

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4196686号
(P4196686)

(45) 発行日 平成20年12月17日(2008.12.17)

(24) 登録日 平成20年10月10日(2008.10.10)

(51) Int.Cl.		F I			
B 3 2 B	9/00	(2006.01)	B 3 2 B	9/00	A
G 0 2 B	1/10	(2006.01)	G 0 2 B	1/10	Z
G 0 2 B	5/30	(2006.01)	G 0 2 B	5/30	

請求項の数 1 (全 80 頁)

(21) 出願番号	特願2003-10483 (P2003-10483)	(73) 特許権者	000001270 コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(22) 出願日	平成15年1月20日(2003.1.20)	(72) 発明者	村上 隆 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社 社内
(65) 公開番号	特開2004-203009 (P2004-203009A)	審査官	鴨野 研一
(43) 公開日	平成16年7月22日(2004.7.22)	(56) 参考文献	特開2000-338308 (JP, A)
審査請求日	平成17年12月20日(2005.12.20)	(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)	B32B 1/00 - 43/00 G02B 1/00 - 5/30
(31) 優先権主張番号	特願2002-317882 (P2002-317882)		
(32) 優先日	平成14年10月31日(2002.10.31)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 光学フィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プラスチックの基材シートの少なくとも片方の面に、各々の膜厚が0.5 μm以上の2層の活性線硬化樹脂層を有し、下層の活性線硬化樹脂層は可塑剤を含有し、上層の活性線硬化樹脂層の上に直接、主に窒素を含有する大気圧近傍のガス雰囲気下でプラズマ処理によって形成された金属化合物層を有する光学フィルムの製造方法であって、前記上層の活性線硬化樹脂層は、前記下層の活性線硬化樹脂層を形成した後、巻き取ることなく設けられることを特徴とする光学フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラスチックフィルム特にセルロースエステルフィルムに複数のハードコート層を設け、その上に大気圧もしくはその近傍の圧力下のプラズマ処理により金属化合物薄膜を形成させた光学フィルム及びその製造方法に関する。更にこれらの光学フィルムから作製される偏光板及び表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、パーソナルコンピューター、ワードプロセッサ、時計や電卓等に使用される液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機EL等は過酷な環境下で使用されることが多くなって来ている。従って、液晶ディスプレイ等の表示装置に用いられる偏光板、偏光板

用保護フィルム、位相差フィルム、反射防止フィルム、帯電防止フィルム、透明導電フィルム、プラズマディスプレイパネル用前面フィルター、無機ELパネルあるいは有機ELパネル用前面フィルム等の光学フィルムについても、当然過酷な環境下でも特性が変化しないよう、例えば、高温高湿下で劣化のないことや寸法安定性に優れていることなどの耐久性が要求される。

【0003】

従来、このような高機能性の薄膜の形成方法は、塗布に代表される塗膜硬化法か、あるいは、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等の真空を用いた乾式薄膜形成法等によってなされていた。

【0004】

上記真空を用いた乾式薄膜形成法は、高精度の薄膜が形成出来るため、高性能の薄膜を形成するには好ましい方法である。しかし、乾式薄膜形成法に用いる真空装置は、被処理基材が大きくなると、装置が非常に大型化し、値段も高額になる他、真空排気にも膨大に時間を費やし、生産性が上げられないデメリットが大きい。

【0005】

上記、真空装置を用いることによる低生産性のデメリットを克服する方法として、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電し、反応性ガスをプラズマ励起し、基材上に薄膜を形成する方法として、大気圧プラズマ法が知られている。

【0006】

上記のような高機能な薄膜を載せる基材としては従来セルローストリアセテート（以降略してTACとすることがある）フィルムが良好な光透過性及び小さい複屈折を有することなどの利点から用いられて来た。

【0007】

一方、表示装置に使用される偏光板はTACフィルムである偏光板用保護フィルムと偏光膜を貼り合わせて出来ているが、吸水し易い偏光膜をカバーする偏光板用保護フィルムの性質が偏光板の特性に影響を与え、カーナビゲーションのように車内で高温高湿に曝されることによる耐久性が問題となっている。また、一般に使用されている表示装置についても経時での同様な劣化現象が見られる。従って、偏光板用保護フィルムは、上述の高温高湿下で劣化のないことや寸法安定性に優れていることなどの良好な耐湿耐熱性が当然要求される。TACフィルムの偏光板用保護フィルムには、フィルムに適度な柔軟性を付与するために、TACフィルム中にリン酸エステル等の可塑剤が含有されている。しかしながら、このような偏光板用保護フィルムを使用した偏光板を高温高湿下で使用した場合、薄膜にクラックがはいったり、偏光板用保護フィルムが偏光膜から剥離したり、あるいは偏光板用保護フィルムが着色する等の問題が発生することがあった。

【0008】

このようなTACフィルムに高機能薄膜を付与した光学フィルムはやはり何らかの影響を受け、薄膜が経時劣化する場合が多い。

【0009】

その中で特許文献1には、2周波印加による大気圧プラズマにより、トリアセチルセルロース上に大気圧プラズマ処理を行うものが記載されている。

【0010】

そこでは、大気圧条件下で、高周波電源を用いた高周波交流パルス波を印加して安定した放電状態を実現させたパルスプラズマの発生方法が提案されている。

【0011】

これは、大気圧近傍の圧力下において対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、該対向電極間にパルス化された電界を印加することによりグロー放電を生じさせる方法であって、高周波交流パルス波を印加してプラズマを生成することを特徴とするグロー放電プラズマ発生方法、特に放電開始時に高電圧直流をパルス化した電界を印加した後に、高周波交流パルス波を印加してグロー放電プラズマを発生する方法であるが、得られる光学フィルムは耐久性等で十分な安定化は得られない。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

また、特許文献 2 にもトリアセチルセルロース上に大気圧プラズマ処理を行うものが記載してあり、TAC 等の吸湿性を有するフィルム基材の表面上に、常圧プラズマを用いて薄膜を連続的に形成するにあたり、その基材フィルムに皺が発生することを防止するようにしているが十分でない。

【 0 0 1 3 】

即ち、大気圧近傍の圧力下において、フィルム基材 F を対向電極間に通過させながら、対向電極間にパルス電圧を印加することにより放電プラズマを発生させ、その放電プラズマを用いてフィルム基材 F の表面に薄膜を連続的に形成する方法において、金属元素含有アルコキシド 0.01 ~ 5 体積%、アルゴンガス 50 ~ 99.99 体積% からなるガス雰囲気 10 気下で、対向電極間に、電界強度が 1 ~ 90 kV/cm となるようにパルス電圧を印加して薄膜を形成するとともに、その成膜中におけるフィルム基材 F の温度を 100 以下に制御することで、プラズマ放電空間でのフィルム基材の温度（含水率）の変動を抑えるようにしてあるが十分な効果が得られていない。

【 0 0 1 4 】

更に、特許文献 3 には大気圧プラズマ処理で金属化合物層を形成することが開示され、金属化合物層には主に窒素を含有する大気圧によるプラズマを用いることが記載されている。

【 0 0 1 5 】

また、特許文献 4 にはプラスチックフィルムに 2 層からなるハードコートを施したものが 20 開示されている。

【 0 0 1 6 】

【特許文献 1】

特開 2002 - 110397 号公報

【 0 0 1 7 】

【特許文献 2】

特開 2002 - 26632 号公報

【 0 0 1 8 】

【特許文献 3】

特開平 11 - 181573 号公報 30

【 0 0 1 9 】

【特許文献 4】

特開 2000 - 52472 号公報

【 0 0 2 0 】

【発明が解決しようとする課題】

このように、大気圧プラズマ処理は真空プロセスを用いる方法と比較して安価に機能性膜を形成できるが、反応ガスとして、ヘリウム等の希ガスを用いると安価にできるメリットが失われてしまう。そのため、窒素雰囲気でのプラズマ処理法が提案されているが、窒素雰囲気でのプラズマ処理ではヘリウムよりも安定なプラズマ放電を起こしにくく、膜質が劣ってしまったり、膜質をあげるため放電を強くすると均一な膜が得にくく、すじ状の故障 40 が発生しやすくその改善が求められていた。

【 0 0 2 1 】

本発明は、このようなすじ状の故障を低減し、且つ、均一な金属化合物層を形成した光学フィルム及び光学フィルムの製造方法を提案するものであり、更には、高温高湿条件でも物性変動することなく、耐久性に優れかつ均一な金属化合物層を形成した光学フィルム、特に反射光の色むらが低減された光学フィルムを提供し、また、真空プロセスを必要としない大幅なコスト低減を可能にした製造方法を確立し、そのような光学フィルムを用いた偏光板及び表示装置を提供することを課題目的とするものである。

【 0 0 2 2 】

【課題を解決するための手段】 50

この目的は、次の技術手段(1)によって達成される。

【0027】

(1) プラスチックの基材シートの少なくとも片方の面に、各々の膜厚が0.5 μm以上の2層の活性線硬化樹脂層を有し、下層の活性線硬化樹脂層は可塑剤を含有し、上層の活性線硬化樹脂層の上に直接、主に窒素を含有する大気圧近傍のガス雰囲気下でプラズマ処理によって形成された金属化合物層を有する光学フィルムの製造方法であって、前記上層の活性線硬化樹脂層は、前記下層の活性線硬化樹脂層を形成した後、巻き取ることなく設けられることを特徴とする光学フィルムの製造方法。

【0030】

以下、本発明を更に詳細に述べる。

本発明に用いられるプラスチックの基材シートとしては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、環状ポリオレフィン、ポリサルフォン、ポリアクリレート、セルロースエステル、ノルボルネン系樹脂(例えばアトロン(JSR社製)、ゼオネクス、ゼオノア(日本ゼオン社製))等が用いられるが、特にこれに限定はされない。この中でもセルロースエステル(例えばコニカ(株)製のKC4UX2MW、KC8UX2MW、KC8UN、KC5UN、KC4UY、KC12UR)が好ましく用いられる。

【0031】

以下の説明では基材シートはセルロースエステルを用いて行う。

本発明において、後述のごとく、ドープ調製工程がセルロースエステル溶液調製工程とインライン添加液調製工程に分かれており、それらをインラインで合流し混合してドープを調製することが好ましい。そこで、本発明において、後述の流延ダイに導入する状態のものをドープといい、合流する前のもの、即ち、基材となるセルロースエステルを含有する液をセルロースエステル溶液、また可塑剤やUV剤やマット剤等微粒子等を含有するものをインライン添加液ということとする。

【0032】

〔基材シートのフィルム〕

本発明に用いる基材シートFの一例はセルロースエステルフィルムの層構成が1層の基層を有するもので最も一般的に用いられるものであり、他の例は多層構造のものであり、1層の基層と少なくとも1層の表層を有するものであり層数は2層以上で、形成された一つの表層あるいは基層が複数層からなっているものでも良い。

【0033】

図1(a)は単層構造の、図1(b)は3層構造のフィルムの断面を模式的に示したものであり、図中21と23は表層、また22は基層を示している。

【0034】

〔共流延と逐次流延〕

本発明に用いる多層構造のセルロースエステルフィルムは、溶液流延製膜過程において、共流延または逐次流延によりドープを多層に積層して得られるものである。

【0035】

図2は共流延ダイ及び流延して多層構造ウェブ(流延直後はウェブをドープ膜ともいうことがある)を形成したところを表した図である。共流延は図2に示すように、共流延ダイ10の口金部分11に複数(図2では三つ)の表層用スリット13と15、基層用スリット14を有しており、金属支持体16の上に同時にそれぞれのスリットから表層用ドープ17、基層用ドープ18、及び表層用ドープ19を流延することにより、表層21/基層22/表層23の多層構造の基材シートFとしてのウェブ20を形成する。

【0036】

図3は逐次流延ダイ及び流延された多層構造のウェブを表した図である。逐次流延は、図3に示すように、金属支持体16の上方に複数(図3では三つ)の表層用流延ダイ30、基層用ダイ31及び表層用流延ダイ32を異なった場所に順に設置し、最初に表層用ダイ30から片方の表層となる表層用ドープ33が流延されて表層ドープ膜36を金属支持体

10

20

30

40

50

16上に形成し、次に基層用ドープ34が基層用ダイ31から表層ドープ膜36の上に基層ドープ膜37を形成し、更に次の表層用ダイ32から表層用ドープ35を流延して表層ドープ膜38を形成することにより、表層/基層/表層をもつ基材シートFとしての多層構造ウェブ39を形成する。

【0037】

図4は別のタイプの共流延ダイの断面を示した図である。本体中で3層が合流する共流延ダイ50は、基層用のスリット52、表層用のスリット51と53中にそれぞれ、基層用ドープ56、表層用ドープ55と57が導入されており、それが合流スリット58で合流し、層流をなしてスリット54を通過し、金属支持体16の上に表層/基層/表層の3層揃って流延する様式の基材シートFである。

【0038】

図2、3及び4で示したような多層構造ウェブの表層が基層より幅広く、基層ウェブを表層ウェブが包み込むように流延するのが好ましい。

【0039】

尚、単層構造の基材シートを作るには前記ダイのなかの何れか1つのスリットを用いて1層のみを流延して基材シートを作ることができる。

【0040】

〔溶液流延製膜方法〕

本発明のセルロースエステルフィルムは、溶液流延製膜法により製膜される。ここで、本発明に係わる溶液流延製膜方法について図5を用いて説明する。

【0041】

図5は、本発明に係わる溶液流延製膜装置のドープ調製工程、流延工程を模式的に示した図である。以下の工程は2層共流延を例として、代表的な工程を説明する。

【0042】

1 セルロースエステル溶液調製工程：

後述のセルロースエステルに対する良溶媒を主とする有機溶媒に溶解釜101中でセルロースエステルや可塑剤等の添加剤を攪拌しながら溶解し、セルロースエステル溶液100を形成する工程である。溶解には、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下で行う方法、主溶媒の沸点以上で加圧して行う高温溶解方法、冷却して溶解する冷却溶解方法、かなりの高圧で行う高圧溶解方法等種々の溶解方法があるが、本発明においては、高温溶解方法が好ましく用いられる。溶解後セルロースエステル溶液100を送液ポンプ102で濾過器103(フィルタプレス型)で濾過し、ストックタンク104で静置して脱泡し、流延のために送液ポンプ105(加圧型定量ギヤポンプ等が多く用いられる)で溶液を移送し、濾過器106を経てマット剤分散液あるいは紫外線吸収剤添加液等のインライン添加液110と合流する合流管120で混合するために導管108で移送する。基層あるいは表層に使用するドープでマット剤あるいは紫外線吸収剤等の添加剤を含有しない場合には、濾過器106を経た後は流延ダイに直送することが行われる。

【0043】

濾過については、このセルロースエステル溶液をフィルタプレス用の濾紙などの適当な濾材を用いて濾過する。本発明における濾過材としては、不溶物など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すぎると濾過材の目詰まりが発生しやすいという問題点があり、絶対濾過精度8 μ m以下の濾材が好ましく、1~8 μ mの範囲の濾材がより好ましく、3~6 μ mの範囲の濾材が更に好ましい。濾紙としては、例えば市販品の安積濾紙(株)のNo.244や277などを挙げることが出来、好ましく用いられる。更なる濾過の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出来るが、ポリプロピレン、テフロン(R)等のプラスチック製の濾材やステンレス等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。濾過は通常の方法で行うことが出来るが、加圧下で、使用有機溶媒の常圧での沸点以上で、且つ有機溶媒が沸騰しない範囲の温度で加熱または保温しながら濾過する方法が、濾過材前後の差圧(以下、濾圧とすることがある)の上昇が小さく、好ましい。好ましい温度範囲は使用有機溶媒に依存するが、45~

10

20

30

40

50

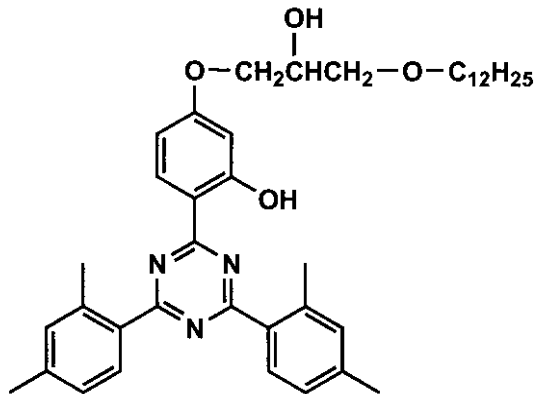
120 であり、45～70 がより好ましく、45～55 の範囲であることが更に好ましい。濾圧は小さい方が好ましく、0.3～1.6 MPaであることが好ましく、0.3～1.2 MPaであることがより好ましく、0.3～1.0 MPaであることが更に好ましい。なお、予め溶解釜101内で紫外線吸収剤をセルロースエステル溶液に添加してもよい。

【0044】

また、分子内に3個以上の芳香族環を有する化合物としてはトリフェニレン環を有する化合物あるいは次の化1に示す1,3,5-トリアジン化合物が好ましい。

【0045】

【化1】



10

20

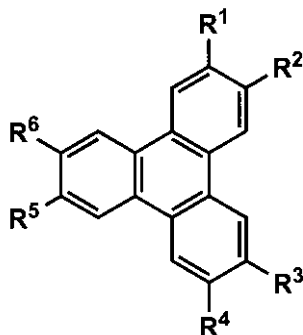
【0046】

上記添加剤の具体的例の一つとしてトリフェニレン環を有する化合物が挙げられ、その中でも、下記一般式(I)で表される化合物であることが好ましい。

【0047】

【化2】

一般式(I)



30

40

【0048】

一般式(I)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、各々水素原子、ハロゲン原子、ニトロ、スルホ、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-O-R_{11}$ 、 $-S-R_{12}$ 、 $-CO-R_{13}$ 、 $-O-CO-R_{14}$ 、 $-CO-O-R_{15}$ 、 $-O-CO-O-R_{16}$ 、 $-NR_{17}R_{18}$ 、 $-CO-NR_{19}R_{20}$ 、 $-NR_{21}-CO-R_{22}$ 、 $-O-CO-NR_{23}R_{24}$ 、 $-SiR_{25}R_{26}$

50

R_{27} 、 $-O-SiR_{28}R_{29}R_{30}$ 、 $-S-CO-R_{31}$ 、 $-O-SO_2-R_{32}$ 、 $-SO-R_{33}$ 、 $-NR_{34}-CO-O-R_{35}$ 、 $-SO_2-R_{36}$ 又は $-NR_{37}-CO-NR_{38}R_{39}$ 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 及び R_{39} は、水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基である。また、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 又は R^5 と R^6 は互いに結合して環を形成してもよい。

【0049】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、 $-O-R_{11}$ 、 $-S-R_{12}$ 、 $-O-CO-R_{14}$ 、 $-O-CO-O-R_{16}$ 、 $-NR_{17}R_{18}$ 、 $-NR_{21}-CO-R_{22}$ 又は $-O-CO-NR_{23}R_{24}$ であることが好ましく、 $-O-R_{11}$ 、 $-S-R_{12}$ 、 $-O-CO-R_{14}$ 、 $-O-CO-O-R_{16}$ 又は $-O-CO-NR_{23}R_{24}$ であることがより好ましく、 $-O-R_{11}$ 又は $-O-CO-R_{14}$ であることがさらに好ましく、 $-O-CO-R_{14}$ であることが最も好ましい。

10

【0050】

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 及び R_{39} は、各々水素原子、脂肪族基又は芳香族基であることが好ましい。 $-O-CO-R_{14}$ の R_{14} は、芳香族基であることが最も好ましい。

【0051】

一般式(I)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一の基であることが好ましい。

20

【0052】

脂肪族基としては、例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、置換アルキル基、置換アルケニル基又は置換アルキニル基があげられる。

【0053】

アルキル基は、環状(例えばシクロアルキル基等)であってもよく、また、アルキル基は分岐をしていてもよい。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であることがさらに好ましく、1~10であることが最も好ましい。

【0054】

アルキル基の具体例としては、例えばメチル、エチル、*i*-プロピル、ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*t*-ペンチル、ヘキシル、オクチル、*t*-オクチル、ドデシル又はテトラコシル等の各基が挙げられる。

30

【0055】

アルケニル基は、環状(シクロアルケニル基)であってもよく、また、アルケニル基は、分岐していてもよい。さらに、アルケニル基は、二つ以上の二重結合を有していてもよい。

【0056】

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であることがさらに好ましく、2~10であることが最も好ましい。

【0057】

アルケニル基の具体例としては、ビニル、アリル又は3-ヘプテニルが挙げられる。アルキニル基は、環状(シクロアルキニル基)であってもよく、また、アルキニル基は、分岐を有していてもよい。

40

【0058】

さらに、アルキニル基は、二つ以上の三重結合を有していてもよい。アルキニル基の炭素原子数は、2~30であることが好ましく、2~20であることがさらに好ましく、2~10であることが最も好ましい。

【0059】

アルキニル基の具体例としては、エチニル、2-プロピニル、1-ペンチニル及び2,4-オクタジニル等の各基が挙げられる。

【0060】

50

置換アルキル基、置換アルケニル基及び置換アルキニル基の置換基の具体例としては、例えばハロゲン原子、ニトロ、スルホ、芳香族基、複素環基、 $-O-R_{41}$ 、 $-S-R_{42}$ 、 $-CO-R_{43}$ 、 $-O-CO-R_{44}$ 、 $-CO-O-R_{45}$ 、 $-O-CO-O-R_{46}$ 、 $-NR_{47}$ 、 R_{48} 、 $-CO-NR_{49}$ 、 R_{50} 、 $-NR_{51}-CO-R_{52}$ 、 $-O-CO-NR_{53}$ 、 R_{54} 、 $-SiR_{55}$ 、 R_{56} 、 R_{57} 、 R_{58} 又は $-O-SiR_{59}$ 、 R_{60} 、 R_{61} 、 R_{62} が等が挙げられる。

【0061】

R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{45} 、 R_{46} 、 R_{47} 、 R_{48} 、 R_{49} 、 R_{50} 、 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 、 R_{54} 、 R_{55} 、 R_{56} 、 R_{57} 、 R_{58} 、 R_{59} 、 R_{60} 、 R_{61} 又は R_{62} は、水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基である。置換アルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。

10

【0062】

置換アルキル基の具体例としては、ベンジル、フェネチル、2-メトキシエチル、エトキシメチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、2-ヒドロキシエチル、ヒドロキシメチル、2-カルボキシエチル、カルボキシメチル、エトキシカルボニルメチル、4-アクリロイルオキシブチル、トリクロロメチル又はパーフルオロペンチル等の各基が挙げられる。置換アルケニル基のアルケニル部分は、上記アルケニル基と同様である。置換アルケニル基の具体例としては、例えばスチリル及び4-メトキシスチリル等の各基が挙げられる。

【0063】

置換アルキニル基のアルキニル部分は、上記アルキニル基と同様である。置換アルキニル基の具体例としては、4-ブトキシフェニルエチニル、4-プロピルフェニルエチニル又はトリメチルシリルエチニル等の各基が挙げられる。

20

【0064】

本発明において、芳香族基は、アリール基及び置換アリール基を意味する。

アリール基の炭素原子数は、6~30であることが好ましく、6~20であることがさらに好ましく、6~10であることが最も好ましい。

【0065】

アリール基の具体例としては、例えば、フェニル、1-ナフチル又は2-ナフチル等の各基が挙げられる。

【0066】

置換アリール基の置換基の具体例としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホ基、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-O-R_{71}$ 、 $-S-R_{72}$ 、 $-CO-R_{73}$ 、 $-O-CO-R_{74}$ 、 $-CO-O-R_{75}$ 、 $-O-CO-O-R_{76}$ 、 $-NR_{77}$ 、 R_{78} 、 $-CO-NR_{79}$ 、 R_{80} 、 $-NR_{81}-CO-R_{82}$ 、 $-O-CO-NR_{83}$ 、 R_{84} 、 $-SiR_{85}$ 、 R_{86} 、 R_{87} 、 R_{88} 又は $-O-SiR_{89}$ 、 R_{90} 、 R_{91} 、 R_{92} 等が挙げられる。

【0067】

R_{71} 、 R_{72} 、 R_{73} 、 R_{74} 、 R_{75} 、 R_{76} 、 R_{77} 、 R_{78} 、 R_{79} 、 R_{80} 、 R_{81} 、 R_{82} 、 R_{83} 、 R_{84} 、 R_{85} 、 R_{86} 、 R_{87} 、 R_{88} 、 R_{89} 、 R_{90} 、 R_{91} 及び R_{92} は、水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基である。

30

【0068】

置換アリール基のアリール部分は、上記アリール基と同義である。

置換アリール基の具体例としては、p-ピフェニル、4-フェニルエチニルフェニル、2-メトキシフェニル、3-メトキシフェニル、4-メトキシフェニル、2-エトキシフェニル、3-エトキシフェニル、4-エトキシフェニル、2-プロポキシフェニル、3-プロポキシフェニル、4-プロポキシフェニル、2-ブトキシフェニル、3-ブトキシフェニル、4-ブトキシフェニル、2-ヘキシルオキシフェニル、3-ヘキシルオキシフェニル、4-ヘキシルオキシフェニル、2-オクチルオキシフェニル、3-オクチルオキシフェニル、4-オクチルオキシフェニル、2-ドデシルオキシフェニル、3-ドデシルオキシフェニル、4-ドデシルオキシフェニル、2-テトラコシルオキシフェニル、3-テトラコシルオキシフェニル、4-テトラコシルオキシフェニル、3,4-ジメトキシフェ

40

50

ニル、3, 4 - ジエトキシフェニル、3, 4 - ジヘキシルオキシフェニル、2, 4 - ジメトキシフェニル、2, 4 - ジエトキシフェニル、2, 4 - ジヘキシルオキシフェニル、3, 5 - ジメトキシフェニル、3, 5 - ジメトキシフェニル、3, 5 - ジヘキシルオキシフェニル、3, 4, 5 - トリメトキシフェニル、3, 4, 5 - トリエトキシフェニル、3, 4, 5 - トリヘキシルオキシフェニル、2, 4, 6 - トリメトキシフェニル、2, 4, 6 - トリエトキシフェニル、2, 4, 6 - トリヘキシルオキシフェニル、2 - フルオロフェニル、3 - フルオロフェニル、4 - フルオロフェニル、2 - クロロフェニル、3 - クロロフェニル、4 - クロロフェニル、2 - プロモフェニル、3 - プロモフェニル、4 - プロモフェニル、3, 4 - ジフルオロフェニル、3, 4 - ジクロロフェニル、3, 4 - ジプロモフェニル、2, 4 - ジフルオロフェニル、2, 4 - ジクロロフェニル、2, 4 - ジプロモフェニル、3, 5 - ジフルオロフェニル、3, 5 - ジクロロフェニル、3, 5 - ジプロモフェニル、3, 4, 5 - トリフルオロフェニル、3, 4, 5 - トリクロロフェニル、3, 4, 5 - トリプロモフェニル、2, 4, 6 - トリフルオロフェニル、2, 4, 6 - トリクロロフェニル、2, 4, 6 - トリプロモフェニル、ペンタフルオロフェニル、ペンタクロロフェニル、ペンタプロモフェニル、2 - ヨードフェニル、3 - ヨードフェニル、4 - ヨードフェニル、2 - ホルミルフェニル、3 - ホルミルフェニル、4 - ホルミルフェニル、2 - ベンゾイルフェニル、3 - ベンゾイルフェニル、4 - ベンゾイルフェニル、2 - カルボキシフェニル、3 - カルボキシフェニル、4 - カルボキシフェニル、o - トリル、m - トリル、p - トリル、2 - エチルフェニル、3 - エチルフェニル、4 - エチルフェニル、2 - (2 - メトキシエトキシ)フェニル、3 - (2 - メトキシエトキシ)フェニル、4 - (2 - メトキシエトキシ)フェニル、2 - エトキシカルボニルフェニル、3 - エトキシカルボニルフェニル、4 - エトキシカルボニルフェニル、2 - ベンゾイルオキシフェニル、3 - ベンゾイルオキシフェニル及び4 - ベンゾイルオキシフェニル等の各基が挙げられる。

