

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-274943

(P2005-274943A)

(43) 公開日 平成17年10月6日(2005.10.6)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
GO2B 5/30	GO2B 5/30	2H049
CO8J 7/00	CO8J 7/00 CEPA	2H091
GO2F 1/1335	GO2F 1/1335 510	4F073
// CO8L 1:10	CO8L 1:10	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 71 頁)

(21) 出願番号 特願2004-87668 (P2004-87668)
 (22) 出願日 平成16年3月24日 (2004.3.24)

(71) 出願人 000005201
 富士写真フイルム株式会社
 神奈川県南足柄市中沼210番地
 (74) 代理人 100101719
 弁理士 野口 恭弘
 (72) 発明者 深川 伸隆
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
 真フイルム株式会社内
 Fターム(参考) 2H049 BA02 BA27 BB16 BB33 BB43
 BC09 BC10 BC22
 2H091 FA08X FA08Z FB02 FB03 LA02
 LA12 LA19
 4F073 AA01 BA03 BB01 EA41 EA72
 HA14

(54) 【発明の名称】 偏光板保護フィルムの製造方法、偏光板保護フィルム、偏光板及び液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 点欠陥が少なく歩留まりの高い偏光板を提供すること。また、表示品位の高い液晶表示装置を提供すること。

【解決手段】 酸化防止剤を含有する高アルカリ水溶液に熱可塑性樹脂フィルムを浸漬し、鹼化処理を行うことを特徴とする偏光板保護フィルムの製造方法、それより得られる変更板保護フィルム、偏光板および液晶表示装置。高アルカリ水溶液は界面活性剤を含有することが好ましく、熱可塑性樹脂フィルムは分子量200以上1,000以下の低分子化合物を0.1~30質量%含有するセルロースアシレートフィルムであることが好ましい。

。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化防止剤を含有する高アルカリ水溶液に熱可塑性樹脂フィルムを浸漬し、鹼化処理を行うことを特徴とする偏光板保護フィルムの製造方法。

【請求項 2】

該高アルカリ水溶液が界面活性剤を含有する請求項 1 の偏光板保護フィルムの製造方法。

【請求項 3】

該熱可塑性樹脂フィルムが分子量 1,000 以下の低分子化合物を 0.1 ~ 30 質量% 含有するセルロースアシレートフィルムである請求項 1 又は 2 の偏光板保護フィルムの製造方法。

10

【請求項 4】

該セルロースアシレートフィルムが、アルカリ水溶液中で分解し、アルカリ水溶液に可溶の分解物を生成する分子量 1,000 以下の化合物を 1 ~ 30 質量% 含有する請求項 1 ~ 3 いずれか 1 つに記載の偏光板保護フィルムの製造方法。

【請求項 5】

該セルロースアシレートフィルムが pKa が 8 以上 14 以下の解離性基を少なくともひとつ有し、分子量が 1,000 以下の低分子化合物を 1 ~ 30 質量% 含有する請求項 1 ~ 4 いずれか 1 つに記載の偏光板保護フィルムの製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 いずれか 1 つに記載の方法により製造された偏光板保護フィルム。

20

【請求項 7】

セルロースアシレートの置換度、及び該低分子化合物が下記関係を満たす請求項 6 記載の偏光板保護フィルム。

$$0 < A_o / A_i < 1$$

$$0 < R_o / R_i < 0.9$$

A_o : 表面からの深さが 0.1 μm 以内の領域でのセルロースアシレートのアシル化度

A_i : 表面からの深さが 2 μm 以上の領域でのセルロースアシレートのアシル化度

R_o : 表面からの深さが 0.1 μm 以内の領域における低分子化合物の存在量

R_i : 表面からの深さが 2 μm 以上の領域における低分子化合物の存在量

30

【請求項 8】

偏光子の両側に保護フィルムが貼り合わされてなる偏光板であって、該保護フィルムの少なくとも 1 枚が請求項 6 又は 7 の偏光板保護フィルムであることを特徴とする偏光板。

【請求項 9】

液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板を有する液晶表示装置であって、偏光板の少なくとも 1 つが請求項 8 に記載の偏光板であることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、偏光板保護フィルムとその製造方法、偏光板及び液晶表示装置とに関する。

40

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置は、消費電力の小さい省スペースの画像表示装置として年々用途が広がっている。従来、画像の視野角依存性が大きいことが液晶表示装置の大きな欠点であったが、近年、VAモード、IPSモード等の高視野角液晶モードが実用化されており、これによりテレビ等の高視野角が要求される市場でも液晶表示装置の需要が急速に拡大しつつある。

これに伴い、液晶表示装置に用いられる偏光板に対しても品質及び生産性のさらなる向上が求められている。

現在、液晶表示装置用の偏光板としては、ヨウ素で染色されたポリビニルアルコール系

50

フィルムを延伸した偏光子に、両側から偏光板保護フィルムを貼り合わせたものを用いることが一般的である。偏光板保護フィルムとしては、セルロースアシレートフィルムを鹼化処理して、表面を親水的にし、ポリビニルアルコール系フィルムとの親和性を付与したものが広く用いられている。

しかし、これらの偏光板は点欠陥やしみ等の面状故障が多く歩留まりが低いという問題を抱えていた。これに対して、セルロースアシレートフィルムの製膜時の面状故障を低減することにより、偏光板の面状を改良する方法が特許文献1及び2に開示されている。しかし、これらの方法によっても面状改良は不十分であった。

【0003】

【特許文献1】特開2003-119297

10

【特許文献2】特開2003-221455

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、点欠陥が少なく歩留まりの高い偏光板を提供することである。

本発明の別の目的は、表示品位の高い液晶表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の研究者は、鋭意検討した結果、鹼化工程でセルロースアシレートフィルムから溶出する成分がさらにも変質して水に不溶となり、これが保護フィルム上に残存したまま、偏光子と貼り合わせられることにより点欠陥やしみ状の面状故障が発生していることを見出し、この不溶成分の生成の抑制及び/又は生成した不溶成分の効果的な洗浄により、上記課題を解決できることを見出した。

20

すなわち、本発明の第1の側面は以下の1)製造方法に係る。

1)酸化防止剤を含有する高アルカリ水溶液に熱可塑性樹脂フィルムを浸漬し、鹼化処理を行うことを特徴とする偏光板保護フィルムの製造方法。

【0006】

好ましい実施態様2)~5)を以下に列挙する。

2)高アルカリ水溶液が界面活性剤を含有する1)記載の偏光板保護フィルムの製造方法、

30

3)熱可塑性樹脂フィルムが分子量200以上1,000以下の低分子化合物を0.1~30質量%含有するセルロースアシレートフィルムである1)又は2)記載の偏光板保護フィルムの製造方法、

4)該セルロースアシレートフィルムが、アルカリ水溶液中で分解し、アルカリ水溶液中に可溶の分解物を生成する分子量200以上1,000以下の化合物を1~30質量%以上含有する1)~3)いずれか1つに記載の偏光板保護フィルムの製造方法、

5)該セルロースアシレートフィルムがpKaが8以上14以下の解離性基を少なくともひとつ有し、分子量が200以上1,000以下の低分子化合物を1~30質量%含有する1)~4)いずれか1つに記載の偏光板保護フィルムの製造方法、

1)と関連する第2の側面にかかる6)偏光板保護フィルムとその実施態様7)~11)

40

6)1)~5)いずれか1つに記載の方法により製造された偏光板保護フィルム、

7)セルロースアシレートの置換度、及び分子量200以上1,000以下の低分子化合物が下記関係を満たす6)記載の偏光板保護フィルム、

$$0 < A_o / A_i < 1$$

$$0 < R_o / R_i < 0.9$$

A_o:表面からの深さが0.1μm以内の領域でのセルロースアシレートのアシル化度

A_i:表面からの深さが2μm以上の領域でのセルロースアシレートのアシル化度

R_o:表面からの深さが0.1μm以内の領域における低分子化合物の存在量

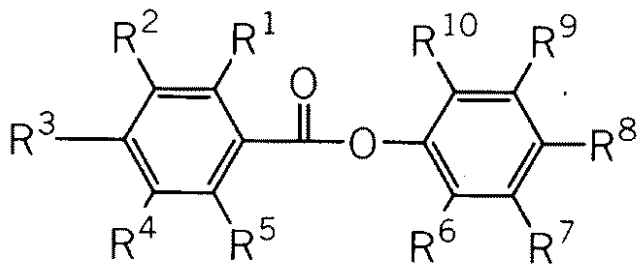
R_i:表面からの深さが2μm以上の領域における低分子化合物の存在量

50

8) 下記一般式(1)で表される化合物を含有する6)又は7)記載の偏光板保護フィルム。

一般式(1)

【化1】



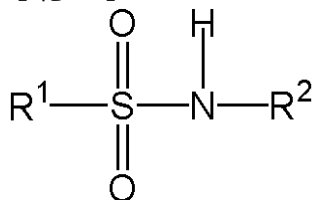
10

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 のうち少なくとも1つは電子供与性基を表し、 R^8 は水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数2~6のアルキニル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12のアリールオキシ基、炭素数2~12のアルコキシカルボニル基、炭素数2~12のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

9) 下記一般式(3)で表される化合物を含有する6)~8)いずれか1つに記載の偏光板保護フィルム、

20

【化2】



一般式(3)

上記一般式(3)において、 R^1 はアルキル基またはアリール基を表し、 R^2 は、アルキル基またはアリール基を表す。

30

10) セルロースアシレートフィルムが1.05以上2.00以下の延伸倍率で延伸されている6)~9)いずれか1つに記載の偏光板保護フィルム、

11) 光学補償機能を有する6)~10)いずれか1つに記載の偏光板保護フィルム、

【0007】

12) 偏光子の両側に保護フィルムが貼り合わされてなる偏光板であって、該保護フィルムの少なくとも1枚が6)~11)いずれか1つに記載の偏光板保護フィルムであることを特徴とする偏光板、

13) 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板を有する液晶表示装置であって、少なくとも1つの偏光板が12)に記載の偏光板であることを特徴とする液晶表示装置。

40

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、点欠陥やムラが少なく、歩留まりの高い偏光板を提供することができる。さらに本発明の偏光板を液晶表示装置に用いることで、光漏れなどの問題を生じることなく、表示品位の高い液晶表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

(偏光板保護フィルム)

本発明の偏光板は偏光子の両側に1ずつ合計2枚の保護フィルムを有する偏光板であって、保護フィルムの少なくとも1枚は本発明の保護フィルムを使用した偏光板である。液

50

晶表示装置に本発明の偏光板を用いる場合、液晶セルの両側に配置される二枚の偏光板の少なくとも一方が、本発明の偏光板であることが好ましい。

【0010】

本発明の偏光板保護フィルムの製造方法は、酸化防止剤を含有する高アルカリ水溶液に熱可塑性樹脂フィルムを浸漬し、鹼化処理を行うことを特徴とする。

鹼化処理に用いる酸化防止剤及び高アルカリ水溶液については後述する。

本発明において用いられる保護フィルムはノルボルネン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアリレート、ポリスルホン、セルロースアシレートなどから製造されたポリマーフィルムであることが好ましく、セルロースアシレートフィルムであることがより好ましい。

10

【0011】

[セルロースアシレート]

