

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-195365

(P2006-195365A)

(43) 公開日 平成18年7月27日(2006.7.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2F 1/13363 (2006.01)	GO2F 1/13363	2H091
GO2F 1/1335 (2006.01)	GO2F 1/1335 510	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 81 頁)

(21) 出願番号	特願2005-9249 (P2005-9249)	(71) 出願人	000005201
(22) 出願日	平成17年1月17日 (2005.1.17)		富士写真フイルム株式会社
			神奈川県南足柄市中沼210番地
		(74) 代理人	100105647
			弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474
			弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589
			弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107
			弁理士 高松 猛
		(72) 発明者	及川 徳樹
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	2H091 FA08X FA08Z FA11X FB02 GA16
			KA02 KA10 LA02 LA12 LA20

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置、さらにそれに用いる光学補償シート、及び偏光板

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、TN液晶表示装置の視野角表示特性、特に視角による色味変化を改良するための、新たな構成の光学補償シートを提供し、このような光学補償シートを偏光膜の片側に配置することにより、表示品位の高いTN液晶表示装置を提供すること。

【解決手段】 TN（ツイストネマチック）配向モードの液晶セル、及び液晶セルの両側に配置された一対の偏光板からなる液晶表示装置であって、

少なくとも一方の偏光板が、保護フィルム、偏光膜、及び該偏光膜より液晶セル側に配置された光学補償シートからなり、

該光学補償シートが偏光膜側から透明フィルム1、少なくとも1層の光学異方性層並びに、特定範囲の正面及び膜厚方向のレターデーション値を満たす透明フィルム2の、少なくとも3層を有することを特徴とする液晶表示装置。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

TN（ツイストネマチック）配向モードの液晶セル、及び液晶セルの両側に配置された一対の偏光板からなる液晶表示装置であって、

少なくとも一方の偏光板が、保護フィルム、偏光膜、及び該偏光膜より液晶セル側に配置された光学補償シートからなり、

該光学補償シートが偏光膜側から透明フィルム 1、少なくとも 1 層の光学異方性層並びに、下記数式（1）及び（2）を満たす透明フィルム 2 の、少なくとも 3 層を有することを特徴とする液晶表示装置。

$$\text{数式（1）： } 0 \leq R_{e_{630}} - R_{t_{h_{630}}} \leq 10 \text{ で且つ } |R_{t_{h_{630}}}| \leq 2.5$$

10

$$\text{数式（2）： } |R_{e_{400}} - R_{e_{700}}| \leq 10 \text{ で且つ } |R_{t_{h_{400}}} - R_{t_{h_{700}}}| \leq 3.5$$

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

【請求項 2】

透明フィルム 2 が、下記数式（2-2）を満たす請求項 1 に記載の液晶表示装置。

$$\text{数式（2-2）： } 0 \leq R_{t_{h_{700}}} - R_{t_{h_{400}}} \leq 3.5$$

【請求項 3】

透明フィルム 2 の膜厚が $10 \sim 120 \mu\text{m}$ である請求項 1 又は 2 に記載の液晶表示装置

。

【請求項 4】

20

透明フィルム 2 がセルロースアシレートフィルムである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 5】

セルロースアシレートフィルムが、フィルム膜厚方向のレターデーション値（ R_{th} ）を低下させる化合物を少なくとも 1 種、下記数式（3）及び（4）を満たす範囲で含有する請求項 4 に記載の液晶表示装置。

$$\text{数式（3）： } (R_{th_A} - R_{th_0}) / A \leq 1.0$$

$$\text{数式（4）： } 0.01 \leq A \leq 3.0$$

ここで、

R_{th_A} ： R_{th} を低下させる化合物を A 質量%含有したフィルムの R_{th} （ nm ）、

R_{th_0} ： R_{th} を低下させる化合物を含有しないフィルムの R_{th} （ nm ）、

A：フィルム原料ポリマーの質量を 100 としたときの R_{th} を低下させる化合物の質量（%）、

である。

【請求項 6】

セルロースアシレートフィルムが、アシル置換度 $2.85 \sim 3.00$ のセルロースアシレート含有してなるフィルムであり、且つ該セルロースアシレートフィルムが、 R_e 及び R_{th} を低下させる化合物を少なくとも 1 種、該セルロースアシレートの固形分に対して $0.01 \sim 30$ 質量%含む請求項 4 又は 5 に記載の液晶表示装置。

40

【請求項 7】

セルロースアシレートフィルムが、 R_e 及び R_{th} を低下させる、オクタノール - 水分配係数（ $\log P$ 値）が $0 \sim 7$ である化合物を少なくとも 1 種、セルロースアシレート固形分に対して $0.01 \sim 30$ 質量%含む請求項 4 ～ 6 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 8】

セルロースアシレートフィルムが、 $|R_{e_{400}} - R_{e_{700}}|$ 及び $|R_{t_{h_{400}}} - R_{t_{h_{700}}}|$ を低下させる化合物少なくとも 1 種を、セルロースアシレートの固形分に対して $0.01 \sim 30$ 質量%含む請求項 4 ～ 7 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 9】

50

光学異方性層がディスコティック液晶性化合物を含有する請求項１～８のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項１０】

透明フィルム１、少なくとも１層の光学異方性層並びに、下記数式（１）及び（２）を満たす透明フィルム２の、少なくとも３層を有することを特徴とする光学補償シート。

数式（１）： $0 < |R_{e_{630}} - R_{t_{630}}| < 25$

数式（２）： $|R_{e_{400}} - R_{e_{700}}| < 10$ かつ $|R_{t_{400}} - R_{t_{700}}| < 35$

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

【請求項１１】

請求項１０記載の光学補償シート、偏光膜及び保護フィルムからなることを特徴とする偏光板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は液晶表示装置、さらにそれに用いる光学補償シート、及び偏光板に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

液晶表示装置は、偏光板と液晶セルから構成されている。現在主流であるＴＮモードＴＦＴ液晶表示装置においては、光学補償フィルムを偏光板と液晶セルの間に挿入し、表示品位の高い液晶表示装置が実現されている。しかし、大型パネル、特にテレビに使用した際に、視角による色味変化が大きく、複数の人間が同時に同じ画像を見ることができない問題があった。

【０００３】

透明支持体として用いられるセルローストリアセートフィルムは、特許文献１に記載されているように測定波長が長くなるほど、複屈折が大きくなる特徴を有している。

【０００４】

これに対して、市販の液晶セルに用いられている液晶化合物は、測定波長が大きくなるほど、複屈折は小さくなる。視感度の高い５５０nmの光で見た場合、視角によるコントラスト変化は非常に高度に補償されるが、短波長、及び長波長での光学補償に微妙にズレが生じるため、色味の変化となる。特にセルローストリアセートフィルム上に、液晶化合物からなる光学異方性層を設けた光学補償シートの場合、この光学異方性層の短波長レターデーション／長波長レターデーションの比が液晶セルにおける比よりも大きい場合に、この色味変化が大きい。

【０００５】

最近の液晶表示装置においては、色味変化の改善がより強く要求されるようになっており、光学補償フィルムの支持体などの光学透明フィルムは、波長４００～８００nmの可視領域で R_e 値や R_t 値を制御して、波長による R_e 値や R_t 値の変化、すなわち波長分散を制御するよう求められる。

【０００６】

これまでに、波長による R_e 値を制御したセルロースアセートフィルム上に、液晶性化合物が塗設されてなる光学補償シートを用いた液晶表示装置は開示されてはいたが、効果は十分ではなかった。（特許文献２）

【特許文献１】特開平７－２１８７２４号公報

【特許文献２】特開２００３－１１４３３０号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明の目的は、ＴＮ液晶表示装置の視野角表示特性、特に視角による色味変化を改良

10

20

30

40

50

するための、新たな構成の光学補償シートを提供し、このような光学補償シートを偏光膜の片側に配置することにより、表示品位の高いTN液晶表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

液晶セルの視角による色味変化を改善することが可能な、セルロースアセレートフィルム上に形成される光学異方性層と、光学的異方性(R_e、R_{t h})が小さく、光学的異方性(R_e、R_{t h})の波長分散が小さいセルロースアシレートフィルムとを含む光学補償シートを、偏光膜の片側に配置することにより、本発明の目的を達成することができた。

【0009】

(1) TN(ツイストネマチック)配向モードの液晶セル、及び液晶セルの両側に配置された一対の偏光板からなる液晶表示装置であって、少なくとも一方の偏光板が、保護フィルム、偏光膜、及び該偏光膜より液晶セル側に配置された光学補償シートからなり、該光学補償シートが透明フィルム1、少なくとも一層の光学異方性層並びに、下記数式(1)及び(2)を満たす透明フィルム2の少なくとも3層を有することを特徴とする液晶表示装置。

数式(1): $0 \leq R_{e_{630}} - R_{t h_{630}} \leq 2.5$

数式(2): $|R_{e_{400}} - R_{e_{700}}| \leq 1.0$ かつ $|R_{t h_{400}} - R_{t h_{700}}| \leq 3.5$

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

【0010】

(2) 透明フィルム2が、下記数式(2-2)を満たす上記(1)に記載の液晶表示装置。

数式(2-2): $0 \leq R_{t h_{700}} - R_{t h_{400}} \leq 3.5$

(3) 透明フィルム2の膜厚が10~120 μmである上記(1)又(2)に記載の液晶表示装置。

(4) 透明フィルム2がセルロースアシレートフィルムである上記(1)~(3)のいずれかに記載の液晶表示装置。

【0011】

(5) セルロースアシレートフィルムが、フィルム膜厚方向のレターデーション値(R_{t h})を低下させる化合物を少なくとも1種、下記数式(3)及び(4)を満たす範囲で含有する上記(4)に記載の液晶表示装置。

数式(3): $(R_{t h_A} - R_{t h_0}) / A \leq 1.0$

数式(4): $0.01 \leq A \leq 3.0$

ここで、

R_{t h_A}: R_{t h} を低下させる化合物をA質量%含有したフィルムのR_{t h} (nm)、

R_{t h₀}: R_{t h} を低下させる化合物を含有しないフィルムのR_{t h} (nm)、

A: フィルム原料ポリマーの質量を100としたときのR_{t h} を低下させる化合物の質量(%）、

である。

【0012】

(6) セルロースアシレートフィルムが、アシル置換度2.85~3.00のセルロースアシレートに含有してなるフィルムであり、且つ該セルロースアシレートフィルムが、R_e 及びR_{t h} を低下させる化合物を少なくとも1種、該セルロースアシレートの固形分に対して0.01~30質量%含む上記(4)又は(5)に記載の液晶表示装置。

【0013】

(7) セルロースアシレートフィルムが、R_e 及びR_{t h} を低下させる、オクタノール-水分配係数(Log P値)が0~7である化合物を少なくとも1種、セルロースアシレート固形分に対して0.01~30質量%含む上記(4)~(6)のいずれかに記載の液晶表示装置。

10

20

30

40

50

(8) セルロースアシレートフィルムが、 $|R_{e400} - R_{e700}|$ 及び $|R_{th400} - R_{th700}|$ を低下させる化合物少なくとも１種を、セルロースアシレートの固形分に対して 0.01 ~ 30 質量% 含む上記 (4) ~ (7) のいずれかに記載の液晶表示装置。

(9) 光学異方性層がディスコティック液晶化合物を含有する上記 (1) ~ (8) のいずれかに記載の液晶表示装置。

【0014】

(10)

透明フィルム 1、少なくとも一層の光学異方性層並びに、下記数式 (1) 及び (2) を満たす透明フィルム 2 の少なくとも 3 層を有することを特徴とする光学補償シート。

数式 (1) : $0 < R_{e630} - R_{t630} < 2.5$

10

数式 (2) : $|R_{e400} - R_{e700}| < 1.0$ かつ $|R_{th400} - R_{th700}| < 3.5$

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

(11) 上記 (10) 記載の光学補償シート、偏光膜及び保護フィルムからなることを特徴とする偏光板。

【発明の効果】

【0015】

本発明の光学補償シートおよび/またはそれを用いた偏光板を用いることにより、液晶セルの視角による色味変化を改善することができ、これらの光学補償シートおよび/または偏光板を用いて、TN 液晶表示装置の表示品位を高いものとすることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の内容について詳細に説明する。

なお、本願明細書において「~」とは、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。また、本発明でいう「重合」には、共重合も含む趣旨である。さらに、本発明でいう「支持体上」又は「配向膜上」には、該支持体等の直接の表面をいう場合と、該支持体等の上に何らかの層 (膜) を設けた表面をいう場合の両方を含む趣旨である。

【0017】

< 光学補償シート >

30

[透明フィルム 1]

まず、透明フィルム 1 について説明する。

本発明において用いられる透明フィルム 1 は、透明なポリマーフィルムであることが好ましく、その光透過率が 80 % 以上であることが好ましい。ポリマーフィルムを構成するポリマーの例には、セルロースエステル (例えば、セルロースアセテート、セルロースジアセテート)、ノルボルネン系ポリマー及びポリメチルメタクリレートが含まれる。市販のポリマー { ノルボルネン系ポリマーでは、「アトロン」及び「ゼオネックス」 (いずれも商品名) } を用いてもよい。

【0018】

中でもセルロースエステルが好ましく、セルロースの低級脂肪酸エステルがさらに好ましい。低級脂肪酸とは、炭素原子数が 6 以下の脂肪酸を意味する。特に炭素原子数が 2 (セルロースアセテート)、3 (セルロースプロピオネート) 又は 4 (セルロースブチレート) のものが好ましい。セルロースアセテートが特に好ましい。また、セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いることもできる。

40

【0019】

なお、従来知られているポリカーボネートやポリスルホンのような、複屈折の発現しやすいポリマーであっても、国際公開第 00/26705 号パンフレットに記載のように、分子を修飾することで複屈折の発現性を制御すれば、本発明の光学補償シートに用いることもできる。

50

【0020】

透明フィルム1の厚さは、10～120 μ mが好ましく、20～100 μ mがより好ましく、30～90 μ mがさらに好ましい。

【0021】

本発明において透明フィルム1としては、酢化度が55.0～62.5%であるセルロースアセテートを使用することが好ましい。酢化度は、57.0～62.0%であることがさらに好ましい。

酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM D-817-91（セルロースアセテート等の試験法）におけるアセチル化度の測定及び計算によって求められる。

10

【0022】

セルロースアセテートの粘度平均重合度(DP)は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。また、セルロースアセテートは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるMw/Mn(Mwは質量平均分子量、Mnは数平均分子量)の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的なMw/Mnの値としては、1.0～1.7であることが好ましく、1.0～1.65であることがさらに好ましく、1.0～1.6であることが最も好ましい。

【0023】

セルロースアセテートでは、セルロースの2位、3位、6位のヒドロキシルが均等に置換されるのではなく、6位の置換度が小さくなる傾向がある。本発明に用いるポリマーフィルムでは、セルロースの6位置換度が、2位、3位に比べて同程度又は多い方が好ましい。2位、3位、6位の置換度の合計に対する、6位の置換度の割合は、30～40%であることが好ましく、31～40%であることがさらに好ましく、32～40%であることが最も好ましい。6位の置換度は、0.88以上であることが好ましい。

20

各位置の置換度は、NMRによって測定することができる。

【0024】

6位置換度が高いセルロースアセテートは、特開平11-5851号公報の段落番号[0043]～[0044]に記載の合成例1、段落番号[0048]～[0049]に記載の合成例2、そして段落番号[0051]～[0052]に記載の合成例3の方法を参照して合成することができる。

30

【0025】

セルロースアセテートフィルムは、表面処理を施すことが好ましい。具体的方法としては、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理又は紫外線照射処理が挙げられる。また、特開平7-333433号公報に記載のように、下塗層を設けることも好ましく利用される。

フィルムの平面性を保持する観点から、これら処理においてセルロースアセテートフィルムの温度をTg（ガラス転移温度）以下、具体的には150以下とすることが好ましい。

【0026】

セルロースアセテートフィルムの表面処理は、偏光膜との接着性の観点から、酸処理又はアルカリ処理、すなわちセルロースアセテートに対する鹸化処理を実施することが特に好ましい。以下、アルカリ鹸化処理を例に、具体的に説明する。

40

【0027】

[アルカリ鹸化処理]

アルカリ鹸化処理は、フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられる。水酸化イオンの規定濃度は、0.1～3.0Nの範囲にあることが好ましく、0.5～2.0Nの範囲にあることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温～90の範囲にあることが好ましく、40～70の範囲にあることがさらに好ましい。

50

【0028】

セルロースアセレートフィルムの表面エネルギーは、 55 mN/m 以上であることが好ましく、 $60 \sim 75 \text{ mN/m}$ の範囲にあることがさらに好ましい。

ポリマーフィルムなど固体の表面エネルギーは、「ぬれの基礎と応用」(リアライズ社1989.12.10発行)に記載のように接触角法、湿潤熱法、及び吸着法により求めることができる。本発明に用いられるセルロースアセレートフィルムの場合、接触角法を用いることが好ましい。

【0029】

具体的には、表面エネルギーが既知である2種の溶液をセルロースアセレートフィルムに滴下し、液滴の表面とフィルム表面との交点において、液滴に引いた接線とフィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と定義し、計算によりフィルムの表面エネルギーを算出できる。

【0030】

[光学異方性層]

[液晶性化合物を含有する光学異方性層]

本発明における光学異方性層は、液晶性化合物から形成されることが好ましい。光学異方性層は、透明フィルム1上に設けられた配向膜の上に形成することが好ましい。

【0031】

配向膜は、ポリマーのラビング処理により形成することが好ましい。ポリビニルアルコールが、好ましいポリマーであり、疎水性基が結合している変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。配向膜については国際公開第01/88574A1号パンフレットの43頁24行～49頁8行の記載を参照することができる。本発明における実施の形態では、上記光学異方性層と透明フィルム1との間に、配向膜を設けることが好ましい。

【0032】

光学異方性層に用いる液晶性化合物には、棒状液晶性化合物及びディスコティック(円盤状)液晶性化合物が含まれる。棒状液晶性化合物及びディスコティック液晶性化合物は、高分子液晶でも低分子液晶でもよく、さらに、低分子液晶が架橋され液晶性を示さなくなったものも含まれる。

【0033】

このような光学異方性層の厚さは、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが最も好ましい。

【0034】

[光学異方性層形成用塗布液]

光学異方性層は、液晶性化合物及び、必要に応じて、重合性開始剤や任意の成分を含む塗布液を、配向膜の上に塗布することで形成できる。

【0035】

塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド(例えば、N,N-ジメチルホルムアミド)、スルホキシド(例えば、ジメチルスルホキシド)、ヘテロ環化合物(例えば、ピリジン)、炭化水素(例えば、ベンゼン、ヘキサン)、アルキルハライド(例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタン)、エステル(例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル)、ケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトン)、エーテル(例えば、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン)が含まれる。アルキルハライド及びケトンが好ましい。2種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

【0036】

塗布液の塗布は、公知の方法(例えば、ワイヤーバーコーティング法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバーズグラビアコーティング法、ダイコーティング法、スロットダイコーティング法)により実施できる。

【0037】

次に、本発明で光学異方性層を形成する際に好ましく用いられるダイコーティング法

10

20

30

40

50

塗布について説明する。

図 1 は、本発明において特に好ましいスロットダイを用いたコーターの概略図である。また図 2 は、スロットダイ 13 の断面形状を従来のものと比較して示すもので、(A) は本発明において特に好ましいスロットダイ 13 を示し、(B) は従来のスロットダイ 30 を示している。図 1 において、コーター 10 は、バックアップロール 11 に支持されて連続走行するウェブ 12 に対して、スロットダイ 13 から塗布液 14 をビード 14a にして塗布することにより、ウェブ 12 に塗布膜 14b を形成する。

【0038】

スロットダイ 13 は、その内部にポケット 15、スロット 16 が形成されている。ポケット 15 は、その形状の断面が曲線及び直線で構成される。例えば図 1 に示すような略円形でもよいし、半円形でもよい。ポケット 15 は、スロットダイ 13 の幅方向にその断面形状をもって延長された塗布液の液溜め空間で、その有効延長の長さは、塗布幅と同等か若干長めにするのが一般的である。ポケット 15 への塗布液 14 の供給は、スロットダイ 13 の側面から、又はスロットとは反対側の面中央から行い、ポケット 15 には塗布液 14 が漏れ出ないようにするための栓を設けている。

【0039】

スロット 16 は、ポケット 15 からウェブ 12 への塗布液 14 の流路であり、ポケット 15 と同様に、スロットダイ 13 の幅方向にその断面形状をもち、ウェブ側に位置する開口部 16a {図 2 (A) に示す} は、一般に、図示しない幅規制板のようなものを用いて、概ね塗布幅と同じ長さの幅になるように調整する。このスロット 16 の、スロット先端におけるバックアップロール 11 のウェブ走行方向の接線とのなす角は、一般に 30° 以上 90° 以下であり、さらに、本発明の効果は上記形状のスロットダイに限定されるものではない。

【0040】

スロット 16 の開口部 16a が位置するスロットダイ 13 の先端リップ 17 は、先細りに形成されており、その先端はランドと呼ばれる平坦部 17a とされている。この平坦部 17a であって、スロット 16 に対してウェブ 12 の進行方向の上流側を以下、上流側リップランド 18 と称し、下流側を下流側リップランド 19 と称する。

【0041】

図 2 (A) において、下流側リップランド 19 のウェブ走行方向における長さ I_{L0} は $30\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $30\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $30\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$ である。また、上流側リップランド 18 のウェブ走行方向における長さ I_{UP} は特に限定されないが、 $500\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ の範囲で好ましく用いられる。

【0042】

図 2 (B) に示される従来のスロットダイ 30 では、下流側リップランド 31 のランド長さ I_{L0} について考慮されておらず、ほぼ上流側リップランドの長さ I_{UP} と同様の長さとなっている。なお、符号 32 はポケット、33 はスロットを示している。これに対して、本発明において好ましく用いられるスロットダイ 13 では、下流側リップランド長さ I_{L0} が短くされており、これによって、湿潤膜厚が $20\mu\text{m}$ 以下の塗布を精度良くおこなうことができる。しかも、この下流側リップランド 19 のランド長さ I_{L0} を $30 \sim 100\mu\text{m}$ の範囲にすることで、寸法精度のよいリップランドを形成することができる。

【0043】

また、塗膜の膜厚を高精度で均一化するためには、下流側リップランド 19 のランド長さ I_{L0} のスロットダイ 13 の幅方向における変動幅を $20\mu\text{m}$ 以内にするのが好ましい。これは下流側リップランド 19 のランド長さ I_{L0} が大きくなりすぎなければ、ビードの形成が不安定になるなどの不具合が生じないからである。また、かすかな外乱でビードが不安定となって、製造適性が低下するなどの問題も起こらない。このため、スロットダイ 13 の幅方向での変動幅が $20\mu\text{m}$ 以内におさまるようにスロットダイ 13 を制作することが好ましい。

【0044】

10

20

30

40

50

スロット 16 の開口部 16 a を含む先端リップ 17 の強度や、表面状態の向上対策としては、少なくともこの箇所を含むスロットダイの材質を、WC を主成分とする超硬材質にすることが好ましい。超硬材質を用いることにより、表面形状の均質性と併せ、常に吐出される塗布液による先端リップの摩耗への対策にもなる。塗布液として研磨材を含む磁性液等を塗布する場合は特に有効である。超硬材質としては、平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の WC 炭化物結晶を、Co をはじめとする結合金属で結合してなる材質を使用することが好ましいが、結合金属はこれに限定されず、Ti、Ta、Nb をはじめとする各種金属を使用することもできる。なお、WC 結晶の平均粒径は $5\ \mu\text{m}$ 以内であれば、任意の平均粒径のものをよい。

【0045】

さらに、薄層の塗布膜厚を高精度に均一に維持するためには、下流側リップランド 19 のランド長さ L_0 の塗布幅方向における寸法精度を維持するほかに、スロットダイ 13 の先端リップ 17 とバックアップロール 11 の両方の真直度も重要である。これはスロットダイ 13 の先端部とバックアップロール 11 の真直度の 2 つの組み合わせにより達成されるので、どちらかのみを精度良くするのではなく、両方の精度を良くすることが好ましい。必要真直度は下記の数式 (5) を利用して、概算ではあるが、実用的に十分な精度で求めることができるが、これに限定されない。

$$\text{数式 (5)} : P_0 - P_p = 1.34 \frac{\mu U}{h} \left(\frac{d}{2} - h \right)^{2/3} + 12 \mu U L_0 \left(\frac{d}{2} - h \right) / d^3 - 12 \mu h U L / D^3$$

【0046】

ここで、 P_0 はウェブ 12 の走行方向側におけるビードメニスカス外の圧力、 P_p はポケット 15 の内圧であり、以下図示しないが、 σ は塗布液 14 の表面張力、 μ は塗布液 14 の粘度、 U は塗布速度、 h は膜厚、 d は下流側リップランド 19 とウェブ 12 との隙間の長さ、 L はスロットダイ 13 のスロット 16 の長さ、 D はスロットダイ 13 のスロット間隙である。

【0047】

そしてスロットダイ 13 のポケット 15 の内圧 P_p とウェブ進行方向側のビードメニスカス外の圧力 P_0 の差圧 $P_0 - P_p$ を、スロットダイ 13 の幅方向に一定として、上記数式 (5) を用いて、必要真直度を求める。これは、スロットダイ 13 の先端部とバックアップロール 11 との隙間の長さ d が変化しても、スロットダイ 13 のポケット 15 の中と前記ビードメニスカス外の差圧が一定となるように、スロットダイ 13 の幅方向の流れがポケット 15 の中で発生して、流量分布となることによる。

【0048】

上記数式 (5) を用いることにより、条件により厳密には異なるが、一般の工業的生産に用いられる塗布系においては、 $5\ \mu\text{m}$ 程度のダイブロック幅方向の真直度で、塗布膜厚分布が 2 % 程度発生することになる。従って、高精度の薄膜塗布を実施する際の限界はこの数字であるとみなすことができる。これにより、前記スロットダイ 13 を塗布位置にセットしたときに、前記先端リップとウェブとの隙間の前記スロットダイ幅方向における変動幅が $5\ \mu\text{m}$ 以内となるように、先端リップと前記バックアップロールの真直度を出す。

【0049】

[液晶性化合物]

以下に本発明に用いる液晶性化合物について記載するが、液晶性化合物としては、ディスコティック液晶性化合物を用いることが好ましい。

【0050】

(棒状液晶性化合物)

棒状液晶性化合物としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類及びアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

なお、棒状液晶性化合物には、金属錯体も含まれる。また、棒状液晶性化合物を繰り返す単位中に含む液晶ポリマーも、棒状液晶性化合物として用いることができる。言い換えると、棒状液晶性化合物は、（液晶）ポリマーと結合していてもよい。

【 0 0 5 2 】

棒状液晶性化合物については、「季刊化学総説」第 22 巻「液晶の化学」（1994）日本化学会編の第 4 章、第 7 章及び第 11 章、及び「液晶デバイスハンドブック」日本学術振興会第 142 委員会編の第 3 章に記載がある。

【 0 0 5 3 】

棒状液晶性化合物の複屈折率は、0.001～0.7 の範囲にあることが好ましい。

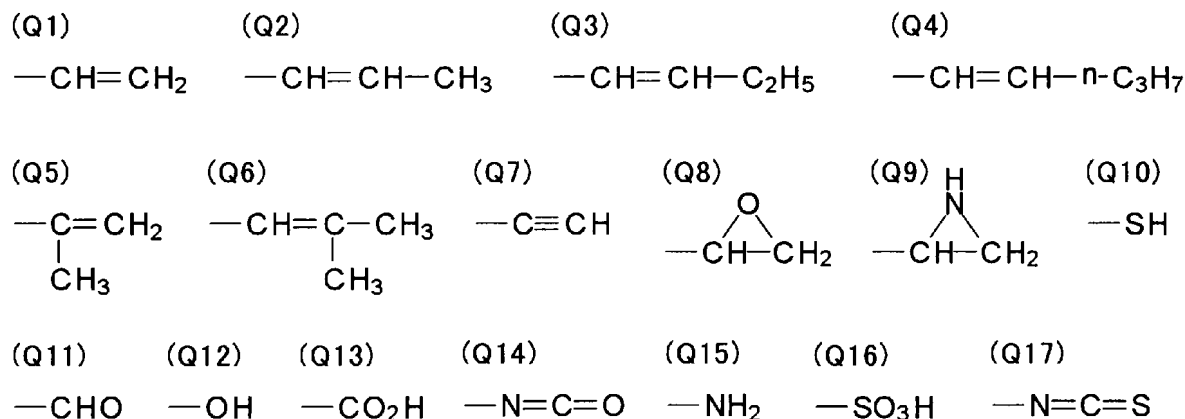
10

【 0 0 5 4 】

棒状液晶性化合物は、その配向状態を固定するために、重合性基を有することが好ましい。重合性基（Q）の例を、以下に示す。

【 0 0 5 5 】

【 化 1 】



20

【 0 0 5 6 】

重合性基（Q）は、不飽和重合性基（Q1～Q7）、エポキシ基（Q8）又はアジリジニル基（Q9）であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基（Q1～Q6）であることが最も好ましい。

30

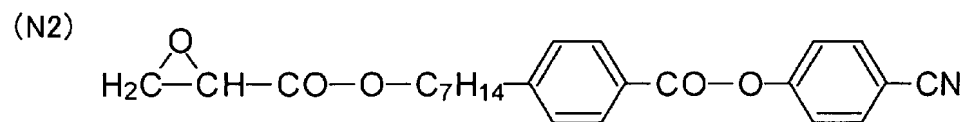
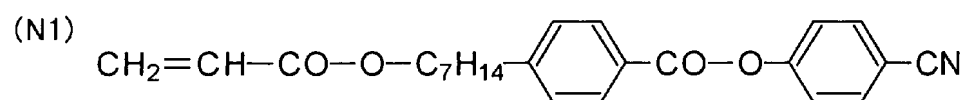
【 0 0 5 7 】