10

20

【0069】

本発明においては、複素環基は置換基を有していてもよい。複素環基中の複素環は5員環又は6員環であることが好ましい。複素環基中の複素環に脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。複素環中のヘテロ原子としては、例えばB、N、O、S、Se又はTe等の各原子が挙げられる。

【0070】

複素環基中の複素環の具体例としては、例えば、ピロリジン環、モルホリン環、2 - ボラ - 1, 3 - ジオキソラン環及び1, 3 - チアゾリジン環等が挙げられる。

30

【0071】

不飽和複素環基中の不飽和複素環の具体例としては、例えば、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ピリジン環、ピリミジン環又はキノリン環等が挙げられる。

【0072】

複素環基の置換基の具体例としては、前記置換アリアル基の置換基の具体例と同様である。

【0073】

トリフェニレン環を有する化合物の分子量は、300 ~ 2000であることが好ましい。化合物の沸点は260 以上であることが好ましい。沸点は、市販の測定装置（例えば、TG / DTA 100、セイコー電子工業（株）製）を用いて測定できる。以下に、トリフェニレン環を有する化合物の具体例を示す。

40

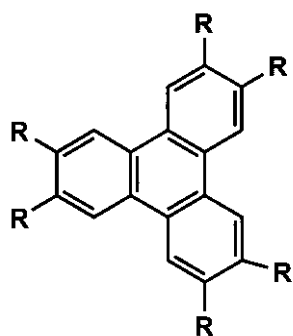
【0074】

尚、以下に示す複数のRは同一の基を意味する。

【0075】

【化3】

(1)~(78)



10

【 0 0 7 6 】

- (1) フルオロ
- (2) クロロ
- (3) ブロモ
- (4) ホルミル
- (5) ベンゾイル
- (6) カルボキシル
- (7) プチルアミノ
- (8) ジベンジルアミノ
- (9) トリメチルシリルオキシ
- (10) 1 - ペンチニル
- (11) エトキシカルボニル
- (12) 2 - ヒドロキシエトキシカルボニル
- (13) フェノキシカルボニル
- (14) N - フェニルカルバモイル
- (15) N , N - ジエチルカルバモイル
- (16) 4 - メトキシベンゾイルオキシ
- (17) N - フェニルカルバモイルオキシ
- (18) ヘキシルオキシ
- (19) 4 - ヘキシルオキシベンゾイルオキシ
- (20) エトキシ
- (21) ベンゾイルオキシ
- (22) m - ドデシルオキシフェニルチオ
- (23) t - オクチルチオ
- (24) p - フルオロベンゾイルチオ
- (25) イソブチリルチオ
- (26) p - メチルベンゼンスルフィニル
- (27) エタンスルフィニル
- (28) ベンゼンスルホニル
- (29) メタンスルホニル
- (30) 2 - メトキシエトキシ
- (31) プロポキシ
- (32) 2 - ヒドロキシエトキシ
- (33) 2 - カルボキシエトキシ
- (34) 3 - ヘプテニルオキシ

20

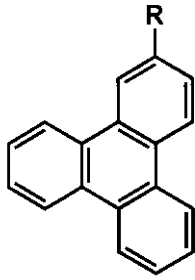
30

40

50

- (3 5) 2 - フェニルエトキシ
 (3 6) トリクロロメトキシ
 (3 7) 2 - プロピニルオキシ
 (3 8) 2 , 4 - オクタジニルオキシ
 (3 9) パーフルオロベンチルオキシ
 (4 0) エトキシカルボニルメトキシ
 (4 1) p - メトキシフェノキシ
 (4 2) m - エトキシフェノキシ
 (4 3) o - クロロフェノキシ
 (4 4) m - ドデシルオキシフェノキシ 10
 (4 5) 4 - ピリジルオキシ
 (4 6) ペンタフルオロベンゾイルオキシ
 (4 7) p - ヘキシルオキシベンゾイルオキシ
 (4 8) 1 - ナフトイルオキシ
 (4 9) 2 - ナフトイルオキシ
 (5 0) 5 - イミダゾールカルボニルオキシ
 (5 1) o - フェノキシカルボニルベンゾイルオキシ
 (5 2) m - (2 - メトキシエトキシ) ベンゾイルオキシ
 (5 3) o - カルボキシベンゾイルオキシ
 (5 4) p - ホルミルベンゾイルオキシ 20
 (5 5) m - エトキシカルボニルベンゾイルオキシ
 (5 6) p - ピバロイルベンゾイルオキシ
 (5 7) プロピオニルオキシ
 (5 8) フェニルアセトキシ
 (5 9) シンナモイルオキシ
 (6 0) ヒドロキシアセトキシ
 (6 1) エトキシカルボニルアセトキシ
 (6 2) m - ブトキシフェニルプロピオロイルオキシ
 (6 3) プロピオロイルオキシ
 (6 4) トリメチルシリルプロピオロイルオキシ 30
 (6 5) 4 - オクテノイルオキシ
 (6 6) 3 - ヒドロキシプロピオニルオキシ
 (6 7) 2 - メトキシエトキシアセトキシ
 (6 8) パーフルオロブチリルオキシ
 (6 9) メタンスルホニルオキシ
 (7 0) p - トルエンスルホニルオキシ
 (7 1) トリエチルシリル
 (7 2) m - ブトキシフェノキシカルボニルアミノ
 (7 3) ヘキシル
 (7 4) フェニル 40
 (7 5) 4 - ピリジル
 (7 6) ベンジルオキシカルボニルオキシ
 (7 7) m - クロロベンズアミド
 (7 8) 4 - メチルアニリノ
【 0 0 7 7 】
【 化 4 】

(79)~(85)



10

【 0 0 7 8 】

(7 9) ニトロ

(8 0) スルホ

(8 1) ホルミル

(8 2) カルボキシル

(8 3) メトキシカルボニル

(8 4) ベンジルオキシカルボニル

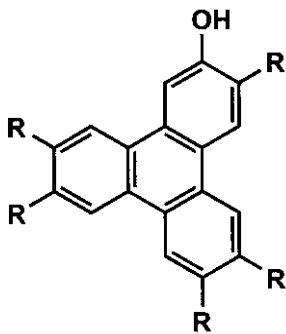
(8 5) フェノキシカルボニル

【 0 0 7 9 】

【 化 5 】

20

(86)~(90)



30

【 0 0 8 0 】

(8 6) プトキシ

(8 7) ヘキシルオキシ

(8 8) ドデシルオキシ

(8 9) ヘキサノイルオキシ

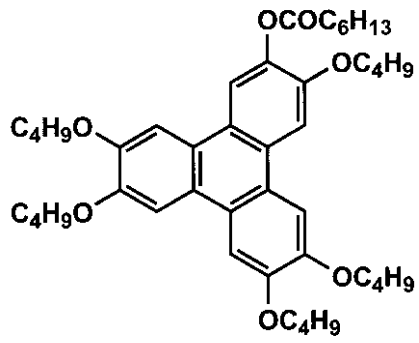
(9 0) カルボキシメトキシ

【 0 0 8 1 】

【 化 6 】

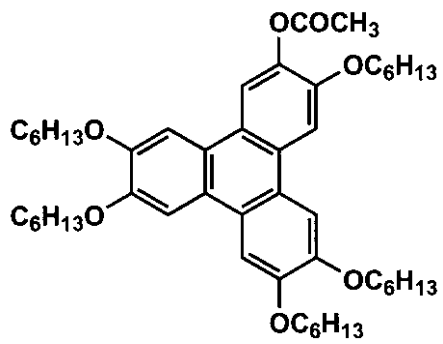
40

(91)



10

(92)

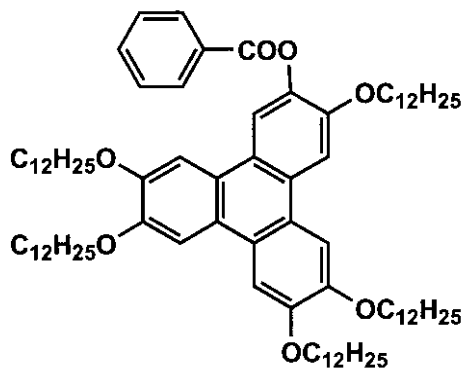


20

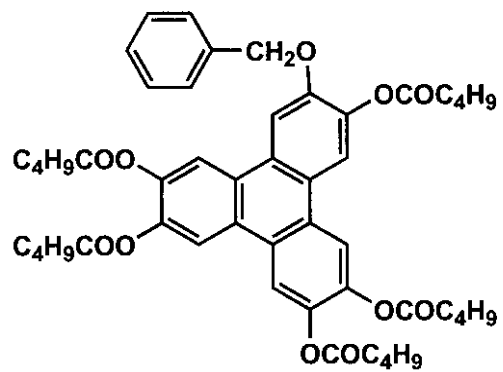
【 0 0 8 2 】

【 化 7 】

(93)



(94)



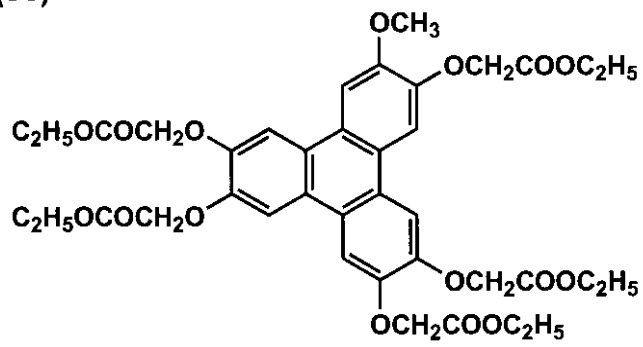
30

40

【 0 0 8 3 】

【 化 8 】

(95)

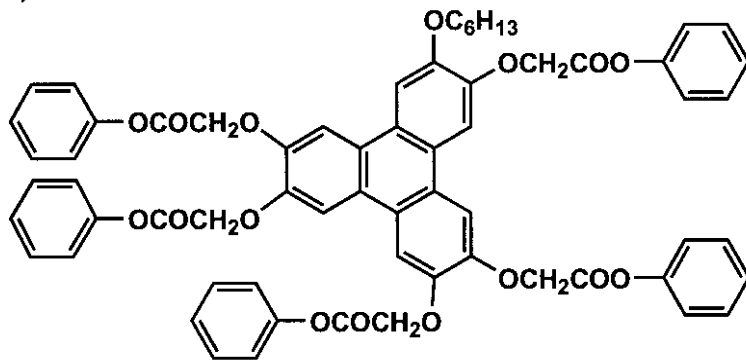


10

【 0 0 8 4 】

【 化 9 】

(96)

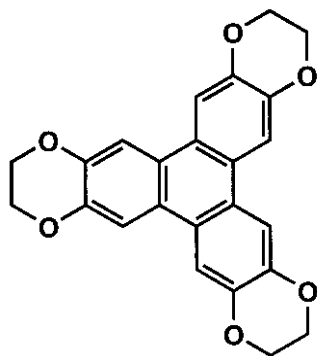


20

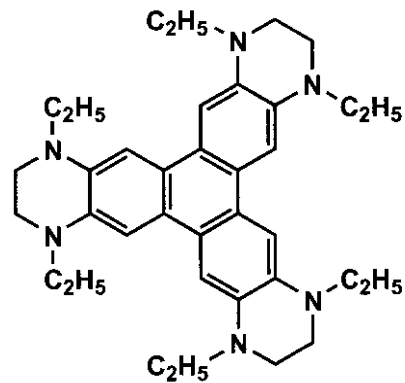
【 0 0 8 5 】

【 化 1 0 】

(97)



(98)



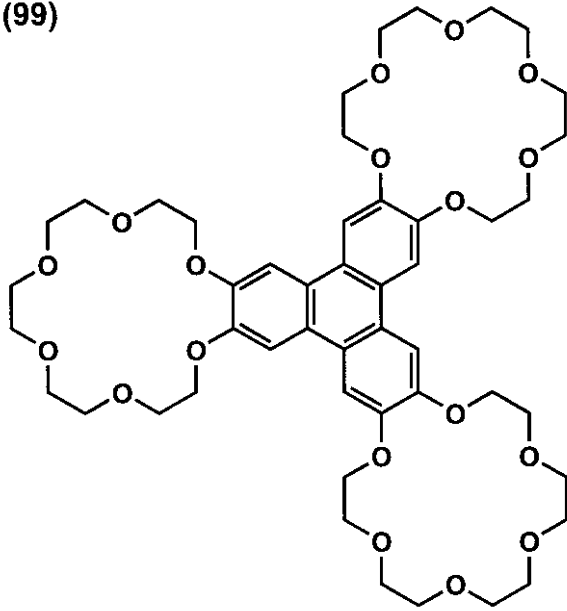
40

【 0 0 8 6 】

50

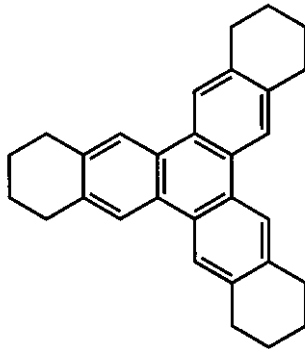
【化 1 1】

(99)



10

(100)



20

30

【 0 0 8 7 】

円盤状化合物としては、1, 3, 5 - トリアジン環を有する化合物又はポルフィリン骨格を有する化合物を好ましく用いることができる。

【 0 0 8 8 】

1, 3, 5 - トリアジン環を有する化合物は、中でも、下記一般式(III)で表される化合物が好ましい。

【 0 0 8 9 】

【化 1 2】

一般式(III)



10

【0090】

一般式(III)において、X¹は、単結合、-NR₄-、-O-又は-S-であり；X²は単結合、-NR₅-、-O-又は-S-であり；X³は単結合、-NR₆-、-O-又は-S-であり；R¹、R²及びR³はアルキル基、アルケニル基、アリール基又は複素環基であり；そして、R₄、R₅及びR₆は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又は複素環基である。一般式(I)で表される化合物は、メラミン化合物であることが特に好ましい。

20

【0091】

メラミン化合物では、一般式(I)において、X¹、X²及びX³が、それぞれ、-NR₄-、-NR₅-及び-NR₆-であるか、あるいは、X¹、X²及びX³が単結合であり、かつ、R¹、R²及びR³が窒素原子に遊離原子価をもつ複素環基である。-X¹-R¹、-X²-R²及び-X³-R³は、同一の置換基であることが好ましい。R¹、R²及びR³は、アリール基であることが特に好ましい。R₄、R₅及びR₆は、水素原子であることが特に好ましい。

【0092】

上記アルキル基は、環状アルキル基よりも鎖状アルキル基である方が好ましい。分岐を有する鎖状アルキル基よりも、直鎖状アルキル基の方が好ましい。

30

【0093】

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であること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。

【0094】

置換基の具体例としては、例えばハロゲン原子、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、エポキシエチルオキシ等の各基)及びアシルオキシ基(例えば、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ)等が挙げられる。上記アルケニル基は、環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基である方が好ましい。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の方が好ましい。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。

40

【0095】

置換基の具体例としては、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、エポキシエチルオキシ等の各基)又はアシルオキシ基(例えば、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ等の各基)が挙げられる。

【0096】

上記アリール基は、フェニル基又はナフチル基であることが好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。アリール基は置換基を有していてもよい。

50

【 0 0 9 7 】

置換基の具体例としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、カルボキシル、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、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、スルホンアミド基、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、アルケニルチオ基、アリールチオ基及びアシル基が含まれる。上記アルキル基は、前述したアルキル基と同義である。

【 0 0 9 8 】

アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキル置換スルファモイル基、スルホンアミド基、アルキル置換カルバモイル基、アミド基、アルキルチオ基とアシル基のアルキル部分も、前述したアルキル基と同義である。

【 0 0 9 9 】

上記アルケニル基は、前述したアルケニル基と同義である。

アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシカルボニル基、アルケニル置換スルファモイル基、スルホンアミド基、アルケニル置換カルバモイル基、アミド基、アルケニルチオ基及びアシル基のアルケニル部分も、前述したアルケニル基と同義である。

【 0 1 0 0 】

上記アリール基の具体例としては、例えば、フェニル、 -ナフチル 、 -ナフチル 、4- -メトキシフェニル 、3, 4- -ジエトキシフェニル 、4- -オクチルオキシフェニル 又は4- -ドデシルオキシフェニル 等の各基が挙げられる。

【 0 1 0 1 】

アリールオキシ基、アシルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリール置換スルファモイル基、スルホンアミド基、アリール置換カルバモイル基、アミド基、アリールチオ基およびアシル基の部分の例は、上記アリール基と同義である。

【 0 1 0 2 】

X^1 、 X^2 又は X^3 が -NR- 、 -O- 又は -S- である場合の複素環基は、芳香族性を有することが好ましい。

【 0 1 0 3 】

芳香族性を有する複素環基中の複素環としては、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員環又は7員環であることが好ましく、5員環又は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。

【 0 1 0 4 】

複素環中のヘテロ原子は、N、S又はO等の各原子であることが好ましく、N原子であることが特に好ましい。

【 0 1 0 5 】

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、例えば、2- -ピリジル 又は4- -ピリジル 等の各基）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。

【 0 1 0 6 】

X^1 、 X^2 又は X^3 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員環又は7員環であることが好ましく、5員環又は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。

【 0 1 0 7 】

また、複素環基中のヘテロ原子は、窒素原子以外のヘテロ原子（例えば、O原子、S原子）を有していてもよい。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具体例は、上記アリール部分の置換基の具体例と同義である。

10

20

30

40

50

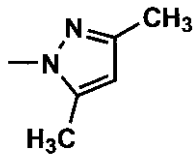
【 0 1 0 8 】

以下に、窒素原子に遊離原子価をもつ複素環基の具体例を示す。

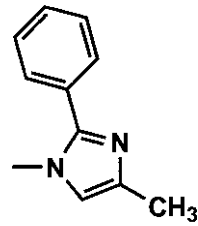
【 0 1 0 9 】

【 化 1 3 】

(Hc-1)

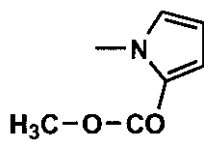


(Hc-2)

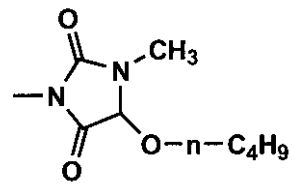


10

(Hc-3)

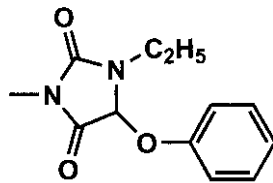


(Hc-4)

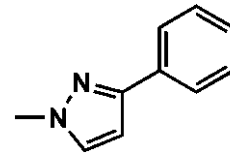


20

(Hc-5)



(Hc-6)

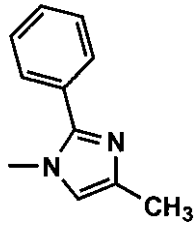


【 0 1 1 0 】

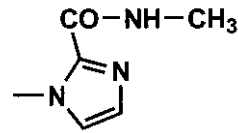
【 化 1 4 】

30

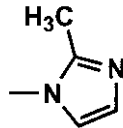
(Hc-7)



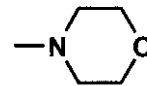
(Hc-8)



(Hc-9)

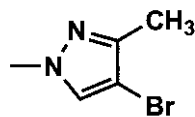


(Hc-10)

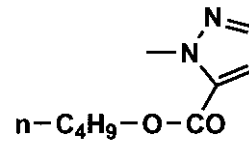


10

(Hc-11)



(Hc-12)



20

【 0 1 1 1 】

1, 3, 5 - トリアジン環を有する化合物の分子量は、300 ~ 2000 であることが好ましい。該化合物の沸点は、260 以上であることが好ましい。沸点は、市販の測定装置（例えば、TG / DTA 100、セイコー電子工業（株）製）を用いて測定できる。

【 0 1 1 2 】

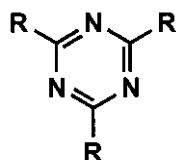
以下に、1, 3, 5 - トリアジン環を有する化合物の具体例を示す。
なお、以下に示す複数の R は、同一の基を表す。

30

【 0 1 1 3 】

【 化 1 5 】

(1)~(12)



40

【 0 1 1 4 】

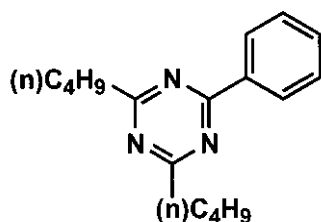
- (1) ブチル
- (2) 2 - メトキシ - 2 - エトキシエチル
- (3) 5 - ウンデセニル
- (4) フェニル

50

- (5) 4 - エトキシカルボニルフェニル
 (6) 4 - ブトキシフェニル
 (7) p - ビフェニリル
 (8) 4 - ピリジル
 (9) 2 - ナフチル
 (10) 2 - メチルフェニル
 (11) 3 , 4 - ジメトキシフェニル
 (12) 2 - フリル
 【 0 1 1 5 】
 【 化 1 6 】

10

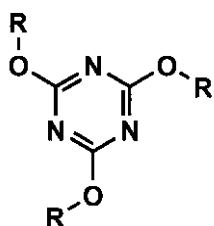
(13)



20

- 【 0 1 1 6 】
 【 化 1 7 】

(14)~(79)



30

- 【 0 1 1 7 】
 (1 4) フェニル
 (1 5) 3 - エトキシカルボニルフェニル
 (1 6) 3 - ブトキシフェニル
 (1 7) m - ビフェニリル
 (1 8) 3 - フェニルチオフェニル
 (1 9) 3 - クロロフェニル
 (2 0) 3 - ベンゾイルフェニル
 (2 1) 3 - アセトキシフェニル
 (2 2) 3 - ベンゾイルオキシフェニル
 (2 3) 3 - フェノキシカルボニルフェニル
 (2 4) 3 - メトキシフェニル
 (2 5) 3 - アニリノフェニル
 (2 6) 3 - イソブチリルアミノフェニル
 (2 7) 3 - フェノキシカルボニルアミノフェニル
 (2 8) 3 - (3 - エチルウレイド) フェニル

40

50

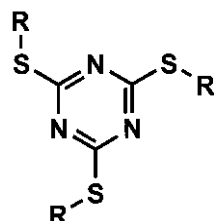
(2 9) 3 - (3 , 3 - ジエチルウレイド) フェニル	
(3 0) 3 - メチルフェニル	
(3 1) 3 - フェノキシフェニル	
(3 2) 3 - ヒドロキシフェニル	
(3 3) 4 - エトキシカルボニルフェニル	
(3 4) 4 - プトキシフェニル	
(3 5) p - ビフェニル	
(3 6) 4 - フェニルチオフェニル	
(3 7) 4 - クロロフェニル	
(3 8) 4 - ベンゾイルフェニル	10
(3 9) 4 - アセトキシフェニル	
(4 0) 4 - ベンゾイルオキシフェニル	
(4 1) 4 - フェノキシカルボニルフェニル	
(4 2) 4 - メトキシフェニル	
(4 3) 4 - アニリノフェニル	
(4 4) 4 - イソブチリルアミノフェニル	
(4 5) 4 - フェノキシカルボニルアミノフェニル	
(4 6) 4 - (3 - エチルウレイド) フェニル	
(4 7) 4 - (3 , 3 - ジエチルウレイド) フェニル	
(4 8) 4 - メチルフェニル	20
(4 9) 4 - フェノキシフェニル	
(5 0) 4 - ヒドロキシフェニル	
(5 1) 3 , 4 - ジエトキシカルボニルフェニル	
(5 2) 3 , 4 - ジプトキシフェニル	
(5 3) 3 , 4 - ジフェニルフェニル	
(5 4) 3 , 4 - ジフェニルチオフェニル	
(5 5) 3 , 4 - ジクロロフェニル	
(5 6) 3 , 4 - ジベンゾイルフェニル	
(5 7) 3 , 4 - ジアセトキシフェニル	
(5 8) 3 , 4 - ジベンゾイルオキシフェニル	30
(5 9) 3 , 4 - ジフェノキシカルボニルフェニル	
(6 0) 3 , 4 - ジメトキシフェニル	
(6 1) 3 , 4 - ジアニリノフェニル	
(6 2) 3 , 4 - ジメチルフェニル	
(6 3) 3 , 4 - ジフェノキシフェニル	
(6 4) 3 , 4 - ジヒドロキシフェニル	
(6 5) 2 - ナフチル	
(6 6) 3 , 4 , 5 - トリエトキシカルボニルフェニル	
(6 7) 3 , 4 , 5 - トリプトキシフェニル	
(6 8) 3 , 4 , 5 - トリフェニルフェニル	40
(6 9) 3 , 4 , 5 - トリフェニルチオフェニル	
(7 0) 3 , 4 , 5 - トリクロロフェニル	
(7 1) 3 , 4 , 5 - トリベンゾイルフェニル	
(7 2) 3 , 4 , 5 - トリアセトキシフェニル	
(7 3) 3 , 4 , 5 - トリベンゾイルオキシフェニル	
(7 4) 3 , 4 , 5 - トリフェノキシカルボニルフェニル	
(7 5) 3 , 4 , 5 - トリメトキシフェニル	
(7 6) 3 , 4 , 5 - トリアニリノフェニル	
(7 7) 3 , 4 , 5 - トリメチルフェニル	
(7 8) 3 , 4 , 5 - トリフェノキシフェニル	50

(7 9) 3 , 4 , 5 - トリヒドロキシフェニル

【 0 1 1 8 】

【 化 1 8 】

(80)~(145)



