

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5617543号
(P5617543)

(45) 発行日 平成26年11月5日 (2014. 11. 5)

(24) 登録日 平成26年9月26日 (2014. 9. 26)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 B 5/30 (2006. 01)

G O 2 B 5/30

G O 2 F 1/1335 (2006. 01)

G O 2 F 1/1335 5 1 0

G O 2 F 1/13363 (2006. 01)

G O 2 F 1/13363

請求項の数 4 (全 71 頁)

(21) 出願番号 特願2010-248191 (P2010-248191)
 (22) 出願日 平成22年11月5日 (2010. 11. 5)
 (65) 公開番号 特開2012-98646 (P2012-98646A)
 (43) 公開日 平成24年5月24日 (2012. 5. 24)
 審査請求日 平成25年5月16日 (2013. 5. 16)

(73) 特許権者 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 110001254
 特許業務法人光陽国際特許事務所
 (72) 発明者 久木 亮太
 東京都八王子市石川町2970番地コニカ
 ミノルタオプト株式会社内

審査官 薄井 義明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 位相差フィルム、偏光板及び液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (1) を満たすセルロースアシレートを含むコア層と、下記式 (2) を満たすセルロースアシレートを含み前記コア層よりも膜厚が薄いスキン層を、該コア層の両面に有する位相差フィルムであって、

該位相差フィルムの面内方向のレターデーション R_o 及び厚み方向のレターデーション R_{th} がそれぞれ $20 \leq R_o (nm) \leq 100$ 、 $40 \leq R_{th} (nm) \leq 200$ を満たし、

前記コア層とスキン層が、円盤状化合物、棒状化合物、及び下記一般式 (P) で表される構造を有するポリエステル化合物から選ばれる同一の添加剤 A を各々含有し、

かつ、前記コア層及び前記スキン層のどちらか一方の層に含まれる該添加剤 A の含有量 (質量%) が $1 \text{ 質量} \% \sim 15 \text{ 質量} \%$ 、他方の層に含まれる該添加剤 A の含有量が $0.05 \text{ 質量} \% \sim 0.50 \text{ 質量} \%$ であり、さらに、

前記添加剤 A の S P 値 (溶解度パラメータ) が、前記コア層及び前記スキン層のどちらか一方の層のうち、前記添加剤 A の含有量が多い層のセルロースアシレートの S P 値よりも、前記添加剤 A の含有量が少ない層のセルロースアシレートの S P 値に近いことを特徴とする位相差フィルム。

式 (1) $2.0 < Z_1 < 2.5$ (式 (1) 中、 Z_1 はコア層のセルロースアシレートの総アシル置換度を表す。)式 (2) $2.7 < Z_2 < 3.0$

10

20

(式(2)中、Z₂はスキン層のセルロースアシレートの総アシル置換度を表す。)

一般式 (P) B - (G - A) n - G - B

(式中、Bはヒドロキシ基またはカルボン酸残基、Gは炭素数2～12のアルキレングリコール残基または炭素数6～12のアリールグリコール残基または炭素数が4～12のオキシアルキレングリコール残基、Aは炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸残基または炭素数6～12のアリールジカルボン酸残基を表し、またnは1以上の整数を表す。)

【請求項2】

前記添加剤AのSP値(溶解度パラメータ)が、コア層のセルロースアシレートのSP値とスキン層のセルロースアシレートのSP値の間の値にあることを特徴とする請求項1に記載の位相差フィルム。

10

【請求項3】

請求項1または2に記載の位相差フィルムを偏光子の少なくとも一方の面に有することを特徴とする偏光板。

【請求項4】

請求項3に記載の偏光板を液晶セルの少なくとも一方の面に有す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】

20

本発明は、位相差フィルム、偏光板及び液晶表示装置に関し、より詳しくはフィルムの透明性を損なうことなく層間剥離を大幅に改善した位相差フィルム、それを用いた偏光板及び液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置は、低電圧・低消費電力で小型化・薄膜化が可能など様々な利点からパーソナルコンピューターや携帯機器のモニター、テレビ用途に広く利用されている。特に、大画面で様々な角度から見たことが想定されるテレビ用途の液晶表示装置は視野角依存性に対する要求が厳しく、最近ではモニター用途の液晶表示装置に対する要求性能も高まっている。そのため、液晶セル内の液晶の配列状態を工夫することで視野角依存性が低減された様々なモードが提案され、例えば、IPS(In-Plane Switching)モード、OCB(Optically Compensatory Bend)モード、VA(Vertically Aligned)モードなどの液晶表示装置が様々な研究されている。

30

【0003】

しかしながら、これらの液晶表示装置であっても、視野角特性は十分とは言えず、更なる向上が求められていることから、視野角特性の改善の為、一般に液晶表示装置は液晶セル、視野角特性を改善するための位相差フィルム(位相差板ともいう)、偏光板から構成されている。上記位相差フィルムは画像着色を解消したり、視野角を拡大したりするために用いられており、樹脂フィルムを延伸して複屈折性を付与したフィルムを偏光板に貼り付けて用いたり、等方性の偏光板用保護フィルムに任意の方向に液晶分子を配向させた液晶層を設けることで位相差層としての複屈折性を付与する技術などが知られている。ところが、これらの技術は位相差フィルムや位相差層を偏光板用保護フィルムとは別に設ける必要があり、偏光板の製造方法が複雑化してコストが増大するという問題があった。

40

【0004】

それに対し、偏光板用の保護フィルムとして広く用いられているセルロースアシレートフィルムに位相差フィルムとしての機能も付与することで、簡素な構成で視野角特性を改善することができる偏光板を製造可能な位相差フィルムが提案されている(例えば、特許文献1参照。)

【0005】

50

セルロースアシレートフィルムは、他のポリマーフィルムと比較して、透湿性に富み、親水性の高いPVAなどが一般的に用いられる偏光板の偏光子との接着性が高く、光学的等方性が高いことから各種液晶表示装置に用いられる偏光板用の保護フィルムとして一般的に用いられている為、これに位相差フィルムとしての機能を付与することで、部品点数を増やすことなく、簡素な構成で視認性を高めることが可能となる。

【0006】

特許文献1では、セルローストリアセテートにレターデーション上昇剤を添加することで、所望の位相差値を付与した位相差フィルムについて記載されている。

【0007】

しかしながら、特許文献1のように位相差フィルムとしての機能をセルロースアシレートフィルムに付与するために、レターデーション上昇剤を用いた場合、レターデーション上昇剤の添加により得られた面内方向のレターデーション値は、順波長分散性（長波長ほどR値が小さい）またはフラットな波長分散性（波長によらずR値が一定）を示す。面内レターデーション値が、順波長分散又はフラットな波長分散性を有する場合は、特定の波長の光に対して光学補償可能なレターデーション値に設定した場合に、別の波長に対しては最適なレターデーション値とならず、広い帯域の光学補償ができない為、改善が求められている。

【0008】

そこで、レターデーション発現性と波長分散性を両立する手段として、ジアセチルセルロースのようなアシル基置換度が低いセルロースアセテートを使用することが提案されている（例えば、特許文献2参照。）。レターデーション値を高めるためには、ジアセチルセルロースの中でもアシル基置換度の低いものが必要となるが、アシル基置換度が低いと酸化する為、特許文献2にみられるようにコア層をジアセチルセルロースとし、スキン層をトリアセチルセルロースとする積層フィルムとすることが構成として好ましい。

【0009】

また一方で、偏光板作成からパネル貼号までの工程において、生産性向上のために、ロールで巻き取った偏光板を直接パネルに貼ってから偏光板を切断する方式が考えられており、偏光板用の保護フィルムとしてのセルロースアシレートフィルムにはさらなる薄膜化が求められている。

【0010】

薄膜化しようとする、低温で高い延伸率で延伸処理を行う必要がある。しかしながら、高い延伸率を加えてフィルムを作成すると脆性が劣化し、特許文献2のような積層フィルムにおいては偏光板をカットする際において、層間で裂けや分離が生じる「層間剥離」が生じ易くなる問題が起こることがわかった。

【0011】

層間剥離が起こると、品質故障による歩留まり低下に繋がるが、特に上記ロールで巻き取った偏光板を直接パネルに貼ってから偏光板を切断する方式では、わずかな層間剥離が重大な歩留まり低下になるため、従来よりもさらに厳しい品質要求が求められる。

【0012】

層間剥離を防止するための技術としては、積層フィルムの層間に粘着層を設ける技術が開示されている（例えば、特許文献3参照。）、また特許文献4には隣接する層のガラス転移温度の差が5℃以内であることを特徴とする積層位相差フィルムが開示されている。

【0013】

さらに非特許文献1では、層間強度が隣接する樹脂の相溶性（溶解度パラメータ）に依存していることが記されている。

【0014】

しかしながら、特許文献3のような粘着層を設けることは、コスト高や生産面での負荷に課題が残る。また、特許文献4や非特許文献1では、ガラス転移温度や相溶性を合わせ

10

20

30

40

50

るために、各層に使用できる樹脂や添加剤が大きく制限され、本課題のようなアシル基の大きく異なるセルロースアシレート同士には適用しにくいという問題があり、例えば添加剤が両方に混ざらない場合にはヘイズが上昇し、フィルムの透明性が著しく損なわれる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】欧州特許0911656A2号明細書

【特許文献2】特開2004-268281号公報

【特許文献3】特開2003-136635号公報

【特許文献4】特開2004-163684号公報

10

【非特許文献】

【0016】

【非特許文献1】D I C T e c h n i c a l R e v i e w N o . 1 4 / 2 0 0 8 (D I C 株式会社)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明の目的は、フィルムの透明性を損なうことなく層間剥離を大幅に改善した位相差フィルムを提供することであり、さらに該位相差フィルムを用いた透明性に優れた偏光板、及び視認性に優れた液晶表示装置を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【0019】

1. 下記式(1)を満たすセルロースアシレートを含むコア層と、下記式(2)を満たすセルロースアシレートを含み前記コア層よりも膜厚が薄いスキン層を、該コア層の両面に有する位相差フィルムであって、

該位相差フィルムの面内方向のレターデーション R_o 及び厚み方向のレターデーション R_{th} がそれぞれ $20 < R_o (nm) < 100$ 、 $40 < R_{th} (nm) < 200$ を満たし、

30

前記コア層とスキン層が、円盤状化合物、棒状化合物、及び下記一般式(P)で表される構造を有するポリエステル化合物から選ばれる同一の添加剤Aを各々含有し、

かつ、前記コア層及び前記スキン層のどちらか一方の層に含まれる該添加剤Aの含有量(質量%)が1質量%～15質量%、他方の層に含まれる該添加剤Aの含有量が0.05質量%～0.50質量%であり、さらに、

前記添加剤AのSP値(溶解度パラメータ)が、前記コア層及び前記スキン層のどちらか一方の層のうち、前記添加剤Aの含有量が多い層のセルロースアシレートのSP値よりも、前記添加剤Aの含有量が少ない層のセルロースアシレートのSP値に近いことを特徴とする位相差フィルム。

【0020】

40

式(1) $2.0 < Z_1 < 2.5$

(式(1)中、 Z_1 はコア層のセルロースアシレートの総アシル置換度を表す。)

式(2) $2.7 < Z_2 < 3.0$

(式(2)中、 Z_2 はスキン層のセルロースアシレートの総アシル置換度を表す。)

一般式(P) $B - (G - A)_n - G - B$

(式中、Bはヒドロキシ基またはカルボン酸残基、Gは炭素数2～12のアルキレングリコール残基または炭素数6～12のアリールグリコール残基または炭素数が4～12のオキシアルキレングリコール残基、Aは炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸残基または炭素数6～12のアリールジカルボン酸残基を表し、またnは1以上の整数を表す。)

)

50

【 0 0 2 1 】

2. 前記添加剤 A の S P 値（溶解度パラメータ）が、コア層のセルロースアシレートの S P 値とスキン層のセルロースアシレートの S P 値の間の値にあることを特徴とする前記 1 に記載の位相差フィルム。

【 0 0 2 2 】

3. 前記 1 または 2 に記載の位相差フィルムを偏光子の少なくとも一方の面に有することを特徴とする偏光板。

【 0 0 2 3 】

4. 前記 3 に記載の偏光板を液晶セルの少なくとも一方の面に有することを特徴とする液晶表示装置。

10

【 発明の効果 】

【 0 0 2 4 】

本発明によれば、フィルムの透明性を損なうことなく層間剥離を大幅に改善した位相差フィルムを提供することになり、さらに該位相差フィルムを用いた透明性に優れた偏光板、及び視認性に優れた液晶表示装置を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 5 】

【 図 1 】 共流延ダイ及び流延して多層構造ウェブを形成したところを表した模式図である。

【 発明を実施するための形態 】

20

【 0 0 2 6 】

以下本発明を実施するための形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 2 7 】

本発明の位相差フィルムは、下記式（ 1 ）を満たすセルロースアシレートを含むコア層と、下記式（ 2 ）を満たすセルロースアシレートを含み前記コア層よりも膜厚が薄いスキン層を、該コア層の両面に有する位相差フィルムであって、

該位相差フィルムの面内方向のレターデーション R_o 及び厚み方向のレターデーション R_{th} がそれぞれ $20 \leq R_o (nm) \leq 100$ 、 $40 \leq R_{th} (nm) \leq 200$ を満たし、

30

前記コア層とスキン層が、円盤状化合物、棒状化合物、及び下記一般式（ P ）で表される構造を有するポリエステル化合物から選ばれる同一の添加剤 A を各々含有し、

かつ、コア層及びスキン層のどちらか一方の層に含まれる該添加剤 A の含有量（質量 %）が 1 質量 % ～ 15 質量 %、他方の層に含まれる該添加剤 A の含有量が 0.05 質量 % ～ 0.50 質量 %であることを特徴とする。

【 0 0 2 8 】

式（ 1 ） $2.0 < Z_1 < 2.5$

（式（ 1 ）中、 Z_1 はコア層のセルロースアシレートの総アシル置換度を表す。）

式（ 2 ） $2.7 < Z_2 < 3.0$

（式（ 2 ）中、 Z_2 はスキン層のセルロースアシレートの総アシル置換度を表す。）

40

一般式（ P ） $B - (G - A)_n - G - B$

（式中、B はヒドロキシ基またはカルボン酸残基、G は炭素数 2 ～ 12 のアルキレングリコール残基または炭素数 6 ～ 12 のアリーलगリコール残基または炭素数が 4 ～ 12 のオキシアルキレングリコール残基、A は炭素数 4 ～ 12 のアルキレンジカルボン酸残基または炭素数 6 ～ 12 のアリールジカルボン酸残基を表し、また n は 1 以上の整数を表す。）

本発明者は上記課題について鋭意検討した結果、本願請求項 1 に記載の積層フィルムの構成において、上記に示した特定の添加剤 A を用いた場合、一方の層に使用した添加剤 A と同一の添加剤 A をほんのわずかに他方の層に添加させることによって、フィルムの透明性を損なうことなく層間剥離を大幅に改善できることを突き止め本発明に至った。

【 0 0 2 9 】

50

また、請求項 2、及び請求項 3 記載のように、添加剤を加えた樹脂フィルムのコア/スキン層の S P 値が互いにより近づくことによって、隣接する層間の密着性が高まり層間剥離が顕著に改善されることを見出したものである。

【 0 0 3 0 】

本明細書中において、「コア層」とは前記式 (1) を満たすセルロースアシレートを含む層で、本発明の位相差フィルムの層の中で最も膜厚が厚い層のことをいい、「スキン層」とは、前記式 (2) を満たすセルロースアセテートを含み、「コア層」よりも膜厚が薄い層のことをいう。また、本発明は、「コア層」と「スキン層」の積層フィルムの「コア層」側に、更に「スキン層」があるが、この場合、「コア層」の両側に配置される「スキン層」は、膜厚が同じであっても異なってもよいが、「コア層」よりも薄いことは位相差発現性の観点から好ましい。

10

【 0 0 3 1 】

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。

【 0 0 3 2 】

<セルロースアシレート>

本発明の位相差フィルムは、下記式 (1) を満たすセルロースアシレートを含むコア層と、下記式 (2) を満たすセルロースアシレートを含む。

【 0 0 3 3 】

式 (1) $2.0 < Z1 < 2.5$

20

(式 (1) 中、Z 1 はコア層のセルロースアシレートの総アシル置換度を表す。)

式 (2) $2.7 < Z2 < 3.0$

(式 (2) 中、Z 2 はスキン層のセルロースアシレートの総アシル置換度を表す。)

まず、コア層に用いられるセルロースアシレートについて説明する。

【 0 0 3 4 】

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 位に遊離の水酸基を有している。セルロースアシレートは、これらの水酸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水酸基がアシル化している割合 (100 % のアシル化は置換度 1) を意味する。なお、アシル基の置換度は、A S T M - D 8 1 7 - 9 6 に規定の方法により求めたものである。

30

【 0 0 3 5 】

前記 Z 1 は、 $2.1 < Z1 < 2.5$ を満たすことがより好ましく、 $2.15 < Z1 < 2.45$ を満たすことがより好ましい。

【 0 0 3 6 】

セルロースアシレートの総アシル置換度が 2.0 以下である場合には、ドープ粘度の上昇によるフィルム面品質の劣化、延伸張力の上昇によるヘイズアップなどが発生することがある。また、総アシル置換度が 2.5 以上である場合は、必要な位相差が得られ難い。ここでドープとはセルロースアシレートや添加剤を有機溶媒に溶解した流延用の溶液をいう。

40

【 0 0 3 7 】

本発明に係るセルロースアシレートの炭素数 2 以上のアシル基としては、脂肪族基でもアシル基でもよく特に限定されない。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、それぞれさらに置換された基を有していてもよい。これらの好ましい例としては、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を挙げることができる。これらの中で

50

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、*tert*-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、シナモイル基などがより好ましく、特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）であり、より特に好ましくはアセチル基（セルロースアシレートが、セルロースアセテートである場合）である。

【0038】

本発明に係るコア層は、上記式(1)を満たすセルロースアセテートであることがより好ましく、ジアセチルセルロースであることが特に好ましい。

【0039】

一方、本発明に係るスキン層に用いられるセルロースアシレートは、総アシル置換度 Z_2 が、 $2.7 < Z_2 < 3.0$ であるセルロースアセテートであり、セルローストリアセテートであることが好ましい。 Z_2 がこの範囲のセルローストリアセテートを用いることで、優れた鹸化処理適性を有しながら、フィルムの透明性を損なうことなく層間剥離を大幅に改善する位相差フィルムを提供することができる。

【0040】

総アシル置換度 Z_2 は、より好ましくはアセチル置換度が $2.8 \leq Z_2 \leq 2.95$ であるセルローストリアセテートである。

【0041】

ここでいうアセチル置換度は、セルロースを構成する各無水グルコースの有する3個のヒドロキシル基（水酸基）のうち、エステル化（アセチル化）されているヒドロキシル基（水酸基）の数の平均値をいい、0～3の範囲内の値を示す。

【0042】

本発明において、アセチル基で置換されていない部分は通常ヒドロキシル基（水酸基）として存在しているものである。これらは公知の方法で合成することができる。

【0043】

本発明に係るセルロースアシレートの数平均分子量(M_n)は、 $30000 \sim 300000$ の範囲が得られるフィルムの機械的強度が強く好ましい。更に $50000 \sim 200000$ のものが好ましく用いられる。

【0044】

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

【0045】

セルロースアシレートの重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定した。

【0046】

測定条件は以下の通りである。

【0047】

溶媒： メチレンクロライド

カラム： Shodex K806、K805、K803G（昭和電工（株）製を3本接続して使用した）

カラム温度：25

試料濃度： 0.1質量%

検出器： RI Model 504（GLサイエンス社製）

ポンプ： L6000（日立製作所（株）製）

流量： 1.0 ml/min

校正曲線： 標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン（東ソー（株）製） $M_w = 100000 \sim 500$ の13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

【0048】

本発明に係るセルロースアシレートの原料のセルロースとしては、特に限定はないが、

10

20

30

40

50

綿花リンター、木材パルプ、ケナフなどを挙げることができる。またそれらから得られたセルロースアシレートはそれぞれ任意の割合で混合使用することができる。

【0049】

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。

【0050】

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、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ ）である場合には、塩基性化合物が用いられる。

10

【0051】

また一般的なセルロースの混合脂肪酸エステル工業的合成方法は、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。

【0052】

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

【0053】

<円盤状化合物、棒状化合物、及び下記一般式（P）で示される構造を有するポリエステル化合物>

20

本発明の位相差フィルムは、コア層とスキン層が円盤状化合物、棒状化合物、及び下記一般式（P）で示される構造を有するポリエステル化合物から選ばれる同一の添加剤Aを各々含有しており、コア層及びスキン層のどちらか一方の層に含まれる該添加剤Aの含有量（質量%）が1質量%～15質量%、他方の層に含まれる該添加剤Aの含有量が0.05質量%～0.50質量%であることが大きな特徴である。

【0054】

円盤状化合物

円盤状化合物について説明する。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用いることができる。

【0055】

30

本明細書において、「芳香族環」は、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

【0056】

芳香族炭化水素環は、6員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。

【0057】

芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1,3,5-トリアジン環が含まれる。

40

【0058】

芳香族環としては、ベンゼン環、縮合ベンゼン環、ビフェニル類が好ましい。特に1,3,5-トリアジン環が好ましく用いられる。具体的には例えば特開2001-166144号公報に開示の化合物が好ましく用いられる。

【0059】

レターデーション発現剤が有する芳香族環の炭素数は、2～20であることが好ましく、2～12であることがより好ましく、2～8であることがさらに好ましく、2～6であ

50

ることが最も好ましい。

【0060】

二つの芳香族環の結合関係は、(a)縮合環を形成する場合、(b)単結合で直結する場合および(c)連結基を介して結合する場合に分類できる(芳香族環のため、スピロ結合は形成できない)。結合関係は、(a)~(c)のいずれでもよい。

【0061】

(a)の縮合環(二つ以上の芳香族環の縮合環)の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ピフェニレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサントレン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチン環、フェノキサジン環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環およびキノリン環が好ましい。

【0062】

(b)の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

【0063】

(c)の連結基も、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、-CO-、-O-、-NH-、-S-またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。

c 1 : -CO-O-

c 2 : -CO-NH-

c 3 : -アルキレン-O-

c 4 : -NH-CO-NH-

c 5 : -NH-CO-O-

c 6 : -O-CO-O-

c 7 : -O-アルキレン-O-

c 8 : -CO-アルケニレン-

c 9 : -CO-アルケニレン-NH-

c 10 : -CO-アルケニレン-O-

c 11 : -アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-

c 12 : -O-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-O-

c 13 : -O-CO-アルキレン-CO-O-

c 14 : -NH-CO-アルケニレン-

c 15 : -O-CO-アルケニレン-

芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。

【0064】

置換基の例には、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ウレイド基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香族性複素環基が含まれる。

【 0 0 6 5 】

アルキル基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、さらに置換基（例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基）を有していてもよい。アルキル基の（置換アルキル基を含む）例には、メチル基、エチル基、n - ブチル基、n - ヘキシル基、2 - ヒドロキシエチル基、4 - カルボキシブチル基、2 - メトキシエチル基および2 - ジエチルアミノエチル基の各基が含まれる。

【 0 0 6 6 】

アルケニル基の炭素原子数は、2～8であることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基および1 - ヘキセニル基が含まれる。

