

(19) 日本国特許庁 (JP)

再 公 表 特 許 (A1)

(11) 国際公開番号

W02013/031356

発行日 平成27年3月23日 (2015. 3. 23)

(43) 国際公開日 平成25年3月7日 (2013. 3. 7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/02 (2006.01)	H05B 33/02	2H149
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	3K107
G02B 5/30 (2006.01)	G02B 5/30	4F071
C08L 1/12 (2006.01)	C08L 1/12	4J002
C08K 5/00 (2006.01)	C08K 5/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 119 頁) 最終頁に続く		

出願番号	特願2013-531141 (P2013-531141)	(71) 出願人	000001270
(21) 国際出願番号	PCT/JP2012/066202		コニカミノルタ株式会社
(22) 国際出願日	平成24年6月26日 (2012. 6. 26)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(31) 優先権主張番号	特願2011-191381 (P2011-191381)	(74) 代理人	110001254
(32) 優先日	平成23年9月2日 (2011. 9. 2)		特許業務法人光陽国際特許事務所
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	中澤 幸仁
(31) 優先権主張番号	特願2011-191382 (P2011-191382)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
(32) 優先日	平成23年9月2日 (2011. 9. 2)	(72) 発明者	谷原 範江
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
		(72) 発明者	れん 理英子
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
		最終頁に続く	

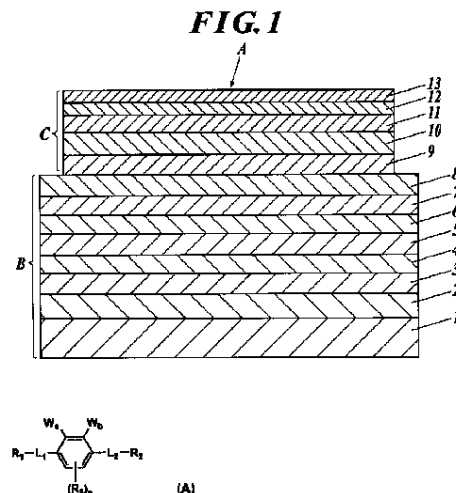
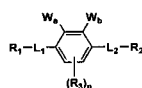
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス表示装置、円偏光板及び長尺状のλ/4板

(57) 【要約】

本発明の目的は、画像滲み耐性に優れ、視認性（明所での黒の再現性）及び耐久性（画像劣化耐性）が向上し、かつ経時保存時の青色表示安定性に優れた有機エレクトロルミネッセンス表示装置を提供する。この有機エレクトロルミネッセンス表示装置は、視認側から、少なくとも保護フィルム、偏光子、λ/4板及び有機エレクトロルミネッセンス素子をこの順で有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置であって、該λ/4板が、平均アシル基置換度が2.0以上のセルロースアシレート及び下記一般式（A）で表される化合物を含有することを特徴とする。

【化1】

一般式(A)



【特許請求の範囲】

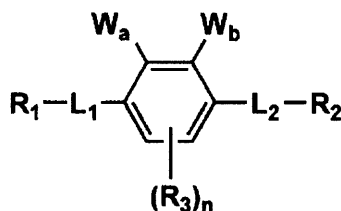
【請求項 1】

視認側から、少なくとも保護フィルム、偏光子、 $\lambda/4$ 板及び有機エレクトロルミネッセンス素子をこの順で有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置であって、

該 $\lambda/4$ 板が、平均アシル基置換度が2.0以上のセルロースアシレート及び下記一般式(A)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【化 1】

一般式(A)



10

〔式中、 L_1 及び L_2 は、各々独立に単結合又は2価の連結基を表す。 R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立に置換基を表す。 n は0から2までの整数を表す。〕

W_a 及び W_b は、各々水素原子又は置換基を表し、

(I) W_a 及び W_b が、互いに結合して環を形成してもよく、

(II) W_a 及び W_b の少なくとも一つが、環構造を有してもよく、又は

(III) W_a 及び W_b の少なくとも一つが、アルケニル基又はアルキニル基であってもよい。〕

20

【請求項 2】

前記セルロースアシレートが、下式(1)及び(2)で規定する条件を同時に満たすセルロースアシレートであることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

式(1)

$$2.0 \leq Z_1 < 3.0$$

式(2)

$$0.5 \leq X$$

30

〔式(1)及び(2)において、 Z_1 は、セルロースアシレートの平均アシル基置換度を表す。 X は、セルロースアシレートのプロピオニル基置換度及びブチリル基置換度の総和を表す。〕

【請求項 3】

前記セルロースアシレートが、下記式(3)で規定する条件を満たすセルロースアセテートであることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

式(3)

$$2.0 \leq X_1 < 3.0$$

〔式中、 X_1 は、平均アセチル基置換度を表す。〕

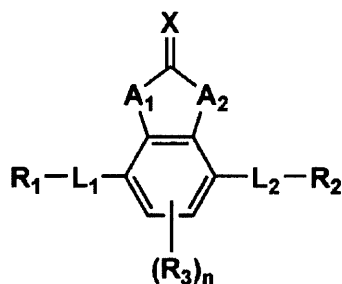
40

【請求項 4】

前記一般式(A)で表される化合物が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【化 2】

一般式(1)



10

〔式中、 A_1 及び A_2 は、各々独立に酸素原子、硫黄原子、 NR_x 又は CO を表す。 R_x は、水素原子又は置換基を表す。 X は、第 14 ~ 16 族の非金属原子を表す。 L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n は、各々前記一般式 (A) における L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n と同義である。〕

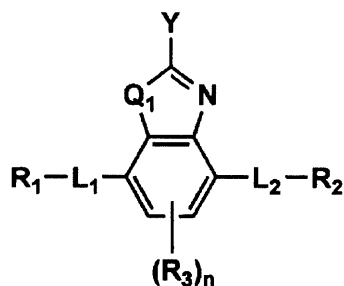
【請求項 5】

前記一般式 (A) で表される化合物が、下記一般式 (2) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネセンス表示装置。

【化 3】

20

一般式(2)



30

〔式中、 Q_1 は、酸素原子、硫黄原子、 NR_y 、 CR_aR_b 又は CO を表す。 R_y は水素原子又は置換基を表し、 R_a 及び R_b は各々水素原子又は置換基を表す。 Y は、置換基を表す。 L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n は、各々前記一般式 (A) における L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n と同義である。〕

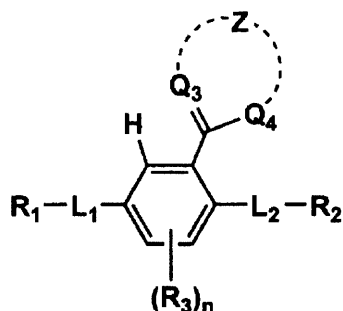
【請求項 6】

前記一般式 (A) で表される化合物が、下記一般式 (3) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネセンス表示装置。

【化 4】

一般式(3)

40



〔式中、 Q_3 は、窒素原子又は CR_z を表す。 R_z は、水素原子又は置換基を表す。 Q_4

50

は、第 14 ~ 16 族の非金属原子を表す。Z は、 Q_3 及び Q_4 と共に環を形成する非金属原子群を表す。 L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n は、各々前記一般式 (A) における L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n と同義である。]

【請求項 7】

前記 $\lambda/4$ 板は、波長 550 nm の光による面内リターデーション値 $R_o(550)$ に対する波長 450 nm の光による面内リターデーション値 $R_o(450)$ の比 ($R_o(450)/R_o(550)$) の値が、0.72 ~ 0.92 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項 8】

前記 $\lambda/4$ 板は、波長 650 nm の光による面内リターデーション値 $R_o(650)$ に対する波長 550 nm の光による面内リターデーション値 $R_o(550)$ の比 ($R_o(550)/R_o(650)$) の値が、0.84 ~ 0.97 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項 9】

前記保護フィルムは、視認面側に硬化層を有することを特徴とする請求項 1 から請求項 8 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項 10】

前記有機エレクトロルミネッセンス素子は、ガラス板を有し、該ガラス板の厚さが、0.1 ~ 1.0 mm の範囲内であることを特徴とする請求項 1 から請求項 9 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

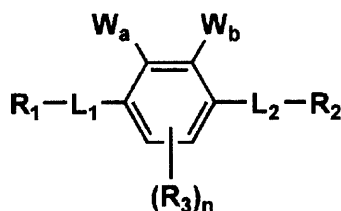
【請求項 11】

長尺状の保護フィルム、長尺状の偏光子及び長尺状の $\lambda/4$ 板をこの順に有する長尺ロールを断裁して作製された円偏光板であって、

該 $\lambda/4$ 板が、平均アシル基置換度が 2.0 以上のセルロースアシレート及び下記一般式 (A) で表される化合物を含有することを特徴とする円偏光板。

【化 5】

一般式(A)



〔式中、 L_1 及び L_2 は、各々独立に単結合又は 2 価の連結基を表す。 R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立に置換基を表す。 n は 0 から 2 までの整数を表す。〕

W_a 及び W_b は、各々水素原子又は置換基を表し、

(I) W_a 及び W_b が、互いに結合して環を形成してもよく、

(II) W_a 及び W_b の少なくとも一つが、環構造を有してもよく、又は

(III) W_a 及び W_b の少なくとも一つが、アルケニル基又はアルキニル基であってもよい。〕

【請求項 12】

前記セルロースアシレートが、下式 (1) 及び (2) で規定する条件を同時に満たすセルロースアシレートであることを特徴とする請求項 11 に記載の円偏光板。

式 (1)

$$2.0 \leq Z1 < 3.0$$

式 (2)

$$0.5 \leq X$$

〔式(1)及び(2)において、Z₁は、セルロースアシレートの平均アシル基置換度を表す。Xは、セルロースアシレートのプロピオニル基置換度及びブチリル基置換度の総和を表す。〕

【請求項13】

前記セルロースアシレートが、下記式(3)で規定する条件を満たすセルロースアセテートであることを特徴とする請求項11に記載の円偏光板。

式(3)

$$2.0 < X_1 < 3.0$$

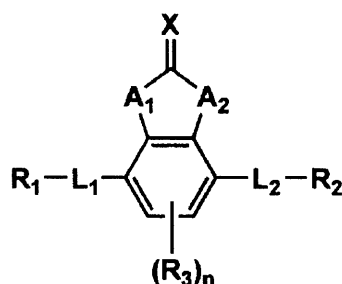
〔式中、X₁は、平均アセチル基置換度を表す。〕

【請求項14】

前記一般式(A)で表される化合物が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求項11から請求項13までのいずれか一項に記載の円偏光板。

【化6】

一般式(1)



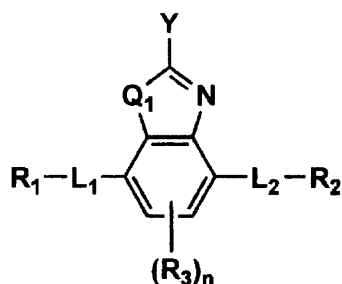
〔式中、A₁及びA₂は、各々独立に酸素原子、硫黄原子、NR_x又はCOを表す。R_xは、水素原子又は置換基を表す。Xは、第14～16族の非金属原子を表す。L₁、L₂、R₁、R₂、R₃及びnは、各々前記一般式(A)におけるL₁、L₂、R₁、R₂、R₃及びnと同義である。〕

【請求項15】

前記一般式(A)で表される化合物が、下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする請求項11から請求項13までのいずれか一項に記載の円偏光板。

【化7】

一般式(2)



〔式中、Q₁は、酸素原子、硫黄原子、NR_y、CR_aR_b又はCOを表す。R_yは水素原子又は置換基を表し、R_a及びR_bは各々水素原子又は置換基を表す。Yは、置換基を表す。L₁、L₂、R₁、R₂、R₃及びnは、各々前記一般式(A)におけるL₁、L₂、R₁、R₂、R₃及びnと同義である。〕

【請求項16】

前記一般式(A)で表される化合物が、下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする請求項11から請求項13までのいずれか一項に記載の円偏光板。

10

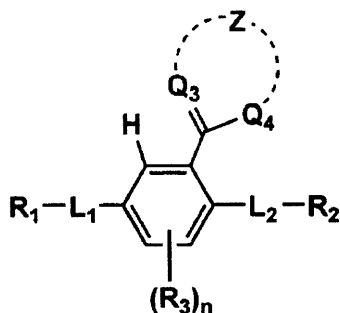
20

30

40

【化 8】

一般式(3)



10

〔式中、 Q_3 は、窒素原子又は CR_Z を表す。 R_Z は、水素原子又は置換基を表す。 Q_4 は、第 14 ~ 16 族の非金属原子を表す。 Z は、 Q_3 及び Q_4 と共に環を形成する非金属原子群を表す。 L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n は、各々前記一般式 (A) における L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n と同義である。〕

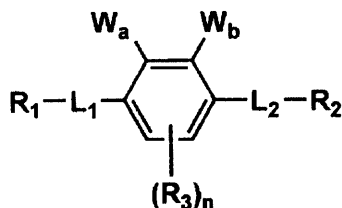
【請求項 17】

$\lambda/4$ 板の長手方向と面内遅相軸のなす角が、 $40 \sim 50^\circ$ の範囲内であり、平均アシル基置換度が 2.0 以上のセルロースアシレート及び下記一般式 (A) で表される化合物を含有することを特徴とする長尺状の $\lambda/4$ 板。

20

【化 9】

一般式(A)



30

〔式中、 L_1 及び L_2 は、各々独立に単結合又は 2 価の連結基を表す。 R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立に置換基を表す。 n は 0 から 2 までの整数を表す。〕

W_a 及び W_b は、各々水素原子又は置換基を表し、

(I) W_a 及び W_b が、互いに結合して環を形成してもよく、

(II) W_a 及び W_b の少なくとも一つが、環構造を有してもよく、又は

(III) W_a 及び W_b の少なくとも一つが、アルケニル基又はアルキニル基であってもよい。〕

【請求項 18】

前記セルロースアシレートが、下式 (1) 及び (2) で規定する条件を同時に満たすセルロースアシレートであることを特徴とする請求項 17 に記載の長尺状の $\lambda/4$ 板。

40

式 (1)

$$2.0 \leq Z1 < 3.0$$

式 (2)

$$0.5 \leq X$$

〔式 (1) 及び (2) において、 $Z1$ は、セルロースアシレートの平均アシル基置換度を表す。 X は、セルロースアシレートのプロピオニル基置換度及びブチリル基置換度の総和を表す。〕

【請求項 19】

前記セルロースアシレートが、下記式 (3) で規定する条件を満たすセルロースアセレートであることを特徴とする請求項 17 に記載の長尺状の $\lambda/4$ 板。

50

式 (3)

$$2.0 \leq X_1 < 3.0$$

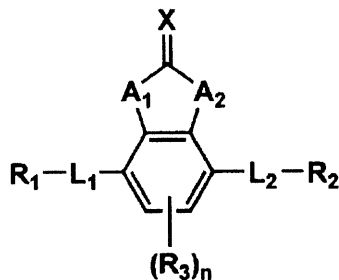
〔式中、 X_1 は、平均アセチル基置換度を表す。〕

【請求項 20】

前記一般式 (A) で表される化合物が、下記一般式 (1) で表される化合物であることを特徴とする請求項 17 から請求項 19 までのいずれか一項に記載の長尺状の $\lambda/4$ 板。

【化 10】

一般式(1)



10

〔式中、 A_1 及び A_2 は、各々独立に酸素原子、硫黄原子、 NR_x 又は CO を表す。 R_x は、水素原子又は置換基を表す。 X は、第 14 ~ 16 族の非金属原子を表す。 L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n は、各々前記一般式 (A) における L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n と同義である。〕

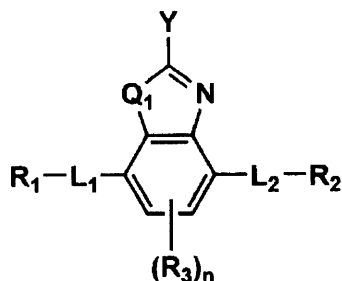
20

【請求項 21】

前記一般式 (A) で表される化合物が、下記一般式 (2) で表される化合物であることを特徴とする請求項 17 から請求項 19 までのいずれか一項に記載の長尺状の $\lambda/4$ 板。

【化 11】

一般式(2)



30

〔式中、 Q_1 は、酸素原子、硫黄原子、 NR_y 、 CR_aR_b 又は CO を表す。 R_y は水素原子又は置換基を表し、 R_a 及び R_b は各々水素原子又は置換基を表す。 Y は、置換基を表す。 L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n は、各々前記一般式 (A) における L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n と同義である。〕

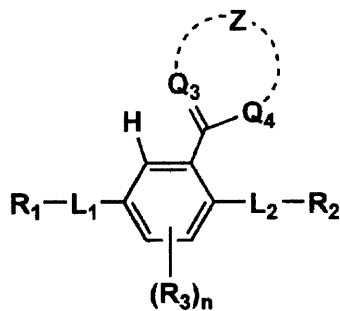
【請求項 22】

40

前記一般式 (A) で表される化合物が、下記一般式 (3) で表される化合物であることを特徴とする請求項 17 から請求項 19 までのいずれか一項に記載の長尺状の $\lambda/4$ 板。

【化 1 2】

一般式(3)



10

〔式中、 Q_3 は、窒素原子又は CR_z を表す。 R_z は、水素原子又は置換基を表す。 Q_4 は、第 14 ~ 16 族の非金属原子を表す。 Z は、 Q_3 及び Q_4 と共に環を形成する非金属原子群を表す。 L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n は、各々前記一般式 (A) における L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n と同義である。〕

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス表示装置、円偏光板及び長尺状の $\lambda/4$ 板に関する。

20

【背景技術】

【0002】

電極間に発光層を設け、これに電圧を印加して発光させる有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL と略記する。）は、平面型照明、光ファイバー用光源、液晶ディスプレイ用バックライト、液晶プロジェクタ用バックライト、ディスプレイ装置等の各種光源として盛んに研究、開発が進められている。

【0003】

有機 EL 素子は、特に、上記利用分野において、発光効率、低電圧駆動、軽量、低コストという点で優れた特性を発現するため、近年極めて注目を浴びている発光素子である。

【0004】

有機 EL 素子は、陰極から電子を、陽極から正孔を注入し、両者が発光層で再結合することにより、発光層の発光特性に対応した可視光線を発光させるものである。

30

【0005】

陽極には、透明導電性材料の中では最も電気伝導度が高く、比較的仕事関数が大きく、高い正孔注入効率が得られるという点から、主に、インジウム - スズの複合酸化物（以下、ITO と略記する。）が使用される。

【0006】

一方、陰極には、通常は金属電極が使用されるが、電子注入効率を考慮し、仕事関数の観点から、Mg、MgAg、MgIn、Al、LiAl 等の材料が使用される。

【0007】

これらの金属材料は、光反射率が高く、電極（陰極）としての機能の他に、発光層で発光した光を反射し、出射光量（発光輝度）を高める機能も担っている。

40

【0008】

すなわち、陰極方向に発光した光は、陰極を構成する金属材料表面で鏡面反射し、透明な ITO 電極（陽極）から出射光として取り出されることになる。

【0009】

しかしながら、このような構造を有する有機 EL 素子は、陰極が光反射性の強い鏡面となっているため、発光していない状態では外光反射が著しく目立つことになる。

【0010】

即ち、室内照明の映り込みなどが激しく、明所では黒色が表現できなくなり、ディスプ

50

レイ装置用の光源として使用するには、明室コントラストが極端に低いという問題点を有する。

【0011】

これを改善するために、鏡面の外光反射防止に円偏光素子を使用することが、例えば、特許文献1に開示されている。

【0012】

特許文献1では、円偏光素子は、吸収型直線偏光板と、 $\lambda/4$ 波長板（以下、 $1/4$ 波長板ともいう。）を、それらの光軸が45度又は135度で交差するように積層して構成されている。

【0013】

ここで、 $\lambda/4$ 板を、例えば、1枚の延伸フィルムで形成した場合、この延伸フィルムの屈折率が、波長毎に異なる波長分散に起因して、その位相差はある波長に対しては丁度 $1/4$ 波長となり得るが、他の波長ではその位相差が $1/4$ 波長からずれるために、 $\lambda/4$ 板としては機能しないことになる。

【0014】

すなわち、例えば、550nmの緑色の光に対して $\lambda/4$ 板として機能する場合、それより波長の長い赤色の光や、波長の短い青色の光の反射を完全に防止することが困難となり、特に、青色の光についての位相差のずれが大きく、反射色が、青味がかった色調となってしまうという問題がある。

【0015】

可視光の全波長に対して反射を防止するためには、全波長領域で、 $\lambda/4$ のリターデーション値を有する逆波長分散性（長波長ほどリターデーション値が大きい）が必要となる。

【0016】

特許文献2には、斜めに延伸したセルロースアシレートフィルム上に垂直配向液晶層を設けた位相差フィルムは、幅広い波長範囲で $\lambda/4$ の位相差を有し、この位相差フィルムを設けた有機エレクトロルミネッセンス表示装置（以下、有機EL表示装置と略記する。）により、外光反射による色味変化が改善されることが開示されている。

【0017】

しかしながら、特許文献2で提案されている方法では、フィルムを作製した後に垂直配向液晶層を設けるため、工程が複雑であり、改善が望まれていた。また、上記位相差フィルムを設けた有機EL表示装置は、画像に滲みがあり、高精細な画像が得られないという課題を抱えているのが現状である。これは、発光層から位相差フィルムに入った光が、位相差フィルムと隣接層との界面で反射され、更に位相差フィルム内で相分離した添加剤により乱反射され、画像の滲みが生じることが原因であると推定している。

【0018】

特許文献3には、特定の化合物を含有することにより、全波長領域で $\lambda/4$ のリターデーション値を有する逆波長分散性の単一層からなる位相差板が開示されている。特許文献3で提案されている方法によれば、添加剤のブリードアウトが無く、該位相差板を用いた液晶表示装置は、視野角によらずニュートラルな黒の表示が可能であることが記載されているが、有機EL表示装置の画像滲みの改善を示唆する記載は見られない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0019】

【特許文献1】特開平8-321381号公報

【特許文献2】国際公開第2009/25170号

【特許文献3】特開2011-75924号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

10

20

30

40

50

本発明は、上記問題及び状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、画像滲み耐性に優れ、視認性（明所での黒の再現性）及び耐久性（画像劣化耐性）が向上し、かつ、経時保存時の青色表示安定性に優れた有機エレクトロルミネッセンス表示装置と、それに用いる円偏光板及び長尺状の $\lambda/4$ 板を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、リターデーション発現性と逆波長分散性を有する特定の化合物と、セルロースアシレートとを有する $\lambda/4$ フィルムを用いることにより、有機EL表示装置の発光画像の画像滲み耐性、視認性（明所での黒の再現性）、耐久性（画像劣化耐性）、経時保存時の青色表示安定性を改善することができることを見出し、本発明に至った。

10

【0022】

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

【0023】

1．視認側から、少なくとも保護フィルム、偏光子、 $\lambda/4$ 板及び有機エレクトロルミネッセンス素子をこの順で有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置であって、

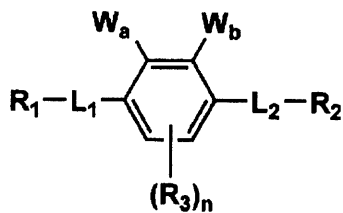
該 $\lambda/4$ 板が、平均アシル基置換度が2.0以上のセルロースアシレート及び下記一般式（A）で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【0024】

20

【化1】

一般式(A)



〔式中、 L_1 及び L_2 は、各々独立に単結合又は2価の連結基を表す。 R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立に置換基を表す。 n は0から2までの整数を表す。〕

30

【0025】

W_a 及び W_b は、各々水素原子又は置換基を表し、

（I） W_a 及び W_b が、互いに結合して環を形成してもよく、

（II） W_a 及び W_b の少なくとも一つが、環構造を有してもよく、又は

（III） W_a 及び W_b の少なくとも一つが、アルケニル基又はアルキニル基であってもよい。〕

2．前記セルロースアシレートが、下式（1）及び（2）で規定する条件を同時に満たすセルロースアシレートであることを特徴とする第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

40

【0026】

式（1）

$$2.0 \leq Z_1 < 3.0$$

式（2）

$$0.5 \leq X$$

〔式（1）及び（2）において、 Z_1 は、セルロースアシレートの平均アシル基置換度を表す。 X は、セルロースアシレートのプロピオニル基置換度及びブチリル基置換度の総和を表す。〕

3．前記セルロースアシレートが、下記式（3）で規定する条件を満たすセルロースアセレートであることを特徴とする第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置

50

。

【 0 0 2 7 】

式 (3)

$$2.0 \leq X_1 < 3.0$$

〔式中、 X_1 は、平均アセチル基置換度を表す。〕

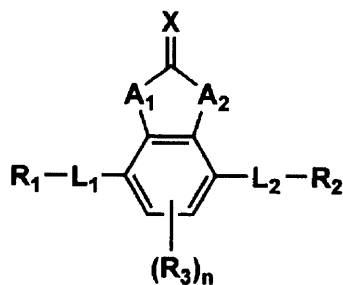
4. 前記一般式 (A) で表される化合物が、下記一般式 (1) で表される化合物であることを特徴とする第 1 項から第 3 項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【 0 0 2 8 】

【 化 2 】

10

一般式(1)



20

〔式中、 A_1 及び A_2 は、各々独立に酸素原子、硫黄原子、 NR_x 又は CO を表す。 R_x は、水素原子又は置換基を表す。 X は、第 14 ~ 16 族の非金属原子を表す。 L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n は、各々前記一般式 (A) における L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n と同義である。〕

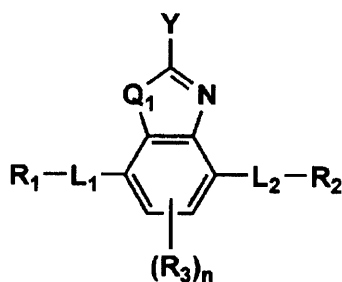
5. 前記一般式 (A) で表される化合物が、下記一般式 (2) で表される化合物であることを特徴とする第 1 項から第 3 項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【 0 0 2 9 】

【 化 3 】

30

一般式(2)



〔式中、 Q_1 は、酸素原子、硫黄原子、 NR_y 、 CR_aR_b 又は CO を表す。 R_y は水素原子又は置換基を表し、 R_a 及び R_b は各々水素原子又は置換基を表す。 Y は、置換基を表す。 L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n は、各々前記一般式 (A) における L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n と同義である。〕

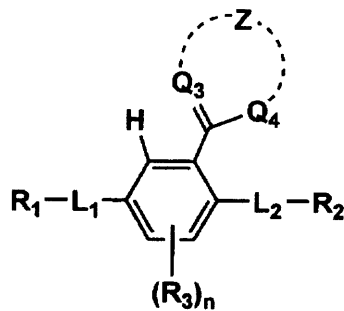
40

6. 前記一般式 (A) で表される化合物が、下記一般式 (3) で表される化合物であることを特徴とする第 1 項から第 3 項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【 0 0 3 0 】

【化 4】

一般式(3)



10

〔式中、 Q_3 は、窒素原子又は CR_z を表す。 R_z は、水素原子又は置換基を表す。 Q_4 は、第 14 ~ 16 族の非金属原子を表す。 Z は、 Q_3 及び Q_4 と共に環を形成する非金属原子群を表す。 L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n は、各々前記一般式 (A) における L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n と同義である。〕

7. 前記 $\lambda/4$ 板は、波長 550 nm の光による面内リターデーション値 $R_o(550)$ に対する波長 450 nm の光による面内リターデーション値 $R_o(450)$ の比 ($R_o(450)/R_o(550)$) の値が、0.72 ~ 0.92 の範囲内であることを特徴とする第 1 項から第 6 項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

20

【0031】

8. 前記 $\lambda/4$ 板は、波長 650 nm の光による面内リターデーション値 $R_o(650)$ に対する波長 550 nm の光による面内リターデーション値 $R_o(550)$ の比 ($R_o(550)/R_o(650)$) の値が、0.84 ~ 0.97 の範囲内であることを特徴とする第 1 項から第 7 項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【0032】

9. 前記保護フィルムは、視認面側に硬化層を有することを特徴とする第 1 項から第 8 項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【0033】

10. 前記有機エレクトロルミネッセンス素子は、ガラス板を有し、該ガラス板の厚さが、0.1 ~ 1.0 mm の範囲内であることを特徴とする第 1 項から第 9 項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

30

【0034】

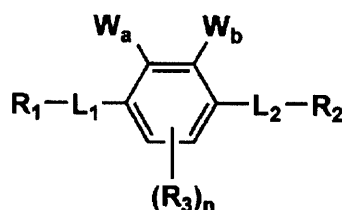
11. 長尺状の保護フィルム、長尺状の偏光子及び長尺状の $\lambda/4$ 板をこの順に有する長尺ロールを断裁して作製された円偏光板であって、

該 $\lambda/4$ 板が、平均アシル基置換度が 2.0 以上のセルロースアシレート及び下記一般式 (A) で表される化合物を含有することを特徴とする円偏光板。

【0035】

【化 5】

一般式(A)



〔式中、 L_1 及び L_2 は、各々独立に単結合又は 2 価の連結基を表す。 R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立に置換基を表す。 n は 0 から 2 までの整数を表す。〕

40

50

【 0 0 3 6 】

W a 及び W b は、各々水素原子又は置換基を表し、

(I) W a 及び W b が、互いに結合して環を形成してもよく、

(II) W a 及び W b の少なくとも一つが、環構造を有してもよく、又は

(III) W a 及び W b の少なくとも一つが、アルケニル基又はアルキニル基であってもよい。]

1 2 . 前記セルロースアシレートが、下式 (1) 及び (2) で規定する条件を同時に満たすセルロースアシレートであることを特徴とする第 1 1 項に記載の円偏光板。

【 0 0 3 7 】

式 (1)

$$2 . 0 \leq Z 1 < 3 . 0$$

式 (2)

$$0 . 5 \leq X$$

[式 (1) 及び (2) において、Z 1 は、セルロースアシレートの平均アシル基置換度を表す。X は、セルロースアシレートのプロピオニル基置換度及びブチリル基置換度の総和を表す。]

1 3 . 前記セルロースアシレートが、下記式 (3) で規定する条件を満たすセルロースアセテートであることを特徴とする第 1 1 項に記載の円偏光板。

【 0 0 3 8 】

式 (3)

$$2 . 0 \leq X_1 < 3 . 0$$

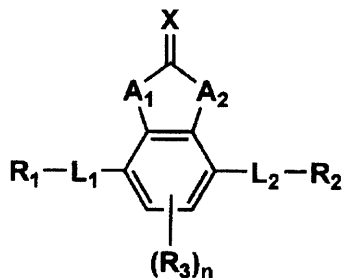
[式中、X₁ は、平均アセチル基置換度を表す。]

1 4 . 前記一般式 (A) で表される化合物が、下記一般式 (1) で表される化合物であることを特徴とする第 1 1 項から第 1 3 項までのいずれか一項に記載の円偏光板。

【 0 0 3 9 】

【 化 6 】

一般式(1)



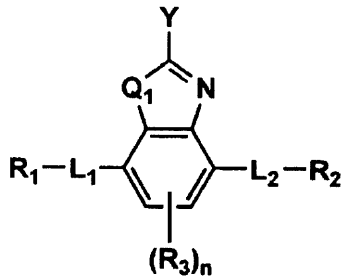
[式中、A₁ 及び A₂ は、各々独立に酸素原子、硫黄原子、N R x 又は C O を表す。R x は、水素原子又は置換基を表す。X は、第 1 4 ~ 1 6 族の非金属原子を表す。L₁、L₂、R₁、R₂、R₃ 及び n は、各々前記一般式 (A) における L₁、L₂、R₁、R₂、R₃ 及び n と同義である。]

1 5 . 前記一般式 (A) で表される化合物が、下記一般式 (2) で表される化合物であることを特徴とする第 1 1 項から第 1 3 項までのいずれか一項に記載の円偏光板。

【 0 0 4 0 】

【化 7】

一般式(2)



10

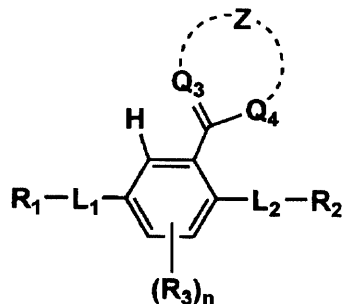
〔式中、 Q_1 は、酸素原子、硫黄原子、 NR_y 、 CR_aR_b 又は CO を表す。 R_y は水素原子又は置換基を表し、 R_a 及び R_b は各々水素原子又は置換基を表す。 Y は、置換基を表す。 L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n は、各々前記一般式 (A) における L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n と同義である。〕

16. 前記一般式 (A) で表される化合物が、下記一般式 (3) で表される化合物であることを特徴とする第 11 項から第 13 項までのいずれか一項に記載の円偏光板。

【0041】

【化 8】

一般式(3)



20

〔式中、 Q_3 は、窒素原子又は CR_z を表す。 R_z は、水素原子又は置換基を表す。 Q_4 は、第 14 ~ 16 族の非金属原子を表す。 Z は、 Q_3 及び Q_4 と共に環を形成する非金属原子群を表す。 L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n は、各々前記一般式 (A) における L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n と同義である。〕

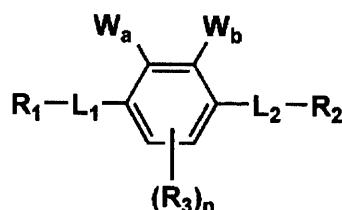
30

17. $\lambda/4$ 板の長手方向と面内遅相軸のなす角が、 $40 \sim 50^\circ$ の範囲内であり、平均アシル基置換度が 2.0 以上のセルロースアシレート及び下記一般式 (A) で表される化合物を含有することを特徴とする長尺状の $\lambda/4$ 板。

【0042】

【化 9】

一般式(A)



40

〔式中、 L_1 及び L_2 は、各々独立に単結合又は 2 価の連結基を表す。 R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立に置換基を表す。 n は 0 から 2 までの整数を表す。〕

【0043】

W_a 及び W_b は、各々水素原子又は置換基を表し、

50

(I) W a 及び W b が、互いに結合して環を形成してもよく、

(II) W a 及び W b の少なくとも一つが、環構造を有してもよく、又は

(III) W a 及び W b の少なくとも一つが、アルケニル基又はアルキニル基であってもよい。]

18. 前記セルロースアシレートが、下式(1)及び(2)で規定する条件を同時に満たすセルロースアシレートであることを特徴とする第17項に記載の長尺状のλ/4板。

【0044】

式(1)

$$2.0 \leq Z_1 < 3.0$$

式(2)

$$0.5 \leq X$$

[式(1)及び(2)において、Z₁は、セルロースアシレートの平均アシル基置換度を表す。Xは、セルロースアシレートのプロピオニル基置換度及びブチリル基置換度の総和を表す。]

19. 前記セルロースアシレートが、下記式(3)で規定する条件を満たすセルロースアセテートであることを特徴とする第17項に記載の長尺状のλ/4板。

【0045】

式(3)

$$2.0 \leq X_1 < 3.0$$

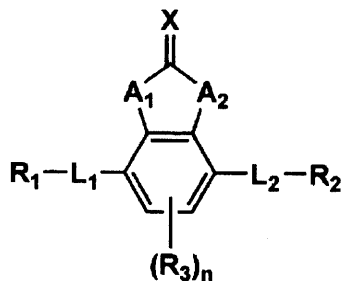
[式中、X₁は、平均アセチル基置換度を表す。]

20. 前記一般式(A)で表される化合物が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする第17項から第19項までのいずれか一項に記載の長尺状のλ/4板。

【0046】

【化10】

一般式(1)



[式中、A₁及びA₂は、各々独立に酸素原子、硫黄原子、NR_x又はCOを表す。R_xは、水素原子又は置換基を表す。Xは、第14～16族の非金属原子を表す。L₁、L₂、R₁、R₂、R₃及びnは、各々前記一般式(A)におけるL₁、L₂、R₁、R₂、R₃及びnと同義である。]

21. 前記一般式(A)で表される化合物が、下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする第17項から第19項までのいずれか一項に記載の長尺状のλ/4板。

【0047】

10

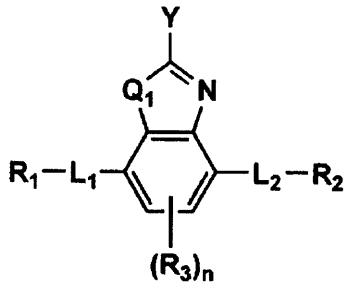
20

30

40

【化 1 1】

一般式(2)



10

〔式中、 Q_1 は、酸素原子、硫黄原子、 NR_y 、 CR_aR_b 又は CO を表す。 R_y は水素原子又は置換基を表し、 R_a 及び R_b は各々水素原子又は置換基を表す。 Y は、置換基を表す。 L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n は、各々前記一般式 (A) における L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n と同義である。〕

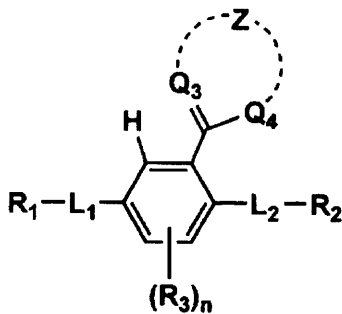
22. 前記一般式 (A) で表される化合物が、下記一般式 (3) で表される化合物であることを特徴とする第 17 項から第 19 項までのいずれか一項に記載の長尺状の $\lambda/4$ 板。

【0048】

【化 1 2】

20

一般式(3)



30

〔式中、 Q_3 は、窒素原子又は CR_z を表す。 R_z は、水素原子又は置換基を表す。 Q_4 は、第 14 ~ 16 族の非金属原子を表す。 Z は、 Q_3 及び Q_4 と共に環を形成する非金属原子群を表す。 L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n は、各々前記一般式 (A) における L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n と同義である。〕

【発明の効果】

【0049】

本発明の上記手段により、画像滲み耐性に優れ、視認性（明所での黒の再現性）及び耐久性（画像劣化耐性）が向上し、かつ経時保存時の青色表示安定性に優れた有機エレクトロルミネッセンス表示装置と、それに用いる円偏光板及び長尺状の $\lambda/4$ 板を提供することができる。

40

【0050】

本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

【0051】

有機 EL 素子の視認側に設けられた $\lambda/4$ 板は、有機 EL 素子から発せられた光が内部で多重反射することにより、画像滲みが生じると共に、 $\lambda/4$ 板の非相溶の添加剤の存在により乱反射が生じるため、画像滲みが生じると考え、マトリックス樹脂であるセルロースアシレートと、該セルロースアシレートに対し、優れた相溶性を備えた一般式 (A) で表される特定の構造を有する化合物を共存させることにより、本発明の目的効果である画像滲みを効果的に防止することができ、加えて、優れた視認性（明所での黒の再現性）、

50

耐久性（画像劣化耐性）、経時保存時の青色表示安定性を実現することができたものと推測している。

【 0 0 5 2 】

更に詳しくは、下記のように推測している。

【 0 0 5 3 】

すなわち、本発明に係る一般式（A）で表される化合物は、ベンゼン環上に、置換基としてW a及びW bのような非対称構造を有し、かつその不飽和基により、連結基であるL₁及びL₂の結合軸に対し、その直交方向の電子数が増加するになり、その結果として、屈折率が増加する。一般には、屈折率の増加に伴い、波長に対する屈折率変化は大きくなる傾向にあり、例えば、一般式（A）で表される化合物において、L₁-ベンゼン環-L₂で表される主軸が、セルロースアシレートフィルム of 延伸方向と同方向に配向した場合には、延伸方向と延伸直交方向では波長に対する屈折率変化が大きくなるため、広帯域化し、視認性が改善されるものと推測している。しかしながら、単純に直交方向の電子数を増加しただけでは、セルロースアシレートへの相溶性を確保することができず、そのため、極性や相互作用性の調整が必要となる。L₁やL₂のようなベンゼン環近傍に極性を有する連結基を導入することにより、ベンゼン環上の自由電子に偏りが生じ、その結果、極性や相互作用性に変化が生じ、セルロースアシレートへの相溶性が飛躍的に改善されたことにより、結晶化や相分離等の散乱要因に起因する画像滲みを改良することができたものと推測している。また、連結基であるL₁及びL₂が、電子をベンゼン環の方向に押し出す電子供与性の連結基である場合には、自由電子がより高密度に直交方向に存在することで、より広帯域性が改善されていると推測している。

10

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 4 】

【図 1】本発明の有機エレクトロルミネセンス画像表示装置の構成の一例を示す模式図

【図 2】テンターによる斜め延伸を示す模式図

【図 3】実施例で用いた斜め延伸テンターの模式図

【発明を実施するための形態】

【 0 0 5 5 】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置は、視認側から、少なくとも保護フィルム、偏光子、λ/4板及び有機エレクトロルミネッセンス素子をこの順で有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置であって、該λ/4板が、平均アシル基置換度が2.0以上のセルロースアシレート及び前記一般式（A）で表される化合物を含有することを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項22に係る発明に共通する技術的特徴である。

30

【 0 0 5 6 】

本発明でいう平均アシル基置換度とは、総アシル基置換度と同義であり、セルロースを構成する各無水グルコースの有する3個のヒドロキシ基（水酸基）のうち、エステル化（アシル化）されているヒドロキシ基（水酸基）の数の平均値を示し、0～3.0の範囲内の値で表され、本発明では、2.0以上であることを特徴とする。

【 0 0 5 7 】

本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記平均アシル基置換度が2.0以上のセルロースアシレートが、前式（1）及び（2）で規定する条件を同時に満たすセルロースアシレートであること、あるいは、前記式（3）で規定する条件を満たすセルロースアセテートであることが好ましい態様である。また、前記一般式（A）で表される化合物が前記一般式（1）、（2）又は（3）で表される化合物であることが好ましい。また、前記λ/4板が逆波長分散性を有することが、全ての可視光の波長範囲で反射を防止する効果が得られることから、好ましい。

40

【 0 0 5 8 】

さらに、本発明においては、前記保護フィルムは、視認面側に硬化層が積層されていることが好ましい。これにより、有機エレクトロルミネッセンス表示装置の反りを防止する

50

効果が得られる。

【0059】

また、本発明の長尺状の $\lambda/4$ 板及びそれを組み入れた本発明の円偏光板は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置に好適に用いることができる。

