(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/148559 A1

(51) 国際特許分類:
*G02B 5/30* (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
*B32B 23/04* (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057563

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 19 日(19.03.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-061113 2013 年 3 月 22 日(22.03.2013) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉田　愛子(**YOSHIDA, Aiko**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 野副　寛(**NOZOE, Yutaka**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 金澤吉憲(**KANAZAWA, Yoshinori**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 桑山　靖和(**KUWAYAMA, Yasukazu**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 内藤　遊(**NAITO, Yu**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 飯田　敏三, 外(**IIDA, Toshizo** et al.); 〒1050004 東京都港区新橋３丁目１番１０号　石井ビル３階 Tokyo (JP).

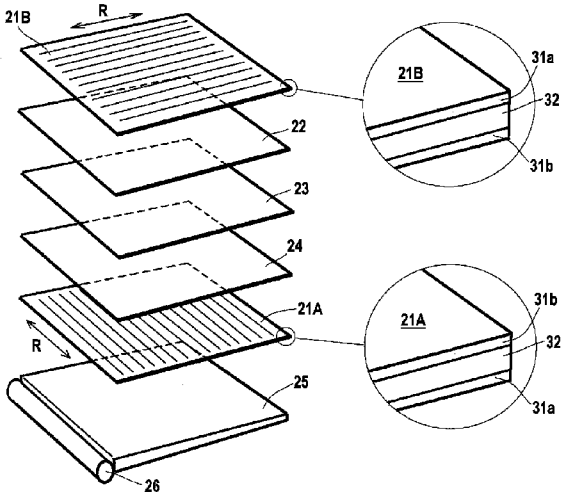
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

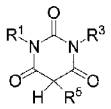
[続葉有]

(54) **Title**: OPTICAL FILM, POLARIZING PLATE USING SAME, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称 : 光学フィルム、それを用いた偏光板および液晶表示装置




(I)



(57) **Abstract**: Provided are an optical film containing cellulose acylate and a compound represented by general formula (I), a polarizing plate, and a liquid crystal display device. $R^1$ and $R^3$ each represent a hydrogen atom, an alkyl group with 1 to 20 carbons, a cycloalkyl group with 3 to 20 atoms, an alkenyl group with 2 to 20 carbons, or an aromatic group with 6 to 20 carbons. $R^5$ represents a hydrogen atom, an unsubstituted alkyl group with 1 to 20 carbons, a cycloalkyl group with 3 to 20 carbons, an alkenyl group with 2 to 20 carbons, or an aralkyl group represented by $-L^5-Ar^5$ (where $L^5$ represents an alkylene group with 1 to 20 carbons, and $Ar^5$ represents an aromatic group with 6 to 20 carbons). The sum of ring structures present in $R^1$, $R^3$ and $R^5$ is 1 or 2.

(57) 要約:　セルロースアシレート及び下記一般式（Ｉ）で表される化合物を含有する光学フィルム、偏光板及び液晶表示装置。　$R^1$及び$R^3$は水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数２～２０のアルケニル基又は炭素数６～２０の芳香族基、$R^5$は水素原子、炭素数１～２０の無置換アルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数２～２０のアルケニル基又は$-L^5-Ar^5$（$L^5$は炭素数１～２０のアルキレン基、$Ar^5$は炭素数６～２０の芳香族基を表す）で表されるアラルキル基を表す。ただし、$R^1$、$R^3$及び$R^5$に存在する環構造の合計は１又は２個である。

WO 2014/148559 A1

(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

## 光学フィルム、それを用いた偏光板および液晶表示装置

## 技術分野

[0001]　本発明は、光学フィルム、それを用いた偏光板および液晶表示装置に関する。

## 背景技術

[0002]　セルロースアシレートフィルム等の光学フィルムは、液晶表示装置の光学部材、例えば、光学補償フィルムの支持体、偏光板の保護フィルム等として、種々の液晶表示装置に利用されている。

[0003]　液晶表示装置は、ＴＶ用途等のように室内で使用する以外に、例えば、携帯デバイス等を中心に室外で使用される機会が増加している。このため、従来よりも高温高湿下での使用に耐えうる液晶表示装置の開発が求められている。

しかも、液晶表示装置は益々多様な用途で過酷な使用条件でも耐えることに対する要求が高まり、年々、従来よりも高いレベルの耐久性が求められるようになってきている。

[0004]　セルロースアシレートフィルムを用いた光学フィルムでは、更なる性能の向上や光学フィルムとしての特性や製造における様々な問題点の解決のために、特定の化合物をフィルム中に含有させることが知られている。

例えば、溶液製膜方法ではセルロースアシレート溶液をゲル化させることを目的とした特定の構造を有するゲル化剤（特許文献１参照）、また、高温下での様々な湿度条件下（高湿、低湿）によって劣化する偏光子の耐久性向上を目的とした、特定の酸解離定数を示す有機酸（特許文献２参照）、湿度によって変化する光学特性の変動抑制を目的とした、５位に特定の置換基を有するバルビツール酸（特許文献３参照）などが提案されてきた。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００２－３２２２９４号公報

特許文献2：特開２０１１－１１８１３５号公報

特許文献3：特開２０１１－１２６９６８号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記のように、高温で高湿・低湿のような過酷な使用環境下においても、十分な耐久性を光学フィルムに具備させるものである。特に、その性能への要求レベルは近年のディスプレイの薄型化に伴った、光学フィルムの薄層化により、年々高まっている。

また、本発明者らが鋭意検討した結果、従来光学フィルムの機能向上を目的としてフィルムに含有させていた化合物を、薄層化した光学フィルムに用いた場合、他の性能に影響を及ぼすことが分かった。例えば、可塑剤による硬度低下が挙げられる。また、本発明者は、薄層化した光学フィルムでは、加工性の観点から、ハードコート層等を施して複層構成とするだけでなく、光学フィルム自体で適切な硬度を持たせる必要性があることを明らかにした。ところが、硬度を向上させた場合では、光学フィルムを複層構成とした際の各層間の密着性、特にハードコート層との密着性が低下するため、これらを両立させるという、難易度の高い問題が生じた。

[0007] 従って、本発明は、要求レベルの高まる耐久性、特に高温でかつ高湿・低湿条件下での耐久性、硬度および密着性をともに向上させた光学フィルム、これを用いて光学特性を維持し、表示ムラを含めた耐久性の改善された偏光板および液晶表示装置を提供することを課題とする。

## 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題の、耐久性、硬度および密着性の観点で、種々の化合物、例えば可塑剤、硬化剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、レターデーション調整剤、有機酸など、従来添加剤として知られている化合物の構造、物

性を含めて検討した結果、バルビツール酸骨格の化合物にその可能性を見出した。既に他の目的で提案されているバルビツール酸化合物を検討したが、上記の全ての課題を解決しうる化合物に至ることができなかった。

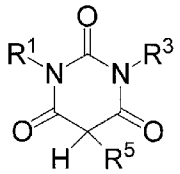
このため、改めてバルビツール酸の置換基と上記３種の観点を観点ごとに評価し、これらの関係を一つの図として重ね合わせた結果、特定の範囲に、いずれの性能をも満足する領域を見出した。これを基に、新たに化合物を合成して確認する作業を行い、本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち、上記課題は、以下の手段により達成された。

＜１＞セルロースアシレートおよび少なくとも１種の下記一般式（Ｉ）で表される化合物を含有する光学フィルム。

[0010] [化1]

一般式(I)



[0011] 一般式（Ｉ）中、$R^1$および$R^3$は、各々独立に、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数２～２０のアルケニル基または炭素数６～２０の芳香族基を表す。$R^5$は、水素原子、炭素数１～２０の無置換アルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数２～２０のアルケニル基または下記式（１）で表されるアラルキル基を表す。ただし、$R^1$、$R^3$および$R^5$に存在する環構造の合計は１個または２個である。

[0012] 式（１）： ＊－$L^5$－$Ar^5$

[0013] 式（１）中、$L^5$は炭素数１～２０のアルキレン基を表す。$Ar^5$は炭素数６～２０の芳香族基を表す。＊は、一般式（Ｉ）の環構造に連結する位置である。

＜２＞一般式（Ｉ）における$R^5$が、炭素数１～２０の無置換アルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基または式（１）で表されるアラルキル基で

ある＜１＞に記載の光学フィルム。

＜３＞一般式（Ｉ）におけるＲ$^{5}$が、式（１）で表されるアラルキル基である＜１＞または＜２＞に記載の光学フィルム。

＜４＞式（１）におけるＬ$^{5}$が、下記式（１－２）で表される基である＜１＞～＜３＞のいずれかに記載の光学フィルム。

[0014] 式（１－２）：　－［Ｃ（Ｒ$^{51}$）（Ｒ$^{52}$）］ｎ－

[0015] 式（１－２）中、Ｒ$^{51}$およびＲ$^{52}$は、各々独立に、水素原子、炭素数１～１９のアルキル基、炭素数３～１９のシクロアルキル基、炭素数２～１９のアルケニル基または炭素数６～１９の芳香族基を表す。ｎは１～２０の整数を表す。

＜５＞式（１）におけるＬ$^{5}$が、Ａｒ$^{5}$と置換もしくは無置換のメチレン基またはエチレン基で連結するアルキレン基である＜１＞～＜４＞のいずれかに記載の光学フィルム。

＜６＞式（１）におけるＡｒ$^{5}$が、無置換、または、ハメットの置換基定数σｐが負の置換基が置換した、炭素数６～２０の芳香族基である＜１＞～＜５＞のいずれかに記載の光学フィルム。

＜７＞一般式（Ｉ）におけるＲ$^{3}$およびＲ$^{5}$が、それぞれ１個の芳香環構造を有する＜１＞～＜６＞のいずれかに記載の光学フィルム。

＜８＞一般式（Ｉ）におけるＲ$^{5}$が、ハメットの置換基定数σｐおよびσｍが共に負である＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の光学フィルム。

＜９＞セルロースアシレートの総アシル置換度Ａが、下記式を満足する＜１＞～＜８＞のいずれかに記載の光学フィルム。

[0016] １．５≦Ａ≦３．０

[0017] ＜１０＞セルロースアシレートのアシル基がアセチル基であり、総アセチル置換度Ｂが下記式を満足するセルロースアシレートである＜１＞～＜９＞のいずれかに記載の光学フィルム。

[0018] ２．０≦Ｂ≦３．０

[0019] ＜１１＞光学フィルムが、少なくとも２層からなり、セルロースアシレート

および少なくとも１種の一般式（Ｉ）で表される化合物を含む層に、さらにハードコート層を有する＜１＞～＜１０＞のいずれかに記載の光学フィルム。

＜１２＞偏光子と、偏光子の少なくとも一方の面に＜１＞～＜１１＞のいずれかに記載の光学フィルムを有する偏光板。

＜１３＞＜１２＞に記載の偏光板と液晶セルを少なくとも有する液晶表示装置。

＜１４＞液晶セルの両側に偏光板を有し、偏光板の少なくとも一方が、＜１２＞に記載の偏光板である＜１３＞に記載の液晶表示装置。

＜１５＞視認側に配置された偏光板の視認側表面にハードコート層を有する＜１３＞または＜１４＞に記載の液晶表示装置。

[0020] 本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、その前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0021] ここで、本明細書において、特段に断らない限り、置換基を有することが可能な基（例えば、アルキル部位、アリール部位、ヘテロ環部位を有する基）は置換基を有してもよい。例えば、アルキル基は、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基もしくは芳香族基は置換基を有してもよいアリール基もしくは芳香族基である。

また、同じ原子に少なくとも２つの置換基を有する場合、隣接する結合原子が各々置換基を有する場合、これらの置換基は互いに結合して環を形成してもよい。

さらに複数の同符号の基が存在する場合や、複数の繰返しにより、結果として複数の同符合の基が存在する場合、これらは互いに同一であっても異なってもよい。

[0022] 本明細書において、複数の置換基や連結基（以下、置換基等という。）を同時もしくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なっていてもよい。

## 発明の効果

[0023] 本発明の光学フィルムは、要求レベルの高まる耐久性、特に高温での高湿・低湿条件下における耐久性、硬度と密着性がともに向上し、従来の光学フィルムと比較して、一段と高い性能を発揮する。また、本発明の光学フィルムを偏光板における偏光子の保護フィルムとして用いた偏光板および液晶表示装置は、光学特性と表示ムラを含めた耐久性が改善される。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

## 図面の簡単な説明

[0024] [図1]図１は、本発明の液晶表示装置の内部構造を模式的に示した一例である。

[図2]図２は、本発明の別の液晶表示装置の内部構造を模式的に示した分解斜視図である。

## 発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明について、実施の形態を挙げて詳細に説明する。

[0026] ［光学フィルム］

本発明の光学フィルムは、セルロースアシレートおよび少なくとも１種の一般式（Ｉ）で表される化合物を含有する少なくとも１層のセルロースアシレートフィルムからなる。また、セルロースアシレートフィルムは、複数の層で構成されていてもよいが、一般式（Ｉ）で表される化合物はいずれの層に含まれていてもよく、全ての層に含まれていてもよい。なお、光学フィルムの複層の中で最も厚みのある層、すなわち基層について、例えば、最も厚みのある層の両面が、保護的な機能のセルロースアシレートフィルムで積層されたような場合、この中心の層である基層に一般式（Ｉ）で表される化合物を含ませるのが効果的である。

[0027] ここで、セルロースアシレートフィルムもしくは層とは、フィルムもしくは層を構成する樹脂成分において、セルロースアシレートが５０質量％以上含有されているものを意味し、樹脂成分中のセルロースアシレートの含有量は６０質量％以上が好ましく、８０質量％以上がより好ましく、９０質量％

以上がさらに好ましく、９５質量％以上が特に好ましい。なお、セルロースアシレートの含有量の上限は特に制限されないが、１００質量％が実際的である。

[0028] 一方、本発明の光学フィルムは、上記のようなセルロースアシレートフィルム以外に、樹脂成分として、セルロースアシレートを含まないか、含んだとしても樹脂成分全体の５０質量％未満の層とともに複層構成を形成していてもよい。このような層としては、特定の機能に特化した機能層が挙げられ、例えばハードコート層などが挙げられる。

ハードコート層以外には、例えば、防眩層、クリアハードコート層、反射防止層、帯電防止層、防汚層、光散乱層等が挙げられる。これらの機能層は、一層で複数の機能を兼ねていてもよいが、ハードコート層上に設けるのが本発明においては好ましい態様である。

[0029] 本発明の光学フィルムは、偏光板保護フィルム、画像表示面に配置される表面保護フィルム等種々の用途に有用である。特に、本発明の光学フィルムは、硬度が高く、セルロースアシレートフィルムとセルロースアシレート以外の層（好ましくはハードコート層）からなる場合の層間の密着性に優れるとともに、経時保存においてもこの密着性の低下が少なく、耐久性に優れるため、偏光板保護フィルムとしての使用に適する。

[0030] ＜＜セルロースアシレートフィルム＞＞

本発明において、セルロースアシレートフィルムは上記のように、樹脂構成成分に占めるセルロースアシレートの割合が５０質量％以上のフィルムからなるもので、本発明における狭義の光学フィルムである。

セルロースアシレートフィルムは、前述のように、単層であっても、２層以上の積層体であってもよい。セルロースアシレートフィルムが２層以上の積層体である場合は、２層構造または３層構造であることがより好ましく、３層構造であることが好ましい。３層構造の場合は、１層のコア層（すなわち、最も厚い層であり、以下、基層とも言う）と、該コア層を挟むスキン層Ａおよびスキン層Ｂとを有することが好ましい。すなわち、本発明のセルロ

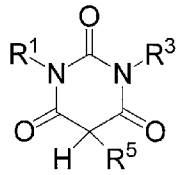
ースアシレートフィルムはスキン層Ｂ／コア層／スキン層Ａの３層構造であることが好ましい。スキン層Ａは、セルロースアシレートフィルムが溶液製膜で製造される際に、後述する金属支持体と接する層であり、スキン層Ｂは該金属支持体とは逆側の空気界面の層である。なお、スキン層Ａとスキン層Ｂを総称してスキン層（または表層）とも言う。

[0031] 本発明において、セルロースアシレートフィルムは、セルロースアシレートと少なくとの１種の下記一般式（Ｉ）で表される化合物を含有する。

[0032] ＜１　一般式（Ｉ）で表される化合物＞

[0033] [化2]

一般式(I)



[0034] 一般式（Ｉ）中、$R^1$および$R^3$は、各々独立に、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数２～２０のアルケニル基または炭素数６～２０の芳香族基を表す。

$R^5$は、水素原子、炭素数１～２０の無置換アルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数２～２０のアルケニル基または下記式（１）で表されるアラルキル基を表す。ただし、$R^1$、$R^3$および$R^5$に存在する環構造の合計は１個または２個である。

[0035] 式（１）：　＊－$L^5$－$Ar^5$

[0036] 式（１）中、$L^5$は炭素数１～２０のアルキレン基を表す。$Ar^5$は炭素数６～２０の芳香族基を表す。＊は、一般式（Ｉ）の環構造に連結する位置である。

[0037] 一般式（Ｉ）で表される化合物は、セルロースアシレートの主鎖近傍に存在して自由体積を低下させると共に、セルロースアシレートとの水素結合によって、さらにはこの水素結合で相互作用して接近したバルビツール酸化合物の環構造部分が、隣接するポリマー分子のβ－グルコースが作る空間には

まって自由空間を埋めるなどして、硬度向上または維持に貢献する。

また、一般式（Ｉ）で表される化合物は、セルロースアシレートフィルムに含有されることで、本発明の光学フィルムが設けられる偏光子の耐久性を向上させ、延いては表示ムラの生じにくい液晶表示装置の提供に貢献する。

さらに、一般式（Ｉ）で表される化合物は、光照射等によって劣化しやすいセルロースアシレートフィルムとハードコート層との高い密着性を、長期間に亘って発揮することに大きく貢献する。

[0038] 一般式（Ｉ）におけるＲ$^{1}$およびＲ$^{3}$のアルキル基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～５がより好ましく、１～３がさらに好ましく、Ｒ$^{1}$およびＲ$^{3}$のアルキル基は、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

Ｒ$^{1}$およびＲ$^{3}$のシクロアルキル基の炭素数は、３～１０が好ましく、５または６がより好ましい。シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられ、シクロヘキシル基が特に好ましい。

Ｒ$^{1}$およびＲ$^{3}$のアルケニル基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～５がより好ましい。

Ｒ$^{1}$およびＲ$^{3}$の芳香族基の炭素数は、６～１２が好ましく、６～１０がより好ましい。

Ｒ$^{1}$およびＲ$^{3}$の芳香族基は、芳香族炭化水素基であっても芳香族複素環基であってもよいが、芳香族炭化水素基であることが好ましい。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

[0039] Ｒ$^{1}$およびＲ$^{3}$は、各々独立に、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基または炭素数６～２０の芳香族基がより好ましく、Ｒ$^{1}$およびＲ$^{3}$のいずれかが、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基または炭素数６～２０の芳香族炭化水素基であるのがさらに好ましく、Ｒ$^{1}$およびＲ$^{3}$のいずれかが、炭素数６～２０の芳香族炭化水素基であるのが最も好ましい。