10

【 0 0 6 7 】

アルキニル基の炭素原子数は、2～8であることが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル基、1 - ブチニル基および1 - ヘキシニル基が含まれる。

【 0 0 6 8 】

脂肪族アシル基の炭素原子数は、1～10であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル基、プロパノイル基およびブタノイル基が含まれる。

20

【 0 0 6 9 】

脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1～10であることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシ基が含まれる。

【 0 0 7 0 】

アルコキシ基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基（例えば、アルコキシ基）を有していてもよい。アルコキシ基の（置換アルコキシ基を含む）例には、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基およびメトキシエトキシ基が含まれる。

【 0 0 7 1 】

アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2～10であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

30

【 0 0 7 2 】

アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2～10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノ基およびエトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【 0 0 7 3 】

アルキルチオ基の炭素原子数は、1～12であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ基、エチルチオ基およびオクチルチオ基が含まれる。

【 0 0 7 4 】

アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホニル基およびエタンスルホニル基が含まれる。

40

【 0 0 7 5 】

脂肪族アミド基の炭素原子数は、1～10であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。

【 0 0 7 6 】

脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基およびn - オクタンスルホンアミド基が含まれる。

【 0 0 7 7 】

脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、1～10であることが好ましい。脂肪族置換アミ

50

ノ基の例には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基および2-カルボキシエチルアミノ基が含まれる。

【0078】

脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、2～10であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジエチルカルバモイル基が含まれる。

【0079】

脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイル基およびジエチルスルファモイル基が含まれる。

【0080】

脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2～10であることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイド基が含まれる。

【0081】

非芳香族性複素環基の例には、ピペリジノ基およびモルホリノ基が含まれる。

【0082】

レターデーション発現剤の分子量は、300～800であることが好ましい。

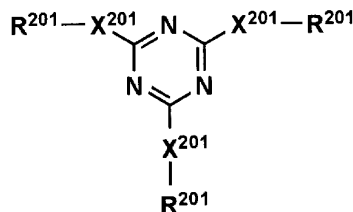
【0083】

円盤状化合物として下記一般式(I)で表されるトリアジン化合物を用いることが好ましい。

【0084】

【化1】

一般式(I)



【0085】

上記一般式(I)中：

R^{201} は、各々独立に、オルト位、メタ位およびパラ位の少なくともいずれかに置換基を有する芳香族環または複素環を表す。

【0086】

X^{201} は、各々独立に、単結合または $-\text{NR}^{202}-$ を表す。ここで、 R^{202} は、各々独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。

【0087】

R^{201} が表す芳香族環は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルであることが特に好ましい。 R^{201} が表す芳香族環はいずれかの置換位置に少なくとも一つの置換基を有してもよい。前記置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、アルキル置換スルファモイル基、アルケニル置換スルファモイル基、アリール置換スルファモイル基、スルオンアミド基、カルバモイル、アルキル置換カルバモイル基、アルケニル置換カルバモイル基、アリール置換カルバモイル基、アミド基、アルキルチオ基、アル

10

20

30

40

50

ケニルチオ基、アリールチオ基およびアシル基が含まれる。

【0088】

R^{201} が表す複素環基は、芳香族性を有することが好ましい。芳香族性を有する複素環は、一般に不飽和複素環であり、好ましくは最多の二重結合を有する複素環である。複素環は5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましく、6員環であることが最も好ましい。複素環のヘテロ原子は、窒素原子、硫黄原子または酸素原子であることが好ましく、窒素原子であることが特に好ましい。芳香族性を有する複素環としては、ピリジン環（複素環基としては、2-ピリジルまたは4-ピリジル）が特に好ましい。複素環基は、置換基を有していてもよい。複素環基の置換基の例は、上記アリール部分の置換基の例と同様である。

10

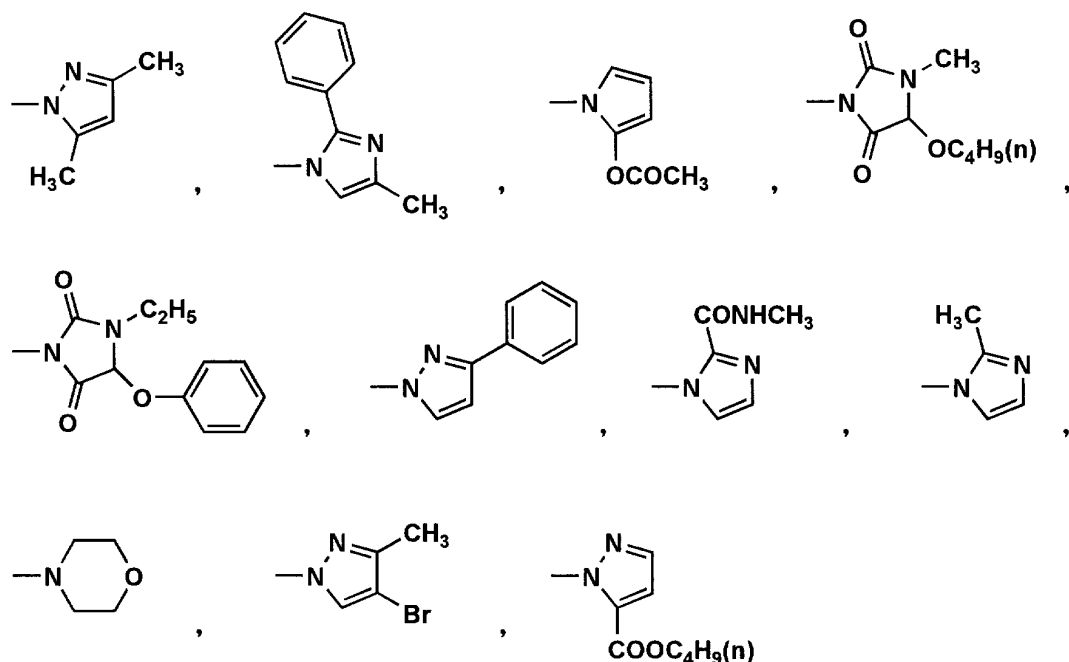
【0089】

X^{201} が単結合である場合の複素環基は、窒素原子に遊離原子価をもつ複素環基であることが好ましい。窒素原子に遊離原子価をもつ複素環基は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましく、5員環であることが最も好ましい。複素環基は、複数の窒素原子を有していてもよい。また、複素環基は、窒素原子以外のヘテロ原子（例えば、O、S）を有していてもよい。以下に、窒素原子に遊離原子価をもつ複素環基の例を示す。ここで、 $-C_4H_9(n)$ は、 $n-C_4H_9$ を示す。

【0090】

【化2】

20



30

【0091】

R^{202} が表すアルキル基は、環状アルキル基であっても鎖状アルキル基であってもよいが、鎖状アルキル基が好ましく、分岐を有する鎖状アルキル基よりも、直鎖状アルキル基がより好ましい。アルキル基の炭素原子数は、1～30であることが好ましく、1～20であることがより好ましく、1～10であることがさらに好ましく、1～8がさらにまた好ましく、1～6であることが最も好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基）およびアシルオキシ基（例えば、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基）が含まれる。

40

【0092】

50

R^{202} が表すアルケニル基は、環状アルケニル基であっても鎖状アルケニル基であってもよいが、鎖状アルケニル基を表すのが好ましく、分岐を有する鎖状アルケニル基よりも、直鎖状アルケニル基を表すのがより好ましい。アルケニル基の炭素原子数は、2～30であることが好ましく、2～20であることがより好ましく、2～10であることがさらに好ましく、2～8であることがさらにまた好ましく、2～6であることが最も好ましい。アルケニル基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、前述のアルキル基の置換基と同様である。

【0093】

R^{202} が表す芳香族環基および複素環基は、 R^{201} が表す芳香族環および複素環と同様であり、好ましい範囲も同様である。芳香族環基および複素環基はさらに置換基を有していてもよく、置換基の例には R^{201} の芳香族環および複素環の置換基と同様である。

10

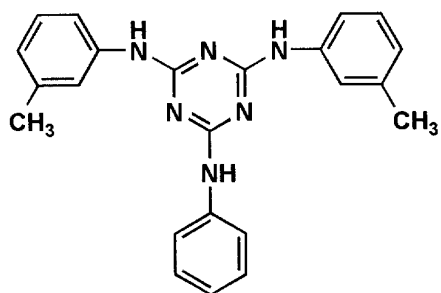
【0094】

以下に一般式 (I) で表される化合物の具体例を挙げるが、これに限定されない。

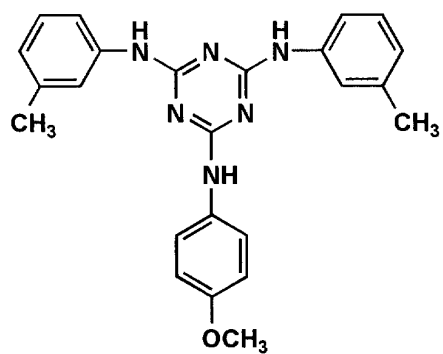
【0095】

【化 3】

I-(1)

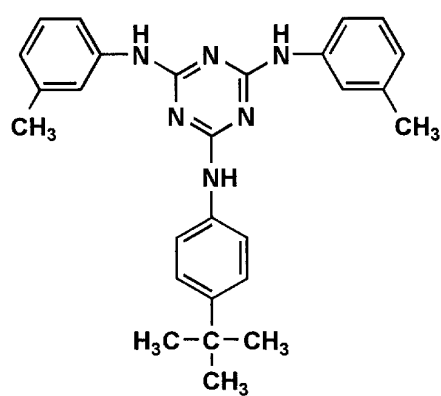


I-(2)

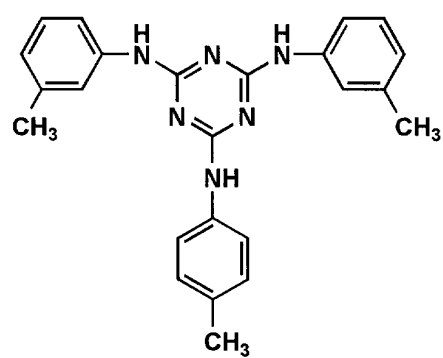


10

I-(3)

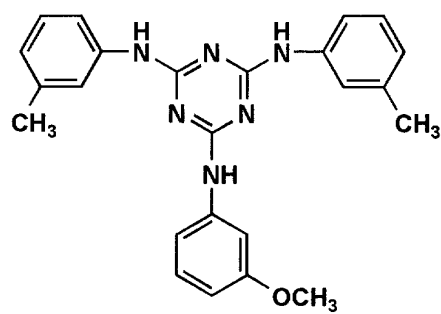


I-(4)

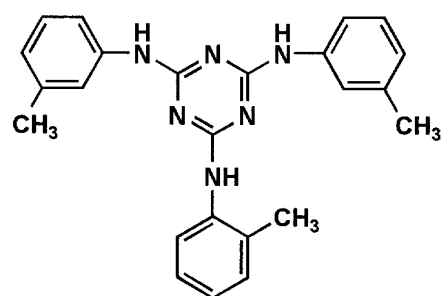


20

I-(5)

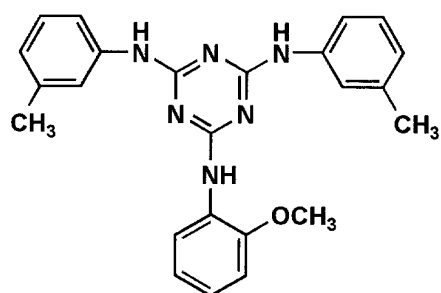


I-(6)

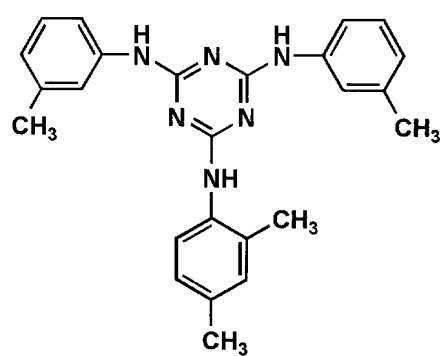


30

I-(7)



I-(8)

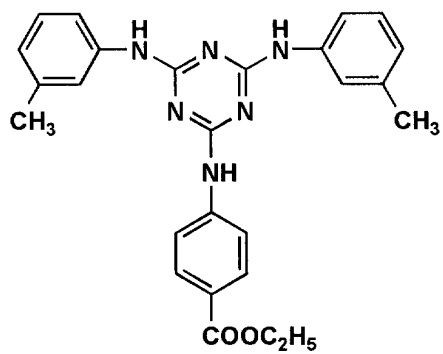


40

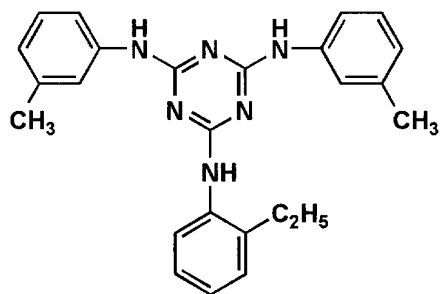
【 0 0 9 6 】

【化 4】

I-(9)

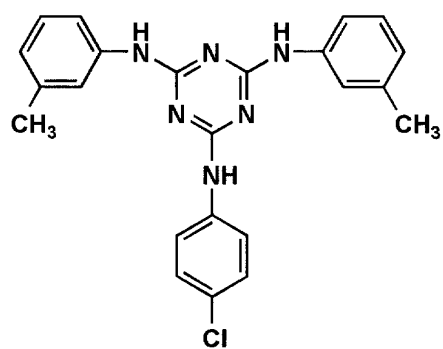


I-(10)

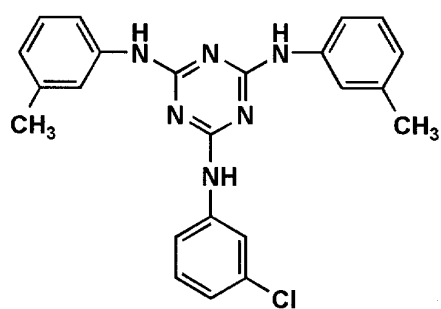


10

I-(11)

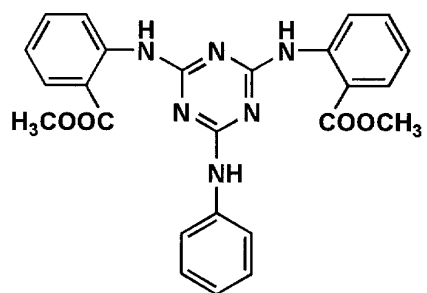


I-(12)

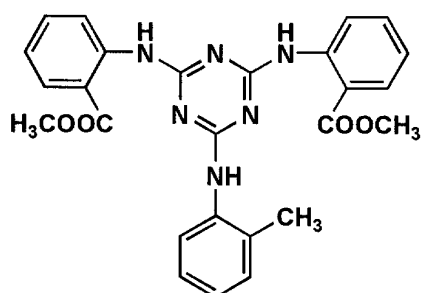


20

I-(13)

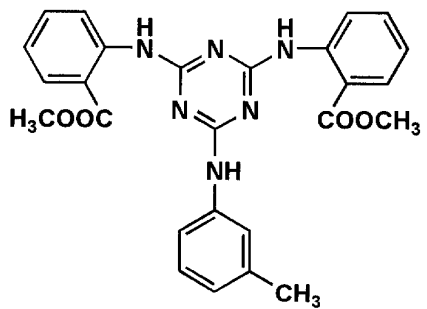


I-(14)

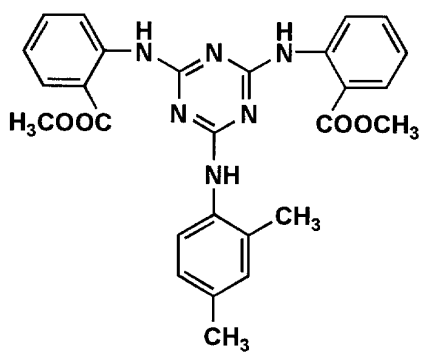


30

I-(15)



I-(16)

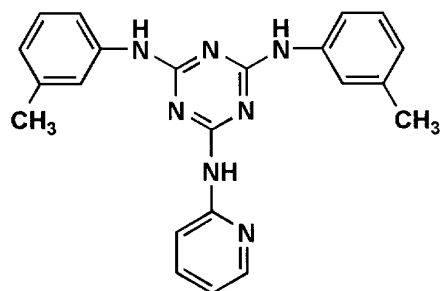


40

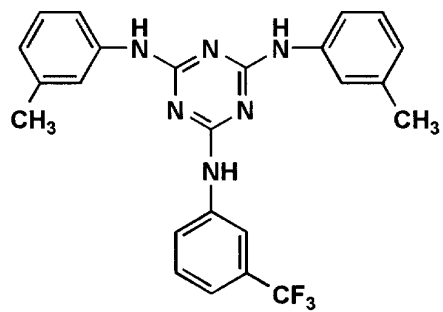
【 0 0 9 7 】

【化 5】

I-(17)

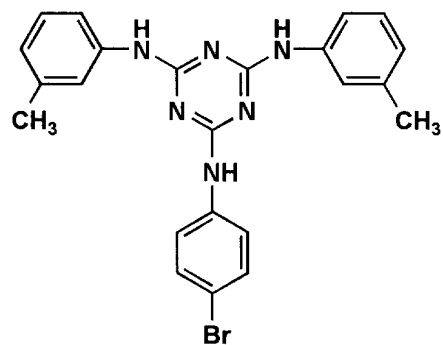


I-(18)

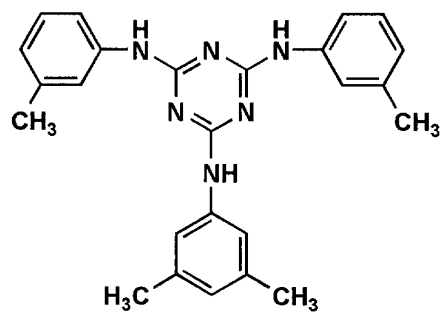


10

I-(19)

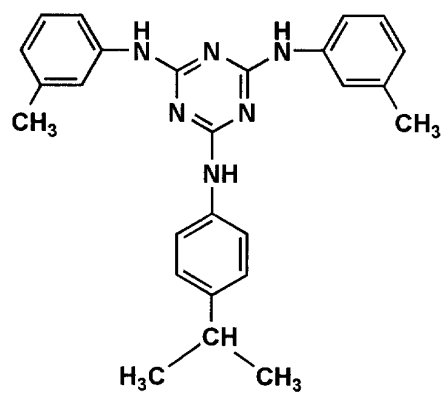


I-(20)

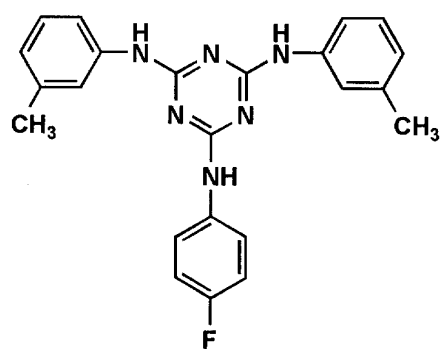


20

I-(21)

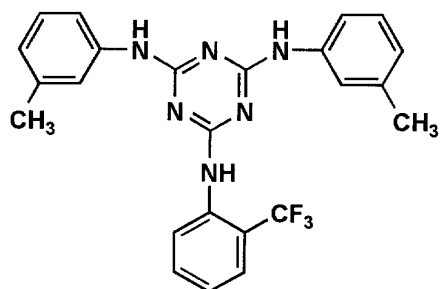


I-(22)

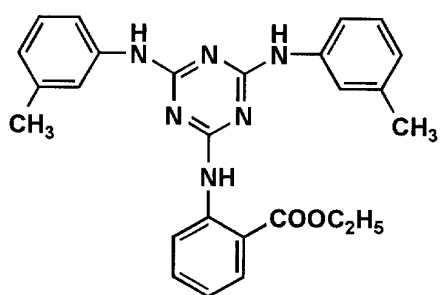


30

I-(23)



I-(24)

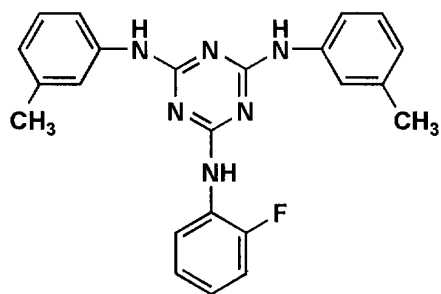


40

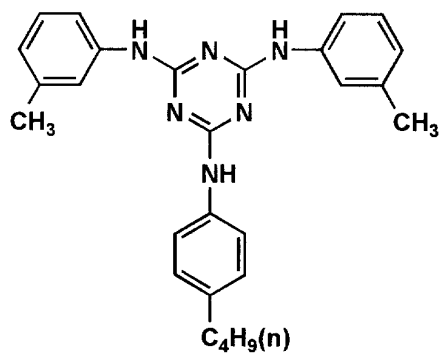
【 0 0 9 8 】

【化 6】

I-(25)

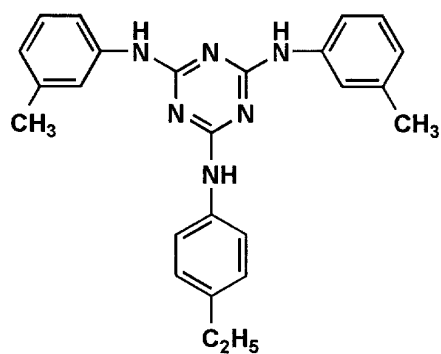


I-(26)

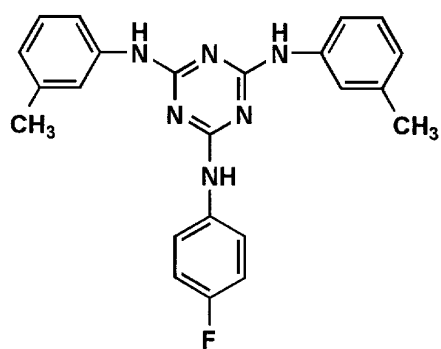


10

I-(27)

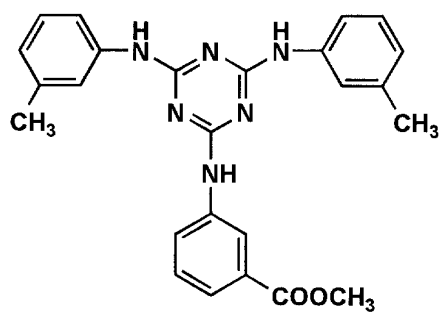


I-(28)

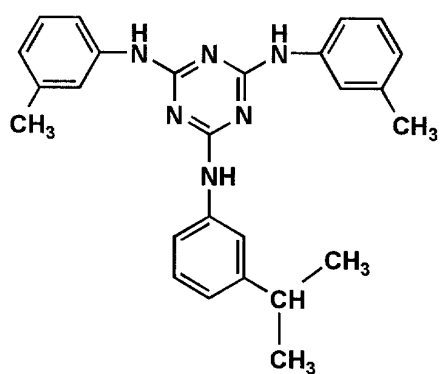


20

I-(29)

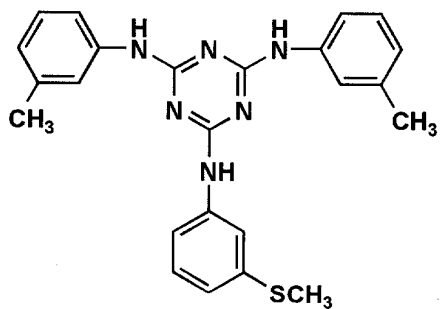


I-(30)