棒状液晶性化合物は、短軸方向に対してほぼ対称となる分子構造を有することが好ましい。そのためには、棒状分子構造の両端に重合性基を有することが好ましい。

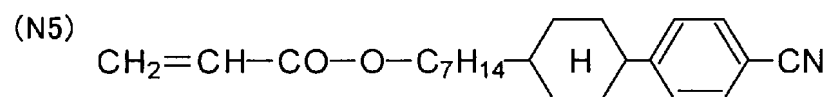
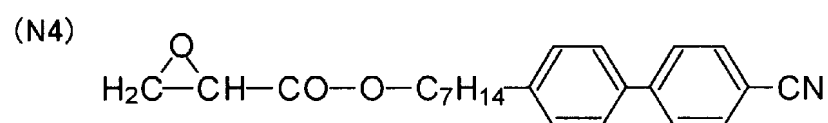
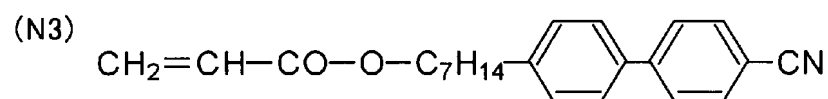
以下に、棒状液晶性化合物の例を示す。

【 0 0 5 8 】

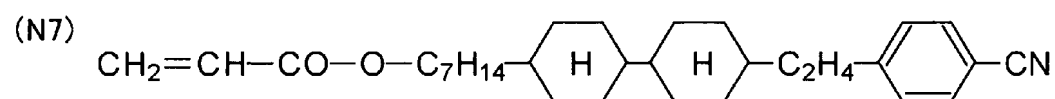
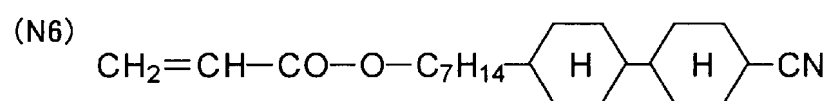
【化 2】



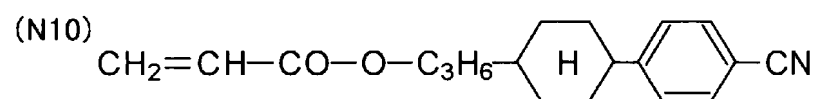
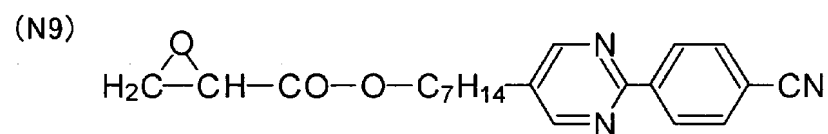
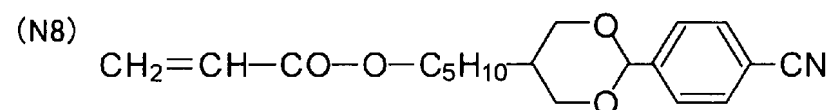
10



20



30

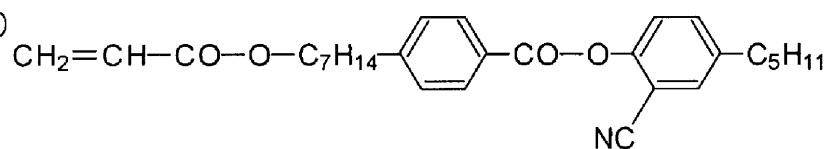


40

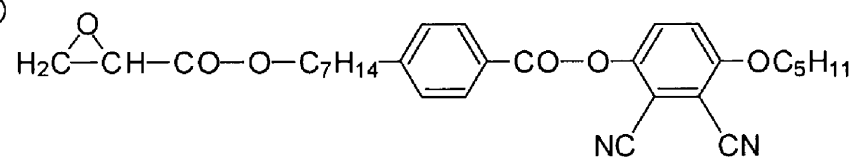
【 0 0 5 9 】

【化 3】

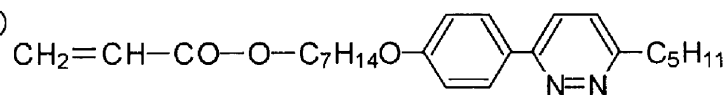
(N11)



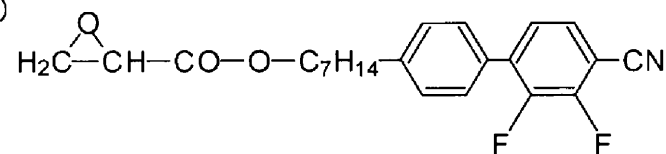
(N12)



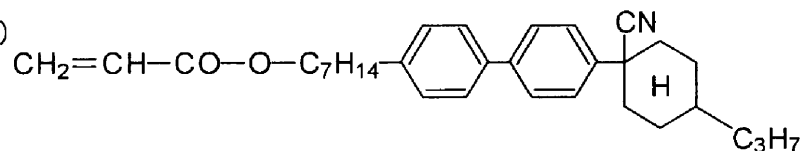
(N13)



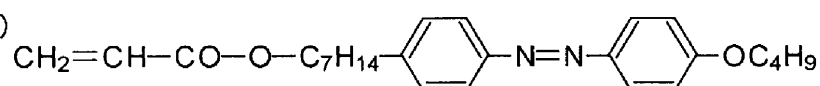
(N14)



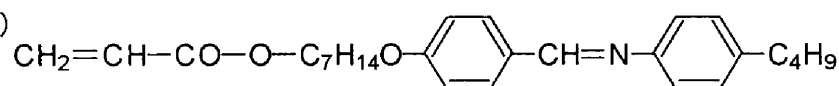
(N15)



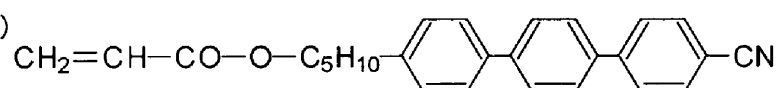
(N16)



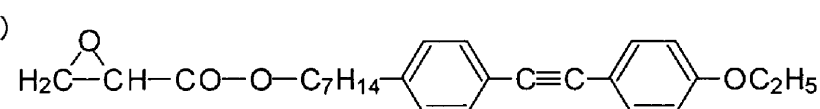
(N17)



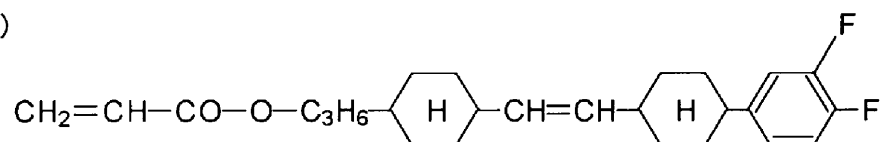
(N18)



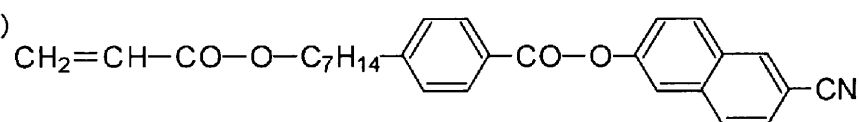
(N19)



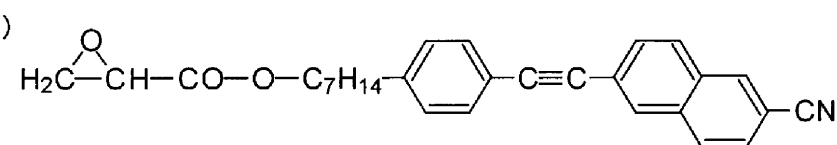
(N20)



(N21)



(N22)



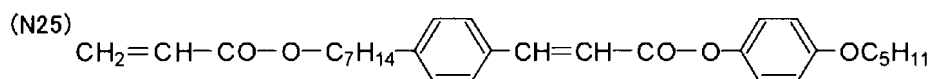
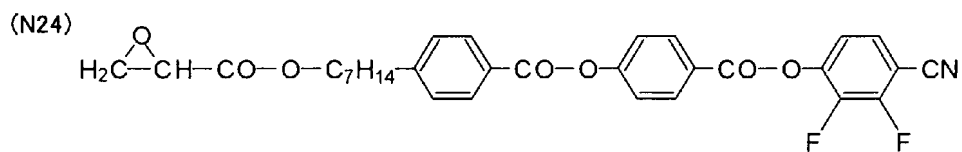
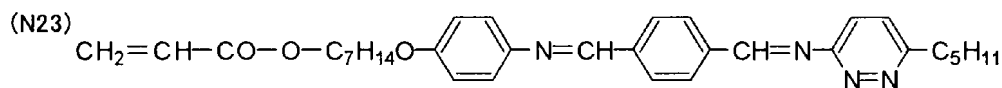
10

20

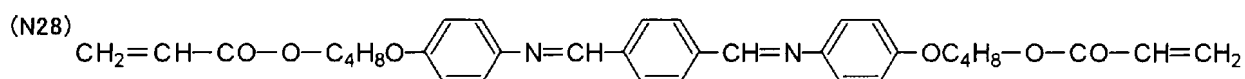
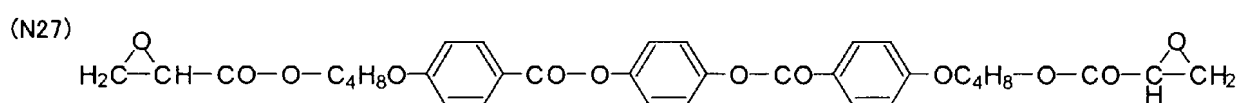
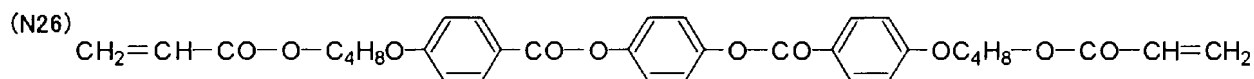
30

40

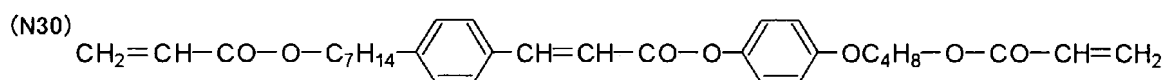
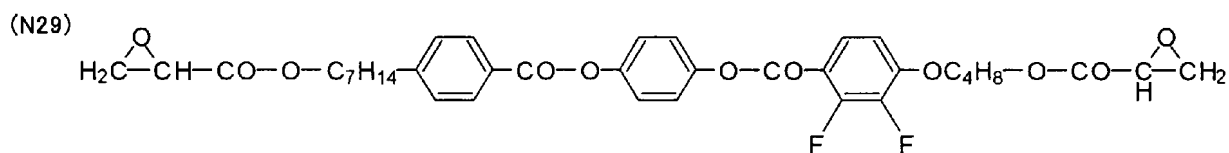
【化 4】



10

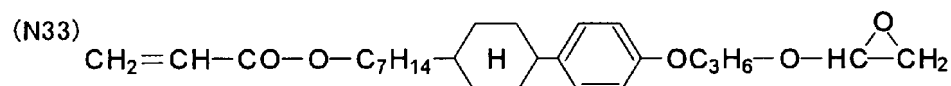
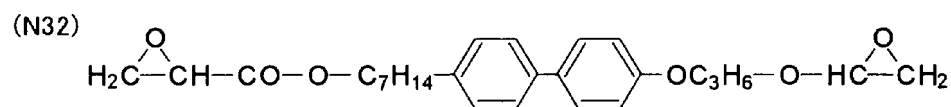
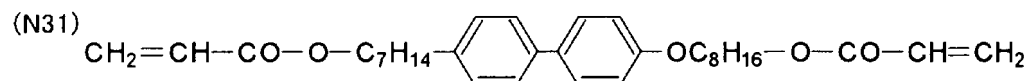


20

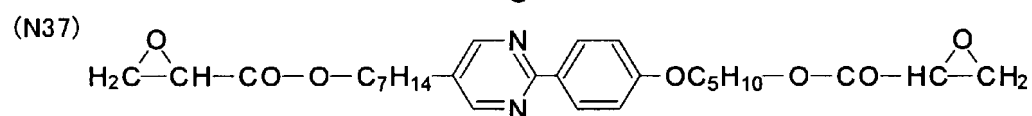
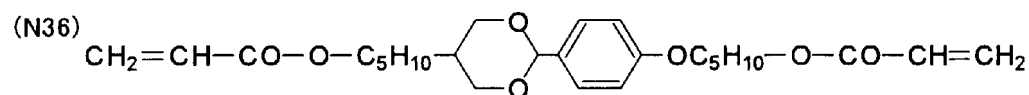
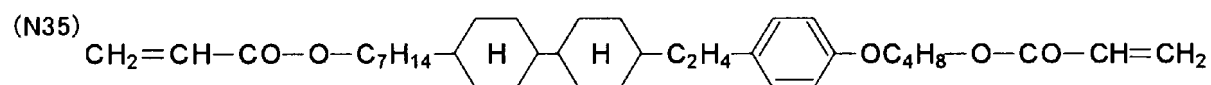
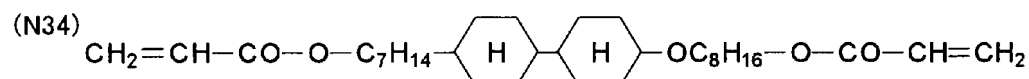


【 0 0 6 1 】

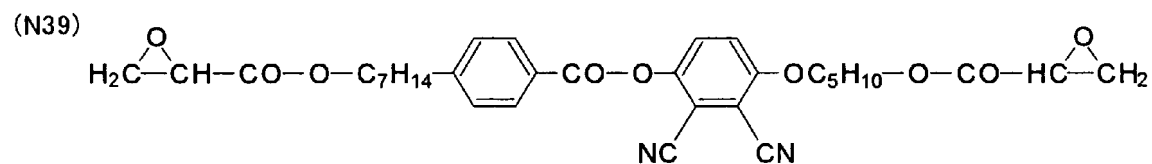
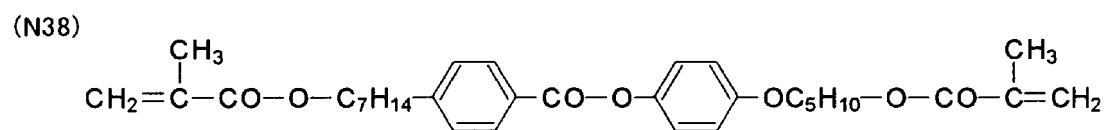
【化 5】



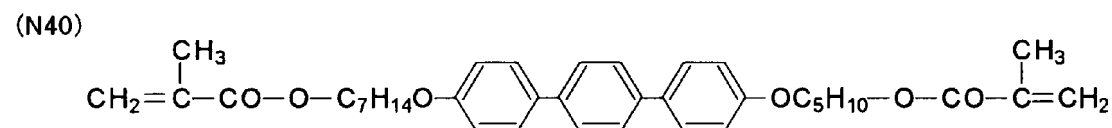
10



20



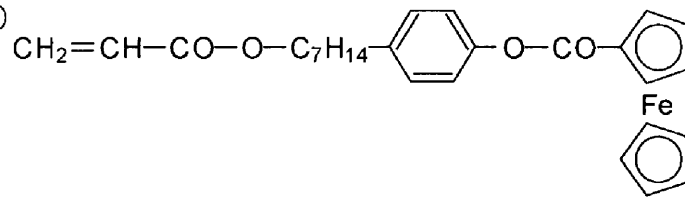
30



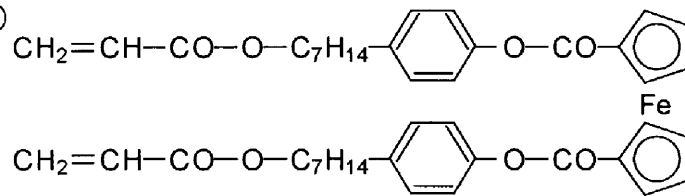
【 0 0 6 2 】

【化 6】

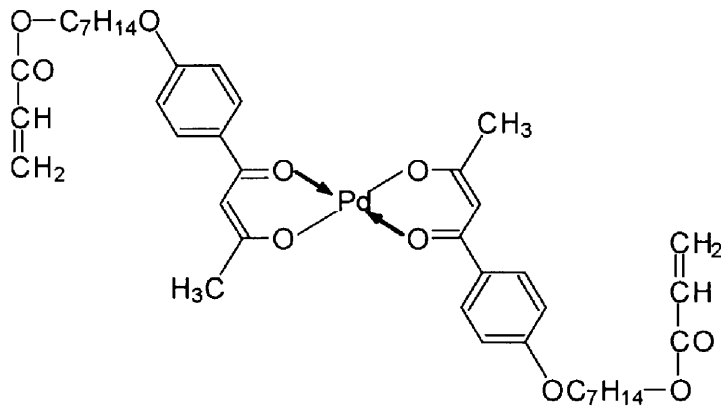
(N41)



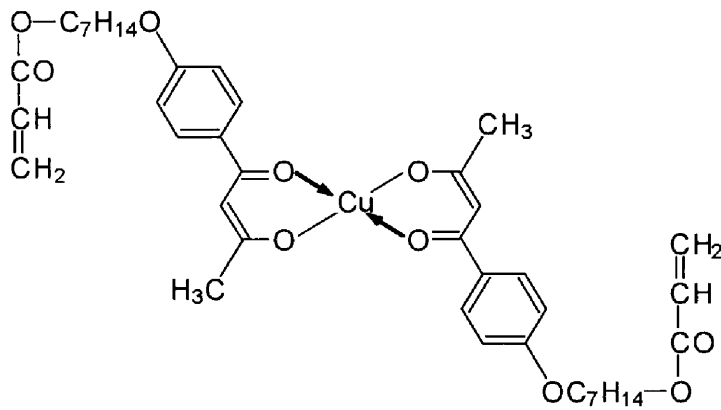
(N42)



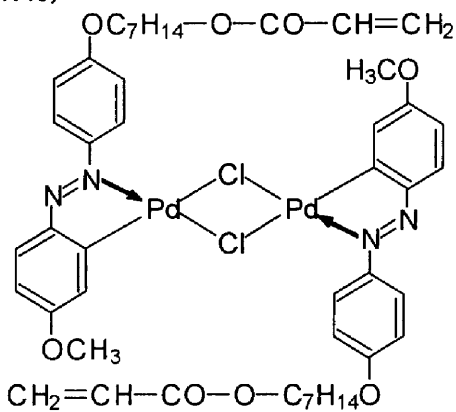
(N43)



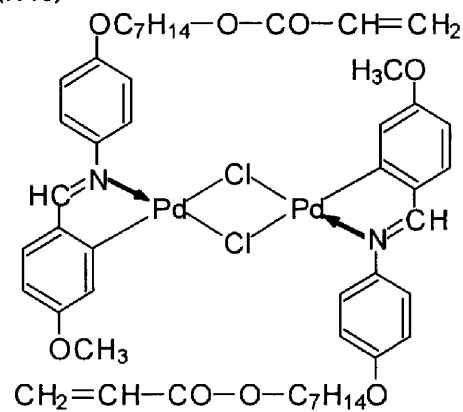
(N44)



(N45)



(N46)



【 0 0 6 3 】

10

20

30

40

ティック液晶性化合物の好ましい例は、特開平 8 - 5 0 2 0 6 号公報に記載されている。また、ディスコティック液晶性化合物の重合については、特開平 8 - 2 7 2 8 4 公報に記載がある。

【 0 0 6 7 】

ディスコティック液晶性化合物を重合により固定するためには、ディスコティック液晶性化合物の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。従って、重合性基を有するディスコティック液晶性化合物は、下記一般式 (1) で表わされる化合物であることが好ましい。

一般式 (1) : $D (- L - X)_{n1}$

式中、D は円盤状コアであり、L は 2 価の連結基であり、X は重合性基であり、そして、 $n1$ は 4 ~ 12 の整数である。

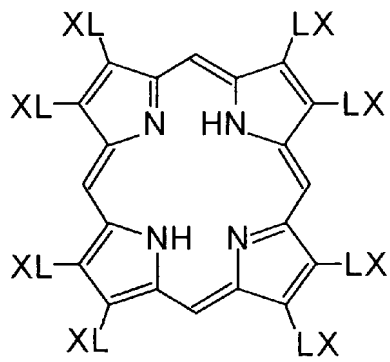
【 0 0 6 8 】

円盤状コア (D) の例を以下に示す。以下の各例において、L X (又は X L) は、2 価の連結基 (L) と重合性基 (X) との組み合わせを意味する。

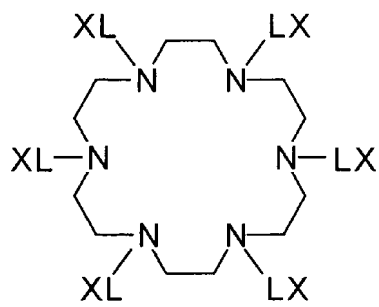
【 0 0 6 9 】

【化 8】

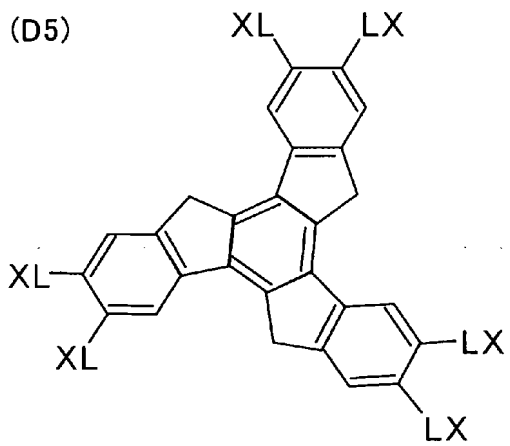
(D1)



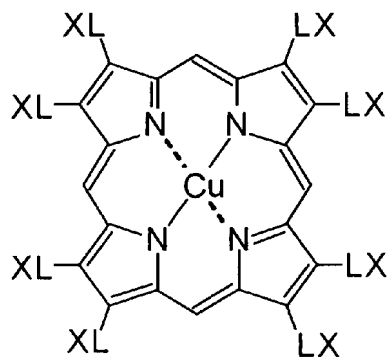
(D3)



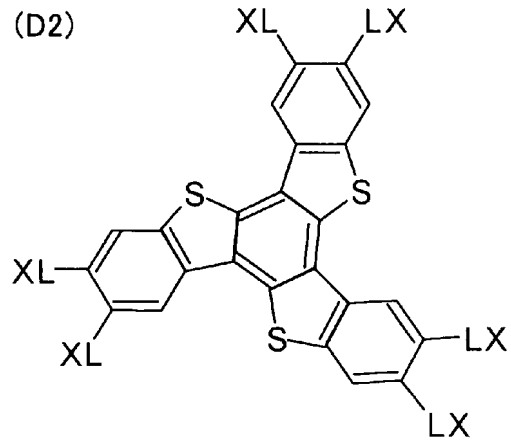
(D5)



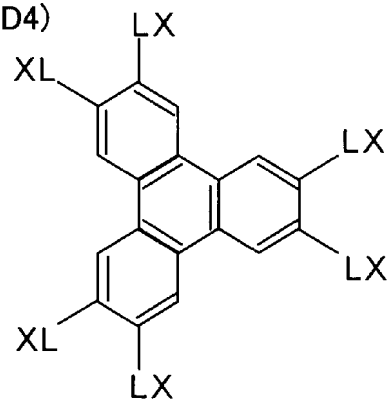
(D7)



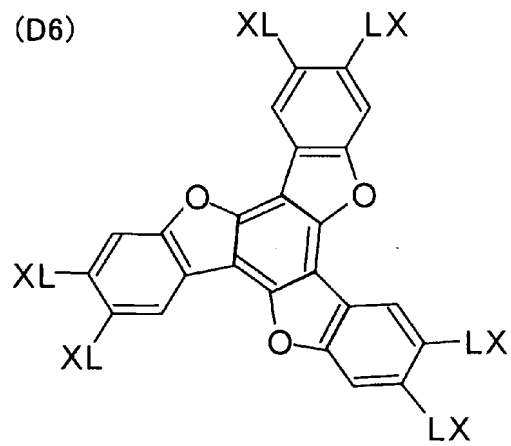
(D2)



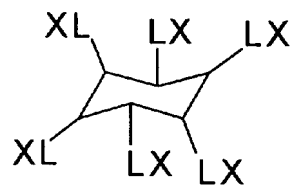
(D4)



(D6)



(D8)



【 0 0 7 0 】

10

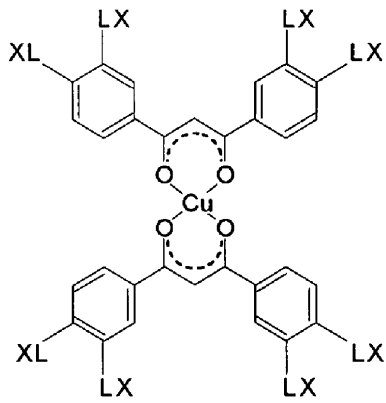
20

30

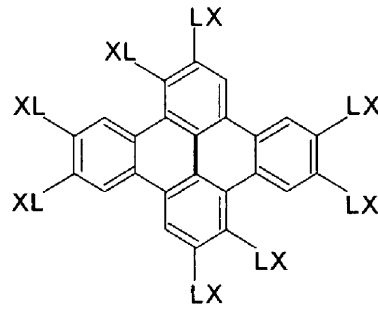
40

【化 9】

(D9)

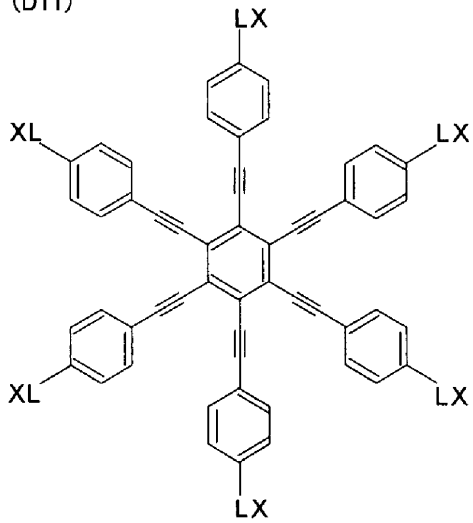


(D10)

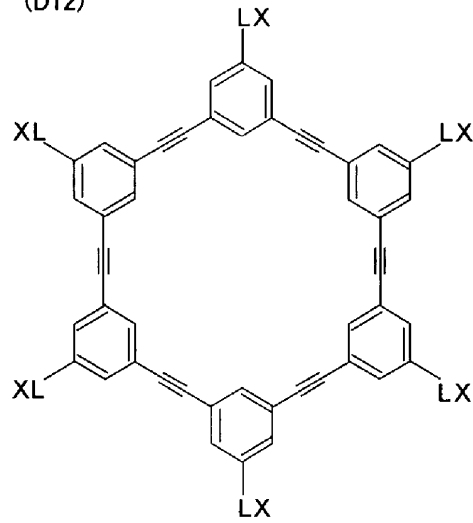


10

(D11)

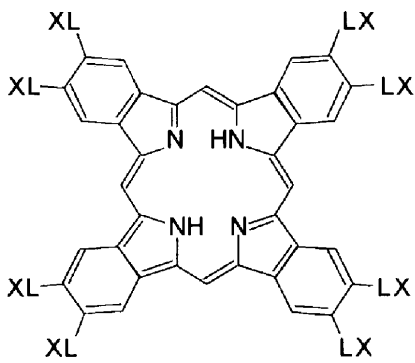


(D12)

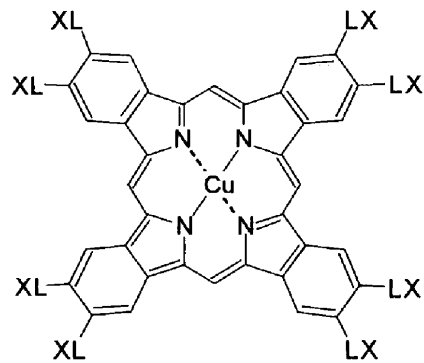


20

(D13)

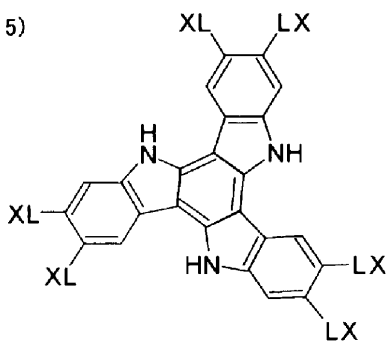


(D14)



30

(D15)



40

【 0 0 7 1 】

前記一般式(1)において、2価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、

50

アリーレン基、-CO-、-NH-、-O-、-S- 及びそれらの組み合わせからなる群、さらにはアルキレン基、アリーレン基、-CO-、-NH-、-O- 及び -S- からなる群、特にアルキレン基、アリーレン基、-CO- 及び -O- からなる群より選ばれる2価の連結基であることが好ましい。連結基(L)は、これらの基を少なくとも2つ組み合わせた2価の連結基であることがさらに好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1~12であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2~12であることが好ましい。アリーレン基の炭素原子数は、6~10であることが好ましい。

【0072】

2価の連結基(L)の例を以下に示す。左側が円盤状コア(D)に結合し、右側が重合性基(X)に結合する。Alはアルキレン基又はアルケニレン基、Arはアリーレン基を意味する。なお、アルキレン基、アルケニレン基及びアリーレン基は、置換基(例えば、アルキル基)を有していてもよい。