10

【 0 1 1 9 】

(8 0) フェニル

(8 1) 3 - エトキシカルボニルフェニル

(8 2) 3 - ブトキシフェニル

(8 3) m - ビフェニリル

(8 4) 3 - フェニルチオフェニル

(8 5) 3 - クロロフェニル

(8 6) 3 - ベンゾイルフェニル

(8 7) 3 - アセトキシフェニル

(8 8) 3 - ベンゾイルオキシフェニル

(8 9) 3 - フェノキシカルボニルフェニル

(9 0) 3 - メトキシフェニル

(9 1) 3 - アニリノフェニル

(9 2) 3 - イソブチリルアミノフェニル

(9 3) 3 - フェノキシカルボニルアミノフェニル

(9 4) 3 - (3 - エチルウレイド) フェニル

(9 5) 3 - (3 , 3 - ジエチルウレイド) フェニル

(9 6) 3 - メチルフェニル

(9 7) 3 - フェノキシフェニル

(9 8) 3 - ヒドロキシフェニル

(9 9) 4 - エトキシカルボニルフェニル

(1 0 0) 4 - ブトキシフェニル

(1 0 1) p - ビフェニリル

(1 0 2) 4 - フェニルチオフェニル

(1 0 3) 4 - クロロフェニル

(1 0 4) 4 - ベンゾイルフェニル

(1 0 5) 4 - アセトキシフェニル

(1 0 6) 4 - ベンゾイルオキシフェニル

(1 0 7) 4 - フェノキシカルボニルフェニル

(1 0 8) 4 - メトキシフェニル

(1 0 9) 4 - アニリノフェニル

(1 1 0) 4 - イソブチリルアミノフェニル

(1 1 1) 4 - フェノキシカルボニルアミノフェニル

(1 1 2) 4 - (3 - エチルウレイド) フェニル

(1 1 3) 4 - (3 , 3 - ジエチルウレイド) フェニル

(1 1 4) 4 - メチルフェニル

20

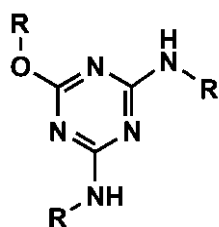
30

40

50

- (1 1 5) 4 - フェノキシフェニル
 (1 1 6) 4 - ヒドロキシフェニル
 (1 1 7) 3 , 4 - ジエトキシカルボニルフェニル
 (1 1 8) 3 , 4 - ジプトキシフェニル
 (1 1 9) 3 , 4 - ジフェニルフェニル
 (1 2 0) 3 , 4 - ジフェニルチオフェニル
 (1 2 1) 3 , 4 - ジクロロフェニル
 (1 2 2) 3 , 4 - ジベンゾイルフェニル
 (1 2 3) 3 , 4 - ジアセトキシフェニル
 (1 2 4) 3 , 4 - ジベンゾイルオキシフェニル 10
 (1 2 5) 3 , 4 - ジフェノキシカルボニルフェニル
 (1 2 6) 3 , 4 - ジメトキシフェニル
 (1 2 7) 3 , 4 - ジアニリノフェニル
 (1 2 8) 3 , 4 - ジメチルフェニル
 (1 2 9) 3 , 4 - ジフェノキシフェニル
 (1 3 0) 3 , 4 - ジヒドロキシフェニル
 (1 3 1) 2 - ナフチル
 (1 3 2) 3 , 4 , 5 - トリエトキシカルボニルフェニル
 (1 3 3) 3 , 4 , 5 - トリプトキシフェニル
 (1 3 4) 3 , 4 , 5 - トリフェニルフェニル 20
 (1 3 5) 3 , 4 , 5 - トリフェニルチオフェニル
 (1 3 6) 3 , 4 , 5 - トリクロロフェニル
 (1 3 7) 3 , 4 , 5 - トリベンゾイルフェニル
 (1 3 8) 3 , 4 , 5 - トリアセトキシフェニル
 (1 3 9) 3 , 4 , 5 - トリベンゾイルオキシフェニル
 (1 4 0) 3 , 4 , 5 - トリフェノキシカルボニルフェニル
 (1 4 1) 3 , 4 , 5 - トリメトキシフェニル
 (1 4 2) 3 , 4 , 5 - トリアニリノフェニル
 (1 4 3) 3 , 4 , 5 - トリメチルフェニル
 (1 4 4) 3 , 4 , 5 - トリフェノキシフェニル 30
 (1 4 5) 3 , 4 , 5 - トリヒドロキシフェニル
 【 0 1 2 0 】
 【 化 1 9 】

(146)~(164)



40

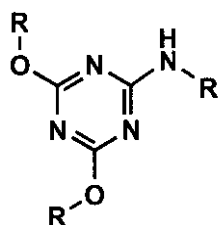
【 0 1 2 1 】

- (1 4 6) フェニル
 (1 4 7) 4 - エトキシカルボニルフェニル
 (1 4 8) 4 - プトキシフェニル
 (1 4 9) p - ビフェニリル
 (1 5 0) 4 - フェニルチオフェニル 50

- (1 5 1) 4 - クロロフェニル
 (1 5 2) 4 - ベンゾイルフェニル
 (1 5 3) 4 - アセトキシフェニル
 (1 5 4) 4 - ベンゾイルオキシフェニル
 (1 5 5) 4 - フェノキシカルボニルフェニル
 (1 5 6) 4 - メトキシフェニル
 (1 5 7) 4 - アニリノフェニル
 (1 5 8) 4 - イソブチリルアミノフェニル
 (1 5 9) 4 - フェノキシカルボニルアミノフェニル
 (1 6 0) 4 - (3 - エチルウレイド) フェニル
 (1 6 1) 4 - (3 , 3 - ジエチルウレイド) フェニル
 (1 6 2) 4 - メチルフェニル
 (1 6 3) 4 - フェノキシフェニル
 (1 6 4) 4 - ヒドロキシフェニル
 【 0 1 2 2 】
 【 化 2 0 】

10

(165)~(183)



20

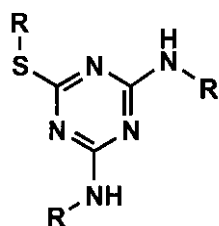
【 0 1 2 3 】

- (1 6 5) フェニル
 (1 6 6) 4 - エトキシカルボニルフェニル
 (1 6 7) 4 - ブトキシフェニル
 (1 6 8) p - ビフェニリル
 (1 6 9) 4 - フェニルチオフェニル
 (1 7 0) 4 - クロロフェニル
 (1 7 1) 4 - ベンゾイルフェニル
 (1 7 2) 4 - アセトキシフェニル
 (1 7 3) 4 - ベンゾイルオキシフェニル
 (1 7 4) 4 - フェノキシカルボニルフェニル
 (1 7 5) 4 - メトキシフェニル
 (1 7 6) 4 - アニリノフェニル
 (1 7 7) 4 - イソブチリルアミノフェニル
 (1 7 8) 4 - フェノキシカルボニルアミノフェニル
 (1 7 9) 4 - (3 - エチルウレイド) フェニル
 (1 8 0) 4 - (3 , 3 - ジエチルウレイド) フェニル
 (1 8 1) 4 - メチルフェニル
 (1 8 2) 4 - フェノキシフェニル
 (1 8 3) 4 - ヒドロキシフェニル
 【 0 1 2 4 】
 【 化 2 1 】

30

40

(184)~(202)



10

【 0 1 2 5 】

- (1 8 4) フェニル
- (1 8 5) 4 - エトキシカルボニルフェニル
- (1 8 6) 4 - ブトキシフェニル
- (1 8 7) p - ビフェニリル
- (1 8 8) 4 - フェニルチオフェニル
- (1 8 9) 4 - クロロフェニル
- (1 9 0) 4 - ベンゾイルフェニル
- (1 9 1) 4 - アセトキシフェニル
- (1 9 2) 4 - ベンゾイルオキシフェニル
- (1 9 3) 4 - フェノキシカルボニルフェニル
- (1 9 4) 4 - メトキシフェニル
- (1 9 5) 4 - アニリノフェニル
- (1 9 6) 4 - イソブチリルアミノフェニル
- (1 9 7) 4 - フェノキシカルボニルアミノフェニル
- (1 9 8) 4 - (3 - エチルウレイド) フェニル
- (1 9 9) 4 - (3 , 3 - ジエチルウレイド) フェニル
- (2 0 0) 4 - メチルフェニル
- (2 0 1) 4 - フェノキシフェニル
- (2 0 2) 4 - ヒドロキシフェニル

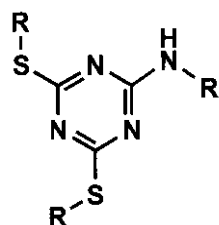
20

30

【 0 1 2 6 】

【 化 2 2 】

(203)~(221)



40

【 0 1 2 7 】

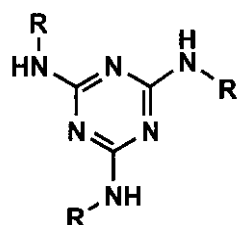
- (2 0 3) フェニル
- (2 0 4) 4 - エトキシカルボニルフェニル
- (2 0 5) 4 - ブトキシフェニル
- (2 0 6) p - ビフェニリル
- (2 0 7) 4 - フェニルチオフェニル

50

- (208) 4 - クロロフェニル
 (209) 4 - ベンゾイルフェニル
 (210) 4 - アセトキシフェニル
 (211) 4 - ベンゾイルオキシフェニル
 (212) 4 - フェノキシカルボニルフェニル
 (213) 4 - メトキシフェニル
 (214) 4 - アニリノフェニル
 (215) 4 - イソブチリルアミノフェニル
 (216) 4 - フェノキシカルボニルアミノフェニル
 (217) 4 - (3 - エチルウレイド) フェニル
 (218) 4 - (3, 3 - ジエチルウレイド) フェニル
 (219) 4 - メチルフェニル
 (220) 4 - フェノキシフェニル
 (221) 4 - ヒドロキシフェニル
 【0128】
 【化23】

10

(222)~(419)



20

【0129】

- (222) フェニル
 (223) 4 - ブチルフェニル
 (224) 4 - (2 - メトキシ - 2 - エトキシエチル) フェニル
 (225) 4 - (5 - ノネニル) フェニル
 (226) p - ビフェニリル
 (227) 4 - エトキシカルボニルフェニル
 (228) 4 - ブトキシフェニル
 (229) 4 - メチルフェニル
 (230) 4 - クロロフェニル
 (231) 4 - フェニルチオフェニル
 (232) 4 - ベンゾイルフェニル
 (233) 4 - アセトキシフェニル
 (234) 4 - ベンゾイルオキシフェニル
 (235) 4 - フェノキシカルボニルフェニル
 (236) 4 - メトキシフェニル
 (237) 4 - アニリノフェニル
 (238) 4 - イソブチリルアミノフェニル
 (239) 4 - フェノキシカルボニルアミノフェニル
 (240) 4 - (3 - エチルウレイド) フェニル
 (241) 4 - (3, 3 - ジエチルウレイド) フェニル
 (242) 4 - フェノキシフェニル
 (243) 4 - ヒドロキシフェニル

30

40

50

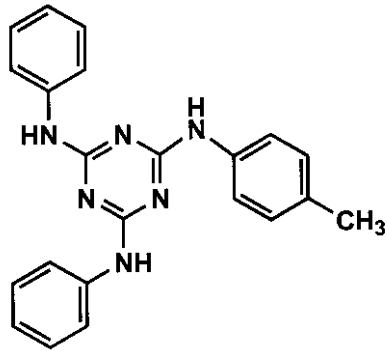
(2 4 4) 3 - ブチルフェニル	
(2 4 5) 3 - (2 - メトキシ - 2 - エトキシエチル) フェニル	
(2 4 6) 3 - (5 - ノネニル) フェニル	
(2 4 7) m - ビフェニリル	
(2 4 8) 3 - エトキシカルボニルフェニル	
(2 4 9) 3 - ブトキシフェニル	
(2 5 0) 3 - メチルフェニル	
(2 5 1) 3 - クロロフェニル	
(2 5 2) 3 - フェニルチオフェニル	
(2 5 3) 3 - ベンゾイルフェニル	10
(2 5 4) 3 - アセトキシフェニル	
(2 5 5) 3 - ベンゾイルオキシフェニル	
(2 5 6) 3 - フェノキシカルボニルフェニル	
(2 5 7) 3 - メトキシフェニル	
(2 5 8) 3 - アニリノフェニル	
(2 5 9) 3 - イソブチリルアミノフェニル	
(2 6 0) 3 - フェノキシカルボニルアミノフェニル	
(2 6 1) 3 - (3 - エチルウレイド) フェニル	
(2 6 2) 3 - (3 , 3 - ジエチルウレイド) フェニル	
(2 6 3) 3 - フェノキシフェニル	20
(2 6 4) 3 - ヒドロキシフェニル	
(2 6 5) 2 - ブチルフェニル	
(2 6 6) 2 - (2 - メトキシ - 2 - エトキシエチル) フェニル	
(2 6 7) 2 - (5 - ノネニル) フェニル	
(2 6 8) o - ビフェニリル	
(2 6 9) 2 - エトキシカルボニルフェニル	
(2 7 0) 2 - ブトキシフェニル	
(2 7 1) 2 - メチルフェニル	
(2 7 2) 2 - クロロフェニル	
(2 7 3) 2 - フェニルチオフェニル	30
(2 7 4) 2 - ベンゾイルフェニル	
(2 7 5) 2 - アセトキシフェニル	
(2 7 6) 2 - ベンゾイルオキシフェニル	
(2 7 7) 2 - フェノキシカルボニルフェニル	
(2 7 8) 2 - メトキシフェニル	
(2 7 9) 2 - アニリノフェニル	
(2 8 0) 2 - イソブチリルアミノフェニル	
(2 8 1) 2 - フェノキシカルボニルアミノフェニル	
(2 8 2) 2 - (3 - エチルウレイド) フェニル	
(2 8 3) 2 - (3 , 3 - ジエチルウレイド) フェニル	40
(2 8 4) 2 - フェノキシフェニル	
(2 8 5) 2 - ヒドロキシフェニル	
(2 8 6) 3 , 4 - ジブチルフェニル	
(2 8 7) 3 , 4 - ジ (2 - メトキシ - 2 - エトキシエチル) フェニル	
(2 8 8) 3 , 4 - ジフェニルフェニル	
(2 8 9) 3 , 4 - ジエトキシカルボニルフェニル	
(2 9 0) 3 , 4 - ジドデシルオキシフェニル	
(2 9 1) 3 , 4 - ジメチルフェニル	
(2 9 2) 3 , 4 - ジクロロフェニル	
(2 9 3) 3 , 4 - ジベンゾイルフェニル	50

(2 9 4) 3 , 4 - ジアセトキシフェニル	
(2 9 5) 3 , 4 - ジメトキシフェニル	
(2 9 6) 3 , 4 - ジ - N - メチルアミノフェニル	
(2 9 7) 3 , 4 - ジイソブチリルアミノフェニル	
(2 9 8) 3 , 4 - ジフェノキシフェニル	
(2 9 9) 3 , 4 - ジヒドロキシフェニル	
(3 0 0) 3 , 5 - ジブチルフェニル	
(3 0 1) 3 , 5 - ジ (2 - メトキシ - 2 - エトキシエチル) フェニル	
(3 0 2) 3 , 5 - ジフェニルフェニル	
(3 0 3) 3 , 5 - ジエトキシカルボニルフェニル	10
(3 0 4) 3 , 5 - ジドデシルオキシフェニル	
(3 0 5) 3 , 5 - ジメチルフェニル	
(3 0 6) 3 , 5 - ジクロロフェニル	
(3 0 7) 3 , 5 - ジベンゾイルフェニル	
(3 0 8) 3 , 5 - ジアセトキシフェニル	
(3 0 9) 3 , 5 - ジメトキシフェニル	
(3 1 0) 3 , 5 - ジ - N - メチルアミノフェニル	
(3 1 1) 3 , 5 - ジイソブチリルアミノフェニル	
(3 1 2) 3 , 5 - ジフェノキシフェニル	
(3 1 3) 3 , 5 - ジヒドロキシフェニル	20
(3 1 4) 2 , 4 - ジブチルフェニル	
(3 1 5) 2 , 4 - ジ (2 - メトキシ - 2 - エトキシエチル) フェニル	
(3 1 6) 2 , 4 - ジフェニルフェニル	
(3 1 7) 2 , 4 - ジエトキシカルボニルフェニル	
(3 1 8) 2 , 4 - ジドデシルオキシフェニル	
(3 1 9) 2 , 4 - ジメチルフェニル	
(3 2 0) 2 , 4 - ジクロロフェニル	
(3 2 1) 2 , 4 - ジベンゾイルフェニル	
(3 2 2) 2 , 4 - ジアセトキシフェニル	
(3 2 3) 2 , 4 - ジメトキシフェニル	30
(3 2 4) 2 , 4 - ジ - N - メチルアミノフェニル	
(3 2 5) 2 , 4 - ジイソブチリルアミノフェニル	
(3 2 6) 2 , 4 - ジフェノキシフェニル	
(3 2 7) 2 , 4 - ジヒドロキシフェニル	
(3 2 8) 2 , 3 - ジブチルフェニル	
(3 2 9) 2 , 3 - ジ (2 - メトキシ - 2 - エトキシエチル) フェニル	
(3 3 0) 2 , 3 - ジフェニルフェニル	
(3 3 1) 2 , 3 - ジエトキシカルボニルフェニル	
(3 3 2) 2 , 3 - ジドデシルオキシフェニル	
(3 3 3) 2 , 3 - ジメチルフェニル	40
(3 3 4) 2 , 3 - ジクロロフェニル	
(3 3 5) 2 , 3 - ジベンゾイルフェニル	
(3 3 6) 2 , 3 - ジアセトキシフェニル	
(3 3 7) 2 , 3 - ジメトキシフェニル	
(3 3 8) 2 , 3 - ジ - N - メチルアミノフェニル	
(3 3 9) 2 , 3 - ジイソブチリルアミノフェニル	
(3 4 0) 2 , 3 - ジフェノキシフェニル	
(3 4 1) 2 , 3 - ジヒドロキシフェニル	
(3 4 2) 2 , 6 - ジブチルフェニル	
(3 4 3) 2 , 6 - ジ (2 - メトキシ - 2 - エトキシエチル) フェニル	50

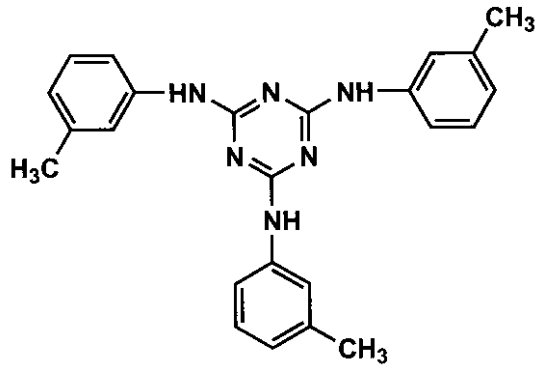
(3 4 4) 2 , 6 - ジフェニルフェニル	
(3 4 5) 2 , 6 - ジエトキシカルボニルフェニル	
(3 4 6) 2 , 6 - ジドデシルオキシフェニル	
(3 4 7) 2 , 6 - ジメチルフェニル	
(3 4 8) 2 , 6 - ジクロロフェニル	
(3 4 9) 2 , 6 - ジベンゾイルフェニル	
(3 5 0) 2 , 6 - ジアセトキシフェニル	
(3 5 1) 2 , 6 - ジメトキシフェニル	
(3 5 2) 2 , 6 - ジ - N - メチルアミノフェニル	
(3 5 3) 2 , 6 - ジイソブチリルアミノフェニル	10
(3 5 4) 2 , 6 - ジフェノキシフェニル	
(3 5 5) 2 , 6 - ジヒドロキシフェニル	
(3 5 6) 3 , 4 , 5 - トリブチルフェニル	
(3 5 7) 3 , 4 , 5 - トリ (2 - メトキシ - 2 - エトキシエチル) フェニル	
(3 5 8) 3 , 4 , 5 - トリフェニルフェニル	
(3 5 9) 3 , 4 , 5 - トリエトキシカルボニルフェニル	
(3 6 0) 3 , 4 , 5 - トリドデシルオキシフェニル	
(3 6 1) 3 , 4 , 5 - トリメチルフェニル	
(3 6 2) 3 , 4 , 5 - トリクロロフェニル	
(3 6 3) 3 , 4 , 5 - トリベンゾイルフェニル	20
(3 6 4) 3 , 4 , 5 - トリアセトキシフェニル	
(3 6 5) 3 , 4 , 5 - トリメトキシフェニル	
(3 6 6) 3 , 4 , 5 - トリ - N - メチルアミノフェニル	
(3 6 7) 3 , 4 , 5 - トリイソブチリルアミノフェニル	
(3 6 8) 3 , 4 , 5 - トリフェノキシフェニル	
(3 6 9) 3 , 4 , 5 - トリヒドロキシフェニル	
(3 7 0) 2 , 4 , 6 - トリブチルフェニル	
(3 7 1) 2 , 4 , 6 - トリ (2 - メトキシ - 2 - エトキシエチル) フェニル	
(3 7 2) 2 , 4 , 6 - トリフェニルフェニル	
(3 7 3) 2 , 4 , 6 - トリエトキシカルボニルフェニル	30
(3 7 4) 2 , 4 , 6 - トリドデシルオキシフェニル	
(3 7 5) 2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル	
(3 7 6) 2 , 4 , 6 - トリクロロフェニル	
(3 7 7) 2 , 4 , 6 - トリベンゾイルフェニル	
(3 7 8) 2 , 4 , 6 - トリアセトキシフェニル (3 7 9) 2 , 4 , 6 - トリメトキシフェニル	
(3 8 0) 2 , 4 , 6 - トリ - N - メチルアミノフェニル	
(3 8 1) 2 , 4 , 6 - トリイソブチリルアミノフェニル	
(3 8 2) 2 , 4 , 6 - トリフェノキシフェニル (3 8 3) 2 , 4 , 6 - トリヒドロキシフェニル	40
(3 8 4) ペンタフルオロフェニル	
(3 8 5) ペンタクロロフェニル	
(3 8 6) ペンタメトキシフェニル	
(3 8 7) 6 - N - メチルスルファモイル - 8 - メトキシ - 2 - ナフチル	
(3 8 8) 5 - N - メチルスルファモイル - 2 - ナフチル	
(3 8 9) 6 - N - フェニルスルファモイル - 2 - ナフチル	
(3 9 0) 5 - エトキシ - 7 - N - メチルスルファモイル - 2 - ナフチル	
(3 9 1) 3 - メトキシ - 2 - ナフチル	
(3 9 2) 1 - エトキシ - 2 - ナフチル	
(3 9 3) 6 - N - フェニルスルファモイル - 8 - メトキシ - 2 - ナフチル	50

- (3 9 4) 5 - メトキシ - 7 - N - フェニルスルファモイル - 2 - ナフチル
 (3 9 5) 1 - (4 - メチルフェニル) - 2 - ナフチル
 (3 9 6) 6 , 8 - ジ - N - メチルスルファモイル - 2 - ナフチル
 (3 9 7) 6 - N - 2 - アセトキシエチルスルファモイル - 8 - メトキシ - 2 - ナフチル
 (3 9 8) 5 - アセトキシ - 7 - N - フェニルスルファモイル - 2 - ナフチル
 (3 9 9) 3 - ベンゾイルオキシ - 2 - ナフチル
 (4 0 0) 5 - アセチルアミノ - 1 - ナフチル
 (4 0 1) 2 - メトキシ - 1 - ナフチル (4 0 2) 4 - フェノキシ - 1 - ナフチル
 (4 0 3) 5 - N - メチルスルファモイル - 1 - ナフチル
 (4 0 4) 3 - N - メチルカルバモイル - 4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチル 10
 (4 0 5) 5 - メトキシ - 6 - N - エチルスルファモイル - 1 - ナフチル
 (4 0 6) 7 - テトラデシルオキシ - 1 - ナフチル
 (4 0 7) 4 - (4 - メチルフェノキシ) - 1 - ナフチル
 (4 0 8) 6 - N - メチルスルファモイル - 1 - ナフチル
 (4 0 9) 3 - N , N - ジメチルカルバモイル - 4 - メトキシ - 1 - ナフチル
 (4 1 0) 5 - メトキシ - 6 - N - ベンジルスルファモイル - 1 - ナフチル
 (4 1 1) 3 , 6 - ジ - N - フェニルスルファモイル - 1 - ナフチル
 (4 1 2) メチル
 (4 1 3) エチル
 (4 1 4) プチル 20
 (4 1 5) オクチル
 (4 1 6) ドデシル
 (4 1 7) 2 - プトキシ - 2 - エトキシエチル
 (4 1 8) ベンジル
 (4 1 9) 4 - メトキシベンジル
 【 0 1 3 0 】
 【 化 2 4 】

(420)

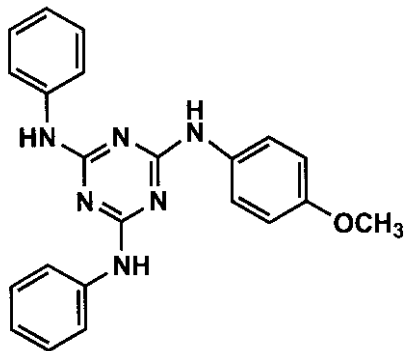


(420')

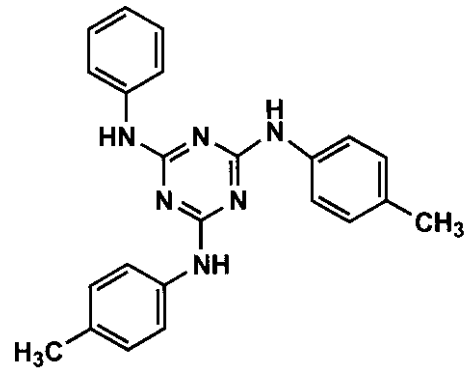


10

(421)

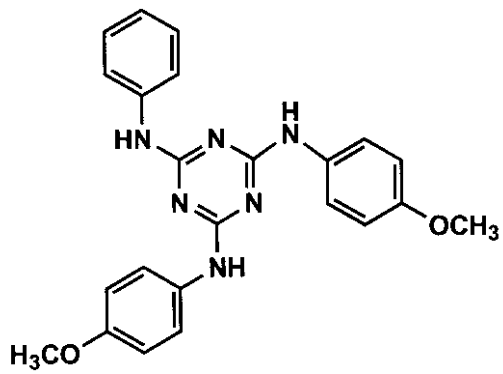


(422)

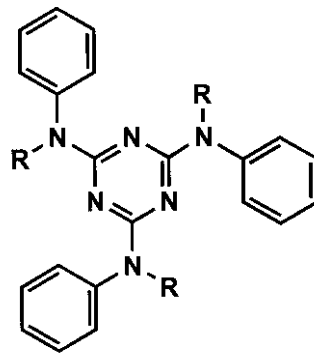


20

(423)



(424)~(426)



30

【 0 1 3 1 】

(4 2 4) メチル

(4 2 5) フェニル

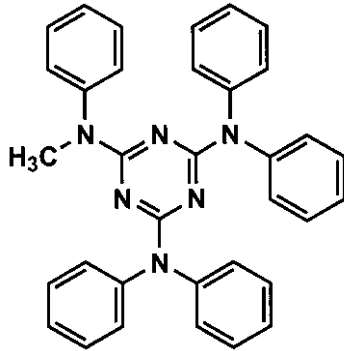
(4 2 6) プチル

【 0 1 3 2 】

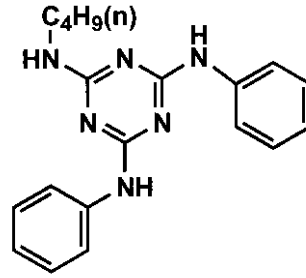
【 化 2 5 】

40

(427)

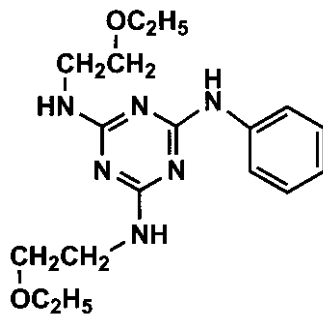


(428)

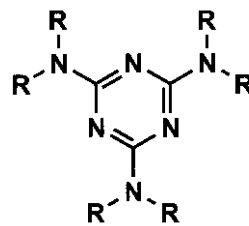


10

(429)



(430)~(437)