本発明に使用するセルロースアシレートについて説明する。

セルロースアシレートの置換度は、セルロースの構成単位(1,4グリコシド結合しているグルコース)に存在している三つの水酸基がアシル化されている割合を意味する。置換度は、セルロースの構成単位重量当りの結合脂肪酸量を測定して算出することができる。測定方法は、ASTM-D817-91に準じて実施する。

本発明のセルロースアシレートはアセチル化度が2.7以上3.0以下で炭素数3以上のアシル基を有しないものが好ましい。アセチル化度は2.75以上2.95以下がさらに好ましい。

20

【0012】

さらに、本発明においては、アシル化度は1以上2.9であるセルロースアシレートを使用することも好ましい。アシル化度は1.7以上2.7以下がさらに好ましく、2.0以上2.5以下が最も好ましい。また、アシル基の平均炭素数は置換度は2以上7以下が好ましく、2.05以上5以下がさらに好ましく、2.6以上4以下が最も好ましい。

また、アシル基の炭素原子数は2乃至6であることが好ましく、アセチル基、プロピオン基、ブチリル基を用いることがさらに好ましい。また、本発明に使用するセルロースアシレートフィルムがアセチル基とそれ以外のアシル基を有する場合、アセチル基の置換度は2.5未満が好ましく、1.9未満がさらに好ましく、1.1未満が最も好ましい。

【0013】

本発明のセルロースアシレートは、350乃至800の重量平均重合度を有することが好ましく、370乃至600の重量平均重合度を有することがさらに好ましい。本発明のセルロースアシレートは、70,000乃至230,000の数平均分子量を有することが好ましく、75,000乃至230,000の数平均分子量を有することがさらに好ましく、78,000乃至120,000の数平均分子量を有することが最も好ましい。

30

【0014】

本発明のセルロースアシレートは、アシル化剤として酸無水物や酸塩化物を用いて合成できる。アシル化剤が酸無水物である場合は、反応溶媒として有機酸(例、酢酸)や塩化メチレンが使用される。触媒としては、硫酸のようなプロトン性触媒が用いられる。アシル化剤が酸塩化物である場合は、触媒として塩基性化合物が用いられる。工業的に最も一般的な合成方法では、セルロースをアセチル基および他のアシル基に対応する有機酸(酢酸、プロピオン酸、酪酸)またはそれらの酸無水物(無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸)を含む混合有機酸成分でエステル化してセルロースエステルを合成する。この方法において、綿花リンターや木材パルプのようなセルロースは、酢酸のような有機酸で活性化処理した後、硫酸触媒の存在下で、上記のような有機酸成分の混合液を用いてエステル化する場合が多い。有機酸無水物成分は、一般にセルロース中に存在する水酸基の量に対して過剰量で使用する。このエステル化処理では、エステル化反応に加えてセルロース主鎖(1,4グリコシド結合)の加水分解反応(解重合反応)が進行する。主鎖の加水分解反応が進むとセルロースエステルの重合度が低下し、製造するセルロースエステルフィルムの物性が低下する。そのため、反応温度のような反応条件は、得られるセルロースエ

40

50

テルの重合度や分子量を考慮して決定する必要がある。

【0015】

重合度の高い(分子量の大きい)セルロースエステルを得るためには、エステル化反応工程における最高温度を50以下に調節することが重要である。最高温度は、好ましくは35乃至50、さらに好ましくは37乃至47に調節する。反応温度が35未満では、エステル化反応が円滑に進行しない場合がある。反応温度が50を越えると、セルロースエステルの重合度が低下しやすい。エステル化反応の後、温度上昇を抑制しながら反応を停止すると、さらに重合度の低下を抑制でき、高い重合度のセルロースエステルを合成できる。すなわち、反応終了後に反応停止剤(例、水、酢酸)を添加すると、エステル化反応に関与しなかった過剰の酸無水物は、加水分解して対応する有機酸を副成する。この加水分解反応は激しい発熱を伴い、反応装置内の温度が上昇する。反応停止剤の添加速度が大きいと、反応装置の冷却能力を超えて急激に発熱する。そのため、セルロース主鎖の加水分解反応が著しく進行し、得られるセルロースエステルの重合度が低下する。また、エステル化の反応中に触媒の一部はセルロースと結合しており、その大部分は反応停止剤の添加中にセルロースから解離する。しかし、反応停止剤の添加速度が大きいと、触媒が解離するために十分な反応時間がなく、触媒の一部がセルロースに結合した状態で残る。強酸の触媒が一部結合しているセルロースエステルは安定性が非常に悪く、製品の乾燥時の熱などで容易に分解して重合度が低下する。これらの理由により、エステル化反応の後、好ましくは4分以上、さらに好ましくは4乃至30分の時間をかけて反応停止剤を添加して、反応を停止することが望ましい。なお、反応停止剤の添加時間が30分を越

10

20

【0016】

[疎水化剤]

次に、本発明に使用する分子量1,000以下の低分子化合物(以下、「疎水化剤」ともいう。)について説明する。

低分子化合物は分子量1,000以下であるが、分子量200以上1,000以下であることが好ましい。

30

本発明に使用する疎水化剤としては、アルカリ鹼化処理によりフィルム表面から深さが0.1μm以内に存在するものが取り除かれるものが好ましい。このような特性を有する疎水化剤の1つの好ましい例は、アルカリにより容易に分解し、かつ分解物が鹼化液中に溶出する疎水化剤を使用することである。このような疎水化剤としては分子内に少なくとも1つのエステル結合を有する化合物が好ましい。

【0017】

なかでも下記一般式(1)で表される化合物は疎水化効果が大きく、且つセルロースアシレートとの相溶性にも優れ、特に好ましい。

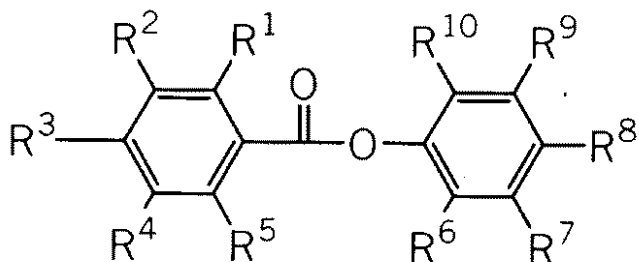
以下にこれらの化合物に関して詳細に説明する。

40

一般式(1)

【0018】

【化3】



【0019】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 のうち少なくとも1つは電子供与性基を表す。 R^8 は水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~6のアルキニル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12のアリールオキシ基、炭素数2~12のアルコキシカルボニル基、炭素数2~12のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

10

【0020】

一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立に水素原子、または置換基を表し、置換基は後述の置換基Tが適用できる。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 のうち少なくとも1つは電子供与性基を表す。好ましくは R^1 、 R^3 または R^5 のうちの1つが電子供与性基であり、 R^3 が電子供与性基であることがより好ましい。

20

【0021】

電子供与性基とはHammettの ρ 値が0以下のものを表し、Chem. Rev., 91, 165 (1991).記載のHammettの ρ 値が0以下のものが好ましく適用でき、より好ましくは-0.85~0のものが用いられる。例えば、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基などが挙げられる。

電子供与性基として好ましくはアルキル基、アルコキシ基であり、より好ましくはアルコキシ基(好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~8、更に好ましくは炭素数1~6特に好ましくは炭素数1~4である。)である。

30

【0022】

R^1 として好ましくは、水素原子または電子供与性基であり、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、更に好ましくは、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基であり、特に好ましくはアルコキシ基(好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~8、更に好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~4)であり、最も好ましくはメトキシ基である。

【0023】

R^2 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、更に好ましくは水素原子、アルキル基(好ましくは炭素数1~4、より好ましくはメチル基である。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~8、更に好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~4)である。特に好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基である。

40

【0024】

R^3 として好ましくは、水素原子または電子供与性基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、更に好ましくは、アルキル基、アルコキシ基であり、特に好ましくはアルコキシ基(好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~8、更に好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~4)である。最も好ましくはn-プロポキシ基、エトキシ基、メトキシ基である

【0025】

50

R^4 として好ましくは、水素原子または電子供与性基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、更に好ましくは、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～8、更に好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4）であり、特に好ましくは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基であり、最も好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基である。

【0026】

R^5 として好ましい基は、 R^2 で挙げた基と同じである。

【0027】

R^6 、 R^7 、 R^9 および R^{10} として好ましくは水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子である。

10

【0028】

R^8 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素数2～12のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表し、可能な場合には置換基を有してもよく、置換基としては後述の置換基Tが適用できる。

【0029】

R^8 として好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数2～12のアリールオキシ基であり、より好ましくは、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基であり、更に好ましくは炭素数1～12のアルコキシ基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～8、更に好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4である。）であり、特に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基である。

20

【0030】

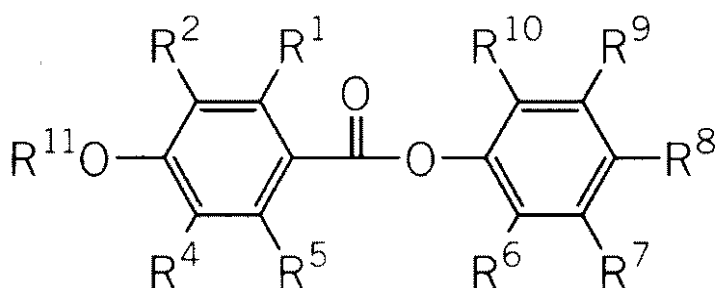
一般式(1)のうちより好ましくは下記一般式(1-A)である。

一般式(1-A)

【0031】

30

【化4】



【0032】

40

(式中、 R^{11} はアルキル基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立に水素原子、または置換基を表す。 R^8 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素数2～12のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

一般式(1-A)中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ一般式(1)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0033】

一般式(1-A)中、 R^{11} はアルキル基を表し、 R^{11} で表されるアルキル基は直鎖でも分岐があってもよく、また更に置換基を有してもよいが、好ましくは炭素数1～12のア

50

ルキル基、より好ましくは炭素数 1 ~ 8 アルキル基、更に好ましくは炭素数 1 ~ 6 アルキル基、特に好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基などが挙げられる）を表す。

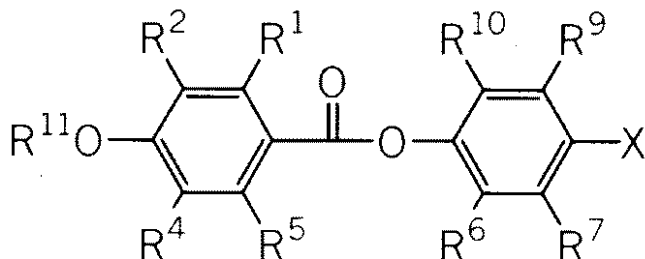
【0034】

一般式(1)のうちより好ましくは下記一般式(1-B)である。

一般式(1-B)

【0035】

【化5】



10

【0036】

(式中、R¹、R²、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹およびR¹⁰はそれぞれ独立に水素原子、または置換基を表す。R¹¹は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表す。Xは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 12 のアリールオキシ基、炭素数 2 ~ 12 のアルコキシカルボニル基、炭素数 2 ~ 12 のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

20

【0037】

一般式(1-B)中、R¹、R²、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹、R¹⁰は一般式(1)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