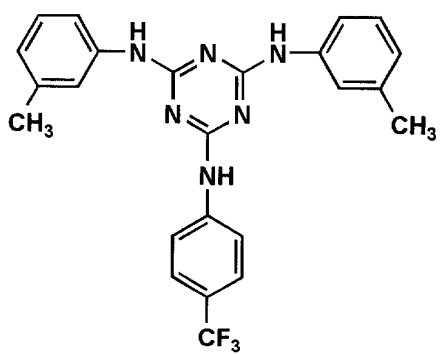


30

I-(31)



I-(32)

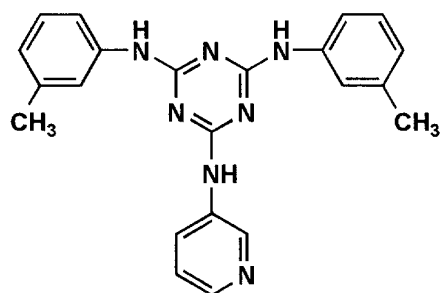


40

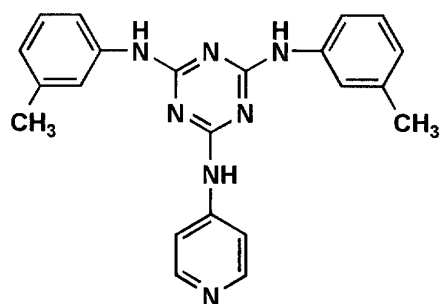
【 0 0 9 9 】

【化 7】

I-(33)

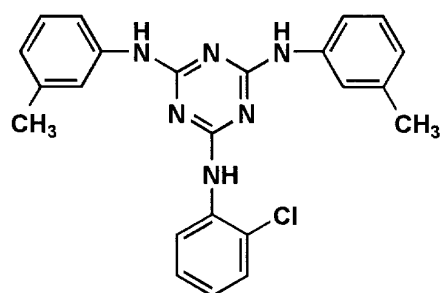


I-(34)

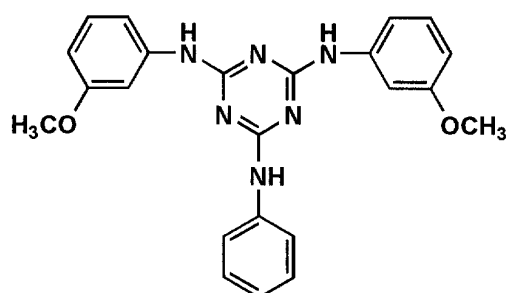


10

I-(35)

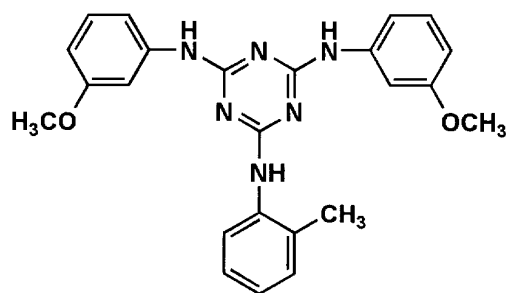


I-(36)

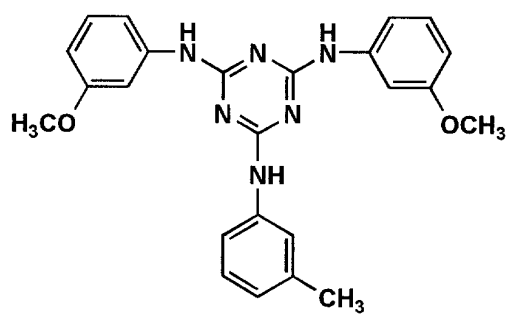


20

I-(37)

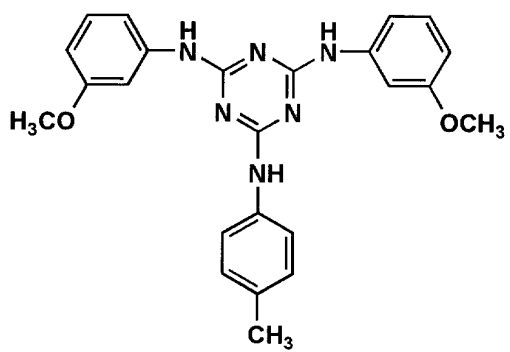


I-(38)

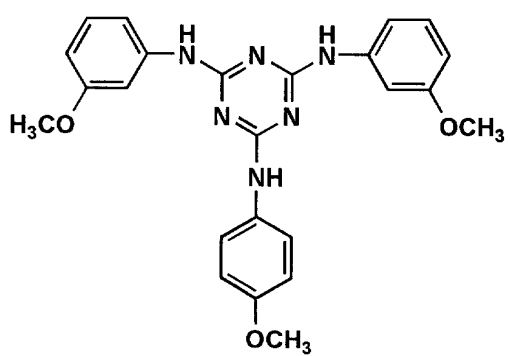


30

I-(39)



I-(40)

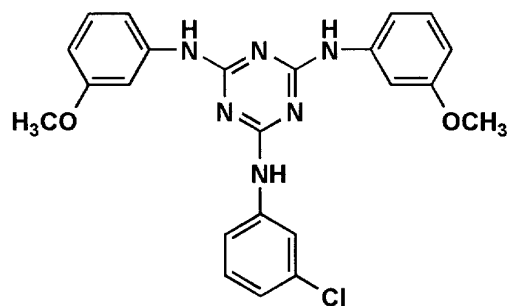


40

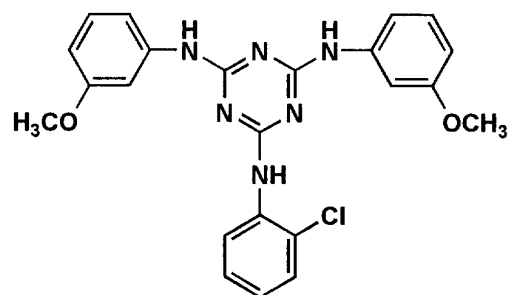
【 0 1 0 0 】

【化 8】

I-(41)

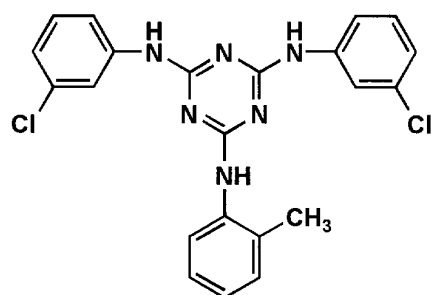


I-(42)

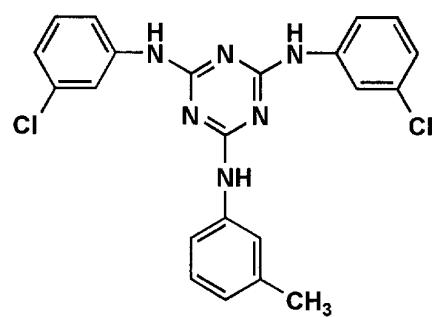


10

I-(43)

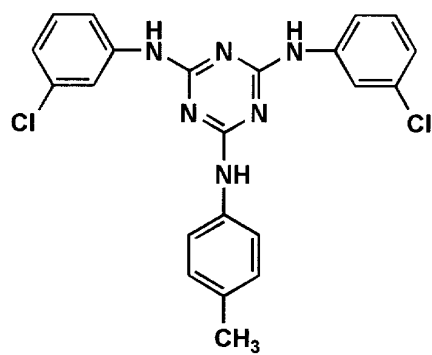


I-(44)

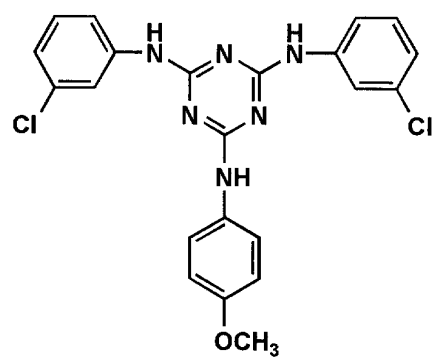


20

I-(45)

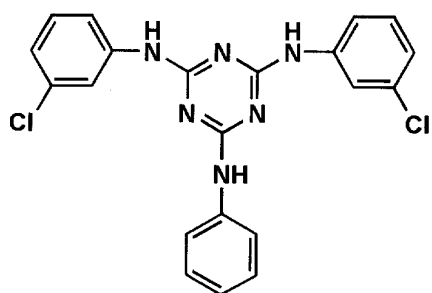


I-(46)

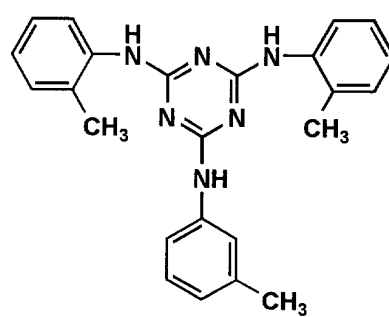


30

I-(47)



I-(48)

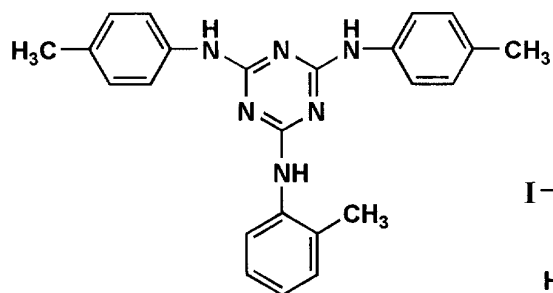


40

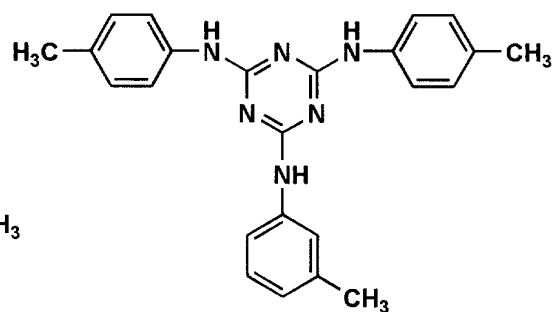
【 0 1 0 1 】

【化 9】

I-(49)

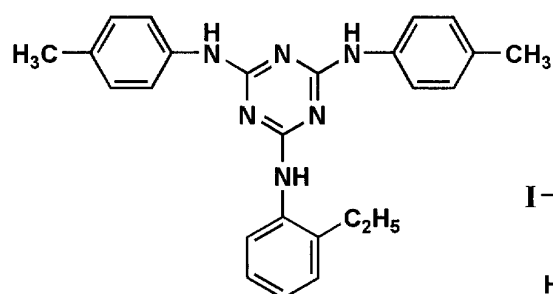


I-(50)

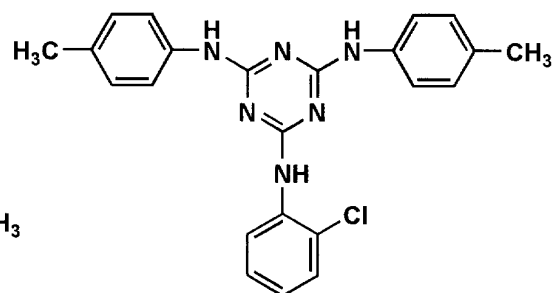


10

I-(51)

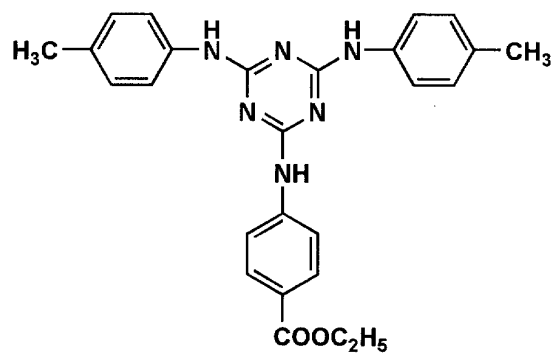


I-(52)



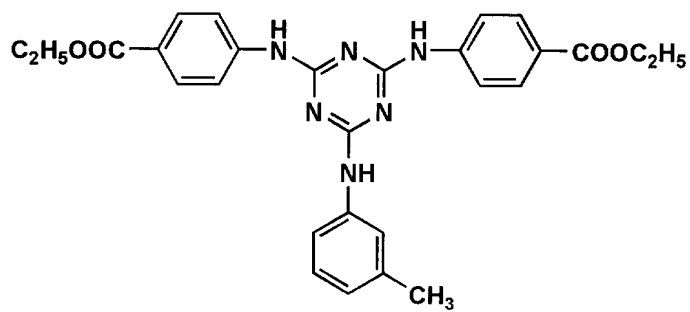
20

I-(53)



30

I-(54)

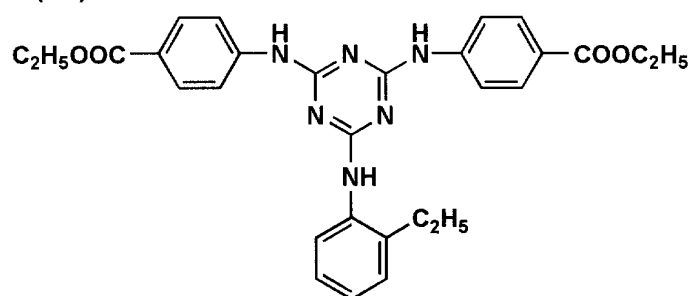


40

【 0 1 0 2 】

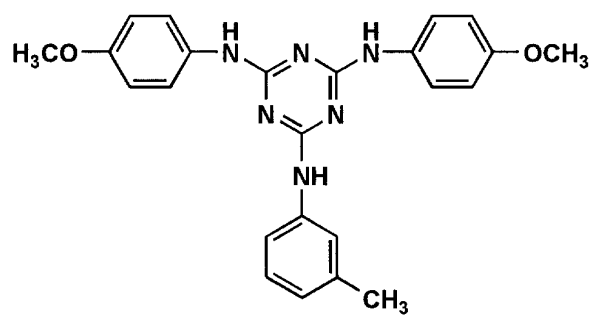
【化 1 0】

I-(55)



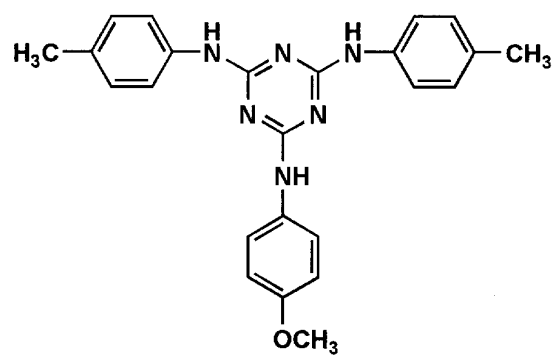
10

I-(56)



20

I-(57)

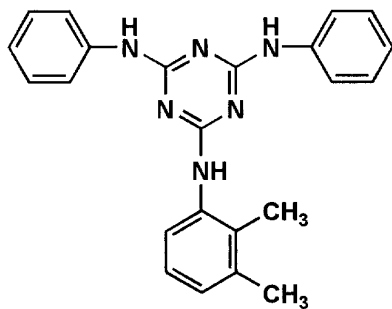


30

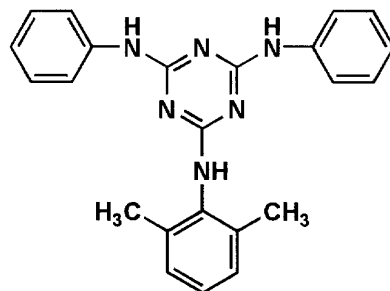
【 0 1 0 3】

【化 1 1】

I-(58)

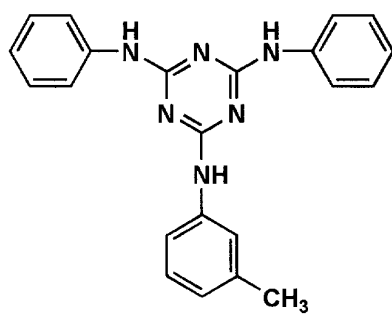


I-(59)

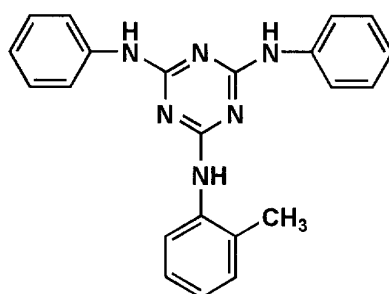


10

I-(60)

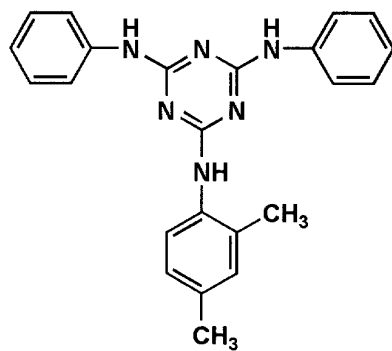


I-(61)

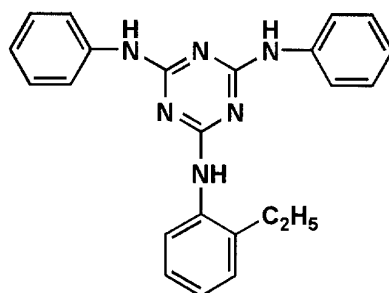


20

I-(62)

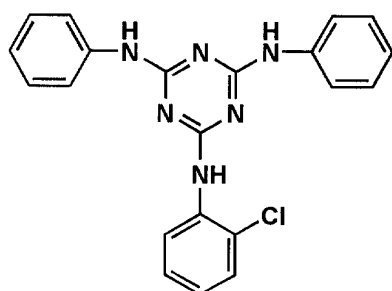


I-(63)

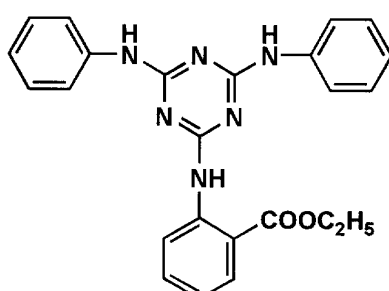


30

I-(64)



I-(65)

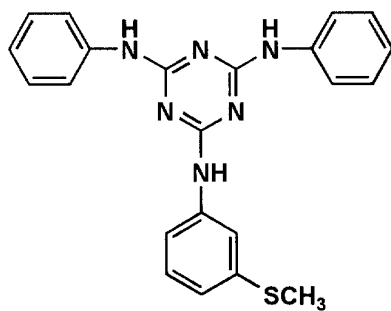


40

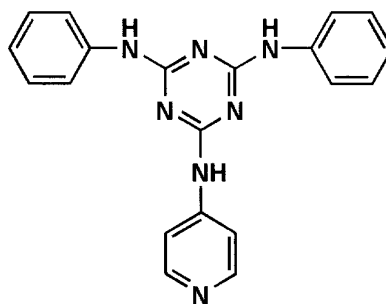
【 0 1 0 4】

【化 1 2】

I-(66)

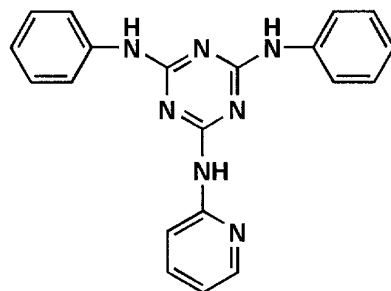


I-(67)

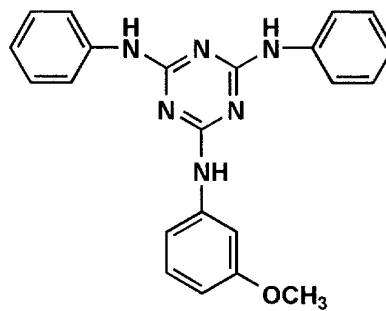


10

I-(68)



I-(69)

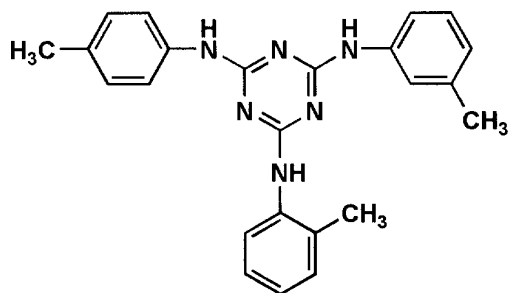


20

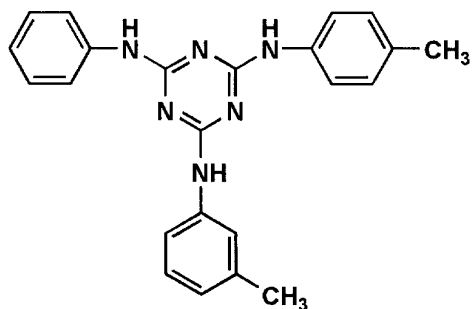
【 0 1 0 5】

【化 1 3】

I-(70)

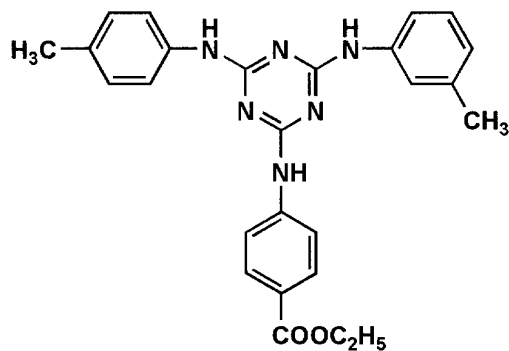


I-(71)

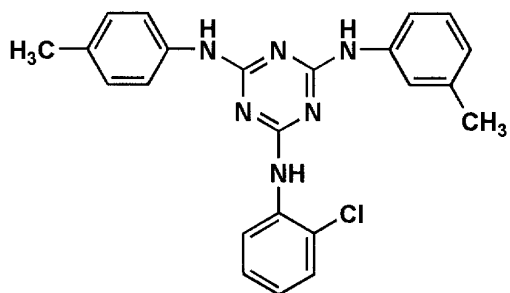


10

I-(72)

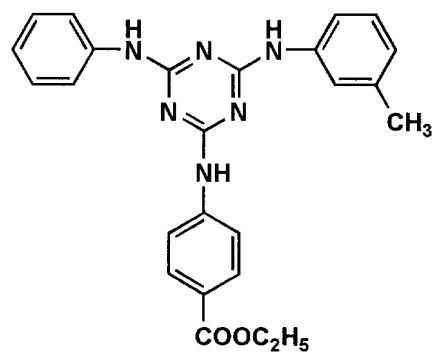


I-(73)

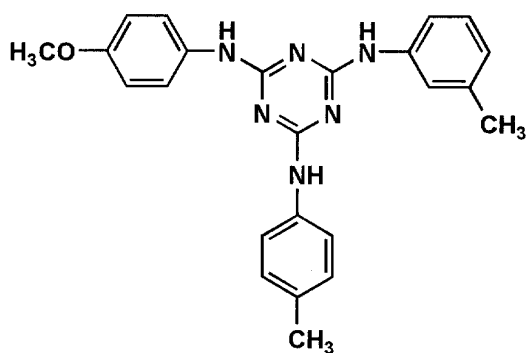


20

I-(74)

