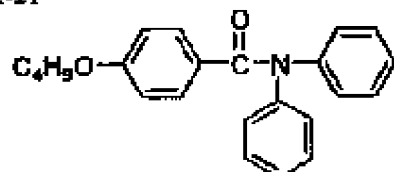
FA-19



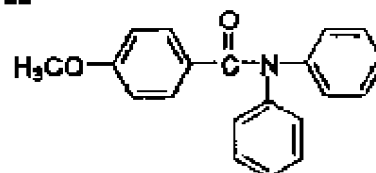
FA-20



FA-21

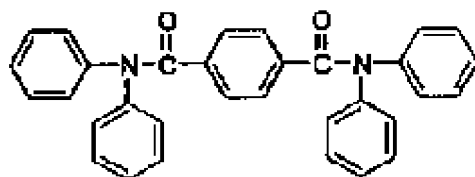


FA-22

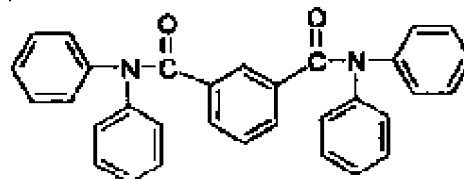


10

FA-23

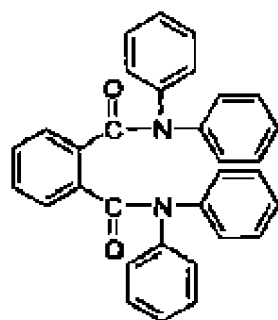


FA-24

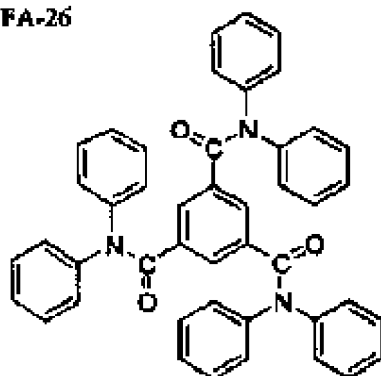


20

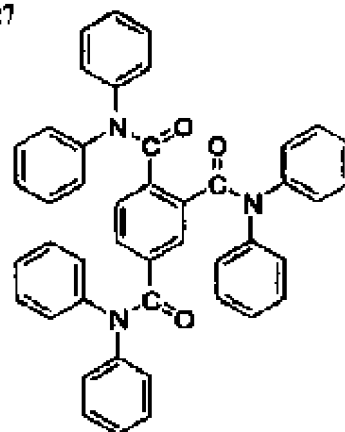
FA-25



FA-26

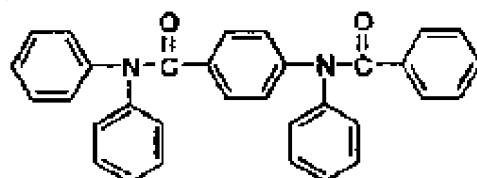


FA-27



30

FA-28

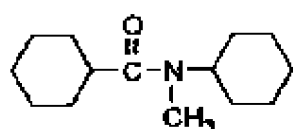


【 0 0 5 1 】

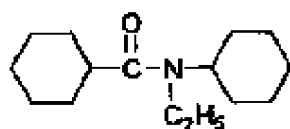
40

【化 1 0】

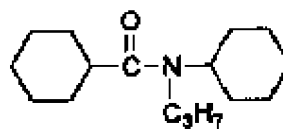
FB-1



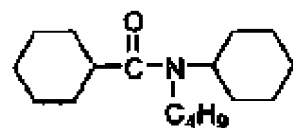
FB-2



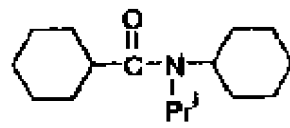
FB-3



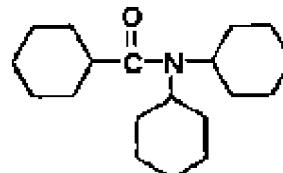
FB-4



FB-5

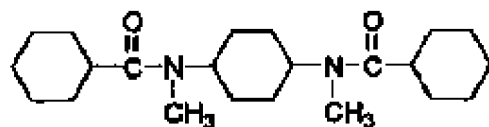


FB-6

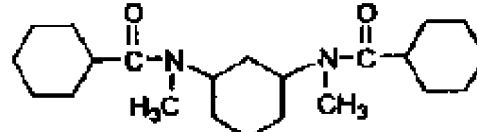


10

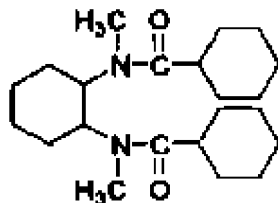
FB-7



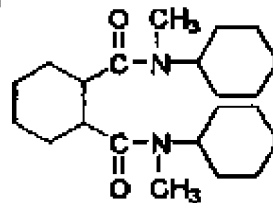
FB-8



FB-9

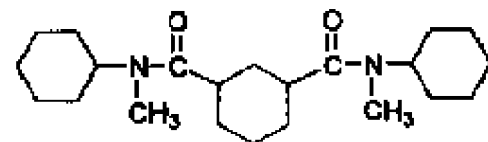


FB-10

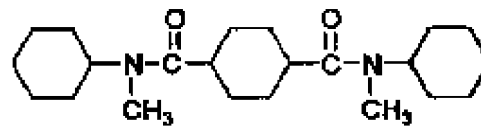


20

FB-11



FB-12



30

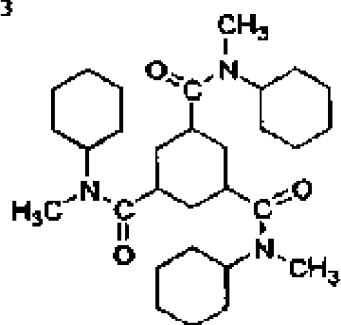
【 0 0 5 2】

式中、Pr<sup>i</sup>はイソプロピル基を表す。

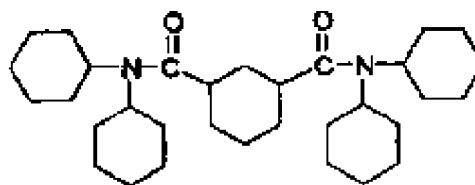
【 0 0 5 3】

【化 1 1】

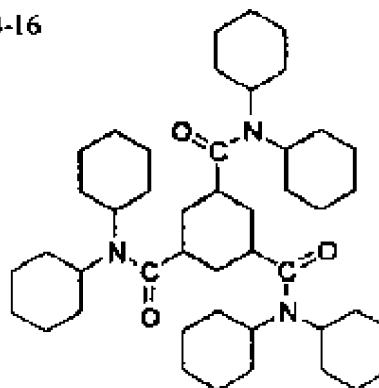
FB-13



FB-14

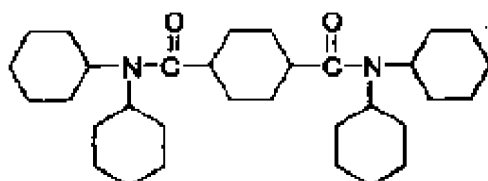


FB-16



10

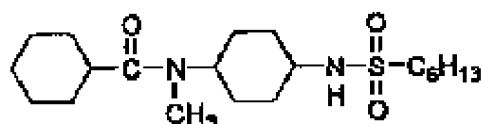
FB-15



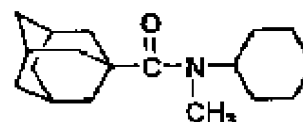
【 0 0 5 4】

【化 1 2】

FB-17

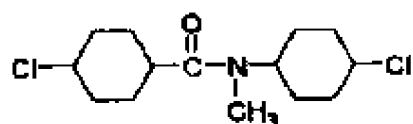


FB-18

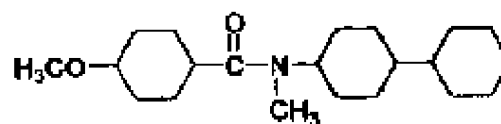


20

FB-19

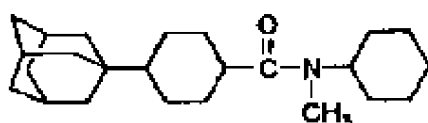


FB-20

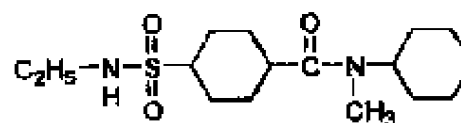


30

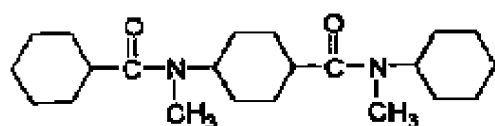
FB-21



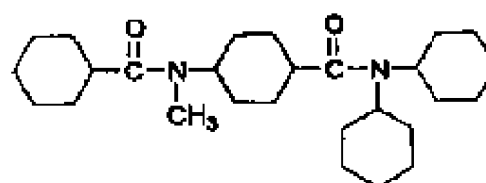
FB-22



FB-23



FB-24

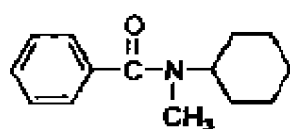


40

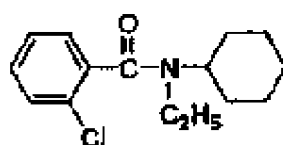
【 0 0 5 5】

【化 1 3】

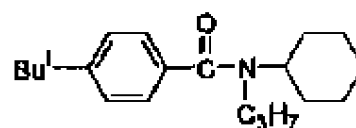
FC-1



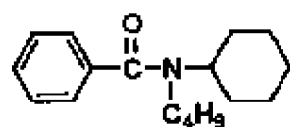
FC-2



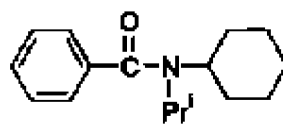
FC-3



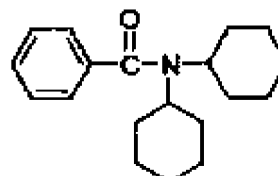
FC-4



FC-5

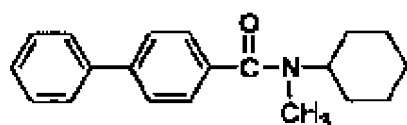


FA-6

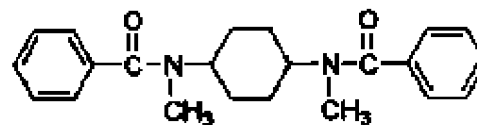


10

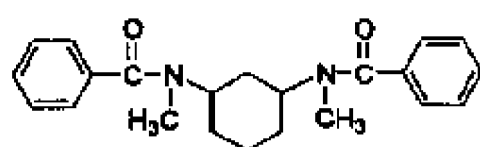
FC-7



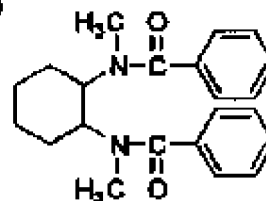
FC-8



FC-9

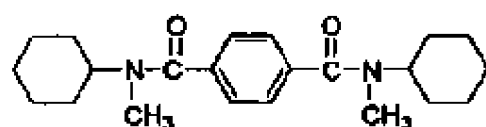


FC-10

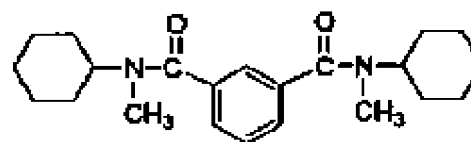


20

FC-11

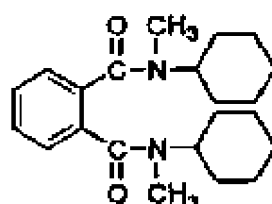


FC-12

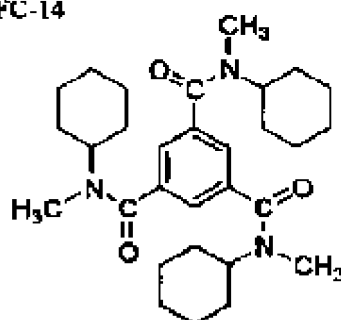


30

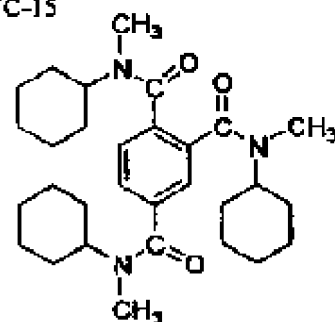
FC-13



FC-14

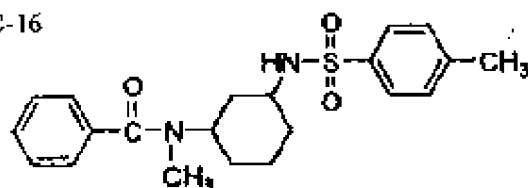


FC-15

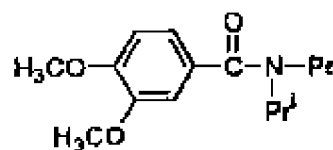


40

FC-16



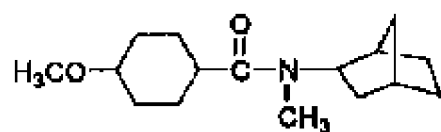
FC-17



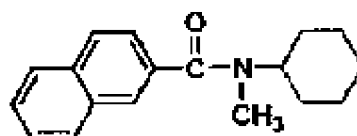
【 0 0 5 6 】

【化 1 4】

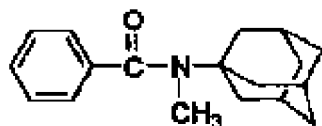
FC-18



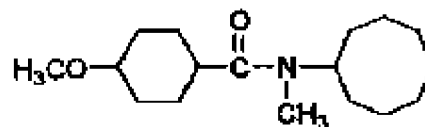
FC-19



FC-20

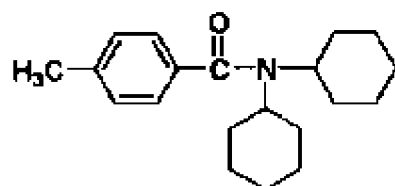


FC-21

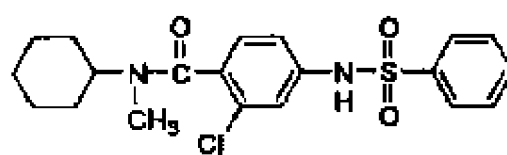


10

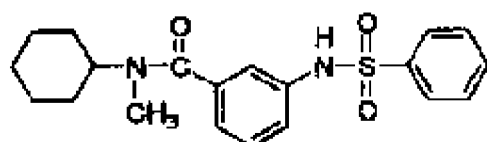
FC-22



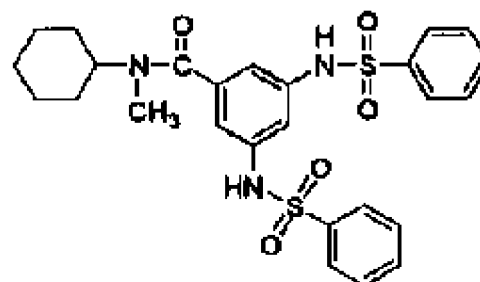
FC-23



FC-24



FC-25



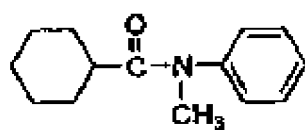
20

【 0 0 5 7 】

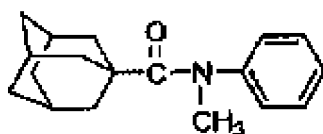
30

【化 15】

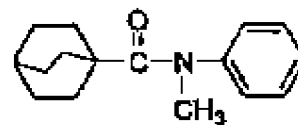
FD-1



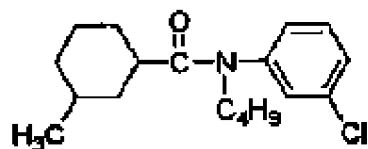
FD-2



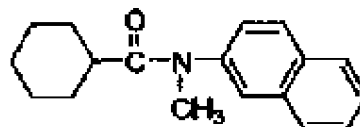
FD-3



FD-4

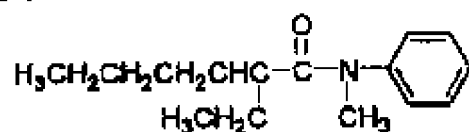


FD-5

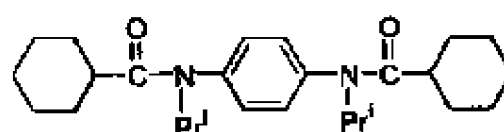


10

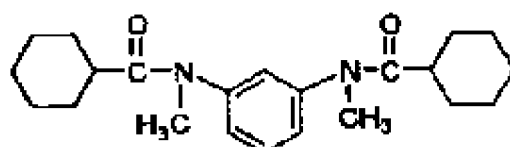
FD-6



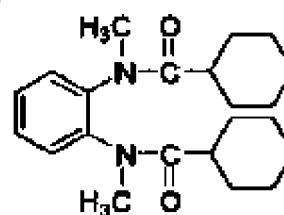
FD-7



FD-8

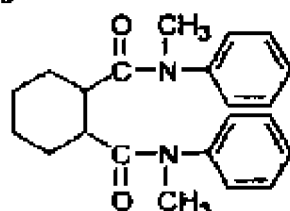


FD-9

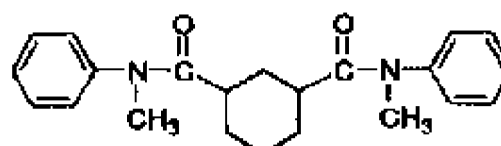


20

FD-10

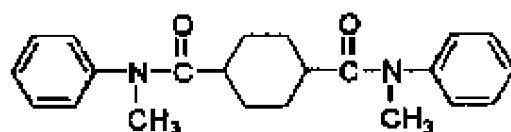


FD-11

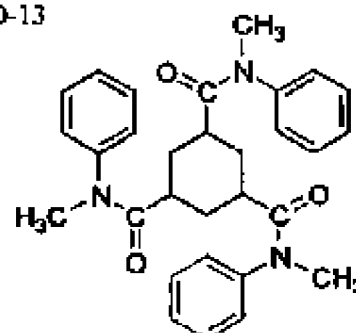


30

FD-12



FD-13

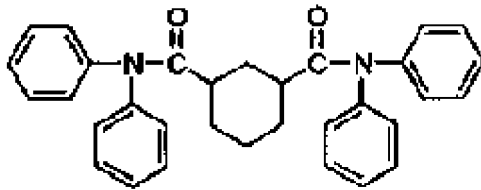


40

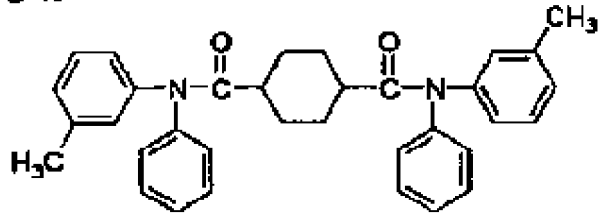
【 0 0 5 8 】

## 【化 16】

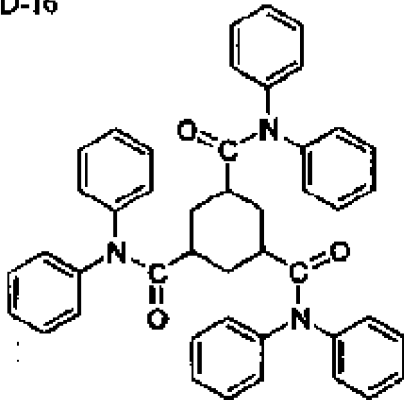
FD-14



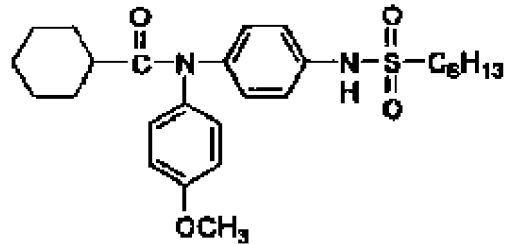
FD-15



FD-16

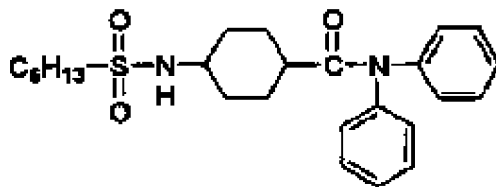


FD-17

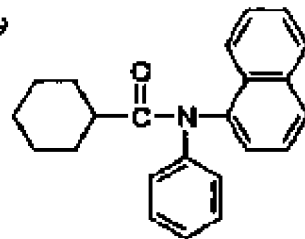


10

FD-18

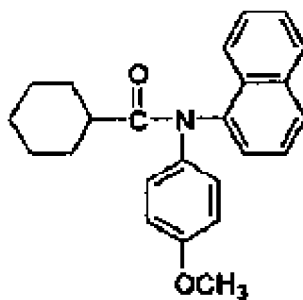


FD-19

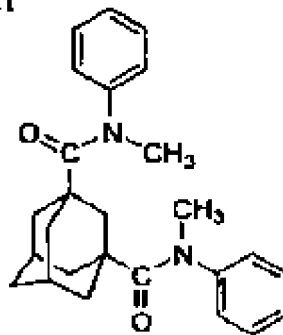


20

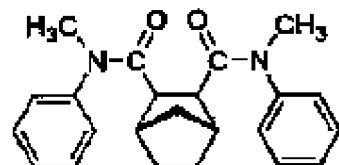
FD-20



FD-21



FD-22



30

## 【0059】

## [波長分散調整剤]

セルロースアシレートフィルムの波長分散を低下させる化合物（以下波長分散調整剤ともいう）について説明する。本発明のセルロースアシレートフィルムの  $R_{th}$  の波長分散を良好させるためには、下記式（iv）で表される  $R_{th}$  の波長分散  $R_{th} = |R_{th}(400) - R_{th}(700)|$  を低下させる化合物を、下記式（iv）、（v）をみたす範囲で少なくとも一種含有することが好ましい。