一般式(1-B)中、R¹¹は一般式(1-A)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0038】

一般式(1-B)中、Xは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 12 のアリールオキシ基、炭素数 2 ~ 12 のアルコキシカルボニル基、炭素数 2 ~ 12 のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。

30

R¹、R²、R⁴、R⁵がすべて水素原子の場合にはXとして好ましくはアルキル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基であり、より好ましくは、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基であり、更に好ましくはアルコキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 12、より好ましくは炭素数 1 ~ 8、更に好ましくは炭素数 1 ~ 6、特に好ましくは炭素数 1 ~ 4 である。)であり、特に好ましくは、メトキシ基、メトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基である。

【0039】

R¹、R²、R⁴、R⁵のうち少なくとも1つが置換基の場合にはXとして好ましくはアルキニル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、であり、より好ましくはアリール基(好ましくは炭素数 6 ~ 12)、シアノ基、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 12)であり、更に好ましくはアリール基(好ましくは炭素数 6 ~ 12 のアリール基であり、より好ましくはフェニル基、*p*-シアノフェニル基、*p*-メトキシフェニルである。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 12、より好ましくは炭素数 2 ~ 6、更に好ましくは炭素数 2 ~ 4、特に好ましくはメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*n*-プロポキシカルボニルである。)、シアノ基であり、特に好ましくは、フェニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、シアノ基である。

40

50

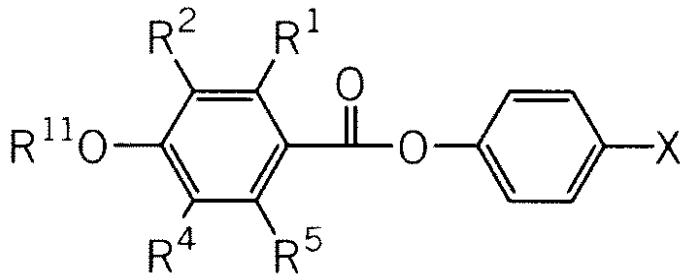
【0040】

一般式(1)のうち更に好ましくは下記一般式(1-C)である。

一般式(1-C)

【0041】

【化6】



10

【0042】

(式(1-C)中、R¹、R²、R⁴、R⁵、R¹¹およびXは一般式(1-B)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。)

【0043】

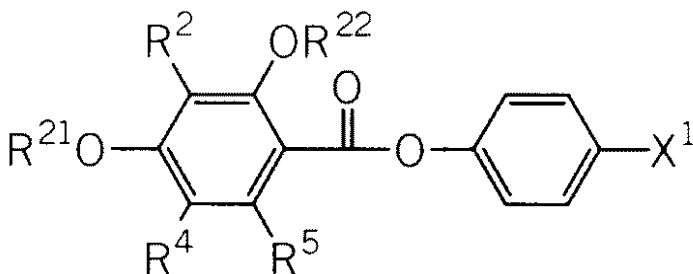
一般式(1)で表される化合物の中で好ましいのは下記一般式(1-D)で表される化合物である。

一般式(1-D)

20

【0044】

【化7】



30

【0045】

(式(1-D)中、R²、R⁴およびR⁵は一般式(1-C)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。R²¹、R²²はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基である。X¹は炭素数6~12のアリール基、炭素数2~12のアルコキシカルボニル基、又はシアノ基である。)

【0046】

R²¹は炭素数1~4のアルキル基を表し、好ましくは炭素数1~3のアルキル基であり、より好ましくはエチル基、メチル基である。

R²²は炭素数1~4のアルキル基を表し、好ましくは炭素数1~3のアルキル基であり、より好ましくはエチル基、メチル基であり、更に好ましくはメチル基である。

40

【0047】

X¹は炭素数6~12のアリール基、炭素2~12アルコキシカルボニル基、又はシアノ基であり、好ましくは炭素数6~10のアリール基、炭素数2~6アルコキシカルボニル基、シアノ基であり、より好ましくはフェニル基、p-シアノフェニル基、p-メトキシフェニル基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-プロポキシカルボニル、シアノ基であり、更に好ましくは、フェニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、シアノ基である。

【0048】

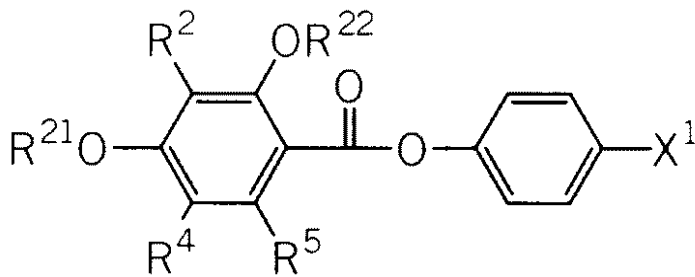
一般式(1)のうち最も好ましくは下記一般式(1-E)である。

一般式(1-E)

50

【0049】

【化8】



10

【0050】

(式(1-E)中、R²、R⁴およびR⁵は一般式(1-D)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様だが、いずれか1つは-OR¹³で表される基である(R¹³は炭素数1~4のアルキル基である。)。R²¹、R²²、X¹は一般式(1-D)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。)

【0051】

一般式(1-E)中、R²、R⁴およびR⁵は一般式(1-D)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様だが、いずれか1つは-OR¹³で表される基であり(R¹³は炭素数1~4のアルキル基である。)、好ましくはR⁴、R⁵が-OR¹³で表される基であり、より好ましくはR⁴が-OR¹³で表される基である。

20

R¹³は炭素数1~4のアルキル基を表し、好ましくは炭素数1~3のアルキル基であり、より好ましくはエチル基、メチル基であり、更に好ましくはメチル基である。

【0052】

以下に前述の置換基Tについて説明する。

置換基Tとしては例えばアルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、*iso*-プロピル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、*p*-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)、置換又は未置換のアミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~10、特に好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、

30

40

50

より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 7 ~ 20、より好ましくは炭素数 7 ~ 16、特に好ましくは炭素数 7 ~ 12 であり、例えばフェニロキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、アルキルスルファモイル基又はアリールスルファモイル基(好ましくは炭素数 0 ~ 20、より好ましくは炭素数 0 ~ 16、特に好ましくは炭素数 0 ~ 12 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数 6 ~ 20、より好ましくは炭素数 6 ~ 16、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、アルキルスルフィニル基又はアリールスルフィニル基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは 1 ~ 12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。)、シリル基(好ましくは、炭素数 3 ~ 40、より好ましくは炭素数 3 ~ 30、特に好ましくは、炭素数 3 ~ 24 であり、例えば、トリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。