[0040] ここで、$R^1$および$R^3$における各基は、下記置換基Ｓを有してもよい。

ただし、置換基Ｓにおける好ましい炭素数の上限である「２０」は、$R^1$および$R^3$で規定されている総炭素数を満たす値が上限となる。

例えば、炭素数１～２０のアルキル基の場合、これに置換する置換基Ｓの好ましい炭素数の上限の「２０」は、「１９」と読み替え、炭素数３～２０のシクロアルキル基の場合、記載の上限の「２０」は、「１７」と読み替え、炭素数２～２０のアルケニル基の場合、記載の上限の「２０」は、「１８」と読み替え、炭素数６～２０の芳香族基の場合、記載の上限の「２０」は、「１４」と読み替える。

なお、$R^1$、$R^3$以外の場合においても、総炭素数が規定されている場合、上記と同様である。

[0041]〔置換基Ｓ〕

置換基Ｓとしては、アルキル基（好ましくは炭素数１～２０で、例えばメチル、エチル、イソプロピル、ｔ－ブチル、ペンチル、ヘプチル、１－エチルペンチル、２－エチルヘキシル、ベンジル、２－エトキシエチル、１－カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、エチニル、２－ブチニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０で、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、４－メチルシクロヘキシル等）、アリール基（好ましくは炭素数６～２０で、例えば、フェニル、１－ナフチル、４－メトキシフェニル、２－クロロフェニル、３－メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数０～２０のヘテロ環基で、環構成ヘテロ原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子が好ましく、５または６員環でベンゼン環やヘテロ環で縮環していてもよく、該環が飽和環、不飽和環、芳香環であってもよく、例えば、２－ピリジル、４－ピリジル、２－イミダゾリル、２－ベンゾイミダゾリル、２－チアゾリル、２－オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ

、ベンジルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数６～２０で、例えば、フェノキシ、１－ナフチルオキシ、３－メチルフェノキシ、４－メトキシフェノキシ等）、

[0042] アルキルチオ基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等）、アリールチオ基（好ましくは炭素数６～２０で、例えば、フェニルチオ、１－ナフチルチオ、３－メチルフェニルチオ、４－メトキシフェニルチオ等）、アシル基（アルキルカルボニル基、アルケニルカルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロ環カルボニル基を含み、炭素数は２０以下が好ましく、例えば、アセチル、ピバロイル、アクリロイル、メタクロロイル、ベンゾイル、ニコチノイル等）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、エトキシカルボニル、２－エチルヘキシルオキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数７～２０で、例えば、フェニルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル等）、アミノ基（アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含み、好ましくは炭素数０～２０で、例えば、アミノ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ、Ｎ－エチルアミノ、アニリノ、１－ピロリジニル、ピペリジノ、モルホニル等）、アルキルもしくはアリールのスルホンアミド基（好ましくは炭素数０～２０で、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルスルホンアミド、Ｎ－フェニルスルホンアミド等）、アルキルもしくはアリールのスルファモイル基（好ましくは炭素数０～２０で、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルスルファモイル、Ｎ－フェニルスルファモイル等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等）、アルキルもしくはアリールのカルバモイル基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル、Ｎ－フェニルカルバモイル等）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、アセチルアミノ、アクリロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、ニコチンアミド等）、シアノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基またはハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ

素原子等）が挙げられる。

[0043] $R^1$および$R^3$が有しうる置換基Ｓは、さらに同一または異なる置換基Ｓを有していてもよい。

[0044] $R^1$および$R^3$の各基が有してもよい置換基Ｓは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、ハロゲン原子が好ましく、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基がさらに好ましい。

[0045] $R^5$における炭素数３～２０のシクロアルキル基および炭素数２～２０のアルケニル基は、$R^1$および$R^3$におけるシクロアルキル基およびアルケニル基とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同じである。

$R^5$における炭素数１～２０の無置換アルキル基は、置換基を有していないこと以外は$R^1$および$R^3$におけるアルキル基と同義であるが、炭素数は１～１０が好ましく、１～５がより好ましく、１～４がさらに好ましい。

[0046] 以下に、$R^5$が上記式（１）で表されるアラルキル基を説明する。

式（１）で表されるアラルキル基の総炭素数は２１以下が好ましく、７～２０が好ましい。

[0047] 式（１）の$L^5$におけるアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～６がより好ましく、１または２がさらに好ましく、１が特に好ましい。

ここで、$L^5$は置換基を有してもよい。該置換基としては置換基Ｓが挙げられる。$L^5$のアルキレン基が置換してもよい置換基は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基または芳香族基が好ましい。なお、$L^5$のアルキレン基が置換してもよい置換基はさらに置換基、例えば置換基Ｓを有していてもよい。このような置換基としては、例えば、１以上のアルキルカルボニル基が置換したアルキル基（例えば、後に例示する化合物（１８）および（１９）参照。）、ベンゾイル基が置換したアルキル基、具体的にはフェナシル基（ベンゾイルメチル基）（同化合物（２３）参照。）が挙げられる。

[0048] $L^5$は、下記式（１－２）で表される基が好ましい。

[0049] 式（１－２）： $-[C(R^{51})(R^{52})]_n-$

[0050] 式（１－２）中、$R^{51}$および$R^{52}$は、各々独立に、水素原子、炭素数１～

１９のアルキル基、炭素数３～１９のシクロアルキル基、炭素数２～１９のアルケニル基または炭素数６～１９の芳香族基を表す。ｎは１～２０の整数を表す。

[0051] $R^{51}$および$R^{52}$における上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基および芳香族基は、それぞれ、$R^{1}$および$R^{3}$と同義であり、好ましいものも同じである。$R^{51}$および$R^{52}$は、各々独立に、水素原子、炭素数１～１９のアルキル基、炭素数６～１９の芳香族基が好ましく、製膜時の安定性および耐久性の観点から、少なくとも一方が水素原子であるのが好ましい。具体的には、$R^{51}$が水素原子であり、$R^{52}$が水素原子、炭素数１～１９のアルキル基、炭素数６～１９の芳香族基であるのが好ましく、$R^{51}$が水素原子であり、$R^{52}$が水素原子または炭素数６～１９の芳香族基であるのがさらに好ましく、$R^{51}$および$R^{52}$が共に水素原子であるのが特に好ましい。

[0052] 式（１－２）において、ｎが２～２０の整数である場合には、式（１－２）で表される$L^{5}$がｎ個ずつ有する$R^{51}$および$R^{52}$は、それぞれ、同一であっても異なっていてもよいが、$R^{51}$および$R^{52}$の少なくとも１つが水素原子であるのが好ましい。

$L^{5}$は、$R^{51}$または$R^{52}$の少なくとも１つが炭素数１～１９のアルキル基である分岐状アルキレン基でも直鎖状アルキレン基であってもよいが、直鎖状アルキレン基が好ましい。好適な直鎖状アルキレン基として上述の式（１－２）における$R^{51}$および$R^{52}$が全て水素原子であるアルキレン基が挙げられる。$L^{5}$が直鎖状アルキレン基の場合、$Ar^{5}$は、この$L^{5}$のアルキレン基の末端に結合している。

[0053] ｎは、１～１０の整数が好ましく、１～５の整数がより好ましく、１～３の整数がさらに好ましく、１または２が特に好ましい。特に好ましいｎを有する式（１－２）で表される$L^{5}$のアルキレン基は、１または２個の炭素原子を介して連結するアルキレン基、すなわちメチレン基またはエチレン基が好ましく、これらを介して$Ar^{5}$と一般式（Ｉ）の環構造とを連結する。

[0054] 上述の式（１）の$Ar^{5}$は炭素数６～２０の芳香族基は、$R^{1}$および$R^{3}$にお

ける芳香族基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

Ａｒ$^{5}$の芳香族基は置換基を有してもよく、該置換基としては置換基Ｓが挙げられる。

Ａｒ$^{5}$の芳香族基が有してもよい置換基のうちハメットの置換基定数σｐが負の置換基が、Ｒ$^{5}$全体が後述するハメットの条件を満たしうる点で好ましい。

[0055] 芳香族基が有してもよい置換基のうち、好ましい置換基は、例えば、置換基を有していてもよい、炭素数１～４のアルキル基、炭素数３～６のシクロアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。より具体的には、メチル基（σｐ：－０．１７、σｍ：－０．０７）、エチル基（σｐ：－０．１５、σｍ：－０．０７）、ｎ－プロピル基（σｐ：－０．１３、σｍ：－０．０６）、ｎ－ブチル基（σｐ：－０．１６、σｍ：－０．０８）、シクロヘキシル基（σｐ：－０．１５、σｍ：－０．０５）、ベンジル基（σｐ：－０．０９、σｍ：－０．０８）、フェネチル基（σｐ：－０．１２、σｍ：－０．０７）、フェニル基（σｐ：－０．０１、σｍ：０．０６）、メトキシ基（σｐ：－０．２７、σｍ：０．１２）、エトキシ基（σｐ：－０．２４、σｍ：０．１０）、フェノキシ基（σｐ：－０．０３、σｍ：０．２５）、ジメチルアミノ基（σｐ：－０．８３、σｍ：－０．１６）、メチルアミノ基（σｐ：－０．７０、σｍ：－０．２１）、メトキシカルボニルアミノ基（σｐ：－０．１７、σｍ：－０．０２）、ヒドロキシ基（σｐ：－０．３７、σｍ：０．１２）、スチリル基（σｐ：－０．０７、σｍ：０．０３）等が挙げられる。芳香族基が有してもよい置換基はこれらの中でも環構造を有しないものが好ましい。

[0056] なお、ハメットの置換基定数σｐおよびσｍは、Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｒｅｖｉｅｗ，第９１巻，１６５～１９５頁（１９９１年）に記載された値を示した。

ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために１９３５年 Ｌ．Ｐ．Ｈａｍｍｅｔｔにより提唱された

経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数にはσｐ値とσｍ値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、Ｊ．Ａ．Ｄｅａｎ編，「Ｌａｎｇｅ’ｓ Ｈａｎｄｂｏｏｋ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ」第１２版，１９７９年（Ｍｃ Ｇｒａｗ－Ｈｉｌｌ）や「化学の領域」増刊，１２２号，９６～１０３頁，１９７９年（南光堂）に詳しい。なお、本発明において各置換基をハメットの置換基定数σｐにより限定したり、説明したりしているが、これは前記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれる置換基も含む。

[0057] 上述の式（１）で表されるアラルキル基として好適なものの一例として、$L^5$の少なくとも１つの水素原子が置換基Ｓで置換され、および／または、$Ar^5$の少なくとも１つの水素原子が、置換基定数σｐが負の上記置換基で置換されていてもよいベンジル基もしくはフェネチル基が挙げられ、無置換のベンジル基およびフェネチル基がより好ましく、無置換のベンジル基が特に好ましい。

[0058] 一般式（Ｉ）における$R^5$は、中でも、ハメットの置換基定数σｐおよびσｍが共に負である基が好ましい。ハメットの置換基定数σｐおよびσｍが共に負である基は、$Ar^5$の芳香族基に置換する置換基で挙げた置換基が挙げられる。

このような$R^5$は、例えば、炭素数１～４の無置換アルキル基、炭素数４～６の無置換シクロアルキル基、炭素数７～１４のアラルキル基等が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、ｔ－ブチル基（σｐ：－０．２０、σｍ：－０．１０）、イソプロピル基（σｐ：－０．１５、σｍ：－０．０４）等が挙げられ、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基が好ましい。なお、炭素数７～１４のアラルキル基は$R^5$が負の置換基定数σｐおよびσｍを維持で

きる置換基であれば有していてもよい。

[0059] 一般式（Ｉ）で表される化合物は、$R^1$、$R^3$および$R^5$が合計で１個または２個の環構造を含んでおり、合計で２個の環構造を含むものが好ましい。また、一般式（Ｉ）で表される化合物は、$R^5$のみが１個または２個の環構造を含んでいてもよく、１個の環構造を含む$R^5$に加えて、$R^1$および$R^3$のいずれか一方が１個の環構造を含んでいてもよい。一般式（Ｉ）で表される化合物は、製膜時の溶解安定性の観点から、好ましくは$R^3$および$R^5$がそれぞれ１個の芳香環構造を含む。

[0060] 一般式（Ｉ）において、「$R^1$、$R^3$および$R^5$は合計で１個または２個の環構造を含んでいる」における環構造には、$R^1$、$R^3$または$R^5$の置換基の基本骨格そのものが環構造をとる場合の他、$R^1$、$R^3$または$R^5$が有する置換基が環構造を有する形態も含まれる。

上記環構造としては、環状飽和炭化水素構造または芳香環構造（芳香族炭化水素構造もしくは芳香族複素環構造）が好ましく、少なくとも１個は芳香環構造であるのが好ましい。また、縮環構造であってもよい。

[0061] 上記環構造が環状飽和炭化水素構造である場合、当該環状飽和炭化水素構造は炭素数３～２０のシクロアルキル基として存在することが好ましい。より具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基またはシクロヘキシル基として存在することがより好ましく、シクロヘキシル基として存在することが特に好ましい。

また、上記環構造が芳香環構造である場合、芳香族炭化水素構造であることが好ましい。該芳香族炭化水素構造は、炭素数６～２０のアリール基として存在することが好ましい。より具体的には、フェニル基、ナフチル基として存在することがより好ましく、フェニル基として存在することが特に好ましい。

[0062] 一般式（Ｉ）で表される化合物のうち、好ましい化合物を列挙すると以下の通りである。

（１）$R^5$が式（１）で表されるアラルキル基、またはシクロアルキル基であ

り、$R^1$および$R^3$の少なくとも１つがシクロアルキル基または芳香族基を含む基で、好ましくはシクロアルキル基または芳香族基を含む基がシクロアルキル基または芳香族基である化合物

（２）$R^5$が無置換のアルキル基であり、$R^1$および$R^3$が共にシクロアルキル基または芳香族基を含む基で、好ましくはシクロアルキル基または芳香族基を含む基がシクロアルキル基または芳香族基である化合物

[0063] 一般式（Ｉ）で表される化合物の分子量は２５０～１２００が好ましく、２７０～８００がより好ましく、２７０～６００がさらに好ましく、２８０～４８０が特に好ましい。

分子量が２５０以上であれば、光学フィルムからの揮散が抑制され、１２００以下であれば、セルロースアシレートとの相溶性に優れるため、光学フィルムの透明性が良好となる。

[0064] 一般式（Ｉ）で表される化合物のＣｌｏｇＰは、－４．０～１０．０が好ましく、－２．０～６．０がより好ましく、－１．０～５．０がさらに好ましく、０．０～５．０が最も好ましい。

[0065] ここで、ＣｌｏｇＰについて説明する。

ｌｏｇＰは、分配係数Ｐ（Ｐａｒｔｉｔｉｏｎ Ｃｏｅｆｆｉｃｉｅｎｔ）の常用対数を意味し、ある化学物質が油（一般的に１－オクタノール）と水の２相系の平衡でどのように分配されるかを定量的な数値として表す物性値であり、次式で表される。

[0066] $$\log P = \log (C_{oil} / C_{water})$$

[0067] 上記式において、$C_{oil}$は油相中のモル濃度を表し、$C_{water}$は水相中のモル濃度を表す。ｌｏｇＰの値が０をはさんでプラスに大きくなると油溶性が増し、マイナスで絶対値が大きくなると水溶性が増す。ｌｏｇＰは化学物質の水溶性と負の相関があり、親疎水性を見積るパラメータとして広く利用されている。その定義から考えて分配実験で実測するのが原則であるが、実験自体がかなり面倒なため、構造式からの推算は有効な手段である。

[0068] このため、ｌｏｇＰの推算値としてＣｌｏｇＰが使用されている。本明細

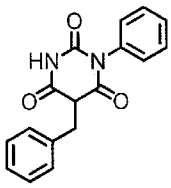
書におけるＣｌｏｇＰは、米国Ｐｏｍｏｎａ大学のＣ．Ｈａｎｓｃｈ，Ａ．ＬｅｏらのＭｅｄｃｈｅｍプロジェクトによって開発されたｌｏｇＰ値推算プログラム：ＣｌｏｇＰ（厳密には、Ｄａｙｌｉｇｈｔ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ Ｓｙｓｔｅｍｓ社のシステム：ＰＣＭｏｄｅｌｓに組み込まれたＣｌｏｇＰプログラム）を使用している。このプログラムは、Ｈａｎｓｃｈ－Ｌｅｏのフラグメント法に基づいており、化学構造をフラグメントに分割し、そのフラグメントに対して割り当てられたｌｏｇＰ寄与分を合計することによりｌｏｇＰを推算している。

[0069] ＣｌｏｇＰに関する理論は、例えばＣ．Ｈａｎｓｃｈ＆Ａ．Ｌｅｏ，Ｓｕｂｓｔｉｔｕｅｎｔ Ｃｏｎｓｔａｎｔｓ Ｆｏｒ Ｃｏｒｒｅｌａｔｉｏｎ Ａｎａｌｙｓｉｓ ｉｎ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ａｎｄ Ｂｉｏｌｏｇｙ（Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ＆Ｓｏｎｓ）や、Ａ．Ｊ．Ｌｅｏ．Ｃａｌｃｕｌａｔｉｎｇ ｌｏｇＰｏｃｔ ｆｒｏｍ ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ．Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．，９３，１２８１－１３０６（１９９３年）などに詳しい。

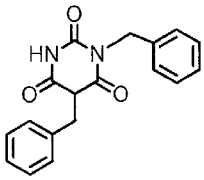
[0070] 以下に本発明の一般式（Ｉ）で表される化合物の具体例を示すが、これによって本発明がこれらに限定されるものではない。

[0071]

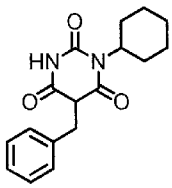
[化3]



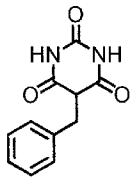
(1)



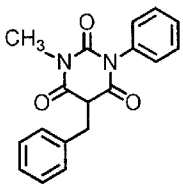
(2)



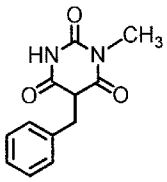
(3)



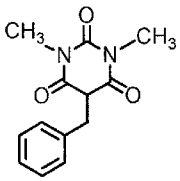
(4)



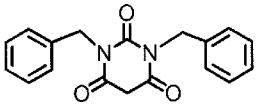
(5)



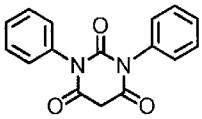
(6)



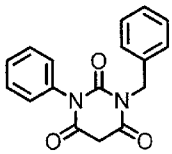
(7)



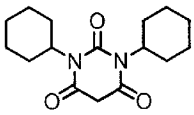
(8)



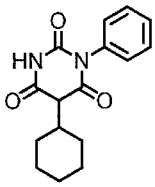
(9)



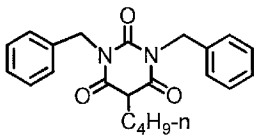
(10)



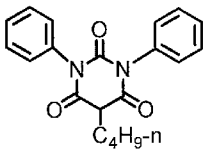
(11)



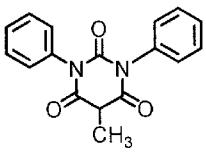
(12)



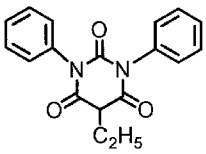
(13)



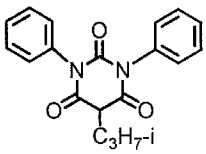
(14)



(15)



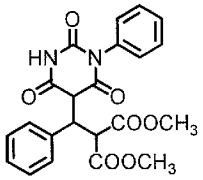
(16)

