(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2017-194620
(P2017-194620A)
(43)公開日　平成29年10月26日(2017.10.26)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
G02B	5/30	(2006.01)	G02B	5/30		2H149
G02F	1/13363	(2006.01)	G02F	1/13363		2H291
G02F	1/1335	(2006.01)	G02F	1/1335	510	4F071
C08J	5/18	(2006.01)	C08J	5/18	CEP	4J002
C08K	5/3445	(2006.01)	C08K	5/3445		

審査請求 未請求　請求項の数 10　ＯＬ　（全 73 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-85847(P2016-85847)
(22)出願日　平成28年4月22日(2016.4.22)

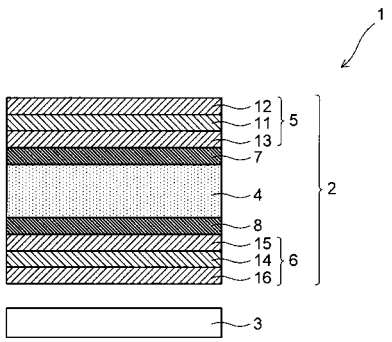
(71)出願人　000001270
コニカミノルタ株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目７番２号
(74)代理人　110001933
特許業務法人　佐野特許事務所
(72)発明者　別宮　啓史
東京都千代田区丸の内二丁目７番２号　コニカミノルタ株式会社内

Ｆターム(参考)　2H149 AA02 AB02 CA02 EA12 FA02Y FA03W FA12X FA12Z FA54Z FA57Y FA63 FD05 FD21
2H291 FA10X FA10Z FA22X FA22Z FA30X FA30Z FA85Z FA94X FA94Z FB02 FB22 GA22 LA06 LA27 LA28 PA79

最終頁に続く

(54)【発明の名称】偏光板および液晶表示装置

(57)【要約】
【課題】保護フィルムとして低透湿のポリエステル系樹脂フィルムを用いた偏光板を液晶表示装置に適用したときに、用いる光源の種類を問わずに虹ムラを低減する。
【解決手段】偏光板５は、位相差フィルム（光学フィルム１３）と、偏光子１１と、上記位相差フィルムとの間で偏光子１１を挟み込む対向フィルム（光学フィルム１２）とを有している。上記対向フィルムは、面内方向のリタデーションＲｏが３５０ｎｍ以下のポリエステル系樹脂フィルムである。上記位相差フィルムのみが、紫外線吸収剤を含有している。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
位相差フィルムと、
偏光子と、
前記位相差フィルムとの間で前記偏光子を挟み込む対向フィルムとを有しており、
前記対向フィルムは、面内方向のリタデーションＲｏが３５０ｎｍ以下のポリエステル系樹脂フィルムであり、
前記位相差フィルムのみが、紫外線吸収剤を含有していることを特徴とする偏光板。
【請求項２】
前記位相差フィルムは、セルロースエステル系樹脂フィルムであることを特徴とする請求項１に記載の偏光板。
【請求項３】
前記位相差フィルムは、該位相差フィルムの面内方向のリタデーションＲｏを上昇させるリタデーション上昇剤を含んでおり、
前記紫外線吸収剤を含有する前後における、前記位相差フィルムの前記リタデーションＲｏの波長分散の差が、０．０１以下であることを特徴とする請求項２に記載の偏光板。
【請求項４】
前記紫外線吸収剤は、含窒素複素環化合物からなり、
前記リタデーション上昇剤は、前記紫外線吸収剤とは異なる含窒素複素環化合物からなることを特徴とする請求項３に記載の偏光板。
【請求項５】
前記紫外線吸収剤は、メチレンクロライドに対する溶解度が１５％以上であることを特徴とする請求項４に記載の偏光板。
【請求項６】
前記紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系化合物またはトリアジン系化合物であることを特徴とする請求項４または５に記載の偏光板。
【請求項７】
前記リタデーション上昇剤は、メチレンクロライドに対する溶解度が２％未満であることを特徴とする請求項４から６のいずれかに記載の偏光板。
【請求項８】
前記リタデーション上昇剤は、ピラゾール系化合物であることを特徴とする請求項４から７のいずれかに記載の偏光板。
【請求項９】
前記ポリエステル系樹脂フィルムは、ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムまたはポリエチレンナフタレート樹脂フィルムであることを特徴とする請求項１から８のいずれかに記載の偏光板。
【請求項１０】
請求項１から９のいずれかに記載の偏光板と、液晶セルと、前記液晶セルを照明する光源とを有し、
前記偏光板が前記液晶セルに対して視認側に位置し、
前記偏光板の前記位相差フィルムが、前記偏光板の前記偏光子に対して前記液晶セル側に位置していることを特徴とする液晶表示装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、偏光板と、その偏光板を備えた液晶表示装置とに関するものである。
【背景技術】
【０００２】
近年では、大型テレビとして用いられる液晶表示装置の薄型化に伴い、液晶セルのガラス基板が薄くなりつつある。上記ガラス基板が薄くなると、液晶セルに対して視認側に位

置する偏光板が吸水によって寸法変化を起こしたときに、液晶セルのベンディングや、そのベンディングに伴ってムラ（色ムラ、輝度ムラ）が生じることが懸念される。このため、上記偏光板において、偏光子に対して視認側に位置する保護フィルムとしては、従来のセルロースエステル系のフィルム（例えばトリアセチルセルロースフィルム）よりも透湿性の低いフィルムを用いることが検討されている。このような低透湿のフィルムを構成する樹脂材料としては、例えばＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）のようなポリエステル系樹脂、アクリル、シクロオレフィンポリマー（ＣＯＰ）などがある。中でも、近年では、以下の理由から、上記樹脂材料としてポリエステル系樹脂を使用する要望が高まっている。

【０００３】

アクリルの透湿度は、例えば厚み４０μｍの場合で２００ｇ／ｍ^2・ｄａｙであるのに対して、ＰＥＴの透湿度は、例えば厚み４０μｍの場合で３０ｇ／ｍ^2・ｄａｙである。このように、同じ膜厚で比較した場合、ＰＥＴは、アクリルよりも透湿性がさらに低い。また、ＰＥＴは、アクリルよりも低コストである。一方、ＣＯＰの透湿度は、例えば厚み５０μｍの場合で１ｇ／ｍ^2・ｄａｙであり、ＰＥＴよりもさらに低い。しかし、ＣＯＰは耐油性に劣り、例えば手が触れたときの油によって劣化しやすいため、フィルムが割れやすい。したがって、低透湿性に加えて、低コストおよび耐油性の観点からは、ポリエステル系樹脂、アクリル、ＣＯＰの中で、ポリエステル系樹脂が最も適していると言える。このため、偏光子の視認側の保護フィルムを構成する樹脂材料として、ポリエステル系樹脂を使用する要望が高まっている。

【０００４】

ところで、液晶表示装置においては、太陽光（特に紫外線）による液晶セルの劣化を防止するため、液晶セルに対して視認側の偏光板には、紫外線を吸収する機能が必要とされている。このような紫外線吸収機能は、例えば、Ｔ１フィルムに紫外線吸収剤を添加することで付与することができる。上記のＴ１フィルムとは、液晶セルに対して視認側に位置する偏光板において、偏光子に対して視認側に位置する保護フィルムを指す。

【０００５】

ここで、Ｔ１フィルムとして、低透湿のポリエステル系樹脂と、紫外線吸収剤とを含有したフィルム（以下、ポリエステル系樹脂フィルムとも称する）を用いた偏光板および液晶表示装置が、例えば特許文献１に開示されている。特許文献１では、面内方向のリタデーションＲｏが３０００ｎｍ～３００００ｎｍと高いポリエステル系樹脂フィルムに紫外線吸収剤を含有させたＴ１フィルムを、白色光源（青色ＬＥＤ（発光ダイオード）＋黄色蛍光体）などの、発光スペクトルが連続的である光源と組み合わせて用いることで、光源として冷陰極管などの発光スペクトルが不連続な光源を用いたときに生ずる虹状の色ムラ（虹ムラ）を改善し、良好な視認性を確保するようにしている。

【０００６】

上記のように虹ムラを改善できる理由は、特許文献１では概ね、以下のように述べられている。偏光子から出射された直線偏光が、複屈折性を有するポリエステル系樹脂フィルムを透過する際、その直線偏光に乱れが生じ、透過光は上記ポリエステル系樹脂フィルムのリタデーションに特有の干渉色を示す。光源として、冷陰極管などの発光スペクトルが不連続な光源を用いると、波長によって異なる透過光強度を示し、虹ムラとなる。これに対して、白色光源（青色ＬＥＤ＋黄色蛍光体）は、可視光領域において連続的で幅広い発光スペクトルを有するため、ポリエステル系樹脂フィルムのレタデーションを制御することにより、白色光源の発光スペクトルと、ポリエステル系樹脂フィルムを透過した透過光による干渉色スペクトルの包絡線形状とが相似形となり、これによって、虹ムラが改善される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特許第４９６２６６１号公報（請求項１、２、４、９、段落〔０００５〕

、〔０００７〕、〔０００８〕、〔００１０〕、〔００１３〕～〔００２１〕、〔００２９〕、〔００３０〕等参照）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

ところで、現在、ＵＨＤＴＶ（Ultra-high-definition television）の色域規格で、ＢＴ．２０２０が策定されている。ＢＴ．２０２０は、ＩＴＵ－Ｒ（International Telecommunication Union Radiocommunications Sector）と呼ばれる国際電気通信連合の無線通信部門の勧告であり、現在の標準規格であるＢＴ．７０９よりも色域（色再現域）が広い。ＢＴ．２０２０に基づいて、ＢＴ．７０９よりも広い色域を実現しようとすると、白色光源（青色ＬＥＤ＋黄色蛍光体）よりも、赤（Ｒ）、緑（Ｇ）、青（Ｂ）の強度分布がよりシャープな光源を用いる必要がある。

【０００９】

しかし、特許文献１のポリエステル系樹脂フィルムは、Ｒｏ≧３０００ｎｍであり、リタデーションが高いため、上述のように白色光源（青色ＬＥＤ＋黄色蛍光体）との組み合わせでしか用いることができない。すなわち、特許文献１の高リタデーションのポリエステル系樹脂フィルムを、広色域を実現すべく、ＲＧＢの強度分布がよりシャープな光源と組み合わせて用いると、光源として上述した冷陰極管を用いた場合と同様の状態となり、虹ムラが発生する。

【００１０】

したがって、上述したＢＴ．２０２０に基づく将来の色域の拡大に対応するためには、保護フィルムとして低透湿のポリエステル系樹脂フィルムを用いた構成の偏光板を液晶表示装置に適用したときに、用いる光源の種類を問わずに虹ムラを低減できるようにすることが望まれる。

【００１１】

本発明は、上記の問題を解決するためになされたものであって、その目的は、保護フィルムとして低透湿のポリエステル系樹脂フィルムを用いた構成の偏光板であって、液晶表示装置に適用されたときに、用いる光源の種類を問わずに虹ムラを低減することができる偏光板と、その偏光板を備えた液晶表示装置とを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【００１３】

１．位相差フィルムと、

偏光子と、

前記位相差フィルムとの間で前記偏光子を挟み込む対向フィルムとを有しており、

前記対向フィルムは、面内方向のリタデーションＲｏが３５０ｎｍ以下のポリエステル系樹脂フィルムであり、

前記位相差フィルムのみが、紫外線吸収剤を含有していることを特徴とする偏光板。

【００１４】

２．前記位相差フィルムは、セルロースエステル系樹脂フィルムであることを特徴とする前記１に記載の偏光板。

【００１５】

３．前記位相差フィルムは、該位相差フィルムの面内方向のリタデーションＲｏを上昇させるリタデーション上昇剤を含んでおり、

前記紫外線吸収剤を含有する前後における、前記位相差フィルムの前記リタデーションＲｏの波長分散の差が、０．０１以下であることを特徴とする前記２に記載の偏光板。

【００１６】

４．前記紫外線吸収剤は、含窒素複素環化合物からなり、

前記リタデーション上昇剤は、前記紫外線吸収剤とは異なる含窒素複素環化合物からな

ることを特徴とする前記３に記載の偏光板。
【００１７】
５．前記紫外線吸収剤は、メチレンクロライドに対する溶解度が１５％以上であることを特徴とする前記４に記載の偏光板。
【００１８】
６．前記紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系化合物またはトリアジン系化合物であることを特徴とする前記４または５に記載の偏光板。
【００１９】
７．前記リタデーション上昇剤は、メチレンクロライドに対する溶解度が２％未満であることを特徴とする前記４から６のいずれかに記載の偏光板。
【００２０】
８．前記リタデーション上昇剤は、ピラゾール系化合物であることを特徴とする前記４から７のいずれかに記載の偏光板。
【００２１】
９．前記ポリエステル系樹脂フィルムは、ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムまたはポリエチレンナフタレート樹脂フィルムであることを特徴とする前記１から８のいずれかに記載の偏光板。
【００２２】
１０．前記１から９のいずれかに記載の偏光板と、液晶セルと、前記液晶セルを照明する光源とを有し、
前記偏光板が前記液晶セルに対して視認側に位置し、
前記偏光板の前記位相差フィルムが、前記偏光板の前記偏光子に対して前記液晶セル側に位置していることを特徴とする液晶表示装置。
【発明の効果】
【００２３】
上記の構成によれば、保護フィルム（対向フィルム）として低透湿のポリエステル系樹脂フィルムを用いた偏光板の構成で、液晶表示装置に適用されたときに、用いる光源の種類を問わずに虹ムラを低減することができる。
【図面の簡単な説明】
【００２４】
【図１】本発明の実施の形態に係る垂直配向型の液晶表示装置の概略の構成を示す断面図である。
【図２】溶液流延製膜法によって位相差フィルムを製造する装置の一例を模式的に示す説明図である。
【発明を実施するための形態】
【００２５】
本発明の実施の一形態について、図面に基づいて説明すれば以下の通りである。なお、本明細書において、数値範囲をＡ～Ｂと表記した場合、その数値範囲に下限Ａおよび上限Ｂの値は含まれるものとする。なお、本発明は、以下の内容に限定されるものではない。
【００２６】
本実施形態の偏光板は、位相差フィルムと、偏光子と、前記位相差フィルムとの間で前記偏光子を挟み込む対向フィルムとを有している。前記対向フィルムは、面内方向のリタデーションＲｏが３５０ｎｍ以下のポリエステル系樹脂フィルムである。そして、前記位相差フィルムのみが、紫外線吸収剤を含有している。
【００２７】
紫外線吸収剤は、一般的に、紫外線を吸収する機能のみならず、リタデーションを上昇させる機能も持つ。偏光板において、位相差フィルムのみが紫外線吸収剤を含有しており、対向フィルムが紫外線吸収剤を含有していないため、対向フィルムの面内方向のリタデーションＲｏを下げることが容易となり、対向フィルムにおいて、Ｒｏ≦３５０ｎｍの低リタデーションを実現することが可能となる。このように対向フィルムを低リタデーショ

ンとすることにより、上記対向フィルムおよび上記位相差フィルムを用いた偏光板を液晶表示装置に適用したときに、液晶表示装置のバックライトとして用いる光源の種類を問わずに、虹ムラを低減することが可能となる。つまり、液晶表示装置のバックライトとして、強度分布が可視光全域で比較的ブロードである通常の白色光源（青色ＬＥＤ＋黄色蛍光体）を用いた場合でも、ＲＧＢの波長域で強度分布がよりシャープな光源（例えばＲＧＢ独立ＬＥＤなど）を用いた場合でも、対向フィルムのリタデーションに起因する干渉自体が低減されるため、虹ムラを低減することが可能となる。したがって、光源の変更に伴う将来の色域の拡大にも十分に対応することが可能となる。

【００２８】

また、対向フィルムが低透湿のポリエステル系樹脂フィルムで構成されるため、対向フィルムの吸水が抑えられ、これによって、偏光板の吸水による寸法変化を抑えることができる。したがって、本実施形態の偏光板を液晶表示装置に適用したときに、偏光板の吸水による寸法変化に起因する液晶セルのベンディングや、そのベンディングに伴うムラ（色ムラ、輝度ムラ）を抑えることができる。また、ポリエステル系樹脂フィルムは、アクリルやＣＯＰなどの他の低透湿材料に比べて、低コストで得ることができ、また、耐油性の観点でも優れている（油によって劣化しにくく、割れにくい）。

【００２９】

さらに、位相差フィルムの紫外線吸収剤により、太陽光に含まれる紫外線が吸収されるため、上記位相差フィルムを有する偏光板を液晶表示装置に適用したときに、上記紫外線による液晶セルの劣化を防止することができる。

【００３０】

本実施形態の偏光板において、前記位相差フィルムは、セルロースエステル系樹脂フィルムであることが望ましい。セルロースエステル系樹脂フィルムは、溶液流延製膜法によって製膜可能であり、溶融流延製膜法で製膜する場合に比べて、紫外線吸収剤の添加が容易である。このため、位相差フィルムのみが紫外線吸収剤を含有する本実施形態の偏光板を容易に実現することが可能となる。

【００３１】

ちなみに、溶融流延製膜法では、紫外線吸収剤などの添加剤を熱で溶かすために、溶融に適した条件を精査してその条件下で製膜する必要があることから、添加剤の添加が一般的に容易ではなく、そのため、フィルムの生産性が低下するとともに生産コストも増大する。また、添加剤を無理に添加すると、ブリードアウト（添加剤の浸み出し）が生じ、製膜したフィルムを偏光板に適用したときに、偏光板の品質を損なうおそれがある。この点、溶液流延製膜法では、上述のように溶融流延製膜法に比べて紫外線吸収剤の添加が容易であるため、フィルムの生産性低下、生産コストの増大およびブリードアウトの問題を改善することができる。

【００３２】

なお、位相差フィルムは、液晶表示装置に偏光板を貼り合わせた状態では、偏光子と液晶セルとの間に位置し、外部（例えば人間の手）との接触は断たれる。このため、位相差フィルムは、セルロースエステル系樹脂よりも耐油性が劣るＣＯＰフィルムで構成されてもよい。

【００３３】

本実施形態の偏光板において、前記位相差フィルムは、該位相差フィルムの面内方向のリタデーションＲｏを上昇させるリタデーション上昇剤を含んでおり、前記紫外線吸収剤を含有する前後における、前記位相差フィルムの前記リタデーションＲｏの波長分散の差が、０．０１以下であることが望ましい。

【００３４】

ここで、波長分散とは、特定波長（ｘ１）の面内方向のリタデーションＲｏ（ｘ１）に対する、特定波長（ｘ２）の面内方向のリタデーションＲｏ（ｘ２）の比の値を言う。本実施形態では、ｘ１＝６５０ｎｍ、ｘ２＝４５０ｎｍとして、波長分散を定義する。すなわち、紫外線吸収剤を含有する前の位相差フィルムの波長分散をＤＳＰ１とし、紫外線吸

収剤を含有した後の位相差フィルムの波長分散をＤＳＰ２とし、紫外線吸収剤を含有する前の位相差フィルムにおいて、波長４５０ｎｍおよび６５０ｎｍで測定される面内方向のリタデーションを、それぞれＲｏ１（４５０）およびＲｏ１（６５０）とし、紫外線吸収剤を含有した後の位相差フィルムにおいて、波長４５０ｎｍおよび６５０ｎｍで測定される面内方向のリタデーションを、それぞれＲｏ２（４５０）およびＲｏ２（６５０）とする。なお、面内方向のリタデーションの単位は、全てｎｍとする。また、紫外線吸収剤を含有する前の位相差フィルムと、紫外線吸収剤を含有した後の位相差フィルムとで、紫外線吸収剤以外の構成は、同じであるとする。このとき、

ＤＳＰ１＝Ｒｏ１（４５０）／Ｒｏ１（６５０）

ＤＳＰ２＝Ｒｏ２（４５０）／Ｒｏ２（６５０）

である。したがって、本実施形態の位相差フィルムにおいて、紫外線吸収剤を含有する前後での波長分散の差、つまり、紫外線吸収剤を添加したことによって発生する波長分散の変化を、ΔＤＳＰとすると、

ΔＤＳＰ＝｜ＤＳＰ２－ＤＳＰ１｜≦０．０１

である。

【００３５】

なお、以下での説明の便宜上、液晶表示装置の液晶セルに対して視認側の偏光板において、偏光子に対して液晶セルとは反対側、つまり、偏光子に対して視認側に位置する保護フィルムをＴ１フィルムとも称する。また、上記視認側の偏光板において、偏光子に対して液晶セル側、つまり、視認側とは反対側（バックライト側）に位置する保護フィルムを、Ｔ２フィルムとも称する。

【００３６】

紫外線吸収剤を付加した位相差フィルムを、液晶表示装置のＴ２フィルムとして用いた場合に（Ｔ１フィルムは上述したポリエステル系樹脂フィルムであり、紫外線吸収剤を含有していないものとする）、この液晶表示装置の表示映像の色味と、Ｔ１フィルムに紫外線吸収剤を添加してＴ２フィルムに紫外線吸収剤を添加したかった液晶表示装置の表示映像の色味とで、僅かな違いが発生することが判明した（例えば一方の液晶表示装置の表示映像が他方の映像表示装置の表示映像に比べて画面全体で僅かに青っぽいなど）。上記色味の違いを精査した結果、視認側の偏光板において紫外線吸収剤を添加する場所（フィルム）をＴ１フィルムからＴ２フィルムに変更したことにより、液晶表示装置に僅かなカラーシフト（色ズレ）が発生していることが判明した。

【００３７】

このような僅かなカラーシフトは、液晶表示装置を単体で評価した場合には特段問題とならないレベルである。しかし、同一機種（同一品番）の複数の液晶表示装置においては、厳密に同一性能であることが求められる。例えば、同一機種の複数の液晶表示装置において、ある液晶表示装置は、液晶セルＡと視認側偏光板Ｂとの組み合わせで製造され、他の液晶表示装置は、液晶セルＡと視認側偏光板Ｃとの組み合わせで製造された場合でも、これらが同一機種の液晶表示装置である限り、同一の表示性能を示すことが必要である。したがって、同一機種の複数の液晶表示装置の間では、偏光板Ｂを偏光板Ｃで置き換えた場合でも同一性能を維持できる互換性（コンパチビリティ性）が求められる。つまり、同一機種の複数の液晶表示装置の間では、偏光板の構成を変更した場合でも、カラーシフトが発生するのを抑えるようにすることが望まれる。

【００３８】

本願発明者が検討した結果、液晶表示装置におけるカラーシフトは、位相差フィルム（Ｔ２フィルム）に起因していることが判明した。具体的には、位相差フィルムに紫外線吸収剤を添加することによって発生する波長分散の僅かな変化（ΔＤＳＰ）が、液晶表示装置におけるカラーシフトの原因となっていることを見出した。そこで、本実施形態では、位相差フィルムが紫外線吸収剤を含有したことによって発生する波長分散の変化（ΔＤＳＰ）を０．０１以下としている。このようにΔＤＳＰを小さくしたことにより、上記のカラーシフトを抑えることができる。

【００３９】
特に、紫外線吸収剤を添加することによって発生する波長分散の僅かな変化（ΔＤＳＰ）は、紫外線吸収剤の含有によって、リダデーションＲｏが僅かに上昇するために生じることがわかっている。位相差フィルムにリタデーション上昇剤を含有させることにより、リダデーションＲｏを上昇させる機能を専らリタデーション上昇剤にて発揮させて、紫外線吸収剤の添加によるリタデーションＲｏの上昇よりも大きくリタデーションＲｏを上昇させることが可能となる。これにより、紫外線吸収剤によるリタデーションＲｏの上昇の影響が低減される。つまり、紫外線吸収剤の、フィルム全体のリタデーションＲｏに与える影響が低減される。それゆえ、紫外線吸収剤の添加に起因する波長分散の変化（ΔＤＳＰ）を小さく抑えることが可能となり、上述したΔＤＳＰ≦０．０１を実現することが可能となる。
【００４０】
本実施形態の偏光板において、前記紫外線吸収剤は、含窒素複素環化合物からなり、前記リタデーション上昇剤は、前記紫外線吸収剤とは異なる含窒素複素環化合物からなっていることが望ましい。この場合、それぞれの含窒素複素環化合物に異なる機能（紫外線吸収機能、リタデーション上昇機能）を発揮させて、上述のΔＤＳＰ≦０．０１を実現することが可能となる。
【００４１】
すなわち、異なる含窒素複素環化合物は、例えば溶液流延製膜法での位相差フィルムの製膜において、溶媒（例えばメチレンクロライド）に対する溶解性が異なるため、支持体上での溶媒の乾燥時に、溶解度のより小さい（溶媒に相対的に溶けにくい）一方の含窒素複素環化合物が、ウェブ（フィルム）の厚み方向における支持体側から溶媒の蒸発側、すなわち大気側（Ａ面側とも呼ばれる）に向かう溶媒の流れに乗って、Ａ面側に移動しやすくなり、結果として、Ａ面側に偏在しやすくなる。逆に、溶解度のより大きい（溶媒に相対的に溶けやすい）他方の含窒素複素環化合物は、溶媒が蒸発するにつれて、蒸発せずに残っている溶媒に溶けこもうとするため、ウェブ内で支持体側（Ｂ面側とも呼ばれる）に移動しやすくなり、結果として、Ｂ面側に偏在しやすくなる。
【００４２】
このように、異なる含窒素複素環化合物がフィルム内で厚み方向の互いに反対側に偏在する分布が生じることにより、異なる含窒素複素環化合物のそれぞれに固有の機能を、互いの干渉を抑えながら発揮させることが可能となる。例えば、厚み方向の一方に偏在する含窒素複素環化合物に、面内方向のリタデーションＲｏを上昇させるリタデーション上昇剤としての機能を発揮させ、厚み方向の他方に偏在する含窒素複素環化合物に、紫外線吸収剤としての機能を発揮させることが可能となる。
【００４３】
これにより、リタデーション上昇剤として機能する一方の含窒素複素環化合物によって、紫外線吸収剤として機能する他方の含窒素複素環化合物よりも、リタデーションＲｏを大きく上昇させることが可能となり、他方の含窒素複素環化合物によるリタデーションＲｏの上昇の影響が低減される。それゆえ、紫外線吸収剤の添加に起因する波長分散の変化（ΔＤＳＰ）を小さく抑えることが可能となり、上述したΔＤＳＰ≦０．０１を実現することが可能となる。
【００４４】
特に、２種の含窒素複素環化合物のうち、一方（例えばリタデーション上昇剤として機能する含窒素複素環化合物）は、メチレンクロライドに対する溶解度が２％未満（望ましくは１％未満）であり、他方（例えば紫外線吸収剤として機能する含窒素複素環化合物）は、メチレンクロライドに対する溶解度が１５％以上（望ましくは２５％以上）であることが、上述した溶解度の差を利用して、異なる含窒素複素環化合物をフィルム厚み方向の互いに反対側に偏在させることが確実にできる点で望ましい。なお、メチレンクロライドに対する溶解度とは、ここでは、メチレンクロライド１００ｇに対して、溶解する溶質（含窒素複素環化合物）の質量（ｇ）の割合（％）を示す。