10

20

30

40

【0053】

また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

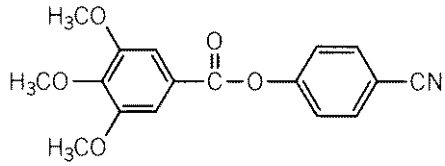
【0054】

以下に一般式(1)で表される化合物に関して具体例をあげて詳細に説明するが、本発明は以下の具体例によって何ら限定されることはない。

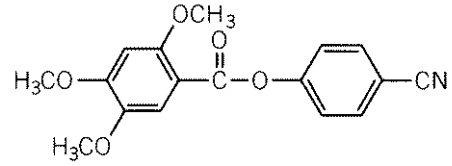
【0055】

【化 9】

A-1

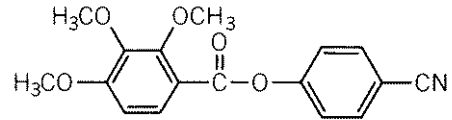


A-2

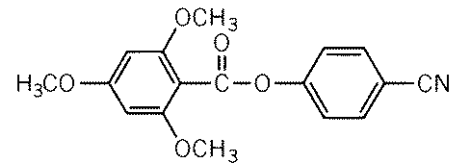


10

A-3

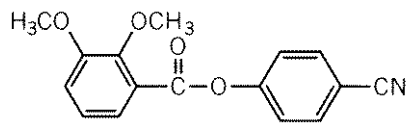


A-4

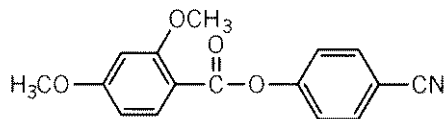


20

A-5

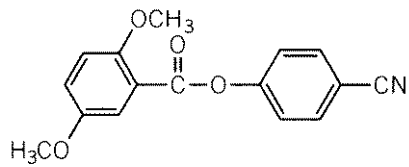


A-6

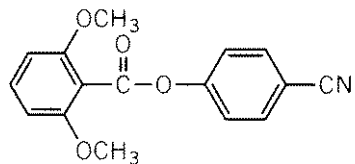


30

A-7

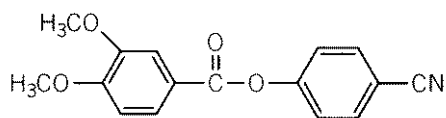


A-8



40

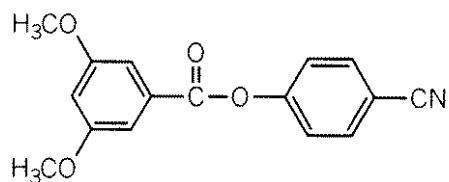
A-9



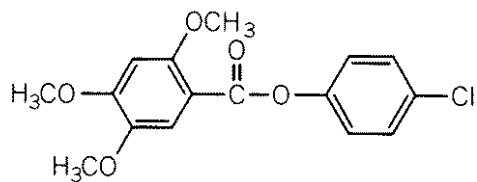
【 0 0 5 6 】

【化 1 0】

A-10

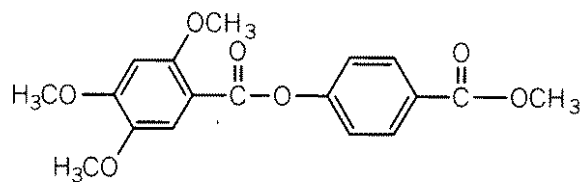


A-11

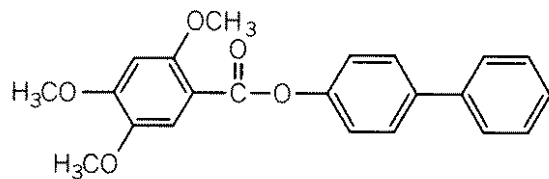


10

A-12

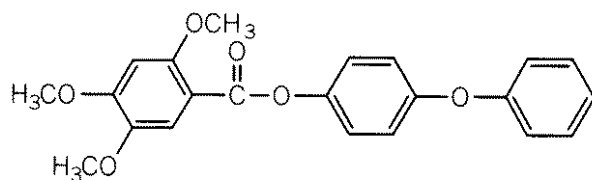


A-13



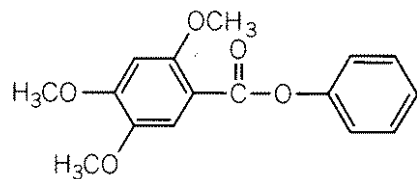
20

A-14

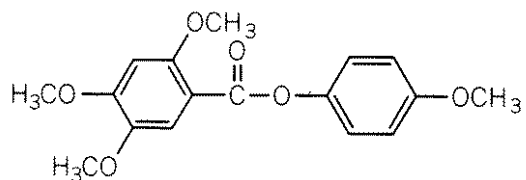


30

A-15

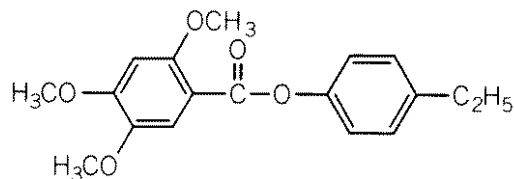


A-16



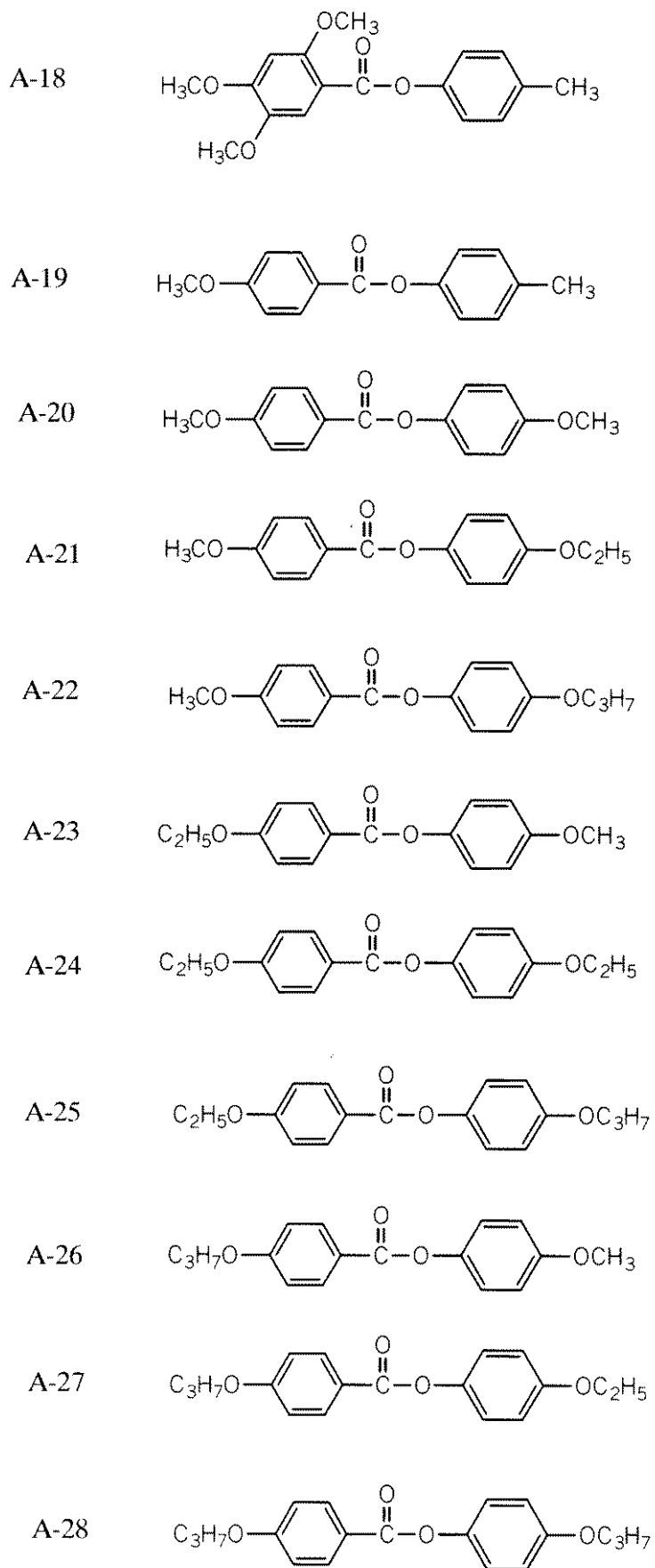
40

A-17



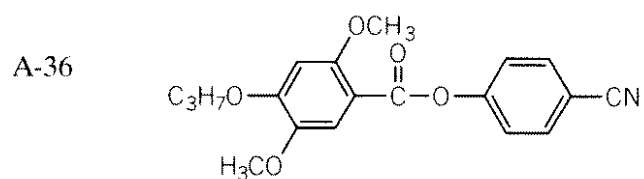
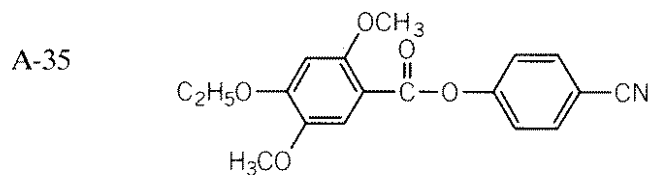
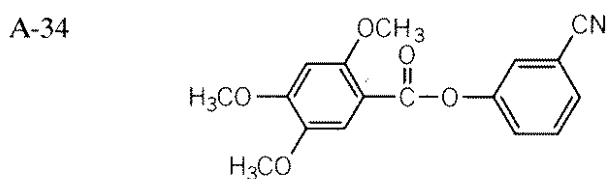
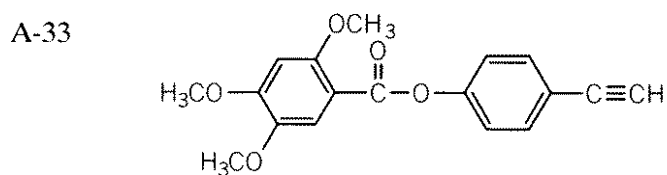
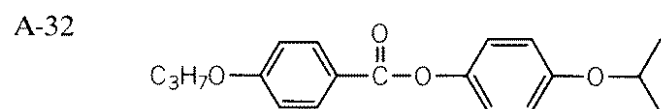
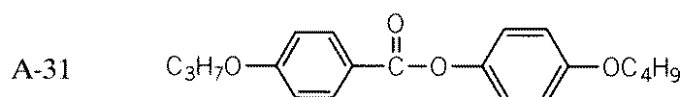
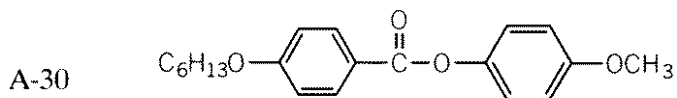
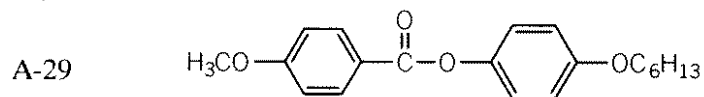
【 0 0 5 7 】

【化 1 1】



【 0 0 5 8 】

【化 1 2】



【 0 0 5 9 】

10

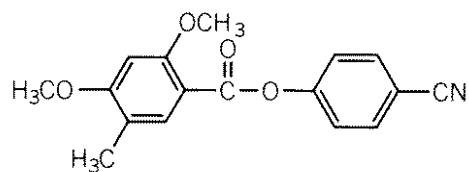
20

30

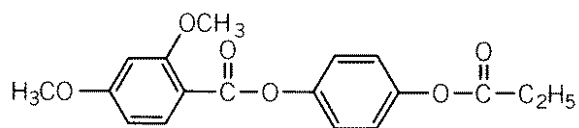
40

【化 1 3】

A-37

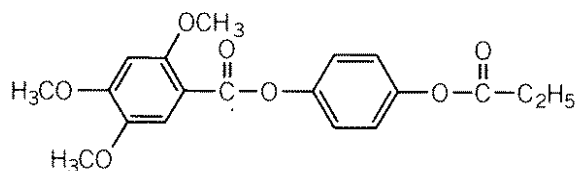


A-38

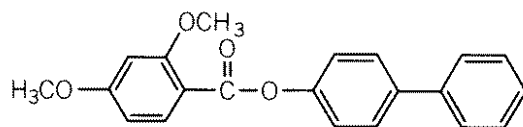


10

A-39

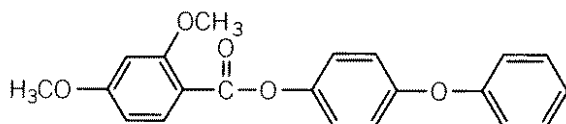


A-40



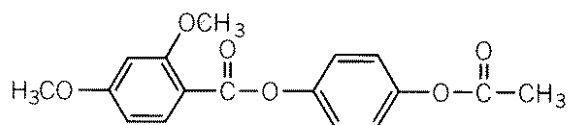
20

A-41

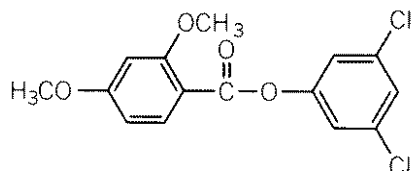


30

A-42

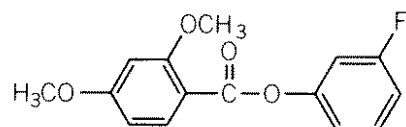


A-43



40

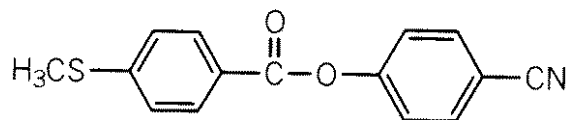
A-45



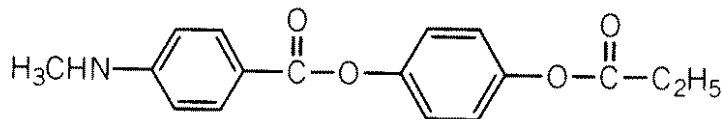
【 0 0 6 0 】

【化14】

A-46

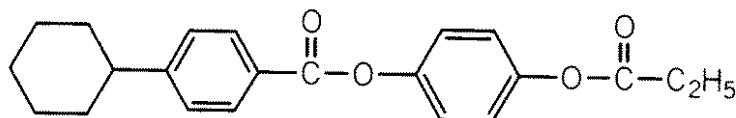


A-47

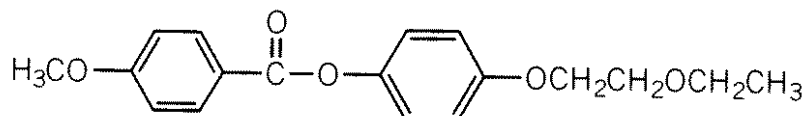


10

A-48

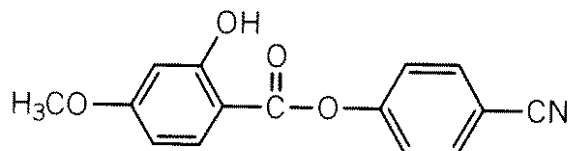


A-49



20

A-50



【0061】

30

本発明の一般式(1)で表される化合物は置換安息香酸とフェノール誘導体の一般的なエステル反応によって合成でき、エステル結合形成反応であればどのような反応を用いてもよい。例えば、置換安息香酸を酸ハロゲン化物に官能基変換した後、フェノールと縮合する方法、縮合剤あるいは触媒を用いて置換安息香酸とフェノール誘導体を脱水縮合する方法などがあげられる。

製造プロセス等を考慮すると置換安息香酸を酸ハロゲン化物に官能基変換した後、フェノールと縮合する方法が好ましい。

【0062】

反応溶媒として炭化水素系溶媒(好ましくはトルエン、キシレンが挙げられる。)、エーテル系溶媒(好ましくはジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが挙げられる)、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどを用いることができる。これらの溶媒は単独でも数種を混合して用いてもよく、反応溶媒として好ましくはトルエン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドである。