【0060】

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

【0061】

《有機エレクトロルミネッセンス表示装置》

図1に、本発明の有機EL画像表示装置の構成の一例を示すが、本発明ではこれに限定されるものではない。

【0062】

図1に示すように、ガラスやポリイミド等を用いた基板1上に、順に金属電極2、TF
T3、有機機能層4、透明電極(ITO等)5、絶縁層6、封止層7、透明シート8(省略可)から構成される有機EL素子Bと、該有機EL素子B上に、偏光子10を $\lambda/4$ 板9と保護フィルム11によって挟持した円偏光板Cを設けて、有機EL画像表示装置Aが構成されている。該保護フィルム11の視認面側には硬化層12が積層されていることが好ましい。硬化層12は、有機EL画像表示装置の表面のキズを防止するだけではなく、円偏光板による反りを防止する効果を有する。更に、硬化層上には、反射防止層13を有

【0063】

一般に、有機EL画像表示装置は、透明基板上に、金属電極と有機機能層と透明電極とをこの順で積層した発光体である有機EL素子を有している。ここで、有機機能層は、種々の有機薄膜の積層体であり、例えば、トリフェニルアミン誘導体等からなる正孔注入層と、アントラセン等の蛍光性の有機固体からなる発光層との積層体や、あるいはこのような発光層とペリレン誘導体等からなる電子注入層の積層体や、またあるいはこれらの正孔注入層、発光層、及び電子注入層の積層体等、種々の組み合わせをもった構成が知られている。

【0064】

有機EL画像表示装置は、有機EL素子の透明電極と金属電極とに電圧を印加することによって、有機機能層を構成する発光層に正孔と電子とが注入され、この正孔と電子の再結合によって生じるエネルギーが蛍光発光性化合物あるいはリン光発光性化合物を励起し、励起された蛍光発光性化合物あるいはリン光発光性化合物が基底状態に戻るときに光を放射する、という原理で発光する。途中の再結合というメカニズムは、一般のダイオードと同様であり、このことから予想できるように、電流と発光強度は印加電圧に対して整流性を伴う強い非線形性を示す。

【0065】

有機EL画像表示装置で用いる有機EL素子においては、発光層での発光を取り出すために、少なくとも一方の電極が透明でなくてはならず、通常、インジウム-スズの複合酸化物(ITO)などの透明導電体で形成した透明電極を、陽極として用いている。一方、電子注入を容易にして発光効率を上げるには、陰極に仕事関数の小さな物質を用いることが重要で、通常Mg-Ag、Al-Liなどの金属電極を用いている。

【0066】

このような構成の有機EL素子において、発光層は、厚さ10nm程度と極めて薄い膜で形成されている。このため、発光層を含む有機機能層も透明電極と同様、光をほぼ完全に透過する。その結果、非発光時に透明基板の表面から入射し、透明電極と有機機能層とを透過して金属電極で反射した光が、再び透明基板の表面側へと出るため、外部から視認したとき、有機EL画像表示装置の表示面が鏡面のように見える。

【0067】

電圧の印加によって発光する発光層の表面側に透明電極を備えるとともに、発光層の裏面側に金属電極を備えてなる有機 E L 素子を含む有機 E L 画像表示装置において、透明電極の表面側（視認側）に偏光板を設けるとともに、これら透明電極と偏光板との間に位相差板を設けることができる。

【 0 0 6 8 】

位相差板及び偏光板は、外部から入射して金属電極で反射してきた光を偏光する作用を有するため、その偏光作用によって金属電極の鏡面を外部から視認させないという効果がある。特に、位相差板を $\lambda / 4$ 板で構成し、かつ偏光板と位相差板との偏光方向のなす角を $\pi / 4$ に調整すれば、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。

【 0 0 6 9 】

すなわち、この有機 E L 画像表示装置に入射する外部光は、偏光板により直線偏光成分のみが透過し、この直線偏光は位相差板により一般に楕円偏光となるが、特に位相差板が $\lambda / 4$ 板でしかも偏光板と位相差板との偏光方向のなす角が $\pi / 4$ のときには円偏光となる。

【 0 0 7 0 】

この円偏光は、透明基板、透明電極、有機機能層を透過し、金属電極で反射して、再び有機機能層、透明電極、透明基板を透過して、位相差板に再び直線偏光となる。そして、この直線偏光は、偏光板の偏光方向と直交しているので、偏光板を透過できない。その結果、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。

【 0 0 7 1 】

《 $\lambda / 4$ 板 》

本発明に係る $\lambda / 4$ 板は、長手方向と面内遅相軸のなす角が、 $40 \sim 50^\circ$ の範囲内であり、置換度が 2.0 以上のセルロースアシレート及び前記一般式 (A) で表される化合物を含有することを特徴とする。

【 0 0 7 2 】

本発明に係る $\lambda / 4$ 板とは、ある特定の波長の直線偏光を円偏光に（又は、円偏光を直線偏光に）変換する機能を有するものをいう。 $\lambda / 4$ 板は、所定の光の波長（通常、可視光領域）に対して、層の面内の位相差値 R_o が約 $1 / 4$ である。

【 0 0 7 3 】

本発明に係る $\lambda / 4$ 板は、23%RH の環境下において、波長 550 nm で測定したリターデーション値 R_o (550) が 110 ~ 170 nm の範囲内であり、好ましくは 120 ~ 160 nm の範囲であり、更に好ましくは 130 ~ 150 nm の範囲である。

【 0 0 7 4 】

本発明に係る $\lambda / 4$ 板は、可視光の波長の範囲においてほぼ完全な円偏光を得るため、可視光の波長の範囲で概ね波長の $1 / 4$ のリターデーション値を有する位相差板（フィルム）であることが好ましい。

【 0 0 7 5 】

本発明でいう可視光の波長の範囲で概ね波長の $1 / 4$ のリターデーションとは、波長 400 ~ 700 nm の範囲内において、長波長ほどリターデーションが大きくなる特性を備えていることであり、具体的には、波長 450 nm で測定した下記式 (i) で表されるリターデーション値 R_o である R_o (450) と、波長 550 nm で測定したリターデーション値 R_o である R_o (550) との比である R_o (450) / R_o (550) の値が、0.72 ~ 0.92 の範囲であり、また、波長 550 nm で測定したリターデーション値 R_o である R_o (550) と、波長 650 nm で測定したリターデーション値 R_o である R_o (650) の比である R_o (550) / R_o (650) の値が、0.84 ~ 0.97 の範囲となる特性を付与することが好ましい。

【 0 0 7 6 】

R_o (450) / R_o (550) としては、上記範囲であることが青色の再現にとって好ましく、0.76 ~ 0.88 であることが更に好ましく、0.79 ~ 0.85 であるこ

10

20

30

40

50

とが最も好ましい。また、比 $R_o(550)/R_o(650)$ の値としては、上記範囲であることが赤色の再現にとって好ましく、 $0.84 \sim 0.95$ であることが更に好ましく、 $0.84 \sim 0.93$ であることが最も好ましい。

【0077】

式(i)

$$R_o = (n_x - n_y) \times d$$

式中、 n_x 、 n_y は、各々23、55%RHの環境下で測定した、波長450nm、550nm又は650nmにおける屈折率であり、 n_x はフィルムの面内の最大の屈折率（遅相軸方向の屈折率）であり、 n_y は、フィルム面内で遅相軸に直交する方向の屈折率である。 d は、フィルムの厚さ(nm)である。

10

【0078】

R_o は、自動複屈折率計を用いて測定することができる。自動複屈折率計としては、例えば、自動複屈折率計KOBRA-21ADH(王子計測機器(株)製)やAxometric社製のAxoScanを用いて、23、55%RHの環境下で、各波長(450nm、550nm及び650nm)での複屈折率測定により R_o を算出する。

【0079】

$\lambda/4$ 板の遅相軸と後述する偏光子の透過軸との角度を、実質的に45°になるように積層することにより、本発明の円偏光板が得られる。本発明でいう実質的に45°とは、当該角度が、40°～50°の範囲内であることを意味する。 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸と偏光子の透過軸との角度は、41°～49°であることが好ましく、42°～48°であることがより好ましく、43°～47°であることが更に好ましく、44°～46°であることが最も好ましい。

20

【0080】

(一般式(A)で表される化合物)

本発明においては、本発明に係る $\lambda/4$ 板が、平均アシル基置換度が2.0以上のセルロースアシレートと共に、下記一般式(A)で表される化合物を含有することを特徴とする。

【0081】

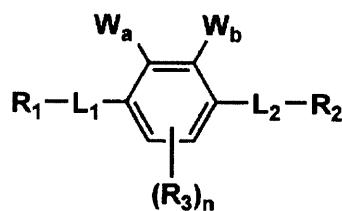
以下、本発明に係る下記一般式(A)で表される化合物の詳細を説明する。

【0082】

30

【化13】

一般式(A)



【0083】

40

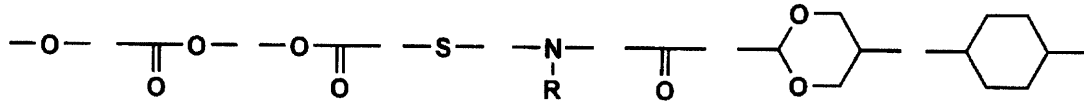
上記一般式(A)において、 L_1 及び L_2 は、各々独立に単結合又は2価の連結基を表す。

【0084】

L_1 及び L_2 としては、例えば、下記構造が挙げられる。なお、Rは、水素原子又は置換基を表す。

【0085】

【化 1 4】



【 0 0 8 6 】

L_1 及び L_2 として、好ましくは、酸素原子、 COO 又は OCO である。

【 0 0 8 7 】

R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立に置換基を表す。

【 0 0 8 8 】

R_1 、 R_2 及び R_3 で表される置換基の具体例としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 $tert$ -ブチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4- n -ドデシルシクロヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基等）、シクロアルケニル基（例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、プロパルギル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、 p -トリル基、ナフチル基等）、ヘテロ環基（例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、 n -オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4- $tert$ -ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ基等）、アシルオキシ基（例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、 p -メトキシフェニルカルボニルオキシ基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、 N -メチル-アニリノ基、ジフェニルアミノ基等）、アシルアミノ基（例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等）、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基（例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、 p -メチルフェニルスルホニルアミノ基等）、メルカプト基、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、 n -ヘキサデシルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、 p -クロロフェニルチオ基、 m -メトキシフェニルチオ基等）、スルファモイル基（例えば、 N -エチルスルファモイル基、 N -(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、 N , N -ジメチルスルファモイル基、 N -アセチルスルファモイル基、 N -ベンゾイルスルファモイル基、 N -(N' -フェニルカルバモイル)スルファモイル基等）、スルホ基、アシル基（例えば、アセチル基、ピバロイルベンゾイル基等）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル基、 N -メチルカルバモイル基、 N , N -ジメチルカルバモイル基、 N , N -ジ- n -オクチルカルバモイル基、 N -(メチルスルホニル)カルバモイル基等）が挙げられる。

【 0 0 8 9 】

R_1 及び R_2 として、好ましくは、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のシクロヘキシル基である。より好ましくは、置換基を有するフェニル基、置換基を有するシクロヘキシル基であり、さらに好ましくは、4位に置換基を有するフェニル基、4位に置換基を有するシクロヘキシル基である。

【 0 0 9 0 】

R_3 として、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アミノ基であり、さらに好ましくは、水素原子、ハロゲン原

10

20

30

40

50

子、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基である。

【0091】

W a 及び W b は、各々水素原子又は置換基を表すが、

(I) W a 及び W b が、互いに結合して環を形成してもよく、

(II) W a 及び W b の少なくとも一つが、環構造を有してもよく、又は

(III) W a 及び W b の少なくとも一つが、アルケニル基又はアルキニル基であってもよい。

【0092】

W a 及び W b で表される置換基の具体例としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、tert - ブチル基、n - オクチル基、2 - エチヘキシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4 - n - ドデシルシクロヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基等）、シクロアルケニル基（例えば、2 - シクロペンテン - 1 - イル、2 - シクロヘキセン - 1 - イル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、プロパルギル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、p - トリル基、ナフチル基等）、ヘテロ環基（例えば、2 - フリル基、2 - チエニル基、2 - ピリミジニル基、2 - ベンゾチアゾリル基等）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert - ブトキシ基、n - オクチルオキシ基、2 - メトキシエトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、2 - メチルフェノキシ基、4 - tert - ブチルフェノキシ基、3 - ニトロフェノキシ基、2 - テトラデカノイルアミノフェノキシ基等）、アシルオキシ基（例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p - メトキシフェニルカルボニルオキシ基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、N - メチル - アニリノ基、ジフェニルアミノ基等）、アシルアミノ基（例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等）、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基（例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2, 3, 5 - トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p - メチルフェニルスルホニルアミノ基等）、メルカプト基、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、n - ヘキサデシルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、p - クロロフェニルチオ基、m - メトキシフェニルチオ基等）、スルファモイル基（N - エチルスルファモイル基、N - (3 - ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、N, N - ジメチルスルファモイル基、N - アセチルスルファモイル基、N - ベンゾイルスルファモイル基、N - (N - フェニルカルバモイル)スルファモイル基等）、スルホ基、アシル基（例えば、アセチル基、ピバロイルベンゾイル基等）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル基、N - メチルカルバモイル基、N, N - ジメチルカルバモイル基、N, N - ジ - n - オクチルカルバモイル基、N - (メチルスルホニル)カルバモイル基等）が挙げられる。

【0093】

上記の置換基は、更に上記において例示した基で置換されていてもよい。

【0094】

(1) W a 及び W b が互いに結合して環を形成する場合、以下のような構造が挙げられる。

【0095】

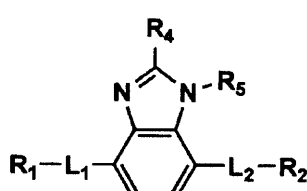
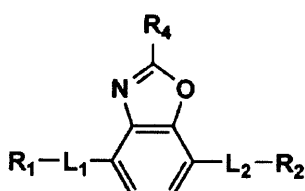
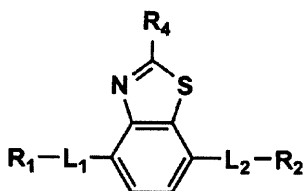
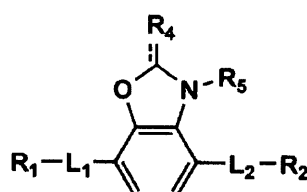
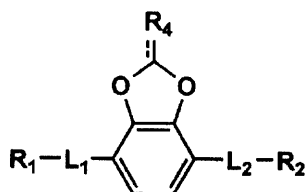
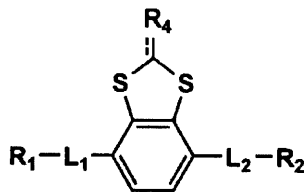
10

20

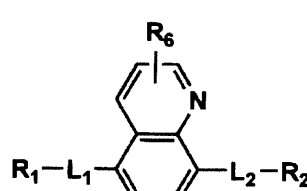
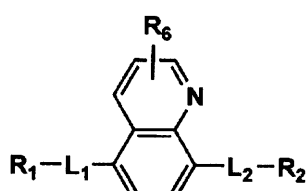
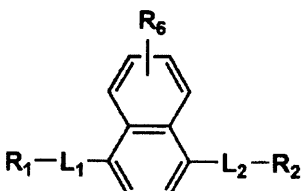
30

40

【化 1 5】



10



20

上記構造式において、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ水素原子又は置換基を表す。

【0096】

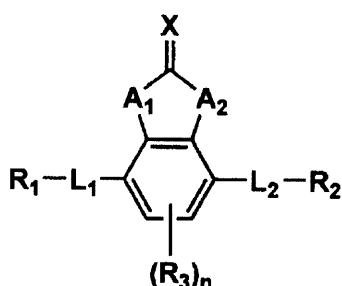
W a 及び W b が互いに結合して環を形成する場合、好ましくは、含窒素 5 員環又は含硫黄 5 員環であり、特に好ましくは、下記一般式 (1) 又は一般式 (2) で表される化合物である。

【0097】

【化 1 6】

一般式(1)

30



【0098】

40

上記一般式 (1) において、 A_1 及び A_2 は、各々独立に酸素原子、硫黄原子、 NR_x 又は CO を表す。 R_x は、水素原子又は置換基を表す。 R_x で表される置換基の例は、上記 W a 及び W b で表される置換基の具体例と同様の基を挙げることができる。 R_x として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。

【0099】

一般式 (1) において、 X は第 14 ~ 16 族の非金属原子を表す。

【0100】

X としては、酸素原子、硫黄原子、 NR_c 、又は $C(R_d)R_e$ が好ましい。ここで R_c 、 R_d 及び R_e は、各々置換基を表し、例えば、上記 W a 及び W b で表される置換基の具体例と同様の基を挙げることができる。

50

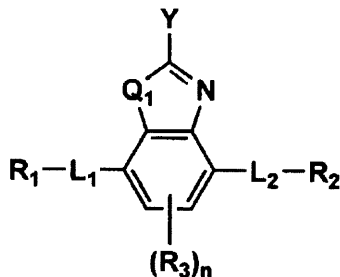
【 0 1 0 1 】

L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n は、各々一般式 (A) における L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n と同義である。

【 0 1 0 2 】

【 化 1 7 】

一般式(2)



10

【 0 1 0 3 】

上記一般式 (2) において、 Q_1 は、酸素原子、硫黄原子、 NR_y 、 CR_aR_b 又は CO を表す。 R_y は水素原子又は置換基を表し、 R_a 及び R_b は各々水素原子又は置換基を表す。ここで、 R_y 、 R_a 及び R_b で表される置換基としては、例えば、上記 W_a 及び W_b で表される置換基として例示したのと同様の基を挙げることができる。

20

【 0 1 0 4 】

Y は、置換基を表す。 Y で表される置換基の例としては、上記 W_a 及び W_b で表される置換基として例示したのと同様の基を挙げることができる。

【 0 1 0 5 】

Y として、好ましくは、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基である。

【 0 1 0 6 】

Y で表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピフェニル基等が挙げられ、その中でも、フェニル基、ナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

30

【 0 1 0 7 】

ヘテロ環基としては、例えば、フリル基、ピロリル基、チエニル基、ピリジニル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基等の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を少なくとも一つ含むヘテロ環基が挙げられ、その中でも、フリル基、ピロリル基、チエニル基、ピリジニル基、チアゾリル基が好ましい。

【 0 1 0 8 】

これらのアリール基又はヘテロ環基は、少なくとも一つの置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルスルフィニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルスルホニル基、カルボキシ基、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルチオ基、炭素数 1 ~ 6 の N -アルキルアミノ基、炭素数 2 ~ 12 の N 、 N -ジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 6 の N -アルキルスルファモイル基、炭素数 2 ~ 12 の N 、 N -ジアルキルスルファモイル基等が挙げられる。

40

【 0 1 0 9 】

L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n は、それぞれ一般式 (A) における L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n と同義である。

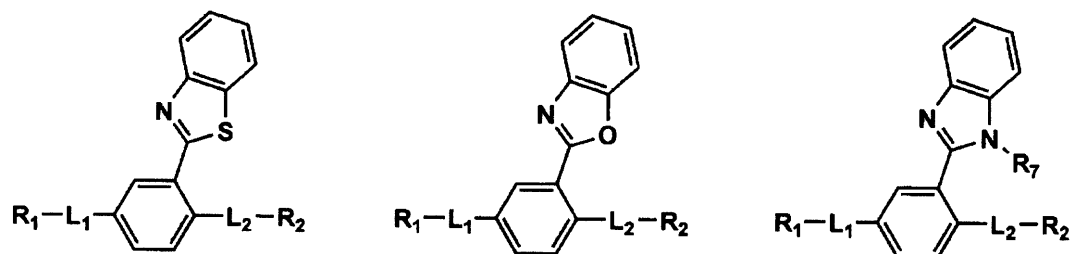
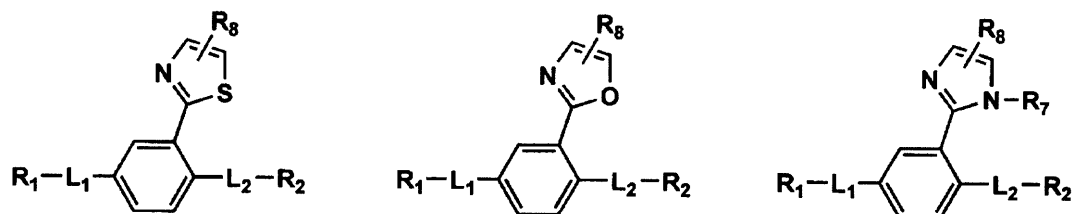
【 0 1 1 0 】

(2) 前記一般式 (A) において、 W_a 及び W_b の少なくとも一つが環構造を有する場合の具体例としては、以下のような構造が挙げられる。

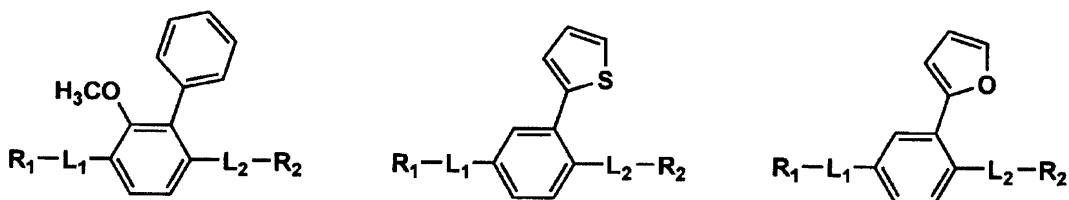
【 0 1 1 1 】

50

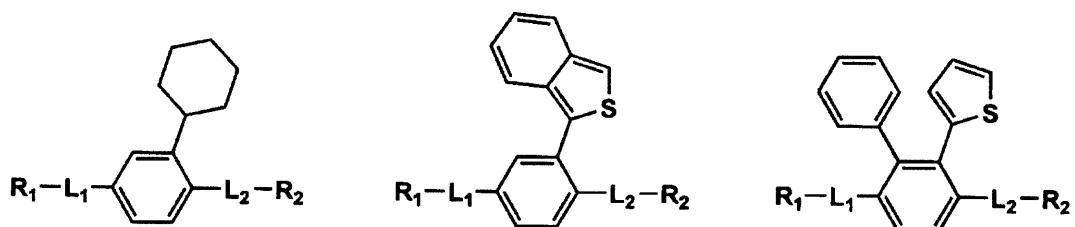
【化 1 8】



10



20



30

【0 1 1 2】

上記構造群において、 R_7 及び R_8 は、それぞれ水素原子又は置換基を表す。 R_7 及び R_8 で表される置換基としては、上記 W a 及び W b で表される置換基と同様の基を挙げることができる。

【0 1 1 3】

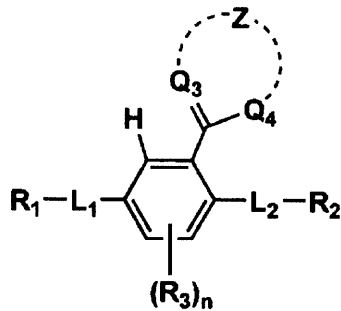
本発明に係る一般式 (A) で表される化合物のうち、特に好ましくは、下記一般式 (3) で表される化合物である。

【0 1 1 4】

40

【化 19】

一般式(3)



10

【0115】

上記一般式(3)において、 Q_3 は、窒素原子又はCR_zを表す。R_zは、水素原子又は置換基を表す。 Q_4 は、第14～16族の非金属原子を表す。Zは、 Q_3 及び Q_4 と共に環を形成する非金属原子群を表す。

【0116】

Q_3 、 Q_4 及びZから形成される環は、更に別の環で縮環していてもよい。

【0117】

Q_3 、 Q_4 及びZから形成される環として、好ましくは、ベンゼン環で縮環した含窒素5員環又は6員環である。

20

【0118】

L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及びnは、それぞれ一般式(A)における L_1 、 L_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及びnと同義である。

【0119】

(3)Wa及びWbの少なくとも一つが、アルケニル基又はアルキニル基である場合には、好ましくは、置換基を有するビニル基、エチニル基である。

【0120】

上記一般式(1)、一般式(2)及び一般式(3)で表される化合物のうち、特に、一般式(3)で表される化合物が好ましい。

30

【0121】

一般式(3)で表される化合物は、一般式(1)で表される化合物に比べ、耐熱性及び耐光性に優れており、一般式(2)で表される化合物に比べ、有機溶媒に対する溶解性やポリマーとの相溶性が良好である。

【0122】

本発明に係る一般式(A)及び一般式(1)～(3)で表される化合物は、所望の波長分散性、及びしみ防止性を付与するのに最適な量を調整して含有することができる。添加量としては、セルロース誘導体に対して、1～15質量%の範囲内で含むことが好ましく、特に、2～10質量%の範囲内で含むことが好ましい。この範囲内であれば、本発明に係るセルロース誘導体に対し、十分な波長分散性及びしみ防止性能を付与することができる。

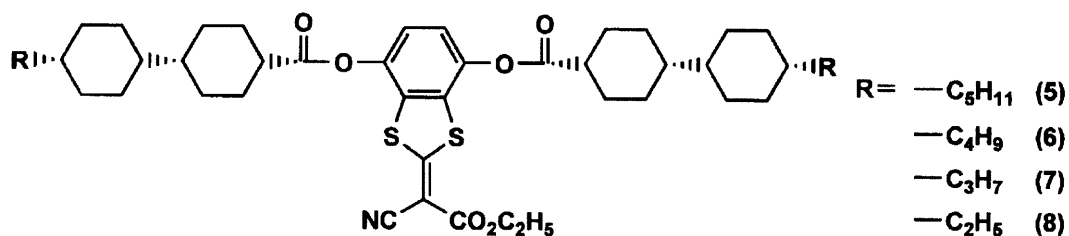
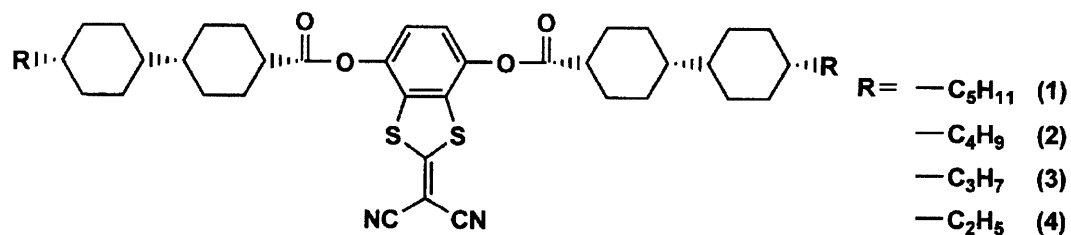
40

【0123】

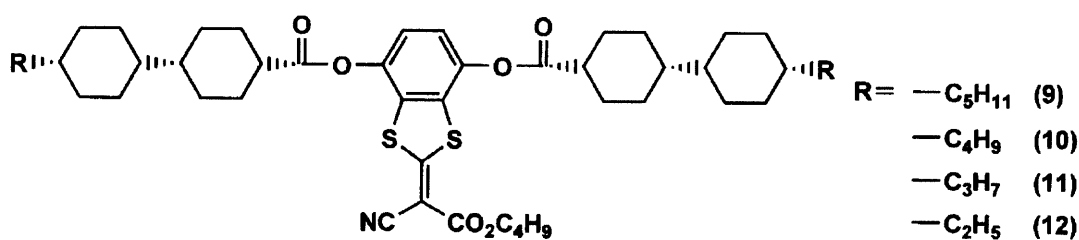
以下に、本発明に係る一般式(A)、一般式(1)、一般式(2)及び一般式(3)で表される化合物の具体例を示すが、本発明で用いることができる一般式(A)、一般式(1)、一般式(2)及び一般式(3)で表される化合物は、以下に例示する化合物にのみ限定されることはない。

【0124】

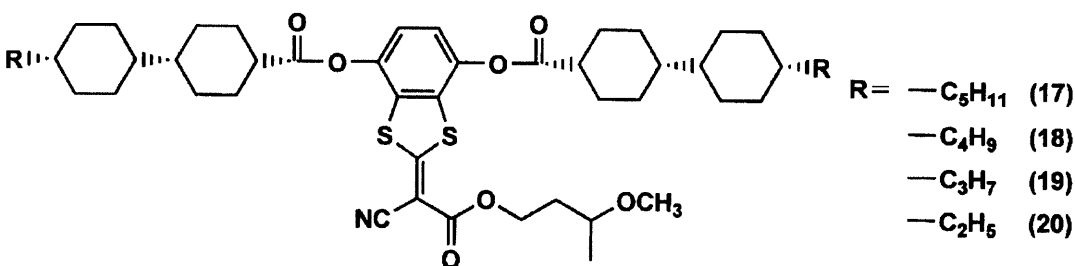
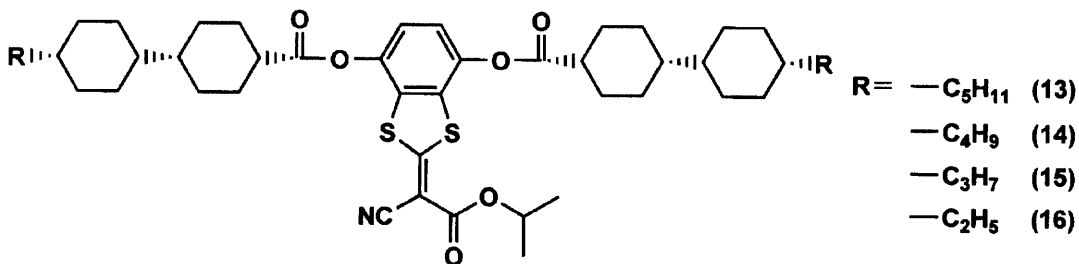
【化 20】



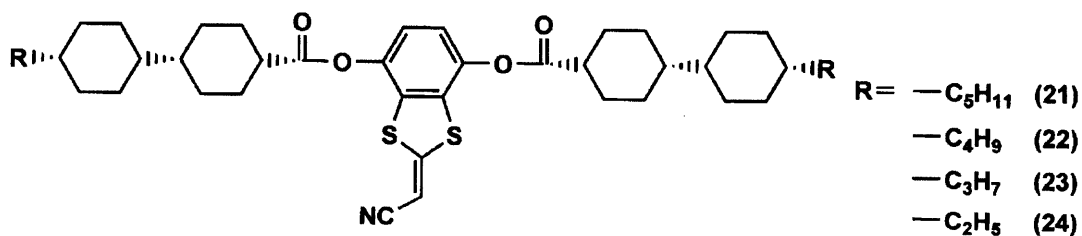
10



20



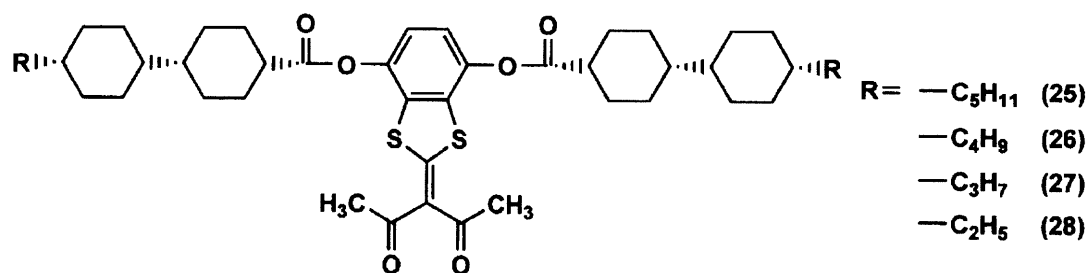
30



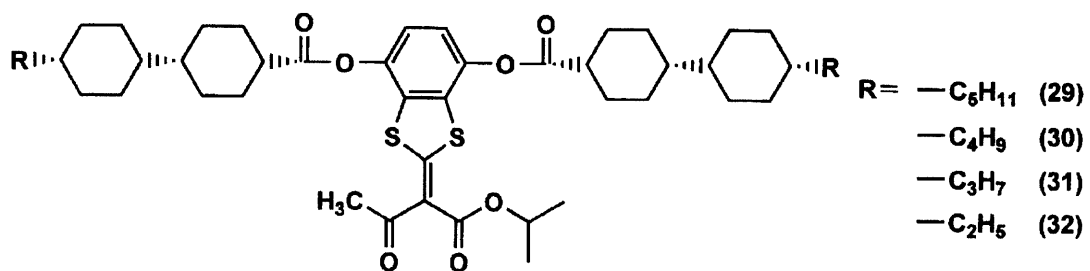
40

【0125】

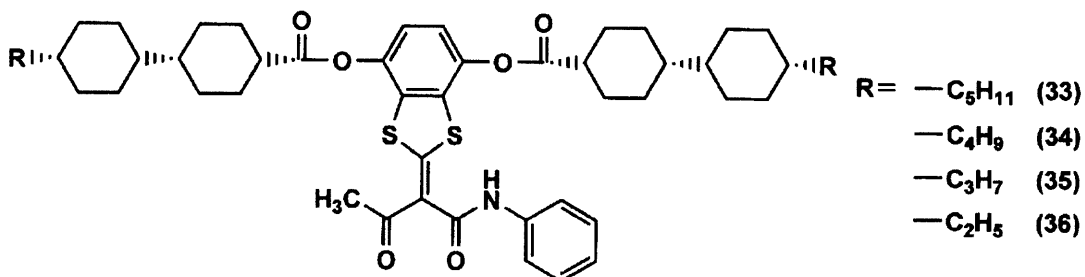
【化 2 1】



10

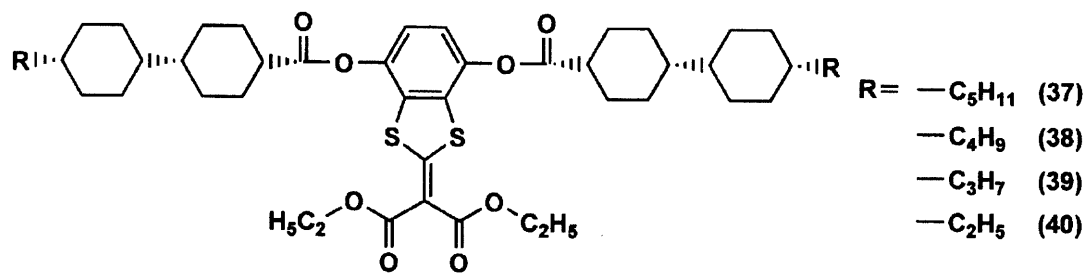


20

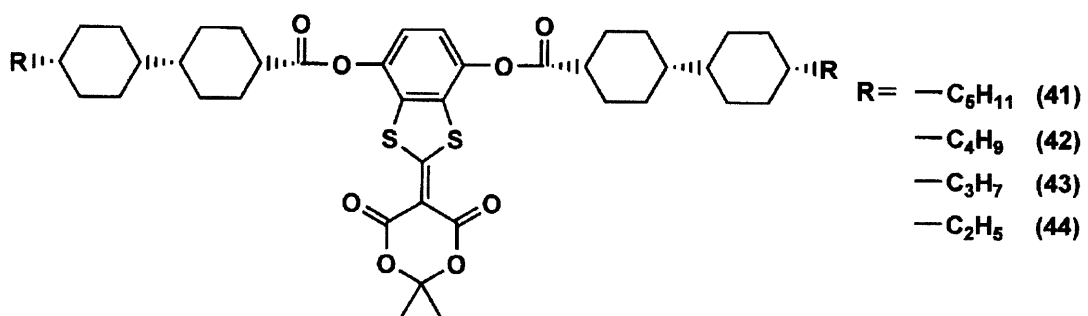


【 0 1 2 6 】

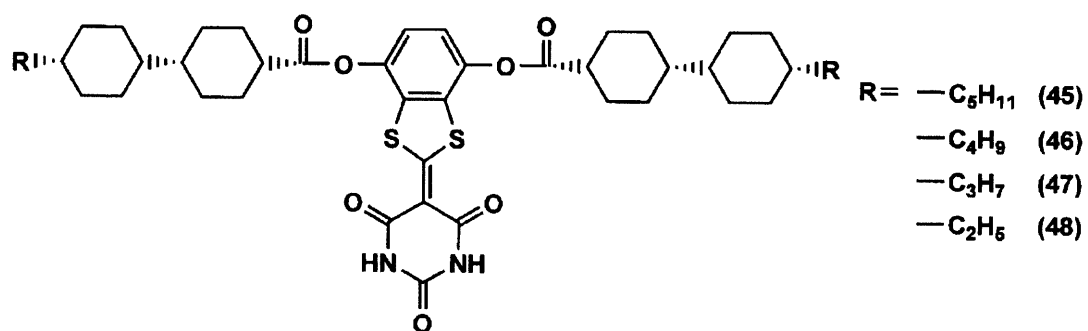
【化 2 2】



10



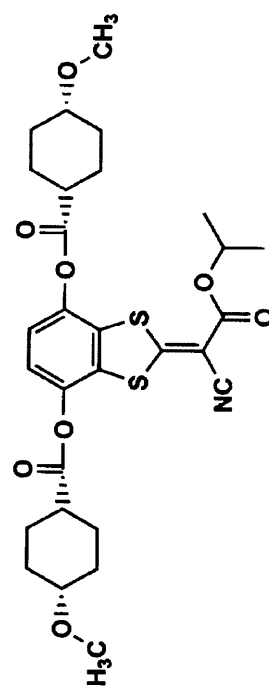
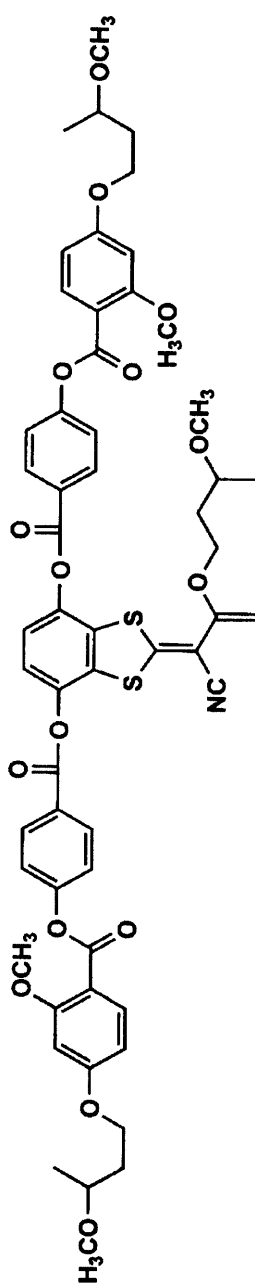
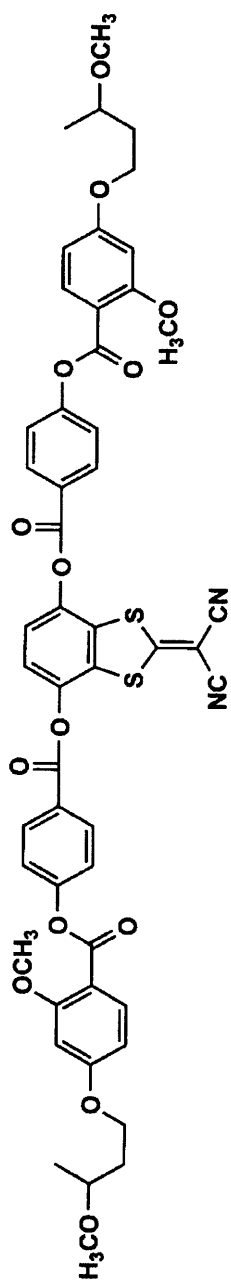
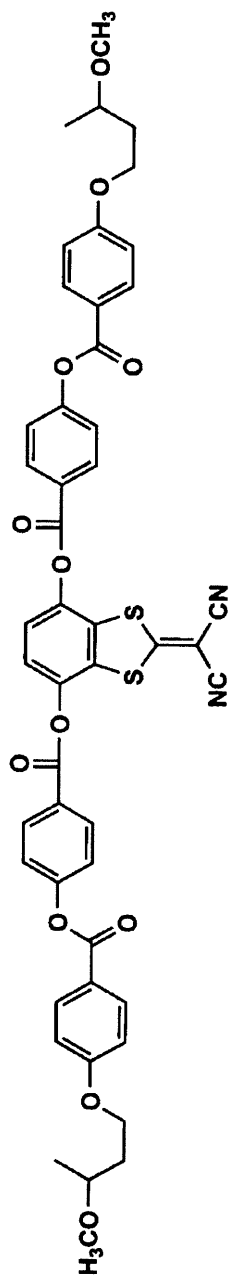
20