20

【 0 1 3 3 】

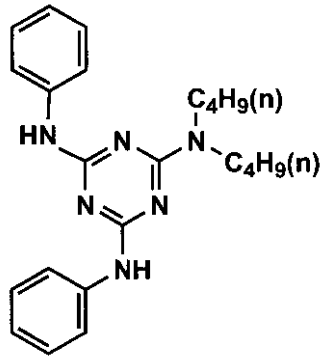
- (4 3 0) メチル
- (4 3 1) エチル
- (4 3 2) プチル
- (4 3 3) オクチル
- (4 3 4) ドデシル
- (4 3 5) 2 - ブトキシ 2 - エトキシエチル
- (4 3 6) ベンジル
- (4 3 7) 4 - メトキシベンジル

【 0 1 3 4 】

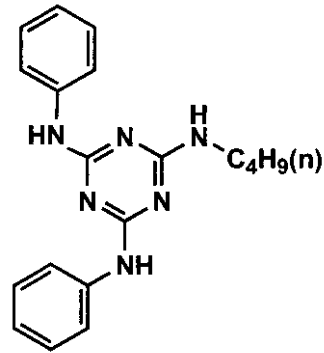
【 化 2 6 】

30

(438)

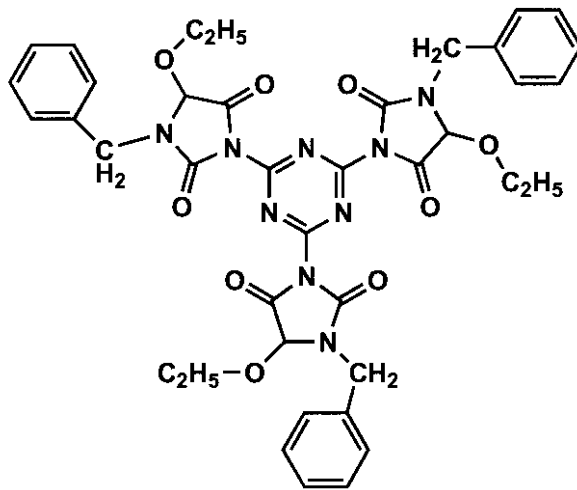


(439)



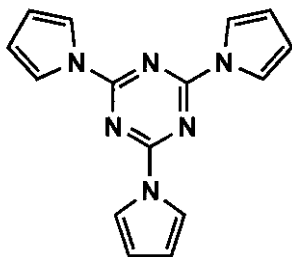
10

(440)



20

(441)



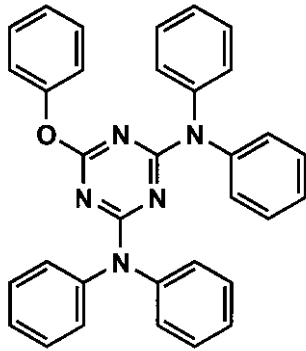
30

【 0 1 3 5 】

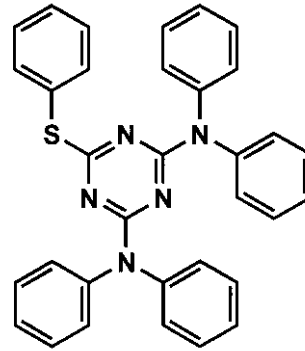
【 化 2 7 】

40

(442)

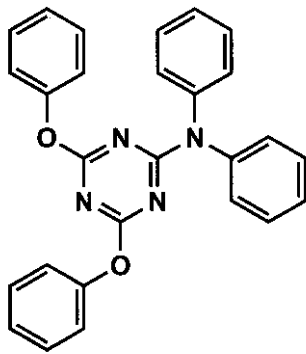


(443)

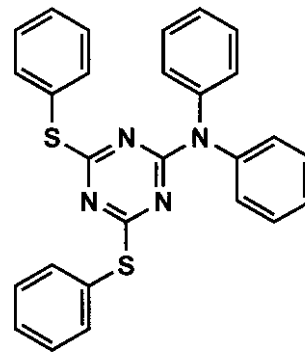


10

(444)



(445)



20

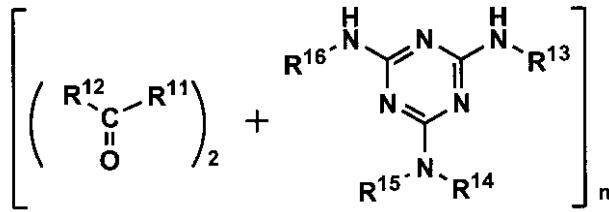
【 0 1 3 6 】

本発明においては、1, 3, 5 - トリアジン環を有する化合物として、メラミンポリマーを用いてもよい。メラミンポリマーは、下記一般式(IV)で示すメラミン化合物とカルボニル化合物との重合反応により合成することが好ましい。

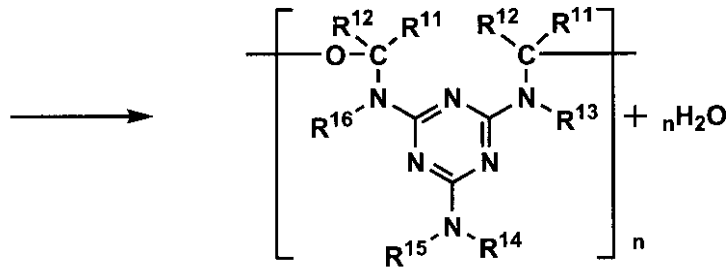
【 0 1 3 7 】

【 化 2 8 】

30



一般式(IV)



【0138】

上記合成反応スキームにおいて、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又は複素環基である。

【0139】

上記アルキル基、アルケニル基、アリール基及び複素環基及びこれらの置換基は前記一般式(I)で説明した各基、それらの置換基と同義である。

【0140】

メラミン化合物とカルボニル化合物との重合反応は、通常メラミン樹脂(例えば、メラミンホルムアルデヒド樹脂等)の合成方法と同様である。また、市販のメラミンポリマー(メラミン樹脂)を用いてもよい。

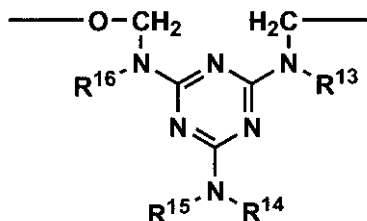
【0141】

メラミンポリマーの分子量は、2千~40万であることが好ましい。メラミンポリマーの繰り返し単位を以下に示す。

【0142】

【化29】

(MP-1)~(MP-50)



【0143】

MP-1: R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : CH_2OH MP-2: R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : CH_2OCH_3 MP-3: R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : $\text{CH}_2\text{O}-i-\text{C}_4\text{H}_9$

10

20

30

40

50

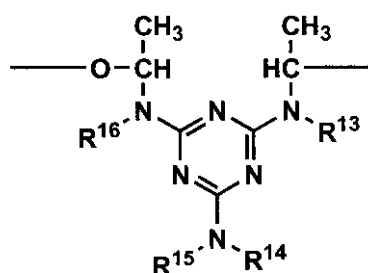
MP - 4 : R ¹³ 、R ¹⁴ 、R ¹⁵ 、R ¹⁶ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉	
MP - 5 : R ¹³ 、R ¹⁴ 、R ¹⁵ 、R ¹⁶ : CH ₂ NHCOCH = CH ₂	
MP - 6 : R ¹³ 、R ¹⁴ 、R ¹⁵ 、R ¹⁶ : CH ₂ NHCO(CH ₂) ₇ CH = CH(CH ₂) ₇ CH ₃	
MP - 7 : R ¹³ 、R ¹⁴ 、R ¹⁵ : CH ₂ OH ; R ¹⁶ : CH ₂ OCH ₃	
MP - 8 : R ¹³ 、R ¹⁴ 、R ¹⁶ : CH ₂ OH ; R ¹⁵ : CH ₂ OCH ₃	
MP - 9 : R ¹³ 、R ¹⁴ : CH ₂ OH ; R ¹⁵ 、R ¹⁶ : CH ₂ OCH ₃	
MP - 10 : R ¹³ 、R ¹⁶ : CH ₂ OH ; R ¹⁴ 、R ¹⁵ : CH ₂ OCH ₃	
MP - 11 : R ¹³ : CH ₂ OH ; R ¹⁴ 、R ¹⁵ 、R ¹⁶ : CH ₂ OCH ₃	
MP - 12 : R ¹³ 、R ¹⁴ 、R ¹⁶ : CH ₂ OCH ₃ ; R ¹⁵ : CH ₂ OH	10
MP - 13 : R ¹³ 、R ¹⁶ : CH ₂ OCH ₃ ; R ¹⁴ 、R ¹⁵ : CH ₂ OH	
MP - 14 : R ¹³ 、R ¹⁴ 、R ¹⁵ : CH ₂ OH ; R ¹⁶ : CH ₂ O - i - C ₄ H ₉	
MP - 15 : R ¹³ 、R ¹⁴ 、R ¹⁶ : CH ₂ OH ; R ¹⁵ : CH ₂ O - i - C ₄ H ₉	
MP - 16 : R ¹³ 、R ¹⁴ : CH ₂ OH ; R ¹⁵ 、R ¹⁶ : CH ₂ O - i - C ₄ H ₉	
MP - 17 : R ¹³ 、R ¹⁶ : CH ₂ OH ; R ¹⁴ 、R ¹⁵ : CH ₂ O - i - C ₄ H ₉	
MP - 18 : R ¹³ : CH ₂ OH ; R ¹⁴ 、R ¹⁵ 、R ¹⁶ : CH ₂ O - i - C ₄ H ₉	
MP - 19 : R ¹³ 、R ¹⁴ 、R ¹⁶ : CH ₂ O - i - C ₄ H ₉ ; R ¹⁵ : CH ₂ OH	
MP - 20 : R ¹³ 、R ¹⁶ : CH ₂ O - i - C ₄ H ₉ ; R ¹⁴ 、R ¹⁵ : CH ₂ OH	
MP - 21 : R ¹³ 、R ¹⁴ 、R ¹⁵ : CH ₂ OH ; R ¹⁶ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉	
MP - 22 : R ¹³ 、R ¹⁴ 、R ¹⁶ : CH ₂ OH ; R ¹⁵ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉	20
MP - 23 : R ¹³ 、R ¹⁴ : CH ₂ OH ; R ¹⁵ 、R ¹⁶ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉	
MP - 24 : R ¹³ 、R ¹⁶ : CH ₂ OH ; R ¹⁴ 、R ¹⁵ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉	
MP - 25 : R ¹³ : CH ₂ OH ; R ¹⁴ 、R ¹⁵ 、R ¹⁶ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉	
MP - 26 : R ¹³ 、R ¹⁴ 、R ¹⁶ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉ ; R ¹⁵ : CH ₂ OH	
MP - 27 : R ¹³ 、R ¹⁶ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉ ; R ¹⁴ 、R ¹⁵ : CH ₂ OH	
MP - 28 : R ¹³ 、R ¹⁴ : CH ₂ OH ; R ¹⁵ : CH ₂ OCH ₃ ; R ¹⁶ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉	
MP - 29 : R ¹³ 、R ¹⁴ : CH ₂ OH ; R ¹⁵ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉ ; R ¹⁶ : CH ₂ OCH ₃	
MP - 30 : R ¹³ 、R ¹⁶ : CH ₂ OH ; R ¹⁴ : CH ₂ OCH ₃ ; R ¹⁵ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉	
MP - 31 : R ¹³ : CH ₂ OH ; R ¹⁴ 、R ¹⁵ : CH ₂ OCH ₃ ; R ¹⁶ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉	
MP - 32 : R ¹³ : CH ₂ OH ; R ¹⁴ 、R ¹⁶ : CH ₂ OCH ₃ ; R ¹⁵ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉	30
MP - 33 : R ¹³ : CH ₂ OH ; R ¹⁴ : CH ₂ OCH ₃ ; R ¹⁵ 、R ¹⁶ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉	
MP - 34 : R ¹³ : CH ₂ OH ; R ¹⁴ 、R ¹⁵ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉ ; R ¹⁶ : CH ₂ OCH ₃	
MP - 35 : R ¹³ 、R ¹⁴ : CH ₂ OCH ₃ ; R ¹⁵ : CH ₂ OH ; R ¹⁶ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉	
MP - 36 : R ¹³ 、R ¹⁶ : CH ₂ OCH ₃ ; R ¹⁴ : CH ₂ OH ; R ¹⁵ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉	
MP - 37 : R ¹³ : CH ₂ OCH ₃ ; R ¹⁴ 、R ¹⁵ : CH ₂ OH ; R ¹⁶ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉	
MP - 38 : R ¹³ 、R ¹⁶ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉ ; R ¹⁴ : CH ₂ OCH ₃ ; R ¹⁵ : CH ₂ OH	
MP - 39 : R ¹³ : CH ₂ OH ; R ¹⁴ : CH ₂ OCH ₃ ; R ¹⁵ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉ ; R ¹⁶ : CH ₂ NHCOCH = CH ₂	
MP - 40 : R ¹³ : CH ₂ OH ; R ¹⁴ : CH ₂ OCH ₃ ; R ¹⁵ : CH ₂ NHCOCH = CH ₂ ; R ¹⁶ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉	40
MP - 41 : R ¹³ : CH ₂ OH ; R ¹⁴ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉ ; R ¹⁵ : CH ₂ NHCOCH = CH ₂ ; R ¹⁶ : CH ₂ OCH ₃	
MP - 42 : R ¹³ : CH ₂ OCH ₃ ; R ¹⁴ : CH ₂ OH ; R ¹⁵ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉ ; R ¹⁶ : CH ₂ NHCOCH = CH ₂	
MP - 43 : R ¹³ : CH ₂ OCH ₃ ; R ¹⁴ : CH ₂ OH ; R ¹⁵ : CH ₂ NHCOCH = CH ₂ ; R ¹⁶ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉	
MP - 44 : R ¹³ : CH ₂ O - n - C ₄ H ₉ ; R ¹⁴ : CH ₂ OCH ₃ ; R ¹⁵ : CH ₂ OH ; R ¹⁶ : CH ₂ NHCOCH = CH ₂	
MP - 45 : R ¹³ : CH ₂ OH ; R ¹⁴ : CH ₂ OCH ₃ ; R ¹⁵ : CH ₂ NHCO(CH ₂) ₇ CH = CH(CH ₂) ₇ CH ₃ ; R ¹⁶ : CH ₂ NHCOCH = CH ₂	50

MP - 46 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : $CH_2NHCOCH=CH_2$
 ; R^{16} : $CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$
 MP - 47 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : $CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$; R^{15} : $CH_2NHCOCH=CH_2$; R^{16} : CH_2OCH_3
 MP - 48 : R^{13} : CH_2OCH_3 ; R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : $CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$; R^{16} : $CH_2NHCOCH=CH_2$
 MP - 49 : R^{13} : CH_2OCH_3 ; R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : $CH_2NHCOCH=CH_2$
 ; R^{16} : $CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$
 MP - 50 : R^{13} : $CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : $CH_2NHCOCH=CH_2$

10

【 0 1 4 4 】

【 化 3 0 】

(MP-51)~(MP-100)

20

【 0 1 4 5 】

MP - 51 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : CH_2OH
 MP - 52 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : CH_2OCH_3
 MP - 53 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : $CH_2O-i-C_4H_9$
 MP - 54 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : $CH_2O-n-C_4H_9$
 MP - 55 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : $CH_2NHCOCH=CH_2$
 MP - 56 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : $CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$
 MP - 57 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : CH_2OCH_3
 MP - 58 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2OCH_3
 MP - 59 : R^{13} 、 R^{14} : CH_2OH ; R^{15} 、 R^{16} : CH_2OCH_3
 MP - 60 : R^{13} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{14} 、 R^{15} : CH_2OCH_3
 MP - 61 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : CH_2OCH_3
 MP - 62 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2OH
 MP - 63 : R^{13} 、 R^{16} : CH_2OCH_3 ; R^{14} 、 R^{15} : CH_2OH
 MP - 64 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : $CH_2O-i-C_4H_9$
 MP - 65 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{15} : $CH_2O-i-C_4H_9$
 MP - 66 : R^{13} 、 R^{14} : CH_2OH ; R^{15} 、 R^{16} : $CH_2O-i-C_4H_9$
 MP - 67 : R^{13} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{14} 、 R^{15} : $CH_2O-i-C_4H_9$
 MP - 68 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : $CH_2O-i-C_4H_9$
 MP - 69 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} : $CH_2O-i-C_4H_9$; R^{15} : CH_2OH
 MP - 70 : R^{13} 、 R^{16} : $CH_2O-i-C_4H_9$; R^{14} 、 R^{15} : CH_2OH
 MP - 71 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : $CH_2O-n-C_4H_9$
 MP - 72 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{15} : $CH_2O-n-C_4H_9$
 MP - 73 : R^{13} 、 R^{14} : CH_2OH ; R^{15} 、 R^{16} : $CH_2O-n-C_4H_9$
 MP - 74 : R^{13} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{14} 、 R^{15} : $CH_2O-n-C_4H_9$

30

40

50

- MP - 75 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14}, R^{15}, R^{16} : CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 76 : $R^{13}, R^{14}, R^{16} : CH_2O - n - C_4H_9 ; R^{15} : CH_2OH$
- MP - 77 : $R^{13}, R^{16} : CH_2O - n - C_4H_9 ; R^{14}, R^{15} : CH_2OH$
- MP - 78 : $R^{13}, R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2OCH_3 ; R^{16} : CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 79 : $R^{13}, R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2O - n - C_4H_9 ; R^{16} : CH_2OCH_3$
- MP - 80 : $R^{13}, R^{16} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 81 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14}, R^{15} : CH_2OCH_3 ; R^{16} : CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 82 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14}, R^{16} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 83 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15}, R^{16} : CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 84 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14}, R^{15} : CH_2O - n - C_4H_9 ; R^{16} : CH_2OCH_3$
- MP - 85 : $R^{13}, R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 86 : $R^{13}, R^{16} : CH_2OCH_3 ; R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 87 : $R^{13} : CH_2OCH_3 ; R^{14}, R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 88 : $R^{13}, R^{16} : CH_2O - n - C_4H_9 ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2OH$
- MP - 89 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2O - n - C_4H_9 ; R^{16} : CH_2NHCOCH = CH_2$
- MP - 90 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2NHCOCH = CH_2 ; R^{16} : CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 91 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2O - n - C_4H_9 ; R^{15} : CH_2NHCOCH = CH_2 ; R^{16} : CH_2OCH_3$
- MP - 92 : $R^{13} : CH_2OCH_3 ; R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2O - n - C_4H_9 ; R^{16} : CH_2NHCOCH = CH_2$
- MP - 93 : $R^{13} : CH_2OCH_3 ; R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2NHCOCH = CH_2 ; R^{16} : CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 94 : $R^{13} : CH_2O - n - C_4H_9 ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : CH_2NHCOCH = CH_2$
- MP - 95 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2NHCO(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7CH_3 ; R^{16} : CH_2NHCOCH = CH_2$
- MP - 96 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2NHCOCH = CH_2 ; R^{16} : CH_2NHCO(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7CH_3$
- MP - 97 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2NHCO(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7CH_3 ; R^{15} : CH_2NHCOCH = CH_2 ; R^{16} : CH_2OCH_3$
- MP - 98 : $R^{13} : CH_2OCH_3 ; R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2NHCO(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7CH_3 ; R^{16} : CH_2NHCOCH = CH_2$
- MP - 99 : $R^{13} : CH_2OCH_3 ; R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2NHCOCH = CH_2 ; R^{16} : CH_2NHCO(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7CH_3$
- MP - 100 : $R^{13} : CH_2NHCO(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7CH_3 ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : CH_2NHCOCH = CH_2$

【 0 1 4 6 】

【 化 3 1 】

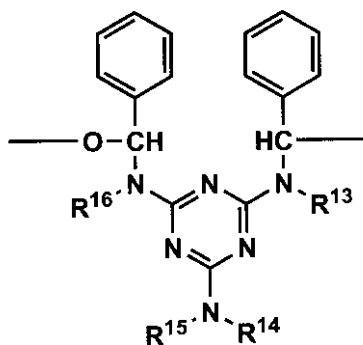
10

20

30

40

(MP-101)~(MP-150)



10

【 0 1 4 7 】

- MP - 101 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : CH_2OH
- MP - 102 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : CH_2OCH_3
- MP - 103 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : $CH_2O - i - C_4H_9$
- MP - 104 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : $CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 105 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : $CH_2NHCOCH = CH_2$
- MP - 106 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : $CH_2NHCO(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7CH_3$
- MP - 107 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : CH_2OCH_3
- MP - 108 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2OCH_3
- MP - 109 : R^{13} 、 R^{14} : CH_2OH ; R^{15} 、 R^{16} : CH_2OCH_3
- MP - 110 : R^{13} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{14} 、 R^{15} : CH_2OCH_3
- MP - 111 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : CH_2OCH_3
- MP - 112 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2OH
- MP - 113 : R^{13} 、 R^{16} : CH_2OCH_3 ; R^{14} 、 R^{15} : CH_2OH
- MP - 114 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : $CH_2O - i - C_4H_9$
- MP - 115 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{15} : $CH_2O - i - C_4H_9$
- MP - 116 : R^{13} 、 R^{14} : CH_2OH ; R^{15} 、 R^{16} : $CH_2O - i - C_4H_9$
- MP - 117 : R^{13} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{14} 、 R^{15} : $CH_2O - i - C_4H_9$
- MP - 118 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : $CH_2O - i - C_4H_9$
- MP - 119 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} : $CH_2O - i - C_4H_9$; R^{15} : CH_2OH
- MP - 120 : R^{13} 、 R^{16} : $CH_2O - i - C_4H_9$; R^{14} 、 R^{15} : CH_2OH
- MP - 121 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : $CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 122 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{15} : $CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 123 : R^{13} 、 R^{14} : CH_2OH ; R^{15} 、 R^{16} : $CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 124 : R^{13} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{14} 、 R^{15} : $CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 125 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : $CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 126 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} : $CH_2O - n - C_4H_9$; R^{15} : CH_2OH
- MP - 127 : R^{13} 、 R^{16} : $CH_2O - n - C_4H_9$; R^{14} 、 R^{15} : CH_2OH
- MP - 128 : R^{13} 、 R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2OCH_3 ; R^{16} : $CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 129 : R^{13} 、 R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : $CH_2O - n - C_4H_9$; R^{16} : CH_2OCH_3
- MP - 130 : R^{13} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : $CH_2O - n - C_4H_9$

20

30

40

50

- MP - 131 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14}、R^{15} : CH_2OCH_3 ; R^{16} : CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 132 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14}、R^{16} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 133 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15}、R^{16} : CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 134 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14}、R^{15} : CH_2O - n - C_4H_9 ; R^{16} : CH_2OCH_3$
- MP - 135 : $R^{13}、R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 136 : $R^{13}、R^{16} : CH_2OCH_3 ; R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 137 : $R^{13} : CH_2OCH_3 ; R^{14}、R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 138 : $R^{13}、R^{16} : CH_2O - n - C_4H_9 ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2OH$
- MP - 139 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2O - n - C_4H_9 ; R^{16} : CH_2NHCOCH=CH_2$
- MP - 140 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2NHCOCH=CH_2 ; R^{16} : CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 141 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2O - n - C_4H_9 ; R^{15} : CH_2NHCOCH=CH_2 ; R^{16} : CH_2OCH_3$
- MP - 142 : $R^{13} : CH_2OCH_3 ; R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2O - n - C_4H_9 ; R^{16} : CH_2NHCOCH=CH_2$
- MP - 143 : $R^{13} : CH_2OCH_3 ; R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2NHCOCH=CH_2 ; R^{16} : CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 144 : $R^{13} : CH_2O - n - C_4H_9 ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : CH_2NHCOCH=CH_2$
- MP - 145 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3 ; R^{16} : CH_2NHCOCH=CH_2$
- MP - 146 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2NHCOCH=CH_2 ; R^{16} : CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$
- MP - 147 : $R^{13} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3 ; R^{15} : CH_2NHCOCH=CH_2 ; R^{16} : CH_2OCH_3$
- MP - 148 : $R^{13} : CH_2OCH_3 ; R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3 ; R^{16} : CH_2NHCOCH=CH_2$
- MP - 149 : $R^{13} : CH_2OCH_3 ; R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2NHCOCH=CH_2 ; R^{16} : CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$
- MP - 150 : $R^{13} : CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3 ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : CH_2NHCOCH=CH_2$

10

20

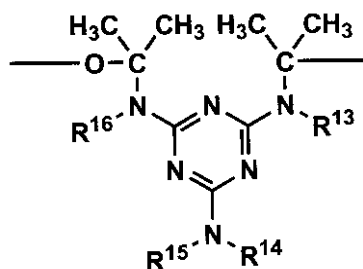
30

40

【0148】

【化32】

(MP-151)~(MP-200)



10

【 0 1 4 9 】

- MP - 151 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : CH_2OH
- MP - 152 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : CH_2OCH_3
- MP - 153 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : $CH_2O - i - C_4H_9$
- MP - 154 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : $CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 155 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : $CH_2NHCOCH = CH_2$
- MP - 156 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : $CH_2NHCO(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7CH_3$
- MP - 157 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : CH_2OCH_3
- MP - 158 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2OCH_3
- MP - 159 : R^{13} 、 R^{14} : CH_2OH ; R^{15} 、 R^{16} : CH_2OCH_3
- MP - 160 : R^{13} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{14} 、 R^{15} : CH_2OCH_3
- MP - 161 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : CH_2OCH_3
- MP - 162 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : CH_2OH
- MP - 163 : R^{13} 、 R^{16} : CH_2OCH_3 ; R^{14} 、 R^{15} : CH_2OH
- MP - 164 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : $CH_2O - i - C_4H_9$
- MP - 165 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{15} : $CH_2O - i - C_4H_9$
- MP - 166 : R^{13} 、 R^{14} : CH_2OH ; R^{15} 、 R^{16} : $CH_2O - i - C_4H_9$
- MP - 167 : R^{13} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{14} 、 R^{15} : $CH_2O - i - C_4H_9$
- MP - 168 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : $CH_2O - i - C_4H_9$
- MP - 169 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} : $CH_2O - i - C_4H_9$; R^{15} : CH_2OH
- MP - 170 : R^{13} 、 R^{16} : $CH_2O - i - C_4H_9$; R^{14} 、 R^{15} : CH_2OH
- MP - 171 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} : CH_2OH ; R^{16} : $CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 172 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{15} : $CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 173 : R^{13} 、 R^{14} : CH_2OH ; R^{15} 、 R^{16} : $CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 174 : R^{13} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{14} 、 R^{15} : $CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 175 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} : $CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 176 : R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} : $CH_2O - n - C_4H_9$; R^{15} : CH_2OH
- MP - 177 : R^{13} 、 R^{16} : $CH_2O - n - C_4H_9$; R^{14} 、 R^{15} : CH_2OH
- MP - 178 : R^{13} 、 R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : CH_2OCH_3 ; R^{16} : $CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 179 : R^{13} 、 R^{14} : CH_2OH ; R^{15} : $CH_2O - n - C_4H_9$; R^{16} : CH_2OCH_3
- MP - 180 : R^{13} 、 R^{16} : CH_2OH ; R^{14} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : $CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 181 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14} 、 R^{15} : CH_2OCH_3 ; R^{16} : $CH_2O - n - C_4H_9$
- MP - 182 : R^{13} : CH_2OH ; R^{14} 、 R^{16} : CH_2OCH_3 ; R^{15} : $CH_2O - n - C_4H_9$

20

30

40

50

- H₉
 MP - 183 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵、R¹⁶ : CH₂O - n - C₄H₉
 H₉
 MP - 184 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴、R¹⁵ : CH₂O - n - C₄H₉ ; R¹⁶ : CH₂OC
 H₃
 MP - 185 : R¹³、R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂O - n - C₄H₉
 H₉
 MP - 186 : R¹³、R¹⁶ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O - n - C₄H₉
 H₉
 MP - 187 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴、R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂O - n - C₄H₉ 10
 H₉
 MP - 188 : R¹³、R¹⁶ : CH₂O - n - C₄H₉ ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH
 H
 MP - 189 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂O - n - C₄H₉ ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH = CH₂
 MP - 190 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH = CH₂ ; R¹⁶ : CH₂O - n - C₄H₉
 MP - 191 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂O - n - C₄H₉ ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH = CH₂ ; R¹⁶ : CH₂OCH₃
 H = CH₂ ; R¹⁶ : CH₂OCH₃
 MP - 192 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂O - n - C₄H₉ ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH = CH₂ 20
 MP - 193 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH = CH₂ ; R¹⁶ : CH₂O - n - C₄H₉
 MP - 194 : R¹³ : CH₂O - n - C₄H₉ ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH = CH₂
 MP - 195 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH = CH(CH₂)₇CH₃ ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH = CH₂
 MP - 196 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH = CH₂ ; R¹⁶ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH = CH(CH₂)₇CH₃
 MP - 197 : R¹³ : CH₂OH ; R¹⁴ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH = CH(CH₂)₇CH₃ ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH = CH₂ ; R¹⁶ : CH₂OCH₃ 30
 MP - 198 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH = CH(CH₂)₇CH₃ ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH = CH₂
 MP - 199 : R¹³ : CH₂OCH₃ ; R¹⁴ : CH₂OH ; R¹⁵ : CH₂NHCOCH = CH₂ ; R¹⁶ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH = CH(CH₂)₇CH₃
 MP - 200 : R¹³ : CH₂NHCO(CH₂)₇CH = CH(CH₂)₇CH₃ ; R¹⁴ : CH₂OCH₃ ; R¹⁵ : CH₂OH ; R¹⁶ : CH₂NHCOCH = CH₂

本発明においては、上記繰り返し単位を二種類以上組み合わせたコポリマーを用いてもよい。二種類以上のホモポリマー又はコポリマーを併用してもよい。

【0150】

また、二種類以上の1, 3, 5-トリアジン環を有する化合物を併用してもよい。二種類以上の円盤状化合物(例えば、1, 3, 5-トリアジン環を有する化合物とポルフィリン骨格を有する化合物と)を併用してもよい。

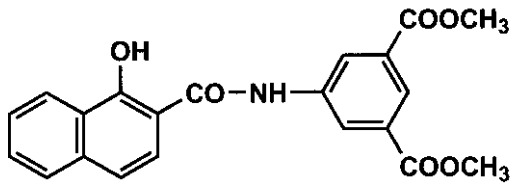
【0151】

また、下記に本発明の上記以外の添加剤の具体例を挙げる。

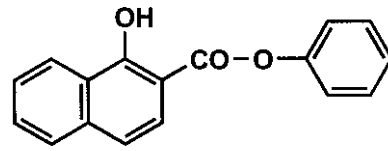
【0152】

【化33】

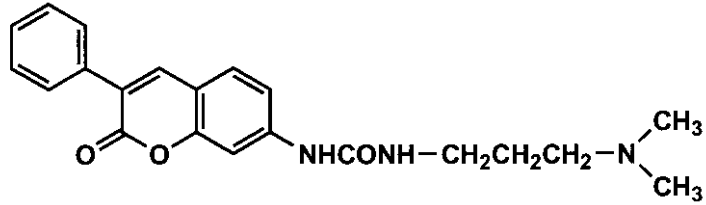
1.