40

【0063】

反応温度としては、好ましくは0~150、より好ましくは0~100、更に好ましくは0~90であり、特に好ましくは20~90である。

本反応には塩基を用いないのが好ましく、塩基を用いる場合には有機塩基、無機塩基のどちらでもよく、好ましくは有機塩基であり、ピリジン、3級アルキルアミン(好ましくはトリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミンなどが挙げられる)である。

50

【0064】

以下に本発明の化合物の合成法に関して具体的に記載するが、本発明は以下の具体例によって何ら限定されることはない。

【0065】

[合成例1：例示化合物A-1の合成]

3, 4, 5 - トリメトキシ安息香酸 24.6 g (0.116 モル)、トルエン 100 mL、N - N - ジメチルホルムアミド 1 mL を 60 に加熱した後、塩化チオニル 15.2 g (0.127 モル) をゆっくりと滴下し、2 時間 60 で加熱した。その後、あらかじめ 4 - シアノフェノール 15.1 g (0.127 モル) をアセトニトリル 50 mL に溶解させた液をゆっくりと滴下し、滴下終了後、60 で 3 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、酢酸エチル、水で分液操作を行い、得られた有機相を硫酸ナトリウムで水分を除去した後、溶媒を減圧留去し、得られた固形物に、アセトニトリル 100 mL を加え、再結晶操作を行った。アセトニトリル溶液を室温まで冷却し、析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を 11.0 g (収率 11%) 得た。なお、化合物の同定は¹H NMR (400 MHz) およびマススペクトルで行った。

10

【0066】

¹H - NMR (CDCl₃) 3.50 (br, 9H), 7.37 (d, 2H), 7.45 (s, 2H), 7.77 (s, 2H)

マススペクトル: m/z 314 (M + H)⁺

得られた化合物の融点は 172 ~ 173 であった。

20

【0067】

[合成例2：例示化合物A-2の合成]

2, 4, 5 - トリメトキシ安息香酸 106.1 g (0.5 モル)、トルエン 340 mL、ジメチルホルムアミド 1 mL を 60 に加熱した後、塩化チオニル 65.4 g (0.55 モル) をゆっくりと滴下し、2 時間 65 ~ 70 で加熱した。その後、あらかじめ 4 - シアノフェノール 71.5 g (0.6 モル) をアセトニトリル 150 mL に溶解させた液をゆっくりと滴下し、滴下終了後、80 ~ 85 で 2 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、酢酸エチル (1 L)、水で分液操作を行い、得られた有機相を硫酸マグネシウムで水分を除去した後、約 500 mL の溶媒を減圧留去し、メタノール 1 L を加え、再結晶操作を行った。析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を 125.4 g (収率 80%) 得た。なお、化合物の同定は¹H NMR (400 MHz) およびマススペクトルで行った。

30

【0068】

¹H - NMR (CDCl₃) 3.91 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 3.98 (s, 3H), 6.59 (s, 1H), 7.35 (d, 2H), 7.58 (s, 1H), 7.74 (d, 2H)

マススペクトル: m/z 314 (M + H)⁺

得られた化合物の融点は 116 であった。

【0069】

[合成例3：例示化合物A-3の合成]

2, 3, 4 - トリメトキシ安息香酸 10.1 g (47.5 ミリモル)、トルエン 40 mL、ジメチルホルムアミド 0.5 mL を 80 に加熱した後、塩化チオニル 6.22 g (52.3 ミリモル) をゆっくりと滴下し、80 で 2 時間加熱攪拌した。その後、あらかじめ 4 - シアノフェノール 6.2 g (52.3 ミリモル) をアセトニトリル 20 mL に溶解させた液をゆっくりと滴下し、滴下終了後、80 ~ 85 で 2 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、酢酸エチル、水で分液操作を行い、得られた有機相を硫酸ナトリウムで水分を除去した後、溶媒を減圧留去し、メタノール 50 mL を加え、再結晶操作を行った。析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を 11.9 g (収率 80%) 得た。なお、化合物の同定は¹H NMR (400 MHz) およびマススペクトルで行った。

40

50

【0070】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.50 (br, 9H), 7.37 (d, 2H), 7.45 (s, 2H), 7.77 (s, 2H)
マススペクトル: m/z 314 ($\text{M} + \text{H}$)⁺
得られた化合物の融点は102~103であった。

【0071】

[合成例4: 例示化合物A-4の合成]

2, 4, 6-トリメトキシ安息香酸25.0g (118ミリモル)、トルエン100mL、ジメチルホルムアミド1mLを60に加熱した後、塩化チオニル15.4g (129ミリモル)をゆっくりと滴下し、60で2時間加熱攪拌した。その後、あらかじめ4-シアノフェノール15.4g (129ミリモル)をアセトニトリル50mLに溶解させた液をゆっくりと滴下し、滴下終了後、80~85で4.5時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、酢酸エチル、水で分液操作を行い、得られた有機相を硫酸ナトリウムで水分を除去した後、溶媒を減圧留去し、メタノール500mL、アセトニトリル100mLを加え、再結晶操作を行った。析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を10.0g (収率27%)得た。なお、化合物の同定はマススペクトルで行った。

マススペクトル: m/z 314 ($\text{M} + \text{H}$)⁺
得られた化合物の融点は172~173であった。

【0072】

[合成例5: 例示化合物A-5の合成]

2, 3-ジメトキシ安息香酸15.0g (82.3ミリモル)、トルエン60mL、ジメチルホルムアミド0.5mLを60に加熱した後、塩化チオニル10.7(90.5ミリモル)をゆっくりと滴下し、60で2時間加熱攪拌した。その後、あらかじめ4-シアノフェノール10.8g (90.5ミリモル)をアセトニトリル30mLに溶解させた液をゆっくりと滴下し、滴下終了後、70~80で7時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、イソプロピルアルコール90mLを加え、析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を12.3g (収率53%)得た。なお、化合物の同定はマススペクトルで行った。

【0073】

マススペクトル: m/z 284 ($\text{M} + \text{H}$)⁺
得られた化合物の融点は104であった。

【0074】

[合成例6: 例示化合物A-6の合成]

A-5における2, 3-ジメトキシ安息香酸を2, 4-ジメトキシ安息香酸に変更する以外は同様の方法で合成した。また化合物の同定はマススペクトルで行った。

マススペクトル: m/z 284 ($\text{M} + \text{H}$)⁺
得られた化合物の融点は134~136であった。

【0075】

[合成例7: 例示化合物A-7の合成]

2, 5-ジメトキシ安息香酸25.0g (137ミリモル)、トルエン100mL、ジメチルホルムアミド1.0mLを60に加熱した後、塩化チオニル18.0(151ミリモル)をゆっくりと滴下し、60で2時間加熱攪拌した。その後、あらかじめ4-シアノフェノール18.0g (151ミリモル)をアセトニトリル50mLに溶解させた液をゆっくりと滴下し、滴下終了後、70~80で7.5時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、酢酸エチル、飽和食塩水で分液操作を行い、得られた有機相を硫酸ナトリウムで水分を除去した後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(ヘキサン-酢酸エチル(9/1、V/V))で精製操作を行い、白色の結晶として目的化合物を18.8g (収率48%)得た。また化合物の同定はマススペクトルで行った。

【0076】

10

20

30

40

50

マススペクトル： m/z 284 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は79～80であった。

【0077】

[合成例8：例示化合物A-8の合成]

A-5における2,3-ジメトキシ安息香酸を2,6-ジメトキシ安息香酸に変更する以外は同様の方法で合成した。また化合物の同定はマススペクトルで行った。

マススペクトル： m/z 284 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は130～131であった。

【0078】

[合成例9：例示化合物A-11の合成]

A-2における4-シアノフェノール71.5gを4-クロロフェノール76.9gに変更する以外は同様の方法で目的化合物を得た。また化合物の同定は¹H-NMR(400MHz)およびマススペクトルで行った。

【0079】

¹H-NMR(CDCl₃) 3.90(s, 3H), 3.94(s, 3H), 3.99(s, 3H), 6.58(s, 1H), 7.15(d, 2H), 7.37(d, 2H), 7.56(s, 1H)

マススペクトル： m/z 323 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は127～129であった。

【0080】

[合成例10：例示化合物A-12の合成]

2,4,5-トリメトキシ安息香酸45.0g(212ミリモル)、トルエン180mL、ジメチルホルムアミド1.8mLを60に加熱した後、塩化チオニル27.8g(233ミリモル)をゆっくりと滴下し、60で2.5時間加熱攪拌した。その後、あらかじめ4-ヒドロキシ安息香酸メチル35.4g(233ミリモル)をジメチルホルムアミド27mLに溶解させた液をゆっくりと添加し、80で3時間加熱攪拌した後、反応液を室温まで冷却し、メタノール270mLを加え、析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を64.5g(収率88%)得た。また化合物の同定は¹H-NMR(400MHz)およびマススペクトルにより行った。

【0081】

¹H-NMR(CDCl₃) 3.95(m, 9H), 3.99(s, 3H), 6.57(s, 1H), 7.28(d, 2H), 7.57(s, 1H) 8.11(d, 2H)

マススペクトル： m/z 347 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は121～123であった。

【0082】

[合成例11：例示化合物A-13の合成]

2,4,5-トリメトキシ安息香酸20.0g(94.3ミリモル)、トルエン100mL、ジメチルホルムアミド1mLを60に加熱した後、塩化チオニル12.3g(104ミリモル)をゆっくりと滴下し、60で3.5時間加熱攪拌した。その後、あらかじめ4-フェニルフェノール17.7g(104ミリモル)をトルエン150mLに溶解させた液をゆっくりと添加し、80で3時間加熱攪拌した後、反応液を室温まで冷却し、メタノール250mLを加え、析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を21.2g(収率62%)得た。また化合物の同定は¹H-NMR(400MHz)およびマススペクトルにより行った。

【0083】

¹H-NMR(CDCl₃) 3.93(s, 3H), 3.96(s, 3H), 3.99(s, 3H), 6.59(s, 1H), 7.26-7.75(m, 10H)

マススペクトル： m/z 365 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は131-132であった。

【0084】

10

20

30

40

50

[合成例 12 : 例示化合物 A - 14 の合成]

2, 4, 5 - トリメトキシ安息香酸 12.9 g (61 ミリモル)、トルエン 50 mL、ジメチルホルムアミド 0.6 mL を 60 に加熱した後、塩化チオニル 8.0 g (67 ミリモル) をゆっくりと滴下し、60 で 3.5 時間加熱攪拌した。その後、あらかじめ 4 - フェニルフェノール 17.7 g (104 ミリモル) をアセトニトリル 25 mL に溶解させた液をゆっくりと添加し、80 で 3 時間加熱攪拌した後、反応液を室温まで冷却し、メタノール 100 mL を加え、析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を 21.6 g (収率 93%) 得た。なお、化合物の同定はマススペクトルにより行った。マススペクトル : m/z 381 ($M+H$)⁺
得られた化合物の融点は 91 ~ 92 であった。

10

【 0085 】

[合成例 13 : 例示化合物 A - 15 の合成]

