

(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 10 月 30 日(30.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/175136 A1

(51) 国際特許分類:

G02B 5/30 (2006.01) C08K 5/20 (2006.01)
C07C 233/80 (2006.01) C08K 5/3432 (2006.01)
C07D 213/69 (2006.01) C08K 5/3445 (2006.01)
C07D 231/12 (2006.01) C08K 5/3472 (2006.01)
C07D 249/08 (2006.01) C08K 5/353 (2006.01)
C07D 271/06 (2006.01) C08L 1/08 (2006.01)
C08B 3/16 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C08B 13/00 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/060808

(22) 国際出願日: 2014 年 4 月 16 日(16.04.2014)

(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 2013-089929 2013 年 4 月 23 日(23.04.2013) JP

(71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 藤澤 理枝(FUJISAWA, Rie); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 木内 宏佳(KIUCHI, Hiroyoshi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内

Tokyo (JP). 福坂 潔(FUKUSAKA, Kiyoshi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 隆嗣(SUZUKI, Takatugu); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 北 弘志(KITA, Hiroshi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 3 号 東京宝塚ビル 17 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.

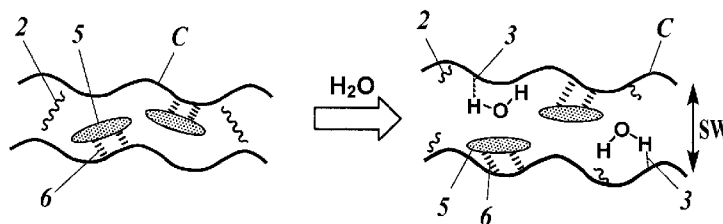
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: OPTICAL FILM, CIRCULARLY POLARIZING PLATE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 光学フィルム、円偏光板及び有機エレクトロルミネッセンス表示装置

FIG.2



(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide: an optical film which is substantially capable of providing $\lambda/4$ retardation, while being suppressed in changes in the optical performance due to humidity changes, and which also has a function as a polarizing plate protective film; a circularly polarizing plate which is provided with this optical film; and an organic electroluminescent display device which is provided with this circularly polarizing plate as an anti-reflection member. An optical film of the present invention is characterized by containing a cellulose derivative and having an in-plane retardation (R_{0550}) of the film as measured at a light wavelength of 550 nm in an environment at 23°C and at a relative humidity of 55% within a specific range and a ratio of the in-plane retardation (R_{0450}) to the in-plane retardation (R_{0550}) of the film as measured respectively at light wavelengths of 450 nm and 550 nm within a specific range. This optical film is also characterized in that: a substituent of the glucose skeleton of the cellulose derivative satisfies a specific condition; and a compound (A) which has a specific orientation is contained in this optical film.

(57) 要約: 本発明の課題は、実質的に $\lambda/4$ の位相差を付与することができ、更に、湿度変動による光学性能の変動が抑制され、偏光板保護フィルムとしての機能も併せ持つ光学フィルムと、当該光学フィルムを具備した円偏光板及び当該円偏光板を反射防止部材として具備した有機エレクトロルミネッセンス表示装置を提供することである。本発明の光学フィルムは、温度 23°C、相対湿度 55% の環境下、光波長 550 nm で測定したフィルム面内の位相差値 R_{0550} 、光波長 450 nm 及び 550 nm でそれぞれ測定したフィルム面内の位相差値 R_{0450} と R_{0550} との比の値が特定の範囲内であるセルロース誘導体含有し、当該セルロース誘導体のグルコース骨格が有する置換基が、特定の要件を満たし、かつ、特定の配向性を有する化合物 A を含有することを特徴とする。

WO 2014/175136 A1



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 (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、円偏光板及び有機エレクトロルミネッセンス表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、可視光の広い帯域の光に対して $\lambda/4$ 位相差を発現し、様々な使用環境における性能安定性が向上した光学フィルムと、それを具備した円偏光板及び有機エレクトロルミネッセンス表示装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、一般的な表示装置として普及している液晶表示装置に対し、表示性能や耐久性に関する要求が高くなっており、表示画像における良好なコントラストや色調バランスを広い視野角で得られることが求められている。これらの要求に対し、液晶表示装置の表示形式としては、VA (V e r t i c a l A l i g n m e n t) 方式、OCB (O p t i c a l C o m p e n s a t e d B e n d) 方式、及びIPS (I n - P l a n e S w i t c h i n g) 方式等の液晶パネルが開発されており、従来のTN (T w i s t N e m a t i c) の液晶方式に対して、幅広い視野角で優れた表示性能が達成されている。

[0003] 一方、昨今では省電力化への要望が高まるとともに、視野角及び表示性能に対する要求も一層高まりつつあり、新たな方式の表示装置として、有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機ELと略記する。）をバックライトとして用いた表示装置、すなわち、有機EL表示装置が、新たな表示装置として注目されてきている。

[0004] 有機EL表示装置は、光源自体が画素毎に独立してON/OFF駆動が可能であり、画像表示時に常時バックライトが点灯している液晶表示装置に対して消費電力が小さくなる特徴を有している。更に、画像表示の際に、液晶表示装置では画素毎の光の透過及び非透過を制御する目的で、液晶セルとその両面に設けられた偏光板が必須となるのに対し、有機EL表示装置では光

源自体のON/OFFにより画像の形成が可能となるため、液晶表示装置におけるような複雑な構成が不要となり、非常に高い正面コントラストを得ることが可能となるとともに、視野角特性にも優れた表示装置とすることが期待されている。特に、B、G、Rそれぞれの色に発光する有機EL素子を用いることで、液晶表示装置においては必須の構成要件であったカラーフィルターも不要となるため、有機EL表示装置では、更に高いコントラストが得られるものとして期待されている。

[0005] 一方、有機EL表示装置は、発光層からの光を視認側に効率よく取り出すため、陰極を構成する電極層としては光反射性の高い金属材料を用いること、あるいは別途反射部材として金属板を設けることにより、鏡面を有する反射部材を光取り出し面とは反対側の面に設ける方式が、一般的となっている。

[0006] しかしながら、有機EL表示装置では、上述のように液晶表示装置と異なりクロスニコルに配置された偏光板を具備していないため、光取り出し用の反射部材に外光が反射して、写り込みが発生し、照度の高い環境下では、表示コントラストが大きく低下するという問題がある。

[0007] このような問題を解決するため、例えば、鏡面の外光反射防止に円偏光素子を使用する方法が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。特許文献1に記載されている円偏光素子は、吸収型直線偏光板と、 $\lambda/4$ 位相差フィルムとを、それぞれの光軸が 45° あるいは 135° で交差するように積層して形成されている。

[0008] しかし、従来の位相差板では、単色光に対しては、光線波長の $\lambda/4$ 又は $\lambda/2$ の位相差に調整することは可能であるが、可視光域の光線が混在している合成波である白色光に対しては、各波長での偏光状態に分布が生じ、有色の偏光に変換されるという問題がある。これは、位相差板を構成する材料が、位相差について波長分散性を有することに起因している。

[0009] このような問題を解決するため、広い波長域の光に対して均一な位相差を与えることができる広帯域位相差板について、様々な検討がなされている。

例えば、複屈折光の位相差が $1/4$ 波長である $\lambda/4$ 板と、複屈折光の位相差が $1/2$ 波長である $\lambda/2$ 板とを、それぞれの光軸が交差した状態で貼り合わせた位相差板が開示されている（例えば、特許文献 2 参照。）。

[0010] しかしながら、特許文献 2 で提案されている位相差板を製造するには、二枚の高分子フィルムの光学的方向（光軸や遅相軸）を調節するという煩雑な工程が必要になるとともに、複数のフィルムを接着層で貼り合わせる必要があるため、薄型化が可能であるという有機 EL 表示装置の長所を損なう結果ともなるため、積層を必要としない単層構成による広帯域 $\lambda/4$ 位相差板の開発が求められている。

[0011] また、液晶表示装置の場合と同様に、円偏光板に用いられる上記吸収型直線偏光板には、一般的に二色性色素を吸着させたポリビニルアルコール樹脂（以下、PVA と略記する。）を、高倍率で延伸して得られる偏光子が用いられ、このような偏光子フィルムは外部環境からの影響を非常に受けやすく、偏光子フィルムとともに、保護フィルムが必須となる。偏光子の保護フィルムとしては、偏光子として用いられる PVA との接着性に優れ、かつ優れた全光透過率を有するセルロースエステル等のセルロース樹脂を用いた偏光板保護フィルムが広範に用いられている。したがって、偏光板は、偏光子の両面をこの偏光板保護フィルムで挟持した形態となるが、円偏光板を得るためには、これに $\lambda/4$ 位相差フィルムを更に積層させる必要がある。

[0012] しかしながら、偏光板保護フィルムに $\lambda/4$ 位相差フィルムを積層させると、偏光板保護フィルムが持つ僅かな位相差特性により、所望の光学特性である $\lambda/4$ の位相差からの乖離が生じ、構成部材の増加に伴い、厚膜化する原因ともなるため、偏光板保護フィルムとしての機能も果たしながら、広帯域 $\lambda/4$ 板としても機能する光学フィルムの開発が求められているのが現状である。

[0013] 一方、単層構成で、広帯域 $\lambda/4$ 位相差フィルムを得るための技術として、正の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位と、負の複屈折性を有するモノマー単位を共重合させた高分子フィルムを用い、一軸延伸によって λ

／4 位相差フィルムとする方法が開示されている（例えば、特許文献3 参照）。この一軸延伸した高分子フィルムは、波長分散が逆分散性を有するために、1 枚の位相差フィルムで広帯域 $\lambda/4$ 板を作製することが可能となる。しかし、偏光板保護フィルムとして求められる偏光子への接着性に問題があると同時に、全光線透過率が十分に得られないという問題を抱えている。

[0014] また、液晶表示装置用の光学フィルムとしては、光学補償機能と偏光板保護フィルムとしての機能を兼ね備えた光学フィルムの検討が進められている。このようなフィルムとしては、セルロースエステルフィルムに所望の位相差を付与した光学フィルムが検討されており、例えば、VA 方式の位相差フィルムとして、面内位相差 R_o が50 nm 程度、厚さ方向の位相差 R_t が130 nm 程度の位相差フィルムを、セルロースエステル樹脂を用いて製造した光学フィルムが開示されている（例えば、特許文献4 参照。）。

[0015] しかしながら、セルロースエステル樹脂は、置換度を下げることにより、比較的位相差発現性が高まる一方で、波長分散特性は逆波長分散性が弱まる傾向にあり、置換度を上げると逆波長分散性は高まるものの、位相差発現性が低下するという特性を有している。そのため、単層で広帯域の $\lambda/4$ 板を得るためには膜厚を厚くせざるを得ないという問題があった。

[0016] その他の方法としては、セルロースエステル樹脂に位相差（リターデーション）上昇剤や波長分散調整剤等の様々な添加剤を加えることにより、位相差発現性や波長分散性を高める技術も検討されているが、添加剤を多量に添加すると、フィルム膜質が低下し、耐久性や透明性の劣化を引き起こすという問題があり、改善が求められていた。

[0017] そこで、セルロースエステル樹脂に特定の芳香族エステル基を導入することにより、セルロースエステル樹脂フィルムの波長分散特性を改善する技術が検討されている（例えば、特許文献5 参照）。特許文献5 で提案されている方法によれば、セルロースエステル樹脂フィルムの位相差発現性を低下させることなく、波長分散特性を自由に制御することができるとされている。

- [0018] ところが、本発明者は、特許文献５で提案している技術内容について詳細に検討を進めた結果、特許文献５に記載されているようなセルロースエステル樹脂の置換基を調整することで、位相差及び位相差の波長分散特性を調整して、広帯域 $\lambda/4$ 位相差フィルムを製造し、これを有機ＥＬ表示装置用の円偏光板として用いた場合、使用環境によって、表示画像の色調ムラや反射ムラ等が発生するという問題があることが判明した。
- [0019] また、有機ＥＬ表示装置の薄膜化に伴い、使用環境が広がり、用途も多様化する中で、特に、湿度が変動した場合において上記問題が発生しやすくなることが明らかになり、早急な改良が必要であることが判明した。
- [0020] 更に、セルロースエステルフィルムは吸湿性が高く、環境湿度の変化に応じた、位相差値の変動が大きいという問題があった。この問題に対して、セルロースエステルフィルムに特定の添加剤を含有させることによって環境湿度に依存した光学性能の変動を低減させる方法が検討されている。
- [0021] 特許文献６には、分子量を水素結合ドナー数と水素結合アクセプター数の合計数で除した値が特定の範囲にある化合物を含有するセルロースエステルフィルムを用いる方法が開示されている。
- [0022] 特許文献７には安息香酸誘導体を、特許文献８には核酸誘導体を、それぞれ耐湿性改良剤としてセルロースエステルフィルムに添加した例が開示されている。
- [0023] 特許文献９には、含水率差が２％以上である高吸湿性化合物を含有するセルロースエステルフィルムを用いる方法が開示されている。
- [0024] 本発明者らが上記特許文献６～９にそれぞれ記載の方法を、従来よりも過酷な環境条件で評価したところ、特許文献６～９に記載の方法では、マイルドな環境下においては一定の効果は認められるものの、近年の高品位用途の表示装置に用いるには依然として耐久性が不十分であり、さらなる改善が必要であることが判明した。
- [0025] すなわち、例えば、搬送中における結露などにより、フィルムが直接水に晒されるような過酷な条件となるが、このような環境下でも性能変動のない

品質が求められるようになってきており、特許文献6～9に開示されている様な従来の技術では、上記のような直接水に晒されるような過酷な条件下での改善効果は小さいということが判明した。

先行技術文献

特許文献

- [0026] 特許文献1：特開平8－321381号公報
特許文献2：特開平10－068816号公報
特許文献3：国際公開第2000／026705号
特許文献4：特開2007－047537号公報
特許文献5：特開2008－095026号公報
特許文献6：特開2011－094114号公報
特許文献7：特開2011－227508号公報
特許文献8：特開2011－241379号公報
特許文献9：特開2012－215817号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0027] 本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、有機エレクトロルミネッセンス表示装置で反射防止部材である円偏光板に用いた場合に、可視光における広い帯域の光に対して、実質的に $\lambda/4$ の位相差を付与することができ、更に、湿度変動による光学性能の変動が抑制され、偏光板保護フィルムとしての機能も併せ持つ光学フィルムと、当該光学フィルムを具備した円偏光板及び当該円偏光板を反射防止部材として具備した有機エレクトロルミネッセンス表示装置を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0028] 本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を進めた結果、光波長550nmで測定したフィルム面内の位相差値 R_{0550} 、光波長450nm及び550nmでそれぞれ測定したフィルム面内の位相差値 R_{0450} と R_{0550} の比の値 R_{0}

R_{450}/R_{550} が特定の範囲内にあるセルロース誘導体を含有し、当該セルロース誘導体のグルコース骨格が有する置換基が、後述する要件（a）及び（b）を満たし、かつ、水共存時に特定の配向特性を備えた化合物を含有することを特徴とする光学フィルムにより、可視光における広い帯域の光に対して、実質的に $\lambda/4$ の位相差を付与することができ、更に、湿度変動による光学性能の変動が抑制され、偏光板保護フィルムとしての機能も併せ持つ光学フィルムを実現することができることを見出し、本発明に至った。

[0029] すなわち、本発明の上記課題は、下記的手段により解決される。

[0030] 1. 温度23℃、相対湿度55%の環境下、光波長550nmで測定したフィルム面内の位相差値 R_{550} が120～160nmの範囲内であり、光波長450nm及び550nmでそれぞれ測定したフィルム面内の位相差値 R_{450} と R_{550} との比の値 R_{450}/R_{550} が、0.65～0.99の範囲内であるセルロース誘導体を含有する光学フィルムであって、

当該セルロース誘導体のグルコース骨格が有する置換基が、下記要件（a）及び（b）を満たし、

かつ、下記式（a1）で規定する条件を満たす化合物Aを含有することを特徴とする光学フィルム。

[0031] 要件（a）：前記セルロース誘導体のグルコース骨格が有する置換基の一部が、多重結合を有する置換基であり、かつ当該多重結合を有する置換基の平均置換度が、グルコース骨格単位当たり、0.1～3.0の範囲内である。

[0032] 要件（b）：前記多重結合を有する置換基の極大吸収波長が、220～400nmの範囲内である。

[0033] 式（a1）： $(S_w - S) \geq 0.30$

〔式中、Sは光学フィルム中の化合物Aの配向度を表し、 S_w は水共存下における光学フィルム中の化合物Aの配向度を表す。〕

2. 前記化合物Aが、下式（a2）で規定する条件を満たし、かつ当該化合物Aの長軸方向に複素環を含む複数の環構造を有することを特徴とする第

1 項に記載の光学フィルム。

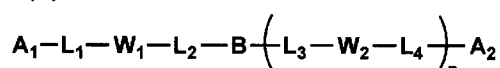
[0034] 式 (a 2) : $0.50 \leq (n_a - n_b) \leq 1.50$

[式中、 n_a は当該化合物 A の長軸方向の屈折率を表し、 n_b は当該化合物 A の長軸方向に直交する方向の屈折率を表す。]

3. 前記化合物 A が、下記一般式 (1) で表される構造を有する化合物であることを特徴とする第 1 項又は第 2 項に記載の光学フィルム。

[0035] [化1]

一般式(1)



[式中、 A_1 及び A_2 は、各々アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を表す。 L_1 、 L_2 、 L_3 及び L_4 は、各々単結合又は2価の連結基を表す。 W_1 及び W_2 は、各々芳香族複素環又は脂肪族複素環を表す。 B は、芳香族炭化水素環、脂肪族炭化水素環、芳香族複素環又は脂肪族複素環を表す。 n は、0～5の整数を表す。 n が2以上のとき、複数の L_3 、 L_4 及び W_2 は同じであっても異なってもよい。]

4. 前記要件 (a) で規定する前記多重結合を有する置換基の平均置換度が、グルコース骨格単位当たり、0.2～3.0の範囲内であることを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の光学フィルム。

[0036] 5. 前記グルコース骨格の、2位、3位及び6位に存在する多重結合を有する置換基の平均置換度が、下式 (1) の関係を満たすことを特徴とする第1項から第4項までのいずれか一項に記載の光学フィルム。

[0037] 式 (1)

$$0 < (2 \text{ 位の平均置換度} + 3 \text{ 位の平均置換度}) - 6 \text{ 位の平均置換度}$$

6. 前記多重結合を有する置換基の極大吸収波長が、220～300 nm の範囲内であることを特徴とする第1項から第5項までのいずれか一項に記載の光学フィルム。

[0038] 7. 前記多重結合を有する置換基が、芳香族環を有することを特徴とする第1項から第6項までのいずれか一項に記載の光学フィルム。

- [0039] 8. 膜厚が、 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする第1項から第7項までのいずれか一項に記載の光学フィルム。
- [0040] 9. 長尺状フィルムであり、長手方向に対し $40 \sim 50^\circ$ の範囲内に遅相軸を有することを特徴とする第1項から第8項までのいずれか一項に記載の光学フィルム。
- [0041] 10. 第1項から第9項までのいずれか一項に記載の光学フィルムと、偏光子とが貼合されていることを特徴とする円偏光板。
- [0042] 11. 第10項に記載の円偏光板が具備されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

発明の効果

- [0043] 本発明の上記手段により、可視光における広い帯域の光に対して、実質的に $\lambda/4$ の位相差を付与することができ、更に、湿度変動に対する光学性能（色味性能、反射特性）の変化が抑制され、偏光板保護フィルムとしての機能も併せ持つ光学フィルムと、当該光学フィルムを具備した円偏光板及び当該円偏光板を反射防止部材として具備した有機エレクトロルミネッセンス表示装置を提供することができる。
- [0044] 本発明で規定する構成により、上記問題を解決することができるのは、以下の理由によるものと推測している。
- [0045] 本発明者らは、上述のようなセルロースエステル樹脂の置換基を調整することで、位相差及び位相差の波長分散特性を調整することにより、広帯域の $\lambda/4$ 位相差フィルムを製造し、これを有機EL用の円偏光板として用いた際に、使用する環境によっては、表示画像の色調ムラや反射ムラ等が発生するという問題に対し、その要因の検討を行った。
- [0046] 光学フィルムの吸湿による位相差変動の要因としては、セルロースエステル樹脂が有するエステル基に水分子が配位することで発生しやすいと推測され、水配位によるエステル基の複屈折率の変化により、位相差変動が発生するものと考えられる。更に、有機EL表示装置は、上述のように非常にコントラストが高く画像性能も高いがゆえに、液晶表示装置では認識されない程

度のわずかな位相差変動や波長分散変動でも、色ムラや反射ムラとして認識されやすくなる環境にある。

[0047] 本発明者らは、上記のようなセルロースエステル樹脂に関連する特性について、更に詳細な検討を進めた結果、水存在下で配向度が上昇する化合物を含有する光学フィルムは、広帯域で優れた $\lambda/4$ の面内位相差を発現し、この光学フィルムを有機EL表示装置に具備した場合においても、表示の際の色ムラや反射ムラを十分に抑制することができることを見出したものである。

図面の簡単な説明

- [0048] [図1A]本発明に係る化合物Aの配向性の一例を説明するための模式図A
[図1B]本発明に係る化合物Aの配向性の一例を説明するための模式図B
[図1C]本発明に係る化合物Aの配向性の一例を説明するための模式図C
[図2]本発明に係る化合物Aの配向性の他の一例を説明するための模式図
[図3]斜め延伸における収縮倍率を説明する模式図
[図4]本発明の $\lambda/4$ 位相差フィルムの製造方法に適用可能な斜め延伸機のレールパターンの一例を示した概略図
[図5A]本発明の実施形態に係る製造方法（長尺フィルム原反ロールから繰り出してから斜め延伸する例）の一例を示す概略図
[図5B]本発明の実施形態に係る製造方法（長尺フィルム原反ロールから繰り出してから斜め延伸する例）の他の一例を示す概略図
[図5C]本発明の実施形態に係る製造方法（長尺フィルム原反ロールから繰り出してから斜め延伸する例）の他の一例を示す概略図
[図6A]本発明の実施形態に係る製造方法（長尺フィルム原反を巻き取らずに連続的に斜め延伸する例）の一例を示す概略図
[図6B]本発明の実施形態に係る製造方法（長尺フィルム原反を巻き取らずに連続的に斜め延伸する例）の他の一例を示す概略図
[図7]本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の構成の一例を示す概略断面図