【００４５】
また、フィルムの厚み方向において狭い領域に複数の添加剤が集まると、湿熱耐久試験を行ったときにヘイズが上昇し、フィルムの透明性が損なわれてしまう。この点、上記のように、異なる添加剤がフィルム内で厚み方向に分散することで、湿熱耐久試験を行ったときのヘイズの上昇を抑えることができ、フィルムの透明性を良好に確保することが可能となる。
【００４６】
本実施形態の偏光板において、紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系化合物またはトリアジン系化合物であることが望ましい。ベンゾトリアゾール系化合物またはトリアジン系化合物は、紫外線吸収機能を有しており、かつ、メチレンクロライドに対する溶解度が１５％以上と大きいため、上述したΔＤＳＰ≦０．０１を実現し得る本実施形態の紫外線吸収剤として非常に有用である。
【００４７】
本実施形態の偏光板において、リタデーション上昇剤は、ピラゾール系化合物であることが望ましい。ピラゾール系化合物は、リタデーションＲｏを上昇させる機能を有しており、かつ、メチレンクロライドに対する溶解度が２％未満と小さいため、上述したΔＤＳＰ≦０．０１を実現し得る本実施形態のリタデーション上昇剤として非常に有用である。
【００４８】
本実施形態の偏光板において、ポリエステル系樹脂フィルムは、ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルム（ＰＥＴフィルム）またはポリエチレンナフタレート樹脂フィルム（ＰＥＮフィルム）であることが望ましい。ＰＥＴフィルムまたはＰＥＮフィルムは、ポリエステル系樹脂フィルムを代表する低透湿のフィルムであり、本実施形態の偏光板における対向フィルムに好適である。
【００４９】
本実施形態の液晶表示装置は、上述した偏光板と、液晶セルと、前記液晶セルを照明する光源とを有し、前記偏光板が前記液晶セルに対して視認側に位置し、前記偏光板の前記位相差フィルムが、前記偏光板の前記偏光子に対して前記液晶セル側に位置している構成である。本実施形態の偏光板を液晶表示装置に適用することにより、用いる光源の種類を問わずに虹ムラを低減することができるため、光源の変更に伴う将来の色域の拡大にも十分に対応することが可能となる。また、上記偏光板において、紫外線吸収剤の含有による位相差フィルムのリタデーションＲｏの波長分散の変化が小さいため、液晶表示装置におけるカラーシフトを抑えることができる。したがって、同一機種（同一品番）の複数の液晶表示装置の間で、偏光板の構成が異なる場合でも（例えば一方の偏光板では位相差フィルムに紫外線吸収剤が添加されており、他方の偏光板では対向フィルムに紫外線吸収剤が添加されていても）、これらの液晶表示装置の間で表示映像の色味が変化するのを抑えることができ、同一性能および偏光板の互換性（コンパチビリティ性）を確保することができる。
【００５０】
なお、本実施形態の偏光板を液晶セルに貼り合わせる際に、いわゆるロール・トゥ・パネル方式（以下、ＲｔＰ方式とも称する）で貼り合わせてもよい。ＲｔＰ方式とは、偏光板を長尺状で作製した後、その作製した偏光板をロール状に巻き取っておき、ロールから長尺状の偏光板を繰り出して、連続的に供給される複数の液晶セルに順次貼り合わせる方式である。ＲｔＰ方式を採用することにより、液晶表示装置の生産性を向上させることができる。
【００５１】
〔垂直配向型液晶表示装置〕
以下、本実施形態の液晶表示装置の具体的な構成について説明する。図１は、本実施形態に係る垂直配向型（ＶＡ型： Vertical Alignment型）の液晶表示装置１の概略の構成を示す断面図である。液晶表示装置１は、液晶表示パネル２およびバックライト３を備えている。

【００５２】
バックライト３は、液晶表示パネル２（少なくとも後述する液晶セル４）を照明する光源である。バックライト３としては、通常の白色光源を用いてもよい。通常の白色光源とは、可視域全体にわたって比較的ブロードな強度分布を有する光源であり、ここでは、青色光を発光する青色発光ダイオード（ＬＥＤ）と、黄色蛍光体とを含む光源を指す。黄色蛍光体としては、イットリウム・アルミニウム・ガーネット系の蛍光体やテルビウム・アルミニウム・ガーネット系の蛍光体等を用いることができる。青色ＬＥＤから出射される青色光と、黄色蛍光体が上記青色光を受けて二次発光した黄色光との混色により、白色光を得ることができる。なお、白色光源は、青色以外の光（例えば紫色）を発光するＬＥＤと、他の蛍光体との組み合わせによって白色光を出射する構成であってもよい。
【００５３】
また、バックライト３は、ＲＧＢの波長域での強度分布が上記白色光源よりもシャープな白色光源であってもよい。このような白色光源としては、ＲＧＢの各色光を発光するＬＥＤを独立して配置したＲＧＢ独立ＬＥＤや、ＲＧＢの各色に対応する量子ドット（ＱＤ）光源やレーザ光源を用いることもできる。
【００５４】
液晶表示パネル２は、ＶＡ方式で駆動される液晶セル４の視認側に偏光板５を配置し、バックライト３側に偏光板６を配置して構成されている。液晶セル４は、液晶層を一対の透明基板（不図示）で挟持して形成される。液晶セル４としては、カラーフィルタが液晶層に対してバックライト３側の透明基板、つまり、ＴＦＴ（Thin Film Transistor）形成側の基板に配置された、いわゆるカラーフィルタ・オン・アレイ（ＣＯＡ）構造の液晶セルを用いることができるが、カラーフィルタが液晶層に対して視認側の透明基板に配置された液晶セルであってもよい。
【００５５】
偏光板５は、偏光子１１と、光学フィルム１２・１３とを備えている。偏光子１１は、所定の直線偏光を透過する。光学フィルム１２は、偏光子１１の視認側に配置される保護フィルム（Ｔ１フィルムとも称する）である。光学フィルム１３は、偏光子１１の液晶セル４側、つまり、偏光子１１に対して視認側とは反対側に配置される保護フィルム兼位相差フィルム（Ｔ２フィルムとも称する）である。光学フィルム１２は、偏光子１１を介して光学フィルム１３と対向して配置されることから、対向フィルムと呼ぶこともできる。偏光板５は、液晶セル４の視認側に粘着層７を介して貼り付けられている。つまり、偏光板５は、液晶セル４に対して視認側に位置し、かつ、光学フィルム１３が偏光子１１に対して液晶セル４側となるように、液晶セル４に貼り合わされている。
【００５６】
偏光板６は、偏光子１４と、光学フィルム１５・１６を備える。偏光子１４は、所定の直線偏光を透過する。光学フィルム１５は、偏光子１４の視認側（液晶セル４側）に配置される保護フィルム（Ｔ３フィルムとも称する）であり、位相差フィルムとして機能することもできる。光学フィルム１６は、偏光子１４のバックライト３側（視認側とは反対側）に配置される保護フィルム（Ｔ４フィルムとも称する）である。このような偏光板６は、液晶セル４のバックライト３側に粘着層８を介して貼り付けられている。なお、視認側の光学フィルム１５を省略し、偏光子１４を粘着層８に直接接触させてもよい。偏光子１１と偏光子１４とは、クロスニコル状態となるように配置される。
【００５７】
本実施形態の位相差フィルムは、例えば偏光板５の光学フィルム１３や、偏光板６の光学フィルム１５として用いることができる。また、本実施形態の対向フィルムは、例えば偏光板５の光学フィルム１２や、偏光板６の光学フィルム１６として用いることができる。
【００５８】
〔位相差フィルム〕
本実施形態の位相差フィルムは、紫外線吸収剤を含有することによって、波長３８０ｎ

ｍでの光透過率が１０％以下である光透過性フィルムである。紫外線吸収剤は、後述する含窒素複素環化合物で構成することができる。また、位相差フィルムの波長３８０ｎｍにおける光透過率は、例えば、紫外可視分光光度計（日本分光社製　紫外可視近赤外分光光度計、製品名：Ｖ７１００）を用いて測定して求めることができる。

【００５９】

位相差フィルムの面内方向のリタデーションＲｏおよび厚み方向のリタデーションＲｔは、下記式（ｉ）（ii）で表される。

式（ｉ）　Ｒｏ＝（ｎｘ－ｎｙ）×ｄ

式（ii）　Ｒｔ＝｛（ｎｘ＋ｎｙ）／２－ｎｚ｝×ｄ

（式中、ｎｘはフィルム面内の遅相軸方向の屈折率、ｎｙはフィルム面内の進相軸方向の屈折率、ｎｚはフィルムの厚み方向の屈折率（屈折率は２３℃、５５％ＲＨの環境下、波長５９０ｎｍで測定）、ｄはフィルムの厚さ（ｎｍ）を表す。）

【００６０】

リタデーションＲｏ・Ｒｔは、公知の手法に従って測定することができる。具体的には、リタデーションＲｏ・Ｒｔは、自動複屈折率計アクソスキャン（Ａｘｏ　Ｓｃａｎ　Ｍｕｅｌｌｅｒ　Ｍａｔｒｉｘ　Ｐｏｌａｒｉｍｅｔｅｒ：アクソメトリックス社製）を用いて、２３℃・５５％ＲＨの環境下、５９０ｎｍの波長において、三次元屈折率測定を行い、得られた屈折率ｎｘ、ｎｙ、ｎｚから算出することができる。

【００６１】

位相差フィルムは、面内方向のリタデーションＲｏが２０ｎｍ以上であるセルロースエステル系の位相差フィルムで構成されることが好ましい。面内方向のリタデーションＲｏは、４０≦Ｒｏ≦３００であることが好ましく、５０≦Ｒｏ≦２００であることがより好ましく、６０≦Ｒｏ≦１５０であることがさらに好ましい。また、厚み方向のリタデーションＲｔは、１００≦Ｒｔ≦４００であることが好ましく、１００≦Ｒｔ≦２００であることがより好ましい。

【００６２】

位相差フィルムのリタデーションＲｏ・Ｒｔが上記範囲であることにより、透過光に所望の位相差を確実に付与することができる。また、位相差フィルムが液晶セル側となるように、偏光板を液晶セルに貼合したとき、得られる液晶表示装置における黒表示時の光漏れを効果的に防止することができる。また、位相差フィルムの厚さを低減して、偏光板および液晶表示装置のさらなる薄型軽量化を図ることも可能となる。

【００６３】

本実施形態では、紫外線吸収剤を含有する前後における、位相差フィルムのリタデーションＲｏの波長分散の差（ΔＤＳＰ）が、０．０１以下である。このように、紫外線吸収剤の含有前後での波長分散の変化が小さいため、前述のように、液晶表示装置におけるカラーシフトを抑えることができる。

【００６４】

（セルロースエステル系樹脂）

本実施形態の位相差フィルムは、セルロースエステル系樹脂を含むフィルムで構成することができる。上記セルロースエステル系樹脂は、セルロース（ジ、トリ）アセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、及びセルロースフタレートから選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

【００６５】

これらの中で特に好ましいセルロースエステルとしては、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、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が挙げられる。

【００６６】

混合脂肪酸エステルとして、更に好ましい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低級脂肪酸エステルは、炭素原子数２～４のアシル基を置

換基として有し、アセチル基の置換度をＸとし、プロピオニル基又はブチリル基の置換度をＹとしたとき、下記式（Ｉ）及び（II）を同時に満たすセルロースエステルを含むセルロース樹脂であることが好ましい。

式（Ｉ）　２．３≦Ｘ＋Ｙ≦３．０

式（II）　１．０≦Ｘ≦２．５

【００６７】

このうち、特にセルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられ、中でも１．４≦Ｘ≦２．５であり、０．１≦Ｙ≦０．９であることが好ましい。上記アシル基で置換されていない部分は、通常水酸基として存在している。これらは公知の方法で合成することができる。

【００６８】

更に、本実施形態で用いられるセルロースエステルは、重量平均分子量Ｍｗと数平均分子量Ｍｎとの比Ｍｗ／Ｍｎが１．５～５．５のものが好ましく用いられる。より好ましくは２．０～５．０、更に好ましくは２．５～５．０、特に好ましくは３．０～５．０のセルロースエステルが用いられる。

【００６９】

本実施形態で用いられるセルロースエステルの原料セルロースは、木材パルプでも綿花リンターでもよい。また、木材パルプは針葉樹でも広葉樹でもよいが、針葉樹の方がより好ましい。製膜の際の剥離性の点からは、綿花リンターが好ましく用いられる。これらから作られたセルロースエステルは、適宜混合して、或いは単独で使用することができる。

【００７０】

例えば、綿花リンター由来セルロースエステル：木材パルプ（針葉樹）由来セルロースエステル：木材パルプ（広葉樹）由来セルロースエステルの比率が、１００：０：０、９０：１０：０、８５：１５：０、５０：５０：０、２０：８０：０、１０：９０：０、０：１００：０、０：０：１００、８０：１０：１０、８５：０：１５、４０：３０：３０となるように、各セルロースエステルを混合して用いることができる。

【００７１】

本実施形態において、セルロースエステル系樹脂は、２０ｍｌの純水（電気伝導度０．１μＳ／ｃｍ以下、ｐＨ６．８）に１ｇ投入し、２５℃、１ｈｒ、窒素雰囲気下にて攪拌したときのｐＨが６～７、電気伝導度が１～１００μＳ／ｃｍであることが好ましい。

【００７２】

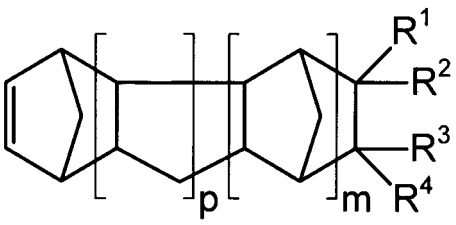
（シクロオレフィン樹脂フィルム）

本実施形態の位相差フィルムは、シクロオレフィン樹脂フィルム（ＣＯＰフィルム）で構成することもできる。シクロオレフィン樹脂としては、下記一般式（Ｓ）に示す構造を有する単量体の重合体又は共重合体が挙げられる。

【００７３】

【化１】

一般式(S)



【００７４】

式中、Ｒ[1]～Ｒ[4]は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アシルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、又は極性基（すな

わち、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、若しくはシリル基）で置換された炭化水素基である。

【００７５】

ただし、R^1～R^4は、二つ以上が互いに結合して、不飽和結合、単環又は多環を形成していてもよく、この単環又は多環は、二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。R^1とR^2とで、又はR^3とR^4とで、アルキリデン基を形成していてもよい。ｐ及びｍは０以上の整数である。

【００７６】

上記一般式（Ｓ）中、R^1及びR^3が表す炭化水素基は、炭素数１～１０が好ましく、さらに好ましくは１～４、特に好ましくは１～２の炭化水素基である。

【００７７】

R^2及びR^4が水素原子又は１価の有機基であって、R^2及びR^4の少なくとも一つは水素原子及び炭化水素基以外の極性を有する極性基を示すことが好ましく、ｍは０～３の整数、ｐは０～３の整数であり、より好ましくはｍ＋ｐ＝０～４、さらに好ましくは０～２、特に好ましくはｍ＝１、ｐ＝０である。

【００７８】

ｍ＝１、ｐ＝０である特定単量体は、得られるシクロオレフィン樹脂のガラス転移温度が高く、かつ、機械強度も優れたものとなる点で好ましい。なお、ここでいうガラス転移温度とは、ＤＳＣ（Ｄｉｆｆｅｒｅｎｔｉａｌ Ｓｃａｎｎｉｎｇ Ｃｏｌｏｒｉｍｅｔｒｙ：示差走査熱量法）を用いて、ＪＩＳ Ｋ ７１２１－２０１２に準拠した方法により求められる値である。

【００７９】

上記特定単量体の極性基としては、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、アミノ基、アミド基、シアノ基などが挙げられ、これら極性基はメチレン基などの連結基を介して結合していてもよい。

【００８０】

また、カルボニル基、エーテル基、シリルエーテル基、チオエーテル基、イミノ基など極性を有する２価の有機基が連結基となって結合している炭化水素基なども極性基として挙げられる。

【００８１】

これらの中では、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基又はアリルオキシカルボニル基が好ましく、特にアルコキシカルボニル基又はアリルオキシカルボニル基が好ましい。

【００８２】

さらに、R^2及びR^4の少なくとも一つが式－（CH_2）$_n$ＣＯＯＲで表される極性基である単量体は、得られるシクロオレフィン樹脂が、高いガラス転移温度と低い吸湿性、各種材料との優れた密着性を有するものとなる点で好ましい。

【００８３】

上記の特定の極性基にかかる式において、Ｒは炭素原子数１～１２、さらに好ましくは１～４、特に好ましくは１～２の炭化水素基、好ましくはアルキル基である。

【００８４】

共重合性単量体の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、ジシクロペンタジエンなどのシクロオレフィン樹脂を挙げることができる。

【００８５】

シクロオレフィンの炭素数としては、４～２０が好ましく、さらに好ましいのは５～１２である。

【００８６】

本実施形態において、シクロオレフィン樹脂は、１種単独で、又は２種以上を併用する

ことができる。

【００８７】

シクロオレフィン樹脂の好ましい分子量は、固有粘度〔η〕$_{inh}$で０．２～５ｃｍ^3／ｇ、さらに好ましくは０．３～３ｃｍ^3／ｇ、特に好ましくは０．４～１．５ｃｍ^3／ｇであり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定したポリスチレン換算の数平均分子量（Ｍｎ）は、８０００～１０００００、さらに好ましくは１００００～８００００、特に好ましくは１２０００～５００００であり、重量平均分子量（Ｍｗ）は２００００～３０００００、さらに好ましくは３００００～２５００００、特に好ましくは４００００～２０００００である。

【００８８】

固有粘度〔η〕$_{inh}$、数平均分子量及び重量平均分子量が上記範囲にあることにより、シクロオレフィン樹脂の耐熱性、耐水性、耐薬品性、機械的特性と、本実施形態の対向フィルムの成形加工性とが良好となる。

【００８９】

シクロオレフィン樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）としては、通常、１１０℃以上、好ましくは１１０～３５０℃、さらに好ましくは１２０～２５０℃、特に好ましくは１２０～２２０℃である。Ｔｇが１１０℃以上の場合が、高温条件下での使用、又はコーティング、印刷などの二次加工により変形が起こりにくいため、好ましい。

【００９０】

一方、Ｔｇが３５０℃以下とすることで、成形加工が困難になる場合を回避し、成形加工時の熱によって樹脂が劣化する可能性を低くすることができる。

【００９１】

シクロオレフィン樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で、例えば特開平９－２２１５７７号公報、特開平１０－２８７７３２号公報に記載されている、特定の炭化水素系樹脂、又は公知の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、ゴム質重合体、有機微粒子、無機微粒子などを配合してもよく、特定の波長分散剤、糖エステル化合物、酸化防止剤、剥離促進剤、ゴム粒子、可塑剤、紫外線吸収剤などの添加剤を含んでもよい。

【００９２】

また、シクロオレフィン樹脂としては、市販品を好ましく用いることができる。市販品の例としては、ＪＳＲ（株）からアートン（ＡＲＴＯＮ：登録商標）Ｇ、アートンＦ、アートンＲ、及びアートンＲＸという商品名で発売されている。また、日本ゼオン（株）からゼオノア（ＺＥＯＮＯＲ：登録商標）ＺＦ１４、ＺＦ１６、ゼオネックス（ＺＥＯＮＥＸ：登録商標）２５０又はゼオネックス２８０という商品名で市販されており、これらを使用することができる。

【００９３】

（リタデーション上昇剤）

本実施形態の位相差フィルムは、リタデーション上昇剤を含んでいる。リタデーション上昇剤とは、測定波長５９０ｎｍにおけるフィルムのリタデーション（面内方向のリタデーションＲｏおよび厚み方向のリタデーションＲｔ）を、リタデーション上昇剤が未添加のものに比べて増大させる機能を有する化合物をいう。

【００９４】

位相差フィルムがリタデーション上昇剤を含むことにより、位相差フィルムの面内方向のリタデーションＲｏおよび厚み方向のリタデーションＲｔが以下の範囲となる位相差フィルムを実現することができる。

$$Ro \geqq 20nm$$

$$100nm \leqq |Rt| \leqq 400nm$$

【００９５】

〈一般的なリタデーション上昇剤〉

リタデーション上昇剤としては、分子量が１００～８００の範囲内である含窒素複素環化合物を使用することができる。中でも、含窒素複素環化合物として、下記一般式（１）

で表される構造の化合物を樹脂とともに用いることにより、ＲｏおよびＲｔが上記範囲の位相差フィルムを実現できるほか、環境の湿度変動によるリタデーションの変動を抑えることもできる。

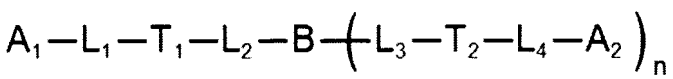
【００９６】

〈一般式（１）で表される構造を有する化合物〉

【００９７】

【化２】

一般式(1)



【００９８】

前記一般式（１）において、A_1、A_2及びＢは、それぞれ独立に、アルキル基（メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－オクチル基、２－エチヘキシル基等）、シクロアルキル基（シクロヘキシル基、シクロペンチル基、４－ｎ－ドデシルシクロヘキシル基等）、芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を表す。この中で、芳香族炭化水素環又は芳香族複素環が好ましく、特に、５員若しくは６員の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環であることが好ましい。

【００９９】

５員若しくは６員の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環の構造に制限はないが、例えば、ベンゼン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、１，２，３－トリアゾール環、１，２，４－トリアゾール環、テトラゾール環、フラン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、オキサジアゾール環、イソオキサジアゾール環、チオフェン環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、イソチアジアゾール環、カルバゾール環、キノキサリン環、ベンゾオキサゾール環、等が挙げられる。中でも、含窒素複素環化合物は、カルバゾール環、キノキサリン環、ベンゾオキサゾール環、オキサジアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環およびピラゾール環を有する化合物から選ばれる少なくともいずれか一種であることが望ましい。

【０１００】

A_1、A_2及びＢで表される５員若しくは６員の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環は、置換基を有していてもよい。当該置換基としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、アルキル基（メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－オクチル基、２－エチルヘキシル基等）、シクロアルキル基（シクロヘキシル基、シクロペンチル基、４－ｎ－ドデシルシクロヘキシル基等）、アルケニル基（ビニル基、アリル基等）、シクロアルケニル基（２－シクロペンテン－１－イル、２－シクロヘキセン－１－イル基等）、アルキニル基（エチニル基、プロパルギル基等）、芳香族炭化水素環基（フェニル基、ｐ－トリル基、ナフチル基等）、芳香族複素環基（２－ピロール基、２－フリル基、２－チエニル基、ピロール基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、２－ベンゾチアゾリル基、ピラゾリノン基、ピリジル基、ピリジノン基、２－ピリミジニル基、トリアジン基、ピラゾール基、１，２，３－トリアゾール基、１，２，４－トリアゾール基、オキサゾール基、イソオキサゾール基、１，２，４－オキサジアゾール基、１，３，４－オキサジアゾール基、チアゾール基、イソチアゾール基、１，２，４－チオジアゾール基、１，３，４－チアジアゾール基等）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、ｎ－オクチルオキシ基、２－メトキシエトキシ基等）、アリールオキシ基（フェノキシ基、２－メチルフェノキシ基、４－ｔｅｒｔ－ブチルフェノキシ基、３－ニトロフェノキシ基、２－テトラデカノイルアミノフェノキシ基等）、アシルオキシ基（ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ｐ－メトキシフェニルカルボニルオキシ基等）、アミノ基（

アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、Ｎ－メチル－アニリノ基、ジフェニルアミノ基等）、アシルアミノ基（ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等）、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基（メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、２，３，５－トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、ｐ－メチルフェニルスルホニルアミノ基等）、メルカプト基、アルキルチオ基（メチルチオ基、エチルチオ基、ｎ－ヘキサデシルチオ基等）、アリールチオ基（フェニルチオ基、ｐ－クロロフェニルチオ基、ｍ－メトキシフェニルチオ基等）、スルファモイル基（Ｎ－エチルスルファモイル基、Ｎ－（３－ドデシルオキシプロピル）スルファモイル基、Ｎ，Ｎ－ジメチルスルファモイル基、Ｎ－アセチルスルファモイル基、Ｎ－ベンゾイルスルファモイル基、Ｎ－（Ｎ’－フェニルカルバモイル）スルファモイル基等）、スルホ基、アシル基（アセチル基、ピバロイルベンゾイル基等）、カルバモイル基（カルバモイル基、Ｎ－メチルカルバモイル基、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル基、Ｎ，Ｎ－ジ－ｎ－オクチルカルバモイル基、Ｎ－（メチルスルホニル）カルバモイル基等）等の各基が挙げられる。

【０１０１】

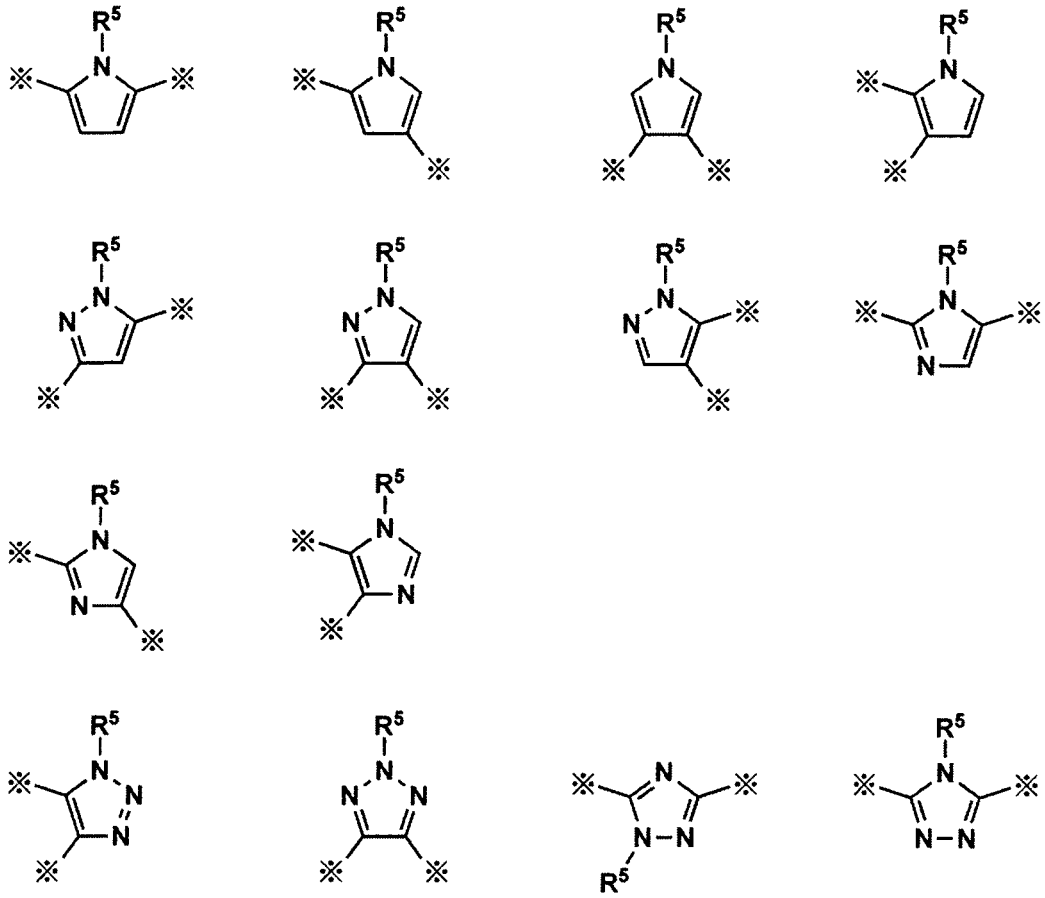
前記一般式（１）において、A_1、A_2及びＢは、ベンゼン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、１，２，３－トリアゾール環又は１，２，４－トリアゾール環を表すことが、光学特性の変動効果に優れ、かつ耐久性に優れたセルロースアシレートフィルムが得られるために好ましい。