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

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

$$(vi) \quad 0.01 \leq B \leq 3.0$$

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

40

50

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

上記式 (v)、(vi) は

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

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

であることがよりのぞましく、

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

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

であることがさらにのぞましい。

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

#### 【0060】

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

#### 【0061】

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

#### 【0062】

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

#### 【0063】

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

#### 【0064】

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

#### 【0065】

(化合物添加量)

上述した本発明で好ましく用いられる波長分散調整剤の添加量は、セルロースアシレートに対し 0.01 ないし 30 質量% であることが好ましく、0.1 ないし 20 質量% であ

10

20

30

40

50



ることがより好ましく、0.2ないし10質量%であることが特に好ましい。

【0066】

(化合物添加の方法)

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

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

【0067】

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

【0068】

ベンゾトリアゾール系化合物としては一般式(101)で示されるものが本発明の波長分散調整剤として好ましく用いられる。

【0069】

一般式(101)  $Q^1 - Q^2 - OH$

【0070】

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

【0071】

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

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

【0072】

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

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

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

Q<sup>2</sup>であらわされる芳香族環として好ましくは芳香族炭化水素環であり、より好ましくはナフタレン環、ベンゼン環であり、特に好ましくはベンゼン環である。Q<sup>2</sup>は更に置換基を有してもよく、後述の置換基Tが好ましい。

置換基Tとしては例えばアルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメチル、エチル、i s o - プロピル、t e r t - ブチル、n - オクチル、n - デシル、n - ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばビニル、アリル、2 - ブテニル、3 - ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばプロパルギル、3 - ペンチニルなどが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、p - メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。）、置換又は未置換のアミノ基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～10、特に好ましくは炭素数0～6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、2 - ナフチルオキシなどが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～10であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～16、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタン

10

20

30

40

50

スルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。)、シリル基(好ましくは、炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは、炭素数3~24であり、例えば、トリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

10

【0073】

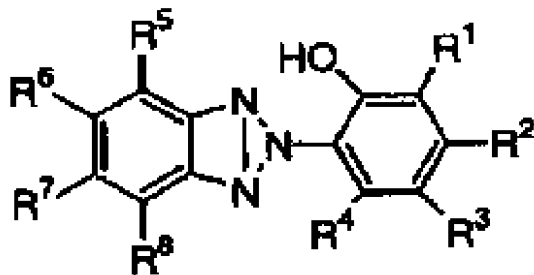
一般式(101)として好ましくは下記一般式(101-A)で表される化合物である。

一般式(101-A)

20

【0074】

【化17】



30

【0075】

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>8</sup>はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

【0076】

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

R<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子、炭素1~12アルキル基であり、特に好ましくは炭素数1~12のアルキル基(好ましくは炭素数4~12)である。

40

【0077】

R<sup>2</sup>、およびR<sup>4</sup>として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子、炭素1~12アルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基であり、最も好ましくは

50

水素原子である。

【 0 0 7 8 】

R<sup>5</sup>およびR<sup>8</sup>として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子、炭素 1 ~ 12 アルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基であり、最も好ましくは水素原子である。

【 0 0 7 9 】

R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子であり、特に好ましくは水素原子、塩素原子である。

10

【 0 0 8 0 】

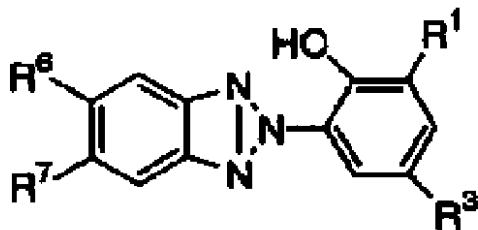
一般式 ( 1 0 1 ) としてより好ましくは下記一般式 ( 1 0 1 - B ) で表される化合物である。

一般式 ( 1 0 1 - B )

【 0 0 8 1 】

【 化 1 8 】

20



【 0 0 8 2 】

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

30

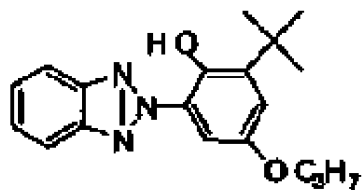
【 0 0 8 3 】

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

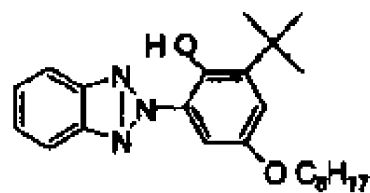
【 0 0 8 4 】

【化 19】

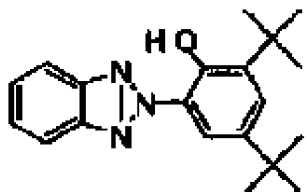
UV-1



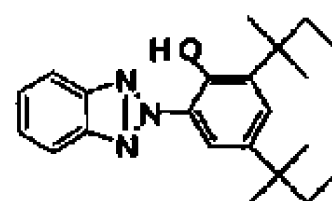
UV-6



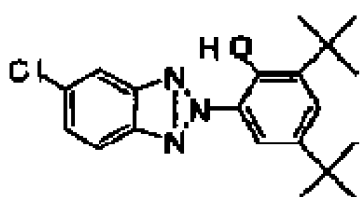
UV-2



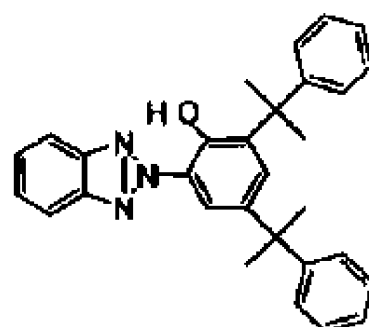
UV-7



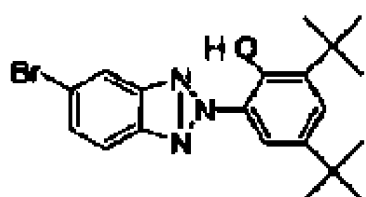
UV-3



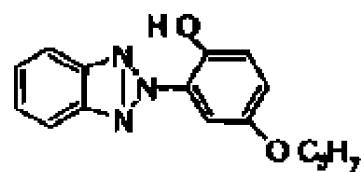
UV-8



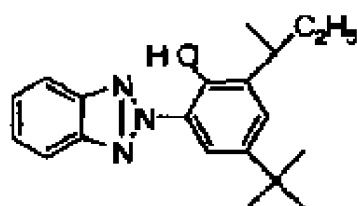
UV-4



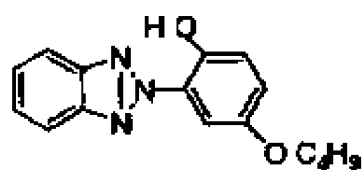
UV-9



UV-5



UV-10



【 0 0 8 5 】

10

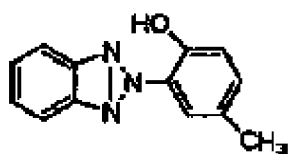
20

30

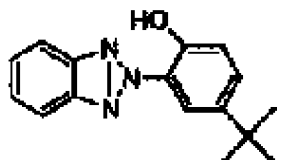
40

【化 20】

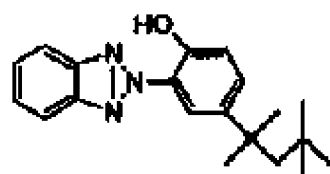
UV-11



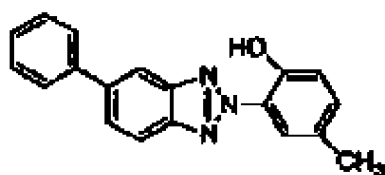
UV-12



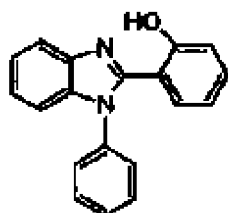
UV-13



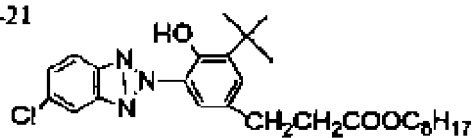
UV-14



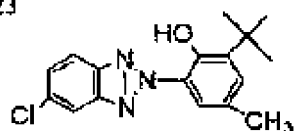
UV-15



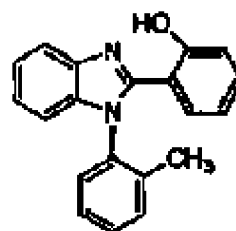
UV-21



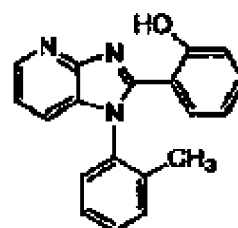
UV-23



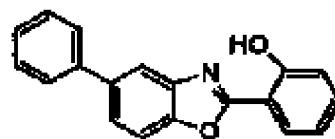
UV-16



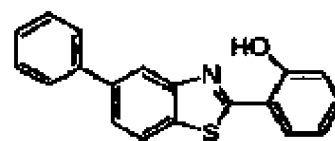
UV-17



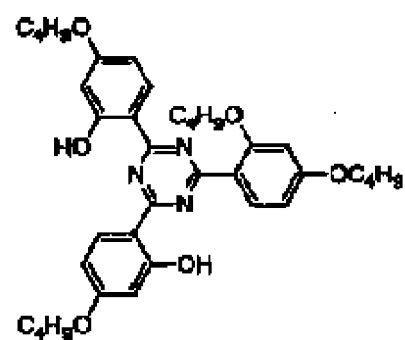
UV-18



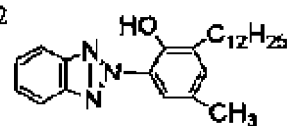
UV-19



UV-20



UV-22



【 0 0 8 6 】

10

20

30

40

50

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

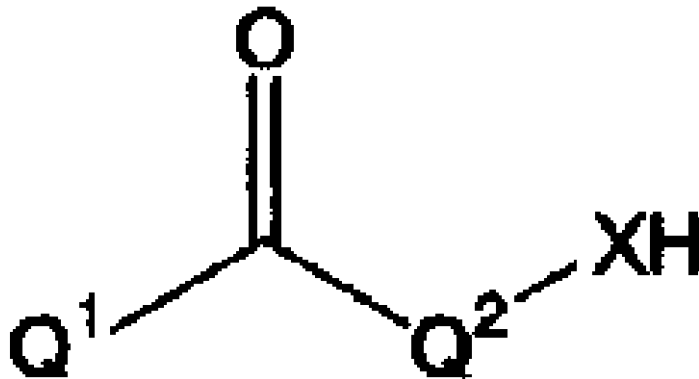
【0087】

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

一般式(102)

【0088】

【化21】



10

【0089】

(式中、 $Q^1$ および $Q^2$ はそれぞれ独立に芳香族環を表す。XはNR(Rは水素原子または置換基を表す。)、酸素原子または硫黄原子を表す。)

【0090】

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

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

30

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

40

$Q^1$ および $Q^2$ であらわされる芳香族環として好ましくは芳香族炭化水素環であり、より好ましくは炭素数6~10の芳香族炭化水素環であり、更に好ましくは置換または無置換のベンゼン環である。

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

【0091】

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

50

酸素原子であり、特に好ましくは酸素原子である。

【0092】

置換基 T としては例えばアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 12、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 であり、例えばメチル、エチル、i s o - プロピル、t e r t - ブチル、n - オクチル、n - デシル、n - ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 12、特に好ましくは炭素数 2 ~ 8 であり、例えばビニル、アリル、2 - ブテニル、3 - ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 12、特に好ましくは炭素数 2 ~ 8 であり、例えばプロパルギル、3 - ペンチニルなどが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニル、p - メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。）、置換又は未置換のアミノ基（好ましくは炭素数 0 ~ 20、より好ましくは炭素数 0 ~ 10、特に好ましくは炭素数 0 ~ 6 であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 12、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数 6 ~ 20、より好ましくは炭素数 6 ~ 16、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシ、2 - ナフチルオキシなどが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピパロイルなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数 7 ~ 20、より好ましくは炭素数 7 ~ 16、特に好ましくは炭素数 7 ~ 10 であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 7 ~ 20、より好ましくは炭素数 7 ~ 16、特に好ましくは炭素数 7 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数 0 ~ 20、より好ましくは炭素数 0 ~ 16、特に好ましくは炭素数 0 ~ 12 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数 6 ~ 20、より好ましくは炭素数 6 ~ 16、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭

10

20

30

40

50



素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは 1 ~ 12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。)、シリル基(好ましくは、炭素数 3 ~ 40、より好ましくは炭素数 3 ~ 30、特に好ましくは、炭素数 3 ~ 24 であり、例えば、トリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

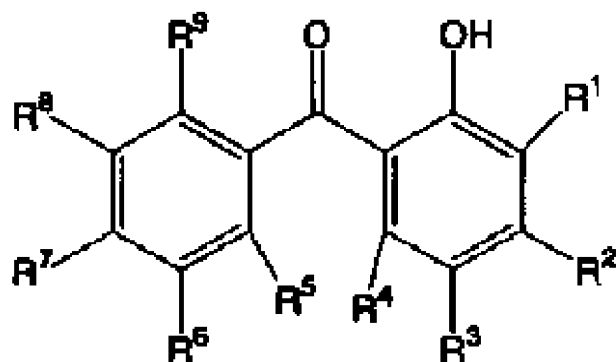
【0093】

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

一般式(102-A)

【0094】

【化22】



【0095】

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

【0096】

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

【0097】

$R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ および $R^9$ として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子、炭素1 ~ 12アルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基であり、最も好ましくは水素原子である。

【0098】

$R^2$ として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、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

10

20

30

40

50

アミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 12 アリールオキシ基、ヒドロキシ基であり、更に好ましくは炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基であり、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基である。

【0099】

$R^7$ として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、より好ましくは水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 0 ~ 20 のアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 12 アリールオキシ基、ヒドロキシ基であり、更に好ましくは水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 12、より好ましくは炭素数 1 ~ 8、更に好ましくはメチル基）であり、特に好ましくはメチル基、水素原子である。

10

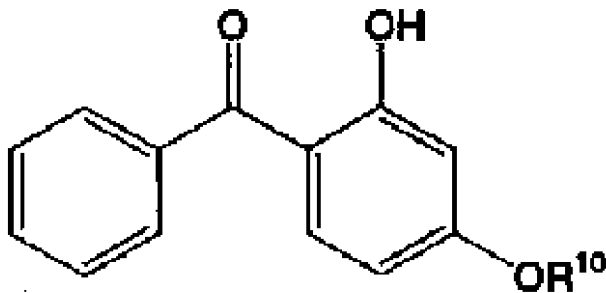
【0100】

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)

【0101】

【化23】



20

【0102】

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

【0103】

30

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

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

【0104】

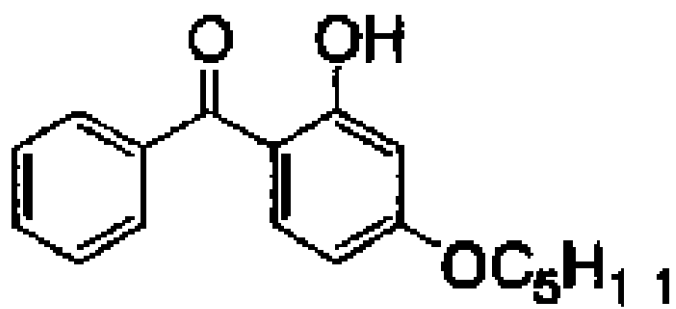
40

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

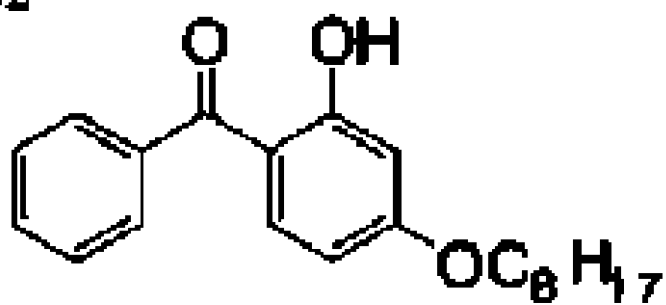
以下に一般式(102)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明は下記具体例に何ら限定されるものではない。