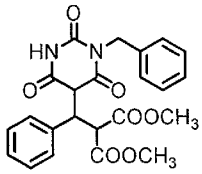


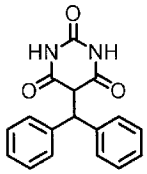
(17)

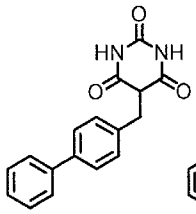
[0072]

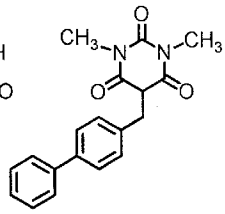
[化4]

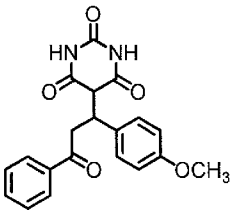

(18)

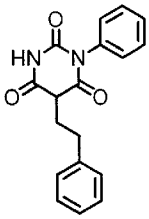

(19)

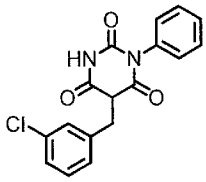

(20)

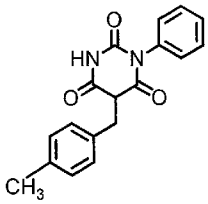

(21)

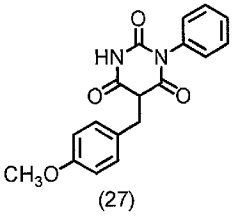

(22)

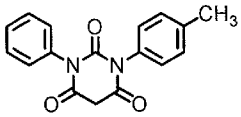

(23)

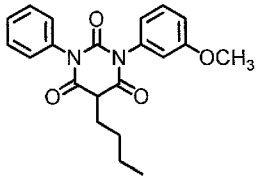

(24)


(25)

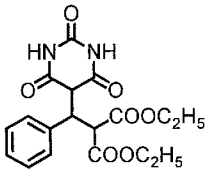

(26)

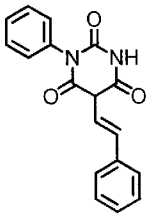

(27)

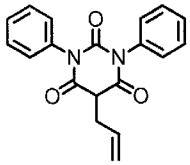

(28)

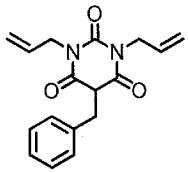

(29)

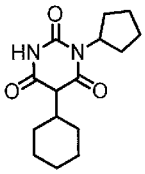
[0073] [化5]

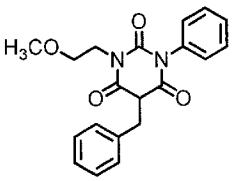

(30)


(31)


(32)


(33)


(34)


(35)

[0074] 上記一般式（Ｉ）で表される化合物は、尿素誘導体とマロン酸誘導体とを縮合させるバルビツール酸の合成法を用いて合成できることが知られている。Ｎ上に置換基を２つ有するバルビツール酸は、Ｎ，Ｎ’－二置換型尿素とマロン酸クロリドを加熱するか、マロン酸と無水酢酸などの活性化剤とを混

合して加熱することにより得られ、例えば、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ ｔｈｅ Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ，第６１巻，１０１５頁（１９３９年）、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｍｅｄｉｃｉｎａｌ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，第５４巻，２４０９頁（２０１１年）、Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ Ｌｅｔｔｅｒｓ，第４０巻，８０２９頁（１９９９年）、国際公開第２００７／１５００１１号パンフレットなどに記載の方法を好ましく用いることができる。

ここで、縮合に用いるマロン酸は、無置換のものでも置換基を有するものでもよく、$R^5$に相当する置換基を有するマロン酸を用いれば、バルビツール酸を構築することにより本発明の一般式（Ｉ）で表される化合物を合成することができる。また、無置換のマロン酸と尿素誘導体を縮合させると５位が無置換のバルビツール酸が得られるので、これを修飾することにより本発明の一般式（Ｉ）で表される化合物を合成してもよい。

なお、本発明の一般式（Ｉ）で表される化合物の合成法は上記に限定されるものではない。

[0075] 一般式（Ｉ）で表される化合物の、セルロースアシレートフィルム中の含有量は特に限定されないが、セルロースアシレート１００質量部に対して、０．１～５０質量部であることが好ましく、０．２～３０質量部であることがより好ましく、０．３～１５質量部であることがさらに好ましく、０．３～１０質量部であることが特に好ましい。このような含有量とすることで、本発明の効果である硬度および耐久性の発現性が十分なこととなり、さらに、フィルムの透明性も維持される。

[0076] ＜２ セルロースアシレート＞

本発明において、セルロースアシレートフィルムの主成分となるセルロースアシレートは、１種を用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。例えば、セルロースアシレートは、アシル置換基としてアセチル基のみからなるセルロースアセテートであっても、複数の異なったアシル置換基を有するセルロースアシレートを用いてもよく、異なったセルロースアシレートの混合物

であってもよい。

[0077] 本発明で使用されるセルロースアシレートの原料のセルロースとしては、綿花リンタや木材パルプ（広葉樹パルプ，針葉樹パルプ）などがあり、何れの原料セルロースから得られるセルロースでも使用でき、場合により混合して使用してもよい。原料セルロースは、例えば、丸澤、宇田著，「プラスチック材料講座（１７）繊維素系樹脂」，日刊工業新聞社（１９７０年発行）や発明協会公開技報公技番号２００１－１７４５号（７頁～８頁）に記載のセルロースを用いることができる。

[0078] 本発明では、セルロースアシレートのアシル基は、１種類だけでもよいし、あるいは２種類以上のアシル基が使用されていてもよい。本発明で使用されるセルロースアシレートは、炭素数２以上のアシル基を置換基として有することが好ましい。炭素数２以上のアシル基としては、脂肪族のアシル基でも芳香族のアシル基でもよく特に限定されない。それらは、例えばセルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニルカルボニルエステルあるいは芳香族カルボニルエステル、芳香族アルキルカルボニルエステルなどであり、これらのアシル基はさらに置換基を有していてもよい。アシル基の好ましい例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、ドデカノイル基、トリデカノイル基、テトラデカノイル基、ヘキサデカノイル基、オクタデカノイル基、イソブタノイル基、ｔｅｒｔ－ブタノイル基、シクロヘキサンカルボニル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基、シンナモイル基などが挙げられる。これらの中でも、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ドデカノイル基、オクタデカノイル基、ｔ－ブタノイル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基、シンナモイル基などがより好ましく、さらに好ましくはアセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基（アシル基が炭素原子数２～４である場合）である。

[0079] 本発明で使用されるセルロースアシレートは、炭素数２～４のアシル基を置換基として有することが好ましい。２種類以上のアシル基を用いるときは

、そのうち１種類がアセチル基であることが好ましく、その他に用いる炭素数２～４のアシル基としてはプロピオニル基またはブチリル基が好ましい。これらのセルロースアシレートにより溶解性の好ましい溶液が作製でき、特に非塩素系有機溶媒（例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール類）において、良好な溶液の作製が可能となる。さらに粘度が低く、濾過性のよい溶液の作製が可能となる。

本発明では、特に、セルロースアシレートのアシル基はアセチル基１種であるものが、一般式（Ｉ）で表される化合物による硬度改善効果に優れる点で、好ましい。

[0080] 本発明に好ましく用いられるセルロースアシレートについて詳細に記載する。

セルロースを構成するβ－１，４結合しているグルコース単位は、２位、３位および６位に遊離のヒドロキシ基を有している。セルロースアシレートは、これらのヒドロキシ基の一部または全部をアシル基によりアシル化した重合体（ポリマー）である。

アシル置換度は、２位、３位および６位に位置するセルロースのヒドロキシ基のアシル化の度合いを示すものであり、全てのグルコース単位の２位、３位および６位のヒドロキシ基がいずれもアシル化された場合、総アシル置換度は３であり、例えば、全てのグルコース単位で、６位のみが全てアシル化された場合、総アシル置換度は１である。同様に、全グルコースの全ヒドロキシ基において、各々のグルコース単位で、６位か、２位のいずれか一方の全てがアシル化された場合も、総アシル置換度は１である。

すなわち、グルコース分子中の全ヒドロキシ基が全てアシル化された場合を３として、アシル化の度合いを示すものである。

アシル置換度の測定方法の詳細については、手塚他，Ｃａｒｂｏｈｙｄｒａｔｅ．Ｒｅｓ．，２７３，８３－９１（１９９５）に記載の方法やＡＳＴＭ－Ｄ８１７－９６に規定の方法に準じて測定することができる。

[0081] 本発明で使用するセルロースアシレートの総アシル置換度（Ａ）は、１．

５以上３．０以下（１．５≦Ａ≦３．０）であることが好ましく、２．００～２．９７であることがより好ましく、２．５０以上２．９７未満であることがさらに好ましく、２．７０～２．９５であることが特に好ましい。

[0082] また、セルロースアシレートのアシル基としてアセチル基のみを用いたセルロースアセテートにおいては、総アセチル置換度（Ｂ）は、一般式（Ｉ）で表される化合物による硬度改善効果が大きい点で、２．０以上３．０以下（２．０≦Ｂ≦３．０）であることが好ましく、２．３～３．０であることがより好ましく、２．６０～３．０であることがさらに好ましく、２．６～２．９７であることがさらに好ましく、２．７０～２．９５で特に好ましい。

[0083] 本発明の光学フィルムのセルロースアシレートフィルムが積層体（複層構成）である場合、セルロースアシレートフィルムは、各層中におけるセルロースアシレートの総アシル基置換度（Ａ）は同じであっても異なっていてもよく、また、複数のセルロースアシレートを一つの層に混在させてもよい。

[0084] セルロースのアシル化において、アシル化剤としては、酸無水物や酸クロライドを用いた場合、反応溶媒である有機溶媒としては、有機酸、例えば、酢酸、メチレンクロライド等が使用される。

[0085] 触媒としては、アシル化剤が酸無水物である場合には、硫酸のようなプロトン性触媒が好ましく用いられ、アシル化剤が酸クロライド（例えば、$CH_3CH_2COCl$）である場合には、塩基性化合物が用いられる。

[0086] 最も一般的なセルロースの混合脂肪酸エステルの工業的合成方法は、セルロースをアセチル基および他のアシル基に対応する脂肪酸（酢酸、プロピオン酸、吉草酸等）またはそれらの酸無水物を含む混合有機酸成分でアシル化する方法である。

[0087] セルロースアシレートは、例えば、特開平１０－４５８０４号公報に記載されている方法により合成できる。

[0088] 本発明のフィルム、特に本発明に用いられるセルロースアシレートフィルムは、全固形分中、セルロースアシレートを５～９９質量％含むことが透湿

度の観点から好ましく、２０～９９質量％含むことがより好ましく、５０～９５質量％含むことが特に好ましい。

[0089] ＜３　その他の添加剤＞

本発明の光学フィルム中、特にセルロースアシレートフィルム中には、レターデーション調整剤（レターデーション発現剤およびレターデーション低減剤）や、可塑剤として、重縮合エステル化合物（ポリマー）、多価アルコールの多価エステル、フタル酸エステル、リン酸エステルなど、さらには、紫外線吸収剤、酸化防止剤、マット剤などの添加剤を加えることもできる。

なお、本明細書では、化合物群を標記するのに、例えば、リン酸エステル系化合物のように、「系」を組み込んで記載することがあるが、これは、上記の場合、リン酸エステル化合物と同じ意味である。

[0090] （レターデーション低減剤）

本発明ではレターデーション低減剤として、リン酸エステル系化合物や、セルロースアシレートフィルムの添加剤として公知の非リン酸エステル系の化合物以外の化合物を広く採用することができる。

[0091] 高分子レターデーション低減剤としては、リン酸ポリエステル系ポリマー、スチレン系ポリマーおよびアクリル系ポリマーおよびこれら等の共重合体から選択され、アクリル系ポリマーおよびスチレン系ポリマーが好ましい。また、スチレン系ポリマー、アクリル系ポリマーといった、負の固有複屈折を有するポリマーを少なくとも一種含むことが好ましい。

[0092] 非リン酸エステル系の化合物以外の化合物である低分子量レターデーション低減剤としては、以下を挙げることができる。これらは固体でもよく油状物でもよい。すなわち、その融点や沸点において特に限定されるものではない。例えば、融点２０℃以下と２０℃以上の紫外線吸収材料の混合や、同様に劣化防止剤の混合などである。さらにまた、赤外吸収染料としては例えば特開２００１－１９４５２２号公報に記載されている。またその添加する時期はセルロースアシレート溶液（ドープ）作製工程において何れで添加してもよいが、ドープ調製工程の最後の調製工程に添加剤を添加し調製する工程

を加えて行ってもよい。さらにまた、各素材の添加量は機能が発現する限りにおいて特に限定されない。

[0093] 非リン酸エステル系の化合物以外の化合物である低分子量レターデーション低減剤としては、特に限定されないが、詳細は特開２００７－２７２１７７号公報の段落番号００６６～００８５に記載されている。

[0094] 特開２００７－２７２１７７号公報の段落番号００６６～００８５に記載の一般式（１）で表される化合物は、該公報に記載のように、スルホニルクロリド誘導体とアミン誘導体との縮合反応により得ることができる。

[0095] 特開２００７－２７２１７７号公報に記載の一般式（２）で表される化合物は、縮合剤（例えばジシクロヘキシルカルボジイミド（ＤＣＣ）など）を用いた、カルボン酸類とアミン類との脱水縮合反応、またはカルボン酸クロリド誘導体とアミン誘導体との置換反応などにより得ることができる。

[0096] レターデーション低減剤は、Ｒｔｈ低減剤であることが好適なＮｚファクターを実現する観点からより好ましい。ここで、Ｒｔｈとは、セルロースアシレートフィルムの深さ方向のレターデーションを意味する。レターデーション低減剤のうち、Ｒｔｈ低減剤としては、アクリル系ポリマーおよびスチレン系ポリマー、特開２００７－２７２１７７号公報に記載の一般式（３）～（７）で表される低分子化合物などを挙げることができ、その中でもアクリル系ポリマーおよびスチレン系ポリマーが好ましく、アクリル系ポリマーがより好ましい。

[0097] レターデーション低減剤の添加量は、セルロースアシレート１００質量部に対し、０．０１～３０質量部が好ましく、０．１～２０質量部がより好ましく、０．１～１０質量部が特に好ましい。添加量を３０質量部以下とすることにより、セルロース系樹脂との相溶性を向上させることができ、透明性に優れたフィルムを作製することができる。２種類以上のレターデーション低減剤を用いる場合、その合計量が、上記範囲内であることが好ましい。

[0098] （レターデーション発現剤）

本発明の光学フィルムは、レターデーション値を発現するために、少なく

とも１種のレターデーション発現剤を含有することが好ましい。

レターデーション発現剤としては、特に制限はないが、棒状または円盤状化合物からなるものや、上記非リン酸エステル系の化合物のうちレターデーション発現性を示す化合物を挙げることができる。棒状または円盤状化合物としては、少なくとも二つの芳香族環を有する化合物をレターデーション発現剤として好ましく用いることができる。

[0099] 棒状化合物からなるレターデーション発現剤の添加量は、セルロースアシレート１００質量部に対して０．１～３０質量部が好ましく、０．５～２０質量部がさらに好ましい。レターデーション発現剤中に含まれる円盤状化合物の添加量は、セルロースアシレート１００質量部に対して３質量部未満が好ましく、２質量部未満がより好ましく、１質量部未満が特に好ましい。

[0100] 円盤状化合物はＲｔｈレターデーション発現性において棒状化合物よりも優れているため、特に大きなＲｔｈレターデーションを必要とする場合には好ましく使用される。２種類以上のレターデーション発現剤を併用してもよい。

レターデーション発現剤は、２５０～４００ｎｍの波長領域に最大吸収波長を有することが好ましく、可視領域に実質的に吸収を有していないことが好ましい。

レターデーション発現剤の詳細は公開技報２００１－１７４５の４９頁に記載されている。

[0101] 〔可塑剤（疎水化剤）〕

光学フィルム、特にセルロースアシレートフィルムでは、可塑剤をセルロースアシレートに含有させると、セルロースアシレートフィルムの含水率や透湿度が低下し、セルロースアシレートフィルム中の水分によるセルロースアシレートの加水分解反応が抑制される。さらに、可塑剤は、高温高湿条件下におけるセルロースアシレートフィルム中から偏光子層への添加剤の拡散を抑制し、偏光子性能の劣化を改良することができる。このため、本発明においても可塑剤を使用することが好ましい。

[0102] しかしながら、可塑剤は、そもそも、樹脂成分を軟らかくするものであり、可塑剤を使用することで、逆にセルロースアシレートフィルムの硬度が低下する。

このため、セルロースアシレートのガラス転移温度（Ｔｇ）をできるだけ下げずに、少量の添加で含水率および透湿度を低下する可塑剤が求められているが、セルロースアシレートフィルムの硬度低下を伴わずにこれらの性能を具備させ、かつ耐久性を向上させるには限界があった。

[0103] 本発明の一般式（Ｉ）で表される化合物は、光学フィルム、特にセルロースアシレートフィルムに含有させることにより、可塑剤としても用いることができる。すなわち、前述したようなガラス転移温度の制御、含水率および透湿度の低減を含めた耐久性の改善効果が得られる他、同時にセルロースアシレートフィルムの硬度をも高めることができる。さらに、本発明の一般式（Ｉ）で表される化合物は、他の汎用されている可塑剤と併用した場合であっても硬度向上効果を奏することができるため、複数の可塑剤を併用して光学フィルム、セルロースアシレートフィルム中に含有させても良い。

[0104] 本発明においては、可塑剤の中でも、分子内で位置的にエステル基が接近して詰まっている多エステル系の可塑剤が好ましい。多エステル系の可塑剤として、具体的には、多価アルコールの多価エステル化合物（以後、多価アルコールエステル系可塑剤と称す。）、重縮合エステル化合物（以後、重縮合エステル系可塑剤と称す。）および炭水化物化合物（以後、炭水化物誘導体系可塑剤と称す。）が挙げられ、本発明において、これらの化合物は前記したような可塑剤効果の発現に優れている。

以下に本発明に用いられる可塑剤について説明する。

[0105] （多価アルコールエステル系可塑剤）

本発明に用いられる多価アルコールエステル系可塑剤は、アルコール部が２個以上のヒドロキシ基を有する多価アルコールから導かれるエステルであり、該アルコール部のアルコールとしては、ヒドロキシ基以外、エーテル結合を介して分断されてもよい飽和炭化水素にヒドロキシ基が２個以上置換し

たアルコールが好ましい。

多価アルコールエステル系可塑剤の原料である多価アルコールは下記式（ａ）で表される。

[0106] 式（ａ）　：　Ｒα－（ＯＨ）ｍ

[0107] 式（ａ）中、Ｒαはｍ価の有機基を表し、ｍは２以上の正の整数を表す。

[0108] 多価アルコールの炭素数は、５以上が好ましく、５～２０がより好ましい。

このような多価アルコールとしては、糖アルコールやグリコール類が挙げられる。

具体的には、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。

[0109] 多価アルコールエステルの酸部（エステルのアシル部）は、モノカルボン酸から誘導される酸部が好ましく、このような酸としては、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が挙げられ、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。

[0110] 脂肪族モノカルボン酸は、炭素数が、１～３２が好ましく、１～２０がより好ましく、１～１０が特に好ましい。酢酸を含有させるとセルロース誘導体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。