【 0 1 2 7】

30

【化 2 3】



10

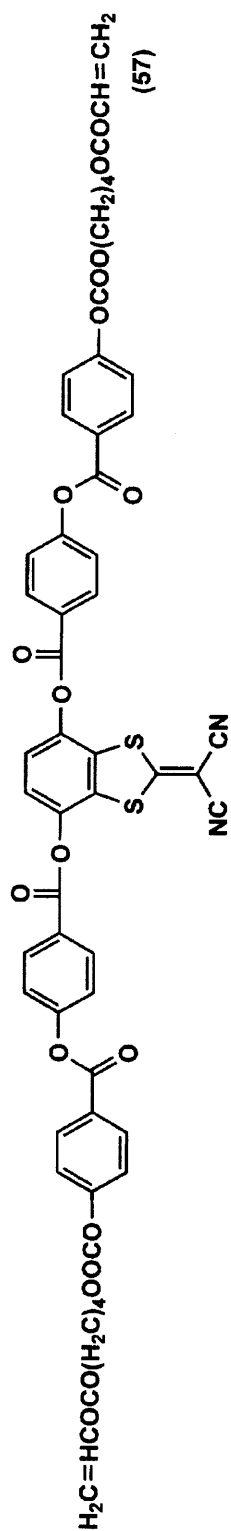
20

30

40

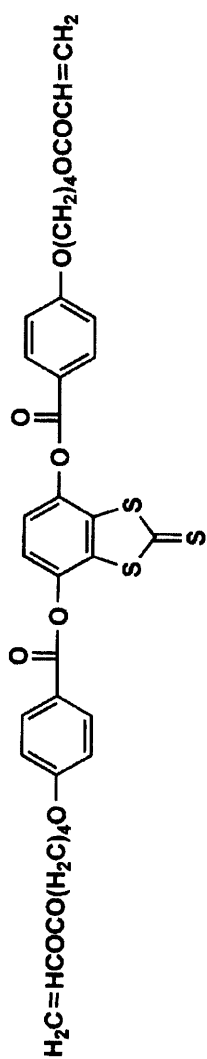
【 0 1 2 8】

【化 2 5】

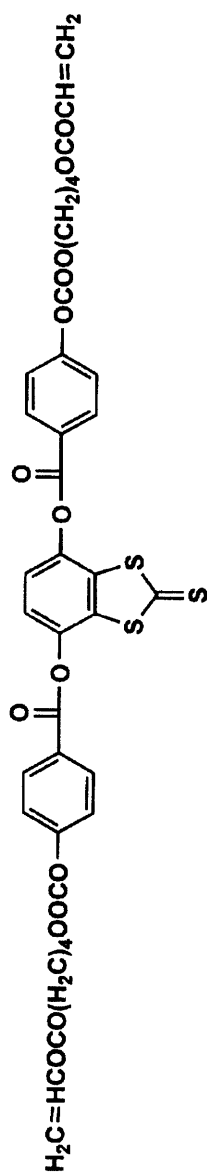


【化 2 6】

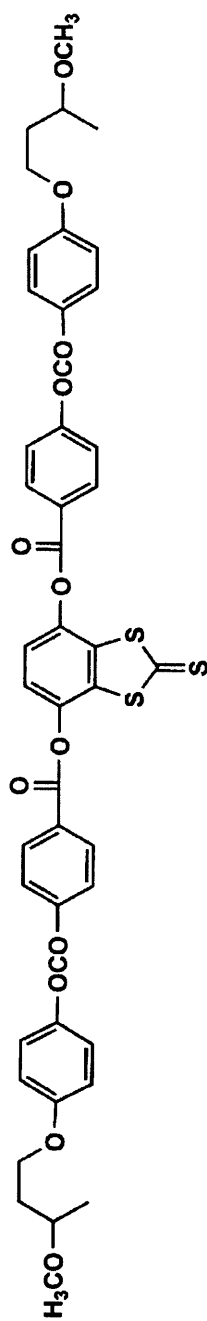
(66)



(67)



(68)



10

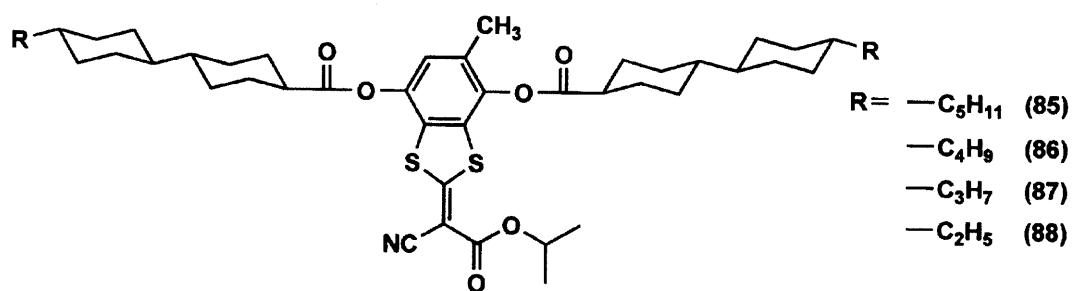
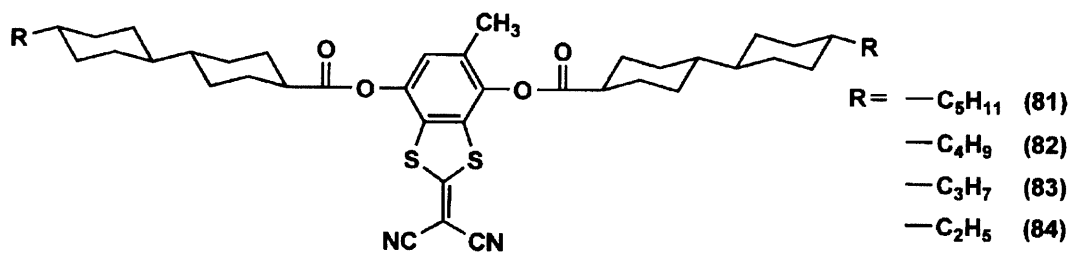
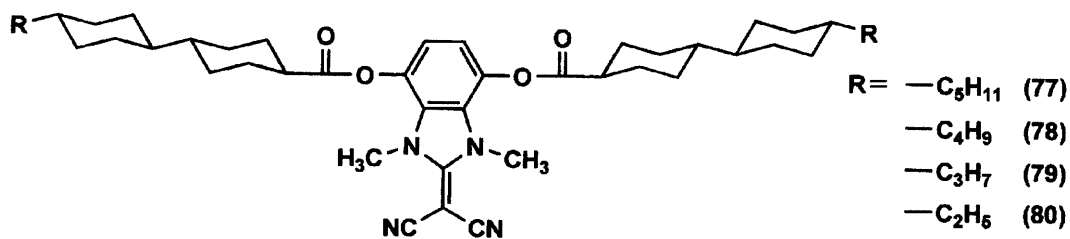
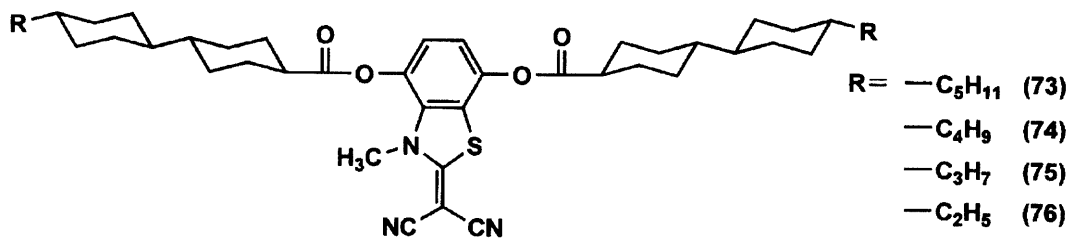
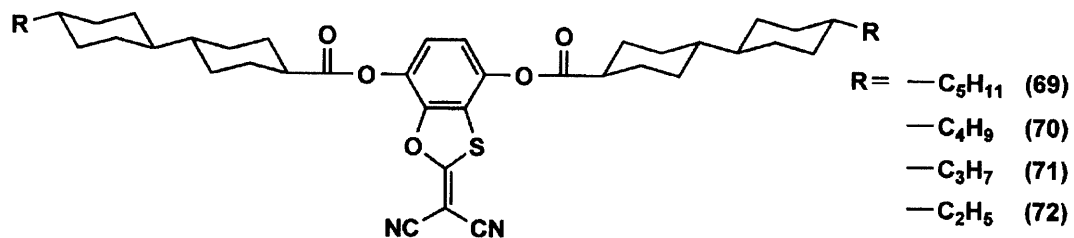
20

30

40

【 0 1 3 1】

【化 2 7】



【 0 1 3 2】

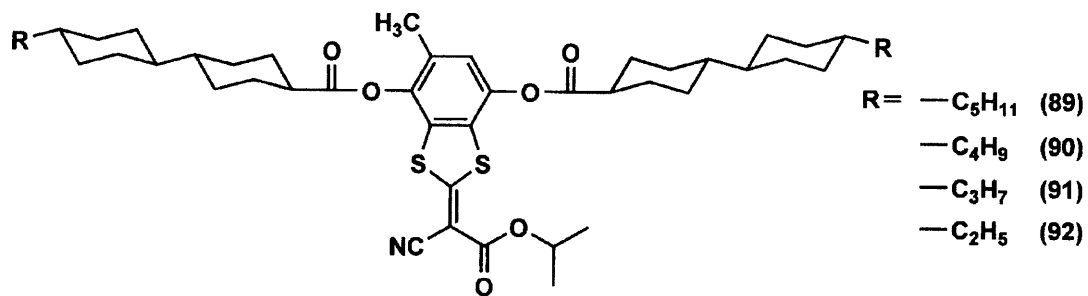
10

20

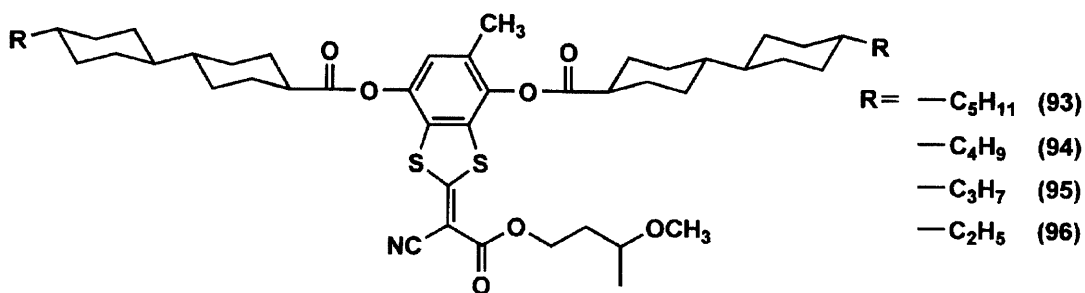
30

40

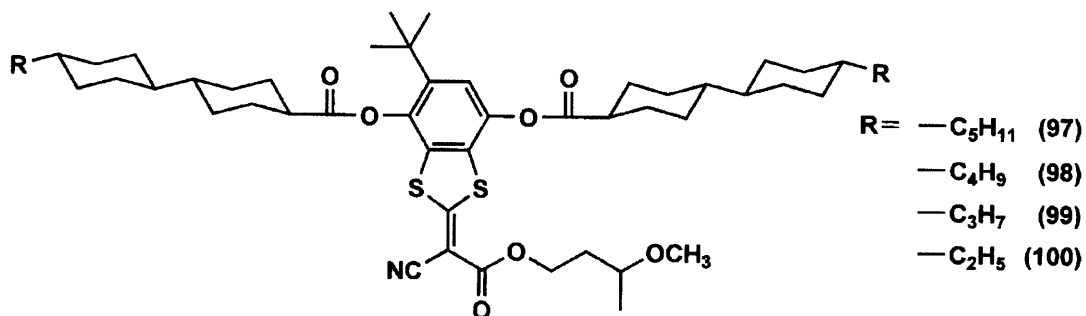
【化 2 8】



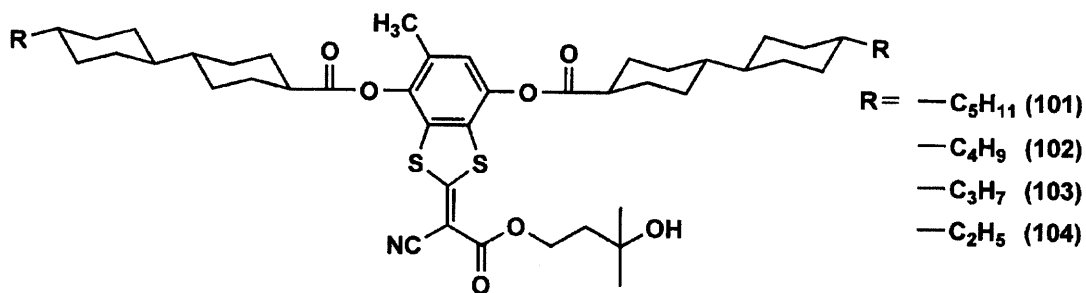
10



20

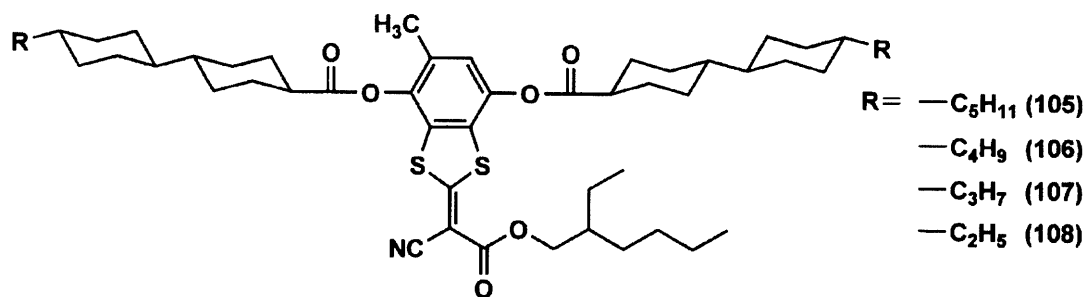


30

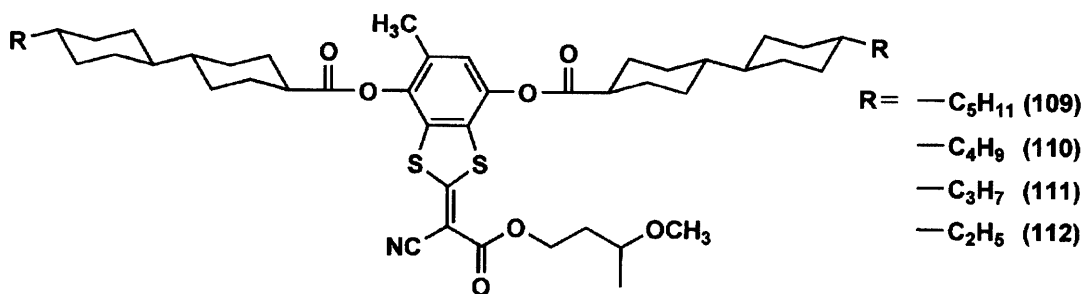


【 0 1 3 3 】

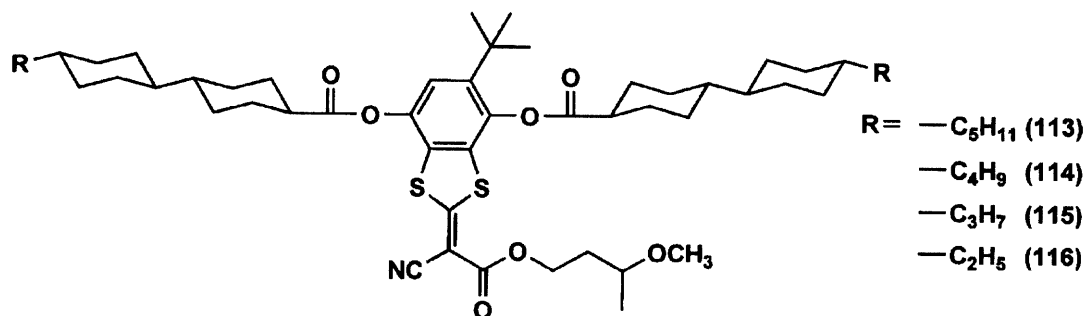
【化 2 9】



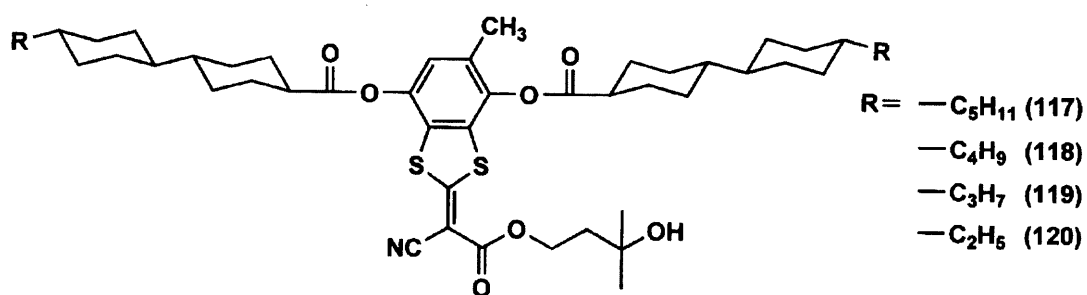
10



20

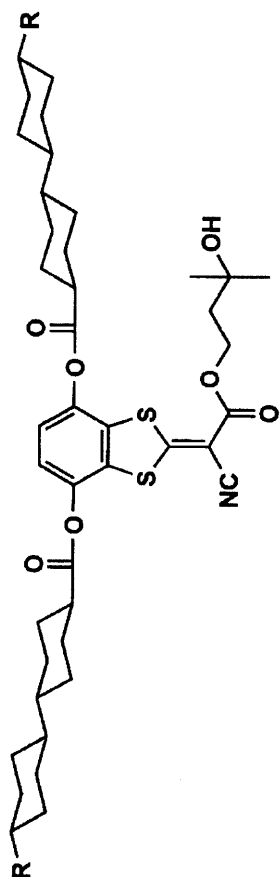


30

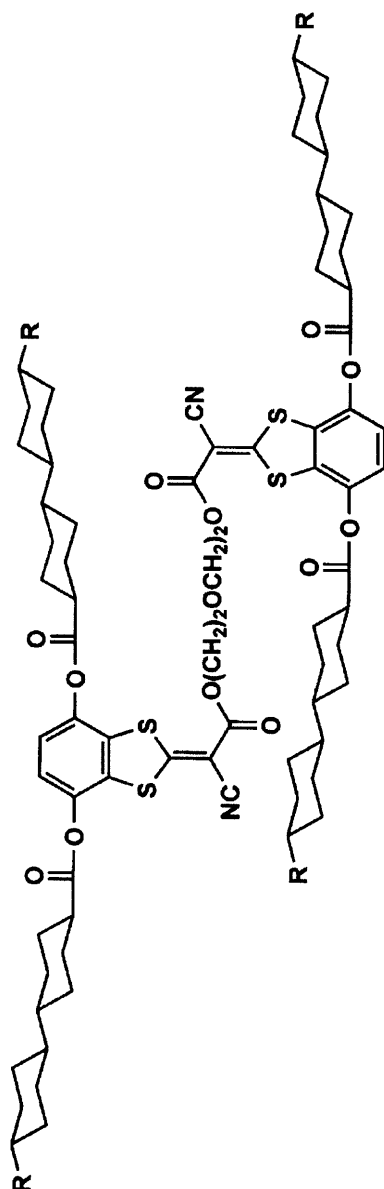


【 0 1 3 4】

【化 3 0】



R = —C₅H₁₁ (121)
 —C₄H₉ (122)
 —C₃H₇ (123)
 —C₂H₅ (124)



R = —C₅H₁₁ (125)
 —C₄H₉ (126)
 —C₃H₇ (127)
 —C₂H₅ (128)

【 0 1 3 5】

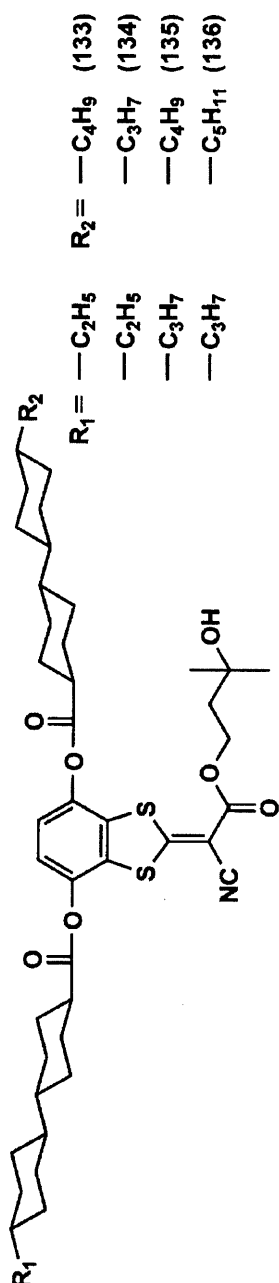
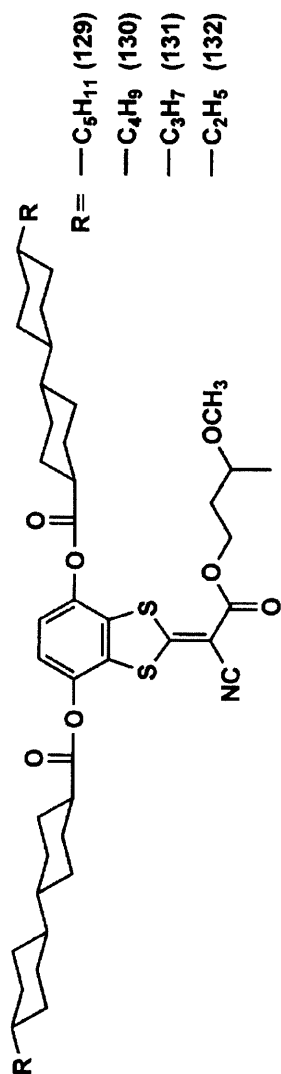
10

20

30

40

【化 3 1】



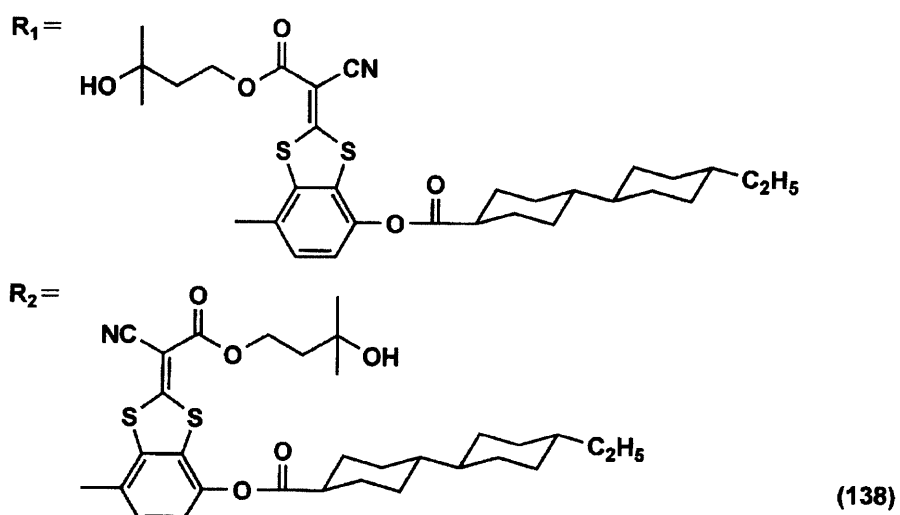
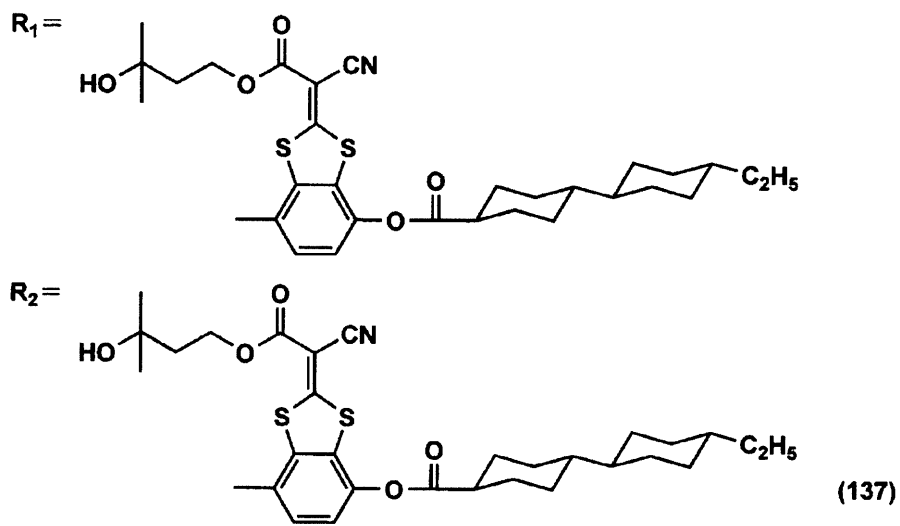
10

20

30

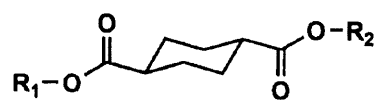
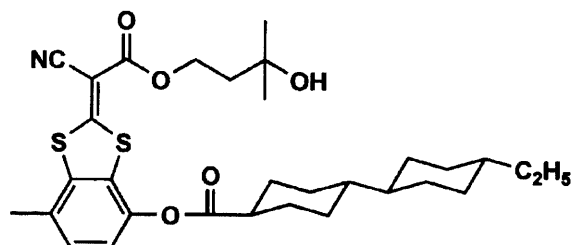
【 0 1 3 6 】

【化 3 2】

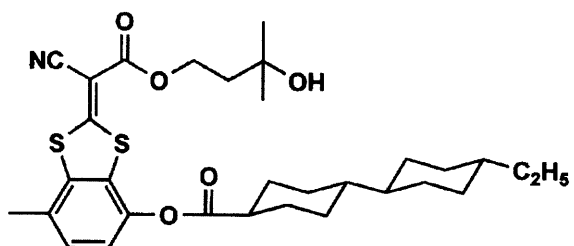


【 0 1 3 7 】

【化 3 3】

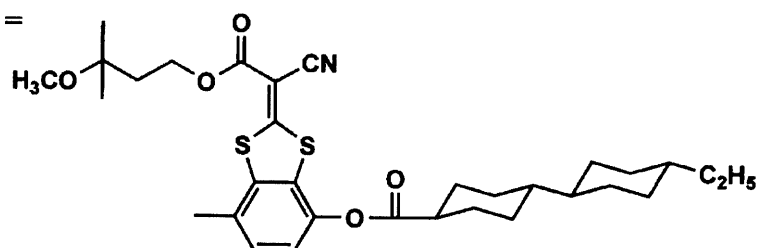
 $R_1 =$ 

10

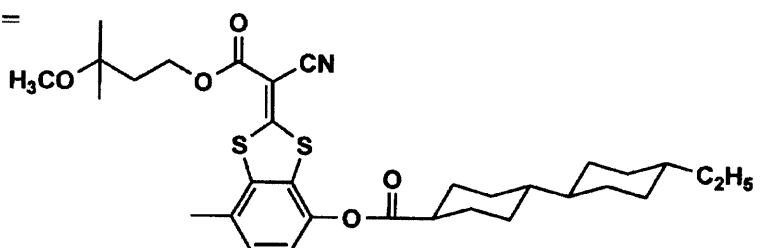
 $R_2 =$ 

(139)

20

 $R_1 =$ 

30

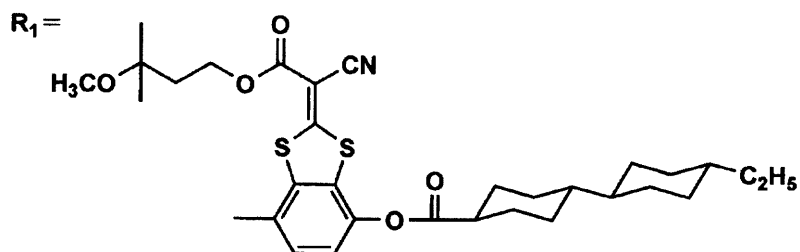
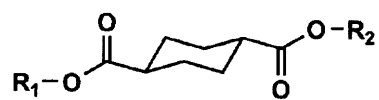
 $R_2 =$ 

(140)

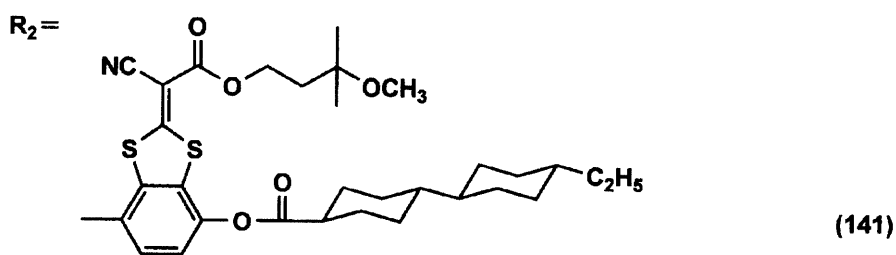
40

【 0 1 3 8】

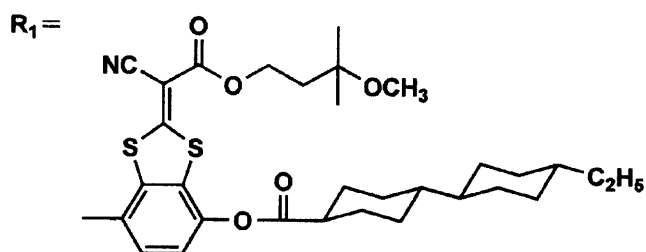
【化 3 4】



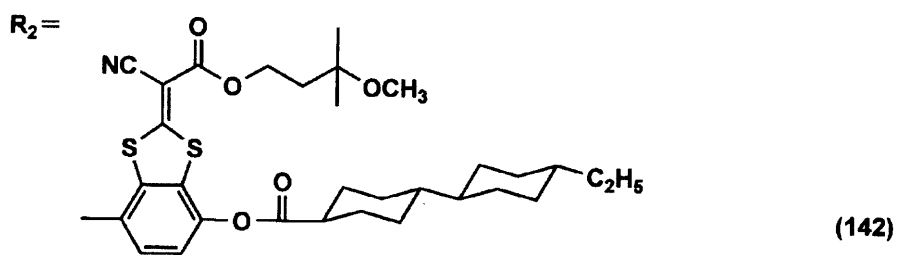
10



20



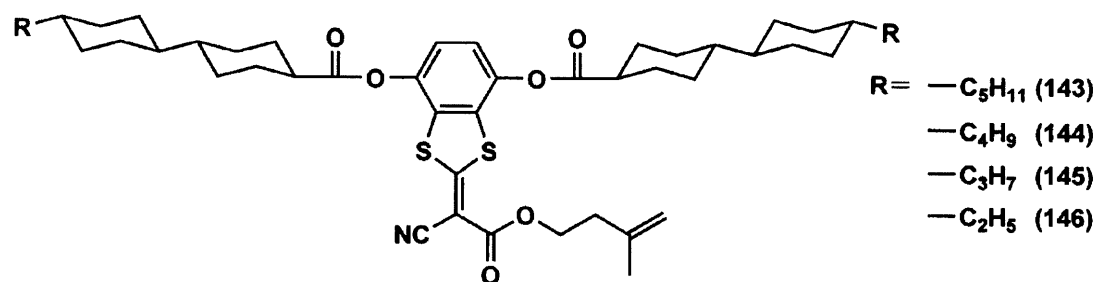
30



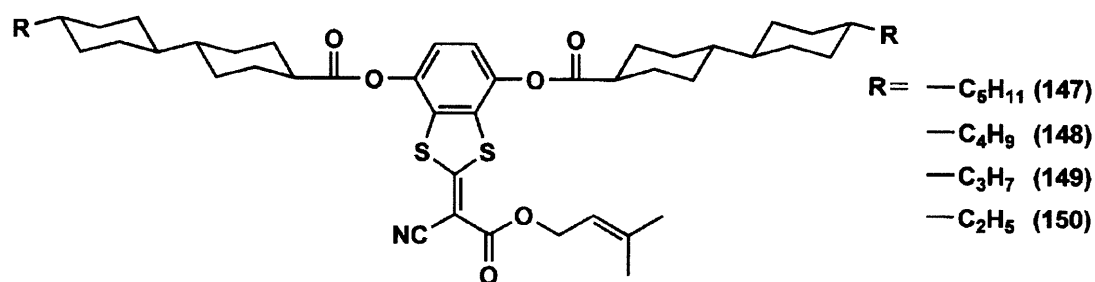
40

【 0 1 3 9 】

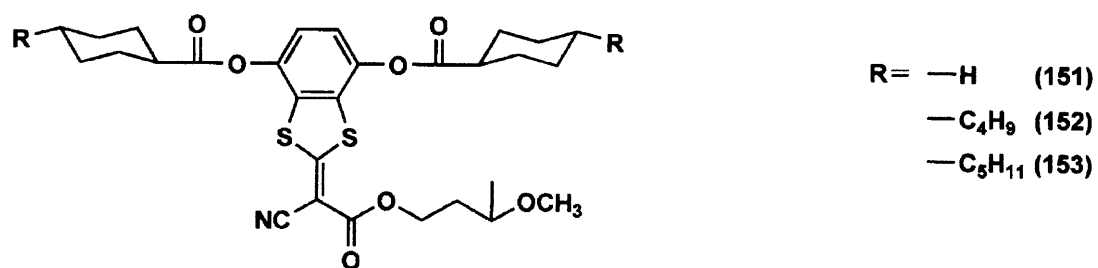
【化 3 5】



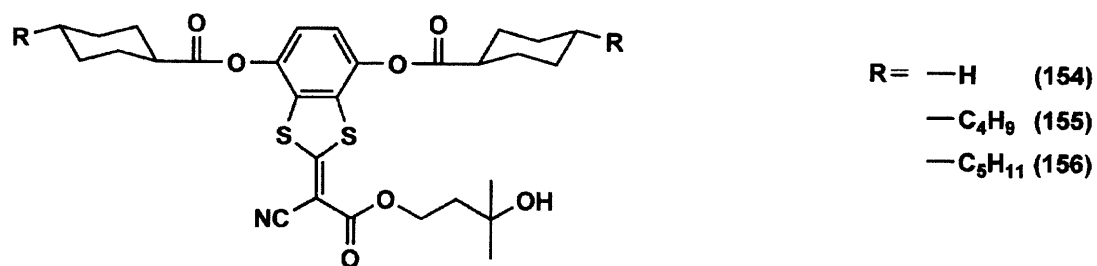
10



20

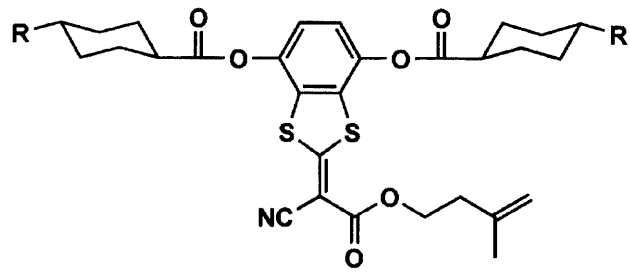


30



【 0 1 4 0 】

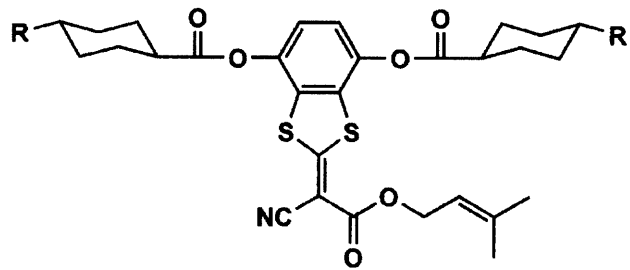
【化 3 6】



R = —H (157)

—C₄H₉ (158)—C₅H₁₁ (159)

10

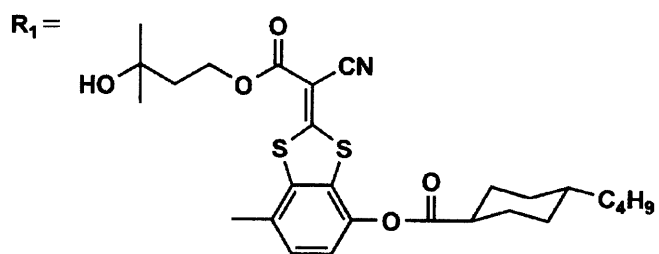
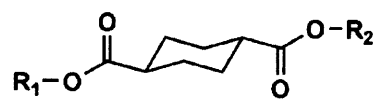


R = —H (160)

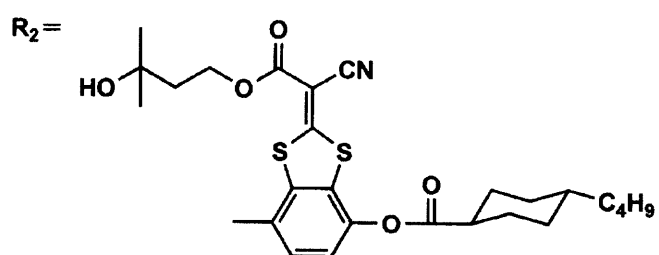
—C₄H₉ (161)—C₅H₁₁ (162)

【 0 1 4 1 】

【化 3 7】

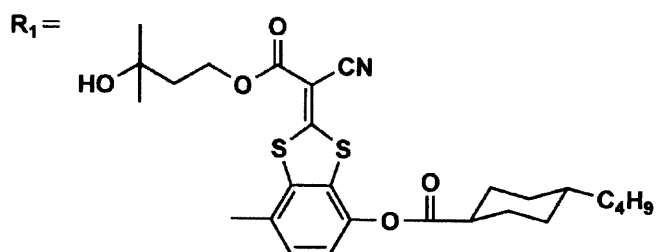


10

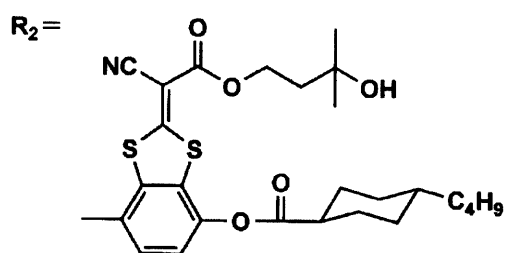


(163)

20



30

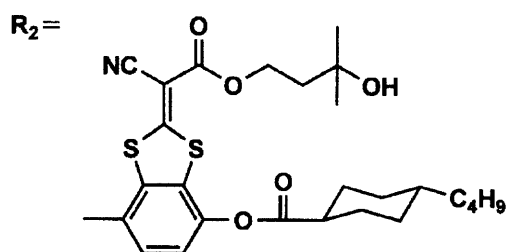
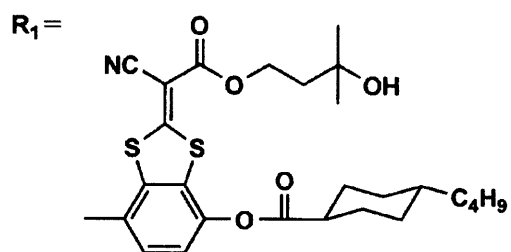
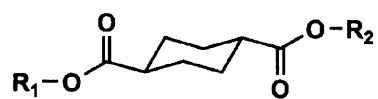


(164)

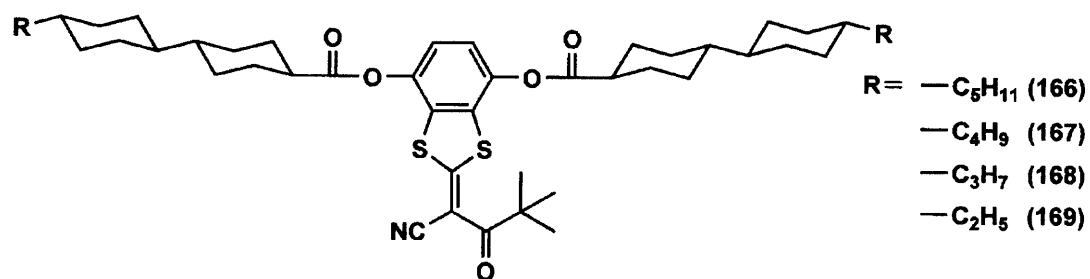
40

【 0 1 4 2 】

【化 3 8】

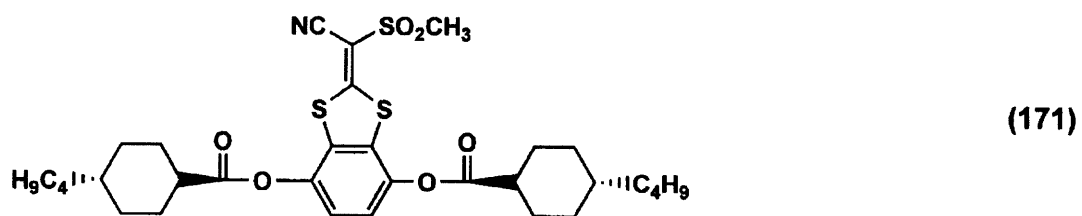
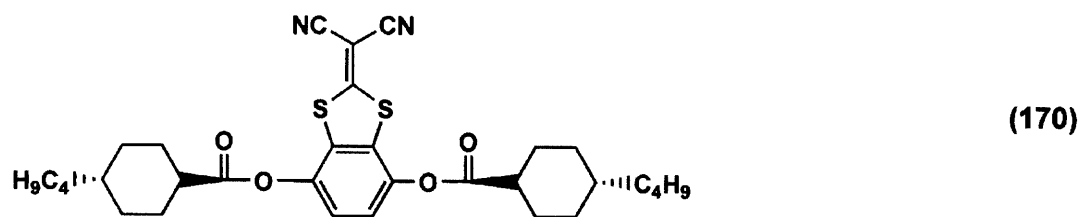


(165)

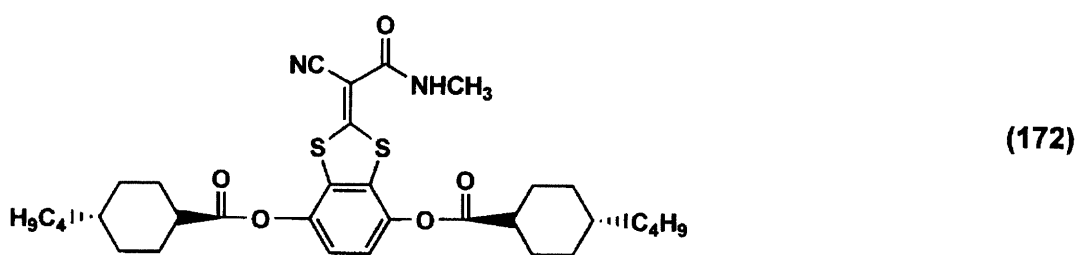


【 0 1 4 3 】

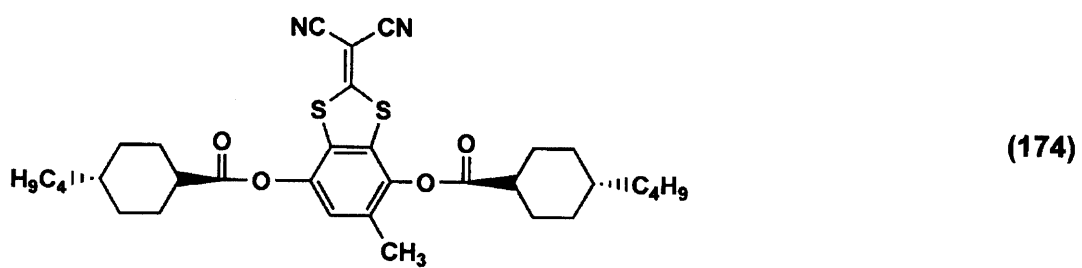
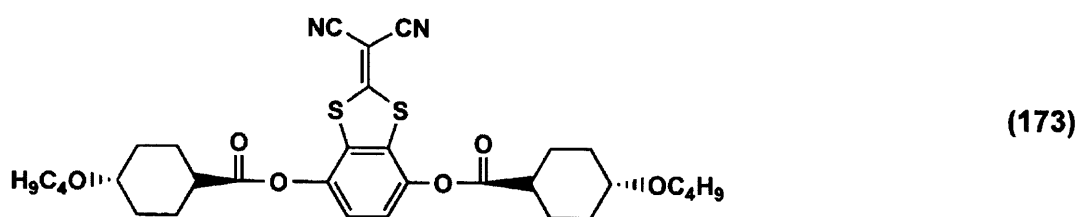
【化 3 9】