【０１０２】

前記一般式（１）において、T_1及びT_2は、それぞれ独立に、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、１，２，３－トリアゾール環又は１，２，４－トリアゾール環を表すことが好ましい。これらの中で、ピラゾール環、トリアゾール環又はイミダゾール環であることが、湿度変動に対するリタデーションの変動抑制効果に特に優れ、かつ耐久性に優れた樹脂組成物が得られるために好ましく、ピラゾール環であることが特に好ましい。T_1及びT_2で表されるピラゾール環、１，２，３－トリアゾール環又は１，２，４－トリアゾール環、イミダゾール環は、互変異性体であってもよい。ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、１，２，３－トリアゾール環又は１，２，４－トリアゾール環の具体的な構造を下記に示す。

【０１０３】

【化３】



【０１０４】

式中、※印は、一般式（１）におけるL_1、L_2、L_3又はL_4との結合位置を表す。R^5は水素原子又は非芳香族置換基を表す。R^5で表される非芳香族置換基としては、前記一般式（１）におけるA_1が有してもよい置換基のうちの非芳香族置換基と同様の基を挙げることができる。R^5で表される置換基が芳香族基を有する置換基の場合、A_1とT_1又はＢとT_1がねじれやすくなり、A_1、Ｂ及びT_1がセルロースアシレートとの相互作用を形成できなくなるため、光学的特性の変動を抑制することが難しい。光学的特性の変動抑制効果を高めるためには、R^5は水素原子、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～５のアシル基であることが好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

【０１０５】

前記一般式（１）において、T_1及びT_2は置換基を有してもよく、当該置換基としては、前記一般式（１）におけるA_1及びA_2が有してもよい置換基と同様の基を挙げることができる。

【０１０６】

前記一般式（１）において、L_1、L_2、L_3及びL_4は、それぞれ独立に、単結合又は、２価の連結基を表し、２個以下の原子を介して、５員若しくは６員の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環が連結されている。２個以下の原子を介してとは、連結基を構成する原子のうち連結される置換基間に存在する最小の原子数を表す。連結原子数２個以下の２価の連結基としては、特に制限はないが、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、Ｏ、（Ｃ＝Ｏ）、ＮＲ、Ｓ、（Ｏ＝Ｓ＝Ｏ）からなる群より選ばれる２価の連結基であるか、それらを２個組み合わせた連結基を表す。Ｒは、水素原子又は置換基を表す。Ｒで表される置換基の例には、アルキル基（メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－オクチル基、２－エチルヘキシル基等）、シクロアルキル基（シクロヘキシル基、シクロペンチル基、４－ｎ－ドデシルシクロヘキシル基等）、芳香族炭化水素環基（フェニル基、ｐ－トリル基、ナフチル基等）、芳香族複素環基

（２－フリル基、２－チエニル基、２－ピリミジニル基、２－ベンゾチアゾリル基、２－ピリジル基等）、シアノ基等が含まれる。L_1、L_2、L_3及びL_4で表される２価の連結基は置換基を有してもよく、置換基としては特に制限はないが、例えば、前記一般式（１）におけるA_1及びA_2が有してもよい置換基と同様の基を挙げることができる。

【０１０７】

前記一般式（１）において、L_1、L_2、L_3及びL_4は、前記一般式（１）で表される構造を有する化合物の平面性が高くなることで、水を吸着する樹脂との相互作用が強くなり、光学的特性の変動が抑制されるため、単結合又は、Ｏ、（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ、Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）、（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ又はＮＲ－（Ｃ＝Ｏ）であることが好ましく、単結合であることがより好ましい。

【０１０８】

前記一般式（１）において、ｎは０～５の整数を表す。ｎが２以上の整数を表すとき、前記一般式（１）における複数のA_2、T_2、L_3、L_4は同じであってもよく、異なっていてもよい。ｎが大きい程、前記一般式（１）で表される構造を有する化合物と水を吸着する樹脂との相互作用が強くなることで光学的特性の変動抑制効果が優れ、ｎが小さいほど、水を吸着する樹脂との相溶性が優れる。このため、ｎは１～３の整数であることが好ましく、１～２の整数であることがより好ましい。

【０１０９】

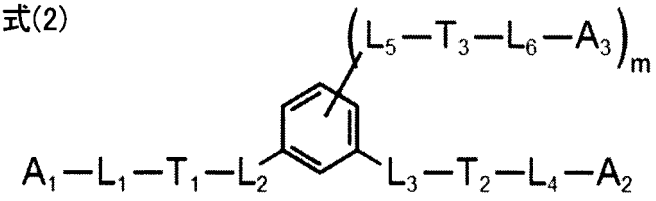
〈一般式（２）で表される構造を有する化合物〉

一般式（１）で表される構造を有する化合物は、一般式（２）で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

【０１１０】

【化４】

一般式(2)



【０１１１】

上記一般式（２）において、A_1、A_2、T_1、T_2、L_1、L_2、L_3及びL_4は、それぞれ前記一般式（１）におけるA_1、A_2、T_1、T_2、L_1、L_2、L_3及びL_4と同義である。A_3及びT_3は、それぞれ一般式（１）におけるA_1及びT_1と同様の基を表す。L_5及びL_6は、前記一般式（１）におけるL_1と同様の基を表す。ｍは０～４の整数を表す。

【０１１２】

ｍが小さい方が、セルロースアシレートとの相溶性に優れるため、ｍは０～２の整数であることが好ましく、０～１の整数であることがより好ましい。

【０１１３】

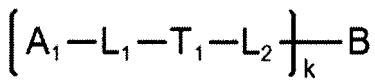
〈一般式（１．１）で表される構造を有する化合物〉

一般式（１）で表される構造を有する化合物は、下記一般式（１．１）で表される構造を有するトリアゾール化合物であることが好ましい。

【０１１４】

【化５】

一般式(1.1)



【０１１５】

上記一般式（１．１）において、A_1、Ｂ、L_1及びL_2は、上記一般式（１）におけ

るＡ$_1$、Ｂ、Ｌ$_1$及びＬ$_2$と同様の基を表す。ｋは、１～４の整数を表す。Ｔ$_1$は、１，２，４－トリアゾール環を表す。

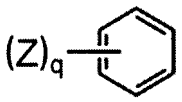
【０１１６】

さらに、上記一般式（１．１）で表される構造を有するトリアゾール化合物は、下記一般式（１．２）で表される構造を有するトリアゾール化合物であることが好ましい。

【０１１７】

【化６】

一般式(1.2)



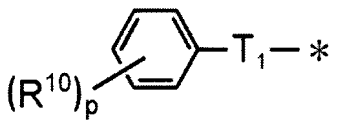
【０１１８】

上記一般式（１．２）において、Ｚは、下記一般式（１．２ａ）で表される部分構造である。ｑは、２～３の整数を表す。少なくとも二つのＺは、ベンゼン環に置換された少なくとも一つのＺに対してオルト位又はメタ位に結合する。

【０１１９】

【化７】

一般式(1.2a)



【０１２０】

上記一般式（１．２ａ）において、Ｒ^{10}は水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表す。ｐは１～５の整数を表す。＊はベンゼン環との結合位置を表す。Ｔ$_1$は１，２，４－トリアゾール環を表す。

【０１２１】

前記一般式（１）、（２）、（１．１）又は（１．２）で表される構造を有する化合物は、水和物、溶媒和物若しくは塩を形成してもよい。なお、本実施形態において、水和物は有機溶媒を含んでいてもよく、また溶媒和物は水を含んでいてもよい。即ち、「水和物」及び「溶媒和物」には、水と有機溶媒のいずれも含む混合溶媒和物が含まれる。塩としては、無機又は有機酸で形成された酸付加塩が含まれる。無機酸の例として、ハロゲン化水素酸（塩酸、臭化水素酸など）、硫酸、リン酸などが含まれ、またこれらに限定されない。また、有機酸の例には、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、クエン酸、安息香酸、アルキルスルホン酸（メタンスルホン酸など）、アリルスルホン酸（ベンゼンスルホン酸、４－トルエンスルホン酸、１，５－ナフタレンジスルホン酸など）などが挙げられ、またこれらに限定されない。これらのうち好ましくは、塩酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩である。

【０１２２】

塩の例としては、親化合物に存在する酸性部分が、金属イオン（例えばアルカリ金属塩、例えばナトリウム又はカリウム塩、アルカリ土類金属塩、例えばカルシウム又はマグネシウム塩、アンモニウム塩アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、又はアルミニウムイオンなど）により置換されるか、あるいは有機塩基（エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、ピペリジン、など）と調整されたときに形成される塩が挙げられ、またこれらに限定されない。これらのうち好ましくはナトリウム塩、カリウム塩である。

【０１２３】

溶媒和物が含む溶媒の例には、一般的な有機溶剤のいずれも含まれる。具体的には、アルコール（例、メタノール、エタノール、２－プロパノール、１－ブタノール、１－メト

キシ－２－プロパノール、ｔ－ブタノール）、エステル（例、酢酸エチル）、炭化水素（例、トルエン、ヘキサン、ヘプタン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン）、ニトリル（例、アセトニトリル）、ケトン（アセトン）などが挙げられる。好ましくは、アルコール（例、メタノール、エタノール、２－プロパノール、１－ブタノール、１－メトキシ－２－プロパノール、ｔ－ブタノール）の溶媒和物である。これらの溶媒は、前記化合物の合成時に用いられる反応溶媒であっても、合成後の晶析精製の際に用いられる溶媒であってもよく、又はこれらの混合であってもよい。

【０１２４】

また、２種類以上の溶媒を同時に含んでもよいし、水と溶媒を含む形（例えば、水とアルコール（例えば、メタノール、エタノール、ｔ－ブタノールなど）など）であってもよい。

【０１２５】

なお、前記一般式（１）、（２）、（１．１）又は（１．２）で表される構造を有する化合物を、水や溶媒、塩を含まない形態で添加しても、本実施形態における光学フィルム中において、水和物、溶媒和物又は塩を形成してもよい。なお、「光学フィルム」は、特に断らない限り、位相差フィルムを指すものとする（以下でも同様とする）。

【０１２６】

前記一般式（１）、（２）、（１．１）又は（１．２）で表される構造を有する化合物の分子量は特に制限はないが、小さいほど樹脂との相溶性に優れ、大きいほど環境湿度の変化に対する光学値の変動抑制効果が高いため、１５０～２０００であることが好ましく、２００～１５００であることがより好ましく、３００～１０００であることがより好ましい。

【０１２７】

含窒素複素環化合物の具体例としては、例えば、国際公開番号ＷＯ２０１４／１０９３５０Ａ１の段落〔０１４０〕～〔０２１４〕に記載の化合物を挙げることができる。なお、上記の具体例は、互変異性体であってもよく、水和物、溶媒和物又は塩を形成していてもよい。

【０１２８】

〈本実施形態に好適なリタデーション上昇剤〉

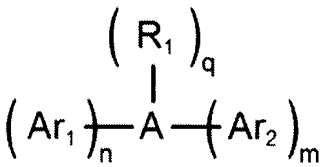
〈一般式（３）で表される構造を有する化合物〉

本実施形態に好適なリタデーション上昇剤としての含窒素複素環化合物は、下記一般式（３）で表される構造を有する化合物であることが、メチレンクロライドに対する溶解度が２％未満の含窒素複素環化合物を確実に実現できる点で望ましい。

【０１２９】

【化８】

一般式(3)



【０１３０】

上記一般式（３）において、Ａはピラゾール環を表し、$Ａｒ_{1}$及び$Ａｒ_{2}$はそれぞれ芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を表し、置換基を有してもよい。$Ｒ_{1}$は水素原子、アルキル基、アシル基、スルホニル基、アルキルオキシカルボニル基、又はアリールオキシカルボニル基を表し、ｑは１～２の整数を表し、ｎ及びｍはそれぞれ１～３の整数を表す。

【０１３１】

$Ａｒ_{1}$及び$Ａｒ_{2}$で表される芳香族炭化水素環又は芳香族複素環は、それぞれ一般式（１）で挙げた５員若しくは６員の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環であることが好ましい。また、$Ａｒ_{1}$及び$Ａｒ_{2}$の置換基としては、前記一般式（１）で表される構造を有す

る化合物で示したのと同様な置換基が挙げられる。

【０１３２】

R_1の具体例としては、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、アルキル基（メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－オクチル基、２－エチルヘキシル基等）、アシル基（アセチル基、ピバロイルベンゾイル基等）、スルホニル基（例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等）、アルキルオキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基等）等が挙げられる。

【０１３３】

ｑは１～２の整数を表し、ｎ及びｍは１～３の整数を表す。

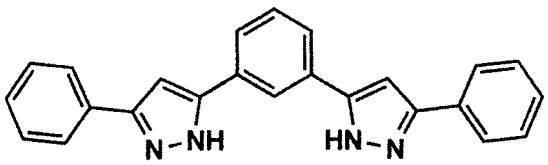
【０１３４】

リタデーション上昇剤としての含窒素複素環化合物は、溶液流延製膜法によるフィルム製膜において、溶媒（例えばメチレンクロライド）に対する溶解度の小さい化合物であることが望ましい。これは、リタデーション上昇剤としての含窒素複素環化合物と、後述する紫外線吸収剤としての別の含窒素複素環化合物との間で溶解性（溶解度）に差を持たせて、支持体上での溶媒の乾燥時に両者を厚み方向に分離することを容易にするためである。本実施形態において、リタデーション上昇剤として好適な含窒素複素環化合物としては、例えば以下の例示化合物１で示すピラゾール系化合物を挙げることができる。

【０１３５】

【化９】

例示化合物1(ピラゾール系化合物)



【０１３６】

〈一般式（１）で表される構造を有する化合物の合成方法〉

次に、前記一般式（１）で表される構造を有する化合物の合成方法について説明する。

【０１３７】

前記一般式（１）で表される構造を有する化合物は、公知の方法で合成することができる。前記一般式（１）で表される構造を有する化合物において、１，２，４－トリアゾール環を有する化合物は、いかなる原料を用いても構わないが、ニトリル誘導体又はイミノエーテル誘導体と、ヒドラジド誘導体を反応させる方法が好ましい。反応に用いる溶媒としては、原料と反応しないと溶媒であれば、いかなる溶媒でも構わないが、エステル系（例えば、酢酸エチル、酢酸メチル等）、アミド系（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）、エーテル系（エチレングリコールジメチルエーテル等）、アルコール系（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、２－ブタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等）、芳香族炭化水素系（例えば、トルエン、キシレン等）、水を挙げられることができる。使用する溶媒として、好ましくは、アルコール系溶媒である。また、これらの溶媒は、混合して用いても良い。

【０１３８】

溶媒の使用量は、特に制限はないが、使用するヒドラジド誘導体の質量に対して、０．５～３０倍量の範囲内であることが好ましく、更に好ましくは、１．０～２５倍量であり、特に好ましくは、３．０～２０倍量の範囲内である。

【０１３９】

ニトリル誘導体とヒドラジド誘導体を反応させる場合、触媒を使用しなくても構わないが、反応を加速させるために触媒を使用する方が好ましい。使用する触媒としては、酸を

用いても良く、塩基を用いても良い。酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸等が挙げられ、好ましくは塩酸である。酸は、水に希釈して添加しても良く、ガスを系中に吹き込む方法で添加しても良い。塩基としては、無機塩基（炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等）及び有機塩基（ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート、カリウムエチラート、ナトリウムブチラート、カリウムブチラート、ジイソプロピルエチルアミン、Ｎ，Ｎ′－ジメチルアミノピリジン、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン、Ｎ－メチルモルホリン、イミダゾール、Ｎ－メチルイミダゾール、ピリジン等）のいずれを用いて良く、無機塩基としては、炭酸カリウムが好ましく、有機塩基としては、ナトリウムエチラート、ナトリウムエチラート、ナトリウムブチラートが好ましい。無機塩基は、粉体のまま添加しても良く、溶媒に分散させた状態で添加しても良い。また、有機塩基は、溶媒に溶解した状態（例えば、ナトリウムメチラートの２８％メタノール溶液等）で添加しても良い。

【０１４０】

触媒の使用量は、反応が進行する量であれば特に制限はないが、形成されるトリアゾール環に対して１．０～５．０倍モルの範囲内が好ましく、更に１．０５～３．０倍モルの範囲内が好ましい。

【０１４１】

イミノエーテル誘導体とヒドラジド誘導体を反応させる場合は、触媒を用いる必要がなく、溶媒中で加熱することにより目的物を得ることができる。

【０１４２】

反応に用いる原料、溶媒及び触媒の添加方法は、特に制限がなく、触媒を最後に添加しても良く、溶媒を最後に添加しても良い。また、ニトリル誘導体を溶媒に分散若しくは溶解させ、触媒を添加した後、ヒドラジド誘導体を添加する方法も好ましい。

【０１４３】

反応中の溶液温度は、反応が進行する温度であればいかなる温度でも構わないが、好ましくは、０～１５０℃の範囲内であり、更に好ましくは、２０～１４０℃の範囲内である。また、生成する水を除去しながら、反応を行っても良い。

【０１４４】

反応溶液の処理方法は、いかなる手段を用いても良いが、塩基を触媒として用いた場合は、反応溶液に酸を加えて中和する方法が好ましい。中和に用いる酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸又は酢酸等が挙げられるが、特に好ましくは酢酸である。中和に使用する酸の量は、反応溶液のｐＨが４～９になる範囲であれば特に制限はないが、使用する塩基に対して、０．１～３倍モルが好ましく、特に好ましくは、０．２～１．５倍モルの範囲内である。

【０１４５】

反応溶液の処理方法として、適当な有機溶媒を用いて抽出する場合、抽出後に有機溶媒を水で洗浄した後、濃縮する方法が好ましい。ここでいう適当な有機溶媒とは、酢酸エチル、トルエン、ジクロロメタン、エーテル等非水溶性の溶媒、又は、前記非水溶性の溶媒とテトラヒドロフラン又はアルコール系溶媒との混合溶媒のことであり、好ましくは酢酸エチルである。

【０１４６】

一般式（１）で表される構造を有する化合物を晶析させる場合、特に制限はないが、中和した反応溶液に水を追加して晶析させる方法、若しくは、一般式（１）で表される構造を有する化合物が溶解した水溶液を中和して晶析させる方法が好ましい。

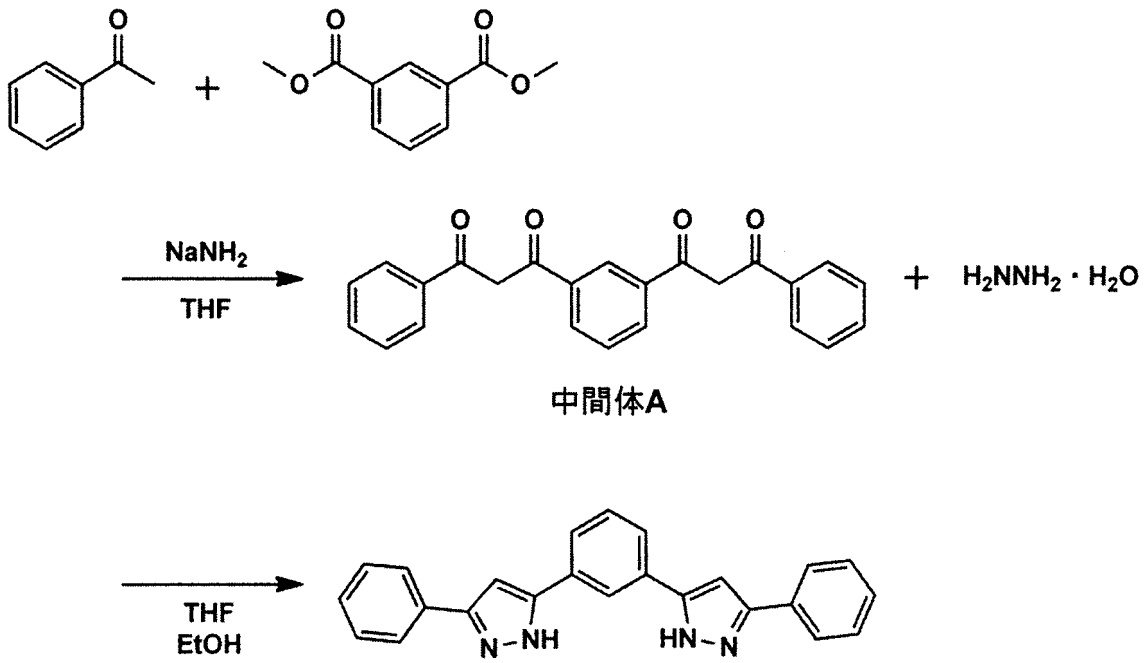
【０１４７】

〈例示化合物１の合成〉

上記した例示化合物１は以下のスキームによって合成することができる。

【０１４８】

【化１０】



【０１４９】

脱水テトラヒドロフラン５２０ｍｌに、アセトフェノン８０ｇ（０．６７ｍｏｌ）、イソフタル酸ジメチル５２ｇ（０．２７ｍｏｌ）を加え、窒素雰囲気下、氷水冷で撹拌しながら、ナトリウムアミド５２．３ｇ（１．３４ｍｏｌ）を少しずつ滴下した。氷水冷下で３時間撹拌した後、水冷下で１２時間撹拌した。反応液に濃硫酸を加えて中和した後、純水及び酢酸エチルを加えて分液し、有機層を純水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた粗結晶にメタノールを加えて懸濁洗浄することにより、中間体Ａを５５．２ｇ得た。

【０１５０】

テトラヒドロフラン３００ｍｌ、エタノール２００ｍｌに中間体Ａ５５ｇ（０．１５ｍｏｌ）を加え、室温で撹拌しながら、ヒドラジン１水和物１８．６ｇ（０．３７ｍｏｌ）を少しずつ滴下した。滴下終了後、１２時間加熱還流した。反応液に純水及び酢酸エチルを加えて分液し、有機層を純水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた粗結晶をシリカゲルクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘプタン）で精製することによって、例示化合物１を２７ｇ得た。

【０１５１】

得られた例示化合物１の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルは以下のとおりである。なお、互変異性体の存在により、ケミカルシフトが複雑化するのを避けるために、測定溶媒にトリフルオロ酢酸を数滴加えて測定を行った。

【０１５２】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ、溶媒：重ＤＭＳＯ、基準：テトラメチルシラン）δ（ｐｐｍ）：８．３４（１Ｈ、ｓ）、７．８７～７．８１（６Ｈ、ｍ）、７．５５～７．５１（１Ｈ、ｍ）、７．４８－７．４４（４Ｈ、ｍ）、７．３６－７．３３（２Ｈ、ｍ）、７．２９（１Ｈ、ｓ）

【０１５３】

その他の化合物についても、上記と同様の方法によって合成することが可能である。

【０１５４】

〈一般式（１）で表される構造を有する化合物の使用方法について〉

前記一般式（１）で表される構造を有する化合物は、適宜量を調整して光学フィルムに

含有することができるが、添加量としては、光学フィルムを構成する樹脂に対して、０．１～１０質量％含むことが好ましく、特に、０．５～５質量％含むことが好ましい。この範囲内であれば、光学フィルムの機械強度を損なうことなく、環境湿度の変化に依存した位相差の変動を低減することができる。

【０１５５】

また、前記一般式（１）で表される構造を有する化合物の添加方法としては、光学フィルムを形成する樹脂に粉体で添加しても良く、溶媒に溶解した後、光学フィルムを形成する樹脂に添加しても良い。

【０１５６】

〔有機エステル〕

本実施形態の光学フィルム（位相差フィルム）は、有機エステルとして、糖エステル、重縮合エステル（ポリエステル）、多価アルコールエステルから選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。

【０１５７】

中でも、糖エステルおよび重縮合エステルは、耐水系の可塑剤として機能するため、含水によるリタデーションＲｔの変動を抑えることができる点で好ましい。重縮合エステルは、構造中に窒素原子を含まないことが、製造ライン内で冷却されたときに液状化してフィルターに付着し、含窒素複素環化合物のフィルター捕集物の嵩高さを小さくできるため、好ましい。

【０１５８】

（糖エステル）

糖エステルとは、フラノース環又はピラノース環の少なくともいずれかを含む化合物であり、単糖であっても、糖構造が２～１２個連結した多糖であってもよい。そして、糖エステルは、糖構造が有するＯＨ基の少なくとも一つがエステル化された化合物であることが好ましく、ＯＨ基の半分以上がエステル化されていることが好ましい。例えば、糖構造のＯＨ基が８個であれば、糖エステルにおける平均エステル置換度が、４．０～８．０の範囲内であることが好ましく、５．０～７．５の範囲内であることがより好ましい。

【０１５９】

糖エステルとしては、特に制限はないが、下記一般式（Ａ）で表される糖エステルを挙げることができる。

【０１６０】

一般式（Ａ）

$$（HO）_m－G－（O－C（＝O）－R^2）_n$$

上記一般式（Ａ）において、Ｇは、単糖類又は二糖類の残基を表し、R^2は、脂肪族基又は芳香族基を表し、ｍは、単糖類又は二糖類の残基に直接結合しているヒドロキシ基の数の合計であり、ｎは、単糖類又は二糖類の残基に直接結合している－（Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－R^2）基の数の合計であり、$3 \leqq m+n \leqq 8$であり、$n \neq 0$である。

【０１６１】

一般式（Ａ）で表される構造を有する糖エステルは、ヒドロキシ基の数（ｍ）、－（Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－R^2）基の数（ｎ）が固定された単一種の化合物として単離することは困難であり、式中のｍ、ｎの異なる成分が数種類混合された化合物となることが知られている。したがって、ヒドロキシ基の数（ｍ）、－（Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－R^2）基の数（ｎ）が各々変化した混合物としての性能が重要であり、本実施形態の光学フィルムの場合、平均エステル置換度が、５．０～７．５の範囲内である糖エステルが好ましい。

【０１６２】

上記一般式（Ａ）において、Ｇは単糖類又は二糖類の残基を表す。単糖類の具体例としては、例えばアロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース、リボース、アラビノース、キシロース、リキソースなどが挙げられる。