[0111] 好ましい前記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られる。

[0112] 好ましい前記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られる。

[0113] 好ましい前記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、またはそれらの誘導体を挙げることが出来るが、特に安息香酸が好ましい。

[0114] 多価アルコールエステル系可塑剤の分子量は特に制限はないが、３００～３０００が好ましく、３５０～１５００がさらに好ましい。分子量が大きい方が光学フィルムからの揮散抑制に優れるため好ましく、透湿性、セルロース誘導体との相溶性の点では小さい方が好ましい。

[0115] 多価アルコールエステル系可塑剤は、例えば、特開２０１２－２３４１５９号公報の段落番号００４５～００４９に記載の化合物が好ましく、本明細書の一部として好ましく取り込まれる。

[0116] （重縮合エステル系可塑剤）

重縮合エステル系可塑剤は、２価のカルボン酸化合物とジオール化合物を重縮合して得られる。

重縮合エステル系可塑剤は、下記式（ｂ）で表される少なくとも１種のジカルボン酸および下記式（ｃ）で表される少なくとも１種のジオールを重縮合して得られることが好ましい。

[0117] 式（ｂ） ： ＨＯＣ（＝Ｏ）－Ｘ－$CO_2$Ｈ

式（ｃ） ： ＨＯ－Ｚ－ＯＨ

[0118] 式（ｂ）、（ｃ）中、Ｘは２価の炭素数２～１８の脂肪族基、２価の炭素数６～１８の芳香族基または炭素数２～１８の２価のヘテロ環を表し、Ｚは２価の炭素数２～８の脂肪族基を表す。ここで、２価の炭素数２～８の脂肪族基は直鎖でも分岐であってもよい。

[0119] 式（ｂ）で表される２価のカルボン酸化合物は、上記のように脂肪族のカルボン酸、芳香族またはヘテロ環のカルボン酸が挙げられ、好ましくは、脂肪族のカルボン酸または芳香族のカルボン酸である。

一方、ジオール化合物も、上記式（ｃ）で表される脂肪族化合物以外にも、芳香族もしくはヘテロ環の化合物が挙げられる。

[0120] この中でも、少なくとも一種の芳香環を有するジカルボン酸（芳香族ジカルボン酸とも呼ぶ）と少なくとも一種の平均炭素数が２．５～８．０の脂肪族ジオールとから得られる重縮合エステル系可塑剤が好ましい。また、芳香族ジカルボン酸と少なくとも一種の脂肪族ジカルボン酸との混合物、と少なくとも一種の平均炭素数が２．５～８．０の脂肪族ジオールとから得られる重縮合エステル系可塑剤も好ましい。

[0121] 重縮合エステル系可塑剤の数平均分子量は５００～２０００が好ましく、６００～１５００がより好ましく、７００～１２００がさらに好ましい。重縮合エステルの数平均分子量は５００以上、好ましくは６００以上であれば揮発性が低くなり、セルロースアシレートフィルムの延伸時の高温条件下における揮散によるフィルム故障や工程汚染の抑制に優れる。

また、２０００以下であればセルロースアシレートとの相溶性が高くなり、製膜時および加熱延伸時のブリードアウトの抑制に優れる。

[0122] 芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸との混合物をジカルボン酸成分として用いる場合は、ジカルボン酸成分の炭素数の平均は、５．５～１０．０が好ましく、より好ましくは５．６～８．０である。

炭素数の平均が５．５以上であれば耐久性に優れた偏光板を得ることができる。炭素数の平均が１０．０以下であればセルロースアシレートとの相溶性に優れ、セルロースアシレートフィルムの製膜過程でブリードアウトの抑制に優れる。

[0123] 重縮合エステル系可塑剤の合成に用いることができる芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、１，８－ナフタレ

ンジカルボン酸、２，８－ナフタレンジカルボン酸または２，６－ナフタレンジカルボン酸等を挙げることができる。その中でもフタル酸、テレフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸が好ましく、フタル酸、テレフタル酸がより好ましく、テレフタル酸がさらに好ましい。

ジオール化合物と、脂肪族ジカルボン酸を含むジカルボン酸とから得られた重縮合エステル系可塑剤には、脂肪族ジカルボン酸残基が含まれる。

重縮合エステル系可塑剤を合成する脂肪族ジカルボン酸は、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸または１，４－シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。

重縮合エステル系可塑剤を合成するジオールとしては、芳香族ジオールおよび脂肪族ジオールが挙げられ、本発明においては、少なくとも脂肪族ジオールを用いて合成されることが好ましい。

[0124] 重縮合エステル系可塑剤は、平均炭素数が２．５～７．０の脂肪族ジオール残基を含むことが好ましく、より好ましくは平均炭素数が２．５～４．０の脂肪族ジオール残基を含む。

脂肪族ジオール残基の平均炭素数が７．０より小さいとセルロースアシレートとの相溶性が改善され、ブリードアウト、化合物の加熱減量の増大、およびセルロースアシレートウェブ乾燥時の工程汚染が原因と考えられる面状故障の発生の抑制に優れる。また、脂肪族ジオール残基の平均炭素数が２．５以上であれば合成が容易である。

[0125] 重縮合エステル系可塑剤を合成するために用いる脂肪族ジオールとしては、アルキルジオールまたは脂環式ジオール類が好ましく、例えば、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、および１，３－プロパンジオールが好ましく、エチレングリコールおよび１，２－プロパンジオールがより好ましい。

[0126] 重縮合エステル系可塑剤の末端は、封止せずにジオールもしくはカルボン酸のまま（すなわち、すなわち、ポリマー鎖長末端が－ＯＨまたは$CO_2H$）

としてもよく、さらにモノカルボン酸類またはモノアルコール類を反応させていわゆる末端の封止を実施してもよい。なお、重縮合エステル系可塑剤の末端を封止することで、常温での状態が固体形状となりにくく、ハンドリングが良好となり、また湿度安定性、偏光板耐久性に優れたセルロースアシレートフィルムを得ることができる。

重縮合エステル系可塑剤は、特開２０１２－２３４１５９号公報の段落番号００６２～００６４に記載されているＪ－１～Ｊ－３８が好ましい。

[0127] （炭水化物誘導体系可塑剤）

炭水化物誘導体系可塑剤としては、単糖あるいは２～１０個の単糖単位を含む炭水化物の誘導体、中でもアシル化されたものが好ましい。

[0128] 単糖または２～１０個の単糖単位を含む炭水化物の例としては、例えば、好ましくは、リボース、アラビノース、キシロース、リキソース、グルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース、トレハロース、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、スクラロース、α－シクロデキストリン、β－シクロデキストリン、γ－シクロデキストリン、δ－シクロデキストリン、キシリトール、ソルビトールであり、さらに好ましくは、アラビノース、キシロース、グルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース、マルトース、セロビオース、スクロース、β－シクロデキストリン、γ－シクロデキストリンであり、特に好ましくは、キシロース、グルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース、マルトース、セロビオース、スクロース、キシリトール、ソルビトールである。

[0129] 炭水化物誘導体系可塑剤の好ましい例としては、マルトースオクタアセテート、セロビオースオクタアセテート、スクロースオクタアセテート、キシロステトラプロピオネート、グルコースペンタプロピオネート、フルクトースペンタプロピオネート、マンノースペンタプロピオネート、ガラクトースペンタプロピオネート、マルトースオクタプロピオネート、セロビオースオクタプロピオネート、スクロースオクタプロピオネート、キシロステトラベンゾエート、グルコースペンタベンゾエート、フルクトースペンタベン

ゾエート、マンノースペンタベンゾエート、ガラクトースペンタベンゾエート、マルトースオクタベンゾエート、セロビオースオクタベンゾエート、スクロースオクタベンゾエート、キシリトールペンタベンゾエート、ソルビトールヘキサベンゾエートが挙げられる。

炭水化物誘導体系可塑剤はピラノース構造あるいはフラノース構造を有することが好ましい。

[0130] 炭水化物誘導体系可塑剤としては、特開２０１２－２３４１５９号公報の段落番号００３０～００３９に記載されている化合物が好ましい。

なお、本発明では、可塑剤は、特開２０１２－２３４１５９号公報の段落番号００２６～００６８に記載の内容が好ましく適用され、該段落番号に記載の内容は、本明細書の一部に、好ましく取り込まれる。

[0131] これらの可塑剤の添加量は、セルロースアシレートに対して１～２０質量％が好ましい。１質量％以上であれば、偏光子耐久性改良効果が得られやすく、また２０質量％以下であれば、ブリードアウトも発生しにくい。さらに好ましい添加量は２～１５質量％であり、特に好ましくは５～１５質量％である。なお、これらの可塑剤は２種類以上添加しても良い。２種類以上添加する場合も、添加量の具体例および好ましい範囲は上記と同一である。

[0132] これらの可塑剤をセルロースアシレートフィルムに添加するタイミングは、製膜される時点で添加されていれば特に限定されない。例えば、セルロースアシレートの合成時点で添加してもよいし、ドープ調製時にセルロースアシレートと混合してもよい。

[0133] （酸化防止剤）

本発明の光学フィルムは、酸化防止剤を含むことが好ましい。この酸化防止剤はセルロースアシレート溶液に添加されることができる。本発明において、公知の酸化防止剤、例えば、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール、４，４’－チオビス－（６－ｔ－ブチル－３－メチルフェノール）、１，１’－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、２，２’－メチレンビス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，５－ジ－ｔ－ブ

チルヒドロキノン、ペンタエリスリチル－テトラキス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］などのフェノール系あるいはヒドロキノン系酸化防止剤を添加することができる。さらに、トリス（４－メトキシ－３，５－ジフェニル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリストールジホスファイト、ビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイトなどのリン系酸化防止剤を用いることが好ましい。酸化防止剤の添加量は、セルロースアシレート１００質量部に対して、０．０５～５．０質量部が好ましい。

[0134] （紫外線吸収剤）

本発明の光学フィルムは、偏光板または液晶等の劣化防止の観点から、紫外線吸収剤を含んでいてもよい。この紫外線吸収剤はセルロースアシレート溶液に添加されることができる。本発明において、紫外線吸収剤としては、波長３７０ｎｍ以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長４００ｎｍ以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。本発明に好ましく用いられる紫外線吸収剤は、例えばヒンダードフェノール系化合物、ヒドロ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、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられる。

[0135] ヒンダードフェノール系化合物は、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ペンタエリスリチル－テトラキス〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシンナミド）、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、トリス－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－イソシアヌレートなどが挙げられる。

[0136] ベンゾトリアゾール系化合物は、２－（２’－ヒドロキシ－５’－メチル

フェニル）ベンゾトリアゾール、２，２－メチレンビス〔４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－６－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）フェノール〕、（２，４－ビス－（ｎ－オクチルチオ）－６－（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔ－ブチルアニリノ）－１，３，５－トリアジン、トリエチレングリコール－ビス〔３－（３－ｔ－ブチル－５－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシンナミド）、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔ－ブチルフェニル）－５－クロルベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔ－アミルフェニル）－５－クロルベンゾトリアゾール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ペンタエリスリチル－テトラキス〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などが挙げられる。

これらの紫外線防止剤の添加量は、セルロースアシレートフィルムの全固形分中に質量割合で１ｐｐｍ～１．０ｐｐｍが好ましく、１０～１０００ｐｐｍがさらに好ましい。

[0137]（マット剤）

本発明の光学フィルムは、フィルムすべり性、および安定製造の観点からマット剤を加えてもよい。マット剤は、無機化合物のマット剤であっても、有機化合物のマット剤であってもよい。

無機化合物のマット剤は、ケイ素を含む無機化合物（例えば、二酸化ケイ素、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など）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化バリウム、酸化ジルコニウム、酸化ストロンチウム、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化スズ・アンチモン、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリンおよびリン酸カルシウム等が好ましく、更に好ましくはケイ素を含む無機化合物や酸化ジルコニウムであるが、セルロースアシレートフィルム

の濁度を低減できるので、二酸化ケイ素が特に好ましく用いられる。

[0138] 二酸化ケイ素の微粒子は、例えば、アエロジルＲ９７２、Ｒ９７４、Ｒ８１２、２００、３００、Ｒ２０２、ＯＸ５０、ＴＴ６００（以上日本アエロジル（株）製）等の商品名を有する市販品が使用できる。酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルＲ９７６およびＲ８１１（以上日本アエロジル（株）製）等の商品名で市販されているものが使用できる。

有機化合物のマット剤は、例えば、シリコーン樹脂、弗素樹脂およびアクリル樹脂等のポリマーが好ましく、中でも、シリコーン樹脂が好ましい。シリコーン樹脂の中でも、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、トスパール１０５、トスパール１０８、トスパール１２０、トスパール１４５、トスパール３１２０およびトスパール２４０（以上東芝シリコーン（株）製）等の商品名を有する市販品が使用できる。

[0139] これらのマット剤をセルロースアシレート溶液へ添加する場合は、特にその方法に限定されずいずれの方法でも所望のセルロースアシレート溶液を得ることができれば問題ない。例えば、セルロースアシレートと溶媒を混合する段階で添加物を含有させてもよいし、セルロースアシレートと溶媒で混合溶液を作製した後に、添加物を添加してもよい。

更にはドープを流延する直前に添加混合してもよく、所謂直前添加方法でありその混合はスクリュー式混練をオンラインで設置して用いられる。具体的には、インラインミキサーのような静的混合機が好ましく、また、インラインミキサーとしては、例えば、スタチックミキサーＳＷＪ（東レ静止型管内混合器Ｈｉ－Ｍｉｘｅｒ）（東レエンジニアリング製）のようなものが好ましい。

[0140] なお、インライン添加に関しては、濃度ムラ、粒子の凝集等をなくすために、特開２００３－０５３７５２号公報には、セルロースアシレートフィルムの製造方法において、主原料ドープに異なる組成の添加液を混合する添加ノズル先端とインラインミキサーの始端部の距離Ｌを、主原料配管内径ｄの５倍以下とすることで、濃度ムラ、マット粒子等の凝集をなくす方法が記載

されている。さらに好ましい態様として、主原料ドープと異なる組成の添加液供給ノズルの先端開口部とインラインミキサーの始端部との間の距離（Ｌ）を、供給ノズル先端開口部の内径（ｄ）の１０倍以下とし、インラインミキサーが、静的無攪拌型管内混合器または動的攪拌型管内混合器であることが記載されている。さらに具体的には、セルロースアシレートフィルム主原料ドープ／インライン添加液の流量比は、１０／１～５００／１、好ましくは５０／１～２００／１であることが開示されている。さらに、添加剤ブリードアウトが少なく、かつ層間の剥離現象もなく、しかも滑り性が良好で透明性に優れた位相差フィルムを目的とした特開２００３－０１４９３３号公報にも、添加剤を添加する方法として、溶解釜中に添加してもよいし、溶解釜～共流延ダイまでの間で添加剤や添加剤を溶解または分散した溶液を、送液中のドープに添加してもよいが、後者の場合は混合性を高めるため、スタチックミキサー等の混合手段を設けることが好ましいことが記載されている。

[0141] マット剤は、０．０５～１．０質量％の割合でセルロースアシレートフィルム中に含有させることが特に好ましい。このような値とすることで、セルロースアシレートフィルムのヘイズが大きくならず、実際にＬＣＤに使用した場合、コントラストの低下および輝点の発生等の不都合の抑制に寄与する。また、キシミ、耐擦傷性を実現することができる。これらの観点から０．０５～１．０質量％の割合で含めることが特に好ましい。

[0142] ＜４　セルロースアシレートフィルムの物性＞

（硬度）

[0143] 表面硬度として、ヌープ圧子を使用するヌープ法によるヌープ硬度が高いことが好ましく、また、鉛筆硬度が高いことも好ましい。ヌープ硬度は、圧子にヌープ圧子を有する硬度計、例えば、フィッシャーインスツルメンツ（株）社製“フッシャースコープＨ１００Ｖｐ型硬度計”で測定できる。

[0144] 鉛筆硬度は、例えば、ＪＩＳ－Ｓ６００６が規定する試験用鉛筆を用いて、ＪＩＳ－Ｋ５４００が規定する鉛筆硬度評価法により、評価できる。

[0145] 本発明の一般式（Ｉ）で表される化合物は、セルロースアシレートフィルムのヌープ硬度等の硬度を高めることができ、一般式（Ｉ）で表される化合物の種類または含有量によって調整できる。

[0146] 〔弾性率（引張り弾性率）〕

セルロースアシレートフィルムは実用上十分な弾性率（引張り弾性率）を示すことが好ましい。弾性率の範囲は特に限定されないが、製造適性およびハンドリング性という観点から１．０～５．０ＧＰａが好ましく、２．０～５．０ＧＰａがより好ましい。本発明の一般式（Ｉ）で表される化合物は、セルロースアシレートフィルム中に添加されることにより、セルロースアシレートフィルムを疎水化することで弾性率を向上させる作用があり、その点も本発明における利点である。

[0147] （光弾性係数）

セルロースアシレートフィルムの光弾性係数の絶対値は、好ましくは８．０×１０$^{-12}$ｍ$^{2}$／Ｎ以下、より好ましくは６×１０$^{-12}$ｍ$^{2}$／Ｎ以下、さらに好ましくは５×１０$^{-12}$ｍ$^{2}$／Ｎ以下である。セルロースアシレートフィルムの光弾性係数を小さくすることにより、セルロースアシレートフィルムを含む本発明の光学フィルムを偏光板保護フィルムとして液晶表示装置に組み込んだ際に、高温高湿下におけるムラ発生を抑制できる。光弾性係数は、特に断らない限り、以下の方法により測定し算出するものとする。

光弾性率の下限値は特に限定されないが、０．１×１０$^{-12}$ｍ$^{2}$／Ｎ以上が実際的である。

[0148] セルロースアシレートフィルムを３．５ｃｍ×１２ｃｍに切り出し、荷重なし、２５０ｇ、５００ｇ、１０００ｇ、１５００ｇのそれぞれの荷重におけるレターデーション（Ｒｅ）をエリプソメーター（Ｍ１５０［商品名］、日本分光（株））で測定し、応力に対するＲｅ変化の直線の傾きから算出することにより光弾性係数を測定する。

[0149] （含水率）

セルロースアシレートフィルムの含水率は一定の温湿度における平衡含水

率を測定することにより評価することができる。平衡含水率は上記一定の温湿度に２４時間放置した後に、平衡に達した試料の水分量をカールフィッシャー法で測定し、水分量（ｇ）を試料質量（ｇ）で除して算出したものである。

セルロースアシレートフィルムの２５℃相対湿度８０％における含水率は５質量％以下が好ましく、４質量％以下がさらに好ましく、３質量％未満がさらに好ましい。セルロースアシレートフィルムの含水率を小さくすることにより、セルロースアシレートフィルムを含む本発明の光学フィルムを偏光板保護フィルムとして液晶表示装置に組み込んだ際に、高温高湿下における液晶表示装置の表示ムラの発生を抑制することができる。含水率の下限値は特に限定されないが、０．１質量％以上が実際的である。

[0150]（透湿度）

セルロースアシレートフィルムの透湿度は、ＪＩＳ　Ｚ０２０８の透湿度試験（カップ法）に準じ、温度４０℃、相対湿度９０％ＲＨの雰囲気中、試料を２４時間に通過する水蒸気の質量を測定し、試料面積１ｍ$^2$あたりの値に換算することにより評価することができる。

セルロースアシレートフィルムの透湿度は、５００～２０００ｇ／ｍ$^2$・ｄａｙが好ましく、９００～１３００ｇ／ｍ$^2$・ｄａｙがより好ましく、１０００～１２００ｇ／ｍ$^2$・ｄａｙが特に好ましい。