発明を実施するための形態

- [0049] 本発明の光学フィルムは、温度 23℃、相対湿度 55% の環境下、光波長 550 nm で測定したフィルム面内の位相差値 $R_{o_{550}}$ が 120～160 nm の範囲内であり、光波長 450 nm 及び 550 nm でそれぞれ測定したフィルム面内の位相差値 $R_{o_{450}}$ と $R_{o_{550}}$ との比の値 $R_{o_{450}}/R_{o_{550}}$ が 0.65～0.99 の範囲内であり、当該セルロース誘導体のグルコース骨格が有する置換基が、前記要件 (a) 及び (b) を満たし、かつ、前記式 (a1) で規定する条件を満たす化合物 A を含有することを特徴とする。この特徴は、請求項 1 から請求項 11 に係る発明に共通する技術的特徴である。
- [0050] 本発明の実施態様としては、本発明の目的とする効果をより発現できる観点から、前記化合物 A が前式 (a2) で規定する屈折率条件を満たし、かつ長軸方向に複素環を含む複数の環構造を有することが、より優れた湿度変動に対する光学性能安定性（色味安定性、反射特性）を得ることができる観点から好ましい。すなわち、複屈折の値が (a2) 式で規定する条件を満たすことにより、水存在下で本発明に係る化合物 A の配向度が上がるとき、化合物 A 由来の位相差上昇分が、セルロース由来の位相差減少分を最適な割合で抑制することができる。なお、本発明でいう化合物 A の長軸方向とは、分子内で最も長い軸の方位をいう。
- [0051] また、前記化合物 A が、前記一般式 (1) で表される化合物であることが、より優れた湿度変動に対する光学性能安定性（例えば、色味安定性、反射特性等。）を得ることができる観点から好ましい。
- [0052] また、前記多重結合を有する置換基の平均置換度が、グルコース骨格単位当たり、0.2～3.0 の範囲内であることが、外光下における有機 EL 表示装置の色味変化や反射性能変化を更に抑制できる観点から好ましい。
- [0053] また、前記グルコース骨格の、2 位、3 位及び 6 位に存在する多重結合を有する置換基の平均置換度が、前記式 (1) の関係を満たすことが、生産の安定性の観点から好ましい。
- [0054] 前記式 (1) の関係を満たすことにより、多重結合を有する置換基による

波長分散調整効果が発現しやすいため、多重結合を有する置換基の置換度が低くても、十分な波長分散調整効果を得ることができる。従って、多重結合を有する置換基をグルコース単位に導入する際の反応時間を短くすることができるため、他の置換基の脱離等の影響を抑制することが可能となり、生産の安定性が高まる。また、多重結合を有する置換基を小さい置換度とすることが可能となるため、グルコース骨格単位当たりの、ヒドロキシ基数を増やすことができ、結果として、樹脂間の水素結合性を高めることによるフィルム脆性を改良することも可能となる。

[0055] また、前記多重結合を有する置換基の極大吸収波長が、220～300 nmの範囲内であることが、光学フィルムを偏光子と貼合して偏光板を製造する際に、紫外線硬化性接着剤又は紫外線硬化性の粘着剤が用いられた場合における接着性や粘着性を向上させることができるとともに、可視光における透明性を改善することができる観点から好ましい。

[0056] 具体的には、300 nm以下の極大吸収を持つ場合、可視光に吸収端がかかることがなく、光学フィルムの着色性を防止することができる。また、紫外線硬化性の接着剤や粘着剤において、波長として300～400 nmの範囲内で硬化される場合、接着性や粘着性への影響を引き起こすことがなく、偏光子等の接着あるいは粘着させた層とも密着性を良化することができる。

[0057] 本発明でいう吸収極大波長とは、ジクロロメタン溶液での220～400 nmにおいて最もモル吸光係数が大きくなる吸収極大の波長のことである。

[0058] また、前記多重結合を有する置換基が、芳香族環を有することが、優れた生産性を達成することができる観点から好ましい。

[0059] これは、多重結合を有する置換基を、波長に対する複屈折変化が大きい芳香族構造とすることで、多重結合を有する置換基による波長分散調整効果が発現し易いため、多重結合を有する置換基の置換度が低くても、十分な波長分散調整効果を得ることができる。従って、多重結合を有する置換基をグルコース単位に導入する際の反応時間を短くすることができるため、他の置換基の脱離等の影響を抑制することが可能となり生産の安定性が高まる。また

、多重結合を有する置換基を小さい置換度とすることが可能となるため、グルコース骨格単位当たりの、ヒドロキシ基数を増やすことができ、結果として、樹脂間の水素結合性を高めることによるフィルム脆性を改良することも可能となる。

[0060] 更には、光学フィルムの膜厚が、 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲内であること、あるいは光学フィルムが長尺状フィルムであり、長手方向に対し $40 \sim 50^\circ$ の範囲内に遅相軸を有することが、好ましい態様である。

[0061] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、以下の説明において示す「 $\sim$ 」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0062] 以下、本発明の光学フィルム、円偏光板及び有機エレクトロルミネッセンス表示装置の詳細について説明する。

[0063] 《光学フィルム》

本発明の光学フィルムは、温度 23°C 、相対湿度 55% の環境下、光波長 550 nm で測定したフィルム面内の位相差値 R_{o550} が $120 \sim 160 \text{ nm}$ の範囲内であり、光波長 450 nm 及び 550 nm でそれぞれ測定したフィルム面内の位相差値 R_{o450} と R_{o550} との比の値 R_{o450}/R_{o550} が $0.65 \sim 0.99$ の範囲内であるセルロース誘導体を含む光学フィルムであって、当該セルロース誘導体のグルコース骨格が有する置換基が、下記要件（a）及び（b）を満たし、かつ、下記式（a1）で規定する条件を満たす化合物Aを含むことを特徴とする。

[0064] 要件（a）前記セルロース誘導体のグルコース骨格が有する置換基の一部が、多重結合を有する置換基であり、かつ当該多重結合を有する置換基の平均置換度が、グルコース骨格単位当たり、 $0.1 \sim 3.0$ の範囲内である。

[0065] 要件（b）前記多重結合を有する置換基の極大吸収波長が、 $220 \sim 400 \text{ nm}$ の範囲内である。

[0066] 式（a1）： $(S_w - S) \geq 0.30$

〔式中、 S は光学フィルム中の前記化合物Aの配向度を表し、 S_w は水共存

下における光学フィルム中の当該化合物 A の配向度を表す。]

本発明の光学フィルムにおいては、長尺状フィルムであり、長手方向に対し $40 \sim 50^\circ$ の範囲内に遅相軸を有することが好ましい。

[0067] このように長尺方向に対する遅相軸の角度を $40 \sim 50^\circ$ の範囲内とする方法としては、製膜された延伸前のフィルムに対して、後述する斜め延伸を行う方法を挙げることができる。なお、本発明における「光学フィルム」とは、透過光に対して所望の位相差を付与する光学的な機能を有するフィルムをいい、光学的機能としては、例えば、ある特定の波長の直線偏光を楕円偏光や円偏光に変換する、あるいは楕円偏光や円偏光を直線偏光に変換する機能等が挙げられる。また、特に「 $\lambda/4$ 位相差フィルム」とは、所定の光の波長（通常、可視光領域）に対して、フィルムの面内位相差が約 $1/4$ となる特性を備えた光学フィルムをいう。

[0068] [光学フィルムの特性]

本発明の光学フィルム（以下、本発明の位相差フィルムともいう。）は、可視光の波長の範囲において円偏光を得るため、可視光の波長の範囲において、おおむね波長の $1/4$ の位相差を有する広帯域 $\lambda/4$ 位相差フィルムであることが好ましい。

[0069] 本発明の位相差フィルムの面内位相差 $R_{o\lambda}$ 及び膜厚方向の位相差 $R_{t\lambda}$ は、下記式 (i) で表される。なお、 λ は各位相差を測定する波長 (nm) を表す。本発明で用いる位相差の値は、例えば、複屈折率測定システム（偏光・位相差解析／測定システム）として、Axometrics 社製の Axoscanner を用いて、 23°C 、相対湿度 55% の環境下で、各波長での複屈折率を測定することにより算出することができる。

[0070] 式 (i)

$$R_{o\lambda} = (n_{x\lambda} - n_{y\lambda}) \times d$$

$$R_{t\lambda} = [(n_{x\lambda} + n_{y\lambda}) / 2 - n_{z\lambda}] \times d$$

上記式 (i) において、 λ は測定に用いた光波長 (nm) を表し、 n_x 、 n_y 、 n_z は、それぞれ 23°C 、55% RH の環境下で測定され、 n_x はフィルム

の面内の最大の屈折率（遅相軸方向の屈折率）を表し、 n_y はフィルム面内で遅相軸に直交する方向の屈折率を表し、 n_z はフィルム面内に垂直な厚さ方向の屈折率を表し、 d はフィルムの厚さ（nm）を表す。

[0071] ここで、光波長 λ （nm）における位相差フィルムの面内位相差を $R_{o\lambda}$ としたとき、本発明の位相差フィルムでは、光波長550nmで測定したフィルム面内の位相差値 R_{o550} が120～160nmの範囲内で、光波長450nm及び550nmでそれぞれ測定したフィルム面内の位相差値 R_{o450} と R_{o550} との比の値 R_{o450}/R_{o550} が、0.65～0.99の範囲内であることを特徴とする。

[0072] 本発明で規定する光波長550nmで測定した位相差値 R_{o550} は、120～160nmの範囲内であることを特徴とし、好ましくは130～150nmの範囲内であり、より好ましくは135～145nmの範囲内である。本発明の光学フィルムにおいて、 R_{o550} が120～160nmの範囲内であれば、波長550nmにおける位相差がおおむね1/4波長となり、このような特性を備えた光学フィルムを用いて円偏光板を作製し、例えば、有機EL表示装置にこの円偏光板を具備することにより、室内照明の映り込みなどを防止でき、明所環境下での黒色表示特性を向上させることができる。

[0073] また、本発明の光学フィルムにおいては、波長分散特性の指針であるフィルム面内の位相差値 R_{o450} と R_{o550} との比の値である R_{o450}/R_{o550} が、0.65～0.99の範囲内であることを特徴とし、好ましくは0.70～0.94の範囲内であり、より好ましくは0.75～0.89の範囲内である。 R_{o450}/R_{o550} が0.65～0.99の範囲内であれば、位相差が適度な逆波長分散特性を発現し、長尺円偏光板を作製した場合に、広い帯域の光に対して反射防止効果を発現させることができる。

[0074] 一方、膜厚方向の位相差 $R_{t\lambda}$ は、光波長550nmで測定した位相差 R_{t550} が60～200nmの範囲内であることが好ましく、70～150nmの範囲内であることがより好ましく、70～100nmの範囲内であることが更に好ましい。 R_{t550} が60～200nmの範囲内であれば、大画面での色

相変化を防止することができる。

[0075] 〔化合物 A〕

本発明の光学フィルムにおいては、光学フィルム中の化合物の配向度を S とし、水共存下における光学フィルム中の化合物の配向度を S_w としたとき、下式 (a 1) で規定する関係を持たす化合物 A、すなわち、水が共存する環境下において、配向度が 30% 以上増加する特性を備えた化合物 A を含有することを、一つの特徴とする。

[0076] 式 (a 1)

$$(S_w - S) \geq 0.30$$

(化合物 A による効果の発現機構)

はじめに、本発明に係る化合物 A が、光学フィルムにおいて、水が共存する環境下で配向度を高めることができる技術的機構について説明する。

[0077] 本発明の技術的特徴は、光学フィルムを構成する水分子との親和性が高い水吸着性樹脂に、特定の構造を有する有機化合物を添加剤として共存させることにより、配向性を制御する技術に関するものである。本発明は、従来とは異なる技術的思想により、特別な相互作用を複数個併用することにより、水分子が存在する環境下においても、水吸着性樹脂（セルロース誘導体）と一定の相互作用力を発揮することができる添加剤を見出し、本発明に至ったものである。

[0078] 本発明の基本的な技術的ポイントは、従来、水吸着性樹脂との主要な相互作用としては想定されていなかった水吸着性樹脂の主鎖又は側鎖に存在する CH 部分と、添加剤の π 電子とによる、いわゆる「CH- π 相互作用」が、水共存環境下においても配向度を高めることのできる「効果的な相互作用」であることを見出し、特に、「CH- π 相互作用」部位を複数個有する添加剤を用いることにより、光学フィルムの、保存中あるいは処理中に浸入してくる水分子に起因する光学特性の変動を極力抑えることができ、光学フィルムの湿度変化による光学性能の変動を抑制することができたものである。

[0079] 従来の技術では、水吸着性樹脂に存在する水素結合供与性部位（例えば、

ヒドロキシ基の水素原子やアミド基の水素原子等)や、水素結合受容性部位(例えば、エステル基のカルボニル酸素原子や芳香族複素環に含まれる窒素原子等)を介して、添加剤との間に水素結合を形成することにより、添加剤を水吸着性樹脂に相溶させて光学フィルム内に存在させていた。

[0080] また、添加剤が水素結合を有しない場合でも、水吸着性樹脂には電子を局在化させる部位が存在するため、局所的又は樹脂全体に大きな双極子モーメントを発現させることができ、添加剤にも相応の双極子モーメントを持たせることによって、いわゆる「双極子－双極子相互作用」を発現させ、この「双極子－双極子相互作用」を主要な安定化手段として活用することにより、水吸着性樹脂と添加剤を相溶させる方法も知られている。

[0081] 一方、ポリエチレンやシクロオレフィン系ポリマーに代表されるような基本的には水を吸着しない樹脂には、このような水素結合性の添加剤を相溶させることは難しく、全く設計思想の異なる疎水性部間の相互作用によって相溶できる添加剤が選択されて使用されている。

[0082] しかしながら、光学フィルムにおいては、水吸着性樹脂が含有する添加剤の多くは、紫外線吸収機能や酸化防止機能、複屈折性等の特殊な光学機能を発現する化合物であり、それらの添加剤では、水素結合供与性部分や水素結合受容性部分を有する分子構造である、すなわち、すべてが水素原子と炭素原子により形成されている化合物ではないため、水吸着性樹脂に相溶させる方が容易であり、広範囲な化合物選択ができるという利点もある。

[0083] ただし、水吸着性樹脂では、前記のように添加剤の相溶のための分子間力として、水素結合や双極子－双極子相互作用を用いることが前提となる。

[0084] 相溶の分子間力として水素結合を用いる場合には、水分子は水素結合供与性部分である水素原子と、水素結合受容性部分である酸素原子の両方を持ち、かつ分子が小さく、また、保存中や処理中に浸入してくる水分子は、分子数量的には水吸着性樹脂や添加剤に比べ桁違いに多く存在することになるため、水吸着性樹脂の水素結合性部位はかなりの比率で水分子が水素結合した形となり、樹脂自体の水素結合性が弱まる。同時に、添加剤にも水が水素結

合するため、こちらでも水素結合性は弱められ、結局、水吸着性樹脂と添加剤の相互作用、すなわち、その配向性は、水分子の存在により大きく損なわれてしまう結果となる。

[0085] 相溶の分子間力に、前述の「双極子－双極子相互作用」を使う場合も同様で、水分子の吸着（水素結合）により、水吸着性樹脂の電子の局在化比率が低減し、その結果、双極子モーメントは低下する。更に、添加剤の双極子モーメントも同じ理由で低下するため、水吸着性樹脂と添加剤の配向が損なわれ、本来の効果を発揮できなくなってしまう。

[0086] 本発明者は、上記のような仮定に基づき、水吸着性樹脂に対して、水分子の存在の有無によって本質的に相互作用力が変化しない特定の相互作用を添加剤に付与することができれば、本発明の上記問題点を解決することができると推測した。

[0087] 次に、有機化合物に活用できる相互作用について説明する。

[0088] 芳香族化合物には、 π 電子に由来する環電流が存在することが知られており、その結果、誘導磁場が発生する。このような誘導磁場が働く領域内に水素原子（通常はC－H）が存在すると、引力を受け、C Hと π 平面に近接する力が作用する。この様な力は「C H－ π 相互作用」と称されている。

[0089] この「C H－ π 相互作用」は、例えば、水吸着性樹脂に水分子が吸着しようがしまいが、基本的にその強さは π 電子の回転により決定されるため不変である。本発明者は、この「C H－ π 相互作用」が水吸着性樹脂と添加剤の間の相互作用として活用することができれば、本発明の上記問題である水分子の有無による配向性の変動を、根本的に改善することができると推測した。

[0090] 次に、この「C H－ π 相互作用」を使った一例として、分子コンフォメーションの固定化の例を示す。

[0091] カラー写真感光材料に用いられていた画像安定化剤を内蔵するマゼンタ色素において、画像安定化剤ユニット中のスルホモルホリンのC H₂プロトンが、正対する色素中のフェニル基の π 電流効果を受けて大きくシフトすること

がある。本発明でいう正対とは、 CH_2 のプロトンが色素中のフェニル基の中心付近に、ある特定の距離（ $\text{CH}-\pi$ 相互作用に十分な近さの距離）で存在する状態をいう。

[0092] この現象は、分子模型でも確認することができ、画像安定化剤の CH と色素のフェニル基（ π ）との間の $\text{CH}-\pi$ 相互作用が、このコンフォメーションを形成するドライビングフォースになっていると考えられる。この証明として、上記色素と類似構造を持つが画像安定化剤が色素中でフェニル基と正対しない化合物においては、上記のようなスルホモルホリン環が色素のフェニル基に正対した形にはならない。このように、 $\text{CH}-\pi$ 相互作用を発現しない色素分子では画像安定化剤部分が色素部分とは遠く離れた状態で存在してしまうこと、すなわち本発明に係る「 $\text{CH}-\pi$ 相互作用」が、有機化合物と有機化合物を繋ぎ止める有効な分子間力になりうるものであると考察することができる。

[0093] 次に、環電流効果の大きさについて考えてみる。

[0094] 例えば、水吸着性樹脂の CH と添加剤の π 電子を用いて「 $\text{CH}-\pi$ 相互作用」を形成する場合、当然、添加剤の π 性は強い方が良い。

[0095] この π 性の強さを端的に表す例として、NICS (Nucleus Independent Chemical Shift) 値がある。

[0096] このNICS値は、磁氣的性質による芳香族性の定量化に用いられる指標であり、環が芳香族であれば、その環電流効果によって環の中心が強く遮蔽され、反芳香族なら逆に反遮蔽化される (J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 6317)。NICS値の大小により、環電流の強さ、すなわち、環の芳香族性への π 電子の寄与度を判断することができる。

[0097] 代表的な環構造におけるNICS値を、下記表1に示す。

[0098]

[表1]

環	NICS値
ピロール環	-14.87
チオフェン環	-14.09
フラン環	-12.42
ベンゼン環	-7.98
ナフタレン環	-8.11
ピラゾール環	-13.82
イミダゾール環	-13.28
1H-1,2,4-トリアゾール環	-13.18
1,2,3-オキサジアゾール環	-12.74
1,2,5-オキサジアゾール環	-12.44
1,3-チアゾール環	-12.82
1,2,4-チアジアゾール環	-13.23

[0099] 表1に記載の計算方法の詳細は、以下の通りである。

[0100] 表1に記載した各環のNICS値は、Gaussian03 (Revision B.03、米ガウシアン社製ソフトウェア)を用い、計算法にB3LYP (密度汎関数法)を、基底関数には6-31+G (スプリットバレンス基底系に拡散ガウス関数を追加した関数)を用いて最適化した構造から、NMR遮蔽定数計算法 (GIAO)により、計算した。

[0101] 上記表1に記載したように、ベンゼン環やナフタレン環のような芳香族炭化水素よりも、ピロール環、チオフェン環又はフラン環などの芳香族複素環の方が、NICS値が大きくなり、含窒素や含酸素、含硫黄、及びこれらの複合された複素環を有するものの方が、CH- π 相互作用を強めることができるものと予測される。

[0102] ただし、この分子間力が1つだけでは、水吸着性樹脂に沿うように配向させることは難しく、添加剤とセルロース樹脂の間に、複数個のCH- π 相互作用を発現させることが必要となる。本発明者らが検討を進めた結果、 π 電子の由来がベンゼン環である場合、最低でも3個のベンゼン環が存在することが好ましく、 π 性の強い芳香族複素環でも、単一の芳香族複素環だけでは効果は不十分であり、さらに別の芳香族複素環や炭化水素芳香族基を同一分子内に有する構造であることが効果的であることを確認した。

[0103] 以上説明したように、本発明に係る化合物Aでは、本来であれば水と吸着してしまうような水吸着性樹脂に対し、水分子とは全く関係ない、又は水分子が吸着してもその強さが失われない「C H- π 相互作用」という、水吸着性樹脂と添加剤の共存手段として、これまでは適用されてこなかった相互作用である「C H- π 相互作用」を複数個用いることにより、長期間にわたる保存時、又は水処理中における樹脂組成物（フィルム含む）の光学特性を変動させにくくする普遍的な技術であり、既存の文献や特許文献などにたまたま記載されている水吸着性樹脂と芳香族化合物との併用例とは、そもそも技術思想の異なる発明であり、それらとは区別されるべき普遍的かつ高度な発明であると言える。

[0104] 上記説明した内容について、図1A～図1Cを用いて簡単に補足説明する。

[0105] 図1A～図1Cは、本発明に係る化合物Aの配向性の一例を説明するための模式図である。

[0106] 図1Aでは、光学フィルムが水吸着時に配向が変動する例を示してある。

[0107] 図1Aにおいて、常湿環境下では、水吸着性樹脂1の間は、双極子-双極子相互作用2により配向性を維持しているが、水分子の介在（水浸漬等）により、水分子が水素結合3により吸着性樹脂1に吸着し、双極子-双極子相互作用2が切断することにより、配向性が失われる。

[0108] 図1Bでは、C H- π 相互作用を有していない添加剤を用いた光学フィルムが、水吸着時に配向が変動する例を示してある。

[0109] 図1Bにおいて、常湿環境下では、水吸着性樹脂1の間の双極子-双極子相互作用2と、水吸着性樹脂1と添加剤4の間の水素結合3及び双極子-双極子相互作用2により配向性が維持されている。これに対し、水分子の介在（水浸漬等）により、水分子が水素結合3により吸着性樹脂1に吸着し、双極子-双極子相互作用2が切断することにより、C H- π 結合を有していない添加剤4は、吸着性樹脂1に対する相互作用が消失し、配向性が失われる。

[0110] 図1Cは、本発明に係るCH- π 相互作用を有する本発明に係る化合物Aを用いた光学フィルムが水吸着時に配向が安定化する例を示してある。

[0111] 図1Cにおいて、常湿環境下では、水吸着性樹脂1の間では双極子-双極子相互作用2が発現し、水吸着性樹脂1と化合物A(5)の間では、CH- π 相互作用6により配向性が維持されている。次いで、水分子が介在(水浸漬等)した場合でも、水吸着性樹脂1の間における双極子-双極子相互作用2は切断するが、水吸着性樹脂1と化合物A(5)の間のCH- π 相互作用6は、水吸着による影響は受けず、切断することが無いため、常湿時と同様の配向特性を維持することができる。すなわち、水吸着性樹脂が水を吸着したときにも、配向特性を安定化することができることが、本発明の技術的特徴である。

[0112] (化合物Aについて)

本発明においては、本発明に係る化合物Aが、下記式(a1)で規定する条件を満たすことを特徴とする。

[0113] 式(a1)

$$(S_w - S) \geq 0.30$$

上記式(a1)において、Sは光学フィルム中における化合物Aの配向度を表し、S_wは水共存下における光学フィルム中の化合物Aの配向度を表す。

[0114] 本発明における配向度S及びS_wは、フィルム中に含有される化合物Aの偏光UV吸収の吸光度から算出することができる。

[0115] 本発明で用いられる吸光度は、複光束吸光光度法で測定するが、Twyman-Lothianの法則より、吸光度の誤差範囲が最少になるのは、吸光度A=0.8686のときであることが一般的に知られている。従って、本発明で配向度を算出するために用いる吸光度の値は、0.9に最も近い点から読み取る。