10

【0073】

L1: -Al-CO-O-Al-

L2: -Al-CO-O-Al-O-

L3: -Al-CO-O-Al-O-Al-

L4: -Al-CO-O-Al-O-CO-

L5: -CO-Ar-O-Al-

L6: -CO-Ar-O-Al-O-

L7: -CO-Ar-O-Al-O-CO-

20

L8: -CO-NH-Al-

L9: -NH-Al-O-

L10: -NH-Al-O-CO-

L11: -O-Al-

L12: -O-Al-O-

L13: -O-Al-O-CO-

L14: -O-Al-O-CO-NH-Al-

L15: -O-Al-S-Al-

L16: -O-CO-Ar-O-Al-CO-

L17: -O-CO-Ar-O-Al-O-CO-

30

L18: -O-CO-Ar-O-Al-O-Al-O-CO-

L19: -O-CO-Ar-O-Al-O-Al-O-Al-O-CO-

L20: -S-Al-

L21: -S-Al-O-

L22: -S-Al-O-CO-

L23: -S-Al-S-Al-

L24: -S-Ar-Al-

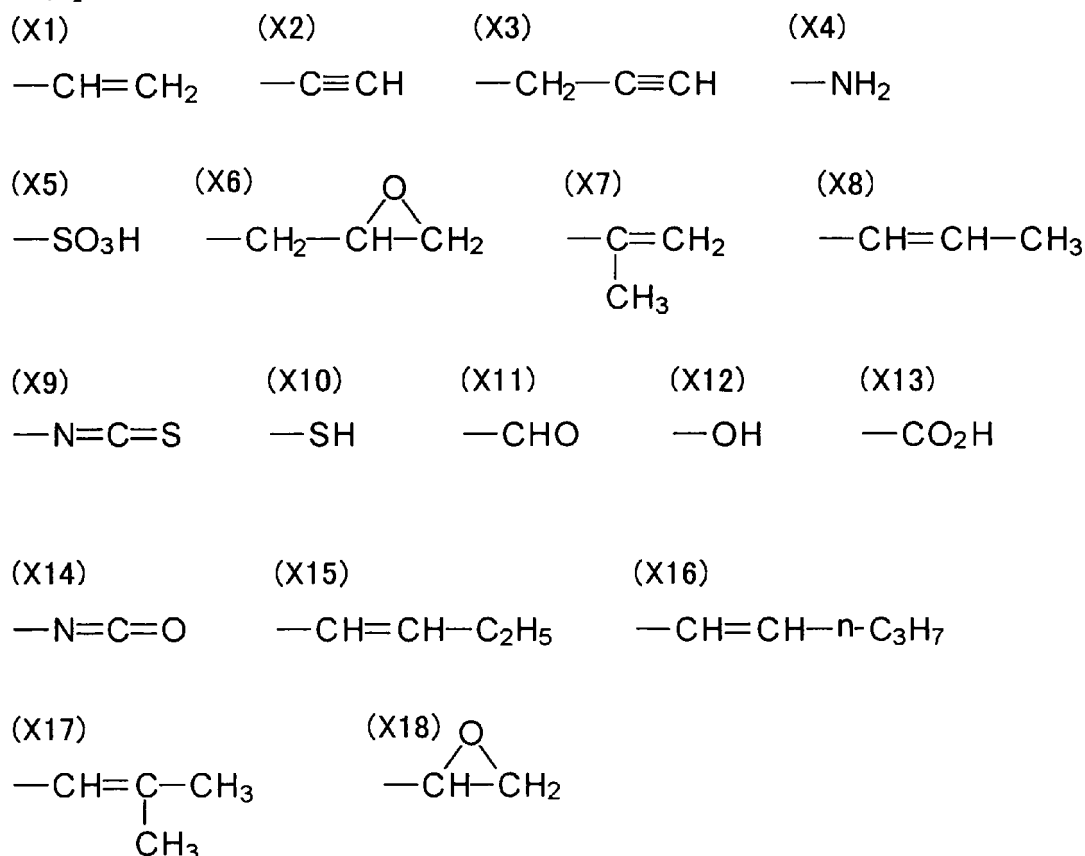
【0074】

前記一般式(1)の重合性基(X)は、重合反応の種類に応じて決定する。重合性基(X)の例を以下に示す。

40

【0075】

【化 1 0】



10

20

【0 0 7 6】

重合性基 (X) は、不飽和重合性基 (X 1、X 2、X 3、X 7、X 8、X 1 5、X 1 6、X 1 7) 又はエポキシ基 (X 6、X 1 8) であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基 (X 1、X 7、X 8、X 1 5、X 1 6、X 1 7) であることが最も好ましい。

【0 0 7 7】

一般式 (1) において、n 1 は 4 ~ 1 2 の整数である。具体的な数字は、円盤状コア (D) の種類に応じて決定される。なお、複数の L と X の組み合わせは、異なってもよいが、同一であることが好ましい。

30

【0 0 7 8】

円盤状液晶性化合物を用いる場合、光学異方性層は円盤状コア (D) の面が、セルロースアシレートフィルム表面に対して傾き、且つ円盤状コア (D) の面とセルロースアシレートフィルム表面とのなす角度は、異方性層の各深さにおいては、揺らぎをもちつつ、光学異方性層の深さ方向においては、変化していることが好ましい。

【0 0 7 9】

ある位置での円盤状コア (D) の面の角度 (平均傾斜角) は、一般に、各深さでは揺らぎをもちつつ、光学異方性層全体としては、深さ方向で且つ光学異方性層の底面からの距離の増加と共に増加又は減少している。平均傾斜角は、距離の増加と共に層全体としては増加することが好ましい。さらに、平均傾斜角の変化としては、連続的増加、連続的減少、間欠的増加、間欠的減少、連続的増加と連続的減少を含む変化、及び増加及び減少を含む間欠的变化などを挙げることができる。間欠的变化は、厚さ方向の途中で平均傾斜角が変化しない領域を含んでいる。平均傾斜角は、平均傾斜角が変化しない領域を含んでいても、全体として増加又は減少していることが好ましい。さらに、平均傾斜角は全体として増加していることが好ましく、特に連続的に変化することが好ましい。

40

【0 0 8 0】

透明フィルム 1 側の円盤状コア (D) の平均傾斜角は、一般にディスコティック液晶性

50

化合物あるいは配向膜の材料を選択することにより、又はラビング処理方法を選択することにより、調整することができる。また、表面側（空気側）の円盤状コア（D）の平均傾斜角は、一般にディスコティック液晶性化合物又は、ディスコティック液晶性化合物とともに使用する他の化合物を選択することにより調整することができる。ディスコティック液晶性化合物とともに使用する化合物の例としては、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマー及びポリマーなどを挙げることができる。更に、平均傾斜角の変化の程度も、上記と同様の選択により調整できる。

【0081】

ディスコティック液晶性化合物とともに使用する可塑剤、界面活性剤及び重合性モノマーとしては、ディスコティック液晶性化合物と相溶性を有し、ディスコティック液晶性化合物の平均傾斜角の変化を与えられるか、あるいは配向を阻害しない限り、どのような化合物も使用することができる。これらの中で、重合性モノマー（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基及びメタクリロイル基を有する化合物など）が好ましい。上記化合物の添加量は、円盤状液晶性化合物に対して一般に1～50質量%の範囲にあり、5～30質量%の範囲にあることが好ましい。

10

【0082】

ディスコティック液晶性化合物とともに使用するポリマーとしては、ディスコティック液晶性化合物と相溶性を有し、ディスコティック液晶性化合物に平均傾斜角の変化を与えられる限り、どのようなポリマーでも使用することができる。ポリマーの例としては、セルロースエステルを挙げることができる。セルロースエステルの好ましい例としては、セルロースアシレート、セルロースアシレートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース及びセルロースアシレートブチレートを挙げることができる。ディスコティック液晶性化合物の配向を阻害しないように、上記ポリマーの添加量は、ディスコティック液晶性化合物に対して一般に0.1～10質量%の範囲にあり、0.1～8質量%の範囲にあることがより好ましく、0.1～5質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

20

【0083】

光学異方性層は、一般にディスコティック液晶性化合物及び他の化合物を溶媒に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱し、その後配向状態（ディスコティックネマチック相）を維持して冷却することにより得られる。あるいは、上記光学異方性層は、円盤状液晶性化合物及び他の化合物（更に、例えば重合性モノマー、光重合開始剤）を溶媒に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱したのち重合させ（UV光の照射等により）、さらに冷却することにより得られる。本発明に用いるディスコティック液晶性化合物のディスコティックネマチック液晶相-固相転移温度としては、70～300 が好ましく、特に70～170 が好ましい。

30

【0084】

[液晶性化合物の配向状態の固定]

配向させた液晶性化合物を、配向状態を維持して固定することができる。固定化は、重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。光重合反応が好ましい。光重合開始剤の例には、
- カルボニル化合物（米国特許第2367661号、同第2367670号の各明細書記載）、
- アシロインエーテル（米国特許第2448828号明細書記載）、
- 炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許第2722512号明細書記載）、
- 多核キノン化合物（米国特許第3046127号、同第2951758号の各明細書記載）、
- トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許第3549367号明細書記載）、
- アクリジン及びフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許第4239850号明細書記載）及びオキサジアゾール化合物（米国特許第4212970号明細書記載）が含まれる。

40

【0085】

光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01～20質量%の範囲にあることが

50

好ましく、0.5～5質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

【0086】

液晶性化合物の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $20\text{ mJ/cm}^2 \sim 50\text{ J/cm}^2$ の範囲にあることが好ましく、 $20 \sim 5000\text{ mJ/cm}^2$ の範囲にあることがより好ましく、 $100 \sim 800\text{ mJ/cm}^2$ の範囲にあることがさらに好ましい。また、光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよく、保護層を、光学異方性層の上に設けてもよい。

【0087】

[ポリマーフィルムからなる光学異方性層]

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

【0088】

ポリマーフィルムの光学異方性は、延伸により得ることが好ましい。延伸は一軸延伸又は二軸延伸であることが好ましい。具体的には、2つ以上のロールの周速差を利用した縦一軸延伸、又はポリマーフィルムの両サイドを掴んで幅方向に延伸するテンター延伸、これらを組み合わせての二軸延伸が好ましい。なお、2枚以上のポリマーフィルムを用いて、2枚以上のフィルム全体の光学的性質が前記の条件を満足してもよい。ポリマーフィルムは、複屈折のムラを少なくするためにソルベントキャスト法により製造することが好ましい。

このようなポリマーフィルムの厚さは、 $20 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $40 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であることが最も好ましい。

【0089】

また、光学異方性層を形成するポリマーフィルムとして、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリアミドイミドポリエステルイミド、及びポリアリールエーテルケトン、からなる群から選ばれる少なくとも1種のポリマー材料を用い、これを溶媒に溶解した溶液を基材に塗布し、溶媒を乾燥させてフィルム化する方法も好ましく用いることができる。この際、これらのポリマーフィルムと基材とを延伸して光学異方性を発現させ、光学異方性層として用いる手法も好ましく用いることができ、本発明におけるセルロースアシレートフィルムは、この場合の基材として好ましく用いることができる。また、これらポリマーフィルムを別の基材の上で作製しておき、ポリマーフィルムを基材から剥離させたのちに本発明におけるセルロースアシレートフィルムと貼合して、あわせて光学異方性層として用いることも好ましい。この手法ではポリマーフィルムの厚さを薄くすることができ、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0090】

[透明フィルム2]

次に、透明フィルム2について説明する。

本発明において、透明フィルム2のレターデーションは小さいことが望ましく、具体的には、波長 630 nm における正面レターデーション R_{e630} 及び膜厚方向のレターデーション R_{th630} の絶対値が、下記数式(1)を満たすことが必要である。

$$\text{数式(1)}: 0 \leq R_{e630} \leq 10 \text{ かつ } |R_{th630}| \leq 25$$

好ましくは下記数式(1-2)、さらに好ましくは下記数式(1-3)を満たすことである。

$$\text{数式(1-2)}: 0 \leq R_{e630} \leq 5 \text{ かつ } |R_{th630}| \leq 20$$

$$\text{数式(1-3)}: 0 \leq R_{e630} \leq 2 \text{ かつ } |R_{th630}| \leq 15$$

ここで、 Re_{630} は波長630nmにおける正面レターデーション値(単位: nm)、 Rth_{630} は波長630nmにおける膜厚方向のレターデーション値(単位: nm)である。

【0091】

また波長分散としては、下記数式(2)を満たすことが必要である。

数式(2): $|Re_{400} - Re_{700}| \leq 10$ で且つ $|Rth_{400} - Rth_{700}| \leq 35$

好ましくは下記数式(2-2)、さらに好ましくは下記数式(2-3)、特に好ましくは下記数式(2-4)を満たすことである。

数式(2-2): $0 \leq Rth_{700} - Rth_{400} \leq 35$

数式(2-3): $|Re_{400} - Re_{700}| \leq 5$ で且つ $|Rth_{400} - Rth_{700}| \leq 25$

数式(2-4): $0 \leq Rth_{700} - Rth_{400} \leq 25$

ここで Re_{400} 及び Re_{700} は、それぞれ波長400nm及び700nmにおける正面レターデーション値(単位: nm)、 Rth_{400} 及び Rth_{700} は、それぞれ波長400nm及び700nmにおける膜厚方向のレターデーション値(単位: nm)である。

【0092】

本発明に用いられる透明フィルム2としては、上記の光学特性を満足する透明フィルムであれば、特に制限を受けることはない。市販のセルロースアシレートフィルム、ノルボルネン系フィルム、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン等が使用出来る。特に、セルロースアシレートフィルムがより好ましい。

以下、透明フィルム2としてセルロースアシレートフィルムを用いる場合を例として本発明を説明する。

【0093】

[セルロースアシレート]

(セルロースアシレート原料綿)

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

【0094】

(セルロースアシレート置換度)

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

【0095】

上記のように本発明において、セルロースの水酸基への置換度については特に限定されないが、セルロースの水酸基へのアシル置換度が2.50~3.00であることが望ましい。さらには置換度が2.60~3.00であることが望ましく、2.65~3.00であることがより望ましい。

【0096】

セルロースの水酸基を置換する、酢酸及び/又は炭素原子数3~22の脂肪酸のうち、炭素数2~22のアシル基としては、脂肪族基でもアシル基でもよく特に限定されず、また単一でも2種類以上の混合物でもよい。それらは、例えばセルロースのアルキルカルボ

ニルエステル、アルケニルカルボニルエステル又は芳香族カルボニルエステル、芳香族アルキルカルボニルエステルなどであり、それぞれさらに置換された基を有していてもよい。これらの好ましいアシル基としては、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、ヘプタノイル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、トリデカノイル、テトラデカノイル、ヘキサデカノイル、オクタデカノイル、i - ブタノイル、t - ブタノイル、シクロヘキサンカルボニル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイル基などを挙げることができる。これらの中でも、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、ドデカノイル、オクタデカノイル、t - ブタノイル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイルなどが好ましく、アセチル、プロピオニル、ブタノイルがより好ましい。

10

【0097】

上記のセルロースの水酸基を置換するアシル置換基のうちで、実質的にアセチル基／プロピオニル基／ブタノイル基の中から選ばれる少なくとも2種類からなる場合においては、その全置換度が2.50～3.00の場合にセルロースアシレートフィルムの光学異方性をより低下でき、好ましい。より好ましいアシル置換度は2.60～3.00であり、さらに望ましくは2.65～3.00である。

【0098】

(セルロースアシレートの重合度)

本発明で好ましく用いられるセルロースアシレートの重合度は、粘度平均重合度で180～700であり、セルロースアセテートにおいては、180～550がより好ましく、180～400が更に好ましく、180～350が特に好ましい。重合度が該上限値以下であれば、セルロースアシレートのドープ溶液の粘度が高くなって、流延によりフィルム作製が困難になるなどの不具合が生じないので好ましい。重合度が該下限値以上であれば、作製したフィルムの強度が低下するなどの不都合が生じないので好ましい。平均重合度は、宇田らの極限粘度法(宇田和夫、斉藤秀夫、「繊維学会誌」、第18巻第1号、105～120頁、1962年)により測定できる。また特開平9-95538号公報にも詳細に記載されている。

20

【0099】

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

30

【0100】

低分子成分が除去されると、平均分子量(重合度)が高くなるが、粘度は通常のセルロースアシレートよりも低くなるため有用である。低分子成分の少ないセルロースアシレートは、通常の方法で合成したセルロースアシレートから低分子成分を除去することにより得ることができる。低分子成分の除去は、セルロースアシレートを適当な有機溶媒で洗浄することにより実施できる。

【0101】

なお、低分子成分の少ないセルロースアシレートを製造する場合、酢化反応における硫酸触媒量を、セルロース100質量部に対して0.5～25質量部に調整することが好ましい。硫酸触媒の量を該範囲にすると、分子量部分布の点でも好ましい(分子量分布の均一な)セルロースアシレートを合成することができる。本発明に用いられるセルロースアシレートの製造時において、その含水率は2質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1質量%以下であり、特に0.7質量%以下の含水率を有するセルロースアシレートである。一般に、セルロースアシレートは、水を含有しており2.5～5質量%が知られている。本発明でこのセルロースアシレートの含水率にするためには、乾燥することが必要であり、その方法は、目的とする含水率になるものであれば特に限定されない。これらのセルロースアシレートは、その原料綿や合成方法は発明協会公開技報(公技番号

40

50

2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)にて7頁～12頁に詳細に記載されている。

【0102】

本発明に用いられるセルロースアシレートは、置換基、置換度、重合度、分子量分布など前記した範囲であれば、単一又は異なる2種類以上のセルロースアシレートを混合して用いることができる。

【0103】

(セルロースアシレートへの添加剤)

以下に本発明に使用するのに好ましい添加剤について説明する。

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

【0104】

本発明においてはセルロースアシレートフィルムの光学異方性、特にフィルム膜厚方向のレターデーション R_{th} を低下させる化合物を、下記数式(3)及び(4)をみたす範囲で少なくとも一種含有することが望ましい。

数式(3): $(R_{th}_A - R_{th}_0) / A - 1.0$

数式(4): $0.01 \leq A \leq 3.0$

上記数式(3)及び(4)において、より望ましくは、

数式(3-2): $(R_{th}_A - R_{th}_0) / A - 2.0$

数式(4-2): $0.05 \leq A \leq 2.5$

であり、さらに望ましくは、

数式(3-3): $(R_{th}_A - R_{th}_0) / A - 3.0$

数式(4-3): $0.1 \leq A \leq 2.0$

である。

ここで、 R_{th}_A は R_{th} を低下させる化合物をA質量%含有したフィルムの R_{th} (nm)、 R_{th}_0 は R_{th} を低下させる化合物を含有しないフィルムの R_{th} (nm)、Aはフィルム原料ポリマーの質量を100としたときの R_{th} を低下させる化合物の質量(%)である。

【0105】

(セルロースアシレートフィルムの光学異方性を低下させる化合物の構造的特徴)

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

光学異方性を十分に低下させ、 R_e 、 R_{th} がともにゼロに近くなるようにするためには、フィルム中のセルロースアシレートが、正面方向及び膜厚方向に配向するのを抑制する化合物を用いることが好ましい。また、光学異方性を低下させる化合物は、セルロースアシレートに十分に相溶し、化合物自身が棒状の構造や平面性の構造を持たないことが有利である。具体的には芳香族基のような平面性の官能基を複数持っている場合、それらの官能基を同一平面ではなく、非平面に持つような構造が有利である。

【0106】

(LogP値)

本発明で用いられるセルロースアシレートフィルムを作製するに当たっては、上記のように、フィルム中のセルロースアシレートが正面方向及び膜厚方向に配向するのを抑制して光学異方性を低下させる化合物のうち、オクタノール-水分配係数(LogP値)が0～7である化合物を選択することが好ましい。LogP値が7以下の化合物であれば、セルロースアシレートとの相溶性に優れ、フィルムの白濁や粉吹きなどの不都合を生じない。またLogP値が0以上の化合物は、親水性が高くなりすぎることがなく、セルロースアセレートフィルムの耐水性を悪化させるなどの問題が生じないので好ましい。LogP値としてさらに好ましい範囲は1～6であり、特に好ましい範囲は1.5～5である。

【0107】

オクタノール - 水分配係数 (log P 値) の測定は、JIS Z - 7260 - 107 (2000) に記載のフラスコ震盪法により実施することができる。また、オクタノール - 水分配係数 (log P 値) は、実測に代わって、計算化学的手法又は経験的方法により見積もることも可能である。計算方法としては、Crippen's fragmentation 法 { " J. Chem. Inf. Comput. Sci. ", 27 巻、p. 21 (1987 年) }、Viswanadhan's fragmentation 法 { " J. Chem. Inf. Comput. Sci. ", 29 巻、p. 163 (1989 年) }、Broto's fragmentation 法 { " Eur. J. Med. Chem. - Chim. Theor. ", 19 巻、p. 71 (1984 年) } などが好ましく用いられるが、Crippen's fragmentation 法がより好ましい。ある化合物の log P の値が、測定方法又は計算方法により異なる場合に、該化合物が上記の範囲内であるかどうかは、Crippen's fragmentation 法により判断するものとする。

10

【0108】

(光学異方性を低下させる化合物の物性)

光学異方性を低下させる化合物は、芳香族基を含有してもよいし、また含有しなくてもよい。さらに光学異方性を低下させる化合物は、分子量が 150 以上 3000 以下であることが好ましく、170 以上 2000 以下であることが好ましく、200 以上 1000 以下であることが特に好ましい。これらの分子量の範囲であれば、特定のモノマー構造であってもよいし、そのモノマーユニットが複数結合したオリゴマー構造、ポリマー構造でもよい。

20

【0109】

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

【0110】

光学異方性を低下させる化合物の添加量は、セルロースアシレートに対して 0.01 ~ 30 質量%であることが好ましく、1 ~ 25 質量%であることがより好ましく、5 ~ 20 質量%であることが特に好ましい。光学異方性を低下させる化合物は、単独で用いても、2 種以上の化合物を任意の比で混合して用いてもよい。

30

【0111】

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

【0112】

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

40

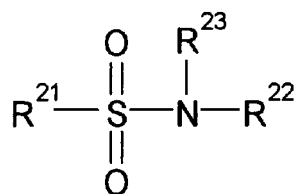
【0113】

以下に本発明で好ましく用いられる、セルロースアシレートフィルムの光学異方性を低下させる化合物の具体例を示すが、本発明はこれら化合物に限定されない。光学異方性を低下させる化合物としては、下記一般式 (2) で表される化合物が好ましい。

一般式 (2) :

【0114】

【化 1 1】



【0 1 1 5】

一般式(2)の化合物について説明する。

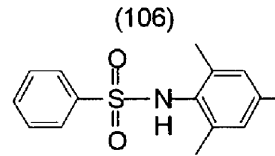
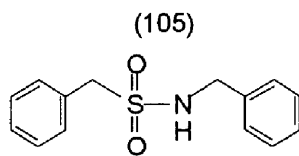
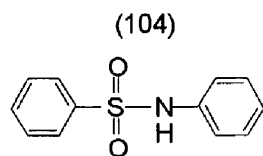
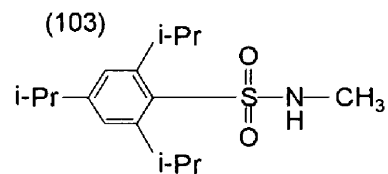
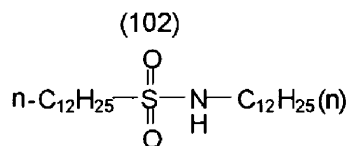
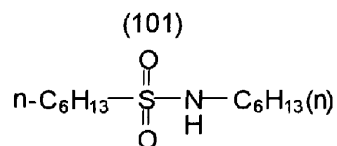
上記一般式(2)において、 R^{21} はアルキル基又はアリール基を表し、 R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。また、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} の炭素原子数の総和が10以上であることが特に好ましい。

【0 1 1 6】

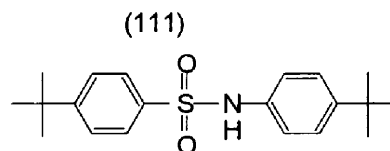
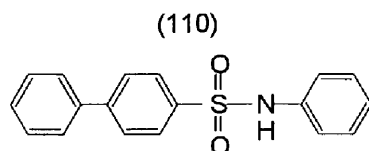
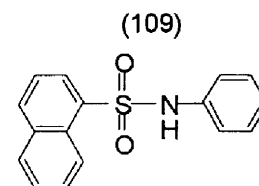
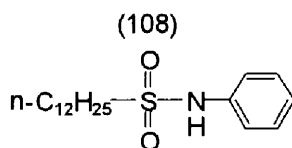
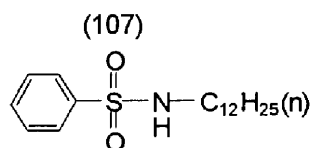
置換基としては、フッ素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、スルホン基及びスルホンアミド基が好ましく、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、スルホン基及びスルホンアミド基が特に好ましい。また、アルキル基は直鎖であっても、分岐であっても、環状であってもよく、炭素原子数1~25のものが好ましく、6~25のものがより好ましく、6~20のもの(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、アミル、イソアミル、*t*-アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ビシクロオクチル、ノニル、アダマンチル、デシル、*t*-オクチル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、ジデシル)が特に好ましい。アリール基としては炭素原子数が6~30のものが好ましく、6~24のもの(例えば、フェニル、ピフェニル、テルフェニル、ナフチル、ピナフチル、トリフェニルフェニル)が特に好ましい。一般式(2)で表される化合物の好ましい例を下記に示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0 1 1 7】

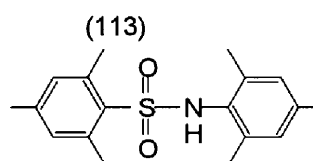
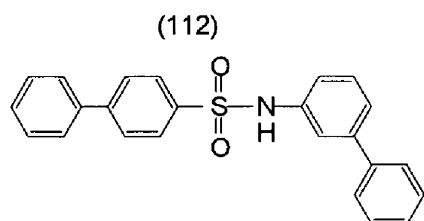
【化 1 2】



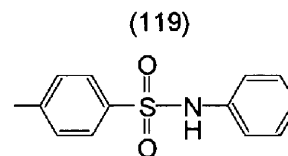
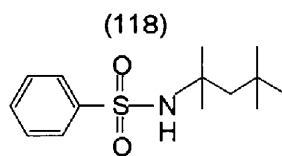
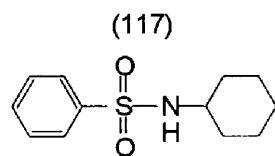
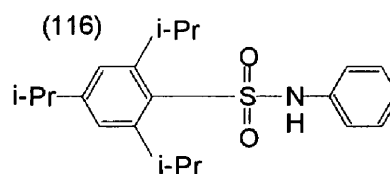
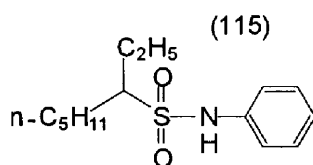
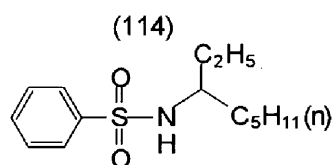
10



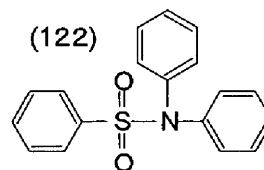
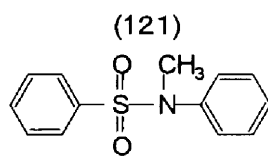
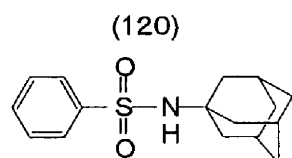
20



30

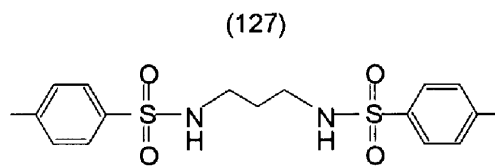
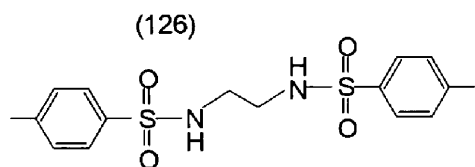
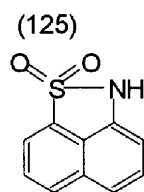
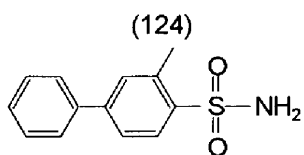
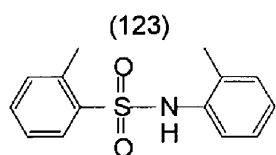


40

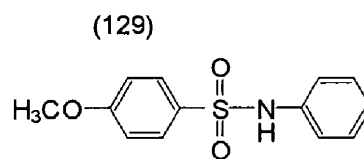
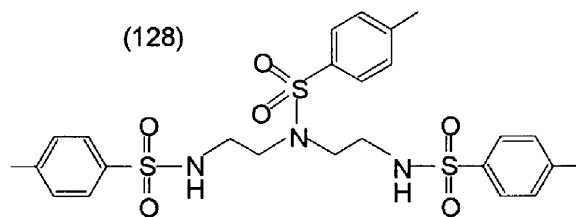


【 0 1 1 8】

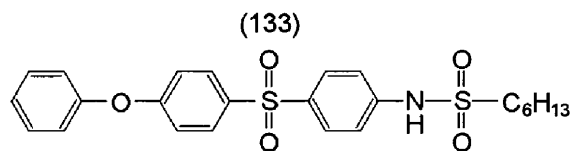
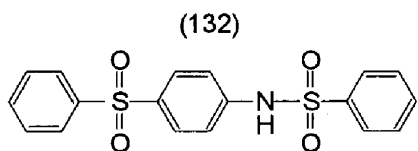
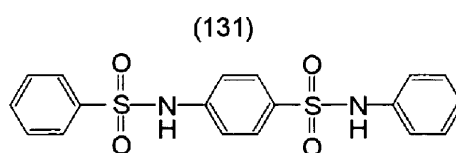
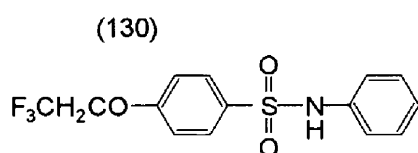
【化 1 3】