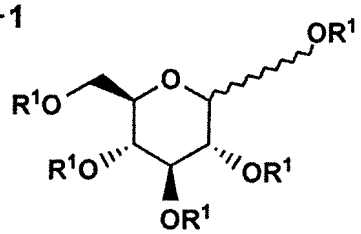
【０１６３】

以下に、一般式（Ａ）で表される糖エステルの単糖類残基を有する化合物の具体例を示すが、これら例示する化合物には限定されない。

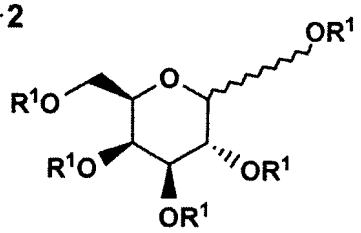
【０１６４】

【化１１】

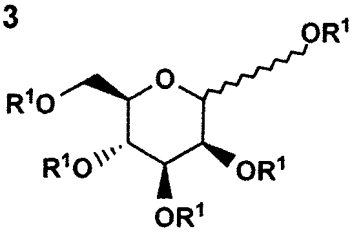
A－1



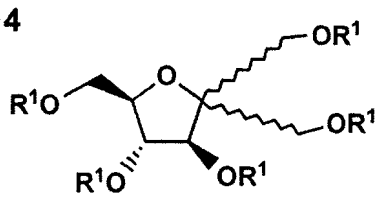
A－2



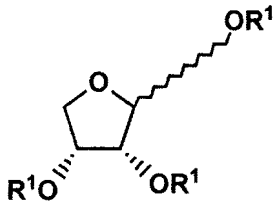
A－3



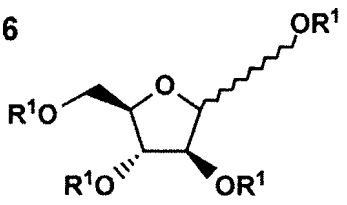
A－4



A－5



A－6



【０１６５】

また、二糖類残基の具体例としては、例えば、トレハロース、スクロース、マルトース、セロビオース、ゲンチオビオース、ラクトース、イソトレハロース等が挙げられる。

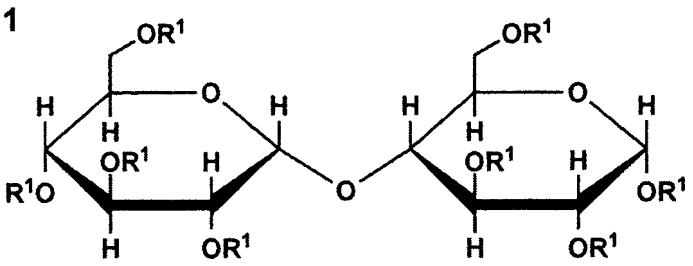
【０１６６】

以下に、一般式（Ａ）で表される糖エステルの二糖類残基を有する化合物の具体例を示すが、これら例示する化合物には限定されない。

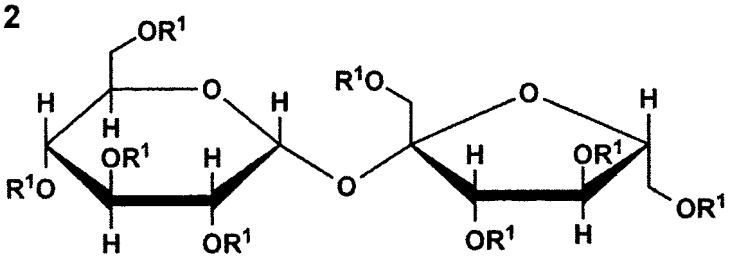
【０１６７】

【化１２】

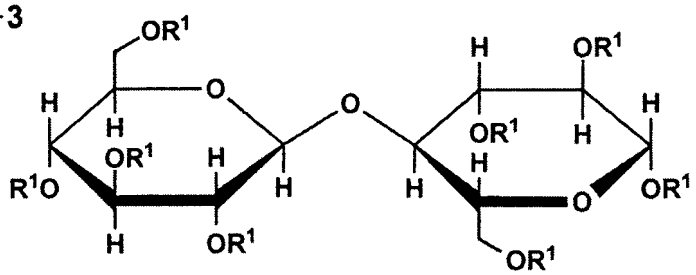
B－1



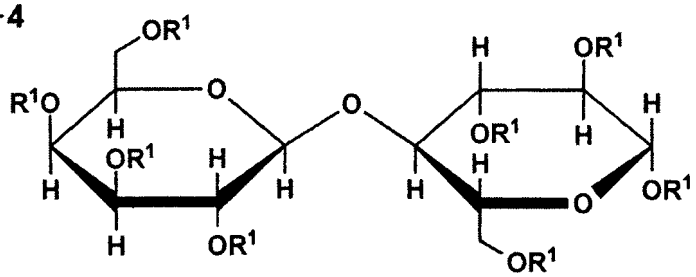
B－2



B－3



B－4



【０１６８】

一般式（Ａ）において、Ｒ^{2}は、脂肪族基又は芳香族基を表す。ここで、脂肪族基及び芳香族基は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい。

【０１６９】

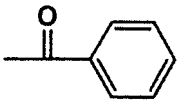
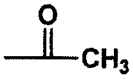
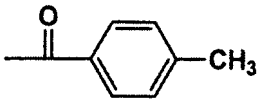
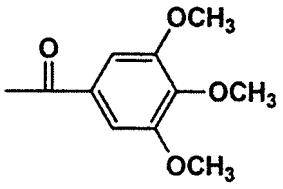
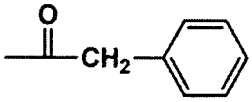
また、一般式（Ａ）において、ｍは、単糖類又は二糖類の残基に直接結合しているヒドロキシ基の数の合計であり、ｎは、単糖類又は二糖類の残基に直接結合している－（Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{2}）基の数の合計である。そして、３≦ｍ＋ｎ≦８であることが必要であり、４≦ｍ＋ｎ≦８であることが好ましい。また、ｎ≠０である。なお、ｎが２以上である場合、－（Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{2}）基は互いに同じでもよいし、異なっていてもよい。

【０１７０】

Ｒ^{2}の定義における脂肪族基は、直鎖であっても、分岐であっても、環状であってもよく、炭素数１～２５のものが好ましく、１～２０のものがより好ましく、２～１５のものが特に好ましい。脂肪族基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉｓｏ－プロピル、シクロプロピル、ｎ－ブチル、ｉｓｏ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、アミル、ｉｓｏ－アミル、ｔｅｒｔ－アミル、ｎ－ヘキシル、シクロヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ビシクロオクチル、アダマンチル、ｎ－デシル、ｔｅｒｔ－オクチル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ジデシル等の各基が挙げられる。

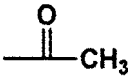
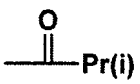
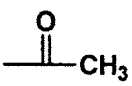
【０１７１】
また、R^2の定義における芳香族基は、芳香族炭化水素基でもよいし、芳香族複素環基でもよく、より好ましくは芳香族炭化水素基である。芳香族炭化水素基としては、炭素数が６～２４のものが好ましく、６～１２のものがさらに好ましい。芳香族炭化水素基の具体例としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ビフェニル、ターフェニル等の各環が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環が特に好ましい。芳香族複素環基としては、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子のうち少なくとも一つを含む環が好ましい。複素環の具体例としては、例えば、フラン、ピロール、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアジアゾール、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、テトラザインデン等の各環が挙げられる。芳香族複素環基としては、ピリジン環、トリアジン環、キノリン環が特に好ましい。
【０１７２】
糖エステルは、一つの分子中に二つ以上の異なった置換基を含有していても良く、芳香族置換基と脂肪族置換基を１分子内に含有、異なる二つ以上の芳香族置換基を１分子内に含有、異なる二つ以上の脂肪族置換基を１分子内に含有することができる。
【０１７３】
また、２種類以上の糖エステルを混合して含有することも好ましい。芳香族置換基を含有する糖エステルと、脂肪族置換基を含有する糖エステルを同時に含有することも好ましい。
【０１７４】
以下、一般式（Ａ）で表される糖エステルの好ましい例を下記に示すが、これらの例示する化合物には限定されない。
【０１７５】

【化１３】

化合物名	糖残基	置換基１（ＯＲ[1]基）		置換基２（ＯＲ[1]基）	
		Ｒ[1]の構造	置換度(n)	Ｒ[1]の構造	置換度(m)
ａ１	Ｂ－２		8	—Ｈ	0
ａ２			7		1
ａ３			6		2
ａ４			5		3
ｂ１	Ａ－１		5	—Ｈ	0
ｂ２			4		1
ｂ３			3		2
ｂ４			2		3
ｃ１	Ｂ－１		8	—Ｈ	0
ｃ２			7		1
ｃ３			6		2
ｃ４			5		3
ｄ１	Ａ－５		3	—Ｈ	0
ｄ２			2		1
ｄ３			1		2
ｅ１	Ａ－１		5	—Ｈ	0
ｅ２			4		1
ｅ３			3		2
ｅ４			2		3

【０１７６】

【化１４】

化合物名	糖残基	置換基１（ＯＲ[1]基）		置換基２（ＯＲ[1]基）	
		Ｒ[1]の構造	置換度(n)	Ｒ[1]の構造	置換度(m)
ｆ１	Ｂ－２		8	—Ｈ	0
ｆ２			7		1
ｆ３			6		2
ｆ４			5		3
ｇ１	Ｂ－２		8		0
ｇ２			7		1
ｇ３			6		2
ｇ４			5		3

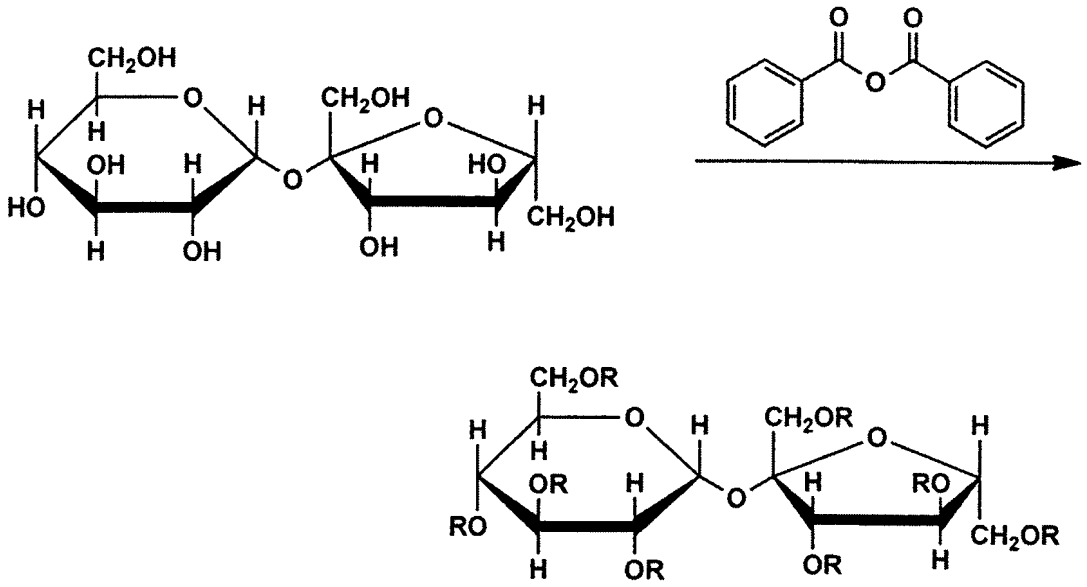
【０１７７】

〈合成例：一般式（Ａ）で表される糖エステルの合成例〉

以下に、糖エステルの合成例を示す。

【０１７８】

【化１５】



例示化合物A－1　—H　(0)　(8)

例示化合物A－2　—H　(1)　(7)

例示化合物A－3　—H　(2)　(6)

例示化合物A－4　—H　(3)　(5)

例示化合物A－5　—H　(4)　(4)

【０１７９】

撹拌装置、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を備えた四頭コルベンに、ショ糖を３４．２ｇ（０．１モル）、無水安息香酸を１８０．８ｇ（０．８モル）、ピリジンを３７９．７ｇ（４．８モル）、それぞれ仕込み、撹拌下で窒素ガス導入管から窒素ガスをバブリングさせながら昇温し、７０℃で５時間エステル化反応を行った。次に、コルベン内を４×１０^{2}Ｐａ以下に減圧し、６０℃で過剰のピリジンを留去した後に、コルベン内を１．３×１０Ｐａ以下に減圧し、１２０℃まで昇温させ、無水安息香酸、生成した安息香酸の大部分を留去した。そして、次にトルエンを１Ｌ、０．５質量％の炭酸ナトリウム水溶液を３００ｇ添加し、５０℃で３０分間撹拌した後、静置して、トルエン層を分取した。最後に、分取したトルエン層に水を１００ｇ添加し、常温で３０分間水洗した後、トル

エン層を分取し、減圧下（４×１０^{2}Ｐａ以下）、６０℃でトルエンを留去させ、化合物Ａ－１、Ａ－２、Ａ－３、Ａ－４及びＡ－５の混合物を得た。得られた混合物をＨＰＬＣ及びＬＣ－ＭＡＳＳで解析したところ、Ａ－１が７質量％、Ａ－２が５８質量％、Ａ－３が２３質量％、Ａ－４が９質量％、Ａ－５が３質量％で、糖エステルの平均エステル置換度が、６．５７であった。なお、得られた混合物の一部をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで、それぞれ純度１００％のＡ－１、Ａ－２、Ａ－３、Ａ－４及びＡ－５を得た。

【０１８０】

当該糖エステルの添加量は、光学フィルムを構成する樹脂（例えばセルロースアシレート）に対して０．１～２０質量％の範囲で添加することが好ましく、１～１５質量％の範囲で添加することがより好ましい。

【０１８１】

糖エステルとしては、色相が１０～３００であるものが好ましく、１０～４０のものが好ましい。

【０１８２】

（重縮合エステル）

本実施形態の光学フィルム（位相差フィルム）においては、有機エステルとして、下記一般式（４）で表される構造を有する重縮合エステルを用いることが好ましい。当該重縮合エステルはその可塑的な効果から、光学フィルムを構成する樹脂に対して１～３０質量％の範囲で含有することが好ましく、５～２０質量％の範囲で含有することがより好ましい。

【０１８３】

一般式（４）

$$B_3-(G_2-A)_n-G_2-B_4$$

上記一般式（４）において、B_3及びB_4は、それぞれ独立に脂肪族又は芳香族モノカルボン酸残基、若しくはヒドロキシ基を表す。G_2は、炭素数２～１２のアルキレングリコール残基、炭素数６～１２のアリールグリコール残基又は炭素数が４～１２のオキシアルキレングリコール残基を表す。Ａは、炭素数４～１２のアルキレンジカルボン酸残基又は炭素数６～１２のアリールジカルボン酸残基を表す。ｎは１以上の整数を表す。

【０１８４】

重縮合エステルは、ジカルボン酸とジオールを反応させて得られる繰り返し単位を含む重縮合エステルであり、Ａは重縮合エステル中のカルボン酸残基を表し、G_2はアルコール残基を表す。

【０１８５】

重縮合エステルを構成するジカルボン酸は、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸又は脂環式ジカルボン酸であり、好ましくは芳香族ジカルボン酸である。ジカルボン酸は、１種類であっても、２種類以上の混合物であってもよい。特に芳香族、脂肪族を混合させることが好ましい。

【０１８６】

重縮合エステルを構成するジオールは、芳香族ジオール、脂肪族ジオール又は脂環式ジオールであり、好ましくは脂肪族ジオールであり、より好ましくは炭素数１～４のジオールである。ジオールは、１種類であっても、２種類以上の混合物であってもよい。

【０１８７】

中でも、少なくとも芳香族ジカルボン酸を含むジカルボン酸と、炭素数１～８のジオールとを反応させて得られる繰り返し単位を含むことが好ましく、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸とを含むジカルボン酸と、炭素数１～８のジオールとを反応させて得られる繰り返し単位を含むことがより好ましい。

【０１８８】

重縮合エステルの分子の両末端は、封止されていても、封止されていなくてもよい。

【０１８９】

一般式（４）のＡを構成するアルキレンジカルボン酸の具体例としては、１，２－エタンジカルボン酸（コハク酸）、１，３－プロパンジカルボン酸（グルタル酸）、１，４－ブタンジカルボン酸（アジピン酸）、１，５－ペンタンジカルボン酸（ピメリン酸）、１，８－オクタンジカルボン酸（セバシン酸）などから誘導される２価の基が含まれる。Ａを構成するアルケニレンジカルボン酸の具体例としては、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。Ａを構成するアリールジカルボン酸の具体例としては、１，２－ベンゼンジカルボン酸（フタル酸）、１，３－ベンゼンジカルボン酸、１，４－ベンゼンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。

【０１９０】

Ａは、１種類であっても、２種類以上が組み合わされてもよい。中でも、Ａは、炭素原子数４～１２のアルキレンジカルボン酸と炭素原子数８～１２のアリールジカルボン酸との組み合わせが好ましい。

【０１９１】

一般式（４）中のG_2は、炭素原子数２～１２のアルキレングリコールから誘導される２価の基、炭素原子数６～１２のアリールグリコールから誘導される２価の基、又は炭素原子数４～１２のオキシアルキレングリコールから誘導される２価の基を表す。

【０１９２】

G_2における炭素原子数２～１２のアルキレングリコールから誘導される２価の基の例には、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，２－プロパンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール（３，３－ジメチロールペンタン）、２－ｎ－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール（３，３－ジメチロールヘプタン）、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、及び１，１２－オクタデカンジオール等から誘導される２価の基が含まれる。

【０１９３】

G_2における炭素原子数６～１２のアリールグリコールから誘導される２価の基の例には、１，２－ジヒドロキシベンゼン（カテコール）、１，３－ジヒドロキシベンゼン（レゾルシノール）、１，４－ジヒドロキシベンゼン（ヒドロキノン）などから誘導される２価の基が含まれる。Ｇにおける炭素原子数が４～１２のオキシアルキレングリコールから誘導される２価の基の例には、ジエチレングルコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどから誘導される２価の基が含まれる。

【０１９４】

G_2は、１種類であっても、２種類以上が組み合わされてもよい。中でも、G_2は、炭素原子数２～１２のアルキレングリコールから誘導される２価の基が好ましく、２～５がさらに好ましく、２～４が最も好ましい。

【０１９５】

一般式（４）におけるB_3及びB_4は、各々芳香環含有モノカルボン酸又は脂肪族モノカルボン酸から誘導される１価の基、若しくはヒドロキシ基である。

【０１９６】

芳香環含有モノカルボン酸から誘導される１価の基における芳香環含有モノカルボン酸は、分子内に芳香環を含有するカルボン酸であり、芳香環がカルボキシ基と直接結合したものだけでなく、芳香環がアルキレン基などを介してカルボキシ基と結合したものも含む。芳香環含有モノカルボン酸から誘導される１価の基の例には、安息香酸、パラターシャリブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、ノルマルプロピル安息香酸、アミノ安息香酸、アセトキシ安息香

酸、フェニル酢酸、３－フェニルプロピオン酸などから誘導される１価の基が含まれる。中でも安息香酸、パラトルイル酸が好ましい。

【０１９７】

脂肪族モノカルボン酸から誘導される１価の基の例には、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、カプリル酸、カプロン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸などから誘導される１価の基が含まれる。中でも、アルキル部分の炭素原子数が１～３であるアルキルモノカルボン酸から誘導される１価の基が好ましく、アセチル基（酢酸から誘導される１価の基）がより好ましい。

【０１９８】

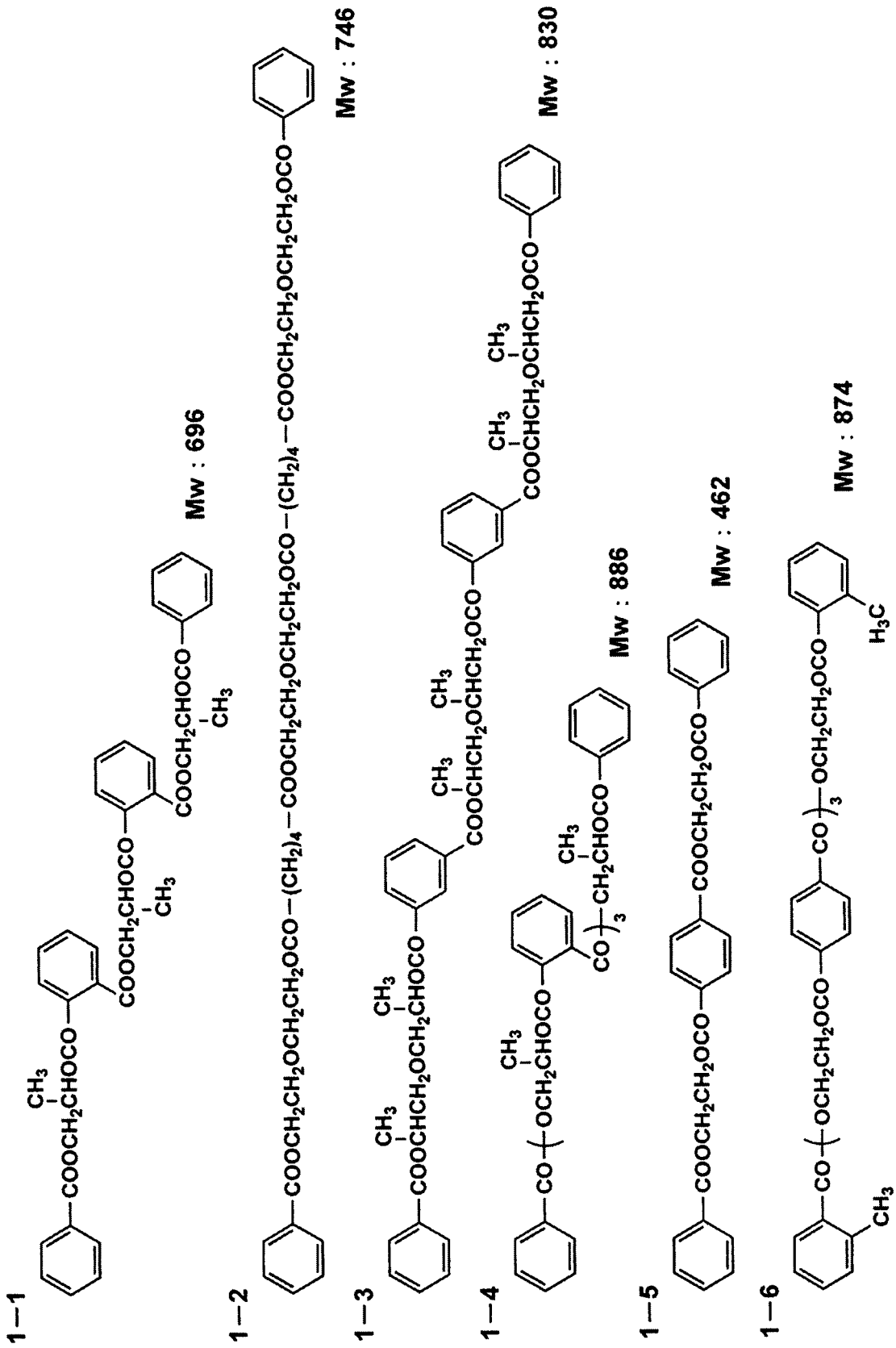
本実施形態において、重縮合エステルの重量平均分子量は、５００～３０００の範囲であることが好ましく、６００～２０００の範囲であることがより好ましい。重量平均分子量は前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって測定することができる。

【０１９９】

以下、一般式（４）で表される構造を有する重縮合エステルの具体例を示すが、これに限定されるものではない。

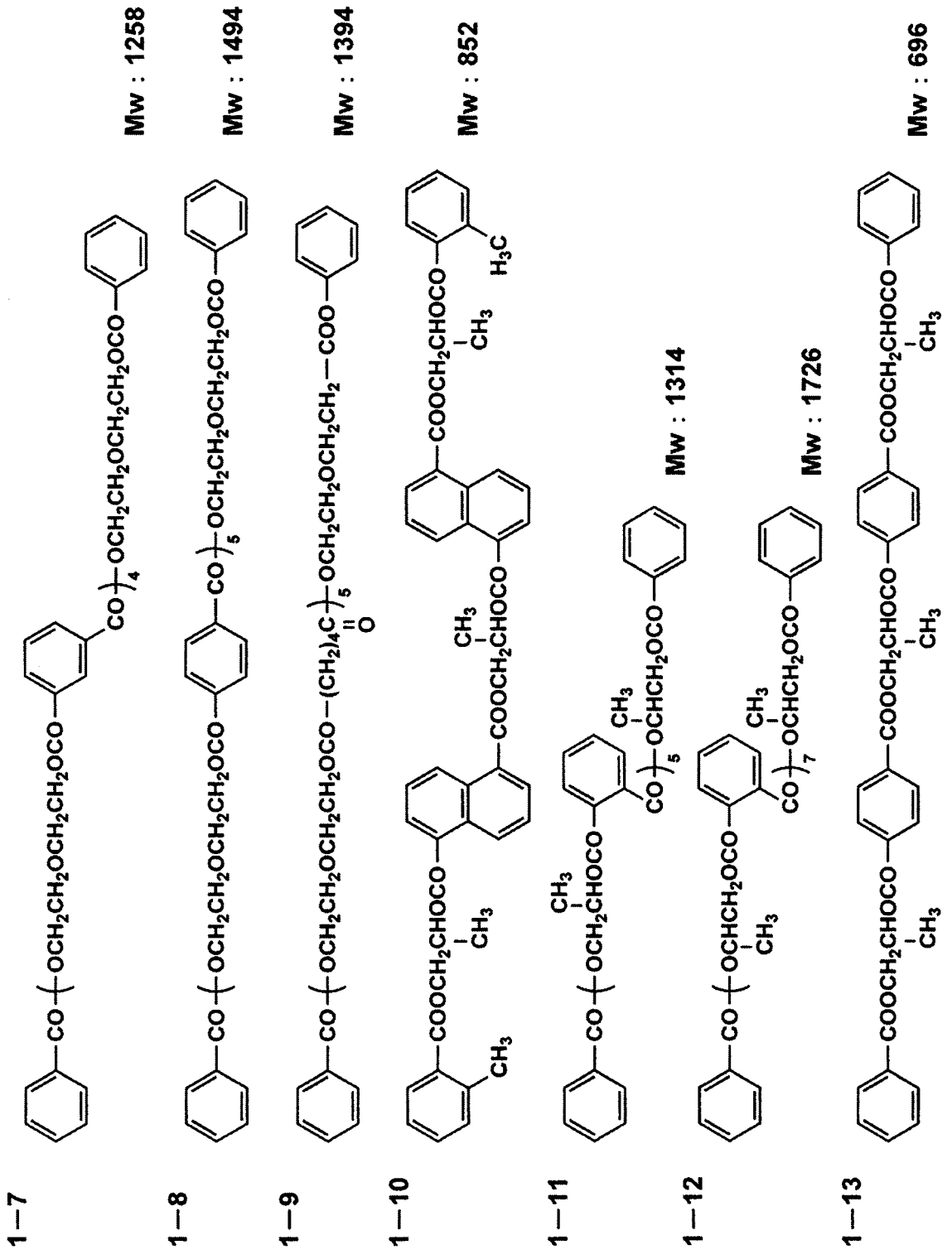
【０２００】

【化１６】



【０２０１】

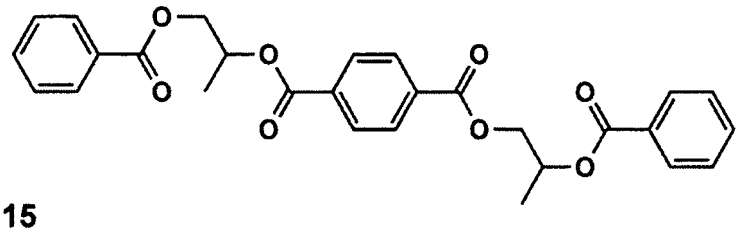
【化１７】


1−7
Mw : 1258
1−8
Mw : 1494
1−9
Mw : 1394
1−10
Mw : 852
1−11
Mw : 1314
1−12
Mw : 1726
1−13
Mw : 696