[0116] 式(a1)を構成するS及びS_wの詳細な算出方法は、以下の通りである。

[0117] 〈Sの算出方法〉

化合物Aを含有する光学フィルムを2枚の石英プレートに挟み、室温25℃、相対湿度50%の環境下で24時間静置する。次いで、延伸方向と、延伸方向と直交する方向の、それぞれの偏光UV吸収を測定し、得られた吸収チャートから、吸光度が0.9に最も近くなる点の波長Xnmを求め、波長Xnmにおける光学フィルムの屈折率が最大となる方向の吸光度 $S_{//}$ と、波長Xnmにおける光学フィルムの屈折率が最大となる方向と直交する方向の吸光度 $S_{\perp}$ を読み取り、下記式(a3)からSを算出する。

[0118] 式(a3)

$$S = (S_{//} - S_{\perp}) / (S_{//} + 2S_{\perp})$$

〈Swの算出方法〉

化合物Aを含有する光学フィルムを2枚の石英プレートに挟み、25℃の水槽中に浸漬させて24時間静置する。水に浸漬した光学フィルムを水槽から取り出し、2枚の石英プレート間に水が保持されている状態で、延伸方向と、延伸方向と直交する方向の、それぞれの偏光UV吸収を測定する。得られた吸収チャートから、吸光度が0.9に最も近くなる点の波長Ynmを決め、波長Ynmにおける光学フィルムの屈折率が最大となる方向の吸光度 $S_{w//}$ と、波長Ynmにおける光学フィルムの屈折率が最大となる方向と直交する方向の吸光度 $S_{w\perp}$ を読み取り、下記式(a4)から、Swを算出する。

[0119] 式(a4)

$$S_w = (S_{w//} - S_{w\perp}) / (S_{w//} + 2S_{w\perp})$$

SwがSの値より増加するということは、水の存在により、光学フィルム中の本発明に係る化合物Aの配向度が上昇したことを意味する。すなわち、本発明においては、式(a1)で規定するように、 $(S_w - S) \geq 0.30$ の関係を満たすことが特徴であり、水の存在により、光学フィルム中の本発明に係る化合物Aの配向度が30%以上上昇することを意味する。本発明の光学フィルムにおいては、光学フィルムが高湿下や湿度が大きく変動するような環境において、位相差の減少や変動を抑制する効果を目的としている。

[0120] 前記式 (a 1) で示すよう水存在下における配向度変化の評価条件は、光学フィルムが使用される環境よりも厳しい条件となっているが、水浸漬という厳しい条件の下で配向度が上昇する特性を備えた化合物 A をフィルムに添加することにより、湿度が大きく変化するような使用環境下でも、位相差変動を抑え、色変化も発生しにくくなる光学フィルムを実現できることを見出したものである。

[0121] 水浸漬時に光学フィルムの位相差が変動する機構については、様々な機構が考えられるが、セルロース誘導体中の極性基（例えば、アシル基等）が水と水素結合により配位すると、極性基の延伸方向の複屈折が変化し、セルロース誘導体由来の位相差も変動すると推測している。

[0122] 本発明に係る化合物 A は、水存在下で配向度が高まることが特徴であり、配向度が高まることで、延伸方向の複屈折も上がり、その結果、位相差も上昇する。

[0123] 本発明に係る化合物 A においては、更には、下記式 (a 2) で規定する条件を満たし、かつ長軸方向に少なくとも一つの複素環を含む複数の環構造を有することが好ましい。すなわち、屈折率の値の関係が、下記式 (a 2) で規定する条件を満たすことにより、水存在下で、本発明に係る化合物 A の配向度が高まるときの化合物 A 由来の位相差上昇分が、セルロース誘導体由来の位相差減少分を最適な割合で抑制することができる。

[0124] 式 (a 2)

$$0.50 \leq (n_a - n_b) \leq 1.50$$

上記式 (a 2) において、 n_a は本発明に係る化合物 A の長軸方向の屈折率を表し、 n_b は本発明に係る化合物 A の長軸方向に直交する方向の屈折率を表す。なお、本発明でいう化合物 A の長軸方向とは、分子内で最も長い軸の方位をいう。

[0125] 上記 n_a 及び n_b は、各々 Gaussian 03 (Revision B. 03、米ガウシアン社ソフトウェア) を用いて算出することができる。

[0126] 具体的には、 n_a は B3LYP/6-31G* レベルで最適化された構造を

用いて、B 3 L Y P / 6 - 3 1 G * レベルで分極率を計算し、得られた分極率テンソルを対角化した後、体格成分より算出することができる。分極率テンソルを対角化後に得られる固有値のうち、最大成分が α_a であり、二番目に大きい成分が α_b であり、最小の成分が α_c である。ファンデルワールス体積Vも同様にB 3 L Y P / 6 - 3 1 G * レベルで最適化された構造から算出しておく。

[0127] 上記により測定した分極率 α_a 、 α_b 及び α_c とファンデルワールス体積Vから、屈折率を下記式より計算して求めることができる。このとき、実際の化合物Aにおける分極率 α_a 、 α_b 及び α_c の割り当てを確認し、化合物Aの想定される長軸方向が α_a 、短軸方向が α_b でない場合には、それぞれの値に入れ替え、そこから n_a 及び n_b を、下式に従って算出する。

[0128] [数1]

$$n_a = \sqrt{\epsilon_a}$$

$$\epsilon_a = \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha_a}{V}$$

[0129] [数2]

$$n_b = \sqrt{\epsilon_b}$$

$$\epsilon_b = \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha_b}{V}$$

[0130] (本発明の光学フィルムにおける化合物Aの効果)

図2は、本発明の光学フィルムにおける化合物Aの効果の一例を示した模式図である。

[0131] 図2に示すように、常湿環境等では、本発明の光学フィルムを構成するセルロース誘導体は、本来、セルロース繊維C同士で弱い相互作用（水素結合や双極子-双極子相互作用2）を持つために、これが凝集やからまり等の一因となる。

[0132] これに対し、水の存在下において、セルロース繊維Cのカルボニル基近傍

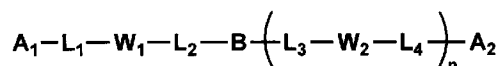
に水が浸入してセルロース繊維Cが膨潤SWすると、セルロース繊維C同士の弱い双極子－双極子相互作用2が切れて、セルロース繊維C鎖間の空間が広がる。このとき、セルロース繊維CとCH－ π 相互作用6によりつながっている本発明に係る化合物A（5）は、水によってCH－ π 相互作用6が切れることはないため、セルロース繊維Cとの相互作用を保ったまま、セルロース鎖間の広がった空間を利用して、より安定な構造をとって、化合物A自体の配向度が上がる。このとき、分子の長軸方向に複数の環構造、特に、少なくとも一つの複素環と、複素環又は芳香環を有する化合物Aでは、該環構造とセルロース繊維（セルロース誘導体）との間のCH－ π 相互作用6が複数の点で作用するため、より強固となり、水存在下での配向性が非常に高くなる特性を発現する。

[0133] （一般式（1）で表される化合物）

本発明においては、本発明に係る化合物Aが、下記一般式（1）で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

[0134] [化2]

一般式(1)



[0135] 上記一般式（1）において、 A_1 及び A_2 は、各々アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を表す。 L_1 、 L_2 、 L_3 及び L_4 は、各々単結合又は2価の連結基を表す。 W_1 及び W_2 は、各々芳香族複素環又は脂肪族複素環を表す。 B は、芳香族炭化水素環、脂肪族炭化水素環、芳香族複素環又は脂肪族複素環を表す。 n は、0～5の整数を表す。 n が2以上のとき、複数の L_3 、 L_4 及び W_2 は同じであっても異なってもよい。

[0136] A_1 及び A_2 は、各々アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素環、芳香族複素環を表すが、 A_1 及び A_2 で表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。 A_1 及び A_2

で表されるシクロアルキル基としては、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4-*n*-ドデシルシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0137] A_1 及び A_2 で表される芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。 A_1 及び A_2 で表される芳香族複素環としては、例えば、フフラン環、チオフェン環、ピロール環、ピリミジン環、ピリジン環、ピラジン環、プリダジン環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、オキサジアゾール環等が挙げられる。

[0138] A_1 及び A_2 で表されるアルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環は、それぞれ任意の置換基で置換されていてもよい。

[0139] 置換基の具体例としては、特に制限は無く、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、プロパルギル基等）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基等）、アシルオキシ基（例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基等）、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等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基等）、アシルアミノ基（例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基等）、アルキルスルホニルアミノ基（例えば、アメチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基等）、メルカプト基、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-ヘキサデシルチオ基等）、スルファモイル基（例えば、*N*-エチルスルファモイル基、*N*-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、*N*, *N*-ジメチルスルファモイル基、*N*-ア

セチルスルファモイル基等)、スルホ基、アシル基(例えば、アセチル基等)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N,N-ジー-n-オクチルカルバモイル基、N-(メチルスルホニル)カルバモイル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、p-トリル基、ナフチル基等)、ヘテロアリール基(例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ピリジル基等)等が挙げられる。

[0140] L_1 、 L_2 、 L_3 及び L_4 は、各々単結合又は2価の連結基を表すが、 L_1 、 L_2 、 L_3 及び L_4 で表される連結基の具体例としては、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-O-$ 、 $-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-$ 、 $-NR'-$ 、 $-S-$ 、 $-(O=S=O)-$ 、及び $-(C=O)-NR'-$ (R' は水素原子又は置換基)からなる群より選ばれる2価の連結基又はそれらの組合せ等が挙げられる。

[0141] W_1 及び W_2 は、各々芳香族複素環又は脂肪族複素環を表すが、 W_1 及び W_2 で表される芳香族複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピリミジン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、オキサジアゾール環等が挙げられる。 W_1 及び W_2 で表される脂肪族複素環としては、例えば、ピラゾール環、ピペリジン環、ピペラジン環、ピロリジン環、モルホリン、チオモルホリン、プロリン等が挙げられる。

[0142] W_1 及び W_2 で表される芳香族複素環又は脂肪族複素環は、任意の置換基で置換されていてもよい。 W_1 及び W_2 が有することができる置換基としては、前記 A_1 及び A_2 が有することができる置換基と同様の基を挙げることができる。

[0143] W_1 及び W_2 として、好ましくは、芳香族複素環である。より好ましくは、含窒素芳香族複素環であり、更に好ましくは、含窒素5員芳香族複素環である。最も好ましくは、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、又はオキサジアゾール環である。

[0144] Bは、芳香族炭化水素環、脂肪族炭化水素環、芳香族複素環又は脂肪族複素環を表すが、Bで表される芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。Bで表される脂肪族炭化水素環としては、例えば、シクロヘキサン環、シクロペンタン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環等が挙げられる。Bで表される芳香族複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピリミジン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、オキサジアゾール環等が挙げられる。Bで表される脂肪族複素環としては、例えば、ピラゾール環、ピペリジン環、ピペラジン環、ピロリジン環、モルホリン、チオモルホリン、プロリン等が挙げられる。

[0145] Bで表される芳香族炭化水素環、脂肪族炭化水素環、芳香族複素環、及び脂肪族複素環は、それぞれ、任意の置換基で置換されていてもよい。Bが有することができる置換基としては、前記A₁及びA₂が有することができる置換基と同様の基を挙げることができる。

[0146] Bとして、好ましくは、芳香族炭化水素環、又は芳香族複素環であり、更に好ましくは、芳香族炭化水素環である。

[0147] 本発明に係る一般式(1)は、長軸方向に複素環を含む複数の環構造を有する構造であることが好ましい。

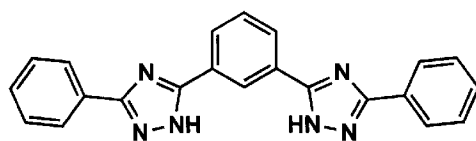
[0148] 〈一般式(1)で表される化合物例〉

以下に、本発明に係る一般式(1)で表される化合物の具体例として、例示化合物1-1～1-30を示すが、本発明で用いることができる化合物Aは、これら例示する化合物によって何ら限定されない。

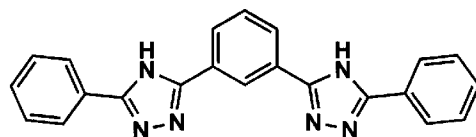
[0149]

[化3]

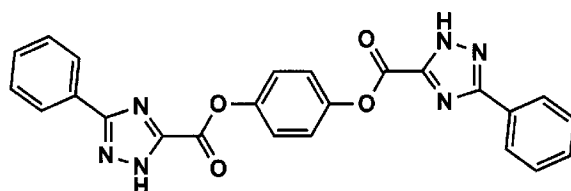
1-1



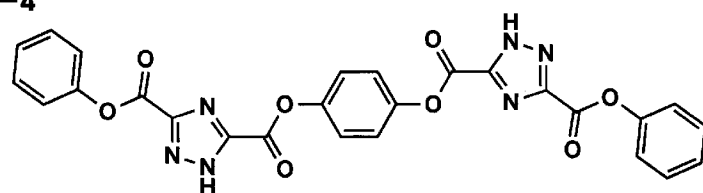
1-2



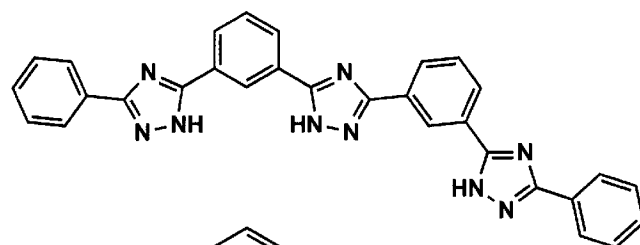
1-3



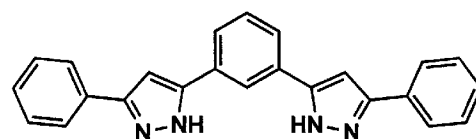
1-4



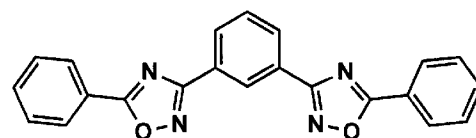
1-5



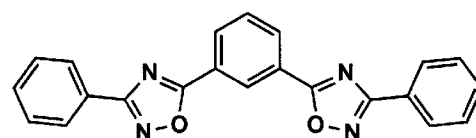
1-6



1-7



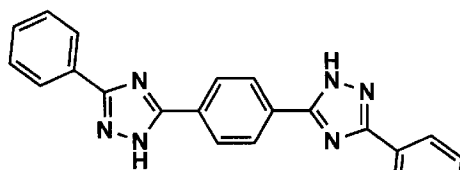
1-8



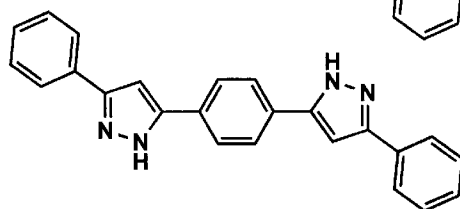
[0150]

[化4]

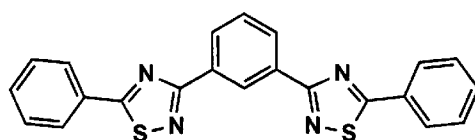
1-9



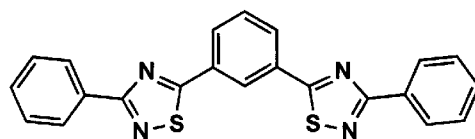
1-10



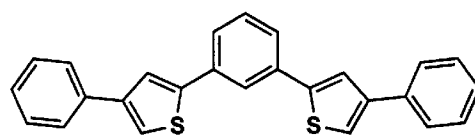
1-11



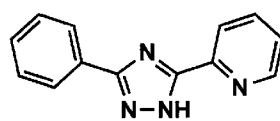
1-12



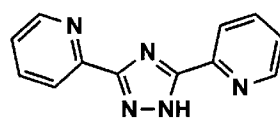
1-13



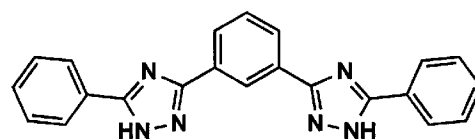
1-14



1-15



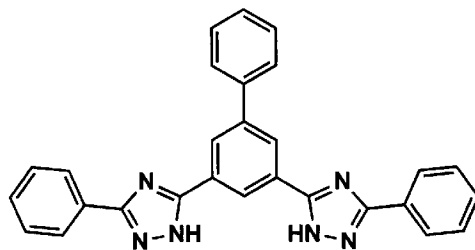
1-16



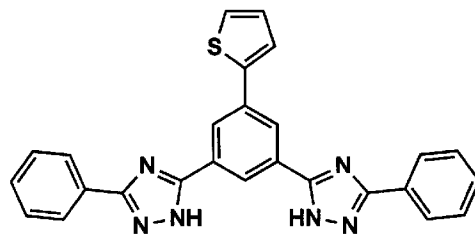
[0151]

[化5]

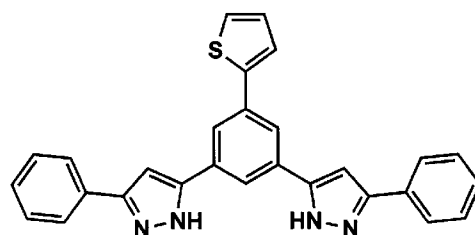
1-17



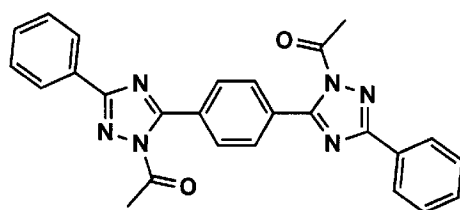
1-18



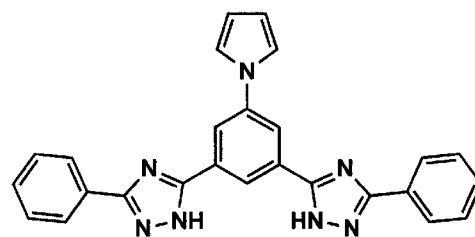
1-19



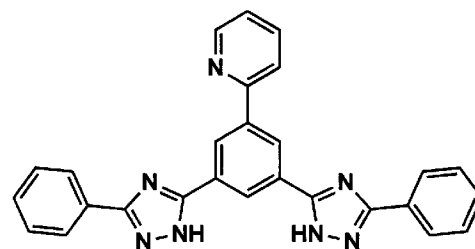
1-20



1-21



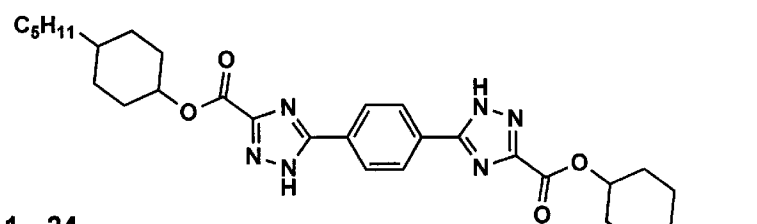
1-22



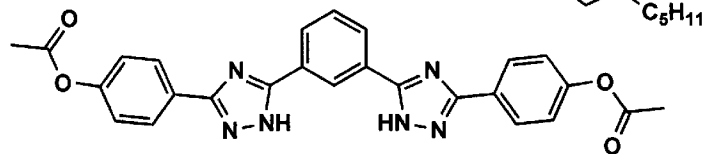
[0152]

[化6]

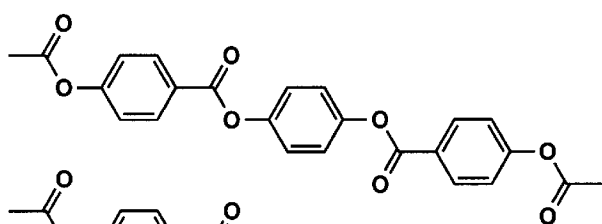
1-23



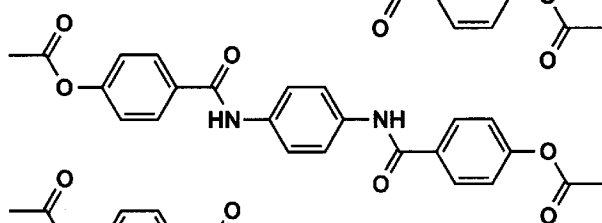
1-24



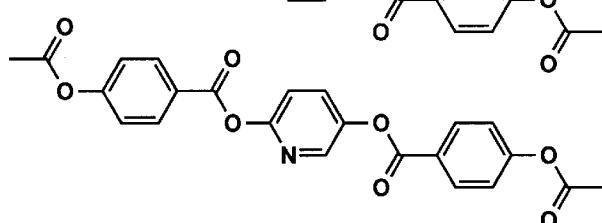
1-25



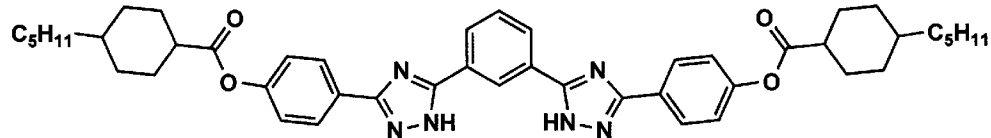
1-26



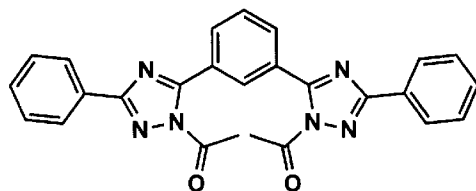
1-27



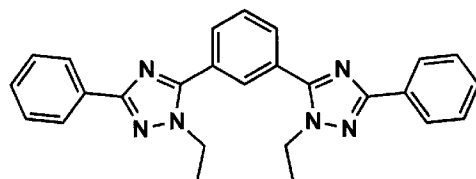
1-28



1-29



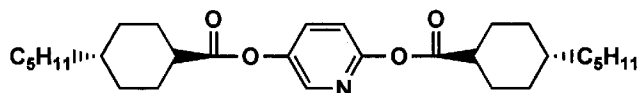
1-30



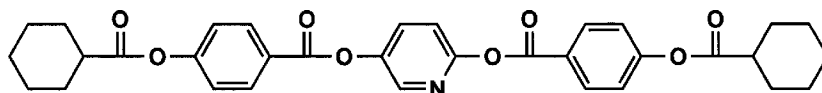
[0153]

[化7]