2.

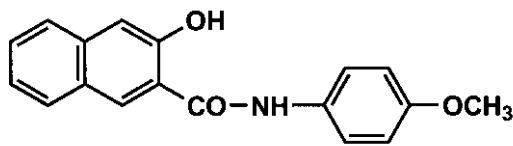


3.

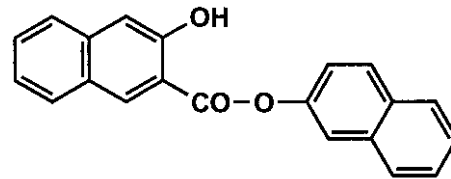


10

4.

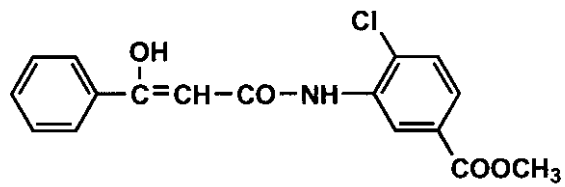


5.



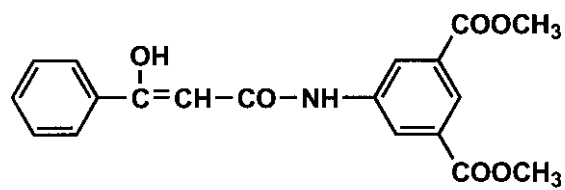
20

6.



30

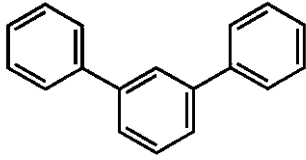
7.



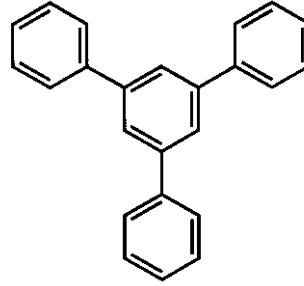
【 0 1 5 3 】

【 化 3 4 】

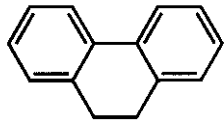
8.



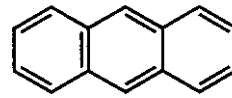
9.



10.

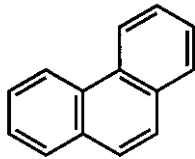


11.

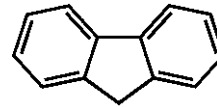


10

12.

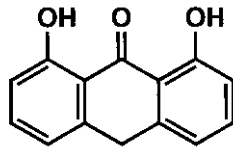


13.

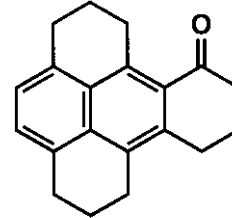


20

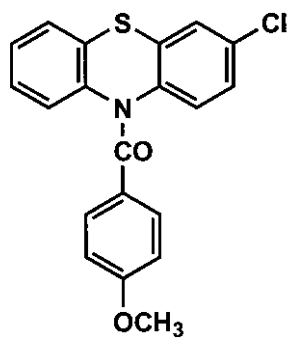
14.



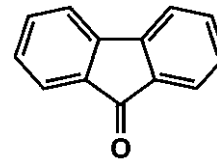
15.



16.



17.

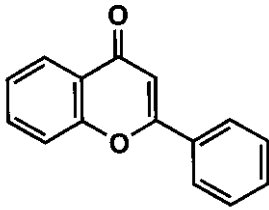


30

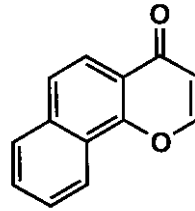
【 0 1 5 4 】
【 化 3 5 】

40

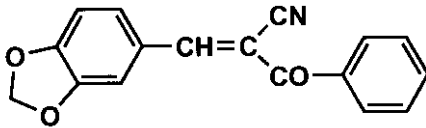
18.



19.

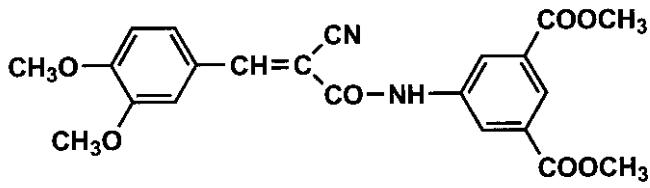


20.



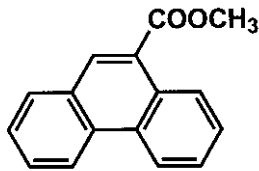
10

21.

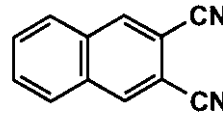


20

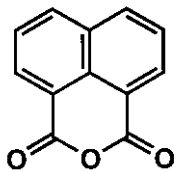
22.



23.



24.

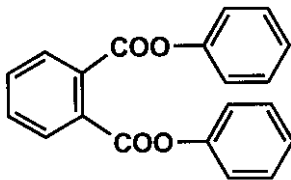


25.

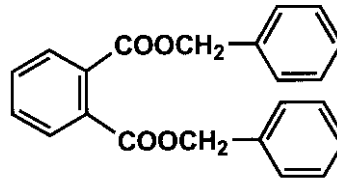


30

26.



27.

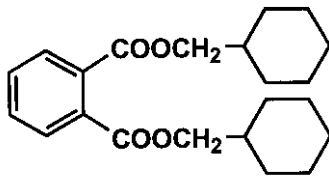


【 0 1 5 5 】

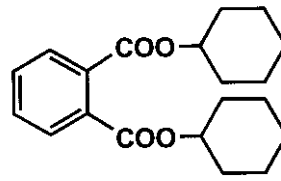
【 化 3 6 】

40

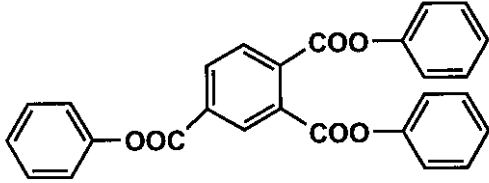
28.



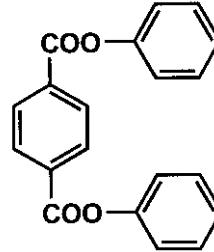
29.



30.

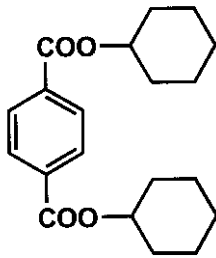


31.

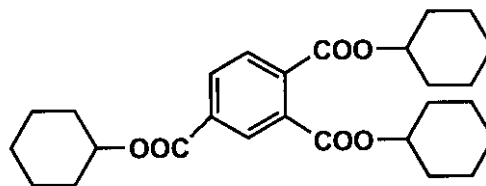


10

32.

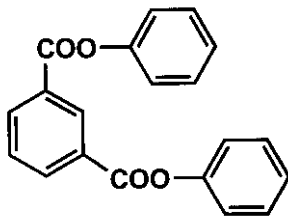


33.

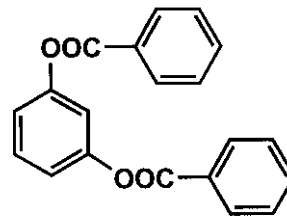


20

34.

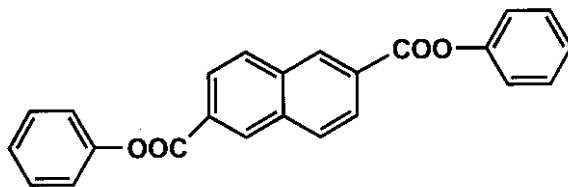


35.



30

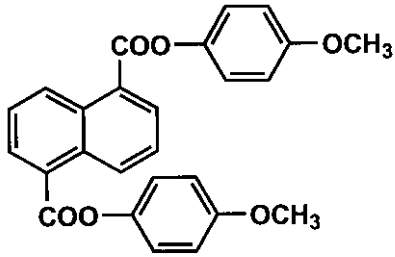
36.



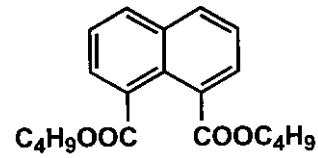
【 0 1 5 6 】
【 化 3 7 】

40

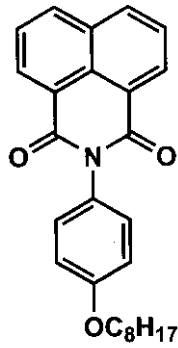
37.



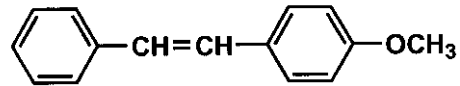
38.



39.

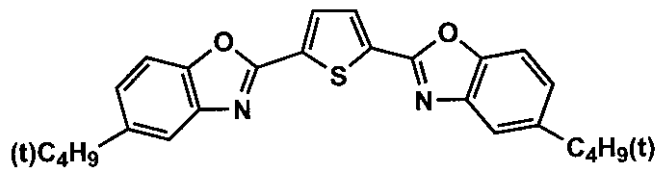


40.



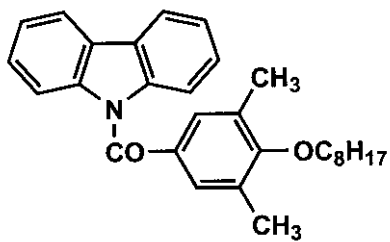
10

41.

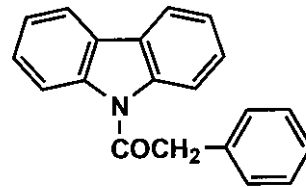


20

42.

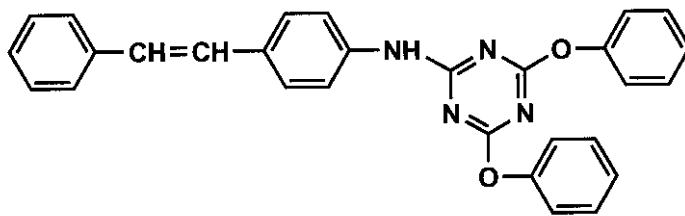


43.

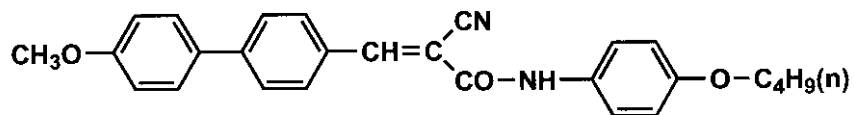


30

44.



45.

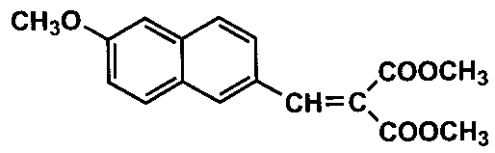


40

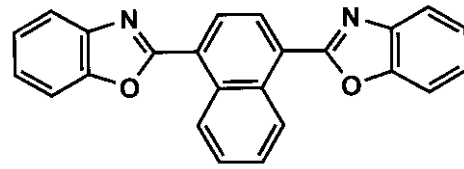
【 0 1 5 7 】

【 化 3 8 】

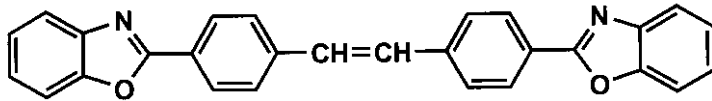
46.



47.

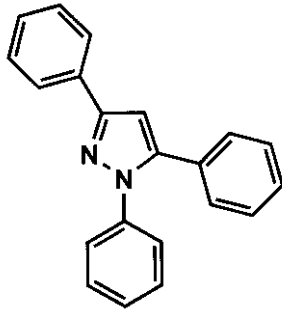


48.



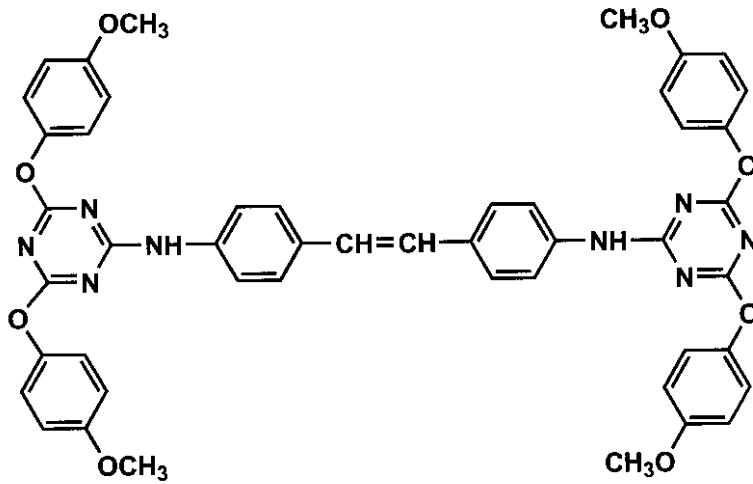
10

49.



20

50.

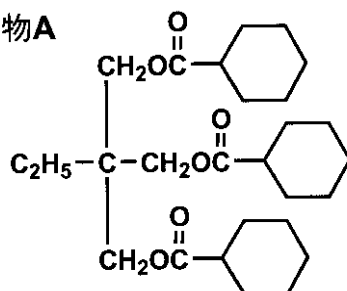


30

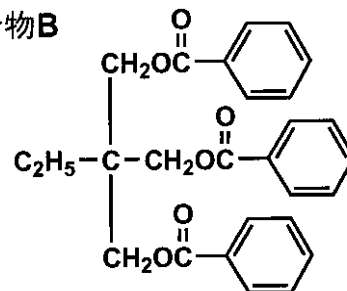
【 0 1 5 8 】

【 化 3 9 】

化合物A



化合物B



40

50

【 0 1 5 9 】

ドープ中には、上記以外の添加剤、酸化防止剤、染料、蛍光増白剤（例えば特願 2 0 0 2 - 1 2 3 8 2 1 に記載されているもの）等も添加することができる。

【 0 1 6 0 】

2 - 1 インライン添加液（主に、紫外線吸収剤を含有する）調製工程

紫外線吸収剤を含有するインライン添加液として説明する。セルロースエステル溶液に使用する低級アルコール等の有機溶媒、後述の樹脂及び必要に応じ含有する紫外線吸収剤含有インライン添加液の調製方法は、十分に液中に均一に調製することが出来る方法であれば特に制限ないが、次の方法が好ましい。

【 0 1 6 1 】

溶解釜 1 1 1 中に有機溶媒と紫外線吸収剤と必要に応じ後述の樹脂を加え、攪拌溶解して樹脂溶液とする。それを送液ポンプ 1 1 2 で濾過器 1 1 3 に送って凝集物を除きインライン添加液 1 1 0 とする（何回か同様な操作を繰り返し循環させてもよい）。そしてインライン添加液を切り替え弁 1 1 9 からストックタンク 1 1 4 に移送し、静置脱泡後、送液ポンプ 1 1 5（例えば加圧型定量ギヤポンプ）で移送し、濾過器 1 1 6 で濾過して導管 1 1 7 で移送する。

【 0 1 6 2 】

使用する有機溶媒は、ドープに使用する有機溶媒を用いることが好ましいが、特に限定はない。ドープに使用する低級アルコール類としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等を挙げることが出来るが、特にエタノールが好ましい。

【 0 1 6 3 】

必要に応じて紫外線吸収剤添加液にはセルロースエステルと相溶性の良い樹脂を添加することができる。セルロースエステルと相溶性の良い樹脂としては、ドープに使用するセルロースエステルでもよいが、特願 2 0 0 1 - 1 9 8 4 5 0 に記載の樹脂が、分散液濾過の際、目詰まりにくいので好ましく用いることが出来る。例えば、綜研化学（株）で市販しているアクトフロー・シリーズの樹脂等を好ましく用いることが出来る。

【 0 1 6 4 】

インライン添加液は、最終濾過器 1 1 6 で濾過後は、ストックタンクなどに停滞させることなく、また送液ポンプを介すことなく導管で移送するのが好ましく、一方、導管で移送されて来る前記セルロースエステル溶液 1 0 0 と、合流管 1 2 0 で合流される。それにより両液の停滞や、送液ポンプによる新たな凝集物の発生がなく好ましい。これらの濾過はインラインミキサーの直前に配置されており、例えば濾材交換等に伴い経路から発生する大きな凝集物を送液中の微粒子分散液から、一度の濾過で、比較的大きな異物を確実に除去するための濾材で、前記の絶対濾過精度を有する長期に亘り使用が可能な耐有機溶媒性を有する金属製の濾過器が好ましい。濾材としては、耐久性の観点から金属、特にステンレス鋼が好ましい。目詰まりの観点から 6 0 ~ 8 0 % の空孔率を有していることが好ましい。従って、最も好ましくは、絶対濾過精度 3 0 ~ 6 0 μm であって、かつ空孔率 6 0 ~ 8 0 % の金属製濾材で濾過することであり、これにより、長期に亘り、確実に粗大な異物を除くことが出来好ましい。絶対濾過精度 3 0 ~ 6 0 μm でかつ空孔率 6 0 ~ 8 0 % の金属製濾材としては、例えば、日本精線（株）製ファインポア NF シリーズの NF - 1 0、同 NF - 1 2、同 NF - 1 3 などを挙げることが出来、何れも好ましく用いられる。

【 0 1 6 5 】

2 - 2 インライン添加液（主に、微粒子分散液を含有する）調製工程

微粒子分散液を含有するインライン添加液として説明する。セルロースエステル溶液に使用する低級アルコール等の有機溶媒、後述の樹脂及び後述のマット剤微粒子を含有する微粒子分散液の調製方法は、十分に液中に均一に分散することが出来る方法であれば特に制限ないが、次の方法が好ましい。

【 0 1 6 6 】

溶解釜 1 1 1 A 中に有機溶媒と後述の樹脂を加え、攪拌溶解して樹脂溶液とし、この樹脂

10

20

30

40

50

溶液にマツト剤微粒子または微粒子分散液を加えて、マントンゴーリーン、サンドミル等の分散機（図示していない）で分散し、それを送液ポンプ 1 1 2 A で濾過器 1 1 3 A に送って凝集物を除きインライン添加液 1 1 0 A とする（何回か同様な操作を繰り返し循環させてもよい）。そしてインライン添加液を切り替え弁 1 1 9 A からストックタンク 1 1 4 A に移送し、静置脱泡後、送液ポンプ 1 1 5 A（例えば加圧型定量ギヤポンプ）で移送し、濾過器 1 1 6 A で濾過して導管 1 1 7 A で移送する。なお、予め溶解釜 1 1 1 A 内で紫外線吸収剤をインライン添加液に添加してもよい。

【 0 1 6 7 】

本発明に係る微粒子の分散液を調製する方法としては、例えば以下に示すような 3 種類を挙げることが出来る。

【 0 1 6 8 】

（調製方法 A）

有機溶媒と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを微粒子の分散液とする。

【 0 1 6 9 】

（調製方法 B）

有機溶媒と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行い、微粒子の分散液とする。別に有機溶媒に少量の樹脂（微粒子に対して分散性がよく、液に適度に粘性を与えるもので、且つセルロースエステルと相溶性のある樹脂、またはセルロースエステル）を加え、攪拌溶解した樹脂溶液を用意する。これに前記微粒子分散液を加えて攪拌し、充分分散し、微粒子の分散液とする。

【 0 1 7 0 】

（調製方法 C）

有機溶媒に少量の樹脂（微粒子に対して分散性がよく、且つセルロースエステルと相溶性のある樹脂、またはセルロースエステル）を加え、攪拌溶解する。これに微粒子を加えて分散機で充分に分散をし、微粒子の分散液とする。

【 0 1 7 1 】

調製方法 A は二酸化珪素微粒子の分散性に優れ、調製方法 C は二酸化珪素微粒子が再凝集しにくい点に優れている。調製方法 B は二酸化珪素微粒子の分散性と、二酸化珪素微粒子が再凝集しにくい等、両方に優れている好ましい調製方法である。

【 0 1 7 2 】

調製方法 A ~ C で分散調製した微粒子の分散液を含有するインライン添加液をセルロースエステル溶液に加えて攪拌しドープとするが、インライン添加液とセルロースエステル溶液をインライン中で合流させ、インラインミキサーで十分混合してドープとするのが好ましい。

【 0 1 7 3 】

上記調製方法において、二酸化珪素微粒子を有機溶媒と混合して分散するときの二酸化珪素の濃度は 5 ~ 30 質量% が好ましく、10 ~ 25 質量% がより好ましく、15 ~ 20 質量% が更に好ましい。分散濃度は高い方が、添加量に対する液濁度は低くなる傾向があり、得られるフィルムのヘイズが低く、凝集物がなく好ましい。

【 0 1 7 4 】

使用する有機溶媒は、ドープに使用する有機溶媒を用いることが好ましいが、特に限定はない。ドープに使用する低級アルコール類としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等を挙げることが出来るが、特にエタノールが好ましい。

【 0 1 7 5 】

微粒子の分散性を助け、分散性を良好にし、且つセルロースエステルと相溶性の良い樹脂としては、ドープに使用するセルロースエステルでもよいが、特願 2 0 0 1 - 1 9 8 4 5 0 に記載の樹脂が、分散液濾過の際、目詰まりにくいので好ましく用いることが出来る。例えば、綜研化学（株）で市販しているアクトフロー・シリーズの樹脂等を好ましく用い

10

20

30

40

50

ることが出来る。

【0176】

(分散装置)

上記微粒子を分散する分散機は通常の分散機が使用出来る。分散機は大きく分けてメディア分散機とメディアレス分散機に分けられる。二酸化珪素微粒子の分散にはメディアレス分散機がヘイズが低く好ましい。メディア分散機としてはボールミル、サンドミル、ダイノミルなどがあげられる。メディアレス分散機としては超音波型、遠心型、高圧型などがあるが、本発明においては高圧分散装置が好ましい。高圧分散装置は、微粒子と溶媒を混合した組成物を、細管中に高速通過させることで、高剪断や高圧状態など特殊な条件を作り出す装置である。

10

【0177】

高圧分散装置で処理する場合、例えば、管径1~2000 μm の細管中で装置内部の最大圧力条件が10MPa以上であることが好ましい。更に好ましくは20MPa以上である。またその際、最高到達速度が100m/秒以上に達するもの、伝熱速度が420kJ/時間以上に達するものが好ましい。上記のような高圧分散装置にはMicrofluidics Corporation社製超高压ホモジナイザ(商品名マイクロフルイダイザ)あるいはナノマイザ社製ナノマイザがあり、他にもマントンゴーリン型高圧分散装置、例えばイズミフードマシナリ製ホモジナイザ、三和機械(株)社製UHN-01等を挙げることが出来る。

【0178】

インライン添加液は、最終濾過器116Aで濾過後は、ストックタンクなどに停滞させることなく、また送液ポンプを介すことなく導管で移送するのが好ましく、一方、導管で移送されて来る前記セルロースエステル溶液100Aと、合流管120Aで合流され混合器121で混合されながらダイへ供給される。それにより両液の停滞や、送液ポンプによる新たな凝集物の発生がなく好ましい。これらの濾過はインラインミキサーの直前に配置されており、例えば濾材交換等に伴い経路から発生する大きな凝集物を送液中の微粒子分散液から、一度の濾過で、比較的大きな異物を確実に除去するための濾材で、前記の絶対濾過精度を有する長期に亘り使用が可能な耐有機溶媒性を有する金属製の濾過器が好ましい。濾材としては、耐久性の観点から金属、特にステンレス鋼が好ましい。目詰まりの観点から60~80%の空孔率を有していることが好ましい。従って、最も好ましくは、絶対濾過精度30~60 μm であって、かつ空孔率60~80%の金属製濾材で濾過することであり、これにより、長期に亘り、確実に粗大な異物を除くことが出来好ましい。絶対濾過精度30~60 μm でかつ空孔率60~80%の金属製濾材としては、例えば、日本精線(株)製ファインポアNFシリーズのNF-10、同NF-12、同NF-13などを挙げることが出来、何れも好ましく用いられる。