[0151]（ヘイズ）

セルロースアシレートフィルムは、ヘイズが１％以下が好ましく、０．７％以下がより好ましく、０．５％以下が特に好ましい。ヘイズを上記上限値以下とすることにより、セルロースアシレートフィルムの透明性がより高くなり、光学フィルムとしてより用いやすくなるという利点がある。ヘイズは、特に断らない限り、下記方法により測定し算出するものとする。ヘイズの下限値は特に限定されないが、０．００１％以上が実際的である。

セルロースアシレートフィルム４０ｍｍ×８０ｍｍを、２５℃、相対湿度６０％の環境下で、ヘイズメーター（ＨＧＭ－２ＤＰ、スガ試験機）を用い

て、ＪＩＳ　Ｋ７１３６に従って測定する。

[0152]（膜厚）

セルロースアシレートフィルムの平均膜厚は、５～１００μｍが好ましく、８～８０μｍがより好ましく、１０～７０μｍがさらに好ましい。１０μｍ以上とすることにより、ウェブ状のフィルムを作製する際のハンドリング性が向上し好ましい。また、７０μｍ以下とすることにより、湿度変化に対応しやすく、光学特性を維持しやすい。

また、セルロースアシレートフィルムが３層以上の積層構造を有する場合、コア層の膜厚は３～７０μｍが好ましく、５～６０μｍがより好ましく、スキン層Ａおよびスキン層Ｂの膜厚は、ともに０．５～２０μｍが好ましく、０．５～１０μｍがより好ましく、０．５～３μｍが特に好ましい。

[0153]（幅）

セルロースアシレートフィルムは、幅が７００～３０００ｍｍが好ましく、１０００～２８００ｍｍがより好ましく、１３００～２５００ｍｍが特に好ましい。

[0154]＜５　セルロースアシレートフィルムの製造方法＞

本発明のセルロースアシレートフィルムの製造方法は、特に限定されるものではないが、溶融製膜法又は溶液製膜法により製造することが好ましい。溶液製膜法（ソルベントキャスト法）による製造がより好ましい。ソルベントキャスト法を利用したセルロースアシレートフィルムの製造例については、米国特許第２，３３６，３１０号、同第２，３６７，６０３号、同第２，４９２，０７８号、同第２，４９２，９７７号、同第２，４９２，９７８号、同第２，６０７，７０４号、同第２，７３９，０６９号および同第２，７３９，０７０号の各明細書、英国特許第６４０７３１号および同第７３６８９２号の各明細書、並びに特公昭４５－４５５４号、同４９－５６１４号、特開昭６０－１７６８３４号、同６０－２０３４３０号および同６２－１１５０３５号等の各公報を参考にすることができる。また、セルロースアシレートフィルムは、延伸処理を施されていてもよい。延伸処理の方法および条

件については、例えば、特開昭６２－１１５０３５号、特開平４－１５２１２５号、同４－２８４２１１号、同４－２９８３１０号、同１１－４８２７１号等の各公報を参考にすることができる。

[0155] （流延方法）

溶液の流延方法としては、調製されたドープを加圧ダイから金属支持体上に均一に押し出す方法、一旦金属支持体上に流延されたドープをブレードで膜厚を調節するドクターブレードによる方法、逆回転するロールで調節するリバースロールコーターによる方法等があるが、加圧ダイによる方法が好ましい。加圧ダイにはコートハンガータイプやＴダイタイプ等があるが、いずれも好ましく用いることができる。また、ここで挙げた方法以外にも、従来知られているセルロースアシレート溶液を流延製膜する種々の方法で実施することができ、用いる溶媒の沸点等の違いを考慮して各条件を設定することにより、従来法と同様に流延製膜することができる。

[0156] ・共流延

セルロースアシレートフィルムの形成においては共流延法、逐次流延法、塗布法などの積層流延法を用いることが好ましく、特に同時共流延法を用いることが、安定製造および生産コスト低減の観点から特に好ましい。

共流延法および逐次流延法により製造する場合には、先ず、各層用のセルロースアセテート溶液（ドープ）を調製する。共流延法（重層同時流延）は、流延用支持体（バンドまたはドラム）の上に、各層（３層あるいはそれ以上でも良い）各々の流延用ドープを別のスリットなどから同時に押出す流延用ギーサからドープを押出して、各層同時に流延し、適当な時期に支持体から剥ぎ取って、乾燥しフィルムを成形する流延法である。

[0157] 逐次流延法は、流延用支持体の上に先ず第１層用の流延用ドープを流延用ギーサから押出して、流延し、乾燥あるいは乾燥することなく、その上に第２層用の流延用ドープを流延用ギーサから押出して流延する要領で、必要なら第３層以上まで逐次ドープを流延・積層して、適当な時期に支持体から剥ぎ取って乾燥し、セルロースアシレートフィルムを成形する流延法である。

塗布法は、一般的には、コア層を溶液製膜法によりフィルム状に成形し、表層に塗布する塗布液を調製し、適当な塗布機を用いて、コア層の片面ずつまたは両面同時に塗布液を塗布・乾燥して積層構造のセルロースアシレートフィルムを成形する方法である。

[0158] セルロースアシレートフィルムを製造するのに使用される、エンドレスに走行する金属支持体としては、表面がクロムメッキによって鏡面仕上げされたドラムや表面研磨によって鏡面仕上げされたステンレスベルト（バンドといってもよい）が用いられる。使用される加圧ダイは、金属支持体の上方に１基または２基以上の設置でもよい。好ましくは１基または２基である。２基以上設置する場合には、流延するドープ量をそれぞれのダイに種々な割合にわけてもよく、複数の精密定量ギアポンプからそれぞれの割合でダイにドープを送液してもよい。流延に用いられるドープ（樹脂溶液）の温度は－１０～５５℃が好ましく、より好ましくは２５～５０℃である。その場合、工程のすべての溶液温度が同一でもよく、または工程の各所で異なっていてもよい。異なる場合は、流延直前で所望の温度であればよい。

また、上記金属支持体の材質については特に制限はないが、ＳＵＳ製（例えば、ＳＵＳ３１６）であることがより好ましい。

[0159] （剥離）

セルロースアシレートフィルムの製造方法は、上記ドープから形成された膜を金属支持体から剥ぎ取る工程を含むことが好ましい。セルロースアシレートフィルムの製造方法における剥離の方法については特に制限はなく、公知の方法を用いた場合に剥離性を改善することができる。

[0160] （延伸処理）

セルロースアシレートフィルムの製造方法では、製膜された後に延伸する工程を含むことが好ましい。セルロースアシレートフィルムの延伸方向はセルロースアシレートフィルム搬送方向（長手方向）と搬送方向に直交する方向（横方向）のいずれでも好ましいが、セルロースアシレートフィルム搬送方向に直交する方向（横方向）であることが、後に続く該セルロースアシレ

ートフィルムを用いた偏光板加工プロセスの観点から特に好ましい。

[0161] 横方向に延伸する方法は、例えば、特開昭６２－１１５０３５号、特開平４－１５２１２５号、同４－２８４２１１号、同４－２９８３１０号、同１１－４８２７１号などの各公報に記載されている。長手方向の延伸の場合、例えば、セルロースアシレートフィルムの搬送ローラーの速度を調節して、セルロースアシレートフィルムの剥ぎ取り速度よりもセルロースアシレートフィルムの巻き取り速度の方を速くするとセルロースアシレートフィルムは延伸される。横方向の延伸の場合、セルロースアシレートフィルムの巾をテンターで保持しながら搬送して、テンターの巾を徐々に広げることによってもセルロースアシレートフィルムを延伸できる。セルロースアシレートフィルムの乾燥後に、延伸機を用いて延伸すること（好ましくはロング延伸機を用いる一軸延伸）もできる。

[0162] セルロースアシレートフィルムを偏光子の保護膜として使用する場合には、偏光板を斜めから見たときの光漏れを抑制するため、偏光子の透過軸とセルロースアシレートフィルムの面内の遅相軸を平行に配置する必要がある。連続的に製造されるロールフィルム状の偏光子の透過軸は、一般的に、ロールフィルムの幅方向に平行であるので、上記ロールフィルム状の偏光子とロールフィルム状のセルロースアシレートフィルムからなる保護膜を連続的に貼り合せるためには、ロールフィルム状の保護膜の面内遅相軸は、セルロースアシレートフィルムの幅方向に平行であることが必要となる。従って幅方向により多く延伸することが好ましい。また延伸処理は、製膜工程の途中で行ってもよいし、製膜して巻き取った原反を延伸処理してもよい。

[0163] 横方向の延伸は５～１００％の延伸が好ましく、より好ましくは５～８０％、特に好ましくは５～４０％である。なお、未延伸とは延伸が０％であることを意味する。延伸処理は製膜工程の途中で行ってもよいし、製膜して巻き取った原反を延伸処理してもよい。前者の場合には残留溶媒を含んだ状態で延伸を行ってもよく、残留溶媒量＝（残存揮発分質量／加熱処理後フィルム質量）×１００％が０．０５～５０％で好ましく延伸することができる。

残留溶媒量が０．０５～５％の状態で５～８０％延伸を行うことが特に好ましい。

[0164] （乾燥）

セルロースアシレートフィルムの製造方法では、セルロースアシレートフィルムを乾燥する工程と、乾燥後のセルロースアシレートフィルムをガラス転移温度（Ｔｇ）－１０℃以上の温度で延伸する工程とを含むことが、レターデーション発現性の観点から好ましい。

[0165] セルロースアシレートフィルムの製造に係わる、金属支持体上におけるドープの乾燥は、一般的には、金属支持体（ドラムまたはベルト）の表面側、つまり金属支持体上にあるウェブの表面から熱風を当てる方法、ドラムまたはベルトの裏面から熱風を当てる方法、温度コントロールした液体をベルトやドラムのドープ流延面の反対側である裏面から接触させて、伝熱によりドラムまたはベルトを加熱し表面温度をコントロールする裏面液体伝熱方法などがあるが、裏面液体伝熱方式が好ましい。流延される前の金属支持体の表面温度は、ドープに用いられている溶媒の沸点以下であれば何度でもよい。しかし乾燥を促進するためには、また金属支持体上での流動性を失わせるためには、使用される溶媒の内の最も沸点の低い溶媒の沸点より１～１０℃低い温度に設定することが好ましい。なお流延ドープを冷却して乾燥することなく剥ぎ取る場合はこの限りではない。

[0166] セルロースアシレートフィルムの厚さの調整は、所望の厚さになるように、ドープ中に含まれる固形分濃度、ダイの口金のスリット間隙、ダイからの押し出し圧力、金属支持体速度等を調節すればよい。

[0167] 以上のようにして得られた、セルロースアシレートフィルムの長さは、１ロール当たり１００～１００００ｍで巻き取るのが好ましく、より好ましくは５００～７０００ｍであり、さらに好ましくは１０００～６０００ｍである。巻き取る際、少なくとも片端にナーリングを付与するのが好ましく、ナーリングの幅は３ｍｍ～５０ｍｍが好ましく、より好ましくは５ｍｍ～３０ｍｍ、高さは０．５～５００μｍが好ましく、より好ましくは１～２００μ

ｍである。これは片押しであっても両押しであってもよい。

[0168] 一般的に、大画面表示装置において、斜め方向のコントラストの低下および色味付きが顕著となるので、セルロースアシレートフィルムからなる本発明の光学フィルムおよびセルロースアシレートフィルムを含む本発明の光学フィルムは、特に大画面液晶表示装置に用いるのに適している。大画面液晶表示装置用の光学補償フィルムとして用いる場合は、例えば、フィルム幅を１４７０ｍｍ以上として成形するのが好ましい。また、本発明の偏光板保護フィルムには、液晶表示装置にそのまま組み込むことが可能な大きさに切断されたフィルム片の態様の光学フィルムのみならず、連続生産により、長尺状に作製され、ロール状に巻き上げられた態様の光学フィルムも含まれる。後者の態様の偏光板保護フィルムは、その状態で保管・搬送等され、実際に液晶表示装置に組み込む際や偏光子等と貼り合わされる際に、所望の大きさに切断されて用いられる。また、同様に長尺状に作製されたポリビニルアルコールフィルム等からなる偏光子等と、長尺状のまま貼り合わされた後に、実際に液晶表示装置に組み込む際に、所望の大きさに切断されて用いられる。ロール状に巻き上げられた光学補償フィルムの一態様としては、ロール長が２５００ｍ以上のロール状に巻き上げられた態様が挙げられる。

[0169] ＜＜ハードコート層＞＞

本発明の光学フィルムにおいて、セルロースアシレートフィルム上に所望により設けられるハードコート層は、本発明の光学フィルムに硬度や耐傷性を付与するための層である。例えば、ハードコート層を形成するための塗布組成物をセルロースアシレートフィルム上に塗布し、硬化させることによって、上記一般式（Ｉ）で表される化合物と相俟ってセルロースアシレートフィルムと密着性の高いハードコート層を形成することができる。ハードコート層にフィラーや添加剤を加えることで、機械的、電気的、光学的な物理的な性能や撥水・撥油性などの化学的な性能をハードコート層自体に付与することもできる。ハードコート層の厚みは０．１～６μｍが好ましく、３～６μｍがさらに好ましい。このような範囲の薄いハードコート層を有すること

で、脆性やカール抑制などの物性改善、軽量化および製造コスト低減がなされたハードコート層を含む光学フィルムになる。

[0170] ハードコート層は、ハードコート層を形成するための硬化性組成物を硬化することで形成するのが好ましい。硬化性組成物は液状の塗布組成物として調製されるのが好ましい。該塗布組成物の一例は、マトリックス形成バインダー用モノマーまたはオリゴマー、ポリマー類および有機溶媒を含有する。この塗布組成物を塗布後に硬化することでハードコート層を形成することができる。硬化には、架橋反応、または重合反応を利用することができる。

[0171] （マトリックス形成バインダー用モノマーまたはオリゴマー）

利用可能なマトリックス形成バインダー用モノマーまたはオリゴマーの例には、電離放射線硬化性の多官能モノマーおよび多官能オリゴマーが含まれる。多官能モノマーや多官能オリゴマーは架橋反応、または、重合反応可能なモノマーが好ましい。電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーの官能基としては、光、電子線、放射線重合性のものが好ましく、中でも光重合性官能基が好ましい。

[0172] 光重合性官能基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の不飽和の重合性官能基等や、エポキシ系化合物等の開環重合型の重合性官能基が挙げられ、中でも、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

[0173] 光重合性官能基を有する光重合性多官能モノマーの具体例としては、

ネオペンチルグリコールアクリレート、１，６－ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類；

トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類；

ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート等の多価アルコールの（メ

タ）アクリル酸ジエステル類；

２，２－ビス｛４－（アクリロキシ・ジエトキシ）フェニル｝プロパン、２，２－ビス｛４－（アクリロキシ・ポリプロポキシ）フェニル｝プロパン等のエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシド付加物の（メタ）アクリル酸ジエステル類；

等が挙げられる。

[0174] 更には、ウレタン（メタ）アクリレート類、ポリエステル（メタ）アクリレート類、イソシアヌル酸アクリレート類、エポキシ（メタ）アクリレート類も、光重合性多官能モノマーとして、好ましく用いられる。

[0175] 上記の中でも、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル類が好ましく、１分子中に３個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能モノマーがより好ましい。

具体的には、（ジ）ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、（ジ）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ペンタ（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、トリペンタエリスリトールトリアクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサトリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ＥＯ変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ＰＯ変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ＥＯ変性リン酸トリ（メタ）アクリレート、１，２，４－シクロヘキサンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタグリセロールトリアクリレート、１，２，３－クロヘキサンテトラメタクリレート、ポリエステルポリアクリレート、カプロラクトン変性トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、等が挙げられる。

本明細書において、「（メタ）アクリレート」、「（メタ）アクリル酸」、「（メタ）アクリロイル」は、それぞれ「アクリレートまたはメタクリレート」、「アクリル酸またはメタクリル酸」、「アクリロイルまたはメタク

リロイル」を表す。

[0176] さらに、３個以上の（メタ）アクリロイル基を有する樹脂、例えば比較的低分子量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、多価アルコール等の多官能化合物などのオリゴマーまたはプレポリマー等も挙げられる。

３個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能アクリレート系化合物類の具体化合物としては、特開２００７－２５６８４４号公報の段落番号００９６等を参考にすることができる。

[0177] ウレタン（メタ）アクリレート類は、例えば、アルコール、ポリオール、および／またはヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート等のヒドロキシ基含有化合物類とイソシアネート類を反応させ、または必要によって、これらの反応によって得られたポリウレタン化合物を（メタ）アクリル酸でエステル化して得られるウレタン（メタ）アクリレート系化合物を挙げることができる。

具体的な化合物の具体例としては特開２００７－２５６８４４号公報の段落番号００１７等の記載を参考にすることができる。

[0178] イソシアヌル酸（メタ）アクリレート類を利用すると、カールをより低減できるので好ましい。これには、イソシアヌル酸ジアクリレート類、イソシアヌル酸トリアクリレート類が挙げられ、具体的な化合物の事例としては特開２００７－２５６８４４号公報の段落番号００１８～００２１等を参考にすることができる。

[0179] ハードコート層には、さらに硬化による収縮低減のために、エポキシ系化合物を用いることができる。これを構成するためのエポキシ基を有するモノマー類としては、１分子中にエポキシ基を２基以上有するモノマーが用いられ、これらの例としては特開２００４－２６４５６３号、同２００４－２６４５６４号、同２００５－３７７３７号、同２００５－３７７３８号、同２００５－１４０８６２号、同２００５－１４０８６２号、同２００５－１４

０８６３号、同２００２－３２２４３０号等の各公報に記載されているエポキシ系モノマー類が挙げられる。また、グリシジル（メタ）アクリレートのようなエポキシ系とアクリル系の両官能基を持つ化合物を用いることも好ましい。

[0180]（高分子化合物）

ハードコート層は、高分子化合物を含有していてもよい。高分子化合物を添加することで、硬化収縮を小さくでき、また、樹脂粒子の分散安定性（凝集性）に関わる塗布液の粘度調整をより優位に行うことができ、さらには、乾燥過程での固化物の極性を制御して樹脂粒子の凝集挙動を変えたり、乾燥過程での乾燥ムラを減じたりすることもでき、好ましい。

[0181] 高分子化合物は、塗布液に添加する時点で既に重合体を形成しており、該高分子化合物としては、例えばセルロースエステル類（例えば、セルロストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースプロピオネート、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、セルロースナイトレート等）、ウレタン類、ポリエステル類、（メタ）アクリル酸エステル類（例えば、メタクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸エチル共重合体、メタクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸ブチル共重合体、メタクリル酸メチル／スチレン共重合体、メタクリル酸メチル／（メタ）アクリル酸共重合体、ポリメタクリル酸メチル等）、ポリスチレン等の樹脂が好ましく用いられる。

[0182]（硬化性組成物）

ハードコート層の形成に利用可能な硬化性組成物の一例は、（メタ）アクリレート系化合物を含む硬化性組成物である。硬化性組成物は、（メタ）アクリレート系化合物とともに、光ラジカル重合開始剤または熱ラジカル重合開始剤を含有することが好ましく、所望により、さらにフィラー、塗布助剤、その他の添加剤を含有していてもよい。該硬化性組成物の硬化は、光ラジカル重合開始剤または熱ラジカル重合開始剤の存在下、電離放射線の照射ま