【0105】

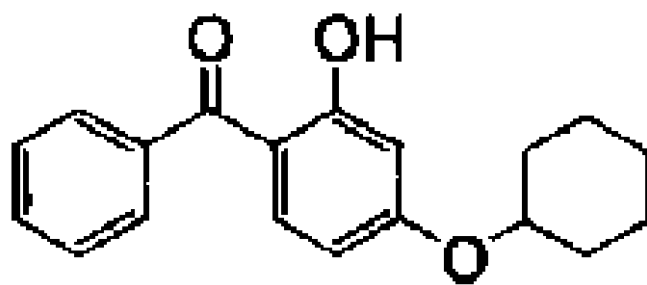
【化 2 4】

**UV-101**

10

**UV-102**

20

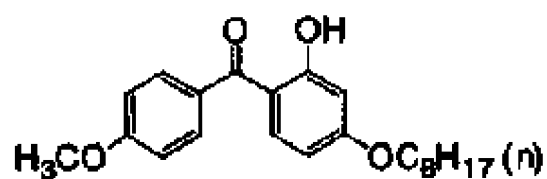
**UV-103**

30

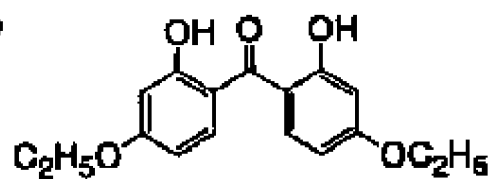
【 0 1 0 6 】

【化 2 5】

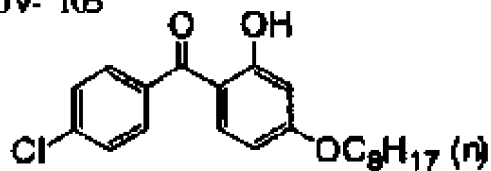
UV-104



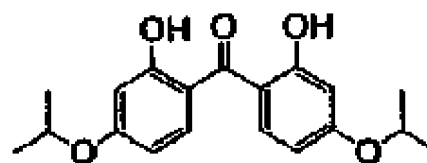
UV-109



UV- 105

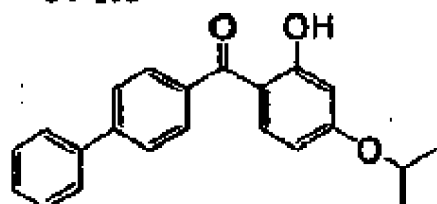


UV-110

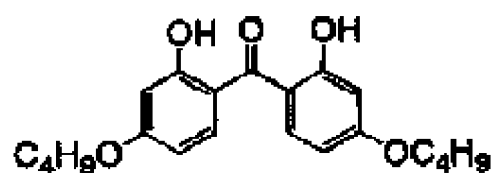


10

UV-106

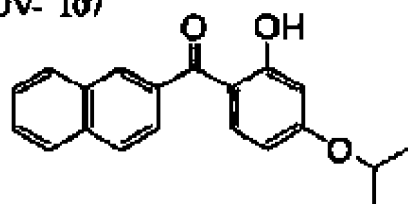


UV-111

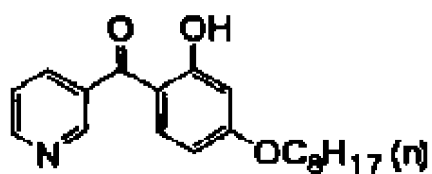


20

UV- 107



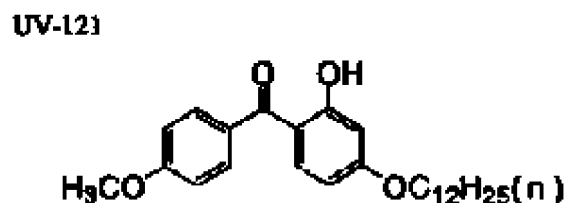
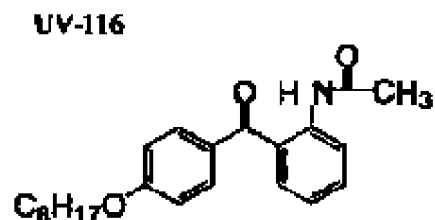
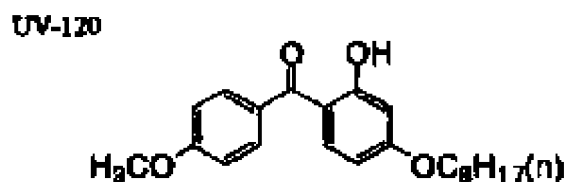
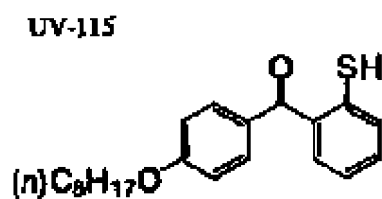
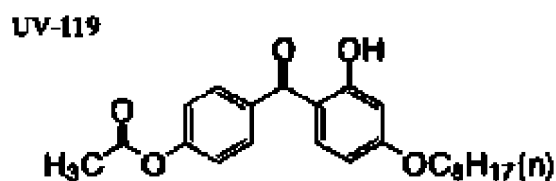
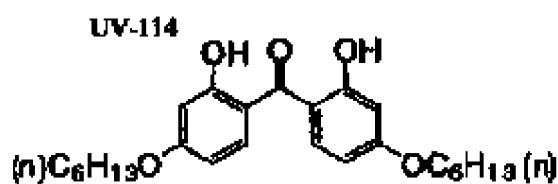
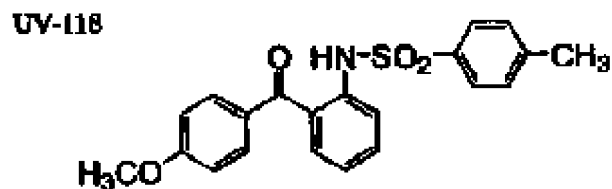
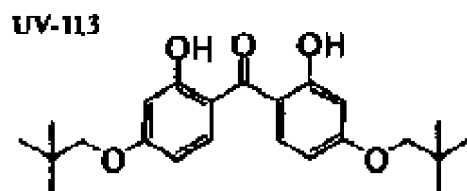
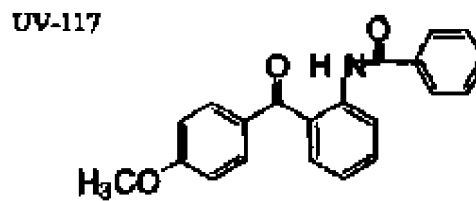
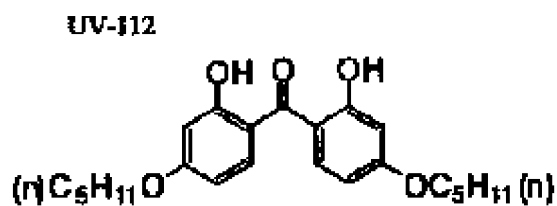
UV-108



30

【 0 1 0 7】

【化 2 6】



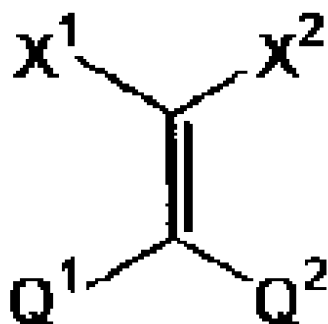
【 0 1 0 8】

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 0 9】

【化 2 7】



【 0 1 1 0】

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

50

は置換基を表し、少なくともどちらか1つはシアノ基を表す。)

Q<sup>1</sup>およびQ<sup>2</sup>であらわされる芳香族環は芳香族炭化水素環でも芳香族ヘテロ環でもよい。また、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。

【0111】

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

【0112】

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

【0113】

Q<sup>1</sup>およびQ<sup>2</sup>であらわされる芳香族環として好ましくは芳香族炭化水素環であり、より好ましくはベンゼン環である。

Q<sup>1</sup>およびQ<sup>2</sup>は更に置換基を有してもよく、後述の置換基Tが好ましい。置換基Tとしては例えばアルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、i s o - プロピル、t e r t - ブチル、n - オクチル、n - デシル、n - ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル、アリル、2 - プテニル、3 - ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばプロパルギル、3 - ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、p - メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)、置換又は未置換のアミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~10、特に好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、2 - ナフチルオキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2

10

20

30

40

50

～ 20、より好ましくは炭素数 2 ～ 16、特に好ましくは炭素数 2 ～ 12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリアルオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 7 ～ 20、より好ましくは炭素数 7 ～ 16、特に好ましくは炭素数 7 ～ 12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数 0 ～ 20、より好ましくは炭素数 0 ～ 16、特に好ましくは炭素数 0 ～ 12 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリアルチオ基(好ましくは炭素数 6 ～ 20、より好ましくは炭素数 6 ～ 16、特に好ましくは炭素数 6 ～ 12 であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数 1 ～ 20、より好ましくは炭素数 1 ～ 16、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数 1 ～ 30、より好ましくは 1 ～ 12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。)、シリル基(好ましくは、炭素数 3 ～ 40、より好ましくは炭素数 3 ～ 30、特に好ましくは、炭素数 3 ～ 24 であり、例えば、トリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

#### 【0114】

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

#### 【0115】

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

#### 【0116】

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。

。

10

20

30

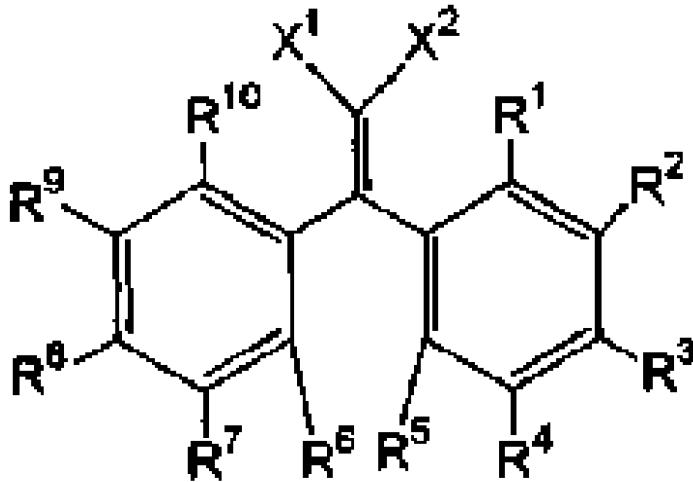
40

50

一般式 ( 1 0 3 - A )

【 0 1 1 7 】

【 化 2 8 】



10

【 0 1 1 8 】

( 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 $X^1$ および $X^2$ は一般式 ( 1 0 3 ) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。 )

20

【 0 1 1 9 】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、置換基としては前述の置換基 T が適用できる。またこれらの置換基は更に別の置換基によって置換されてもよく、置換基同士が縮環して環構造を形成してもよい。

【 0 1 2 0 】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、および $R^{10}$ として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子、炭素 1 ~ 12 アルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基であり、最も好ましくは水素原子である。

30

【 0 1 2 1 】

$R^3$ 、および $R^8$ として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、より好ましくは水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 0 ~ 20 のアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 12 アリールオキシ基、ヒドロキシ基であり、更に好ましくは水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 アルコキシ基であり、特に好ましくは水素原子である。

40

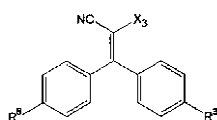
【 0 1 2 2 】

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

一般式 ( 1 0 3 - B )

【 0 1 2 3 】

【 化 2 9 】



50



## 【 0 1 2 4 】

(式中、 $R^3$ および $R^8$ は一般式(103-A)におけるそれらと同義であり、また、好ましい範囲も同様である。 $X^3$ は水素原子、または置換基を表す。)

## 【 0 1 2 5 】

$X^3$ は水素原子、または置換基を表し、置換基としては前述の置換基Tが適用でき、また、可能な場合は更に他の置換基で置換されてもよい。 $X^3$ として好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは、シアノ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族ヘテロ環であり、更に好ましくはシアノ基、カルボニル基であり、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基( $-C(=O)OR$ ( $R$ は：炭素数1～20アルキル基、炭素数6～12のアリール基およびこれらを組み合わせたもの)である。

10

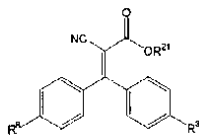
## 【 0 1 2 6 】

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

一般式(103-C)

## 【 0 1 2 7 】

## 【 化 3 0 】



20

## 【 0 1 2 8 】

(式中、 $R^3$ および $R^8$ は一般式(103-A)におけるそれらと同義であり、また、好ましい範囲も同様である。 $R^{21}$ は炭素数1～20のアルキル基を表す。)

## 【 0 1 2 9 】

$R^{21}$ として好ましくは $R^3$ および $R^8$ が両方水素の場合には、炭素数2～12のアルキル基であり、より好ましくは炭素数4～12のアルキル基であり、更に好ましくは、炭素数6～12のアルキル基であり、特に好ましくは、 $n$ -オクチル基、 $tert$ -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 $n$ -デシル基、 $n$ -ドデシル基であり、最も好ましくは2-エチルヘキシル基である。

30

## 【 0 1 3 0 】

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

## 【 0 1 3 1 】

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

## 【 0 1 3 2 】

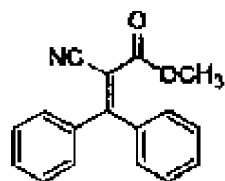
以下に一般式(103)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明は下記具体例に何ら限定されるものではない。

40

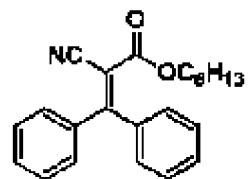
## 【 0 1 3 3 】

【化 3 1】

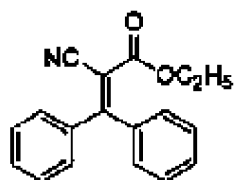
UV-201



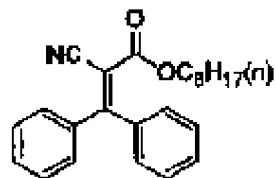
UV-206



UV-202

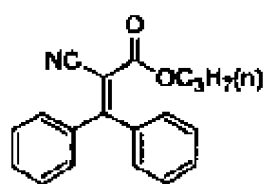


UV-207

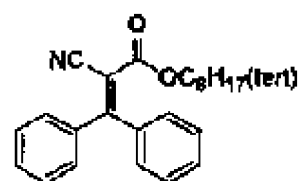


10

UV-203

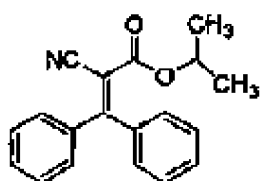


UV-208

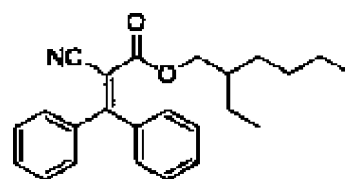


20

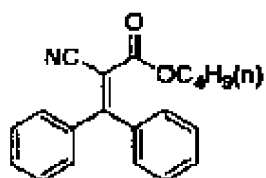
UV-204



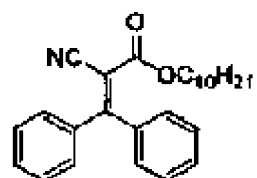
UV-209



UV-205



UV-210

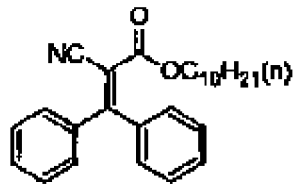


30

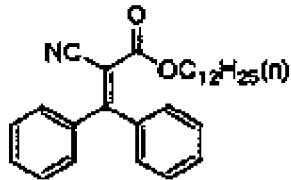
【 0 1 3 4 】

【化 3 2】

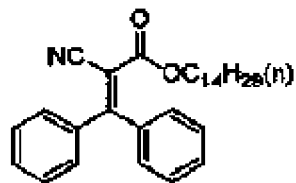
UV-211



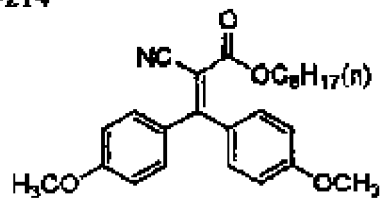
UV-212



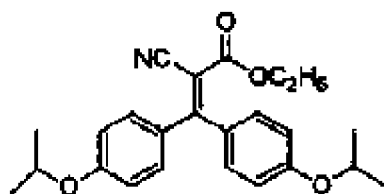
UV-213



UV-214

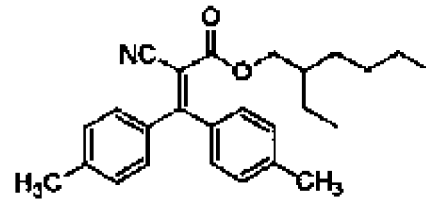


UV-215

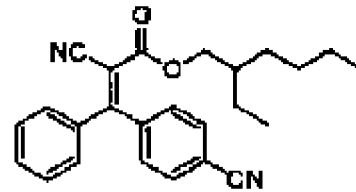


【 0 1 3 5】

UV-216

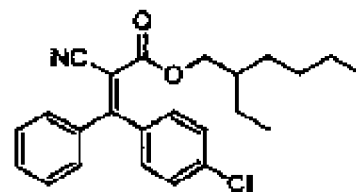


UV-217



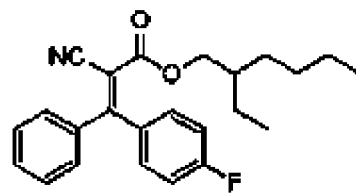
10

UV-218

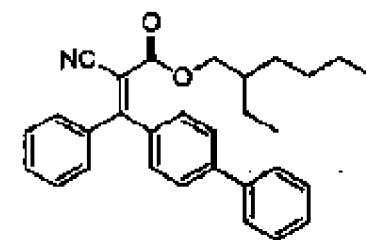


20

UV-219



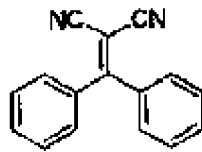
UV-220



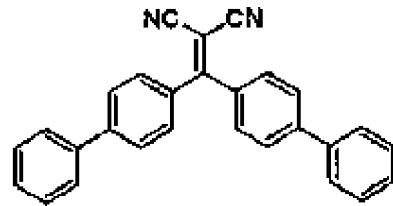
30

## 【化 3 3】

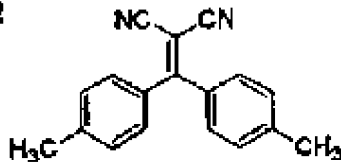
UV-221



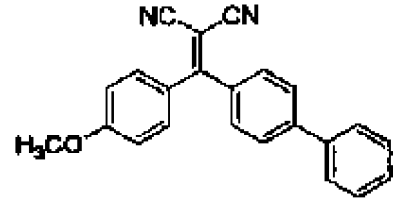
UV-226



UV-222

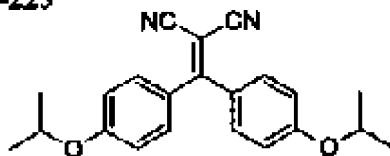


UV-227

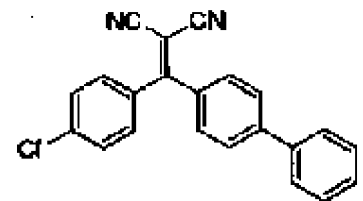


10

UV-223

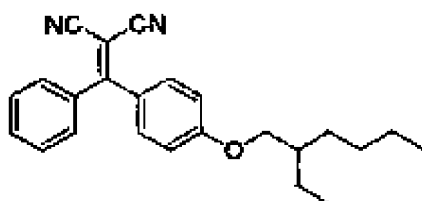


UV-228

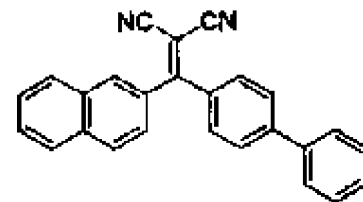


20

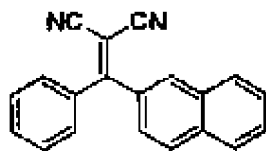
UV-224



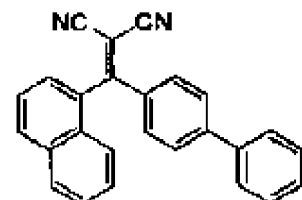
UV-229



UV-225

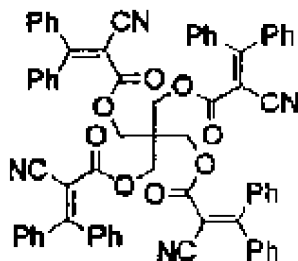


UV-230



30

UV-231



40

## 【 0 1 3 6 】

## [ マット剤微粒子 ]

本発明のセルロースアシレートフィルムには、マット剤として微粒子を加えることが好ましい。本発明に使用される微粒子としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成珪酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子はケイ素を含むものが濁度が