A - 2 における 4 - シアノフェノール 71.5 g をフェノール 56.4 g に変更する以外は同様の方法で目的化合物を得た。なお、化合物の同定は¹H - NMR およびマススペクトルにより行った。

【 0086 】

¹H - NMR (CDCl₃) 3.91 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 3.99 (s, 3H), 6.58 (s, 1H), 7.19 - 7.27 (m, 3H), 7.42 (m, 2H), 7.58 (s, 1H)

20

マススペクトル : m/z 365 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は 105 ~ 108 であった。

マススペクトル : m/z 289 ($M+H$)⁺

【 0087 】

[合成例 14 : 例示化合物 A - 16 の合成]

A - 2 における 4 - シアノフェノール 71.5 g を 4 - メトキシフェノール 74.4 g に変更する以外は同様の方法で目的化合物を得ることができる。なお、化合物の同定は¹H - NMR およびマススペクトルにより行った。

【 0088 】

¹H - NMR (CDCl₃) 3.84 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 3.99 (s, 3H), 6.58 (s, 1H), 6.92 (d, 2H), 7.12 (d, 2H), 7.42 (m, 2H), 7.58 (s, 1H)

30

マススペクトル : m/z 319 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は 102 ~ 103 であった。

【 0089 】

[合成例 15 : 例示化合物 A - 17 の合成]

A - 2 における 4 - シアノフェノール 71.5 g を 4 - エチルフェノール 73.3 g に変更する以外は同様の方法で目的化合物を得た。なお、化合物の同定は¹H NMR (400 MHz) およびマススペクトルにより行った。

マススペクトル : m/z 317 ($M+H$)⁺

40

得られた化合物の融点は 70 ~ 71 であった。

【 0090 】

[合成例 16 : 例示化合物 A - 24 の合成]

4 エトキシ安息香酸 27.3 g (164 ミリモル)、トルエン 108 mL、ジメチルホルムアミド 1 mL を 60 に加熱した後、塩化チオニル 21.5 g (181 ミリモル) をゆっくりと滴下し、60 で 2 時間加熱攪拌した。その後、あらかじめ 4 - エトキシフェノール 25.0 g (181 ミリモル) をアセトニトリル 50 mL に溶解させた溶液をゆっくりと添加し、80 で 4 時間加熱攪拌した後、反応液を室温まで冷却した後、メタノール 100 mL を加え、析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を 30.6 g (収率 65%) 得た。なお、化合物の同定は¹H NMR (400 MHz) およびマ

50

ススペクトルにより行った。

【0091】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 1.48 - 1.59 (m, 6H), 4.05 (q, 2H), 4.10 (q, 2H), 6.89 - 7.00 (m, 4H), 7.10 (d, 2H), 8.12 (d, 2H)

マスペクトル: m/z 287 ($\text{M} + \text{H}$)⁺

得られた化合物の融点は113 ~ 114 であった。

【0092】

[合成例17: 例示化合物A-25の合成]

4 エトキシ安息香酸24.7g (149ミリモル)、トルエン100mL、ジメチルホルムアミド1mLを60 に加熱した後、塩化チオニル19.5g (164ミリモル)をゆっくりと滴下し、60 で2時間加熱攪拌した。その後、あらかじめ4-プロポキシフェノール25.0g (165ミリモル)をアセトニトリル50mLに溶解させた溶液をゆっくり添加し、80 で4時間加熱攪拌した後、反応液を室温まで冷却した後、メタノール100mLを加え、析出した結晶をろ過回収し、得られた固体にメタノール100mLを加え再結晶操作を行い、得られた結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を33.9g (収率76%)得た。なお、化合物の同定は $^1\text{H-NMR}$ (400MHz)およびマスペクトルにより行った。

10

【0093】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 1.04 (t, 3H), 1.45 (t, 3H), 1.82 (q, 2H), 3.93 (q, 2H), 4.04 (q, 2H), 6.89 - 7.00 (m, 4H), 7.10 (d, 2H), 8.12 (d, 2H)

マスペクトル: m/z 301 ($\text{M} + \text{H}$)⁺

得られた化合物の融点は107 であった。

20

【0094】

[合成例18: 例示化合物A-27の合成]

A-24の合成法における4 エトキシ安息香酸27.3gを4 プロポキシ安息香酸29.5gに変更する以外は同様の方法で合成した。なお、化合物の同定はマスペクトルにより行った。

マスペクトル: m/z 301 ($\text{M} + \text{H}$)⁺

得られた化合物の融点は88 ~ 89 であった。

30

【0095】

[合成例19: 例示化合物A-28の合成]

A-25の合成法における4 エトキシ安息香酸24.7gを4 プロポキシ安息香酸26.8gに変更する以外は同様の方法で合成した。なお、化合物の同定はマスペクトルにより行った。

マスペクトル: m/z 315 ($\text{M} + \text{H}$)⁺

得られた化合物の融点は92 であった。

【0096】

[合成例20: 例示化合物A-40の合成]

2, 4 ジメトキシ安息香酸20.0g (109ミリモル)、トルエン80mL、ジメチルホルムアミド0.8mLを60 に加熱した後、塩化チオニル14.4g (121ミリモル)をゆっくりと滴下し、60 で3.5時間加熱攪拌した。その後、あらかじめ4-フェニルフェノール20.5g (121ミリモル)をジメチルホルムアミド50mLに溶解させた溶液をゆっくり添加し、80 で6時間加熱攪拌した後、反応液を室温まで冷却した後、メタノール100mLを加え、析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を31.7g (収率86%)得た。なお、化合物の同定はマスペクトルにより行った。

40

マスペクトル: m/z 335 ($\text{M} + \text{H}$)⁺

得られた化合物の融点は161 ~ 162 であった。

50

【0097】

[合成例21：例示化合物A-42の合成]

2,4ジメトキシ安息香酸30.0g(165ミリモル)、トルエン120mL、ジメチルホルムアミド1.2mLを60に加熱した後、塩化チオニル21.6g(181ミリモル)をゆっくりと滴下し、60で2時間加熱攪拌した。その後、あらかじめ4-フヒドロキシ安息香酸メチル27.6g(181ミリモル)をジメチルホルムアミド40mLに溶解させた溶液をゆっくり添加し、80で6時間加熱攪拌した後、反応液を室温まで冷却した後、メタノール140mLを加え、析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を24.4g(収率47%)得た。なお、化合物の同定は¹H-NMR

(400MHz)およびマススペクトルにより行った。

【0098】

マススペクトル：m/z 317(M+H)⁺

得られた化合物の融点は122~123であった。

【0099】

(脂肪族多価アルコール)

以下に示す脂肪族多価アルコールエステルも本発明の疎水化剤として好ましく用いることができる。本発明の脂肪族多価アルコールエステルは、2価以上の脂肪族多価アルコールと1種以上のモノカルボン酸とのエステルである。

【0100】

本発明に用いられる脂肪族多価アルコールは、2価以上のアルコールで次の一般式(2)で表される。

$R^1 - (OH)_n \cdots$ 一般式(2)

ただし、R¹はn価の脂肪族有機基、nは2以上の正の整数、OH基はアルコール性、及び/またはフェノール性水酸基を表す。

【0101】

n価の脂肪族有機基としては、アルキレン基(例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等)、アルケニレン基(例えばエテニレン基等)、アルキニレン基(例えばエチニレン基等)、シクロアルキレン基(例えば1,4-シクロヘキサンジイル基等)、アルカントリイル基(例えば1,2,3-プロパントリイル基等)が挙げられる。n価の脂肪族有機基は置換基(例えばヒドロキシ基、アルキル基、ハロゲン原子等)を有するものを含む。

【0102】

nは2~20が好ましい。好ましい多価アルコールの例としては、例えばアドニトール、アラビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ジブチレングリコール、1,2,4-ブタントリオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ヘキサントリオール、ガラクトール、マンニトール、3-メチルペンタン-1,3,5-トリオール、ピナコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、キシリトール等を挙げることができる。特に、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、キシリトールが好ましい。

【0103】

(モノカルボン酸)

本発明の多価アルコールエステルにおけるモノカルボン酸としては、特に制限はなく公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸を用いると透湿性、保留性を

10

20

30

40

50

向上させる点で好ましい。

【0104】

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

【0105】

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

【0106】

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

10

【0107】

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

20

【0108】

好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環にアルキル基を導入したもの、ピフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上有する芳香族モノカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げるができる。特に安息香酸が好ましい。

【0109】

(多価アルコールエステル)

本発明に用いられる多価アルコールエステルの分子量は特に制限はないが、300～1500であることが好ましく、350～750であることが更に好ましい。保留性の点では大きい方が好ましく、透湿性、セルロースエステルとの相溶性の点では小さい方が好ましい。

30

【0110】

本発明の多価アルコールエステルにおけるカルボン酸は一種類でも、二種以上の混合でもよい。また、多価アルコール中のOH基は全てエステル化してもよいし、一部をOH基のまま残してもよい。好ましくは、分子内に芳香環もしくはシクロアルキル環を3つ以上有することが好ましい。

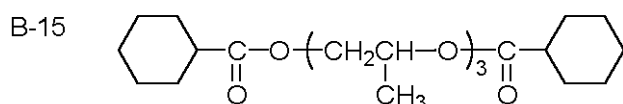
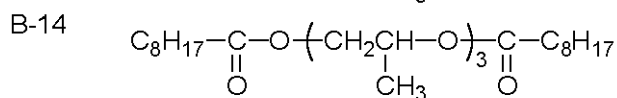
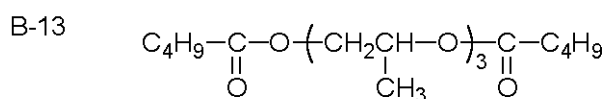
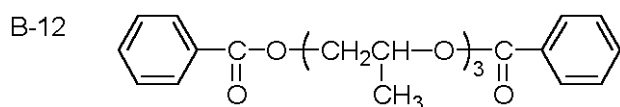
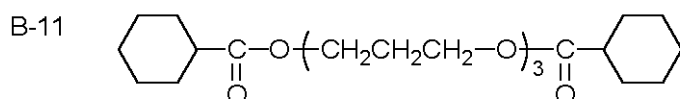
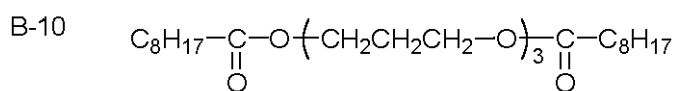
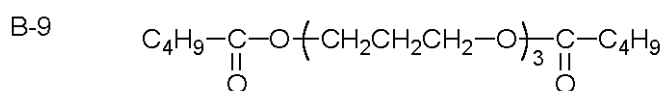
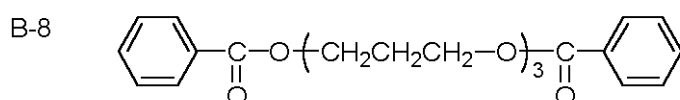
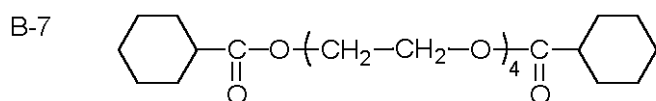
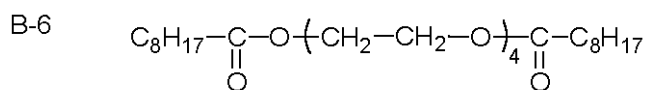
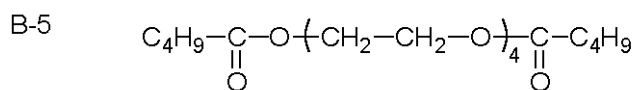
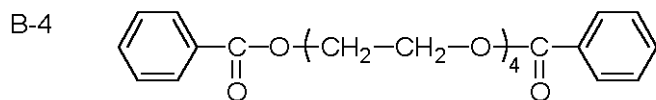
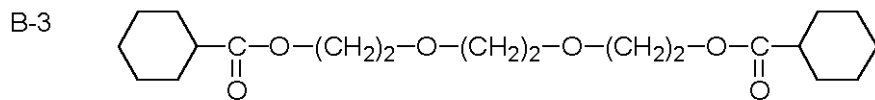
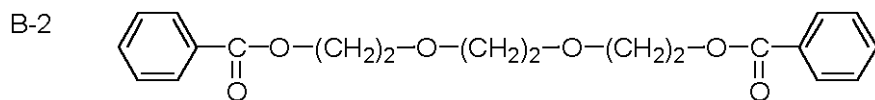
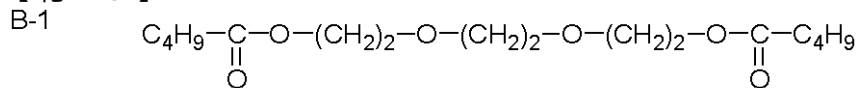
【0111】