【０２０２】

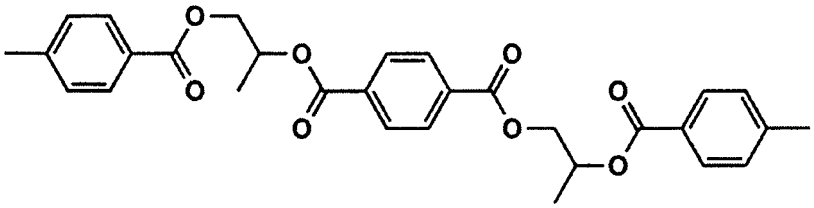
【化１８】

1−14



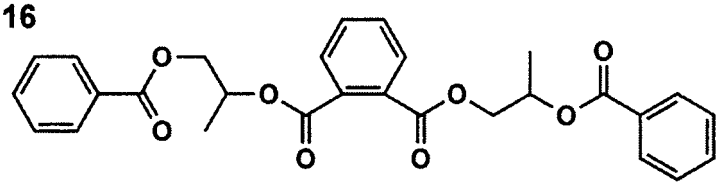
Mw : 491

1−15



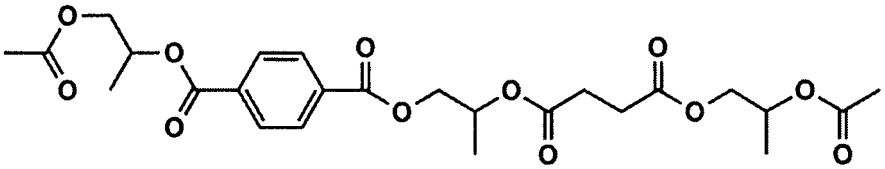
Mw : 519

1−16



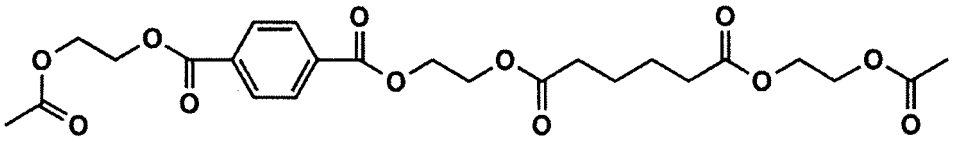
Mw : 491

1−17



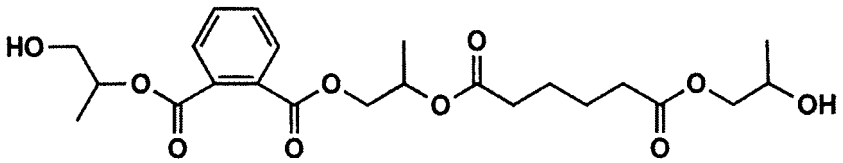
Mw : 525

1−18



Mw : 510

1−19



Mw : 469

【０２０３】

以下、上記説明した重縮合エステルの具体的な合成例について記載する。

【０２０４】

〈重縮合エステルＰ１〉

エチレングリコール１８０ｇ、無水フタル酸２７８ｇ、アジピン酸９１ｇ、安息香酸６１０ｇ、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート０．１９１ｇを、温度計、撹拌器、緩急冷却管を備えた２Ｌの四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中２３０℃になるまで、撹拌しながら徐々に昇温する。重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後２００℃で未反応のエチレングリコールを減圧留去することにより、重縮合エステルＰ１を得た。酸価０．２０、数平均分子量４５０であった。

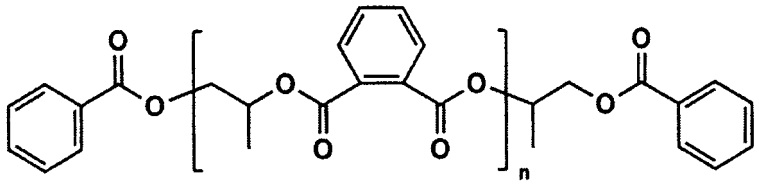
【０２０５】

〈重縮合エステルＰ２〉

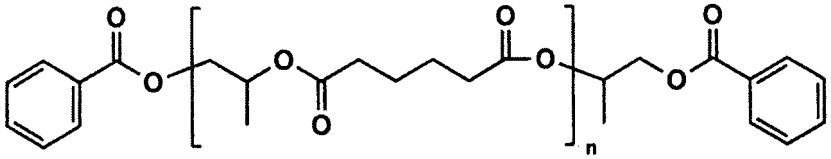
１，２－プロピレングリコール２５１ｇ、無水フタル酸１０３ｇ、アジピン酸２４４ｇ、安息香酸６１０ｇ、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート０．１９１ｇを、温度計、撹拌器、緩急冷却管を備えた２Ｌの四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中２３０℃になるまで、撹拌しながら徐々に昇温する。重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後２００℃で未反応の１，２－プロピレングリコールを減圧留去することにより、下記重縮合エステルＰ２を得た。酸価０．１０、数平均分子量４５０であった。

【０２０６】

【化１９】



混合物



【０２０７】

〈重縮合エステルＰ３〉

１，４－ブタンジオール３３０ｇ、無水フタル酸２４４ｇ、アジピン酸１０３ｇ、安息香酸６１０ｇ、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート０．１９１ｇを、温度計、撹拌器、緩急冷却管を備えた２Ｌの四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中２３０℃になるまで、撹拌しながら徐々に昇温する。重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後２００℃で未反応の１，４－ブタンジオールを減圧留去することにより、重縮合エステルＰ３を得た。酸価０．５０、数平均分子量２０００であった。

【０２０８】

〈重縮合エステルＰ４〉

１，２－プロピレングリコール２５１ｇ、テレフタル酸３５４ｇ、安息香酸６１０ｇ、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート０．１９１ｇを、温度計、撹拌器、緩急冷却管を備えた２Ｌの四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中２３０℃になるまで、撹拌しながら徐々に昇温する。重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後２００℃で未反応の１，２－プロピレングリコールを減圧留去することにより、重縮合エステルＰ４を得た。酸価０．１０、数平均分子量４００であった。

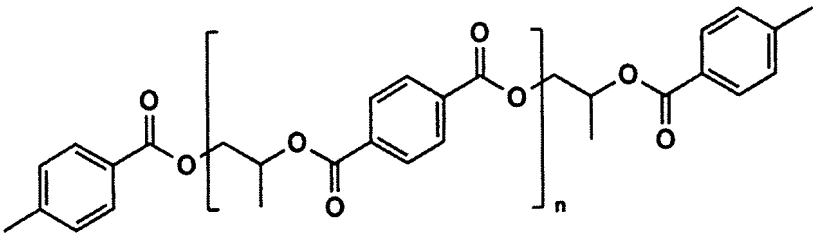
【０２０９】

〈重縮合エステルＰ５〉

１，２－プロピレングリコール２５１ｇ、テレフタル酸３５４ｇ、ｐ－トロイル酸６８０ｇ、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート０．１９１ｇを、温度計、撹拌器、緩急冷却管を備えた２Ｌの四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中２３０℃になるまで、撹拌しながら徐々に昇温する。重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後２００℃で未反応の１，２－プロピレングリコールを減圧留去することにより、下記重縮合エステルＰ５を得た。酸価０．３０、数平均分子量４００であった。

【０２１０】

【化２０】



【０２１１】

〈重縮合エステルＰ６〉

１８０ｇの１，２－プロピレングリコール、２９２ｇのアジピン酸、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート０．１９１ｇを、温度計、撹拌器、緩急冷却管を備えた２Ｌの四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中２００℃になるまで、撹拌しながら徐々に昇温する。重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後２００℃で未反応の１，２－プロピレングリコールを減圧留去することにより、重縮合エステルＰ６を得た。酸価０．１０、数平均分子量４００であった。

【０２１２】

〈重縮合エステルＰ７〉

１８０ｇの１，２－プロピレングリコール、無水フタル酸２４４ｇ、アジピン酸１０３ｇ、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート０．１９１ｇを、温度計、撹拌器、緩急冷却管を備えた２Ｌの四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中２００℃になるまで、撹拌しながら徐々に昇温する。重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後２００℃で未反応の１，２－プロピレングリコールを減圧留去することにより、重縮合エステルＰ７を得た。酸価０．１０、数平均分子量３２０であった。

【０２１３】

〈重縮合エステルＰ８〉

エチレングリコール２５１ｇ、無水フタル酸２４４ｇ、コハク酸１２０ｇ、酢酸１５０ｇ、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート０．１９１ｇを、温度計、撹拌器、緩急冷却管を備えた２Ｌの四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中２００℃になるまで、撹拌しながら徐々に昇温する。重合度を観察しながら脱水縮合反応させた。反応終了後２００℃で未反応のエチレングリコールを減圧留去することにより、重縮合エステルＰ８を得た。酸価０．５０、数平均分子量１２００であった。

【０２１４】

〈重縮合エステルＰ９〉

上記重縮合エステルＰ２と同様の製造方法で、反応条件を変化させて、酸価０．１０、数平均分子量３１５の重縮合エステルＰ９を得た。

【０２１５】

〈多価アルコールエステル〉

本実施形態の位相差フィルムは、多価アルコールエステルを含有することも好ましい。多価アルコールエステルは、２価以上の脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステルよりなる化合物であり、分子内に芳香環又はシクロアルキル環を有することが好ましい。好ましくは２～２０価の脂肪族多価アルコールエステルである。

【０２１６】

本実施形態で好ましく用いられる多価アルコールは、次の一般式（５）で表される。

【０２１７】

一般式（５）　$R_{11}-(OH)_n$

ただし、R_{11}はｎ価の有機基、ｎは２以上の正の整数、ＯＨ基はアルコール性、及び／又はフェノール性水酸基を表す。

【０２１８】

好ましい多価アルコールの例としては、例えば以下のようなものを挙げることができる

が、これらに限定されるものではない。

【０２１９】

アドニトール、アラビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、ジブチレングリコール、１，２，４－ブタントリオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ヘキサントリオール、ガラクチトール、マンニトール、３－メチルペンタン－１，３，５－トリオール、ピナコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、キシリトール等を挙げることができる。

【０２２０】

特に、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、キシリトールが好ましい。

【０２２１】

多価アルコールエステルに用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸を用いると透湿性、保留性を向上させる点で好ましい。

【０２２２】

好ましいモノカルボン酸の例としては以下のようなものを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【０２２３】

脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数１～３２の直鎖又は側鎖を有する脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数は１～２０であることが更に好ましく、１～１０であることが特に好ましい。酢酸を含有させるとセルロースアセテートとの相溶性が増すため好ましく、酢酸と他のモノカルボン酸を混合して用いることも好ましい。

【０２２４】

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

【０２２５】

好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。

【０２２６】

好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環にアルキル基、メトキシ基あるいはエトキシ基などのアルコキシ基を１～３個を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を２個以上有する芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。特に安息香酸が好ましい。

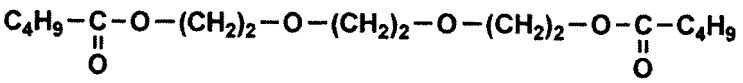
【０２２７】

多価アルコールエステルの分子量は特に制限はないが、３００～１５００の範囲であることが好ましく、３５０～７５０の範囲であることが更に好ましい。分子量が大きい方が揮発し難くなるため好ましく、透湿性、セルロースアシレートとの相溶性の点では小さい方が好ましい。

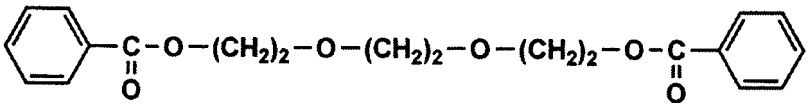
【０２２８】
多価アルコールエステルに用いられるカルボン酸は１種類でもよいし、２種以上の混合であってもよい。また、多価アルコール中のＯＨ基は、全てエステル化してもよいし、一部をＯＨ基のままで残してもよい。
【０２２９】
以下に、多価アルコールエステルの具体的化合物を例示する。
【０２３０】

【化２１】

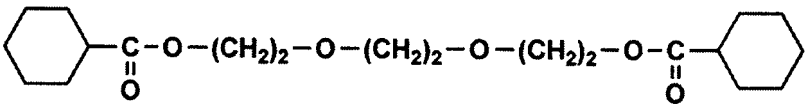
2−1



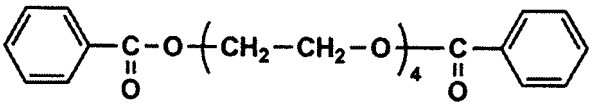
2−2



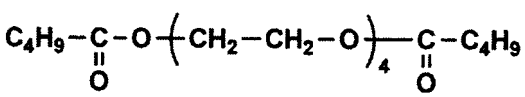
2−3



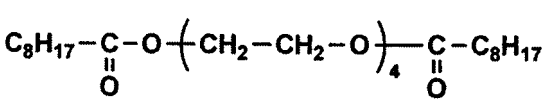
2−4



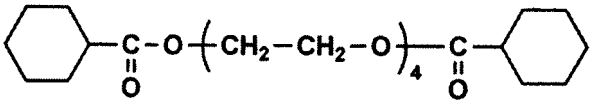
2−5



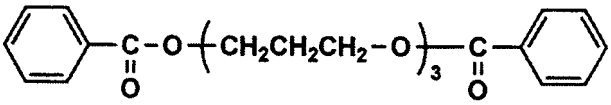
2−6



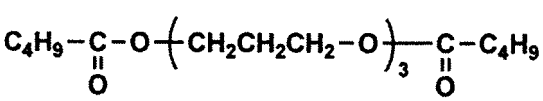
2−7



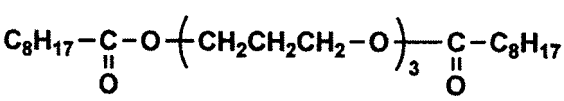
2−8



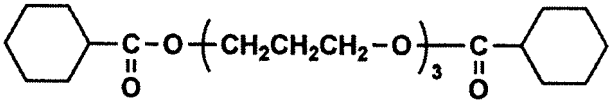
2−9



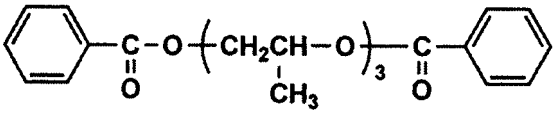
2−10



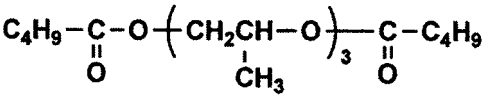
2−11



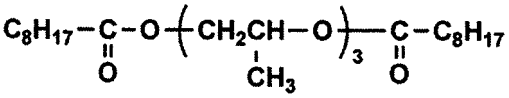
2−12



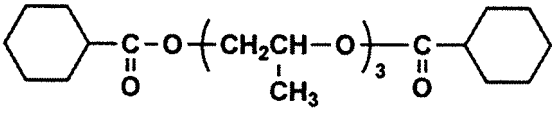
2−13



2−14



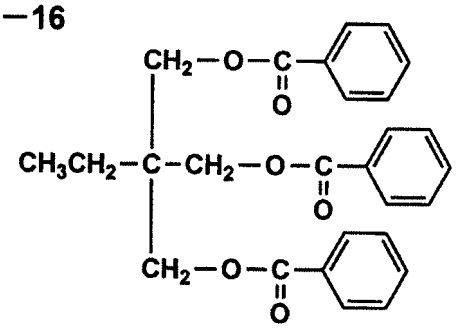
2−15



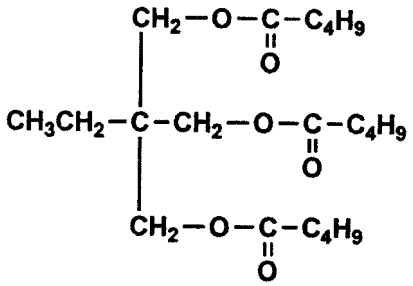
【０２３１】

【化２２】

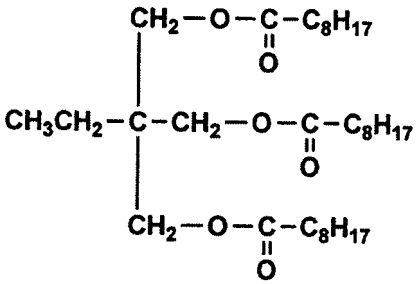
2－16



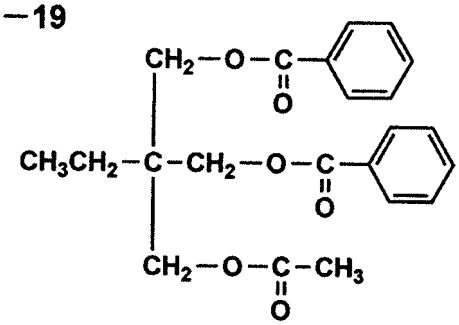
2－17



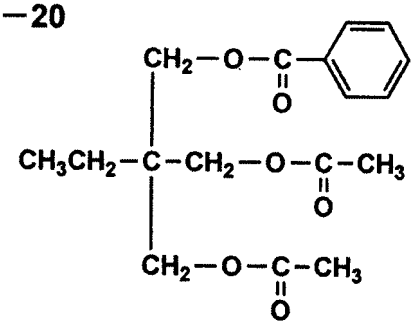
2－18



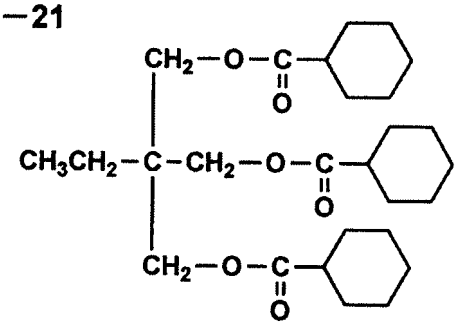
2－19



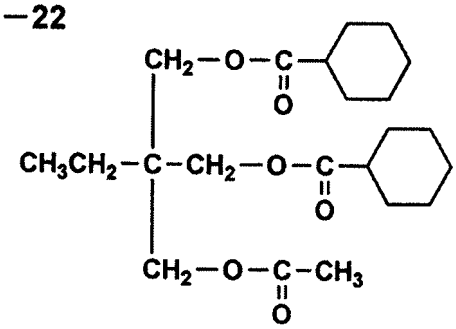
2－20



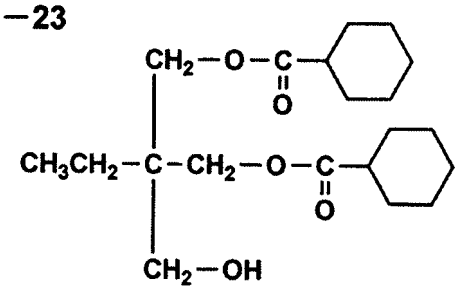
2－21



2－22



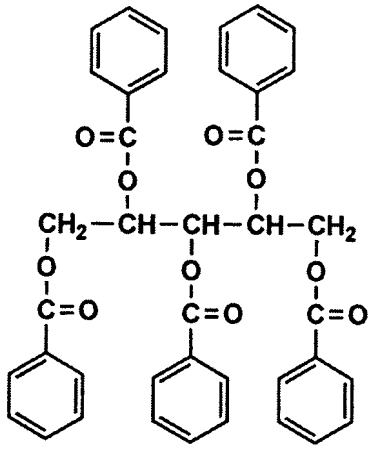
2－23



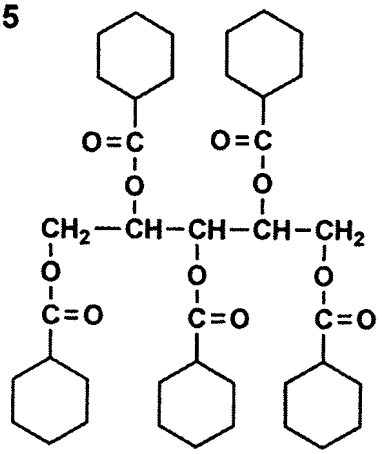
【０２３２】

【化２３】

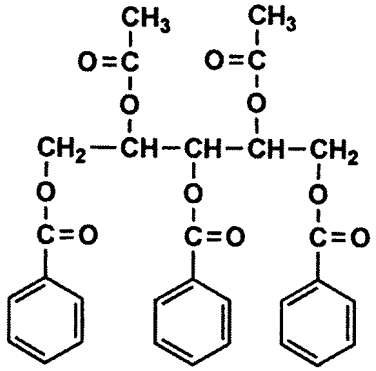
2－24



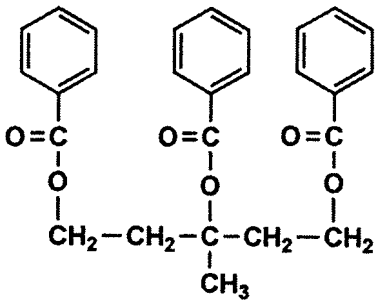
2－25



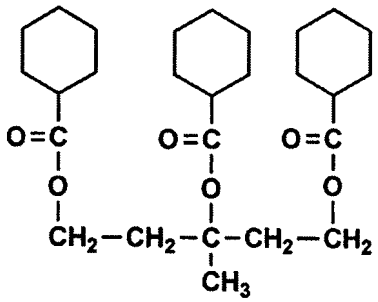
2－26



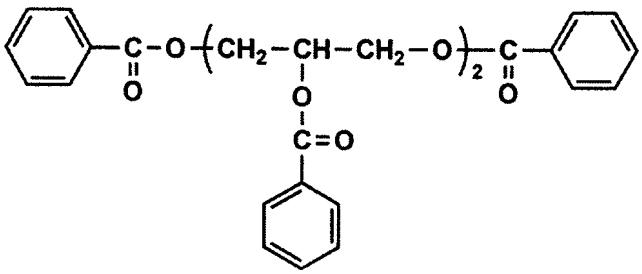
2－27



2－28



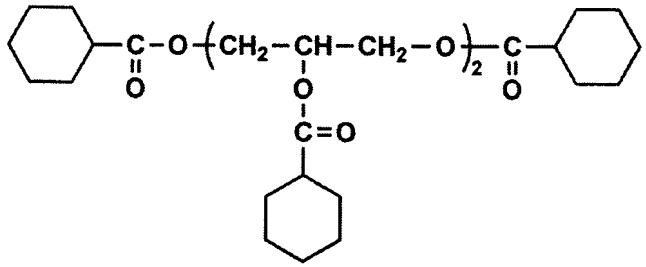
2－29



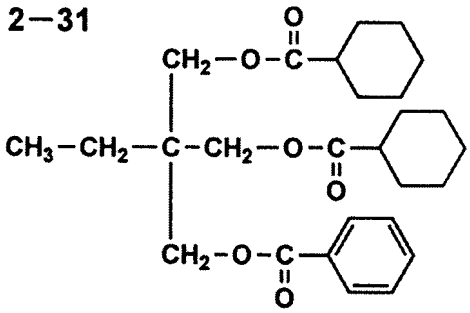
【０２３３】

【化２４】

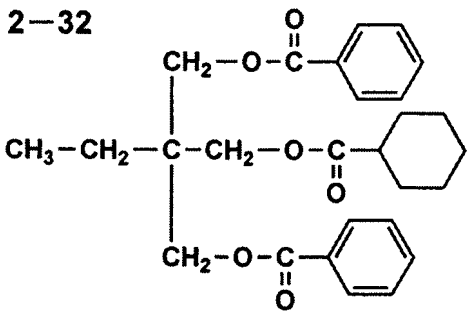
2－30



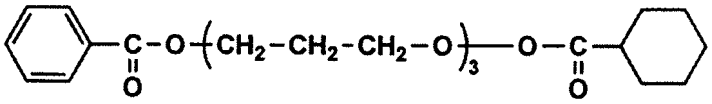
2－31



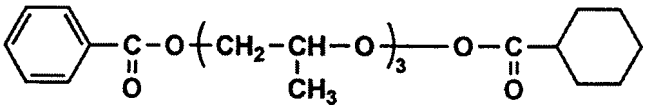
2－32



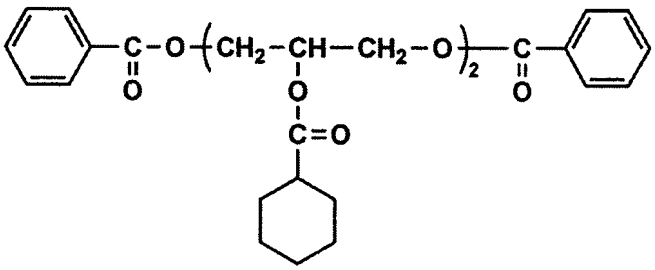
2－33



2－34



2－35



【０２３４】

多価アルコールエステルは、位相差フィルム（セルロースエステル系樹脂）に対して０．５～５質量％の範囲で含有することが好ましく、１～３質量％の範囲で含有することがより好ましく、１～２質量％の範囲で含有することが特に好ましい。

【０２３５】

多価アルコールエステルは、従来公知の一般的な合成方法に従って合成することができる。

【０２３６】

〔その他の添加剤〕

〈可塑剤〉

本実施形態の位相差フィルムは、必要に応じて可塑剤を含有することができる。可塑剤は特に限定されないが、好ましくは、多価カルボン酸エステル系可塑剤、グリコレート系

可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、脂肪酸エステル系可塑剤、アクリル系可塑剤等から選択される。

【０２３７】

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

【０２３８】

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

【０２３９】

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

【０２４０】

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

【０２４１】

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

【０２４２】

多価カルボン酸エステル化合物としては、２価以上、好ましくは２価～２０価の多価カルボン酸とアルコールのエステルよりなる。また、脂肪族多価カルボン酸は２～２０価であることが好ましく、芳香族多価カルボン酸、脂環式多価カルボン酸の場合は３価～２０価であることが好ましい。

【０２４３】

多価カルボン酸は、下記一般式（Ｃ）で表される。

【０２４４】

一般式（Ｃ）

$$R_2(COOH)_m(OH)_n$$

上記一般式（Ｃ）において、R_2は（ｍ＋ｎ）価の有機基、ｍは２以上の正の整数、ｎは０以上の整数、ＣＯＯＨ基はカルボキシ基、ＯＨ基はアルコール性又はフェノール性ヒドロキシ基を表す。

【０２４５】

好ましい多価カルボン酸の例としては、以下のようなものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸のような３価以上の芳香族多価カルボン酸又はその誘導体、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸のような脂肪族多価カルボン酸、酒石酸、タルトロン酸、リンゴ酸、クエン酸のようなオキシ多価カルボン酸などを好ましく用いることができる。特にオキシ多価カルボン酸を用いることが、

保留性向上などの点で好ましい。

【０２４６】

多価カルボン酸エステルに用いられるアルコールとしては、特に制限はなく、公知のアルコール、フェノール類を用いることができる。例えば、炭素数１～３２の直鎖又は側鎖を持った脂肪族飽和アルコール又は脂肪族不飽和アルコールを好ましく用いることができる。炭素数１～２０であることが更に好ましく、炭素数１～１０であることが特に好ましい。また、シクロペンタノール、シクロヘキサノールなどの脂環式アルコール又はその誘導体、ベンジルアルコール、シンナミルアルコールなどの芳香族アルコール又はその誘導体なども好ましく用いることができる。