20

30

【0179】

《セルロースエステルフィルム及び下側のハードコート層としての活性線硬化樹脂層中に用いる添加剤》

本発明に用いられるセルロースエステルフィルムの添加剤について説明する。

【0180】

(可塑剤)

可塑剤としては特に限定はないが、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、グリコレート系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤などを挙げることができる。

【0181】

リン酸エステル系としては、

例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニル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；

フタル酸エステル系としては、

50

例えば、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジベンジルフタレート等；

トリメリット酸系可塑剤としては、例えば、トリブチルトリメリテート、トリフェニルトリメリテート、トリエチルトリメリテート等；

ピロメリット酸エステル系可塑剤としては、

例えば、テトラブチルピロメリテート、テトラフェニルピロメリテート、テトラエチルピロメリテート等；

グリセリンエステルとしては、

例えば、トリアセチン、トリブチリン等；

グリコール酸エステル系としては、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等；

その他のカルボン酸エステルの例としては、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、種々のトリメリット酸エステル、トリメチロールプロパントリベンゾエート、トリメチロールプロパントラベンゾエート等の多価アルコールエステルを挙げることができる。これらのうち、リン酸エステル系可塑剤またはグリコール酸エステル系の可塑剤が好ましい。

【0182】

これらの可塑剤を単独あるいは併用するのが好ましい。

また、可塑剤の使用量は、フィルム性能、加工性等の点で、セルロースエステルに対して1質量%～30質量%であることが好ましい。

【0183】

また、インラインの添加剤は前述の化2～化39及び紫外線吸収剤の中から選ぶことができる。

【0184】

3 ドープ調製工程：

セルロースエステル溶液100及びインライン添加液110それぞれを送液ポンプ105及び115により移送し濾過器106及び116で濾過した導管108及び117中を移送し合流管120で両液を合流させる。合流した両液は導管内を層状で移送するためそのままでは混合しにくい。そこで、本発明においては、両液を合流後、インラインミキサーのような混合機121で十分に混合しながら次工程4に移送する。本発明で使用出来るインラインミキサーとしては、例えば、スタチックミキサーSWJ（東レ静止型管内混合器Hi-Mixer、東レエンジニアリング製）が好ましい。インラインミキサーを用いる場合、セルロースエステルを高圧下で濃縮溶解したドープに適用することも出来る。

【0185】

上記ドープ調製工程は、微粒子を含有するドープを調製するもので、微粒子を含有する層、例えば共流延ダイの表層用スリットに導入するものである。当然のことながら、微粒子を含有しない層のドープは、上記微粒子の分散液を含むインライン添加液調製工程は使用し、微粒子に代えて紫外線吸収剤をインライン添加してもよい。セルロースエステルの種類、濃度、微粒子の有無、微粒子の濃度、有機化合物添加剤の有無、有機化合物の濃度等、このようなドープ調製工程を多層の数だけ（ドープ組成が同じ場合は共用することが出来る）設ける必要がある。後述の共流延ダイには、それぞれの目的に応じて成分を変更し調製したドープを各スリットに供給することになる。基層に用いられるドープの粘度は50～10,000 Pa・s（35にて）であることが好ましく、特に50～1,000 Pa・sであることが好ましい。表層に用いられるドープの粘度は0.1～5,000 Pa・sであることが好ましく、5～1,000 Pa・sであることがより好ましく、更に好ましくは10～500 Pa・s、特に好ましくは10～50 Pa・sである。本発明において、表層用ドープの粘度は基層用のそれより低いことが好ましい。

【0186】

図5で説明したドーブ調製工程150を調製工程Aとし、例えば調製工程Aで調製されたドーブが基層用のドーブとすると、該ドーブを共流延ダイ200の基層の導入口202に導入し、調製工程Bと図示していない同様な調製工程Cからのそれぞれのドーブを、共流延ダイ200の表層ドーブ導入口201と203にそれぞれ導入して共流延に供する。ドーブ調製工程B及びCはドーブ調製工程Aと同様であってもよく、表層用ドーブCの組成が同じであれば一つのドーブ調製工程から分割して送液してもよい。

【0187】

図6は本発明に係わる溶液流延製膜装置の流延以降の工程を示した図である。以下、本発明に係わるセルロースエステルフィルムの作製の一例を図6を用いて説明する。

【0188】

4 共流延工程：

上記したように、ドーブ調製工程B、A及びCで調製したドーブを、それぞれのインラインミキサーで混合調製し、各ドーブを共流延ダイ200にそれぞれ導入口201、202及び203を通して導入し、無限に移送する無端の金属支持体204、例えばステンレスベルト、あるいは回転する金属ドラム等の金属支持体204上の流延位置に、共流延ダイ200から例えば3層のドーブを共流延する工程である。金属支持体204の表面は鏡面となっていることが望ましい。共流延ダイ200（例えば加圧型共流延ダイ）は口金部分の三つのスリット形状を調製出来、膜厚を均一にし易いため好ましい。共流延ダイ200には、コートハンガーダイやTダイ等があるが、何れも好ましく用いられる。逐次流延の場合には、金属支持体204上に2基以上設け、2種類以上のドーブ量を供給して多層ドーブ膜を形成する。

【0189】

5 溶媒蒸発工程：

例えば3層構成のウェブ（金属支持体上にドーブを流延した以降のドーブ膜の呼び方をウェブとする）206を金属支持体204上で加熱あるいは冷却して金属支持体204からウェブ206が剥離可能になるまで溶媒を蒸発させる工程である。溶媒を蒸発させるには、ウェブ206に風を当てる方法及び/または金属支持体204の裏面から液体または気体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱の方法が乾燥効率がよく好ましい。またそれらを組み合わせる方法も好ましい。裏面液体伝熱の場合は、金属支持体上のウェブ温度がドーブで使用されている有機溶媒の主溶媒または最も低い沸点を有する有機溶媒の沸点以下で加熱するのが好ましい。流延用の金属支持体の表面温度は10～55、溶液の温度は25～60、更に溶液の温度を支持体の温度と同じまたはそれ以上の温度にすることが好ましく、5以上の温度に設定することが更に好ましい。溶液温度、支持体温度は、高いほど溶媒の乾燥速度が速く出来るので好ましいが、あまり高すぎると発泡したり、平面性が劣化する場合がある。支持体の温度の更に好ましい範囲は、使用する有機溶媒に依存するが、20～55、溶液温度の更に好ましい範囲は、35～45である。

【0190】

6 剥離工程：

金属支持体204上で溶媒が蒸発したウェブ206を、剥離位置205で剥離する工程である。剥離されたウェブ206は次工程7に送られる。剥離する時点でのウェブ206の残留溶媒量（後述の式）があまり大き過ぎると剥離し難かったり、逆に金属支持体204上で乾燥させ過ぎて剥離すると、剥離しにくくなったり、途中でウェブ206の一部が剥がれたりする。本発明において、薄手のウェブを金属支持体から剥離する際、平面性の劣化やつれがないように行うには、剥離張力として剥離出来る最低張力から170N/m以内の力で剥離することが好ましく、140N/m以内の力がより好ましい。

【0191】

製膜速度を上げる方法（残留溶媒量が出来ただけ多いうちに剥離するため製膜速度を上げることが出来る）としてゲル流延法（ゲルキャストイング）がある。それは、ドーブ中にセルロースエステルに対する貧溶媒を加えて、ドーブ流延後、ゲル化する方法、金属支持

10

20

30

40

50

体の温度を低めてゲル化する方法等がある。金属支持体 204 上でゲル化させ剥離時の膜の強度を上げておくことによって、剥離を早め製膜速度を上げることが出来るのである。金属支持体 204 上でのウェブ 206 の乾燥が条件の強弱、金属支持体 204 の長さ等により 5 ~ 150 質量% の範囲で剥離することが出来るが、残留溶媒量がより多い時点で剥離する場合、ウェブ 206 が柔らか過ぎると剥離時平面性を損なったり、剥離張力によるツレや縦スジが発生し易く、経済速度と品質との兼ね合いで剥離残留溶媒量を定められる。従って、本発明においては、該金属支持体 204 上の剥離位置における温度を好ましくは 10 ~ 40 、更に好ましくは 12 ~ 30 とし、且つ該剥離位置におけるウェブ 206 の残留溶媒量を 10 ~ 120 質量% とすることが好ましい。

【0192】

製造時のセルロースエステルフィルムが良好な平面性を維持するために、金属支持体から剥離する際の残留溶媒量を 10 ~ 150 質量% とすることが好ましく、より好ましくは 80 ~ 150 質量% であり、更に好ましくは 100 ~ 130 質量% である。剥離時のウェブの残留有機溶媒中に含まれる良溶媒の比率は 30 ~ 90 % が好ましく、更に好ましくは、50 ~ 85 % であり、特に好ましくは、60 ~ 80 % である。

【0193】

本発明においては、残留溶媒量は下記の式で表わすことが出来る。

$$\text{残留溶媒量(質量\%)} = \{ (M - N) / N \} \times 100$$

ここで、M はウェブの任意時点での質量で、この乾燥によって揮発した成分の比率についてはガスクロマトグラフィーによって求めることが出来る。N は該 M を 110 で 3 時間乾燥させた時の質量である。測定はヘッドスペースサンプラーを接続したガスクロマトグラフィーで測定する。本発明では、ヒューレット・パッカード社製ガスクロマトグラフィー 5890 型 S E R I S II とヘッドスペースサンプラー H P 7694 型を使用し、以下の測定条件で行った。

【0194】

ヘッドスペースサンプラー加熱条件：120 、 20 分

GC 導入温度：150

昇温：40 、 5 分保持 100 (8 / 分)

カラム：J & W 社製 D B - W A X (内径 0 . 32 mm、長さ 30 m)。

【0195】

本発明において、ドープの流延から剥離までのウェブの金属支持体上での乾燥時間は 120 秒以内であることが好ましく、更に 30 ~ 120 秒が好ましく、更に 30 ~ 90 秒であることが好ましい。この範囲で剥離したウェブの表面性は良好で、乾燥後のセルロースエステルフィルムに後述の金属化合物薄膜を施した際、平面性に優れ、且つ高温高湿条件下に繰り返し曝した際のクラックもなく優れた光学フィルムを得ることが出来る。

【0196】

7 乾燥工程：

剥離後、一般には、ウェブ 206 をジグザグに配置したロール 209 に交互に通して搬送するロール乾燥装置 208 及び / またはクリップでウェブ 206 の両端をクリップして搬送するテント装置 207 を用いてウェブ 206 を乾燥する。図 6 では、テント装置 207 の後にロール乾燥装置 208 が配置されている。乾燥の手段はウェブの両面に熱風を吹かせるのが一般的であるが、風の代わりにマイクロウェーブを当てて加熱する手段もある。あまり急激な乾燥は出来上がりのフィルムの平面性を損ね易い。全体を通して、通常乾燥温度は 40 ~ 250 の範囲で行われ、好ましくは 110 ~ 160 で乾燥させることである。使用する溶媒によって、乾燥温度、乾燥風量及び乾燥時間が異なり、使用溶媒の種類、組合せに応じて乾燥条件を適宜選べばよい。210 は出来上がったセルロースエステルフィルムの巻き取りである。セルロースエステルフィルムの乾燥工程において、残留溶媒量を 1 質量% 以下にすることが好ましく、0 . 1 質量% 以下にして巻き取ることがより好ましい。

【0197】

以上の基材シートFは基層22と両側の表層21, 23としたが、基層22だけの場合や基層22と何れかの表層にすることも製作は可能であり、何れも基材シートとしての効果を奏する。このような基材シートを用いて作成した本発明の光学フィルムの模式的な断面図を図7の(a)、(b)、(c)に示す。

【0198】

《ハードコート層》

本発明に用いられ、基材シートの上に塗設されるハードコート層(活性線硬化樹脂層)について説明する。

【0199】

本発明の光学フィルムはセルロースエステルフィルム上に直接または他の層を介して金属化合物層を形成することを特徴としているが、図7の(a)、(b)、(c)に示すように、ハードコート層(活性線硬化樹脂層)あるいは他の層を介して形成することがより好ましい。ハードコート層の塗布は図8の模式図に示すように別位置に配した2つの押し出し式塗布装置401、402によって塗設することができる。

【0200】

ハードコート層(活性線硬化樹脂層)は、種々の機能を有していてもよく、例えば、防眩層やクリアハードコート層であってもよい。ハードコート層(活性線硬化樹脂層)はエチレン性不飽和モノマーを1種以上含む成分を重合させて形成した層であることが好ましい。

【0201】

エチレン性不飽和モノマーを含む成分を重合させて形成した樹脂層としては、活性線硬化樹脂あるいは熱硬化樹脂を硬化させて形成された層が好ましく用いられるが、特に好ましく用いられるのは活性線硬化樹脂層である。

【0202】

ここで、活性線硬化樹脂層とは紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応などを経て硬化する樹脂を主たる成分とする層をいう。

【0203】

活性線硬化樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂などが代表的なものとして挙げられるが、紫外線や電子線以外の活性線照射によって硬化する樹脂でもよい。

【0204】

紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂または紫外線硬化型エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0205】

具体例としては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げることができる。

【0206】

紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂としては、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、もしくはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する)、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させる容易に形成されるものを挙げることができ、特開昭59-151110号公報に記載のものを用いることができる。

【0207】

紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂としては、一般にポリエステルポリオールに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシアクリレート系のモノマーを反応

10

20

30

40

50

させる容易に形成されるものを挙げることができ、特開昭59-151112号公報に記載のものを用いることができる。

【0208】

紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂の具体例としては、エポキシアクリレートをオリゴマーとし、これに反応性希釈剤、光反応開始剤を添加し、反応させて生成するものを挙げることができ、特開平1-105738号公報に記載のものを用いることができる。

【0209】

これらの光反応開始剤としては、具体的には、ベンゾイン及び誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることができる。光増感剤と共に使用してもよい。

10

【0210】

上記光反応開始剤も光増感剤としても使用できる。また、エポキシアクリレート系の光反応剤の使用の際、 n -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルホスフィン等の増感剤を用いることができる。

【0211】

樹脂モノマーとしては、例えば、不飽和二重結合が一つのモノマーとして、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、酢酸ビニル、スチレン等の一般的なモノマーを挙げることができる。また不飽和二重結合を二つ以上持つモノマーとして、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、1,4-シクロヘキサジエンジアクリレート、1,4-シクロヘキシルジメチルジアクリレート、前出のトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリルエステル等を挙げることができる。

20

【0212】

本発明において使用することができる紫外線硬化樹脂としては、例えばアデカオプトマーKR・BYシリーズ：KR-400、KR-410、KR-550、KR-566、KR-567、BY-320B（旭電化（株）製）；コーエイハードA-101-KK、A-101-WS、C-302、C-401-N、C-501、M-101、M-102、T-102、D-102、NS-101、FT-102Q8、MAG-1-P20、AG-106、M-101-C（広栄化学（株）製）；セイカビームPHC2210(S)、PHCX-9(K-3)、PHC2213、DP-10、DP-20、DP-30、P1000、P1100、P1200、P1300、P1400、P1500、P1600、SCR900（大日精化工業（株）製）；KRM7033、KRM7039、KRM7130、KRM7131、UVECRYL29201、UVECRYL29202（ダイセル・ユーシービー（株）製）；RC-5015、RC-5016、RC-5020、RC-5031、RC-5100、RC-5102、RC-5120、RC-5122、RC-5152、RC-5171、RC-5180、RC-5181（大日本インキ化学工業（株）製）；オーレックスNo.340クリヤ（中国塗料（株）製）；サンラッドH-601、RC-750、RC-700、RC-600、RC-501、RC-611、RC-612（三洋化成工業（株）製）；SP-1509、SP-1507（昭和高分子（株）製）；RCC-15C（グレース・ジャパン（株）製）、アロニックスM-6100、M-8030、M-8060（東亜合成（株）製）等の市販品から適宜選択して利用できる。

30

40

【0213】

以上、特に紫外線硬化樹脂層として説明したが他の活性線樹脂層であっても同様の効果を示す。

【0214】

これらの活性線硬化樹脂層は公知の方法で塗設することができる。

紫外線硬化性樹脂を光硬化反応により硬化皮膜層を形成するための光源としては、紫外線

50

を発生する光源であれば制限なく使用できる。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることができる。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は $20 \sim 10000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 程度あればよく、好ましくは、 $50 \sim 2000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ である。近紫外線領域～可視光線領域にかけてはその領域に吸収極大のある増感剤を用いることによって効率よく形成することができる。

【0215】

紫外線硬化樹脂層組成物塗布液の有機溶媒としては、例えば、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類、その他の有機溶媒の中から適宜選択し、あるいはこれらを混合し利用できる。プロピレングリコールモノアルキルエーテル（アルキル基の炭素原子数として1～4）またはプロピレングリコールモノアルキルエーテル酢酸エステル（アルキル基の炭素原子数として1～4）等を5質量%以上、より好ましくは5～80質量%含有する上記有機溶媒を用いるのが好ましい。

10

【0216】

紫外線硬化性樹脂組成物塗布液の塗布方法としては、図8に示した前述の押し出し式塗布装置401, 402を用いることができるが、塗布量はウェット膜厚として $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ が適当で、好ましくは、 $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ である。

【0217】

塗布される紫外線硬化性樹脂組成物に対しては、図8に示すように塗布乾燥中又は後に、紫外線照射装置403, 404によって紫外線を照射するのがよく、照射時間としては0.1秒～5分が好ましく、紫外線硬化性樹脂の硬化効率または作業効率や生産性の観点から0.1秒～10秒がより好ましい。

20

【0218】

こうして得た硬化樹脂層に、ブロッキングを防止するために、また耐擦り傷性等を高めるために、或いは防眩性を付与するために、無機化合物あるいは有機化合物の微粒子を加えることもでき、それらの種類としては、前述のマット剤の微粒子とほぼ同様である。

【0219】

これらの微粒子粉末の平均粒径としては、 $0.005 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。粒径や材質（屈折率）の異なる粒子を2種以上含有することが好ましい。

30

【0220】

紫外線硬化樹脂組成物と微粒子粉末との割合は、該樹脂組成物100質量部に対して、 $0.1 \sim 10$ 質量部であることが好ましい。

【0221】

紫外線硬化樹脂層は、JIS B 0601で規定される中心線平均粗さ（Ra）が $1 \sim 50 \text{ nm}$ のクリアハードコート層であっても、Raが $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の防眩層であってもよい。

【0222】

紫外線硬化樹脂層は2層以上を重ねて塗設する。これにより、より硬度や耐摩擦性に優れたハードコート層を形成することができる。ハードコート層は鉛筆硬度で2H以上であることが好ましく、特に3H～6Hであることが好ましい。又、必要に応じてセルロースエステルフィルムの両面にハードコート層を塗設することもできる。

40

【0223】

また、防眩性を付与するため上層の紫外線硬化樹脂層に微粒子を添加しても良く、2層とも微粒子を添加しても良い。

【0224】

上記ハードコート層の活性線樹脂層の添加物について述べる。

下層のハードコート層に可塑剤を含有させる量は $0.5 \sim 12$ 質量%が好ましく、特に $1 \sim 10$ 質量%が好ましい。可塑剤はハードコート塗布液にあらかじめ添加することができる。あるいは事前に可塑剤をプラスチック基材表面に塗布やスプレー或いはその他の方法

50

で付着させておき、その上に下層の活性線硬化樹脂層を塗布することで下層の活性線硬化樹脂層中に可塑剤を含有させることができる。上層の活性線硬化樹脂層は可塑剤を含有しないことが好ましいが下層から溶出してきた可塑剤を若干含んでいても良い。可塑剤はセルロースエステル等の基材シートに添加することができる可塑剤が好ましく用いられる。

【0225】

本発明では2層のハードコート層を形成する際に1層目の塗布完了後に巻き取ることなく2層目も連続的に形成することによって、この上に形成した金属化合物層のすじむらが低減され、反射光の色むらもさらに低減することができる。

【0226】

連続的に2層のハードコート層を形成する際に、下層のハードコート層は塗布乾燥後紫外線を照射してハーフキュアの状態とし、その上に上層のハードコート層を形成することが好ましい。

【0227】

更に、本発明においては、プラズマ放電処理によって金属化合物層をハードコート層上に形成する方法が特に好ましく用いられる。

【0228】

以下に、プラズマ放電処理により金属化合物層を形成する方法を図9、図10を用いて説明する。

【0229】

図9は、本発明に有用なジェット方式の大気圧プラズマ放電処理装置の一例を示した概略図である。

【0230】

ジェット方式の大気圧プラズマ放電処理装置は、プラズマ放電処理装置、二つの電源を有する電圧印加手段の他に、図9では図示していない(後述の図11に図示してある)が、ガス供給手段、電極温度調節手段を有している装置である。

【0231】

プラズマ放電処理装置310は、第1電極311と第2電極312から構成されている対向電極を有しており、該対向電極間に、第1電極311からは第1電源321からの第1の周波数 f_1 の高周波電圧 V_1 が印加され、また第2電極312からは第2電源322からの第2の周波数 f_2 の高周波電圧 V_2 が印加されるようになっている。第1電源321は第2電源322より大きな高周波電圧($V_1 > V_2$)を印加出来る能力を有していればよく、また第1電源321の第1の周波数 f_1 と第2電源322の第2の周波数 f_2 の関係は $f_1 < f_2$ である。

【0232】

第1電極311と第1電源321との間には、第1電源321からの電流 I_1 が第1電極311に向かって流れるように第1フィルター323が設置されており、第1電源321からの電流 I_1 をアース側へ通過しにくくし、第2電源322からの電流 I_2 がアース側へ通過し易くするように設計されている。

【0233】

また、第2電極312と第2電源322との間には、第2電源322からの電流 I_2 が第2電極312に向かって流れるように第2フィルター324が設置されており、第2電源322からの電流 I_2 をアース側へ通過しにくくし、第1電源321からの電流 I_1 をアース側へ通過し易くするように設計されている。

【0234】

第1電極311と第2電極312との対向電極間(放電空間)313に、ガス供給手段からガスGを導入し、第1電極311と第2電極312に高周波電圧を印加して放電を発生させ、ガスGをプラズマ状態にし対向電極の下側(紙面下側)にジェット状に吹き出させて、基材シートFに施したハードコート層の上に、処理位置314付近で薄膜を形成させる。プラズマ放電処理の際の基材シートFの温度によっては、得られる薄膜の物性や組成が変化することがあり、これに対して適宜制御することが望ましい。温度調節の媒体とし

10

20

30

40

50

ては、蒸留水、油等の絶縁性材料が好ましく用いられる。プラズマ放電処理の際、幅手方向あるいは長手方向での基材の温度ムラが出来るだけ生じないように電極の表面の温度や基材シート表面の温度を均一に調節することが望まれる。

【0235】

また、図9に前述の高周波電圧（印加電圧）と放電開始電圧の測定に使用する測定器を示した。325及び326は高周波プローブであり、327及び328はオシロスコープである。

【0236】

ジェット方式の該大気圧プラズマ放電処理装置を複数基接して直列に並べることで連続的に高速で処理することも出来る。また各装置が異なったガスをジェット噴射すれば、異なった層の積層薄膜を形成することも出来る。

10

【0237】

図10は本発明に有用な別の大気圧プラズマ放電処理装置の一例を示す概略図である。

【0238】

この大気圧プラズマ放電処理装置は、少なくとも、プラズマ放電処理装置330、二つの電源を有する電圧印加手段340、ガス供給手段350、電極温度調節手段360を有している。

【0239】

ロール回転電極（第1電極）335と角筒型固定電極群（第2電極）336との対向電極間（放電空間）332で、基材シートF上にプラズマ放電処理によって金属化合物の薄膜を形成することができる。

20

【0240】

ロール回転電極（第1電極）335には第1電源341から周波数 f_1 の高周波電圧 V_1 を、また角筒型固定電極群（第2電極）336には第2電源342から周波数 f_2 の高周波電圧 V_2 を印加することができる。

【0241】

ロール回転電極（第1電極）335と第1電源341の間には、第1電源341からの電流 I_1 がロール回転電極（第1電極）335に向かって流れるように第1フィルター343が設置されており、該第1フィルターは第1電源341からの電流 I_1 をアース側へ通過しにくくし、第2電源342からの電流 I_2 をアース側へ通過し易くするように設計されている。また、角筒型固定電極群（第2電極）336と第2電源342の間には、第2電源からの電流 I_2 が第2電極に向かって流れるように第2フィルター344が設置されており、第2フィルター344は、第2電源342からの電流 I_2 をアース側へ通過しにくくし、第1電源341からの電流 I_1 をアース側へ通過し易くするように設計されている。

30

【0242】

なお、ロール回転電極335を第2電極、また角筒型固定電極群336を第1電極としてもよい。何れにしろ第1電極には第1電源が、また第2電極には第2電源が接続される。第1電源は第2電源より大きな高周波電圧（ $V_1 > V_2$ ）を印加出来る能力を有しており、また、周波数は $f_1 < f_2$ となる能力を有している。

40

【0243】

ガス供給手段350のガス供給装置351で発生させたガスGは、流量を制御して給気口352より、固定電極336の間から対向電極間332に供給される。また対向電極間より排ガスG'が排気される。しかし、ガス供給口352とガス排気口353は固定電極336の間に交互に設けることが好ましい。

【0244】

ハードコート層が形成された基材シートFを、図示されていない元巻きから巻きほぐして搬送されて来るか、または前工程から搬送されて来て、ガイドロール364を経てニップロール365で基材に同伴されて来る空気等を遮断し、ロール回転電極335に接触したまま巻き回しながら角筒型固定電極群336との間に移送し、ロール回転電極（第1電極

50

) 335と角筒型固定電極群(第2電極)336との両方から電圧をかけ、対向電極間(放電空間)332で放電プラズマを発生させる。ハードコート層が形成された基材シートFはロール回転電極335に接触したまま巻き回されながらプラズマ状態のガスにより薄膜を形成する。前記基材シートFは、ニップロール366、ガイドロール367を経て、図示していない巻き取り機で巻き取るか、次工程に移送する。

【0245】

薄膜形成中、ロール回転電極(第1電極)335及び角筒型固定電極群(第2電極)336を加熱または冷却するために、電極温度調節手段360で温度を調節した媒体を、送液ポンプPで配管361を経て両電極に送り、電極内側から温度を調節する。ロール回転電極335と固定電極群336はそれぞれ独立に温度調節することができる。なお、368及び369はプラズマ放電処理容器331と外界とを仕切る仕切板である。

10

【0246】

図11は、図10に示したロール回転電極の導電性の金属質母材とその上に被覆されている誘電体の構造の一例を示す斜視図である。

【0247】

図11において、ロール電極335aは導電性の金属質母材335Aとその上に誘電体335Bが被覆されたものである。内部は中空のジャケットになっていて温度調節用媒体を循環させて温度調節できるようになっている。

【0248】

図12は、角筒型電極の導電性の金属質母材とその上に被覆されている誘電体の構造の一例を示す斜視図である。

20

【0249】

図12において、角筒型電極336aは、導電性の金属質母材336Aに対し、図11同様の誘電体336Bの被覆を有し、該電極の構造は金属質のパイプになっていて、それがジャケットとなり、放電中の温度調節が行えるようになっている。

【0250】

なお、角筒型固定電極の数は、上記ロール電極の円周より大きな円周上に沿って複数本設置されており、該電極の放電面積はロール回転電極335に対向している全角筒型固定電極面の面積の和で表される。