50

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

#### 【0137】

これらの微粒子は、通常平均粒子径が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次平均粒子径は0.2μm以上1.5μm以下が好ましく、0.4μm以上1.2μm以下がさらに好ましく、0.6μm以上1.1μm以下が最も好ましい。1次、2次粒子径はフィルム中の粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、粒子に外接する円の直径をもって粒径とした。また、場所を変えて粒子200個を観察し、その平均値をもって平均粒子径とした。

#### 【0138】

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

#### 【0139】

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

#### 【0140】

本発明において2次平均粒子径の小さな粒子を有するセルロースアシレートフィルムを得るために、微粒子の分散液を調製する際にいくつかの手法が考えられる。例えば、溶剤と微粒子を攪拌混合した微粒子分散液をあらかじめ作成し、この微粒子分散液を別途用意した少量のセルロースアシレート溶液に加えて攪拌溶解し、さらにメインのセルロースアシレート溶液（ドープ液）と混合する方法がある。この方法は二酸化珪素微粒子の分散性がよく、二酸化珪素微粒子が更に再凝集しにくい点で好ましい調製方法である。ほかにも、溶剤に少量のセルロースエステルを加え、攪拌溶解した後、これに微粒子を加えて分散機で分散を行いこれを微粒子添加液とし、この微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する方法もある。本発明はこれらの方法に限定されないが、二酸化珪素微粒子を溶剤などと混合して分散するときの二酸化珪素の濃度は5~30質量%が好ましく、10~25質量%が更に好ましく、15~20質量%が最も好ましい。分散濃度が高い方が添加量に対する液濁度は低くなり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。最終的なセルロースアシレートのドープ溶液中でのマツト剤微粒子の添加量は1m<sup>3</sup>あたり0.01~1.0gが好ましく、0.03~0.3gが更に好ましく、0.08~0.16gが最も好ましい。

#### 【0141】

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。

#### 【0142】

[可塑剤、劣化防止剤、剥離剤]

光学的に異方性を低下する化合物、波長分散調整剤の他に、本発明のセルロースアシレートフィルムには、前述のように、用途に応じた種々の添加剤（例えば、可塑剤、紫外線

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

#### 【0143】

##### [化合物添加の比率]

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

#### 【0144】

##### [セルロースアシレート溶液の有機溶媒]

本発明では、ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを製造することが好ましく、セルロースアシレートを有機溶媒に溶解した溶液(ドープ)を用いてフィルムは製造される。本発明の主溶媒として好ましく用いられる有機溶媒は、炭素原子数が3~12のエステル、ケトン、エーテル、および炭素原子数が1~7のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒が好ましい。エステル、ケトンおよびエーテルは、環状構造を有していてもよい。エステル、ケトンおよびエーテルの官能基(すなわち、-O-、-CO-および-COO-)のいずれかを二つ以上有する化合物も、主溶媒として用いることができ、たとえばアルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する主溶媒の場合、その炭素原子数はいずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。  
30

#### 【0145】

以上本発明のセルロースアシレートフィルムに対しては塩素系のハロゲン化炭化水素を主溶媒としても良いし、発明協会公開技報2001-1745(12頁~16頁)に記載されているように、非塩素系溶媒を主溶媒としても良く、本発明のセルロースアシレートフィルムに対しては特に限定されるものではない。  
40

#### 【0146】

その他、本発明のセルロースアシレート溶液及びフィルムについての溶媒は、その溶解方法も含め以下の公開特許公報に開示されており、好ましい態様である。それらは、例えば、特開2000-95876、特開平12-95877、特開平10-324774、特開平8-152514、特開平10-330538、特開平9-95538、特開平9-95557、特開平10-235664、特開平12-63534、特開平11-21379、特開平10-182853、特開平10-278056、特開平10-279702、特開平10-323853、特開平10-237186、特開平11-60807  
50

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

【 0 1 4 7 】

[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 4 8 】

（ドープ溶液の透明度）

本発明のセルロースアシレート溶液のドープ透明度としては 8 5 % 以上であることが好ましい。より好ましくは 8 8 % 以上であり、さらに好ましくは 9 0 % 以上であることが好ましい。本発明においてはセルロースアシレートドープ溶液に各種の添加剤が十分に溶解していることを確認した。具体的なドープ透明度の算出方法としては、ドープ溶液を 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 4 9 】

[流延、乾燥、巻き取り工程]

次に、本発明のセルロースアシレート溶液を用いたフィルムの製造方法について述べる。本発明のセルロースアシレートフィルムを製造する方法及び設備は、従来のセルローストリアセレートフィルム製造に供する溶液流延製膜方法及び溶液流延製膜装置が用いられる。溶解機（釜）から調製されたドープ（セルロースアシレート溶液）を貯蔵釜で一旦貯蔵し、ドープに含まれている泡を脱泡して最終調製をする。ドープをドープ排出口から、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギャポンプを通して加圧型ダイに送り、ドープを加圧型ダイの口金（スリット）からエンドレスに走行している流延部の金属支持体の上に均一に流延され、金属支持体がほぼ一周した剥離点で、生乾きのドープ膜（ウェブとも呼ぶ）を金属支持体から剥離する。得られるウェブの両端をクリップで挟み、幅保持しながらテンターで搬送して乾燥し、続いて得られたフィルムを乾燥装置のロール群で機械的に搬送し乾燥を終了して巻き取り機でロール状に所定の長さに巻き取る。テンターとロール群の乾燥装置との組み合わせはその目的により変わる。本発明のセルロースアシレートフィルムの主な用途である、電子ディスプレイ用の光学部材である機能性保護膜に用いる溶液流延製膜方法においては、溶液流延製膜装置の他に、下引層、帯電防止層、ハレーション防止層、保護層等のフィルムへの表面加工のために、塗布装置が付加されることが多い。これらについては、発明協会公開技報（公技番号 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。

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  $\mu$  m が好ましく、2 0 ~ 1 0 0  $\mu$  m がより好ましく、3 0 ~ 9 0  $\mu$  m がさらに好ましい。

【 0 1 5 0 】

[高湿度処理後のフィルムの光学性能変化]

[セルロースアシレートフィルム物性評価]

本発明のセルロースアシレートフィルムの環境変化による光学性能の変化については、6 0 ~ 9 0 % R H に 2 4 0 時間処理したフィルムの R e ( 4 0 0 )、R e ( 7 0 0 )、R

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

[高温処理後のフィルムの光学性能変化]

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

[フィルム加熱処理後の化合物揮散量]

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

なお、フィルムからの揮散量は、 8 0 2 4 0 時間処理したフィルムおよび未処理のフィルムをそれぞれ溶媒に溶かし出し、高速液体クロマトグラフィーにて化合物を検出し、化合物のピーク面積をフィルム中に残存した化合物量として、下記式により算出した。

揮散量 ( % ) = { ( 未処理品中の残存化合物量 ) - ( 処理品中の残存化合物量 ) } / ( 未処理品中の残存化合物量 ) × 1 0 0

【 0 1 5 1 】

[フィルムのガラス転移温度 T g]

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

【 0 1 5 2 】

[フィルムのヘイズ]

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

【 0 1 5 3 】

[フィルムの R e、R t h の湿度依存性]

本発明のセルロースアシレートフィルムの面内のレターデーション R e ( ) および膜厚方向のレターデーション R t h ( ) はともに湿度による変化が小さいことが好ましい。具体的には、 2 5 1 0 % R H における R t h ( 4 0 0 ) 値と 2 5 8 0 % R H における R t h ( 4 0 0 ) 値の差 R t h ( 4 0 0 ) ( = R t h ( 4 0 0 ) 1 0 % R H - R t h ( 4 0 0 ) 8 0 % R H ) が 0 ~ 5 0 n m であることが好ましい。より好ましくは 0 ~ 4 0 n m であり、さらに好ましくは 0 ~ 3 5 n m である。R t h ( 7 0 0 ) についても同様の範囲が好ましい。2 5 1 0 % R H における R e ( 4 0 0 ) 値と 2 5 8 0 % R H における R e ( 4 0 0 ) 値の差 R e ( 4 0 0 ) ( = R e ( 4 0 0 ) 1 0 % R H - R e ( 4 0 0 ) 8 0 % R H ) が 0 ~ 1 0 n m であることが好ましい。より好ましくは 0 ~ 5 n m であり、さらに好ましくは 0 ~ 2 n m である。R e ( 7 0 0 ) についても同様の範囲が好ましい。

【 0 1 5 4 】

[フィルムの平衡含水率]

本発明のセルロースアシレートフィルムの平衡含水率は、偏光板の保護膜として用いる際、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーとの接着性を損なわないために、膜厚のいかに関わらず、 2 5 8 0 % R H における平衡含水率が、 0 ~ 4 % であることが好ま



しい。0.1～3.5%であることがより好ましく、1～3%であることが特に好ましい。4%以上の平衡含水率であると、レターデーションの湿度変化による依存性が大きくなりすぎてしまい好ましくない。

含水率の測定法は、本発明のセルロースアシレートフィルム試料7mm×35mmを水分測定器、試料乾燥装置(CA-03、VA-05、共に三菱化学(株))にてカールフィッシャー法で測定した。水分量(g)を試料質量(g)で除して算出した。

【0155】

[フィルムの透湿度]

本発明のセルロースアシレートフィルムの透湿度は、JIS規格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/m<sup>2</sup>・24hであることがのぞましい。500～1800g/m<sup>2</sup>・24hであることがより好ましく、600～1600g/m<sup>2</sup>・24hであることが特に好ましい。2000g/m<sup>2</sup>・24hを越えると、フィルムのRe、Rthの湿度依存性の絶対値が0.5nm/%RHを超える傾向が強くなってしまう。また、本発明のセルロースアシレートフィルムに液晶性化合物層を積層して光学補償フィルムとした場合も、Re値、Rth値の湿度依存性の絶対値が0.5nm/%RHを超える傾向が強くなってしまい好ましくない。この光学補償シートや偏光板が液晶表示装置に組み込まれた場合、色味の変化や視野角の低下を引き起こす。また、セルロースアシレートフィルムの透湿度が400g/m<sup>2</sup>・24h未満では、偏光膜の両面などに貼り付けて偏光板を作製する場合に、セルロースアシレートフィルムにより接着剤の乾燥が妨げられ、接着不良を生じる。

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

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

【0156】

[フィルムの寸度変化]

本発明のセルロースアシレートフィルムの寸度安定性は、60℃、90%RHの条件下に24時間静置した場合(高湿)の寸度変化率および90℃、5%RHの条件下に24時間静置した場合(高温)の寸度変化率がいずれも0.5%以下であることがのぞましい。よりのぞましくは0.3%以下であり、さらにのぞましくは0.15%以下である。

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

【0157】

[フィルムの音速]

本発明のセルロースアシレートフィルムの音速について、絶対値は特に限定しないが、幅方向の音速VTと長手方向の音速VMとの比R(VT/VM)が、1.05～1.50であることが望ましい。

よりのぞましくは、比が  $1.06 \sim 1.45$  である。さらにのぞましくは、比が  $1.07 \sim 1.40$  である。比が  $1.50$  を超える場合には、耐久性試験時のカールや光学性能の変化が大きくなってしまう。音速の具体的な測定方法としては、NOMURA 製音速測定装置 SST-110 を用い、 $25 \sim 55\%$  RH 雰囲気中で 6 時間以上調湿したフィルムについて、 $25 \sim 55\%$  RH 雰囲気にて、幅方向および長手方向の音速度を求めることにより、それらの比を求めた。

#### 【0158】

##### [ フィルムの引張弾性率 ]

本発明のセルロースアシレートフィルムは、幅方向の引張弾性率が  $240 \sim 600 \text{ kgf/mm}^2$  ( $2.35 \text{ GPa} \sim 5.88 \text{ GPa}$ ) であり、好ましくは  $250 \sim 580 \text{ kgf/mm}^2$  ( $2.45 \text{ GPa} \sim 5.68 \text{ GPa}$ ) であり、長手方向の引張弾性率が  $230 \sim 480 \text{ kgf/mm}^2$  ( $2.25 \text{ GPa} \sim 4.70 \text{ GPa}$ ) であり、好ましくは  $240 \sim 470 \text{ kgf/mm}^2$  ( $2.35 \text{ GPa} \sim 4.61 \text{ GPa}$ ) であり、前記幅方向と前記長手方向の引張弾性率の比が、前者/後者として  $1.15 \sim 1.80$  であり、 $1.16 \sim 1.60$  であることがよりのぞましい。

さらにのぞましくは、幅方向の引張弾性率が  $260 \sim 560 \text{ kgf/mm}^2$  ( $2.55 \text{ GPa} \sim 5.49 \text{ GPa}$ ) であり、長手方向の引張弾性率が  $250 \sim 450 \text{ kgf/mm}^2$  ( $2.45 \text{ GPa} \sim 4.41 \text{ GPa}$ ) であり、かつ、前記幅方向と前記長手方向の引張弾性率の比が、前者/後者として  $1.17 \sim 1.40$  である。

引張弾性率の具体的な測定方法としては、東洋ボールドウィン製万能引張試験機 STM T50BP を用い、 $23 \sim 70\%$  RH 雰囲気中、引張速度  $10\%$ /分で  $0.5\%$  伸びにおける応力を測定し、弾性率を求めた。

#### 【0159】

##### [ フィルムの貯蔵弾性率 ]

本発明のセルロースアシレートフィルムは、幅方向と長手方向の貯蔵弾性率がともに  $15000 \sim 80000 \text{ kgf/cm}^2$  ( $1.47 \text{ GPa} \sim 7.84 \text{ GPa}$ ) であり、かつ、幅方向と長手方向の貯蔵弾性率の比が前者/後者として  $1.15 \sim 1.80$  であることがのぞましい。

よりのぞましくは、幅方向と長手方向の貯蔵弾性率がともに  $18000 \sim 75000 \text{ kgf/cm}^2$  ( $1.76 \text{ GPa} \sim 7.35 \text{ GPa}$ ) であり、かつ、幅方向と長手方向の貯蔵弾性率の比が前者/後者として  $1.16 \sim 1.60$  である。さらにのぞましくは、搬送方向とフィルム面内で直交する方向、搬送方向ともに貯蔵弾性率が  $20000 \sim 70000 \text{ kgf/cm}^2$  ( $1.96 \text{ GPa} \sim 6.86 \text{ GPa}$ ) であり、かつ、かつ、幅方向と長手方向の貯蔵弾性率の比が前者/後者として  $1.17 \sim 1.40$  である。

具体的な測定方法は、温度を変化させながらの動的粘弾性測定より貯蔵弾性率をもとめた。

#### 【0160】

##### [ フィルムの光弾性係数 ]

本発明のセルロースアシレートフィルムは、幅方向および長手方向の光弾性係数がともに  $25 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$  ( $2.5 \times 10^{-13} \text{ N/m}^2$ ) 以下であり、かつ、幅方向と長手方向の貯蔵弾性率の比が前者/後者として  $0.60 \sim 0.97$  であることがのぞましい。

よりのぞましくは、搬送方向とフィルム面内で直交する方向の光弾性係数および搬送方向の光弾性係数がともに  $22 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$  ( $2.2 \times 10^{-13} \text{ N/m}^2$ ) 以下であり、かつ、幅方向と長手方向の貯蔵弾性率の比が前者/後者として  $0.65 \sim 0.96$  である。

さらにのぞましくは、搬送方向とフィルム面内で直交する方向の光弾性係数および搬送方向の光弾性係数がともに  $20 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$  ( $2.0 \times 10^{-13} \text{ N/m}^2$ ) 以下であり、かつ、幅方向と長手方向の貯蔵弾性率の比が前者/後者として  $0.70 \sim 0.95$  である。

具体的な測定方法としては、本発明のセルロースアシレートフィルム試料  $12\text{ mm} \times 120\text{ mm}$  の幅方向または長手方向に対して引っ張り応力をかけ、その際のレターデーションをエリプソメーター（M150、日本分光（株））で測定し、応力に対するレターデーションの変化量から光弾性係数を算出した。

#### 【0161】

[延伸前後における正面レターデーション変化、遅相軸の検出]

帯状のフィルムから試料、長手方向  $100\text{ mm} \times$  幅方向  $100\text{ mm}$  を切り出し、固定一軸延伸機を用いて温度  $140^\circ\text{C}$  の条件下で長手方向（MD方向）と平行または巾方向（TD方向）と平行に延伸を行った。延伸前後における各試料の正面レターデーション  $R_e$  は自動複屈折計 KOBRA 21ADH を用いて測定した。遅相軸の検出は上記のレターデーション測定の際に得られる配向角から決定した。偏光膜直近に配置されるセルロースアシレートフィルムは、延伸によって  $R_e$  の変化が小さいことが好ましく、具体的には  $R_e(n)$  を  $n(\%)$  延伸したフィルムの正面レターデーション ( $n\text{ m}$ )、 $R_e(0)$  を延伸していないフィルムの正面レターデーション ( $n\text{ m}$ ) としたときに、 $|R_e(n) - R_e(0)| / n$   $1.0$  を有することが好ましく、 $|R_e(n) - R_e(0)| / n$   $0.3$  以下がさらに好ましい。

#### 【0162】

[遅相軸を有する方向]

本発明のセルロースアシレートフィルムを偏光膜の保護フィルムに用いる場合、偏光膜が機械搬送方向（MD方向）に吸収軸を持つため、セルロースアシレートフィルムは遅相軸が MD 方向近傍または TD 方向近傍にあることがのぞましい。遅相軸が偏光膜と平行または直交させることにより光漏れや色味変化を低減できる。近傍とは、遅相軸と MD または TD 方向が  $0 \sim 10^\circ$ 、好ましくは  $0 \sim 5^\circ$  の範囲にあることを表す。

#### 【0163】

[固有複屈折が正であるセルロースアシレートフィルム]

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

#### 【0164】

上記各種物性は、後述する延伸処理または収縮処理等の配向処理条件を適宜調節することにより達成され得る。

#### 【0165】

[本発明のセルロースアシレートフィルムの評価方法]