1-31



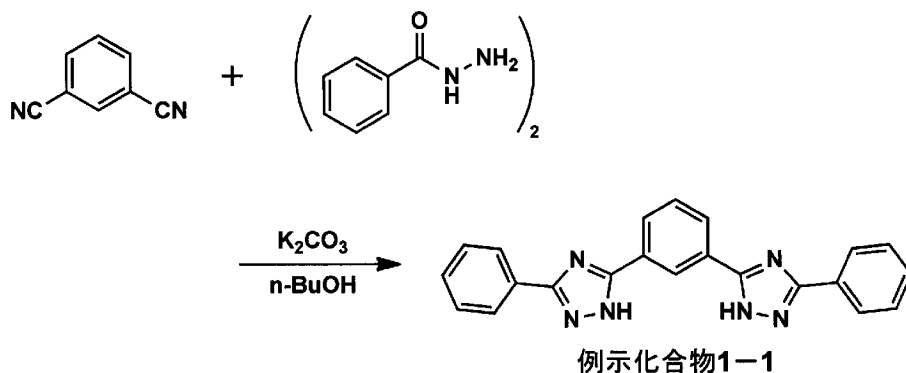
1-32



[0154] 〈一般式（１）で表される化合物の合成例〉

本発明に係る一般式（１）で表される化合物は、公知の方法で合成することができる。合成方法の一例として、例えば、上記例示化合物１－１は、Tetrahedron Letters、２００５年、４６号、３４２９－３４３２ページを参照して、以下に示す合成方法に従って合成することができる。

[0155] [化8]



[0156] １Ｌの４頭フラスコを窒素置換した後に、イソフタロニトリル１０．０ｇ、ベンゾイルヒドラジン３１．９ｇ、ｎ－ブタノール１５０ｍＬを添加した。室温で３０分間攪拌した後に、炭酸カリウム１８．９ｇを加え、１３０℃で３時間加熱、還流させた。放冷後、反応溶液を水２００ｍＬに注入し、固体を濾別した。

[0157] 得られた固体を１モル／Ｌの塩酸１００ｍＬと酢酸エチル１００ｍＬに溶解し、有機層を飽和食塩水５０ｍＬで３回洗浄した。有機層を合わせ、減圧蒸留により溶媒を留去し、粗生成物３１ｇを得た。得られた粗生成物をシリ

カゲルクロマトグラフィー（溶出液：ヘキサン／酢酸エチル＝１／３）により精製し、メタノールより再結晶を行い、例示化合物１－１－が白色結晶として２０．７ｇ得られた（収率７３％）。

[0158] 〔セルロース誘導体〕

本発明の光学フィルムを構成するセルロース誘導体においては、セルロース誘導体のグルコース骨格が有する置換基が、下記要件（ａ）及び（ｂ）を満たすことを一つの特徴とする。

[0159] 本発明に係るセルロース誘導体のグルコース骨格が有する置換基の第一の要件（ａ）は、置換基の一部が多重結合を有する置換基であり、この多重結合を有する置換基の平均置換度が、グルコース骨格単位当たり、０．１～３．０の範囲内であることを特徴としている。また、この多重結合を有する置換基の平均置換度が、グルコース骨格単位当たり、０．２～１．７の範囲内であることが好ましい。また、前記グルコース骨格の、２位、３位及び６位に存在する多重結合を有する置換基の平均置換度が、 $0 < (2\text{位の平均置換度} + 3\text{位の平均置換度}) - 6\text{位の平均置換度}$ の関係を満たすことが好ましい。

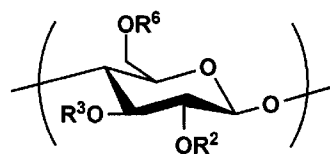
[0160] 本発明に係るセルロース誘導体のグルコース骨格が有する置換基の第二の要件（ｂ）は、前記多重結合を有する置換基の極大吸収波長が２２０～４００ｎｍの範囲内であることを特徴としている。更には、多重結合を有する置換基の極大吸収波長が２２０～３００ｎｍの範囲内であることが好ましい。

[0161] 更に、本発明に係るセルロース誘導体の詳細について説明する。

[0162] 本発明に係るセルロース誘導体は、下記一般式（２）で表されるグルコース骨格単位を有するセルロース誘導体である。

[0163] 〔化９〕

一般式(2)



[0164] 上記一般式（２）において、 R^2 はグルコース骨格の２位に位置する置換基であり、 R^3 はグルコース骨格の３位に位置する置換基であり、 R^6 はグルコース骨格の６位に位置する置換基である。 R^2 、 R^3 及び R^6 は、前述の要件（a）及び（b）を満たす限り特に限定されず、各々水素原子又は置換基を表す。

[0165] （多重結合を有する置換基）

本発明に係るセルロース誘導体は、多重結合を有する置換基を有することを特徴とする。多重結合を有する置換基としては、少なくとも一つの二重結合又は三重結合を有する置換基であり、極大吸収波長が、 $220 \sim 400 \text{ nm}$ の範囲内であれば特に限定されないが、例えば、芳香族構造を有する置換基が挙げられる。また芳香族基と二重結合、三重結合の組み合わせであっても良い。芳香族基には、電子吸引力、あるいは電子供与性の官能基が結合していても良い。波長分散性の改良には、電子供与性基を芳香族基に結合させることが好ましい。

[0166] 本発明に係るセルロース誘導体は、このような多重結合を有する置換基を、平均置換度として、グルコース骨格単位当たり、 $0.1 \sim 3.0$ となる範囲内で有する。ここでいう平均置換度とは、グルコース骨格における２位、３位、６位の位置における多重結合を有する置換基の総和のセルロース誘導体全量における平均値を意味する。

[0167] 多重結合を有する置換基を、前記一般式（２）を用いて説明すると、 R^2 、 R^3 及び R^6 としては、 $-R$ 、 $-OC-R$ 、 $-OCNH-R$ 、 $-OC-O-R$ 等として表すことができ、 R は芳香族基を表す。

[0168] 本発明における芳香族とは、理化学辞典（岩波書店）第４版１２０８頁に芳香族化合物として定義されており、本発明における芳香族基としては、芳香族炭化水素基でも芳香族ヘテロ環基でもよく、より好ましくは芳香族炭化水素基である。

[0169] 芳香族炭化水素基としては、炭素原子数が $6 \sim 24$ のものが好ましく、 $6 \sim 12$ のものがより好ましく、 $6 \sim 10$ のものがもっとも好ましい。芳香族

炭化水素基の具体例としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基等が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基が好ましく、より好ましくはフェニル基である。

[0170] 芳香族ヘテロ環基としては、酸素原子、窒素原子あるいは硫黄原子のうち少なくとも1つを含むものが好ましい。そのヘテロ環の具体例としては、例えば、フラン、ピロール、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデン等が挙げられる。芳香族ヘテロ環基としては、ピリジル基、チオフェニル基、トリアジニル基、キノリル基が特に好ましい。

[0171] 芳香族アシル基の好ましい例としては、ベンゾイル基、フェニルベンゾイル基、4-メチルベンゾイル、4-チオメチルベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基、4-ヘプチルベンゾイル基、2, 4, 5-トリメトキシベンゾイル基、2, 4, 5-トリメチルベンゾイル基、3, 4, 5-トリメトキシベンゾイル基及びナフトイル基等が挙げられる。

[0172] また、芳香族アシル基の他の例としては、例えば、2-チオフェンカルボン酸エステル、3-チオフェンカルボン酸エステル、4-チアゾールカルボン酸エステル、2-チアゾールカルボン酸エステル、2-フランカルボン酸エステル、3-フランカルボン酸エステル、4-オキサゾールカルボン酸エステル、2-オキサゾールカルボン酸エステル、2-ピロールカルボン酸エステル、3-ピロールカルボン酸エステル、3-イミダゾールカルボン酸エステル、2-トリアゾールカルボン酸エステル、1-ピロールカルボン酸エステル、1-イミダゾールカルボン酸エステル、1-ピラゾールカルボン酸

エステル、2-ピリジンカルボン酸エステル、3-ピリジンカルボン酸エステル、4-ピリジンカルボン酸エステル、2-ピラジンカルボン酸エステル、4-ピリミジンカルボン酸エステル、2-ピリミジンカルボン酸エステル、2-キノリンカルボン酸エステル、2-キノキサリンカルボン酸エステル、7-キノリンカルボン酸エステル、9-カルバゾールカルボン酸エステル、2-ベンゾチオフェンカルボン酸エステル、2-ベンゾフランカルボン酸エステル、2-インドールカルボン酸エステル、2-ベンゾチアゾールカルボン酸エステル、2-ベンゾオキサゾールカルボン酸エステル、2-ベンゾイミダゾールカルボン酸エステル等を挙げることができる。

[0173] これらの芳香族基は、更に置換基を有していてもよいが、カルボキシ基（ $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ ）を含む置換基を有していないことが好ましい。カルボキシ基を含んでいると、親水性が増大し、光学特性の湿度依存性が悪化する傾向がある。前記芳香族基は、芳香族部位が、無置換であるか、又はアルキル基もしくはアリール基で置換されているのが好ましい。

[0174] （その他の置換基）

上記一般式（2）においては、前述の要件（a）及び（b）を満たす限り、上記の多重結合を有する置換基以外の置換基を有していてもよい。

[0175] このような置換基として、 R^2 、 R^3 及び R^6 が脂肪族アシル基である場合が挙げられる。

[0176] 脂肪族アシル基は、 $-(\text{C}=\text{O})\text{R}$ の R が脂肪族基である基をいう。脂肪族基部位は、直鎖、分岐及び環状の脂肪族基のいずれであってもよい。脂肪族アシル基の炭素原子数は、1～20が好ましく、1～12がより好ましく、1～6がよりさらに好ましい。

[0177] 前記脂肪族アシル基の、脂肪族基部位は、置換基を1以上有していてもよい。

[0178] 前記脂肪族アシル基は無置換であるのが好ましく、中でも、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基が好ましい。

[0179] （セルロース誘導体の合成）

本発明に係るセルロース誘導体は、公知の方法、例えば、「セルロースの事典」131頁～164頁（朝倉書店、2000年）等に記載の方法を参考に製造することができる。

[0180] 具体的には、何も置換されていないセルロースや、2位、3位及び6位のヒドロキシ基の一部がアセチル基やプロピオニル基、ブチル基等のエステル基に置換されたセルロースエステルや、2位、3位及び6位のヒドロキシ基の一部がエーテル基に置換されたセルロースエーテル等を原料として用いる。具体的には、原料のセルロース、セルロースエステル、セルロースエーテルを適当な有機溶媒に溶解し、ピリジン等の塩基存在下、酸クロリド若しくは酸無水物を反応させて、所望のセルロース誘導体を得られる。

[0181] 原料として用いるセルロースエステルやセルロースエーテルの原料綿は、公知の原料を用いることができる。

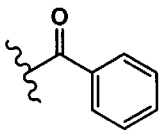
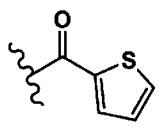
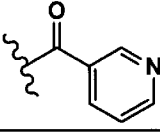
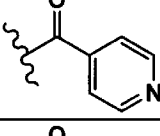
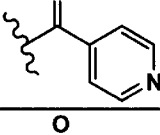
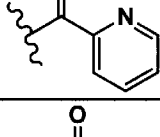
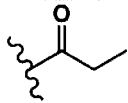
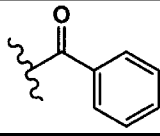
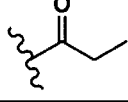
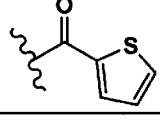
[0182] なお、本発明において、グルコース骨格の置換基の置換度は、Cellulose Communication 6, 73-79 (1999) 及び Chirality 12 (9), 670-674 に記載の方法を利用して、¹H-NMRあるいは¹³C-NMRにより、決定することができる。

[0183] 以下に、本発明に係るセルロースエステル誘導体の構造例及び合成例を示す。

[0184] 表2は、本発明に係るセルロース誘導体の構造例を示す。

[0185]

[表2]

セルロース誘導体			結果	
番号	原料セルロース	置換基	置換度	総置換度
b 1	アセチル基置換度2.15のセルロースアセテート		0.73	2.88
b 2	メトキシ基置換度1.80のセルロースエーテル		0.93	2.73
b 3	エトキシ基置換度2.30のセルロースエーテル		0.55	2.85
b 4	アセチル基置換度0.19、プロピオニル基の置換度2.56のセルロースアシレートプロピオネート		0.15	2.90
t 1	アセチル基置換度2.15のセルロースアセテート		0.22	2.37
t 2	メトキシ基置換度1.80のセルロースエーテル		0.48	2.28
t 3	エトキシ基置換度2.30のセルロースエーテル		0.35	2.65
t 4	アセチル基置換度1.58、プロピオニル基の置換度0.88のセルロースアシレートプロピオネート		0.25	2.71
p 1	アセチル基置換度2.15のセルロースアセテート		0.42	2.57
p 2	メトキシ基置換度1.80のセルロースエーテル		0.50	2.30
p 3	エトキシ基置換度2.30のセルロースエーテル		0.35	2.65
p 4	エトキシ基置換度2.30のセルロースエーテル		0.45	2.75
m 1	メトキシ基置換度1.80のセルロースエーテル		0.50	2.85
			0.55	
m 2	エトキシ基置換度2.30のセルロースエーテル		0.22	2.92
			0.40	

[0186] 次いで、上記表2に例示した本発明に係るセルロース誘導体の合成方法を示す。

[0187] 〈1：セルロース誘導体b1の合成〉

メカニカルスターラー、温度計、冷却管及び滴下ロートを装着した 3 L の三ツ口フラスコに、アセチル基置換度が 2.15 のセルロースアセテートを 50 g、ピリジンを 100 mL それぞれ添加し、室温で攪拌した。ここに、120 g のベンゾイルクロリドをゆっくりと滴下した後、更に 80℃にて 5 時間攪拌した。反応後、室温に戻るまで放冷し、反応溶液をメタノール 20 L へ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引濾過により濾別し、大量のメタノールで 3 回洗浄を行った。得られた白色固体を 60℃で終夜乾燥した後、90℃で 6 時間真空乾燥することによりセルロース誘導体 b 1 を得た。

[0188] 上記セルロース誘導体 b 1 のグルコース骨格の置換基の置換度について、Cellulose Communication 6, 73-79 (1999) 及び Chirality 12 (9), 670-674 に記載の方法に準じて、 ^1H -NMR 及び ^{13}C -NMR により測定し、その平均値を求めた結果、多重結合を有する置換基であるベンゾエートの置換度は 0.73 であり、アセチル基の置換度は 2.15 であり、総置換度は 2.88 であった。

[0189] 〈2 : セルロース誘導体 b 2 の合成〉

メカニカルスターラー、温度計、冷却管及び滴下ロートを装着した 3 L の三ツ口フラスコに、メトキシ基置換度が 1.80 のセルロースエーテルを 50 g、ピリジンを 100 mL それぞれ添加し、室温で攪拌した。ここに、135 g のベンゾイルクロリドをゆっくりと滴下した後、更に 80℃にて 8 時間攪拌した。反応後、室温に戻るまで放冷し、反応溶液をメタノール 20 L へ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引濾過により濾別し、大量のメタノールで 3 回洗浄を行った。得られた白色固体を 60℃で終夜乾燥した後、90℃で 6 時間真空乾燥することによりセルロース誘導体 b 2 を得た。

[0190] 上記セルロース誘導体 b 2 のグルコース骨格の置換基の置換度について、 ^1H -NMR 及び ^{13}C -NMR により測定し、その平均値を求めた結果、多重結合を有する置換基であるベンゾエートの置換度は 0.93 であり、メトキ

シ基の置換度は1.80であり、総置換度は2.73であった。

[0191] 〈3：セルロース誘導体b3の合成〉

メカニカルスターラー、温度計、冷却管及び滴下ロートを装着した3Lの三ツ口フラスコに、エトキシ基置換度が2.30のセルロースエーテルを50g、ピリジンを100mLそれぞれ添加し、室温で攪拌した。ここに、150gのベンゾイルクロリドをゆっくりと滴下した後、更に80℃にて6時間攪拌した。反応後、室温に戻るまで放冷し、反応溶液をメタノール20Lへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引濾過により濾別し、大量のメタノールで3回洗浄を行った。得られた白色固体を60℃で終夜乾燥した後、90℃で6時間真空乾燥することによりセルロース誘導体b3を得た。

[0192] 上記セルロース誘導体b3のグルコース骨格の置換基の置換度について、¹H-NMR及び¹³C-NMRにより測定し、その平均値を求めた結果、多重結合を有する置換基であるベンゾエートの置換度は0.55であり、エトキシ基の置換度は2.30であり、総置換度は2.85であった。

[0193] 〈4：セルロース誘導体b4の合成〉

メカニカルスターラー、温度計、冷却管及び滴下ロートを装着した3Lの三ツ口フラスコに、アセチル基の置換度が0.19、プロピオニル基の置換度が2.56のセルロースアシレートプロピオネートを50g、ピリジン100mLをそれぞれ添加し、室温で攪拌した。ここに、20gのベンゾイルクロリドをゆっくりと滴下した後、更に80℃にて5時間攪拌した。反応後、室温に戻るまで放冷し、反応溶液をメタノール20Lへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引濾過により濾別し、大量のメタノールで3回洗浄を行った。得られた白色固体を60℃で終夜乾燥した後、90℃で6時間真空乾燥することによりセルロース誘導体b4を得た。

[0194] 上記セルロース誘導体b4のグルコース骨格の置換基の置換度について、¹H-NMR及び¹³C-NMRにより測定し、その平均値を求めた結果、多重

結合を有する置換基であるベンゾエートの置換度は0.15であり、アセチル基の置換度は0.19、プロピオニル基の置換度が2.56であり、総置換度は2.90であった。

[0195] 〈5：セルロース誘導体 t 1 の合成〉

メカニカルスターラー、温度計、冷却管及び滴下ロートを装着した3 Lの三ツ口フラスコに、アセチル基置換度が2.15のセルロースアセテートを50 g、ピリジンを100 mLそれぞれ添加し、室温で攪拌した。ここに、30 gのチオフェン-2-カルボニルクロリドをゆっくりと滴下した後、更に80℃にて6時間攪拌した。反応後、室温に戻るまで放冷し、反応溶液をメタノール20 Lへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引濾過により濾別し、大量のメタノールで3回洗浄を行った。得られた白色固体を60℃で終夜乾燥した後、90℃で6時間真空乾燥することによりセルロース誘導体 t 1 を得た。

[0196] 上記セルロース誘導体 t 1 のグルコース骨格の置換基の置換度について、¹H-NMR及び¹³C-NMRにより測定し、その平均値を求めた結果、多重結合を有する置換基であるチオフェン-2-カルボニルの置換度は0.22であり、アセチル基の置換度は2.15であり、総置換度は2.37であった。

[0197] 〈6：セルロース誘導体 t 2 の合成〉

メカニカルスターラー、温度計、冷却管及び滴下ロートを装着した3 Lの三ツ口フラスコに、メトキシ基置換度が1.80の30 gのチオフェン-2-カルボニルクロリドをゆっくりと滴下した後、更に80℃にて8時間攪拌した。反応後、室温に戻るまで放冷し、反応溶液をメタノール20 Lへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引濾過により濾別し、大量のメタノールで3回洗浄を行った。得られた白色固体を60℃で終夜乾燥した後、90℃で6時間真空乾燥することによりセルロース誘導体 t 2 を得た。

[0198] 上記セルロース誘導体 t 2 のグルコース骨格の置換基の置換度について、¹

H-NMR及び ^{13}C -NMRにより測定し、その平均値を求めた結果、多重結合を有する置換基であるチオフェン-2-カルボニルの置換度は0.48であり、メトキシ基の置換度は1.80であり、総置換度は2.28であった。

[0199] 〈7：セルロース誘導体 t 3 の合成〉

メカニカルスターラー、温度計、冷却管及び滴下ロートを装着した3Lの三ツ口フラスコに、エトキシ基置換度が2.30のセルロースエーテルを50g、ピリジンを100mLそれぞれ添加し、室温で攪拌した。ここに、30gのチオフェン-2-カルボニルクロリドをゆっくりと滴下した後、更に80℃にて6時間攪拌した。反応後、室温に戻るまで放冷し、反応溶液をメタノール20Lへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引濾過により濾別し、大量のメタノールで3回洗浄を行った。得られた白色固体を60℃で終夜乾燥した後、90℃で6時間真空乾燥することによりセルロース誘導体 t 3 を得た。

[0200] 上記セルロース誘導体 t 3 のグルコース骨格の置換基の置換度について、 ^1H -NMR及び ^{13}C -NMRにより測定し、その平均値を求めた結果、多重結合を有する置換基であるチオフェン-2-カルボニルの置換度は0.35であり、エトキシ基の置換度は2.30であり、総置換度は2.65であった。

[0201] 〈8：セルロース誘導体 t 4 の合成〉

メカニカルスターラー、温度計、冷却管及び滴下ロートを装着した3Lの三ツ口フラスコに、アセチル基の置換度が1.58、プロピオニル基の置換度が0.88のセルロースアシレートプロピオネートを50g、ピリジン100mLをそれぞれ添加し、室温で攪拌した。ここに、30gのチオフェン-2-カルボニルクロリドをゆっくりと滴下した後、更に80℃にて5時間攪拌した。反応後、室温に戻るまで放冷し、反応溶液をメタノール20Lへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引濾過により濾別し、大量のメタノールで3回洗浄を行った。得られた白色固体を

60℃で終夜乾燥した後、90℃で6時間真空乾燥することによりセルロース誘導体 t 4 を得た。

[0202] 上記セルロース誘導体 t 4 のグルコース骨格の置換基の置換度について、¹H-NMR 及び¹³C-NMRにより測定し、その平均値を求めた結果、多重結合を有する置換基であるチオフェン-2-カルボニルの置換度は0.25であり、アセチル基の置換度は1.58、プロピオニル基の置換度が0.88であり、総置換度は2.71であった。

[0203] 〈9：セルロース誘導体 p 1 の合成〉

メカニカルスターラー、温度計、冷却管及び滴下ロートを装着した3Lの三ツ口フラスコに、アセチル基置換度が2.15のセルロースアセテートを50g、ピリジンを100mLそれぞれ添加し、室温で攪拌した。ここに、100gのニコチン酸クロリドをゆっくりと滴下した後、更に80℃にて6時間攪拌した。反応後、室温に戻るまで放冷し、反応溶液をメタノール20Lへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引濾過により濾別し、大量のメタノールで3回洗浄を行った。得られた白色固体を60℃で終夜乾燥した後、90℃で6時間真空乾燥することによりセルロース誘導体 p 1 を得た。

[0204] 上記セルロース誘導体 p 1 のグルコース骨格の置換基の置換度について、¹H-NMR 及び¹³C-NMRにより測定し、その平均値を求めた結果、多重結合を有する置換基であるニコチノイルの置換度は0.42であり、アセチル基の置換度は2.15であり、総置換度は2.57であった。

[0205] 〈10：セルロース誘導体 p 2 の合成〉

メカニカルスターラー、温度計、冷却管及び滴下ロートを装着した3Lの三ツ口フラスコに、メトキシ基置換度が1.80のセルロースエーテルを50g、ピリジンを100mLそれぞれ添加し、室温で攪拌した。ここに、100gのイソニコチン酸クロリドをゆっくりと滴下した後、更に80℃にて6時間攪拌した。反応後、室温に戻るまで放冷し、反応溶液をメタノール20Lへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸

引濾過により濾別し、大量のメタノールで3回洗浄を行った。得られた白色固体を60℃で終夜乾燥した後、90℃で6時間真空乾燥することによりセルロース誘導体 p 2 を得た。

[0206] 上記セルロース誘導体 p 2 のグルコース骨格の置換基の置換度について、¹H-NMR 及び¹³C-NMRにより測定し、その平均値を求めた結果、多重結合を有する置換基であるイソニコチノイルの置換度は0.50であり、メトキシ基の置換度は1.80であり、総置換度は2.30であった。

[0207] 〈11：セルロース誘導体 p 3 の合成〉

メカニカルスターラー、温度計、冷却管及び滴下ロートを装着した3Lの三ツ口フラスコに、エトキシ基置換度が2.30のセルロースエーテルを50g、ピリジンを100mLそれぞれ添加し、室温で攪拌した。ここに、100gのイソニコチン酸クロリドをゆっくりと滴下した後、更に80℃にて6時間攪拌した。反応後、室温に戻るまで放冷し、反応溶液をメタノール20Lへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引濾過により濾別し、大量のメタノールで3回洗浄を行った。得られた白色固体を60℃で終夜乾燥した後、90℃で6時間真空乾燥することによりセルロース誘導体 p 3 を得た。

[0208] 上記セルロース誘導体 p 3 のグルコース骨格の置換基の置換度について、¹H-NMR 及び¹³C-NMRにより測定し、その平均値を求めた結果、多重結合を有する置換基であるイソニコチノイルの置換度は0.35であり、エトキシ基の置換度は2.30であり、総置換度は2.65であった。

[0209] 〈12：セルロース誘導体 p 4 の合成〉

メカニカルスターラー、温度計、冷却管及び滴下ロートを装着した3Lの三ツ口フラスコに、エトキシ基置換度が2.30のセルロースエーテルを50g、ピリジンを100mLそれぞれ添加し、室温で攪拌した。ここに、100gのピコリン酸クロリドをゆっくりと滴下した後、更に80℃にて6時間攪拌した。反応後、室温に戻るまで放冷し、反応溶液をメタノール20Lへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引濾

過により濾別し、大量のメタノールで3回洗浄を行った。得られた白色固体を60℃で終夜乾燥した後、90℃で6時間真空乾燥することによりセルロース誘導体p4を得た。

[0210] 上記セルロース誘導体p4のグルコース骨格の置換基の置換度について、¹H-NMR及び¹³C-NMRにより測定し、その平均値を求めた結果、多重結合を有する置換基であるピコリノイルの置換度は0.45であり、エトキシ基の置換度は2.30であり、総置換度は2.75であった。

[0211] 〈13：セルロース誘導体m1の合成〉

メカニカルスターラー、温度計、冷却管及び滴下ロートを装着した3Lの三ツ口フラスコに、メトキシ基置換度が1.80のセルロースエーテルを50g、ピリジンを100mLそれぞれ添加し、室温で攪拌した。ここに、10gのプロピオン酸クロリドをゆっくりと滴下した後、更に80℃にて3時間攪拌した。室温まで放冷した後、100gのベンゾイルクロリドをゆっくりと滴下した後、80℃で5時間攪拌した。室温に戻るまで放冷し、反応溶液をメタノール20Lへ激しく攪拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引濾過により濾別し、大量のメタノールで3回洗浄を行った。得られた白色固体を60℃で終夜乾燥した後、90℃で6時間真空乾燥することによりセルロース誘導体m1を得た。

[0212] 上記セルロース誘導体m1のグルコース骨格の置換基の置換度について、¹H-NMR及び¹³C-NMRにより測定し、その平均値を求めた結果、多重結合を有する置換基であるプロピオニルの置換度0.50であり、ベンゾイルの置換度は0.55であり、メトキシ基の置換度は1.80であり、総置換度は2.85であった。

[0213] 〈14：セルロース誘導体m2の合成〉

メカニカルスターラー、温度計、冷却管及び滴下ロートを装着した3Lの三ツ口フラスコに、エトキシ基置換度が2.30のセルロースエーテルを50g、ピリジンを100mLそれぞれ添加し、室温で攪拌した。ここに、8gのプロピオン酸クロリドをゆっくりと滴下した後、更に80℃にて3時間

撈拌した。室温まで放冷した後に、100gのチオフェン-2-カルボニルクロリドをゆっくりと滴下した後に、80℃で5時間撈拌した。室温に戻るまで放冷し、反応溶液をメタノール20Lへ激しく撈拌しながら投入すると、白色固体が析出した。白色固体を吸引濾過により濾別し、大量のメタノールで3回洗浄を行った。得られた白色固体を60℃で終夜乾燥した後、90℃で6時間真空乾燥することによりセルロース誘導体m2を得た。

[0214] 上記セルロース誘導体m2のグルコース骨格の置換基の置換度について、¹H-NMR及び¹³C-NMRにより測定し、その平均値を求めた結果、多重結合を有する置換基であるプロピオニルの置換度0.22であり、チオフェン-2-カルボニルの置換度は0.40であり、エトキシ基の置換度は2.30であり、総置換度は2.92であった。

[0215] なお、上記例示したセルロース誘導体b1～b4、t1～t4、p1～p4、m1、m2の各グルコース骨格が有する多重結合を有する置換基の吸収極大長波は、いずれも220～400nmの範囲内であった。

[0216] 《光学フィルムの各種添加剤》

本発明の光学フィルムには、本発明に係る化合物Aの他に、様々な機能を付与する目的で、各種添加剤を含有させることができる。

[0217] 本発明に適用可能な添加剤は、特に制限はなく、本発明の目的効果を損なわない範囲で、例えば、位相差上昇剤、波長分散改良剤、劣化抑制剤、紫外線吸収剤、マツト剤、可塑剤等が用いることができる。

[0218] 以下に、本発明の光学フィルムに適用可能な代表的添加剤について示す。

[0219] (紫外線吸収剤)

本発明の光学フィルムにおいては、紫外線吸収剤を含有することができる。

[0220] 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 号公報、特開平 8-337574 号公報に記載の紫外線吸収剤、特開平 6-148430 号公報に記載の高分子紫外線吸収剤も好ましく用いられる。本発明の光学フィルムを、位相差フィルムのほかに、偏光板の保護フィルムとして用いる場合、紫外線吸収剤としては、偏光子や有機 EL 素子の劣化防止の観点から、波長 370 nm 以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ有機 EL 素子の表示性の観点から、波長 400 nm 以上の可視光の吸収が少ない特性を備えていることが好ましい。

[0221] 本発明に有用なベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば、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-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-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-*t*-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'-*t*-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-*t*-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-*t*-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。

[0222] また、市販品として、「チヌビン (T I N U V I N) 109」、「チヌビン (T I N U V I N) 171」、「チヌビン (T I N U V I N) 326」、「チヌビン (T I N U V I N) 328」(以上、商品名、BASF ジャパン社製)を好ましく使用できる。

[0223] 紫外線吸収剤の添加量は、セルロース誘導体に対して0.1～5.0質量%の範囲内であることが好ましく、0.5～5.0質量%の範囲内であることが更に好ましい。

[0224] (劣化抑制剤)

本発明の光学フィルムには、劣化防止剤、例えば、酸化防止剤、過酸化水素分解剤、ラジカル重合禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン類等を添加してもよい。劣化抑制剤については、例えば、特開平3-199201号公報、同5-197073号公報、同5-194789号公報、同5-271471号公報、同6-107854号公報等に記載がある。劣化防止剤の添加量は、劣化防止剤の添加による効果が発現し、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト（滲み出し）を抑制する観点から、光学フィルムの作製に用いるセルロース溶液（ドープ）の0.01～1質量%の範囲内であることが好ましく、0.01～0.2質量%の範囲内であることが更に好ましい。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン（略称：BHT）、トリベンジルアミン（略称：TBA）を挙げることができる。

[0225] (マット剤微粒子)

本発明の光学フィルムには、マット剤として微粒子を加えることが好ましい。当該マット剤微粒子としては、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウム等の無機微粒子を挙げることができる。これらのマット剤微粒子の中でも、ケイ素を含むものが、濁度（ヘイズ）が低くなる点で好ましく、特に、二酸化ケイ素が好ましい。二酸化ケイ素の微粒子は、一次平均粒子サイズが1～20nmの範囲内であり、かつ見かけ比重が70g／リットル以上であるものが好ましい。一次平均粒子サイズとしては、更には5～16nmの範囲内のものが光学フィルムのヘイズを下げる観点から好ましい。見かけ比重は、

更には90～200 g／リットルの範囲内であることが好ましく、100～200 g／リットルの範囲内であることが特に好ましい。見かけ比重が大きい程、高濃度の分散液を調製することが可能になり、ヘイズや凝集物の発生を抑制することができる観点から好ましい。

[0226] これらの微粒子は、通常は、平均粒子サイズが0.05～2.0 μm の範囲内となる二次粒子を形成する。これら二次粒子は、光学フィルム中では、一次粒子の凝集体として存在し、光学フィルム表面に0.05～2.0 μm の凹凸を形成する。二次平均粒子サイズは0.05～1.0 μm の範囲内が好ましく、0.1～0.7 μm の範囲内が更に好ましく、0.1～0.4 μm の範囲内が特に好ましい。一次粒子及び二次粒子の粒子サイズは、光学フィルム中の微粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、粒子に外接する円の直径をもって粒子サイズを求めることができる。また、任意に選択した微粒子200個を観察し、その平均値をもって平均粒子サイズとする。

[0227] 二酸化ケイ素の微粒子は、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（以上、日本アエロジル（株）製、商品名）などの市販品を使用することができる。酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976及びR811（以上、日本アエロジル（株）製、商品名）で市販されており、使用することができる。

[0228] これらの中でも、アエロジル200V及びアエロジルR972Vが、一次平均粒子サイズが20 nm以下であり、かつ見かけ比重が70 g／リットル以上である二酸化ケイ素の微粒子であり、光学フィルムのヘイズを低く保ちながら、摩擦係数を下げる効果が大きいため特に好ましい。

[0229] 前記マット剤微粒子は、以下の方法により調製して、光学フィルムに適用することが好ましい。すなわち、溶媒とマット剤微粒子を攪拌混合したマット剤微粒子分散液をあらかじめ調製し、このマット剤微粒子分散液を、別途用意したセルロース誘導体濃度が5質量%未満である各種添加剤溶液に添加して攪拌溶解した後、更にメインのセルロース誘導体ドープと混合する方法

が好ましい。

[0230] マット剤微粒子の表面には疎水化処理が施されているため、疎水性を有する添加剤が添加されると、マット剤微粒子表面に当該添加剤が吸着され、これを核として、添加剤の凝集物が発生しやすい。したがって、相対的に親水的な添加剤をあらかじめマット剤微粒子分散液と混合した後に、疎水的な添加剤を添加することが、マット剤表面での添加剤の凝集を抑制することができ、ヘイズが低く、液晶表示装置に組み込んだ際の黒表示における光漏れが少なく好ましい。

[0231] マット剤微粒子分散剤と添加剤溶液の混合、及びセルロース誘導体ドーブとの混合にはインラインミキサーを使用することが好ましい。本発明はこれらの方法に限定されないが、二酸化ケイ素微粒子を溶媒などと混合して分散するときの二酸化ケイ素の濃度は5～30質量%の範囲内が好ましく、10～25質量%の範囲内が更に好ましく、15～20質量%の範囲内が特に好ましい。分散濃度が高い方が同量の添加量に対する濁度が低くなり、ヘイズや凝集物の発生を抑制することができるため好ましい。最終的なセルロース誘導体のドーブ溶液中でのマット剤微粒子の添加量は0.001～1.0質量%の範囲内が好ましく、0.005～0.5質量%の範囲内が更に好ましく、0.01～0.1質量%の範囲内が特に好ましい。

[0232] [セルロース誘導体を含有する光学フィルムの製造]

本発明の光学フィルムを製造する方法としては、特段の制限はないが、ソルベントキャスト法(溶液製膜法)により製造する方法が好ましい。ソルベントキャスト法は、セルロース誘導体を有機溶媒に溶解した溶液(ドーブ)を用いて光学フィルムを製造する方法である。

[0233] (溶液流延法)

本発明の光学フィルムは、上述のように溶液流延法によって製造することが好ましい態様である。溶液流延法は、

(1) 本発明で規定する特性を満たすセルロース誘導体及び各種添加剤等を有機溶媒に加熱溶解させてドーブを調製する工程、

(2) 調製したドーブをベルト状又はドラム状の金属支持体上に流延する工程、

(3) 流延したドーブをウェブとして乾燥する工程、

(4) 金属支持体から剥離する工程、剥離したウェブを延伸又は収縮する工程、

(5) 更に乾燥する工程、仕上がったフィルムを巻き取る工程等が含まれる。

[0234] ドーブは、ドラム又はバンド上に流延し、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%の範囲内となるように濃度を調整することが好ましい。ドラム又はバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ドーブは、表面温度が10℃以下のドラム又はバンド上に流延することが好ましい。調製したセルロース誘導体溶液（ドーブ）を用いて2層以上の積層流延を行いフィルム化することもできる。

[0235] ソルベントキャスト法における乾燥方法については、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号及び同第2,739,070号の各明細書、英国特許第640,731号及び同第736,892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号及び同62-115035号の各公報に記載があり、それらを参考にすることができる。ドラム又はバンド上での乾燥は、流延膜に対し空気、窒素などの不活性ガスを送風することにより行うことができる。

[0236] (延伸工程)

本発明の光学フィルム（位相差フィルム）は、上記のとおり、光波長550nmで測定した面内位相差 R_{0550} が120～160nmの範囲内であることを特徴とし、上記のようにして製膜した光学フィルムを延伸することによって、所望の面内位相差 R_{0550} を付与することができる。

[0237] 本発明に適用が可能な延伸方法は、特に限定されず、例えば、複数のローラーに周速差をつけ、複数のローラー間での周速差を利用して縦方向に延伸する方法、ウェブの両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を進行方向に従って広げて縦方向に延伸する方法、同様に横方向に広げて横方向に延伸する方法、あるいは縦横同時に広げて縦横両方向に延伸する方法を、単独又は組み合わせて採用することができる。

[0238] 本発明において、延伸方法としては、製膜方向に対して横方向（TD方向）に延伸しても、縦方向（MD方向）に延伸しても、両方向に延伸してもよく、更に両方向に延伸する場合は、同時延伸であっても、逐次延伸であってもよい。なお、いわゆるテンター方式の場合、リニアドライブ方式でクリップ部分を駆動すると滑らかな延伸が行うことができ、破断等の危険性が減少できる点で好ましい。

[0239] 延伸工程としては、通常、幅手方向（TD方向）に延伸し、搬送方向（MD方向）に収縮するケースが多いが、収縮させる際、斜め方向に搬送させると主鎖方向を合わせ易くなるため、位相差発現効果は更に大きい。収縮率は搬送させる角度によって決めることができる。

[0240] 図3は、斜め延伸における収縮倍率を説明する模式図である。

[0241] 図3において、光学フィルムFを参照符号12の方向に斜め延伸する際に、光学フィルムFは、斜め屈曲されることで M_2 に収縮する。すなわち、光学フィルムFを把持した把持具が屈曲角度 θ で屈曲せずにそのまま進行する場合、所定の時間で長さ M_{1A} だけ進行するはずである。しかしながら、実際には、屈曲角度 θ で屈曲し、 M_1 （ただし、 $M_1 = M_{1A}$ ）だけ進行する。このとき、フィルムの入り方向（延伸方向（TD方向）11と直交する方向）には、把持具は M_2 だけ進行しているため、光学フィルムFは、長さ M_3 （ただし、 $M_3 = M_1 - M_2$ ）だけ収縮したこととなる。

[0242] このとき、収縮率（％）は、

収縮率（％）＝ $(M_1 - M_2) / M_1 \times 100$ で表される。屈曲角度を θ とすると、

$M_2 = M_1 \times \sin(90 - \theta)$ となり、収縮率は、

収縮率 (%) = $(1 - \sin(90 - \theta)) \times 100$ で表される。

[0243] 図3において、参照符号11は延伸方向(TD方向)であり、参照符号13は搬送方向(MD方向)であり、参照符号14は遅相軸を示している。

[0244] 長尺円偏光板の生産性を考慮すると、本発明の光学フィルム(位相差フィルム)は、搬送方向に対する配向角が $45^\circ \pm 2^\circ$ であることが、偏光フィルムとのロール・トゥ・ロールでの貼合が可能となり好ましい。

[0245] (斜め延伸装置による延伸)

次いで、 45° の方向($\theta = 45^\circ$)に延伸する斜め延伸方法について、更に説明する。本発明の光学フィルムの製造方法において、光学フィルムに斜め方向の配向を付与する方法として、斜め延伸装置を用いることが好ましい。

[0246] 本発明に適用可能な斜め延伸装置としては、レールパターンを多様に変化させることにより、フィルムの配向角を自在に設定でき、フィルムの配向軸をフィルム幅方向にわたって左右均等に高精度に配向させることができ、かつ、高精度でフィルム厚さやリタデーションを制御できるフィルム延伸装置であることが好ましい。

[0247] 図4は、本発明の光学フィルムの製造に適用可能な斜め延伸装置のレールパターンの一例を示した概略図である。なお、ここに示す図4は一例であって、本発明に適用可能な延伸装置はこれに限定されるものではない。

[0248] 一般的に、斜め延伸装置は、図4に示すように、長尺のフィルム原反F1の繰出方向D1は、延伸後の延伸フィルムの巻取方向D2と異なっており、繰出角度 θ_i を成している。繰出し角度 θ_i は 0° を超え 90° 未満の範囲で、所望の角度に任意に設定することができる。なお、本明細書において、長尺とは、フィルムの幅に対し、少なくとも5倍程度以上の長さを有するものをいい、好ましくは10倍もしくはそれ以上の長さを有するものをいう。

[0249] 長尺のフィルム原反F1は、斜め延伸装置入口(図中Aの位置)において、その両端を左右の把持具(テンター)によって把持され、把持具の走行に

伴い走行される。左右の把持具は、斜め延伸装置入口（図中Aの位置）で、フィルム原反F1の進行方向（繰出方向D1）に対して略垂直な方向に相対している左右の把持具C_i、C_oは、左右非対称なレールR_i、R_o上を走行し、延伸終了時の位置（図中Bの位置）で、テンターで把持したフィルムを解放する。

[0250] このとき、斜め延伸装置入口（図中Aの位置）で相対していた左右の把持具は、左右非対称なレールR_i、R_o上を走行するにつれて、R_i側を走行する把持具C_iは、R_o側を走行する把持具C_oに対して、先に進行する位置関係となる。

[0251] すなわち、斜め延伸装置入口（フィルムの把持具による把持開始位置）Aで、フィルム原反F1の繰出方向D1に対してほぼ垂直な方向に相対していた把持具C_i、C_oが、フィルムの延伸終了時の位置B付近では、該把持具C_i、C_oを結んだ直線がフィルムの巻取方向D2に対しほぼ垂直な方向に対して、角度 θ だけ傾斜している。

[0252] 以上の方法に従って、フィルム原反F1が斜め延伸されることとなる。ここでほぼ垂直とは、 $90 \pm 1^\circ$ の範囲にあることを示す。

[0253] 更に詳しく説明すると、本発明の光学フィルムを製造する方法においては、上記で説明した斜め延伸可能なテンターを用いて斜め延伸を行うことが好ましい。

[0254] この延伸装置は、フィルム原反を、延伸可能な任意の温度に加熱し、斜め延伸する装置である。この延伸装置は、加熱ゾーンと、フィルムを搬送するための把持具が走行する左右で一对のレールと、該レール上を走行する多数の把持具とを備えている。延伸装置の入口部に順次供給されるフィルムの両端を、把持具で把持し、加熱ゾーン内にフィルムを導き、延伸装置の出口部で把持具からフィルムを開放する。把持具から開放されたフィルムは巻芯に巻き取られる。一对のレールは、それぞれ無端状の連続軌道を有し、延伸装置の出口部でフィルムの把持を開放した把持具は、外側を走行して順次入口部に戻されるようになっている。

[0255] なお、延伸装置のレールパターンは左右で非対称な形状となっており、製造すべき長尺延伸フィルムに与える配向角、延伸倍率等に応じて、そのレールパターンは手動で、又は自動で調整できるようになっている。本発明で用いられる斜め延伸装置では、各レール部及びレール連結部の位置を自由に設定し、レールパターンを任意に変更できることが好ましい（図4中の○部は連結部の一例を示している）。

[0256] 本発明において、延伸装置の把持具は、前後の把持具と一定間隔を保って、一定速度で走行する。把持具の走行速度は適宜選択できるが、通常、1～100m／分の範囲内である。左右一对の把持具の走行速度の差は、通常、走行速度の1%以下、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.1%以下である。これは、延伸工程出口でフィルムの左右に進行速度差があると、延伸工程出口においてシワや寄りが発生するため、左右の把持具の速度差は、実質的に同速度であることが求められるためである。一般的な延伸装置等では、チェーンを駆動するスプロケットの歯の周期、駆動モーターの周波数等に応じ、秒以下のオーダーで発生する速度ムラがあり、しばしば数%のムラを生ずるが、これらは本発明で述べる速度差には該当しない。

[0257] 本発明に適用可能な延伸装置において、特にフィルムの搬送が斜めになる箇所には、把持具の軌跡を規制するレールにしばしば大きい屈曲率が求められる。急激な屈曲による把持具同士の干渉、あるいは局所的な応力集中を避ける目的から、屈曲部では把持具の軌跡が滑らかな曲線を描くようにすることが好ましい。

[0258] 本発明において、長尺フィルム原反は斜め延伸装置入口（図4中のAの位置）において、その両端を左右の把持具によって順次把持されて、把持具の走行に伴い走行される。斜め延伸装置入口（図4中のAの位置）で、フィルム進行方向（繰出方向D1）に対してほぼ垂直な方向に相對している左右の把持具は、左右非対称なレール上を走行し、予熱ゾーン、延伸ゾーン、熱固定ゾーンを有する加熱ゾーンを通過する。