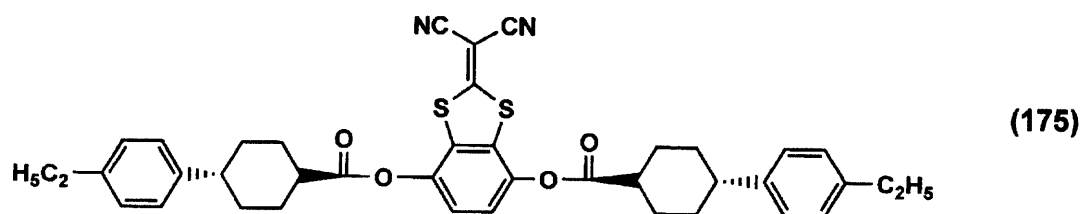
10



20



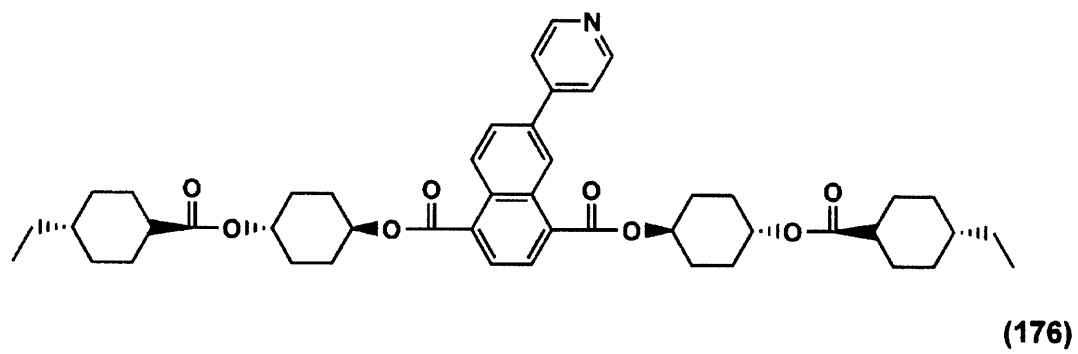
30



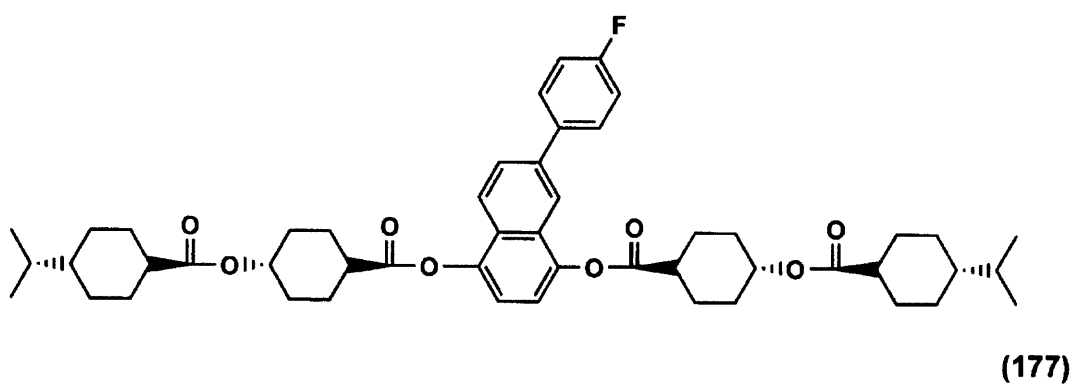
40

【 0 1 4 4 】

【化 4 0】



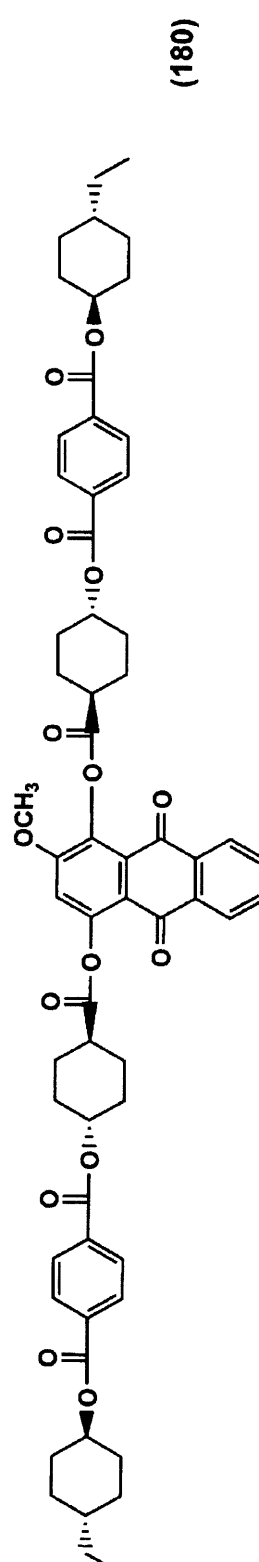
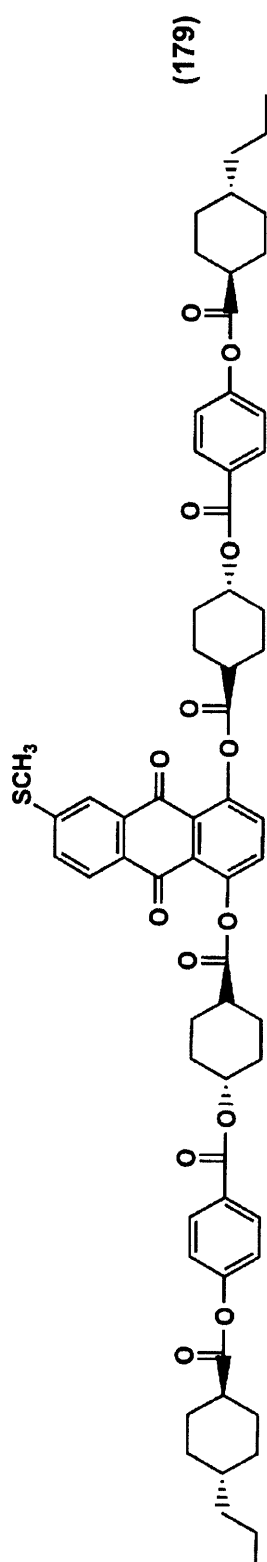
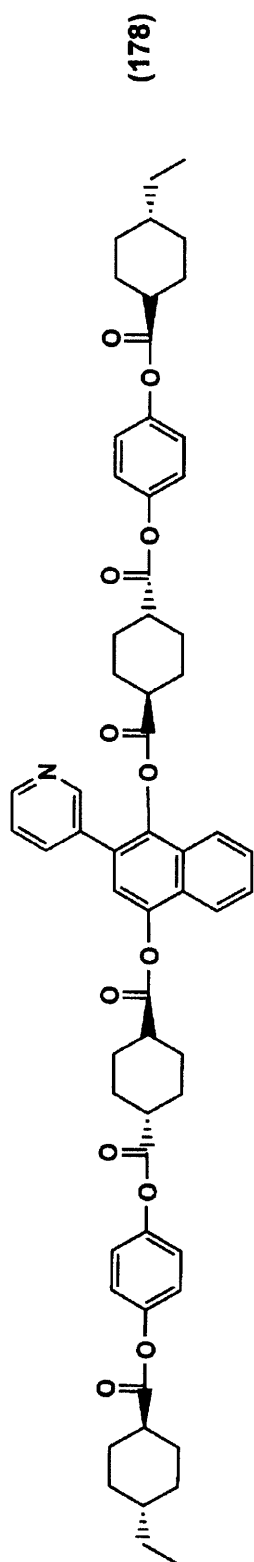
10



20

【 0 1 4 5】

【化 4 1】



10

20

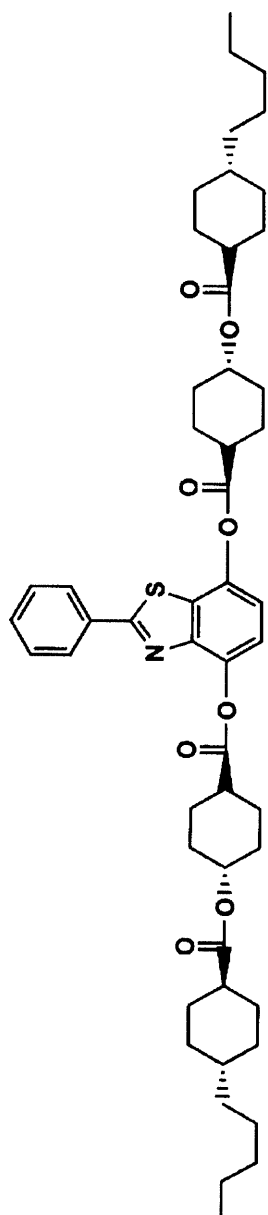
30

40

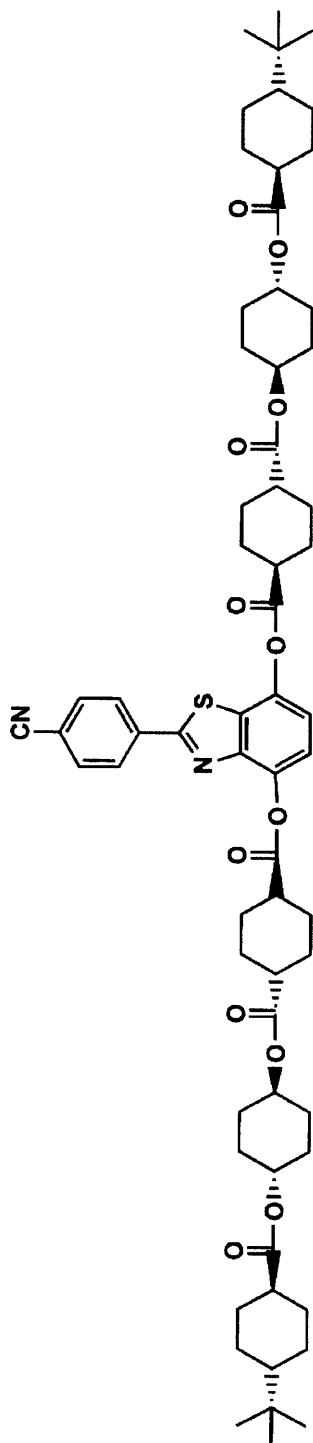
【 0 1 4 6 】

【化 4 2】

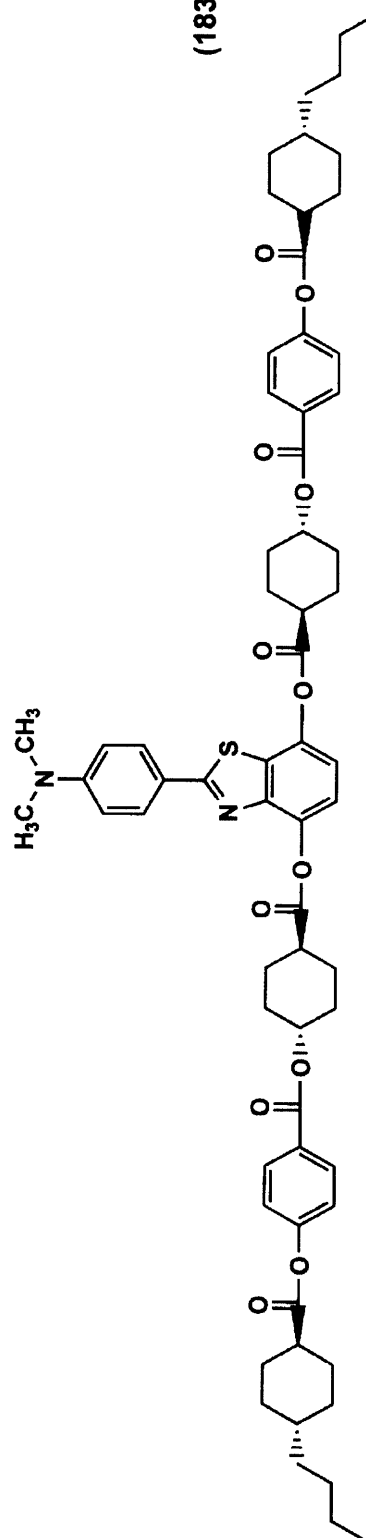
(181)



(182)



(183)



10

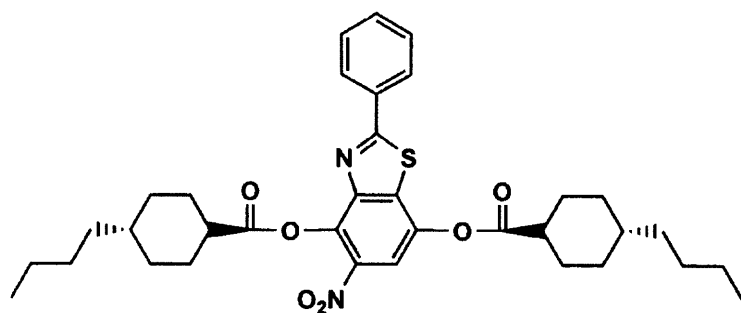
20

30

40

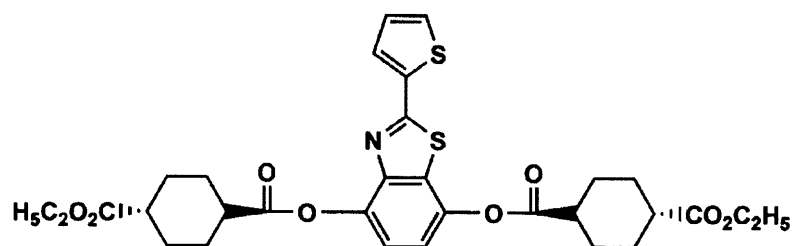
【 0 1 4 7 】

【化 4 3】



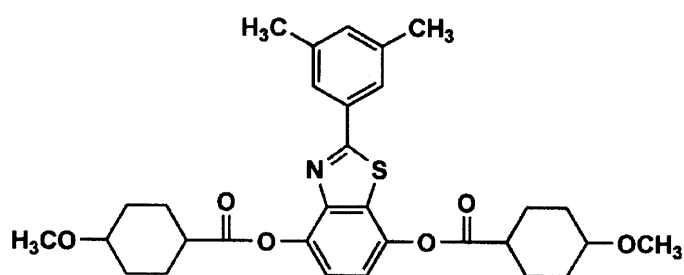
(184)

10



(185)

20



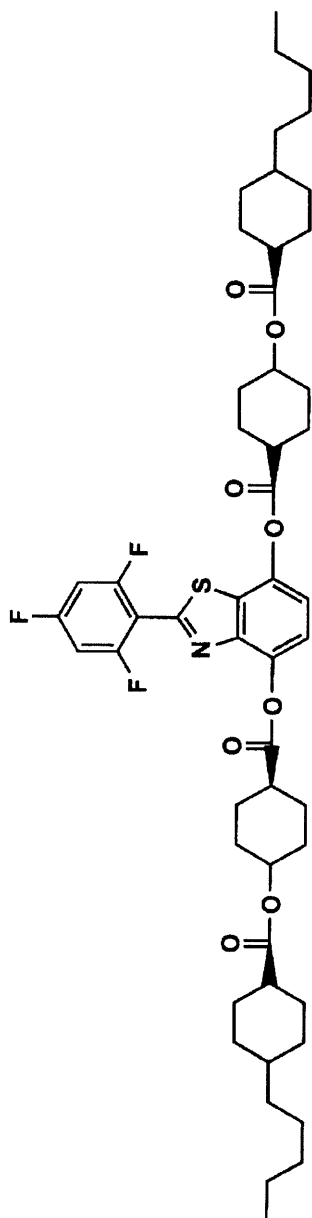
(186)

【 0 1 4 8 】

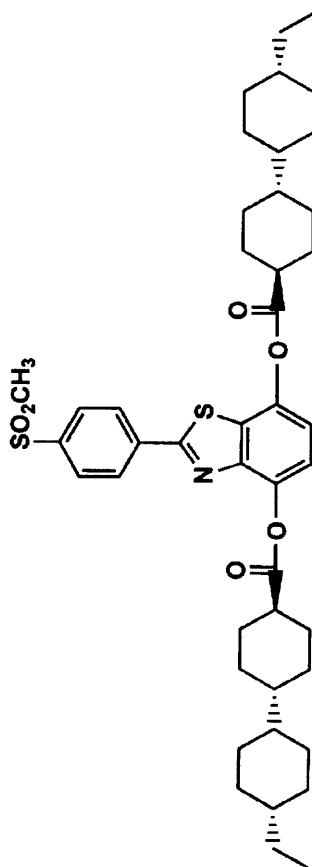
30

【化 4 4】

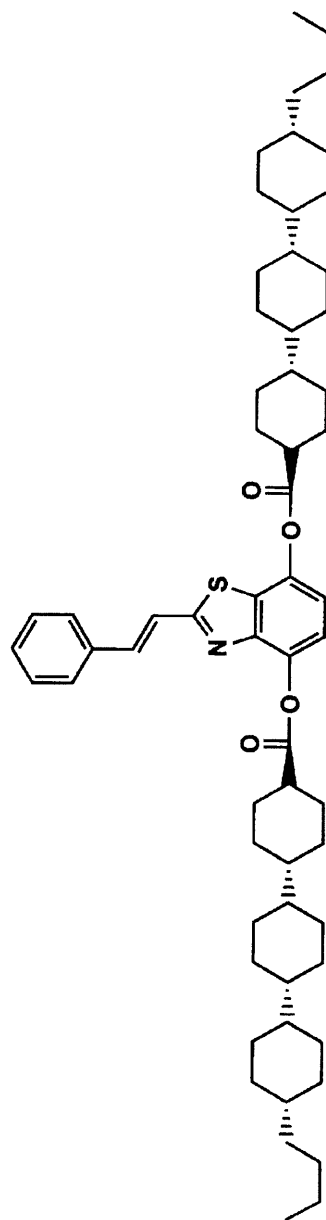
(187)



(188)



(189)



10

20

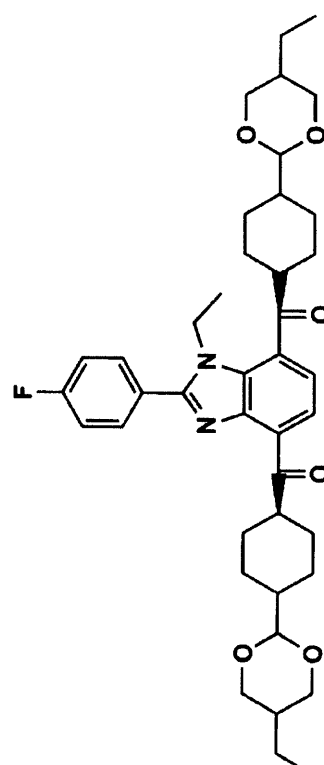
30

40

【 0 1 4 9】

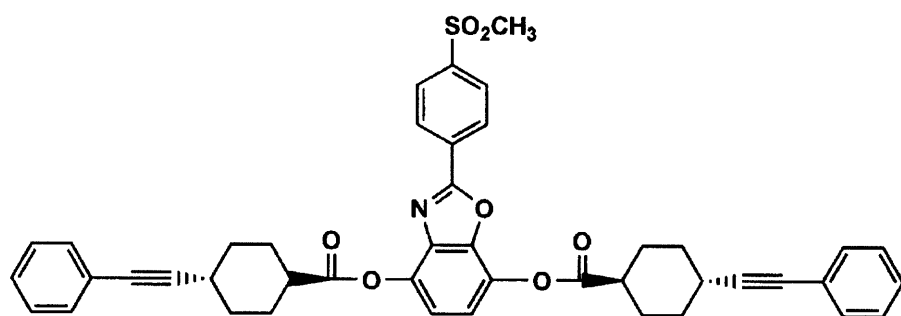
【 0 1 5 0 】

(192)



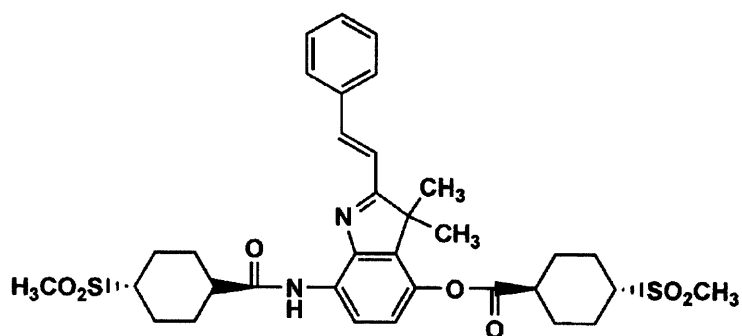
40

【化 4 6】



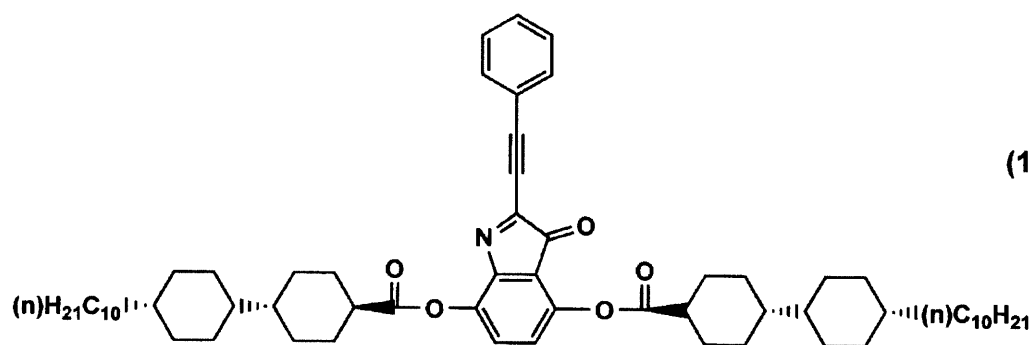
(193)

10



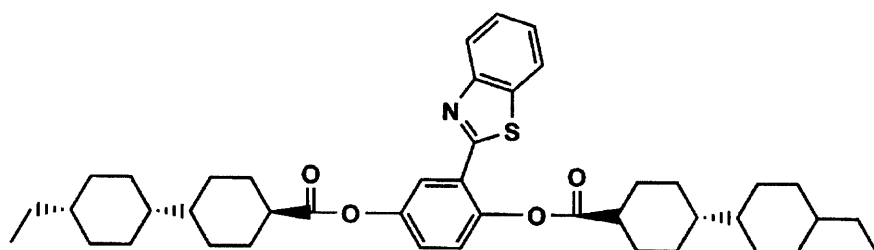
(194)

20



(195)

30

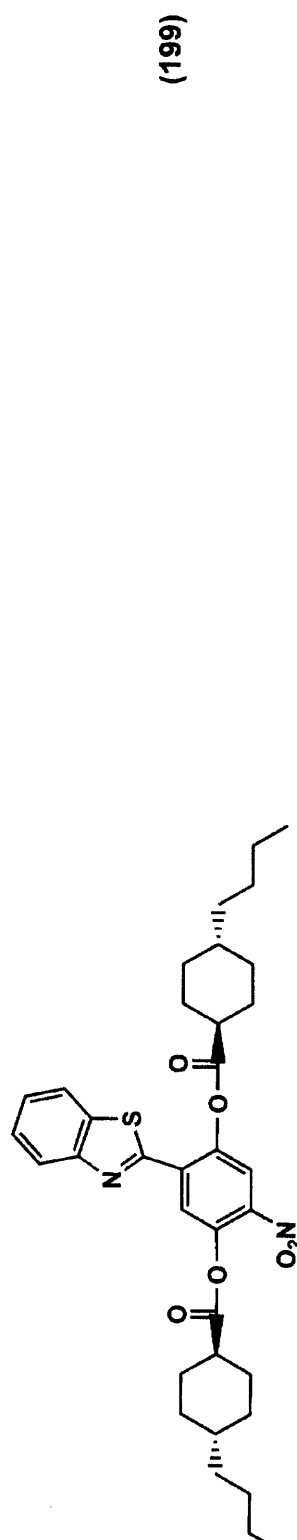
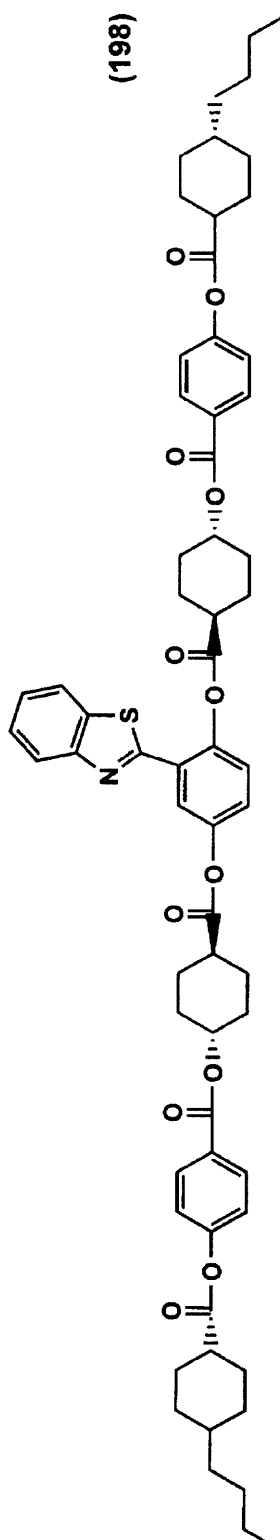
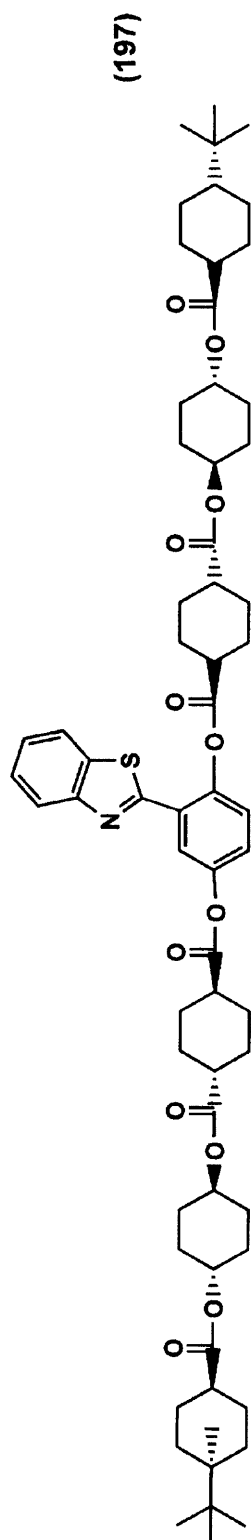


(196)

40

【 0 1 5 1】

【化 4 7】



10

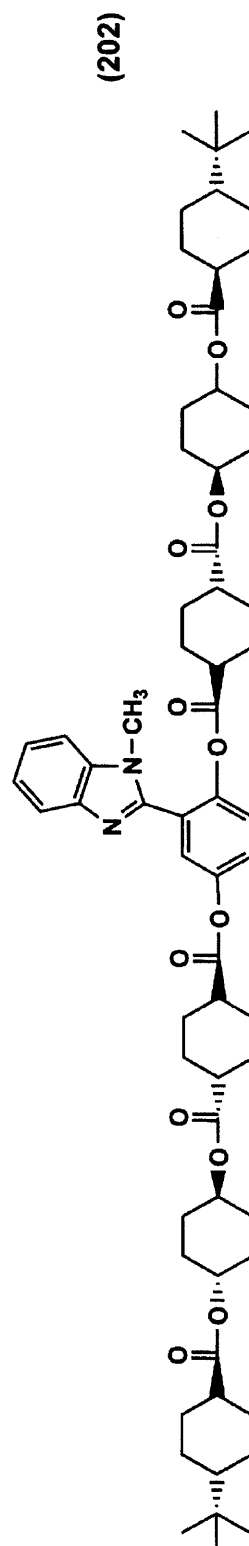
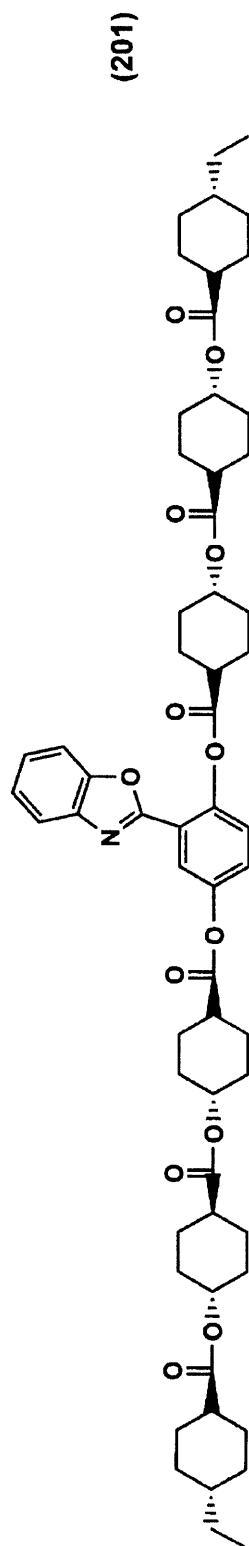
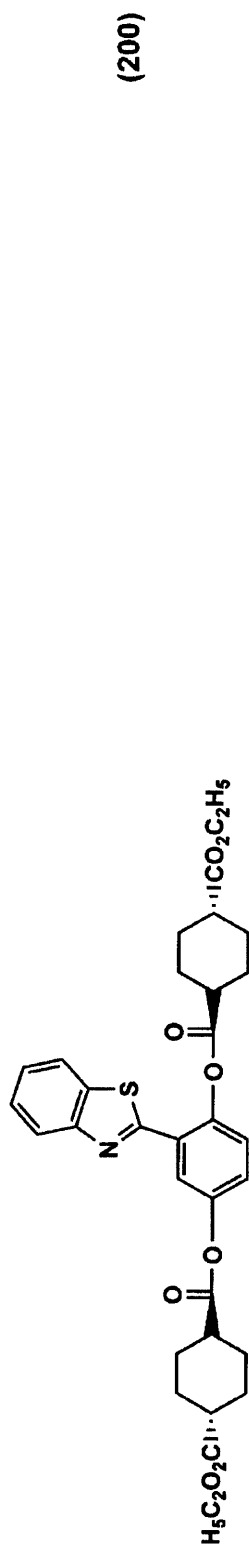
20

30

40

【 0 1 5 2 】

【化 4 8】



10

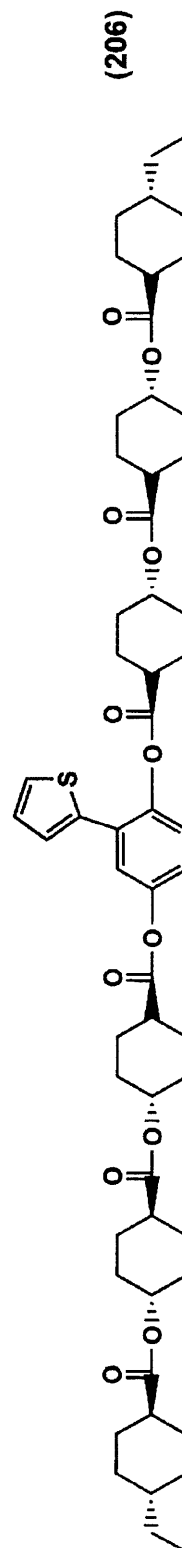
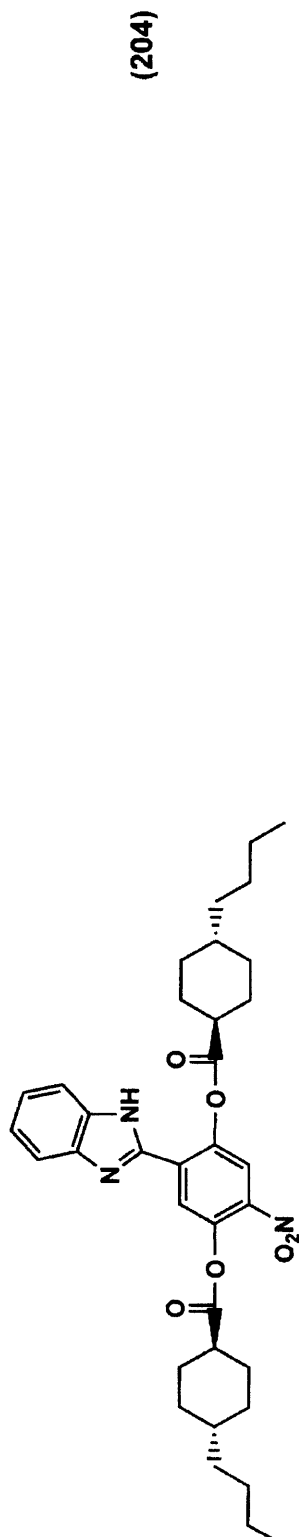
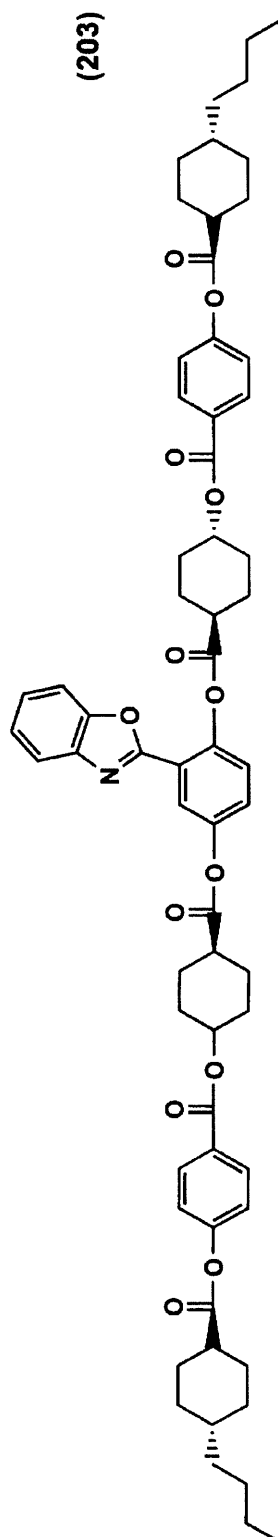
20

30

40

【 0 1 5 3 】

【化 4 9】



10

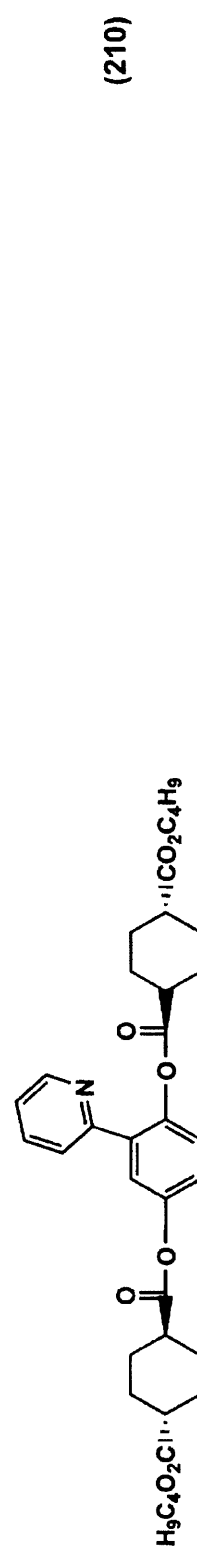
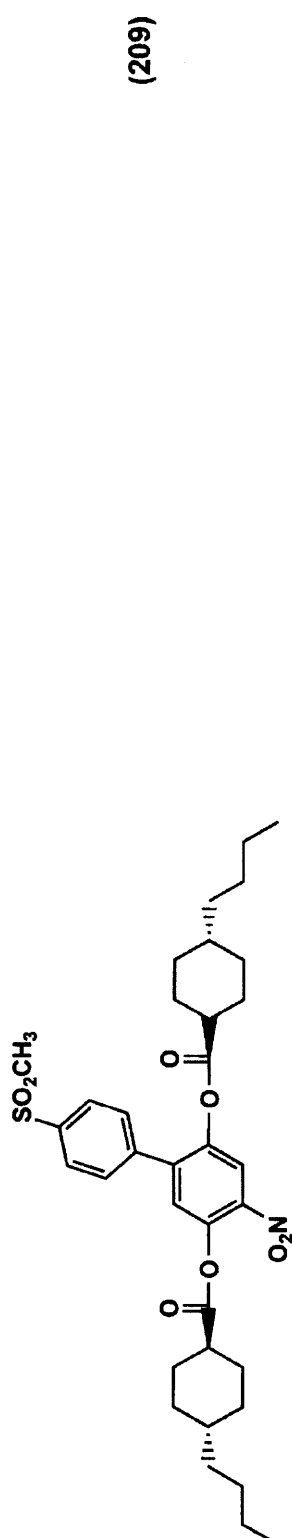
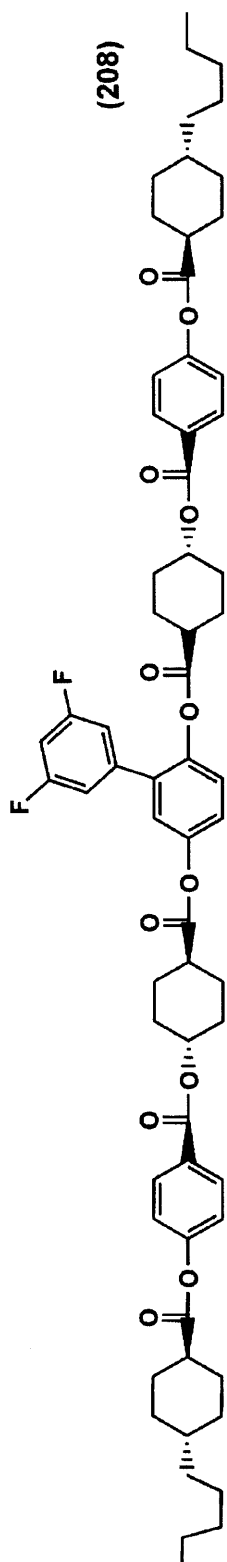
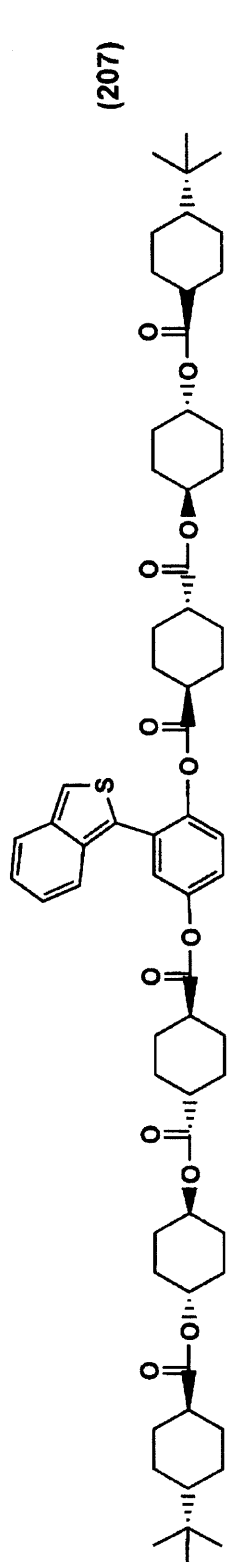
20

30

40

【 0 1 5 4】

【化 5 0】



10

20

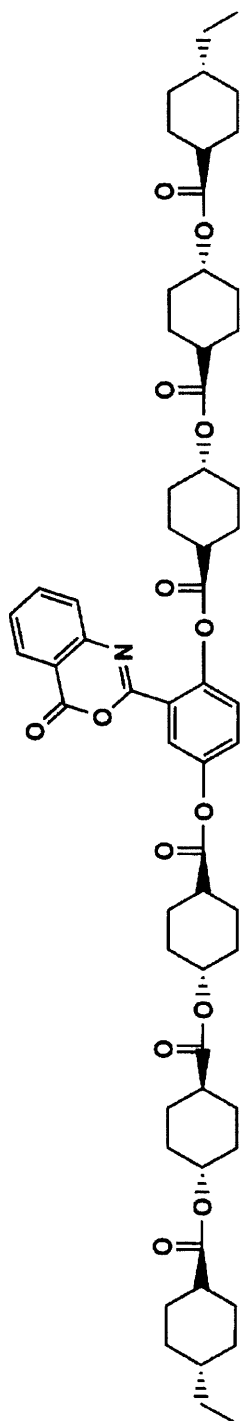
30

40

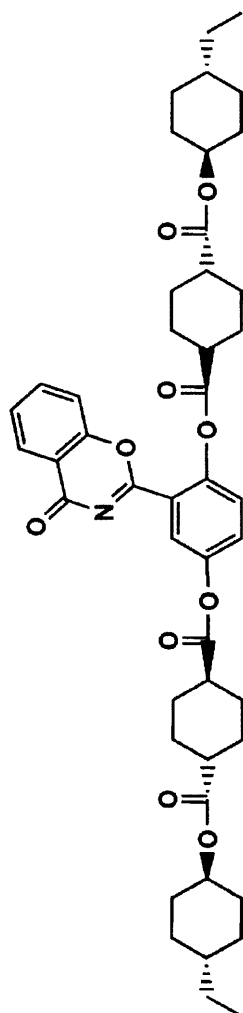
【 0 1 5 5】

【化 5 1】

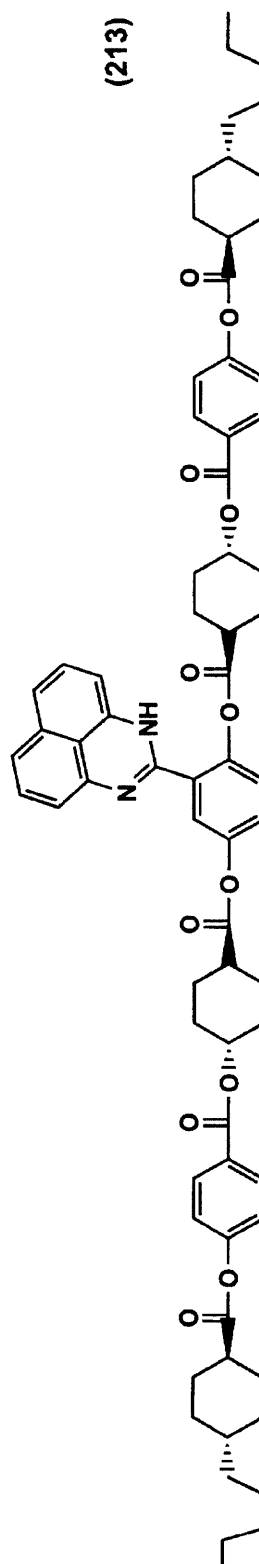
(211)