【0251】

図10に示した角筒型電極336aは、円筒型電極でもよいが、角筒型電極は円筒型電極に比べて、放電範囲(放電面積)を広げる効果があるので、本発明に好ましく用いられる。

30

【0252】

図11及び12において、ロール電極335a及び角筒型電極336aは、それぞれ導電性の金属質母材335A、336Aの上に誘電体335B、336Bとしてのセラミックスを溶射後、無機化合物の封孔材料を用いて封孔処理したものである。セラミックス誘電体の膜厚は0.1~5mm、好ましくは1~3mmである。溶射に用いるセラミックス材としては、アルミナ・窒化珪素等が好ましく用いられるが、この中でもアルミナが加工し易いので、特に好ましく用いられる。また、誘電体層が、ガラスライニングにより無機材料を設けたライニング処理誘電体であってもよい。

40

【0253】

導電性の金属質母材335A及び336Aとしては、チタン金属またはチタン合金、銀、白金、ステンレススチール、アルミニウム、鉄等の金属等や、鉄とセラミックスとの複合材料またはアルミニウムとセラミックスとの複合材料等を挙げることが出来るが、後述の理由から、チタン金属またはチタン合金が特に好ましい。

【0254】

2個の電極間の距離(電極間隙)は、導電性の金属質母材に設けた誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定されるが、電極の一方に誘電体を設けた場合の誘電体表面と導電性の金属質母材表面の最短距離、上記電極の双方に誘電体

50

を設けた場合の誘電体表面同士の距離としては、いずれの場合も均一な放電を行う観点から 0.1 nm ~ 20 mm が好ましく、特に好ましくは 0.5 nm ~ 2 mm である。

【0255】

本発明に有用な導電性の金属質母材及び誘電体についての詳細については後述する。

【0256】

プラズマ放電処理容器 331 はパイレックス (R) ガラス製の処理容器等が好ましく用いられるが、電極との絶縁がとれれば金属製を用いることも可能である。例えば、アルミニウムまたは、ステンレススチールのフレームの内面にポリイミド樹脂等を張り付けても良く、該金属フレームにセラミックス溶射を行い絶縁性をとつてもよい。図 9 において、平行した両電極の両側面 (基材面近くまで) を上記のような材質の物で覆うことが好ましい。

10

【0257】

本発明の大気圧プラズマ放電処理装置に設置する第 1 電源 (高周波電源) としては、周波数が 1 ~ 200 kHz のものが好ましく用いられる、

印加電源記号	メーカー	周波数
A 1	神鋼電機	3 kHz
A 2	神鋼電機	5 kHz
A 3	春日電機	15 kHz
A 4	神鋼電機	50 kHz
A 5	ハイデン研究所	100 kHz *
A 6	パール工業	200 kHz

20

等の市販のものを挙げる事が出来、何れも使用することが出来る。なお、*印はハイデン研究所インパルス高周波電源 (連続モードで 100 kHz) である。

【0258】

また、第 2 電源 (高周波電源) としては、周波数 800 kHz 以上のものが好ましく用いられ、

印加電源記号	メーカー	周波数
B 1	パール工業	800 kHz
B 2	パール工業	2 MHz
B 3	パール工業	13.56 MHz
B 4	パール工業	27 MHz
B 5	パール工業	150 MHz

30

等の市販のものを挙げる事が出来、何れも好ましく使用出来る。

【0259】

このような電圧を印加して、グロー放電状態を保つことが出来る。

本発明において、対向する電極間に印加する電力は、 $1 \text{ W} / \text{cm}^2$ 以上の電力 (出力密度) を供給することが好ましく、これにより放電ガスを励起してプラズマを発生させ、エネルギーを薄膜形成性ガスに与え薄膜を形成させる。供給する電力は $1 \sim 50 \text{ W} / \text{cm}^2$ が好ましい。なお、放電面積 (cm^2) は、電極において放電が起こる範囲の面積のことを指す。

40

【0260】

ここで高周波電圧の印加法としては、連続モードと呼ばれる連続サイン波状の連続発振モード 0 と、パルスモードと呼ばれる ON/OFF を断続的に行う断続発振モードのどちらを採用してもよいが、少なくとも第 2 電極側は連続サイン波の方がより緻密で良質な膜が得られるので好ましい。

【0261】

このような大気圧プラズマによる薄膜形成法に使用する電極は、構造的にも、性能的にも過酷な条件に耐えられるものでなければならない。このような電極としては、金属質母材上に誘電体を被覆したものであることが好ましい。

【0262】

50

本発明に使用する誘電体被覆電極においては、様々な金属質母材と誘電体との間に特性が合うものが好ましく、その一つの特性として、金属質母材と誘電体との線熱膨張係数の差が $10 \times 10^{-6} /$ 以下となる組み合わせのものである。好ましくは $8 \times 10^{-6} /$ 以下、更に好ましくは $5 \times 10^{-6} /$ 以下、更に好ましくは $2 \times 10^{-6} /$ 以下である。なお、線熱膨張係数とは、周知の材料特有の物性値である。

【0263】

線熱膨張係数の差が、この範囲にある導電性の金属質母材と誘電体との組み合わせとしては、

金属質母材	誘電体	
(a) 純チタンまたはチタン合金	セラミックス溶射被膜	10
(b) 純チタンまたはチタン合金	ガラスライニング	
(c) ステンレススティール	セラミックス溶射被膜	
(d) ステンレススティール	ガラスライニング	
(e) セラミックスと鉄の複合材料	セラミックス溶射被膜	
(f) セラミックスと鉄の複合材料	ガラスライニング	
(g) セラミックスとアルミの複合材料	セラミックス溶射皮膜	20
(h) セラミックスとアルミの複合材料	ガラスライニング	

等がある。線熱膨張係数の差という観点では、上記(a)または(b)および(e)~(h)が好ましく、特に、(a)が好ましい。

【0264】

本発明において、金属質母材は、上記の特性からはチタンまたはチタン合金が特に有用である。金属質母材をチタンまたはチタン合金とすることにより、誘電体を上記とすることにより、使用中の電極の劣化、特にひび割れ、剥がれ、脱落等がなく、過酷な条件での長時間の使用に耐えることが出来る。

【0265】

本発明に有用な電極の金属質母材は、チタンを70質量%以上含有するチタン合金またはチタン金属である。本発明において、チタン合金またはチタン金属中のチタンの含有量は、70質量%以上であれば、問題なく使用出来るが、好ましくは80質量%以上のチタンを含有しているものが好ましい。本発明に有用なチタン合金またはチタン金属は、工業用純チタン、耐食性チタン、高力チタン等として一般に使用されているものを用いることが出来る。工業用純チタンとしては、TIA、TIB、TIC、TID等を挙げることが出来る。何れも鉄原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、水素原子等を極僅か含有しているもので、チタンの含有量としては、99質量%以上を有している。耐食性チタン合金としては、T15PBを好ましく用いることが出来、上記含有原子の他に鉛を含有しており、チタン含有量としては、98質量%以上である。また、チタン合金としては、鉛を除く上記の原子の他に、アルミニウムを含有し、その他バナジウムや錫を含有しているT64、T325、T525、TA3等を好ましく用いることが出来、これらのチタン含有量としては、85質量%以上を含有しているものである。これらのチタン合金またはチタン金属はステンレススティール、例えばAISI316に比べて、熱膨張係数が1/2程度小さく、金属質母材としてチタン合金またはチタン金属の上に施された後述の誘電体との組み合わせがよく、高温、長時間での使用に耐えることが出来る。

【0266】

一方、誘電体の求められる特性としては、具体的には、比誘電率が6~45の無機化合物であることが好ましく、また、このような誘電体としては、アルミナ、窒化珪素等のセラミックス、あるいは、ケイ酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス等のガラスライニング材等が

ある。この中では、後述のセラミックスを溶射したものやガラスライニングにより設けたものが好ましい。特にアルミナを溶射して設けた誘電体が好ましい。

【0267】

または、上述のような大電力に耐える仕様の一つとして、誘電体の空隙率が10体積%以下、好ましくは8体積%以下であることで、好ましくは0体積%を越えて5体積%以下である。なお、誘電体の空隙率は、BET吸着法や水銀ポロシメーターにより測定することが出来る。後述の実施例においては、島津製作所製の水銀ポロシメーターにより金属質母材に被覆された誘電体の破片を用い、空隙率を測定する。誘電体が、低い空隙率を有することにより、高耐久性が達成される。このような空隙を有しつつも空隙率が低い誘電体としては、後述の大気プラズマ溶射法等による高密度、高密着のセラミックス溶射被膜等を挙げることが出来る。更に空隙率を下げるためには、封孔処理を行うことが好ましい。

10

【0268】

上記、大気プラズマ溶射法は、セラミックス等の微粉末、ワイヤ等をプラズマ熱源中に投入し、溶融または半溶融状態の微粒子として被覆対象の金属質母材に吹き付け、皮膜を形成させる技術である。プラズマ熱源とは、分子ガスを高温にし、原子に解離させ、更にエネルギーを与えて電子を放出させた高温のプラズマガスである。このプラズマガスの噴射速度は大きく、従来のアーク溶射やフレイム溶射に比べて、溶射材料が高速で金属質母材に衝突するため、密着強度が高く、高密度な被膜を得ることが出来る。詳しくは、特開2000-301655に記載の高温被曝部材に熱遮蔽皮膜を形成する溶射方法を参照することが出来る。この方法により、上記のような被覆する誘電体(セラミック溶射膜)の空隙率にすることが出来る。

20

【0269】

また、大電力に耐える別の好ましい仕様としては、誘電体の厚みが0.5~2mmであることである。この膜厚変動は、5%以下であることが望ましく、好ましくは3%以下、更に好ましくは1%以下である。

【0270】

誘電体の空隙率をより低減させるためには、上記のようにセラミックス等の溶射膜に、更に、無機化合物で封孔処理を行うことが好ましい。前記無機化合物としては、金属酸化物が好ましく、この中では特に酸化ケイ素(SiO_x)を主成分として含有するものが好ましい。

30

【0271】

封孔処理の無機化合物は、ゾルゲル反応により硬化して形成したものであることが好ましい。封孔処理の無機化合物が金属酸化物を主成分とするものである場合には、金属アルコキシド等を封孔液として前記セラミック溶射膜上に塗布し、ゾルゲル反応により硬化する。無機化合物がシリカを主成分とするもの場合には、アルコキシシランを封孔液として用いることが好ましい。

【0272】

ここでゾルゲル反応の促進には、エネルギー処理を用いることが好ましい。エネルギー処理としては、熱硬化(好ましくは200以下)や、紫外線照射などがある。更に封孔処理の仕方として、封孔液を希釈し、コーティングと硬化を逐次で数回繰り返すと、よりいっそう無機質化が向上し、劣化の無い緻密な電極が出来る。

40

【0273】

本発明に係る誘電体被覆電極の金属アルコキシド等を封孔液として、セラミック溶射膜にコーティングした後、ゾルゲル反応で硬化する封孔処理を行う場合、硬化した後の金属酸化物の含有量は60モル%以上であることが好ましい。封孔液の金属アルコキシドとしてアルコキシシランを用いた場合には、硬化後の SiO_x (x は2以下)含有量が60モル%以上であることが好ましい。硬化後の SiO_x 含有量は、XPS(X線光電子スペクトル)により誘電体層の断層を分析することにより測定できる。

【0274】

本発明の光学フィルムの製造方法に係る電極においては、電極の少なくとも基材と接する

50

側の J I S B 0 6 0 1 で規定される表面粗さの最大高さ (R m a x) が 1 0 μ m 以下になるように調整することが好ましいが、更に好ましくは、8 μ m 以下であり、特に好ましくは、7 μ m 以下に調整することである。このように誘電体被覆電極の誘電体表面を研磨仕上げする等の方法により、誘電体の厚み及び電極間のギャップを一定に保つことが出来、放電状態を安定化出来ること、更に熱収縮差や残留応力による歪やひび割れを無くし、且つ、高精度で、耐久性を大きく向上させることが出来る。誘電体表面の研磨仕上げは、少なくとも基材と接する側の誘電体において行われることが好ましい。

【 0 2 7 5 】

本発明に使用する誘電体被覆電極において、大電力に耐える他の好ましい仕様としては、耐熱温度が 1 0 0 以上であることである。更に好ましくは 1 2 0 以上、特に好ましくは 1 5 0 以上である。また上限は 5 0 0 である。なお、耐熱温度とは、絶縁破壊が発生せず、正常に放電出来る状態において耐えられる最も高い温度のことを指す。このような耐熱温度は、上記のセラミックス溶射や、泡混入量の異なる層状のガラスライニングで設けた誘電体を適用したり、下記金属質母材と誘電体の線熱膨張係数の差の範囲内の材料を適宜選択する手段を適宜組み合わせることによって達成可能である。

10

【 0 2 7 6 】

《反応ガス》

本発明の金属化合物層の形成に用いる反応ガスについて説明する。

【 0 2 7 7 】

薄膜層を形成するための反応ガスは、主に窒素を含むガスである。すなわち、窒素ガスが 5 0 % 以上で含有することが好ましく、さらに好ましくは 7 0 % 以上で含有することが好ましく、さらに好ましくは 9 0 体積% ~ 9 9 . 9 9 体積% であることが望ましい。反応ガスには窒素のほかに希ガスが含有していてもよい。

20

【 0 2 7 8 】

ここで、希ガスとは、周期表の第 1 8 属元素、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等であり、本発明では、ヘリウム、アルゴン等が窒素に添加されて用いられてもよい。

【 0 2 7 9 】

窒素ガスは安定したプラズマ放電を発生させるために用いられ、反応ガスには薄膜を形成するための原料として、反応性ガス (原料ガス) が添加される。該プラズマ中で反応性ガスはイオン化あるいはラジカル化され、基材表面に堆積あるいは付着するなどして薄膜が形成される。

30

【 0 2 8 0 】

更に、反応ガス中に酸素、水素、二酸化炭素、一酸化炭素、二酸化窒素、一酸化窒素、水、過酸化水素、オゾン、メタン、4 フッ化メタン等を 0 . 1 体積% ~ 1 0 体積% 含有させることにより薄膜層の硬度、密度等の物性を制御することができる。

【 0 2 8 1 】

本発明に有用な反応ガスは、様々な物質の原料ガスを添加したものをを用いることによって、様々な機能を持った薄膜をセルロースエステルフィルム等の基材上に形成することができる。ここでいう原料ガスとはプラズマ処理により薄膜を形成するためのガスであり、金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物等の金属化合物層を形成する場合、金属化合物のガスを意味する。

40

【 0 2 8 2 】

本発明に有用な原料ガスとしての有機金属化合物としては、特に限定されないが、A l、A s、A u、B、B i、S b、C a、C d、C r、C o、C u、F e、G a、G e、H g、I n、L i、M g、M n、M o、N a、N i、P b、P t、R h、S e、S i、S n、T i、Z r、Y、V、W、Z n、T a 等の金属酸化物を形成するための金属化合物を挙げることができる。

【 0 2 8 3 】

例えば T i、Z r、I n、S n、Z n、G e、S i、T a あるいはその他の金属を含有す

50

る有機金属化合物、金属水素化合物、金属ハロゲン化合物、金属錯体を用いて、これらの金属酸化物層（ここでいう金属酸化物層には、金属酸化物窒化物層も含む）または金属窒化物層等を形成することができ、これらの層は反射防止層の中屈折率層または高屈折率層としたり、あるいは透明導電層または帯電防止層とすることもできる。

【0284】

また、フッ素含有有機化合物で防汚層や低屈折率層を形成することもでき、珪素化合物でガスバリア層や低屈折率層あるいは防汚層を形成することもできる。本発明は、高、中屈折率層と低屈折率層を交互に多層を積層して形成される反射防止層の形成に特に好ましく用いられる。

【0285】

本発明において、反応性ガスとして有機金属化合物を用いる場合、プラズマ放電処理によりセルロースエステルフィルム等の基材シートの上に均一な薄膜を形成する観点から、反応ガス中の原料ガスとしての金属化合物の含有率は、0.01～10体積%であることが好ましいが、更に好ましくは、0.1～5体積%である。

【0286】

（原料ガス）

原料ガスについてさらに詳細に説明する。

【0287】

反射防止層の高屈折率層を形成するには、チタン化合物、ジルコニウム化合物、タンタル化合物が好ましく、具体的には、例えば、テトラジメチルアミノチタンなどの有機アミノ金属化合物、モノチタン、ジチタンなどの金属水素化合物、二塩化チタン、三塩化チタン、四塩化チタンなどの金属ハロゲン化合物、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、ペンタイソプロポキシタンタル、ペンタエトキシタンタルなどの金属アルコキシドなどを挙げる事ができ、これらを用いて金属酸化物層を形成することができる。

【0288】

亜鉛化合物としては、ジnkアセチルアセトナート、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛などがあげられ、錫化合物としては、テトラエチルスズ、テトラメチルスズ、二酢酸ジ-n-ブチルスズ、ビス(2-エチルヘキサン酸)ジブチルスズ、二酢酸ジブチルスズ、酸化ジブチルスズ、ニラウリン酸ジブチルスズ、テトラメチルスズ、テトラエチルスズ、テトラブチルスズ、テトラプロピルスズ、テトラオクチルスズ等の有機錫化合物が好ましく用いられ、インジウム化合物としてはトリエチルインジウム、トリメチルインジウムなどが好ましく用いられる。

【0289】

（フッ素化合物）

大気圧プラズマ処理では原料ガスにフッ素含有有機化合物を用いることでフッ素化合物含有層を形成することもできる。

【0290】

フッ素含有有機化合物としては、フッ化炭素ガス、フッ化炭化水素ガス等が好ましい。

【0291】

具体的には、フッ素含有有機化合物としては、例えば、四フッ化炭素、六フッ化炭素、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、八フッ化シクロブタン等のフッ化炭素化合物；二フッ化メタン、四フッ化エタン、四フッ化プロピレン、三フッ化プロピレン、八フッ化シクロブタン等のフッ化炭化水素化合物；更に、一塩化三フッ化メタン、一塩化二フッ化メタン、二塩化四フッ化シクロブタン等のフッ化炭化水素化合物のハロゲン化合物、アルコール、酸、ケトン等の有機化合物のフッ素置換体等を挙げる事ができる。

【0292】

これらは単独でも混合して用いてもよい。上記のフッ化炭化水素ガスとしては、二フッ化

10

20

30

40

50

メタン、四フッ化エタン、四フッ化プロピレン、三フッ化プロピレン等の各ガスを挙げる
ことができる。

【0293】

更に、一塩化三フッ化メタン、一塩化二フッ化メタン、二塩化四フッ化シクロブタン等の
フッ化炭化水素化合物のハロゲン化物やアルコール、酸、ケトン等の有機化合物のフッ素
置換体を用いることができるが、本発明はこれらに限定されない。

【0294】

また、これらの化合物は分子内にエチレン性不飽和基を有していても良い。また、上記の
化合物は混合して用いても良い。

【0295】

本発明に有用な反応性ガスにフッ素含有有機化合物を用いる場合、プラズマ放電処理によ
りセルロースエステルフィルム上に均一な薄膜を形成する観点から、反応ガス中の反応性
ガスとしてのフッ素含有有機化合物の含有率は、0.01～10体積%であることが好ま
しい、更に好ましくは、0.1～5体積%である。

【0296】

また、本発明に好ましく用いられるフッ素含有、有機化合物が常温常圧で気体である場合
は、反応性ガスの成分としてそのまま使用できる。

【0297】

また、フッ素含有有機化合物が常温常圧で液体または固体である場合には、気化手段によ
り、例えば加熱、減圧等により気化して使用すればよく、適切な有機溶媒に溶解して用い
てもよい。

【0298】

(珪素化合物)

本発明に有用な反応性ガスとしての珪素化合物としては、例えば、ジメチルシラン、テト
ラメチルシランなどの有機金属化合物、モノシラン、ジシランなどの金属水素化合物、二
塩化シラン、三塩化シラン、四フッ化珪素などの金属ハロゲン化合物、テトラメトキシシ
ラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メ
チルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、など
のアルコキシシラン、テトラメチルシラン、ヘキサメチルジシロキサン、オルガノシラン
等、3,3,3-トリフルオロメチルトリメトキシシラン等のフルオロアルキルシラン類
を用いることが好ましいがこれらに限定されない。

【0299】

また、これらは適宜組み合わせて用いることができる。あるいは別の有機化合物を添加し
て膜の物性を変化あるいは制御することもできる。

【0300】

また、珪素化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、タンタル化合物等の金属化合物
を放電部へ導入するには、両者は常温常圧で気体、液体または固体いずれの状態であつて
も使用し得る。

【0301】

気体の場合は、そのまま放電部に導入できるが、液体や固体の場合は、加熱、減圧、超音
波照射等の気化手段により気化させて使用することができる。この目的のため、市販の気
化器が好ましく用いられる。

【0302】

珪素化合物、チタン化合物等の金属化合物を加熱により気化して用いる場合、テトラエト
キシシラン、テトライソプロポキシチタンなどのように常温で液体で、且つ、沸点が20
0以下である金属アルコキシドが本発明の金属酸化物薄膜層の形成する方法に好適であ
る。上記金属アルコキシドは、有機溶媒によって希釈して使用しても良く、有機溶媒とし
ては、メタノール、エタノール、n-ヘキサン、アセトンなどの有機溶媒またはこれらの
混合有機溶媒を使用することができる。

【0303】

10

20

30

40

50

(金属化合物層の膜厚)

本発明に係る金属化合物層の膜厚としては、1 nm ~ 1000 nmの範囲のものが好ましく得られる。

【0304】

このような金属化合物層は、例えば低屈折率層あるいは防眩層と高屈折率層を積層し反射防止層として、或いは透明導電層、帯電防止層とすることができる。

【0305】

本発明において、プラズマ放電装置を複数設けることによって、多層の薄膜を連続的に設けることができ、薄膜のムラもなく多層の積層体を形成することができる。例えば1つの層を形成した後1分以内に次の層を形成することが好ましい。複数の層を1パスで連続的に形成するためには、各層が所定の薄膜形成速度となるように調整されることが必要である。そのため、各層形成後膜厚を測定するか、反射スペクトルを測定し、その結果に基づいて薄膜形成速度をフィードバック制御することが好ましい。これによって、一定の速度で搬送される基材フィルム上に異なる組成あるいは異なる膜厚の薄膜を1パスで連続的に形成することができる。各層の薄膜形成速度を制御する方法としては、特に限定はないが、放電の印加電圧、電流、周波数、パルス条件等の放電条件、反応ガス中の各成分の比率(窒素濃度、酸素あるいは水素等の添加ガス濃度、種類、原料ガス濃度)、反応ガス供給量、電極間距離、放電部の気圧、基材温度、電極温度、反応ガス温度、放電部の温度、放電面積の変更等があげられるが、これらだけに限定されるものではない。これらの1つ以上の条件を適宜組み合わせることによって、製膜される薄膜の膜質を大きく変えることなく、薄膜形成速度を制御することができる。

【0306】

例えば、セルロースエステルフィルム上に反射防止層を有する光学フィルムを作製する場合、屈折率1.6 ~ 2.3の高屈折率層及び屈折率1.3 ~ 1.5の低屈折率層をセルロースエステルフィルム表面に連続して積層し、効率的に作製することができる。

【0307】

低屈折率層としては、含フッ素有機化合物を含むガスをプラズマ放電処理により形成された含フッ素化合物層、あるいはアルコキシシラン等の有機珪素化合物を用いてプラズマ放電処理により形成された主に酸化ケイ素を有する層が好ましく、高屈折率層としては、有機金属化合物を含むガスをプラズマ放電処理により形成された金属酸化物層、例えば酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化タンタルを主として有する層が好ましい。これらの層は原料ガス内の炭素又は炭素化合物を含有していても良い。

【0308】

本発明はこれらに限定されるものではなく、層構成もこれらに限定されるものではない。例えば、最表面にフッ素含有有機化合物ガス存在下で大気圧もしくはその近傍の圧力下でのプラズマ放電処理して防汚層を設けてもよい。あるいは公知の防汚層、例えばフルオロアルキルシラン等を含む組成物を塗設することもできる。

【0309】

上記の方法により、本発明においては、多層の薄膜を積層することができ、各層の膜厚むらもなく、均一な光学フィルムを得ることができる。

【0310】

金属酸化物層等の薄膜の膜厚は、積層体の断面を作製し、透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope:以下、TEMと称す)で観察を行うことによって求めることができる。

【0311】

断面の作製は、具体的には積層体を基材と共に電子顕微鏡観察前処理用のエポキシ包埋樹脂に包埋し、ダイヤモンドナイフを装着したウルトラミクロトームを用いて、厚さ約80 nmの超薄切片を作製するか、集束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)加工装置を用いて、積層体表面にGaiオンビームを集束走査し、厚さ約100 nmの薄片化した断面を切り出すことで作製することができる。

【0312】

TEMによる観察は倍率として50,000～500,000倍にて明視野像を観察し、画像はフィルム、イメージングプレート、CCDカメラなどに記録する。

【0313】

TEMの加速電圧としては、80～400kVが好ましく、特に好ましくは80～200kVである。

【0314】

その他、電子顕微鏡観察技法、および試料作製技法の詳細については「日本電子顕微鏡学会関東支部編/医学・生物学電子顕微鏡観察法」(丸善)、「日本電子顕微鏡学会関東支部編/電子顕微鏡生物試料作製法」(丸善)、「電子顕微鏡Q&A」(アグネ承風社)をそれぞれ参考にすることができる。

10

【0315】

適当な媒体に記録されたTEM画像は、画像1枚を少なくとも1024画素×1024画素、好ましくは2048画素×2048画素以上に分解し、コンピュータによる画像処理を行なうことが好ましい。

【0316】

画像処理技術の詳細は「田中弘編 画像処理応用技術(工業調査会)」を参考にでき、画像処理プログラムまたは装置としては上記操作が可能なものであれば特に限定はされないが、一例としてMEDIA CYBERNETICS社(USA)製画像解析ソフトウェアImage-Pro PLUSが挙げられる。

20

【0317】

画像処理を行なうためには、フィルムに記録されたアナログ画像はスキャナなどでデジタル画像に変換し、シェーディング補正、コントラスト・エッジ強調などを必要に応じ施すことが好ましい。その後、ヒストグラムを作製し、2値化処理によって、積層体界面に相当する箇所を抽出し、界面間の幅(Thickness)を計測する。

【0318】

同様にして少なくとも25箇所以上好ましくは50箇所以上について求めた値から平均膜厚及びその変動を算出することができる。

【0319】

このように、本発明においては様々な機能を有する金属酸化物層を形成した光学フィルムを提供することができる。

30

【0320】

本発明により、金属化合物層のすじ状の故障が著しく改善され、クラックも少なく耐擦傷性に優れた光学フィルムを提供することができ、また、反射光の色むらが著しく改善された光学フィルムを提供することができた。

【0321】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0322】

実施例1

〔延伸セルロースエステルフィルムの作製〕

〔ドーブの調製〕

《ドーブAの調製》

セルローストリアセテート(アセチル基置換度2.9)	100質量部
トリフェニルホスフェイト	10質量部
ピフェニルジフェニルホスフェイト	2質量部
例示化合物1(1,3,5-トリアジン化合物)	1質量部
チヌピン326	0.5質量部
アエロジルR972V(二酸化珪素微粒子)	0.15質量部