[0259] 予熱ゾーンとは、加熱ゾーン入口部において、両端を把持した把持具の間

隔が一定の間隔を保ったまま走行する区間をさす。

- [0260] 延伸ゾーンとは、両端を把持した把持具の間隔が開きだし、所定の間隔になるまでの区間をさす。延伸ゾーンでは、上記のような斜め延伸が行われるが、必要に応じて斜め延伸前後において縦方向あるいは横方向に延伸してもよい。斜め延伸の場合、屈曲時に遅相軸とは垂直の方向であるMD方向（進相軸方向）への収縮を伴う。
- [0261] 本発明の光学フィルムにおいて、延伸処理に続いて、収縮処理を施すことにより、マトリックス樹脂であるセルロース誘導体の主鎖からずれた光学調整剤（例えば、上記した一般式（A）で表される化合物）の配向を、延伸方向と垂直な方向（進相軸方向）に収縮させることにより、光学調整剤の配向状態を回転させ、光学調整剤の主軸をマトリックス樹脂であるセルロース誘導体の主鎖に合わせることができ。その結果、紫外線領域280nmにおける進相軸方向の屈折率 n_{y280} を高めることが可能となり、可視光領域の n_y 順波長分散の傾きを急峻にすることができる。
- [0262] 熱固定ゾーンとは、延伸ゾーンより後の把持具の間隔が再び一定となる期間において、両端の把持具が互いに平行を保ったまま走行する区間をさす。熱固定ゾーンを通過した後に、ゾーン内の温度がフィルムを構成する熱可塑性樹脂のガラス転移温度 T_g 以下に設定される区間（冷却ゾーン）を通過してもよい。このとき、冷却によるフィルムの縮みを考慮して、あらかじめ対向する把持具間隔を狭めるようなレールパターンとしてもよい。
- [0263] 各ゾーンの温度は、熱可塑性樹脂のガラス転移温度 T_g に対し、予熱ゾーンの温度は $(T_g) \sim (T_g + 30^\circ\text{C})$ の範囲内で、延伸ゾーンの温度は $(T_g) \sim (T_g + 30^\circ\text{C})$ の範囲内で、冷却ゾーンの温度は $(T_g - 30^\circ\text{C}) \sim (T_g)$ の範囲内で設定することが好ましい。
- [0264] なお、幅方向の厚さムラを制御するために、延伸ゾーンにおいて幅方向に温度差をつけてもよい。延伸ゾーンにおいて幅方向に温度差をつけるには、温風を恒温室内に送り込むノズルの開度を幅方向で差をつけるように調整する方法や、ヒーターを幅方向に並べて加熱制御するなどの公知の手法を用い

ることができる。

[0265] 予熱ゾーン、延伸ゾーン、収縮ゾーン及び冷却ゾーンの長さは適宜選択でき、延伸ゾーンの長さに対して、予熱ゾーンの長さは通常100～150%の範囲内であり、固定ゾーンの長さは通常50～100%の範囲内である。

[0266] 延伸工程における延伸倍率 (W/W_0) は、好ましくは1.3～3.0の範囲内であり、より好ましくは1.5～2.8の範囲内である。延伸倍率がこの範囲にあると幅方向厚さムラを小さくすることができる。斜め延伸装置の延伸ゾーンにおいて、幅方向で延伸温度に差をつけると幅方向厚さムラを更に改善することが可能になる。なお、 W_0 は延伸前のフィルムの幅、 W は延伸後のフィルムの幅を表す。

[0267] 本発明において適用可能な斜め延伸方法としては、上記図4に示した方法のほかに、図5A～図5C、図6A及び図6Bに示す延伸方法を挙げることができる。

[0268] 図5A～図5Cは、本発明に適用可能な製造方法の一例（長尺フィルム原反ローラーから繰り出してから斜め延伸する例）を示す概略図であり、一旦ロール状に巻き取られた長尺フィルム原反を繰り出して斜め延伸するパターンを示す。図6A及び図6Bは、本発明に適用可能な他の製造方法の一例（長尺フィルム原反を巻き取らずに連続的に斜め延伸する例）を示す概略図であり、長尺フィルム原反を巻き取ることなく連続的に斜め延伸工程を行うパターンを示す。

[0269] 図5A～図5C、図6A及び図6Bにおいて、参照符号15は斜め延伸装置、参照符号16はフィルム繰り出し装置、参照符号17は搬送方向変更装置、参照符号18は巻取り装置、参照符号19は製膜装置を示している。

[0270] フィルム繰り出し装置16は、斜め延伸装置15の入口に対して所定角度でフィルムを送り出せるように、スライド及び旋回可能となっているか、スライド可能となっており搬送方向変更装置17により斜め延伸装置15の入口にフィルムを送り出せるようになっていることが好ましい。図5A～図5Cは、フィルム繰り出し装置16及び搬送方向変更装置17の配置をそれぞれ

れ変更したパターンを示している。図 6 A 及び図 6 B は、製膜装置 19 により製膜されたフィルムを直接、斜め延伸装置 15 に繰り出すパターンを示している。フィルム繰り出し装置 16 及び搬送方向変更装置 17 をこのような構成とすることにより、より製造装置全体の幅を狭くすることが可能となるほか、フィルムの送り出し位置及び角度を細かく制御することが可能となり、膜厚、光学値のバラツキが小さい長尺延伸フィルムを得ることが可能となる。また、フィルム繰り出し装置 16 及び搬送方向変更装置 17 を移動可能とすることにより、左右のクリップのフィルムへの噛込み不良を有効に防止することができる。

[0271] 巻取り装置 18 は、斜め延伸装置 15 の出口に対して所定角度でフィルムを引き取れるように配置することにより、フィルムの引取り位置及び角度を細かく制御することが可能となり、膜厚、光学値のバラツキが小さい長尺延伸フィルムを得ることが可能となる。そのため、フィルムのシワの発生を有効に防止することができるとともに、フィルムの巻取り性が向上するため、フィルムを長尺で巻き取ることが可能となる。本発明において、延伸後のフィルムの引取り張力 T (N/m) は、 $100\text{ N/m} < T < 300\text{ N/m}$ 、好ましくは $150\text{ N/m} < T < 250\text{ N/m}$ の範囲内で調整することである。

[0272] (溶融製膜法)

本発明の光学フィルム（位相差フィルム）は、上記説明した溶液流延法のほかに、溶融製膜法によって製膜してもよい。溶融製膜法は、セルロース誘導体及び可塑剤などの添加剤を含む組成物を、流動性を呈する温度まで加熱溶融し、その後、流動性の熱可塑性樹脂を含む溶融物として流延する成形方法である。

[0273] 加熱溶融による成形方法としては、例えば、溶融押出成形法、プレス成形法、インフレーション法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法などに分類することができる。これらの成形法の中では、機械的強度及び表面精度などの点から、溶融押出成形法が好ましい。

[0274] 溶融押出成形法においては、使用する複数の原材料は、通常、あらかじめ

混練してペレット化しておくことが好ましい。ペレット化は、公知の方法で行うことができ、例えば、乾燥セルロース誘導体や可塑剤、その他添加剤をフィーダーで押出機に供給し、一軸や二軸の押出機を用いて混練し、ダイからストランド状に押し出し、水冷又は空冷し、カッティングすることで得ることができる。

[0275] 添加剤は、押出機に供給する前に混合しておいてもよく、あるいはそれぞれ個別のフィーダーで供給してもよい。なお、マット剤微粒子や酸化防止剤等の少量の添加剤は、均一に混合するため、事前に混合しておく方法が好ましい。

[0276] ペレット化に用いる押出機は、剪断力を抑え、樹脂が劣化（例えば、分子量低下、着色、ゲル生成等）しないように、ペレット化可能でなるべく低温で加工することができる方式が好ましい。例えば、二軸押出機の場合、深溝タイプのスクリーを用いて、同方向に回転させることが好ましい。混練の均一性から、噛み合いタイプが好ましい。

[0277] 以上のようにして得られたペレットを用いてフィルム製膜を行う。もちろん、ペレット化せず、原材料の粉末をそのままフィーダーに投入して押出機に供給し、加熱溶融した後、そのままフィルム製膜する方法も可能である。

[0278] 上記ペレットを一軸や二軸タイプの押出機を用いて押し出す際の溶融温度としては、200～300℃の範囲内とし、リーフディスクタイプのフィルターなどで濾過して異物を除去した後、Tダイからフィルム状に流延し、冷却ローラーと弾性タッチローラーでフィルムをニップし、冷却ローラー上で固化させる。

[0279] 供給ホッパーから押出機へ導入する際は、真空下又は減圧下や、不活性ガス雰囲気下で行って、酸化分解等を防止することが好ましい。

[0280] 押出流量は、ギャポンプを導入するなどして安定に行うことが好ましい。また、異物の除去に用いるフィルターは、ステンレス繊維焼結フィルターが好ましく用いられる。ステンレス繊維焼結フィルターは、ステンレス繊維体が複雑に絡み合った状態を作り出した上で圧縮し、接触箇所を焼結して一体

化したもので、その繊維の太さと圧縮量により密度を変え、濾過精度を調整できる。

[0281] 可塑剤や微粒子などの添加剤は、あらかじめ樹脂と混合しておいてもよいし、押出機の途中で練り込んでもよい。均一に添加するために、スタチックミキサーなどの混合装置を用いることが好ましい。

[0282] 冷却ローラーと弾性タッチローラーでフィルムをニップする際のタッチローラー側のフィルム温度は、フィルムの $T_g \sim T_g + 110^\circ\text{C}$ の範囲内とすることが好ましい。このような目的で使用する弾性体表面を有する弾性タッチローラーとしては、公知の弾性タッチローラーを使用することができる。弾性タッチローラーは、挟圧回転体ともいい、市販されているものを用いることもできる。

[0283] 冷却ローラーからフィルムを剥離する際は、張力を制御してフィルムの変形を防止することが好ましい。

[0284] 上記のようにして得られたフィルムは、冷却ローラーに接する工程を通過した後、延伸操作により延伸及び収縮処理を施すことができる。延伸及び収縮する方法は、上記のような公知のローラー延伸装置や斜め延伸装置などを好ましく用いることができる。延伸温度は、通常フィルムを構成する樹脂の $T_g \sim T_g + 60^\circ\text{C}$ の温度範囲で行われることが好ましい。

[0285] 巻き取る前に、製品となる幅に端部をスリットして裁ち落とし、巻きとり中の貼り付きや擦り傷防止のために、ナーリング加工（エンボッシング加工）を両端に施してもよい。ナーリング加工の方法は凸凹のパターンを側面に有する金属リングを加熱や加圧により加工することができる。なお、フィルム両端部のクリップの把持部分は、通常、フィルムが変形しており製品として使用できないので切除された後、再利用される。

[0286] 本発明の光学フィルム（位相差フィルム）は、遅相軸と、後述する偏光子の透過軸もしくは吸収軸との角度が実質的に 45° になるように積層することにより、円偏光板とすることができる。なお、本発明でいう「実質的に 45° 」とは、 $40 \sim 50^\circ$ の範囲内であることをいう。

[0287] 上記した本発明の位相差フィルムの面内の遅相軸と偏光子の透過軸もしくは吸収軸との角度とは、 $41^{\circ} \sim 49^{\circ}$ の範囲内であることが好ましく、 $42^{\circ} \sim 48^{\circ}$ の範囲内であることがより好ましく、 $43^{\circ} \sim 47^{\circ}$ の範囲内であることが更に好ましく、 $44^{\circ} \sim 46^{\circ}$ の範囲内であることが特に好ましい。

[0288] 《円偏光板》

本発明の円偏光板は、長尺状の保護フィルム、長尺状の偏光子及び長尺状の本発明の位相差フィルムをこの順で積層した長尺ロールを断裁して作製される。本発明の円偏光板は、本発明の位相差フィルムを用いて作製されるため、後述する有機EL表示装置等に適用することにより、可視光の全波長において、有機EL素子の金属電極の鏡面反射を遮蔽する効果を発現し得る。その結果、観察時の映り込みを防止することができるとともに、黒色表現を向上させることができる。

[0289] また、本発明の円偏光板は、紫外線吸収機能を備えていることが好ましい。視認側の保護フィルムが紫外線吸収機能を備えていると、偏光子と有機EL素子の両方を紫外線に対する保護効果を発現できる観点から好ましい。更に発光体側の位相差フィルムも紫外線吸収機能を備えていると、後述する有機EL表示装置に用いた場合に、より有機EL素子の劣化を抑制することができる。

[0290] また、本発明の円偏光板は、遅相軸の角度（すなわち配向角 θ ）を長手方向に対して「実質的に 45° 」となるように調整した本発明の位相差フィルムを用いることにより、一貫した製造ラインにより接着剤層の形成及び偏光子と位相差フィルムとの貼り合わせが可能となる。具体的には、偏光膜を延伸して偏光子を作製する工程を終えた後、続いて行われる乾燥工程中又は乾燥工程後に、偏光子と位相差フィルムを貼合する工程を組み込むことで、それぞれを連続的に供給することができ、かつ、貼合後もロール状態で巻取りることにより、次工程に一貫した製造ラインでつなげることができる。なお、偏光子と位相差フィルムを貼合する際に、同時に保護フィルムもロール状態で供給し、連続的に貼合することもできる。性能及び生産効率の観点か

らは、偏光子に位相差フィルムと保護フィルムとを同時に貼合する方が好ましい。すなわち、偏光膜を延伸して偏光子を作製する工程を終えた後、続いて行われる乾燥工程中又は乾燥工程後に、両側の面にそれぞれ保護フィルムと位相差フィルムを接着剤により貼合し、ロール状態の円偏光板を得ることも可能である。

[0291] 本発明の円偏光板は、偏光子を本発明の位相差フィルムと保護フィルムによって挟持されることが好ましく、該保護フィルムの視認側にさらに硬化層が積層されている構成が好ましい。

[0292] 本発明の円偏光板は、液晶表示装置や有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置に具備することができるが、例えば、有機エレクトロルミネッセンス画像表示装置に適用することにより、有機エレクトロルミネッセンス発光体の金属電極の鏡面反射を遮蔽する効果を発現し、視認性を向上させることができる。

[0293] (保護フィルム)

本発明の円偏光板は、偏光子を本発明のフィルムと保護フィルムとによって挟持されることが好ましい。このような保護フィルムとしては、他のセルロースエステル含有フィルムが好適に用いられ、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、KC4UX、KC8UCR3、KC4SR、KC4BR、KC4CR、KC4DR、KC4FR、KC4KR、KC8UY、KC6UY、KC4UY、KC4UE、KC8UE、KC8UY-HA、KC2UA、KC4UA、KC6UAKC、2UAH、KC4UAH、KC6UAH等（以上、コニカミノルタ（株）製）、フジタックT40UZ、フジタックT60UZ、フジタックT80UZ、フジタックTD80UL、フジタックTD60UL、フジタックTD40UL、フジタックR02、フジタックR06等（以上、富士フィルム（株）製））が好ましく用いられる。保護フィルムの厚さは、特に制限されないが、10～200 μ mの範囲内とすることができ、好ましくは10～100 μ mの範囲内であり、より好ましくは10～70 μ mの範囲

内である。

[0294] (偏光子)

偏光子は、一定方向の偏波面の光だけを通す材料であり、その例には、ポリビニルアルコール系偏光フィルムが含まれる。ポリビニルアルコール系偏光フィルムは、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。

[0295] 偏光子は、ポリビニルアルコールフィルムを一軸延伸した後、染色するか、あるいはポリビニルアルコールフィルムを染色した後、一軸延伸して、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理をさらに行って得ることができる。偏光子の膜厚は、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内が好ましく、 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。

[0296] ポリビニルアルコールフィルムとしては、例えば、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が1～4モル%、重合度が2000～4000、ケン化度が99.0～99.99モル%の範囲内にあるエチレン変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。また、特開2011-100161号公報、特許第4691205号公報、特許第4804589号公報に記載の方法で偏光子を作製し、本発明の光学フィルムと貼り合わせて偏光板を作製する方法が好ましい。

[0297] (接着剤)

本発明の光学フィルムと偏光子とを貼り合わせる方法としては、特に限定はないが、当該光学フィルムを鹼化処理した後、完全鹼化型のポリビニルアルコール系接着剤を用いて貼合することができる。また、活性光線硬化性接着剤などを用いて貼り合わせることもできるが、得られる接着剤層の弾性率が高く、偏光板の変形を抑制しやすい点などから、光硬化性接着剤を用いて貼合する方法が好ましい。

[0298] 光硬化性接着剤の好ましい例としては、特開2011-028234号公報に開示されているような、(α)カチオン重合性化合物、(β)光カチオ

ン重合開始剤、 (γ) 380 nmより長い波長の光に極大吸収を示す光増感剤、及び (δ) ナフタレン系光増感助剤の各成分を含有する光硬化性接着剤組成物が挙げられる。ただし、これ以外の光硬化性接着剤が用いられてもよい。

[0299] 以下、光硬化性接着剤を用いた偏光板の製造方法の一例を説明する。

[0300] 偏光板は、

(1) 光学フィルムの偏光子を接着する面を易接着処理する前処理工程、

(2) 偏光子と光学フィルムとの接着面のうち少なくとも一方に、下記的光硬化性接着剤を塗布する接着剤塗布工程、

(3) 得られた接着剤層を介して偏光子と光学フィルムとを貼り合わせる貼合工程、及び4) 接着剤層を介して偏光子と光学フィルムとが貼り合わされた状態で接着剤層を硬化させる硬化工程、

を含む製造方法によって製造することができる。なお、(1)項の前処理工程は、必要に応じて実施すればよい。

[0301] 〈1：前処理工程〉

前処理工程では、光学フィルムの、偏光子との接着面に易接着処理を行う。偏光子の両面にそれぞれ光学フィルムを接着させる場合は、それぞれの光学フィルムの、偏光子との接着面に易接着処理を行う。易接着処理としては、コロナ処理、プラズマ処理等が挙げられる。

[0302] 〈接着剤塗布工程〉

接着剤塗布工程では、偏光子と光学フィルムとの接着面のうち少なくとも一方に、上記光硬化性接着剤を塗布する。偏光子又は光学フィルムの表面に直接光硬化性接着剤を塗布する場合、その塗布方法に特段の限定はない。例えば、ドクターブレード、ワイヤーバー、ダイコーター、カンマコーター、グラビアコーター等、種々の湿式塗布方式が利用できる。また、偏光子と光学フィルムの上に、光硬化性接着剤を流延させた後、ローラー等で加圧して均一に押し広げる方法も利用できる。

[0303] 〈貼合工程〉

こうして光硬化性接着剤を塗布した後、貼合工程に供される。この貼合工程では、例えば、先の塗布工程で偏光子の表面に光硬化性接着剤を塗布した場合、そこに光学フィルムが重ね合わされる。先の塗布工程で光学フィルムの表面に光硬化性接着剤を塗布した場合は、そこに偏光子が重ね合わされる。また、偏光子と光学フィルムの間に光硬化性接着剤を流延させた場合は、その状態で偏光子と光学フィルムとが重ね合わされる。偏光子の両面に光学フィルムを接着する場合であって、両面とも光硬化性接着剤を用いる場合は、偏光子の両面にそれぞれ、光硬化性接着剤を介して光学フィルムが重ね合わされる。そして通常は、この状態で両面（偏光子の片面に光学フィルムを重ね合わせた場合は、偏光子側と光学フィルム側、また偏光子の両面に光学フィルムを重ね合わせた場合は、その両面の光学フィルム側）からロール等で挟んで加圧することになる。ロールの材質は、金属やゴム等を用いることが可能である。両面に配置されるローラーは、同じ材質であってもよいし、異なる材質であってもよい。

[0304] 〈硬化工程〉

硬化工程では、未硬化の光硬化性接着剤に活性エネルギー線を照射して、エポキシ化合物やオキセタン化合物を含む接着剤層を硬化させる。それにより、光硬化性接着剤を介して重ね合わせた偏光子と光学フィルムとを接着させる。偏光子の片面に光学フィルムを貼合する場合、活性エネルギー線は、偏光子側又は光学フィルム側のいずれから照射してもよい。また、偏光子の両面に光学フィルムを貼合する場合、偏光子の両面にそれぞれ光硬化性接着剤を介して光学フィルムを重ね合わせた状態で、いずれか一方の光学フィルム側から活性エネルギー線を照射し、両面の光硬化性接着剤を同時に硬化させるのが有利である。

[0305] 活性エネルギー線としては、可視光線、紫外線、X線、電子線等を用いることができ、取扱いが容易で硬化速度も十分であることから、一般的には、電子線又は紫外線が好ましく用いられる。

[0306] 電子線の照射条件は、前記接着剤を硬化しうる条件であれば、任意の適切

な条件を採用できる。例えば、電子線照射は、加速電圧が好ましくは5～300 kVの範囲内であり、さらに好ましくは10～250 kVの範囲内である。加速電圧が5 kV未満の場合、電子線が接着剤まで届かず硬化不足となるおそれがあり、加速電圧が300 kVを超えると、試料を通る浸透力が強すぎて電子線が跳ね返り、透明光学フィルムや偏光子にダメージを与えるおそれがある。照射線量としては、5～100 kGyの範囲内、さらに好ましくは10～75 kGyの範囲内である。照射線量が5 kGy以上であれば、接着剤の硬化が十分となり、100 kGy以下であれば、透明光学フィルムや偏光子にダメージを与えることがなく、機械的強度の低下や黄変の発生を防止し、所定の光学特性を得ることができる。

[0307] 紫外線の照射条件は、前記接着剤を硬化しうる条件であれば、任意の適切な条件を採用できる。紫外線の照射量は、積算光量として50～1500 mJ/cm²の範囲内であることが好ましく、100～500 mJ/cm²の範囲内であるのがさらに好ましい。

[0308] 以上のようにして得られた偏光板において、接着剤層の厚さは、特に限定されないが、通常0.01～10 μmの範囲内であり、好ましくは0.5～5 μmの範囲内である。

[0309] 《有機EL表示装置》

本発明の有機EL表示装置は、上記の本発明の円偏光板を具備して作製される。

[0310] より詳細には、本発明の有機EL表示装置は、本発明の位相差フィルムを用いた円偏光板と、有機EL素子とを備える。そのため、有機EL表示装置は、観察時の映り込みを防止され、黒色表現が向上される。有機EL表示装置の画面サイズは特に限定されず、20インチ（1インチとは、2.54 cmを表す。）以上とすることができる。

[0311] 図7は、本発明の有機EL表示装置の構成の概略的な説明図である。本発明の有機EL表示装置の構成は、図7に示されるものに何ら限定されるものではない。

[0312] 図7に示されるように、ガラスやポリイミド等を用いた基材101上に順に金属電極102、TFT103、有機機能層ユニット104、透明電極（ITO等）105、絶縁層106、封止層107、フィルム108を有する有機EL素子B上に、偏光子110を、本発明の位相差フィルム109と保護フィルム111によって挟持した長尺の円偏光板Cを設けて、有機EL表示装置Aを構成する。保護フィルム111には硬化層112が積層されていることが好ましい。硬化層112は、有機EL表示装置の表面のキズを防止するだけではなく、長尺の円偏光板による反りを防止する効果を有する。更に、硬化層112上には、反射防止層113を有していてもよい。上記有機EL素子自体の厚さは、おおむね1.0 μ m程度である。

[0313] 一般に、有機EL表示装置は、透明基板上に金属電極102と有機機能層ユニット104と透明電極105とを順に積層して、発光体である有機EL素子を形成している。ここで、有機機能層ユニット104は、種々の有機薄膜の積層体であり、例えば、トリフェニルアミン誘導体等からなる正孔注入層と、アントラセン等の蛍光性の有機固体からなる発光層との積層体や、あるいはこのような発光層とペリレン誘導体等からなる電子注入層の積層体や、またあるいはこれらの正孔注入層、発光層、及び電子注入層の積層体等、種々の組み合わせを持った構成が知られている。

[0314] 有機EL表示装置は、透明電極105と金属電極102とに電圧を印加することによって、有機機能層ユニット104に正孔と電子と注入され、これら正孔と電子との再結合によって生じるエネルギーが蛍光物質あるいはリン光性化合物を励起し、励起された蛍光物質あるいはリン光性化合物が基底状態に戻るときに光を放射する、という原理で発光する。途中の再結合というメカニズムは、一般のダイオードと同様であり、このことから予想できるように、電流と発光強度は印加電圧に対して整流性を伴う強い非線形性を示す。