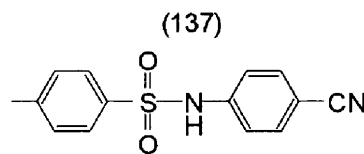
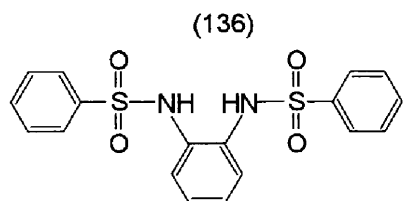
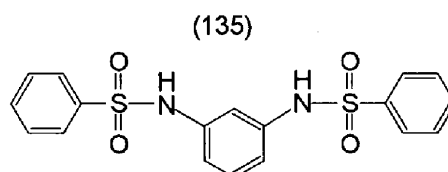
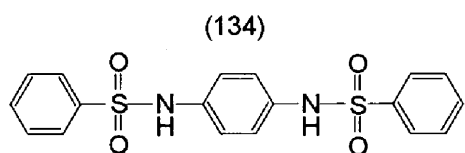
10



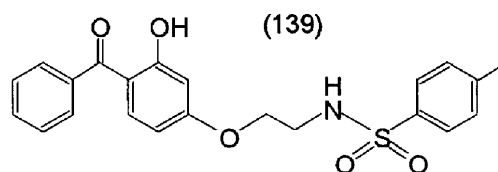
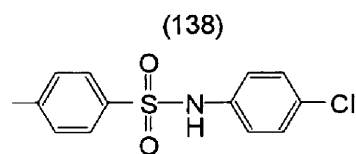
20



30

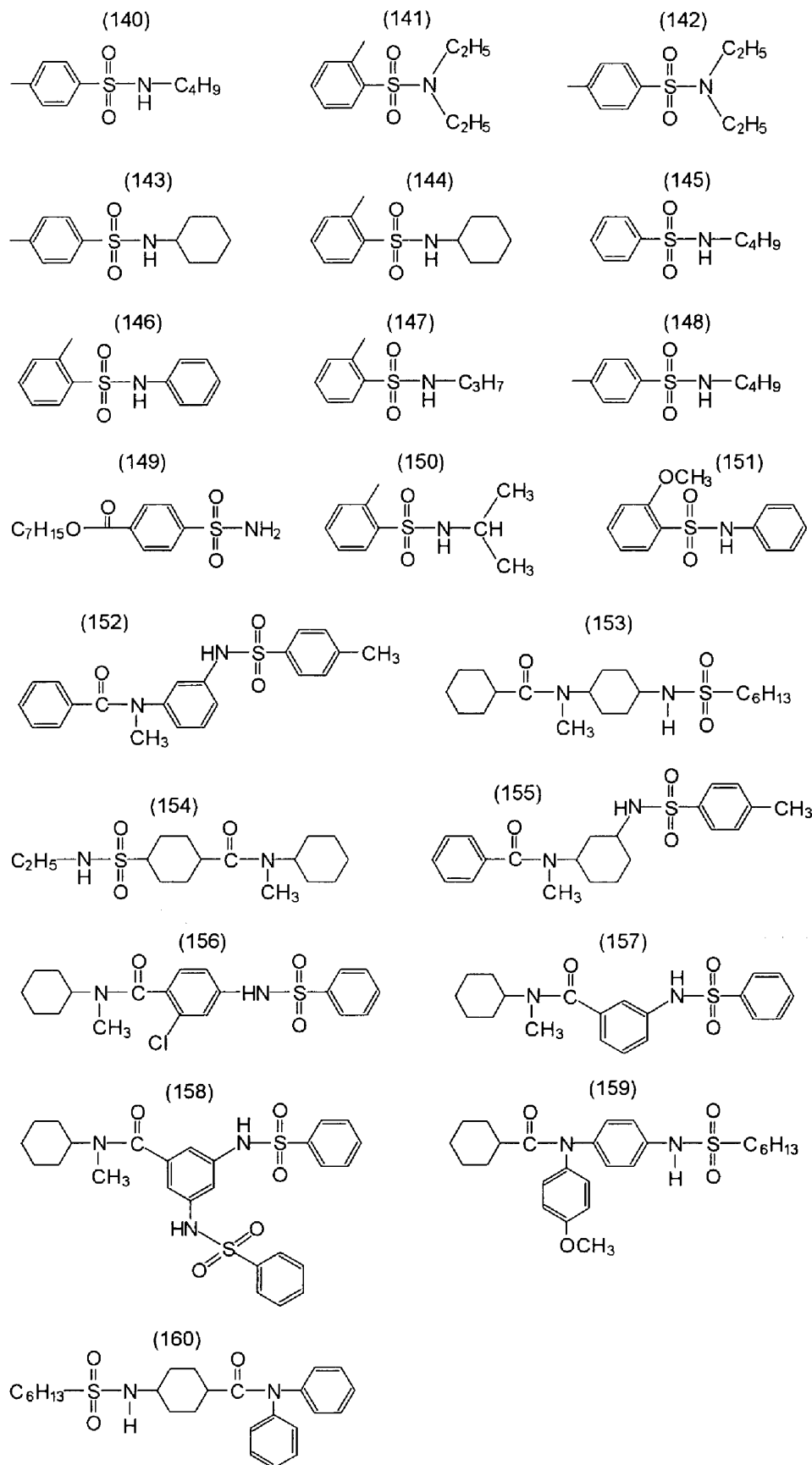


40



【 0 1 1 9】

【化 1 4】



10

20

30

40

50

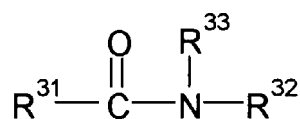
【0 1 2 0】

また、光学異方性を低下させる化合物としては、下記一般式(3)で表される化合物もまた好適に使用することができる。

一般式(3)：

【0121】

【化15】



【0122】

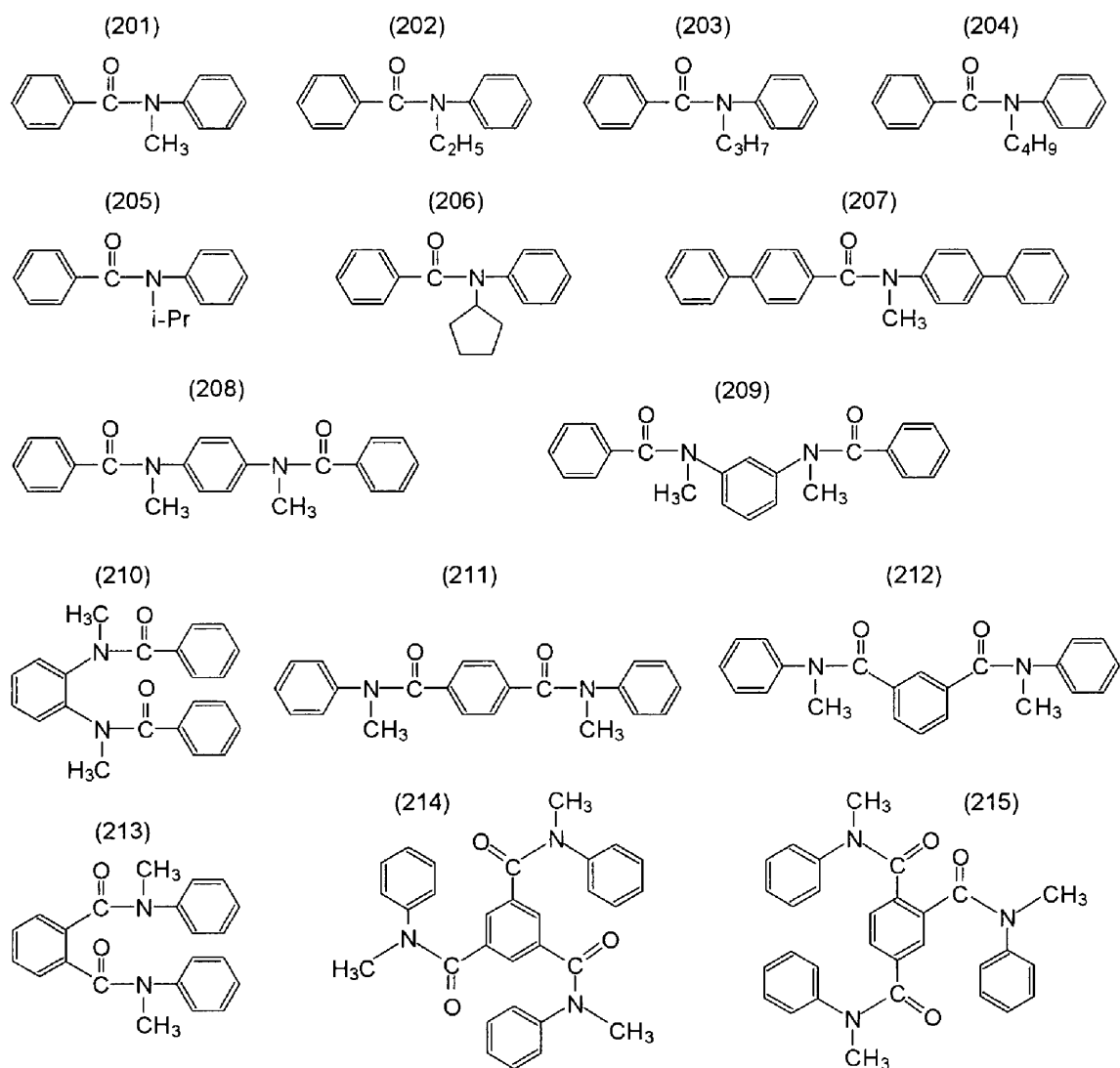
式中、 R^{31} はアルキル基又はアリール基を表し、 R^{32} 及び R^{33} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

【0123】

以下に、上記一般式(3)で表される化合物の、好ましい具体例を示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0124】

【化16】



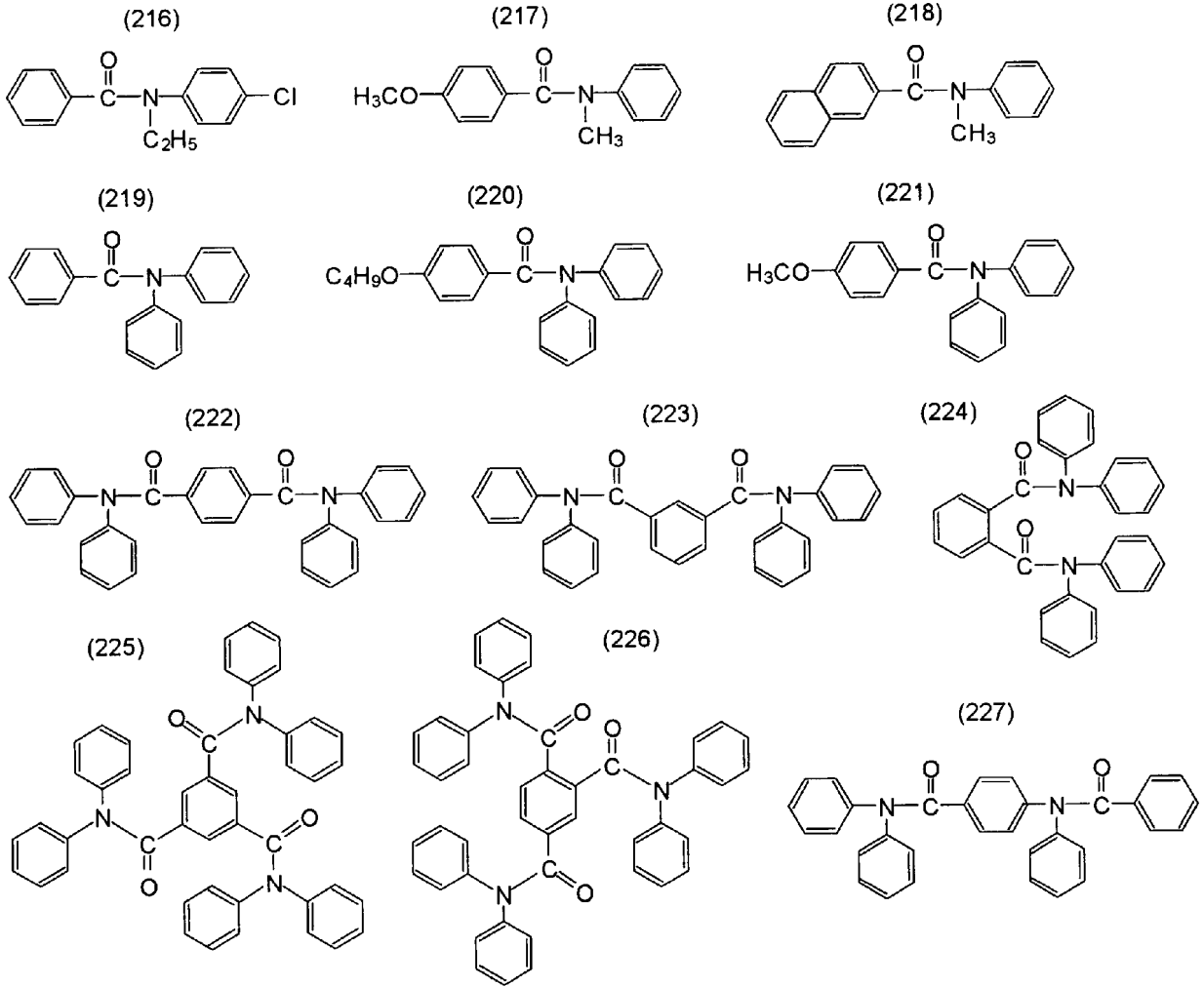
10

20

30

40

【化 1 7】



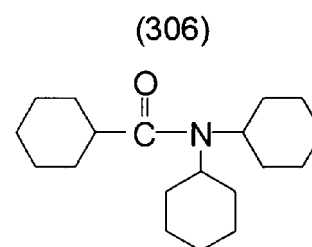
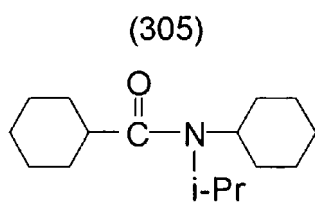
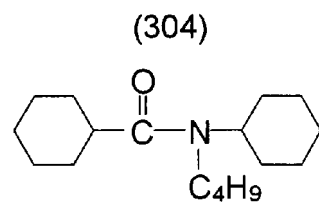
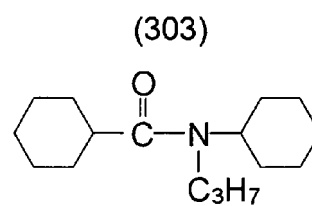
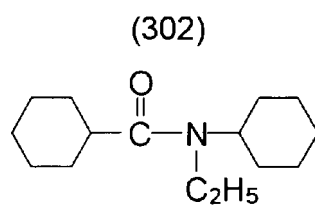
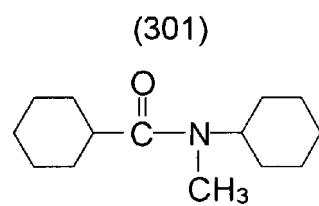
10

20

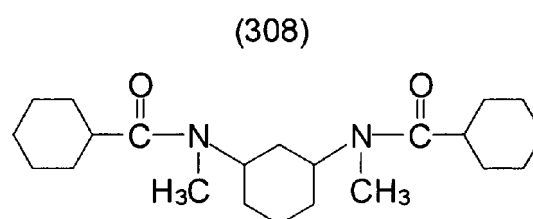
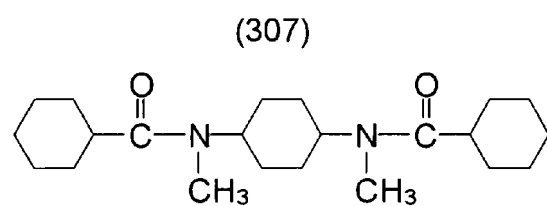
【 0 1 2 5 】

30

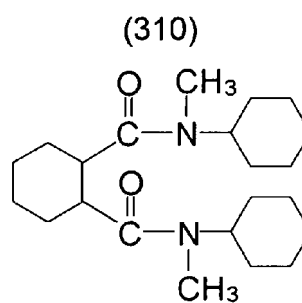
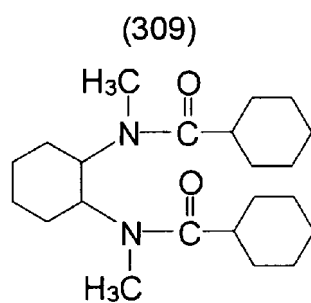
【化 1 8】



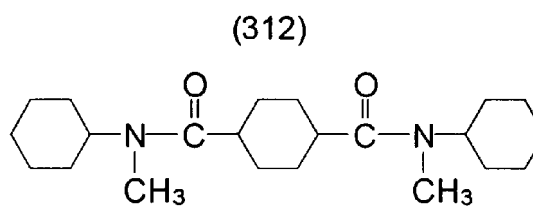
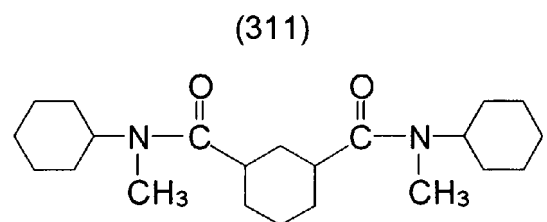
10



20

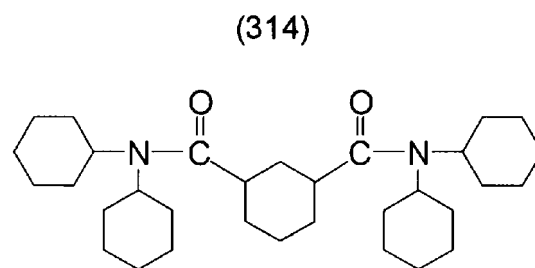
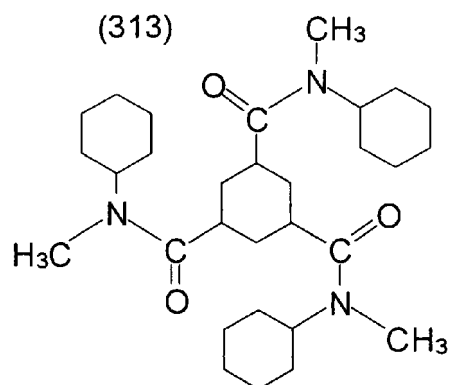


30

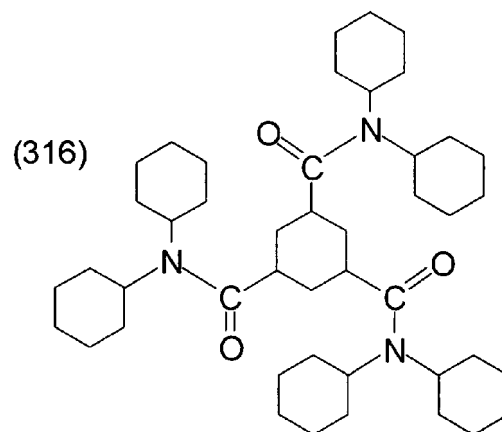
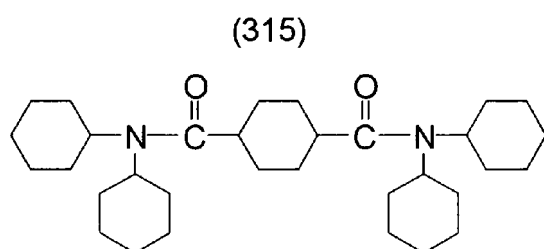


【 0 1 2 6 】

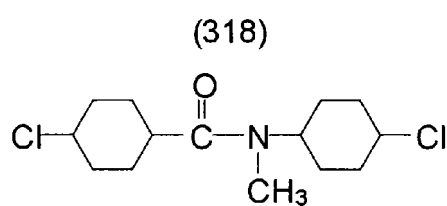
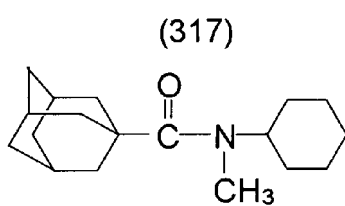
【化 1 9】



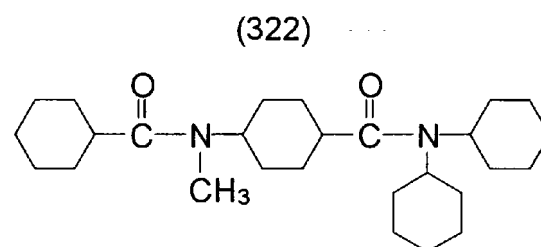
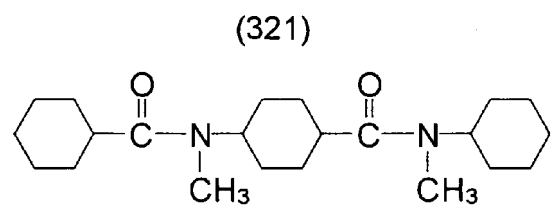
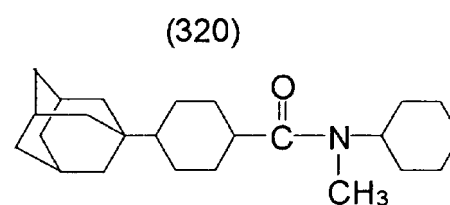
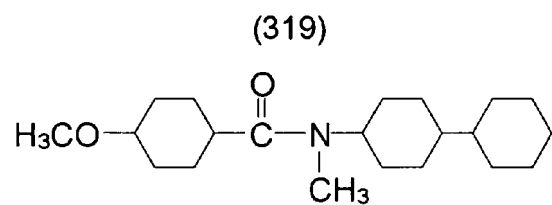
10



20



30

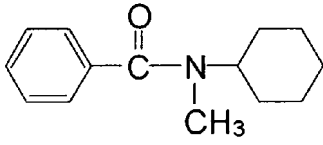


40

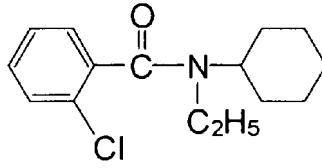
【 0 1 2 7 】

【化 2 0】

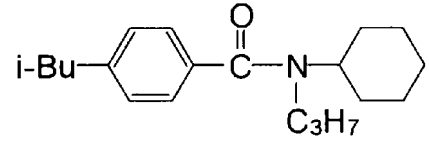
(401)



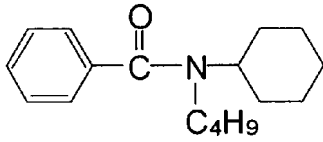
(402)



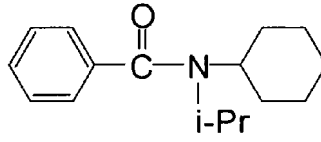
(403)



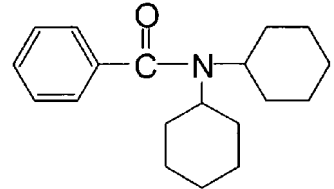
(404)



(405)

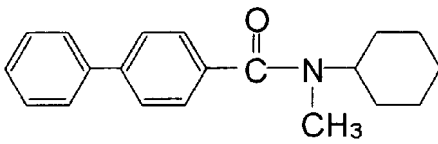


(406)

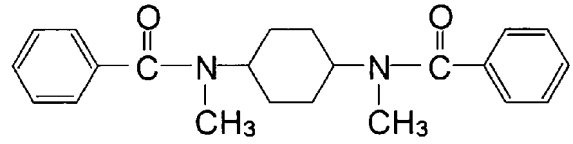


10

(407)

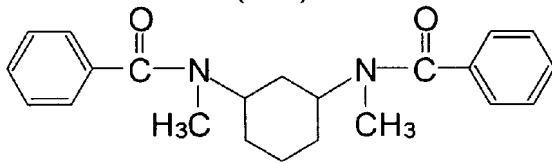


(408)

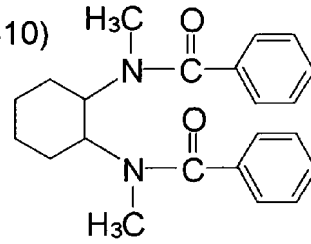


20

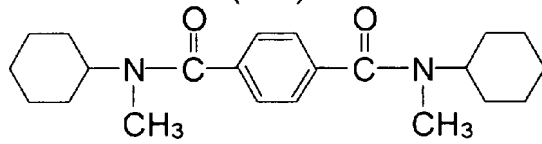
(409)



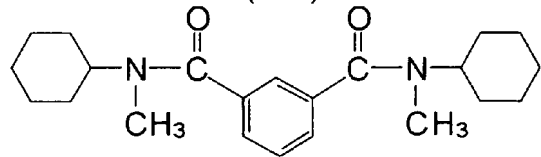
(410)



(411)



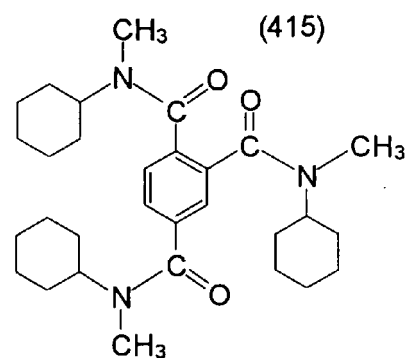
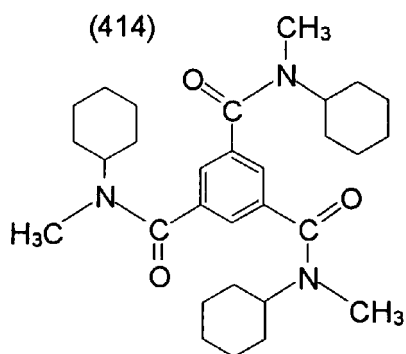
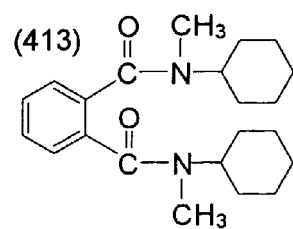
(412)



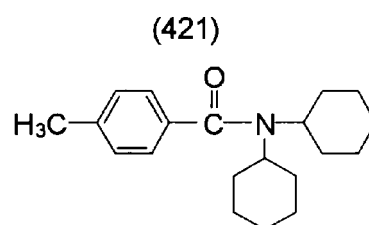
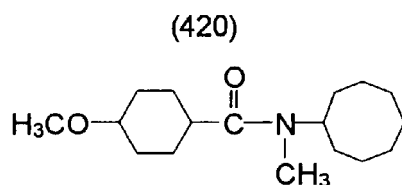
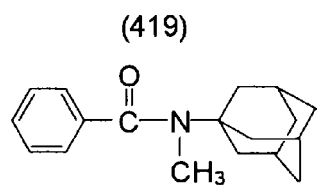
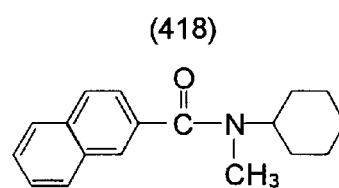
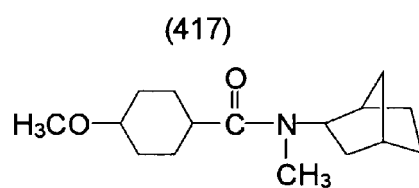
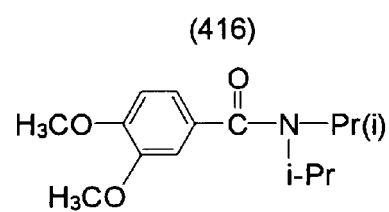
30

【 0 1 2 8】

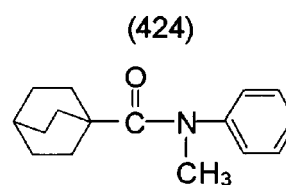
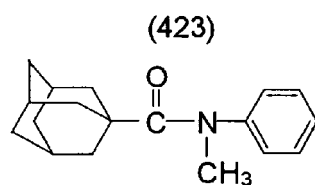
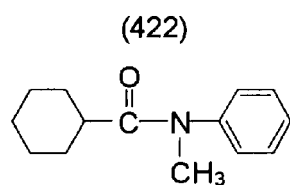
【化 2 1】