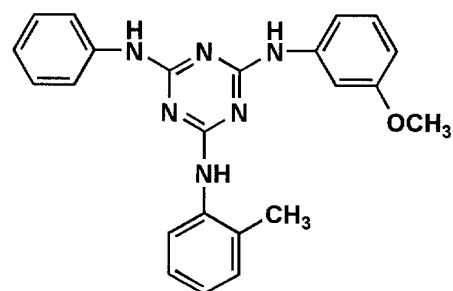


I-(75)

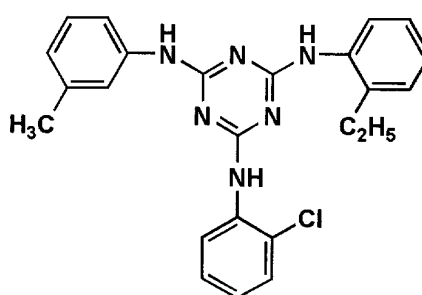


30

I-(76)



I-(77)



40

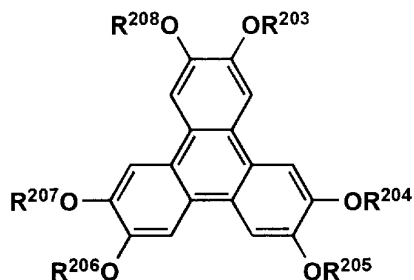
【0106】

円盤状化合物としては下記一般式(II)で表されるトリフェニレン化合物を好ましく用いることもできる。

【0107】

【化 1 4】

一般式(II)



10

【 0 1 0 8】

上記一般式(II)中、 $R^{203} \sim R^{208}$ は各々独立して、水素原子または置換基を表す。

【 0 1 0 9】

$R^{203} \sim R^{208}$ が各々表す置換基としては、アルキル基(好ましくは炭素数1~40、より好ましくは炭素数1~30、特に好ましくは炭素数1~20のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる)、アルケニル基(好ましくは、炭素数2~40、より好ましくは炭素数2~30、特に好ましくは炭素数2~20のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基などが挙げられる)、アルキニル基(好ましくは、炭素数2~40、より好ましくは炭素数2~30、特に好ましくは炭素数2~20のアルキニル基であり、例えば、プロパルギル基、3-ペンチニル基などが挙げられる)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12のアリール基であり、例えば、フェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基などが挙げられる)、置換もしくは無置換のアミノ基(好ましくは炭素数0~40、より好ましくは炭素数0~30、特に好ましくは炭素数0~20のアミノ基であり、例えば、無置換アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基などが挙げられる)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~40、より好ましくは炭素数1~30、特に好ましくは炭素数1~20のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが挙げられる)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~40、より好ましくは炭素数6~30、特に好ましくは炭素数6~20のアリールオキシ基であり、例えば、フェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが挙げられる)、アシル基(好ましくは炭素数1~40、より好ましくは炭素数1~30、特に好ましくは炭素数1~20のアシル基であり、例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基などが挙げられる)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~40、より好ましくは炭素数2~30、特に好ましくは炭素数2~20のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~40、より好ましくは炭素数7~30、特に好ましくは炭素数7~20のアリールオキシカルボニル基であり、例えば、フェニルオキシカルボニル基などが挙げられる)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~40、より好ましくは炭素数2~30、特に好ましくは炭素数2~20のアシルオキシ基であり、例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~40、より好ましくは炭素数2~30、特に好ましくは炭素数2~20のアシルアミノ基であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~40、より好ましくは炭素数2~30、特に好ましくは炭素数2~20のアルコキシカルボニ

20

30

40

50

ルアミノ基であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~40、より好ましくは炭素数7~30、特に好ましくは炭素数7~20のアリールオキシカルボニルアミノ基であり、例えば、フェニルオキシカルボニルアミノ基などが挙げられる)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~40、より好ましくは炭素数1~30、特に好ましくは炭素数1~20のスルホニルアミノ基であり、例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~40、より好ましくは炭素数0~30、特に好ましくは炭素数0~20のスルファモイル基であり、例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~40、より好ましくは炭素数1~30、特に好ましくは炭素数1~20のカルバモイル基であり、例えば、無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~40、より好ましくは炭素数1~30、特に好ましくは炭素数1~20であり、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基などが挙げられる)、アリールチオ基(好ましくは、炭素数6~40、より好ましくは炭素数6~30、特に好ましくは炭素数1~20、例えば、フェニルチオ基などが挙げられる)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~40、より好ましくは炭素数1~30、特に好ましくは炭素数1~20のスルホニル基であり、例えば、メシル基、トシル基などが挙げられる)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~40、より好ましくは炭素数1~30、特に好ましくは炭素数1~20のスルフィニル基であり、例えば、メタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~40、より好ましくは炭素数1~30、特に好ましくは炭素数1~20のウレイド基であり、例えば、無置換のウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基などが挙げられる)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~40、より好ましくは炭素数1~30、特に好ましくは炭素数1~20のリン酸アミド基であり、例えば、ジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基などが挙げられる)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは1~12のヘテロ環基であり、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を有するヘテロ環基であり、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、1,3,5-トリアジル基などが挙げられる)、シリル基(好ましくは、炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは、炭素数3~24のシリル基であり、例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる)が含まれる。これらの置換基はさらにこれらの置換基によって置換されていてもよい。また、置換基を二つ以上有する場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに結合して環を形成していてもよい。

【0110】

$R^{203} \sim R^{208}$ が各々表す置換基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、置換もしくは無置換のアミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基またはハロゲン原子である。

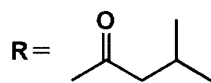
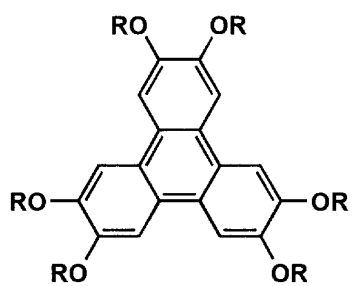
【0111】

以下に一般式(II)で表される化合物の具体例を挙げるが、これに限定されない。

【0112】

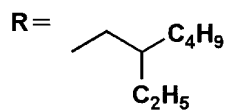
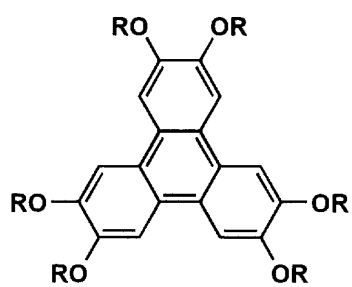
【化 1 5】

V-1



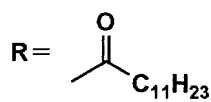
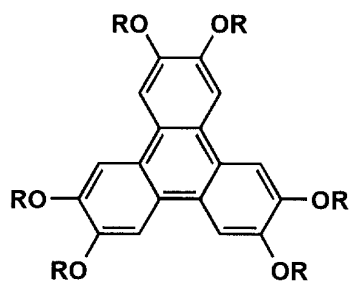
10

V-2



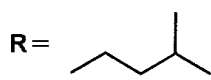
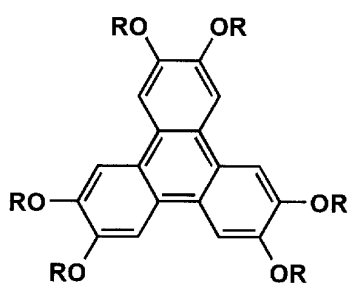
20

V-3



30

V-4

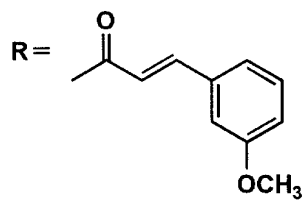
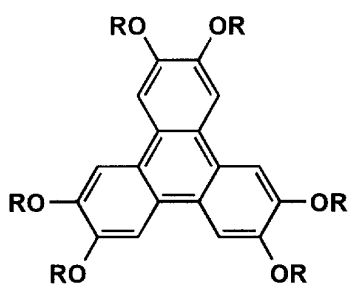


40

【 0 1 1 3 】

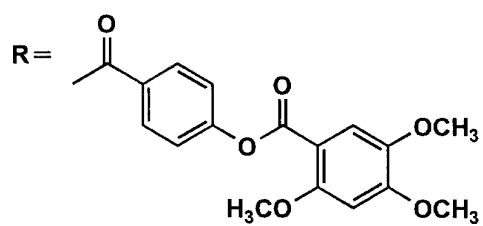
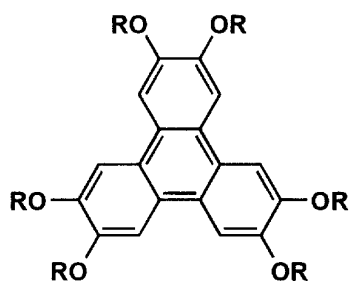
【化 1 6】

V-5



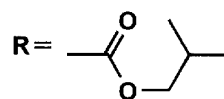
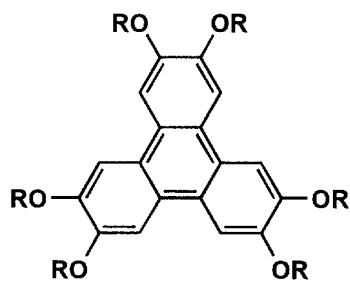
10

V-6



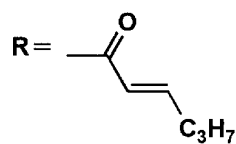
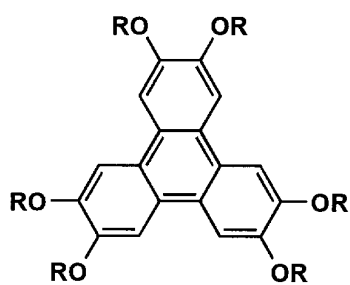
20

V-7



30

V-8

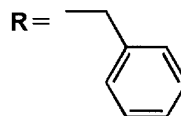
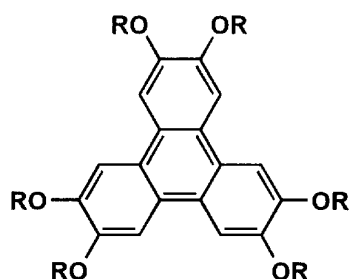


40

【 0 1 1 4】

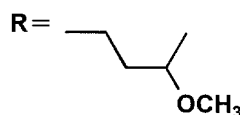
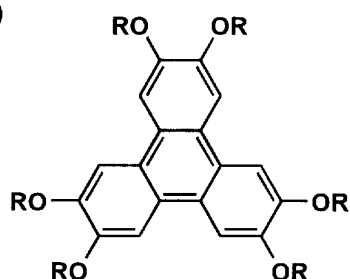
【化 17】

V-9



10

V-10



20

【0115】

一般式 (I) で表される化合物は、例えば特開 2003 - 344655 号公報に記載の方法、一般式 (II) で表される化合物は、例えば特開 2005 - 134884 号公報に記載の方法等、公知の方法により合成することができる。

【0116】

棒状化合物

本発明では前述の円盤状化合物の他に直線的な分子構造を有する棒状化合物も好ましく用いることができる。直線的な分子構造とは、熱力学的に最も安定な構造において棒状化合物の分子構造が直線的であることを意味する。熱力学的に最も安定な構造は、結晶構造解析または分子軌道計算によって求めることができる。例えば、分子軌道計算ソフト（例えば、WinMOPAC 2000、富士通（株）製）を用いて分子軌道計算を行い、化合物の生成熱が最も小さくなるような分子の構造を求めることができる。分子構造が直線的であるとは、上記のように計算して求められる熱力学的に最も安定な構造において、分子構造で主鎖の構成する角度が 140 度以上であることを意味する。

30

【0117】

少なくとも二つの芳香族環を有する棒状化合物としては、下記一般式 (III) で表される化合物が好ましい。

【0118】

一般式 (III) : $Ar^1 - L^1 - Ar^2$

40

上記一般式 (III) において、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立に、芳香族基である。

【0119】

本明細書において、芳香族基は、アリール基（芳香族性炭化水素基）、置換アリール基、芳香族性ヘテロ環基および置換芳香族性ヘテロ環基を含む。

【0120】

アリール基および置換アリール基の方が、芳香族性ヘテロ環基および置換芳香族性ヘテロ環基よりも好ましい。芳香族性ヘテロ環基のヘテロ環は、一般には不飽和である。芳香族性ヘテロ環は、5 員環、6 員環または 7 員環であることが好ましく、5 員環または 6 員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に最多の二重結合を有する。ヘ

50

テロ原子としては、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましく、窒素原子または硫黄原子がさらに好ましい。芳香族基の芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環およびピラジン環が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。

【0121】

置換アリール基および置換芳香族性ヘテロ環基の置換基の例には、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ブチルアミノ基、ジメチルアミノ基の各基）、ニトロ基、スルホ基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基（例えば、N - メチルカルバモイル基、N - エチルカルバモイル基、N, N - ジメチルカルバモイル基の各基）、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基（例えば、N - メチルスルファモイル基、N - エチルスルファモイル基、N, N - ジメチルスルファモイル基の各基）、ウレイド基、アルキルウレイド基（例えば、N - メチルウレイド基、N, N - ジメチルウレイド基、N, N, N' - トリメチルウレイド基の各基）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、s - ブチル基、tert - アミル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基の各基）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基の各基）、アルキニル基（例えば、エチニル基、ブチニル基）、アシル基（例えば、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ヘキサノイル基、ラウリル基の各基）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、ブチリルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ラウリルオキシ基の各基）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基の各基）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基の各基）、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）、アルコキシカルボニルアミノ基（例えば、ブトキシカルボニルアミノ基、ヘキシルオキシカルボニルアミノ基）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基の各基）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基）、アルキルスルホニル基（例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ペンチルスルホニル基、ヘプチルスルホニル基、オクチルスルホニル基の各基）、アミド基（例えば、アセトアミド基、ブチルアミド基、ヘキシルアミド基、ラウリルアミド基の各基）および非芳香族性複素環基（例えば、モルホリル基、ピラジニル基）が含まれる。

【0122】

なかでも、好ましい置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基およびアルキル基が挙げられる。

【0123】

アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基のアルキル部分とアルキル基とは、さらに置換基を有していてもよい。アルキル部分およびアルキル基の置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基、ウレイド基、アルキルウレイド基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アミド基および非芳香族性複素環基が含まれる。アルキル部分およびアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基およびアルコキシ基が好ましい。

【 0 1 2 4 】

一般式 (III) において、 L^1 は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、
- O -、- C O - およびそれらの組み合わせからなる基から選ばれる二価の連結基である。

【 0 1 2 5 】

アルキレン基は、環状構造を有していてもよい。環状アルキレン基としては、シクロヘキシレンが好ましく、1, 4 - シクロヘキシレンが特に好ましい。鎖状アルキレン基としては、直鎖状アルキレン基の方が分岐を有するアルキレン基よりも好ましい。

【 0 1 2 6 】

アルキレン基の炭素原子数は、1 ~ 20 であることが好ましく、より好ましくは1 ~ 15 であり、さらに好ましくは1 ~ 10 であり、さらに好ましくは1 ~ 8 であり、最も好ましくは1 ~ 6 である。

10

【 0 1 2 7 】

アルケニレン基およびアルキニレン基は、環状構造よりも鎖状構造を有することが好ましく、分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造を有することがさらに好ましい。

【 0 1 2 8 】

アルケニレン基およびアルキニレン基の炭素原子数は、好ましくは2 ~ 10 であり、より好ましくは2 ~ 8 であり、さらに好ましくは2 ~ 6 であり、さらに好ましくは2 ~ 4 であり、最も好ましくは2 (ビニレン基またはエチニレン基) である。

【 0 1 2 9 】

アリーレン基は、炭素原子数は6 ~ 20 であることが好ましく、より好ましくは6 ~ 16 であり、さらに好ましくは6 ~ 12 である。

20

【 0 1 3 0 】

一般式 (III) の分子構造において、 L^1 を挟んで、 Ar^1 と Ar^2 とが形成する角度は、140 度以上であることが好ましい。

【 0 1 3 1 】

棒状化合物としては、下記式一般式 (IV) で表される化合物がさらに好ましい。

【 0 1 3 2 】

一般式 (IV) : $Ar^1 - L^2 - X - L^3 - Ar^2$

上記一般式 (IV) において、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立に、芳香族基である。芳香族基の定義および例は、一般式 (IV) の Ar^1 および Ar^2 と同様である。

30

【 0 1 3 3 】

一般式 (IV) において、 L^2 および L^3 は、それぞれ独立に、アルキレン基、- O -、- C O - およびそれらの組み合わせからなる基より選ばれる二価の連結基である。

【 0 1 3 4 】

アルキレン基は、環状構造よりも鎖状構造を有することが好ましく、分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造を有することがさらに好ましい。

【 0 1 3 5 】

アルキレン基の炭素原子数は、1 ~ 10 であることが好ましく、より好ましくは1 ~ 8 であり、さらに好ましくは1 ~ 6 であり、さらに好ましくは1 ~ 4 であり、1 または2 (メチレン基またはエチレン基) であることが最も好ましい。

40

【 0 1 3 6 】

L^2 および L^3 は、- O - C O - または - C O - O - であることが特に好ましい。

【 0 1 3 7 】

一般式 (IV) において、X は、1, 4 - シクロヘキシレン基、ビニレン基またはエチニレン基である。

【 0 1 3 8 】

一般式 (III) または (IV) で表される化合物の具体例としては、特開 2004 - 109657 号公報の〔化1〕~〔化11〕に記載の化合物が挙げられる。

【 0 1 3 9 】

50

溶液の紫外線吸収スペクトルにおいて最大吸収波長 ($\lambda_{\max}$) が 250 nm より長波長である棒状化合物を、二種類以上併用してもよい。

【0140】

棒状化合物は、文献記載の方法を参照して合成できる。文献としては、Mol. Cryst. Liq. Cryst., 53巻、229ページ(1979年)、同89巻、93ページ(1982年)、同145巻、111ページ(1987年)、同170巻、43ページ(1989年)、J. Am. Chem. Soc., 113巻、1349ページ(1991年)、同118巻、5346ページ(1996年)、同92巻、1582ページ(1970年)、J. Org. Chem., 40巻、420ページ(1975年)、Tetrahedron、48巻16号、3437ページ(1992年)を挙げることができる。

10

【0141】

また、特開2004-50516号公報の11~14頁に記載の棒状芳香族化合物を、前記Re発現剤として用いてもよい。

【0142】

また、レターデーション発現剤として、一種の化合物を単独で、又は二種類以上の化合物を混合して用いることができる。レターデーション発現剤として互いに異なる二種類以上の化合物を用いると、レターデーションの調整範囲が広がり、容易に所望の範囲に調整できるので好ましい。

【0143】

20

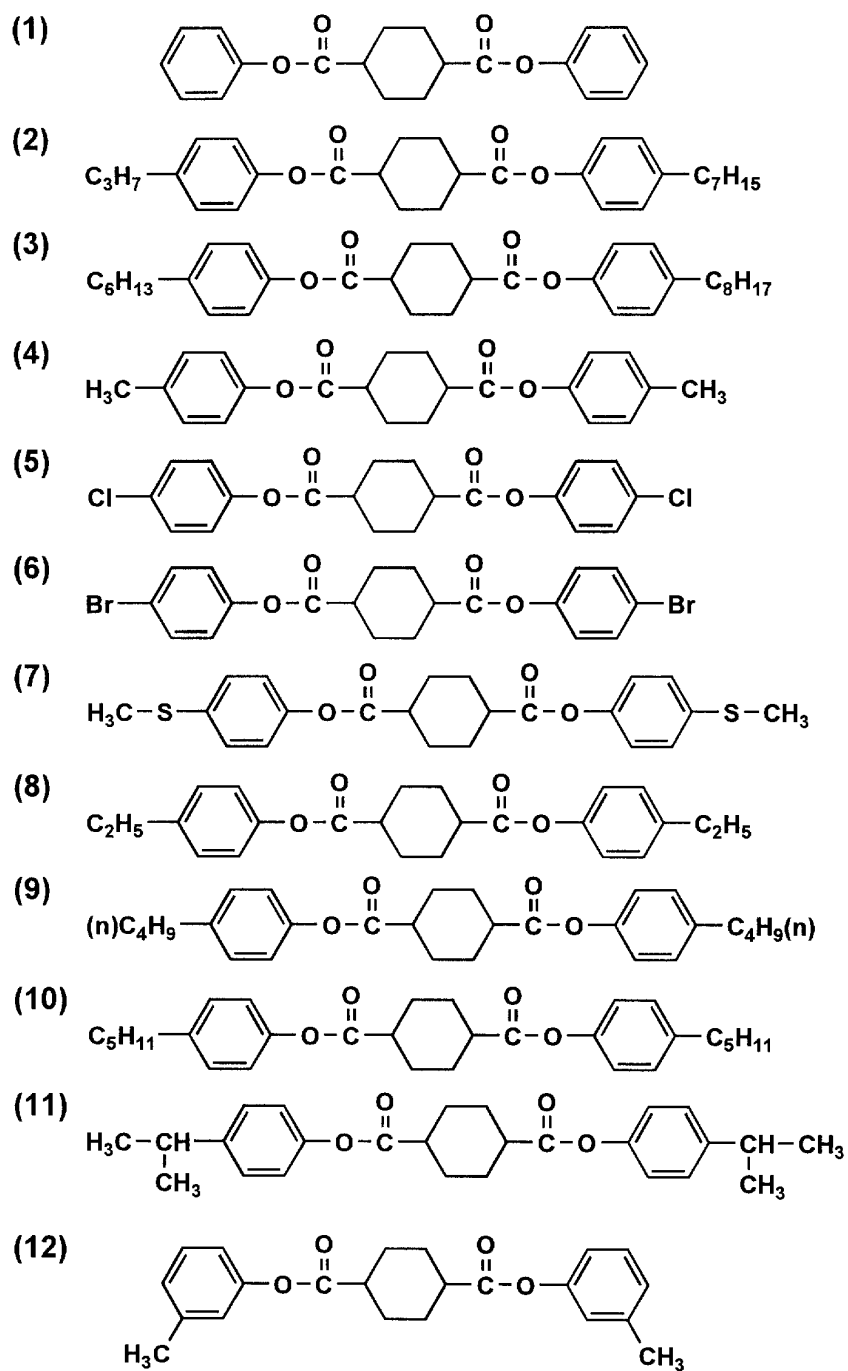
前記セルロースアシレートフィルムを溶剤キャスト法で作製する場合は、前記レターデーション発現剤を、ドープ中に添加してもよい。添加はいずれのタイミングで行ってもよく、例えば、アルコール、メチレンクロライド、ジオキソラン等の有機溶媒にレターデーション発現剤を溶解してから、セルロースアシレート溶液(ドープ)に添加してもよいし、又は直接ドープ組成中に添加してもよい。