(212)



(213)



10

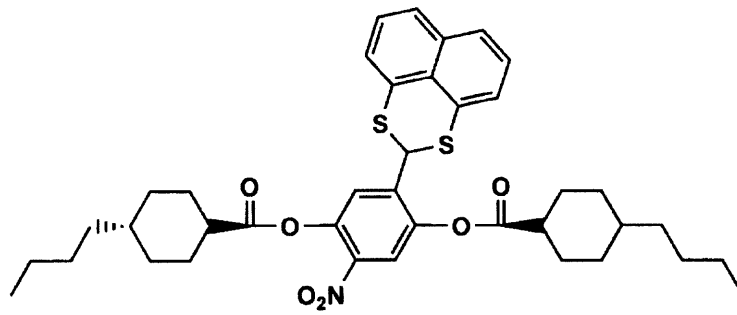
20

30

40

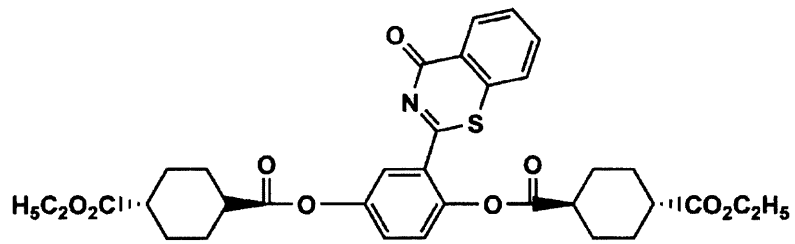
【 0 1 5 6 】

【化 5 2】



(214)

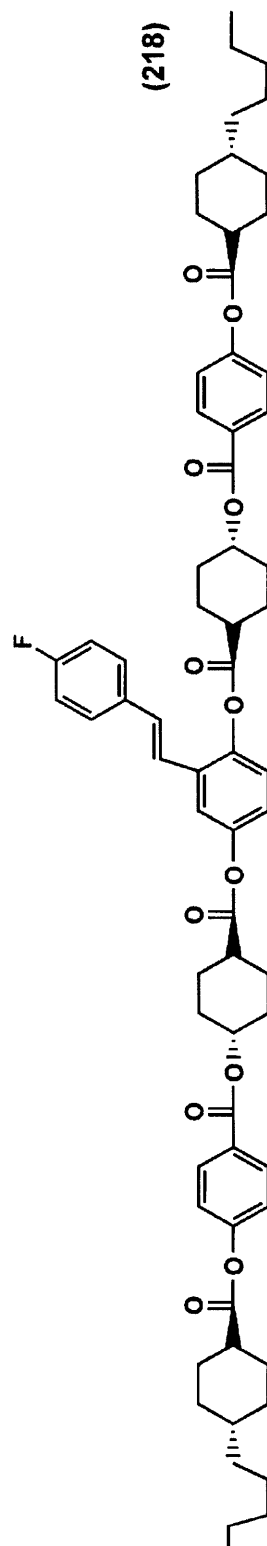
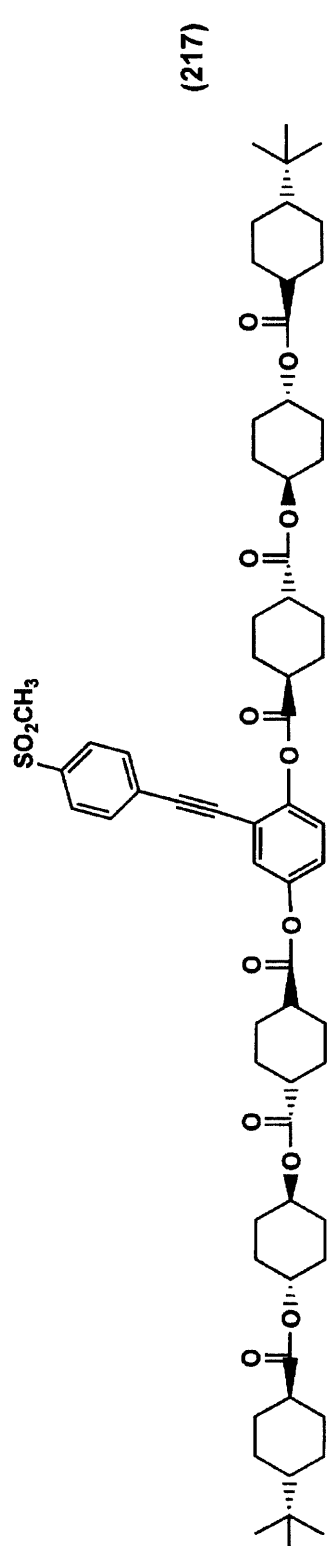
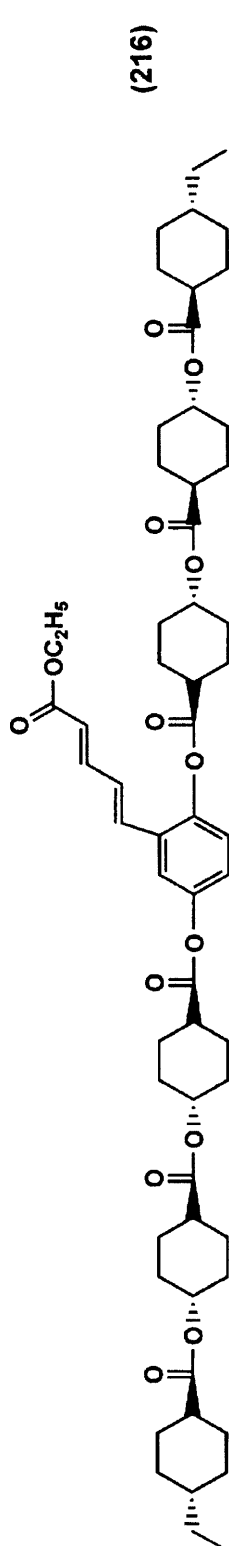
10



(215)

【 0 1 5 7 】

【化 5 3】



10

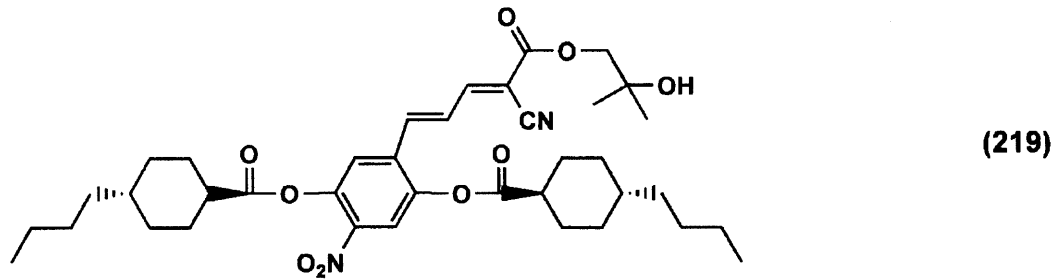
20

30

40

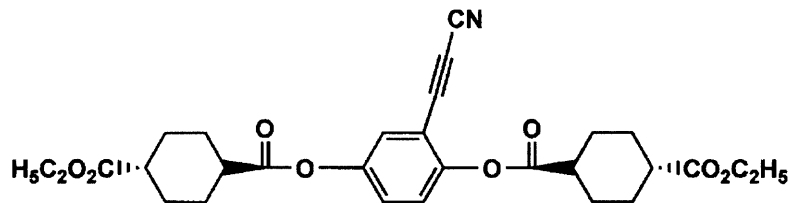
【 0 1 5 8 】

【化 5 4】



(219)

10



(220)

【 0 1 5 9 】

なお、一般式 (A)、一般式 (1)、一般式 (2) 及び一般式 (3) で表される化合物の合成は、既知の合成方法を参照して行うことができる。具体的には、Journal of Chemical Crystallography (1997); 27 (9); 512 - 526)、特開 2010 - 31223 号公報、特開 2008 - 107767 号公報等を参照に合成することができる。なお、具体的な合成例については、後述する実施例にて詳細に説明する。

20

【 0 1 6 0 】

(セルロースアシレート)

本発明に係る $\lambda/4$ 板においては、上記説明した一般式 (A) で表される化合物と共に、平均アシル基置換度が 2.0 以上のセルロースアシレートを主成分として含有する。

【 0 1 6 1 】

本発明に係るセルロースアシレートは、本発明に係る $\lambda/4$ 板の全質量 100 質量%に対して、好ましくは 60 ~ 100 質量%の範囲で含む。

30

【 0 1 6 2 】

セルロースアシレートとしては、セルロースと、炭素数 2 ~ 22 程度の脂肪族カルボン酸及び/又は芳香族カルボン酸とのエステルが挙げられ、特に、セルロースと炭素数が 6 以下の低級脂肪酸とのエステルであることが好ましい。

【 0 1 6 3 】

セルロースのヒドロキシ基に結合するアシル基は、直鎖であっても分岐していてもよく、また環を形成してもよい。さらに別の置換基が置換してもよい。同じ置換度である場合、上述した炭素数が多いと複屈折性が低下するため、炭素数としては炭素数 2 ~ 6 のアシル基の中で選択することが好ましい。

40

【 0 1 6 4 】

本発明に係るセルロースアシレートにおいては、プロピオニル基置換度及びブチリル基置換度の総和 X は、0.5 以上であることを特徴とする。前記セルロースアシレートとしての炭素数が 2 ~ 4 であることが好ましく、炭素数が 2 ~ 3 であることがより好ましい。

【 0 1 6 5 】

具体的には、セルロースアシレートとしては、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートブチレート又はセルロースアセテートフタレートのようなアセチル基の他にプロピオネート基、ブチレート基又はフタリル基が結合したセルロースの混合脂肪酸エステルを用いることができる。なお、ブチレートを形成するブチリル基は、直鎖であっても分岐していてもよい。

50

【0166】

本発明においては、セルロースアシレートとして、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、又はセルロースアセテートプロピオネートが特に好ましく用いられる。

【0167】

本発明に係る平均アシル基置換度が2.0以上のセルロースアシレートの一つとしては、下式(1)及び(2)で規定する条件を同時に満たすセルロースアシレートであることが好ましい。

【0168】

式(1)

$$2.0 \leq Z_1 < 3.0$$

式(2)

$$0.5 \leq X$$

上記式(1)及び(2)において、 Z_1 は、セルロースアシレートの平均アシル基置換度を表す。 X は、セルロースアシレートのプロピオニル基置換度及びブチリル基置換度の総和を表す。

【0169】

また、目的に叶う光学特性を得るために、置換度の異なる樹脂を混合して用いてもよい。その際の混合比としては、1:99~99:1(質量比)の範囲内が好ましい。

【0170】

上述した中でも、特に、セルロースアセテートプロピオネートが、セルロースアシレートとして好ましく用いられる。セルロースアセテートプロピオネートでは、 $0 \leq Y \leq 2.5$ であり、かつ、 $0.5 \leq X \leq 3.0$ である(ただし、 $2.0 \leq X + Y < 3.0$ である。)ことが好ましく、 $0.5 \leq Y \leq 2.0$ であり、かつ、 $1.0 \leq X \leq 2.0$ である(ただし、 $2.0 \leq X + Y < 3.0$ である。)ことがより好ましい。なお、アシル基の置換度は、ASTM-D817-96に準じて測定することができる。

【0171】

また、本発明に係る平均アシル基置換度が2.0以上の他のセルロースアシレートとしては、下記式(3)で規定する条件を満たすセルロースアセテートであることが好ましい。

【0172】

式(3)

$$2.0 \leq X_1 < 3.0$$

式中、 X_1 は、平均アセチル基置換度を表す。

【0173】

本発明に係るセルロースアセテートは、平均アセチル基置換度が2.0以上であることを特徴とするが、好ましくは2.0~2.7の範囲であり、より好ましくは2.2~2.6の範囲である。ここでいう平均アセチル基置換度とは、セルロースを構成する各無水グルコースの有する3個のヒドロキシ基(水酸基)のうち、エステル化(アセチル化)されているヒドロキシ基(水酸基)の数の平均値を示し、2.0以上、3.0未満の範囲内の値を示す。

【0174】

セルロースアセテートの平均アセチル基置換度が2.0以上であれば、ドープ粘度の上昇によるフィルム面品質の劣化や延伸張力の上昇によるヘイズアップなどの発生を防止することができ、高品位のフィルムを得ることができる。

【0175】

本発明において、アセチル基で置換されていない部分は、通常ヒドロキシ基(水酸基)として存在しているものである。本発明に係るセルロースアセテートは、公知の方法で合成することができる。

【0176】

10

20

30

40

50

なお、アセチル基の置換度は、ASTM - D 817 - 96（セルロースアセテート等の試験方法）に規定の方法により求めたものである。

【0177】

本発明に係るセルロースアシレートの数平均分子量は、30000～300000の範囲であることが、得られるフィルムの機械的強度が強くなるため、好ましい。より好ましくは、数平均分子量が50000～200000の範囲にあるセルロースアシレートである。

【0178】

セルロースアシレートの重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比 M_w / M_n の値は、1.4～3.0の範囲であることが好ましい。

10

【0179】

本発明において、セルロースアシレートの重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定する。測定条件は、以下のとおりである。なお、本測定方法は、本発明における他の重合体の測定方法としても使用することができる。

【0180】

溶媒：メチレンクロライド

カラム：Shodex K806、K805、K803G（昭和電工株式会社製）を3本接続して使用する

カラム温度：25

20

試料濃度：0.1質量%

検出器：RI Model 504（GLサイエンス社製）

ポンプ：L6000（日立製作所株式会社製）

流量：1.0ml/min

校正曲線：標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン（東ソー株式会社製） $M_w = 100000 \sim 500$ の13サンプルによる校正曲線を使用する。なお、13サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

【0181】

本発明に係るセルロースアシレートの原料であるセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ、ケナフなどを挙げることができる。またそれらから得られたセルロースエステルはそれぞれ任意の割合で混合使用することができる。

30

【0182】

本発明に係るセルロースアセテートは、公知の方法により製造することができる。一般的には、原料のセルロースと所定の有機酸（酢酸など）と酸無水物（無水酢酸など）、触媒（硫酸など）と混合して、セルロースをエステル化（アセチル化）し、セルロースのトリエステル（アセチル化）ができるまで反応を進める。トリエステル（アセチル化）においてはグルコース単位の3個のヒドロキシ基（水酸基）は、有機酸のアセチル基で置換されている。次いで、セルロースのトリエステルを加水分解することで、所望のアセチル基置換度を有するセルロースアセテートを合成する。その後、濾過、沈殿、水洗、脱水、乾燥などの工程を経て、セルロースアセテートを得ることができる。

40

【0183】

具体的には、特開平10-45804号公報に記載の方法を参考にして合成することができる。

【0184】

セルロースアシレート中の残留硫酸含有量は、硫黄原子換算で0.1～45質量ppmの範囲であることが好ましい。これらは、塩の形で含有していると考えられる。残留硫酸含有量が45質量ppm以下であれば、熱延伸時や熱延伸後でのスリッティングの際に破断しにくくなる傾向がある。なお、残留硫酸含有量は、1～30質量ppmの範囲がより好ましい。残留硫酸含有量は、ASTM D 817 - 96に規定の方法により測定することができる。

50

【 0 1 8 5 】

また、セルロースアシレート中の遊離酸含有量は、1 ~ 500 質量 ppm であることが好ましい。上記の範囲であると、上記と同様に破断しにくいため、好ましい。なお、遊離酸含有量は、1 ~ 100 質量 ppm の範囲であることが好ましく、さらに破断しにくくなる。特に1 ~ 70 質量 ppm の範囲が好ましい。遊離酸含有量は A S T M D 8 1 7 - 9 6 に規定の方法により測定することができる。

【 0 1 8 6 】

合成したセルロースアシレートの洗浄を、溶液流延法に用いられる場合に比べて、さらに十分に行うことによって、残留アルカリ土類金属含有量、残留硫酸含有量、及び残留酸含有量を、上記の範囲とすることができ好ましい。

10

【 0 1 8 7 】

また、セルロースアシレートは、フィルムにしたときの輝点異物が少ないものであることが好ましい。輝点異物とは、2枚の偏光板をクロスニコル状態にして配置し、その間に光学フィルム等を置き、一方の偏光板の側から光を当てて、他方の偏光板の側から観察した時に反対側からの光が漏れて見える点（輝点異物）を意味する。輝点異物は、直径0.01 mm以上の輝点の個数が200個/cm²以下であることが好ましく、100個/cm²以下であることがより好ましく、50個/cm²以下であることがさらに好ましく、30個/cm²以下であることがいっそう好ましく、10個/cm²以下であることが特に好ましく、皆無であることが最も好ましい。

20

【 0 1 8 8 】

また、直径0.005 ~ 0.01 mm以下の輝点についても、200個/cm²以下であることが好ましく、100個/cm²以下であることがより好ましく、50個/cm²以下であることがさらに好ましく、30個/cm²以下であることがいっそう好ましく、10個/cm²以下であることが特に好ましく、皆無であることが最も好ましい。

【 0 1 8 9 】

セルロースアシレートの製造に用いる原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ、ケナフなどが挙げられる。また、それらから得られたセルロースアシレートは、それぞれ任意の割合で混合して使用することができる。

【 0 1 9 0 】

セルロースアシレートは、公知の方法により製造することができる。具体的には、例えば、特開平10 - 45804号公報に記載の方法を参考にして合成することができる。

30

【 0 1 9 1 】

また、セルロースアシレートは、セルロースアシレート中の微量金属成分によっても上記特性は影響を受ける。これらの微量金属成分は、製造工程で使われる水に関係していると考えられるが、不溶性の核となりうるような成分は少ない方が好ましく、特に、鉄、カルシウム、マグネシウム等の金属イオンは、有機の酸性基を含んでいる可能性のあるポリマー分解物等と塩形成することにより不溶物を形成する場合があります、少ないことが好ましい。また、カルシウム（Ca）成分は、カルボン酸やスルホン酸等の酸性成分と、また多くの配位子と配位化合物（すなわち、錯体）を形成しやすく、多くの不溶なカルシウムに由来するスカム（不溶性の澱、濁り）を形成するおそれがあるため、少ないことが好ましい。

40

【 0 1 9 2 】

具体的には、鉄（Fe）成分については、セルロースアシレート中の含有量が1 質量 ppm以下であることが好ましい。また、カルシウム（Ca）成分については、セルロースアシレート中の含有量が好ましくは60 質量 ppm以下であり、より好ましくは0 ~ 30 質量 ppmの範囲である。さらに、マグネシウム（Mg）成分については、やはり多過ぎると不溶分を生ずるため、セルロースアシレート中の含有量が0 ~ 70 質量 ppmの範囲内であることが好ましく、特に0 ~ 20 質量 ppmの範囲内であることが好ましい。

【 0 1 9 3 】

なお、鉄（Fe）成分、カルシウム（Ca）成分、マグネシウム（Mg）成分などの各

50

金属成分の含有量は、水分を完全に除去したセルロースアシレート、マイクロダイジェスト湿式分解装置（硫酸分解）やアルカリ熔融で前処理を行った後、ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光分析装置）を用いて分析することができる。

【0194】

（可塑剤）

本発明に係るλ/4板は、可塑剤を含有することが好ましい。特に、本発明に係るλ/4板では、数平均分子量（Mn）が300～10000の範囲にあるポリエステル系可塑剤含有することが好ましい。ただし、延伸の際、150以上の高温をかける場合は、ポリエステル系化合物の揮発を抑制するために、1000～10000の範囲が好ましく用いられる。

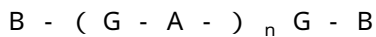
10

【0195】

本発明に適用可能なポリエステル系可塑剤の具体的な構造については、特に制限はなく、分子内に芳香環又はシクロアルキル環を有するポリエステル系可塑剤を用いることができる。ポリエステル系可塑剤としては、例えば、下記一般式（a）で表されるポリエステル系可塑剤が挙げられる。

【0196】

一般式（a）



上記一般式（a）において、Bは、ベンゼンモノカルボン酸残基又は脂肪族モノカルボン酸残基を表す。Gは、炭素数が2～12の範囲にあるアルキレングリコール残基、炭素数が6～12の範囲にあるアリールグリコール残基、又は炭素数が4～12の範囲にあるオキシアルキレングリコール残基を表す。Aは、炭素数が4～12の範囲にあるアルキレンジカルボン酸残基又は炭素数が6～12の範囲にあるアリールジカルボン酸残基を表し、nは1以上の整数を表す。

20

【0197】

一般式（a）で表されるポリエステル系可塑剤は、通常のポリエステル系可塑剤と同様の反応により得ることができる。

【0198】

ポリエステル系可塑剤のベンゼンモノカルボン酸成分としては、例えば、安息香酸、パラターシャリーブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、ノルマルプロピル安息香酸、アミノ安息香酸、アセトキシ安息香酸等が挙げられ、これらはそれぞれが1種単独で、又は2種以上の混合物として使用することができる。

30

【0199】

また、ポリエステル系可塑剤の脂肪族モノカルボン酸成分としては、例えば、炭素数が3以下の脂肪族モノカルボン酸が好ましく、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸がより好ましく、酢酸が最も好ましい。重縮合エステル両末端に使用するモノカルボン酸類の炭素数が3以下であると、化合物の加熱減量が大きくなり、面状故障が発生しない。

【0200】

また、炭素数が3～8の範囲内にある環状脂肪族を有するモノカルボン酸が好ましく、炭素数が6の環状脂肪族を有するモノカルボン酸がより好ましく、シクロヘキサンカルボン酸、4-メチル-シクロヘキサンカルボン酸が最も好ましい。重縮合エステル両末端に使用するモノカルボン酸類の環状脂肪族の炭素数が3～8の範囲内にあると、化合物の加熱減量が大きくなり、面状故障が発生しない。

40

【0201】

ポリエステル系可塑剤の炭素数が2～12の範囲内にあるアルキレングリコール成分としては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール（ネオペンチルグリコ

50

ール)、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール(3,3-ジメチロールペンタン)、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール(3,3-ジメチロールヘプタン)、3-メチル-1,5-ペンタンジオール-1,6-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-オクタデカンジオール等が挙げられ、これらはそれぞれが1種単独で、又は2種以上の混合物として使用することができる。中でも、特に、炭素数が2~12の範囲内にあるアルキレングリコールが、セルロースエステルとの相溶性に優れているため好ましく、より好ましくは、炭素数が2~6の範囲にあるアルキレングリコールであり、特に好ましくは炭素数が2、3又は4のアルキレングリコールである。

10

【0202】

また、ポリエステル系可塑剤の炭素数が4~12の範囲内にあるオキシアルキレングリコール成分としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等が挙げられ、これらはそれぞれ1種単独で、又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0203】

ポリエステル系可塑剤の炭素数が4~12の範囲内にあるアルキレンジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等が挙げられ、これらはそれぞれ1種単独で、又は2種以上の混合物として使用することができる。さらに、炭素数が6~12の範囲内にあるアリーレンジカルボン酸成分としては、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。

20

【0204】

本発明に係るλ/4板に好ましく用いられるポリエステル系可塑剤は、その数平均分子量が300~10000の範囲内であることが好ましい。より好ましくは、1000~10000の範囲内である。更に好ましくは、6000~8000の範囲内である。

【0205】

なお、ポリエステル系可塑剤の酸価は、好ましくは0.5mg KOH/g以下であり、より好ましくは0.3mg KOH/g以下である。また、ポリエステル系可塑剤のヒドロキシ基価は、好ましくは25mg KOH/g以下であり、より好ましくは15mg KOH/g以下である。なお、酸価とは、試料1g中に含まれる酸(試料中に存在するカルボキシ基)を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数をいう。酸価はJIS K 0070に準拠して測定したものである。

30

【0206】

本発明に係るλ/4板では、上述した「数平均分子量(Mn)が1000~10000の範囲にあるポリエステル系可塑剤」以外の可塑剤を含むことも好ましい。

【0207】

前記ポリエステル系可塑剤の分散比Mw/Mn(Mwは重量平均分子量を表し、Mnは数平均分子量を表す)は、好ましくは1.5~10の範囲であり、より好ましくは2~8の範囲であり、特に好ましくは3~7の範囲である。ポリエステル系可塑剤の分散比が、上記で規定する範囲内の値であると、各種性能のバランスに優れたλ/4板が得られる観点から好ましい。例えば、上記分散比の値が1.5以上であれば、セルロースエステルと各種添加剤との相溶性を十分に確保することができ、かつポリエステル系可塑剤の製造も容易である。一方、上記分散比の値が10以下であれば、低分子量成分の混入を防止でき、低分子量成分の揮発に伴う添加剤のブリードアウトや工程の汚染、フィルムの柔軟性の低下などの問題の発生を防止することができる。

40

【0208】

前記ポリエステル系可塑剤における低分子量成分の含有量は、少ないことが好ましいが、これを定量的に表現すれば、ポリエステル系可塑剤100質量%に対して、数平均分子

50

量が 200 以下の成分の占める割合は、好ましくは 10 質量%以下であり、より好ましくは 5.0 質量%以下であり、特に好ましくは 1.0 質量%以下である。

【0209】

同様に、前記ポリエステル系可塑剤における高分子量成分の含有量も少ないことが好ましいが、これを定量的に表現すれば、ポリエステル系可塑剤 100 質量%に対して、数平均分子量が 10000 超の成分の占める割合は、好ましくは 30 質量%以下であり、より好ましくは 20 質量%以下であり、特に好ましくは 10 質量%以下である。

【0210】

上記説明したポリエステル系可塑剤以外にも、各種の可塑剤が本発明に係る λ/4 板に適用することができる。このような可塑剤としては、例えば、多価アルコールエステル系可塑剤、グリコレート系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、脂肪酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤、及びアクリル系可塑剤等が挙げられる。

10

【0211】

多価アルコールエステル系可塑剤は、2 価以上の脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸とのエステルからなる可塑剤であり、分子内に芳香環又はシクロアルキル環を有することが好ましい。多価アルコールエステル系可塑剤は、好ましくは 2 ~ 20 価の脂肪族多価アルコールのエステルからなる。

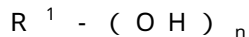
【0212】

好ましく用いられる多価アルコールは、下記一般式 (b) で表される化合物である。

20

【0213】

一般式 (b)



上記一般式 (b) において、 R^1 は n 価の有機基を表し、n は 2 以上の整数を表し、OH はアルコール性又はフェノール性ヒドロキシ基を表す。

【0214】

好ましい多価アルコールの例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0215】

多価アルコールとしては、例えば、アドニトール、アラビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ジブチレングリコール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ヘキサントリオール、ガラクトール、マンニトール、3 - メチルペンタン - 1, 3, 5 - トリオール、ピナコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、キシリトール等が挙げられる。特に、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、キシリトールが好ましい。

30

【0216】

多価アルコールエステルに用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。その中でも、脂環族モノカルボン酸や芳香族モノカルボン酸を用いると、フィルムの透湿性、保留性を向上させることができる観点から好ましい。

40

【0217】

好ましいモノカルボン酸の例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれに限定されない。

【0218】

脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数が 1 ~ 32 の範囲にある直鎖脂肪酸又は側鎖を有する脂肪酸が好ましく用いられる。炭素数として、1 ~ 20 の範囲内であることが更に

50

好ましく、1～10であることが特に好ましい。酢酸を含有させるとセルロースエステルとの相溶性が増すため好ましく、酢酸と他のモノカルボン酸とを混合して用いることも好ましい。

【0219】

好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチル-ヘキサン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸等が挙げられる。

10

【0220】

好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、又はそれらの誘導体が挙げられる。

【0221】

好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環にアルキル基、メトキシ基又はエトキシ基などのアルコキシ基が1～3個導入されたもの、ピフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上有する芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体が挙げられる。特に安息香酸が好ましい。

20

【0222】

多価アルコールエステルの分子量は、特に制限されないが、300～1500の範囲内であることが好ましく、350～750の範囲内であることがさらに好ましい。分子量が大きい方が揮発し難くなるため好ましく、透湿性、セルロースエステルとの相溶性の点では分子量が小さい方が好ましい。

【0223】

多価アルコールエステルに用いられるカルボン酸は、1種単独でもよいし、2種以上の混合物であってもよい。また、多価アルコール中のヒドロキシ基は、全てエステル化されていてもよいし、一部がヒドロキシ基のまま残されていてもよい。

【0224】

グリコレート系可塑剤は、特に限定されないが、例えば、アルキルフタリルアルキルグリコレート類を好ましく用いることができる。アルキルフタリルアルキルグリコレート類としては、例えば、メチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルメチルグリコレート、ブチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルオクチルグリコレート、エチルフタリルオクチルグリコレート、オクチルフタリルメチルグリコレート、オクチルフタリルエチルグリコレート等が挙げられる。

30

40

【0225】

フタル酸エステル系可塑剤としては、例えば、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジシクロヘキシルテレフタレート等が挙げられる。

【0226】

クエン酸エステル系可塑剤としては、例えば、クエン酸アセチルトリメチル、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル等が挙げられる。

【0227】

50

脂肪酸エステル系可塑剤としては、例えば、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル等が挙げられる。

【0228】

リン酸エステル系可塑剤としては、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等が挙げられる。

【0229】

多価カルボン酸エステル系可塑剤としては、2価以上、好ましくは2～20価の範囲にある多価カルボン酸とアルコールとのエステルからなる可塑剤が例示される。また、脂肪族多価カルボン酸は2～20価の範囲であることが好ましく、芳香族多価カルボン酸、脂環式多価カルボン酸の場合は、3～20価の範囲であることが好ましい。

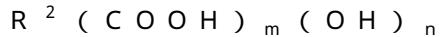
10

【0230】

多価カルボン酸は、下記一般式(c)で表される。

【0231】

一般式(c)



上記一般式(c)において、 R^2 は(m+n)価の有機基を表し、mは2以上の整数を表し、nは0以上の整数を表し、COOHはカルボキシ基を表し、OHはアルコール性又はフェノール性のヒドロキシ基を表す。

20

【0232】

好ましい多価カルボン酸の例として、以下の化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0233】

トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸のような3価以上の芳香族多価カルボン酸又はその誘導体、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸のような脂肪族多価カルボン酸、酒石酸、タルトロン酸、リンゴ酸、クエン酸のようなオキシ多価カルボン酸などが好ましく用いることができる。特に、オキシ多価カルボン酸を用いることが、保留性向上などの点で好ましい。

30

【0234】

一方、多価カルボン酸エステル系可塑剤を構成するアルコールについても、特に制限はなく、公知のアルコール類、フェノール類を用いることができる。

【0235】

例えば、炭素数が1～32の範囲にある直鎖の脂肪族飽和アルコール又は脂肪族不飽和アルコール、あるいは側鎖を有する脂肪族飽和アルコール又は脂肪族不飽和アルコールを好ましく用いることができる。炭素数としては、1～20の範囲であることがさらに好ましく、炭素数が1～10の範囲であることが特に好ましい。

【0236】

また、シクロペンタノール、シクロヘキサノールなどの脂環式アルコール又はその誘導体、ベンジルアルコール、シンナミルアルコールなどの芳香族アルコール又はその誘導体なども好ましく用いることができる。

40

【0237】

多価カルボン酸として、オキシ多価カルボン酸を用いる場合、オキシ多価カルボン酸のアルコール性又はフェノール性のヒドロキシ基を、モノカルボン酸によりエステル化してもよい。好ましいモノカルボン酸の例としては以下のものが挙げられるが、本発明はこれに限定されない。

【0238】

脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数が1～32の範囲にある直鎖脂肪酸又は側鎖を有する脂肪酸が好ましく用いることができる。炭素数としては、更には、1～20の範囲

50

内であることが好ましく、特に、炭素数が 1 ~ 10 の範囲であることが好ましい。

【0239】

好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2 - エチル - ヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸などの不飽和脂肪酸などが挙げられる。

【0240】

好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、又はそれらの誘導体が挙げられる。

【0241】

好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸などの安息香酸のベンゼン環にアルキル基を導入したもの、ピフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸などのベンゼン環を 2 個以上含む芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体が挙げられる。特に、酢酸、プロピオン酸、安息香酸が好ましい。

【0242】

多価カルボン酸エステル系可塑剤の分子量は、特に制限はないが、分子量として、300 以上、1000 未満の範囲であることが好ましく、350 ~ 750 の範囲であることがさらに好ましい。保留性向上の点では、分子量が大きい方が好ましく、透湿性、セルロースエステルとの相溶性の点では、分子量として小さい方が好ましい。

【0243】

多価カルボン酸エステル系可塑剤に用いられるアルコール類は、一種単独でもよいし、2 種以上の混合物であってもよい。

【0244】

多価カルボン酸エステル系可塑剤の酸価は、1 mg KOH / g 以下であることが好ましく、0.2 mg KOH / g 以下であることがさらに好ましい。酸価を上記範囲にすることによって、レターデーシヨンの環境変動が抑制されるため好ましい。

【0245】

本発明において、特に好ましい多価カルボン酸エステル系可塑剤の例を以下に示すが、本発明はこれに限定されない。

【0246】

例えば、トリエチルシトレート、トリブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート (ATEC)、アセチルトリブチルシトレート (ATBC)、ベンゾイルトリブチルシトレート、アセチルトリフェニルシトレート、アセチルトリベンジルシトレート、酒石酸ジブチル、酒石酸ジアセチルジブチル、トリメリット酸トリブチル、ピロメリット酸テトラブチル等が挙げられる。

【0247】

〔その他の添加剤〕

〔糖エステル化合物〕

本発明に係る λ / 4 板は、ピラノース構造又はフラノース構造の少なくとも 1 種を 1 ~ 12 個の範囲内で有し、その構造のヒドロキシ基の全て又は一部がエステル化されたエステル化合物を含むことが好ましい。本発明においては、このエステル化合物を総称して、「糖エステル化合物」という。

【0248】

糖エステル化合物の例としては、例えば、以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0249】

まず、ピラノース構造又はフラノース構造を有する化合物 (糖) としては、グルコース

10

20

30

40

50

、ガラクトース、マンノース、フルクトース、キシロース、あるいはアラビノース、ラク
トース、スクロース、ニストース、1 F - フラクトシルニストース、スタキオース、マル
チトール、ラクチトール、ラクチュロース、セロビオース、マルトース、セロトリオース
、マルトトリオース、ラフィノース、及びケストースが挙げられる。

【0250】

このほか、ゲンチオビオース、ゲンチオトリオース、ゲンチオテトラオース、キシロト
リオース、ガラクトシルスクロースなども挙げられる。

【0251】

これらの化合物の中で、特にピラノース構造とフラノース構造の双方を有する化合物が
好ましい。その例としては、スクロース、ケストース、ニストース、1 F - フラクトシル
ニストース、スタキオースなどが好ましく、さらに好ましくは、スクロースである。

10

【0252】

糖エステル化合物を構成する目的で、上述したピラノース構造又はフラノース構造を有
する化合物（糖）のヒドロキシ基の全て又は一部をエステル化するのに用いられるモノカ
ルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン
酸、芳香族モノカルボン酸等が用いられうる。用いられるカルボン酸は1種単独でもよい
し、2種以上の混合物であってもよい。

【0253】

好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草
酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2 - エチル - ヘ
キサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデ
シル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベ
ヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラク
セル酸等の飽和脂肪酸；ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレ
ン酸、アラキドン酸、オクテン酸等の不飽和脂肪酸等が挙げられる。

20

【0254】

好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、酢酸、シクロペンタンカルボン酸、シク
ロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、又はそれらの誘導体が挙げられる。

【0255】

好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベン
ゼン環にアルキル基、アルコキシ基を導入した芳香族モノカルボン酸、ケイ皮酸、ベン
ジル酸、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベン
ゼン環を2個以上有する芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体が挙げられ、より具
体的には、キシリル酸、ヘメリト酸、メシチレン酸、プレーニチル酸、 γ - イソジュリル
酸、ジュリル酸、メシト酸、 α - イソジュリル酸、クミン酸、 α - トルイル酸、ヒドロア
トロパ酸、アトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、サリチル酸、*o* - アニス酸、*m* - アニス酸、*p* -
アニス酸、クレオソート酸、*o* - ホモサリチル酸、*m* - ホモサリチル酸、*p* - ホモサリ
チル酸、*o* - ピロカテク酸、 β - レソルシル酸、バニリン酸、イソバニリン酸、ベラトル
ム酸、*o* - ベラトルム酸、没食子酸、アサロン酸、マンデル酸、ホモアニス酸、ホモバニ
リン酸、ホモベラトルム酸、*o* - ホモベラトルム酸、フタロン酸、*p* - クマル酸が挙げら
れるが、特に安息香酸が好ましい。

30

40

【0256】

本発明に係る $\lambda/4$ 板においては、位相差値の変動を抑制して表示品位を安定化するとい
う観点から、上述した糖エステル化合物が、 $\lambda/4$ 板100質量%に対して、1～30
質量%の範囲で含まれることが好ましく、5～30質量%の範囲で含まれることがより好
ましい。この範囲内であれば、本発明の優れた効果を呈するとともに、ブリードアウトな
どの発生を抑制することができ好ましい。

【0257】

（ポリエステル）

本発明に係る $\lambda/4$ 板では、下記のポリエステルを含有することも好ましい。

50

【 0 2 5 8 】

一般式 (d) 又は一般式 (e) で表されるポリエステル

本発明に係る λ / 4 板では、下記一般式 (d) 又は一般式 (e) で表されるポリエステルを含有することが好ましい。

【 0 2 5 9 】

一般式 (d)

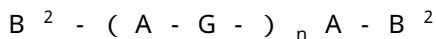


上記一般式 (d) において、 B^1 はモノカルボン酸を表し、 G は 2 価のアルコール成分を表し、 A は 2 塩基酸を表す。 B^1 、 G 及び A は、いずれも芳香環を含まない。 m は繰り返し数を表す。

10

【 0 2 6 0 】

一般式 (e)



上記一般式 (e) において、 B^2 はモノアルコール成分を表し、 G は 2 価のアルコール成分を表し、 A は 2 塩基酸を表す。 B^2 、 G 及び A は、いずれも芳香環を含まない。 n は繰り返し数を表す。

【 0 2 6 1 】

B^1 で表されるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸等を用いることができる。

【 0 2 6 2 】

好ましいモノカルボン酸の例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれに限定されない。

20

【 0 2 6 3 】

脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数が 1 ~ 32 の範囲にある直鎖の脂肪酸又は側鎖を有する脂肪酸が好ましく用いられる。炭素数としては、1 ~ 20 の範囲内であることがさらに好ましく、炭素数が 1 ~ 12 の範囲内であることが特に好ましい。本発明においては、酢酸を含有させると、セルロースエステルとの相溶性が増すため好ましく、酢酸と他のモノカルボン酸とを混合して用いることも好ましい。

【 0 2 6 4 】

好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2 - エチル - ヘキサカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸；ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸等が挙げられる。

30

【 0 2 6 5 】

B^2 で表されるモノアルコール成分としては、特に制限はなく、公知のアルコール類を用いることができる。例えば、炭素数が 1 ~ 32 の範囲にある直鎖若しくは側鎖を有する脂肪族飽和アルコール又は脂肪族不飽和アルコールを好ましく用いることができる。更には、炭素数としては 1 ~ 20 の範囲内であることが好ましく、特に、炭素数が 1 ~ 12 の範囲内であることが好ましい。

40

【 0 2 6 6 】

G で表される 2 価のアルコール成分としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - ブチレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、1, 5 - ペンタングリコール、1, 6 - ヘキサングリコール、1, 5 - ペンチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等が挙げられるが、これらのうち、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1

50

、 2 - ブチレングリコール、 1, 3 - ブチレングリコール、 1, 4 - ブチレングリコール、 1, 6 - ヘキサンジオール、 ジエチレングリコール、 トリエチレングリコールが好ましく、 更には、 1, 3 - プロピレングリコール、 1, 4 - ブチレングリコール、 1, 6 - ヘキサンジオール、 ジエチレングリコールが好ましく用いられる。

【 0 2 6 7 】

A で表される 2 塩基酸（ジカルボン酸）としては、脂肪族 2 塩基酸、脂環式 2 塩基酸が好ましく、脂肪族 2 塩基酸としては、例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等、特に、脂肪族ジカルボン酸としては炭素数が 4 ~ 12 の範囲のものが好ましく、これらから選ばれる少なくとも 1 つのものが使用されうる。本発明において、2 種以上の 2 塩基酸を組み合わせ使用してもよい。

10

【 0 2 6 8 】

m 及び n は、各々繰り返し数を表し、1 ~ 170 の範囲内であることが好ましい。

【 0 2 6 9 】

一般式 (f) 又は一般式 (g) で表されるポリエステル

本発明に係る λ / 4 板は、下記一般式 (f) 又は一般式 (g) で表されるポリエステルを含有することが好ましい。

【 0 2 7 0 】

一般式 (f)

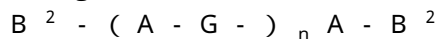


20

上記一般式 (f) において、 B^1 は、炭素数が 1 ~ 12 の範囲にあるモノカルボン酸を表す。G は、炭素数が 2 ~ 12 の範囲にある 2 価のアルコール成分を表す。A は、炭素数が 2 ~ 12 の範囲にある 2 塩基酸を表す。 B^1 、G 及び A は、いずれも芳香環を含まない。m は、繰り返し数を表す。