40

50

メチレンクロライド	4 0 5 質量部	
エタノール	4 5 質量部	
以上を密閉型の溶解釜に投入し、攪拌しながら 6 0 で完全に溶解し、冷却後、安積濾紙（株）製の安積濾紙 No. 2 4 4 を使用して濾過してドープ A とした。		
《ドープ B の調製》		
セルローストリアセテート（アセチル基置換度 2 . 9 ）	1 0 0 質量部	
トリフェニルホスフェイト	1 0 質量部	
ビフェニルジフェニルホスフェイト	2 質量部	
チヌピン 3 2 6	0 . 5 質量部	
アエロジル R 9 7 2 V （二酸化珪素微粒子）	0 . 1 5 質量部	10
メチレンクロライド	4 0 5 質量部	
エタノール	4 5 質量部	
以上を密閉型の溶解釜に投入し、攪拌しながら 6 0 で完全に溶解し、冷却後、安積濾紙（株）製の安積濾紙 No. 2 4 4 を使用して濾過してドープ B とした。		
【 0 3 2 3 】		
〔セルロースエステルフィルム 1 ~ 7 及び H 1 ~ 3 の作製〕		
上記で調製した A をステンレスベルト上に流延した。ステンレスベルト上で、溶媒を蒸発させ、ステンレスベルト上からウェブを剥離した。剥離したウェブをテント乾燥機に導入し、両端をクリップで把持して幅方向に 1 . 0 5 倍延伸しながら 7 0 で乾燥させ、1 1 0 次いで 1 2 5 の各乾燥ゾーンを有するロール乾燥機内に配置された多数のロールを通して搬送させながら乾燥を終了させ膜厚 4 0 μ m のセルロースエステルフィルムを作製した。このフィルムの両端に幅 1 0 mm、高さ 5 μ m のナーリング加工を施して、1 3 5 0 mm 幅、巻長は 4 0 0 0 m のセルロースエステルフィルム A を得た。		
【 0 3 2 4 】		
ドープ A をドープ B に変更した以外は同様にしてセルロースエステルフィルム B を作製した。		
【 0 3 2 5 】		
得られたセルロースエステルフィルム A , B を用いて、下記に従って表記載のハードコート層 1 A , 1 B 、 2 、 3 を所定の膜厚となるように巻き取ることなく続けて形成し、さらにその上に後述の大気圧プラズマ処理によって金属化合物層を連続して積層した。		
【 0 3 2 6 】		
ハードコート層 1 A , 1 B の塗設		
下記のハードコート層塗布組成物を上記で作製したセルロースエステルフィルム B 面側にダイによる押し出しコートをし、次いで 8 0 に設定された乾燥部で乾燥した後、1 0 0 m J / c m ² で紫外線照射し、所定の乾燥膜厚となるように可塑剤を含有するハードコート層 1 A を設けた。紫外線照射後、さらにこの上に所定の乾燥膜厚となるようにハードコート層 1 B を設けた。		
（ハードコート層 1 A 塗布組成物）		
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	6 0 質量部	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 2 量体	2 0 質量部	40
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 3 量体以上の成分	2 0 質量部	
ジメトキシベンゾフェノン光反応開始剤	4 質量部	
トリフェニルホスフェイト	1 質量部	
酢酸エチル	5 0 質量部	
メチルエチルケトン	5 0 質量部	
イソプロピルアルコール	5 0 質量部	
上記塗布組成物を上記の溶媒で適宜希釈して異なる乾燥膜厚のクリアハードコート層 1 A を設けた。		
（ハードコート層 1 B 塗布組成物）		
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	6 0 質量部	50

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 2 量体	2 0 質量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 3 量体以上の成分	2 0 質量部
ジメトキシベンゾフェノン光反応開始剤	4 質量部
酢酸エチル	5 0 質量部
メチルエチルケトン	5 0 質量部
イソプロピルアルコール	5 0 質量部

上記塗布組成物を上記の溶媒で希釈して異なる乾燥膜厚のクリアハードコート層 1 B を設けた。

【 0 3 2 7 】

ハードコート層 3 の塗設

10

下記のハードコート層 3 塗布組成物を上記で作製したセルローズエステルフィルム B 面側にダイによる押し出しコートをし、次いで 8 0 に設定された乾燥部で乾燥した後、1 2 0 m J / c m²で紫外線照射し、所定膜厚の可塑剤を含有するハードコート層 3 を設けた。

【 0 3 2 8 】

《ハードコート層 3 塗布組成物》

酢酸エチル	5 0 質量部
メチルエチルケトン	5 0 質量部
イソプロピルアルコール	5 0 質量部
アエロジル R 9 7 2 V (平均粒径 1 6 n m)	2 質量部

以上を高速攪拌機 (T K ホモミキサー、特殊機化学工業 (株) 製) で攪拌し、その後衝突型分散機 (マントンゴーリン、ゴーリン (株) 製) で分散した後、下記の成分を添加した。

20

【 0 3 2 9 】

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	3 0 質量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 2 量体	1 0 質量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 3 量体以上の成分	1 0 質量部
ジメトキシベンゾフェノン光反応開始剤	2 質量部
トリフェニルホスフェート	3 質量部

ハードコート層 2 の塗設

下記のハードコート層 2 塗布組成物を上記で作製したセルローズエステルフィルム B 面側のハードコート層 1 A またはハードコート層 3 の上に押し出しコートし、次いで 8 0 に設定された乾燥部で乾燥した後、1 2 0 m J / c m²で紫外線照射し、所定膜厚のハードコート層 2 (中心線平均粗さ (R a) 0 . 2 μ m) を設けた。

30

【 0 3 3 0 】

《ハードコート層 2 塗布組成物》

酢酸エチル	5 0 質量部
メチルエチルケトン	5 0 質量部
イソプロピルアルコール	5 0 質量部
サイリシア 4 3 1 (平均粒径 2 . 5 μ m、(富士シリシア化学 (株) 製))	2 . 5 質量部
アエロジル R 9 7 2 V (平均粒径 1 6 n m)	3 質量部

以上を高速攪拌機 (T K ホモミキサー、特殊機化学工業 (株) 製) で攪拌し、その後衝突型分散機 (マントンゴーリン、ゴーリン (株) 製) で分散した後、下記の成分を添加した。

40

【 0 3 3 1 】

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	6 0 質量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 2 量体	2 0 質量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 3 量体以上の成分	2 0 質量部
ジメトキシベンゾフェノン光反応開始剤	4 質量部

そして大気圧もしくはその近傍の圧力下で反応ガスを用いてプラズマ放電処理による金属化合物層 (反射防止層) の形成を行った。

【 0 3 3 2 】

50

《反射防止層の形成》

下記のプラズマ放電処理装置を用いて、大気圧プラズマ放電処理により、上記のセルロースエステルフィルム1～12上に各々設けられたハードコート層（紫外線硬化樹脂層）上に反射防止層を各々形成した。

【0333】

《プラズマ放電処理装置》

（電極の作製）

図10に示したプラズマ放電処理装置において、誘電体で被覆したロール電極及び同様に誘電体で被覆した複数の角筒型電極のセットを以下のように作製した。

【0334】

第1電極となるロール電極は、冷却水による冷却手段を有するチタン合金T64製ジャケットロール金属質母材に対して、アルミナ溶射膜を被覆し、テトラメトキシシランを酢酸エチルで希釈した溶液を塗布乾燥後、紫外線照射により硬化させ封孔処理を行った。このようにして被覆した誘電体表面を研磨し、平滑にして、 $R_{max} \times 5 \mu m$ となるように加工した。最終的な誘電体の膜厚は1mm、誘電体の比誘電率は10であった。更に導電性の金属質母材と誘電体の線熱膨張係数の差は 1.7×10^{-4} で、耐熱温度は260であった。

【0335】

一方、第2電極の角筒型電極は、中空の角筒型のチタン合金T64に対し、上記同様の誘電体を同条件にて被覆し、対向する角筒型固定電極群とした。この角筒型電極の誘電体については上記ロール電極のものと同じである。

【0336】

この角筒型電極をロール回転電極のまわりに、対向電極間隙を1mmとして25本配置した。角筒型固定電極群の放電総面積は、 150 cm （幅手方向の長さ） $\times 4 \text{ cm}$ （搬送方向の長さ） $\times 25$ 本（電極の数） $= 15000 \text{ cm}^2$ であった。

【0337】

対抗電極間より反応ガスの導入と使用済みガスの排気を交互に行った。

プラズマ放電処理装置には、固定電極側に、連続周波数13.56MHz、0.8kV/mmの高周波電圧（パール工業社製高周波電源）を供給し、ロール電極側には、連続周波数100kHz、8kV/mmの高周波電圧（ハイデン研究所製高周波電源）を供給した。また、ロール電極は、ドライブを用いてセルロースエステルフィルムの搬送に同期して回転させた。プラズマ放電処理装置は各金属酸化層ごとに用意され、各層毎に形成する層の膜厚を制御しながら連続的に運転した。

【0338】

なお、固定電極とロール電極の間隙は1mm、反応ガスの圧力は大気圧+1kPaとして行った。プラズマ放電処理に用いた反応ガス（酸化珪素層形成用反応ガス）の組成を以下に記す。尚、反応ガス中の液体成分は気化器によって蒸気とし、加温しながら放電部に供給した。

【0339】

実施例1で作製した、ハードコート層を有するセルロースエステルフィルム上に、下記の反応ガスを用い、図10に記載のプラズマ放電処理装置によりプラズマ処理を行い、ハードコート層側に反射防止層を形成して光学フィルム1～12を作製した。

《反射防止層の層構成、層の膜厚、反応ガスの種類》

10

20

30

40

	屈折率	膜厚	反応ガス
防汚層	1.42	10 nm	C
第2酸化珪素層	1.46	90 nm	B
第2酸化チタン層	2.10	55 nm	A
第1酸化珪素層	1.46	33 nm	B
第1酸化チタン層	2.10	24 nm	A

ハードコート層上に、第1酸化チタン層、第1酸化珪素層、第2酸化チタン層、第2酸化珪素層からなる反射防止層を形成し、更に防汚層の順に設けた。 10

【0340】

《反応ガスの種類》

また、反射防止層の形成に用いた反応ガスを以下に示す。

【0341】

(反応ガスA)：酸化チタン層(高屈折率層)形成用

窒素 98.7体積%

水素 1体積%

テトライソプロポキシチタン蒸気 0.3体積%

(反応ガスB)：酸化珪素層(低屈折率層1)形成用 20

窒素 98.7体積%

水素 1体積%

テトラエトキシシラン蒸気 0.3体積%

(反応ガスC)：酸化珪素層(低屈折率層2)形成用

窒素 98.7体積%

反応ガス(水素ガス) 1体積%

反応ガス(メチルトリエトキシシラン蒸気) 0.3体積%

また、2層のハードコート層を設ける際、下層のハードコート層を塗設した後一度巻き取った後、再度上層のハードコート層を形成した以外は表1の光学フィルム10と同様にして光学フィルム13を作製した。下層のハードコート層を塗設した後一度巻き取った後、再度上層のハードコート層を形成した以外は光学フィルム11と同様にして光学フィルム14を作製した。連続してハードコート層を形成した光学フィルム10と11は光学フィルム13と14と比較して反射光のむらが低減された。比較の光学フィルム1, 12はすじ故障、クラック、密着性、反射光の色むら(E)が劣っていた。 30

【0342】

以上、実施例1の結果を表1、表2、表3、表4に示す。

【0343】

【表1】

光学 フィルム	セルロースエステル フィルム	下層ハードコート層		上層ハードコート層		2層のハードコート層 の塗布	総合 評価
		μm	μm	μm	μm		
1	A	1A	0.1	1B	1	連続	X
2	A	1A	0.5	1B	5	連続	◎
3	A	1A	1	1B	4	連続	◎
4	A	1A	2	1B	4	連続	◎
5	A	1A	3	1B	3	連続	◎
6	A	1A	5	1B	2	連続	◎
7	A	1A	1	1B	6	連続	◎
8	A	1A	2	2	2	連続	◎
9	A	3	2	2	2	連続	◎
10	B	1A	1	1B	6	連続	○
11	B	1A	1	1B	4	連続	○
12	B	1A	7	—	—	—	X

10

20

30

40

【 0 3 4 4 】

【 表 2 】

光学 フィルム	セルロースエステル フィルム	下層ハードコート層		上層ハードコート層		2層のハードコート層 の塗布	評価
			μm		μm		
13	B	1A	1	1B	6	1層ずつ巻き取り	10と比較して やや劣る
14	B	1A	1	1B	4	1層ずつ巻き取り	11と比較して やや劣る

10

20

30

40

【 0 3 4 5 】

【 表 3 】

光学フィルム	すじ故障	クラック	密着性	スチールウール	反射率 (%)	ΔE	色ムラ	備考
1	×	△	90/100	×	0.5	5.1	D	比較
2	◎	◎	100/100	◎	0.3	2.1	A	本発明
3	◎	◎	100/100	◎	0.3	1.5	A	本発明
4	◎	◎	100/100	◎	0.3	1	A	本発明
5	◎	◎	100/100	◎	0.3	1.3	A	本発明
6	◎	◎	100/100	◎	0.3	1.2	A	本発明
7	◎	◎	100/100	◎	0.3	1.7	A	本発明
8	◎	◎	100/100	◎	0.3	1.9	A	本発明
9	◎	◎	100/100	◎	0.3	2	A	本発明
10	○	○	96/100	○	0.3	3.2	C	本発明
11	○	○	97/100	○	0.3	3.1	C	本発明
12	×	△	88/100	×	0.5	7.1	D	比較

10

【0346】

【表4】

光学フィルム	すじ故障	クラック	密着性	スチールウール	反射率 (%)	ΔE	色ムラ	備考
13	△	○	96/100	○	0.3	4.7	D	比較
14	△	○	96/100	○	0.3	4.9	D	比較

20

【0347】

実施例2

〔偏光板の作製〕

光学フィルム10, 11と13, 14について、A面側を60の2mol/LのNaOH水溶液に90秒浸漬後、その後常温水で水洗して、80で乾燥しそれぞれの片面鹼化処理した光学フィルムを得た。

【0348】

前記光学フィルムの基材フィルムとして用いたセルロースエステルフィルムについても同様に片面鹼化処理を行った。

30

【0349】

別に120μmの厚さのポリビニルアルコールをヨウ素1質量部、ホウ酸4質量部を含む水溶液100質量部に浸漬し、50で4倍に長尺方向に延伸した偏光膜を用意した。この偏光膜の片面に、上記鹼化処理した光学フィルムの鹼化処理面を、完全鹼化型のポリビニルアルコール5質量%水溶液粘着剤で貼り合わせ同様に反対の面には鹼化されたセルロースエステルフィルムを貼り合わせ、偏光板を得た。これらの偏光板に対し保存性の評価を行い、光学フィルム10, 11を使った偏光板は光学フィルム13, 14を使った偏光板よりも良好な結果を示した。

【0350】

実施例3

〔液晶画像表示装置〕

市販の液晶表示パネル(NEC製 カラー液晶ディスプレイ Multi Sync LCD1525J 型名 LA-1529HM)の最表面の偏光板を注意深く剥離した。ここに実施例2で作製した偏光板試料の偏光方向を合わせて液晶表示パネルに張り付けた。強制劣化を行った偏光板試料を用いて、それぞれの液晶表示パネルについて、目視にて視認性を評価し、光学フィルム10, 11を用いたものは光学フィルム13, 14を用いたものよりも良好な結果を示した。

40

【0351】

なお、上記評価は次のように行った。

《評価》

50

作製した低反射積層体の $L^*a^*b^*$ 値、 E (色差, 反射光むら)、反射率は下記方法で測定した。

【0352】

($L^*a^*b^*$ 値の測定)

低反射積層体の $L^*a^*b^*$ 値は、色彩色度計 CM - 2022 (ミノルタ (株) 製) を用い、SCI (正反射光込み) 方式で測定した分光反射率から求めた。サンプルは、測定側の裏面を粗面化処理した後、黒色のスプレーで光吸収処理 (370 nm から 730 nm における透過率が 10% 未満) を行い、黒色の台上にて測定した。

【0353】

($E1$ および平均 $L^*a^*b^*$ 値の測定)

10

作製したサンプルから、1 cm 間隔で 10 cm x 10 cm の範囲で 100 点の $L^*a^*b^*$ 値を測定し、1 cm 間隔で隣接する 2 点間の E の最大値 $E1$ を求めた。また、測定した $L^*a^*b^*$ 各々の 100 点平均より、平均 $L^*a^*b^*$ 値を求めた。

【0354】

(反射率)

$L^*a^*b^*$ 値の測定のために色彩色度計 CM - 2022 (ミノルタ (株) 製) を用い、SCI (正反射光込み) 方式で測定した 450 nm から 650 nm の範囲の分光反射率から、平均値を求めた。

【0355】

(a^* 値と b^* 値の関係)

20

$E1$ を求めるために、測定した 100 点の $L^*a^*b^*$ 値の a^* と b^* が、下記 (式 1) の範囲にあるかどうか確認した。

【0356】

式 1 $b^* = -1.5 \times a^* \pm 5$

(色ムラの評価)

$L^*a^*b^*$ 値の測定用に作製したサンプルを目視で評価した。評価基準は下記とし 5 段階で評価し、A が最も良い。

【0357】

- A 反射光の色調変化がほとんど認められない
- B 部分的に反射光の色調変化がわずかに認められる
- C 部分的に反射光の色調変化が認められる
- D 全体的に反射光の色調変化が認められる
- E 全体的に反射光の大きな色調変化が認められる

30

すじ故障

長時間連続的に製膜したサンプルについて、すじ状のむらの有無を目視で評価した。

- すじ状のむらは確認できない。
- わずかにすじ状の故障が認められる。
- 弱いすじ状の故障が認められる。

x 明らかにすじ状故障が認められる。

【0358】

40

また、クラック、スチールウール及び総合評価については、

- 十分安定している
- 実用上安定している
- やや不安定

x 実用不可

とした。

【0359】

【発明の効果】

基材シートの片方の面に、各々の膜厚が 0.5 μ m 以上の少なくとも 2 層からなる活性線硬化樹脂層を有し、少なくとも下層の活性線硬化樹脂層は可塑剤を含有し、上層の活性線

50

硬化樹脂層の上に直接又は他の層を介して主に窒素を含有する大気圧近傍のガス雰囲気下でプラズマ処理によって形成された金属化合物層を有する本発明の光学フィルムは、高温高湿条件下、サイクル処理または長時間処理をおこなっても安定した優れた耐久性能を持ち、低反射率で色むらの低減された性能を示した。また、その光学フィルムを用いて高温高湿条件下でも安定な偏光板、画像表示装置も提供出来るようになった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 3層構造の基材シートの断面を模式的に示したものである。

【図 2】 共流延ダイ及び流延して多層構造ウェブ（流延直後はウェブをドープ膜ともいう）を形成したところを表した図である。

【図 3】 逐次流延ダイ及び流延された多層構造のウェブを表した図である。

10

【図 4】 別のタイプの共流延ダイの断面を示した図である。

【図 5】 溶液流延製膜装置のドープ調製工程を示した図である。

【図 6】 溶液流延製膜装置の流延工程から乾燥工程までを模式的に示した図である。

【図 7】 2層構造及び単層構造の基材シートの上に2つのハードコート層を配した光学フィルムの断面を模式的に示したものである。

【図 8】 基材シートの上に2つのハードコート層を塗設する塗布装置の模式図である。

【図 9】 本発明に有用なジェット方式の大気圧プラズマ放電処理装置の一例を示した概略図である。

【図 10】 本発明に有用な対向電極間で基材を処理する方式の大気圧プラズマ放電処理装置の一例を示す概略図である。

20

【図 11】 図 10 に示したロール回転電極の導電性の金属質母材とその上に被覆されている誘電体の構造の一例を示す斜視図である。

【図 12】 角筒型電極の導電性の金属質母材とその上に被覆されている誘電体の構造の一例を示す斜視図である。

【符号の説明】

10 共流延ダイ

11 口金部分

13、15 表層用スリット

14 基層用スリット

16 金属支持体

30

17、19 表層用ドープ

18 基層用ドープ

20 多層構造ウェブ

21、23 表層

22 基層

100 セルロースエステル溶液

101 溶解釜

102、105、112、115 送液ポンプ

103 濾過器

104、114 スtockタンク

40

106、113、116 濾過器

108、117 導管

110 インライン添加液

120 合流管

121 混合機

200 共流延ダイ

201、202、203 導入口

204 金属支持体

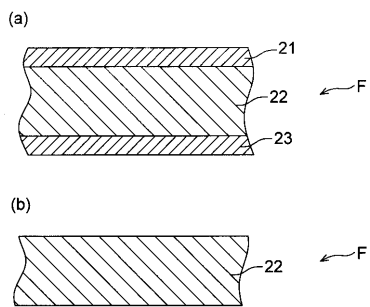
205 剥離位置

206 ウェブ

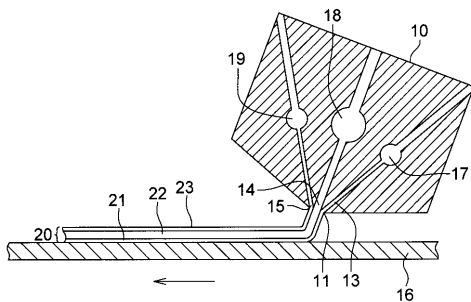
50

- 2 0 7 テンター装置
- 2 0 8 ロール乾燥装置
- 2 1 0 セルロースエステルフィルム
- 3 1 1 第1電極
- 3 1 2 第2電極
- 3 2 5 , 3 2 6 高周波プローブ
- 3 3 0 プラズマ放電処理装置
- 4 0 1 , 4 0 2 押し出し式塗布装置
- 4 0 3 , 4 0 4 紫外線照射装置
- F 基材シート

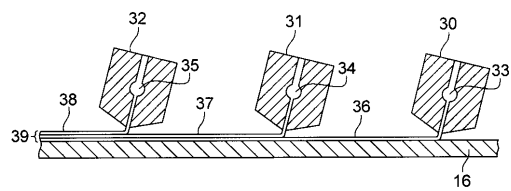
【図1】



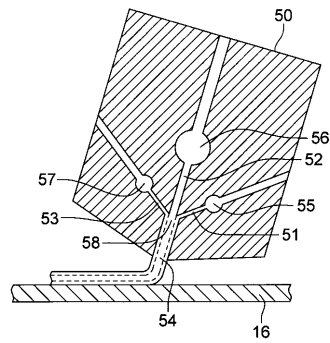
【図2】



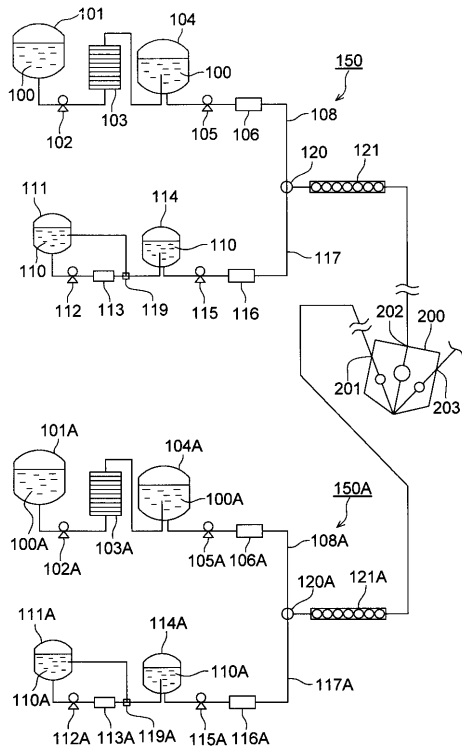
【図3】



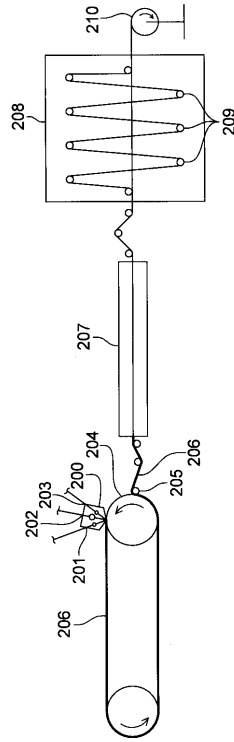
【図4】



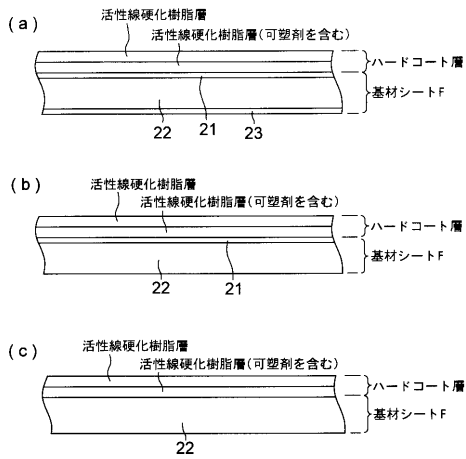
【図5】



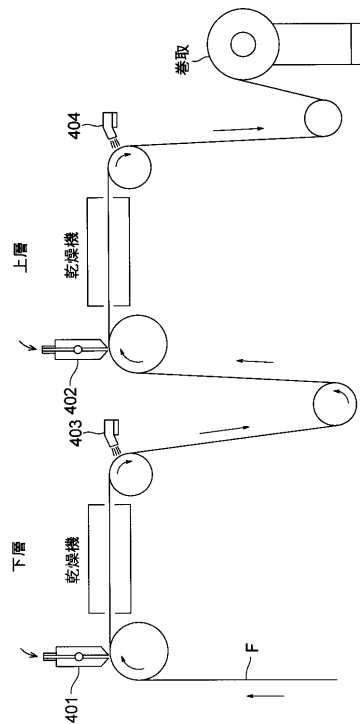
【図6】



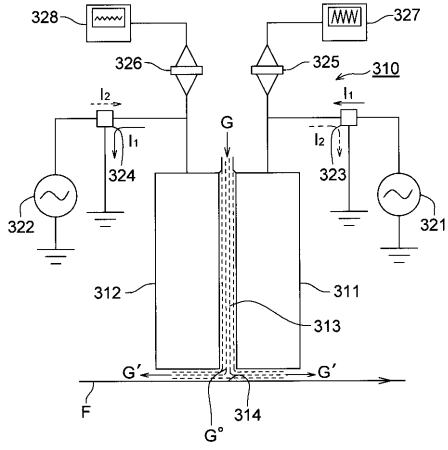
【図7】



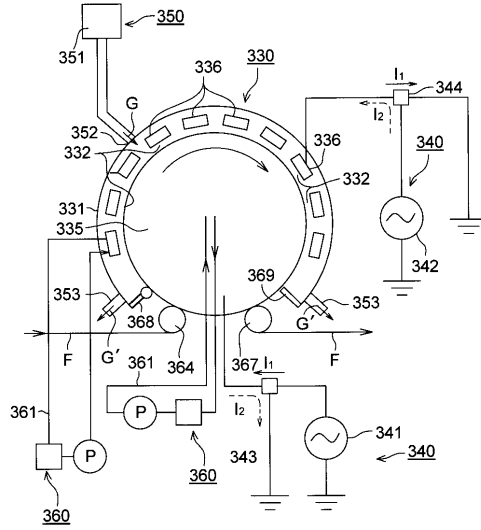
【図8】



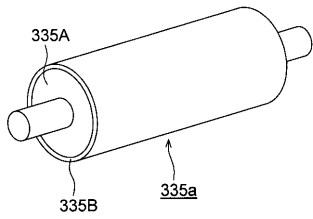
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【図 12】