【0144】

その他、前記各公報に記載されている以外の棒状化合物の好ましい化合物の具体例を以下に示す。

【0145】

【化 1 8】



10

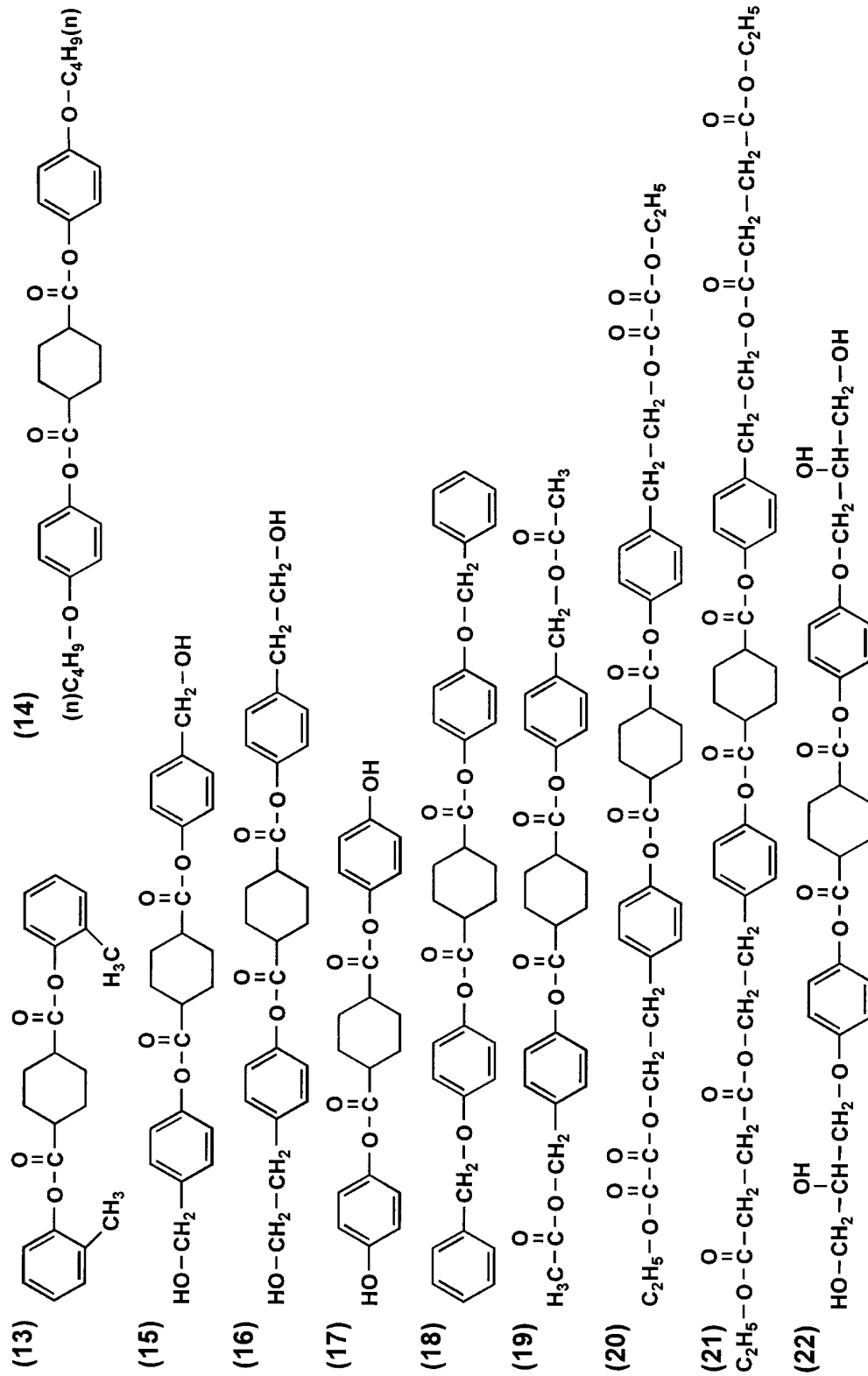
20

30

40

【 0 1 4 6 】

【化 1 9】



【 0 1 4 7 】

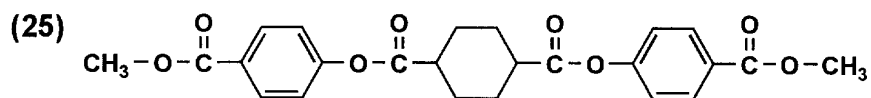
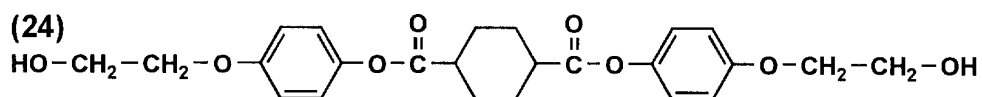
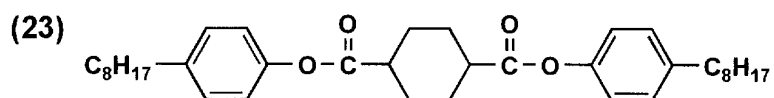
10

20

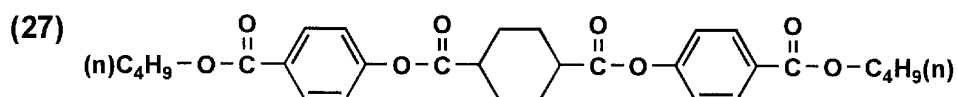
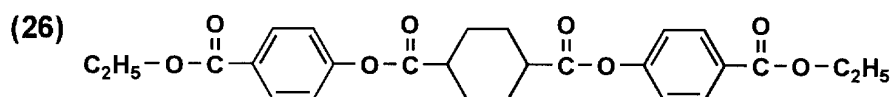
30

40

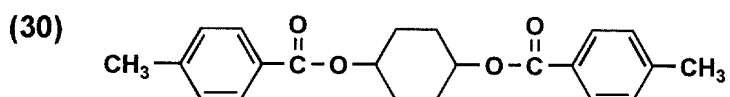
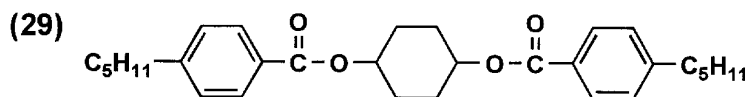
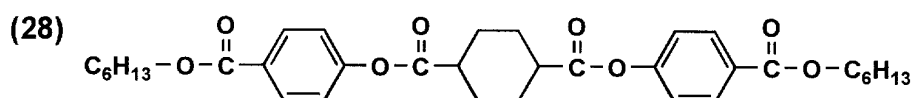
【化 2 0】



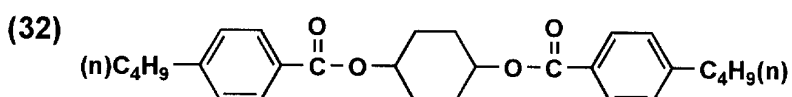
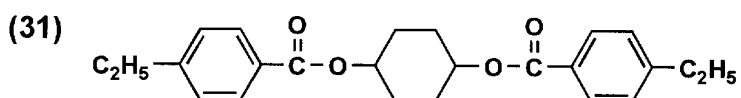
10



20



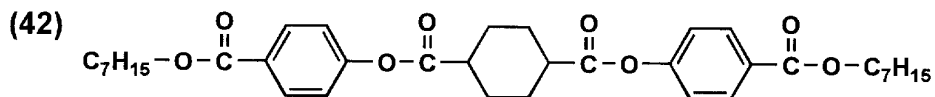
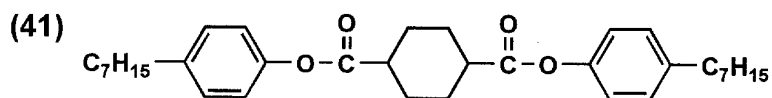
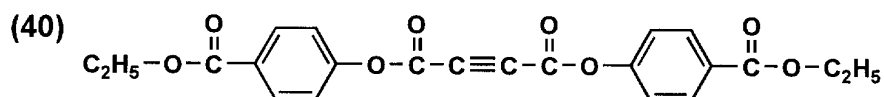
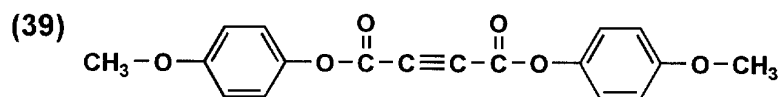
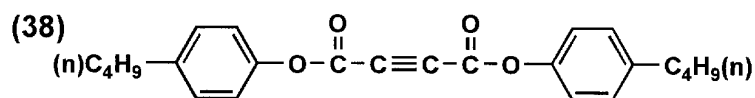
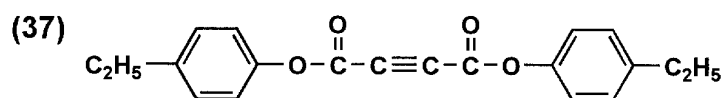
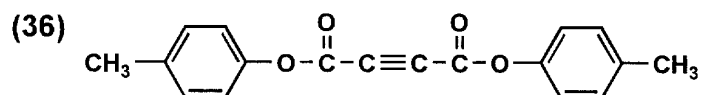
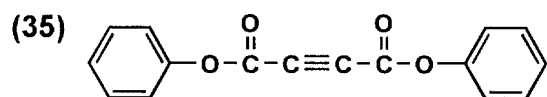
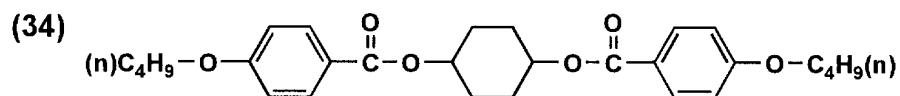
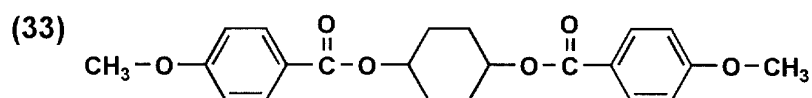
30



【 0 1 4 8】

40

【化 2 1】



【 0 1 4 9 】

10

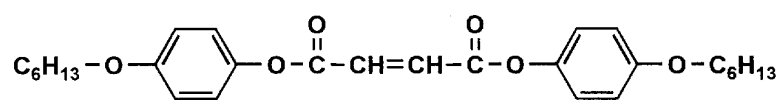
20

30

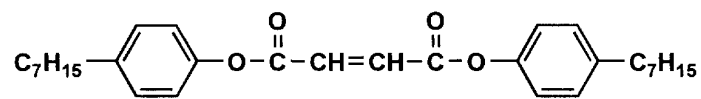
40

【化 2 2】

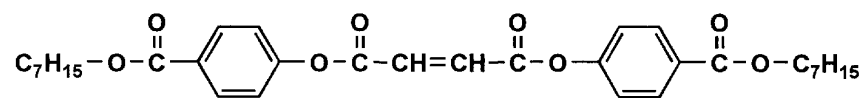
(43)



(44)



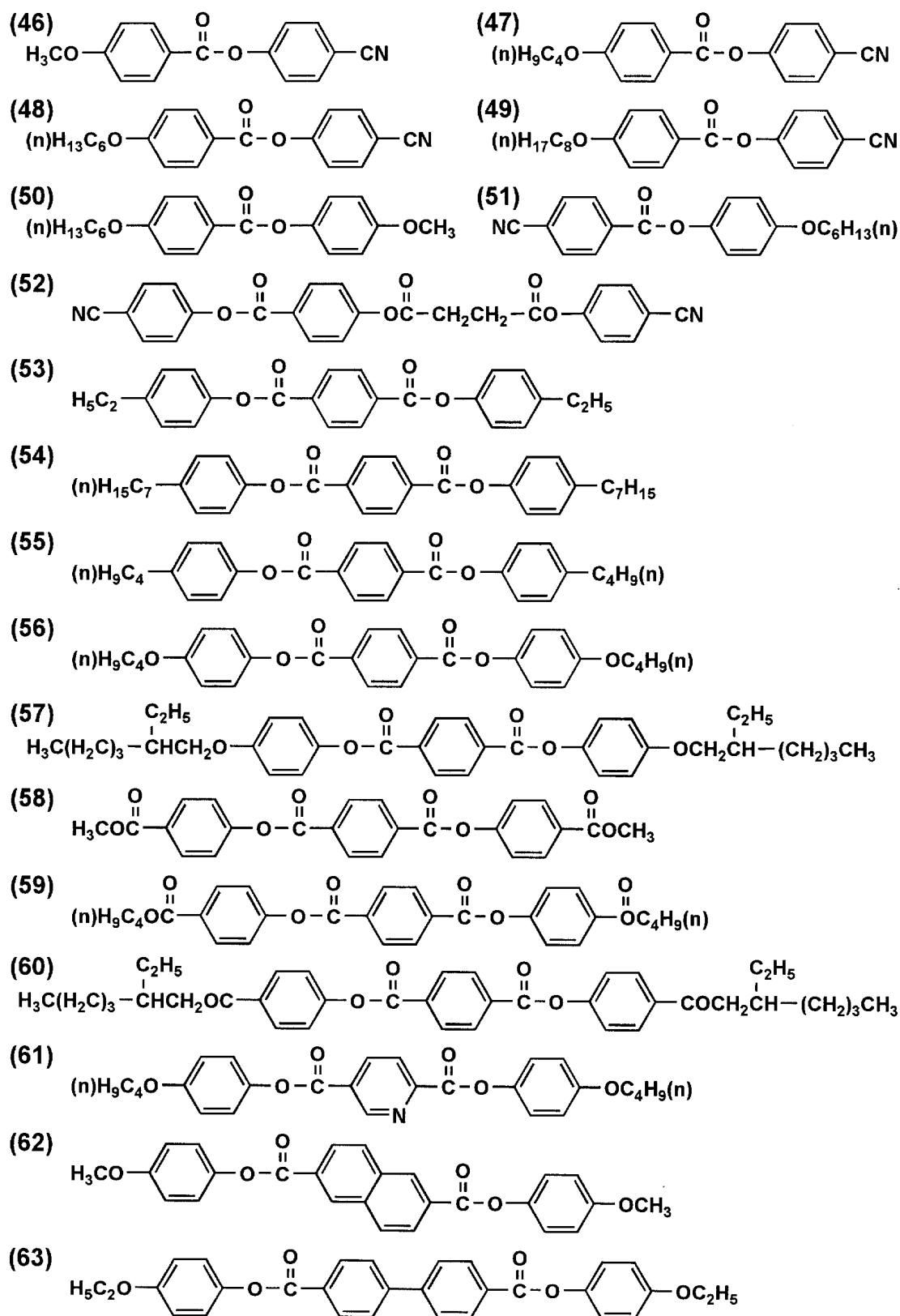
(45)



10

【 0 1 5 0】

【化 2 3】



【0151】

前記具体例(1)~(34)、(41)、(42)は、シクロヘキサン環の1位と4位
 とに二つの不斉炭素原子を有する。ただし、具体例(1)、(4)~(34)、(41)
 、(42)は、対称なメソ型の分子構造を有するため光学異性体(光学活性)はなく、幾

10

20

30

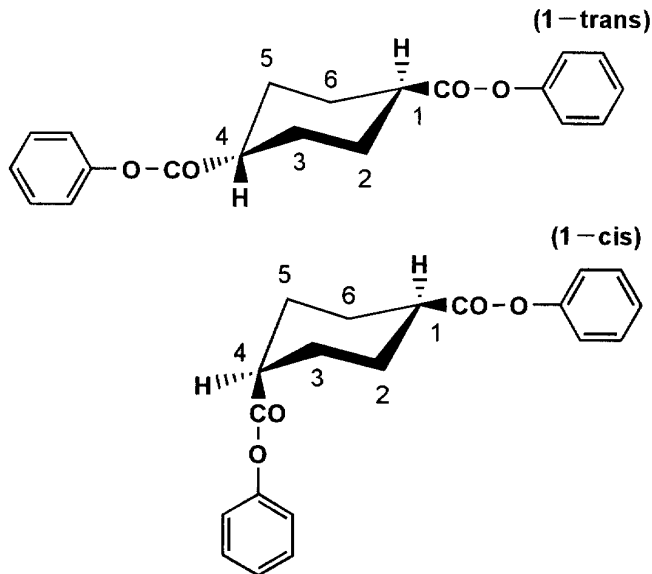
40

50

何異性体（トランス型とシス型）のみ存在する。具体例（１）のトランス型（１ - t r a n s）とシス型（１ - c i s）とを、以下に示す。

【 0 1 5 2 】

【 化 2 4 】



10

20

【 0 1 5 3 】

前述したように、棒状化合物は直線的な分子構造を有することが好ましい。そのため、トランス型の方がシス型よりも好ましい。

【 0 1 5 4 】

具体例（２）および（３）は、幾何異性体に加えて光学異性体（合計４種の異性体）を有する。幾何異性体については、同様にトランス型の方がシス型よりも好ましい。光学異性体については、特に優劣はなく、D、Lあるいはラセミ体のいずれでもよい。

【 0 1 5 5 】

具体例（４３）～（４５）では、中心のビニレン結合にトランス型とシス型とがある。上記と同様の理由で、トランス型の方がシス型よりも好ましい。

【 0 1 5 6 】

一般式（P）で表されるポリエステル化合物

本発明のセルロースエステルフィルムは、例えば、下記一般式（P）で表されるポリエステル化合物を好ましく用いることができる。

【 0 1 5 7 】

一般式（P） $B - (G - A)_n - G - B$

（式中、Bはヒドロキシ基またはカルボン酸残基、Gは炭素数２～１２のアルキレングリコール残基または炭素数６～１２のアリールグリコール残基または炭素数が４～１２のオキシアリキレングリコール残基、Aは炭素数４～１２のアルキレンジカルボン酸残基または炭素数６～１２のアリールジカルボン酸残基を表し、またnは１以上の整数を表す。）

一般式（P）中、Bで示されるヒドロキシ基またはカルボン酸残基と、Gで示されるアルキレングリコール残基またはオキシアリキレングリコール残基またはアリールグリコール残基、Aで示されるアルキレンジカルボン酸残基またはアリールジカルボン酸残基とから構成されるものであり、通常のエステル系化合物と同様の反応により得られる。

【 0 1 5 8 】

一般式（P）で表されるポリエステル化合物のカルボン酸成分としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、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

30

40

50

ル安息香酸、アミノ安息香酸、アセトキシ安息香酸、脂肪族酸等があり、これらはそれぞれ 1 種または 2 種以上の混合物として使用することができる。

【 0 1 5 9 】

一般式 (P) で表されるポリエステル化合物の炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコール成分としては、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 - ヘキサジオール、2, 2, 4 - トリメチル 1, 3 - ペンタンジオール、2 - エチル 1, 3 - ヘキサジオール、2 - メチル 1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - オクタデカンジオール等があり、これらのグリコールは、1 種または 2 種以上の混合物として使用される。

10

【 0 1 6 0 】

特に炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコールがセルロースエステルとの相溶性に優れているため、特に好ましい。

【 0 1 6 1 】

また、上記一般式 (P) で表されるポリエステル化合物の炭素数 4 ~ 12 のオキシアルキレングリコール成分としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等があり、これらのグリコールは、1 種または 2 種以上の混合物として使用できる。

20

【 0 1 6 2 】

一般式 (P) で表されるポリエステル化合物の炭素数 4 ~ 12 のアルキレンジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等があり、これらは、それぞれ 1 種または 2 種以上の混合物として使用される。炭素数 6 ~ 12 のアリーレンジカルボン酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1, 5 ナフタレンジカルボン酸、1, 4 ナフタレンジカルボン酸等がある。

30

【 0 1 6 3 】

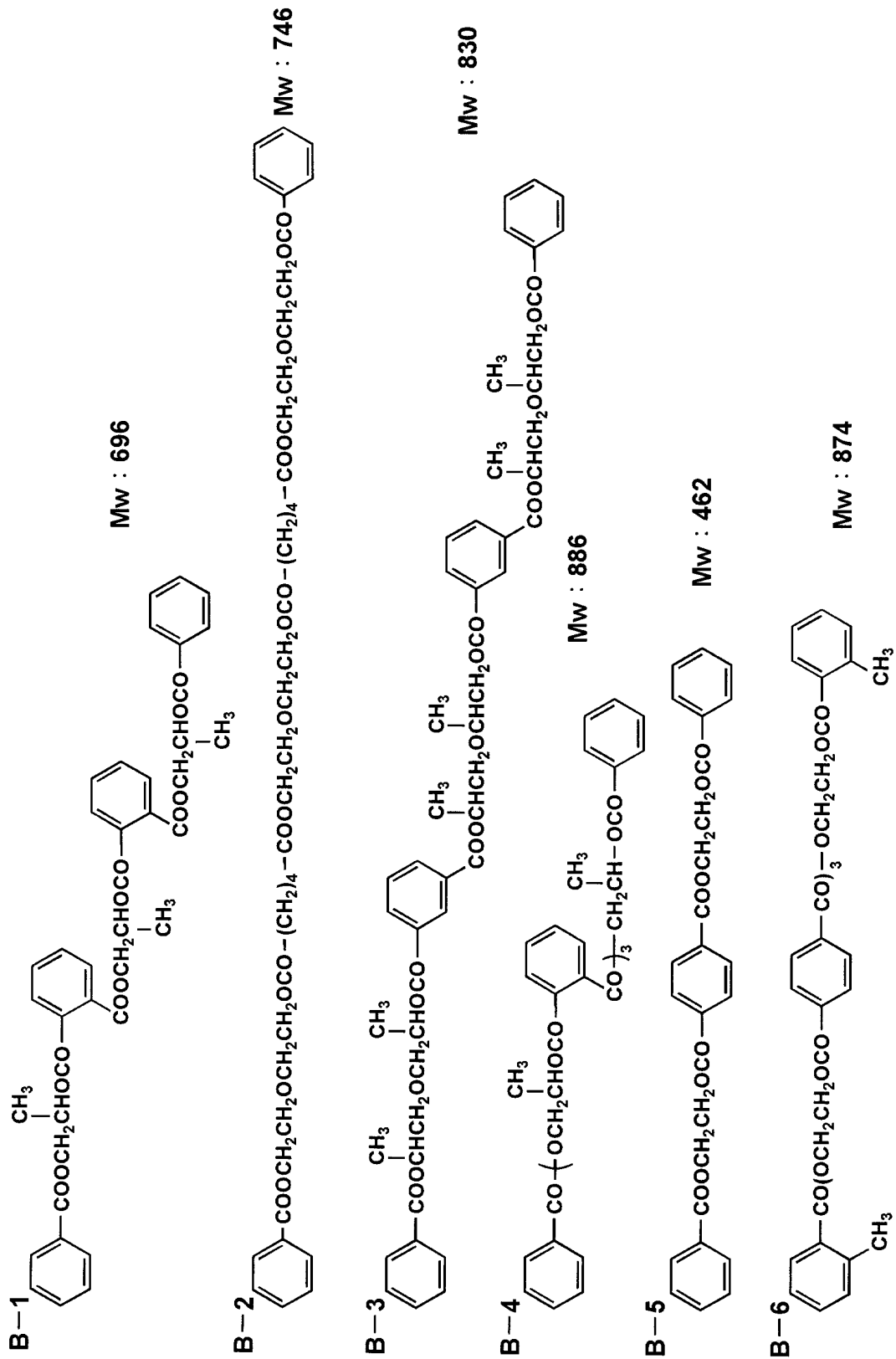
一般式 (P) で表されるポリエステル化合物は、数平均分子量が、好ましくは 300 ~ 1500、より好ましくは 400 ~ 1000 の範囲が好適である。また、その酸価は、0.5 mg KOH / g 以下、水酸基価は 25 mg KOH / g 以下、より好ましくは酸価 0.3 mg KOH / g 以下、水酸基価は 15 mg KOH / g 以下のものである。