本発明に用いられる多価アルコールエステルの例を以下に示す。

40

【0112】

【化 1 5】



【 0 1 1 3 】

10

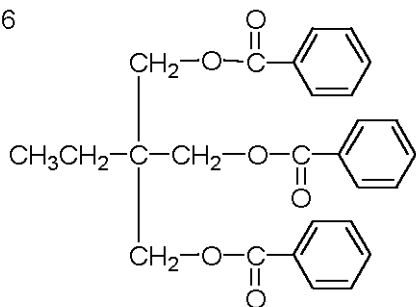
20

30

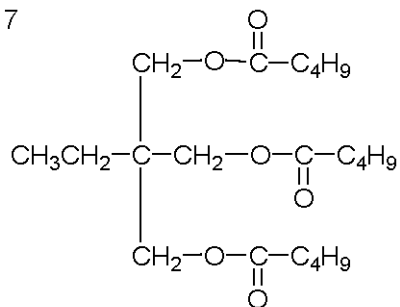
40

【化 1 6】

B-16

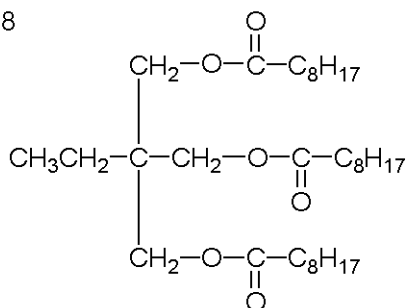


B-17

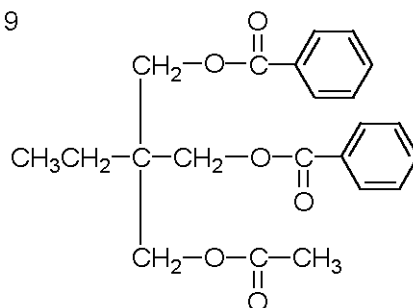


10

B-18

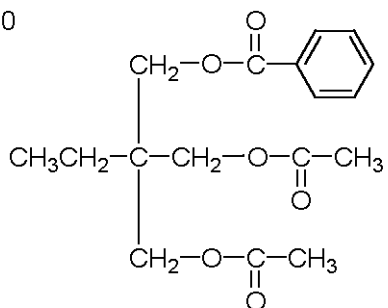


B-19

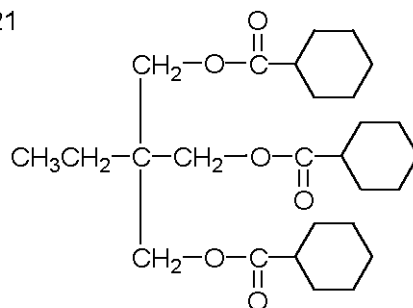


20

B-20

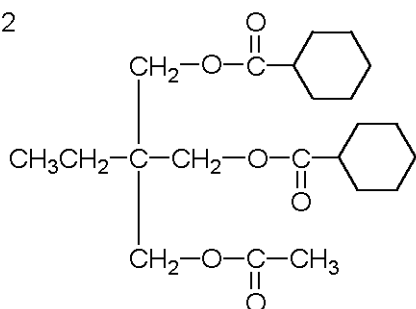


B-21

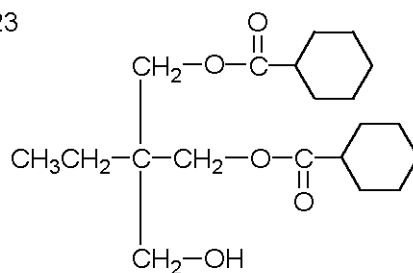


30

B-22



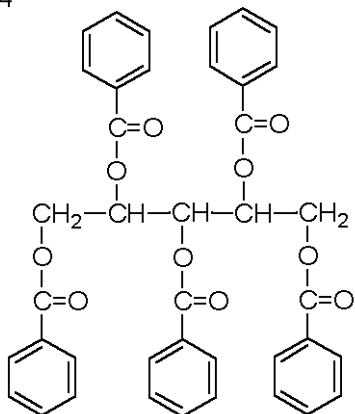
B-23



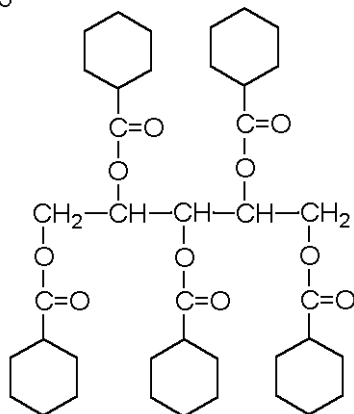
【 0 1 1 4 】

【化 1 7】

B-24

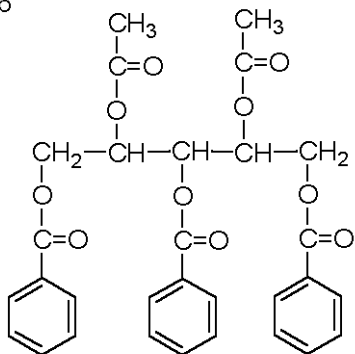


B-25

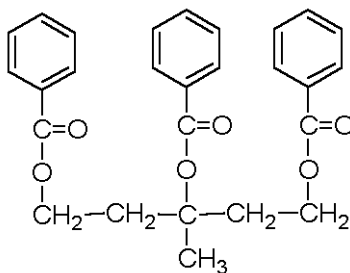


10

B-26

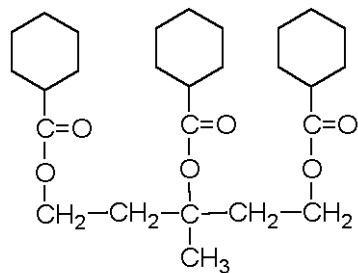


B-27



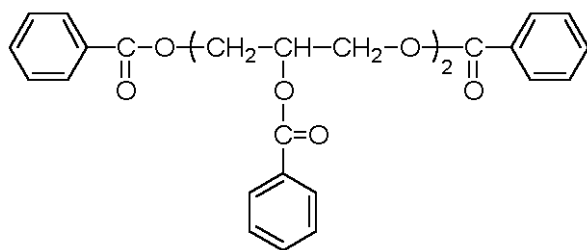
20

B-28



30

B-29

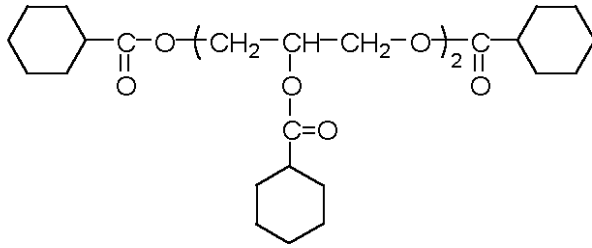


40

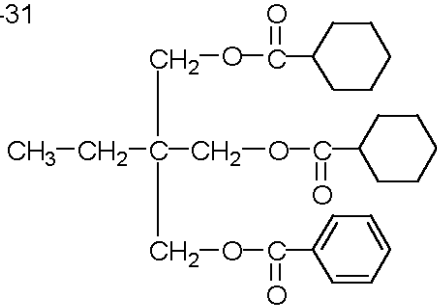
【 0 1 1 5 】

【化 1 8】

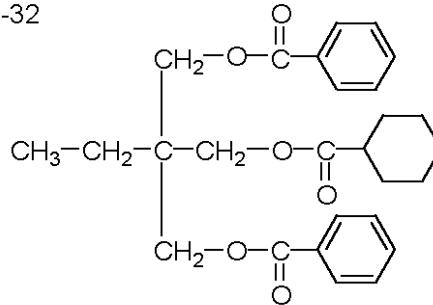
B-30



B-31

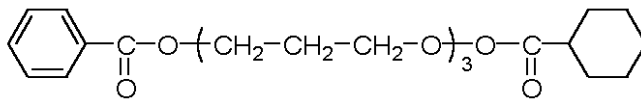


B-32



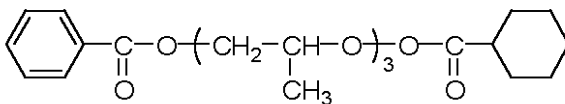
10

B-33

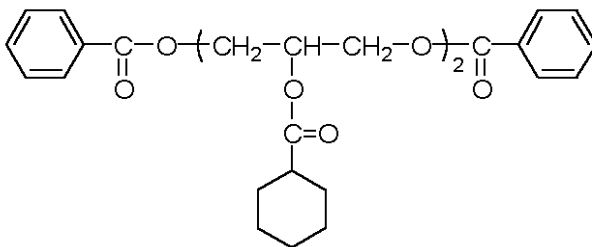


20

B-34



B-35



30

【 0 1 1 6】

さらに、アルキルフタリルアルキルグリコレート類も本発明の疎水化剤として好ましく用いることができる。

アルキルフタリルアルキルグリコレートのアルキルは炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基である。アルキルフタリルアルキルグリコレートとしてはメチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルプロピルグリコレート、プロピルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルメチルグリコレート、ブチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルオクチルグリコレート、エチルフタリルオクチルグリコレート、オクチルフタリルメチルグリコレート、オクチルフタリルエチルグリコレート等を挙げる事が出来、メチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレートが好ましく、特にエチルフタリルエチルグリコレートが好ましく用いられる。

40

50

【0117】

本発明においてはアルカリ鹼化液中で解離する官能基（以下「解離性基」と称する。）を有する疎水化剤も好ましく使用できる。解離性基としては中性pHでは非解離でアルカリ水溶液への溶解度が低い、高pHでは解離し、アルカリ水溶液への溶解度が著しく向上するものであれば、どのようなものでも用いることができる。解離性基の酸解離定数（ pK_a ）は7以上が好ましく、8以上がさらに好ましく、9以上が最も好ましい。