【０２４７】

多価カルボン酸としてオキシ多価カルボン酸を用いる場合は、オキシ多価カルボン酸のアルコール性又はフェノール性のヒドロキシ基を、モノカルボン酸を用いてエステル化しても良い。好ましいモノカルボン酸の例としては、以下のようなものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【０２４８】

脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数１～３２の直鎖又は側鎖を持った脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数１～２０であることが更に好ましく、炭素数１～１０であることが特に好ましい。

【０２４９】

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

【０２５０】

好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。

【０２５１】

好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸などの安息香酸のベンゼン環にアルキル基を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸などのベンゼン環を２個以上もつ芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。特に酢酸、プロピオン酸、安息香酸であることが好ましい。

【０２５２】

多価カルボン酸エステルの分子量は、特に制限はないが、３００～１０００の範囲であることが好ましく、３５０～７５０の範囲であることが更に好ましい。保留性向上の点では、分子量が大きい方が好ましく、透湿性、セルロースエステルとの相溶性の点では、分子量が小さいほうが好ましい。

【０２５３】

多価カルボン酸エステルに用いられるアルコール類は、１種類でも良いし、２種以上の混合であっても良い。

【０２５４】

多価カルボン酸エステルの酸価は、１ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましく、０．２ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが更に好ましい。酸価を上記範囲にすることによって、リタデーションの環境変動も抑制されるため好ましい。

【０２５５】

酸価とは、試料１ｇ中に含まれる酸（試料中に存在するカルボキシ基）を中和するため

に必要な水酸化カリウムのミリグラム数をいう。酸価はＪＩＳ　Ｋ００７０に準拠して測定したものである。

【０２５６】

特に好ましい多価カルボン酸エステル化合物の例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。例えば、トリエチルシトレート、トリブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート（ＡＴＥＣ）、アセチルトリブチルシトレート（ＡＴＢＣ）、ベンゾイルトリブチルシトレート、アセチルトリフェニルシトレート、アセチルトリベンジルシトレート、酒石酸ジブチル、酒石酸ジアセチルジブチル、トリメリット酸トリブチル、ピロメリット酸テトラブチル等が挙げられる。

【０２５７】

〈紫外線吸収剤〉

本実施形態の位相差フィルムは、紫外線吸収剤を含有することが、波長３８０ｎｍでの光透過率を１０％以下とするための最も有効な手段である。紫外線吸収剤は、波長４００ｎｍ以下の紫外線を吸収することで、液晶表示装置において、液晶セルの紫外線による劣化を抑えることができ、その耐久性を向上させることができる。

【０２５８】

用いる紫外線吸収剤は特に限定されないが、例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、トリアジン系化合物、ニッケル錯塩系化合物、無機粉体等が挙げられる。

【０２５９】

例えば、５－クロロ－２－（３，５－ジ－ｓｅｃ－ブチル－２－ヒドロキシルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、（２－２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－６－（直鎖及び側鎖ドデシル）－４－メチルフェノール、２－ヒドロキシ－４－ベンジルオキシベンゾフェノン、２，４－ベンジルオキシベンゾフェノン等があり、また、チヌビン１０９、チヌビン１７１、チヌビン２３４、チヌビン３２６、チヌビン３２７、チヌビン３２８、チヌビン９２８等のチヌビン類があり、これらはいずれもＢＡＳＦジャパン社製の市販品であり、好ましく使用できる。

【０２６０】

より好ましく用いられる紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤であり、特に好ましくはベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤である。

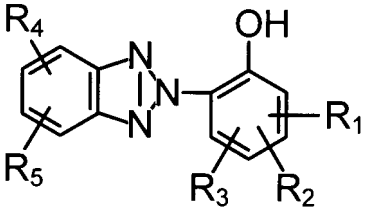
【０２６１】

例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、下記一般式（ｂ）で示される化合物を用いることができる。

【０２６２】

【化２５】

一般式(b)



【０２６３】

上記一般式（ｂ）において、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$及びＲ$_5$は同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、モノもしくはジアルキルアミノ基、アシルアミノ基又は５～６員の複素環基を

表し、R_4とR_5は閉環して５～６員の炭素環を形成してもよい。また、上記記載のこれらの基は、任意の置換基を有していてよい。

【０２６４】

以下に、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の具体例を示すが、これらに限定されるわけではない。

【０２６５】

ＵＶ－１：２－（２′－ヒドロキシ－５′－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール

ＵＶ－２：２－（２′－ヒドロキシ－３′，５′－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール

ＵＶ－３：２－（２′－ヒドロキシ－３′－ｔｅｒｔ－ブチル－５′－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール

ＵＶ－４：２－（２′－ヒドロキシ－３′，５′－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール

ＵＶ－５：２－（２′－ヒドロキシ－３′－（３″，４″，５″，６″－テトラヒドロフタルイミドメチル）－５′－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール

ＵＶ－６：２，２－メチレンビス（４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－６－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）フェノール）

ＵＶ－７：２－（２′－ヒドロキシ－３′－ｔｅｒｔ－ブチル－５′－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール

ＵＶ－８：２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－６－（直鎖及び側鎖ドデシル）－４－メチルフェノール（ＴＩＮＵＶＩＮ１７１）

ＵＶ－９：オクチル－３－〔３－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－（クロロ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）フェニル〕プロピオネートと２－エチルヘキシル－３－〔３－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－（５－クロロ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）フェニル〕プロピオネートの混合物（ＴＩＮＵＶＩＮ１０９）

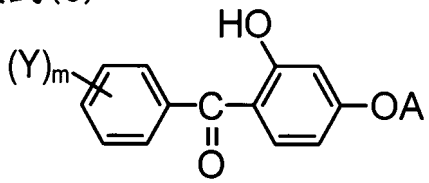
【０２６６】

更に、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、下記一般式（ｃ）で表される化合物が好ましく用いられる。

【０２６７】

【化２６】

一般式(c)



【０２６８】

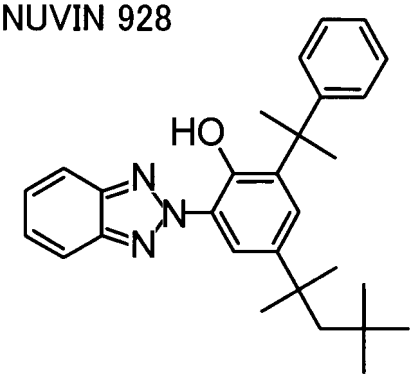
上記一般式（ｃ）において、Ｙは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、又はフェニル基を表し、これらのアルキル基、アルケニル基及びフェニル基は置換基を有していてもよい。Ａは水素原子、アルキル基、アルケニル基、フェニル基、シクロアルキル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基又は$CO(NH)_{n-1}$－Ｄ基を表し、Ｄはアルキル基、アルケニル基又は置換基を有していてもよいフェニル基を表す。ｍ及びｎは１又は２を表す。

【０２６９】

上記において、アルキル基としては、例えば、炭素数２４までの直鎖又は分岐の脂肪族基を表し、アルコキシ基としては例えば、炭素数１８までのアルコキシ基を表し、アルケニル基としては例えば、炭素数１６までのアルケニル基でアリル基、２－ブテニル基等を表す。また、アルキル基、アルケニル基、フェニル基への置換基としてはハロゲン原子、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等、ヒドロキシ基、フェニル基（このフェニル基にはアルキル基又はハロゲン原子等を置換していてもよい）等が挙げられる。

【０２７０】
以下に一般式（ｃ）で表されるベンゾフェノン系紫外線吸収剤の具体例を示すが、これらに限定されるわけではない。
【０２７１】
ＵＶ－１０：２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン
ＵＶ－１１：２，２′－ジヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン
ＵＶ－１２：２－ヒドロキシ－４－メトキシ－５－スルホベンゾフェノン
ＵＶ－１３：ビス（２－メトキシ－４－ヒドロキシ－５－ベンゾイルフェニルメタン）
【０２７２】
紫外線吸収剤としては、特に、下記で示す「２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－６－（１－メチル－１－フェニルエチル）－４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェノール）」（商品名：ＴＩＮＵＶＩＮ９２８、ＢＡＳＦジャパン社製）を、好ましく用いることができる。
【０２７３】
【化２７】

TINUVIN 928



【０２７４】
この他、１，３，５トリアジン環を有する化合物等の円盤状化合物（トリアジン系化合物）も紫外線吸収剤として好ましく用いられる。トリアジン系化合物の構造は、上述した一般式（１）等で表される。
【０２７５】
本実施形態の位相差フィルムは、紫外線吸収剤を２種以上含有することもできる。
【０２７６】
本実施形態では、紫外線吸収剤が、メチレンクロライドに対する溶解度が１５％以上である含窒素複素環化合物であることが望ましい。このような含窒素複素環化合物としては、上述したベンゾトリアゾール系化合物またはトリアジン系化合物を用いることができる。
【０２７７】
また、紫外線吸収剤としては、高分子紫外線吸収剤も好ましく用いることができ、特に特開平６－１４８４３０号公報に記載のポリマータイプの紫外線吸収剤が好ましく用いられる。
【０２７８】
紫外線吸収剤の添加方法は、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコールやメチレンクロライド、酢酸メチル、アセトン、ジオキソラン等の溶媒或いはこれらの混合溶媒に紫外線吸収剤を溶解してからドープに添加するか、又は直接ドープ組成中に添加してもよい。無機粉体のように有機溶媒に溶解しないものは、有機溶媒とセルロースエステル中にディゾルバーやサンドミルを使用し、分散してからドープに添加する。
【０２７９】
紫外線吸収剤の使用量は、紫外線吸収剤の種類、使用条件等により一様ではないが、位相差フィルムの乾燥膜厚が１０～１００μｍの場合は、位相差フィルムに対して０．５～１０質量％が好ましく、０．６～４質量％が更に好ましい。

【０２８０】
〈微粒子〉
本実施形態の位相差フィルムは、微粒子を含有することができる。微粒子としては、無機化合物の例として、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム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、特に二酸化ケイ素が好ましい。
【０２８１】
微粒子の一次粒子の平均粒径は、５～４００ｎｍが好ましく、更に好ましいのは１０～３００ｎｍである。これらは主に粒径０．０５～０．３μｍの二次凝集体として含有されていてもよく、平均粒径１００～４００ｎｍの粒子であれば、凝集せずに一次粒子として含まれていることも好ましい。位相差フィルムにおけるこれらの微粒子の含有量は、０．０１～１質量％であることが好ましく、特に０．０５～０．５質量％が好ましい。共流延法による多層構成の位相差フィルムの場合は、表面に上記添加量の微粒子を含有することが好ましい。
【０２８２】
二酸化ケイ素の微粒子は、例えば、アエロジルＲ９７２、Ｒ９７２Ｖ、Ｒ９７４、Ｒ８１２、２００、２００Ｖ、３００、Ｒ２０２、ＯＸ５０、ＴＴ６００（以上、日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。
【０２８３】
酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルＲ９７６及びＲ８１１（以上、日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。
【０２８４】
ポリマーの例として、シリコーン樹脂、フッ素樹脂及びアクリル樹脂を挙げることができる。シリコーン樹脂が好ましく、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール１０３、同１０５、同１０８、同１２０、同１４５、同３１２０及び同２４０（以上、東芝シリコーン（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。
【０２８５】
これらの中でも、アエロジル２００Ｖ、アエロジルＲ９７２Ｖが位相差フィルムの濁度を低く保ちながら、摩擦係数を下げる効果が大きいため特に好ましく用いられる。本実施形態の位相差フィルムにおいては、少なくとも一方の面の動摩擦係数が０．２～１．０であることが好ましい。
【０２８６】
各種添加剤は、製膜前のセルロースエステル含有溶液であるドープにバッチ添加してもよいし、添加剤溶解液を別途用意してインライン添加してもよい。特に、微粒子は濾過材への負荷を減らすために、一部又は全量をインライン添加することが好ましい。
【０２８７】
添加剤溶解液をインライン添加する場合は、ドープとの混合性をよくするため、少量のセルロースエステルを溶解するのが好ましい。好ましいセルロースエステルの量は、溶媒１００質量部に対して１～１０質量部で、より好ましくは、３～５質量部である。
【０２８８】
本実施形態において、インライン添加、混合を行うためには、例えば、スタチックミキサー（東レエンジニアリング製）、ＳＷＪ（東レ静止型管内混合器　Ｈｉ－Ｍｉｘｅｒ）等のインラインミキサー等が好ましく用いられる。
【０２８９】
〔位相差フィルムの製造方法〕
本実施形態の位相差フィルムは、上述した紫外線吸収剤等を添加して製膜することが容易な溶液流延製膜法で製造することが望ましい。以下、本実施形態の位相差フィルムを溶

液流延製膜法で製造する例について説明する。

【０２９０】

（溶液流延製膜法）

図２は、溶液流延製膜法によって位相差フィルムを製造する装置の一例を模式的に示している。溶液流延製膜法では、（１）少なくともセルロースエステル系樹脂、含窒素複素環化合物（リタデーション上昇剤、紫外線吸収剤）、有機エステル（例えば糖エステル）などの添加剤を溶剤に溶解させてドープを調製する工程、（２）ドープをベルト状若しくはドラム状の金属支持体上に流延する工程、（３）金属支持体上で流延したドープの溶媒を蒸発させてウェブを得る工程、（４）ウェブを金属支持体から剥離する工程、（５）剥離したウェブ（フィルム）を延伸し、乾燥させる工程、（６）フィルムを冷却した後に巻き取る工程、が順に行われる。

【０２９１】

（１）ドープ調製工程

この工程では、セルロースエステル系樹脂に対する良溶媒を主とする有機溶媒に、溶解釜３１中で当該セルロースエステル系樹脂、場合によって、含窒素複素環化合物、糖エステル、重縮合エステル、多価アルコールエステル、又はその他の化合物を撹拌しながら溶解し、ドープを形成する。あるいは、当該セルロースエステル系樹脂溶液に、含窒素複素環化合物、糖エステル、重縮合エステル、多価アルコールエステル、又はその他の化合物溶液を混合して主溶解液であるドープを形成する。

【０２９２】

位相差フィルムを溶液流延製膜法で製造する場合、ドープを形成するのに有用な有機溶媒は、セルロースエステル系樹脂及びその他の化合物を同時に溶解するものであれば制限なく用いることができる。

【０２９３】

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

【０２９４】

ドープには、上記有機溶媒の他に、１～４０質量％の範囲の炭素原子数１～４の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有させることが好ましい。ドープ中のアルコールの比率が高くなるとウェブがゲル化し、金属支持体からの剥離が容易になり、また、アルコールの割合が少ないときは非塩素系有機溶媒系でのセルロースエステル系樹脂及びその他の化合物の溶解を促進する役割もある。位相差フィルムの製膜においては、得られる位相差フィルムの平面性を高める点から、アルコール濃度が０．５～１５．０質量％の範囲内にあるドープを用いて製膜する方法を適用することができる。

【０２９５】

特に、メチレンクロライド、及び炭素数１～４の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有する溶媒に、セルロースアシレート及びその他の化合物を、計１５～４５質量％の範囲で溶解させたドープ組成物であることが好ましい。

【０２９６】

炭素原子数１～４の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、ｉｓｏ－プロパノール、ｎ－ブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノールを挙げることができる。これらの内ドープの安定性、沸点も比較的低く、乾燥性もよいこと等からメタノール及びエタノールが好ましい。

【０２９７】

セルロースエステル系樹脂、含窒素複素環化合物、糖エステル、重縮合エステル、及び多価アルコールエステル、又はその他の化合物の溶解には、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下で行う方法、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、特開平９－９５５４４号公報、特開平９－９５５５７号公報、又は特開平９－９５５３８号公報に記載の如き冷却溶解法で行う方法、特開平１１－２１３７９号公報に記載されている高圧で行う方法等種々の溶解方法を用いることができるが、特に主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法が好ましい。

【０２９８】

ドープ中のセルロースエステル系樹脂の濃度は、１０～４０質量％の範囲であることが好ましい。溶解中又は後のドープに化合物を加えて溶解及び分散した後、濾材で濾過し、脱泡して送液ポンプで次工程に送る。

【０２９９】

濾過は捕集粒子径０．５～５μｍで、かつ濾水時間１０～２５ｓｅｃ／１００ｍｌの濾材を用いることが好ましい。

【０３００】

この方法では、粒子分散時に残存する凝集物や主ドープ添加時に発生する凝集物を、捕集粒子径０．５～５μｍで、かつ濾水時間１０～２５ｓｅｃ／１００ｍｌの濾材を用いることで凝集物だけ除去できる。主ドープでは粒子の濃度も添加液に比べ十分に薄いため、濾過時に凝集物同士がくっついて急激な濾圧上昇することもない。

【０３０１】

（２）流延工程

この工程では、溶解釜３１中のドープを、送液ポンプ（例えば、加圧型定量ギヤポンプ）を通して加圧ダイ３２に送液し、無限に移送する無端の金属支持体３３上の流延位置に、加圧ダイ３２からドープを流延する。加圧ダイ３２は、ダイの口金部分のスリット形状を調整でき、膜厚を均一にしやすい点で好ましい。加圧ダイ３２には、コートハンガーダイやＴダイ等があり、いずれも好ましく用いられる。製膜速度を上げるために、加圧ダイ３２を金属支持体３３上に２基以上設け、ドープ量を分割して重層してもよい。

【０３０２】

金属支持体３３は、２個のローラ３４・３４によって張架されるステンレススティールベルトで構成されている。金属支持体３３としては、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、上記のステンレススティールベルト以外に、鋳物で表面をメッキ仕上げした金属ドラム等を用いることもできる。

【０３０３】

流延（キャスト）の幅は、１～４ｍの範囲、好ましくは１．５～３ｍの範囲、さらに好ましくは２～２．８ｍの範囲とすることができる。流延工程での金属支持体３３の表面温度は、－５０℃～溶剤が沸騰して発泡しない温度、さらに好ましくは、－３０～０℃の範囲に設定される。温度が高い方がウェブの乾燥速度が速くできるので好ましいが、余り高過ぎるとウェブが発泡したり、平面性が劣化する場合がある。好ましい支持体温度としては０～１００℃で適宜決定され、５～３０℃の範囲が更に好ましい。あるいは、冷却することによってウェブをゲル化させて残留溶媒を多く含んだ状態で支持体から剥離することも好ましい方法である。

【０３０４】

金属支持体３３の温度を制御する方法は特に制限されないが、温風又は冷風を吹きかける方法や、温水を金属支持体３３の裏側に接触させる方法がある。温水を用いる方が熱の伝達が効率的に行われるため、金属支持体３３の温度が一定になるまでの時間が短く好ましい。温風を用いる場合は、溶媒の蒸発潜熱によるウェブの温度低下を考慮して、溶媒の沸点以上の温風を使用しつつ、発泡も防ぎながら目的の温度よりも高い温度の風を使う場合がある。特に、流延から剥離するまでの間で支持体の温度及び乾燥風の温度を変更し、効率的に乾燥を行うことが好ましい。

【０３０５】

（３）溶媒蒸発工程

この工程では、金属支持体３３上に流延されたドープによって形成された膜（ウェブ）を加熱し、溶媒を蒸発させる。溶媒を蒸発させるには、ウェブの表面（金属支持体３３とは反対側）から風を吹かせる方法、金属支持体３３の裏面（ウェブとは反対側の面）から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱方法が、乾燥効率が良く好ましい。また、それらを組み合わせる方法も好ましく用いられる。流延後の金属支持体３３上のウェブを、４０～１００℃の雰囲気下で、金属支持体３３上で乾燥させることが好ましい。４０～１００℃の雰囲気下に維持するには、この温度の温風をウェブ上面に当てるか、赤外線等の手段により加熱することが好ましい。

【０３０６】

面品質、透湿性、剥離性の観点から、３０～１２０秒以内で当該ウェブを金属支持体３３から剥離することが好ましい。

【０３０７】

（４）剥離工程

この工程では、金属支持体３３上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離ローラ３５によって所定の剥離位置で剥離する。以降、剥離後のウェブを、ウェブ３６とする。ウェブ３６は、次工程に送られる。

【０３０８】

金属支持体３３上の剥離位置における温度は、好ましくは１０～４０℃の範囲であり、さらに好ましくは、１１～３０℃の範囲である。

【０３０９】

なお、剥離時点での金属支持体３３上でのウェブの残留溶媒量は、乾燥の条件の強弱、金属支持体３３の長さ等により、５０～１２０質量％の範囲で剥離することが好ましい。残留溶媒量がより多い時点で剥離する場合、ウェブが柔らか過ぎると剥離時平面性を損ね、剥離張力によるツレや縦スジが発生しやすいため、経済速度と品質との兼ね合いで剥離時の残留溶媒量が決められる。なお、ウェブの残留溶媒量は、下記式で定義される。

【０３１０】

残留溶媒量（質量％）＝（ウェブの加熱処理前質量－ウェブの加熱処理後質量）／（ウェブの加熱処理後質量）×１００

ここで、残留溶媒量を測定する際の加熱処理とは、１１５℃で１時間の加熱処理を行うことを表す。

【０３１１】

金属支持体３３からウェブを剥離する際の剥離張力は、通常、１９６～２４５Ｎ／ｍの範囲内であるが、剥離の際に皺が入りやすい場合、１９０Ｎ／ｍ以下の張力で剥離することが好ましい。

【０３１２】

本実施形態においては、金属支持体３３上の剥離位置における温度を、－５０～４０℃の範囲内とするのが好ましく、１０～４０℃の範囲内がより好ましく、１５～３０℃の範囲内とするのが最も好ましい。

【０３１３】

（５）延伸、乾燥工程

この工程では、予備乾燥工程、延伸工程、本乾燥工程が順に行われる。予備乾燥は、必要に応じて行われればよい。

【０３１４】

〈予備乾燥工程〉

金属支持体３３から剥離して得られたウェブ３６を乾燥させる。ウェブ３６の乾燥は、ウェブ３６を、上下に配置した多数のローラにより搬送しながら乾燥させてもよいし、テンター乾燥機のようにウェブ３６の両端部をクリップで固定して搬送しながら乾燥させてもよい。

【０３１５】

ウェブ３６を乾燥させる手段は特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ローラ、マイクロ波等で行うことができるが、簡便さの点で、熱風で行うことが好ましい。

【０３１６】

ウェブ３６の乾燥工程における乾燥温度は、好ましくはフィルムのガラス転移点－５℃以下、１００℃以上で、１０分以上６０分以下の熱処理を行うことが効果的である。乾燥温度は１００～２００℃の範囲内、更に好ましくは１１０～１６０℃の範囲内であることが望ましい。

【０３１７】

〈延伸工程〉

この工程では、金属支持体３３から剥離され、必要に応じて予備乾燥されたウェブ３６に対して、ＭＤ方向（Machine Direction、搬送方向）及び／又はＴＤ方向（Transverse Direction、幅手方向）への延伸が行われる。このとき、少なくともテンター延伸装置３７によって、ＴＤ方向に延伸することが好ましい。

【０３１８】

延伸工程での延伸は、一軸延伸又は二軸延伸とすることができる。二軸延伸には、一方向に延伸し、もう一方の方向の張力を緩和して収縮させる態様も含まれる。

【０３１９】

本実施形態の位相差フィルムは、延伸後の膜厚が所望の範囲になるように、ＭＤ方向及び／又はＴＤ方向に、好ましくはＴＤ方向に、（Ｔｇ＋１５）～（Ｔｇ＋５０）℃の温度範囲で延伸することが好ましい。なお、Ｔｇは、フィルムのガラス転移温度（℃）である。上記温度範囲で延伸を行うと、リタデーションの調整がしやすく、また延伸応力を低下できるのでヘイズが低くなる。また、破断の発生を抑制し、平面性、フィルム自身の着色性に優れた偏光板用の位相差フィルムが得られる。延伸温度は、（Ｔｇ＋２０）～（Ｔｇ＋４０）℃の範囲であることが好ましい。

【０３２０】

なお、ここでいうガラス転移温度Ｔｇは、市販の示差走査熱量測定器を用いて、昇温速度２０℃／分で測定し、ＪＩＳ　Ｋ７１２１（１９８７）に従い求めた中間点ガラス転移温度（Ｔｍｇ）である。具体的な位相差フィルムのガラス転移温度Ｔｇの測定方法は、ＪＩＳ　Ｋ７１２１（１９８７）に従って、セイコーインスツル（株）製の示差走査熱量計ＤＳＣ２２０を用いて測定する。

【０３２１】

本実施形態の位相差フィルムは、ウェブ３６を少なくともＴＤ方向に１．１倍以上延伸することが好ましい。延伸の範囲は、元幅に対して１．１～１．５倍であることが好ましく、１．０５～１．３倍であることがより好ましい。上記範囲内であれば、フィルム中の分子の移動が大きく、所望のリタデーション値が得られるばかりではなく、フィルムの寸法変化の挙動を所望の範囲内に制御することができる。

【０３２２】

さらに、当該延伸は製膜した後残留溶剤量が４０質量％以上であるときに該フィルムをＭＤ方向に延伸を開始することが好ましく、残留溶剤量が４０質量％未満であるときにＴＤ方向に延伸することが好ましい。

【０３２３】

ＭＤ方向に延伸するために、剥離張力を１３０Ｎ／ｍ以上で剥離することが好ましく、特に好ましくは１５０～１７０Ｎ／ｍである。剥離後のウェブは高残留溶剤状態であるため、剥離張力と同様の張力を維持することで、ＭＤ方向への延伸を行うことができる。ウェブが乾燥し、残留溶剤量が減少するに従って、ＭＤ方向への延伸率は低下する。

【０３２４】

なお、ＭＤ方向の延伸倍率は、ベルト支持体の回転速度とテンター運転速度から算出できる。

【０３２５】

ＴＤ方向に延伸するには、例えば、特開昭６２－４６６２５号公報に示されているよう

な乾燥全工程あるいは一部の工程を幅方向にクリップ又はピンでウェブの幅両端を幅保持しつつ乾燥させる方法（テンター方式と呼ばれる）、中でも、クリップを用いるテンター方式、ピンを用いるピンテンター方式が好ましく用いられる。

【０３２６】

本実施形態の位相差フィルムは、延伸することにより必然的にリタデーションを有する。位相差フィルムの面内方向のリタデーションＲｏ、及び厚さ方向のリタデーションＲｔの各値は、前述した自動複屈折率計アクソスキャンを用いて三次元屈折率測定を行い、得られた屈折率ｎｘ、ｎｙ、ｎｚから算出することができる。

【０３２７】

〈本乾燥工程〉

延伸後のウェブ３６は、フィルムＦとして乾燥装置３８に搬送され、そこで上述した予備乾燥と同様の手法で乾燥が行われる。なお、本乾燥工程での乾燥条件は、予備乾燥工程と異なっていてもよい。本乾燥工程では、セルロースエステル系樹脂と添加剤の配向ずれを生じにくくして、含水およびその後の乾燥および湿熱変動によるリタデーションＲｔの変動を抑える観点から、延伸後に、延伸温度よりも低い温度である１００℃以上で、５分以上乾燥が行われることが望ましく、１１０～１５０℃で１０～２０分間の乾燥が行われることがより望ましい。