【 0 2 7 1 】

一般式 (g)



上記一般式 (g) において、 B^2 は、炭素数が 1 ~ 12 の範囲にあるモノアルコール成分を表す。G は、炭素数が 2 ~ 12 の範囲にある 2 価のアルコール成分を表す。A は、炭素数が 2 ~ 12 の範囲にある 2 塩基酸を表す。 B^2 、G 及び A は、いずれも芳香環を含まない。n は、繰り返し数を表す。

30

【 0 2 7 2 】

上記一般式 (f) 及び一般式 (g) において、 B^1 及び B^2 は、それぞれ前述一般式 (d) 又は一般式 (e) における B^1 及び B^2 と同義である。また、G 及び A は、前述の一般式 (d) 又は一般式 (e) における G 及び A の中で、炭素数が 2 ~ 12 の範囲にあるアルコール成分又は 2 塩基酸成分に相当する。

【 0 2 7 3 】

高温高倍率延伸工程において、好ましいポリエステルの数平均分子量は、1000 ~ 10000 の範囲内である。数平均分子量が 1000 以上であれば、高温高倍率延伸で破断が生じにくく、10000 以下であれば、相分離起因の白化の発生を抑制することができる。

40

【 0 2 7 4 】

ポリエステルの重縮合は、常法によって行われる。例えば、上記 2 塩基酸とグリコールとの直接反応、上記の 2 塩基酸又はこれらのアルキルエステル類、例えば 2 塩基酸のメチルエステルとグリコール類とのポリエステル化反応又はエステル交換反応により熱溶融縮合法か、あるいはこれら酸の酸クロライドとグリコールとの脱ハロゲン化水素反応のいずれかの方法により容易に合成することができるが、重量平均分子量がさほど大きくないポリエステルは、直接反応により合成することが好ましい。

【 0 2 7 5 】

分子量分布として、低分子量側に高くあるポリエステルは、セルロースエステルとの相

50

溶性が非常によく、フィルム形成後、透湿度も小さく、しかも透明性に富んだ $\lambda/4$ 板を得ることができる。分子量の調節方法としては、特に制限なく、従来の方法を適用することができる。例えば、重合条件にもよるが、1価の酸又は1価のアルコールで分子末端を封鎖する方法を用いる場合には、これらの1価の原料化合物の添加量を調整することで、最終的な分子量を調節することができる。この中でも、1価の酸の添加量を調整することが、ポリマーの安定性の観点から好ましい。1価の酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸等が挙げられるが、重縮合反応中には系外に留去されず、停止して反応系外に除去するときには留去し易いものを選ぶことが好ましい。なお、この目的で複数の化合物を混合使用してもよい。また、直接反応の場合には、反応中に生成する水の量により反応を停止するタイミングを計ることによっても、重量平均分子量を調節できる。その他、仕込むグリコール又は2塩基酸のモル数を偏らせることによっても分子量の調節が可能であるし、反応温度をコントロールして分子量を調節することもできる。

10

【0276】

ポリエステルは、セルロースエステル100質量%に対して、1～40質量%の範囲の量で含まれることが好ましく、前記一般式(f)又は一般式(g)で表されるポリエステルは、2～30質量%の範囲の量で含まれることが好ましい。特に、5～15質量%の範囲で含まれることが好ましい。

【0277】

(紫外線吸収剤)

本発明に係る $\lambda/4$ 板、あるいは後述する保護フィルムにおいては、紫外線吸収剤を含むことが好ましい。

20

【0278】

本発明に適用可能な紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系、2-ヒドロキシベンゾフェノン系又はサリチル酸フェニルエステル系等の紫外線吸収剤が挙げられる。例えば、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等のトリアゾール類、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン類を例示することができる。

30

【0279】

なお、紫外線吸収剤のうちでも、分子量が400以上の紫外線吸収剤は、高沸点で揮発しにくく、フィルムの高温成形時にも飛散しにくいため、比較的少量の添加で効果的に耐候性を改良することができる観点から好ましい。

【0280】

分子量が400以上の紫外線吸収剤としては、例えば、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2-ベンゾトリアゾール、2,2-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]等のベンゾトリアゾール系、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート等のヒンダードアミン系、さらには2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、1-[2-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等の分子内にヒンダードフェノールとヒンダードアミンの構造を共に有するハイブリッド系のものが挙げられ、これらは単独で、あるいは2種以上を併用して使用することができる。これらのうちでも、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2-ベンゾトリアゾールや2,2-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]が

40

50

、特に好ましい。

【0281】

これら紫外線吸収剤としては、市販品を用いてもよく、例えば、BASFジャパン社製のチヌビン109、チヌビン171、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328、チヌビン928等のチヌビンシリーズを好ましく使用できる。

【0282】

さらに、本発明に係る $\lambda/4$ 板には、成形加工時の熱分解性や熱着色性を改良するため、各種の酸化防止剤を添加することもできる。また、帯電防止剤を加えて、 $\lambda/4$ 板に帯電防止機能を付与することもできる。

【0283】

10

(リン系難燃剤)

本発明に係る $\lambda/4$ 板には、リン系難燃剤を配合した難燃アクリル系樹脂組成物を用いても良い。ここで用いられるリン系難燃剤としては、赤リン、トリアリールリン酸エステル、ジアリールリン酸エステル、モノアリールリン酸エステル、アリールホスホン酸化合物、アリールホスフィンオキシド化合物、縮合アリールリン酸エステル、ハロゲン化アルキルリン酸エステル、含ハロゲン縮合リン酸エステル、含ハロゲン縮合ホスホン酸エステル、含ハロゲン亜リン酸エステル等から選ばれる1種、あるいは2種以上の混合物を挙げることができる。

【0284】

具体的な例としては、トリフェニルホスフェート、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド、フェニルホスホン酸、トリス(β -クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(トリプロモネオペンチル)ホスフェート等が挙げられる。

20

【0285】

(マット剤)

また、本発明に係る $\lambda/4$ 板には、取扱性を向上させる観点から、例えば、二酸化ケイ素、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、カオリン、タルク、焼成ケイ酸カルシウム、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、リン酸カルシウム等の無機微粒子や架橋高分子などの有機微粒子をマット剤として含有させることが好ましい。中でも、二酸化ケイ素は、フィルムのヘイズを小さく

30

【0286】

微粒子の1次平均粒子径としては、20nm以下が好ましく、更に好ましくは、5~16nmの範囲であり、特に好ましくは、5~12nmの範囲である。

【0287】

《 $\lambda/4$ 板の製膜方法》

次に、本発明に係る $\lambda/4$ 板の製膜方法の例を説明するが、これに限定されるものではない。本発明に係る $\lambda/4$ 板の製膜方法としては、インフレーション法、T-ダイ法、カレンダー法、切削法、流延法、エマルジョン法、ホットプレス法等の製造法が使用できる。

40

【0288】

本発明に係る $\lambda/4$ 板は、溶液流延法及び熔融流延法のいずれの方法で製膜してもよい。

【0289】

上記方法の中でも、フィルムの着色抑制、異物欠点の抑制、ダイラインなどの光学欠点の抑制などの観点からは、流延法としては溶液流延法を適用することが好ましい。

【0290】

また、セルロースアセテートの溶解に用いた溶媒の残留抑制の観点からは、熔融流延法で作製する方法も好ましい。熔融流延によって形成される方法は、熔融押出成形法、プレス成形法、インフレーション法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法などに分類でき

50

る。これらの中でも、機械的強度及び表面精度などに優れるフィルムが得られる観点から、溶融押出し法が好ましい。

【0291】

(有機溶媒)

本発明に係る $\lambda/4$ 板を溶液流延法で製造する場合、ドープを形成するのに有用な有機溶媒としては、セルロースアセテート、その他の添加剤を同時に溶解するものであれば、制限なく用いることができる。

【0292】

例えば、塩素系有機溶媒としては、塩化メチレン、非塩素系有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン等を挙げることができ、その中でも、塩化メチレン、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトンを好ましく使用することができる。

10

【0293】

ドープには、上記有機溶媒の他に、炭素原子数が1~4の範囲にある直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールを、1~40質量%の範囲で含有させることが好ましい。ドープ中のアルコール類の比率が高くなると、ウェブがゲル化し、金属支持体からの剥離が容易になり、また、アルコールの割合が少ない時は、非塩素系有機溶媒系でのセルロースアセテートの溶解を促進する役割もある。

20

【0294】

特に、メチレンクロライド、及び炭素数が1~4の範囲にある直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有する溶媒に、アクリル樹脂と、セルロースエステル樹脂と、アクリル粒子の3種を、少なくとも計15~45質量%溶解させて調製したドープ組成物であることが好ましい。

【0295】

炭素原子数が1~4の範囲にある直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*iso*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノールを挙げることができる。これらの中でも、ドープの安定性に優れ、沸点も比較的低く、かつ乾燥性もよい等の観点から、エタノールが好ましい。

30

【0296】

(溶液流延法)

本発明に係る $\lambda/4$ 板は、溶液流延法によって製造することができる。溶液流延法は、主には、樹脂及び添加剤を溶剤に溶解させてドープを調製する工程、ドープをベルト状若しくはドラム状の金属支持体上に流延する工程、流延したドープをウェブとして乾燥する工程、金属支持体からウェブを剥離する工程、延伸又は幅を保持する工程、更に乾燥する工程、仕上がったフィルムを巻き取る工程等により行われる。

40

【0297】

ドープ中のセルロースアセテートの濃度は、濃度が高い方が金属支持体に流延した後の乾燥負荷が低減できて好ましいが、セルロースアセテートの濃度が高過ぎると濾過時の負荷が増えて、濾過精度が悪くなる。これらを両立する濃度としては、10~35質量%の範囲内であることが好ましく、更に好ましくは、15~25質量%の範囲内である。流延(キャスト)工程における金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススチールベルト、あるいは鋳物で表面をメッキ加工したドラムが好ましく用いられる。

【0298】

50

キャストの幅は、特に制限はないが、概ね 1 ~ 4 m の範囲とすることができる。流延工程の金属支持体の表面温度は、- 50 ~ 有機溶媒が沸騰して発泡しない温度の範囲に設定される。温度が高い方がウェブの乾燥速度を速くすることができるので好ましいが、余り高すぎると、ウェブが発泡し、平面性が劣化する場合がある。

【0299】

好ましい支持体温度としては、0 ~ 100 の範囲内で適宜決定され、5 ~ 30 の範囲内が好ましい。また、冷却することによってウェブをゲル化させて、残留溶媒を多く含んだ状態でドラムから剥離する方法も好ましい。金属支持体の温度を制御する方法としては、特に制限されないが、温風又は冷風を吹きかける方法や、温水を金属支持体の裏側に接触させる方法等がある。温水を用いる方法が、熱の伝達が効率的に行われるため、金属支持体の温度が一定になるまでの時間が短くなる観点から好ましい。

10

【0300】

温風を用いる場合は、有機溶媒の蒸発潜熱によるウェブの温度低下を考慮して、使用している有機溶媒の沸点以上の温風を使用しつつ、発泡も防ぎながら目的の温度よりも高い温度の風を使う場合がある。

【0301】

特に、流延してから剥離するまでの間で、支持体の温度及び乾燥風の温度を変更し、効率的に乾燥を行うことが好ましい。

【0302】

$\lambda/4$ 板が良好な平面性を示すためには、金属支持体からウェブを剥離する際の残留溶媒量は 10 ~ 150 質量% の範囲内とすることが好ましく、更に好ましくは 20 ~ 40 質量% の範囲、又は 60 ~ 130 質量% の範囲であり、特に好ましくは、20 ~ 30 質量% の範囲、又は 70 ~ 120 質量% の範囲である。

20

【0303】

なお、本発明でいう残留溶媒量は、下記式で定義される。

【0304】

$$\text{残留溶媒量 (質量\%)} = \{ (M - N) / N \} \times 100$$

式中、M は、ウェブ又はフィルムを製造中又は製造後の任意の時点で採取した試料の質量である。N は、M を 115 で 1 時間の加熱した後の質量である。

【0305】

また、 $\lambda/4$ 板の乾燥工程においては、ウェブを金属支持体より剥離した後、更に乾燥し、残留溶媒量を 1.0 質量% 以下にすることが好ましく、更に好ましくは 0.1 質量% 以下であり、特に好ましくは 0 ~ 0.01 質量% の範囲である。

30

【0306】

フィルム乾燥工程では、一般的にはローラ乾燥方式（上下に配置した多数のローラにウェブを交互に通し乾燥させる方式）やテンター方式でウェブを搬送させながら乾燥する方式が採られる。

【0307】

（延伸工程）

本発明に係る $\lambda/4$ 板は、波長 550 nm で測定した面内方向のリターデーション R_o (550) が 100 ~ 180 nm の範囲であることが好ましいが、該リターデーションは、フィルム延伸によって付与することが好ましい。

40

【0308】

延伸する方法には、特に限定はない。例えば、複数のローラに周速差をつけ、その間でローラ周速差を利用して縦方向に延伸する方法、ウェブの両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を進行方向に広げて縦方向に延伸する方法、同様に横方向に広げて横方向に延伸する方法、あるいは縦横同時に広げて縦横両方向に延伸する方法などが挙げられる。もちろんこれらの方法を適宜組み合わせてもよい。すなわち、製膜方向に対して横方向に延伸しても、縦方向に延伸しても、両方向に延伸してもよく、さらに両方向に延伸する場合は、同時延伸であっても、逐次延伸であってもよい。なお、いわゆる

50

テンター法の場合、リニアドライブ方式でクリップ部分を駆動すると滑らかな延伸が行うことができ、破断等の危険性が減少できるので好ましい。

【0309】

本発明においては、特に、延伸方法としては、フィルム搬送ローラの周速差を利用して搬送方向に延伸を行うか、若しくは搬送方向と直交方向（幅手方向又はTD方向ともいう）にウェブの両端をクリップ等で把持するテンター方式で行うことが好ましく、更に左右把持手段によってウェブの把持長（把持開始から把持終了までの距離）を左右で独立に制御できるテンターを用いることも好ましい。

【0310】

また、本発明に係る $\lambda/4$ 板を、延伸工程でフィルム搬送方向に対して 45° 方向に延伸することが、長尺状の $\lambda/4$ 板の長手方向に対する配向角 θ を $35 \sim 55^\circ$ にする上で好ましい方法である。

【0311】

前記のように、遅相軸が長手方向と平行な方向に透過軸がある長尺状の偏光フィルムと、配向角が実質的に 45° である長尺状の $\lambda/4$ 板とを長手方向を合わせてロールtoロールで貼合することにより、ロール状の長尺状の円偏光板を容易に製造できるので、フィルムのカットロスが少なく、生産上有利である。

【0312】

以下、 45° の方向に延伸する方法について、その具体的な方法について説明する。

【0313】

セルロースアシレートフィルム（長尺状の $\lambda/4$ 板）を、長手方向に対して実質的に 45° の方向に斜め延伸するためには、図2で示されるテンターを用いることが好ましい。図2は、テンターによる斜め延伸の一例を示す模式図である。

【0314】

延伸フィルムの製造は、テンターを用いて行う。このテンターは、フィルムローラ（繰出しローラ）から繰り出されるフィルムを、オープンによる加熱環境下で、その進行方向（フィルム幅方向の中点の移動方向）に対して斜め方向に拡幅する装置である。このテンターは、オープンと、フィルムを搬送するための把持具が走行する左右で一对のレールと、該レール上を走行する多数の把持具とを備えている。フィルムローラから繰り出され、テンターの入口部に順次供給されるフィルムの両端を、把持具で把持し、オープン内にフィルムを導き、テンターの出口部で把持具からフィルムを開放する。把持具から開放されたフィルムは巻芯に巻き取られる。一对のレールは、それぞれ無端状の連続軌道を有し、テンターの出口部でフィルムの把持を開放した把持具は、外側を走行して順次入口部に戻されるようになっている。

【0315】

なお、テンターのレール形状は、製造すべき延伸フィルムに与える配向角、延伸倍率等に応じて、左右で非対称な形状となっており、手動で又は自動で微調整できるようになっている。本発明においては、長尺の熱可塑性樹脂フィルムを延伸し、配向角 θ が延伸後の巻取り方向に対して、 $10^\circ \sim 80^\circ$ の範囲内で、任意の角度に設定できるようになっている。本発明において、テンターの把持具は、前後の把持具と一定間隔を保って、一定速度で走行するようになっている。

【0316】

図2では、斜め延伸するために用いるテンターのレールの軌道（レールパターン）を示している。セルロースアシレートフィルムの繰出し方向DR1は、延伸後のフィルムの巻取り方向（MD方向）DR2と異なっており、これにより、比較的大きな配向角をもつ延伸フィルムにおいても、広幅で均一な光学特性を得ることが可能となっている。繰出し角度 θ_i は、延伸前のフィルムの繰出し方向DR1と延伸後のフィルムの巻取り方向DR2とのなす角度である。本発明においては、例えば $40 \sim 80^\circ$ の範囲内で配向角を有するフィルムを製造するため、繰出し角度 θ_i は、 $10^\circ < \theta_i < 60^\circ$ 、好ましくは $15^\circ < \theta_i < 50^\circ$ の範囲内で設定される。繰出し角度 θ_i を前記範囲内とすることにより、

得られるフィルムの幅手方向（ＴＤ方向）での光学特性のバラツキが良好となる（小さくなる。）。

【０３１７】

フィルムローラ（繰出しローラ）から繰出されたセルロースアセテートフィルムは、テンター入口（符号 a の位置）において、その両端（両側）を左右の把持具によって順次把持されて、把持具の走行に伴い走行される。テンター入口（符号 a の位置）で、フィルム進行方向（繰り出し方向 D R 1）に対して略垂直な方向に相対している左右の把持具 C L 及び C R は、左右非対称なレール上を走行し、予熱ゾーン、延伸ゾーン、熱固定ゾーンを有するオープンを通過する。ここで、略垂直とは、前述の向かい合う把持具 C L 及び C R 同士を結んだ直線とフィルム繰出し方向 D R 1 とがなす角度が、 $90 \pm 1^\circ$ 以内にあることを示す。

10

【０３１８】

予熱ゾーンとは、オープン入口部において、両端を把持した把持具の間隔が一定の間隔を保ったまま走行する区間をいう。延伸ゾーンとは、両端を把持した把持具の間隔が開きだし、再び一定となるまでの区間をさす。また、冷却ゾーンとは、延伸ゾーンより後の把持具の間隔が再び一定となる期間において、ゾーン内の温度がフィルムを構成する熱可塑性樹脂のガラス転移温度 T_g 以下に設定される区間をさす。

【０３１９】

各ゾーンの温度は、熱可塑性樹脂のガラス転移温度 T_g に対し、予熱ゾーンの温度は $T_g + 5 \sim T_g + 20$ 、延伸ゾーンの温度は $T_g \sim T_g + 20$ 、冷却ゾーンの温度は $T_g - 30 \sim T_g$ の範囲に設定することが好ましい。

20

【０３２０】

延伸工程における延伸倍率 $R (W / W_0)$ は、好ましくは $1.3 \sim 3.0$ 倍の範囲であり、より好ましくは $1.5 \sim 2.8$ 倍の範囲である。延伸倍率がこの範囲内にあると、幅方向（ＴＤ方向）における厚さムラが小さくなるので好ましい。テンター延伸機の延伸ゾーンにおいて、幅方向で延伸温度に差を付けると、幅方向における厚さムラをさらに良好なレベルにすることが可能になる。なお、 W_0 は、延伸前のフィルムの幅であり、 W は、延伸後のフィルムの幅を表す。

【０３２１】

上記斜め方向に延伸する工程は、製膜工程内（オンライン）で行ってもよく、また一度フィルムを巻き取った後に繰り出して、上記テンターにて延伸を行ってもよい（オフライン）。

30

【０３２２】

セルロースアセテートフィルムを乾燥させる手段は、特に制限なく、一般的な方法としては、熱風、赤外線、加熱ローラ、マイクロ波等で行うことができるが、簡便さの点で、熱風で行う方法が好ましい。

【０３２３】

セルロースアセテートフィルムの乾燥工程における乾燥温度は、好ましくはフィルムのガラス転移温度 T_g に対し、 $-5 \sim +100$ の温度範囲で、 $10 \sim 60$ 分の範囲で熱処理を行うことが効果的である。乾燥温度は、 $100 \sim 200$ の範囲であり、更に好ましくは $110 \sim 160$ の範囲で乾燥が行われることが好ましい。

40

【０３２４】

所定の熱処理の後、巻き取り前にスリッターを設けて端部を切り落とすことが良好な巻姿を得るため好ましい。更に、幅手両端部には、ナーリング加工を施すことが好ましい。

【０３２５】

ナーリング加工は、加熱されたエンボスローラを押し当てることにより形成することができる。エンボスローラ表面には、細かな凹凸構造が形成されており、これを押し当てることで、フィルムに凹凸を付与し、端部を嵩高くすることができる。

【０３２６】

セルロースアセテートフィルムの幅手両端部のナーリングの高さは、 $4 \sim 20 \mu m$ 、端

50

部からの幅は 5 ~ 20 mm の範囲が好ましい。

【0327】

また、本発明においては、上記のナーリング加工は、フィルムの製膜工程において乾燥終了後、巻き取りの前に設けることが好ましい。

【0328】

(溶融製膜法)

本発明に係る $\lambda/4$ 板は、溶融製膜法によって製膜しても良い。溶融製膜法とは、樹脂及び可塑剤などの添加剤を含む組成物を、流動性を示す温度まで加熱溶融し、その後、流動性のセルロースアセテートを含む溶融物を流延する方法をいう。

【0329】

加熱溶融する成形方法としては、詳細には、溶融押出成形法、プレス成形法、インフレーション法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法などに分類できる。これらの成形法の中では、機械的強度及び表面精度などの点から、溶融押出し法が好ましい。溶融押出し法に用いる複数の原材料は、通常予め混練してペレット化しておくことが好ましい。

【0330】

ペレット化は、公知の方法でよく、例えば、乾燥セルロースアセテートや可塑剤、その他添加剤をフィーダーで押出し機に供給し、1軸や2軸の押出し機を用いて混練し、ダイからストランド状に押出し、水冷又は空冷し、カッティングすることで行うことができる。

【0331】

添加剤は、押出し機に供給する前に混合しておいてもよいし、それぞれ個別のフィーダーで供給してもよい。

【0332】

粒子や酸化防止剤等の少量の添加剤は、均一に混合するため、事前に混合しておくことが好ましい。

【0333】

押出し機は、切断力を抑え、樹脂が劣化(分子量低下、着色、ゲル生成等)しないようにペレット化可能で、なるべく低温で加工することが好ましい。例えば、2軸押出し機の場合、深溝タイプのスクリーを用いて、同方向に回転させることが好ましい。混練の均一性から、噛み合いタイプが好ましい。

【0334】

以上のようにして得られたペレットを用い、フィルム製膜を行う。もちろんペレット化せず、原材料の粉末をそのままフィーダーで押出し機に供給し、そのままフィルム製膜することも可能である。

【0335】

上記ペレットを、1軸や2軸タイプの押出し機を用いて押出す際の溶融温度は、200 ~ 300 の温度範囲とし、リーフディスクタイプのフィルターなどで濾過し、異物を除去した後、Tダイからフィルム状に流延し、冷却ローラと弾性タッチローラでフィルムをニップし、冷却ローラ上で固化させる。

【0336】

供給ホッパーから押出し機へ導入する際、真空下又は減圧下や不活性ガス雰囲気下にして、酸化分解等を防止する方法も好ましい。

【0337】

押出し流量は、ギヤポンプを導入するなどして安定に行うことが好ましい。また、異物の除去に用いるフィルターは、ステンレス繊維焼結フィルターが好ましく用いられる。ステンレス繊維焼結フィルターは、ステンレス繊維体の複雑に絡み合った状態を作り出した上で圧縮し、接触箇所を焼結し一体化したもので、その繊維の太さと圧縮量により密度を変え、濾過精度を調整できる。

【0338】

可塑剤や粒子などの添加剤は、予め樹脂と混合しておいてもよいし、押出し機の途中で

10

20

30

40

50

練り込んでもよい。均一に添加するために、スタチックミキサーなどの混合装置を用いることが好ましい。

【0339】

冷却ローラと弾性タッチローラによりフィルムをニップする際、タッチローラ側のフィルム温度は、フィルムの $T_g \sim T_g + 110$ の温度範囲にすることが好ましい。このような目的で使用する弾性体表面を有するローラは、公知のローラが使用できる。

【0340】

弾性タッチローラは、挟圧回転体ともいう。弾性タッチローラとしては、市販されているものを用いることもできる。

【0341】

冷却ローラからフィルムを剥離する際、張力を制御してフィルムの変形を防止することが好ましい。

【0342】

また、上記のようにして得られたフィルムは、冷却ローラに接する工程を通過した後、前記延伸操作により延伸することが好ましい。

【0343】

延伸する方法は、公知のローラ延伸機やテンターなどを好ましく用いることができる。延伸温度は、通常、フィルムを構成する樹脂の $T_g \sim T_g + 60$ の温度範囲で行われることが好ましい。

【0344】

巻き取る前に、製品となる幅に端部をスリットして裁ち落とし、巻き中の貼り付きやすき傷防止のために、ナール加工（エンボッシング加工）を両端に施してもよい。ナール加工の方法は凸凹のパターンを側面に有する金属リングを加熱や加圧により加工することができる。なお、フィルム両端部のクリップの把持部分は、通常はフィルムが変形しており、製品として使用できないので切除されて、回収後に再利用される。

【0345】

《 $\lambda/4$ 板の物性》

本発明に係る $\lambda/4$ 板の膜厚は、特に限定はないが、 $10 \sim 250 \mu m$ の範囲であることが好ましく、更には、 $10 \sim 100 \mu m$ の範囲であることが好ましい。特に好ましくは $30 \sim 60 \mu m$ の範囲内である。

【0346】

本発明に係る $\lambda/4$ 板は、幅 $1 \sim 4 m$ の範囲で用いられる。特に、幅 $1.4 \sim 4 m$ の範囲のものが好ましく用いられ、特に好ましくは $1.6 \sim 3 m$ の範囲である。幅が $4 m$ 以下であれば、安定した搬送を行うことができる。

【0347】

また、本発明に係る $\lambda/4$ 板表面の算術平均粗さ R_a としては、 $2.0 \sim 4.0 nm$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $2.5 \sim 3.5 nm$ の範囲内である。

【0348】

（張力軟化点）

本発明に係る $\lambda/4$ 板は、より高温の環境下での使用に耐えられることが求められており、 $\lambda/4$ 板の張力軟化点は、 $105 \sim 145$ の温度範囲であれば十分な耐熱性を示すため好ましく、特に $110 \sim 130$ の温度範囲が好ましい。

【0349】

張力軟化点の具体的な測定方法としては、例えば、テンシロン試験機（ORIENTEC社製、RTC-1225A）を用いて、試料フィルムを $120 mm$ （縦） $\times$ $10 mm$ （幅）で切り出し、 $10 N$ の張力で引っ張りながら $30 / min$ の昇温速度で昇温を続け、 $9 N$ になった時点での温度を3回測定し、その平均値により求めることができる。

【0350】

（寸法変化率）

本発明に係る $\lambda/4$ 板を本発明の有機EL画像表示装置に用いた場合、吸湿による寸法

10

20

30

40

50

変化による厚さムラや位相差値の変化、及びコントラストの低下や色ムラといった問題を発生させないため、該 $\lambda/4$ 板の寸法変化率(%)は0.5%未満が好ましく、更に、0.3%未満であることが好ましい。

【0351】

(故障耐性)

本発明に係る $\lambda/4$ 板は、フィルム中の故障(以下、欠点ともいう)が少ないことが好ましい。ここでいう欠点とは、溶液製膜の乾燥工程において溶媒の急激な蒸発に起因して発生するフィルム中の空洞(発泡欠点)や、製膜原液中の異物や製膜中に混入する異物に起因するフィルム中の異物(異物欠点)をいう。

【0352】

具体的には、フィルム面内の直径 $5\mu\text{m}$ 以上の欠点が1個/10cm四方以下であることが好ましい。更に好ましくは、0.5個/10cm四方以下、特に好ましくは0.1個/10cm四方以下である。

【0353】

上記欠点の直径とは、欠点が円形の場合はその直径を示し、円形でない場合は欠点の範囲を下記方法により顕微鏡で観察して決定し、その最大径(外接円の直径)とする。

【0354】

欠点の範囲は、欠点が気泡や異物の場合は、欠点を微分干渉顕微鏡の透過光で観察したときの影の大きさである。欠点が、ローラ傷の転写や擦り傷など、表面形状の変化の場合は、欠点を微分干渉顕微鏡の反射光で観察して大きさを確認する。

【0355】

なお、反射光で観察する場合に、欠点の大きさが不明瞭であれば、表面にアルミや白金を蒸着して観察する。かかる欠点頻度にて表される品位に優れたフィルムを生産性よく得るには、ポリマー溶液を流延直前に高精度濾過することや、流延機周辺のクリーン度を高くすること、また、流延後の乾燥条件を段階的に設定し、効率よくかつ発泡を抑えて乾燥させることが有効である。

【0356】

欠点の個数が1個/10cm四方より多いと、例えば後工程での加工時などでフィルムに張力がかかると、欠点を基点としてフィルムが破断して生産性が低下する場合がある。また、欠点の直径が $5\mu\text{m}$ 以上になると、偏光板観察などにより目視で確認でき、光学部材として用いたとき輝点が生じる場合がある。

【0357】

(破断伸度)

また、本発明に係る $\lambda/4$ 板は、JIS-K7127-1999に準拠した測定において、少なくとも一方向の破断伸度が、10%以上であることが好ましく、より好ましくは20%以上である。

【0358】

破断伸度の上限は、特に限定されるものではないが、現実的には250%程度である。破断伸度を大きくするには、異物や発泡に起因するフィルム中の欠点を抑制することが有効である。

【0359】

(全光線透過率)

本発明に係る $\lambda/4$ 板は、その全光線透過率が90%以上であることが好ましく、より好ましくは93%以上である。また、現実的な上限としては、99%程度である。かかる全光線透過率にて表される優れた透明性を達成するには、可視光を吸収する添加剤や共重合成成分を導入しないようにすることや、ポリマー中の異物を高精度濾過により除去し、フィルム内部の光の拡散や吸収を低減させることが有効である。また、製膜時のフィルム接触部(冷却ローラ、カレンダーローラ、ドラム、ベルト、溶液製膜における塗布基材、搬送ローラなど)の表面粗さを小さくしてフィルム表面の表面粗さを小さくすることによりフィルム表面の光の拡散や反射を低減させることが有効である。

10

20

30

40

50

【0360】

《円偏光板》

本発明の円偏光板は、長尺状の保護フィルム、長尺状の偏光子及び長尺状の $\lambda/4$ 板をこの順に有する長尺ロールを断裁して作製され、該長尺状の $\lambda/4$ 板が、置換度が2.0以上のセルロースアシレート及び前記一般式(A)で表される化合物を含有することを特徴とするものであり、本発明の円偏光板を有機EL画像表示装置に適用することにより、有機EL発光体の金属電極の鏡面反射を遮蔽する効果を発現する。

【0361】

また、本発明に係る $\lambda/4$ 板を斜め延伸することによって、遅相軸の角度(即ち配向角 θ)を長手方向に対して「実質的に 45° 」となるようにすると、面内の最大弾性率となる方向も長手方向に対して「実質的に 45° 」となり、円偏光板が斜め方向の反りを生じやすくなる。

10

【0362】

また、本発明の有機EL画像表示装置では、紫外線による劣化を防止するために、本発明の円偏光板が、紫外線吸収機能を備えていることが好ましい。視認側の保護フィルムが紫外線吸収機能を備えていると、偏光子と有機EL素子の両方を紫外線から保護できて好ましいが、さらに発光体側の $\lambda/4$ 板も紫外線吸収機能を備えていると、より有機EL素子の劣化を抑制することができ好ましい。

【0363】

(硬化層)

20

本発明の円偏光板は、偏光子を本発明に係る $\lambda/4$ 板と保護フィルムによって挟持し、更に、該保護フィルムの視認側には、硬化層が積層されていることが好ましい。硬化層の材料、厚み及び硬化度により、反り量及び反りの方向を調整できるので、円偏光板の反りを防止できることから好ましい。

【0364】

本発明では、高硬度を発揮する点から、硬化層の膜厚(ドライ膜厚)は、 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0365】

硬化層の硬度は、表示装置の表面における使用や円偏光板の加工工程において傷が付きにくいことから望まれおり、鉛筆硬度試験法で3H以上であることが好ましく、より好ましくは4H以上である。

30

【0366】

鉛筆硬度試験法は、作製した硬化層付の保護フィルムを、温度 23°C 、相対湿度55%の条件下で2時間以上調湿した後、JIS S 6006で規定する試験用鉛筆を用いて、JIS K 5400で規定する鉛筆硬度評価方法に従い測定した値である。

【0367】

また、硬化層のマルテンス硬さ(HMs)が、 $400 \sim 800 \text{ N/mm}^2$ の範囲であることが好ましい。

【0368】

マルテンス硬さ(ピッカース硬さ)とは、ピッカース圧子及び稜線同士の角度が 115° の三角錐圧子を用いた微小硬度計で、フィルムの硬化層表面を、硬化層の膜厚の略 $1/10$ の厚みまで圧子を押し込んだ時の負荷試験力-押し込み深さ曲線において、該負荷試験力-押し込み深さ曲線から求められる最大負荷試験力(F_{max})の50%値から90%値までの押し込み深さが、負荷試験力の平方根に比例する傾き(m)より、下記式で定義される値をいう。

40

【0369】

$$1 \text{ HMs} = 1 / (26.4 m^2)$$

本発明の円偏光板において、硬化層は、公知の構成材料をそのまま使用することができる。硬化層を形成する樹脂バインダーについて説明する。樹脂バインダーとしては、特に制限はないが、活性エネルギー線硬化性樹脂が好ましい。活性エネルギー線硬化性樹脂と

50

は、紫外線や電子線のような活性エネルギー線の照射により、架橋反応等を経て硬化する樹脂をいう。活性エネルギー線硬化性樹脂としては、エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーを含む成分が好ましく用いられ、紫外線や電子線のような活性エネルギー線を照射することによって硬化させて、活性エネルギー線硬化性樹脂層が形成される。

【0370】

活性エネルギー線硬化性樹脂としては、紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂等が代表的なものとして挙げられるが、特に、紫外線硬化性樹脂が、機械的膜強度（耐擦性、鉛筆硬度）に優れる点から好ましい。

【0371】

紫外線硬化性樹脂としては、多官能アクリレートが好ましい。該多官能アクリレートとしては、ペンタエリスリトール多官能アクリレート、ジペンタエリスリトール多官能アクリレート、ペンタエリスリトール多官能メタクリレート、及びジペンタエリスリトール多官能メタクリレートよりなる群から選ばれることが好ましい。

10

【0372】

ここで、多官能アクリレートとは、分子中に2個以上のアクリロイルオキシ基又はメタクロイルオキシ基を有する化合物である。これらの化合物は、それぞれ単独又は2種以上を混合して用いられる。

【0373】

また、上記モノマーの2量体あるいは3量体等のオリゴマーであってもよい。活性エネルギー線硬化性樹脂の添加量は、硬化層形成組成物中では、固形分中の15～70質量の範囲内であることが好ましい。

20

【0374】

また、硬化層には、活性エネルギー線硬化性樹脂の硬化促進のため、光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤の添加量としては、質量比で、光重合開始剤：活性エネルギー線硬化性樹脂＝20：100～0.01：100の比の範囲で含有することが好ましい。

【0375】

光重合開始剤としては、具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではない。

30

【0376】

硬化層には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又はゼラチン等の親水性樹脂等のバインダーを用いることもできる。また、硬化層には、滑り性や屈折率を調整するために無機微粒子又は有機微粒子を含んでもよい。

【0377】

硬化層の視認側には、更に、後述する反射防止層が設けられていることが好ましい。該反射防止層は、外光が保護フィルムや硬化層の表面で反射されることにより、画像のコントラストが低下することを防止することができる。

【0378】

〔偏光子〕

40

図1に示した本発明の有機EL画像表示装置を構成する偏光子としては、目的に応じて任意の適切な偏光子が採用され得る。例えば、ポリビニルアルコール系フィルム、部分ホルマール化ポリビニルアルコール系フィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体系部分ケン化フィルム等の親水性ポリマーフィルムに、ヨウ素や二色性染料等の二色性物質を吸着させて一軸延伸したもの、ポリビニルアルコールの脱水処理物やポリ塩化ビニルの脱塩酸処理物等ポリエチン系配向フィルム等が挙げられる。これらのなかでも、ポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素などの二色性物質を吸着させて一軸延伸した偏光子が、偏光二色比が高く特に好ましい。これら偏光子の厚さは特に制限されないが、一般的に、1～80 μ m程度である。

【0379】

50

ポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を吸着させて一軸延伸した偏光子は、例えば、ポリビニルアルコールをヨウ素の水溶液に浸漬することによって染色し、元長の3～7倍に延伸することで作製することができる。必要に応じてホウ酸や硫酸亜鉛、塩化亜鉛等を含んでいても良いし、ヨウ化カリウムなどの水溶液に浸漬することもできる。さらに必要に応じて染色の前にポリビニルアルコール系フィルムを水に浸漬して水洗しても良い。

【0380】

ポリビニルアルコール系フィルムを水洗することで、ポリビニルアルコール系フィルム表面の汚れやブロッキング防止剤を洗浄することができるだけでなく、ポリビニルアルコール系フィルムを膨潤させることで染色のムラなどの不均一を防止する効果もある。延伸は、ヨウ素で染色した後に行っても良いし、染色しながら延伸しても良いし、また延伸してからヨウ素で染色しても良い。ホウ酸やヨウ化カリウムなどの水溶液中や水浴中でも延伸することができる。

10

【0381】

次いで、本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置のその他の構成要素について、説明する。

【0382】

(保護フィルム)

本発明に係る保護フィルムとしては、例えば、トリアセチルセルロースフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、セルロースジアセテートフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム等のセルロースエステル系フィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリアリレート系フィルム、ポリスルホン(ポリエーテルスルホンも含む)系フィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレンビニルアルコールフィルム、シンジオタクチックポリスチレン系フィルム、ノルボルネン樹脂系フィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリエーテルケトンイミドフィルム、ポリアミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ナイロンフィルム、シクロオレフィンポリマーフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム又はアクリルフィルム等を使用することができる。

20

【0383】

これらの中でも、セルロースエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、シクロオレフィンポリマーフィルム、ポリエステルフィルムが好ましく、本発明においては、特に、セルロースエステルフィルムが、光学特性、生産性、コスト面から好ましい。

30

【0384】

セルロースエステルフィルムとしては、例えば、コニカミノルタタックKC8UX、KC4UX、KC4UA、KC6UA、KC4CZ、KC5UX、KC8UCR3、KC8UCR4、KC8UCR5、KC8UY、KC4UY、KC4UE、及びKC12UR(以上、コニカミノルタアドバンストレイヤー(株)製)が使用できる。

【0385】

上記保護フィルムは、面内の最大弾性率が、23、55RH%環境において、4.0GPa以上であることが、パネルのたわみを更に抑制することができ好ましい。前記λ/4板の作製と同様にして、セルロースアセテートの選択、一般式(A)で表される化合物の使用、その他添加剤の使用、延伸条件などを制御して、高い弾性率を有する保護フィルムを作製することができる。

40

【0386】

また、3D画像表示用の有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置の場合は、偏光子の両面にλ/4板を配置することが、表示画像の品質向上に効果を有するため、本発明に係る保護フィルムとして、本発明に係るλ/4板を用いることも好ましい。その際、保護フィルムの面内の最大弾性率となる方向が画像表示装置の画面の長手方向に対して35～55°の方向にあり、且つ前記λ/4板の面内の最大弾性率の方向と平行にすることによ

50

て、高品位な３Ｄ画像表示用の有機エレクトロルミネセンス画像表示装置を得ることができる。

【０３８７】

（反射防止層）

本発明の円偏光板を構成する保護フィルムには、直接、あるいは前記硬化層を介して、外光反射防止機能を有する反射防止層を設けることが好ましい。

【０３８８】

反射防止層は、光学干渉によって反射率が減少するように、屈折率、膜厚、構成層の数、層順等を考慮して、屈折率の異なる各屈折率層が積層されている構成であることが好ましい。反射防止層は、支持体よりも屈折率の低い低屈折率層、若しくは支持体よりも屈折率の高い高屈折率層と低屈折率層とを組み合わせる構成であることが好ましい。特に好ましくは、３層以上の屈折率層から構成される反射防止層であり、支持体側から屈折率の異なる３層を、中屈折率層（支持体よりも屈折率が高く、高屈折率層よりも屈折率の低い層）／高屈折率層／低屈折率層の順に積層されているものが好ましく用いられる。又は、２層以上の高屈折率層と２層以上の低屈折率層とを交互に積層した４層以上の層構成の反射防止層も好ましく用いられる。反射防止層の構成としては、下記のような構成例が考えられるが、これに限定されるものではない。

【０３８９】

（１）保護フィルム／低屈折率層

（２）保護フィルム／中屈折率層／低屈折率層

（３）保護フィルム／中屈折率層／高屈折率層／低屈折率層

（４）保護フィルム／高屈折率層（導電性層）／低屈折率層

反射防止層において必須である低屈折率層は、シリカ系微粒子を含有することが好ましく、その屈折率は、支持体である基材フィルムの屈折率より低く、 2.3 、波長 550 nm で測定した際の屈折率が、 $1.30 \sim 1.45$ の範囲であることが好ましい。

【０３９０】

低屈折率層の膜厚は、 $5\text{ nm} \sim 0.5\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲であることが好ましく、 $10 \sim 300\text{ nm}$ の範囲であることが更に好ましく、 $30 \sim 200\text{ nm}$ の範囲であることが最も好ましい。