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

#### 【0166】

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

$R_e(\quad)$  は KOBRA 21ADH (王子計測機器 (株) 製) において波長  $n\text{ m}$  の光をフィルム法線方向に入射させて測定される。 $R_{th}(\quad)$  は前記  $R_e(\quad)$ 、面内の遅相軸 (KOBRA 21ADH により判断される) を傾斜軸 (回転軸) としてフィルム法線方向に対して  $+40^\circ$  傾斜した方向から波長  $n\text{ m}$  の光を入射させて測定したレターデーション値、および面内の遅相軸を傾斜軸 (回転軸) としてフィルム法線方向に対して  $-40^\circ$  傾斜した方向から波長  $n\text{ m}$  の光を入射させて測定したレターデーション値の計 3 つの方向で測定したレターデーション値と平均屈折率の仮定値及び入力された膜厚値を基に KOBRA 21ADH が算出する

。ここで平均屈折率の仮定値はポリマーハンドブック（JOHN WILEY & SONS, INC）、各種光学フィルムのカタログの値を使用することができる。平均屈折率の値が既知でないものについてはアッ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。

【0167】

（透過率）

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

【0168】

[フィルム表面の性状]

（表面形状）

本発明のセルロースアシレートフィルムの表面は、JISB0601-1994に基づく該膜の表面凹凸の算術平均粗さ（Ra）が0.1μm以下、及び最大高さ（Ry）が0.5μm以下であることが好ましい。好ましくは、算術平均粗さ（Ra）が0.05μm以下、及び最大高さ（Ry）が0.2μm以下である。膜表面の凹と凸の形状は、原子間力顕微鏡（AFM）により評価することが出来る。

（表面エネルギー）

本発明のセルロースアシレートフィルムの表面エネルギーは以下の方法により測定した。すなわち、試料を水平な台の上に水平にのせ、試料表面に一定量の水、およびヨウ化メチレンをのせてから一定時間後の試料表面での水、およびヨウ化メチレンの接触角を求めた。更に測定した接触角から、Owensの方法により表面エネルギーを求めた。

【0169】

[セルロースアシレートフィルムのレターデーションの面内ばらつき]

本発明のセルロースアシレートフィルムは次の式を満たすことが好ましい。

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

[式中、 $R_{e(MAX)}$ 、 $R_{th(MAX)}$ 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。]

【0170】

[フィルムの保留性]

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

保留性の評価方法

試料を10cm×10cmのサイズに断裁し、23℃、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±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。

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

【0171】

[フィルムの力学特性]

（カール）

本発明のセルロースアシレートフィルムの幅方向のカール値は、-10/m~+10/mであることが好ましい。本発明のセルロースアシレートフィルムには後述する表面処理、光学異方性層を塗設する際のラビング処理の実施や配向膜、光学異方性層の塗設や貼合などを長尺で行う際に、本発明のセルロースアシレートフィルムの幅方向のカール値が前述の範囲外では、フィルムのハンドリングに支障をきたし、フィルムの切断が起きること

10

20

30

40

50

がある。また、フィルムのエッジや中央部などで、フィルムが搬送ロールと強く接触するために発塵しやすくなり、フィルム上への異物付着が多くなり、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ることがある。また、カールを上述の範囲とすることで光学異方性層を設置するときに発生しやすい色斑故障を低減できるほか、偏光膜貼り合せ時に気泡が入ることを防ぐことができ、好ましい。

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

#### 【 0 1 7 2 】

（引裂き強度）

J I S K 7 1 2 8 - 2 : 1 9 9 8 の引裂き試験方法に基づく引裂き強度（エルメンドルフ引裂き法）が、本発明のセルロースアシレートフィルムの膜厚が  $20 \sim 80 \mu\text{m}$  の範囲において、 $2 \text{ g}$  以上が好ましい。より好ましくは、 $5 \sim 25 \text{ g}$  であり、更には  $6 \sim 25 \text{ g}$  である。また、 $60 \mu\text{m}$  換算で  $8 \text{ g}$  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、 $25$ 、 $65\% \text{ RH}$  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。

#### 【 0 1 7 3 】

〔フィルムの残留溶剂量〕

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

#### 【 0 1 7 4 】

〔フィルムの吸湿膨張係数〕

本発明のセルロースアシレートフィルムの吸湿膨張係数は  $30 \times 10^{-5} / \% \text{ RH}$  以下とすることが好ましい。吸湿膨張係数は、 $15 \times 10^{-5} / \% \text{ RH}$  以下とすることが好ましく、 $10 \times 10^{-5} / \% \text{ RH}$  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、 $1.0 \times 10^{-5} / \% \text{ RH}$  以上の値である。吸湿膨張係数は、一定温度下において相対湿度を変化させた時の試料の長さの変化量を示す。この吸湿膨張係数を調節することで、本発明のセルロースアシレートフィルムを光学補償フィルム支持体として用いた際、光学補償フィルムの光学補償機能を維持したまま、額縁状の透過率上昇すなわち歪みによる光漏れを防止することができる。

#### 【 0 1 7 5 】

〔機能層〕

本発明のセルロースアシレートフィルムは、その用途として光学用途と写真感光材料に適用される。特に光学用途が液晶表示装置であることが好ましく、液晶表示装置が、二枚の電極基板の間に液晶を担持してなる液晶セル、その両側に配置された二枚の偏光板、および該液晶セルと該偏光板との間に少なくとも一枚の光学補償シートを配置した構成であることがさらに好ましい。これらの液晶表示装置としては、TN、IPS、FLC、AFLC、OCB、STN、ECB、VA および HAN が好ましい。とくに IPS および VA が好ましい。

その際に前述の光学用途に本発明のセルロースアシレートフィルムを用いるに際し、各種の機能層を付与することが実施される。それらは、例えば、帯電防止層、硬化樹脂層（透明ハードコート層）、反射防止層、易接着層、防眩層、光学補償層、配向層、液晶層などである。本発明のセルロースアシレートフィルムを用いることができるこれらの機能層及びその材料としては、界面活性剤、滑り剤、マツト剤、帯電防止層、ハードコート層などが挙げられ、発明協会公開技報公技番号 2001 - 1745 号（2001 年 3 月 15 日発行、発明協会）にて 32 頁～45 頁に詳細に記載されており、本発明において好ましく用いることができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 7 6 】

## 〔用途（偏光板）〕

本発明のセルロースアシレートフィルムの用途について説明する。

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

10

## 【 0 1 7 7 】

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

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

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

20

## 【 0 1 7 8 】

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

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

30

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

## 【 0 1 7 9 】

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

40

50

しい。

#### 【0180】

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

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

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

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

#### 【0181】

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

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

#### 【0182】

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

#### 【0183】

（液晶表示装置の構成）

液晶表示装置には通常２枚の偏光板の間に液晶セルが配置されているが、本発明のセルロースアシレートフィルムを適用した保護フィルムはどの部位に配置しても優れた表示性が得られる。特に液晶表示装置の表示側最表面の偏光板の保護フィルムには透明ハードコート層、防眩層、反射防止層等が設けられるため、該保護フィルムをこの部分に用いることが得に好ましい。

#### 【 0 1 8 4 】

本発明の偏光板を作製するにあたり、本発明のセルロースアシレートフィルムを偏光膜の保護フィルム（偏光板用保護フィルム）として用いるために、偏光膜と貼り合わせる側の表面とポリビニルアルコールを主成分とする偏光膜との接着性を良好にすることが必要である。接着性が不十分の場合は、偏光板を作製した後に液晶表示装置等のパネルに適宜用いるための加工性が不良であったり、または耐久性が不足して、長期の使用での剥れ等が問題となる。接着には、粘着剤を使用することもでき、粘着剤の成分としては、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル等のポリビニルアルコール系粘着剤や、ブチルアクリレート等のビニル系ラテックス等が挙げられる。接着性を考慮するには表面エネルギーを指標に考えれば良く、偏光膜の主成分であるポリビニルアルコールか、もしくはポリビニルアルコールかビニル系ラテックスを主成分とする粘着剤からなる粘着剤層の表面エネルギーと貼り合わせる保護フィルムの表面エネルギーがより近ければ貼合性と貼合した偏光板の加工性と耐久性がより向上される。これらのことから、偏光膜または粘着剤と貼り合わせる側の表面エネルギーを親水化処理等の表面処理により所望の範囲内にする

10

20

#### 【 0 1 8 5 】

本発明のセルロースアシレートフィルムは、通常、光学異方性を低下させる化合物や、波長分散調整剤等の添加剤を含有しているため、フィルムの表面はより疎水的となっている。そのため上記の親水化処理による貼合性を向上させることが、偏光板の加工性と耐久性を付与する上でより必要となる。

#### 【 0 1 8 6 】

親水化処理等の表面処理等を行う前の、製膜後のフィルムの表面エネルギーは、前記添加剤を使用するため疎水化されており、フィルムの光学特性や力学特性の湿度依存性や、前記貼合性を向上するための処理の容易性の観点から、 $30\text{ mN/m}$ 以上 $50\text{ mN/m}$ 以下が好ましく、 $40\text{ mN/m}$ 以上 $48\text{ mN/m}$ 以下がより好ましい。処理前の表面エネルギーが $30\text{ mN/m}$ 未満では後述の親水化処理により貼合性を良好にするためには、大きなエネルギーが必要となり、結果的にフィルム特性を劣化させたり、または生産性との両立が困難となる。また処理前の表面エネルギーが $50\text{ mN/m}$ を超えると、フィルム自身の親水性が大きすぎて、フィルムの光学性能や力学特性の湿度依存性が大きすぎて問題になってしまう。

30

#### 【 0 1 8 7 】

また、ポリビニルアルコール表面の表面エネルギーは、併用する添加剤や乾燥の程度や用いる粘着剤にもよるが $60\text{ mN/m}$ 以上 $80\text{ mN/m}$ 以下の範囲にあることから、後述の親水化処理等の表面処理後の本発明のフィルムの、偏光膜と貼り合わせる側の面の表面エネルギーとしては、 $50\text{ mN/m}$ 以上 $80\text{ mN/m}$ 以下が好ましく、 $60\text{ mN/m}$ 以上 $75\text{ mN/m}$ 以下がより好ましく、 $65\text{ mN/m}$ 以上 $75\text{ mN/m}$ 以下が更に好ましい。

40

#### 【 0 1 8 8 】

##### [ 親水化処理等の表面処理 ]

本発明のフィルム表面の親水化処理は、公知の方法で行うことが出来る。例えば、コロナ放電処理、グロー放電処理、紫外線照射処理、火炎処理、オゾン処理、酸処理、アルカリ処理等で該フィルム表面を改質する方法が挙げられる。ここでいうグロー放電処理とは、 $10^{-3} \sim 20\text{ Torr}$  ( $0.133 \sim 2660\text{ Pa}$ ) の低圧ガス下でおこる低温プラズマでもよく、更にまた大気圧下でのプラズマ処理も好ましい。上記のような条件においてプラズマ励起されるプラズマ励起性気体としては、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプ

50



トン、キセノン、窒素、二酸化炭素、テトラフルオロメタンの様なフロン類及びそれらの混合物などがあげられる。これらについては、詳細が発明協会公開技報公技番号2001-1745号(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。

【0189】

[アルカリ鹼化処理]

これらの中でも特に好ましくは、アルカリ鹼化処理でありセルロースアセテートフィルムの表面処理としては極めて有効である。処理方法として、以下の方法が挙げられる。

【0190】

(1) 浸漬法

アルカリ液の中にフィルムを適切な条件で浸漬して、フィルム全表面のアルカリと反応性を有する全ての面を鹼化処理する手法であり、特別な設備を必要としないため、コストの観点で好ましい。アルカリ液は、水酸化ナトリウム水溶液であることが好ましい。好ましい濃度は0.5~3mol/lであり、特に好ましくは1~2mol/lである。好ましいアルカリ液の液温は25~70℃、特に好ましくは30~60℃である。

アルカリ液に浸漬した後は、フィルムの中にアルカリ成分が残留しないように、水で十分に水洗したり、希薄な酸に浸漬してアルカリ成分を中和することが好ましい。

【0191】

鹼化処理することにより、フィルムの両面が親水化される。偏光板用保護フィルムは、親水化された表面を偏光膜と接着させて使用する。

親水化された表面は、ポリビニルアルコールを主成分とする偏光膜との接着性を改良するのに有効である。

【0192】

一方、浸漬法では保護フィルムが反射防止層を有する場合、その主面までアルカリによるダメージを受ける為、必要最小限の反応条件とすることが重要となる。アルカリによる反射防止層の受けるダメージの指標として、反対側の主面の支持体の水に対する接触角を用いた場合、特に支持体がセルローストリアセテートであれば、好ましくは20度~50度、より好ましくは30度~50度、さらに好ましくは40度~50度となる。この範囲で、反射防止フィルムの受けるダメージに実害が無く、かつ偏光膜との接着性を保持できる。

【0193】

(2) アルカリ液塗布法

上述の浸漬法における反射防止フィルムへのダメージを回避する手段として、適切な条件でアルカリ液を反射防止フィルムを有する主面と反対側の主面のみに塗布、加熱、水洗、乾燥するアルカリ液塗布法が好ましく用いられる。アルカリ液及び処理は、特開2002-82226号公報、国際公開第02/46809号パンフレットに記載の内容が挙げられる。ただし、別途、アルカリ液を塗布する設備、工程が必要となるため、コストの観点では(1)の浸漬法に劣る。

【0194】

[プラズマ処理]

本発明に用いられるプラズマ処理としては、真空グロー放電、大気圧グロー放電等によるものがあり、その他の方法としてフレームプラズマ処理等の方法があげられる。これらは、例えば特開平6-123062号公報、特開平11-293011号公報、同11-5857号公報等に記載された方法を用いることが出来る。

【0195】

プラズマ処理によれば、プラズマ中においたプラスチックフィルムの表面を処理することで、これに強い親水性を与える事が出来る。例えば、上記のグロー放電によるプラズマ発生装置中においては相対する電極の間にこれらの親水性を付与しようとするフィルムを置き、この装置中にプラズマ励起性気体を導入し、電極間に高周波電圧を印加する事により、該気体をプラズマ励起させ電極間にグロー放電を行わせることにより表面処理が行え

る。中でも大気圧グロー放電によるものが好ましく用いられる。

【0196】

[コロナ放電処理]

表面処理のうち、コロナ放電処理は、最もよく知られている方法であり、従来公知のいずれの方法、例えば特公昭48-5043号公報、同47-51905号公報、特開昭47-28067号公報、同49-83767号公報、同51-41770号公報、同51-131576号公報等の開示された方法により達成することができる。コロナ処理に使用するコロナ処理機としては、現在プラスチックフィルム等の表面改質の手段として使用されている市販の各種コロナ処理機の適用が可能であり、中でもS O F T A L (ソフトアル)社のマルチナイフ電極を有するコロナ処理機は多数本の電極で構成され、さらに電極の間に空気を送る構造となっており、フィルムの加熱防止やフィルム表面に出てくる低分子の除去等がおこなえるので、エネルギー効率が非常に高く、高コロナ処理が可能となるので、本発明には特に有用なコロナ処理機である。

10

【0197】

本発明のセルロースアシレートフィルムを偏光板用保護フィルム等の目的で使用するためにはセルロースアシレートフィルムの少なくとも片面の表面エネルギーを適当な範囲内にすることが必要であり、そのため前述のような表面処理を行う。一方、本発明のセルロースアシレートフィルムに表面処理を行うことにより、セルロースアシレートフィルム中に含有する添加剤の揮散/溶出/分解が発生する可能性があり、セルロースアシレートフィルムの光学性能やフィルム性能や耐久性が劣化する懸念がある。また揮散や溶出が発生する場合には更に処理系を汚染し処理性を低下させてしまい、連続的に処理を行うことができなくなる。そのため添加剤量の低下を抑制することが必要であり、表面処理による添加剤の添加量の変化量は、処理前の添加剤の全添加量の0.2%以下であることが好ましく、0.1%以下であることがより好ましく、0.01%以下であることが更に好ましい。

20

【0198】

[用途(光学補償フィルム)]

本発明のセルロースアシレートフィルムは、様々な用途で用いることができ、液晶表示装置の光学補償フィルムとして用いると特に効果がある。なお、光学補償フィルムとは、一般に液晶表示装置に用いられ、位相差を補償する光学材料のことを指し、位相差板、光学補償シートなどと同義である。光学補償フィルムは複屈折性を有し、液晶表示装置の表示画面の着色を取り除いたり、視野角特性を改善したりする目的で用いられる。本発明のセルロースアシレートフィルムは $R_e(630)$ および $R_{th}(630)$ が $0 \leq R_e - R_{th}(630) \leq 25 \text{ nm}$ と光学的異方性が小さく、好ましくは $|R_e(400) - R_e(700)| \leq 10$ かつ $|R_{th}(400) - R_{th}(700)| \leq 35$ と波長分散が小さいため、余計な異方性を生じず、複屈折を持つ光学異方性層を併用すると光学異方性層の光学性能のみを発現することができる。

30

【0199】

したがって本発明のセルロースアシレートフィルムを液晶表示装置の光学補償フィルムとして用いる場合、併用する光学異方性層の $R_e(630)$ および $R_{th}(630)$ は $R_e(630) = 0 \sim 200 \text{ nm}$ かつ $|R_{th}(630)| \leq 400 \text{ nm}$ であることが好ましく、この範囲であればどのような光学異方性層でも良い。本発明のセルロースアシレートフィルムが使用される液晶表示装置の液晶セルの光学性能や駆動方式に制限されず、光学補償フィルムとして要求される、どのような光学異方性層も併用することができる。併用される光学異方性層としては、液晶性化合物を含有する組成物から形成しても良いし、複屈折を持つポリマーフィルムから形成しても良い。

40

前記液晶性化合物としては、ディスコティック液晶性化合物または棒状液晶性化合物が好ましい。

【0200】

(ディスコティック液晶性化合物)

50

本発明に使用可能なディスコティック液晶性化合物の例には、様々な文献 (C. Des trade et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981); 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節 (1994); B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794 (1985); J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994)) に記載の化合物が含まれる。

#### 【0201】

光学異方性層において、ディスコティック液晶性分子は配向状態で固定されているのが好ましく、重合反応により固定されているのが最も好ましい。ディスコティック液晶性分子の重合については、特開平8-27284公報に記載がある。ディスコティック液晶性分子を重合により固定するためには、ディスコティック液晶性分子の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。重合性基を有するディスコティック液晶性分子について、特開2001-4387号公報に開示されている。

#### 【0202】

(棒状液晶性化合物)

本発明において、使用可能な棒状液晶性化合物の例には、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルペンゾニトリル類が含まれる。以上のような低分子液晶性化合物だけではなく、高分子液晶性化合物も用いることができる。

#### 【0203】

光学異方性層において、棒状液晶性分子は配向状態で固定されているのが好ましく、重合反応により固定されているのが最も好ましい。本発明に使用可能な重合性棒状液晶性化合物の例には、Makromol. Chem., 190巻、2255頁 (1989年)、Advanced Materials 5巻、107頁 (1993年)、米国特許第4683327号明細書、同5622648号明細書、同5770107号明細書、国際公開第95/22586号パンフレット、同95/24455号パンフレット、同97/00600号パンフレット、同98/23580号パンフレット、同98/52905号パンフレット、特開平1-272551号公報、同6-16616号公報、同7-110469号公報、同11-80081号公報、および特開2001-328973号公報などに記載の化合物が含まれる。