【 0 1 6 4 】

以下に、本発明に用いることのできる一般式 (P) で表されるポリエステル化合物の具体的化合物を示すが、本発明はこれに限定されない。

【 0 1 6 5 】

【化 2 5】



【 0 1 6 6】

10

20

30

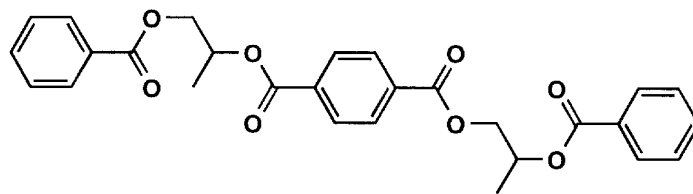
40

【 0 1 6 7 】



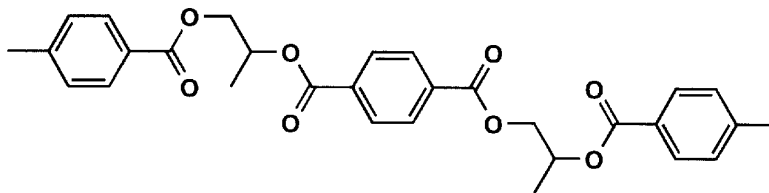
【化 27】

B-14



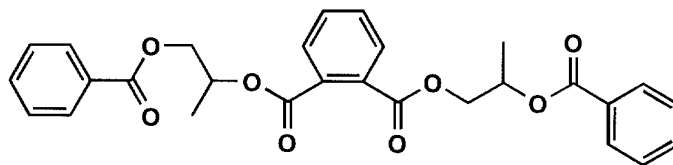
Mw : 491

B-15



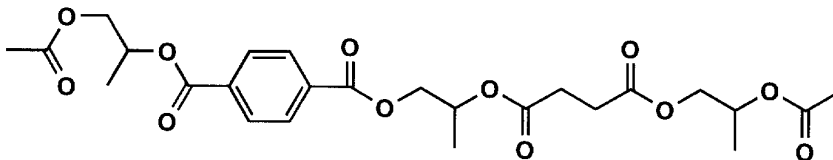
Mw : 519

B-16



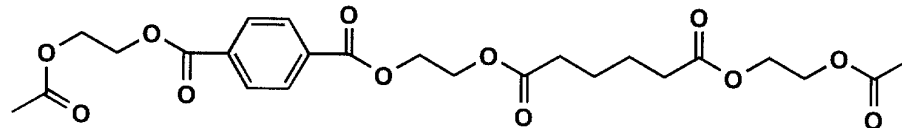
Mw : 491

B-17



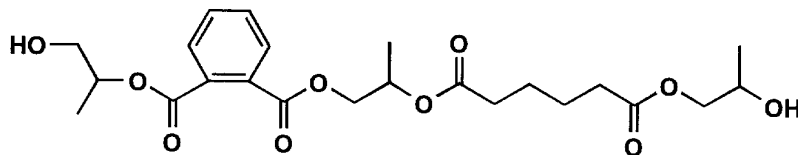
Mw : 525

B-18



Mw : 510

B-19



Mw : 469

【0168】

本発明の位相差フィルムは一般式（P）で表されるポリエステル化合物をセルロースエステルフィルム中の0.1～30質量％含むことが好ましく、特に、0.5～10質量％含むことが好ましい。

【0169】

（SP値）

本発明の位相差フィルムは、前記添加剤AのSP値（溶解度パラメータ）が、前記添加剤Aの含有量が多い層のセルロースアシレートのSP値よりも、前記添加剤Aの含有量が少ない層のセルロースアシレートのSP値に近いことがヘイズを抑制し、層間剥離を防止する上で好ましい。

【0170】

10

20

30

40

50

更に前記添加剤 A の S P 値（溶解度パラメータ）が、コア層のセルロースアシレートの S P 値とスキン層のセルロースアシレートの S P 値の間の値にあることがヘイズを抑制し、層間剥離を防止する上で好ましい。

【0171】

本発明でいう S P 値、すなわち溶解度パラメータは、有機溶剤に対する非電解質の溶解性を評価する際によく用いられる Hildebrand の溶解度パラメータにより得られる値である。この溶解度パラメータについては J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, R. L. Scott 著 “Regular and Related Solutions”, Van Nostrand-Reinhold, Princeton (1970 年)、「高分子データハンドブック基礎編」高分子学会を参照。各種溶剤の溶解度パラメータの値は A. F. M. Barton, “Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters”, CRC Press, Boca Raton/Florida (1983 年)、「高分子データハンドブック基礎編」高分子学会に記載されている。

【0172】

物質の溶解度パラメータは、

$$SP = (\delta E / V)^{1/2}$$

で定義されており、 δE はモル当たりの凝集エネルギーであり、 V はモル体積である。

【0173】

溶解度パラメータは、溶解度から求める方法、或いは蒸発潜熱法、蒸気圧法、膨潤法、表面張力法、熱膨潤係数法、屈折率法等幾つかの方法で求めることができる。

【0174】

（他の添加剤）

以下に本発明に用いることのできる他の添加剤を説明する。

【0175】

セルロースアシレート、前記添加剤 A 以外の他の添加剤としては、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、劣化防止剤、剥離助剤、界面活性剤、染料、微粒子等がある。本発明において、微粒子以外の添加剤についてはセルロースアシレート、セルロースアセテート溶液の調製の際に添加してもよいし、微粒子分散液の調製の際に添加してもよい。

【0176】

（可塑剤）

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および多価アルコールエステル系可塑剤、エステル系可塑剤、アクリル系可塑剤等から選択される。

【0177】

そのうち、可塑剤を 2 種以上用いる場合は、少なくとも 1 種は多価アルコールエステル系可塑剤であることが好ましい。

【0178】

多価アルコールエステル系可塑剤は 2 価以上の脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステルよりなる可塑剤であり、分子内に芳香環また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。

【0179】

本発明に好ましく用いられる多価アルコールは次の一般式 (a) で表される。

【0180】

一般式 (a) $R_{11} - (OH)_n$

但し、 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、および/またはフェノール性水酸基を表す。

【0181】

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、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0182】

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。

【0183】

10

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。

【0184】

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。

【0185】

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、本発明はこれに限定されるものではない。

20

【0186】

脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数1~32の直鎖また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。

【0187】

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。

30

【0188】

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。

【0189】

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、ピフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上有する芳香族モノカルボン酸、また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。

40

【0190】

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であることが好ましく、350~750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、セルロースアセテートとの相溶性の点では小さい方が好ましい。

【0191】

50

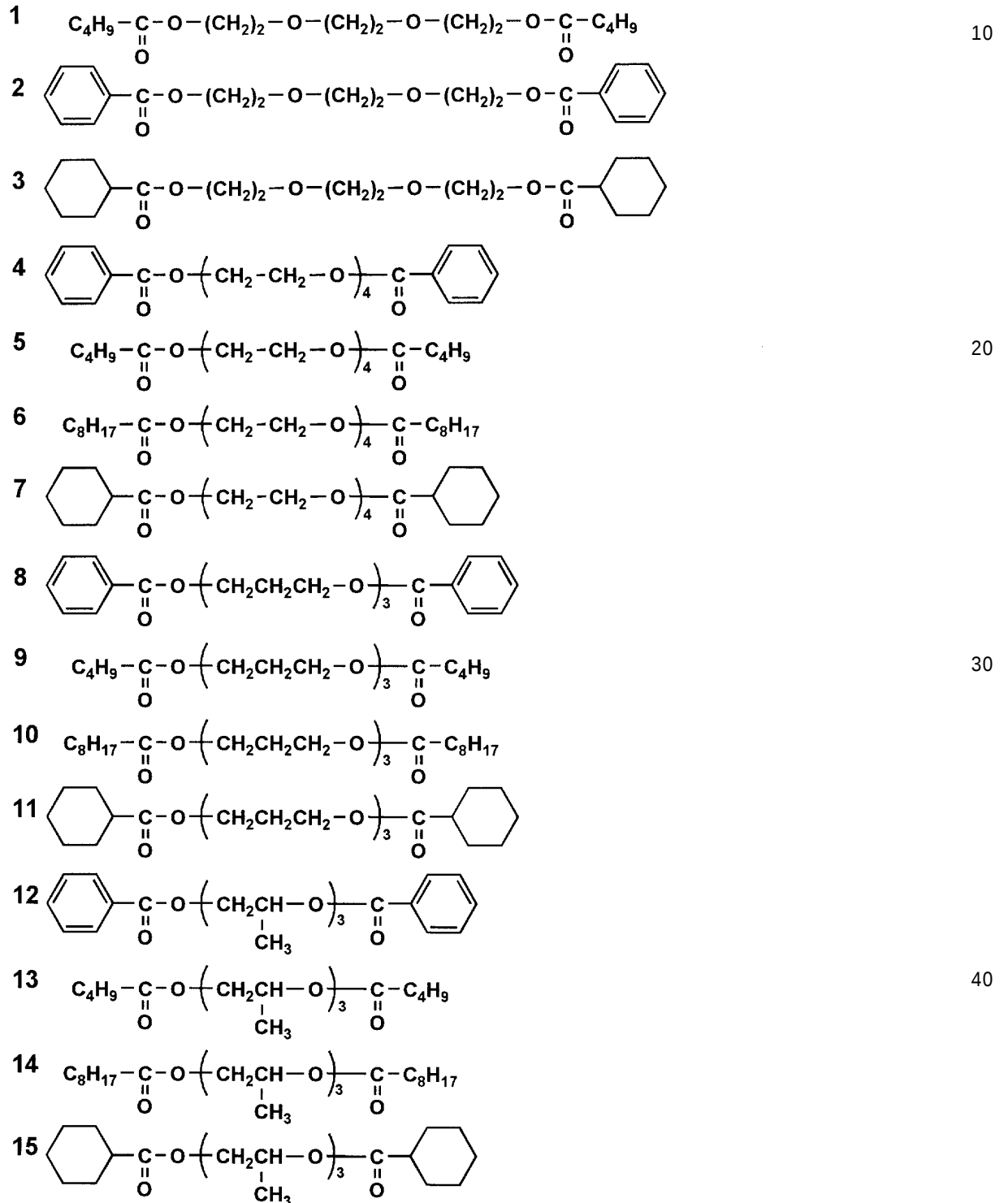
多価アルコールエステルに用いられるカルボン酸は 1 種類でもよいし、2 種以上の混合であってもよい。また、多価アルコール中の OH 基は、全てエステル化してもよいし、一部を OH 基のままで残してもよい。

【 0 1 9 2 】

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。

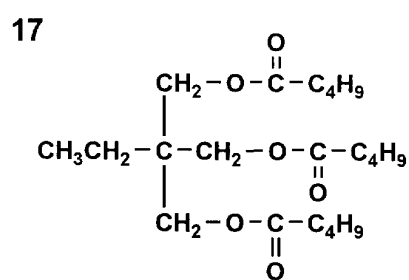
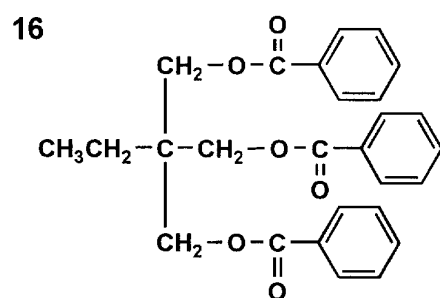
【 0 1 9 3 】

【 化 2 8 】

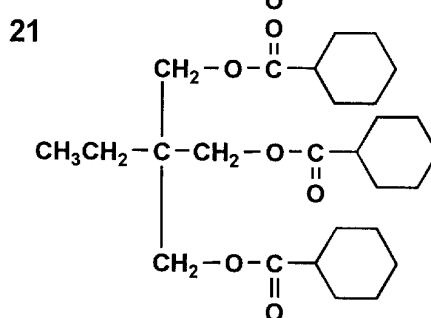
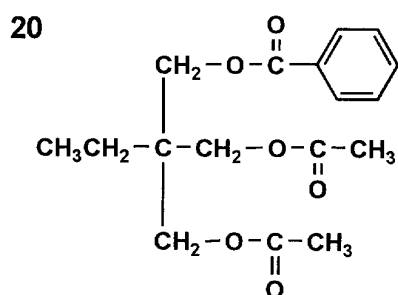
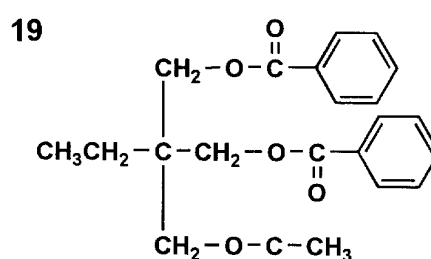
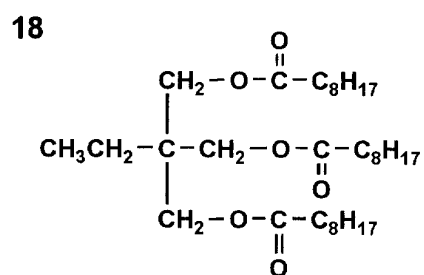


【 0 1 9 4 】

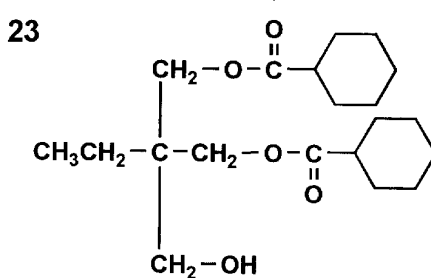
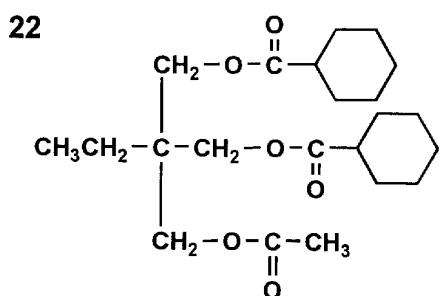
【化 2 9】



10



20

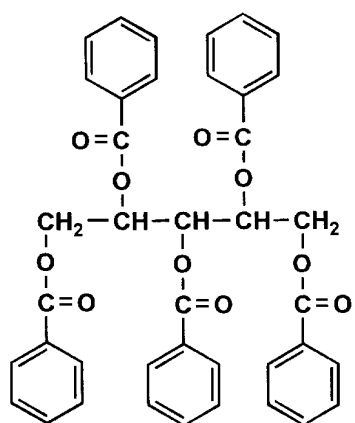


30

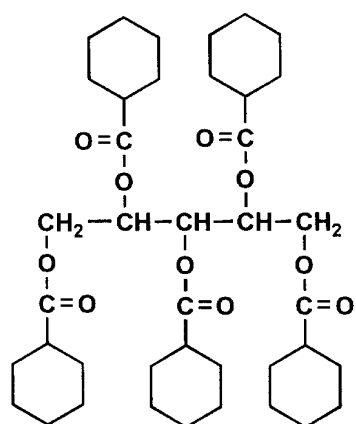
【 0 1 9 5 】

【化 3 0】

24

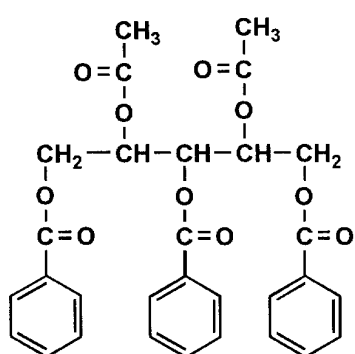


25

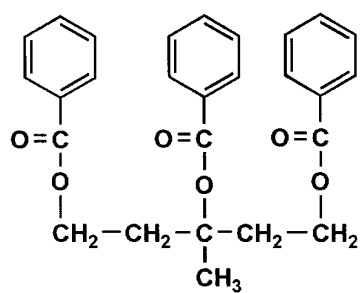


10

26

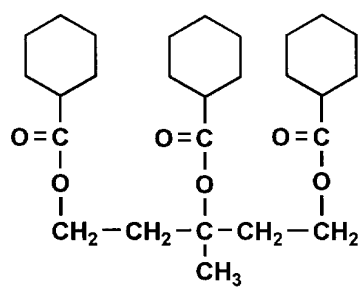


27



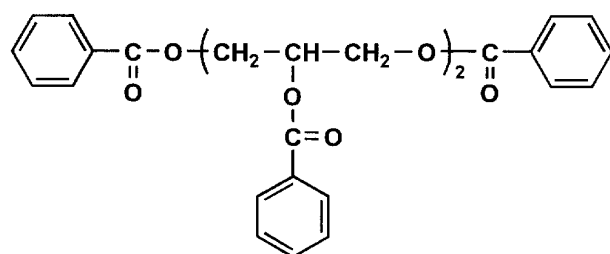
20

28



30

29

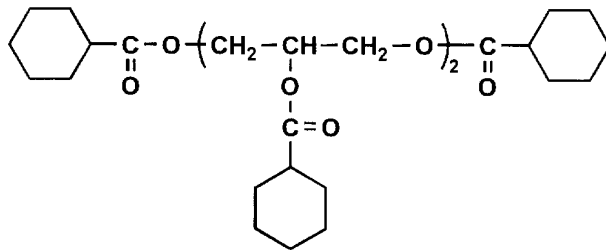


40

【 0 1 9 6】

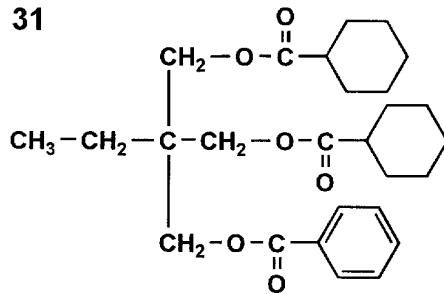
【化 3 1】

30

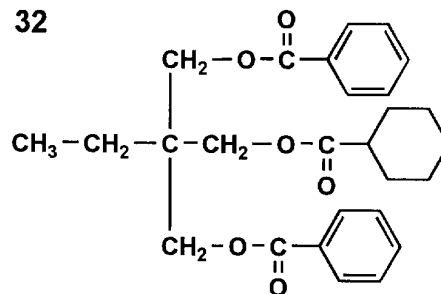


10

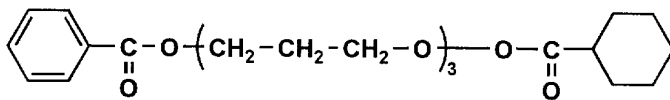
31



32

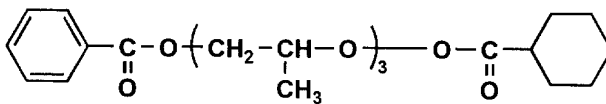


33

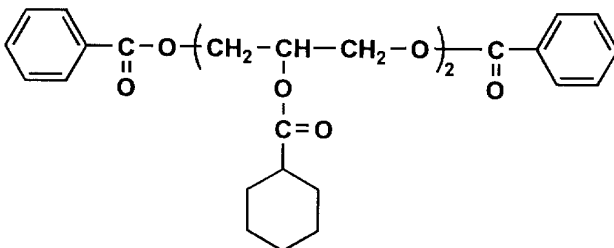


20

34



35



30

【 0 1 9 7 】

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。

40

【 0 1 9 8 】

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

50

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。

【 0 1 9 9 】

フタル酸エステル系可塑剤としては、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。

【 0 2 0 0 】

クエン酸エステル系可塑剤としては、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。

【 0 2 0 1 】

脂肪酸エステル系可塑剤として、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。

【 0 2 0 2 】

リン酸エステル系可塑剤としては、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、ジフェニルピ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。

【 0 2 0 3 】

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 ~ 2 0 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 ~ 2 0 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 ~ 2 0 価であることが好ましい。

【 0 2 0 4 】

多価カルボン酸は次の一般式 (b) で表される。

【 0 2 0 5 】

一般式 (b) $R_{12} (COOH)_{m1} (OH)_{n1}$

式中、 R_{12} は $(m1 + n1)$ 価の有機基、 $m1$ は 2 以上の正の整数、 $n1$ は 0 以上の整数、 $COOH$ 基はカルボキシル基、 OH 基はアルコール性またはフェノール性水酸基を表す。

【 0 2 0 6 】

好ましい多価カルボン酸の例としては、例えば以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 2 0 7 】

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またはその誘導体、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。

【 0 2 0 8 】

本発明に用いることのできる多価カルボン酸エステル化合物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。

【 0 2 0 9 】

例えば炭素数 1 ~ 3 2 の直鎖または側鎖を持った脂肪族飽和アルコールまた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 ~ 2 0 であることが更に好ましく、炭素数 1 ~ 1 0 であることが特に好ましい。

【 0 2 1 0 】

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またはその誘導体、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またはその誘導体なども好ましく用いることができる。

【 0 2 1 1 】

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またはフェノール性の水酸基を、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、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 2 1 2 】

脂肪族モノカルボン酸としては炭素数 1 ~ 32 の直鎖また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。

【 0 2 1 3 】

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、ソルピン酸、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。

【 0 2 1 4 】

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。

【 0 2 1 5 】

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 個以上持つ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。

【 0 2 1 6 】

多価カルボン酸エステル化合物の分子量は特に制限はないが、分子量 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大きい方が好ましく、透湿性、セルロースアセテートとの相溶性の点では小さい方が好ましい。

【 0 2 1 7 】

本発明に用いることのできる多価カルボン酸エステルに用いられるアルコール類は一種類でも良いし、二種以上の混合であっても良い。

【 0 2 1 8 】

本発明に用いることのできる多価カルボン酸エステル化合物の酸価は 1 mg KOH / g 以下であることが好ましく、0.2 mg KOH / g 以下であることが更に好ましい。酸価を上記範囲にすることによってレターデーションの環境変動も抑制されるため好ましい。

【 0 2 1 9 】

なお、酸価とは、試料 1 g 中に含まれる酸（試料中に存在するカルボキシル基）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 J I S K 0 0 7 0 に準拠して測定したものである。

【 0 2 2 0 】

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、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 2 2 1 】

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（A T E C）、アセチルトリブチルシトレート（A T B C）、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

10

20

30

40

50

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。

【0222】

(紫外線吸収剤)

本発明の位相差フィルムは、紫外線吸収剤を含んでいても含んでいなくてもよい。より具体的には、OLED表示装置の外光反射防止のために円偏光板化されて用いられる場合には位相差フィルムに紫外線吸収剤が必須ではないが、立体画像表示装置用の首を傾けた時の色味変化防止のために用いられる場合には、表示装置において偏光子よりも視認側に配置されるため、紫外線吸収剤を含むことが好ましい。

【0223】

使用し得る紫外線吸収剤としては、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、ニッケル錯塩系化合物、トリアジン系化合物等を挙げることができるが、着色の少ないベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。また、特開平10-182621号、同8-337574号、特開2001-72782号記載の紫外線吸収剤、特開平6-148430号、特開2002-31715号、同2002-169020号、同2002-47357号、同2002-363420号、同2003-113317号記載の高分子紫外線吸収剤も好ましく用いられる。紫外線吸収剤としては、偏光子や液晶の劣化防止の観点から、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れており、かつ、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い。

【0224】

本発明に有用な紫外線吸収剤の具体例として、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'-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、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、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、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、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-(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、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、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等を挙げることができるが、これらに限定されない。また、市販品として、チヌビン(TINUVIN)109、チヌビン(TINUVIN)171、チヌビン(TINUVIN)326、チヌビン(TINUVIN)928(何れもBASFジャパン社製)を好ましく使用できる。高分子紫外線吸収剤としては、大塚化学社製の反応型紫外線吸収剤RUVA-93を例として挙げることができる。