10



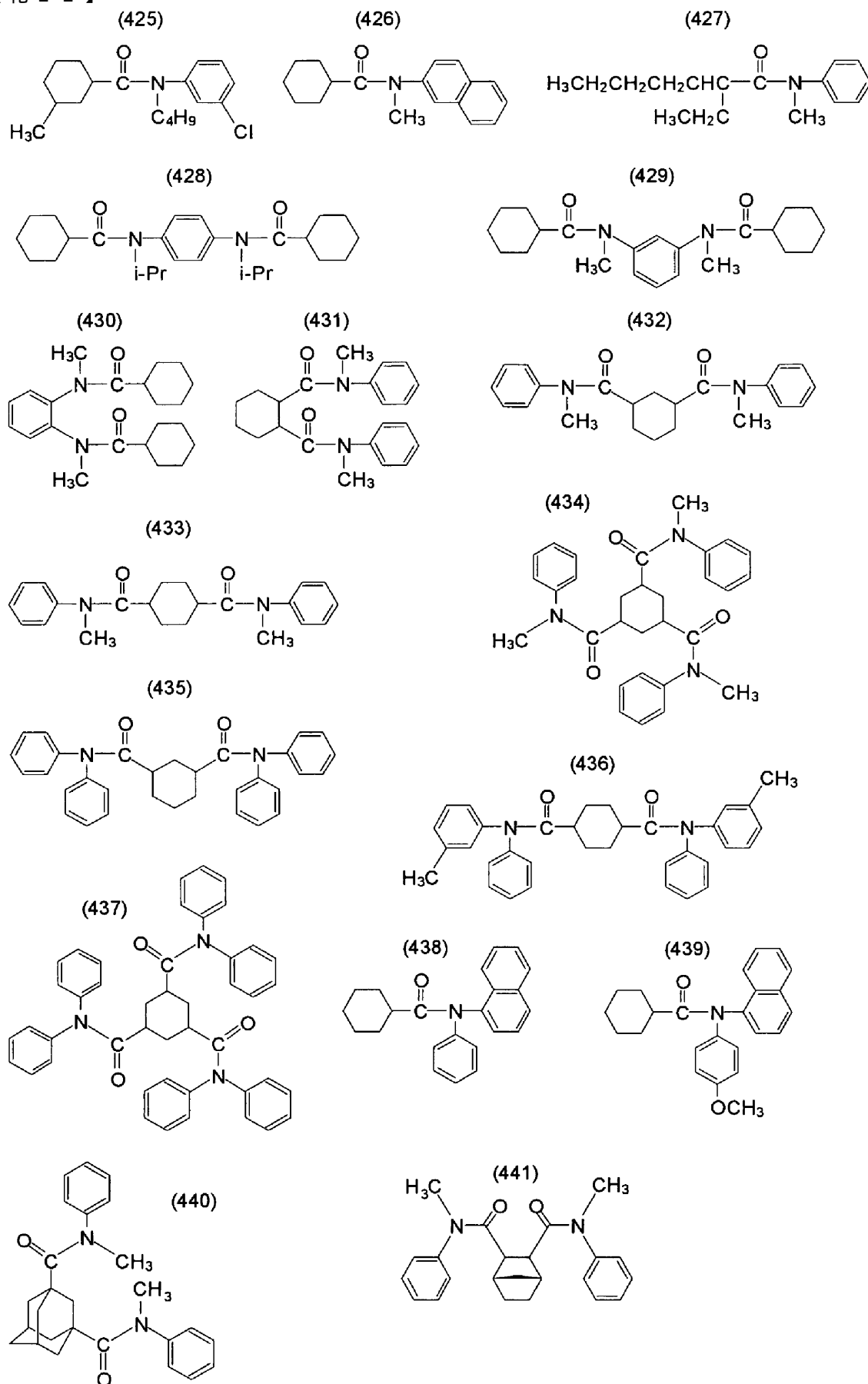
20



30

【 0 1 2 9 】

【化 2 2】



10

20

30

40

【0130】

(波長分散調整剤)

50

次に、セルロースアシレートフィルムの波長分散を低下させる化合物（以下、波長分散調整剤ともいう）について説明する。

【0131】

本発明におけるセルロースアシレートフィルムの、 R_{th} の波長分散を良化させるためには、下記数式（6）で表される R_{th} の波長分散 R_{th} を低下させる化合物（波長分散調整剤）を、下記数式（7）及び（8）をみたす範囲で少なくとも1種含有することが望ましい。

$$\text{数式（6）： } R_{th} = |R_{th_{400}} - R_{th_{700}}|$$

$$\text{数式（7）： } (R_{th_B} - R_{th_0}) / B - 2.0$$

$$\text{数式（8）： } 0.01 \leq B \leq 3.0$$

10

上記数式（7）及び（8）において、より望ましくは、

$$\text{数式（7-2）： } (R_{th_B} - R_{th_0}) / B - 3.0$$

$$\text{数式（8-2）： } 0.05 \leq B \leq 2.5$$

であり、さらに望ましくは、

$$\text{数式（7-3）： } (R_{th_B} - R_{th_0}) / B - 4.0$$

$$\text{数式（8-3）： } 0.1 \leq B \leq 2.0$$

である。

ここで R_{th_B} は、波長分散調整剤をB質量%含有したフィルムの $R_{th}(nm)$ 、 R_{th_0} は波長分散調整剤を含有しないフィルムの $R_{th}(nm)$ 、Bはフィルム原料ポリマーの質量を100としたときの波長分散調整剤の質量(%)である。

20

【0132】

上記の波長分散調整剤は、200～400nmの紫外領域に吸収を持ち、フィルムの $|R_{e_{400}} - R_{e_{700}}|$ 及び $|R_{th_{400}} - R_{th_{700}}|$ を低下させる化合物であり、該波長分散調整剤を少なくとも1種、セルロースアシレート固形分に対して0.01～30質量%、好ましくは0.1～30質量%含有させることによって、セルロースアシレートフィルムの R_e 、 R_{th} の波長分散を調整することもまた本発明の好ましい態様である。

【0133】

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

30

【0134】

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

40

【0135】

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

50

【0136】

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

【0137】

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

【0138】

(波長分散調整剤の添加量)

上記した、本発明で好ましく用いられる波長分散調整剤の添加量は、セルロースアシレートに対して0.01～30質量%であることが好ましく、0.1～30質量%であることがより好ましく、0.2～10質量%であることが特に好ましい。

【0139】

(波長分散調整剤添加の方法)

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

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

【0140】

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

【0141】

ベンゾトリアゾール系化合物としては、下記一般式(4)で示されるものが本発明において波長分散調整剤として好ましく用いられる。

一般式(4)： $Q^{41} - Q^{42} - OH$

(式中、 Q^{41} は含窒素芳香族ヘテロ環、 Q^{42} は芳香族環を表す。)

【0142】

Q^{41} は含窒素芳香族ヘテロ環をあらわし、好ましくは5～7員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは5～6員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、例えば、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、セレナゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾセレナゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ナフトチアゾール、ナフトオキサゾール、アザベンズイミダゾール、プリン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、トリアザインデン、テトラザインデン等が挙げられ、更に好ましくは、5員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、具体的にはイミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンズオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾールが好ましく、特に好ましくは、ベンゾトリアゾールである。

【0143】

Q^{41} で表される含窒素芳香族ヘテロ環は、更に置換基を有してもよく、置換基としては後述の置換基Tが適用できる。また、置換基が複数ある場合にはそれぞれが縮環して更に環を形成してもよい。

【0144】

Q^{42} で表される芳香族環は、芳香族炭化水素環でも芳香族ヘテロ環でもよい。また、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。

芳香族炭化水素環として、好ましくは炭素数6～30の単環又は二環の芳香族炭化水素

10

20

30

40

50

環（例えばベンゼン環、ナフタレン環など）であり、より好ましくは炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素環、更に好ましくは炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素環である。最も好ましくはベンゼン環である。

【0145】

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

10

【0146】

Q⁴²で表される芳香族環として、好ましくは芳香族炭化水素環であり、より好ましくはナフタレン環、ベンゼン環であり、特に好ましくはベンゼン環である。Q⁴²は更に置換基を有してもよく、後述の置換基 T が好ましい。

【0147】

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

20

30

40

50

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

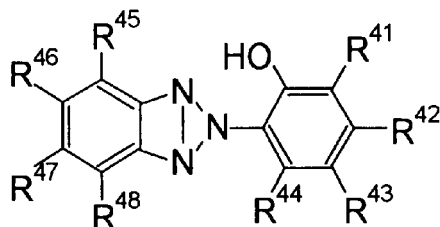
【0148】

一般式(4)として、好ましくは下記一般式(4-1)で表される化合物である。

一般式(4-1)：

【0149】

【化23】



【0150】

一般式(4-1)において、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 及び R^{48} は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、置換基としては上記の置換基Tが適用できる。またこれらの置換基は、更に別の置換基によって置換されてもよく、置換基同士が縮環して環構造を形成してもよい。

【0151】

R^{41} 及び R^{43} として、好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヒドロキ

シ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子、炭素 1 ~ 12 アルキル基であり、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 のアルキル基（好ましくは炭素数 4 ~ 12）である。

【0152】

R^{42} 、及び R^{44} として、好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子、炭素 1 ~ 12 アルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基であり、最も好ましくは水素原子である。

10

【0153】

R^{45} 及び R^{48} として、好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子、炭素 1 ~ 12 アルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基であり、最も好ましくは水素原子である。

【0154】

R^{46} 及び R^{47} として、好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子であり、特に好ましくは水素原子、塩素原子である。

20

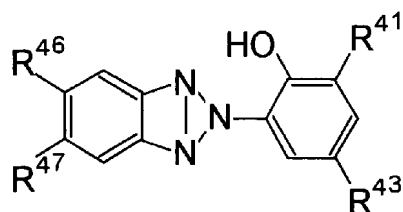
【0155】

一般式 (4) として、より好ましくは下記一般式 (4-2) で表される化合物である。

一般式 (4-2) :

【0156】

【化24】



30

【0157】

式中、 R^{41} 、 R^{43} 、 R^{46} 及び R^{47} は、上記一般式 (4-1) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0158】

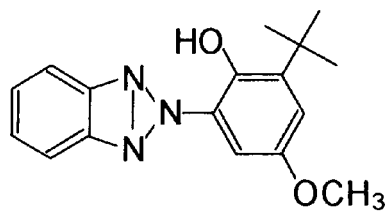
以下に一般式 (4) で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明は下記具体例に何ら限定されるものではない。

40

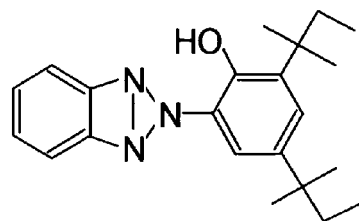
【0159】

【化 2 5】

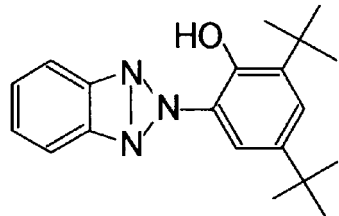
UV-1



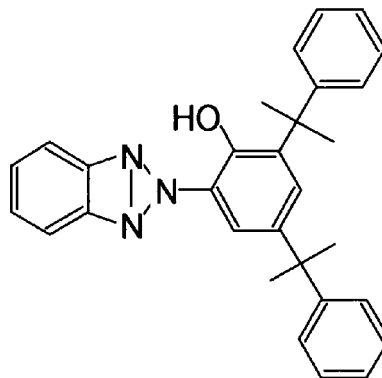
UV-7



UV-2

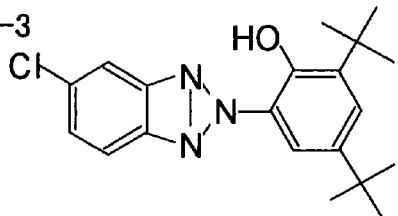


UV-8

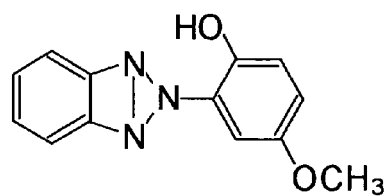


10

UV-3

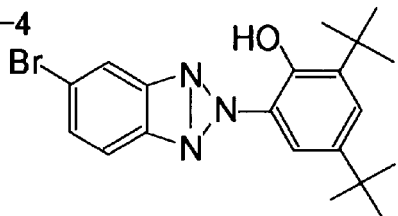


UV-9

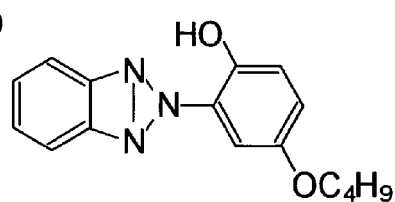


20

UV-4

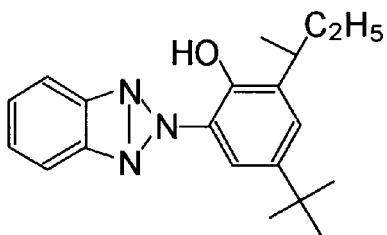


UV-10

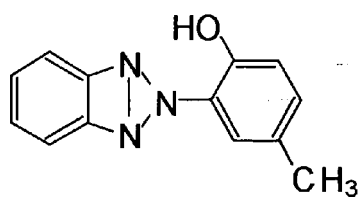


30

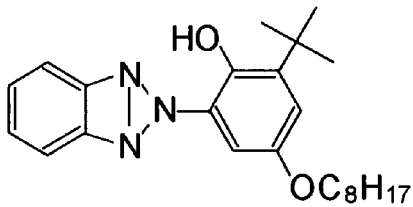
UV-5



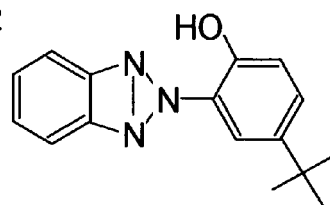
UV-11



UV-6



UV-12

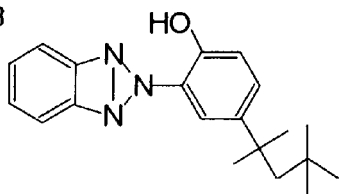


40

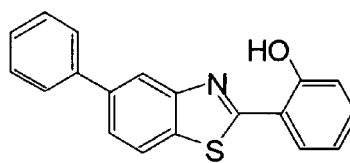
【 0 1 6 0 】

【化 2 6】

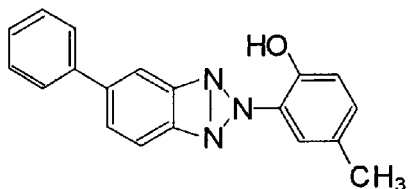
UV-13



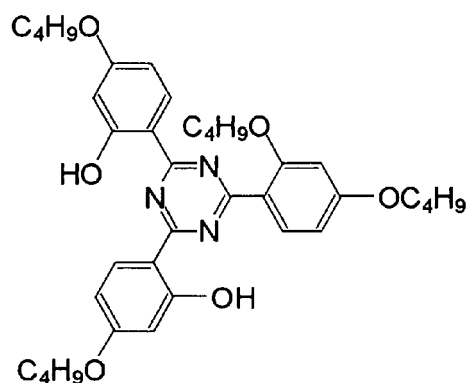
UV-19



UV-14

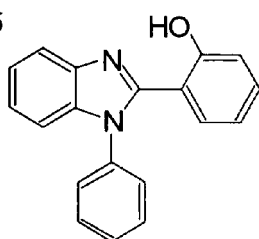


UV-20



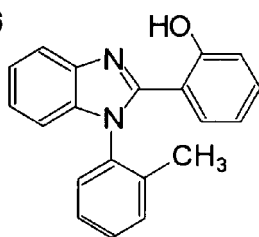
10

UV-15

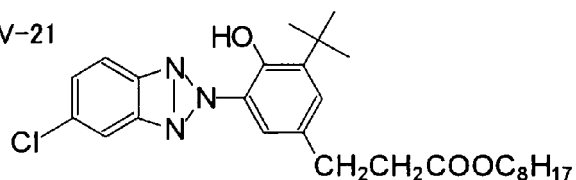


20

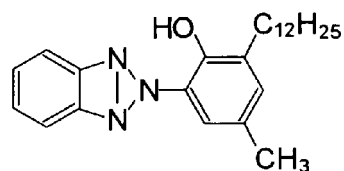
UV-16



UV-21

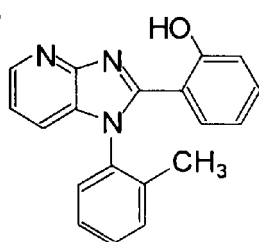


UV-22

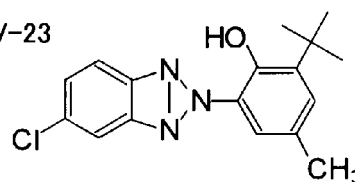


30

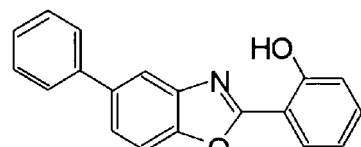
UV-17



UV-23



UV-18



40

【0161】

以上例にあげたベンゾトリアゾール系化合物の中でも、分子量が320以上のものが、本発明に用いられるセルロースアシレートフィルムを作製した場合に、保留性の点で有利であることが確認された。

【0162】

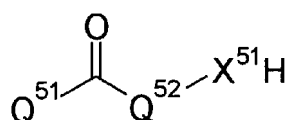
また本発明に用いられる波長分散調整剤の1つであるベンゾフェノン系化合物としては一般式(5)で示されるものが好ましく用いられる。

一般式(5)：

【0163】

50

【化 2 7】



【0 1 6 4】

式中、 Q^{51} 及び Q^{52} は、それぞれ独立に芳香族環を表す。 X^{51} は NR^{51} (R^{51} は水素原子又は置換基を表す)、酸素原子又は硫黄原子を表す。

10

【0 1 6 5】

Q^{51} 及び Q^{52} で表される芳香族環は、芳香族炭化水素環でも芳香族ヘテロ環でもよい。また、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。

【0 1 6 6】

Q^{51} 及び Q^{52} で表される芳香族炭化水素環として、好ましくは炭素数 6 ~ 30 の単環又は二環の芳香族炭化水素環（例えばベンゼン環、ナフタレン環など）であり、より好ましくは炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素環、更に好ましくは炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素環である。更に好ましくはベンゼン環である。

【0 1 6 7】

Q^{51} 及び Q^{52} で表される芳香族ヘテロ環として、好ましくは酸素原子、窒素原子又は硫黄原子のどれか 1 つを少なくとも 1 つ含む芳香族ヘテロ環である。ヘテロ環の具体例としては、例えば、フラン、ピロール、チオフエン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデンなどが挙げられる。芳香族ヘテロ環として好ましくは、ピリジン、トリアジン、キノリンである。

20

【0 1 6 8】

Q^{51} 及び Q^{52} であらわされる芳香族環として好ましくは芳香族炭化水素環であり、より好ましくは炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素環であり、更に好ましくは置換又は無置換のベンゼン環である。

30

【0 1 6 9】

Q^{51} 及び Q^{52} は更に置換基を有してもよく、前記の置換基 T が好ましいが、置換基にカルボン酸、スルホン酸、4 級アンモニウム塩を含むことはない。また、可能な場合には置換基同士が連結して環構造を形成してもよい。

【0 1 7 0】

X^{51} は、 NR^{52} (R^{52} は水素原子又は置換基を表す。置換基としては前記の置換基 T が適用できる)、酸素原子又は硫黄原子を表し、 X^{51} として好ましくは、 NR^{52} (R^{52} として好ましくはアシル基、スルホニル基であり、これらの置換基は更に置換してもよい)、又は酸素であり、特に好ましくは酸素である。

40

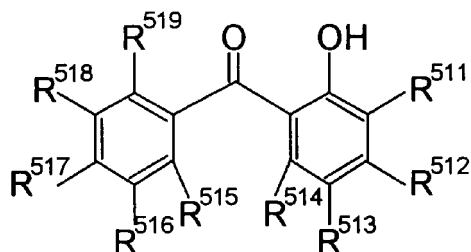
【0 1 7 1】

一般式 (5) として、好ましくは下記一般式 (5 - 1) で表される化合物である。

一般式 (5 - 1) :

【0 1 7 2】

【化 28】



【0173】

10

式中、 R^{511} 、 R^{512} 、 R^{513} 、 R^{514} 、 R^{515} 、 R^{516} 、 R^{517} 、 R^{518} 及び R^{519} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、置換基としては前記の置換基Tが適用できる。またこれらの置換基は、更に別の置換基によって置換されてもよく、置換基同士が縮環して環構造を形成してもよい。

【0174】

R^{511} 、 R^{513} 、 R^{514} 、 R^{515} 、 R^{516} 、 R^{518} 及び R^{519} として、好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子、炭素1～12アルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基であり、最も好ましくは水素原子である。

20

【0175】

R^{512} として、好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、より好ましくは水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数0～20のアミノ基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12アリールオキシ基、ヒドロキシ基であり、更に好ましくは炭素数1～20のアルコキシ基であり、特に好ましくは炭素数1～12のアルコキシ基である。

【0176】

R^{517} として、好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、より好ましくは水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数0～20のアミノ基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12アリールオキシ基、ヒドロキシ基であり、更に好ましくは水素原子、炭素数1～20のアルキル基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～8、更に好ましくはメチル基）であり、特に好ましくはメチル基、水素原子である。

30

【0177】

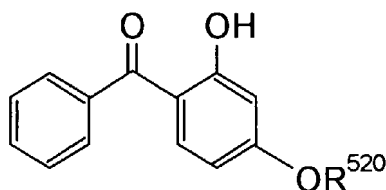
一般式(5)として、より好ましくは下記一般式(5-2)で表される化合物である。

一般式(5-2)：

【0178】

40

【化 29】



【0179】

式中、 R^{520} は水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル

50

基、置換又は無置換のアルキニル基、置換又は無置換のアリール基を表し、置換基としては前記の置換基 T が適用できる。R⁵²⁰として、好ましくは置換又は無置換のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 5 ~ 20 の置換又は無置換のアルキル基であり、更に好ましくは炭素数 5 ~ 12 の置換又は無置換のアルキル基 (n - ヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、n - オクチル基、n - デシル基、n - ドデシル基、ベンジル基、などが挙げられる。) であり、特に好ましくは、炭素数 6 ~ 12 の置換又は無置換のアルキル基 (2 - エチルヘキシル基、n - オクチル基、n - デシル基、n - ドデシル基、ベンジル基) である。

【0180】

一般式 (5) であらわされる化合物は特開平 11 - 12219 号公報記載の公知の方法により合成できる。 10

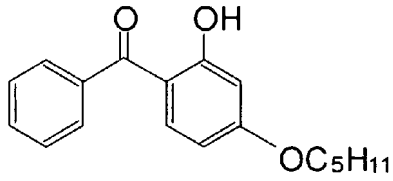
【0181】

以下に一般式 (5) で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明は下記具体例に何ら限定されるものではない。

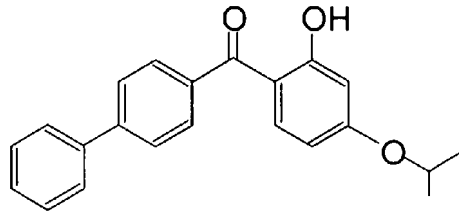
【0182】

【化 3 0】

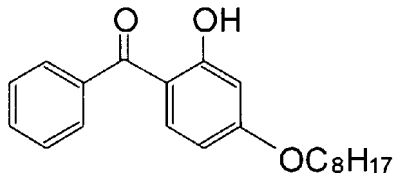
UV-101



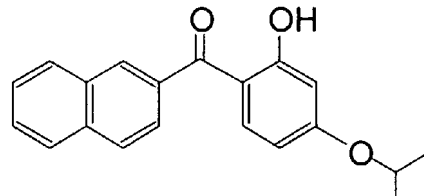
UV-106



UV-102

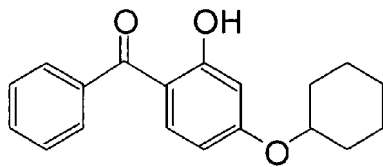


UV-107

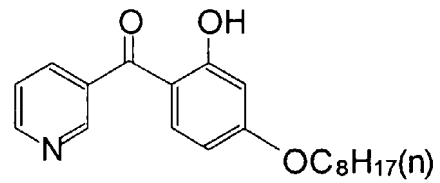


10

UV-103

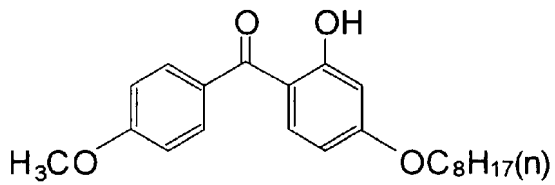


UV-108

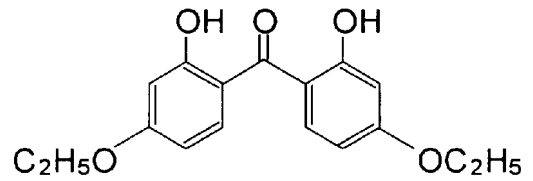


20

UV-104

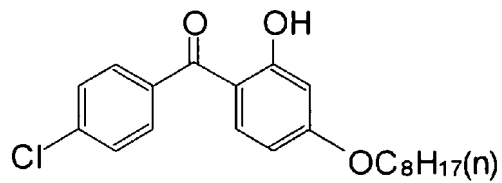


UV-109

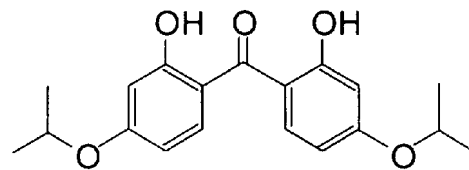


30

UV-105



UV-110

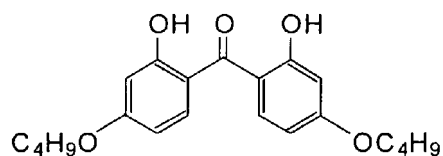


40

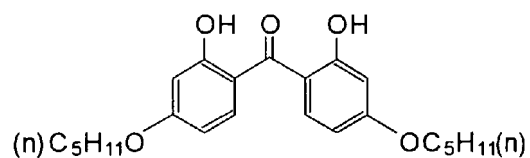
【 0 1 8 3 】

【化 3 1】

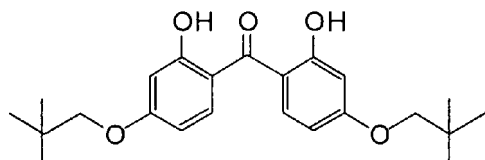
UV-111



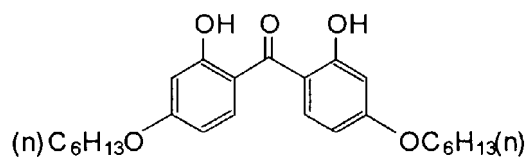
UV-112



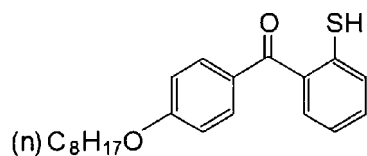
UV-113



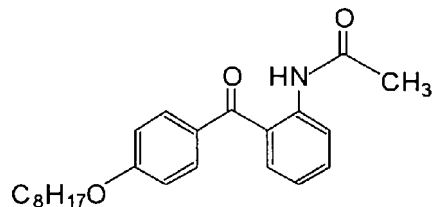
UV-114



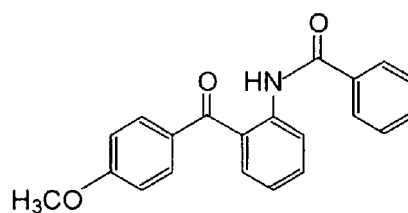
UV-115



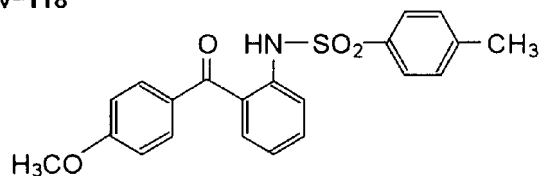
UV-116



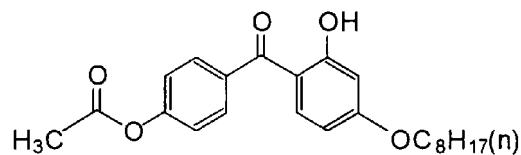
UV-117



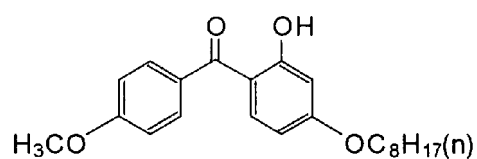
UV-118



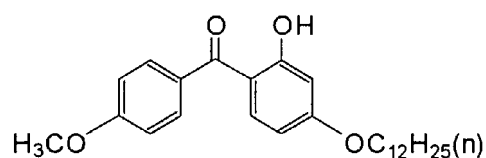
UV-119



UV-120



UV-121



10

20

30

40

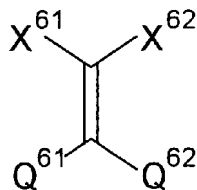
【0 1 8 4】

また本発明に用いられる波長分散調整剤の1つであるシアノ基を含む化合物としては一般式(6)で示されるものが好ましく用いられる。

一般式(6)：

【0 1 8 5】

【化 3 2】



【0186】

式中、 Q^{61} 及び Q^{62} は、それぞれ独立に芳香族環を表す。 X^{61} 及び X^{62} は水素原子又は置換基を表し、少なくともどちらか 1 つはシアノ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族ヘテロ環を表す。 Q^{61} 及び Q^{62} で表される芳香族環は芳香族炭化水素環でも芳香族ヘテロ環でもよい。また、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。

10

【0187】

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

【0188】

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

20

【0189】

Q^{61} 及び Q^{62} であらわされる芳香族環として、好ましくは芳香族炭化水素環であり、より好ましくはベンゼン環である。 Q^{61} 及び Q^{62} は更に置換基を有してもよく、前記の置換基 T が好ましい。

30

【0190】

X^{61} 及び X^{62} は、水素原子又は置換基を表し、少なくともどちらか 1 つは、シアノ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族ヘテロ環を表す。 X^{61} 及び X^{62} で表される置換基は、前記の置換基 T を適用することができる。また、 X^{61} 及び X^{62} はで表される置換基は更に他の置換基によって置換されてもよく、 X^{61} 及び X^{62} は、それぞれが縮環して環構造を形成してもよい。

【0191】

X^{61} 及び X^{62} として、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは、シアノ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族ヘテロ環であり、更に好ましくはシアノ基、カルボニル基であり、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基 { - C (= O) O R⁶¹ (R⁶¹ は、炭素数 1 ~ 20 アルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基及びこれらを組み合わせたもの) } である。