【０３９１】

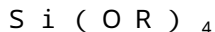
低屈折率層形成用組成物において、シリカ系微粒子として、特に外殻層を有し内部が多孔質又は空洞の粒子を少なくとも１種類含む構成であることが好ましい。特に、該外殻層を有し、内部が多孔質又は空洞である粒子が、中空シリカ系微粒子であることが好ましい。

【０３９２】

なお、低屈折率層形成用組成物には、下記一般式（ $\text{OSi}-1$ ）で表される有機珪素化合物、若しくはその加水分解物、あるいはその重縮合物を併せて含有させても良い。

【０３９３】

一般式（ $\text{OSi}-1$ ）



上記一般式（ $\text{OSi}-1$ ）で表される有機珪素化合物において、 R は、炭素数が $1 \sim 4$ の範囲にあるアルキル基を表す。上記一般式（ $\text{OSi}-1$ ）で表される有機珪素化合物としては、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等が挙げられ、好ましく用いることができる。

【０３９４】

低屈折率層形成用組成物には、その他に、溶剤、必要に応じて、シランカップリング剤、硬化剤、界面活性剤等を添加してもよい。

【０３９５】

高屈折率層

反射防止層を構成する高屈折率層の屈折率としては、2.3、波長550nmで測定した時、屈折率として1.4~2.2の範囲に調整することが好ましい。また、高屈折率層の厚さは、5nm~1μmの範囲が好ましく、10~200nmの範囲であることが更に好ましく、30~100nmの範囲であることが最も好ましい。屈折率を調整する手段は、金属酸化物微粒子等を添加することで達成できる。用いる金属酸化物微粒子の屈折率としては、1.80~2.60の範囲内であるものが好ましく、1.85~2.50の範囲内であるものが更に好ましい。

【0396】

金属酸化物微粒子の種類は、特に限定されるものではなく、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、P及びSから選択される少なくとも一種の金属原子を有する金属酸化物を用いることが好ましく、これらの金属酸化物微粒子は、Al、In、Sn、Sb、Nb、ハロゲン元素、Taなどの微量の原子をドーピングしてあっても良い。また、これらの混合物でもよい。本発明においては、中でも酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム-スズ(ITO)、アンチモンドープ酸化スズ(ATO)、及びアンチモン酸亜鉛から選ばれる少なくとも一種の金属酸化物微粒子を主成分として用いることが特に好ましい。特に、アンチモン酸亜鉛粒子を含有することが好ましい。

10

【0397】

これら金属酸化物微粒子の一次粒子の平均粒子径は、10~200nmの範囲であることが好ましく、10~150nmの範囲であることがより好ましい。金属酸化物微粒子の平均粒子径は、走査電子顕微鏡(SEM)等による電子顕微鏡写真から計測することができる。また、動的光散乱法や静的光散乱法等を利用する粒度分布計等によって計測してもよい。粒径が過度に小さ過ぎると、凝集しやすくなり、分散性が劣化する。粒径が大き過ぎるとヘイズが著しく上昇するため好ましくない。金属酸化物微粒子の形状は、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状、針状あるいは不定形状であることが好ましい。

20

【0398】

金属酸化物微粒子は、有機化合物による表面処理が施されていてもよい。金属酸化物微粒子の表面を有機化合物で表面修飾することによって、有機溶媒中での分散安定性が向上し、分散粒径の制御が容易になるとともに、長期間にわたる保存において、凝集や沈降を抑えることもできる。このため、有機化合物での表面修飾量は、好ましくは金属酸化物粒子100質量%に対して0.1~5.0質量%の範囲であり、より好ましくは0.5~3.0質量%の範囲である。表面処理に用いる有機化合物としては、例えば、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸、シランカップリング剤及びチタネートカップリング剤が挙げられる。この中でも、シランカップリング剤が好ましい。また、本発明では、2種以上の表面処理を組み合わせてもよい。また、高屈折率層は、π共役系導電性ポリマーを含有してもよい。π共役系導電性ポリマーとは、主鎖がπ共役系で構成されている有機高分子であれば使用することができる。例えば、ポリチオフェン類、ポリピロール類、ポリアニリン類、ポリフェニレン類、ポリアセチレン類、ポリフェニレンビニレン類、ポリアセン類、ポリチオフェンビニレン類、及びこれらの共重合体が挙げられる。重合の容易さや安定性点から、ポリチオフェン類、ポリアニリン類、ポリアセチレン類が好ましい。

30

40

【0399】

π共役系導電性ポリマーは、無置換のままでも十分な導電性やバインダー樹脂への溶解性が得られるが、導電性や溶解性をより高める観点から、アルキル基、カルボキシ基、スルホ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基等の官能基を導入してもよい。

【0400】

また、イオン性化合物を含有してもよい。イオン性化合物としては、例えば、イミダゾリウム系、ピリジウム系、脂環式アミン系、脂肪族アミン系、脂肪族ホスホニウム系の陽イオンとBF₄⁻、PF₆⁻等の無機イオン系、CF₃SO₂⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、CF₃CO₂⁻等のフッ素系の陰イオンとからなる化合物等が挙げられる。該ポリマーとバインダーの比率は、ポリマー100質量部に対して、バインダーが10~400質

50

量部の範囲であることが好ましく、特に好ましくは、ポリマー 100 質量部に対して、バインダーが 100 ~ 200 質量部の範囲である。

【0401】

《基板》

図 1 に示した構成からなる有機 EL 素子で用いることのできる基板 1 としては、ガラス、プラスチック等、種類には特に限定はなく、また透明であっても不透明であってもよい。基板 1 側から光を取り出す場合には、基板 1 は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な基板としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。

【0402】

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN) 等のポリエステルや、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファンや、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート (TAC)、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート (CAP)、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アトロン (商品名、JSR 社製) あるいはアペル (商品名、三井化学社製) といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

【0403】

樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜から構成されるバリア膜が形成されていてもよく、JIS K 7129 - 1992 に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度 (25 ± 0.5 、相対湿度 (90 ± 2) % RH) が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、更には、JIS K 7126 - 1987 に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下、水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

【0404】

バリア膜の形成材料としては、水分や酸素等の有機 EL 素子の性能劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。更に、バリア膜の脆弱性を改良するため、これら無機層と有機材料からなる有機層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については、特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

【0405】

バリア膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エビタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマ CVD 法、レーザー CVD 法、熱 CVD 法、コーティング法等を用いることができるが、特開 2004 - 68143 号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

【0406】

不透明な基板としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板、フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。

【0407】

(ガラス板)

本発明において、基板としては、有機エレクトロルミネッセンス表示装置の反りを防止する観点から、ガラス板が好ましい。該ガラス板の厚さは、 $0.1 \sim 1.0 \text{ mm}$ の範囲内であることが好ましい。厚さ 0.1 mm 以上であれば、耐久性が良く、搬送時や使用時の微

10

20

30

40

50

小な衝撃で割れることが無く、また熱を付加した状態でも反りを生じず、割れによる視認性の劣化が無い。また、10 mm以下であれば、有機エレクトロルミネッセンス表示装置を軽量化することができ、製造コストも抑えることができる。

【0408】

(透明シート)

図1に示した透明シート8は、本発明の有機EL画像表示装置に用いても良いし、省略して、封止層7と本発明に係る $\lambda/4$ 板とが隣接した構成としても良い。透明シート8を用いる場合は、透明シートは前記基板と同義である。

【実施例】

【0409】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りが無い限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

【0410】

《一般式(A)で表される化合物の合成》

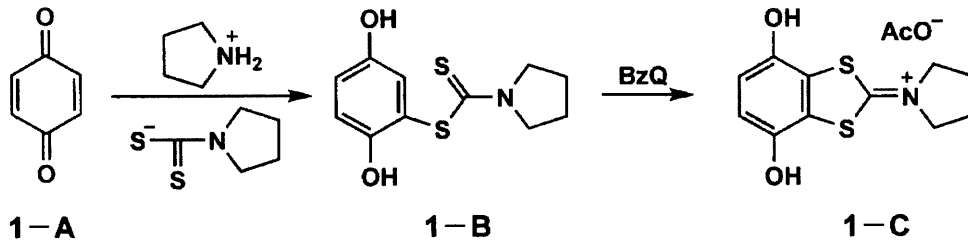
〔合成例1〕

(例示化合物(16)の合成)

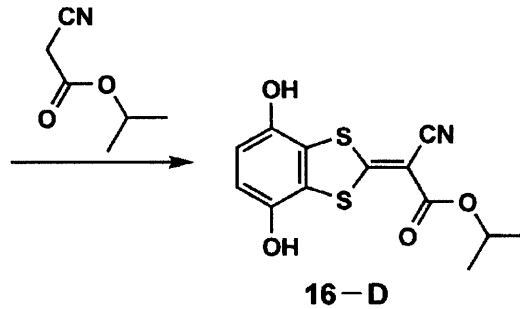
下記に示すスキームに従って、例示化合物(16)を合成した。

【0411】

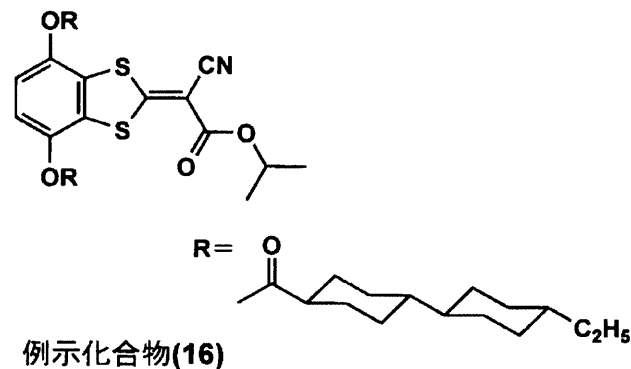
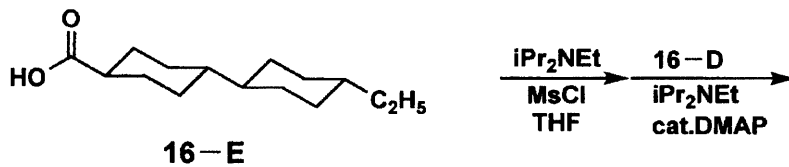
【化 5 5】



10



20



30

【0 4 1 2】

40

化合物(1-A)から化合物(1-C)までの合成は、Journal of Chemical Crystallography(1977) 27(9) 515~526に記載の方法に従って行った。

【0 4 1 3】

化合物(1-C)を31g含むN-メチルピロリドン250ml溶液に、シアノ酢酸イソプロピルエステルの15mlを加え、120℃で5時間撹拌した。放冷後、酢酸エチルで抽出し、有機層を水洗した。溶媒を減圧留去した後、得られた固形物をメチルエチルケトンとヘキサンで再結晶を行い、中間体(16-D)を得た(収率90%)。

【0 4 1 4】

化合物(16-E)の5.2gをテトラヒドロフラン50mlに溶解し、氷水冷下でメ

50

タンスルホニルクロリド (M s C l) を 1.7 m l 加え、N, N - ジイソプロピルエチルアミン (i P r₂ N E t) を 4 m l 滴下した。1 時間後に、溶液を氷水浴で冷却した後、これに、中間体 (16 - D) のテトラヒドロフラン (T H F) 溶液とジメチルアミノピリジン (D M A P) のテトラヒドロフラン (T H F) 溶液をゆっくりと滴下した。滴下後に室温まで昇温して 3 時間撹拌した。次いで、酢酸エチルで抽出を行い、有機層を塩酸水及び水で洗浄した。有機層の溶媒を減圧留去し、得られた粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル / ヘプタン) により精製し、目的の例示化合物 (16) が 2.0 g 得られた。収率は、33%であった。

【0415】

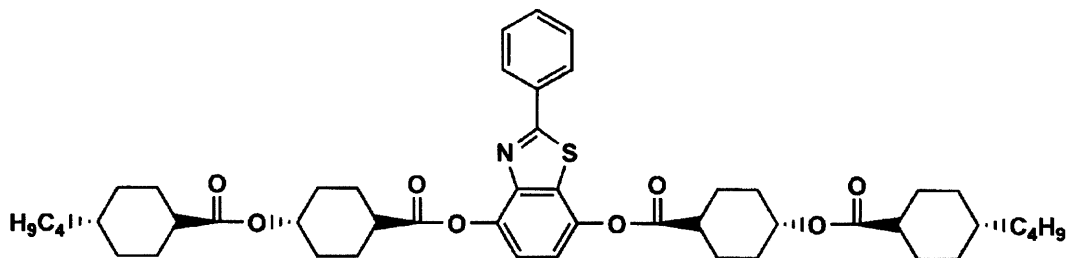
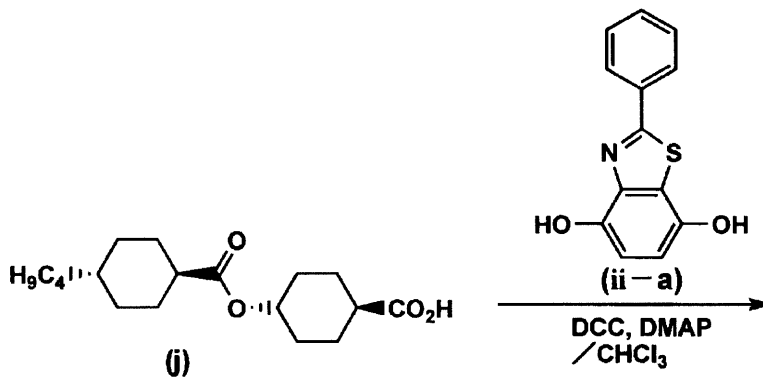
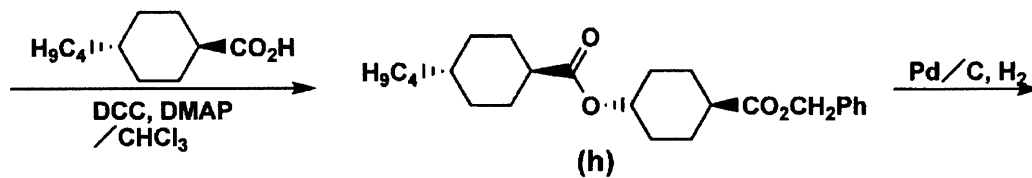
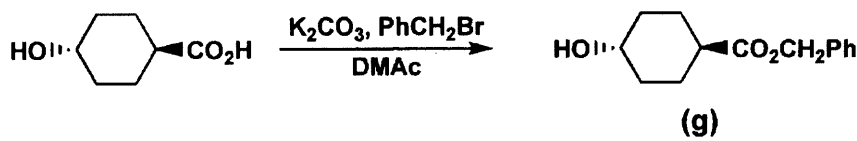
〔合成例 2〕

(例示化合物 (181) の合成)

下記に示すスキームに従って、例示化合物 (181) を合成した。

【0416】

【化 5 6】



例示化合物(181)

【 0 4 1 7 】

中間体 (g) の合成

トランス - 4 - ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸の 6 2 g、炭酸カリウムの 7 2 g、ベンジルブロミド (PhCH_2Br) の 7 0 g を、ジメチルアセトアミド (DMAc) と混合した。混合液を窒素置換した後、8 0 まで昇温して攪拌し、放冷後に、水とメチルエチルケトン / ヘプタンの混合溶液に注入した。得られた溶液を攪拌した後、水層を除去し、さらに有機層を水で洗浄した。有機層を乾燥、濾過した後、残渣にヘプタンを加えて得られた固形物を濾過、真空乾燥して、ベンジルエステル体 (化合物 (g)) を 7 2 g 得た。収率は、7 3 % であった。

10

【 0 4 1 8 】

化合物 (h) の合成

上記化合物 (g) を 1 5 g、トランス - 4 - ブチルシクロヘキサンカルボン酸を 1 7 g、N, N' - ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) を 1 5 g、N, N - ジメチルアミノピリジン (DMAp) を 3 . 1 g、脱水クロロホルムを 3 0 m l、それぞれ混合した。得られた混合液を、窒素雰囲気下、4 0 で攪拌し、1 時間後に放冷した後、室温で 3 時間攪拌した。得られた反応溶液にヘプタンを加え、析出した沈殿物をろ過し、ろ液を回収した。ろ液を希塩酸で洗浄した。得られた有機層を乾燥、ろ過した後、残渣に、メタノールを加えて加熱して溶解した後、溶液を放冷し、再結晶させて、化合物 (h) を 1 6 g 得た。収率は、化合物 (g) 基準で 3 0 % であった。

20

【 0 4 1 9 】

化合物 (j) の合成

上記合成した化合物 (h) を 1 6 g 及び 2 - プロパノールを 7 5 m l 混合した。得られた混合液に、酢酸 (触媒量、0 . 3 g) 及びパラジウム - 炭素 (Pd / C) を 3 . 2 g 加えて、窒素雰囲気下で攪拌した。反応溶液を減圧してから、水素雰囲気下で攪拌し、窒素置換した後、溶液をセライトろ過し、残渣を水で洗浄後、真空乾燥して、化合物 (j) を 1 2 g 得た。収率は、4 8 % であった。

【 0 4 2 0 】

例示化合物 (1 8 1) の合成

化合物 (ii - a) を 1 . 0 g、化合物 (j) を 1 . 0 g、4 - ジメチルアミノピリジン (DMAp) を 0 . 1 g、及びクロロホルムを 9 0 g 混合し、続いて、N, N' - ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) 2 . 1 g をクロロホルム 2 5 g に溶解させた溶液を滴下し、攪拌した。析出した固体をろ別した後、希塩酸で洗浄した。回収した有機層に減圧下でメタノールを添加し、固形物を得た。得られた固形物をメタノールで洗浄し、例示化合物 (1 8 1) の 2 . 8 g を得た。収率は、8 0 % であった。

30

【 0 4 2 1 】

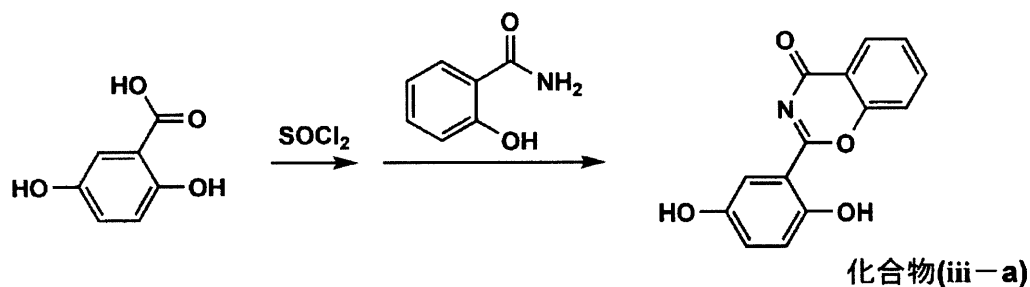
〔 合成例 3 〕

(例示化合物 (2 1 2) の合成例)

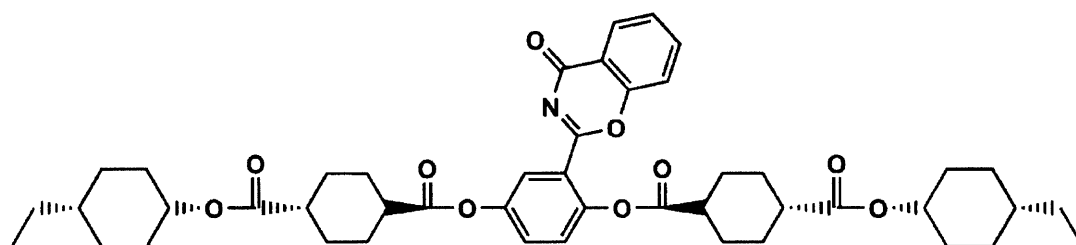
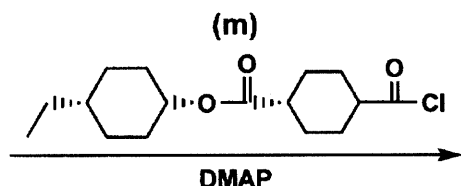
下記に示すスキームに従って、例示化合物 (2 1 2) を合成した。

【 0 4 2 2 】

【化 5 7】



10



20

例示化合物(212)

【 0 4 2 3 】

3.0 g の 2,5-ジヒドロキシ安息香酸をトルエン 30 ml に溶解し、そこに塩化スルホニル (SOCl₂) を 4.2 ml 滴下して、2 時間撹拌した。トルエン及び塩化スルホニルを減圧下で留去した後、トルエンを 20 ml 添加し、サリチルアミド 2.6 g のトルエン (5 ml) 溶液を滴下した。60 で 1 時間撹拌し、水及び酢酸エチルを添加して抽出を行った。得られた有機層から溶媒を減圧留去し、中間体 (iii-a) を 4.0 g 得た。収率は、80%であった。

30

【 0 4 2 4 】

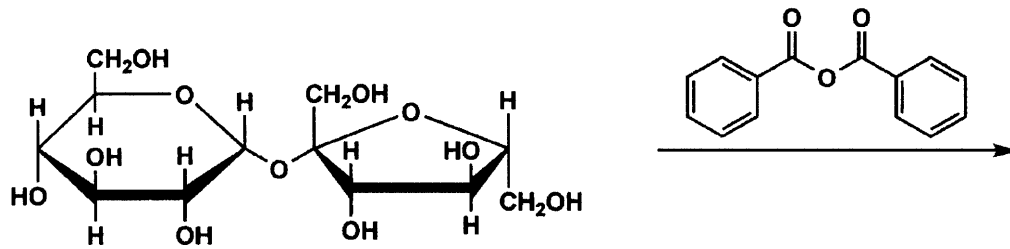
化合物 (m) を 9.0 g 含むトルエン溶液の 45 ml に、塩化スルホニルを 6.7 ml 添加し、60 で 2 時間撹拌した後、トルエンと塩化スルホニルを減圧留去した。次いで、テトラヒドロフランを 45 ml 加え、氷水冷浴で冷却した後、中間体 (iii-a) を 4.0 g 含むテトラヒドロフラン溶液の 5 ml と、ジメチルアミノピリジン (DMAP) を 2 mg 含むテトラヒドロフラン溶液の 1 ml を順次滴下した。室温で 3 時間撹拌した後、水及び酢酸エチルを加えて抽出した。有機層から溶媒を減圧留去し、得られた粗結晶をシリカゲルクロマトグラフィー (酢酸エチル/ヘプタン) により精製して、例示化合物 (212) を、収量 9.1 g で得た。収率は、75%であった。

40

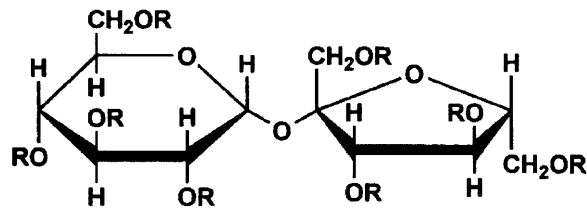
【 0 4 2 5 】

《糖エステル化合物 1 の合成》

【化 5 8】



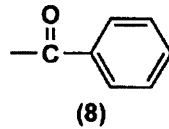
10



R
(置換数)

例示化合物A-1

—H



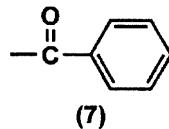
(0)

(8)

20

例示化合物A-2

—H

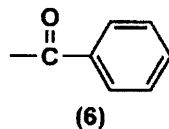


(1)

(7)

例示化合物A-3

—H



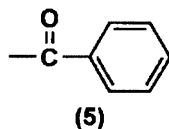
(2)

(6)

30

例示化合物A-4

—H

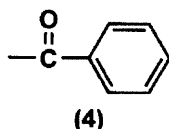


(3)

(5)

例示化合物A-5

—H



(4)

(4)

【0 4 2 6】

攪拌装置、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を備えた四頭コルベンに、ショ糖 34.2 g (0.1 モル)、無水安息香酸 180.8 g (0.6 モル)、ピリジン 379.7 g (4.8 モル) を仕込み、攪拌下で窒素ガス導入管から窒素ガスをバブリングさせながら昇温し、70℃で5時間エステル化反応を行った。次に、コルベン内を 4×10^2 Pa 以下に減圧し、60℃で過剰のピリジンを留去した後に、コルベン内を 1.3×10^2 Pa 以下に減圧し、120℃まで昇温させ、無水安息香酸、生成した安息香酸の大部分を留去した。最後に、分取したトルエン層に水 100 g を添加し、常温で30分間水洗した後、トルエン層を分取し、減圧下 (4×10^2 Pa 以下)、60℃でトルエンを留去させ、化合物 A-1、A-2、A-3、A-4 及び A-5 の混合物を得た。

40

【0 4 2 7】

得られた混合物を、下記の HPLC 及び LC-MASS で解析したところ、A-1 が 1

50

．3質量％、A - 2が13．4質量％、A - 3が13．1質量％、A - 4が31．7質量％、A - 5が40．5質量％であった。平均置換度は5．5であった。

【0428】

HPLC - MSの測定条件

1) LC部

装置；日本分光（株）製カラムオープン（JASCO CO - 965）、ディテクター（JASCO UV - 970 - 240nm）、ポンプ（JASCO PU - 980）、デガッサ - （JASCO DG - 980 - 50）

カラム；Inertsil ODS - 3 粒子径5 μ m 4．6 $\times$ 250mm（ジーエルサイエンス（株）製）

カラム温度：40

流速；1ml/min

移動相；テトラヒドロフラン（1％酢酸）：H₂O（50：50）

注入量；3 μ l

2) MS部

装置；LCQ DECA（Thermo Quest（株）製）

イオン化法；エレクトロスプレーイオン化（ESI）法

Spray Voltage：5kV

Capillary 温度：180

Vaporizer 温度：450

実施例1

《 $\lambda/4$ 板の作製》

〔 $\lambda/4$ 板101の作製〕

（微粒子分散液1の調製）

微粒子（アエロジル R972V 日本アエロジル（株）製）11質量部

エタノール 89質量部

上記微粒子及びエタノールをディゾルバーで50分間攪拌及び混合した後、マントンゴーリン分散機で分散を行って、微粒子分散液1を調製した。

【0429】

（微粒子添加液1の調製）

溶解タンクに入れた下記メチレンクロライドを十分攪拌しながら、上記調製した微粒子分散液1をゆっくりと添加した。更に、二次粒子の粒径が所定の大きさとなるようにアトライターにて分散を行った。これを、日本精線（株）製のファインメットNFで濾過し、微粒子添加液1を調製した。

【0430】

メチレンクロライド

99質量部

微粒子分散液1

5質量部

（主ドープ1の調製）

下記組成の主ドープ1を調製した。はじめに、加圧溶解タンクに、溶媒として下記メチレンクロライドとエタノールを添加した。次いで、溶媒の入った加圧溶解タンクに、下記セルロースアセテートプロピオネート、一般式（A）で表される化合物である例示化合物（170）、糖エステル化合物1、紫外線吸収剤（チヌビン928）、微粒子添加液1を順次添加し、これを加熱及び攪拌しながら溶解した。次いで、これを安積濾紙（株）製の安積濾紙No．244を使用して濾過し、主ドープ1を調製した。

【0431】

主ドープ1の組成

メチレンクロライド

340質量部

エタノール

64質量部

セルロースアセテートプロピオネート（アセチル基置換度1．39、プロピオニル基置換度0．50、総置換度1．89、重量平均分子量：約18万）

100 質量部

一般式 (A) の例示化合物 (170)

5.0 質量部

糖エステル化合物 1

5.0 質量部

紫外線吸収剤 (チヌビン 928、BASF ジャパン (株) 製)

2.0 質量部

微粒子添加液 1

1.0 質量部

上記調製した主ドーブ 1 を、無端ベルト流延装置を用い、ステンレスベルト支持体上に均一に流延した。

【0432】

ステンレスベルト支持体上で、流延 (キャスト) したフィルム中の残留溶媒量が 75 質量 % になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスベルト支持体上から剥離した。剥離したセルロースエステルフィルムを、熱をかけながらテンターを用いて幅方向に延伸した。次いで、乾燥ゾーンを多数のロールで搬送させながら乾燥を終了させ、テンタークリップで挟んだ端部をレーザーカッターでスリットし、その後巻き取った。

【0433】

得られたフィルムを 185 の条件で 2.0 倍の延伸倍率まで、遅走軸と長手方向が 45° となるように斜め延伸し、λ/4 板 101 (長尺状の λ/4 板) を得た。得られた λ/4 板 101 の面内の波長 550 nm における位相差 R_o (550) は、138 nm であった。

【0434】

〔λ/4 板 102 ~ 130 の作製〕

上記 λ/4 板 101 の作製において、セルロースアセテートプロピオネートの種類 (アセチル基置換度及びプロピオニル基置換度 (平均アシル基置換度)) 及び一般式 (A) で表される化合物の種類を、表 1 及び表 2 に記載の組み合わせに変更した以外は同様にして、λ/4 板 102 ~ 130 を作製した。各 λ/4 板の作製においては、それぞれ波長 550 nm で測定した面内の位相差 R_o (550) が 138 nm となるように、延伸温度と延伸倍率を適宜調整した。

【0435】

《λ/4 板の特性値の測定》

〔波長分散の測定〕

アッペ屈折率計 (1T) と分光光源を用いて、23、55% RH の環境下で、波長 450 nm、550 nm、650 nm における各 λ/4 板の平均屈折率を測定した。また、市販のマイクロメーターを用いて、各 λ/4 板の厚さを測定した。次いで、同環境下で、波長 450 nm、550 nm、650 nm において、各 λ/4 板の位相差測定を Axometrics 社製の AxoScan を用いて、上述の平均屈折率と膜厚を AxoScan 中に入力し、下式に従って、面内位相差値 R_o (450)、R_o (550) 及び R_o (650) を求めた。また、λ/4 板の幅手方向に対する遅相軸の方向も同時に測定した。波長 x の面内の位相差を R_o (x) とした。

【0436】

$$R_o = (n_x - n_y) \times d$$

式中、n_x は λ/4 板面内の遅相軸方向における屈折率であり、n_y は λ/4 板面内の進相軸方向の屈折率であり、d は λ/4 板の厚さ (nm) である。

【0437】

上記測定値より、R_o (450) / R_o (550)、及び R_o (550) / R_o (650) により波長分散を求め、それぞれ、DSP (R_o (450) / R_o (550))、DSP (R_o (550) / R_o (650)) として表した。表 1 及び表 2 に、波長分散の指針として、下記 A ~ D のランクを示す。なお、表 1 及び表 2 に示すランクは、あくまでも各 λ/4 板の波長分散特性を示すものであり、本発明における λ/4 板の優劣を決定するものではない。

【0438】

波長分散の評価基準を以下に示す。

【0439】

$DSP(R_o(450)/R_o(550))$

A: 0.79 $DSP(R_o(450)/R_o(550))$ 0.85

B: 0.76 $DSP(R_o(450)/R_o(550)) < 0.79$ 、又は 0.85

$< DSP(R_o(450)/R_o(550))$ 0.88

C: 0.72 $DSP(R_o(450)/R_o(550)) < 0.76$ 、又は 0.88

$< DSP(R_o(450)/R_o(550))$ 0.92

D: 上記以外の範囲

$DSP(R_o(550)/R_o(650))$

A: 0.84 $DSP(R_o(550)/R_o(650))$ 0.93

B: 0.93 $< DSP(R_o(550)/R_o(650))$ 0.95

C: 0.95 $< DSP(R_o(550)/R_o(650))$ 0.97

D: 上記以外の範囲

《円偏光板の作製》

〔円偏光板101の作製〕

厚さ120 μmの長尺状のポリビニルアルコールフィルムを、一軸延伸（温度110、延伸倍率5倍）した。

【0440】

これを、ヨウ素0.075 g、ヨウ化カリウム5 g、水100 gからなる水溶液に60秒間浸漬し、次いでヨウ化カリウム6 g、ホウ酸7.5 g、水100 gからなる68の水溶液に浸漬した。次いで、水洗及び乾燥して長尺状の偏光子を得た。

【0441】

上記作製したλ/4板101を、完全ケン化型ポリビニルアルコール5%水溶液を粘着剤として、上記長尺状の偏光子の片面に貼合した。その際、偏向子とλ/4板101の長手方向を合わせ、偏光子の透過軸とλ/4板101の遅相軸が45°となるよう貼合した。偏光子のもう一方の面に、コニカミノルタタックフィルムKC4UA（コニカミノルタアドバンストレイヤー（株）製）を、同様にアルカリケン化処理して貼り合わせて長尺状の偏光板101を作製した。

【0442】

〔円偏光板102～130の作製〕

上記円偏光板101の作製において、λ/4板101に代えて、λ/4板102～130をそれぞれ用いた以外は同様にして、長尺状の円偏光板102～130を作製した。

【0443】

《有機EL表示装置の作製》

〔有機EL素子1の作製〕

基板として、厚さ5 mmの50インチ（127 cm）用無アルカリガラスを用いて、特開2010-20925号公報の実施例を参考に、同公報の図8に記載の構成からなる有機EL素子1を作製した。

【0444】

〔有機EL表示装置101の作製〕

上記作製した円偏光板101のλ/4板側の表面に接着剤を塗工した後、有機EL素子1の視認側と貼合することで、有機EL表示装置101を作製した。

【0445】

〔有機EL表示装置102～130の作製〕

上記有機EL表示装置101の作製において、円偏光板101に代えて、それぞれ円偏光板102～130を用いた以外は同様にして、有機EL表示装置102～130を作製した。

【0446】

《有機EL表示装置の評価》

(画像滲み耐性の評価)

各有機EL表示装置に、黒画面を背景として白色ラインを表示し、顕微鏡(光学倍率:20倍)を用いて、白色ラインを拡大した状態で、10人のモニターによる観察を行い、その滲み度合を評価した。その際、外光が完全に遮断され、かつ23℃、55%の環境下で測定を行った。

【0447】

次いで、10人による評価結果を基に、下記の基準に従って、滲み耐性を評価した。

【0448】

- : 9人以上が滲んでいないと判定した
- : 7~8人が滲んでいないと判定した
- : 5~6人が滲んでいないと判定した
- ×: 滲んでいないと判定したモニターが、4人以下である

10

(視認性の評価A)

有機EL表示装置を、温度23℃、55%RH環境下に5時間置いた後、有機EL表示装置の最表面から5cm高い位置での照度が1000Lxとなる環境下(これを条件Aとする)と、照度が500Lxとなる環境下(これを条件Bとする)で、画面に白画像及び黒画像から構成される格子画像を表示し、各有機EL表示装置の画面の法線に対し40°の角度からの視認性を、10人のモニターによる観察比較を行った。

【0449】

視認性評価は10名で行い、条件Aの画面(1000Lx)が、条件Bの画面(500Lx下)と同等品質であれば3点、条件Aの画像が条件Bの画像に対しやや視認性が低下したと判定した場合は1点、条件Aの画像が条件Bの画像に対し明らかな視認性低下が確認された場合は0点と判定した。

20

【0450】

次いで、10人のモニターの合計点数を求め、下記の基準に従って、観察環境(照度)の違いによる視認性の評価Aを行った。

- : 合計点数が、27点以上である
- : 合計点数が、24~26点である
- : 合計点数が、18~23点である
- ×: 合計点数が、17点以下である

30

(視認性の評価B)

有機EL表示装置を、温度23℃、55%RH環境下に5時間置いた試料(条件A)と、温度50℃、14%RH環境下で5時間置いた試料(条件C)とを作製し、有機EL表示装置の最表面から5cm高い位置での照度が1000Lxとなる環境下で、それぞれの有機EL表示装置の画面に白画像及び黒画像から構成される格子画像を表示し、各有機EL表示装置の画面の法線に対し40°の角度からの視認性を、10人のモニターによる観察比較を行った。

【0451】

視認性評価は10名で行い、条件Cの画面(温度50℃、14%RH環境下)が、条件Aの画面(温度23℃、55%RH環境下で保管)と同等品質であれば3点、条件Cの画像が条件Aの画像に対しやや視認性が低下したと判定した場合は1点、条件Cの画像が条件Aの画像に対し明らかな視認性低下が確認された場合は0点と判定した。

40

【0452】

次いで、10人のモニターの合計点数を求め、下記の基準に従って、高温低湿環境下で保存した際の視認性の評価Bを行った。

- : 合計点数が、27点以上である
- : 合計点数が、24~26点である
- : 合計点数が、18~23点である
- ×: 合計点数が、17点以下である

(視認性の評価C)

50

有機 E L 表示装置を、温度 23℃、55%RH 環境下に 5 時間置いた試料（条件 A）と、温度 23℃、80%RH 環境下で 5 時間置いた試料（条件 D）とを作製し、有機 E L 表示装置の最表面から 5 cm 高い位置での照度が 1000 Lx となる環境下で、それぞれの有機 E L 表示装置の画面に白画像及び黒画像から構成される格子画像を表示し、各有機 E L 表示装置の画面の法線に対し 40° の角度からの視認性を、10 人のモニターによる観察比較を行った。

【0453】

視認性評価は 10 名で行い、条件 D の画面（温度 23℃、80%RH 環境下）が、条件 A の画面（温度 23℃、55%RH 環境下で保管）と同等品質であれば 3 点、条件 D の画像が条件 A の画像に対しやや視認性が低下したと判定した場合は 1 点、条件 D の画像が条件 A の画像に対し明らかな視認性低下が確認された場合は 0 点と判定した。

10

【0454】

次いで、10 人のモニターの合計点数を求め、下記の基準に従って、高湿環境下で保存した際の視認性の評価 C を行った。

- ：合計点数が、27 点以上である
- ：合計点数が、24～26 点である
- ：合計点数が、18～23 点である
- ×：合計点数が、17 点以下である

以上により得られた結果を、表 1 及び表 2 に示す。

【0455】

20

【表 1】

試料番号		セルロースアシレート					λ／4板の特性値		有機EL表示装置の評価結果				備考
有機EL 表示装置	λ／4板	円偏光板	アセチル基 置換度	プロピオニル基 置換度	平均アシル基 置換度	一般式(A) 例示化合物	DSP (* 1)	DSP (* 2)	画像滲み 耐性	視認性 評価A	視認性 評価B	視認性 評価C	
101	101	101	1.4	0.5	1.9	170	D	D	×	×	×	×	比較例
102	102	102	1.5	0.6	2.1	170	C	C	△	△	△	△	本発明
103	103	103	1.5	0.9	2.4	170	C	C	○	△	△	△	本発明
104	104	104	1.7	1.0	2.7	170	B	B	○	○	△	△	本発明
105	105	105	1.2	1.5	2.7	170	B	B	○	○	○	○	本発明
106	106	106	0.7	2.0	2.7	170	B	B	○	○	○	○	本発明
107	107	107	1.4	0.5	1.9	171	D	D	×	×	×	×	比較例
108	108	108	1.5	0.6	2.1	171	C	C	△	△	△	△	本発明
109	109	109	1.5	0.9	2.4	171	C	C	○	△	△	△	本発明
110	110	110	1.7	1.0	2.7	171	B	B	○	○	△	△	本発明
111	111	111	1.2	1.5	2.7	171	B	B	○	○	○	○	本発明
112	112	112	0.7	2.0	2.7	171	B	B	○	○	○	○	本発明
113	113	113	1.4	0.5	1.9	181	D	D	×	×	×	×	比較例

* 1 : Ro(450)／Ro(550)

* 2 : Ro(550)／Ro(650)

* 1 : Ro (450) / Ro (550)

* 2 : Ro (550) / Ro (650)

【表 2】

試料番号			セルロースアシレート					λ／4板の特性値		有機EL表示装置の評価結果				備考
有機EL 表示装置	λ／4板	円偏光板	アセチル基 置換度	プロピオニル基 置換度	平均アシル基 置換度	一般式(A) 例示化合物	DSP (* 1)	DSP (* 2)	画像滲み 耐性	視認性 評価A	視認性 評価B	視認性 評価C		
114	114	114	1.5	0.6	2.1	181	C	C	△	△	△	△	本発明	
115	115	115	1.5	0.9	2.4	181	C	C	△	△	△	△	本発明	
116	116	116	1.7	1.0	2.7	181	B	B	○	○	△	○	本発明	
117	117	117	1.2	1.5	2.7	181	B	B	○	○	○	○	本発明	
118	118	118	0.7	2.0	2.7	181	B	B	○	○	○	○	本発明	
119	119	119	1.4	0.5	1.9	196	D	D	×	×	△	×	比較例	
120	120	120	1.5	0.6	2.1	196	C	C	△	△	○	○	本発明	
121	121	121	1.5	0.9	2.4	196	B	C	○	△	○	○	本発明	
122	122	122	1.7	1.0	2.7	196	A	A	◎	○	○	○	本発明	
123	123	123	1.2	1.5	2.7	196	A	A	◎	◎	◎	◎	本発明	
124	124	124	0.7	2.0	2.7	196	A	A	◎	◎	◎	◎	本発明	
125	125	125	1.4	0.5	1.9	212	D	D	×	×	△	×	比較例	
126	126	126	1.5	0.6	2.1	212	C	C	△	△	○	○	本発明	
127	127	127	1.5	0.9	2.4	212	B	C	○	△	○	○	本発明	
128	128	128	1.7	1.0	2.7	212	A	A	◎	○	○	○	本発明	
129	129	129	1.2	1.5	2.7	212	A	A	◎	◎	◎	◎	本発明	
130	130	130	0.7	2.0	2.7	212	A	A	◎	◎	◎	◎	本発明	

* 1 : Ro (450) / Ro (550)

* 2 : Ro (550) / Ro (650)

表 1 及び表 2 に記載の結果より明らかなように、本発明に係るセルロースアシレート及び一般式 (A) で表される化合物を含有する本発明に係る $\lambda/4$ 板を有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置は、比較例に対し、各種環境における視認性に優れ、画像滲みが低減されることが分かる。更に、本発明に係る $\lambda/4$ 板の波長分散性を、特定の条件内に調整することにより、画像滲みの防止効果が、より向上することが分かる。

【0458】

また、上記円偏光板の作製において、保護フィルムとして用いたコニカミノルタタックフィルム KC4UA (コニカミノルタアドバンストレイヤー (株) 製) を、それぞれ KC8UX、KC4UX、KC4UA、KC6UA、KC4CZ、KC5UX、KC8UCR3、KC8UCR4、KC8UCR5、KC8UY、KC4UY、KC4UE、及び KC12UR に変更した以外は同様にして円偏光板を作製し、上記と同様の評価を行った結果、いずれも KC4UA と同様の結果が得られることを確認することができた。