たは加熱により重合反応を進行させることで実行できる。電離放射線硬化と熱硬化の双方を実行することもできる。光および熱重合開始剤としては市販の化合物を利用することができ、それらは、「最新ＵＶ硬化技術」（ｐ．１５９，発行人；高薄一弘，発行所；（株）技術情報協会，１９９１年発行）や、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）のカタログに記載されている。

[0183] ハードコート層の形成に利用可能な硬化性組成物の他の例は、エポキシ系化合物を含む硬化性組成物である。硬化性組成物は、エポキシ系化合物とともに、光の作用によってカチオンを発生させる光酸発生剤を含有しているのが好ましく、所望により、さらにフィラー、塗布助剤、その他の添加剤を含有していてもよい。該硬化性組成物の硬化は、光酸発生剤の存在下で、光照射により重合反応を進行させることで実行できる。光酸発生剤の例としては、トリアリールスルホニウム塩やジアリールヨードニウム塩などのイオン性の化合物やスルホン酸のニトロベンジルエステルなどの非イオン性の化合物等が挙げられ、有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」ぶんしん出版社刊（１９９７）などに記載されている化合物等種々の公知の光酸発生剤が使用できる。

[0184] また、（メタ）アクリレート系化合物とエポキシ系化合物を併用してもよく、その場合は、開始剤は、光ラジカル重合開始剤または熱ラジカル重合開始剤と光カチオン重合開始剤を併用することが好ましい。

[0185] ハードコート層の形成に特に好適な硬化性組成物は、後述する実施例にて用いられるように、（メタ）アクリレート系化合物を含有する組成物である。

[0186] 硬化性組成物は、塗布液として調製されるのが好ましい。該塗布液は、上述の成分を有機溶媒に溶解および／または分散することで、調製することができる。

[0187] （ハードコート層の性質）

本発明の光学フィルムのセルロースアシレートフィルム上に形成されるハ

ードコート層は、セルロースアシレートフィルムと高い密着性を有している。特に、一般式（Ｉ）で表される化合物を含有するセルロースアシレートフィルム上に上述の好適な硬化性組成物で形成されたハードコート層は、その硬化性組成物が一般式（Ｉ）で表される化合物と相俟って、セルロースアシレートフィルムとさらに高い密着性で形成される。したがって、このようなセルロースアシレートフィルムおよびハードコート層を有する本発明の光学フィルムは、光照射等によってもセルロースアシレートフィルムとハードコート層との密着性を維持し、光耐久性に優れる。

[0188] ハードコート層は、耐擦傷性に優れるのが好ましい。具体的には、耐擦傷性の指標となる鉛筆硬度試験を実施した場合に、３Ｈ以上を達成するのが好ましく、４Ｈ以上を達成するのがより好ましい。

[0189] ［偏光板］

本発明の偏光板は、偏光子と本発明の光学フィルムとを少なくとも有する。本発明の偏光板は、偏光子と該偏光子の片面または両面に本発明の光学フィルムを有することが好ましい。偏光子には、ヨウ素系偏光子、二色性染料を用いる染料系偏光子やポリエン系偏光子がある。ヨウ素系偏光子および染料系偏光子は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。本発明の光学フィルムを偏光板保護膜として用いる場合、偏光板の作製方法は特に限定されず、一般的な方法で作製することができる。例えば、本発明の光学フィルムのセルロースアシレートフィルムをアルカリ処理し、ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の両面に完全ケン化ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリ処理の代わりに特開平６－９４９１５号公報、特開平６－１１８２３２号公報に記載されているような易接着加工を施してもよい。セルロースアシレートフィルムの処理面と偏光子を貼り合わせるのに使用される接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアルコール系接着剤や、ブチルアクリレート等のビニル系ラテックス等が挙げられる。

[0190] 本発明の光学フィルムの偏光子への貼り合せ方は、偏光子の透過軸と本発明の光学フィルムの遅相軸が実質的に直交、平行または４５°となるように貼り合せることが好ましい。本発明の液晶表示装置において、偏光板の透過軸と本発明の光学フィルムの遅相軸が実質的に直交であることが好ましい。ここで、実質的に直交であるとは、本発明の光学フィルムの主屈折率ｎｘの方向と偏光板の透過軸の方向とが９０°±１０°の角度で交わっていることを意味し、９０°±５°の角度で交わっていることが好ましく、９０°±１°の角度で交わっていることがより好ましい。上記範囲とすることで、偏光板クロスニコル下での光抜けをより低減することができる。遅相軸の測定は、公知の種々の方法で測定することができ、例えば、複屈折計（ＫＯＢＲＡ　ＤＨ、王子計測機器（株）製）を用いて行うことができる。

[0191] 本発明の偏光板は、液晶表示装置にそのまま組み込むことが可能な大きさに切断されたフィルム片の態様の偏光板のみならず、連続生産により、長尺状に作製され、ロール状に巻き上げられた態様（例えば、ロール長２５００ｍ以上や３９００ｍ以上の態様）の偏光板も含まれる。大画面液晶表示装置用とするためには、偏光板の幅は１４７０ｍｍ以上とすることが好ましい。本発明の偏光板の具体的な構成については、特に制限はなく公知の構成を採用できるが、例えば、特開２００８－２６２１６１号公報の図６に記載の構成を採用することができる。

[0192] ＜＜表示装置＞＞

本発明は偏光子を利用する表示装置用途として好ましく用いられる。

この様な表示装置として液晶表示装置や有機エレクトロルミネッセンス表示装置の反射防止用途等が挙げられる。

液晶表示装置を例として説明すると、本発明の液晶表示装置は、液晶セルと本発明の偏光板とを少なくとも有する。本発明の液晶表示装置において、偏光板、後述する第一偏光板および第二偏光板を有する場合には少なくとも一方が、本発明の偏光板であるＩＰＳ、ＯＣＢまたはＶＡモードの液晶表示装置であることが好ましい。

本発明の液晶表示装置は、好ましくは、液晶セルと、液晶セルの両側に積層され、液晶セル側とは反対側の面に光学フィルムを具備する偏光板とを有している。すなわち、本発明の液晶表示装置は、第一偏光板、液晶セルおよび第二偏光板を有し、偏光板それぞれと液晶セルとで挟持される偏光板面と反対面に本発明の光学フィルムを具備しているのが好ましい。このような構成を有する液晶表示装置は、表示ムラの抑制に優れ、高い表示性能を発揮する。

また、本発明の液晶表示装置は、好ましくは、視認側に配置された偏光板が視認側の光学フィルム表面上にハードコート層を有する光学フィルム、特にセルロースアシレートフィルムを有している。このような構成を有する液晶表示装置は、表示ムラの抑制に優れた高い表示性能に加えて、優れた光耐久性を発揮する。

[0193] 本発明の液晶表示装置として、典型的な液晶表示装置の内部構成を図１および図２に示した。図１には、セルロースアシレートフィルムからなる本発明の光学フィルム３１ａおよび３１ｂが偏光子３２の両表面に配置された偏光板２１Ａおよび２１Ｂを有する液晶表示装置が図示されている。また、図２には、視認側に配置された偏光板２１Ｂが偏光子３２の視認側表面にセルロースアシレートフィルム３１１ａを介してハードコート層３１１ｂを有する光学フィルム３１ａ’を具備する液晶表示装置が図示されている。

なお、図１および図２に、本発明の液晶表示装置の一例についての構成を示したが、本発明の液晶表示装置の具体的な構成としては特に制限はなく公知の構成を採用できる。また、特開２００８－２６２１６１号公報の図２に記載の構成も好ましく採用することができる。

## 実施例

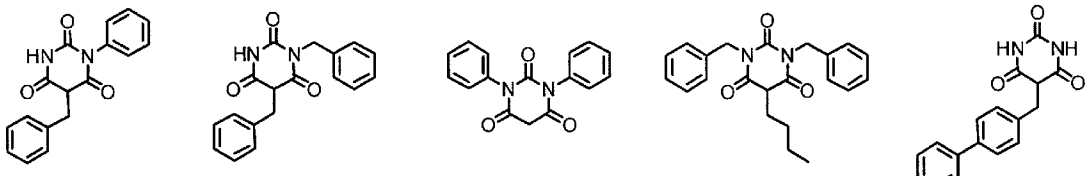
[0194] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、これにより本発明が限定して解釈されるものではない。

[0195] 合成例

下記の例示化合物（１）、（２）、（９）、（１３）および（２１）を合

成した。

[0196] [化6]



(1) (2) (9) (13) (21)

[0197] 合成例１（例示化合物（１）の合成）

温度計、還流冷却管および撹拌機を付した３００ｍｌの三口フラスコにＮ－フェニル尿素２７．２ｇ（０．２０ｍｏｌ）、ベンジルマロン酸ジエチル６０．１ｇ（０．２４ｍｏｌ）、２０％ナトリウムエトキシド／エタノール溶液１０２．１ｇ（０．３０ｍｏｌ）を仕込み、撹拌しながら加熱還流下で４時間撹拌を続けた。その後、エタノールを一部留去した後、室温まで冷却し、酢酸エチル１００ｍＬを加えた。析出した固体を吸引濾過して濾取し、酢酸エチルで洗浄した。この固体（ナトリウム塩）を水１００ｍＬに溶解させ、ｐＨ１となるように塩酸を滴下することで、析出させた。析出した固体を吸引ろ過して濾取し、水で洗浄した。さらにこの粗体をイソプロピルアルコールで加熱洗浄した後に室温まで冷却して濾取し、減圧乾燥することで、例示化合物（１）を白色固体として４３．１ｇ（収率６８％）得た。

[0198] 以下に合成した例示化合物１のデータを示す。

$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ６）δ：３．３４（２Ｈ）、４．０８（ｍ、１Ｈ）、７．００－７．４８（ｍ、１０Ｈ）、１１．５２（ｂｒ、１Ｈ）

融点：１２２℃

ＣｌｏｇＰ値：１．７５

[0199] 例示化合物（２）、（９）、（１３）および（２１）は、それぞれ、例示化合物（１）と類似の方法または前述の文献記載の類似の方法により、下記のように条件を変更して合成した。

[0200] 例示化合物（２）の合成； Ｎ－フェニル尿素にかえてＮ－ベンジル尿素

を用いた他は例示化合物（１）と同様にして合成した。

[0201] 例示化合物（９）の合成； Ｎ－フェニル尿素にかえてＮ，Ｎ’－ジフェニル尿素を、ベンジルマロン酸ジエチルにかえてマロン酸ジエチルを用いて、例示化合物（１）と同様にして合成をした。

[0202] 例示化合物（１３）の合成； Ｎ－フェニル尿素にかえてＮ，Ｎ’－ジベンジル尿素を、ベンジルマロン酸ジエチルにかえてｎ－ブチルマロン酸ジエチルを用いて、例示化合物（１）と同様にして合成した。

[0203] 例示化合物（２１）の合成； Ｎ－フェニル尿素にかえて尿素を、ベンジルマロン酸エチルにかえてｐ－フェニルベンジルマロン酸ジエチルを用いて、例示化合物（１）と同様にして合成した。

[0204] また、さらに、例示化合物（４）、（５）、（６）、（７）、（１０）、（１４）、（２０）、（２２）および（２７）も同様に、例示化合物（１）と類似の方法または前述の文献記載の類似の方法により合成した。

以下に合成した代表的化合物のデータを示す。

[0205] 例示化合物（２）

$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ６））δ：３．３２（２Ｈ）、４．０９（ｓ、１Ｈ）、４．７０－４．９１（ｍ、２Ｈ）、７６．９２－７．３０（ｍ、１０Ｈ）、１１．５０（ｂｒ、１Ｈ）

融点：１１４℃

ＣｌｏｇＰ値：２．７５

[0206] 例示化合物（４）

融点２１０℃

ＣｌｏｇＰ値：０．５０

[0207] 例示化合物（６）

$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$））δ：３．１３（ｓ、３Ｈ）、３．５０（ｍ、３Ｈ）、３．７５（ｔ、１Ｈ）、７．１０（ｍ、２Ｈ）、７．２６（ｍ、３Ｈ）

ＣｌｏｇＰ値：０．９８

[0208] 例示化合物（７）

$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ６））δ：３．０１（ｓ、６Ｈ）、３．２７（ｄ、２Ｈ）、４．０３（ｔ、１Ｈ）、７．０４（ｍ、２Ｈ）、７．２１（ｍ、３Ｈ）

融点：１１５℃

ＣｌｏｇＰ値：１．１６

[0209] 例示化合物（９）

$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ６））δ：４．００（ｓ、２Ｈ）、７．２９（ｍ、４Ｈ）、７．３８－７．５０（ｍ、６Ｈ）

融点：２４７℃

ＣｌｏｇＰ値：２．９２

[0210] 例示化合物（１０）

$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ、ＤＭＳＯ－ｄ６））δ：３．９５（ｓ、２Ｈ）、４．９５（ｓ、２Ｈ）、７．２３－７．３６（ｍ、１０Ｈ）

ＣｌｏｇＰ値：３．２５

[0211] 例示化合物（２０）

融点：２０５℃

ＣｌｏｇＰ値：１．９３

[0212] 実施例１

（Ａ）セルロースアシレートフィルム（光学フィルム）の作製および評価－１－

（セルロースアセテートの調製）

総アセチル置換度（Ｂ）２．８７のセルロースアセテートを調製した。これは、触媒として硫酸（セルロース１００質量部に対し７．８質量部）を添加し、酢酸を添加し４０℃でアセチル化反応を行った。またアセチル化後に４０℃で熟成を行った。さらにこのセルロースアセテートの低分子量成分をアセトンで洗浄し除去した。

[0213] （光学フィルム：単層のセルロースアシレートフィルムの作製）

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

[0214] ――――――――――――――――――――――――――――――――――――――――

セルロースアセテート溶液の組成

――――――――――――――――――――――――――――――――――――――――

| | |
|---|---|
| 総アセチル置換度（Ｂ）２．８７、重合度３７０のセルロースアセテート | １００．０質量部 |
| 下記表１に記載の一般式（Ｉ）で表される化合物もしくはその周辺化合物 | １０．０質量部 |
| メチレンクロライド（第１溶媒） | ４０２．０質量部 |
| メタノール（第２溶媒） | ６０．０質量部 |

――――――――――――――――――――――――――――――――――――――――

[0215] セルロースアセテート溶液を、バンド流延機を用いて流延し、１００℃で残留溶媒含量４０％まで乾燥した後、フィルムを剥ぎ取った。剥ぎ取ったフィルムは、さらに１４０℃の雰囲気温度で２０分乾燥させた。得られた光学フィルム（セルロースアセテートフィルム）の膜厚は６０μｍであった。このようにして下記表１に示す各光学フィルムを作製した。

[0216] （表面硬度の評価）

このようにして製造した各光学フィルム１０１～１０５およびｃ０１～ｃ０３の表面硬度を測定した。

フィッシャーインスツルメンツ（株）社製“フッシャースコープＨ１００Ｖｐ型硬度計”を用い、圧子の短軸の向きをセルロースアシレートフィルム製膜時の搬送方向（長手方向；鉛筆硬度試験での試験方向）に対して平行に配置したヌープ圧子により、ガラス基板に固定したサンプル表面を負荷時間１０秒、クリープ時間５秒、除荷時間１０秒、最大荷重５０ｍＮの条件で測定した。押し込み深さから求められる圧子とサンプルとの接触面積と最大荷重の関係より硬度を算出し、この５点の平均値を表面硬度とした。

また、フィッシャーインスツルメンツ（株）社製“フッシャースコープＨ

１００Ｖｐ型硬度計”を用い、ＪＩＳ　Ｚ　２２５１の方法に準じてガラス基板に固定したサンプル表面を負荷時間１０秒、クリープ時間５秒、除荷時間１０秒、押し込み荷重５０ｍＮの条件で測定し、押し込み深さから求められる圧子とサンプルとの接触面積と最大荷重の関係より硬度を算出した。なお、ＪＩＳ　Ｚ　２２５１はＩＳＯ４５４５を基に作成した日本工業規格である。

[0217]　さらに、同じ押し込み位置においてヌープ圧子を１０°ずつ回転させて測定される合計１８方位等角度回転させて測定して全方位のヌープ硬度の測定を行ない、最小値を求めたところ、上記のヌープ圧子の短軸の向きをセルロースアシレートフィルム製膜時の搬送方向（長手方向；鉛筆硬度試験での試験方向）に対して平行に配置して測定した表面硬度と一致した。単位はＮ／ｍｍ$^2$で表した。

[0218]　得られた値を基に、下記基準で評価し、下記表１に結果を示した。

なお、評価が「Ｃ」以上であるとセルロースアセテートフィルムとしての硬度が高く、加工性の観点から十分に実用的である。

[0219] 表面硬度の評価基準

Ａ：ヌープ硬度が２２５Ｎ／ｍｍ$^2$以上

Ｂ：ヌープ硬度が２１０Ｎ／ｍｍ$^2$以上２２５Ｎ／ｍｍ$^2$未満

Ｃ：ヌープ硬度が１９０Ｎ／ｍｍ$^2$以上２１０Ｎ／ｍｍ$^2$未満

Ｄ：ヌープ硬度が１８０Ｎ／ｍｍ$^2$以上１９０Ｎ／ｍｍ$^2$未満

Ｅ：ヌープ硬度が１８０Ｎ／ｍｍ$^2$未満

[0220]（引張り弾性率の測定）

上記で作製した各光学フィルムから１５０ｍｍ×１０ｍｍのサンプルを切り出し、東洋ボールドウィン（株）製万能引張り試験機「ＳＴＭ　Ｔ５０ＢＰ」を用い、２５℃、６０ＲＨ％雰囲気下、引張速度１０％／分で０．１％伸びと０．５％伸びにおける応力を測定し、その傾きから弾性率を求めた。なお、測定は各々直交する任意の２方向について行い、それらの相乗平均を求め、得られた値を引張り弾性率（単位：ＧＰａ）とした。

[0221] （ハードコート層付き光学フィルムの作製）

上記で作製した各セルロースアセテートからなる単層の光学フィルムの表面に下記の硬化性組成物のハードコート層溶液を塗布し、紫外線を照射して硬化させ、厚み６μｍのハードコート層を形成したハードコート層付き光学フィルムを作製した。

なお、下記表１では、単層の光学フィルムＮｏ．と、これに対応するハードコート層付き光学フィルムＮｏ．に共通のフィルムＮｏ．を付けて表している。

なお、以後の実施例でも単層の光学フィルムこれに対応するハードコート層付き光学フィルムを作製し、同様の番号を付けている。

[0222] ――――――――――――――――――――――――――――――――――――――――

ハードコート層溶液の硬化性組成

――――――――――――――――――――――――――――――――――――――――

モノマー　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（混合質量比３／２）
　　５３．５質量部

ＵＶ重合開始剤　Ｉｒｇａｃｕｒｅ™９０７
　　（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製）　１．５質量部

酢酸エチル　４５質量部

――――――――――――――――――――――――――――――――――――――――

[0223] （密着性評価方法）

上記で作製した各ハードコート層付き光学フィルム１０１～１０５およびｃ０１～ｃ０３について、ＪＩＳ　Ｋ　５６００に準処した碁盤目試験を行った。具体的には、硬化済みハードコート層付き光学フィルムをＸｅで４８時間照射した。Ｘｅの照射後のハードコート層に１ｍｍ間隔で縦横に１１本の切れ込みを入れて１ｍｍ角の碁盤目を１００個作った。この上にセロハンテープおよびマイラーテープを貼り付け、素早く剥がし剥がれた箇所を目視観察により密着評価した。なお、Ｘｅの照射はスガ試験機株式会社製のスー