40

【0192】

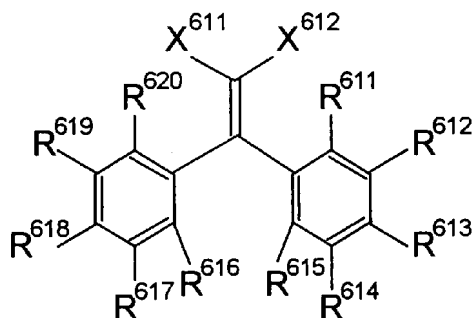
一般式 (6) として、好ましくは下記一般式 (6 - 1) で表される化合物である。

一般式 (6 - 1) :

【0193】

50

【化 3 3】



10

【0194】

式中、 R^{611} 、 R^{612} 、 R^{613} 、 R^{614} 、 R^{615} 、 R^{616} 、 R^{617} 、 R^{618} 、 R^{619} 及び R^{620} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、置換基としては前記の置換基Tが適用できる。またこれらの置換基は更に別の置換基によって置換されてもよく、置換基同士が縮環して環構造を形成してもよい。

【0195】

R^{611} 、 R^{612} 、 R^{614} 、 R^{615} 、 R^{616} 、 R^{617} 、 R^{619} 及び R^{620} として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子、炭素1～12アルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基であり、最も好ましくは水素原子である。

20

【0196】

R^{613} 及び R^{618} として、好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、より好ましくは水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数0～20のアミノ基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12アリールオキシ基、ヒドロキシ基であり、更に好ましくは水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12アルコキシ基であり、特に好ましくは水素原子である。

30

【0197】

X^{611} 及び X^{612} は、それぞれ前記一般式(6)における X^{61} 及び X^{62} と同義である。

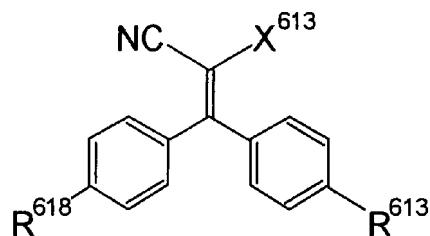
【0198】

一般式(6)として、より好ましくは下記一般式(6-2)で表される化合物である。

一般式(6-2)：

【0199】

【化 3 4】



40

【0200】

式中、 R^{613} 及び R^{618} は一般式(6-1)におけるそれらと同義であり、また、好ましい範囲も同様である。

【0201】

X^{613} は水素原子又は置換基を表し、置換基としては、前記の置換基Tが適用でき、また、可能な場合は更に他の置換基で置換されてもよい。 X^{613} として、好ましくは水素原

50

子、アルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは、シアノ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族ヘテロ環であり、更に好ましくはシアノ基、カルボニル基であり、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基 { $-C(=O)OR^{62}$ (R^{62} は、炭素数 1 ~ 20 アルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基及びこれらを組み合わせたもの) } である。

【0202】

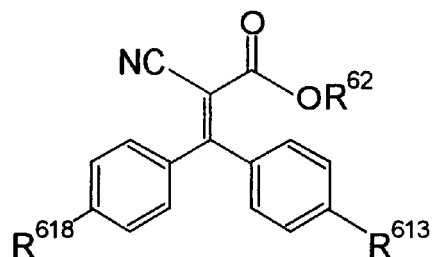
一般式 (6) として、更に好ましくは一般式 (6-3) で表される化合物である。

一般式 (6-3) :

【0203】

【化35】

10



【0204】

式中、 R^{613} 及び R^{618} は、一般式 (6-1) におけるそれらと同義であり、また、好ましい範囲も同様である。 R^{62} は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 R^{62} として、好ましくは、 R^{613} 及び R^{618} が両方水素の場合には、炭素数 2 ~ 12 のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 4 ~ 12 のアルキル基であり、更に好ましくは、炭素数 6 ~ 12 のアルキル基であり、特に好ましくは、*n*-オクチル基、*t*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基であり、最も好ましくは 2-エチルヘキシル基である。

20

【0205】

R^{62} として、好ましくは R^{613} 及び R^{618} が水素以外の場合には、一般式 (6-3) で表される化合物の分子量が 300 以上になり、且つ炭素数 20 以下の炭素数のアルキル基が好ましい。

30

【0206】

本発明において、一般式 (6) で表される化合物は、“*J. Am. Chem. Soc.*”, 63 巻、3452 頁 (1941 年) 記載の方法によって合成できる。

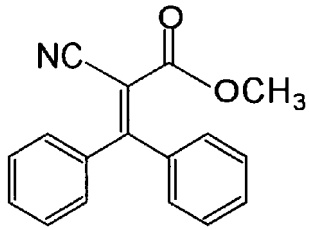
【0207】

以下に一般式 (6) で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明は下記具体例に何ら限定されるものではない。

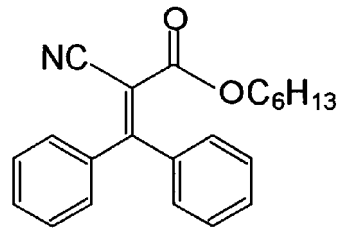
【0208】

【化 3 6】

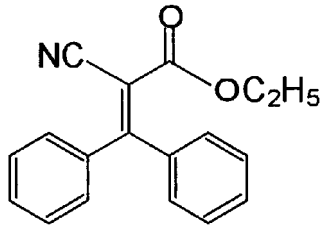
UV-201



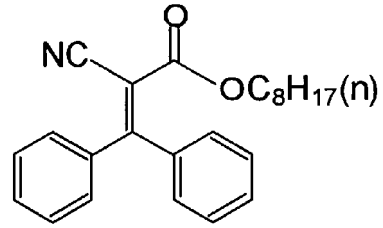
UV-206



UV-202

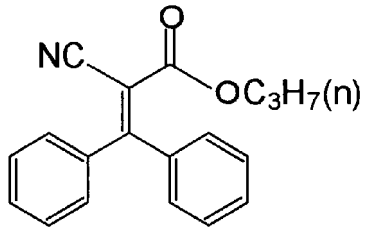


UV-207

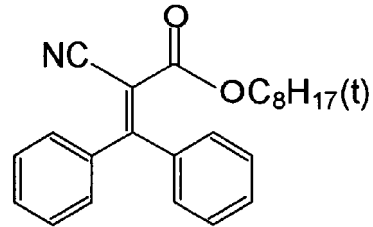


10

UV-203

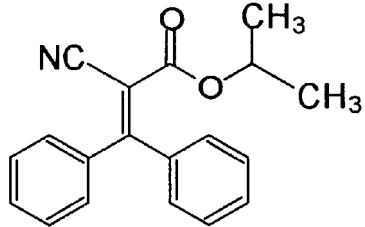


UV-208

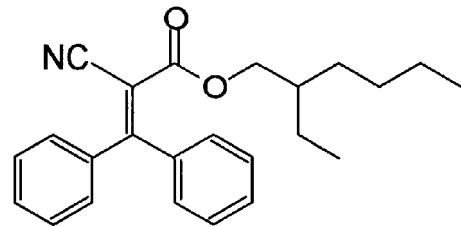


20

UV-204

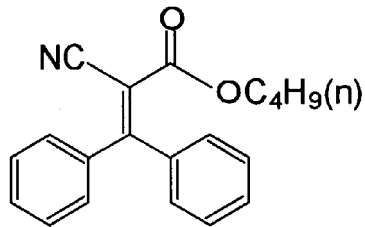


UV-209

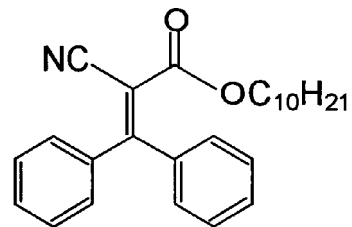


30

UV-205



UV-210

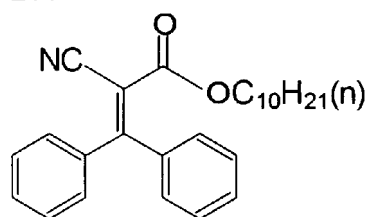


40

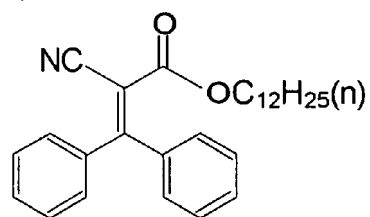
【 0 2 0 9 】

【化 3 7】

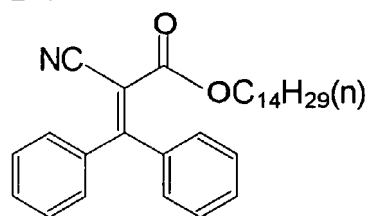
UV-211



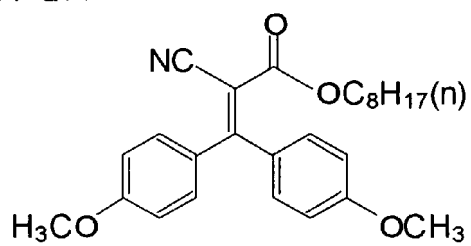
UV-212



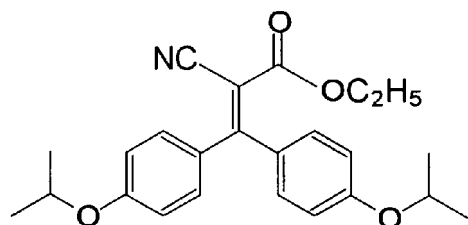
UV-213



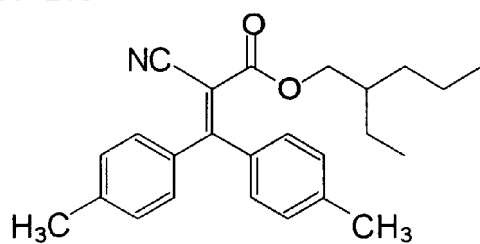
UV-214



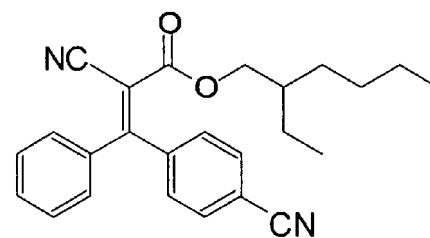
UV-215



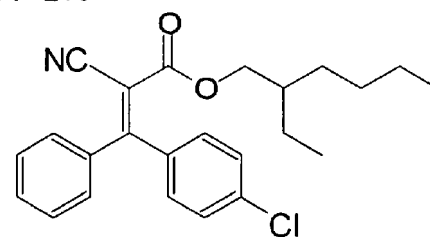
UV-216



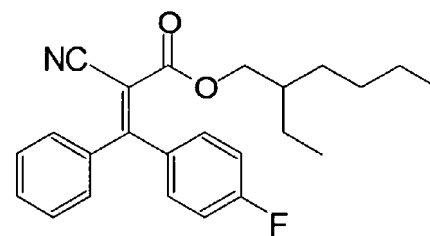
UV-217



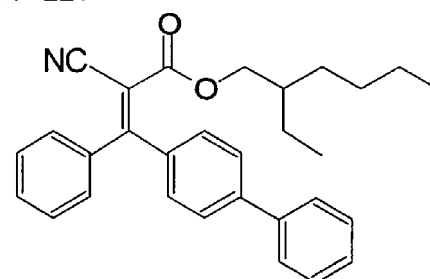
UV-218



UV-219



UV-220



10

20

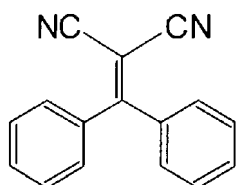
30

40

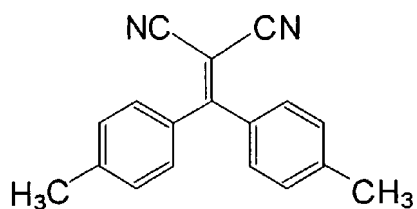
【 0 2 1 0 】

【化 3 8】

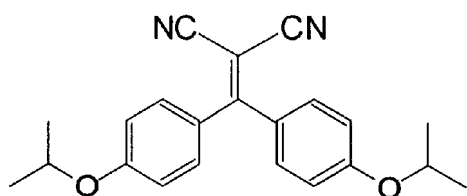
UV-221



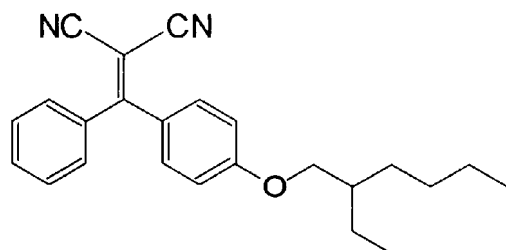
UV-222



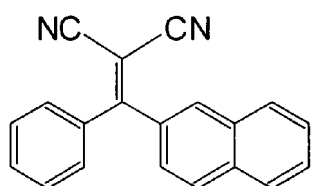
UV-223



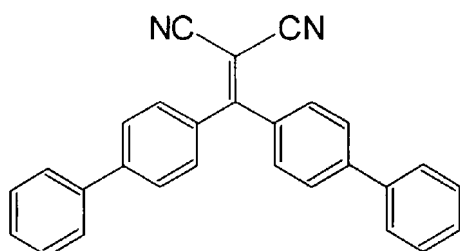
UV-224



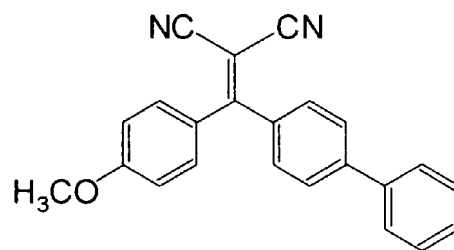
UV-225



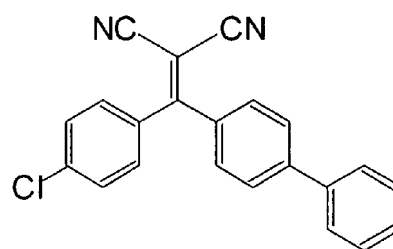
UV-226



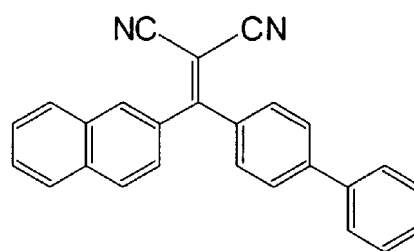
UV-227



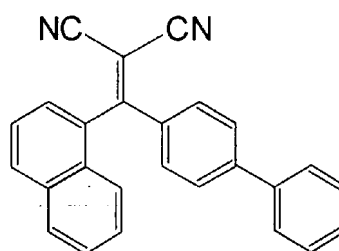
UV-228



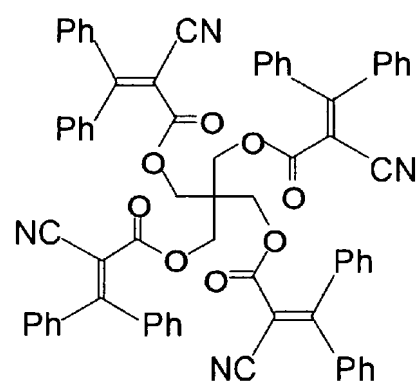
UV-229



UV-230



UV-231



【 0 2 1 1 】

10

20

30

40

50

(マット剤微粒子)

本発明におけるセルロースアシレートフィルムには、マット剤として微粒子を加えることが好ましい。本発明に使用される微粒子としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成珪酸カルシウム、水和珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子はケイ素を含むものが、濁度が低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。二酸化珪素の微粒子は、1次平均粒子径が20nm以下であり、且つ見かけ比重が70g/L以上であるものが好ましい。1次粒子の平均径が5~16nmと小さいものがフィルムのヘイズを下げることができより好ましい。見かけ比重は90~200g/L以上が好ましく、100~200g/L以上がさらに好ましい。見かけ比重が大きい程、高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

10

【0212】

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

20

【0213】

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

【0214】

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

30

【0215】

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

40

【0216】

50

使用される溶媒は、好ましくはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコール類が挙げられる。低級アルコール以外の溶媒としては、特に限定されないが、セルロースエステルの製膜時に用いられる溶媒を用いることが好ましい。

【0217】

(可塑剤、劣化防止剤、剥離剤)

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

【0218】

(各化合物添加の比率)

本発明に用いられるセルロースアシレートフィルムにおいては、分子量が3000以下の化合物の総量は、セルロースアシレート質量に対して5～45質量%であることが望ましい。より好ましくは10～40質量%であり、さらに望ましくは15～30質量%である。これらの化合物としては、前述したように、光学異方性を低下させる化合物、波長分散調整剤、紫外線防止剤、可塑剤、劣化防止剤、微粒子、剥離剤、赤外吸収剤などであり、分子量としては3000以下が望ましく、2000以下がより望ましく、1000以下がさらに望ましい。これら化合物の総量が該下限値以上であれば、セルロースアシレート単体の性質が出すぎることはないので、例えば温度や湿度の変化に対して光学性能や物理的強度が変動しやすくなるなどの問題が生じない。またこれら化合物の総量が該上限値以下であれば、セルロースアシレートフィルム中に化合物が相溶する限界を超えて、フィルム表面に析出してフィルムが白濁する(フィルムからの泣き出し)などの問題が生じないので、これら化合物は総量として該範囲内で用いることが好ましい。

【0219】

(セルロースアシレート溶液の有機溶媒)

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

【0220】

以上、本発明におけるセルロースアシレートフィルムに対しては、塩素系のハロゲン化炭化水素を主溶媒としてもよいし、発明協会公開技報2001-1745(12頁～16

頁)に記載されているように、非塩素系溶媒を主溶媒としてもよく、特に限定されるものではない。

【0221】

その他、本発明におけるセルロースアシレート溶液及びフィルムについての溶媒は、その溶解方法も含めて以下の特許に開示されており、好ましい態様である。それらは、例えば、特開2000-95876号公報、特開平12-95877号公報、特開平10-324774号公報、特開平8-152514号公報、特開平10-330538号公報、特開平9-95538号公報、特開平9-95557号公報、特開平10-235664号公報、特開平12-63534号公報、特開平11-21379号公報、特開平10-182853号公報、特開平10-278056号公報、特開平10-279702号公報、特開平10-323853号公報、特開平10-237186号公報、特開平11-60807号公報、特開平11-152342号公報、特開平11-292988号公報、特開平11-60752号公報、特開平11-60752号公報などに記載されている。これらの特許によると、本発明におけるセルロースアシレートに好ましい溶媒だけでなく、その溶液物性や共存させる共存物質についても記載があり、本発明においても好ましい態様である。

10

【0222】

〔セルロースアシレートフィルムの製造工程〕

〔溶解工程〕

本発明においてセルロースアシレート溶液(ドープ溶液)の調製に際して、その溶解方法は特に限定されず、室温溶解でもよく、また冷却溶解法又は高温溶解方法でもよく、さらにはこれらの組み合わせで実施されてもよい。本発明におけるセルロースアシレート溶液の調製、さらには溶解工程に伴う溶液濃縮、濾過の各工程に関しては、発明協会公開技報(公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)にて22頁~25頁に詳細に記載されている製造工程が好ましく用いられる。

20

【0223】

(ドープ溶液の透明度)

本発明におけるセルロースアシレート溶液である、ドープ溶液(以下、単にドープということがある)の透明度としては、85%以上であることが望ましい。より好ましくは88%以上であり、さらに好ましくは90%以上であることが望ましい。本発明においては、セルロースアシレートドープ溶液に、各種の添加剤が十分に溶解していることを確認する。具体的なドープの透明度の算出方法としては、ドープ溶液を1cm角のガラスセルに注入し、分光光度計“UV-3150”{(株)島津製作所製}を用いて550nmの吸光度を測定した。溶媒のみを予めブランクとして測定しておき、ブランクの吸光度とドープの吸光度との比から、ドープの透明度を算出した。

30

【0224】

〔流延、乾燥、巻き取り工程〕

次に、本発明におけるセルロースアシレート溶液(ドープ)を用いたフィルムの製造方法について述べる。本発明においてセルロースアシレートフィルムを製造する方法及び設備は、従来セルローストリアセートフィルム製造に供される溶液流延製膜方法及び溶液流延製膜装置が用いられる。溶解機(釜)で調製されたドープ(セルロースアシレート溶液)を貯蔵釜で一旦貯蔵し、ドープに含まれている泡を脱泡して最終調整をする。ドープをドープ排出口から、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギヤポンプを通して加圧型ダイに送り、次いでドープを加圧型ダイの口金(スリット)から、エンドレスに走行している流延部の金属支持体の上に均一に流延し、金属支持体がほぼ一周した剥離点で、生乾きのドープ膜(ウェブとも呼ぶ)を金属支持体から剥離する。得られるウェブの両端をクリップで挟み、幅保持しながらテンターで搬送して乾燥し、続いて得られたフィルムを、乾燥装置のロール群で機械的に搬送し乾燥を終了して、巻き取り機でロール状に所定の長さに巻き取る。テンターとロール群の乾燥装置との組み合わせは、その目的により変わる。本発明におけるセルロースアシレートフィルムの主な用途としての、

40

50

電子ディスプレイ用の光学部材である機能性保護フィルムや、ハロゲン化銀写真感光材料に用いる溶液流延製膜方法においては、溶液流延製膜装置の他に、下引層、帯電防止層、ハレーション防止層、保護層等のフィルムへの表面加工のために、塗布装置が付加されることが多い。これらについては、発明協会公開技報（公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）にて25頁～30頁に詳細に記載されており、流延（共流延を含む）、金属支持体、乾燥、剥離などに分類され、本発明において好ましく用いることができる。

【0225】

得られるセルロースアシレートフィルムの厚さは、10～120 μm が好ましく、20～100 μm がより好ましく、30～90 μm がさらに好ましい。

10

【0226】

〔セルロースアシレートフィルム物性評価〕

〔光学性能〕

（高湿度処理後のフィルムの光学性能変化）

本発明におけるセルロースアシレートフィルムの、環境変化による光学性能の変化については、60、90%RHに240時間処理したフィルムのRe及びRthの変化量が15nm以下であることが望ましい。より望ましくは12nm以下であり、10nm以下であることがさらに望ましい。

【0227】

（高温処理後のフィルムの光学性能変化）

20

また、80、240時間処理したフィルムのRe及びRthの変化量は15nm以下であることが望ましい。より望ましくは12nm以下であり、10nm以下であることがさらに望ましい。

【0228】

（フィルム加熱処理後の化合物揮散量）

本発明におけるセルロースアシレートフィルムに望ましく用いることができる、Rthを低下させる化合物及びRthを低下させる化合物は、80、240時間処理したフィルムからのそれら化合物の揮散量が、いずれも30%以下であることが望ましい。より望ましくは25%以下であり、20%以下であることがさらに望ましい。

【0229】

30

なお、フィルムからのそれら化合物の揮散量は、80、240時間処理したフィルム及び未処理のフィルムをそれぞれ溶媒に溶かし出し、液体高速クロマトグラフィーにて化合物を検出し、化合物のピーク面積をフィルム中に残存した化合物量として、下記数式（9）により算出した。

数式（9）：揮散量（質量%）＝{（未処理品中の残存化合物量）－（処理品中の残存化合物量）} / （未処理品中の残存化合物量）×100

【0230】

（フィルムのヘイズ）

本発明におけるセルロースアシレートフィルムのヘイズは、0.01～2.0%であることが望ましい。より望ましくは0.05～1.5%であり、0.1～1.0%であることがさらに望ましい。光学フィルムとしてフィルムの透明性は重要である。

40

ヘイズの測定は、セルロースアシレートフィルム試料40mm×80mmを、25、60%RHでヘイズメーター“HGM-2DP”{スガ試験機（株）製}でJIS K-6714に従って測定した。

【0231】

（フィルムのRe、Rthの湿度依存性）

本発明におけるセルロースアシレートフィルムの、正面方向のレターデーションRe及び膜厚方向のレターデーションRthは、共に湿度による変化が小さいことが好ましい。具体的には、下記数式（10）に示されるRth_{hum}の範囲が、0～50nmであることが好ましい。より好ましくは0～40nmであり、さらに好ましくは0～35nmであ

50

る。

数式 (10) : $R_{th_{hum}} = R_{th_{10\%RH}} - R_{th_{80\%RH}}$

式中、 $R_{th_{10\%RH}}$ は 25、10%RHにおける R_{th} 値、 $R_{th_{80\%RH}}$ は 25、80%RHにおける R_{th} 値を表す。

【0232】

(フィルムの光弾性係数)

本発明におけるセルロースアシレートフィルムの光弾性係数は、 $50 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ 以下であることが好ましい。 $30 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ 以下であることがより好ましく、 $20 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ 以下であることがさらに好ましい。具体的な測定方法としては、セルロースアシレートフィルム試料 $12 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$ の長軸方向に対して引張応力をかけ、その際のレターデーションをエリプソメーター “M150” {日本分光(株)製} で測定し、応力に対するレターデーションの変化量から光弾性係数を算出した。

【0233】

(延伸前後におけるフィルムの R_e の変化及び遅相軸の検出)

試料のセルロースアシレートフィルム $100 \times 100 \text{ mm}$ を用意し、固定一軸延伸機を用いて、温度 140 の条件下で機械搬送方向 (MD方向) 又は幅方向 (TD方向) に延伸を行った。延伸前後における各試料の正面レターデーション R_e は自動複屈折計 “KOBRA 21ADH” を用いて測定した。遅相軸の検出は、このレターデーション測定の際に得られる配向角から決定した。延伸によって R_e の変化が小さいことが好ましく、具体的には $R_{e(n)}$ を $n(\%)$ 延伸したフィルムの正面レターデーション (nm)、 $R_{e(0)}$ を延伸していないフィルムの正面レターデーション (nm) としたときに、下記数式 (11) を満足することが好ましく、数式 (11-2) を満足することがさらに好ましい。

数式 (11) : $|R_{e(n)} - R_{e(0)}| / n \leq 1.0$

数式 (11-2) : $|R_{e(n)} - R_{e(0)}| / n \leq 0.3$

【0234】

(遅相軸を有する方向)

本発明の光学補償シートを偏光膜の保護フィルムに用いる場合、偏光膜が機械搬送方向 (MD方向) に吸収軸を持つため、透明フィルム 2 として用いられるセルロースアシレートフィルムは、遅相軸が MD方向近傍又は TD近傍にあることが望ましい。遅相軸を偏光膜と平行又は直交させることにより、色味変化を低減できる。ここでいう近傍とは、遅相軸と MD又は TD方向が $0 \sim 10^\circ$ 、好ましくは $0 \sim 5^\circ$ の範囲にあることを表す。

【0235】

(固有複屈折が正であるセルロースアシレートフィルム)

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

【0236】

(固有複屈折が負であるセルロースアシレートフィルム)

本発明におけるセルロースアシレートフィルムは、遅相軸を有する方向に延伸すると、正面レターデーション R_e が小さくなり、遅相軸を有する方向と垂直な方向に延伸すると、正面レターデーション R_e が大きくなる場合もある。このことは、固有複屈折が負であることを示しており、フィルム中で発現した R_e を打ち消すには、遅相軸と同一の方向に延伸することが有効である。この方法としては、例えば、フィルムが機械搬送方向 (MD

方向)に遅相軸を有している場合に、MD方向の機械搬送ロールの張力を強めて延伸することによって、正面Reを小さくすることが考えられる。逆の例として、TD方向に遅相軸を有している場合には、MDとは垂直な方向(TD方向)にテンター延伸を行って、正面Reを小さくすることが考えられる。

【0237】

[その他のフィルム物性]

(フィルムのガラス転移温度Tg)

本発明におけるセルロースアシレートフィルムのガラス転移温度Tgは、通常80～165である。耐熱性の観点から、Tgが100～160であることがより好ましく、110～150であることが特に好ましい。

10

ガラス転移温度Tgの測定は、セルロースアシレートフィルム試料10mgを、常温から200まで昇降温速度5/分で示差走査熱量計“DSC2910”(T.A.インスツルメント社製)で熱量測定を行い、ガラス転移温度Tgを算出した。

【0238】

(フィルムの平衡含水率)

偏光板の保護フィルムとして、透明フィルム2のセルロースアシレートフィルムを用いる場合には、該セルロースアシレートフィルムの平衡含水率は、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーとの接着性を損なわないために、膜厚のいかんに関わらず、25、80%RHにおける平衡含水率が、0～4%であることが好ましい。0.1～3.5%であることがより好ましく、1～3%であることが特に好ましい。平衡含水率が該上限値以下であれば、光学補償シートのレターデーションの湿度変化による依存性が大きくなりすぎることがなく好ましい。

20

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

【0239】

(フィルムの透湿度)

本発明の光学補償シートに用いられるセルロースアシレートフィルムの透湿度は、JIS Z-0208を基に、温度60、95%RHの条件において測定し、膜厚80μmに換算して求める。フィルムの透湿度としては、400～2000g/m²・24hであることが望ましい。500～1800g/m²・24hであることがより好ましく、600～1600g/m²・24hであることが特に好ましい。セルロースアシレートフィルムの透湿度が該上限値以下であれば、セルロースアシレートフィルム自体のRe値、Rth値の湿度依存性の絶対値が0.5nm/%RHを超える傾向が強くなることがなく、また、光学補償シートとした場合も、Re値、Rth値の湿度依存性の絶対値が0.5nm/%RHを超える傾向が強くなることがないので好ましい。このような光学補償シートや、該光学補償シートを組み合わせた偏光板が液晶表示装置に組み込まれた場合には、色味の変化や視野角の低下などの不具合が生じないので好ましい。また、セルロースアシレートフィルムの透湿度が該下限値以上であれば、光学補償シートを偏光膜などに貼り付けて偏光板を作製する場合に、セルロースアシレートフィルムにより接着剤の乾燥が妨げられることがなく、接着不良などの不具合を生じることがないので好ましい。

30

40

【0240】

セルロースアシレートフィルムの膜厚が厚ければ透湿度は小さくなり、膜厚が薄ければ透湿度は大きくなる。そこで、どのような膜厚のサンプルでも、基準を80μmに設けて換算する必要がある。膜厚の換算は、下記数式(12)に従って行った。