#### 【0204】

(ポリマーフィルムからなる光学異方性層)

光学異方性層はポリマーフィルムから形成してもよい。ポリマーフィルムは、光学異方性を発現し得るポリマーから形成する。そのようなポリマーの例には、ポリオレフィン (例、ポリエチレン、ポリプロピレン、ノルボルネン系ポリマー)、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステルおよびセルロースエステル (例、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート) が含まれる。また、これらのポリマーの共重合体あるいはポリマー混合物を用いてもよい。

#### 【0205】

ポリマーフィルムの光学異方性は、延伸のような伸張処理により得ることが好ましい。延伸は一軸延伸または二軸延伸であることが好ましい。具体的には、2つ以上のロールの周速差を利用した縦一軸延伸、またはポリマーフィルムの両サイドを掴んで幅方向に延伸するテンター延伸、これらを組み合わせての二軸延伸が好ましい。また、後述する光学補償フィルムおよび偏光板の生産性の観点から、テンター延伸、または二軸延伸がより好ま

しい。なお、二枚以上のポリマーフィルムを用いて、二枚以上のフィルム全体の光学的性質が前記の条件を満足してもよい。ポリマーフィルムは、複屈折のムラを少なくするためにソルベントキャスト法により製造することが好ましい。ポリマーフィルムの厚さは、 $20 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $40 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが最も好ましい。

【0206】

[ポリマーの塗布による光学異方性層の形成]

本発明におけるポリマーの塗布による光学異方性層の形成は、溶媒に溶解させて液状化したポリマーを本発明の高分子フィルム上に展開して乾燥させ、得られた積層体に、その面内で分子を配向させる処理を施して行うことができる。これにより、所望の光学特性を付与した光学補償フィルムが得られる。分子配向処理としては、伸張処理、収縮処理あるいはこれらの両方が挙げられるが、生産性と制御の容易さの観点から伸張処理が好ましい。この際、本発明の高分子フィルムは分子配向処理を行った後の光学異方性が小さいため、均一な延伸フィルムが形成でき、また光学異方性層による光学補償効果に影響が無く、光学補償フィルムの光学設計も容易となる。

【0207】

前記ポリマーについては特に限定はなく、光透過性の適宜なものを1種または2種以上用いる。中でも、光透過率が75%以上、特に85%以上の透光性に優れるフィルムを形成しうるポリマーが好ましい。またフィルムの安定した量産性等の点より、延伸方向のレターデーションが大きくなる正の複屈折性を示す固体ポリマーが好ましく用いる。

ちなみに前記した固体ポリマーの例としては、ポリアミドやポリエステル（たとえば特表平10-508048号公報）、ポリイミド（たとえば特表2000-511296号公報）、ポリエーテルケトンや特にポリアリールエーテルケトン（特開2001-49110号公報）、ポリアミドイミド（たとえば特開昭61-162512号公報）やポリエステルイミド（たとえば特開昭64-38472号公報）などがあげられる。複屈折性フィルムの形成には、その固体ポリマーの1種、または2種以上を混合したものなどを用いる。固体ポリマーの分子量について特に限定はないが、一般にはフィルムへの加工性などの点より質量平均分子量に基づいて2000~100万、好ましくは1500~75万、さらに好ましくは1000~50万である。

【0208】

ポリマーフィルムの形成に際しては、安定剤や可塑剤や金属類等からなる種々の添加剤を必要に応じて配合することができる。また固体ポリマーの液状化には、熱可塑性の固体ポリマーを加熱して熔融させる方式や、固体ポリマーを溶媒に溶解させて溶液とする方法などの適宜な方式を採用することができる。

高分子フィルム上に展開したポリマー（展開層）の固体化は、前者の熔融液ではその展開層を冷却させることにより、また後者の溶液ではその展開層より溶媒を除去して乾燥させることにより行うことができる。その乾燥には自然乾燥（風乾）方式や加熱乾燥方式、特に40~200の加熱乾燥方式、減圧乾燥方式などの適宜な方式の1種または2種以上を採用することができる。製造効率や光学的異方性の発生を抑制する点からはポリマー溶液を塗工する方式が好ましい。

【0209】

前記の溶媒としては、例えば塩化メチレンやシクロヘキサノン、トリクロロエチレンやテトラクロロエタン、N-メチルピロリドンやテトラヒドロフランなどの適宜なものを1種または2種以上用いることができる。溶液は、フィルム形成に適した粘度の点より、溶媒100質量部に対してポリマーを2~100質量部、好ましくは5~50質量部、特に10~40質量部溶解させたものが好ましい。

液状化したポリマーの展開には、例えばスピンコート法やロールコート法、フローコート法やプリント法、ディップコート法や流延成膜法、パーコート法やグラビア印刷法等のキャスト法、押出法などの適宜なフィルム形成方式を採用することができる。中でも、厚さムラや配向歪ムラ等の少ないフィルムの量産性などの点より、キャスト法等の溶液製膜法が好ましく適用することができる。とくに、高分子フィルム上に、溶媒に溶解

させて液状化したポリマーを、共流延法により積層し成膜するのが好ましい。なおその場合、ポリイミドとしては芳香族二無水物とポリ芳香族ジアミンから調製された溶媒可溶性のもの（特表平 8 - 5 1 1 8 1 2 号公報）が好ましく用いうる。

#### 【 0 2 1 0 】

前記のポリマーを液状化して高分子フィルム上に展開し伸張または収縮処理する本発明の製造方法は、高分子フィルム上層の展開層の形成過程で  $R_{th}$  を制御し、積層体を伸張または収縮処理することにより分子を配向させ  $R_e$  を制御する。斯かる役割分担方式には、例えば二軸延伸方式等の従来の  $R_{th}$  と  $R_e$  を同時に制御する方法に比べて少ない延伸率で目的を達成でき、 $R_{th}$  と  $R_e$  の特性や光学軸の各精度に優れた二軸性光学補償フィルムが得られやすいという設計と製造における利点がある。

10

#### 【 0 2 1 1 】

前記の分子配向処理は、フィルムの伸張処理または / 及び収縮処理として施すことができ、その伸張処理は、例えば延伸処理などとして施すことができる。延伸処理には逐次方式や同時方式等による二軸延伸方式、自由端方式や固定端方式等の一軸延伸方式などの適宜な方式の 1 種または 2 種以上を適用することができる。ボーイング現象を抑制する点よりは一軸延伸方式が好ましい。

この際、延伸処理温度は、従来に準じることができ、例えば前記固体ポリマーのガラス転移温度の近傍、ガラス転移温度以上が一般的である。また、本発明の延伸された高分子フィルムのレターデーションをより小さくする目的では、延伸温度は高分子フィルムのガラス転移温度  $T_g$  の近傍である方がよく、 $T_g - 20$  以上で延伸することが好ましく、 $T_g - 10$  以上で延伸することがより好ましく、 $T_g$  以上で延伸することが更に好ましい。

20

また、好ましい延伸倍率の範囲としては、延伸前のフィルム長に対する延伸後のフィルム長の倍率で、1.03 倍以上、2.50 倍以下が好ましく、より好ましくは、1.04 倍以上、2.20 倍以下であり、更に好ましくは 1.05 倍以上 1.80 倍以下である。延伸倍率が 1.05 倍以下の場合には、前述の光学異方性層を形成する目的から延伸倍率として不足してしまい、また 2.50 倍以上となる場合には、フィルムの耐久性試験後のカールや光学特性の変化が大きくなってしまう。

#### 【 0 2 1 2 】

一方、収縮処理は、例えば高分子フィルムの塗工形成を基材上で行って、その基材の温度変化等に伴う寸法変化を利用して収縮力を作用させる方式などにより行うことができる。その場合、熱収縮性フィルムなどの収縮能を付与した基材を用いることもでき、そのときには延伸機等を利用して収縮率を制御することが望ましい。

30

上記の方法により作製される複屈折性フィルムは、液晶表示装置の視野角特性を改善する光学補償フィルムとして好適に用いられ、更に液晶表示装置の薄型化と生産工程数の低減による生産性向上のため、偏光板の保護フィルムとして偏光子に直接貼り合わせた形態で用いられることが好ましい。この際、上記の光学補償フィルムを用いた偏光板をより低コストで生産性良く提供できることが求められ、偏光板までの作製工程をより生産性良く低コスト化することが望まれている。ここで、本発明の光学補償フィルムは、光学異方性層の面内の  $R_e$  の発現方向が偏光板の吸収軸に対し直行する方向になるように偏光子と貼り合わせた形態で使用される。また、ヨウ素と PVA からなる一般的な構成の偏光子は縦一軸延伸により作製され、偏光子の吸収軸は長手方向となる。更に、上記の複屈折フィルムからなる光学補償フィルムを用いた偏光板を生産性良く低コストで提供するためには、上記の作製工程を一貫してロール to ロールで行うことがまず求められる。これらの要因で、とくに生産性の観点から、上記の複屈折フィルムからなる光学補償フィルムの作製方法としては、高分子フィルム上に上記のポリマーからなる展開層を積層した後、展開層のポリマーが幅方向に配向し、幅方向に  $R_e$  が発現するように伸張処理または収縮処理を行うことが好ましい。このようにして作製したロール状の光学補償フィルムを偏光子の保護フィルムとして用いることで、そのままロール to ロールで有効な光学補償機能を有する偏光板の作成を行うことができる。

40

50

ここで、本発明におけるロール状のフィルムとは長手方向に1 m以上の長さを有し、さらに長手方向に3周回以上巻かれた状態のフィルムを示す。またロール to ロールとは、ロール状のフィルムに対し、製膜や他のロール状フィルムとの積層/貼り合せや、表面処理、加熱/冷却処理、伸張処理/収縮処理、といった実施可能なあらゆる処理を施す前後でロール状の形態を維持することであり、特に生産性やコスト、取り扱い性の観点から、ロール to ロールで処理を行うことが好ましい。

#### 【0213】

得られる複屈折性フィルムにおける $R_{th}$ と $R_e$ の大きさは、固体ポリマーの種類や、液状化物の塗工方式等の展開層の形成方式、乾燥条件等の展開層の固化方式や、形成する透明フィルムの厚さなどにて制御することができる。透明フィルムの一般的な厚さは、

10

0.5 ~ 100  $\mu\text{m}$ 、就中1 ~ 50  $\mu\text{m}$ 、特に2 ~ 20  $\mu\text{m}$ である。

また、上記の方法により得られる複屈折性フィルムにおける本発明の高分子フィルムの音速、引張弾性率、貯蔵弾性率、光弾性係数等の物性値の搬送方向とフィルム面内で直交する方向/搬送方向の比は前述の範囲内となる。

この方法にて作製した複屈折フィルムはそのまま用いても良いし、粘着剤等によりその他のフィルムに貼合しても良い。

#### 【0214】

本発明では、前記の幅方向の音速 $V_T$ と長手方向の音速 $V_M$ との比 $R$ の要件を満たすため、あるいは幅方向の引張弾性率、長手方向の引張弾性率およびこれらの比の要件を満たすために、通常、高分子フィルムは、幅方向には延伸を施し、長手方向には収縮処理を施し、高分子フィルムと展開層とからなる積層体の場合は、同様に、積層体の幅方向に延伸を施し、長手方向には収縮処理を施す。前記各要件は、これらの延伸または収縮処理条件を調節することにより得ることができる。

20

#### 【0215】

(一般的な液晶表示装置の構成)

高分子フィルムを光学補償フィルムとして用いる場合は、偏光板の透過軸と、高分子フィルムからなる光学補償フィルムの遅相軸とをどのような角度で配置しても構わない。液晶表示装置は、二枚の電極基板の間に液晶を担持してなる液晶セル、その両側に配置された二枚の偏光板、および該液晶セルと該偏光板との間に少なくとも一枚の光学補償フィルムを配置した構成を有している。

30

液晶セルの液晶層は、通常は、二枚の基板の間にスペーサーを挟み込んで形成した空間に液晶を封入して形成する。透明電極層は、導電性物質を含む透明な膜として基板上に形成する。液晶セルには、さらにガスバリアー層、ハードコート層あるいは(透明電極層の接着に用いる)アンダーコート層(下塗り層)を設けてもよい。これらの層は、通常、基板上に設けられる。液晶セルの基板は、一般に50  $\mu\text{m}$  ~ 2 mmの厚さを有する。

#### 【0216】

(液晶表示装置の種類)

本発明の高分子フィルムは、様々な表示モードの液晶セルに用いることができる。TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、FLC (Ferroelectric Liquid Crystal)、AFLC (Anti-ferroelectric Liquid Crystal)、OCB (Optically Compensatory Bend)、STN (Super Twisted Nematic)、VA (Vertically Aligned)、ECB (Electrically Controlled Birefringence)、およびHAN (Hybrid Aligned Nematic)のような様々な表示モードが提案されている。また、上記表示モードを配向分割した表示モードも提案されている。本発明の高分子フィルムは、いずれの表示モードの液晶表示装置においても有効である。また、透過型、反射型、半透過型のいずれの液晶表示装置においても有効である。

40

#### 【0217】

50

## ( T N 型液晶表示装置 )

本発明の高分子フィルムを、 T N モードの液晶セルを有する T N 型液晶表示装置の光学補償フィルムの支持体として用いてもよい。 T N モードの液晶セルと T N 型液晶表示装置については、古くから良く知られている。 T N 型液晶表示装置に用いる光学補償フィルムについては、特開平 3 - 9 3 2 5 号、特開平 6 - 1 4 8 4 2 9 号、特開平 8 - 5 0 2 0 6 号、特開平 9 - 2 6 5 7 2 号の各公報に記載がある。また、モリ ( M o r i ) 他の論文 ( J p n . J . A p p l . P h y s . V o l . 3 6 ( 1 9 9 7 ) p . 1 4 3 や、 J p n . J . A p p l . P h y s . V o l . 3 6 ( 1 9 9 7 ) p . 1 0 6 8 ) に記載がある。

## 【 0 2 1 8 】

10

## ( S T N 型液晶表示装置 )

本発明の高分子フィルムを、 S T N モードの液晶セルを有する S T N 型液晶表示装置の光学補償フィルムの支持体として用いてもよい。一般的に S T N 型液晶表示装置では、液晶セル中の棒状液晶性分子が 9 0 ~ 3 6 0 度の範囲にねじられており、棒状液晶性分子の屈折率異方性 (  $n$  ) とセルギャップ (  $d$  ) との積 (  $n d$  ) が 3 0 0 ~ 1 5 0 0 n m の範囲にある。 S T N 型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、特開 2 0 0 0 - 1 0 5 3 1 6 号公報に記載がある。

## 【 0 2 1 9 】

## ( V A 型液晶表示装置 )

本発明の高分子フィルムは、 V A モードの液晶セルを有する V A 型液晶表示装置の光学補償フィルムの支持体として特に有利に用いられる。 V A 型液晶表示装置に用いる光学補償フィルムの  $R_e(630)$  を 0 乃至 1 5 0 n m とし、  $|R_{th}(630)|$  を 7 0 乃至 4 0 0 n m とすることが好ましい。  $R_e(630)$  は、 2 0 乃至 7 0 n m であることが更に好ましい。 V A 型液晶表示装置に二枚の光学的異方性ポリマーフィルムを使用する場合、フィルムの  $|R_{th}(630)|$  は 7 0 乃至 2 5 0 n m であることが好ましい。 V A 型液晶表示装置に一枚の光学的異方性ポリマーフィルムを使用する場合、フィルムの  $|R_{th}(630)|$  は 1 5 0 乃至 4 0 0 n m であることが好ましい。 V A 型液晶表示装置は、例えば特開平 1 0 - 1 2 3 5 7 6 号公報に記載されているような配向分割された方式であっても構わない。

20

## 【 0 2 2 0 】

## ( I P S 型液晶表示装置および E C B 型液晶表示装置 )

30

本発明の高分子フィルムは、 I P S モードおよび E C B モードの液晶セルを有する I P S 型液晶表示装置および E C B 型液晶表示装置の光学補償フィルムの支持体、または偏光板の保護膜としても特に有利に用いられる。これらのモードは黒表示時に液晶材料が略平行に配向する態様であり、電圧無印加状態で液晶分子を基板面に対して平行配向させて、黒表示する。これらの態様において本発明の高分子フィルムを用いた偏光板は視野角拡大、コントラストの良化に寄与する。この態様においては、前記偏光板の保護膜と保護膜と液晶セルの間に配置された光学異方性層のレターデーションの値は、液晶層の  $n \cdot d$  の値の 2 倍以下に設定するのが好ましい。また  $|R_{th}(630)|$  は、 2 5 n m 以下、より好ましくは 2 0 n m 以下、さらに好ましくは 1 5 n m 以下に設定するのが好ましいため、本発明の高分子フィルムが有利に用いられる。

40

## 【 0 2 2 1 】

## ( O C B 型液晶表示装置および H A N 型液晶表示装置 )

本発明の高分子フィルムは、 O C B モードの液晶セルを有する O C B 型液晶表示装置あるいは H A N モードの液晶セルを有する H A N 型液晶表示装置の光学補償フィルムの支持体としても有利に用いられる。 O C B 型液晶表示装置あるいは H A N 型液晶表示装置に用いる光学補償フィルムには、レターデーションの絶対値が最小となる方向が光学補償フィルムの面内にも法線方向にも存在しないことが好ましい。 O C B 型液晶表示装置あるいは H A N 型液晶表示装置に用いる光学補償フィルムの光学的性質も、光学的異方性層の光学的性質、支持体の光学的性質および光学的異方性層と支持体との配置により決定される。 O C B 型液晶表示装置あるいは H A N 型液晶表示装置に用いる光学補償フィルムについて

50

は、特開平 9 - 1 9 7 3 9 7 号公報に記載がある。また、モリ ( M o r i ) 他の論文 ( J p n . J . A p p l . P h y s . V o l . 3 8 ( 1 9 9 9 ) p . 2 8 3 7 ) に記載がある。

【 0 2 2 2 】

( 反射型液晶表示装置 )

本発明の高分子フィルムは、T N 型、S T N 型、H A N 型、G H ( G u e s t - H o s t ) 型の反射型液晶表示装置の光学補償フィルムとしても有利に用いられる。これらの表示モードは古くから良く知られている。T N 型反射型液晶表示装置については、特開平 1 0 - 1 2 3 4 7 8 号公報、国際公開第 9 8 / 4 8 3 2 0 号パンフレット、特許第 3 0 2 2 4 7 7 号公報に記載がある。反射型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、国際公開第 0 0 / 6 5 3 8 4 号パンフレットに記載がある。

10

【 0 2 2 3 】

( その他の液晶表示装置 )

本発明の高分子フィルムは、A S M ( A x i a l l y S y m m e t r i c A l i g n e d M i c r o c e l l ) モードの液晶セルを有する A S M 型液晶表示装置の光学補償フィルムの支持体としても有利に用いられる。A S M モードの液晶セルは、セルの厚さが位置調整可能な樹脂スペーサーにより維持されているとの特徴がある。その他の性質は、T N モードの液晶セルと同様である。A S M モードの液晶セルと A S M 型液晶表示装置については、クメ ( K u m e ) 他の論文 ( K u m e e t a l . , S I D 9 8 D i g e s t 1 0 8 9 ( 1 9 9 8 ) ) に記載がある。