パーキセノンウェザーメーターＳＸ７５を用いた。

密着性は下記基準で評価し、下記表１に結果を示した。評価が「Ｂ」以上であると、セルロースアセテートフィルムとハードコート層との密着性が高く、優れた光耐久性を発揮する。

[0224] 密着性の評価基準

Ａ：剥がれ箇所０～３０マス

Ｂ：剥がれ箇所３１～５０マス

Ｃ：剥がれ箇所５１～６５マス

Ｄ：剥がれ箇所６６～８０マス

Ｅ：剥がれ箇所８１マス以上

[0225] これらの結果をまとめて下記表１に示す。

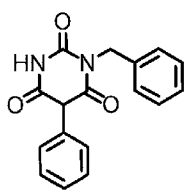
[0226] [表1]

| フィルム No. | 化合物番号 | 添加量（質量部注1)） | 引張り弾性率（GPa） | ヌープ硬度 | | 密着性 | 備考 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 測定値（N/mm²） | 評価 | | |
| 101 | (1) | 10 | 4.51 | 230 | A | A | 本発明 |
| 102 | (2) | 10 | 4.25 | 212 | B | A | |
| 103 | (9) | 10 | 4.34 | 218 | B | B | |
| 104 | (13) | 10 | 3.72 | 190 | C | A | |
| 105 | (21) | 10 | 4.30 | 215 | B | B | |
| c01 | 比較化合物1 | 10 | 4.54 | 231 | A | C | 比較例 |
| c02 | 比較化合物2 | 10 | 3.6 | 181 | D | B | |
| c03 | なし | 10 | 3.59 | 178 | E | A | |

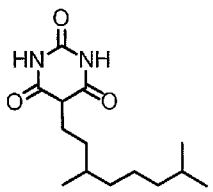
注1）セルロースアシレート100質量部に対する質量部を表す。

[0227] ここで、比較化合物１は特開２０１１－１１８１３５号公報に記載の有機酸Ａであり、比較化合物２は特開２００２－３２２２９４号公報に記載のオイルゲル化剤（３３）である。

[0228] [化7]



比較化合物1



比較化合物2

[0229] 表１から明らかなように、本発明のハードコート層付き光学フィルム１０１～１０５は、いずれも、比較化合物を使用したハードコート層付き光学フィルムと比べて、引張り弾性率、硬度および密着性に優れ、本発明の一般式（Ｉ）で現される化合物は、ハードコート層付き光学フィルムの引張り弾性率、硬度および密着性の改善に貢献することが分かった。

一般式（Ｉ）で表される化合物は、セルロースアセテートの分子鎖内の隙間に入り込みやすく、セルロースアセテートのエステル結合と効果的に水素結合を形成するため、硬度が向上したと考えられる。

光学フィルムｃ０２における比較化合物２と比べると、本発明の光学フィルム１０１～１０５はいずれも高い硬度を示している。これは、一般式（Ｉ）で表される化合物が環構造を有することによってセルロースアセテートとの相溶性に優れ、さらに、水素結合の相互作用がより強まっているものと考えられる。

また、光学フィルムｃ０１における比較化合物１に比べると、本発明の光学フィルム１０１～１０５はいずれもハードコート層との高い密着性を示している。これは、一般式（Ｉ）で表される化合物がその骨格の５位にアルキル基または水素原子を有していることによって、フィルム中での吸収波長が短波化しており、光照射によるセルロースアセテートの劣化が抑制されているためと考えられる。

[0230] 実施例２

（Ｂ）セルロースアシレート（光学フィルム）の作製および評価－２－

一般式（Ｉ）で表される化合物の種類を下記表２に記載のように変更したこと以外は実施例１と同様にして本発明の光学フィルム１２１～１２９を作製した。各特性の評価は実施例１と同様にして行った。

[0231]

[表2]

| フィルムNo. | 一般式（Ｉ）で表される化合物 | | フィルム性能 | | 備考 |
|---|---|---|---|---|---|
| | 化合物番号 | 添加量（質量部注1）） | ヌープ硬度 | 密着性 | |
| 121 | (4) | 10 | B | A | 本発明 |
| 122 | (5) | 10 | A | A | |
| 123 | (6) | 10 | B | A | |
| 124 | (7) | 10 | C | A | |
| 125 | (10) | 10 | A | A | |
| 126 | (14) | 10 | A | A | |
| 127 | (20) | 10 | B | A | |
| 128 | (22) | 10 | A | B | |
| 129 | (27) | 10 | A | A | |

注1）セルロースアシレート100質量部に対する質量部を表す。

[0232] 表２から明らかなように、本発明の光学フィルム１２１～１２９は、いずれも、引張り弾性率、硬度および密着性が高く、一般式（Ｉ）で表される化合物は、いずれも、光学フィルムの引張り弾性率、硬度および密着性の改善に貢献することが分かった。

[0233] 実施例３

実施例１と同様にして、セルロースアシレートの置換度、各添加剤（一般式（Ｉ）で表される化合物）の種類とを下記表３に記載のように変更した以外は、実施例１と同様にして、本発明の光学フィルム１３１～１３６を作製した。

各特性の評価は実施例１と同様にして行った。

それぞれのヌープ硬度の値を、添加剤を加えずに作製したフィルムのヌープ硬度の値と比較して下記の基準で評価し、結果を下記表３に示した。

[0234] Ａ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．１５倍以上

Ｂ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．０５倍以上１．１５倍未満

Ｃ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．００倍以上１．０５倍未満

Ｄ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．００倍未満

[0235]

[表3]

| フィルム | セルロースアシレート | 一般式(Ｉ)で表される化合物 | | 膜厚 | フィルム性能 | | 備考 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| No. | アセチル置換度 | 化合物番号 | 添加量(質量部注1) | (μｍ) | ヌープ硬度 | 密着性 | |
| 131 | 2.42 | (1) | 10 | 54 | A | B | 本発明 |
| 132 | 2.42 | (2) | 10 | 61 | B | B | 本発明 |
| 133 | 2.77 | (5) | 10 | 62 | B | B | 本発明 |
| 134 | 2.93 | (1) | 10 | 57 | A | B | 本発明 |
| 135 | 2.93 | (5) | 10 | 59 | A | A | 本発明 |
| 136 | 2.93 | (9) | 10 | 60 | A | A | 本発明 |

注1)セルロースアシレート100質量部に対する質量部を表す。

[0236] 表３から明らかなように、一般式（Ｉ）で表される化合物を含有する本発明の光学フィルム１３１～１３６は、硬度および密着性に優れるが、一般式（Ｉ）で表される化合物は、特に総アセチル置換度（Ｂ）が高いセルロースアセテートと相俟って、硬度および密着性の改善に効果があることがわかった。

[0237] 実施例４

実施例１と同様にして、セルロースアシレートの種類、各添加剤（一般式（Ｉ）で表される化合物）の種類、セルロースアシレートフィルムの膜厚を下記表４に記載のように変更した以外は、実施例１と同様にして、光学フィルム１４１～１４４およびｃ４１～ｃ４３を作製した。

各特性の評価は実施例１と同様にして行った。ただし、表面硬度の評価に際しては、下記のとおり、膜厚に応じて押し込み荷重を変更した。

[0238] ＜表面硬度の評価＞

上記で得られた光学フィルムを、押し込み荷重２０ｍＮとする以外は実施例１に記載の方法と同様にして、表面硬度を測定した。単位は、Ｎ／ｍｍ$^2$で表した。

それぞれのフィルムのヌープ硬度の値を、添加剤を加えずに作製したフィルムのヌープ硬度の値と比較して、下記の基準で評価した。

[0239] Ａ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．１５倍以上

Ｂ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．０５倍以上１．１５倍未満

Ｃ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．００倍以上１．０５倍未満

Ｄ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．００倍未満

[0240] [表4]

| フィルム No. | セルロースアシレート アセチル置換度 | 一般式（Ｉ）で表される化合物 化合物番号 | 添加量(質量部注1)) | 膜厚 (μm) | フィルム性能 ヌープ硬度 | 密着性 | 備考 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 141 | 2.86 | (1) | 12 | 31 | A | A | 本発明 |
| 142 | 2.86 | (2) | 12 | 26 | B | A | 本発明 |
| 143 | 2.86 | (5) | 12 | 23 | A | A | 本発明 |
| 144 | 2.86 | (9) | 12 | 42 | A | B | 本発明 |
| c41 | 2.86 | 比較化合物1 | 12 | 25 | A | C | 比較例 |
| c42 | 2.86 | 比較化合物2 | 12 | 27 | D | B | 比較例 |
| c43 | 2.86 | なし | 0 | 26 | — | A | 比較例 |

注1)セルロースアシレート100質量部に対する質量部を表す。

[0241] 表４から明らかなように、本発明の化合物を含むフィルムでは、薄膜化した際にも好ましい表面硬度と密着性を発現できることがわかった。

[0242] 実施例５

（鉛筆硬度評価）

上記実施例１で密着性を評価した各ハードコート層付き光学フィルムを、２５℃、相対湿度６０％の条件で２時間調湿した後、ＪＩＳ－Ｓ６００６が規定する試験用鉛筆を用いて、ＪＩＳ－Ｋ５４００が規定する鉛筆硬度評価法に従い、５００ｇのおもりを用いて各硬度の鉛筆でハードコート層表面を５回繰り返し引っ掻き、傷が１本できるまでの硬度を測定した。なお、ＪＩＳ－Ｋ５４００で定義される傷は塗膜の破れ、塗膜のすり傷であり、塗膜のへこみは対象としないと記載されているが、本評価では、塗膜のへこみも含めて傷と判断した。実用上は、３Ｈ以上が好ましく、数値が高いほど、高硬度なため好ましい。その結果、本発明の一般式（Ｉ）で表される化合物を用いて作製された光学フィルム１０１～１０５はいずれも３Ｈと良好な値を示すことがわかった。

[0243] 実施例６

（Ｃ）偏光板保護フィルム（光学フィルム）および偏光板の作製と評価

（Ｃ－１）偏光板保護フィルム（光学フィルム）の作製

（セルロースアセテートの調製）

セルロースアセテートは、実施例１で調製したものを使用した。

[0244] （表層用ドープの調製）

・セルロースアセテート溶液の調製

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

[0245] ――――――――――――――――――――――――――――――――――――――――

セルロースアセテート溶液の組成

――――――――――――――――――――――――――――――――――――――――

| | |
|---|---|
| 総アセチル置換度（Ｂ）２．８７、重合度３７０のセルロースアセテート | １００．０質量部 |
| 第一工業化学社製モノペット（登録商標）ＳＢ（可塑剤） | ９．０質量部 |
| イーストマン・ケミカル社製ＳＡＩＢ－１００（可塑剤） | ３．０質量部 |
| メチレンクロライド（第１溶媒） | ３５３．９質量部 |
| メタノール（第２溶媒） | ８９．６質量部 |
| ｎ－ブタノール（第３溶媒） | ４．５質量部 |

――――――――――――――――――――――――――――――――――――――――

[0246] なお、第一工業化学社製モノペット（登録商標）ＳＢはショ糖の安息酸エステルであり、イーストマン・ケミカル社製ＳＡＩＢ－１００はショ糖の酢酸およびイソ酪酸の混合エステルである。

[0247] ・マット剤溶液の調製

下記の組成物を分散機に投入し、攪拌して各成分を溶解し、マット剤溶液を調製した。

[0248] ――――――――――――――――――――――――――――――――――――――――

マット剤溶液の組成

――――――――――――――――――――――――――――――――――――――――

| | |
|---|---|
| 平均粒子サイズ２０ｎｍのシリカ粒子（ＡＥＲＯＳＩＬ　Ｒ９７２、日本アエロジル（株）製） | ２．０質量部 |
| メチレンクロライド（第１溶媒） | ６９．３質量部 |
| メタノール（第２溶媒） | １７．５質量部 |
| ｎ－ブタノール（第３溶媒） | ０．９質量部 |
| 調製した上述のセルロースアセテート溶液 | ０．９質量部 |

[0249] ・紫外線吸収剤溶液の調製

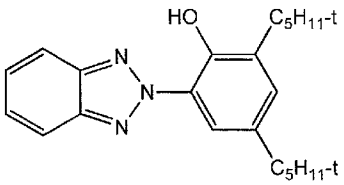
下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、紫外線吸収剤溶液を調製した。

[0250]

紫外線吸収剤溶液の組成

| | |
|---|---|
| 下記紫外線吸収剤（ＵＶ－１） | ２０．０質量部 |
| メチレンクロライド（第１溶媒） | ６１．０質量部 |
| メタノール（第２溶媒） | １５．４質量部 |
| ｎ－ブタノール（第３溶媒） | ０．８質量部 |
| 調製した上述のセルロースアセテート溶液 | １２．８質量部 |

[0251] [化8]




（UV－1）

[0252] 上記マット剤溶液の１．３質量部と、紫外線吸収剤溶液の３．４質量部をそれぞれ濾過後にインラインミキサーを用いて混合し、さらにセルロースアセテート溶液を９５．３質量部加えて、インラインミキサーを用いて混合し、スキン層（表層）用溶液を調製した。

[0253] （基層用ドープの調製）

・セルロースアセテート溶液の調製

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して各成分を溶解し、基層用ドープを調製した。

[0254] ――――――――――――――――――――――――――――――――――――――――

セルロースアセテート溶液の組成

――――――――――――――――――――――――――――――――――――――――

| | |
|---|---|
| 総アセチル置換度（Ｂ）２．８７、重合度３７０のセルロースアセテート | １００．０質量部 |
| 第一工業化学社製モノペット（登録商標）ＳＢ（可塑剤） | ９．０質量部 |
| イーストマン・ケミカル社製ＳＡＩＢ－１００（可塑剤） | ３．０質量部 |
| 例示化合物（１） | ４．０質量部 |
| 上記紫外線吸収剤（ＵＶ－１） | ２．０質量部 |
| メチレンクロライド（第１溶媒） | ２９７．７質量部 |
| メタノール（第２溶媒） | ７５．４質量部 |
| ｎ－ブタノール（第３溶媒） | ３．８質量部 |

――――――――――――――――――――――――――――――――――――――――

[0255] （流延）

ドラム流延装置を用い、上記のように調製した基層用ドープと、その両側にスキン層（表層）用ドープとを３層同時にステンレス製の流延支持体（支持体温度－９℃）に流延口から均一に流延した。各層のドープ中の残留溶媒量が略７０質量％の状態で剥ぎ取り、フィルムの幅方向の両端をピンテンターで固定し、残留溶媒量が３～５質量％の状態で、横方向に１．２８倍延伸しつつ乾燥した。その後、熱処理装置のロール間を搬送することにより、さらに乾燥し、本発明の光学フィルムとしてのセルロースアセテートフィルム２０１を得た。得られたセルロースアセテートフィルム２０１の厚みは６０μｍ、幅は１４８０ｍｍであった。

[0256] 上記セルロースアセテートフィルム２０１の作製において、例示化合物（１）を添加しないこと以外は同様にしてセルロースアセテートフィルムＣ０１を作製した。

[0257] また、上記セルロースアセテートフィルム２０１の作製において、得られるセルロースアセテートフィルムの膜厚が４０μｍ、幅は１４８０ｍｍになるように流延、乾燥し、本発明の光学フィルムとしてのセルロースアセテートフィルム２１１を作製した。

このセルロースアセテートフィルム２１１の作製において、例示化合物（１）を添加しないこと以外は同様にしてセルロースアセテートフィルムＣ１１を作製した。

[0258] 同様に、上記セルロースアセテートフィルム２０１の作製において、得られるセルロースアセテートフィルムの膜厚が２５μｍ、幅は１４８０ｍｍになるように流延、乾燥し、本発明の光学フィルムとしてのセルロースアセテートフィルム２２１を作製した。

このセルロースアセテートフィルム２２１の作製において、例示化合物（１）を添加しないこと以外は同様にして比較のセルロースアセテートフィルムＣ２１を作製した。

[0259] さらに、上記セルロースアセテートフィルム２０１の作製において、モノペット（登録商標）ＳＢおよびＳＡＩＢ－１００の代わりに、重縮合エステル系可塑剤である下記重縮合ポリマー（Ａ）を１２質量部添加した以外はセルロースアセテートフィルム２０１と同様にして、本発明の光学フィルムとしてのセルロースアセテートフィルム２３１を作製した。

このセルロースアセテートフィルム２３１の作製において、例示化合物（１）を添加しないこと以外は同様にしてセルロースアセテートフィルムＣ３１を作製した。

[0260] 重縮合ポリマー（Ａ）：アジピン酸とエタンジオールからなるポリエステル（末端はヒドロキシ基）（数平均分子量＝１０００）

[0261] 作製した各セルロースアセテートフィルムに対して、表面硬度、および、

ハードコート層との密着性を評価した。これらの評価は実施例１と同様にして行った。なお、ハードコート層との密着性は、実施例１と同様にして、各セルロースアセテートフィルムの表面に上述の組成を有するハードコート溶液を塗布、硬化させて、厚み６μｍのハードコート層を形成して、評価した。さらに、本実施例ではハードコート層付きの硬度として鉛筆硬度も下記の方法により評価した。

得られた結果をまとめて後述の表５に示す。

なお、作製したこれらのセルロースアセテートフィルムは、以下において偏光板保護フィルムとも称す。

[0262] なお、表面硬度の測定は、実施例１と同様に行ったが、フィルム２２１、Ｃ２１についてはフィルムの膜厚に応じて押し込み荷重を２０ｍＮとして測定した。評価基準は下記の段階で評価した。

[0263] 偏光板保護フィルムの表面硬度の評価基準

一般式（Ｉ）で表される化合物を加えずに作製した光学フィルムの表面硬度の値と比較した。

[0264] Ａ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．１５倍以上

Ｂ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．０５以上１．１５未満

Ｃ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．００以上１．０５未満

Ｄ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．００未満

[0265] （鉛筆硬度評価）

各ハードコート層付きセルロースアシレートフィルムを、２５℃、相対湿度６０％の条件で２時間調湿した後、ＪＩＳ－Ｓ６００６が規定する試験用鉛筆を用いて、ＪＩＳ－Ｋ５４００が規定する鉛筆硬度評価法に従い、５００ｇのおもりを用いて各硬度の鉛筆でハードコート層表面を５回繰り返し引っ掻き、傷が１本できるまでの硬度を測定した。なお、ＪＩＳ－Ｋ５４００で定義される傷は塗膜の破れ、塗膜のすり傷であり、塗膜のへこみは対象と

しないと記載されているが、本評価では、塗膜のへこみも含めて傷と判断した。実用上は、３Ｈ以上が好ましく、数値が高いほど、高硬度なため好ましい。その結果、本発明の一般式（Ｉ）で表される化合物を用いて作製されたフィルムはいずれも３Ｈと良好な値を示すことがわかった。

[0266]（Ｃ－２）偏光板の作製

（偏光板保護フィルムの鹸化処理）

前記（Ｃ－１）で作製したセルロースアセテートフィルムからなる偏光板保護フィルム２０１を、２．３ｍｏｌ／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液に、５５℃で３分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、３０℃で０．０５ｍｏｌ／Ｌの硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに１００℃の温風で乾燥した。このようにして、偏光板保護フィルム２０１に対して表面の鹸化処理を行った。なお、偏光子は上述の［偏光板］の項で説明したような常用されているものを用いた。