[0315] 有機EL表示装置Aにおいては、有機機能層ユニット104での発光を取り出すために、少なくとも一方の電極が透明であることが必要であり、通常

、酸化インジウムスズ（ITO）などの透明導電体で形成した透明電極105を陽極として用いていることが好ましい。一方、電子注入を容易にして発光効率を上げるには、陰極に仕事関数の小さな物質を用いることが重要で、通常Mg-Ag、Al-Liなどの金属電極102を用いている。

[0316] 上記位相差フィルムを有する円偏光板は、画面サイズが20インチ以上、すなわち対角線距離が50.8cm以上の大型画面からなる有機EL表示装置に適用することができる。

[0317] このような構成の有機EL表示装置Aにおいて、発光層を含む有機機能層ユニット104は、厚さ10nm程度と極めて薄い膜で形成されている。そのため、有機機能層ユニット104も透明電極105と同様、光をほぼ完全に透過する。その結果、非発光時に表面から入射し、透明電極105と有機機能層ユニット104とを透過して金属電極102で反射した光が、再び表面側へと出るため、外部から視認したとき、有機EL表示装置の表示面が鏡面のように見える。

[0318] 電圧の印加によって発光する有機機能層ユニット104の表面側に透明電極105を備えるとともに、有機機能層ユニット104の裏面側に金属電極102を備えてなる有機EL素子を含む有機EL表示装置Aにおいて、透明電極105の表面側（視認側）に偏光板を設けるとともに、これら透明電極105と偏光板Cとの間に位相差板を設けることができる。

[0319] 位相差フィルム及び偏光板は、外部から入射して金属電極で反射してきた光を偏光する作用を有するため、その偏光作用によって金属電極の鏡面を外部から視認させないという効果がある。特に、位相差フィルムを $\lambda/4$ 位相差フィルムで構成し、かつ偏光子と位相差フィルムとの偏光方向のなす角を 45° 又は 135° に調整すれば、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。

[0320] すなわち、この有機EL表示装置に入射する外部光は、偏光子により直線偏光成分のみが透過し、この直線偏光は位相差板により一般に楕円偏光となるが、特に位相差フィルムが $\lambda/4$ 位相差フィルムでしかも偏光子と位相差

フィルムとの偏光方向のなす角が 45° 又は 135° のときには円偏光となる。

- [0321] この円偏光は、透明電極、有機薄膜を透過し、金属電極で反射して、再び有機薄膜、透明電極等を透過して、位相差フィルムに再び直線偏光となる。そして、この直線偏光は、偏光板の偏光方向と直交しているので、偏光板を透過できない。その結果、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。

実施例

- [0322] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量%」を表す。また、以下に示す置換度、置換基数は、いずれも平均値を表す。

- [0323] 実施例 1

《位相差フィルムの作製》

〔位相差フィルム A 1 の作製〕

（微粒子分散液の調製）

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

上記微粒子及びエタノールをディゾルバーで 5 0 分間攪拌混合した後、超高压ホモジナイザーであるマントンゴーリン分散機（マントンゴーリン社製）を用いて分散を行い、微粒子分散液を調製した。

- [0324] （微粒子添加液 1 の調製）

溶解タンクにジメチルクロライドを 5 0 質量部入れ、ジメチルクロライドを十分に攪拌しながら、上記調製した微粒子分散液の 5 0 質量部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 S 型アトライターにて分散を行った。これを日本精線（株）製のファインメット NF で濾過して、微粒子添加液 1 を調製した。

- [0325] （ドープの調製）

加圧溶解タンクに下記に示すジメチルクロライドとエタノールの有機溶媒

を添加した。有機溶媒の入った加圧溶解タンクに、前記合成したセルロース誘導体 b 1（表 2 に詳細を記載）を攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解した。次いで、添加剤（例示化合物（1-1））及び微粒子添加液 1 を添加した後、安積濾紙（株）製の安積濾紙 No. 244 を使用して濾過し、ドープを調製した。

[0326] 〈ドープの組成〉

ジメチルクロライド 340 質量部

エタノール 64 質量部

セルロース誘導体 b 1：ベンゾイル変性セルロースエステル（多重結合を有する置換基（ベンゾエート）の置換度；0.73、アセチル基置換度；2.15、総置換度；2.88） 100 質量部

添加剤：一般式（1）の例示化合物 1-1 5 質量部

微粒子添加液 1 2 質量部

（製膜）

上記調製したドープを、無端のステンレスベルト支持体上で、流延（キャスト）した後、ステンレスベルト支持体上からフィルムを剥離した。

[0327] 剥離した原反フィルムを、加熱しながらテンターを用いて、幅手方向（TD 方向）にのみ一軸延伸し、搬送方向（MD 方向）には収縮しないように搬送張力を調整した。

[0328] 次いで、乾燥ゾーンを多数のローラーを介して搬送させながら乾燥を終了させ、ロール状の原反フィルムを作製した。

[0329] （延伸工程）

この原反フィルムを、図 4 に記載の構成からなる斜め延伸装置を用いて、搬送方向に対して、フィルムの光学遅相軸が 45° となるよう斜め方向に延伸することでロール状の位相差フィルム A 1 を作製した。

[0330] なお、延伸条件としては、光波長 550 nm で測定したフィルム面内の位相差値 R_{0550} が 140 nm 、膜厚が $50\text{ }\mu\text{m}$ 、 R_{0450}/R_{0550} が 0.80 となるように、原反フィルムの膜厚、延伸温度、幅手方向（TD 方向）及

び搬送方向（MD方向）の延伸倍率を適宜調整して行った。

[0331] 〔位相差フィルムA2～A33の作製〕

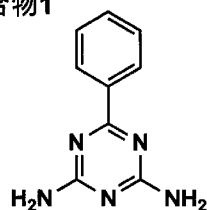
上記位相差フィルムA1の作製において、セルロース誘導体の種類及び添加剤（一般式（1）で表される化合物、比較化合物）を、表3に記載の組み合わせにそれぞれ変更した以外は同様にして、位相差フィルムA2～A33を作製した。

[0332] なお、延伸条件としては、位相差フィルムA2～A10、A14～A30では、光波長550nmで測定したフィルム面内の位相差値 $R_{o_{550}}$ が140nm、膜厚が50 μ m、 $R_{o_{450}}/R_{o_{550}}$ が表3に記載の値となるように、原反フィルムの膜厚、延伸温度、幅手方向（TD方向）及び搬送方向（MD方向）の延伸倍率を適宜調整して行った。

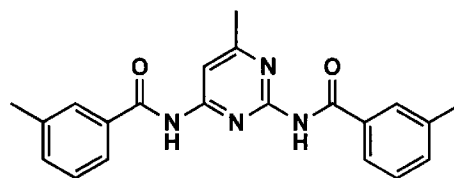
[0333] また、位相差フィルムA11～A13、A31及びA32では、膜厚を50 μ mとし、光波長550nmで測定したフィルム面内の位相差値 $R_{o_{550}}$ 及び $R_{o_{450}}/R_{o_{550}}$ が表3に記載の値となるように、原反フィルムの膜厚、延伸温度、幅手方向（TD方向）及び搬送方向（MD方向）の延伸倍率を適宜調整して行った。

[0334] [化10]

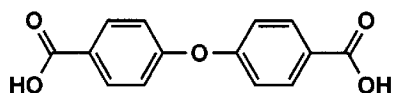
比較化合物1



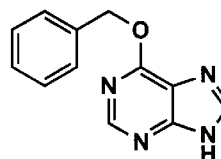
比較化合物2



比較化合物3



比較化合物4



[0335] なお、表3に記載した各セルロース誘導体の詳細は、以下の通りである。

[0336] セルロース誘導体b1：ベンゾイル変性セルロースエステル（多重結合を有する置換基（ベンゾエート）の置換度；0.73、アセチル基置換度；2

． 1 5、総置換度； 2． 8 8）

セルロース誘導体 b 2：ベンゾイル変性セルロースエーテル（多重結合を有する置換基（ベンゾエート）の置換度； 0． 9 3、メトキシ基置換度； 1． 8 0、総置換度； 2． 7 3）

セルロース誘導体 b 3：ベンゾイル変性セルロースエーテル（多重結合を有する置換基（ベンゾエート）の置換度； 0． 5 5、エトキシ基置換度； 2． 3 0、総置換度； 2． 8 5）

セルロース誘導体 t 1：チオフェンカルボニル変性セルロースエステル（多重結合を有する置換基（チオフェン-2-カルボニル）の置換度； 0． 2 2、アセチル基置換度； 2． 1 5、総置換度； 2． 3 7）

セルロース誘導体 t 2：チオフェンカルボニル変性セルロースエーテル（多重結合を有する置換基（チオフェン-2-カルボニル）の置換度； 0． 4 8、メトキシ基置換度； 1． 8 0、総置換度； 2． 2 8）

セルロース誘導体 t 3：チオフェンカルボニル変性セルロースエーテル（多重結合を有する置換基（チオフェン-2-カルボニル）の置換度； 0． 3 5、エトキシ基置換度； 2． 3 0、総置換度； 2． 6 5）

セルロース誘導体 p 1：ニコチノイル変性セルロースエステル（多重結合を有する置換基（ニコチノイル）の置換度； 0． 4 2、アセチル基置換度； 2． 1 5、総置換度； 2． 5 7）

セルロース誘導体 p 2：イソニコチノイル変性セルロースエーテル（多重結合を有する置換基（イソニコチノイル）の置換度； 0． 5 0、メトキシ基置換度； 1． 8 0、総置換度； 2． 3 0）

セルロース誘導体 m 1：プロピオニル／ベンゾイル変性セルロースエーテル（多重結合を有する置換基（プロピオニル： 0． 5 0、ベンゾイル： 0． 5 5）； 1． 0 5、メトキシ基置換度； 1． 8 0、総置換度； 2． 8 5）

セルロース誘導体 m 2：プロピオニル／チオフェンカルボニル変性セルロースエーテル（多重結合を有する置換基（プロピオニル： 0． 2 2、チオフェンカルボニル： 0． 4 0）； 0． 6 2、エトキシ基置換度； 2． 3 0、総

置換度；2.92)

また、表1に記載の一般式(1)で表される化合物及び比較化合物の($n_a - n_b$)は、各々Gaussian03(Revision B.03、米ガウシアン社ソフトウェア)を用い、 n_a はB3LYP/6-31G*レベルで最適化された構造を用いて、B3LYP/6-31G*レベルで分極率を計算し、得られた分極率テンソルを対角化した後、体格成分より算出した。分極率テンソルを対角化後に得られる固有値のうち、最大成分が α_a であり、二番目に大きい成分が α_b であり、最小の成分が α_c である。ファンデルワールス体積Vも同様にB3LYP/6-31G*レベルで最適化された構造から算出した。

[0337] 上記により測定した分極率 α_a 、 α_b 及び α_c とファンデルワールス体積Vから、屈折率を前記〔数1〕及び〔数2〕に記載の式より計算して、化合物Aの長軸方向の屈折率 n_a 及び化合物Aの長軸方向に直交する方向の屈折率 n_b を求め、($n_a - n_b$)を算出した。

[0338] 《円偏光板の作製》

厚さ120 μ mのポリビニルアルコールフィルムを、一軸延伸(温度110℃、延伸倍率5倍)した。これをヨウ素0.075g、ヨウ化カリウム5g、水100gからなる水溶液に60秒間浸漬し、次いでヨウ化カリウム6g、ホウ酸7.5g、水100gからなる68℃の水溶液に浸漬した。これを水洗、乾燥して偏光子を得た。

[0339] 上記作製した各位相差フィルムの遅相軸と、偏光子の吸収軸とが45°となるように、接着剤を用いて貼合し、偏光子の裏面側には保護フィルム(コニカミノルタタックKC4UY、厚さ40 μ m、コニカミノルタ(株)製)を水糊によって貼り合せ、円偏光板A1～A33を作製した。

[0340] 《有機ELセルの作製》

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

を作製した。

[0341] 《有機EL表示装置の作製》

上記作製した各円偏光板の位相差フィルムの表面に接着剤を塗工した後、有機ELセルの視認側に貼合することで有機EL表示装置A1～A33を作製した。

[0342] 《有機EL表示装置の評価》

上記作製した各有機EL表示装置について、以下の評価を行った。

[0343] [湿度安定性の評価1：黒の色味安定性]

23℃、20%RHの低湿環境下で、各有機EL表示装置の最表面から5cm高い位置での照度が1000lxとなる条件下で、有機EL表示装置に黒画像を表示した。次いで、23℃、80%RHの高湿環境下で、同様に黒画像を表示した。

[0344] 上記二つの環境下で、各有機EL表示装置の正面位置（面法線に対し0°）と、面法線に対し40°の斜め角度からの黒画像の色味を比較観察し、湿度による黒味への影響の有無を一般モニター10人により以下の基準に従って評価した。なお、△以上であれば、黒味の湿度安定性としては実用上可と判断した。

[0345] ◎：9人以上のモニターが、表示された黒の湿度影響はなしと判定した
○：7～8人のモニターが、表示された黒の湿度影響はなしと判定した
△：5～6人のモニターが、表示された黒の湿度影響はなしと判定した
×：表示された黒の湿度影響はなしと判定したモニターが、4人以下である

[湿度安定性の評価2：反射性能安定性]

上記有機EL表示装置の作製において、有機ELセルを作製した段階で、視認側表面にマジックインキで赤、青、緑の線を付与した以外は同様にして、評価用の有機EL表示装置を作製した。

[0346] 作製した赤、青、緑の線を有する有機EL表示について、23℃、相対湿度20%の低湿環境下で、各有機EL表示装置の最表面から5cm高い位置

での照度が1000Lxとなる条件下で、有機EL表示装置に付したマジックインキの線の視認性（反射性能）を評価した。次いで、23℃、80%RHの高湿環境下で、同様にマジックインキの線の視認性（反射性能）を、一般モニター10人により以下の基準に従って評価した。なお、△以上であれば、反射性能の湿度安定性としては実用上可と判断した。ここでいう反射性能とは、円偏光板の表面の反射でなく、円偏光板の内部に入った有機ELセルにおける反射をいう。

[0347] ◎：9人以上のモニターが、湿度によるマジックインキの線の視認性影響はなしと判定した

○：7～8人のモニターが、湿度によるマジックインキの線の視認性影響はなしと判定した

△：5～6人のモニターが、湿度によるマジックインキの線の視認性影響はなしと判定した

×：湿度によるマジックインキの線の視認性影響はなしと判定したモニターが、4人以下である

以上により得られた結果を、表3に示す。

[0348]

[表3]

有機EL 表示装置 番号	円偏光板 番号	位相差 フィルム 番号	添加剤			セルロース誘導体		R ₀₅₅₀	R ₀₄₅₀ ／ R ₀₅₅₀	式(a1) Sw-S	湿度安定性の評価		備考
			一般式(1) 例示化合物	その他の 添加剤	式(a2) n _a -n _b	番号	* 1				黒の色味 安定性	反射性能 安定性	
A1	A1	A1	1-1	—	1.41	b1	0.73	140	0.80	0.80	◎	◎	本発明
A2	A2	A2	1-1	—	1.41	b2	0.93	140	0.82	0.70	◎	◎	本発明
A3	A3	A3	1-1	—	1.41	t1	0.22	140	0.88	0.32	◎	○	本発明
A4	A4	A4	1-1	—	1.41	t2	0.48	140	0.82	0.85	◎	◎	本発明
A5	A5	A5	1-1	—	1.41	t3	0.35	140	0.78	0.80	○	◎	本発明
A6	A6	A6	1-1	—	1.41	p1	0.42	140	0.85	0.60	◎	◎	本発明
A7	A7	A7	1-1	—	1.41	p3	0.35	140	0.81	0.62	○	◎	本発明
A8	A8	A8	1-1	—	1.41	p4	0.45	140	0.82	0.66	○	◎	本発明
A9	A9	A9	1-1	—	1.41	m1	1.05	140	0.83	0.95	◎	○	本発明
A10	A10	A10	1-1	—	1.41	m2	0.62	140	0.80	0.51	○	○	本発明
A11	A11	A11	1-1	—	1.41	b1	0.73	120	0.80	0.80	◎	◎	本発明
A12	A12	A12	1-1	—	1.41	b1	0.73	130	0.80	0.80	◎	◎	本発明
A13	A13	A13	1-1	—	1.41	b1	0.73	160	0.80	0.80	◎	◎	本発明
A14	A14	A14	1-1	—	1.41	b1	0.73	140	0.67	0.80	◎	◎	本発明
A15	A15	A15	1-1	—	1.41	b1	0.73	140	0.75	0.80	◎	◎	本発明
A16	A16	A16	1-1	—	1.41	b1	0.73	140	0.97	0.80	◎	◎	本発明
A17	A17	A17	1-6	—	1.25	b2	0.93	140	0.82	0.70	◎	◎	本発明
A18	A18	A18	1-6	—	1.25	t3	0.35	140	0.78	0.80	○	◎	本発明
A19	A19	A19	1-7	—	1.25	p1	0.42	140	0.85	0.60	◎	◎	本発明
A20	A20	A20	1-17	—	0.53	t1	0.22	140	0.88	0.32	◎	○	本発明
A21	A21	A21	1-26	—	0.84	m2	0.62	140	0.80	0.51	○	○	本発明
A22	A22	A22	1-31	—	1.56	b1	0.73	140	0.80	0.70	△	○	本発明
A23	A23	A23	1-32	—	1.69	b1	0.73	140	0.80	0.70	△	△	本発明
A24	A24	A24	—	比較化合物1	0.26	b3	0.55	140	0.90	0.23	×	×	比較例
A25	A25	A25	—	比較化合物1	0.26	t1	0.22	140	0.92	0.25	×	×	比較例
A26	A26	A26	—	比較化合物1	0.26	p2	0.50	140	0.95	0.22	×	×	比較例
A27	A27	A27	—	比較化合物2	0.32	b2	0.93	140	0.93	0.22	×	×	比較例
A28	A28	A28	—	比較化合物2	0.56	t3	0.35	140	0.90	0.25	×	×	比較例
A29	A29	A29	—	比較化合物3	0.20	b1	0.73	140	0.92	0.18	×	×	比較例
A30	A30	A30	—	比較化合物4	0.20	t1	0.22	140	0.93	0.29	△	×	比較例
A31	A31	A31	—	比較化合物1	0.26	b3	0.55	110	0.90	0.23	×	×	比較例
A32	A32	A32	—	比較化合物1	0.26	b3	0.55	170	0.90	0.23	×	×	比較例
A33	A33	A33	—	比較化合物1	0.26	b3	0.55	140	0.60	0.23	×	×	比較例

* 1 : 多重結合を有する置換基の平均置換度

[0349] 表3に記載の結果より明らかなように、本発明で規定する構成からなる位相差フィルムを有する円偏光板を具備した本発明の有機EL表示装置は、比

較例に対し、湿度環境が大きく変化しても、黒の色味安定性及び反射性能安定性に優れていることが分かる。

[0350] すなわち、本発明に係る一般式（１）で表される化合物を含有する光学フィルムを位相差フィルムとして具備した本発明の有機ＥＬ表示装置は、黒の色味性及び反射性の湿度変動が小さいことが分かる。これに対し、本発明で規定する特性外の比較化合物を用いて作製した位相差フィルムを具備した比較例の有機ＥＬ表示装置では、いずれの特性も湿度依存性が大きいことが分かる。

産業上の利用可能性

[0351] 本発明の光学フィルムは、実質的に $\lambda/4$ の位相差を付与することができ、更に、湿度変動による光学性能の変動が抑制され、偏光板保護フィルムとしての機能を有し、当該光学フィルムを具備した円偏光板及び当該円偏光板を反射防止部材として具備した有機エレクトロルミネッセンス表示装置等に好適に利用できる。

符号の説明

- [0352]
- １ 水吸着性樹脂
 - ２ 双極子－双極子相互作用
 - ３ 水素結合
 - ４ $\text{CH}-\pi$ 結合を有していない添加剤
 - ５ 化合物Ａ
 - ６ $\text{CH}-\pi$ 相互作用
 - Ｃ セルロース繊維
 - ＳＷ 膨潤
 - １１ 延伸方向
 - １２ 斜め延伸方向
 - １３ 搬送方向
 - １４ 遅相軸
 - Ｄ１ 繰出方向

D 2 巻取方向

F 光学フィルム

θ_i 屈曲角度（繰出し角度）

C_i、C_o 把持具

R_i、R_o レール

W_o 延伸前のフィルムの幅

W 延伸後のフィルムの幅

1 6 フィルム繰り出し装置

1 7 搬送方向変更装置

1 8 巻取り装置

1 9 製膜装置

A 有機エレクトロルミネセンス表示装置

B 有機エレクトロルミネセンス素子

C 円偏光板

1 0 1 透明基板

1 0 2 金属電極

1 0 3 T F T

1 0 4 有機機能層ユニット

1 0 5 透明電極

1 0 6 絶縁層

1 0 7 封止層

1 0 8 フィルム

1 0 9 $\lambda/4$ 位相差フィルム

1 1 0 偏光子

1 1 1 保護フィルム

1 1 2 硬化層

1 1 3 反射防止層

請求の範囲

[請求項1] 温度 23℃、相対湿度 55% の環境下、光波長 550 nm で測定したフィルム面内の位相差値 $R_{o_{550}}$ が 120～160 nm の範囲内であり、光波長 450 nm 及び 550 nm でそれぞれ測定したフィルム面内の位相差値 $R_{o_{450}}$ と $R_{o_{550}}$ との比の値 $R_{o_{450}}/R_{o_{550}}$ が 0.65～0.99 の範囲内であるセルロース誘導体を含む光学フィルムであって、

当該セルロース誘導体のグルコース骨格が有する置換基が、下記要件 (a) 及び (b) を満たし、

かつ、下記式 (a1) で規定する条件を満たす化合物 A を含有することを特徴とする光学フィルム。

要件 (a) 前記セルロース誘導体のグルコース骨格が有する置換基の一部が、多重結合を有する置換基であり、かつ当該多重結合を有する置換基の平均置換度が、グルコース骨格単位当たり、0.1～3.0 の範囲内である。

要件 (b) 前記多重結合を有する置換基の極大吸収波長が、220～400 nm の範囲内である。

$$\text{式 (a1)} : (S_w - S) \geq 0.30$$

〔式中、S は光学フィルム中の前記化合物 A の配向度を表し、 S_w は水共存下における光学フィルム中の当該化合物 A の配向度を表す。〕

[請求項2] 前記化合物 A が、下式 (a2) で規定する条件を満たし、かつ当該化合物 A の長軸方向に複素環を含む複数の環構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の光学フィルム。

$$\text{式 (a2)} : 0.50 \leq (n_a - n_b) \leq 1.50$$

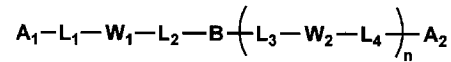
〔式中、 n_a は当該化合物 A の長軸方向の屈折率を表し、 n_b は当該化合物 A の長軸方向に直交する方向の屈折率を表す。〕