数式(12): 80μm換算の透湿度 = 実測の透湿度 × 実測の膜厚(μm) / 80μm

【0241】

透湿度の測定法は、「高分子の物性II」(高分子実験講座4 共立出版)の285頁～294頁:「蒸気透過量の測定」(質量法、温度計法、蒸気圧法、吸着量法)に記載の方法を適用することができる。測定は、セルロースアシレートフィルム試料70mmを

50

、25、90%RH及び60、95%RHでそれぞれ24時間調湿し、透湿試験装置“KK-709007”{東洋精機(株)製}にて、JIS Z-0208に従って、単位面積あたりの水分量を算出(g/m^2)し、透湿度=調湿後質量-調湿前質量で求めた。

【0242】

(フィルムの寸度変化)

本発明で用いられるセルロースアシレートフィルムの寸度安定性は、60、90%RHの条件下に24時間静置した場合(高湿)の寸度変化率、及び90、5%RHの条件下に24時間静置した場合(高温)の寸度変化率がいずれも0.5%以下であることが望ましい。より望ましくは0.3%以下であり、さらに望ましくは0.15%以下である。

10

【0243】

具体的な測定方法としては、セルロースアシレートフィルム試料30mm×120mmを2枚用意し、25、60%RHで24時間調湿し、自動ピンゲージ{新東科学(株)製}にて、両端に6mmの穴を100mmの間隔で開け、この穴の間隔の原寸(L_0)とした。1枚の試料を60、90%RHにて24時間処理した後の穴の間隔の寸法(L_1)を測定、もう1枚の試料を90、5%RHにて24時間処理した後の穴の間隔の寸法(L_2)を測定した。すべての間隔の測定において最小目盛り1/1000mmまで測定した。得られた結果に基づき、下記数式(13)及び(14)により量寸法変化率を求めた。

数式(13): 60、90%RH(高湿)の寸度変化率(%) = $\{ |L_0 - L_1| / L_0 \} \times 100$ 20

数式(14): 90、5%RH(高温)の寸度変化率(%) = $\{ |L_0 - L_2| / L_0 \} \times 100$

【0244】

(フィルムの機械的弾性率)

本発明で用いられるセルロースアシレートフィルムの弾性率は、200~500kgf/mm²であることが好ましい、より好ましくは240~470kgf/mm²であり、さらに好ましくは270~440kgf/mm²である。具体的な測定方法としては、東洋ポールドウィン(株)製万能引張試験機“STM T50BP”を用い、23、70%RH雰囲気中、引張速度10%/分で0.5%伸びにおける応力を測定し、機械的弾性率

30

【0245】

(セルロースアシレートフィルムの評価方法)

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

【0246】

[光学性能]

(正面レターデーションRe、膜厚方向のレターデーションRth)

セルロースアシレートフィルム試料30mm×40mmを、25、60%RHで2時間調湿し、Reの測定は、自動複屈折計“KOBRA 21ADH”{王子計測機器(株)製}を用いて、波長nmの光をフィルム法線方向に入射させることにより行った。またRthは、このReと、面内の遅相軸を傾斜軸としてフィルム法線方向を0°とし、フィルム試料を10°毎に50°まで傾斜させ、波長nmの光を入射させて測定したレターデーション値とを基に、平均屈折率の仮定値1.48及び膜厚を入力し算出した。

40

【0247】

(Re、Rthの波長分散測定)

セルロースアシレートフィルム試料30mm×40mmを、25、60%RHで2時間調湿し、エリプソメーター“M-150”{日本分光(株)製}において、波長780nmから380nmの光をフィルム法線方向に入射させることにより、各波長でのReを

50

求め、 R_e の波長分散を測定した。また R_{th} の波長分散については、この R_e 並びに、面内の遅相軸を傾斜軸として、フィルム法線方向に対して $+40^\circ$ 傾斜した方向から $780 \sim 380 \text{ nm}$ の波長の光を入射させて測定したレターデーション値、及び該フィルム法線方向に対して -40° 傾斜した方向から波長 $780 \sim 380 \text{ nm}$ の光を入射させて測定したレターデーション値の計3つの方向で測定したレターデーション値を基に、平均屈折率の仮定値 1.48 及び膜厚を入力して算出した。

【0248】

(分子配向軸)

セルロースアシレートフィルム試料 $70 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ を、 25 、 $65\% \text{ RH}$ で2時間調湿し、自動複屈折計“KOBRA 21DH”{王子計測(株)製}にて、垂直入射における入射角を変化させた時の位相差より分子配向軸を算出した。

10

【0249】

(軸ズレ)

また、自動複屈折計“KOBRA 21ADH”{王子計測機器(株)製}を用いて、セルロースアシレートフィルムの軸ズレ角度を測定した。幅方向に全幅にわたって等間隔で20点測定し、絶対値の平均値を求めた。また遅相軸角度(軸ズレ)のレンジとは、幅方向全域にわたって等間隔に20点測定し、軸ズレの絶対値の大きい方から4点の平均と小さい方から4点の平均の差をとったものである。

【0250】

(透過率)

20

セルロースアシレートフィルム試料 $20 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ を、 25 、 $60\% \text{ RH}$ で、透明度測定器「AKA光電管比色計」{KOTAKI製作所(株)製}を用いて可視光(615 nm)の透過率を測定した。

【0251】

(分光特性)

セルロースアシレートフィルム試料 $13 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ を、 25 、 $60\% \text{ RH}$ で、分光光度計“U-3210”{(株)日立製作所製}を用いて、波長 $300 \sim 450 \text{ nm}$ における透過率を測定した。傾斜幅は(72% の波長 -5% の波長)で求めた。限界波長は、(傾斜幅/2)+ 5% の波長で表した。吸収端は、透過率 0.4% の波長で表す。これより 380 nm 及び 350 nm の透過率を評価した。

30

【0252】

(セルロースアシレートフィルムのレターデーションの面内ばらつき)

本発明におけるセルロースアシレートフィルムの、レターデーションの面内ばらつきは、次の数式(15)を満たすことが望ましい。

数式(15): $|R_{e_{\max}} - R_{e_{\min}}| \leq 3$ で且つ $|R_{th_{\max}} - R_{th_{\min}}| \leq 5$

式中、 $R_{e_{\max}}$ 及び $R_{th_{\max}}$ は、任意に切り出した 1 m 四方のフィルムのレターデーション値の最大値、 $R_{e_{\min}}$ 及び $R_{th_{\min}}$ はその最小値である。

【0253】

(フィルムの保留性)

本発明用いられるセルロースアシレートフィルムにおいては、光学性能などの改善のためフィルムに添加された各種化合物の保留性が要求される。具体的には、セルロースアシレートフィルムを 80 、 $90\% \text{ RH}$ の条件下に48時間静置した場合の、フィルムの質量変化が $0 \sim 5\%$ であることが好ましい。より好ましくは $0 \sim 3\%$ であり、さらに好ましくは $0 \sim 2\%$ である。

40

【0254】

(保留性の評価方法)

セルロースアシレートフィルム試料を $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ のサイズに断裁し、 23 、 $55\% \text{ RH}$ の雰囲気下で24時間放置後の質量を測定して、 80 ± 5 、 $90 \pm 10\% \text{ RH}$ の条件下で48時間放置した。処理後の試料の表面を軽く拭き、 23 、 $55\% \text{ RH}$ で1日放置後の質量を測定して、以下の数式(16)に従って保留性を計算した。

50

数式 (1 6) : 保留性 (質量 %) = { (放置前の質量 - 放置後の質量) / 放置前の質量 } × 1 0 0

【 0 2 5 5 】

[フィルムの物理的特性]

(フィルム表面の性状)

本発明におけるセルロースアシレートフィルムの表面は、J I S B - 0 6 0 1 - 1 9 9 4 に基づく、該フィルムの表面凹凸の算術平均粗さ (R a) が 0 . 1 μ m 以下、及び最大高さ (R y) が 0 . 5 μ m 以下であることが好ましい。好ましくは、算術平均粗さ (R a) が 0 . 0 5 μ m 以下、及び最大高さ (R y) が 0 . 2 μ m 以下である。膜表面の凹と凸の形状は、原子間力顕微鏡 (A F M) により評価することができる。

10

【 0 2 5 6 】

(カール)

本発明におけるセルロースアシレートフィルムの幅方向のカール値は、- 1 0 / m ~ + 1 0 / m であることが好ましい。本発明におけるセルロースアシレートフィルムには、後述する表面処理、光学異方性層を塗設する際のラビング処理の実施や配向膜、光学異方性層の塗設や貼合などを長尺で行う際に、該セルロースアシレートフィルムの幅方向のカール値が、該範囲内であれば、フィルムのハンドリングに支障をきたしてフィルムの切断が起きるなどの不都合が生じにくい。またフィルムのエッジや中央部などで、フィルムが搬送ロールと強く接触して発塵しやすくなったり、フィルム上への異物付着が多くなったりして、光学補償シートの点欠陥や塗布スジの頻度が許容値を超えるなどの不具合が生じないので好ましい。また、カールを該範囲内とすることで光学異方性層を設置するときに発生しやすい色斑故障を低減できるほか、偏光膜貼り合せ時に気泡が入ることを防ぐことができ、好ましい。

20

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

【 0 2 5 7 】

(引裂き強度)

J I S K 7 1 2 8 - 2 - 1 9 9 8 の引裂き試験方法に基づく引裂き強度 (エルメンドルフ引裂き法) は、本発明に用いられるセルロースアシレートフィルムの膜厚が 2 0 ~ 8 0 μ m の範囲においては、2 g 以上であることが好ましい。より好ましくは、5 ~ 2 5 g であり、更には 6 ~ 2 5 g である。またフィルムの膜厚の 6 0 μ m 換算では 8 g 以上が好ましく、より好ましくは 8 ~ 1 5 g である。具体的には、セルロースアシレートフィルム試料片 5 0 m m × 6 4 m m を、2 5 、 6 5 % R H の条件下に 2 時間調湿した後に、軽荷重引裂き強度試験機を用いて測定できる。

30

【 0 2 5 8 】

(フィルムの残留溶媒量)

本発明におけるセルロースアシレートフィルムは、その残留溶媒量が 0 . 0 1 ~ 1 . 5 質量 % の範囲となるような条件で乾燥することが好ましい。より好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 . 0 質量 % である。本発明に用いるセルロースアシレートフィルムの残留溶媒量は 1 . 5 % 以下とすることでカールを抑制できる。1 . 0 % 以下であることがより好ましい。これは、前記のソルベントキャスト方法による成膜時の残留溶媒量を少なくすることで、自由体積が小さくなることが主要な効果要因になるためと思われる。

40

【 0 2 5 9 】

(フィルムの吸湿膨張係数)

本発明におけるセルロースアシレートフィルムの吸湿膨張係数は、 $3 0 \times 1 0^{-5} / \% R H$ 以下とすることが好ましい。吸湿膨張係数は、 $1 5 \times 1 0^{-5} / \% R H$ 以下とすることが好ましく、 $1 0 \times 1 0^{-5} / \% R H$ 以下であることがさらに好ましい。また、吸湿膨張係数は小さい方が好ましいが、通常は、 $1 . 0 \times 1 0^{-5} / \% R H$ 以上の値である。吸湿膨張係数は、一定温度下において相対湿度を変化させた時の試料の長さの変化量を示す。この吸湿膨張係数を調節することで、光学補償シートにおいて該セルロースアシレートフィルム

50

を用いた際、光学補償シートの光学補償機能を維持したまま、額縁状の透過率上昇すなわち歪みによる光漏れを防止することができる。

【0260】

(フィルムの表面処理)

セルロースアシレートフィルムは、場合により表面処理を行うことによって、セルロースアシレートフィルムと各機能層(例えば、下塗層及びバック層)との接着の向上を達成することができる。例えばグロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、酸又はアルカリ処理を用いることができる。

ここでいうグロー放電処理とは、 $10^{-3} \sim 20$ Torrの低圧ガス下でおこる低温プラズマでもよく、更にまた大気圧下でのプラズマ処理も好ましい。このような条件においてプラズマ励起される気体をプラズマ励起性気体といい、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、テトラフルオロメタンの様なフロン類及びそれらの混合物などが挙げられる。これらについては、詳細が発明協会公開技報(公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)にて30頁~32頁に詳細に記載されており、本発明において好ましく用いることができる。

【0261】

(アルカリ鹼化処理によるフィルム表面の接触角)

本発明において、光学補償シートを偏光板の保護フィルムとして用いる場合、セルロースアシレートフィルムを用いる際の表面処理の有効な手段の1つとしてアルカリ鹼化処理が上げられる。この場合、アルカリ鹼化処理後のフィルム表面の接触角が 55° 以下であることが望ましい。より望ましくは 50° 以下であり、 45° 以下であることがさらに望ましい。接触角の評価法は、アルカリ鹼化処理後のフィルム表面に直径3mmの水滴を落とし、フィルム表面と水滴のなす角を求める通常の手法によって親疎水性の評価として用いることができる。

【0262】

(耐光性)

本発明におけるセルロースアシレートの光耐久性の指標として、スーパーキセノン光を240時間照射したときの、フィルムの色差 E^{*ab} が20以下であることが望ましい。より望ましくは18以下であり、15以下であることがさらに望ましい。色差の測定は、“UV3100”{(株)島津製作所製}を用いた。測定の仕方は、フィルムを25%、60%RHに2時間以上調湿した後に、キセノン光照射前のフィルムのカラー測定を行い、初期値(L_0^* 、 a_0^* 、 b_0^*)を求めた。その後、フィルム単体で、スーパーキセノンウェザーメーター“SX-75”{スガ試験機(株)製}にて、 150 W/m^2 、60%、50%RH条件にてキセノン光を240時間照射した。所定時間の経過後、フィルムを恒温槽から取り出し、25%、60%RHに2時間調湿した後に、再びカラー測定を行い、照射経時後の値(L_1^* 、 a_1^* 、 b_1^*)を求めた。これらから、下記数式(17)に従って色差 E^{*ab} を求めた。

数式(17): $E^{*ab} = [(L_0^* - L_1^*)^2 + (a_0^* - a_1^*)^2 + (b_0^* - b_1^*)^2]^{0.5}$ 。

【0263】

[配向膜]

配向膜は、液晶性化合物の配向方向を規定する機能を有する。従って、配向膜は本発明の好ましい態様を実現する上では必須である。しかし、液晶性化合物を配向後にその配向状態を固定してしまえば、配向膜はその役割を果たしているために、本発明の構成要素としては必ずしも必須のものではない。すなわち、配向状態が固定された配向膜上の光学異方性層のみを透明フィルム1上に転写して、本発明の偏光板を作製することも可能である。

【0264】

配向膜は、有機化合物(好ましくはポリマー)のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、又はラングミュア・プロジェクト法(LB膜)に

10

20

30

40

50

よる有機化合物（例えば、 α -トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアシル酸メチル）の累積のような手段で設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与又は光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。

【0265】

配向機能を生じさせる手段は特に限定されないが、ポリマーのラビング処理によることが好ましい。配向膜に使用するポリマーは、原則として、液晶分子を配向させる機能のある分子構造を有する。

【0266】

本発明では、液晶分子を配向させる機能に加えて、架橋性官能基（例えば、二重結合）を有する側鎖を主鎖に結合させるか、又は、液晶分子を配向させる機能を有する架橋性官能基を側鎖に導入することが好ましい。

10

【0267】

本発明の構成では、光学異方性層を構成するポリマー層自体を配向膜として機能させることも可能である。その場合、前記ポリマー層にラビング処理を施すことができる。また、ポリマー層を必要に応じて表面処理した上に、配向膜層を塗布により形成しラビング処理を施すこともできる。

【0268】

配向膜に使用されるポリマーは、それ自体架橋可能なポリマー又は架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができ、これらの組み合わせを複数使用することができる。

20

【0269】

ポリマーの例には、例えば特開平8-338913号公報段落番号[0022]記載のメタクリレート系共重合体、スチレン系共重合体、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリカーボネート等が含まれる。シランカップリング剤をポリマーとして用いることができる。

【0270】

配向膜に使用されるポリマーとしては、水溶性ポリマー（例えば、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール）が好ましく、ゼラチン、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコールがさらに好ましく、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコールが最も好ましい。

30

【0271】

ポリビニルアルコールの鹸化度は、70～100%が好ましく、80～100%がさらに好ましい。ポリビニルアルコールの重合度は、100～5000であることが好ましい。

【0272】

液晶分子を配向させる機能を有する側鎖は、一般に疎水性基を官能基として有する。具体的な官能基の種類は、液晶分子の種類及び必要とする配向状態に応じて決定する。例えば、変性ポリビニルアルコールの変性基としては、共重合変性、連鎖移動変性又はブロック重合変性により導入できる。変性基の例には、親水性基（カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、アミノ基、アンモニウム基、アミド基、チオール基等）、炭素数10～100個の炭化水素基、フッ素原子置換の炭化水素基、チオエーテル基、重合性基（不飽和重合性基、エポキシ基、アジリニル基等）、アルコキシシリル基（トリアルコキシ、ジアルコキシ、モノアルコキシ）等が挙げられる。これらの変性ポリビニルアルコール化合物の具体例として、例えば特開2000-155216号公報段落番号[0022]～[0145]、同2002-62426号公報段落番号[0018]～[0022]に記載のもの等が挙げられる。

40

【0273】

架橋性官能基を有する側鎖を配向膜ポリマーの主鎖に結合させるか、又は、液晶分子を

50

配向させる機能を有する側鎖に架橋性官能基を導入することにより、配向膜のポリマーと光学異方性層に含まれる多官能モノマーとを共重合させることができる。その結果、多官能モノマーと多官能モノマーとの間だけではなく、配向膜ポリマーと配向膜ポリマーとの間、そして多官能モノマーと配向膜ポリマーとの間も共有結合で強固に結合される。従って、架橋性官能基を配向膜ポリマーに導入することで、光学補償シートの強度を著しく改善することができる。

【0274】

配向膜ポリマーの架橋性官能基は、多官能モノマーと同様に、重合性基を含むことが好ましい。具体的には、例えば特開2000-155216号公報段落番号[0080]～[0100]記載のもの等が挙げられる。

10

【0275】

配向膜ポリマーは、上記の架橋性官能基とは別に、架橋剤を用いて架橋させることもできる。架橋剤としては、アルデヒド、N-メチロール化合物、ジオキサン誘導体、カルボキシル基を活性化することにより作用する化合物、活性ビニル化合物、活性ハロゲン化合物、イソオキサゾール及びジアルデヒド澱粉が含まれる。二種類以上の架橋剤を併用してもよい。具体的には、例えば特開2002-62426号公報段落番号[0023]～[0024]記載の化合物等が挙げられる。反応活性の高いアルデヒド、特にグルタルアルデヒドが好ましい。

【0276】

架橋剤の添加量は、ポリマーに対して0.1～20質量%が好ましく、0.5～15質量%がさらに好ましい。配向膜に残存する未反応の架橋剤の量は、1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。このように調節することで、配向膜を液晶表示装置に長期使用、又は高温高湿の雰囲気下に長期間放置しても、レチキュレーション発生のない十分な耐久性が得られる。

20

【0277】

配向膜は、基本的に、配向膜形成材料である上記ポリマー、架橋剤を含む塗布液を透明フィルム1上に塗布した後、加熱乾燥（架橋させ）し、ラビング処理することにより形成することができる。架橋反応は、前記のように、透明フィルム上に塗布した後、任意の時期に行ってもよい。

【0278】

ポリビニルアルコールのような、水溶性ポリマーを配向膜形成材料として用いる場合には、塗布液は消泡作用のある有機溶媒（例えば、メタノール）と水の混合溶媒とすることが好ましい。その比率は、質量比で水：メタノールが0：100～99：1が好ましく、0：100～91：9であることがさらに好ましい。これにより、泡の発生が抑えられ、配向膜、更には光学異方性層の層表面の欠陥が著しく減少する。

30

【0279】

配向膜の塗布方法は、スピンコーティング法、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、ロッドコーティング法又はロールコーティング法が好ましい。特にロッドコーティング法が好ましい。また、乾燥後の配向膜の膜厚は0.1～10μmが好ましい。加熱乾燥は、20～110℃で行うことができる。十分な架橋を形成するためには60～100℃が好ましく、特に80～100℃が好ましい。乾燥時間は1分～36時間で行うことができるが、好ましくは1分～30分である。pHも、使用する架橋剤に最適な値に設定することが好ましく、グルタルアルデヒドを使用した場合は、pH4.5～5.5で、特に5が好ましい。

40

【0280】

配向膜は、透明フィルム1上又は上記下塗層上に設けられる。配向膜は、上記のようにポリマー層を架橋したのち、表面をラビング処理することにより得ることができる。

【0281】

前記のラビング処理は、液晶表示装置（LCD）の液晶配向処理工程として、広く採用されている処理方法を適用することができる。すなわち、配向膜の表面を、紙やガーゼ、

50

フェルト、レーヨン、ゴム又はナイロン、ポリエステル繊維などを用いて一定方向に擦ることにより、配向を得る方法を用いることができる。一般的には、長さ及び太さが均一な繊維を平均的に植毛した布などを用いて数回程度ラビングを行うことにより実施される。

【0282】

次に、配向膜を機能させて、配向膜の上に設けられる光学異方性層の液晶分子を配向させる。その後、必要に応じて、配向膜ポリマーと光学異方性層に含まれる多官能モノマーとを反応させるか、又は、架橋剤を用いて配向膜ポリマーを架橋させる。

【0283】

< 偏光板 >

偏光板は通常、偏光膜の両側に保護フィルムを有する。偏光板の保護フィルムとしては、公知のいずれの保護フィルムも用いることができるがセルロースアシレートフィルムを用いることが好ましい。該セルロースアシレートフィルムとしては、本発明において透明フィルム2として用いられるセルロースアシレートフィルムも好適に用いることが出来る。

10

本発明の光学補償シートは、偏光板と貼り合わせるか、偏光板の偏光膜を保護する保護フィルムとして使用することで、その機能を著しく発揮することができる。

【0284】

< 偏光膜 >

本発明の偏光膜は、Optiva社製のものに代表される塗布型偏光膜、又は皮膜形成ポリマーと、ヨウ素又は二色性色素からなる偏光膜が好ましい。

20

【0285】

偏光膜におけるヨウ素及び二色性色素は、ポリマー皮膜中で配向することで偏向性能を発現する。ヨウ素及び二色性色素は、ポリマー分子に沿って配向するか、又は二色性色素が、液晶のような自己組織化により一方向に配向することが好ましい。

【0286】

汎用の偏光膜は、例えば、延伸したポリマーを、浴槽中のヨウ素又は二色性色素の溶液に浸漬し、ポリマー皮膜中にヨウ素又は二色性色素を浸透させることで作製することができる。

【0287】

汎用の偏光膜は、ポリマー表面から4 μm 程度（両側合わせて8 μm 程度）にヨウ素又は二色性色素が分布しており、十分な偏光性能を得るためには、少なくとも10 μm の厚みを有することが望ましい。浸透度は、ヨウ素又は二色性色素の溶液濃度、同浴槽の温度、同浸漬時間により制御することができる。

30

【0288】

上記のように、ポリマー皮膜の厚みの下限は、10 μm であることが好ましい。一方、厚みの上限については、特に限定はしないが、偏光板を液晶表示装置に使用した場合に発生する光漏れ現象の観点からは、薄ければ薄い程よい。現在、汎用の偏光板（約30 μm ）以下であることが好ましく、25 μm 以下が好ましく、20 μm 以下がさらに好ましい。20 μm 以下であると、17インチの液晶表示装置では、光漏れ現象が観察されなくなり好ましい。

40

【0289】

偏光膜のポリマーは架橋していてもよい。架橋しているポリマーは、それ自体架橋可能なポリマーを用いることで達成できる。官能基を有するポリマー又はポリマーに官能基を導入して得られる架橋性ポリマーを、光、熱又はpH変化により、ポリマー間で反応させて偏光膜を形成することができる。

【0290】

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

【0291】

50

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

【0292】

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

10

【0293】

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

20

【0294】

変性ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコールに対して、共重合変性、連鎖移動変性又はブロック重合変性により変性基を導入して得られる。

【0295】

共重合変性では、変性基として、 $-COONa$ 、 $-Si(OH)_3$ 、 $N(CH_3)_3 \cdot Cl$ 、 $C_9H_{19}COO-$ 、 $-SO_3Na$ 、 $-C_{12}H_{25}$ を導入することができる。連鎖移動変性では、変性基として、 $-COONa$ 、 $-SH$ 、 $-SC_{12}H_{25}$ を導入することができる。

30

【0296】

変性ポリビニルアルコールの重合度は、100~3000が好ましい。変性ポリビニルアルコールについては、特開平8-338913号、同9-152509号及び同9-316127号の各公報に記載がある。

【0297】

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

【0298】

ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコールは、2種以上を併用してもよい。

【0299】

ポリマーの架橋剤は、多く添加すると、偏光膜の耐湿熱性を向上させることができるが、ヨウ素又は二色性色素の配向性を良好に保つためには、ポリマーに対して架橋剤を50質量%より少なく添加することが好ましい。架橋剤の添加量は、ポリマーに対して、0.1~20質量%がより好ましく、0.5~15質量%がさらに好ましい。

40

【0300】

ポリマー皮膜は、架橋反応が終了した後でも、反応しなかった架橋剤をある程度含んでいる。ただし、残存する架橋剤の量は、ポリマー中に1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。バインダー層中の架橋剤の量が該上限値以下であれば、耐久性に問題が生じることがないので好ましい。すなわち、架橋剤の残留量を少なくすることによって、偏光膜を液晶表示装置に組み込み、長期使用、又は

50

高温高湿の雰囲気下に長期間放置した場合に、偏光度の低下などの不具合を防止することができる。

【0301】

架橋剤については、米国再発行特許23297号明細書に記載がある。また、ホウ素化合物（例えば、ホウ酸、硼砂）も、架橋剤として用いることができる。

【0302】

二色性色素としては、アゾ系色素、スチルベン系色素、ピラゾロン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノリン系色素、オキサジン系色素、チアジン系色素又はアントラキノン系色素が用いられる。二色性色素は、水溶性であることが好ましい。二色性色素は、親水性置換基（例えば、スルホ、アミノ、ヒドロキシル）を有することが好ましい。

10

【0303】

二色性色素の例には、C.I.ダイレクト・イエロー12、C.I.ダイレクト・オレンジ39、C.I.ダイレクト・オレンジ72、C.I.ダイレクト・レッド39、C.I.ダイレクト・レッド79、C.I.ダイレクト・レッド81、C.I.ダイレクト・レッド83、C.I.ダイレクト・レッド89、C.I.ダイレクト・バイオレット48、C.I.ダイレクト・ブルー67、C.I.ダイレクト・ブルー90、C.I.ダイレクト・グリーン59、C.I.アシッド・レッド37が含まれる。二色性色素については、特開平1-161202号、同1-172906号、同1-172907号、同1-183602号、同1-248105号、同1-265205号、同7-261024号の各公報に記載がある。

20

【0304】

二色性色素は、遊離酸、又はアルカリ金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩として用いられる。2種類以上の二色性色素を配合することにより、各種の色相を有する偏光膜を製造することができる。偏光軸を直交させた時に黒色を呈する化合物（色素）を用いた偏光膜、又は黒色を呈するように各種の二色性分子を配合した偏光膜又は偏光板が、単板透過率及び偏光率とも優れており好ましい。

【0305】

本発明においては、偏光膜と透明フィルム1を、接着剤を介して配置することも可能性である。接着剤は、ポリビニルアルコール系樹脂（アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基による変性ポリビニルアルコールを含む）やホウ素化合物水溶液を用いることができる。その中でもポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。接着剤層の厚みは、乾燥後に0.01~10 μ mの範囲にあることが好ましく、0.05~5 μ mの範囲にあることが特に好ましい。

30

【0306】

〔偏光膜の製造〕

偏光膜は、歩留まりの観点から、ポリマーフィルムを偏光膜の長手方向（MD方向）に対して、10~80°傾斜して延伸するか（延伸法）、又はラビングした（ラビング法）後に、ヨウ素、二色性染料で染色することが好ましい。傾斜角度は、液晶表示装置（LCD）を構成する液晶セルの両側に貼り合わされる、2枚の偏光板の透過軸と液晶セルの縦又は横方向のなす角度に合わせるように延伸することが好ましい。

40

【0307】

通常、傾斜角度は45°である。しかし、最近では、透過型、反射型及び半透過型LCDにおいて必ずしも45°でない装置が開発されており、延伸方向はLCDの設計にあわせて任意に調整できることが好ましい。

【0308】

延伸法の場合、延伸倍率は2.5~30.0倍が好ましく、3.0~10.0倍がさらに好ましい。延伸は、空気中でのドライ延伸で実施できる。また、水に浸漬した状態でのウェット延伸を実施してもよい。ドライ延伸の延伸倍率は、2.5~5.0倍が好ましく、ウェット延伸の延伸倍率は、3.0~10.0倍が好ましい。

【0309】

50

延伸工程は、斜め延伸を含め数回に分けて行ってもよい。数回に分けることによって、高倍率延伸でもより均一に延伸することができる。斜め延伸前に、横又は縦に若干の延伸（幅方向の収縮を防止する程度）を行ってもよい。

【0310】

延伸は、二軸延伸におけるテンター延伸を、左右異なる工程で行うことによって実施できる。該二軸延伸は、通常のフィルム製膜において行われている延伸方法と同様である。二軸延伸では、左右異なる速度によって延伸されるため、延伸前のポリマーフィルムの厚みが、左右で異なるようにする必要がある。流延製膜では、ダイにテーパーを付けることにより、ポリマー溶液の流量に左右の差をつけることができる。