[0267]（偏光板の作製）

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光子を作製した。

前記（Ｃ－１）で作製し、上記の鹸化処理を行った偏光板保護フィルム２０１を、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光子の片側に貼り付けた。市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックＴＤ８０ＵＦ、富士フイルム（株）製）も同様の鹸化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、鹸化処理した偏光板保護フィルム２０１が貼り付けてある側とは反対側の偏光子の面に、鹸化処理済みの上記市販のセルローストリアセテートフィルムを貼り付けた。

この際、偏光子の透過軸と、前記（Ｃ－１）で作製して鹸化処理済みの偏光板保護フィルム３０１の遅相軸とが平行するように配置した。また、偏光子の透過軸と鹸化処理済みの市販のセルローストリアセテートフィルムの遅相軸とは直交するように配置した。

このようにして本発明の偏光板２０１を作製した。

[0268] 本発明の偏光板保護フィルム２１１～２３１および比較の偏光板保護フィルムＣ０１～Ｃ３１についても、それぞれ上記と同様にして鹸化処理と偏光板の作製を行い、本発明の偏光板２１１～２３１および比較の偏光板Ｃ０１～Ｃ３１をそれぞれ作製した。

[0269] （偏光板耐久性の評価）

偏光板耐久性試験は偏光板をガラスに粘着剤を介して貼り付けた形態で次のように行った。

本発明において、偏光板の単板直交透過率ＣＴは、日本分光（株）製自動偏光フィルム測定装置ＶＡＰ－７０７０を用いて、以下の方法により３８０～７８０ｎｍの範囲で測定し、波長４１０ｎｍにおける測定値を採用した。

本発明の偏光板を、粘着剤を介してガラスの上に貼り付けたサンプル（５ｃｍ×５ｃｍ）を２つ作製した。この際、本発明の偏光板保護フィルムがガラスと反対側(空気界面)になるように貼り付けた。直交透過率測定はこのサンプルのガラスの側を光源に向けてセットして測定した。２つのサンプルをそれぞれ測定し、その平均値を直交透過率ＣＴとした。

その後、フィルムの膜厚に応じた条件下で各偏光板を経時保存した後に同様の方法で直交透過率ＣＴを測定した。経時前後の直交透過率ＣＴの変化を求め、これを偏光板耐久性として下記基準で評価した。

経時前の直交透過率は、いずれも０．１０％以下であった。下記の評価が「Ｂ」以上であると偏光板の耐久性が優れる。

なお、調湿なしの環境下での相対湿度は、０～２０％ＲＨの範囲であった。

得られた結果を表５に示した。

[0270] －経時条件－

偏光板２０１、２３１、Ｃ０１、Ｃ３１：

８０℃、相対湿度９０％ＲＨの環境下で１６８時間および３３６時間

偏光板２１１、Ｃ１１：

８０℃、相対湿度９０％ＲＨの環境下で１２０時間および２４０時間

偏光板２２１、Ｃ２１：

６０℃、相対湿度９５％ＲＨの環境下で５００時間および１０００時間

[0271] 偏光板耐久性の評価基準

Ａ：経時前後の直交透過率の変化が０．６％未満

Ｂ：経時前後の直交透過率の変化が０．６％以上０．７５％未満

Ｃ：経時前後の直交透過率の変化が０．７５％以上１．０％未満

Ｄ：経時前後の直交透過率の変化が１．０％以上

[0272]

[表5]

| フィルムNo. | 一般式(Ｉ)で表される化合物 | | 重縮合エステル系可塑剤 | | 膜厚(μm) | スーブ硬度 | 密着性 | 偏光板耐久性 | 備考 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 化合物番号 | 添加量(質量部注1) | 種類 | 添加量(質量部注1) | | | | | |
| 201 | (1) | 4 | なし | — | 60 | B | A | A | 本発明 |
| 211 | (1) | 4 | なし | — | 40 | A | A | A | |
| 221 | (1) | 4 | なし | — | 25 | A | A | A | |
| 231 | (1) | 4 | ポリマー(A)注2) | 12 | 60 | B | A | A | |
| C01 | なし | — | なし | — | 60 | — | A | D | 比較例 |
| C11 | なし | — | なし | — | 40 | — | A | D | |
| C21 | なし | — | なし | — | 25 | — | A | D | |
| C31 | なし | — | ポリマー(A)注2) | 12 | 60 | — | A | D | |

注1)セルロースアシレート100質量部に対する添加剤の質量部を表す。
注2)ポリマー(A)＝重縮合ポリマー(A)で、アジピン酸とエタンジオールからなるポリエステル（末端はヒドロキシ基）（数平均分子量＝１０００）

[0273] 表５において、一般式（Ｉ）で表される化合物の添加量は基層でのセルロースアセテート１００質量部に対する質量部を表す。

[0274] 上記表５の結果から、本発明の一般式（Ｉ）で表される化合物を含有する本発明の光学フィルムである偏光板保護フィルム２０１～２３１は、いずれも経時での偏光子の劣化を効果的に抑制した。

[0275] これに対して、本発明の一般式（Ｉ）で表される化合物を含まない比較の光学フィルムである偏光板保護Ｃ０１、Ｃ１１、Ｃ２１およびＣ３１は、本発明の偏光板保護フィルムと比較して、偏光板耐久性が劣った。

[0276] （Ｃ－４）偏光板の作製および評価－２－

例示化合物（１）に代えて例示化合物（４）、（７）および（１３）を用いたこと以外は実施例２と同様にして本発明の偏光板を製造した。これら偏光板について実施例２と同様にして耐久性を評価した。その結果、本発明の偏光板保護フィルムはいずれも経時での偏光子の劣化を抑制できた。

この結果、本発明の偏光板を使用することで、以上に示したような優れた性能の液晶表示装置が作製できる。

[0277] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

[0278] 本願は、２０１３年３月２２日に日本国で特許出願された特願２０１３－０６１１３に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

## 符号の説明

[0279] ２１Ａ、２１Ｂ　偏光板

２２　カラーフィルタ基板

２３　液晶層

２４　アレイ基板

２５　導光板

２６　光源

３１ａ、３１ａ’、３１ｂ　光学フィルム（偏光板保護フィルム）

３１１ａ　セルロースアシレートフィルム

３１１ｂ　ハードコート層

３２　偏光子

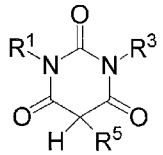
Ｒ　偏光方向

# 請求の範囲

[請求項1] セルロースアシレートおよび少なくとも１種の下記一般式（Ｉ）で表される化合物を含有する光学フィルム。

[化1]

一般式(I)



一般式（Ｉ）中、$R^1$および$R^3$は、各々独立に、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数２～２０のアルケニル基または炭素数６～２０の芳香族基を表す。$R^5$は、水素原子、炭素数１～２０の無置換アルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数２～２０のアルケニル基または下記式（１）で表されるアラルキル基を表す。ただし、$R^1$、$R^3$および$R^5$に存在する環構造の合計は１個または２個である。

式（１）： ＊－$L^5$－$Ar^5$

式（１）中、$L^5$は炭素数１～２０のアルキレン基を表す。$Ar^5$は炭素数６～２０の芳香族基を表す。＊は、一般式（Ｉ）の環構造に連結する位置である。

[請求項2] 前記一般式（Ｉ）における前記$R^5$が、炭素数１～２０の無置換アルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基または前記式（１）で表されるアラルキル基である請求項１に記載の光学フィルム。

[請求項3] 前記一般式（Ｉ）における$R^5$が、前記式（１）で表されるアラルキル基である請求項１または２に記載の光学フィルム。

[請求項4] 前記式（１）における前記$L^5$が、下記式（１－２）で表される基である請求項１～３のいずれか１項に記載の光学フィルム。

式（１－２）： －［C（$R^{51}$）（$R^{52}$）］n－

式（１－２）中、$R^{51}$および$R^{52}$は、各々独立に、水素原子、炭

素数１～１９のアルキル基、炭素数３～１９のシクロアルキル基、炭素数２～１９のアルケニル基または炭素数６～１９の芳香族基を表す。ｎは１～２０の整数を表す。

[請求項5] 前記式（１）における前記$L^5$が、前記$Ar^5$と置換もしくは無置換のメチレン基またはエチレン基で連結するアルキレン基である請求項１～４のいずれか１項に記載の光学フィルム。

[請求項6] 前記式（１）における前記$Ar^5$が、無置換、または、ハメットの置換基定数σｐが負の置換基が置換した、炭素数６～２０の芳香族基である請求項１～５のいずれか１項に記載の光学フィルム。

[請求項7] 前記一般式（Ｉ）における前記$R^3$および$R^5$が、それぞれ１個の芳香環構造を有する請求項１～６のいずれか１項に記載の光学フィルム。

[請求項8] 前記一般式（Ｉ）における前記$R^5$が、ハメットの置換基定数σｐおよびσｍが共に負である請求項１～７のいずれか１項に記載の光学フィルム。

[請求項9] 前記セルロースアシレートの総アシル置換度Ａが、下記式を満足する請求項１～８のいずれか１項に記載の光学フィルム。

$$1.5 \leqq A \leqq 3.0$$

[請求項10] 前記セルロースアシレートのアシル基がアセチル基であり、総アセチル置換度Ｂが下記式を満足するセルロースアシレートである請求項１～９のいずれか１項に記載の光学フィルム。

$$2.0 \leqq B \leqq 3.0$$

[請求項11] 前記光学フィルムが、少なくとも２層からなり、前記セルロースアシレートおよび少なくとも１種の前記一般式（Ｉ）で表される化合物を含む層に、さらにハードコート層を有する請求項１～１０のいずれか１項に記載の光学フィルム。

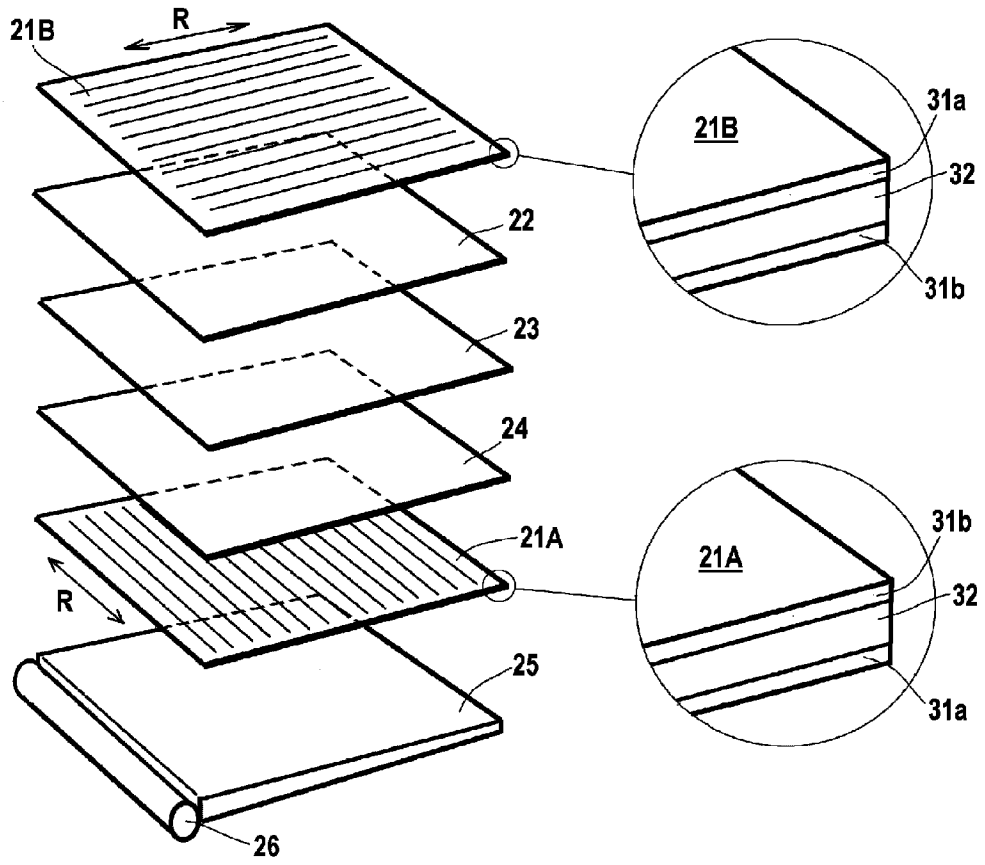
[請求項12] 偏光子と、該偏光子の少なくとも一方の面に請求項１～１１のいずれか１項に記載の光学フィルムを有する偏光板。

[請求項13] 請求項１２に記載の偏光板と液晶セルを少なくとも有する液晶表示装置。

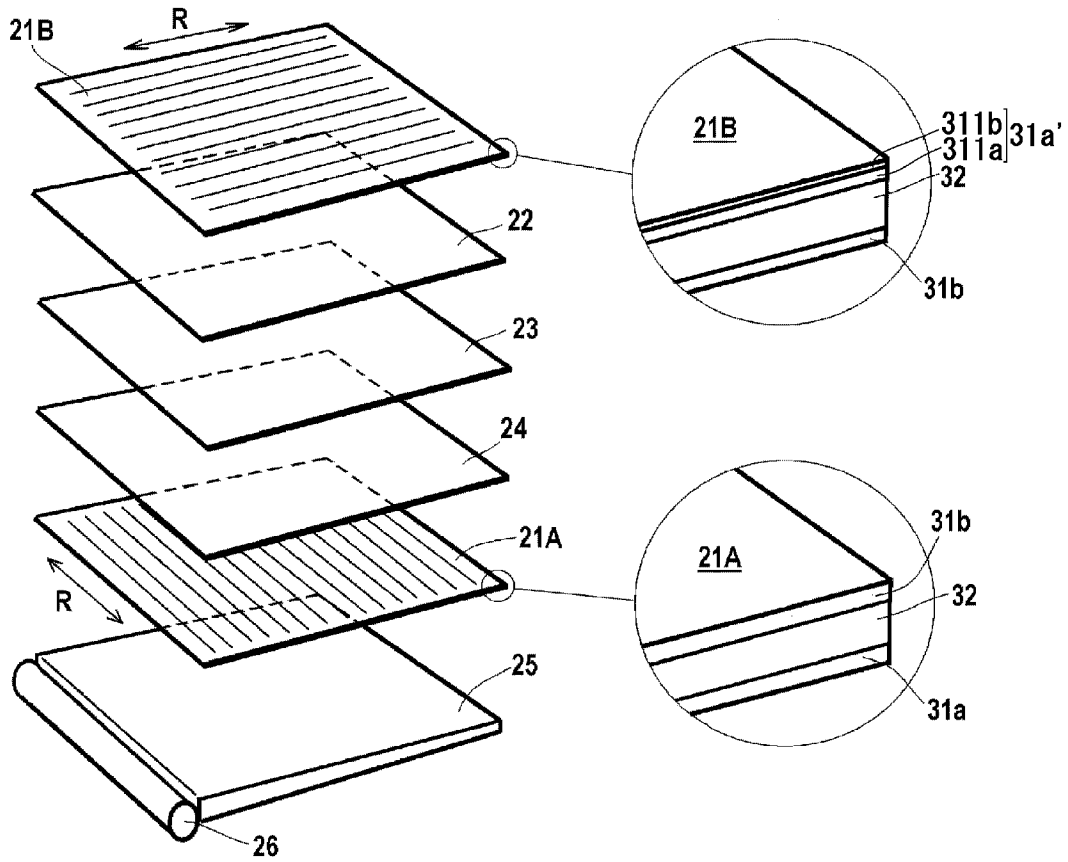
[請求項14] 前記液晶セルの両側に偏光板を有し、該偏光板の少なくとも一方が、請求項１２に記載の偏光板である請求項１３に記載の液晶表示装置。

[請求項15] 視認側に配置された前記偏光板の視認側表面にハードコート層を有する請求項１３または１４に記載の液晶表示装置。

[図1]



[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/057563

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*G02B5/30*(2006.01)i, *B32B23/04*(2006.01)i, *C08J5/18*(2006.01)i, *G02F1/1335*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02B5/30, B32B23/04, C08J5/18, G02F1/1335

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

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2011-118135 A (Fujifilm Corp.), 16 June 2011 (16.06.2011), claims; paragraph [0133] & US 2011/0134374 A1 | 1-15 |
| A | JP 2011-126968 A (Fujifilm Corp.), 30 June 2011 (30.06.2011), claims; paragraphs [0023], [0024] (Family: none) | 1-15 |
| E,A | JP 2014-59548 A (Fujifilm Corp.), 03 April 2014 (03.04.2014), claims; paragraphs [0113], [0292] (Family: none) | 1-15 |

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 May, 2014 (19.05.14)

Date of mailing of the international search report
27 May, 2014 (27.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2014/057563

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| E,A | JP 2014-59547 A (Fujifilm Corp.),<br>03 April 2014 (03.04.2014),<br>claims; paragraphs [0114], [0309]<br>(Family: none) | 1-15 |
| P,A | WO 2013/168656 A1 (Fujifilm Corp.),<br>14 November 2013 (14.11.2013),<br>paragraphs [0054], [0227]<br>& JP 2013-254190 A & TW 201403145 A | 1-15 |
| A | WO 2012/169629 A1 (Fujifilm Corp.),<br>13 December 2012 (13.12.2012),<br>paragraph [0132]<br>& JP 2013-46992 A & US 2014/0099452 A1<br>& KR 10-2014-0033111 A & CN 103596740 A | 1-15 |
| A | JP 63-121828 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.),<br>25 May 1988 (25.05.1988),<br>page 7, lower left column, example 5<br>& US 4714838 A & EP 266882 A2<br>& CA 1278366 A & AU 592672 B | 1-15 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５７５６３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/30(2006.01)i, B32B23/04(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/30, B32B23/04, C08J5/18, G02F1/1335

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１４年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１４年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１４年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus(STN)
REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| Ａ | JP 2011-118135 A（富士フイルム株式会社）2011.06.16, 特許請求の範囲、段落［０１３３］ & US 2011/0134374 A1 | １－１５ |
| Ａ | JP 2011-126968 A（富士フイルム株式会社）2011.06.30, 特許請求の範囲、段落［００２３］［００２４］（ファミリーなし） | １－１５ |
| Ｅ，Ａ | JP 2014-59548 A（富士フイルム株式会社）2014.04.03, 特許請求の範囲、段落［０１１３］［０２９２］（ファミリーなし） | １－１５ |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

| | |
|---|---|
| 国際調査を完了した日<br>１９．０５．２０１４ | 国際調査報告の発送日<br>２７．０５．２０１４ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>東京都千代田区霞が関三丁目４番３号 | 特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｏ　９２２５<br>藤岡　善行<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１ |

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| Ｅ，Ａ | JP 2014-59547 A（富士フイルム株式会社）2014.04.03，特許請求の範囲、段落［０１１４］［０３０９］（ファミリーなし） | １－１５ |
| Ｐ，Ａ | WO 2013/168656 A1（富士フイルム株式会社）2013.11.14，段落［００５４］［０２２７］& JP 2013-254190 A & TW 201403145 A | １－１５ |
| Ａ | WO 2012/169629 A1（富士フイルム株式会社）2012.12.13，段落［０１３２］ & JP 2013-46992 A & US 2014/0099452 A1 & KR 10-2014-0033111 A & CN 103596740 A | １－１５ |
| Ａ | JP 63-121828 A（ミネソタ　マイニング　アンド　マニュフアクチユアリング　カンパニー）1988.05.25，７頁左下欄実施例５ & US 4714838 A & EP 266882 A2 & CA 1278366 A & AU 592672 B | １－１５ |