【0225】

ベンゾフェノン系化合物の具体例として、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、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)等を挙げることができるが、これらに限定されない。

【0226】

本発明で好ましく用いられる上記記載の紫外線吸収剤は、透明性が高く、偏光板や液晶素子の劣化を防ぐ効果に優れたベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく、不要な着色がより少ないベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が特に好ましく用いられる。

【 0 2 2 7 】

紫外線吸収剤のドーブへの添加方法は、ドーブ中で紫外線吸収剤を溶解するようなものであれば制限なく使用できるが、本発明においては紫外線吸収剤をメチレンクロライド、酢酸メチル、ジオキソラン等のセルロースエステルに対する良溶媒、又は良溶媒と低級脂肪族アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等）のような貧溶媒との混合有機溶媒に溶解し紫外線吸収剤溶液としてセルロースエステル溶液に添加してドーブとする方法が好ましい。この場合できるだけドーブ溶媒組成と紫外線吸収剤溶液の溶媒組成とを同じとするか近づけることが好ましい。

【 0 2 2 8 】

（劣化防止剤）

本発明においてはセルロースアシレート溶液に公知の劣化（酸化）防止剤、例えば、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール、4, 4' - チオビス - (6 - tert - 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 - tert - ブチルフェノール)、2, 5 - ジ - tert - 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 - tert - 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 - tert - ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - 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することが好ましい。劣化防止剤の添加量は、セルロース系樹脂 100 質量部に対して、0.05 ~ 5.0 質量部を添加する。

【 0 2 2 9 】

（剥離促進剤）

本発明の位相差フィルムには、剥離促進剤を含むことが、より剥離性と高める観点から好ましい。剥離促進剤は、例えば、0.001 ~ 1 質量%の割合で含めることができ、0.5 質量%以下の添加であれば剥離剤のフィルムからの分離等が発生し難いため好ましく、0.005 質量%以上であれば所望の剥離低減効果を得ることができるため好ましいため、0.005 ~ 0.5 質量%の割合で含めることが好ましく、0.01 ~ 0.3 質量%の割合で含めることがより好ましい。剥離促進剤としては、公知のものが採用でき、有機、無機の酸性化合物、界面活性剤、キレート剤等を使用することができる。中でも、多価カルボン酸およびそのエステルが効果的であり、特に、クエン酸のエチルエステル類が効果的に使用することができる。

【 0 2 3 0 】

本発明の位相差フィルムは、前記スキン層に剥離促進剤を含むことが好ましい。

【 0 2 3 1 】

（マット剤）

特に本発明の位相差フィルムには、ハンドリングされる際に、傷が付いたり搬送性が悪化することを防止するために、微粒子を添加することが一般に行われる。それらは、マット剤、ブロッキング防止剤あるいはキシミ防止剤と称されて、従来から利用されている。それらは、前述の機能を呈する素材であれば特に限定されず、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。

【 0 2 3 2 】

前記無機化合物のマット剤の好ましい具体例としては、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、焼成カオリン及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。前記二酸化ケイ素の微粒子としては、例えば、アエロジル R 9 7 2、R 9 7 4、R 8 1 2、2 0 0、3 0 0、R 2 0 2、O X 5 0、T T 6 0 0（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。前記酸化ジルコニウムの微粒子としては、例えば、アエロジル R 9 7 6 及び R 8 1 1（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。

【 0 2 3 3 】

前記有機化合物のマット剤の好ましい具体例としては、例えば、シリコーン樹脂、弗素樹脂及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く用いられる。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 1 0 3、トスパール 1 0 5、トスパール 1 0 8、トスパール 1 2 0、トスパール 1 4 5、トスパール 3 1 2 0 及びトスパール 2 4 0（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。

【 0 2 3 4 】

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ス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 S W J（東レ静止型管内混合器 H i - M i x e r）（東レエンジニアリング製）のようなものが好ましい。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 2 0 0 3 - 0 5 3 7 5 2 号公報は、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 が、主原料配管内径 d の 5 倍以下とする事で、濃度ムラ、マット粒子等の凝集をなくす発明が記載されている。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）が、供給ノズル先端開口部の内径（d）の 1 0 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、1 0 / 1 ~ 5 0 0 / 1、好ましくは 5 0 / 1 ~ 2 0 0 / 1 であることが開示されている。さらに、添加剤の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発明の特開 2 0 0 3 - 0 1 4 9 3 3 号にも、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。

【 0 2 3 5 】

本発明の位相差フィルムは、スキン層にマット剤を含有することが、フィルム面の摩擦係数低減による耐擦傷性、広幅フィルムを長尺で巻いたときに発生するキシミの防止、フィルム折れの防止の観点から好ましい。

【 0 2 3 6 】

本発明の位相差フィルムにおいて、前記マット剤は、多量に添加しなければフィルムのヘイズが大きくなり、実際に L C D に使用した場合、コントラストの低下、輝点の発生等の不都合が生じにくい。また、少なすぎなければ上記のキシミ、耐擦傷性を実現することができる。これらの観点から 0 . 0 1 ~ 5 . 0 質量 % の割合で含めることが好ましく、0 . 0 3 ~ 3 . 0 質量 % の割合で含めることがより好ましく、0 . 0 5 ~ 1 . 0 質量 % の割合で含めることが特に好ましい。

【 0 2 3 7 】

< 位相差フィルムの製造 >

本発明の位相差フィルムは、コア層と前記コア層よりも膜厚が薄いスキン層を該コア層の両面に有する位相差フィルムであり、コア層及びスキン層に調製したセルロースアシレート溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法により多層構造を有する積層位相差フィルムを製造することができる。

【 0 2 3 8 】

本発明の位相差フィルムの製造は、セルロースアシレート及び添加剤 A、及びその他添加剤を溶剤に溶解させてドープを調製する工程、ドープをベルト状若しくはドラム状の金属支持体上に流延する工程、流延したドープをウェブとして乾燥する工程、金属支持体から剥離する工程、延伸する工程、更に乾燥する工程、必要であれば得られたフィルムを更に熱処理する工程、冷却後巻き取る工程により行われる。本発明の位相差フィルムは固形分中に好ましくはセルロースアシレートを 60 ~ 95 質量%含有するものである。

10

【 0 2 3 9 】

（ドープ調製）

ドープを調製する工程について述べる。ドープ中のセルロースアシレートの濃度は、濃度が高い方が金属支持体に流延した後の乾燥負荷が低減出来て好ましいが、セルロースアシレートの濃度が高過ぎると濾過時の負荷が増えて、濾過精度が悪くなる。これらを両立する濃度としては、10 ~ 35 質量%が好ましく、更に好ましくは、15 ~ 25 質量%である。

【 0 2 4 0 】

20

ドープで用いられる溶剤は、単独で用いても二種以上を併用してもよいが、セルロースアシレートの良溶剤と貧溶剤を混合して使用することが生産効率の点で好ましく、良溶剤が多い方がセルロースアシレートの溶解性の点で好ましい。良溶剤と貧溶剤の混合比率の好ましい範囲は、良溶剤が 70 ~ 98 質量%であり、貧溶剤が 2 ~ 30 質量%である。良溶剤、貧溶剤とは、使用するセルロースアシレートを単独で溶解するものを良溶剤、単独で膨潤するか又は溶解しないものを貧溶剤と定義している。そのため、セルロースアシレートのアセチル基置換度によっては、良溶剤、貧溶剤が変わり、例えばアセトンを溶剤として用いる時には、セルロースの酢酸エステル（アセチル置換度 2 . 4）では良溶剤になり、セルロースの酢酸エステル（アセチル基置換度 2 . 8）では貧溶剤となる。

【 0 2 4 1 】

30

本発明に用いられる良溶剤は特に限定されないが、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物やジオキソラン類、アセトン、酢酸メチル、アセト酢酸メチル等が挙げられる。特に好ましくはメチレンクロライド又は酢酸メチルが挙げられる。

【 0 2 4 2 】

また、本発明に用いられる貧溶剤は特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、n - ブタノール、シクロヘキサン、シクロヘキサノン等が好ましく用いられる。また、ドープ中には水が 0 . 01 ~ 2 質量%含有していることが好ましい。

【 0 2 4 3 】

上記記載のドープを調製する時の、セルロースアシレートの溶解方法としては、一般的な方法を用いることができる。加熱と加圧を組み合わせると常圧における沸点以上に加熱できる。溶剤の常圧での沸点以上でかつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら攪拌溶解すると、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生を防止するため好ましい。また、セルロースアシレートを貧溶剤と混合して湿潤或いは膨潤させた後、更に良溶剤を添加して溶解する方法も好ましく用いられる。

40

【 0 2 4 4 】

加圧は窒素ガス等の不活性気体を圧入する方法や、加熱によって溶剤の蒸気圧を上昇させる方法によって行ってもよい。加熱は外部から行うことが好ましく、例えばジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。

【 0 2 4 5 】

溶剤を添加しての加熱温度は、高い方がセルロースアシレートの溶解性の観点から好ま

50

しいが、加熱温度が高過ぎると必要とされる圧力が大きくなり生産性が悪くなる。好ましい加熱温度は45～120であり、60～110がより好ましく、70～105が更に好ましい。また、圧力は設定温度で溶剤が沸騰しないように調整される。

【0246】

若しくは冷却溶解法も好ましく用いられ、これによって酢酸メチルなどの溶媒にセルロースアシレート溶解させることができる。

【0247】

次に、このセルロースアシレート溶液を濾紙等の適当な濾過材を用いて濾過する。濾過材としては、不溶物等を除去するために絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さ過ぎると濾過材の目詰まりが発生しやすいという問題がある。このため絶対濾過精度0.008mm以下の濾材が好ましく、0.001～0.008mmの濾材がより好ましく、0.003～0.006mmの濾材が更に好ましい。

10

【0248】

濾材の材質は特に制限はなく、通常の濾材を使用することができるが、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）等のプラスチック製の濾材や、ステンレススティール等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。濾過により、原料のセルロースアシレートに含まれていた不純物、特に輝点異物を除去、低減することが好ましい。

【0249】

輝点異物とは、二枚の偏光板をクロスニコル状態にして配置し、その間にセルロースアシレートフィルムを置き、一方の偏光板の側から光を当てて、他方の偏光板の側から観察した時に反対側からの光が漏れて見える点（異物）のことであり、径が0.01mm以上である輝点数が200個/cm²以下であることが好ましい。より好ましくは100個/cm²以下であり、更に好ましくは50個/m²以下であり、更に好ましくは0～10個/cm²以下である。また、0.01mm以下の輝点も少ない方が好ましい。

20

【0250】

ドープの濾過は通常の方法で行うことができるが、溶剤の常圧での沸点以上で、かつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら濾過する方法が、濾過前後の濾圧の差（差圧という）の上昇が小さく、好ましい。好ましい温度は45～120であり、45～70がより好ましく、45～55であることが更に好ましい。

【0251】

濾圧は小さい方が好ましい。濾圧は1.6MPa以下であることが好ましく、1.2MPa以下であることがより好ましく、1.0MPa以下であることが更に好ましい。

30

【0252】

（流延）

ここで、ドープの流延について説明する。

【0253】

本発明にかかるコア層及びスキン層用に調製したセルロースアシレート溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法により多層構造を有するセルロースアシレートフィルムを製造することができる。

【0254】

（共流延）

本発明では得られたセルロースアシレート溶液（ドープ）は、支持体としての平滑なバンド上或いはドラム上に前記2種以上の複数のセルロースアシレート液を流延して製膜することが好ましい。

【0255】

2種以上のドープを同時に支持体上に流延してもよいし、別々に支持体上に流延してもよい。別々に流延する逐次流延法の場合は、支持体側のドープを先に流延して支持体上である程度乾燥させた後に、その上に重ねて流延することが出来る。また、3種以上のドープを使用する場合、同時流延（共流延ともいう）と逐次流延を適宜組み合わせて流延し、積層構造のフィルムを作製することも出来る。共流延若しくは逐次流延によって製膜される

40

50

これらの方法は、乾燥されたフィルム上に塗布する方法とは異なり、積層構造の各層の境界が不明確になり、断面の観察で積層構造が明確には分かれないうことがあという特徴があり、各層間の密着性を向上させる効果がある。

【0256】

本発明の位相差フィルムの製造方法は、生産性の観点からは共流延で行うことが好ましく、公知の共流延方法を用いることができる。例えば、金属支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアシレートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよく、例えば特開昭61-158414号、特開平1-122419号、特開平11-198285号の各公報などに記載の方法が適応できる。また、2つの流延口からセルロースアシレート溶液を流延することによってもフィルム化10
することもよく、例えば特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、特開平6-134933号の各公報に記載の方法で実施できる。また、特開昭56-162617号公報に記載の高粘度セルロースアシレート溶液の流れを低粘度のセルロースアシレート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアシレート溶液を同時に押出すセルロースアシレートフィルム流延方法でもよい。更に又、特開昭61-94724号、特開昭61-94725号の各公報に記載の外側の溶液が内側の溶液よりも貧溶媒であるアルコール成分を多く含有させることも好ましい態様である。

【0257】

あるいは、また、2個の流延口を用いて、第一の流延口により金属支持体に成型したフィルムを剥離し、金属支持体面に接していた側に第二の流延を行うことでより、フィルムを作製することもよく、例えば特公昭44-20235号公報に記載されている方法である。流延するセルロースアシレート溶液は同一の溶液でもよいし、異なるセルロースアシレート溶液でもよく特に限定されない。複数のセルロースアシレート層に機能を持たせるために、その機能に応じたセルロースアシレート溶液を、それぞれの流延口から押出せばよい。さらに本発明に係るセルロースアシレート溶液は、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV吸収層、偏光層など）を同時に流延することも実施しうる。本発明のフィルムを製造する方法としては、製膜が同時または逐次での多層流延製膜であることが好ましい。20

【0258】

共流延の場合、各層の厚さは前記コア層よりもスキン層の膜厚が薄ければ特に限定されないが、好ましくはスキン層が位相差フィルムの総厚の0.2～50%であることが好ましく、より好ましくは2～30%の厚さであることが好ましい。3層以上の共流延の場合で、式(2)を満たすセルロースアシレートからなるスキン層が複数層存在する場合には、スキン層の厚みの合計が位相差フィルムの総厚の0.2～50%であることが好ましく、より好ましくは2～30%の厚さであることが好ましい。30

【0259】

また、剥離剤を金属支持体側の層のみ含有させることも好ましい態様である。また、冷却ドラム法で金属支持体を冷却して溶液をゲル化させるために、支持体に接する側の層に貧溶媒であるアルコールを他方の層より多く添加することも好ましい。流延時のセルロースアシレートを含む溶液の粘度もコア層とスキン層で異なっても良く、スキン層の粘度がコア層の粘度よりも小さいことが好ましいが、コア層の粘度がスキン層の粘度より小さくてもよい。40

【0260】

本発明のフィルムの製造方法では、上述のとおり、円盤状化合物、棒状化合物、または前記一般式(P)で示される構造を有するポリエステル化合物から選ばれる添加剤Aを、コア層とスキン層の両方に同一種の該添加剤Aを含有しており、コア層及びスキン層のどちらか一方の層に含まれる該添加剤Aの含有量(質量%)が1質量%～15質量%、他方の層に含まれる含有量が0.05質量%～0.50質量%であることで、レターデーションの発現性を高め、フィルムの透明性を損なうことなく層間剥離を大幅に改善したセルロ50

ースアシレートが多層構造を有するフィルムを得ることができる。

【0261】

本発明では、多層流延したドーブを乾燥させて支持体から剥離する。

【0262】

ドーブは、ドラムまたは金属支持体上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドーブは、固形分量が18～35質量%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたは金属支持体の表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。

10

【0263】

ドーブは、表面温度が10以下のドラムまたは金属支持体上に流延することが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたは金属支持体から剥ぎ取り、さらに100から160まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶媒を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたは金属支持体の表面温度においてドーブがゲル化することが必要である。

20

【0264】

流延（キャスト）工程における金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススチールベルト若しくは鋳物で表面をメッキ仕上げしたドラムが好ましく用いられる。キャストの幅は1～4mとすることができる。流延工程の金属支持体の表面温度は-50～溶剤が沸騰して発泡しない温度以下に設定される。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が更に好ましい。或いは、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ドラムから剥離することも好ましい方法である。金属支持体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。

30

【0265】

本発明の位相差フィルムが良好な平面性を示すためには、金属支持体からウェブを剥離する際の残留溶媒量は10～150質量%が好ましく、更に好ましくは20～40質量%又は60～130質量%であり、特に好ましくは、20～30質量%又は70～120質量%である。また、該金属支持体上の剥離位置における温度を-50～40とするのが好ましく、10～40がより好ましく、15～30とするのが最も好ましい。

40

【0266】

本発明においては、残留溶媒量は下記式で定義される。

【0267】

残留溶媒量（質量%）＝{(M-N)/N}×100

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

【0268】

50

また、位相差フィルムの乾燥工程においては、ウェブを金属支持体より剥離し、更に乾燥し、残留溶媒量が0.5質量%以下となるまで乾燥される。

【0269】

フィルム乾燥工程では一般にロール乾燥方式（上下に配置した多数のロールをウェブを交互に通し乾燥させる方式）やテンター方式でウェブを搬送させながら乾燥する方式が採られる。

【0270】

前記金属支持体から剥離する際に、剥離張力及びその後の搬送張力によってウェブは縦方向に延伸する為、本発明においては流延支持体からウェブを剥離する際は剥離及び搬送張力をできるだけ下げた状態で行うことが好ましい。具体的には、例えば50～170N/m以下にすることが効果的である。その際、20以下の冷風を当て、ウェブを急速に固定化することが好ましい。

10

【0271】

（延伸工程）

本発明の位相差フィルムは、ウェブを少なくともTD方向（幅手方向）に1.1倍以上延伸することが好ましい。延伸の範囲は1.1～2.0倍であることが好ましく、1.2～2.0倍であることがより好ましい。1.1倍未満ではフィルム中の分子の移動が小さく、所望の位相差値が得られないばかりではなく、フィルム中の密度差（空隙）を均一化することができ難い。

【0272】

20

更に、延伸は製膜した後残留溶剂量が40質量%以上であるときに該フィルムをMD方向（流延方向、長手方向）に延伸を開始し、かつ残留溶剂量が40質量%未満であるとき、TD方向（幅手方向）に延伸することが好ましい。

【0273】

セルロースエステルフィルムのMD方向の延伸倍率は、1.05～1.3倍であることが好ましく、1.05～1.15倍が更に好ましい。

【0274】

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、残留溶剂量が減少するに従って、MD方向への延伸率は低下する。

30

【0275】

尚、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。

【0276】

TD方向に延伸するには、例えば、特開昭62-46625号に示されているような乾燥全工程或いは一部の工程を幅方向にクリップまた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。

【0277】

40

テンターを行う場合の乾燥温度は、本発明のような高倍率の延伸の場合、100～250が好ましく、130～240が更に好ましく、160～220が最も好ましい。乾燥温度の低い方が紫外線吸収剤、可塑剤などの蒸散が少なく、工程汚染に優れ、乾燥温度の高い方がフィルムの平面性、弾性率に優れる。

【0278】

本発明の位相差フィルムは延伸することにより必然的にレターデーションを有するが、面内レターデーション値R_oは自動複屈折率計KOBRA-21ADH（王子計測機器（株）製）を用いて、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n_x、n_y、n_zから算出することができる。

【0279】

50

本発明の位相差フィルムの面内レターデーション値 R_o は $20 \sim 100 \text{ nm}$ であり、かつ厚み方向のレターデーション値 R_{th} が $40 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲であることが優れた視野角特性を有する偏光板を得る上で好ましい。

【0280】

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

$$R_{th} = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

(式中、 n_x 、 n_y 、 n_z はそれぞれ屈折率楕円体の主軸 x 、 y 、 z 方向の屈折率を表し、かつ、 n_x 、 n_y はフィルム面内方向の屈折率を、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率を表す。また、 $n_x > n_y$ であり、 d はフィルムの厚み (nm) を表す。)

(乾燥工程)

ウェブを乾燥させる手段は特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ロール、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。

【0281】

ウェブ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 $100 \sim 200$ 、更に好ましくは $110 \sim 160$ で乾燥が行われる。

【0282】

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

【0283】

(ナーリング加工)

ナーリング加工は、加熱されたエンボスロールを押し当てることにより形成することができる。エンボスロール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。

【0284】

本発明の位相差フィルムの幅手両端部のナーリングの高さは $4 \sim 20 \mu\text{m}$ 、幅 $5 \sim 20 \text{ mm}$ が好ましい。

【0285】

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

【0286】

(巻き取り工程)

ウェブ中の残留溶媒量が 2 質量% 以下となってから位相差フィルムとして巻き取る工程であり、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。

【0287】

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。

【0288】

膜厚の調節には、所望の厚さになるように、ドーブ濃度、ポンプの送液量、ダイの口金のスリット間隙、ダイの押し出し圧力、流延用支持体の速度等をコントロールするのがよい。

【0289】

また、膜厚を均一にする手段として、膜厚検出手段を用いて、プログラムされたフィードバック情報を上記各装置にフィードバックさせて調節するのが好ましい。

【0290】

ここまで共流延によってセルロースアシレートを積層して位相差フィルムを作製する方法について述べたが、本発明に係る位相差フィルムは、予め製膜された、式(1)を満たすセルロースアシレートからなるフィルムと式(2)を満たすセルロースアアシレートが

10

20

30

40

50

らなるフィルムを粘着剤で貼合したフィルムを延伸して作製しても良いし、それらのフィルムを各々既知の方法でけん化した後、ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマー接着剤で貼合した積層フィルムを延伸して作製しても良い。

【0291】

(ヘイズ)

本発明の位相差フィルムは、ヘイズが1%未満であることが好ましく、0.5%未満であることがより好ましい。ヘイズを1%未満とすることにより、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。

【0292】

(平均含水率)

本発明の位相差フィルムは、25、相対湿度60%における平衡含水率が4%以下であることが好ましく、3%以下であることがより好ましい。平均含水率を4%以下とすることにより、湿度変化に対応しやすく、光学特性や寸法がより変化しにくく好ましい。

【0293】

(膜厚)

本発明に係る位相差フィルムは、積層の総厚が80 μ m以下であることが好ましく、50 μ m以下であることがさらに好ましい。80 μ mより厚いフィルムは、色味の変動などが起きやすいため好ましくなく、また、近年の表示装置の薄型化の流れにもそぐわないため好ましくない。

【0294】

(フィルム長、幅)

本発明の位相差フィルムは、長尺であることが好ましく、具体的には、100~10000m程度の長さであることが好ましく、ロール状に巻き取られる。また、本発明の位相差フィルムの幅は1m以上であることが好ましく、更に好ましくは1.4m以上であり、特に1.4~4mであることが好ましい。

【0295】

< 偏光板 >

本発明の位相差フィルムは、偏光板、それを用いた液晶表示装置に使用することができる。

【0296】

偏光板は、前記本発明の位相差フィルムを、偏光子の少なくとも一方の面に貼合した偏光板であることが特徴である。本発明の液晶表示装置は、少なくとも一方の液晶セル面に、本発明に係る偏光板が、粘着層を介して貼り合わされたものであることが特徴である。

【0297】

偏光板は一般的な方法で作製することができる。本発明の位相差フィルムの偏光子側をアルカリ鹼化処理し、沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の少なくとも一方の面に、完全鹼化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせることが好ましい。