【０３２８】

〈ナーリング加工〉

上記の本乾燥の終了後、フィルムＦの巻取前に、スリッターを設けてフィルムＦの端部を切り落とすことが、良好な巻姿を得るため好ましい。更に、フィルム幅手両端部には、ナーリング加工を施すことが好ましい。

【０３２９】

ナーリング加工は、加熱されたエンボスローラーを押し当てることにより形成することができる。エンボスローラーには細かな凹凸が形成されており、これを押し当てることでフィルムに凹凸を形成し、端部を嵩高くすることができる。フィルムＦの幅手両端部のナーリングの高さは、４～２０μｍ、幅５～２０ｍｍが好ましい。

【０３３０】

（６）巻取工程

この工程では、残留溶媒量が２質量％以下となってから、巻取装置３９にてフィルムＦを巻き取る工程である。残留溶媒量を０．４質量％以下にすることにより、寸法安定性の良好なフィルムを得ることができる。

【０３３１】

フィルムＦの巻き取り方法は、一般に使用されているものを用いればよく、定トルク法、定テンション法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法等があり、それらを使いわければよい。

【０３３２】

〔対向フィルム〕

次に、偏光板の対向フィルム（位相差フィルムと偏光子を介して対向するフィルム）について説明する。対向フィルムは、低透湿のポリエステル系樹脂フィルムで構成することができる。

【０３３３】

（ポリエステル系樹脂フィルム）

対向フィルムは、波長３８０ｎｍでの光透過率が５０％以上であるポリエステル系樹脂フィルムであってもよい。対向フィルムにおける波長３８０ｎｍでの光透過率は、６０～９５％であることが望ましく、７０～９５％であることがより望ましく、８０～９５％であることがより一層望ましい。

【０３３４】

対向フィルムにおいて、波長３８０ｎｍにおける光透過率を５０％以上とする方法としては、対向フィルムに、波長３８０ｎｍ付近の光を吸収する添加剤を添加しないことが有

効であり、特に、紫外線を吸収する紫外線吸収剤を添加しないことが好ましい。

【０３３５】

対向フィルムは、Ｒｏ≦３５０ｎｍの低リタデーションのポリエステル系樹脂フィルムであることが望ましい。対向フィルムのリタデーションＲｏが、３５０ｎｍを超える場合（Ｒｏが３０００ｎｍ～５０００ｎｍである中リタデーションや、Ｒｏが８０００ｎｍ以上である高リタデーションを含む）、液晶表示装置のバックライトとして、特に、白色光源（青色ＬＥＤ＋黄色蛍光体）よりもＲＧＢの強度分布がシャープな光源を用いた場合に、対向フィルムのリタデーションに起因する光の干渉によって虹ムラが発生する。対向フィルムとして、Ｒｏ≦３５０ｎｍの低リタデーションのポリエステル系樹脂フィルムを用いることにより、対向フィルムのリタデーションに起因する光の干渉自体が低減されるため、液晶表示装置の光源（バックライト）として、上記白色光源を用いた場合でも、ＲＧＢの強度分布がよりシャープな光源を用いた場合でも、虹ムラを低減することが可能となる。

【０３３６】

ポリエステル系樹脂フィルムの原料樹脂であるポリエステルは、任意のジカルボン酸とジオールとを縮合させて得ることができる。ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、２，５－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルスルホンカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、１，３－シクロペンタンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、３，３－ジエチルコハク酸、グルタル酸、２，２－ジメチルグルタル酸、アジピン酸、２－メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、ダイマー酸、セバシン酸、スベリン酸、ドデカジカルボン酸等を挙げることができる。

【０３３７】

ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，２－シクロヘキサンジメタノール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、デカメチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサジオール、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン等を挙げることができる。

【０３３８】

ポリエステルを構成するジカルボン酸成分とジオール成分としては、それぞれ１種又は２種以上を用いても良い。

【０３３９】

ポリエステル系樹脂フィルムを構成する具体的なポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が挙げられ、好ましくは、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）及びポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）であり、より好ましくは、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）である。ポリエステル樹脂は、必要に応じて他の共重合成分を含んでも良く、機械強度の点からは共重合成分の割合は３モル％以下が好ましく、好ましくは２モル％以下、更に好ましくは１．５モル％以下である。これらの樹脂は透明性に優れるとともに、熱的、機械的特性にも優れる。また、これらの樹脂は、延伸加工によって容易にリタデーションを制御することができる。

【０３４０】

（ポリエステル系樹脂フィルムの製造方法）

ポリエステル系樹脂フィルムは、一般的な製造方法に従って得ることができる。具体的には、ポリエステル樹脂を溶融し、シート状に押出し成形された無配向ポリエステルをガラス転移温度以上の温度において、ロールの速度差を利用して縦方向に延伸した後、テン

ターにより横方向に延伸し、熱処理及び必要に応じて弛緩処理を施すことによりポリエステル系樹脂フィルムを製造する溶融流延法等が挙げられる。なお、溶融流延製膜法の詳細については後述する。ポリエステル系樹脂フィルムは、一軸延伸フィルムであっても、二軸延伸フィルムであっても良い。

【０３４１】

ポリエステル系樹脂フィルムを得るための製造条件は、公知の手法に従って適宜設定することができる。例えば、縦延伸温度及び横延伸温度は、通常８０～１３０℃であり、好ましくは９０～１２０℃である。縦延伸倍率は、通常１．０～３．５倍であり、好ましくは１．０倍～３．０倍である。また、横延伸倍率は、通常１．０～３．０倍であり、好ましくは１．０～２．５倍である。

【０３４２】

リタデーションを特定範囲に制御することは、延伸倍率や延伸温度、フィルムの厚さを適宜設定することにより行うことができる。例えば、縦延伸と横延伸の延伸倍率差が高いほど、延伸温度が低いほど、フィルムの厚さが厚いほど、高いリタデーションを得やすくなる。逆に、縦延伸と横延伸の延伸倍率差が低いほど、延伸温度が高いほど、フィルムの厚さが薄いほど、低いリタデーションを得やすくなる。また、延伸温度が高いほど、トータル延伸倍率が低いほど、リタデーション値と厚さ方向リタデーション値の比（Ｒｏ／Ｒｔ）が低いフィルムが得やすくなる。逆に、延伸温度が低いほど、トータル延伸倍率が高いほど、リタデーション値と厚さ方向リタデーション値の比（Ｒｏ／Ｒｔ）が高いフィルムが得られる。更に、熱処理温度は、通常１４０～２４０℃の範囲内が好ましく、より好ましくは１７０～２４０℃の範囲内である。

【０３４３】

弛緩処理の温度は、通常、１００～２３０℃の範囲内であり、１１０～２１０℃の範囲内であることがより好ましく、１２０～１８０℃の範囲内が更に好ましい。また、弛緩量は、通常、０．１～２０％の範囲内であり、１～１０％の範囲内であることが好ましく、２～５％の範囲内であることがより好ましい。この弛緩処理の温度及び弛緩量は、弛緩処理後のポリエステルフィルムの１５０℃における熱収縮率が２％以下になるように設定されることが好ましい。

【０３４４】

また、一軸延伸及び二軸延伸処理においては、横延伸の後、ボーイングに代表されるような配向主軸の歪みを緩和させるために、再度、熱処理を行ったり、延伸処理を行ったりすることができる。ボーイングによる配向主軸の延伸方向に対する歪みの最大値は、好ましくは３０°以内、より好ましくは１５°以内、さらにより好ましくは８°以内である。配向主軸の歪みの最大値が３０°を超えると、後の工程で偏光板を構成し、枚葉化したときに、この枚葉間で光学特性の不均一が生じる場合がある。ここで配向主軸とは、ポリエステル系樹脂フィルム上の任意の点における分子配向方向をいう。また、配向主軸の延伸方向に対する歪みとは、配向主軸と延伸方向との角度差をいう。さらに、その最大値とは、長尺方向に対して垂直方向上における値の最大値をいう。前記配向主軸は、例えば、位相差フィルム・光学材料検査装置ＲＥＴＳ（大塚電子株式会社製）又は分子配向計ＭＯＡ（王子計測機器株式会社製）を用いて測定できる。

【０３４５】

ポリエステル系樹脂フィルムにおけるリタデーションの変動を抑制するためには、フィルムの厚さムラが小さいことが好ましい。例えば縦延伸倍率を低くすると、縦厚さムラ（以下、「厚さムラ」ともいう。）の値が高くなる場合がある。縦厚さムラの値は、延伸倍率のある特定の範囲で非常に高くなる領域があるため、そのような範囲を外すように製膜条件を設定することが望ましい。

【０３４６】

ポリエステル系樹脂フィルムの厚さムラは、５．０％以下であることが好ましく、４．５％以下であることがより好ましく、４．０％以下であることがさらに好ましく、３．０％以下であることが特に好ましい。フィルムの厚さムラは、任意の手段で測定することが

できる。例えば、フィルムの搬送方向に連続したテープ状サンプル（長さ３ｍ）を採取し、市販の測定機、例えば、（株）セイコー・イーエム製の「電子マイクロメータ　ミリトロン１２４０」を用いて、１ｃｍピッチで１００点の厚さを測定し、厚さの最大値（ｄｍａｘ）、最小値（ｄｍｉｎ）、平均値（ｄ）を求め、下記式にて厚さムラ（％）を算出することができる。

厚さムラ（％）＝（（ｄｍａｘ－ｄｍｉｎ）／ｄ）×１００

【０３４７】

ポリエステル系樹脂フィルムの厚さは任意であり、例えば、１５～３００μｍの範囲内、好ましくは２０～２００μｍの範囲内で適宜設定でき、特に、２０～４０μｍの範囲であると、薄膜化と良好な視認性とを両立することができる観点から好ましい。

【０３４８】

ポリエステル系樹脂フィルムにおける少なくとも一方の面には、種々の機能層を有していても良い。そのような機能層としては、例えば、ハードコート層（紫外線硬化樹脂層ともいう。）、防眩層、反射防止層、低反射層、低反射防眩層、反射防止防眩層、帯電防止層、シリコーン層、粘着層、防汚層、耐指紋層、撥水層、及びブルーカット層等からなる群より選択される１種以上を用いることができる。本実施形態では、対向フィルムであるポリエステル系樹脂フィルムの視認面側に、紫外線硬化樹脂層を有する構成とすることが好ましい。また、防眩層、反射防止層、低反射層、低反射防眩層、反射防止防眩層を設けることにより、斜め方向から観察したときの色ムラがより改善されるという効果も期待できる。

【０３４９】

種々の機能層を設けるに際して、ポリエステル系樹脂フィルムの表面に易接着層を設けることが好ましい。その際、反射光による干渉を抑える観点から、易接着層の屈折率を、機能層の屈折率と配向フィルムの屈折率の相乗平均近傍になるように調整することが好ましい。易接着層の屈折率の調整は、公知の方法を採用することができ、例えば、バインダー樹脂に、チタンやジルコニウム、その他の金属種を含有させることで容易に調整することができる。易接着層の形成に用いる塗布液は、水溶性又は水分散性の共重合ポリエステル樹脂、アクリル樹脂及びポリウレタン樹脂のうち、少なくとも１種を含む水性塗布液が好ましい。これらの塗布液としては、例えば、特公平６－８１７１４号公報、特許第３２００９２９号公報、特許第３６３２０４４号公報、特許第４５４７６４４号公報、特許第４７７０９７１号公報、特許第３５６７９２７号公報、特許第３５８９２３２号公報、特許第３５８９２３３号公報、特許第３９００１９１号公報、特許第４１５０９８２号公報等に開示された水溶性又は水分散性共重合ポリエステル樹脂溶液、アクリル樹脂溶液、ポリウレタン樹脂溶液等が挙げられる。

【０３５０】

（紫外線硬化樹脂層）

本実施形態においては、対向フィルムが、紫外線硬化樹脂層（以下、ハードコート層とも称する）を有する構成であることが好ましい。

【０３５１】

ハードコート層は、対向フィルムの表面にハードコート性を付与するための層であり、例えば、紫外線硬化樹脂と光重合開始剤とを含有するハードコート層形成用組成物を用い、塗膜形成後、紫外線の照射により紫外線硬化樹脂を硬化して形成される層である。

【０３５２】

本実施形態に適用可能な紫外線硬化樹脂は、紫外線により硬化する特性を備えた樹脂成分であれば特に制限はないが、代表的な樹脂材料としては、アクリレート系の官能基を有する化合物等の１又は２以上の不飽和結合を有する化合物を挙げることができる。１つの不飽和結合を有する化合物としては、例えば、エチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、メチルスチレン、Ｎ－ビニルピロリドン等を挙げることができる。２つ以上の不飽和結合を有する化合物としては、例えば、ポリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレー

ト、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等及びこれらをエチレンオキサイド（ＥＯ）等で変性した多官能化合物、又は、上記多官能化合物と（メタ）アクリレート等の反応生成物（例えば、多価アルコールのポリ（メタ）アクリレートエステル）等を挙げることができる。なお、「（メタ）アクリレート」とは、メタクリレート及びアクリレートを指すものである。

【０３５３】

上記化合物のほかに、不飽和二重結合を有する比較的低分子量（数平均分子量３００～８万、好ましくは４００～５０００）のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂等も上記紫外線硬化樹脂として使用することができる。なお、この場合の樹脂とは、モノマー以外のダイマー、オリゴマー、ポリマー全てを含む。

【０３５４】

本実施形態における好ましい化合物としては、３つ以上の不飽和結合を有する化合物が挙げられる。このような化合物を用いると、形成するハードコート層の架橋密度を高めることができ、塗膜硬度を高めることができる。

【０３５５】

具体的には、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ポリエステル多官能アクリレートオリゴマー（３～１５官能）、ウレタン多官能アクリレートオリゴマー（３～１５官能）等を適宜組み合わせて用いることが好ましい。

【０３５６】

紫外線硬化樹脂は、溶媒乾燥型樹脂（熱可塑性樹脂等、塗工時に固形分を調整するために添加した溶媒を乾燥させるだけで、皮膜を形成することが可能な樹脂）と併用して使用することもできる。溶媒乾燥型樹脂を併用することによって、塗布面の皮膜欠陥を有効に防止することができる。紫外線硬化樹脂と併用して使用することができる溶媒乾燥型樹脂は特に限定されず、一般的な熱可塑性樹脂を使用することができる。

【０３５７】

光重合開始剤としては、特に限定されず、公知のものを用いることができ、例えば、光重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、α－アミロキシムエステル、チオキサントン類、プロピオフェノン類、ベンジル類、ベンゾイン類、アシルホスフィンオキシド類が挙げられる。また、光増感剤を混合して用いることが好ましく、その具体例としては、例えば、ｎ－ブチルアミン、トリエチルアミン、ポリ－ｎ－ブチルホスフィン等が挙げられる。

【０３５８】

光重合開始剤としては、紫外線硬化樹脂がラジカル重合性不飽和基を有する樹脂系の場合は、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等を単独又は混合して用いることが好ましい。また、紫外線硬化樹脂がカチオン重合性官能基を有する樹脂系の場合は、光重合開始剤としては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタロセン化合物、ベンゾインスルホン酸エステル等を単独又は混合物として用いることが好ましい。

【０３５９】

光重合開始剤としては、ラジカル重合性不飽和基を有する紫外線硬化樹脂の場合は、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン（商品名：ＩＲＧＡＣＵＲＥ　１８４、ＢＡＳＦジャパン社製）が、紫外線硬化樹脂との相溶性、及び、黄変も少ないという理由から好ましい。

【０３６０】

ハードコート層形成用組成物にける光重合開始剤の含有量は、紫外線硬化樹脂１００質量部に対して、１．０～１０質量部の範囲内であることが好ましい。添加量が１．０質量部以上であれば、ハードコート層の硬度を所望の条件とすることができ、１０質量部以下であれば、塗設した膜の深部まで電離放射線が届き、内部硬化が促進され、目標であるハードコート層表面の所望の鉛筆硬度を得ることができる点で好ましい。

【０３６１】

光重合開始剤の含有量のより好ましい下限は、２．０質量部であり、より好ましい上限は、８．０質量部である。上記光重合開始剤の含有量がこの範囲にあることで、膜厚方向に硬度分布が発生せず、ハードコート層として均一な硬度になりやすくなる。

【０３６２】

上記ハードコート層形成用組成物は、溶媒を含有していてもよい。溶媒としては、使用する紫外線硬化樹脂成分の種類及び溶解性に応じて、適宜選択して使用することができる。例えば、溶媒として、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール等）、エーテル類（例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等）、脂肪族炭化水素類（例えば、ヘキサン等）、脂環式炭化水素類（例えば、シクロヘキサン等）、芳香族炭化水素類（例えば、トルエン、キシレン等）、ハロゲン化炭素類（例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン等）、エステル類（例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等）、水、アルコール類（例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール等）、セロソルブ類（例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等）、セロソルブアセテート類、スルホキシド類（例えば、ジメチルスルホキシド等）、アミド類（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）等を例示でき、これらの混合溶媒を用いることもできる。特に、ケトン類の溶媒でメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンのいずれか、又は、これらの混合物を少なくとも含むことが、紫外線硬化樹脂との相溶性、塗布性に優れるという理由から好ましい。

【０３６３】

また、ハードコート層形成用組成物には、ハードコート層の硬度を高くする、硬化収縮を抑える、ブロッキングを防止する、屈折率を制御する、防眩性を付与する、粒子やハードコート層表面の性質を制御する等の目的に応じて、従来公知の有機微粒子、無機微粒子、分散剤、界面活性剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、増粘剤、着色防止剤、着色剤（顔料、染料）、消泡剤、レベリング剤、難燃剤、接着付与剤、重合禁止剤、酸化防止剤、表面改質剤等を添加していてもよい。また、上記ハードコート層形成用組成物は、光増感剤を含んでもよく、その具体例としては、ｎ－ブチルアミン、トリエチルアミン、ポリ－ｎ－ブチルホソフィン等が挙げられる。

【０３６４】

上記ハードコート層形成用組成物の調製方法としては、各構成成分を均一に混合できれば、特に限定されず、例えば、各構成成分を、ペイントシェーカー、ビーズミル、ニーダー、ミキサー等の公知の装置を用いて混合あるいは溶解して、調製することができる。

【０３６５】

また、上記ハードコート層形成用組成物を、対向フィルム上に塗布する方法としては、特に限定されず、例えば、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、ダイコート法、バーコート法、ロールコーター法、メニスカスコーター法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、ピードコーター法等の公知の湿式塗布方法を挙げることができる。

【０３６６】

〔対向フィルムの物性〕

対向フィルムを構成するポリエチレンテレフタレート樹脂（ＰＥＴ）の透湿度は、例えば厚み８０μｍの場合で２０ｇ／ｍ^2・ｄａｙであり、厚み４０μｍの場合で３０ｇ／ｍ^2・ｄａｙである。ポリエチレンナフタレート樹脂（ＰＥＮ）の透湿度は、例えば厚み３０μｍの場合で２０ｇ／ｍ^2・ｄａｙであり、厚み２０μｍの場合で３０ｇ／ｍ^2・ｄａ

ｙである。なお、上述した透湿度の測定条件は、いずれも４０℃９０％ＲＨである。また、対向フィルムの厚み方向のリタデーションＲｔは、３５０ｎｍ以下であってもよい。

【０３６７】

〔対向フィルムの製造方法〕

（溶液流延製膜法）

上述した対向フィルムは、例えば溶融流延製膜法（溶融押出法とも言う）によって製膜することができる。この製膜法は、ガラス転移温度以上の温度に加熱溶融した樹脂をダイスからフィルム状に押し出して樹脂フィルムを形成する工程（Ａ）と、前記樹脂フィルムを、製膜用支持体で受けて、フィルムを冷却する工程（Ｂ）と、前記フィルムを横一軸、逐次又は同時二軸で延伸する工程（Ｃ）とを有する。ガラス転移温度以上の温度に加熱された樹脂は溶融しているが、冷却されると、ガラス転移温度未満になり、硬化する。そのため、ガラス転移温度以上の柔らかい樹脂をフィルム状に製膜し、その後、冷却して硬化させて、延伸工程を経ることにより、所望の樹脂フィルム（対向フィルム）を得ることができる。

【０３６８】

〔実施例〕

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

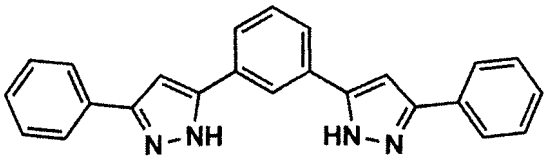
【０３６９】

以下の実施例および比較例で使用する含窒素複素環化合物として、下記のものを用意した。

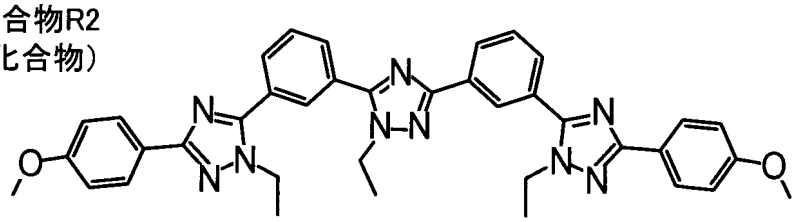
【０３７０】

【化２８】

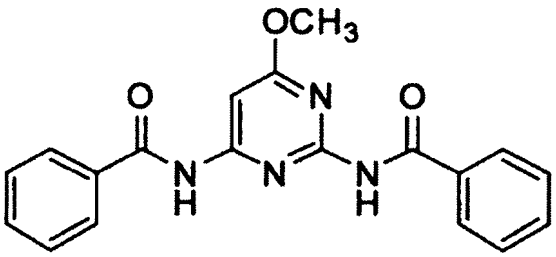
含窒素複素環化合物R1
（ピラゾール系化合物）



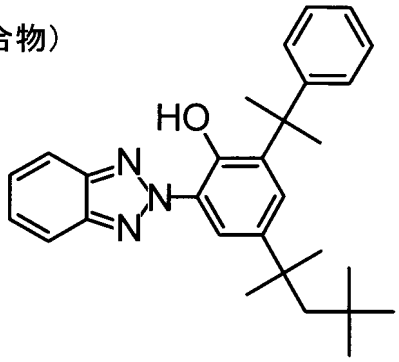
含窒素複素環化合物R2
（トリアゾール系化合物）



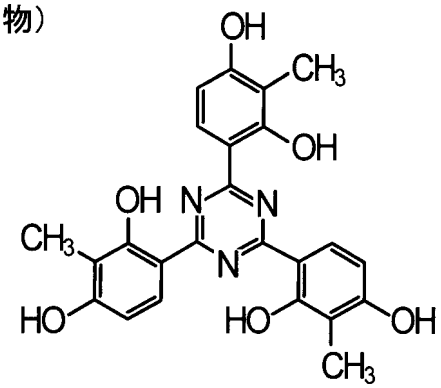
含窒素複素環化合物R3
（ピリミジン系化合物）



含窒素複素環化合物R4
（ベンゾトリアゾール系化合物）



含窒素複素環化合物R5
（トリアジン系化合物）



【０３７１】

なお、含窒素複素環化合物Ｒ１～Ｒ５のメチレンクロライドに対する溶解度を、以下の手法によって調べた。すなわち、含窒素複素環化合物Ｒ１～Ｒ５をそれぞれ、所定の温度

（例えば４０℃）のメチレンクロライド１００ｇに溶解させて飽和溶液を調製した。その後、当該飽和溶液を絶乾させ、残った溶質（含窒素複素環化合物）の質量Ａ（ｇ）を測定し、以下の式に基づいて、溶解度Ｂ（％）を求めた。その結果、含窒素複素環化合物Ｒ１～Ｒ５の溶解度Ｂは、それぞれ、Ｒ１：０．９％、Ｒ２：１６％、Ｒ３：２５％、Ｒ４：２５％、Ｒ５：３０％であった。

Ｂ（％）＝｛Ａ（ｇ）／１００（ｇ）｝×１００

【０３７２】

＜位相差フィルムの作製＞

［位相差フィルムＡ１の作製］

〈微粒子分散液１〉

シリカ微粒子（アエロジル　Ｒ９７２Ｖ　日本アエロジル（株）製）	１１質量部
エタノール	８９質量部

以上をディゾルバーで５０分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。

【０３７３】

〈微粒子添加液１〉

メチレンクロライドを入れた溶解タンクに十分攪拌しながら、微粒子分散液１をゆっくりと添加した。更に、二次粒子の粒径が所定の大きさとなるようにアトライターにて分散を行った。これを日本精線（株）製のファインメットＮＦで濾過し、微粒子添加液１を調製した。

メチレンクロライド	９９質量部
微粒子分散液１	５質量部

【０３７４】

〈ドープの調製〉

下記組成のドープを調製した。まず、加圧溶解タンクにメチレンクロライドとエタノールを添加した。次に、溶剤の入った加圧溶解タンクにセルロースアセテートを攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解した。これを安積濾紙（株）製の安積濾紙Ｎｏ．２４４を使用して濾過し、ドープを調製した。

メチレンクロライド	３４０質量部
エタノール	６４質量部
セルロースアセテートプロピオネート（ＣＡＰ：アセチル基置換度：１．５、プロピオニル基置換度：０．９、総アシル基置換度：２．４、数平均分子量（Ｍｎ）６．４万）	１００質量部
紫外線吸収剤（含窒素複素環化合物Ｒ４）	２質量部
糖エステル化合物Ｓ	１０質量部
リタデーション上昇剤（含窒素複素環化合物Ｒ１）	２．４質量部

【０３７５】

なお、上記の糖エステル化合物Ｓとしては、ＢｚＳｃ（ベンゾイルサッカロース：糖残基がＢ－２で、置換基が化１３に記載のａ１～ａ４の混合物、平均エステル置換度＝５．５）を用いた。

【０３７６】

次いで、無端ベルト流延装置を用い、調製したドープを、温度３３℃、１５００ｍｍ幅でステンレスベルト支持体上に均一に流延した。ステンレスベルトの温度は３０℃に制御した。

【０３７７】

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

【０３７８】

剥離したセルロースエステルフィルムを、１６０℃の熱をかけながらテンターを用いて幅手方向に３０％延伸した。延伸開始時の残留溶媒量は１５質量％であった。次いで、乾

燥ゾーンを多数のロールで搬送させながら乾燥を終了させた。乾燥温度は１３０℃で、搬送張力は１００Ｎ／ｍとした。乾燥後、１．５ｍ幅にフィルムをスリットし、フィルム両端に幅１０ｍｍ、高さ１０μｍのナーリング加工を施し、ロール状に巻き取り、乾燥膜厚３５μｍのセルロースエステルフィルムである位相差フィルムＡ１を得た。巻長は５２００ｍであった。作製した位相差フィルムＡ１の面内リタデーションＲｏを、前述した自動複屈折率計アクソスキャン（Axo Scan Mueller Matrix Polarimeter：アクソメトリックス社製）を用いて測定したところ、測定波長５９０ｎｍにおいて、Ｒｏ＝５０ｎｍであり、Ｒｔ＝１２２ｎｍであった。