20

【 0 2 2 4 】

( 自発光型表示装置 )

本発明による光学補償フィルム、偏光板等は、自発光型の表示装置に設けて表示品位の向上などを図ることもできる。その自発光型の表示装置については特に限定はない。ちなみにその例としては、有機 E L や P D P 、F E D などがあげられる。自発光型フラットパネルディスプレイに R e ( 630 ) が 1 / 4 波長の複屈折性フィルムを適用することにより直線偏光を円偏光に変換して、反射防止フィルターを形成することができる。

前記において液晶表示装置等の表示装置の形成部品は、積層一体化されていてもよいし、分離状態にあってもよい。また表示装置の形成に際しては、例えばプリズムアレイシートやレンズアレイシート、光拡散板や保護板などの適宜な光学素子を適宜に配置することができる。かかる素子は、光学補償フィルムと積層してなる上記した光学部材の形態にて表示装置の形成に供することもできる。

30

【 0 2 2 5 】

( ハードコートフィルム、防眩フィルム、反射防止フィルム )

本発明の高分子フィルムは、またハードコートフィルム、防眩フィルム、反射防止フィルムへの適用が好ましく実施できる。L C D 、P D P 、C R T 、E L 等のフラットパネルディスプレイの視認性を向上する目的で、本発明の高分子フィルムの片面または両面にハードコート層、防眩層、反射防止層の何れかあるいは全てを付与することができる。このような防眩フィルム、反射防止フィルムとしての望ましい実施態様は、発明協会公開技報公技番号 2 0 0 1 - 1 7 4 5 号 ( 2 0 0 1 年 3 月 1 5 日発行、発明協会 ) の 5 4 頁 ~ 5 7 頁に詳細に記載されており、本発明の高分子フィルムを好ましく用いることができる。

40

【 0 2 2 6 】

( 写真フィルム支持体 )

さらに本発明の高分子フィルムは、ハロゲン化銀写真感光材料の支持体としても適用できる。それらの技術については、特開 2 0 0 0 - 1 0 5 4 4 5 号公報にカラーネガティブに関する記載が詳細に挙げられており、本発明の高分子フィルムが好ましく用いられる。またカラー反転ハロゲン化銀写真感光材料の支持体としての適用も好ましく、特開平 1 1 - 2 8 2 1 1 9 号公報に記載されている各種の素材や処方さらには処理方法が適用できる。

【 0 2 2 7 】

50



## (透明基板)

本発明の高分子フィルムは、光学的異方性がゼロに近く、優れた透明性を持っていることから、液晶表示装置の液晶セルガラス基板の代替、すなわち駆動液晶を封入する透明基板としても用いることができる。

液晶を封入する透明基板はガスバリア性に優れる必要があることから、必要に応じて本発明の高分子フィルムの表面にガスバリア層を設けてもよい。ガスバリア層の形態や材質は特に限定されないが、本発明の高分子フィルムの少なくとも片面に $\text{SiO}_2$ 等を蒸着したり、あるいは塩化ビニリデン系ポリマーやビニルアルコール系ポリマーなど相対的にガスバリア性の高いポリマーのコート層を設ける方法が考えられ、これらを適宜使用できる。

10

また液晶を封入する透明基板として用いるには、電圧印加によって液晶を駆動するための透明電極を設けてもよい。透明電極としては特に限定されないが、本発明の高分子フィルムの少なくとも片面に、金属膜、金属酸化物膜などを積層することによって透明電極を設けることができる。中でも透明性、導電性、機械的特性の点から、金属酸化物膜が好ましく、なかでも酸化スズを主として酸化亜鉛を2～15%含む酸化インジウムの薄膜が好ましく使用できる。これら技術の詳細は例えば、特開2001-125079号公報や特開2000-227603号公報などに公開されている。

## 【実施例】

## 【0228】

以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明は下記例に限定されない。

20

## &lt;セルロースアシレート溶液の調製&gt;

表1に記載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、セルロースアシレート溶液T-1～T-3を調製した。

## 【0229】

## 【表1】

表1 セルロースアシレート溶液成分表(単位:質量部)

セルロースアシレート溶液	メチレンクロライド	メタノール	1-ブタノール	セルロースアシレート		TPP	BDP
				置換度	添加量		
T-1	300	54	11	2.86 (アセチル)	100	7.8	3.9
T-2	300	54	11	2.86 (アセチル)	100	ナシ	ナシ
T-3	300	54	11	2.94 (アセチル)	100	ナシ	ナシ

30

但し、TPPはトリフェニルフォスフェートを示し、BDPはビスフェニルジフェニルフォスフェートを示す。

## 【0230】

## &lt;添加剤溶液の調製&gt;

ミキシングタンクに、表2に記載の組成物を投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、添加剤溶液U-1～U-7を調製した。

40

## 【0231】

【表 2】

表2

添加液	処方					
	メチレンクロライド	メタノール	光学異方性を低下させる化合物		波長分散調整剤	
	添加量	添加量	種類	添加量	種類	添加量
U-1	80質量部	20質量部	ナシ	－	－	－
U-2	80質量部	20質量部	A-19	50質量部	－	－
U-3	80質量部	20質量部	A-19	68質量部	UV-102	5質量部
U-4	80質量部	20質量部	A-19	83質量部	UV-102	10質量部
U-5	80質量部	20質量部	A-19	25質量部	－	－
U-6	80質量部	20質量部	A-19	35質量部	UV-102	5質量部
U-7	80質量部	20質量部	A-19	50質量部	UV-102	10質量部

10

## 【 0 2 3 2 】

&lt;セルロースアセテートフィルム試料 0 0 1 の作製&gt;

セルロースアシレート溶液 T - 1 の 4 7 7 質量部に、添加剤溶液 U - 1 の 4 4 質量部を添加し、十分に攪拌して、ドープを調製した。ドープを流延口から 0 に冷却したドラム上に流延した。溶媒含有率 7 0 質量 % の状態でドラムより剥ぎ取り、フィルムの幅方向（流延方向に対して直交する方向）の両端をピンテーター（特開平 4 - 1 0 0 9 号公報の図 3 に記載のピンテーター）で固定し、溶媒含有率が 3 乃至 5 質量 % の状態で、幅方向の延伸率が 2 % となる間隔を保ちつつ乾燥した。その後、熱処理装置のロール間を搬送することにより、さらに乾燥し、厚み 8 0  $\mu$ m のセルロースアセテートフィルム試料 0 0 1 を、長手方向（流延方向）1 0 0 m、幅方向 1 m の大きさで作製した。

20

## 【 0 2 3 3 】

&lt;セルロースアセテートフィルム試料 1 0 1 の作製&gt;

セルロースアシレート溶液 T - 2 を 4 5 5 質量部に、添加剤溶液 U - 2 の 4 4 質量部を添加し、十分に攪拌して、ドープを調製した。それ以外はセルロースアセテートフィルム試料 0 0 1 の作製と同様の方法により、厚み 8 0  $\mu$ m のセルロースアセテートフィルム試料 1 0 1 を作製した。

30

## 【 0 2 3 4 】

&lt;セルロースアセテートフィルム試料 1 0 2 ~ 1 0 6 の作製&gt;

セルロースアシレート溶液 T - 2 と添加剤溶液 U - 2 の代わりに、表 3 に記載のセルロースアシレート溶液と添加剤溶液の組み合わせを使用する以外は、セルロースアセテートフィルム試料 1 0 1 の作製と同様の方法により、厚み約 8 0  $\mu$ m のセルロースアセテートフィルム試料 1 0 2 ~ 1 0 6 を作製した。

## 【 0 2 3 5 】

## 【表 3】

表3

セルロースアシレートフィルム	セルロースアシレート溶液		添加液	
	種類	添加量	種類	添加量
001	T-1	477質量部	U-1	44質量部
101	T-2	455質量部	U-2	44質量部
102	T-2	455質量部	U-3	44質量部
103	T-2	455質量部	U-4	44質量部
104	T-3	455質量部	U-5	44質量部
105	T-3	455質量部	U-6	44質量部
106	T-3	455質量部	U-7	44質量部

10

## 【0236】

## &lt;セルロースアセテート T - 4 溶液の調製&gt;

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 T - 4 を調製した。

## 【0237】

20

## (セルロースアセテート溶液 T - 4 組成)

アシル置換度 2 . 9 4 のセルロースアセテート	1 0 0 . 0 質量部
メチレンクロライド (第 1 溶媒)	4 0 2 . 0 質量部
メタノール (第 2 溶媒)	6 0 . 0 質量部

## 【0238】

## &lt;マット剤溶液の調製&gt;

平均粒径 1 6 n m のシリカ粒子 (A E R O S I L R 9 7 2、日本アエロジル (株) 製) を 2 0 質量部、メタノール 8 0 質量部を 3 0 分間よく攪拌混合してシリカ粒子分散液とした。この分散液を下記の組成物とともに分散機に投入し、さらに 3 0 分以上攪拌して各成分を溶解し、マット剤微粒子溶液を調製した。

30

## 【0239】

## (マット剤溶液組成)

平均粒径 1 6 n m のシリカ粒子分散液	1 0 . 0 質量部
メチレンクロライド (第 1 溶媒)	7 6 . 3 質量部
メタノール (第 2 溶媒)	3 . 4 質量部
セルロースアセテート溶液 (T - 4)	1 0 . 3 質量部

## 【0240】

## &lt;添加剤溶液 U - 8 の調製&gt;

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、添加剤溶液 U - 8 を調製した。

40

## 【0241】

## (添加剤溶液 U - 8 組成)

光学的異方性を低下させる化合物 (A - 1 9)	9 0 . 0 質量部
波長分散調整剤 (U V - 1 0 2)	9 . 0 質量部
メチレンクロライド (第 1 溶媒)	5 8 . 4 質量部
メタノール (第 2 溶媒)	8 . 7 質量部
セルロースアセテート溶液 (T - 4)	1 2 . 8 質量部

## 【0242】

## &lt;セルロースアセテートフィルム試料 1 0 7 の作製&gt;

上記セルロースアセテート溶液 (T - 4) を 9 4 . 6 質量部、マット剤溶液を 1 . 3 質

50

量部、添加剤溶液（U-8）を4.1質量部それぞれを濾過後に混合し、バンド流延機を用いて流延した。上記組成で光学的異方性を低下させる化合物および波長分散調整剤のセルロースアセテートに対する質量比はそれぞれ12%、1.2%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試料107を製造した。出来あがったセルロースアセテートフィルムの残留溶剂量は0.2%であり、膜厚は80μmであった。

#### 【0243】

〔ノルボルネン系高分子試料301の作成〕

炭酸カルシウムの針状結晶微粒子（丸尾カルシウム（株））を、超音波を照射することによりテトラヒドロフラン（THF）中に均一に分散させた。さらにポリマーとしてペレット状のアートン（JSR（株））を加え、約30時間攪拌し溶解させた。試薬の混合比は、テトラヒドロフランはアートンに対し質量比で5倍、炭酸カルシウムはアートンに対し1.1質量%とした。このようにして得られたポリマー溶液をガラス板上にナイフコーターを用いて展開し、溶媒を蒸発させた。ガラス板よりフィルム状の試料（厚さ約80μm）をはがし、さらに82℃で2時間乾燥を行いノルボルネン系高分子試料301を得た。

#### 【0244】

<フィルム試料のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）の測定>

作成したフィルム試料について、本明細書に記載の方法により、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）の測定を行った。

#### 【0245】

<延伸処理>

作成したセルロースアシレートフィルム試料001に対し、延伸処理を行った。延伸処理はテンシロン万能試験機（ORIENTEC（株）製）を用い、フィルム試料を適当な大きさに切り出し、幅方向に一軸延伸を行った。延伸温度は150℃とし、延伸速度はフィルム幅に対して15%/分、延伸倍率は1.18倍として、延伸処理を行った延伸フィルム試料001Aを作成した。

#### 【0246】

（試料101～107、301の延伸処理）

作成したセルロースアシレートフィルム試料101～107、301についても001と同様にして処理を行った延伸フィルム試料101A～107A、301Aを作成した。

（延伸温度を変更したサンプルの作成）

作成したセルロースアシレートフィルム試料102、105の延伸処理を、延伸温度を120℃にする以外は同様にして、作成した延伸フィルム試料を201A、202Aとした。

（延伸倍率を変更したサンプルの作成）

また、作製したセルロースアシレートフィルム試料102、105の延伸倍率を1.55倍にした延伸フィルム試料を203A、204Aとした。

#### 【0247】

<表面処理>

次に、作製した延伸フィルム試料001Aに対し下記表面処理を行った。

作製した延伸フィルム試料001Aを、1.5規定の水酸化ナトリウム水溶液に、55℃で2分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、30℃で0.1規定の硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに100℃の温風で乾燥した。このようにして、セルロースアシレートフィルムの表面をアルカリケン化した試料001Bを作製した。

#### 【0248】

（延伸フィルム試料101A～107A、201A～204A、301Aの表面処理）

作製した延伸フィルム試料101A～107A、201A～204A、301Aについても、延伸フィルム試料001Aと同様にして表面処理を行った試料101B～107B、201B～204B、301Bを作製した。

## 【 0 2 4 9 】

## &lt; 光学性能の評価 &gt;

作製した表面処理後および表面処理前の各試料について、本明細書に記載の方法にて、 $Re(630)$ 、 $|Rth(630)|$ 、 $|Re(400) - Re(700)|$ 、 $|Rth(400) - Rth(700)|$ 、の光学性能の評価を行った。

## 【 0 2 5 0 】

## &lt; フィルム性能の評価 &gt;

作製した表面処理前の各試料について、本明細書に記載の方法にて、長手方向および幅について、引張弾性率、音速、光弾性係数、の評価を行った。

## 【 0 2 5 1 】

## &lt; 表面エネルギーの測定 &gt;

作製した表面処理後および表面処理前の各試料の表面エネルギーを下記方法により測定した。すなわち、試料中央部より  $30\text{ mm} \times 40\text{ mm}$  の大きさにサンプリングしたのち、 $25 \sim 60\%RH$  で 2 時間調湿し、水平な台の上に水平にのせて試料表面に一定量 ( $20\text{ }\mu\text{l}$ ) の水、およびヨウ化メチレンをのせてから一定時間 (30 秒) 後の試料表面での水、およびヨウ化メチレンの接触角を求めた。更に測定した接触角から、Owens の方法により表面エネルギー (表面 E) を求めた。

## 【 0 2 5 2 】

## &lt; 偏光板耐久性の評価 &gt;

## &lt; 偏光板貼合試験 &gt;

作製した表面処理後および表面処理前の試料に対し、下記の偏光板貼合試験を行った。すなわち、作製した試料の表面に対し、下記の粘着剤塗布液をそれぞれ  $20\text{ ml/m}^2$  塗布し、100 分乾燥して粘着剤付きフィルム試料とした。

## 【 0 2 5 3 】

## ( 粘着剤塗布液 )

## 下層塗布液 A :

下記水溶性ポリマー (m)	0.5 g
アセトン	40 ml
酢酸エチル	55 ml
イソプロパノール	5 ml

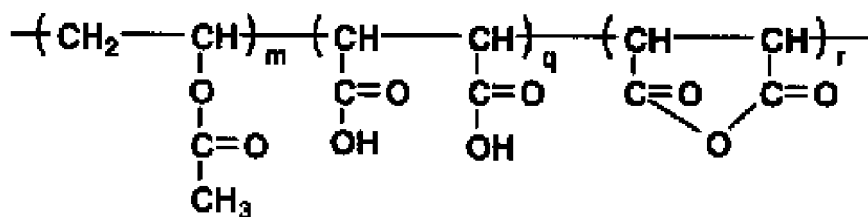
## 上層塗布液 B :

ポリビニルアルコール (日本合成化学工業株式会社製ゴーセノール NH-26)	0.3 g
サポニン (メルク社製界面活性剤)	0.03 g
純水	57 ml
メタノール	40 ml
メチルプロピレングリコール	3 ml

## 【 0 2 5 4 】

## 【 化 3 4 】

## 水溶性ポリマー(m)



(m=50, q=25, r=25)

## 【 0 2 5 5 】

10

20

30

40

50

続いて、厚さ 80  $\mu\text{m}$  のロール状ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素水溶液中で連続して 5 倍に延伸し、乾燥して厚さ 30  $\mu\text{m}$  の偏光膜を得た。上記の粘着剤付きフィルム試料 001B に対し粘着剤を塗設した側に偏光膜がくるように貼り付け、さらに偏光膜のもう一方の側に市販のセルロール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、 $R_e(630)$  は 3 nm、 $|R_{th}(630)|$  は 50 nm）を上記と同様の方法によりアルカリケン化処理を行った後、粘着剤層を塗設してから貼り合わせ、偏光板試料 001C を作製した。

作製した表面処理後の試料 101B ~ 107B、201B ~ 204B、301B についても、同様にして偏光板試料 101C ~ 107C、201C ~ 204C、301C を作製した。また表面処理前の試料 001A、101A ~ 107A、201A ~ 204A、301A についても、同様にして偏光板試料 001D、101D ~ 107D、201D ~ 204D、301D を作製した。

#### 【0256】

（密着性）

作製した偏光板試料の密着性を以下の方法で試験した。すなわち、偏光板試料の特定箇所を 5 回前後に 90 度に繰返し折り曲げ、折り曲げ後の貼合面の剥れの有無で密着性を評価した。

：剥れ無し

×：剥れ有り

#### 【0257】

（加工性）

作製した偏光板試料の加工性を以下の方法で試験した。すなわち、偏光板試料を片刃のカッターナイフで裁断し、裁断面付近での剥れの生じ易さで加工性を評価した

：剥れ無し

×：剥れ有り

#### 【0258】

<密着耐久性 1>

作製した偏光板試料の密着耐久性試験を以下の方法で試験した。すなわち、偏光板試料を 60 / 90 % RH の条件下に 200 時間放置し、放置後の貼合面の剥れの有無で評価した。

<剥れ>

：剥れ無し

×：剥れ有り

#### 【0259】

<密着耐久性 2>

作製した偏光板試料の密着耐久性試験を以下の方法で試験した。すなわち、偏光板試料を 80 の条件下に 200 時間放置し、放置後の貼合面の剥れの有無で評価した。

<剥れ>

：剥れ無し

×：剥れ有り

#### 【0260】

作製した各試料の評価結果を表 4 ~ 表 6 に示す。なお、なお、表 4 中、 $R_e( )$  は、 $R_e(630)$  を、 $R_{th}( )$  は、 $|R_{th}(630)|$  を、 $R_e( )$  は  $|R_e(400) - R_e(700)|$  を、 $R_{th}( )$  は  $|R_{th}(400) - R_{th}(700)|$  を表す。