[請求項3] 前記化合物 A が、下記一般式 (1) で表される構造を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の光学フィルム

。

[化1]

一般式(1)



〔式中、 A_1 及び A_2 は、各々アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を表す。 L_1 、 L_2 、 L_3 及び L_4 は、各々単結合又は2価の連結基を表す。 W_1 及び W_2 は、各々芳香族複素環又は脂肪族複素環を表す。 B は、芳香族炭化水素環、脂肪族炭化水素環、芳香族複素環又は脂肪族複素環を表す。 n は、0～5の整数を表す。 n が2以上のとき、複数の L_3 、 L_4 及び W_2 は同じであっても異なってもよい。〕

[請求項4] 前記多重結合を有する置換基の平均置換度が、グルコース骨格単位当たり、0.2～3.0の範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の光学フィルム。

[請求項5] 前記グルコース骨格の、2位、3位及び6位に存在する多重結合を有する置換基の平均置換度が、下式(1)の関係を満たすことを特徴とする請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の光学フィルム。

式(1)

$0 < (2 \text{ 位の平均置換度} + 3 \text{ 位の平均置換度}) - 6 \text{ 位の平均置換度}$

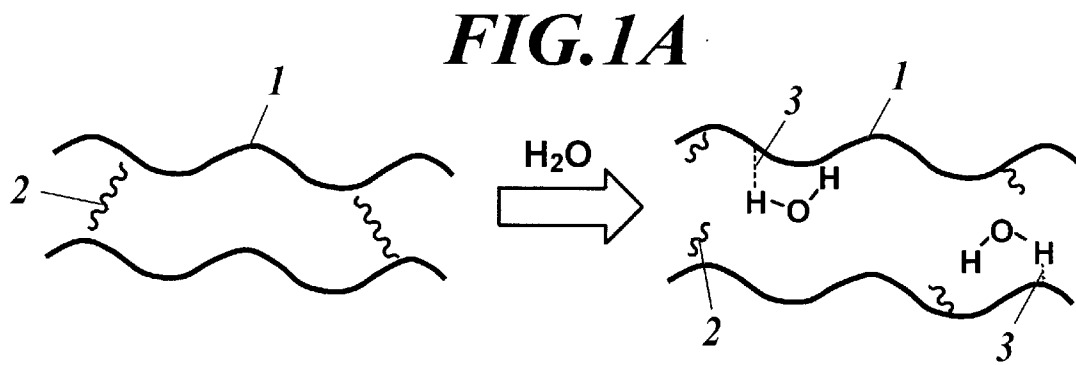
[請求項6] 前記多重結合を有する置換基の極大吸収波長が、220～300nmの範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の光学フィルム。

[請求項7] 前記多重結合を有する置換基が、芳香族環を有することを特徴とする請求項1から請求項6までのいずれか一項に記載の光学フィルム。

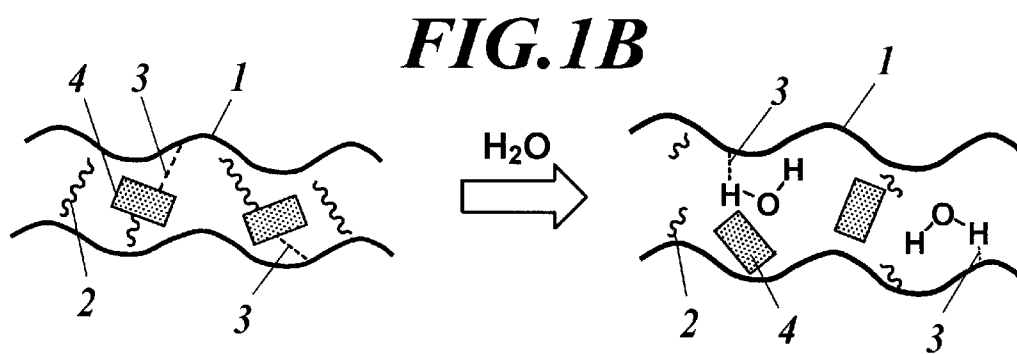
[請求項8] 膜厚が、20～60μmの範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項7までのいずれか一項に記載の光学フィルム。

- [請求項9] 長尺状フィルムであり、長手方向に対し $40 \sim 50^\circ$ の範囲内に遅相軸を有することを特徴とする請求項1から請求項8までのいずれか一項に記載の光学フィルム。
- [請求項10] 請求項1から請求項9までのいずれか一項に記載の光学フィルムと、偏光子とが貼合されていることを特徴とする円偏光板。
- [請求項11] 請求項10に記載の円偏光板が具備されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

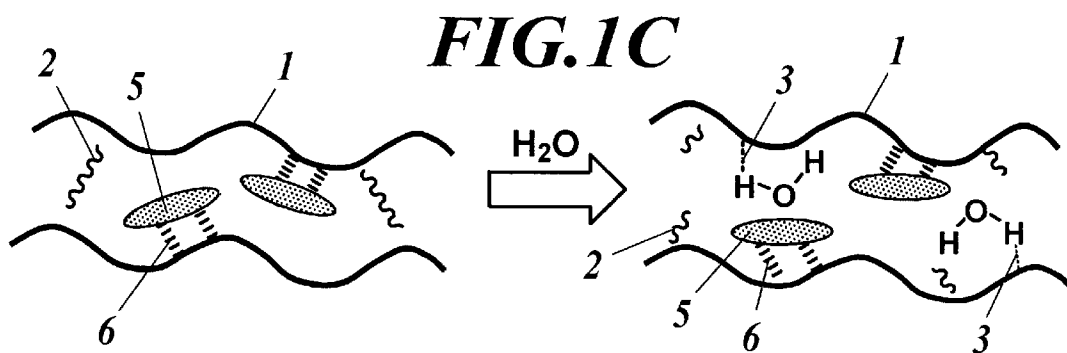
[図1A]



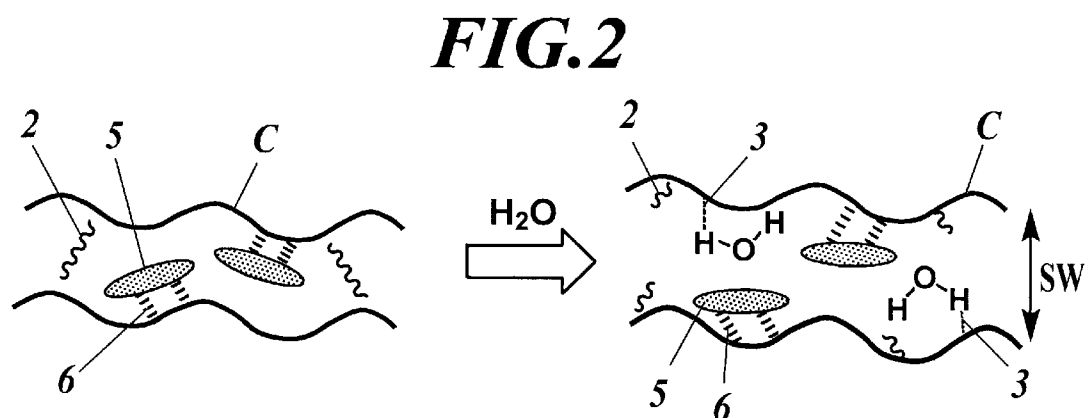
[図1B]



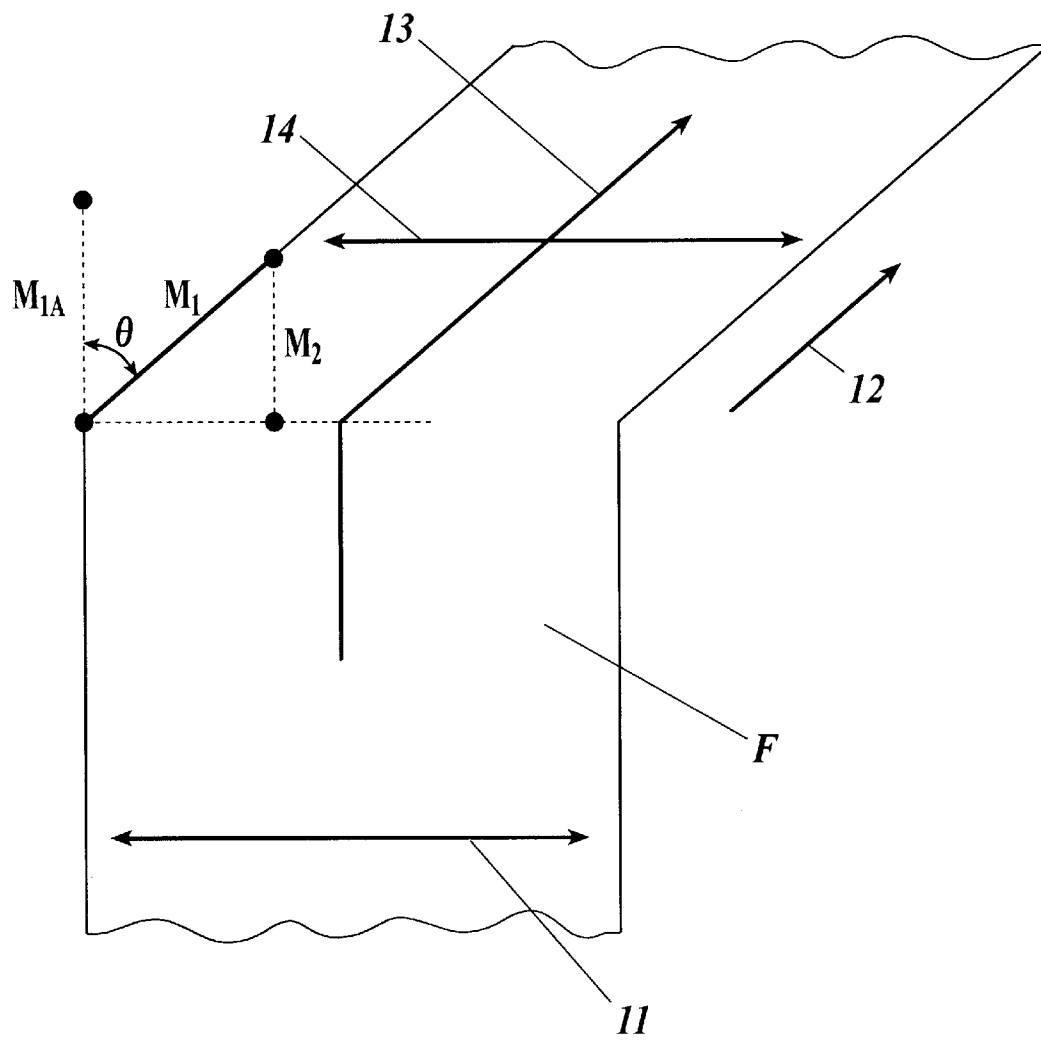
[図1C]



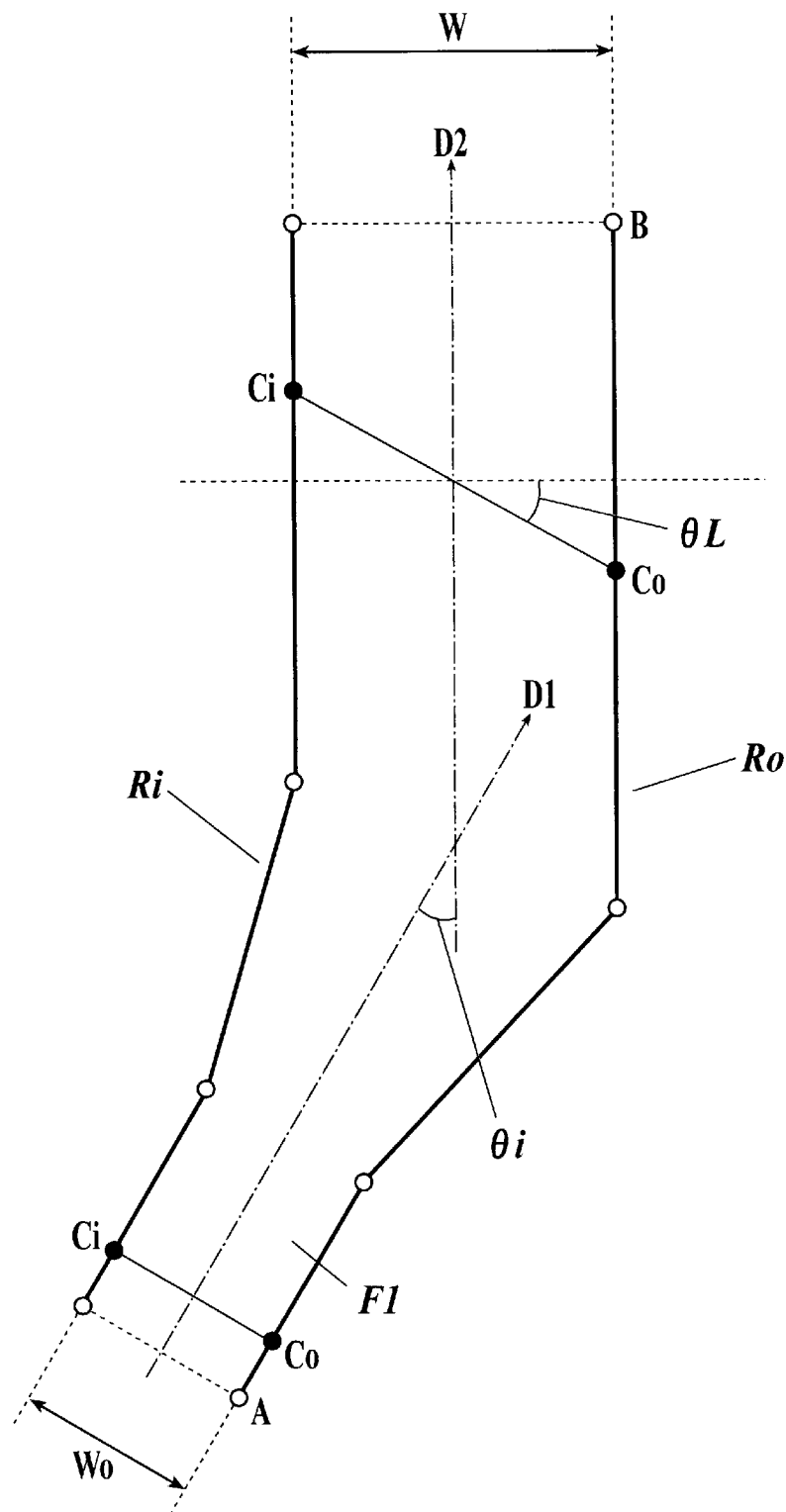
[図2]



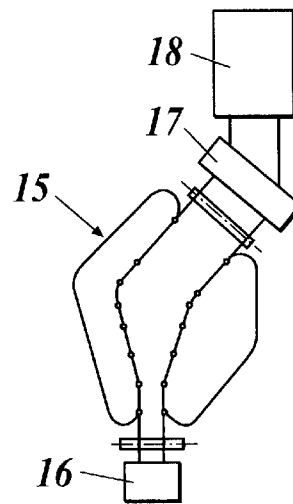
[図3]

FIG.3

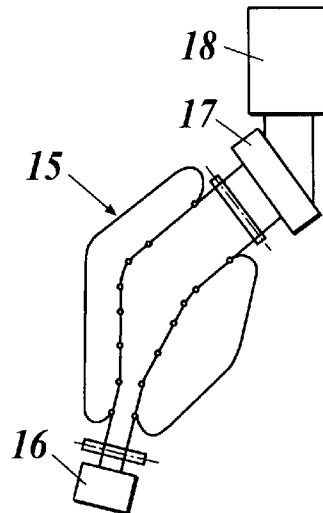
[図4]

FIG.4

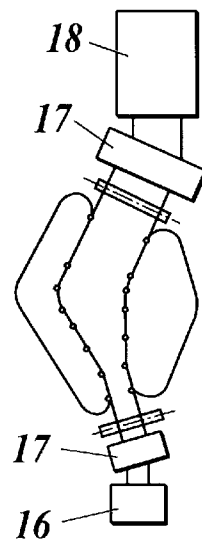
[図5A]

FIG.5A

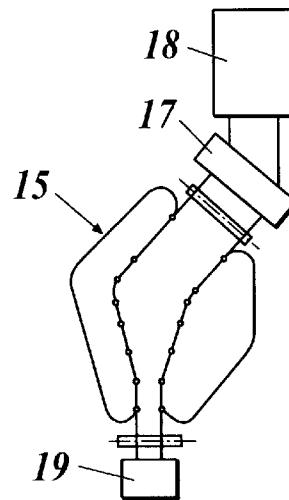
[図5B]

FIG.5B

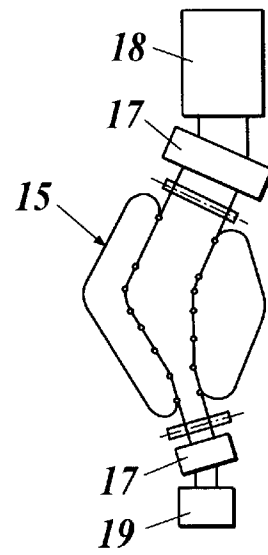
[図5C]

FIG.5C

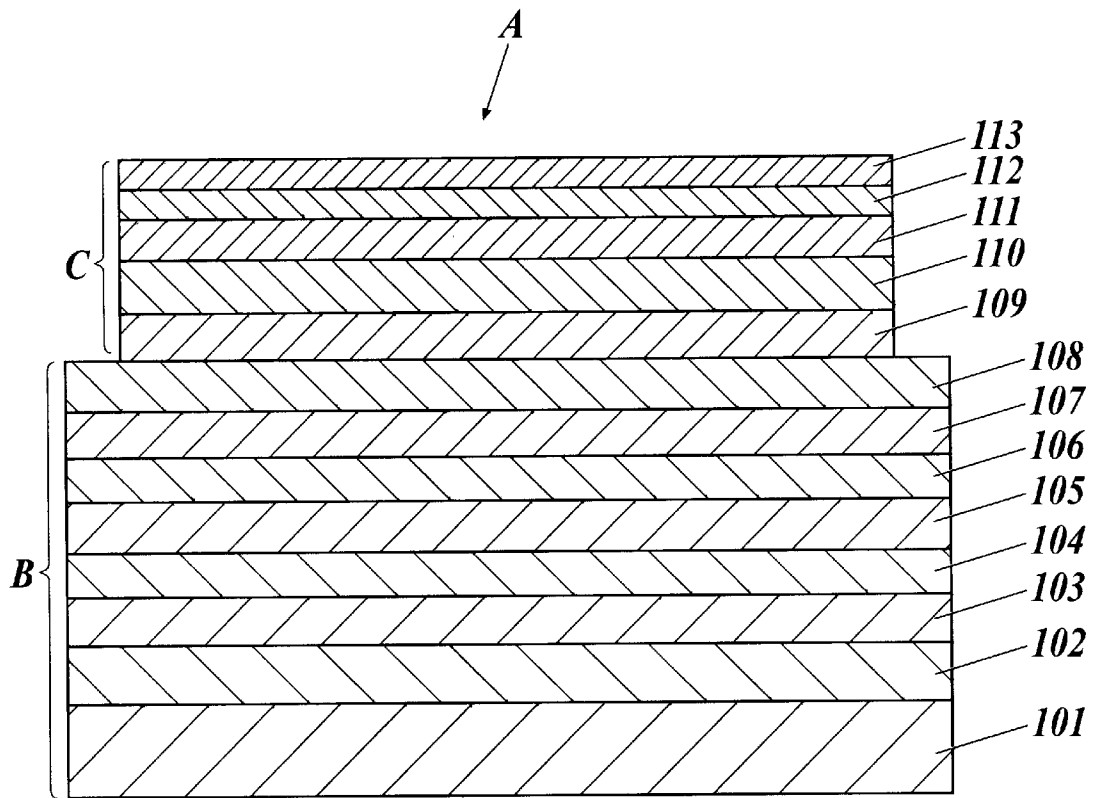
[図6A]

FIG.6A

[図6B]

FIG.6B

[図7]

FIG. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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, C07C233/80, C07D213/69, C07D231/12, C07D249/08, C07D271/06, C08B3/16, C08B13/00, C08K5/20, C08K5/3432, C08K5/3445, C08K5/3472, C08K5/353, C08L1/08, H01L51/50, H05B33/02

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/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 2013-024903 A (Konica Minolta Advanced Layers, Inc.), 04 February 2013 (04.02.2013), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2006-091807 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 06 April 2006 (06.04.2006), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2005-154342 A (Mercian Corp.), 16 June 2005 (16.06.2005), entire text (Family: none)	1-11

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
03 July, 2014 (03.07.14)

Date of mailing of the international search report
15 July, 2014 (15.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060808

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2014/050578 A1 (Fujifilm Corp.), 03 April 2014 (03.04.2014), entire text; all drawings & JP 2014-082190 A	1-11
A	JP 05-140045 A (Ube Industries, Ltd.), 08 June 1993 (08.06.1993), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 07-207169 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 08 August 1995 (08.08.1995), entire text (Family: none)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060808

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

G02B5/30(2006.01)i, C07C233/80(2006.01)i, C07D213/69(2006.01)i,
C07D231/12(2006.01)i, C07D249/08(2006.01)i, C07D271/06(2006.01)i,
C08B3/16(2006.01)i, C08B13/00(2006.01)i, C08K5/20(2006.01)i,
C08K5/3432(2006.01)i, C08K5/3445(2006.01)i, C08K5/3472(2006.01)i,
C08K5/353(2006.01)i, C08L1/08(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i,
H05B33/02(2006.01)i

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. 特別ページ参照

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, C07C233/80, C07D213/69, C07D231/12, C07D249/08, C07D271/06, C08B3/16, C08B13/00, C08K5/20, C08K5/3432, C08K5/3445, C08K5/3472, C08K5/353, C08L1/08, H01L51/50, H05B33/02

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/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 2013-024903 A（コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社） 2013.02.04, 全文（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2006-091807 A（コニカミノルタオプト株式会社）2006.04.06, 全 文（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2005-154342 A（メルシャン株式会社）2005.06.16, 全文（ファ ミリーなし）	1-11

☒ 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

03.07.2014

国際調査報告の発送日

15.07.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

後藤 亮治

20

9610

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

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
P, A	WO 2014/050578 A1 (富士フイルム株式会社) 2014. 04. 03, 全文全図 & JP 2014-082190 A	1 - 1 1
A	JP 05-140045 A (宇部興産株式会社) 1993. 06. 08, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 1
A	JP 07-207169 A (三井東圧化学株式会社) 1995. 08. 08, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 1

発明の属する分野の分類

G02B5/30(2006.01)i, C07C233/80(2006.01)i, C07D213/69(2006.01)i,
C07D231/12(2006.01)i, C07D249/08(2006.01)i, C07D271/06(2006.01)i,
C08B3/16(2006.01)i, C08B13/00(2006.01)i, C08K5/20(2006.01)i, C08K5/3432(2006.01)i,
C08K5/3445(2006.01)i, C08K5/3472(2006.01)i, C08K5/353(2006.01)i, C08L1/08(2006.01)i,
H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i