以上のように、偏光膜のMD方向に対して $10 \sim 80^\circ$ 斜め延伸されたバインダーフィルムが製造される。

【0311】

ラビング法では、LCDの液晶配向処理工程として広く採用されているラビング処理方法を応用することができる。すなわち、膜の表面を、紙やガーゼ、フェルト、レーヨン、ゴム又はナイロン、ポリエステル繊維を用いて一定方向に擦ることにより配向を得る。一般には、長さ及び太さが均一な繊維を平均的に植毛した布を用いて数回程度ラビングを行うことにより実施される。ロール自身の真円度、円筒度、振れ（偏芯）がいずれも $30 \mu\text{m}$ 以下であるラビングロールを用いて実施することが好ましい。ラビングロールへのフィルムのラップ角度は、 $0.1 \sim 90^\circ$ が好ましい。ただし、特開平8-160430号公報に記載されているように、 360° 以上巻き付けることで、安定なラビング処理を得ることもできる。

【0312】

長尺フィルムをラビング処理する場合は、フィルムを搬送装置により一定張力の状態で $1 \sim 100 \text{ m/分}$ の速度で搬送することが好ましい。ラビングロールは、任意のラビング角度設定のためフィルム進行方向に対し水平方向に回転自在とされることが好ましい。 $0 \sim 60^\circ$ の範囲で適切なラビング角度を選択することが好ましい。

【0313】

〔偏光板の性能〕

偏光板の透過率は高い方が好ましく、偏光度も高い方が好ましい。偏光板の透過率は、波長 550 nm の光において、 $30 \sim 50\%$ の範囲にあることが好ましく、 $35 \sim 50\%$ の範囲にあることがさらに好ましく、 $40 \sim 50\%$ の範囲にある（偏光板の単板透過率の最大値は 50% である）ことが最も好ましい。偏光度は、波長 550 nm の光において、 $90 \sim 100\%$ の範囲にあることが好ましく、 $95 \sim 100\%$ の範囲にあることがさらに好ましく、 $99 \sim 100\%$ の範囲にあることが最も好ましい。

【0314】

〔光学補償シート、偏光板を構成する各層の積層順、積層角度〕

本発明の偏光板は、保護フィルム、偏光膜、および上記光学補償シートからなり、液晶表示装置に用いる場合には、光学補償シート側が液晶セル側に配置される。本発明の光学補償シートは、偏光膜と液晶セルの間に、偏光膜側から透明フィルム1、光学異方性層、透明フィルム2の順番で積層される。偏光膜と光学異方性層とは、偏光膜の吸収軸と光学異方性層の遅相軸とが、実質的に直交するようにして積層される。また、偏光板にするとときは、偏光板の片側の保護フィルムを該光学補償シートが兼ねるようにすることが好ましい。

上記各層の間には、配向膜や粘着層、さらなる光学異方性層等、必要に応じて適宜追加することができる。

【0315】

〔ハードコートフィルム、防眩フィルム、反射防止フィルム〕

本発明の光学補償シート及び偏光板、並びに次ぎに記す液晶表示装置にはハードコート層、防眩層、反射防止層の何れか、又は全てを付与することができる。このような防眩フィルム、反射防止フィルムとしての望ましい実施態様は、発明協会公開技報（公技番号2

10

20

30

40

50

001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)の54頁～57頁に詳細に記載されている。

【0316】

< 液晶表示装置 >

[一般的な液晶表示装置の構成]

本発明の光学補償シートは、偏光膜の透過軸と、光学補償シートの遅相軸とをどのような角度で配置しても構わない。液晶表示装置は、2枚の電極基板の間に液晶を担持してなる液晶セル、その両側に配置された2枚の偏光板、及び該液晶セルと該偏光板の偏光膜との間に少なくとも1枚の光学補償シートを配置した構成を有している。

【0317】

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

【0318】

[TN型液晶表示装置]

本発明の光学補償シートは、TNモードの液晶セルを有するTN型液晶表示装置に好適に用いられる。TNモードの液晶セルとTN型液晶表示装置については、古くからよく知られている。TN型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、特開平3-9325号、特開平6-148429号、特開平8-50206号、特開平9-26572号の各公報に記載がある。また、モリ(Mori)他の論文(“Jpn. J. Appl. Phys.”, 36巻(1997年)p. 143及びp. 1068)に記載がある。

【実施例】

【0319】

以下に本発明を、実施例を挙げて一層詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0320】

実施例 1

< 光学補償シートの作製 >

[透明フィルム1 { セルロースアセテートフィルム (CA-1) } の作製]

[内層用ドープ (D-1) 及び外層用ドープ (D-2) の調製]

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、30 に加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液である内層用ドープ (D-1) 及び外層用ドープ (D-2) を調製した。

【0321】

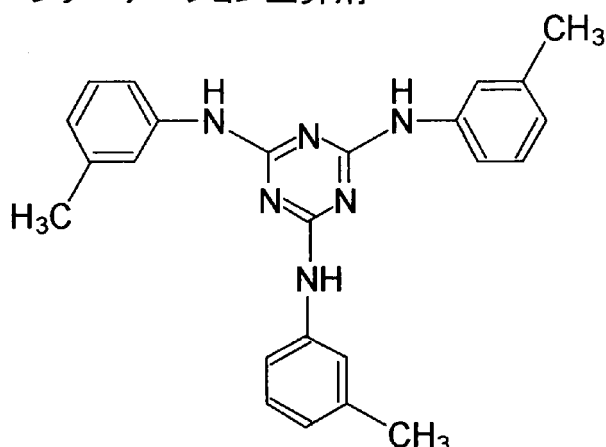
{ 内層用ドープ (D-1) 及び外層用ドープ (D-2) 組成 (質量部) }

	D - 1	D - 2
セルロースアセテート (酢化度 60.9%)	100	100
トリフェニルホスフェート (可塑剤)	7.8	7.8
ビフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)	3.9	3.9
メチレンクロリド (第1溶媒)	293	314
メタノール (第2溶媒)	71	76
1-ブタノール (第3溶媒)	1.5	1.6
シリカ微粒子	0	0.8
“AEROSIL R972” 日本アエロジル (株) 製		
下記構造のレターデーション上昇剤	1.7	0

【0322】

【化 3 9】

レターデーション上昇剤



10

【 0 3 2 3 】

{ セルロースアセテートフィルム (C A - 1) の作製 }

得られた内層用ドープ及び外層用ドープを、三層共流延ダイを用いて、0 に冷却したドラム上に流延した。残留溶媒量が70質量%のフィルムをドラムから剥ぎ取り、両端をピンテンターにて固定し、搬送方向のドロビを110%として搬送しながら80 で乾燥させ、残留溶媒量が10質量%となったところで、110 で乾燥させた。その後、140 の温度で30分乾燥し、残留溶媒が0.3質量%のセルロースアセテートフィルム (C A - 1) (外層: 3 μ m、内層: 74 μ m、外層: 3 μ m) を作製した。

20

【 0 3 2 4 】

得られたセルロースアセテートフィルム (C A - 1) の幅は1340 mmであり、厚さは80 μ mであった。エリブソメーター “ M - 150 ” { 日本分光 (株) 製 } を用いて、波長500 nmにおけるレターデーション値 (R e) を測定したところ6 nmであった。また、波長500 nmにおける厚さ方向のレターデーション値 (R t h) を測定したところ83 nmであった。

【 0 3 2 5 】

[セルロースアセテートフィルムの鹼化処理]

作製したセルロースアセテートフィルム (C A - 1) を、2.0 Nの水酸化カリウム溶液 (25) に2分間浸漬した後、硫酸で中和し、純水で水洗、乾燥して、鹼化処理フィルム (P K - 1) を得た。この鹼化処理フィルム (P K - 1) の表面エネルギーを接触角法により求めたところ、63 m N / mであった。

30

【 0 3 2 6 】

[光学異方成層の形成]

本発明における光学補償シート製造工程では、ウェブは送出機により送られ、ガイドロールによって支持されながらラビング処理ロールを経るが、この後に、本発明の図1に示される塗布工程が組み入れられる。その後、乾燥ゾーン、加熱ゾーン、紫外線ランプを通過し、巻き取り機によって巻き取るのが基本工程である。ウェブ12の進行方向側とは反対側に、ビード14aに対して十分な減圧調整を行えるよう、接触しない位置に減圧チャンバーが設置されている。

40

【 0 3 2 7 】

スロットダイ13の上流側リップランド長 I_{UP} を1 mm、下流側リップランド長 I_{LO} を50 μ mとした。このスロットダイ13を用いて、湿潤膜厚が5 μ mとなるように、ウェブ12上に塗布液14を5 mL / m² で塗布した。塗布速度は60 m / 分とした。ウェブ12には上記の厚み80 μ mのセルロースアセテートフィルム (C A - 1) を用い、下流側リップランド19とウェブ12であるセルロースアセテートフィルム (C A - 1) との隙間の長さは、40 μ mに設定した。

50

【 0 3 2 8 】

[配向膜の形成]

塗布液 1 4 を塗布する前に、ウェブ 1 2 の塗布面に対し、下記の組成の配向膜形成用塗布液を塗布し、60 の温風で 60 秒、さらに 90 の温風で 150 秒乾燥して配向膜用樹脂層を形成した。次いで配向膜用樹脂層を形成したウェブ 1 2 を送り、配向膜用樹脂層の表面にラビング処理を施して配向膜を形成し、そのまま塗布工程へ搬送して、下記のように塗布液 1 4 の塗布を実施した。なお配向膜のラビング処理は、セルロースアセレートフィルム (C A - 1) の遅相軸 (波長 632.8 nm で測定) と平行な方向に実施した。ラビング処理におけるラビングローラの回転周速を 5.0 m / 秒とし、配向膜用樹脂層に対する押しつけ圧力を 9.8×10^{-3} Pa に設定した。

10

【 0 3 2 9 】

(配向膜形成用塗布液組成)

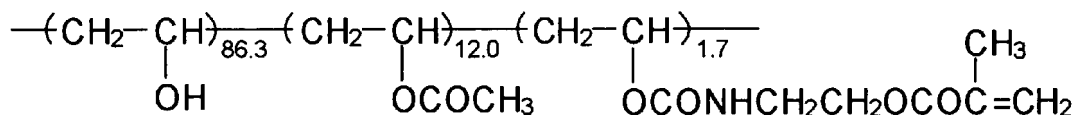
下記構造の変性ポリビニルアルコール	10 質量部
水	371 質量部
メタノール	119 質量部
グルタルアルデヒド (架橋剤)	0.5 質量部

【 0 3 3 0 】

【 化 4 0 】

変性ポリビニルアルコール

20



【 0 3 3 1 】

[光学異方性層 1 の形成]

塗布液 1 4 には、下記に示す光学異方性層形成用塗布液の組成を用いた。塗布速度は 60 m / 分とした。塗布液 1 4 を塗布したウェブ 1 2 を、100 に設定した乾燥ゾーン、及び 130 に設定した加熱ゾーンを通過させ、この液晶層表面に 60 の雰囲気下で 120 W / cm の紫外線ランプにより紫外線を照射し、光学異方性層 1 を形成した { 以下、便宜上、セルロースアセレートフィルム (C A - 1) に光学異方性層 1 を積層したフィルムを光学補償シート 1 という。 }。塗布可能性については目視によるビード状態の観察により判断し、ビード 1 4 a が破断した段階で塗布不可能とした。この結果、本実施例 1 では、塗布は可能であり、このときの減圧度は 1000 Pa であった。

30

得られた光学異方性層の、波長 546 nm で測定した R e レターデーション値は 50 nm であった。

【 0 3 3 2 】

(光学異方性層形成用塗布液組成)

下記の組成物を、102 質量部のメチルエチルケトンに溶解して塗布液を調製した。

40

下記構造のディスコティック液晶性化合物 (1)	41.01 質量部
エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート	
“ V # 360 ” 大阪有機化学 (株) 製	4.06 質量部
セルロースアセレートブチレート	0.34 質量部
“ C A B 551 - 0.2 ” イーストマンケミカル社製	
セルロースアセレートブチレート	0.11 質量部
“ C A B 531 - 1 ” イーストマンケミカル社製	
フルオロ脂肪族基含有ポリマー 1	0.027 質量部
フルオロ脂肪族基含有ポリマー 2	0.23 質量部
光重合開始剤	1.35 質量部

50

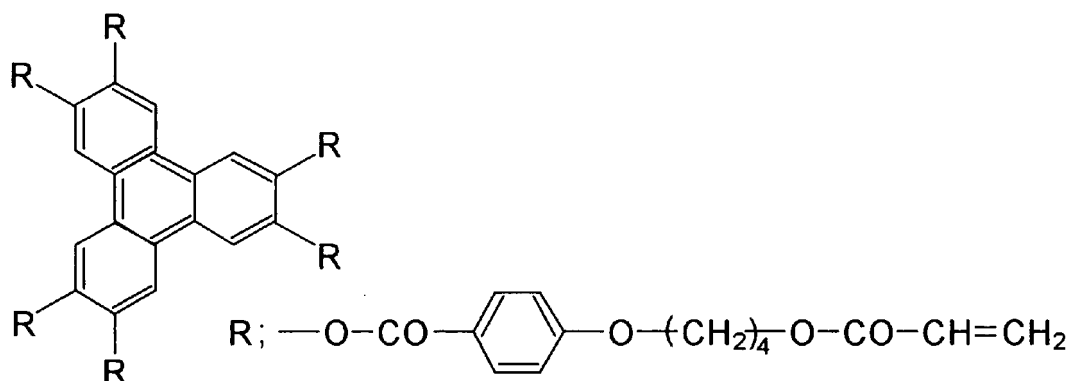
「イルガキュア 907」チバガイギー社製
増感剤

0.45 質量部

「カヤキュア-DET X」日本化薬(株)製

【0333】

【化41】



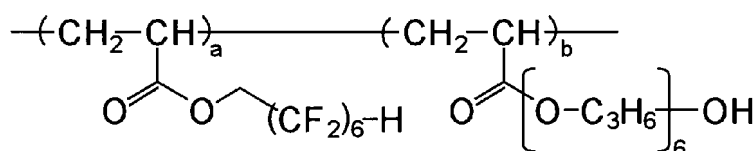
10

【0334】

【化42】

フルオロ脂肪族基含有ポリマー1[a/b=90/10(質量%比)]

20

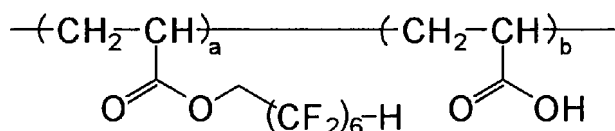


【0335】

【化43】

フルオロ脂肪族基含有ポリマー2[a/b=98/2(質量%比)]

30



【0336】

{透明フィルム2{セルロースアシレートフィルム(CA-2)}の作製}

[ドープ(D-3)の調製]

{セルロースアシレート原液(CAL-2)の調製}

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して各成分を溶解し、セルロースアシレート原液(CAL-2)を調製した。

40

【0337】

(セルロースアシレート原液(CAL-2)組成)

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

【0338】

[マット剤溶液の調製]

平均粒径16nmのシリカ粒子“AEROSIL R972”{日本アエロジル(株)製}を20質量部及びメタノール80質量部を、30分間よく攪拌混合してシリカ粒子分

50

散液とした。この分散液を下記の組成物とともに分散機に投入し、さらに30分以上攪拌して各成分を溶解し、マット剤溶液を調製した。

【0339】

(マット剤溶液組成)

シリカ粒子(平均粒径16nm)の分散液	10.0質量部
メチレンクロリド(第1溶媒)	76.3質量部
メタノール(第2溶媒)	3.4質量部
セルロースアシレート原液(CAL-2)	10.3質量部

【0340】

[添加剤溶液の調製]

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、添加剤溶液を調製した。光学的異方性を低下する化合物及び波長分散調整剤については下記表4に示すものを用いた。

【0341】

(添加剤溶液組成)

光学的異方性を低下させる化合物(119)	49.3質量部
波長分散調整剤(UV-102)	8.0質量部
メチレンクロリド(第1溶媒)	58.4質量部
メタノール(第2溶媒)	8.7質量部
セルロースアセテート原液(CAL-2)	12.8質量部

【0342】

[セルロースアシレートフィルム(CA-2)の作製]

上記セルロースアシレート原液(CAL-2)94.6質量部、マット剤溶液1.3質量部及び添加剤溶液4.1質量部のそれぞれを濾過後に混合して、ドープ(D-3)を調製した。次いで得られたドープ(D-3)を、バンド流延機を用いて流延した。上記組成で光学異方性を低下させる化合物(119)及び波長分散調整剤(UV-102)の、セルロースアセテートに対する質量比は、それぞれ12質量%、1.9質量%であった。残留溶媒量が30質量%となった時点でフィルムをバンドから剥離し、140℃で40分間乾燥させ、セルロースアシレートフィルム(CA-2)を製造した。出来上がったセルロースアシレートフィルム(CA-2)の残留溶媒量は0.2質量%であり、膜厚は80μmであった。また該フィルム(CA-2)の Re_{630} は0.3nm(流延方向に遅相軸)、 Rth_{630} は2.9nmであり、 $|Re_{400} - Re_{700}|$ は1.2nm、 $|Rth_{400} - Rth_{700}|$ は6.8nmであった。

また、波長630nmにおける Rth_0 は34nmであり、数式(3)の値は、-2.59であった。

【0343】

[光学補償シート(KH-1)の作製]

前記で得られた光学補償シート1と、上記のセルロースアシレートフィルム(CA-2)とを、前記セルロースアセテートフィルム(CA-1)の鹼化処理と同様に処理した後、光学補償シート1の光学異方性層1側の表面に、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、セルロースアシレートフィルム(CA-2)を貼り合わせ、光学補償シート(KH-1)を得た。

【0344】

比較例1-1～1-2

実施例1において、添加剤溶液中の光学異方性を低下する化合物及び波長分散調整剤の種類及び量を表1の内容に変更した以外は実施例1と同様にして、セルロースアシレートフィルム(CA-3)及び(CA-4)を作製し、以下実施例1と同様にして、光学補償シート1の光学異方性層1側の表面に貼り合わせて光学補償シート(KHR-1)及び(KHR-2)を得た。得られた光学補償シートの構成及び、使用したセルロースアシレートフィルム(CA-3)及び(CA-4)の光学特性を表1に示す。

10

20

30

40

50

【 0 3 4 5 】

【 表 1 】

	光学補償シートKH								
	No.	光学補償シート			セルロースアシレートフィルム				
		No.	セルロース アセテート フィルム No.	光学 異方性層 No.	No.	光学異方 性低下剤 (質量%)*	波長分散 調整剤 (質量%)*	Re ₆₃₀ /Rth ₆₃₀ (nm)	Re ₄₀₀ -Re ₇₀₀ / Rth ₄₀₀ -Rth ₇₀₀ (nm)
実施例 1	KH-1	1	CA-1	1	CA-2	119 (12)	UV-102(1.9)	0.3/2.9	1.2/6.8
比較例 1-1	KHR-1	1	CA-1	1	CA-3	—	UV-102(1.9)	3.2/27.2	7.1/20.8
比較例 1-2	KHR-2	1	CA-1	1	CA-4	—	—	3.4/27.5	13/40

(質量%)*:セルロースアシレートの綿当たりの添加量

【 0 3 4 6 】

< 偏光板の作製 >

実施例 1 1

延伸したポリビニルアルコールフィルムに、ヨウ素を吸着させて偏光膜（HF-1）を作製した。ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、光学補償シート（KH-1）のセルロースアシレートフィルム（CA-1）が偏光膜側となるように偏光膜の片側表面に貼り付けた。偏光膜（HF-1）の透過軸と光学補償シート（KH-1）の遅相軸とは直交するように配置した。また、厚さ80μmのトリアセチルセルロースフィルム“TD-80U”〔富士写真フイルム（株）製〕に鹼化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜（HF-1）の反対側表面に貼り付けた。このようにして偏光板（HB-1）を作製した。

【 0 3 4 7 】

比較例 1 1 - 1 及び 1 1 - 2

実施例 1 1 において、光学補償シート（KH-1）を用いる代わりに、光学補償シート（KHR-1）又は（KHR-2）を用いる以外は実施例 1 1 と同様にして、偏光板（HBR-1）及び（HBR-2）を作製した。

【 0 3 4 8 】

比較例 1 1 - 3

実施例 1 1 において、光学補償シート（KH-1）を用いる代わりに、光学補償シート 1 を用いる以外は実施例 1 1 と同様にして、偏光板（HBR-3）を作製した。

【 0 3 4 9 】

〔 TN 液晶セルでの評価 〕

TN 型液晶セルを使用した液晶表示装置“ AQUOS LC20C1S ”〔シャープ（株）製〕に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに上記の実施例 1 1 及び比較例 1 1 - 1 ~ 1 1 - 3 のいずれかで作製した偏光板を、トリアセチルセルロースフィルム“ TD-80U ”が液晶セルの反対側となるように粘着剤を介して、観察者側及びバックライト側に 1 枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とが直交するように配置した。

【 0 3 5 0 】

作製した液晶表示装置について、測定機“ EZ-Contrast160D ”（ELDIM 社製）を用いて、黒表示のときの正面方向から見た色味と上60°方向から見たときの色味の変化を評価した。

本発明である偏光板（HB-1）を使用した液晶表示装置のみが $u'v' < 0.045$ を達成し、視角を変化させたときの色味の変化が小さかったが、偏光板（HBR-1）、（HBR-2）及び（HBR-3）を使用した液晶表示装置では、いずれも $u'v' > 0.045$ で視角を変化させたときの色味の変化は大きかった。なお $u'v'$ は CIE19

10

20

30

40

50

76 UCS色度図による色差を指標にした。

【0351】

実施例2及び実施例12

実施例1において、光学異方性層の塗布液組成を下記のように変更して光学異方性層2を形成{以下、便宜上、セルロースアセレートフィルム(CA-1)に光学異方性層2を積層したフィルムを光学補償シート2という。}した以外は実施例1と同様にして、光学補償シート(KH-2)を作製した。

【0352】

次に、実施例11において、光学補償シート(KH-1)を用いる代わりに、この光学補償シート(KH-2)を用いる以外は実施例11と同様にして偏光板(HB-2)を作製し、これを実施例11と同様に液晶表示装置に貼って性能評価を行ったところ、視角を変化させたときの色味変化は実施例11と同様に良好であることが確認された。 10

【0353】

(光学異方性層2の塗布液組成)

下記の組成物を、メチルエチルケトン107質量部に溶解して塗布液を調製した。

前記構造のディスコティック液晶性化合物(1) 41.01質量部

エチレンオキシド変成トリメチロールプロパントリアクリレート

“V#360”大阪有機化学(株)製 4.06質量部

セルロースアセレートブチレート 0.90質量部

“CAB551-0.2”イーストマンケミカル社製 20

セルロースアセレートブチレート 0.21質量部

“CAB531-1”イーストマンケミカル社製

フルオロ脂肪族基含有ポリマー 0.14質量部

「メガファックF780」大日本インキ(株)製

光重合開始剤 1.35質量部

「イルガキュア907」チバガイギー社製

増感剤 0.45質量部

「カヤキュア-D E T X」日本化薬(株)製

【0354】

実施例3-1～3-3 30

実施例1において、セルロースアシレートフィルム(CA-2)の膜厚が50、60又は100 μ mになるように調整して、セルロースアシレートフィルム(CA-5)～(CA-7)を作製し、以下実施例1と同様にして光学補償シート(KH-3)～(KH-5)を作製した。

【0355】

以下に、実施例1～3で得られた光学補償シートの構成を表2に示す。

【0356】

【表 2】

	光学補償シートKH							
	No.	光学補償シート			セルロースアシレートフィルム			
		No.	セルロース アセテート フィルム No.	光学 異方性層 No.	No.	膜厚 (μm)	$\text{Re}_{630}/$ Rth_{630} (nm)	$ \text{Re}_{400}-\text{Re}_{700} /$ $\text{Rth}_{700}-\text{Rth}_{400}$ (nm)
実施例 1	KH-1	1	CA-1	1	CA-2	80	0.3/2.9	1.2/6.8
実施例 2	KH-2	2	CA-1	2	CA-2	80	0.3/2.9	1.2/6.8
実施例 3-1	KH-3	1	CA-1	1	CA-5	50	0.2/1.9	0.8/4.3
実施例 3-2	KH-4	1	CA-1	1	CA-6	60	0.2/2.2	0.9/5.1
実施例 3-3	KH-5	1	CA-1	1	CA-7	100	0.4/3.6	1.5/8.5

10

【0357】

実施例 13 - 1 ~ 13 - 3

実施例 11 において、光学補償シート (KH-1) を用いる代わりに、実施例 3 で作製した光学補償シート (KH-3) ~ (KH-5) のいずれかを用いる以外は実施例 11 と同様に、偏光板 (HB-3) ~ (HB-5) を作製し、この偏光板を実施例 11 と同様に液晶表示装置に貼って性能評価を行ったところ、その視角を変化させたときの色味変化はいずれも実施例 11 と同様に良好であることが確認された。

20

【産業上の利用可能性】

【0358】

透明フィルム 1、光学異方性層ならびに特定の波長における Re および Rth が小さくかつ波長分散も小さい透明フィルム 2 を積層した光学補償シートは、それを TN モード液晶表示装置に適用したとき該液晶表示装置の視角による色味変化を改善することができることが確認された。すなわち本発明の光学補償シートは、画像表示装置の分野において表示色味の改善に応用することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0359】

【図 1】図 1 は、本発明を実施したスロットダイを用いたコーターの概略図である。

【図 2】図 2 は、スロットダイ 13 の断面形状を従来のものと比較して示すもので、(A) は本発明のスロットダイ 13 を示し、(B) は従来のスロットダイ 30 を示している。

【符号の説明】

【0360】

- 10 : コーター
- 11 : バックアップロール 11
- 12 : ウェブ 12
- 13 : スロットダイ
- 14 : 塗布液
- 14a : ビード
- 14b : 塗布膜 14b
- 15 : ポケット
- 16 : スロット 16
- 16a : 開口部 16a
- 17 : 先端リップ
- 17a : ランド (平坦部)
- 18 : 上流側リップランド

40

50

19 : 下流側リップランド

【 0 3 6 1 】

$$I_{L0}$$
: 下流側リップランドのウェブ走行方向における長さ

I_{UP} : 上流側リップランドのウェブ走行方向における長さ

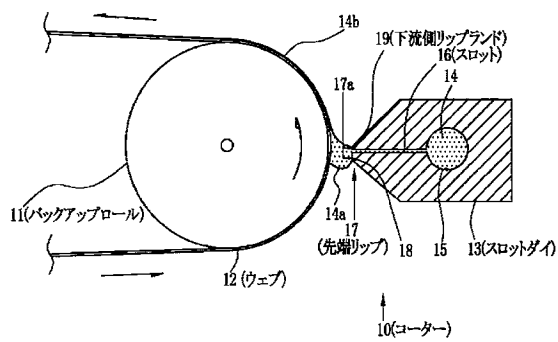
30 : 従来のスロットダイ

3 1 : 従来のスロットダイの下流側リップランド

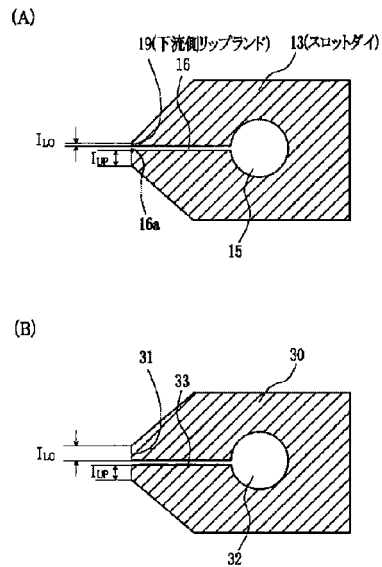
3 2 : 従来のスロットダイのポケット

3 3 : 従来のスロットダイのスロット

【 図 1 】



【 図 2 】



专利名称(译)	液晶显示装置，用于其的光学补偿片和偏振片		
公开(公告)号	JP2006195365A	公开(公告)日	2006-07-27
申请号	JP2005009249	申请日	2005-01-17
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	及川德樹		
发明人	及川 德樹		
IPC分类号	G02F1/13363 G02F1/1335		
FI分类号	G02F1/13363 G02F1/1335.510		
F-TERM分类号	2H091/FA08X 2H091/FA08Z 2H091/FA11X 2H091/FB02 2H091/GA16 2H091/KA02 2H091/KA10 2H091/LA02 2H091/LA12 2H091/LA20 2H191/FA22 2H191/FA22X 2H191/FA22Z 2H191/FA30 2H191/FA30X 2H191/FA30Z 2H191/FA94 2H191/FA94X 2H191/FA94Z 2H191/FB05 2H191/FC08 2H191/FC09 2H191/GA22 2H191/HA06 2H191/LA25 2H191/PA84 2H191/PA86 2H291/FA22X 2H291/FA22Z 2H291/FA30X 2H291/FA30Z 2H291/FA94X 2H291/FA94Z 2H291/FB05 2H291/FC08 2H291/FC09 2H291/GA22 2H291/HA06 2H291/LA25 2H291/PA84 2H291/PA86		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的，在TN液晶显示装置的视野角的显示特性，特别是用于改善视野角度依赖性的色移，是提供一种光学补偿片具有新颖结构，偏振这样的光学补偿片一种TN液晶显示装置，通过将其设置在胶片的一面上而具有高显示质量。一种液晶显示装置，包括TN（扭曲向列）取向模式的液晶盒和设置在液晶盒两侧的一对偏振片，至少一个偏振片包括保护膜，偏振膜和从偏振膜设置在液晶盒侧的光学补偿片，光学补偿片的透明膜1从偏振膜，至少一层光学各向异性层和，其满足前面和预定范围的厚度方向的延迟值的透明薄膜2的一侧由具有至少三层一种具有特性的液晶显示装置。【选择图】无

(Q3)