【0298】

もう一方の面には該位相差フィルムを用いても、また他のフィルムを貼合することも好ましい。例えば、市販のセルロースエステルフィルム(例えば、コニカミノルタタック KC8UX、KC5UX、KC8UCR3、KC8UCR4、KC8UCR5、KC8UY、KC4UY、KC4UE、KC8UE、KC8UY-HA、KC8UX-RHA、KC8UXW-RHA-C、KC8UXW-RHA-NC、KC4UXW-RHA-NC、以上コニカミノルタオプト(株)製)が好ましく用いられる。

【0299】

表示装置の表面側に用いられる偏光板の視認側保護フィルムには、防眩層あるいはクリアハードコート層のほか、反射防止層、帯電防止層、防汚層、バックコート層を有することが好ましい。

【0300】

偏光板の主たる構成要素である偏光子とは、一定方向の偏波面の光だけを通す素子であ

10

20

30

40

50

り、現在知られている代表的な偏光子は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムで、これはポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと二色性染料を染色させたものがある。

【 0 3 0 1 】

偏光子は、ポリビニルアルコール水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を行ったものが用いられている。偏光子の膜厚は5 ~ 30 μm が好ましく、特に10 ~ 20 μm であることが好ましい。

【 0 3 0 2 】

また、特開2003 - 248123号公報、特開2003 - 342322号公報等に記載のエチレン単位の含有量1 ~ 4モル%、重合度2000 ~ 4000、けん化度99 . 0 ~ 99 . 99モル%のエチレン変性ポリビニルアルコールも好ましく用いられる。

10

【 0 3 0 3 】

中でも熱水切断温度が66 ~ 73 であるエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムが好ましく用いられる。

【 0 3 0 4 】

このエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムを用いた偏光子は、偏光性能および耐久性に優れているうえに、色斑が少なく、大型液晶表示装置に特に好ましく用いられる。

【 0 3 0 5 】

20

以上のようにして得られた偏光子は、通常、その両面または片面に保護フィルムが貼合されて偏光板として使用される。貼合する際に用いられる接着剤としては、PVA系の接着剤やウレタン系の接着剤などを挙げることができるが、中でもPVA系の接着剤が好ましく用いられる。

【 0 3 0 6 】

< 液晶表示装置 >

上記本発明の位相差フィルムを貼合した偏光板を液晶表示装置に用いることによって、種々の視認性に優れた本発明の液晶表示装置を作製することができる。

【 0 3 0 7 】

本発明の位相差フィルムは、STN、TN、OCB、HAN、VA(MVA、PVA)、IPS、OCBなどの各種駆動方式の液晶表示装置に用いることができる。好ましくはVA(MVA、PVA)型液晶表示装置である。

30

【 0 3 0 8 】

特に画面が30型以上の大画面の液晶表示装置であっても、色味むら、正面コントラストなど視認性に優れた液晶表示装置を得ることができる。

【 実施例 】

【 0 3 0 9 】

以下に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。

【 0 3 1 0 】

40

実施例 1

< セルロースアシレートの調製 >

セルロース100質量部に、硫酸16質量部、無水酢酸260質量部、酢酸420質量部をそれぞれ添加し、攪拌しながら室温から60 まで60分かけて昇温し、15分間その温度を保持しながら酢化反応を行った。次に、酢酸マグネシウムの酢酸 - 水混合溶液を添加して硫酸を中和した後、反応系内に水蒸気を導入して、60 で120分間維持して鹸化熟成処理を行った。その後、多量の水により酢酸臭がなくなるまで洗浄を行い、更に乾燥した後、アセチル基の置換度2 . 20のセルロースアシレートを得た。

【 0 3 1 1 】

次いで酸の量を調整した以外は同様にして、表2記載のアセチル置換度を有するセルロ

50

ースアシレートを各々調製した。

【 0 3 1 2 】

< 実施例 1 で使用する化合物 >

本発明に係る添加剤 A として下記表 1 記載の化合物を用いた。

【 0 3 1 3 】

【 表 1 】

種類	内容	SP値
化合物 A	円盤状化合物例示 I-(2)	21.7
化合物 B	棒状化合物例示化合物(2)	21.4
化合物 C	一般式(P)で表される化合物下記化合物	21.6
化合物 D	PMMA(ポリメチルメタクリレート)	20.8
化合物 E	トリフェニルフォスフェート	21.8
化合物 F	一般式(P)で表される化合物下記化合物	20.8

10

【 0 3 1 4 】

化合物 C : $\text{OH} - \text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9) - \text{CH}_2 - \text{OCO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{OCO} - \text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9) - \text{CH}_2 - \text{OH}$

化合物 F : $\text{OH} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{OCO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{OCO} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{OH}$

各添加剤の S P 値は前記測定方法によって測定した。

20

【 0 3 1 5 】

< 位相差フィルム 101 の作製 >

微粒子分散液 1

微粒子 (アエロジル R 8 1 2 日本アエロジル (株) 製) 1 1 質量部

エタノール 8 9 質量部

以上をディゾルバーで 5 0 分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。

【 0 3 1 6 】

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 N F で濾過し、微粒子添加液 1 を調製した。

30

【 0 3 1 7 】

メチレンクロライド 9 9 質量部

微粒子分散液 1 5 質量部

下記組成の主ドープ液を調製した。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。溶剤の入った加圧溶解タンクにアセチル置換度 2 . 3 0 のセルロースアセテートを攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し。これを安積濾紙 (株) 製の安積濾紙 N o . 2 4 4 を使用して濾過し、主ドープ液を調製した。

40

【 0 3 1 8 】

主ドープ液の組成

下記 2 種のドープを作製し、共流延によってスキン層 / コア層 / スキン層の構成である積層位相差フィルム 101 を作製した。

【 0 3 1 9 】

(コア層用セルロースアシレートドープの調製)

セルロースアセテート (アセチル置換度 2 . 2 0) 1 0 0 質量部

化合物 A 1 0 質量部

ジクロロメタン 4 0 6 質量部

50

メタノール	6 1 質量部
(スキン層用セルロースアシレートドープの調製)	
セルロースアセテート (アセチル置換度 2 . 9 0)	1 0 0 質量部
化合物 A	0 . 2 5 質量部
微粒子添加液 1	2 質量部
ジクロロメタン	4 0 6 質量部
メタノール	6 1 質量部

上記の組成物を各々ミキシングタンクに投入し、攪拌して各成分を溶解した後、平均孔径 3 4 μm の濾紙及び平均孔径 1 0 μm の焼結金属フィルターでろ過し、各セルロースアシレートドープを調製した。ドープをバンド流延機にてスキン層 / コア層 / スキン層の 3 層構成になるように共流延した。(図 1 参照) ここで、各ドープの流延量を調整することによりコア層を最も厚くし、結果的に延伸後のフィルムの膜厚がコア層 1 5 μm 、スキン層 1 0 μm 、計 4 5 μm となるように同時多層流延を行った。残留溶剂量が約 3 0 質量 % でバンドから剥ぎ取ったフィルムをテンターにより 1 6 0 の熱風を当てて、延伸率 3 2 % まで拡幅した後、延伸倍率が 3 0 % となるように 1 4 0 で 6 0 秒間緩和させた。その後テンター搬送からロール搬送に移行し、更に 1 2 0 から 1 5 0 で乾燥し巻き取った。

【 0 3 2 0 】

< 位相差フィルム 1 0 2 ~ 1 4 9 の作製 >

位相差フィルム 1 0 1 の作製において、セルロースアシレートの種類、化合物の種類と添加量を表 2、表 3 のように変えた以外は同様にして位相差フィルム 1 0 2 ~ 1 4 9 を作製した。

【 0 3 2 1 】

《 評価 》

< レターデーション >

上記作製した位相差フィルムを用いて自動複屈折率計 K O B R A - 2 1 A D H (王子計測機器 (株) 製) により、5 9 0 n m の波長における三次元屈折率測定を行い、得られた屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z から下記式に代入して算出した。

【 0 3 2 2 】

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

$$R_{th} = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

(式中、 n_x 、 n_y 、 n_z はそれぞれ屈折率楕円体の主軸 x 、 y 、 z 方向の屈折率を表し、かつ、 n_x 、 n_y はフィルム面内方向の屈折率を、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率を表す。また、 $n_x > n_y$ であり、 d はフィルムの厚み (n m) を表す。)

< 層間剥離 >

偏光板を 2 3 、5 5 % R H の雰囲気下、作製した偏光板を 2 0 c m $\times$ 2 0 c m の大きさの正方形に断裁し、断面を顕微鏡で観察した。この、作業を 1 水準のサンプルにつき 1 0 枚の偏光板で行い、以下の基準で評価した。

【 0 3 2 3 】

：層間に剥離の見られるサンプルはない

○：層間に剥離の見られるサンプルは 1 ~ 2 枚

：層間に剥離の見られるサンプルが 3 ~ 5 枚

×：層間に剥離の見られるサンプルが 6 枚以上

< ヘイズ >

上記作製した位相差フィルムについて、ヘイズ値を測定した。測定はフィルム試料 1 枚で、日本電色工業株式会社製 N D H 2 0 0 0 を用い J I S - K 7 1 3 6 に従って測定し、以下の基準で評価した。

【 0 3 2 4 】

：ヘイズが 0 . 5 % 未満

○：ヘイズが 1 . 0 % 未満

：ヘイズが1.5%未満

×：ヘイズが1.5%以上

【0325】

【表2】

位相差 フィルム No.	コア層				スキン層				評価				備考		
	樹脂		添加剤		樹脂		添加剤		レターデーション		層間 剥離	ヘイズ			
	アシル 置換度 Z1	SP値	添加剤	SP値	アシル 置換度 Z2	SP値	添加剤	SP値	Ro (nm)	Rth (nm)					
101	2.20	22.5	化合物A	21.7	10.0	2.90	21.0	化合物A	21.7	0.25	53	146	◎	◎	本発明
102	2.20	22.5	化合物A	21.7	1.1	2.90	21.0	化合物A	21.7	0.06	55	150	◎	◎	本発明
103	2.20	22.5	化合物A	21.7	14.9	2.90	21.0	化合物A	21.7	0.06	63	160	◎	◎	本発明
104	2.20	22.5	化合物A	21.7	1.1	2.90	21.0	化合物A	21.7	0.49	57	152	◎	◎	本発明
105	2.20	22.5	化合物A	21.7	14.9	2.90	21.0	化合物A	21.7	0.49	68	166	◎	◎	本発明
106	2.20	22.5	化合物A	21.7	0.9	2.90	21.0	化合物A	21.7	0.06	42	132	×	◎	比較例
107	2.20	22.5	化合物A	21.7	0.9	2.90	21.0	化合物A	21.7	0.49	45	138	×	◎	比較例
108	2.20	22.5	化合物A	21.7	1.1	2.90	21.0	化合物A	21.7	0.04	41	133	×	◎	比較例
109	2.20	22.5	化合物A	21.7	1.1	2.90	21.0	化合物A	21.7	0.51	44	136	◎	×	比較例
110	2.20	22.5	化合物A	21.7	14.9	2.90	21.0	化合物A	21.7	0.04	55	148	×	◎	比較例
111	2.20	22.5	化合物A	21.7	14.9	2.90	21.0	化合物A	21.7	0.51	62	162	◎	×	比較例
112	2.20	22.5	化合物A	21.7	15.1	2.90	21.0	化合物A	21.7	0.06	60	155	◎	×	比較例
113	2.20	22.5	化合物A	21.7	15.1	2.90	21.0	化合物A	21.7	0.49	63	162	◎	×	比較例
114	2.20	22.5	化合物B	21.4	14.9	2.80	21.2	化合物B	21.4	0.49	47	138	◎	◎	本発明
115	2.20	22.5	化合物B	21.4	1.1	2.80	21.2	化合物B	21.4	0.06	40	128	◎	◎	本発明
116	2.20	22.5	化合物B	21.4	1.1	2.80	21.2	化合物B	21.4	0.04	38	133	×	◎	比較例
117	2.20	22.5	化合物B	21.4	15.1	2.80	21.2	化合物B	21.4	0.06	43	132	◎	×	比較例
118	2.20	22.5	化合物C	21.6	14.9	2.80	21.2	化合物C	21.6	0.49	28	108	◎	◎	本発明
119	2.20	22.5	化合物C	21.6	1.1	2.80	21.2	化合物C	21.6	0.06	26	98	◎	◎	本発明
120	2.20	22.5	化合物C	21.6	1.1	2.80	21.2	化合物C	21.6	0.04	27	96	×	◎	比較例
121	2.20	22.5	化合物C	21.6	15.1	2.80	21.2	化合物C	21.6	0.06	29	110	◎	×	比較例
122	2.20	22.5	化合物D	20.8	14.9	2.80	21.2	化合物D	20.8	14.9	22	96	×	◎	比較例
123	2.20	22.5	化合物D	20.8	1.1	2.80	21.2	化合物D	20.8	1.1	24	90	×	◎	比較例
124	2.20	22.5	化合物D	20.8	1.1	2.80	21.2	化合物D	20.8	1.1	23	89	×	◎	比較例
125	2.20	22.5	化合物D	20.8	15.1	2.80	21.2	化合物D	20.8	15.1	25	100	△	△	比較例

【0326】

10

20

30

40

【表 3】

位相差 フィルム No.	コア層				スキン層				評価			備考				
	樹脂		添加剤		樹脂		添加剤		レターデーション	層間 剥離	ヘイズ					
	アシル 置換度 Z1	SP値	添加剤	SP値	アシル 置換度 Z2	SP値	添加剤	SP値								
123	2.20	22.5	化合物E	21.8	14.9	2.75	21.3	化合物E	21.8	14.9	21.8	33	120	×	◎	比較例
124	2.20	22.5	化合物E	21.8	1.1	2.75	21.3	化合物E	21.8	1.1	21.8	28	124	×	◎	比較例
128	2.20	22.5	化合物E	21.8	1.1	2.75	21.3	化合物E	21.8	1.1	21.8	28	119	×	◎	比較例
129	2.20	22.5	化合物E	21.8	15.1	2.75	21.3	化合物E	21.8	15.1	21.8	36	122	△	△	比較例
130	1.95	23.3	化合物A	21.7	10.0	2.75	21.3	化合物A	21.7	0.25	21.7	60	172	×	×	比較例
131	2.05	23.0	化合物A	21.7	10.0	2.75	21.3	化合物A	21.7	0.25	21.7	55	160	○	◎	本発明
132	2.20	22.5	化合物A	21.7	10.0	2.75	21.3	化合物A	21.7	0.25	21.7	55	160	◎	◎	本発明
133	2.30	22.3	化合物A	21.7	10.0	2.90	21.0	化合物A	21.7	0.25	21.7	48	155	○	○	参考例
134	2.40	22.0	化合物A	21.7	10.0	2.80	21.2	化合物A	21.7	0.25	21.7	46	150	○	○	参考例
135	2.45	21.9	化合物A	21.7	10.0	2.80	21.2	化合物A	21.7	0.25	21.7	46	148	○	○	参考例
136	2.45	21.9	化合物A	21.7	0.25	2.80	21.2	化合物A	21.7	10.0	21.7	40	142	○	◎	参考例
137	2.55	21.7	化合物A	21.7	10.0	2.80	21.2	化合物A	21.7	0.25	21.7	46	148	×	×	比較例
138	2.20	22.5	化合物B	21.4	10.0	2.90	21.0	化合物B	21.4	0.25	21.4	42	138	◎	◎	本発明
139	2.40	22.0	化合物B	21.4	0.25	2.80	21.2	化合物B	21.4	10.0	21.4	44	127	○	○	参考例
140	2.20	22.5	化合物B	21.4	0.25	2.90	20.8	化合物B	21.4	10.0	21.4	46	142	○	○	参考例
141	2.40	22.0	化合物C	21.6	10.0	2.75	21.3	化合物C	21.6	0.25	21.6	38	108	◎	◎	本発明
142	2.40	22.0	化合物C	21.6	10.0	2.65	21.5	化合物C	21.6	0.25	21.6	38	108	×	×	比較例
143	2.20	22.5	化合物C	21.6	0.25	2.80	21.2	化合物C	21.6	10.0	21.6	32	118	○	○	参考例
144	2.40	22.0	化合物C	21.6	0.25	2.75	21.3	化合物C	21.6	10.0	21.6	27	108	○	○	参考例
145	2.20	22.5	化合物F	20.8	10.0	2.90	21.0	化合物F	20.8	0.25	20.8	42	120	○	◎	本発明
146	2.20	22.5	化合物F	20.8	10.0	2.80	21.2	化合物F	20.8	0.25	20.8	43	122	○	◎	本発明
147	2.20	22.5	化合物A	21.7	10.0	2.90	21.0	化合物B	21.7	10.0	21.7	58	162	×	◎	比較例
148	2.20	22.5	化合物A	21.7	10.0	2.90	21.0	化合物C	21.7	10.0	21.7	52	144	×	◎	比較例
149	2.20	22.5	化合物B	21.7	10.0	2.90	21.0	化合物C	21.7	10.0	21.7	50	138	×	◎	比較例

【0327】

上表から本発明の位相差フィルムは、位相差フィルムとして望ましいレターデーションを有し、層間剥離に優れかつヘイズも小さいことから、優れた位相差フィルムであることが分かる。

【0328】

実施例 2

10

20

30

40

50

< 偏光板 101 ~ 149 の作製 >

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

【0329】

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

【0330】

次いで、下記工程 1 ~ 5 に従って偏光子と実施例 1 で作製した位相差フィルム 101 ~ 149 と、裏面側にはコニカミノルタタック KC4UY（コニカミノルタオプト（株）製セルロースエステルフィルム）を貼り合わせて偏光板 101 ~ 149 を作製した。

10

【0331】

工程 1：60 の 2 モル/L の水酸化ナトリウム溶液に 90 秒間浸漬し、次いで水洗し乾燥して、偏光子と貼合する側を鹼化した位相差フィルム 101 ~ 149 とコニカミノルタタック KC4UY を得た。

【0332】

工程 2：前記偏光子を固形分 2 質量% のポリビニルアルコール接着剤槽中に 1 ~ 2 秒浸漬した。

【0333】

工程 3：工程 2 で偏光子に付着した過剰の接着剤を軽く拭き除き、これを工程 1 で処理した位相差フィルム 101 ~ 149 の上にのせて配置した。

20

【0334】

工程 4：工程 3 で積層した位相差フィルム 101 ~ 149 と偏光子と裏面側コニカミノルタタック KC4UY を圧力 20 ~ 30 N/cm^2 、搬送スピードは約 2 m/分 で貼合した。

【0335】

工程 5：80 の乾燥機中に工程 4 で作製した偏光子と位相差フィルム 101 ~ 149 とコニカミノルタタック KC4UY とを貼り合わせた試料を 2 分間乾燥し、それぞれ、位相差フィルム 101 ~ 149 に対応する偏光板 101 ~ 149 を作製した。

【0336】

30

< 液晶表示装置の作製 >

視野角測定を行う液晶パネルを以下のようにして作製し、液晶表示装置としての特性を評価した。

【0337】

SONY 製 40 型ディスプレイ BRAVIA X1 の予め貼合されていた両面の偏光板を剥がして、上記作製した偏光板 101 ~ 149 をそれぞれ液晶セルのガラス面の両面に貼合した。

【0338】

その際、その偏光板の貼合の向きは、位相差フィルム 101 ~ 149 の面が、液晶セル側となるように、かつ、予め貼合されていた偏光板と同一の方向に吸収軸が向くように行い、それぞれ、偏光板 101 ~ 149 に対応する液晶表示装置 101 ~ 149 を各々作製した。

40

【0339】

《評価》

（視野角の評価）

上記作製した各液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast 160D、ELDIM 社製）を用いて極角が 60° における上下左右方向で、コントラスト比（白透過率 / 黒透過率）の平均値求めた。

【0340】

: 40 ~ 50

50

- : 30 ~ 40 未満
- : 20 ~ 30 未満
- × : 10 ~ 20 未満

(液晶表示装置の正面コントラスト)

液晶表示装置について、それぞれの正面コントラストを測定した。正面コントラストの測定は、E L D I M社製の正面コントラスト測定装置 (E Z - c o n t r a s t) により行い、白表示時と黒表示時の光量を測定した。測定結果を、正面コントラストの値によって、下記のように優劣を付けてランク付けを行った。

【 0 3 4 1 】

- : 正面コントラスト比 = 3 0 0 0 : 1 以上
- : 正面コントラスト比 = 2 9 9 9 : 1 ~ 2 0 0 0 : 1
- : 正面コントラスト比 = 1 9 9 9 : 1 ~ 1 0 0 0 : 1
- × : 正面コントラスト比 = 9 9 9 : 1 以下

【 0 3 4 2 】

【表 4】

位相差フィルム No.	評価		備 考
	視野角	正面コントラスト	
101	◎	◎	本発明
102	◎	◎	本発明
103	◎	◎	本発明
104	◎	◎	本発明
105	◎	◎	本発明
106	△	◎	比較例
107	△	◎	比較例
108	△	◎	比較例
109	◎	×	比較例
110	×	◎	比較例
111	◎	×	比較例
112	◎	×	比較例
113	◎	×	比較例
114	◎	◎	本発明
115	◎	◎	本発明
116	×	◎	比較例
117	◎	×	比較例
118	◎	◎	本発明
119	◎	◎	本発明
120	×	◎	比較例
121	◎	×	比較例
122	×	◎	比較例
123	×	◎	比較例
124	×	◎	比較例
125	△	△	比較例
126	×	◎	比較例
127	×	◎	比較例
128	×	◎	比較例
129	×	△	比較例
130	×	×	比較例
131	○	◎	本発明
132	◎	◎	本発明
133	○	○	参考例
134	○	○	参考例
135	○	○	参考例
136	○	◎	参考例
137	△	×	比較例
138	◎	◎	本発明
139	○	○	参考例
140	○	○	参考例
141	◎	◎	本発明
142	×	×	比較例
143	○	○	参考例
144	○	○	参考例
145	○	◎	本発明
146	○	◎	本発明
147	×	◎	比較例
148	×	◎	比較例
149	△	◎	比較例

10

20

30

40

【0343】

表4から本発明の位相差フィルムおよびそれを用いた偏光板、液晶表示装置は比較例に比べて視野角、正面コントラストに優れていることが分かる。

【符号の説明】

【0344】

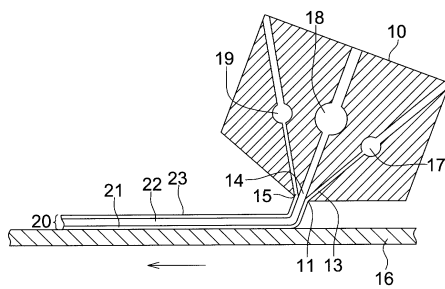
10 共流延ダイ

50

- 1 1 口金部分
- 1 3、1 5 スキン層用スリット
- 1 4 コア層用スリット
- 1 6 金属支持体
- 1 7、1 9 スキン層用ドープ
- 1 8 コア層用ドープ
- 2 0 多層構造ウェブ
- 2 1 スキン層
- 2 2 コア層
- 2 3 スキン層

10

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-205708(JP,A)
特開2010-058331(JP,A)
特開2010-250298(JP,A)
特開2009-298884(JP,A)
特開平08-207210(JP,A)
特開2003-014933(JP,A)
特開2003-057443(JP,A)
特開2003-344660(JP,A)
特開2006-083357(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02B 5/30