【０３７９】

［位相差フィルムＡ２～Ａ４の作製］

用いる樹脂、紫外線吸収剤（ＵＶ吸収剤）およびリタデーション上昇剤（Ｒ上昇剤）の種類を表１のように変更した以外は、上記した位相差フィルムＡ１の作製と同様にして、位相差フィルムＡ２～Ａ４を作製した。

【０３８０】

［対向フィルムＣ１の作製］

（ポリエステル樹脂Ａの調製）

エステル化反応容器を昇温して、２００℃で、テレフタル酸を８６．４質量部及びエチレングリコールを６４．６質量部投入し、加熱撹拌しながら、触媒として三酸化アンチモンを０．０１７質量部、酢酸マグネシウム４水和物を０．０６４質量部、トリエチルアミン０．１６質量部を投入した。ゲージ圧が０．３４ＭＰａ、温度が２４０℃の条件下で加圧エステル化反応を行った。

【０３８１】

次いで、エステル化反応容器を常圧に戻して、リン酸を０．０１４質量部添加した。更に、１５分で２６０℃まで昇温し、リン酸トリメチルを０．０１２質量部添加した。次いで１５分後に、高圧分散機で分散処理を行い、更に１５分後、得られたエステル化反応生成物を重縮合反応缶に移送して、２８０℃で減圧下重縮合反応を行った。

【０３８２】

重縮合反応終了後、日本精線社製のナスロンフィルターＮＦ－０５Ｓで濾過処理を行い、ノズルからストランド状に押出し、予め濾過処理（孔径：１μｍ以下）を行った後、冷却水を用いて冷却、固化させて、樹脂をペレット状にカットした。得られたポリエステル樹脂Ａ（ＰＥＴ樹脂）の固有粘度は０．６２ｃｍ^3／ｇであり、不活性粒子及び内部析出粒子は実質上含有していなかった。

【０３８３】

（接着性改質層形成用塗布液の調製）

常法によりエステル交換反応及び重縮合反応を行い、ジカルボン酸成分として（ジカルボン酸成分全体に対して）テレフタル酸を４６モル％、イソフタル酸を４６モル％及び５－スルホナトイソフタル酸ナトリウム８モル％を用い、グリコール成分として（グリコール成分全体に対して）エチレングリコールを５０モル％及びネオペンチルグリコールを５０モル％の組成の水分散性スルホン酸金属塩基含有共重合ポリエステル樹脂を調製した。

【０３８４】

次いで、水５１．４質量部、イソプロピルアルコール３８質量部、ｎ－ブチルセルソルブ５質量部、ノニオン系界面活性剤０．０６質量部を混合した後、加熱撹拌し、７７℃に到達した後、上記水分散性スルホン酸金属塩基含有共重合ポリエステル樹脂を５質量部加えて、樹脂の固まりが無くなるまで加熱撹拌し続けた後、樹脂水分散液を常温まで冷却して、固形分濃度が５．０質量％の均一な水分散性共重合ポリエステル樹脂液を得た。

【０３８５】

更に、凝集体シリカ粒子（富士シリシア（株）社製、サイリシア３１０）３質量部を水５０質量部に分散させた。上記水分散性共重合ポリエステル樹脂液９９．５質量部にサイリシア３１０の水分散液０．５４質量部を加えて、撹拌しながら水２０質量部を加えて、接着性改質層形成用塗布液を調製した。

【０３８６】
（ポリエステル系樹脂フィルムの作製）
上記調製したポリエステル樹脂Ａを常法により乾燥して押出機に供給し、２８５℃で溶融し、このポリマーをステンレス焼結体の濾材（公称濾過精度１０μｍ粒子９５％カット）で濾過して、口金よりシート状にして押し出した後、静電印加キャスト法を用いて表面温度３０℃のキャスティングドラムに巻きつけて冷却固化して、未延伸のポリエステルフィルム（ＰＥＴフィルム）を作製した。
【０３８７】
次いで、リバースロール法によりこの未延伸のＰＥＴフィルムの両面に乾燥後の塗布量が０．０８ｇ／ｍ^{2}になるように、上記調製した接着性改質層形成用塗布液を塗布した後、８０℃で２０秒間乾燥した。
【０３８８】
この接着性改良層を形成した未延伸フィルムをテンター延伸機に導き、フィルムの端部をクリップで把持しながら、温度１２５℃の加熱ゾーンで、幅方向に１．５倍に延伸した。
【０３８９】
次に、幅方向に延伸された幅を維持した保ったまま、温度２２５℃、３０秒間で処理し、さらに幅方向に３％の緩和処理をして、フィルム厚さが３０μｍの一軸配向ＰＥＴフィルムである対向フィルムＣ１を作製した。対向フィルムＣ１の面内リタデーションＲｏを、前述した自動複屈折率計アクソスキャン（Axo Scan Mueller Matrix Polarimeter：アクソメトリックス社製）を用いて測定したところ、測定波長５９０ｎｍにおいて、Ｒｏ＝３４０ｎｍであった（以下でのＲｏの測定方法は上記と同様とする）。
【０３９０】
［対向フィルムＣ２の作製］
（ポリエチレンナフタレート樹脂の調製）
２，６－ナフタレンジカルボン酸ジメチルとエチレングリコールとの混合物に、触媒として、酢酸マンガン・４水和物塩、三酸化アンチモン、ならびに、トリメチルリン酸を添加し、徐々に昇温しながらエステル交換反応を行った。２９０℃で減圧下重縮合反応を引き続き行い、撹拌トルクを目安に、重縮合反応を終了させた。その後、ストランド状態で冷却水において、冷却、固化したものをペレット状に切断し、更に、減圧乾燥を行って、ポリエチレンナフタレート樹脂（ＰＥＮ）を得た。
【０３９１】
（接着性改質液の調製）
ジカルボン酸の全成分に対して、テレフタル酸４６ｍｏｌ％、イソフタル酸４６ｍｏｌ％、ならびに、５－スルホナトイソフタル酸ナトリウム８モル％と、グリコールの全成分に対して、エチレングリコール５０ｍｏｌ％、ネオペンチルグリコール５０ｍｏｌ％よりなる水分散性スルホン酸金属塩基含有共重合ポリエステル樹脂を、常法によりエステル交換反応、および、重縮合反応を行って得た。次いで、これと凝集シリカ粒子とを、水、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルセルソルブ、ならびに、ノニオン系界面活性剤を混合した溶液に分散させて、接着性改質液を得た。
【０３９２】
（ポリエステル系樹脂フィルムの作製）
押出機を使用し、上記で調製したポリエチレンナフタレート樹脂を約３００℃で溶融し、スリットから溶融押出した。そして、表面温度が約６０℃のチルロール上に静電印加法で冷却固化させて未延伸シートを得た。続いて、ロールの速度差を利用した延伸法を用い、設定温度１１０℃の予熱ロールと、設定温度１３０℃の延伸直前ロールと、設定温度５０℃の冷却ロールとを通過させて、上記未延伸シートをＭＤ方向（Machine direction、搬送方向）に１．３倍の延伸倍率で一軸延伸を行った。その後、リバースロール・コート法により、両面に上記の接着性改質液を、乾燥後の塗布量が０．０８ｇ／ｍ^{2}になるように塗布し、延伸倍率１．３倍のテンターで１８０℃の熱処理を行い、厚さが２０μｍのＰ

ＥＮフィルムである対向フィルムＣ２を得た。対向フィルムＣ２の面内リタデーションＲｏは、３００ｎｍであった。

【０３９３】

［対向フィルムＣ３の作製］

膜厚を４０μｍに変更し、未延伸フィルムを幅方向に延伸するときの延伸倍率を１．３倍に変更した以外は、対向フィルムＣ１の作製と同様にして、対向フィルムＣ３を作製した。対向フィルムＣ３の面内リタデーションＲｏは、２８０ｎｍであった。

【０３９４】

［対向フィルムＣ４の作製］

ＵＶ吸収剤として含窒素複素環化合物Ｒ５を添加し、未延伸フィルムを幅方向に延伸するときの延伸倍率を２．０倍に変更した以外は、対向フィルムＣ３の作製と同様にして、対向フィルムＣ４を作製した。対向フィルムＣ４の面内リタデーションＲｏは、１０００ｎｍであった。

【０３９５】

［対向フィルムＣ５の作製］

膜厚を６０μｍに変更し、未延伸フィルムを幅方向に延伸するときの延伸倍率を１．６倍に変更した以外は、対向フィルムＣ４の作製と同様にして、対向フィルムＣ５を作製した。対向フィルムＣ５の面内リタデーションＲｏは、８００ｎｍであった。

【０３９６】

［対向フィルムＣ６の作製］

ＵＶ吸収剤を添加しなかった以外は、対向フィルムＣ５の作製と同様にして、対向フィルムＣ６を作製した。対向フィルムＣ６の面内リタデーションＲｏは、６００ｎｍであった。

【０３９７】

［透湿度の測定］

対向フィルムＣ１～Ｃ６の透湿度（水蒸気透過率）を、ＪＩＳ　Ｚ　０２０８に記載の方法により、４０℃９０％ＲＨ条件下で測定し、１ｍ^{2}あたり１日（２４時間）の透湿量の値（ｇ／ｍ^2・ｄａｙ）として求めた。

【０３９８】

［偏光板１の作製］

上記で作製した位相差フィルムＡ１および対向フィルムＣ１を用い、下記の記載の方法に従って、偏光板１を作製した。

【０３９９】

（偏光子の作製）

厚さ６０μｍの長尺ポリビニルアルコールフィルムを、ガイドロールを介して連続搬送しながら、ヨウ素とヨウ化カリウム配合の染色浴（３０℃）に浸漬して染色処理と２．５倍の延伸処理を施した。次いで、ホウ酸とヨウ化カリウムを添加した酸性浴（６０℃）中で、トータルとして５．０倍となる延伸処理と架橋処理を施し、得られた厚さ１２μｍのヨウ素－ＰＶＡ系フィルムを、乾燥機中で５０℃、３０分間乾燥させ、水分率４．９％の偏光子を得た。

【０４００】

（水系接着剤Ａの調製）

下記に記載の各成分を混合し、水系接着剤Ａを調製した。

純水	１００質量部
カルボキシ基変性ポリビニルアルコール（クラレポバールＫＬ３１８、株式会社クラレ製）	３．０質量部
水溶性ポリアミドエポキシ樹脂（固形分濃度３０％の水溶液、スミレーズレジン６５０住化ケムテックス社製）	１．５質量部

【０４０１】

（位相差フィルムの前処理）

位相差フィルムＡ１を、ケン化処理液（６０℃の水酸化ナトリウム水溶液、濃度１０質量％）に３０秒間浸漬させた。次いで、水浴に５秒間の浸漬を２回行い、その後、水のシャワーで５秒間の洗浄を行った後、乾燥させた。乾燥条件は７０℃、２分間とした。

【０４０２】

次いで、３０℃の水中に１０秒間浸漬して膨潤処理を行い、その後、４０℃で、５３秒間の乾燥を施してから、以下の貼合を行った。

【０４０３】

（貼合処理）

位相差フィルムＡ１及び対向フィルムＣ１の各貼合面側にコロナ処理を施した後、上記水系接着剤Ａをそれぞれ塗工し、偏光子の両面にそれぞれ貼合した。その後、直ちに８０℃に設定した熱風循環式乾燥機で５分間乾燥して偏光板１を作製した。

【０４０４】

［偏光板２～７の作製］

位相差フィルムおよび対向フィルムを表１で示した組み合わせとなるように選択し、偏光板１の作製と上記と同様にして、偏光板２～７を作製した。

【０４０５】

［ＵＶ透過率の測定］

作製した偏光板１～７の紫外線（ＵＶ）透過率を以下の手法によって求めた。すなわち、分光光度計（株式会社島津製作所ＵＶ－３１００ＰＣ型）により、スキャン速度：低速、サンプリングピッチ：２ｎｍの条件で、波長３００～７００ｎｍ領域で連続的に光線透過率を測定し、波長３８０ｎｍでの光線透過率をＵＶ透過率として検出した。その結果、偏光板１～７のいずれについても、ＵＶ透過率は１０％以下であった。これは、各偏光板１～７では、位相差フィルムおよび対向フィルムの少なくともいずれか一方に、ＵＶ吸収剤が含有されているためと考えられる。

【０４０６】

［液晶表示装置の作製］

市販のＶＡ型液晶表示装置（三菱電機製ＬＣＤ－６５ＬＳ１　６５型ディスプレイ）を用い、液晶セルの両面に貼合されていた偏光板を剥離し、作製した２枚の偏光板１を、それぞれ液晶セルの外側に位置するようにして貼合して、液晶表示装置１０１を作製した。このとき、２枚の各偏光板１において、位相差フィルムが液晶セル側となるように貼合した。なお、上記三菱電機製の液晶ディスプレイに用いられているバックライト光源は、Ｂ光およびＧ光を出射する光源としてＬＥＤを用い、Ｒ光を出射する光源としてレーザ光源を用いて構成されており、純度の高いＢＧＲの各光を出射し、従来の白色光源（青色ＬＥＤ＋黄色蛍光体）よりも、ＢＴ．２０２０に基づく広い色域を十分に実現できるものである。

【０４０７】

２枚の偏光板１を、偏光板２、偏光板３、・・・偏光板７に変更した以外は、上記と同様にして、液晶表示装置１０２～１０７を作製した。

【０４０８】

［虹ムラの評価］

作製した液晶表示装置１０１～１０７を白表示させ、表示面を様々な角度から観察した。そして、以下の評価基準に基づいて、虹ムラ（虹状の色ムラ）を評価した。

《評価基準》

○：表示面をどの方向からも、虹ムラが見えない。

×：表示面を見る角度によっては、虹ムラが見える。

【０４０９】

表１は、各偏光板１～７を構成するフィルム（位相差フィルム、対向フィルム）の詳細と、評価の結果とをまとめて示したものである。

【０４１０】

【表１】

	液晶表示装置No.	偏光板No.	対向フィルム						位相差フィルム						評価
			フィルム	材料	膜厚（μm）	透湿度（g/m^2・day）	Ro（nm）	UV吸収剤	フィルム	R上昇剤 種類	R上昇剤 溶解度（%）	UV吸収剤 種類	UV吸収剤 溶解度（%）	虹ムラ
実施例1	101	1	C1	PET	30	35	340	−	A1	R1	0.9	R4	25	○
実施例2	102	2	C2	PEN	20	30	300	−	A1	R1	0.9	R4	25	○
実施例3	103	3	C3	PET	40	30	280	−	A2	R1	0.9	R5	30	○
比較例1	104	4	C4	PET	40	30	1000	R5	A3	R2	16	R4	25	×
比較例2	105	5	C5	PET	60	25	800	R5	A4	R3	25	R4	25	×
比較例3	106	6	C6	PET	60	25	600	−	A4	R3	25	R4	25	×
比較例4	107	7	C6	PET	60	25	600	−	A1	R1	0.9	R4	25	×

【０４１１】

表１より、対向フィルムのリタデーションＲｏが３５０ｎｍ以下である偏光板１～３を用いた液晶表示装置１０１～１０３では、虹ムラが視認されていない。これは、対向フィ

ルムが、Ｒｏ≦３５０ｎｍの低リタデーションフィルムであることで、そのリタデーションＲｏに起因する光の干渉自体が低減されているためと考えられる。一方、対向フィルムのリタデーションＲｏが３５０ｎｍを超える偏光板４～７を用いた液晶表示装置１０４～１０７では、対向フィルムのリタデーションＲｏが偏光板１～３よりも高いため、その高いリタデーションＲｏに起因する光の干渉により、虹ムラが視認されているものと考えられる。なお、液晶表示装置１０１～１０３のバックライトを、通常の白色光源（ＲＧＢの発光スペクトルがブロードな光源）に変更して、上記と同様の手法で虹ムラを評価したところ、いずれも良好であった（虹ムラは視認されなかった）。したがって、対向フィルムが、Ｒｏ≦３５０ｎｍの低透湿ポリエステル系樹脂フィルムである偏光板１～３では、液晶表示装置に適用したときに、用いる光源の種類を問わずに、虹ムラを低減することができると言える。

【０４１２】

また、ＵＶ吸収剤は、通常、ＵＶ吸収機能のみならず、リタデーションＲｏを上昇させる機能も有している。偏光板１～３では、ＵＶ吸収剤を位相差フィルムのみが含有しており、対向フィルムが含有していないため、対向フィルムにおいて、Ｒｏ≦３５０ｎｍの低リタデーションが容易に実現できているものと考えられる。

【０４１３】

［カラーシフトについて］

次に、ＵＶ吸収剤を添加する位置（フィルム）を、対向フィルムから位相差フィルムに変えることによって生ずる液晶表示装置のカラーシフトについて、以下のようにして調べた。なお、表１において、虹ムラが視認された液晶表示装置１０４～１０７については、虹ムラの発生によって、カラーシフトの有無をそもそも判断することができないため、ここでは、虹ムラが視認されなかった液晶表示装置、すなわち、視認側偏光板の対向フィルムが、Ｒｏ≦３５０ｎｍの低透湿ポリエステル系樹脂フィルム（対向フィルムＣ１）である液晶表示装置について、カラーシフトの有無を調べた。

【０４１４】

［位相差フィルムＢ１～Ｂ４の作製］

ＵＶ吸収剤を含有させなかった以外は、上記した位相差フィルムＡ１～Ａ４の作製と同様にして、位相差フィルムＢ１～Ｂ４を作製した。

【０４１５】

［波長分散の測定］

ＵＶ吸収剤を含有しない位相差フィルムＢ１～Ｂ４の測定波長４５０ｎｍおよび６５０ｎｍでの面内リタデーションＲｏ１（４５０）およびＲｏ１（６５０）を、自動複屈折率計アクソスキャンを用いて求め、位相差フィルムＢ１～Ｂ４のそれぞれについて波長分散ＤＳＰ１を求めた。なお、波長分散ＤＳＰ１は、以下の式で表される。

ＤＳＰ１＝Ｒｏ１（４５０）／Ｒｏ１（６５０）

【０４１６】

次に、ＵＶ吸収剤を含有する位相差フィルムＡ１～Ａ４の測定波長４５０ｎｍおよび６５０ｎｍでの面内リタデーションＲｏ２（４５０）およびＲｏ２（６５０）を、自動複屈折率計アクソスキャンを用いて求め、位相差フィルムＡ１～Ａ４のそれぞれについて波長分散ＤＳＰ２を求めた。なお、波長分散ＤＳＰ２は、以下の式で表される。

ＤＳＰ２＝Ｒｏ２（４５０）／Ｒｏ２（６５０）

【０４１７】

そして、ＵＶ吸収剤を含有する前後における波長分散の差ΔＤＳＰ（波長分散の変化）を、以下の式によって求めた。

ΔＤＳＰ＝｜ＤＳＰ２－ＤＳＰ１｜

【０４１８】

得られた波長分散の差ΔＤＳＰから、波長分散の変化を以下の基準に基づいて評価した。

《評価基準》

○：ΔＤＳＰが０．０１以下である。
△：ΔＤＳＰが０．０１よりも大きく０．０２以下である。
×：ΔＤＳＰが０．０２よりも大きい。
【０４１９】
（対向フィルムＤ１の作製）
対向フィルムＣ１の作製で用いたペレットに、位相差フィルムＡ２の作製で用いたＵＶ吸収剤（含窒素複素環化合物Ｒ５）を同量混ぜてフィルムを作製した以外は、対向フィルムＣ１の作製と同様にして、対向フィルムＤ１を作製した。
【０４２０】
（偏光板８～１０の作製）
偏光板１の作製で用いた位相差フィルムＡ１を、Ａ２～Ａ４にそれぞれ置き換えた以外は、偏光板１の作製と同様にして、偏光板８～１０を作製した。
【０４２１】
（偏光板１’の作製）
偏光板１の作製で用いた位相差フィルムＡ１を、ＵＶ吸収剤を含有しない位相差フィルムＢ１に置き換え、対向フィルムＣ１を、ＵＶ吸収剤を含有する対向フィルムＤ１に置き換えた以外は、偏光板１の作製と同様にして、偏光板１’を作製した。
【０４２２】
（偏光板８’～１０’の作製）
偏光板１’の作製で用いた位相差フィルムＢ１を、ＵＶ吸収剤を含有しない位相差フィルムＢ２～Ｂ４に置き換えた以外は、偏光板１’の作製と同様にして、偏光板８’～１０’を作製した。
【０４２３】
［液晶表示装置の作製］
２枚の偏光板１を、偏光板８、偏光板９、・・・偏光板１０に変更した以外は、上記と同様にして、液晶表示装置１０８～１１０を作製した。
【０４２４】
また、２枚の偏光板１、偏光板８～１０を、２枚の偏光板１’、偏光板８’～１０’に変更した以外は、上記と同様にして、液晶表示装置１０１’、１０８’～１１０’を作製した。
【０４２５】
［カラーシフトの評価］
作製した液晶表示装置１０１と液晶表示装置１０１’をそれぞれ白表示させ、表示面を斜めから見た際に色味の変化を確認した。そして、以下の基準に基づいて、カラーシフトを評価した。液晶表示装置１０８と液晶表示装置１０８’、液晶表示装置１０９と液晶表示装置１０９’、液晶表示装置１１０と液晶表示装置１１０’についても、上記と同様に白表示させて、以下の基準に基づいてカラーシフトを評価した。
《評価基準》
○：ＵＶ吸収剤を含有する位相差フィルムを持つ偏光板を液晶セルに貼合した液晶表示装置と、ＵＶ吸収剤を含有しない位相差フィルムを持つ偏光板を液晶セルに貼合した液晶表示装置とで、見え方（色味）が同等である。
×：ＵＶ吸収剤を含有する位相差フィルムを持つ偏光板を液晶セルに貼合した液晶表示装置と、ＵＶ吸収剤を含有しない位相差フィルムを持つ偏光板を液晶セルに貼合した液晶表示装置とで、見え方（色味）が異なる。
【０４２６】
表２は、各偏光板１、８～１０を構成するフィルム（位相差フィルム、対向フィルム）の詳細と、評価の結果とをまとめて示したものである。
【０４２７】

【表２】

	液晶表示装置No.	偏光板	対向フィルム						位相差フィルム						評価		
			フィルム	材料	膜厚（μm）	透湿度（g/m^2・day）	Ro（nm）	UV吸収剤	フィルム	R上昇剤		UV吸収剤			虹ムラ	ΔDSP	カラーシフト
										種類	溶解度（%）	種類	溶解度（%）				
実施例1	101	1	C1	PET	30	35	340	−	A1	R1	0.9	R4	25		○	○	○
実施例4	108	8	C1	PET	30	35	340	−	A2	R1	0.9	R5	30		○	○	○
実施例5	109	9	C1	PET	30	35	340	−	A3	R2	16	R4	25		○	△	△
実施例6	110	10	C1	PET	30	35	340	−	A4	R3	25	R4	25		○	△	△

【０４２８】

表２より、偏光板１および８においては、ΔＤＳＰが０．０１以下と良好で、カラーシフトが抑えられていることがわかる。これは、用いるＲ上昇剤およびＵＶ吸収剤を、溶解度の差が（例えば１０％以上）大きくなるように適切に選択したことで、溶液流延製膜において支持体上でのウェブの乾燥の際に、Ｒ上昇剤およびＵＶ吸収剤が膜厚方向に分離するように偏在し、これによってＲ上昇剤およびＵＶ吸収剤の個々の機能が干渉することなく発揮されるためと考えられる。つまり、リタデーションＲｏを上昇させる機能が専らＲ上昇剤によって発揮されるため、ＵＶ吸収剤の含有によるリタデーションＲｏの上昇の影響が低減され、その結果、ＵＶ吸収剤の添加に起因して起こる波長分散の変化（ΔＤＳＰ）が０．０１以下に抑えられ、カラーシフトが抑えられているものと考えられる。

【０４２９】

また、偏光板１および８では、位相差フィルムに添加するＵＶ吸収剤として、含窒素複素環化合物Ｒ４（ベンゾトリアゾール系化合物）またはＲ５（トリアジン系化合物）を用いている。ベンゾトリアゾール系化合物またはトリアジン系化合物は、紫外線吸収機能を有し、かつ、メチレンクロライドに対する溶解度が２５％と大きい。また、偏光板１および８では、位相差フィルムに添加するＲ上昇剤として、含窒素複素環化合物Ｒ１（ピラゾール系化合物）を用いている。ピラゾール系化合物は、リタデーションＲｏを上昇させる機能を有し、かつ、メチレンクロライドに対する溶解度が０．９％と小さい。したがって、含窒素複素環化合物Ｒ４およびＲ１（または含窒素複素環化合物Ｒ５およびＲ１）を、それぞれＵＶ吸収剤およびＲ上昇剤として用いることにより、ＵＶ吸収剤とＲ上昇剤とでメチレンクロライドに対する溶解度の差が確実に大きくなり、溶液流延製膜における支持体上でのウェブの乾燥時に、ＵＶ吸収剤およびＲ上昇剤の個々の機能を干渉させることなく確実に発揮させることができる。このため、これらの含窒素複素環化合物（Ｒ１、Ｒ４、Ｒ５）は、上述のようにΔＤＳＰ≦０．０１を実現してカラーシフトを抑えることができる化合物として、非常に有用であると言える。

【０４３０】

なお、上述の実施例では、本実施形態で説明した偏光板を、液晶セルに対して視認側およびバックライト側の両方の偏光板に適用した例について説明したが、少なくとも、液晶セルに対して視認側の偏光板に適用することで、虹ムラやカラーシフトを抑える本実施形態の効果を得ることができる。

【産業上の利用可能性】

【０４３１】

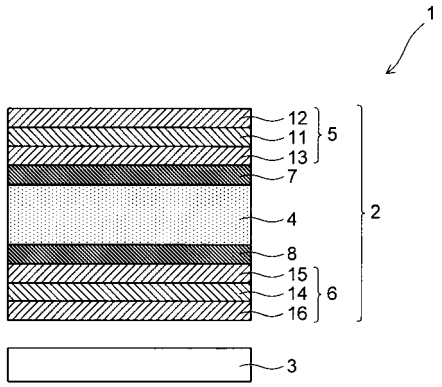
本発明の偏光板は、例えば液晶表示装置に利用可能である。

【符号の説明】

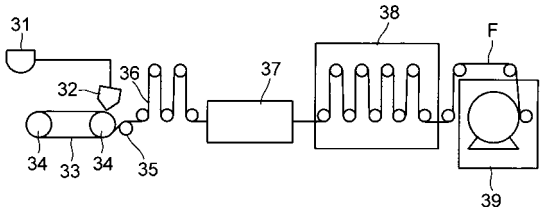
【０４３２】

１　液晶表示装置
３　バックライト（光源）
４　液晶セル
５　偏光板
１１　偏光子
１２　光学フィルム（対向フィルム）
１３　光学フィルム（位相差フィルム）

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード（参考）
C08L	*1/10*	*(2006.01)*	C08L	1/10	
C08K	*5/3475*	*(2006.01)*	C08K	5/3475	

Fターム(参考) 4F071 AA09 AB26 AC12 AD02 AE05 AE22 AF29Y AG34 AH19 BA02
BB02 BB07 BC01
4J002 AB021 BK001 EU127 EU176 EU186 FD010 FD056 FD206 FD207 GP00