#### 【0261】

10

20

30

40

【表 4】

フィルム 試料	フィルム単体(未酸化サンプル、末尾:A)															備考	
	光学性能				Tg	音速比			引張弾性率				光弾性係数				
	Re(λ) nm	Rth(λ) nm	Δ Rth(λ) nm	Δ Re(λ) nm		幅方向 (TD)	長手 配向 (MD)	比 R=TD/MD	幅方向(TD)		長手配向(MD)	比=TD/MD	幅方向 (TD)	長手 配向 (MD)	比: TD/MD		
					kgf/mm <sup>2</sup>				MPa	kgf/mm <sup>2</sup>							MPa
単位					°C												
001A	1	42	27	2	180	241	220	1.10	455	446	375	3.68	121	14.3	15.8	0.91	比較例
101A	2	1	20	1	146	243	222	1.09	475	466	389	3.81	122	12.2	13.2	0.92	実施例
102A	1	0	14	1	132	240	219	1.10	480	470	395	3.87	122	12.1	12.9	0.94	実施例
103A	1	0	8	2	122	239	220	1.09	469	460	387	3.79	121	12.0	12.9	0.93	実施例
104A	1	1	20	1	161	244	221	1.10	473	464	390	3.82	121	11.8	12.9	0.91	実施例
105A	1	0	13	1	153	246	222	1.11	461	452	385	3.77	120	11.7	12.5	0.94	実施例
106A	1	0	7	2	141	244	221	1.10	453	444	377	3.69	120	11.4	12.2	0.93	実施例
107A	1	0	13	1	154	243	221	1.10	463	454	384	3.76	121	11.5	12.3	0.93	実施例
201A	1	8	15	2	132	239	220	1.09	475	466	393	3.85	121	12.3	13.1	0.94	実施例
202A	1	7	14	2	153	244	221	1.10	464	455	378	3.70	123	11.9	12.6	0.94	実施例
203A	5	12	17	1	132	275	213	1.29	533	522	379	3.71	141	11.7	13.4	0.87	実施例
204A	4	11	16	1	153	271	211	1.28	541	530	386	3.78	140	11.5	13.8	0.83	実施例
301A	24	45	2	0	148	201	181	1.11	298	292	245	2.40	122	2.0	3.0	0.67	比較例

【表 5】

		未酸化サンプル(末尾:A)			酸化サンプル(末尾:B)			
フィルム	表面エネルギー(未酸化)			表面エネルギー(酸化)			備考	
試料	表面E	H <sub>2</sub> O	ヨウ化メチレン	表面E	H <sub>2</sub> O	ヨウ化メチレン		
単位	mN/m	°	°	mN/m	°	°		
001	46	73	28	62	37	33	比較例	
101	47	75	27	66	30	32	実施例	
102	47	73	27	62	39	31	実施例	
103	47	73	27	62	39	31	実施例	
104	46	75	28	62	39	32	実施例	
105	47	75	27	64	35	32	実施例	
106	47	74	27	63	33	32	実施例	
107	47	75	27	64	35	32	実施例	
201	46	75	28	62	38	31	実施例	
202	47	74	27	63	34	32	実施例	
203	46	75	27	62	39	31	実施例	
204	47	76	27	64	36	32	実施例	
301	40	96	40	39	91	42	比較例	

10

【 0 2 6 3 】

20

【表 6】

偏光板	未酸化偏光板(末尾:D)				酸化偏光板(末尾:C)				備考
	偏光板貼合せ		耐久性1	耐久性2	偏光板貼合せ		耐久性1	耐久性2	
試料	密着性	加工性	偏光板ハガレ	偏光板ハガレ	密着性	加工性	偏光板ハガレ	偏光板ハガレ	
001	×	×	×	×	○	○	○	○	比較例
101	×	×	×	×	○	○	○	○	実施例
102	×	×	×	×	○	○	○	○	実施例
103	×	×	×	×	○	○	○	○	実施例
104	×	×	×	×	○	○	○	○	実施例
105	×	×	×	×	○	○	○	○	実施例
106	×	×	×	×	○	○	○	○	実施例
107	×	×	×	×	○	○	○	○	実施例
201	×	×	×	×	○	○	○	○	実施例
202	×	×	×	×	○	○	○	○	実施例
203	×	×	×	×	○	○	○	○	実施例
204	×	×	×	×	○	○	○	○	実施例
301	×	×	×	×	×	×	×	×	比較例

30

【 0 2 6 4 】

(光学異方性層の形成)

&lt;直接延伸法&gt;

2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルから合成されたポリイミド(質量平均分子量(Mw)6万)の17重量%シクロヘキサノン溶液を上記で作製したセルロースアセテートフィルム試料001上に塗布し、95で12分間乾燥処理して、残存溶媒量が6重量%で、厚さが6μm、|R<sub>th</sub>(630)|が233nmであり、R<sub>e</sub>(630)が0nmの透明フィルムを得た後、試料001フィルム上に積層した状態で高分子フィルムのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)-5で18%の横一軸延伸処理を行い、R<sub>e</sub>(630)

50



）が 55 nm、 $|R_{th}(630)|$  が 238 nm の光学異方性層を有する光学補償フィルム 001E を得た。

【0265】

（試料 101E ~ 107E、301E の作製）

また、セルロースアシレートフィルム試料 101 ~ 107、301 についても、同様の方法により光学補償フィルム試料 101E ~ 107E、301E を作製した。

（試料 201E ~ 202E の作製）

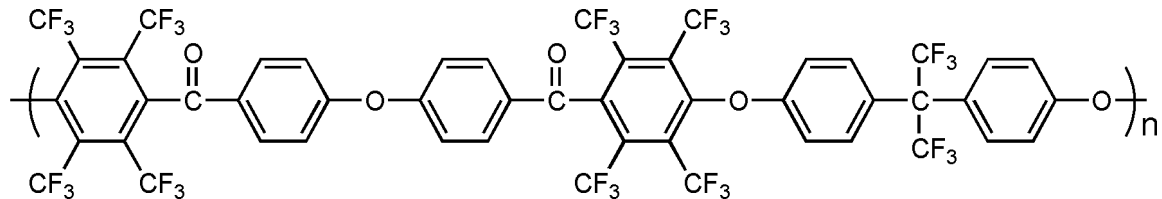
セルロースアシレートフィルム試料 102、105 について、上記の直接延伸法にて延伸温度をすべて 120 とする以外は同様にして、光学補償フィルム試料 201E ~ 202E を作製した。

（試料 203E ~ 204E の作製）

セルロースアシレートフィルム試料 102、105 について、上記の直接延伸法にて、使用するポリマーをポリイミドから下記一般式 PI - 1（重量平均分子量（Mw）5 万）へと変更し、延伸倍率を 1.60 倍とする以外は同様にして、光学補償フィルム試料 203E ~ 204E を作製した。

【0266】

【化 35】



【0267】

< アルカリケン化処理 >

得られた光学補償フィルム試料 001E に対し上記と同様の方法によりアルカリケン化処理を行い、表面処理済み試料 001F を作製した。

（試料 101F ~ 107F、201F ~ 204F、301F の作製）

また、光学補償フィルム試料 101E ~ 107E、201E ~ 204E、301E についても、同様の方法により表面処理済み試料 101F ~ 107F、201F ~ 204F、301F を作製した。

【0268】

（偏光板作製）

上記の表面処理済み試料 001F、101F ~ 107F、201F ~ 204F、301F に対し、偏光板試料 001C の作製法と同様にして、偏光板試料 001G、101G ~ 107G、201G ~ 204G、301G を作製した。この際、表面処理済み試料の貼り合わせる面としては、表面処理済み試料の光学異方性層が塗設されていない側のセルロースアシレートフィルム表面に粘着剤層を設け、粘着剤層を塗設した面と偏光膜と貼り合わせ、さらに偏光膜のもう一方の側に市販のセルロール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、 $R_e(630)$  は 3 nm、 $|R_{th}(630)|$  は 50 nm）を上記と同様の方法によりアルカリケン化処理を行った後、粘着剤層を塗設して貼り合わせ、偏光板試料を作製した。

更に、偏光膜の両側に市販のセルロール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、 $R_e$  値は 3 nm、 $R_{th}$  値は 50 nm）を上記と同様の方法によりアルカリケン化処理、粘着剤層の塗設、偏光膜との貼り合わせを行い、偏光板 301B を作製した。

【0269】

< 偏光板の評価 >

得られた偏光板試料 001G、101G ~ 107G、201G ~ 204G、301G に対し、密着性、加工性、密着耐久性の評価を上記と同様の方法により評価した。

【0270】

10

20

30

40

50

(VA型液晶表示装置への実装評価)

<垂直配向液晶セルの作製>

ポリビニルアルコール3質量%水溶液に、オクタデシルジメチルアンモニウムクロライド(カップリング剤)を1質量%添加した。これを、ITO電極付きのガラス基板にスピコートし、160℃で熱処理した後、ラビング処理を施して、垂直配向膜を形成した。ラビング処理は、2枚のガラス基板において反対方向となるように実施した。セルギャップ(d)が約4.3μmとなるように2枚のガラス基板を向かい合わせた。セルギャップに、エステル系とエタン系を主成分とする液晶性化合物(n:0.06)を注入し、垂直配向液晶セルを作製した。nとdとの積は260nmであった。

この液晶セルに、上記の偏光板試料001Gの光学異方性層側を液晶セル側にし、粘着剤により貼り付け、更に液晶セルの片側に対向の偏光板と吸収軸が直交するように偏光板301Bを粘着剤により貼り付けVA型液晶表示装置を作製した。

そのほかの偏光板試料101G~107G、201G~204G、301Gに関しても同様にVA型液晶表示装置を作製した。

【0271】

<評価試験>

[パネル評価]

<光学補償フィルムの評価および作製した液晶表示装置の漏れ光の測定>

作成した液晶表示装置の透過率の視野角依存性を測定した。抑角は正面から斜め方向へ10°毎に80°まで、方位角は水平右方向(0°)を基準として10°毎に360°まで測定した。黒表示時の輝度は正面方向から抑角が増すにつれ漏れ光による上昇が見られ、抑角70°近傍で最大値をとることがわかった。また黒表示時の輝度が増すことで、コントラストが悪化することもわかった。そこで、正面の黒表示時の輝度と抑角60°の輝度の方位角0~360°における最大値で、視野角のコントラスト変化と色味変化を評価することにした。

また、耐久性試験として、60~90%で150時間の処理を行った後の表示ムラの観察を行った。ムラはパネルの四隅に主に発生していた。

【0272】

得られた結果を表7に示す。

【0273】

【表7】

光学異方性層付き:末尾G								
偏光板	偏光板貼合せ		耐久性1	耐久性2	パネル評価			備考
試料	密着性	加工性	偏光板ハガレ	偏光板ハガレ	コントラスト変化	色味変化	ムラ	
001G	○	○	○	○	×	×	×	比較例
101G	○	○	○	○	◎	○	○	実施例
102G	○	○	○	○	◎	◎	○	実施例
103G	○	○	○	○	◎	◎	○	実施例
104G	○	○	○	○	◎	○	○	実施例
105G	○	○	○	○	◎	◎	○	実施例
106G	○	○	○	○	◎	◎	○	実施例
107G	○	○	○	○	◎	◎	○	実施例
201G	○	○	○	○	○	○	○	実施例
202G	○	○	○	○	○	○	○	実施例
203G	○	○	○	○	○	○	○	実施例
204G	○	○	○	○	○	○	○	実施例
301G	×	×	×	×	×	×	×	比較例

【0274】

表7の結果から、本発明の試料では、液晶表示の視野角特性がよく、また、パネルに現

れるムラも少ないことが分かる。

【 0 2 7 5 】

< 表示特性変動の評価 >

< 視野角コントラスト変化 >

： 視野角コントラスト変化が極めてわずかであり良好

： 視野角コントラスト変化がわずかであり良好

： 視野角コントラスト変化がわずかながら見られる

×： 視野角コントラスト変化が大きい

< 視野角色味変化 >

： 視野角色味変化が極めてわずかであり良好

： 視野角色味変化がわずかであり良好

： 視野角色味変化がわずかながら見られる

×： 視野角色味変化が大きい

< ムラ評価 >

： ムラが極めてわずかであり良好

： ムラがわずかながら見られる

×： ムラが大きい

【 0 2 7 6 】

本発明より、延伸処理後のレターデーションが小さく、更に偏光板用の保護フィルムとして用いた時の耐久性に優れる高分子フィルムを提供できることがわかった。さらに、本発明の高分子フィルムを支持体として用いて、光学異方性層を塗設と延伸処理により設けることにより、液晶表示装置等のパネルの光学補償フィルムとして、視野角特性と耐久性に優れるものを提供できることがわかった。

10

20

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<b>C 0 8 J</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 J</b>	<b>7/00</b>	<b>A</b>
<b>C 0 8 K</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 K</b>	<b>5/00</b>	
<b>C 0 8 L</b>	<b>1/10</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 L</b>	<b>1/10</b>	
<b>G 0 2 B</b>	<b>5/30</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G 0 2 B</b>	<b>5/30</b>	
<b>G 0 2 F</b>	<b>1/1335</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G 0 2 F</b>	<b>1/1335</b>	<b>5 1 0</b>
<b>B 2 9 K</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 2 9 K</b>	<b>1:00</b>	
<b>B 2 9 L</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 2 9 L</b>	<b>7:00</b>	
<b>B 2 9 L</b>	<b>11/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 2 9 L</b>	<b>11:00</b>	

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 2 F      1 / 1 3 3 5 - 1 / 1 3 3 6 3  
 G 0 2 B      5 / 1 8  
 G 0 2 B      5 / 3 0 - 5 / 3 2  
 B 2 9 C      4 1 / 0 0 - 4 1 / 5 2  
 B 2 9 C      5 5 / 0 0 - 5 5 / 3 0  
 C 0 8 J      5 / 0 0 - 5 / 0 2  
 C 0 8 J      5 / 1 2 - 5 / 2 2  
 C 0 8 K      3 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
 C 0 8 L      1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

专利名称(译)	光学补偿膜，其制造方法，偏振片和液晶显示装置		
公开(公告)号	<a href="#">JP4740604B2</a>	公开(公告)日	2011-08-03
申请号	JP2005014053	申请日	2005-01-21
[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	大松 禎		
发明人	大松 禎		
IPC分类号	G02F1/13363 C08J5/18 B29C41/28 B29C41/32 B29C55/02 C08J7/00 C08K5/00 C08L1/10 G02B5/30 G02F1/1335 B29K1/00 B29L7/00 B29L11/00		
CPC分类号	B29C55/06 B29C55/08 B29D7/01 B29K2001/00 B29K2001/12 B29K2995/0034 B32B2457/202 C08J5/18 C08J7/0427 C08J2301/10 C08J2401/00 G02B5/3083 G02F1/13363 G02F1/134363 G02F1/1393 G02B1/08 G02F1/1335 G02F1/13363 Y10T428/10 Y10T428/105 Y10T428/265		
FI分类号	G02F1/13363 C08J5/18.CEP B29C41/28 B29C41/32 B29C55/02 C08J7/00.A C08K5/00 C08L1/10 G02B5/30 G02F1/1335.510 B29K1/00 B29L7/00 B29L11/00		
F-TERM分类号	2H049/BA02 2H049/BA06 2H049/BA42 2H049/BB03 2H049/BB33 2H049/BB44 2H049/BB45 2H049/BB49 2H049/BB63 2H049/BC02 2H049/BC03 2H049/BC09 2H049/BC22 2H091/FA08X 2H091/FA08Z 2H091/FA11X 2H091/FA11Z 2H091/FB02 2H091/KA02 2H091/KA10 2H091/LA18 2H149/AA06 2H149/AA07 2H149/AB05 2H149/AB11 2H149/AB26 2H149/BA02 2H149/CA04 2H149/DA02 2H149/DA12 2H149/DA19 2H149/DB25 2H149/DB28 2H149/DB36 2H149/EA02 2H149/EA06 2H149/EA12 2H149/EA25 2H149/FA01Y 2H149/FA02Y 2H149/FA02Z 2H149/FA03W 2H149/FA12Y 2H149/FA15Y 2H149/FA41Y 2H149/FA51Y 2H149/FA57Y 2H149/FA63 2H149/FA65 2H149/FC02 2H149/FC03 2H149/FC06 2H149/FD01 2H149/FD05 2H149/FD06 2H149/FD08 2H149/FD22 2H149/FD23 2H149/FD24 2H149/FD35 2H149/FD42 2H149/FD46 2H191/FA22X 2H191/FA22Z 2H191/FA30X 2H191/FA30Z 2H191/FA94X 2H191/FA94Z 2H191/FB02 2H191/FB05 2H191/FB22 2H191/FC08 2H191/FC09 2H191/FC37 2H191/GA22 2H191/HA06 2H191/HA08 2H191/HA09 2H191/HA11 2H191/HA13 2H191/HA14 2H191/HA15 2H191/HA20 2H191/HA21 2H191/LA13 2H191/LA21 2H191/PA54 2H191/PA84 2H191/PA86 2H291/FA22X 2H291/FA22Z 2H291/FA30X 2H291/FA30Z 2H291/FA94X 2H291/FA94Z 2H291/FB02 2H291/FB05 2H291/FB22 2H291/FC08 2H291/FC09 2H291/FC37 2H291/GA22 2H291/HA06 2H291/HA08 2H291/HA09 2H291/HA11 2H291/HA13 2H291/HA14 2H291/HA15 2H291/HA20 2H291/HA21 2H291/LA13 2H291/LA21 2H291/PA54 2H291/PA84 2H291/PA86 4F071/AA09 4F071/AA81 4F071/AC13 4F071/AE22 4F071/AF01Y 4F071/AF20Y 4F071/AF29Y 4F071/AF31Y 4F071/AF35 4F071/AF49Y 4F071/AG01 4F071/AH12 4F071/BA02 4F071/BB02 4F071/BB07 4F071/BB08 4F071/BC01 4F071/BC02 4F073/AA01 4F073/BA03 4F073/BA43 4F073/BA52 4F073/BB01 4F073/EA01 4F073/EA11 4F073/EA41 4F205/AA01 4F205/AA24 4F205/AA29 4F205/AA32 4F205/AA40 4F205/AC05 4F205/AG01 4F205/AH73 4F205/AJ02 4F205/GA07 4F205/GB02 4F205/GC07 4F205/GF24 4F205/GN21 4F205/GN29 4F205/GW41 4F210/AA01 4F210/AE10 4F210/AG01 4F210/AG03 4F210/AH73 4F210/AR12 4F210/QA02 4F210/QC03 4F210/QD01 4F210/QG01 4F210/QG15 4F210/QG18 4J002/AB021 4J002/EP016 4J002/EP026 4J002/EP036 4J002/EV286 4J002/FD206 4J002/GP00 4J002/GQ00		
其他公开文献	JP2006199855A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

要解决的问题：为了提供适用于液晶显示装置等图像显示装置的聚合物薄膜，其中光学各向异性小并且薄膜基本上是光学各向同性的，光学特性是均匀的而没有不均匀性，并且优选地波长相关的光学各向异性分布很小。溶剂：这种聚合物薄膜，其中宽度方向VT的速度与纵向VM的速度之比 $R(VT/VM)$ 为1.05-1.50，并且面内延迟 $Re$ 和厚度-方向延迟 $Rth$ 满足下式(1)。公式(1)表示 $0 \leq Re(630) \leq 10$ 且 $\frac{1}{4}Rth(630) \leq 25$ ，其中 $Re(\lambda)$ 是波长 $\lambda nm$ 的面内延迟(单位：nm)， $Rth(\lambda)$ 是厚度-波长 $\lambda nm$ 的方向延迟(单位：nm)。