10

【0459】

実施例 2

《有機 EL 素子の作製》

(有機 EL 素子 2 ~ 5 の作製)

実施例 1 に記載の有機 EL 素子 1 の作製において、基板である厚さ 5 mm の無アルカリガラスを、それぞれ表 3 に記載の厚さの無アルカリガラスに変更した以外は同様にして、有機 EL 素子 2 ~ 5 を作製した。

20

【0460】

《有機 EL 表示装置の作製》

[有機 EL 表示装置 141 ~ 145 の作製]

実施例 1 に記載の有機 EL 表示装置 138 (円偏光板 138 を使用) の作製において、有機 EL 素子 1 に代えて、上記作製した有機 EL 素子 2 ~ 5 をそれぞれ用いた以外は同様にして、有機 EL 装置 141 ~ 143、145 を作製した。なお、下記の評価では、実施例 1 で作製した有機 EL 表示装置 138 を、表 3 では有機 EL 表示装置 144 と称し、同様の評価を行った。

【0461】

[有機 EL 表示装置 146 ~ 150 の作製]

実施例 1 に記載の有機 EL 表示装置 139 (円偏光板 139 を使用) の作製において、有機 EL 素子 1 に代えて、上記作製した有機 EL 素子 2 ~ 5 を用いた以外は同様にして、有機 EL 装置 146 ~ 148、150 を作製した。なお、下記の評価では、実施例 1 で作製した有機 EL 表示装置 139 を、表 3 では有機 EL 表示装置 149 と称し、同様の評価を行った。

30

【0462】

《評価》

(画像表示ムラ耐性の評価)

上記作製した各有機 EL 表示装置を、温度衝撃試験機を用い、相対湿度が 20 % の環境下で、15 と 40 でそれぞれ 10 分間保存する操作を 2000 回繰り返した後、取り出して白色表示した際の画像表示ムラを、温度衝撃試験前と比較し、下記の基準に従って、画像表示ムラ耐性の評価を行った。

40

【0463】

○ : 温度衝撃試験前後で、画像表示特性の変化は認められない

~ ○ : 温度衝撃試験前後で、画像表示特性の変化はほぼ認められない

: 温度衝撃試験後で、画像表示ムラがやや認められる

× : 温度衝撃試験後で、画像表示ムラが明確にわかる。一部点灯しない画素がある

以上により得られた結果を、表 3 に示す。

【0464】

【表 3】

有機EL 表示装置	試料番号		セルロースアシレート				有機EL素子		評価	備考
	λ／4板	円偏光板	アセチル基 置換度	プロピオニル基 置換度	平均アシル基 置換度	一般式(A) 例示化合物	番号	ガラスの膜厚 (nm)		
131	128	128	1.7	1.0	2.7	212	2	0.05	△	本発明
132	128	128	1.7	1.0	2.7	212	3	0.1	△～○	本発明
133	128	128	1.7	1.0	2.7	212	4	2.0	○	本発明
134	128	128	1.7	1.0	2.7	212	1	5.0	○	本発明
135	128	128	1.7	1.0	2.7	212	5	10.0	○	本発明
136	129	129	1.2	1.5	2.7	212	2	0.05	△	本発明
137	129	129	1.2	1.5	2.7	212	3	0.1	△～○	本発明
138	129	129	1.2	1.5	2.7	212	4	2.0	○	本発明
139	129	129	1.2	1.5	2.7	212	1	5.0	○	本発明
140	129	129	1.2	1.5	2.7	212	5	10.0	○	本発明

【 0 4 6 5 】

表 3 に記載の結果より明らかなように、本発明の有機 E L 表示装置において、有機 E L

10

20

30

40

50

素子のガラスの厚みが 0.1 mm ~ 1.0 mm であると、画像表示ムラ耐性がより向上していることが分かる。

【0466】

実施例 3

《保護フィルム A の作製》

実施例 1 に記載のコニカミノルタタックフィルム KC4UA (コニカミノルタアドバンストレイヤー(株)製)上に、下記硬化層 A 用塗布液を、硬化後の膜厚が 6 μ m となる条件でダイコートし、80 で乾燥した後、120 mJ / cm² の紫外線を高圧水銀灯で照射して硬化し、厚さ 6 μ m の硬化層 A を設けた保護フィルム A を作製した。

【0467】

(硬化層 A 用塗布液の調製)

アセトン	4.5 質量部
酢酸エチル	4.5 質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	1.0 質量部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	3.0 質量部
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	4.5 質量部
ウレタンアクリレート (商品名 U-4HA 新中村化学工業社製)	2.5 質量部

1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン (イルガキュア 184、BASF ジャパン社製) 5 質量部

2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モノフォリノ - 1 - オン (イルガキュア 907、BASF ジャパン社製) 3 質量部

BYK - 331 (シリコーン界面活性剤、ビックケミー・ジャパン(株)製) 0.5 質量部

《保護フィルム B の作製》

作製した保護フィルム A の硬化層 A 上に、更に下記硬化層 B 及び硬化層 C を設け、保護フィルム B を作製した。

【0468】

(硬化層 B の塗布)

上記作製した保護フィルム A の硬化層 A 上に、下記硬化層 B 用塗布液をダイコートし、80 で乾燥した後、120 mJ / cm² の紫外線を高圧水銀灯で照射して、硬化後の厚さが 110 nm の硬化層 B を形成した。

【0469】

粒子分散液 A の調製

メタノール分散アンチモン複酸化物コロイド (固形分 60%、日産化学工業(株)製アンチモン酸亜鉛ゾル、商品名:セルナックス CX-Z610M-F2) の 6.0 kg に、イソプロピルアルコール 12.0 kg を攪拌しながら徐々に添加し、粒子分散液 A を調製した。

【0470】

硬化層 B 用塗布液の調製

PGME (プロピレングリコールモノメチルエーテル)	4.0 質量部
イソプロピルアルコール	2.5 質量部
メチルエチルケトン	2.5 質量部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	0.9 質量部
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.0 質量部
ウレタンアクリレート (商品名: U-4HA 新中村化学工業社製)	0.6 質量部

粒子分散液 A 2.0 質量部

1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン (イルガキュア 184、BASF ジャパン社製) 0.4 質量部

10

20

30

40

50

2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モノフォリノプロパン - 1 -
オン (イルガキュア 9 0 7 、 B A S F ジャパン社製)

0 . 2 質量部

1 0 % F Z - 2 2 0 7 、プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液 (日本ユニカー
社製)

0 . 4 質量部

(硬化層 C の塗布)

上記形成した硬化層 B 上に、下記の硬化層 C 用塗布液をダイコートし、8 0 で乾燥し
た後、1 2 0 m J / c m ² の紫外線を高圧水銀灯で照射して、厚さが 9 2 n m の硬化層 C
を形成した。

【 0 4 7 1 】

10

テトラエトキシシラン加水分解物 A の調製

テトラエトキシシランの 2 3 0 g (商品名 : K B E 0 4 、信越化学工業社製) と、エタ
ノールの 4 4 0 g を混合し、これに 2 % 酢酸水溶液を 1 2 0 g 添加した後、室温 (2 5
) にて 2 6 時間攪拌して、テトラエトキシシラン加水分解物 A を調製した。

【 0 4 7 2 】

(硬化層 C 用塗布液の調製)

プロピレングリコールモノメチルエーテル 4 3 0 質量部

イソプロピルアルコール 4 3 0 質量部

テトラエトキシシラン加水分解物 A 1 2 0 質量部

γ - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (商品名 : K B M 5 0 3 、信越化学工
業社製) 3 . 0 質量部

イソプロピルアルコール分散中空シリカゾル (固形分 2 0 % 、触媒化成工業社製シリカ
ゾル、商品名 : E L C O M V - 8 2 0 9) 4 0 質量部

アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート (川研ファインケミカル社
製) 3 . 0 質量部

1 0 % F Z - 2 2 0 7 、プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液 (日本ユニカー
社製) 3 . 0 質量部

《 有機 E L 表示装置の作製 》

実施例 1 に記載の有機 E L 表示装置 1 0 4 ~ 1 0 8 、1 1 2 ~ 1 1 6 、1 2 0 ~ 1 2 4
、1 2 8 ~ 1 3 2 、1 3 6 ~ 1 4 0 の作製において、保護フィルムとして、コニカミノル
タタックフィルム K C 4 U A に代えて、上記作製した保護フィルム A 及び保護フィルム B
を用いた以外は同様にして、有機 E L 表示装置 1 0 4 A ~ 1 0 8 A 、1 1 2 A ~ 1 1 6 A
、1 2 0 A ~ 1 2 4 A 、1 2 8 A ~ 1 3 2 A 、1 3 6 A ~ 1 4 0 A 、有機 E L 表示装置 1
0 4 B ~ 1 0 8 B 、1 1 2 B ~ 1 1 6 B 、1 2 0 B ~ 1 2 4 B 、1 2 8 B ~ 1 3 2 B 、1
3 6 B ~ 1 4 0 B を作製した。上記作製において、各保護フィルムの硬化層を形成した面
が、それぞれ視認側となるよう偏光子と貼合した。なお、貼合方法は、実施例 1 に記載方
法と同様にして行った。

30

【 0 4 7 3 】

《 有機 E L 表示装置の評価 》

実施例 1 に記載の視認性の評価 B と同様の評価を行った結果、5 0 の環境下で保存し
た際の有機 E L 表示装置の反り量が、実施例 1 に記載の有機 E L 表示装置 1 0 4 ~ 1 0 8
、1 1 2 ~ 1 1 6 、1 2 0 ~ 1 2 4 、1 2 8 ~ 1 3 2 、1 3 6 ~ 1 4 0 に対し、硬化層を
有する有機 E L 表示装置 1 0 4 A ~ 1 0 8 A 、1 1 2 A ~ 1 1 6 A 、1 2 0 A ~ 1 2 4 A
、1 2 8 A ~ 1 3 2 A 、1 3 6 A ~ 1 4 0 A 、及び有機 E L 表示装置 1 0 4 B ~ 1 0 8 B
、1 1 2 B ~ 1 1 6 B 、1 2 0 B ~ 1 2 4 B 、1 2 8 B ~ 1 3 2 B 、1 3 6 B ~ 1 4 0 B
は、1 ~ 5 m m 程度改善され、これにより画像表示の劣化が軽減された。

40

【 0 4 7 4 】

また、実施例 1 に記載の視認性の評価 C と同様の評価を行った結果、2 3 、8 0 % R
H の環境下で保存した際の有機 E L 表示装置の視認性が、実施例 1 に記載の有機 E L 表示
装置 1 0 4 ~ 1 0 8 、1 1 2 ~ 1 1 6 、1 2 0 ~ 1 2 4 、1 2 8 ~ 1 3 2 、1 3 6 ~ 1 4

50

0 に対し、硬化層を有する有機 EL 表示装置 104A ~ 108A、112A ~ 116A、120A ~ 124A、128A ~ 132A、136A ~ 140A、及び有機 EL 表示装置 104B ~ 108B、112B ~ 116B、120B ~ 124B、128B ~ 132B、136B ~ 140B は、より改善していることを確認した。

【0475】

実施例 4

《λ/4 板の作製》

〔λ/4 板 401 の作製〕

（主ドーブの調製）

はじめに、加圧溶解タンクに下記メチレンクロライドと下記エタノールを添加した。溶剤の入った加圧溶解タンクに、アセチル基置換度が 1.90 の下記セルロースアセテートを攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、これを安積濾紙（株）製の安積濾紙 No. 244 を使用して濾過し、主ドーブを調製した。

10

【0476】

次いで、下記添加剤 A（例示化合物（170））、下記糖エステル化合物 1（平均置換度 5.5 のベンジルサッカロース）及び実施例 1 に記載の微粒子添加液 1 を下記の比率で、密閉されている主溶解釜 1 に投入し、攪拌しながら溶解してドーブ液を調製した。

【0477】

主ドーブの組成

メチレンクロライド

340 質量部

20

エタノール

64 質量部

セルロースアセテート（アセチル基置換度：1.90、重量平均分子量：約 18 万）

100 質量部

添加剤 A（一般式（A）で表される化合物；例示化合物（170））

4 質量部

糖エステル化合物 1（平均置換度 5.5 のベンジルサッカロース）

5 質量部

微粒子添加液 1

2 質量部

（製膜）

上記調製した主ドーブを、ステンレスベルト支持体上で、流延（キャスト）し、フィルム中の残留溶媒量が 75% になるまで溶媒を蒸発させ、次いで剥離張力 130 N/m で、ステンレスベルト支持体上から剥離した。

30

【0478】

剥離したフィルムを、160 の熱をかけながらテンターを用いて幅方向に 1% 延伸した。延伸開始時の残留溶媒は 15% であった。

【0479】

次いで、乾燥ゾーンを多数のローラで搬送させながら乾燥を終了させた。乾燥温度は 130 で、搬送張力は 100 N/m とした。

【0480】

以上のようにして、乾燥膜厚 102 μm のロール状の原反フィルム A を得た。

40

【0481】

ロール状の原反フィルム A を、スライド可能な繰出装置にセットし、図 3 に示す斜め延伸テンター装置に供給した。そのとき、斜め延伸テンター装置の入口部に最も近いガイドローラ（28-1）の主軸と斜め延伸装置の把持具（クリップつかみ部 22-1/22-2）との距離を 80 cm とした。クリップは搬送方向の長さが 5.08 cm（2 インチ）のものを、上記ガイドローラは直径 10 cm のものを使用した。テンターで延伸温度 210、延伸倍率 80% で巾手方向に延伸を行い、その後、レールが 45° 屈曲する際に延伸と垂直方向に 0.71 倍に収縮した。延伸後のフィルムは、斜め延伸テンター出口側第一ローラ（28-2）で測定した張力の変動を引取モーター回転数に反映させるフィードバック制御を行って、引取張力の変動が 3% 未満となるように制御した。その後、フィル

50

ム両端をトリミングして、エアーフローローラからなる搬送方向変更装置で搬送方向を変更し、スライド可能な巻取装置で巻き取り、膜厚が $20\text{ }\mu\text{m}$ 、 2000 mm 幅のロール状の $\lambda/4$ 板 401 を得た。

【0482】

$\lambda/4$ 板 401 の配向角 θ は、王子計測器社製 K O B R A - 2 1 A D H を用いて測定した結果、フィルム長手方向に対して $45^\circ \pm 1^\circ$ の範囲にあった。

【0483】

〔 $\lambda/4$ 板 402 ~ 430 の作製〕

上記 $\lambda/4$ 板 401 の作製において、セルロースアセテートのアセチル基置換度、添加剤 (A) の種類と添加量 (未添加を含む) を表 4 に記載の条件に変更した以外は同様にし
て、 $\lambda/4$ 板 402 ~ 430 を作製した。なお、表 4 に記載の添加剤 (A) の添加量 (質
量部) は、ドープ液に対する添加量 (質量部) で表示する。また、延伸倍率は、波長 550 nm において、 $R_o(550) = 138\text{ nm}$ となるよう調整した。

【0484】

〔 $\lambda/4$ 板 431 の作製〕

帝人社製のポリカーボネート系共重合体樹脂フィルム W R S - 1 4 3 を用い、波長 550 nm における $R_o(550)$ が 138 nm となるよう調整するため熱処理を行った。

【0485】

〔 $\lambda/4$ 板 432 の作製〕

積水化学社製のポリオレフィン系樹脂フィルムであるエスシーナを用い、波長 550 nm における $R_o(550)$ が 138 nm となるよう延伸処理により調整した。

【0486】

《保護フィルムの作製》

〔保護フィルム 401 の作製〕

(主ドープの調製)

セルロースアセテート (アセチル基置換度 2.88 、重量平均分子量: 約 18 万)
90 質量部

糖エステル化合物 1 (平均置換度 5.5 のベンジルサッカロース)

10 質量部

チヌピン 928 (B A S F ジャパン (株) 製)

2.5 質量部

微粒子添加液 1 (前出)

4 質量部

メチレンクロライド

432 質量部

エタノール

38 質量部

以上を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、安積濾紙 (株) 製の安積濾紙 N o . 24 を使用して濾過し、主ドープを調製した。

【0487】

(製膜)

次に、ベルト流延装置を用い、上記調製した主ドープを、ステンレスバンド支持体に均一に流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶剂量が 100% になるまで溶剤を蒸発させ、ステンレスバンド支持体上から剥離した。セルロースエステルフィルムのウェブを 35 で溶剤を蒸発させ、 1.65 m 幅にスリットし、 160 の熱をかけながらテンターで T D 方向 (フィルムの幅手方向) に 30% 、M D 方向の延伸倍率は 1% 延伸した。延伸を始めたときの残留溶剂量は 20% であった。その後、 120 の乾燥装置内を多数のローラで搬送させながら 15 分間乾燥させた後、 1.49 m 幅にスリットし、フィルム両端に幅 15 mm 、高さ $10\text{ }\mu\text{m}$ のナーリング加工を施し、巻芯に巻き取り、保護フィルム 401 を得た。保護フィルム 401 の残留溶剂量は 0.2% であり、膜厚は $40\text{ }\mu\text{m}$ 、巻数は 3900 m であった。

【0488】

保護フィルム 401 の配向角 θ は、王子計測器社製 K O B R A - 2 1 A D H を用いて測定した結果、フィルム長手方向に対して $90^\circ \pm 1^\circ$ の範囲にあった。

10

20

30

40

50

【 0 4 8 9 】

《 円偏光板 4 0 1 ~ 4 3 2 の作製 》

厚さ、120 μ m のポリビニルアルコールフィルムを、一軸延伸（温度 110 、延伸倍率 5 倍）した。

【 0 4 9 0 】

これをヨウ素 0.075 g、ヨウ化カリウム 5 g、水 100 g からなる水溶液に 60 秒間浸漬し、次いでヨウ化カリウム 6 g、ホウ酸 7.5 g、水 100 g からなる 68 の水溶液に浸漬した。これを水洗、乾燥し偏光子を得た。

【 0 4 9 1 】

上記作製した各 $\lambda/4$ 板 4 0 1 ~ 4 3 0 を、完全ケン化型ポリビニルアルコール 5 % 水溶液を粘着剤として、上記偏光子の片面に貼合した。その際、偏光子の透過軸と $\lambda/4$ 板の遅相軸が 45 度となるよう貼合した。偏光子のもう一方の面に、保護フィルム 1 を、同様にアルカリケン化処理して貼り合わせて、円偏光板 4 0 1 ~ 4 3 0 を作製した。

10

【 0 4 9 2 】

なお、 $\lambda/4$ 板 4 3 1、4 3 2 については、 $\lambda/4$ 板の鹼化処理を行わず、アクリル系接着剤を $\lambda/4$ 板に塗工した後、偏光子に張り付けた以外は上記と同様にして作製した。

【 0 4 9 3 】

《 有機 EL セルの作製 》

3 mm 厚の 50 インチ（127 cm）用無アルカリガラスを用いて、特開 2010 - 20925 号公報の実施例に記載されている方法に準じて、同公報の図 8 に記載された構成からなる有機 EL セルを作製した。

20

【 0 4 9 4 】

《 有機 EL 表示装置の作製 》

上記作製した各円偏光板の $\lambda/4$ 板の表面に接着剤を塗工した後、有機 EL セルの視認側に貼合することで有機 EL 表示装置 4 0 1 ~ 4 3 2 を作製した。

【 0 4 9 5 】

《 有機 EL 表示装置の評価 》

上記作製した各有機 EL 表示装置について、下記の各評価を行った。

【 0 4 9 6 】

〔 画像滲み耐性の評価 〕

実施例 1 に記載した方法と同様にして、画像滲み耐性を評価した。

30

【 0 4 9 7 】

〔 視認性の評価 〕

各有機 EL 表示装置を 23 、55 % RH の環境下で、5 時間放置した後、有機 EL 表示装置の最表面から 5 cm 高い位置での照度が 1000 Lx となる環境下で、有機 EL 表示装置の面法線に対し 40 ° の角度からの視認性 1 と、50 、14 % RH の環境下で、5 時間放置した後、有機 EL 表示装置の最表面から 5 cm 高い位置での照度が 1000 Lx となる環境下、有機 EL 表示装置の面法線に対し 40 ° の角度からの視認性 2 とを評価した。

【 0 4 9 8 】

視認性の判定は、一般モニター 10 名で行い、「視認性に差異なし」は 3 点、「視認性にやや差異がみられる」を 1 点、「明らかに視認性に差異がある」を 0 点の三段階で評価し、合計点数が 24 点以上を視認性「 $\square$ 」、21 点以上、24 点未満を視認性「 $\circ$ 」、15 点以上、21 点未満を「 $\triangle$ 」、それ以外を $\times$ とした。

40

【 0 4 9 9 】

〔 画像劣化耐性の評価 〕

作製した各有機 EL 表示装置を温度衝撃試験機にて、23 、55 % RH の環境下と 50 、14 % RH の環境下とで 1000 回のサイクル処理を行った後、取出して白色表示した際の画像表示ムラを、温度衝撃試験前の白表示特性と比較し、下記の基準に従って評価した。

50

【0500】

- ：温度衝撃試験前後での白表示特性に、差は認められない
- ：温度衝撃試験後の有機EL表示装置で、やや画像ムラが認められる
- ×：温度衝撃試験後の有機EL表示装置で明かな画像表示ムラが認められ、一部点灯しない画素がある。

【0501】

〔青色光量安定性の評価〕

紫外線照射装置にて 100 mW/m^2 で1時間照射した有機EL表示装置と、未照射の有機EL表示装置について青色の発光層の劣化を測定した。青色発光層のみ、初期光量が 300 cd/m^2 となるよう電流値を設定し、その電流値を保持した状態で、光量を1時間毎に測定した。 150 cd/m^2 になるまでの時間が、未照射の有機EL表示装置に対し、紫外光照射した有機EL表示装置が200時間以上早かった場合、又は初期光量が 300 cd/m^2 を達成できなかったものは「×」、100時間以上、200時間未満をである場合を「 Δ 」、50時間以上100時間未満を「○」、50時間未満を「 $\square$ 」とした。

10

【0502】

以上により得られた結果を、表4に示す。

【0503】

【表 4】

有機EL 表示装置 番号	$\lambda/4$ 板 番号	セルロース アセテート アセチル基 置換度	添加剤(A)		各評価結果				備考
			例示 化合物 番号	添加量 (質量部)	画像滲み 耐性	視認性	画像劣化 耐性	青色光量 安定性	
401	401	1.9	(170)	4.0	×	×	×	△	比較例
402	402	2.0	(170)	4.0	△	△	△	△	本発明
403	403	2.4	(170)	4.0	○	○	○	△	本発明
404	404	2.7	(170)	4.0	○	○	○	△	本発明
405	405	1.9	(171)	4.0	×	×	×	△	比較例
406	406	2.0	(171)	4.0	△	△	△	△	本発明
407	407	2.4	(171)	4.0	○	○	○	△	本発明
408	408	2.7	(171)	4.0	○	○	○	△	本発明
409	409	1.9	(181)	4.0	×	×	×	△	比較例
410	410	2.0	(181)	4.0	△	△	△	△	本発明
411	411	2.4	(181)	4.0	○	○	○	△	本発明
412	412	2.7	(181)	4.0	○	○	○	△	本発明
413	413	1.9	(196)	4.0	×	△	×	○	比較例
414	414	2.0	(196)	4.0	△	○	○	○	本発明
415	415	2.4	(196)	4.0	◎	◎	○	○	本発明
416	416	2.7	(196)	4.0	◎	◎	○	○	本発明
417	417	1.9	(212)	4.0	×	△	×	○	比較例
418	418	2.0	(212)	4.0	△	○	○	○	本発明
419	419	2.4	(212)	4.0	◎	◎	○	○	本発明
420	420	2.7	(212)	4.0	◎	◎	○	○	本発明
421	421	2.4	(196)	0.5	○	△	△	△	本発明
422	422	2.4	(196)	6.0	◎	◎	○	◎	本発明
423	423	2.4	(196)	10.0	△	○	○	◎	本発明
424	424	2.4	(212)	0.5	○	△	△	△	本発明
425	425	2.4	(212)	6.0	◎	◎	○	◎	本発明
426	426	2.4	(212)	10.0	△	○	○	◎	本発明
427	427	1.9	—	—	○	×	×	×	比較例
428	428	2.0	—	—	○	×	×	×	比較例
429	429	2.4	—	—	○	△	△	×	比較例
430	430	2.7	—	—	○	○	×	×	比較例
431	431	WRS-143 (帝人)	—	—	×	○	○	×	比較例
432	432	エスシーナ (積水)	—	—	×	○	○	×	比較例

10

20

30

40

【0504】

表4に記載の結果より明らかなように、本発明で規定する構成からなる $\lambda/4$ 板を用いた有機EL表示装置は、比較例に対し、画像滲み耐性に優れ、加えて、視認性、画像劣化耐性、青色光量安定性にも優れた効果を発現していることが分かる。

【0505】

実施例5

《保護フィルムの作製》

50

〔保護フィルム４０２の作製〕

（硬化層Ｄの形成）

実施例４で作製した保護フィルム４０１上に、下記硬化層Ｄ用塗布液を塗布幅１．４ｍでダイコートして成膜し、８０℃で乾燥した後、１２０ｍＪ／ｃｍ^２の紫外線を高圧水銀灯で照射して、硬化後の膜厚が６μｍになるように硬化層Ａを設けて、保護フィルム４０２を作製した。

【０５０６】

硬化層Ｄ用塗布液

アセトン	４５質量部	
酢酸エチル	４５質量部	10
プロピレングリコールモノメチルエーテル	１０質量部	
ペンタエリスリトールトリアクリレート	３０質量部	
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	４５質量部	
ウレタンアクリレート（商品名Ｕ－４ＨＡ 新中村化学工業社製）	２５質量部	
１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン（イルガキュア１８４、ＢＡＳＦジャパン社製）	５質量部	
２－メチル－１－〔４－（メチルチオ）フェニル〕－２－モノフォリノ－１－オン（イルガキュア９０７、ＢＡＳＦジャパン社製）	３質量部	
ＢＹＫ－３３１（シリコーン界面活性剤、ビックケミー・ジャパン（株）製）	０．５質量部	20

〔保護フィルム４０３の作製〕

上記保護フィルム４０２の硬化層Ｄ上に、更に下記硬化層Ｅ、硬化層Ｆを設け、保護フィルム４０３を作製した。

【０５０７】

（硬化層Ｅの形成）

硬化層Ｄ表面上に、下記硬化層Ｅ用塗布液をダイコートし、８０℃で乾燥した後、１２０ｍＪ／ｃｍ^２の紫外線を高圧水銀灯で照射して、硬化後の膜厚が１１０ｎｍとなるように硬化層Ｅを設けた。

【０５０８】

微粒子分散液Ｂの調製

メタノール分散アンチモン複酸化物コロイド（固形分６０％、日産化学工業（株）製アンチモン酸亜鉛ゾル、商品名：セルナックスＣＸ－Ｚ６１０Ｍ－Ｆ２）６．０ｋｇにイソプロピルアルコール１２．０ｋｇを攪拌しながら徐々に添加し、微粒子分散液Ｂを調製した。

【０５０９】

硬化層Ｅ用塗布液の調製

ＰＧＭＥ（プロピレングリコールモノメチルエーテル）	４０質量部	
イソプロピルアルコール	２５質量部	
メチルエチルケトン	２５質量部	40
ペンタエリスリトールトリアクリレート	０．９質量部	
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	１．０質量部	
ウレタンアクリレート（商品名：Ｕ－４ＨＡ 新中村化学工業社製）	０．６質量部	
粒子分散液Ｂ	２０質量部	
１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン（イルガキュア１８４、ＢＡＳＦジャパン社製）	０．４質量部	
２－メチル－１－〔４－（メチルチオ）フェニル〕－２－モノフォリノプロパン－１－オン（イルガキュア９０７、ＢＡＳＦジャパン社製）	０．２質量部	50

10% FZ - 2207、プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液（日本ユニカー社製）
0.4 質量部

（硬化層 F の形成）

上記硬化層 E 上に、下記の硬化層 F 用塗布液をダイコートし、80 で乾燥した後、120 mJ / cm² の紫外線を高圧水銀灯で照射して膜厚が 92 nm になるように硬化層 F を設けた。

【0510】

テトラエトキシシラン加水分解物 A の調製

テトラエトキシシラン 230 g（商品名：KBE04、信越化学工業社製）とエタノール 440 g を混合し、これに 2% 酢酸水溶液 120 g を添加した後に、室温（25）にて 26 時間攪拌することで、テトラエトキシシラン加水分解物 A を調製した。

10

【0511】

硬化層 F 用塗布液の調製

プロピレングリコールモノメチルエーテル 430 質量部

イソプロピルアルコール 430 質量部

テトラエトキシシラン加水分解物 A 120 質量部

γ - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM503、信越化学工業社製）
3.0 質量部

イソプロピルアルコール分散中空シリカゾル（固形分 20%、触媒化成工業社製シリカゾル、商品名：ELCOM V - 8209）
40 質量部

20

アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート（川研ファインケミカル社製）
3.0 質量部

10% FZ - 2207、プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液（日本ユニカー社製）
3.0 質量部

《有機 EL 表示装置の作製》

実施例 4 に記載の本発明の円偏光板の作製において、保護フィルム 401 に代えて、上記作製した保護フィルム 402 及び保護フィルム 403 を用いた。その際、硬化層が視認側となるよう偏光子に貼合した。貼合方法は、実施例 4 と同様の方法で行った。

【0512】

次いで、実施例 4 に記載したのと同様の方法で、本発明の有機 EL 表示装置を作製した。

30

【0513】

実施例 4 で作製した保護フィルム 401 を用いた有機 EL 表示装置に対し、硬化層を設けた保護フィルム 402 及び保護フィルム 403 を用いた有機 EL 表示装置は、23、80% RH 環境下での視認性低下が、本発明の円偏光板のいずれの構成においても改善された。また、50 の高温環境下での有機 EL 表示装置の反り量が、保護フィルム 401 を用いた有機 EL 表示装置に対し、0.5 mm ~ 6 mm 程度改善された。これにより画像表示の劣化が軽減されることを確認することができた。

【産業上の利用可能性】

【0514】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置は、画像滲み耐性に優れ、視認性（明所での黒の再現性）及び耐久性（画像劣化耐性）が向上し、かつ経時保存時の青色表示安定性に優れ、平面型照明、光ファイバー用光源、液晶ディスプレイ用バックライト、液晶プロジェクタ用バックライト、ディスプレイ装置等の各種光源に好適に利用できる。

40

【符号の説明】

【0515】

A 有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置

B 有機 EL 素子

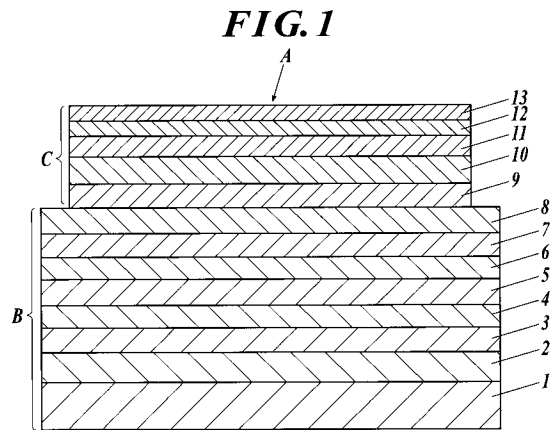
C 円偏光板

1 基板

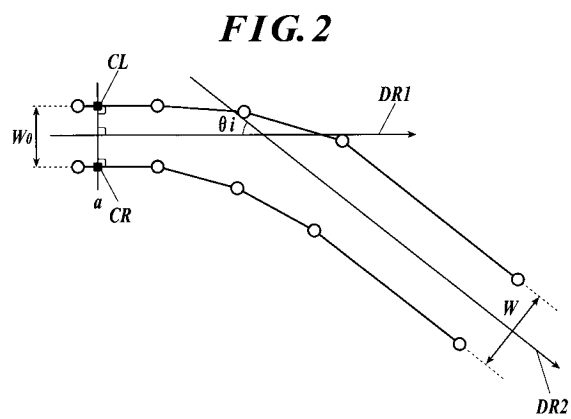
50

2	T F T	
3	金属電極	
4	有機機能層	
5	透明電極	
6	絶縁層	
7	封止層	
8	透明シート	
9	$\lambda / 4$ 板	
10	偏光子	
11	保護フィルム	10
12	硬化層	
13	反射防止層	
DR1	繰出し方向	
DR2	巻取り方向	
θi	繰出し角度（繰出し方向と巻取り方向のなす角度）	
CR、CL	把持具	
Wo	延伸前のフィルムの幅	
W	延伸後のフィルムの幅	
21	未延伸フィルム	
22 - 1	右側のフィルム保持開始点	20
22 - 2	左側のフィルム保持開始点	
23 - 1	右側のフィルム保持手段の軌跡	
23 - 2	左側のフィルム保持手段の軌跡	
24	テンター	
25 - 1	右側のフィルム保持終了点	
25 - 2	左側のフィルム保持終了点	
26	斜め延伸フィルム	
27 - 1	フィルムの送り方向	
28 - 1	テンター入り口側のガイドローラ	
28 - 2	テンター出口側のガイドローラ	30
29	フィルムの延伸方向	

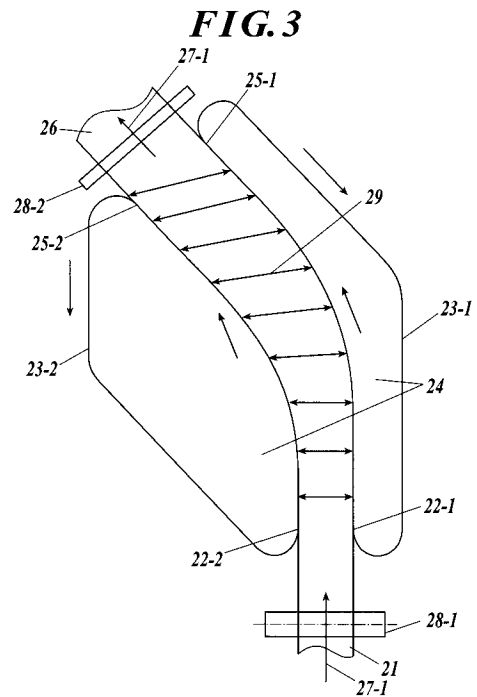
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/066202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/02(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L1/12(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/02, C08J5/18, C08K5/00, C08L1/12, G02B5/30, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-107767 A (Fujifilm Corp.), 08 May 2008 (08.05.2008), paragraphs [0001], [0008], [0022], [0052] to [0064], [0073], [0107], [0121], [0131], [0177] to [0188]	1-4, 7, 8, 11-14
Y	& US 2009/0159857 A1 & WO 2007/091716 A1 & KR 10-2008-0102156 A & CN 101379420 A	5, 6, 9, 10 15-22
Y	JP 2010-031223 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 12 February 2010 (12.02.2010), paragraphs [0052] to [0064], [0071] to [0078], [0115] to [0131], [0184], [0206], [0211], [0233]; fig. 5 & JP 2010-30979 A & CN 101470212 A & KR 10-2009-0073000 A & TW 200938906 A	5, 15, 21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 September, 2012 (06.09.12)

Date of mailing of the international search report
18 September, 2012 (18.09.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/066202

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-270108 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 02 December 2010 (02.12.2010), paragraphs [0033], [0035], [0037], [0100]; fig. 3 & CN 101870651 A & KR 10-2010-0116122 A & TW 201100377 A	6,16,22
Y	JP 2007-322777 A (Nippon Oil Corp.), 13 December 2007 (13.12.2007), paragraphs [0033], [0035], [0057] to [0060], [0076]; fig. 6 (Family: none)	9,10
Y	JP 2006-337575 A (Nippon Oil Corp.), 14 December 2006 (14.12.2006), paragraphs [0064] to [0066], [0089] to [0096], [0112] & US 2007/0263152 A1 & US 2010/0171916 A1 & EP 1850155 A1 & WO 2006/085454 A1 & KR 10-2007-0106763 A	9,10
Y	JP 2007-155970 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 21 June 2007 (21.06.2007), paragraphs [0040], [0062], [0069], [0071]; fig. 1 & US 2007/0128382 A1 & CN 1975474 A & KR 10-2007-0058335 A	17-22
A	JP 2011-075924 A (Fujifilm Corp.), 04 April 2011 (04.04.2011), paragraphs [0093], [0141] (Family: none)	1-22

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 6 6 2 0 2	
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H05B33/02(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L1/12(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H05B33/02, C08J5/18, C08K5/00, C08L1/12, G02B5/30, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/50			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） REGISTRY(STN) CAplus(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	JP 2008-107767 A（富士フイルム株式会社）2008.05.08, [0001], [0008], [0022], [0052]-[0064], [0073], [0107], [0121], [0131], [0177]-[0188]	1-4, 7, 8, 11-14	
Y	& US 2009/0159857 A1 & WO 2007/091716 A1 & KR 10-2008-0102156 A & CN 101379420 A	5, 6, 9, 10 15-22	
Y	JP 2010-031223 A（住友化学株式会社）2010.02.12, [0052]-[0064], [0071]-[0078], [0115]-[0131], [0184], [0206], [0211], [0233], 図5	5, 15, 21	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 06.09.2012		国際調査報告の発送日 18.09.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 小西 隆	20 4081 電話番号 03-3581-1101 内線 3271

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 6 6 2 0 2
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	& JP 2010-30979 A & CN 101470212 A & KR 10-2009-0073000 A & TW 200938906 A	
Y	JP 2010-270108 A (住友化学株式会社) 2010. 12. 02, [0033], [0035], [0037], [0100], 図 3 & CN 101870651 A & KR 10-2010-0116122 A & TW 201100377 A	6, 16, 22
Y	JP 2007-322777 A (新日本石油株式会社) 2007. 12. 13, [0033], [0035], [0057]-[0060], [0076], 図 6 (ファミリーなし)	9, 10
Y	JP 2006-337575 A (新日本石油株式会社) 2006. 12. 14, [0064]-[0066], [0089]-[0096], [0112] & US 2007/0263152 A1 & US 2010/0171916 A1 & EP 1850155 A1 & WO 2006/085454 A1 & KR 10-2007-0106763 A	9, 10
Y	JP 2007-155970 A (住友化学株式会社) 2007. 06. 21, [0040], [0062], [0069], [0071], 図 1 & US 2007/0128382 A1 & CN 1975474 A & KR 10-2007-0058335 A	17-22
A	JP 2011-075924 A (富士フイルム株式会社) 2011. 04. 04, [0093], [0141] (ファミリーなし)	1-22

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
C 0 8 J 5/18 (2006.01) C 0 8 J 5/18 C E P

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, I, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(72) 発明者 田坂 公志
 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミ ノルタ株式会社内
 (72) 発明者 三島 賢治
 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミ ノルタ株式会社内
 (72) 発明者 田代 耕二
 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミ ノルタ株式会社内
 (72) 発明者 藤澤 理枝
 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミ ノルタ株式会社内

F ターム(参考) 2H149 AA18 AB05 AB06 AB11 BA02 CA02 DA04 DA12 DA18 DB22
 EA03 EA19 FA02X FA02Y FA03W FA04Y FA13Y FA51X FA51Y FA54X
 FA54Y FA63 FC03 FD24
 3K107 AA01 BB01 CC21 CC32 DD12 EE26 FF06 FF14 FF15
 4F071 AA09 AA78 AC19 BA02 BB02 BB08 BC01
 4J002 AB021 EU026 EU046 EU116 EU136 EU216 EU236 EV046 EV306 EV326
 EV346 FD206 GP00

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	有机电致发光显示装置，圆偏振片和细长λ/4板		
公开(公告)号	JPWO2013031356A1	公开(公告)日	2015-03-23
申请号	JP2013531141	申请日	2012-06-26
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
[标]发明人	中澤幸仁 谷原範江 れん理英子 田坂公志 三島賢治 田代耕二 藤澤理枝		
发明人	中澤 幸仁 谷原 範江 れん 理英子 田坂 公志 三島 賢治 田代 耕二 藤澤 理枝		
IPC分类号	H05B33/02 H01L51/50 G02B5/30 C08L1/12 C08K5/00 C08J5/18		
CPC分类号	G02B5/3083 C08J5/18 C08J2301/12 C08J2301/14 C08K3/36 C08K5/0008 C08K5/005 C08K5/103 C08K5/357 C08K5/45 C08K5/47 G02B5/305 H01L51/5253 H01L51/5293		
FI分类号	H05B33/02 H05B33/14.A G02B5/30 C08L1/12 C08K5/00 C08J5/18.CEP		
F-TERM分类号	2H149/AA18 2H149/AB05 2H149/AB06 2H149/AB11 2H149/BA02 2H149/CA02 2H149/DA04 2H149/DA12 2H149/DA18 2H149/DB22 2H149/EA03 2H149/EA19 2H149/FA02X 2H149/FA02Y 2H149/FA03W 2H149/FA04Y 2H149/FA13Y 2H149/FA51X 2H149/FA51Y 2H149/FA54X 2H149/FA54Y 2H149/FA63 2H149/FC03 2H149/FD24 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC21 3K107/CC32 3K107/DD12 3K107/EE26 3K107/FF06 3K107/FF14 3K107/FF15 4F071/AA09 4F071/AA78 4F071/AC19 4F071/BA02 4F071/BB02 4F071/BB08 4F071/BC01 4J002/AB021 4J002/EU026 4J002/EU046 4J002/EU116 4J002/EU136 4J002/EU216 4J002/EU236 4J002/EV046 4J002/EV306 4J002/EV326 4J002/EV346 4J002/FD206 4J002/GP00		
优先权	2011191381 2011-09-02 JP 2011191382 2011-09-02 JP		
其他公开文献	JP6102738B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种有机电致发光，其具有优异的耐图像模糊性，改善的可视性（在亮处黑色的再现性）和耐久性（耐图像劣化性）以及随时间的存储期间的蓝色显示稳定性优异。提供一种发光显示装置。从观察侧看，该有机电致发光显示装置至少依次具有保护膜，偏振片，具有λ/4板和有机电致发光元件的有机电致发光显示装置，其中λ/4板是平均值。其特征在于，含有酰基取代度为2.0以上的纤维素酰化物和下述通式（A）表示的化合物。[化学1]

FIG. 1