解離性基として好ましい官能基はフェノール基、ナフトール基、スルホンアミド基、ウレイド基等が挙げられる。

これらの中でも、疎水化剤として、 pK_a が8以上14以下の解離性基を少なくとも1つ有し、分子量1,000以下の低分子化合物を使用することが好ましい。

10

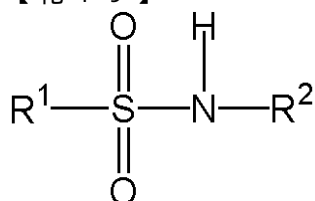
【0118】

上記のような疎水化剤として、下記一般式(3)で表される化合物が特に好ましい。

一般式(3)

【0119】

【化19】



20

【0120】

上記一般式(3)において、 R^1 はアルキル基またはアリール基を表し、 R^2 は、アルキル基またはアリール基を表す。

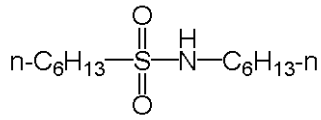
また、 R^1 および R^2 の炭素原子数の総和が10以上であることが特に好ましい。置換基としてはフッ素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、スルホン基およびスルホンアミド基が好ましく、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、スルホン基およびスルホンアミド基が特に好ましい。また、アルキル基は直鎖であっても、分岐であっても、環状であってもよく、炭素原子数1乃至25のものが好ましく、6乃至25のものがより好ましく、6乃至20のもの（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、アミル、イソアミル、*t*-アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ピシクロオクチル、ノニル、アダマンチル、デシル、*t*-オクチル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、ジデシル）が特に好ましい。アリール基としては炭素原子数が6乃至30のものが好ましく、6乃至24のもの（例えば、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、ナフチル、ピナフチル、トリフェニルフェニル）が特に好ましい。また、本発明の改質剤の添加量は、セルロースアシレートに対し、2乃至30質量%であることが好ましく、2乃至25質量%であることがさらに好ましく、2乃至20質量%であることが特に好ましい。一般式(3)で表される化合物の好ましい例を下記に示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

30

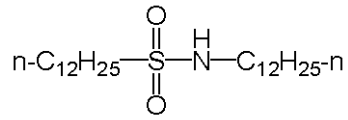
40

【0121】

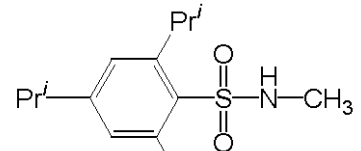
【化 2 0】



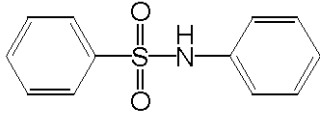
C-1



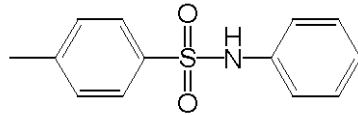
C-2



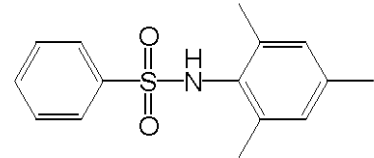
C-3



C-4

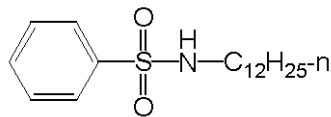


C-5

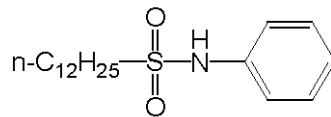


C-6

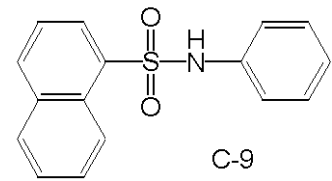
10



C-7

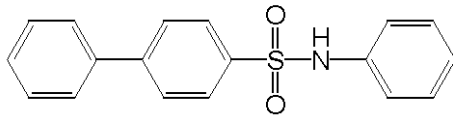


C-8

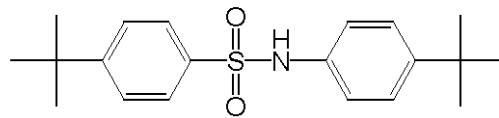


C-9

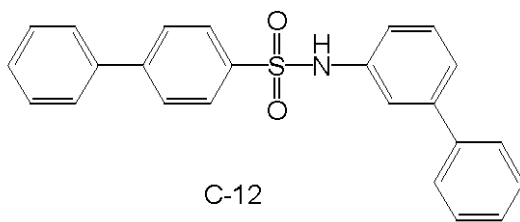
20



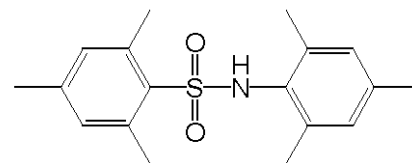
C-10



C-11

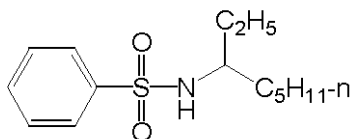


C-12

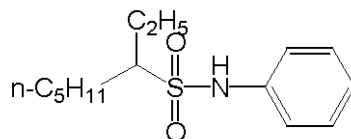


C-13

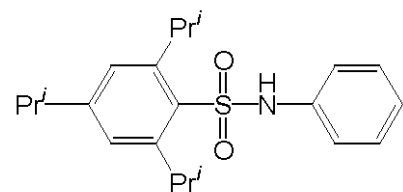
30



C-14



C-15

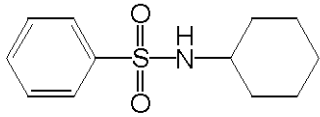


C-16

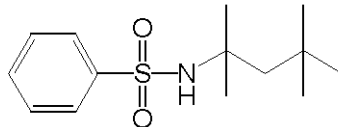
40

【 0 1 2 2 】

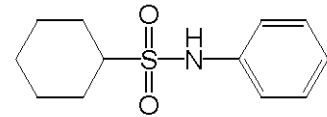
【化 2 1】



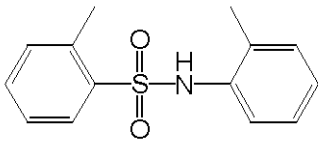
C-17



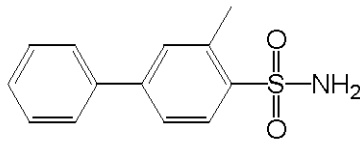
C-18



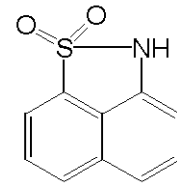
C-19



C-23

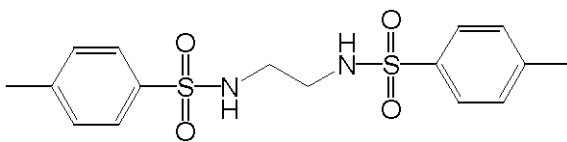


C-24

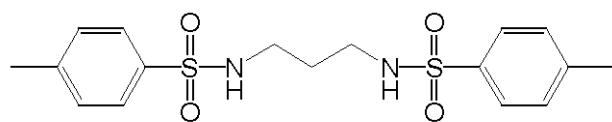


C-25

10

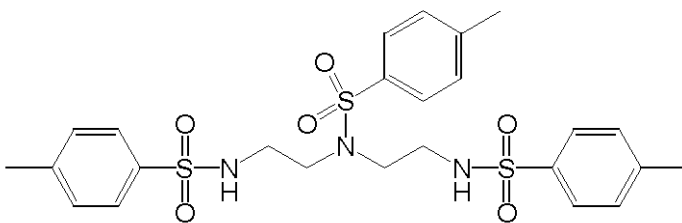


C-26

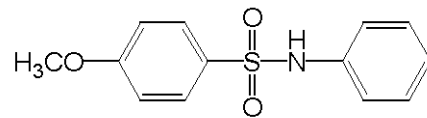


C-27

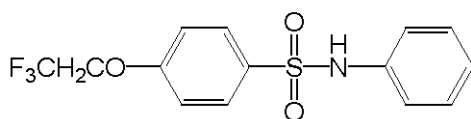
20



C-28



C-29



C-30

30

【0 1 2 3】

本発明に使用する分子量 1,000 以下の低分子化合物は、疎水化剤の機能だけでなく、レターション調節剤、可塑剤等の他の機能を併せ持つことができる。

本発明の疎水化剤は、アルコールやメチレンクロライド、ジオキソランの有機溶媒に溶解してから、セルロースアセテート溶液（ドープ）に添加するか、または直接ドープ組成中に添加してもよい。

本発明の疎水化剤のセルロースアシレート 100 質量部に対する含有量は 0.1 ~ 30 質量% が好ましく、1 ~ 30 質量% がより好ましく、3 ~ 25 質量% がさらに好ましく、5 ~ 20 質量% が最も好ましい。

【0 1 2 4】

本発明のセルロースアシレートフィルムは前記疎水化剤の他に紫外線吸収剤を含有してもよい。

紫外線吸収剤としては、例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等を挙げることが出来るが、着色の少ないベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。また、特開平 10 - 182621 号、特開平 8 - 33757

40

50

4号記載の紫外線吸収剤、特開平6-148430号記載の高分子紫外線吸収剤も好ましく用いられる。本発明のセルロースアシレートフィルムを偏光板の保護フィルムとして用いる場合、紫外線吸収剤としては、偏光子や液晶の劣化防止の観点から、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れており、且つ、液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましい。

【0125】

本発明に有用なベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の具体例として、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2-メチレンビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール、オクチル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートと2-エチルヘキシル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートの混合物等を挙げることが出来るが、これらに限定されない。また、市販品として、チヌビン(TINUVIN)109、チヌビン(TINUVIN)171、チヌビン(TINUVIN)326、チヌビン(TINUVIN)328(何れもチバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)を好ましく使用出来る。

【0126】

[セルロースアシレートフィルムの製造]

本発明のセルロースアシレートフィルムは、ソルベントキャスト法により製造することができる。ソルベントキャスト法では、セルロースアシレートを有機溶媒に溶解した溶液(ドープ)を用いてフィルムを製造する。

【0127】

[有機溶媒]

セルロースアシレートを溶解させる有機溶媒は、炭素原子数が3~12のエーテル、炭素原子数が3~12のケトン、炭素原子数が3~12のエステルおよび炭素原子数が1~6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。

エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基(すなわち、-O-、-CO-および-COO-)のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数はいずれかの官能基を有する溶媒の上記した好ましい炭素原子数範囲内であることが好ましい。

【0128】

炭素原子数が3~12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。

炭素原子数が3~12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。

炭素原子数が3~12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。

10

20

30

40

50

二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。

ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25~75モル%であることが好ましく、30~70モル%であることがより好ましく、35~65モル%であることがさらに好ましく、40~60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。

二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0129】

0 以上の温度（常温または高温）で処理することからなる一般的な方法で、セルロースアシレート溶液を調製することができる。溶液の調製は、通常のスルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。

セルロースアシレートの量は、得られる溶液中に10~40質量%含まれるように調整する。セルロースアシレートの量は、10~30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0130】

溶液は、常温（0~40）でセルロースアシレートと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースアシレートと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。

加熱温度は、通常は40以上であり、好ましくは60~200であり、さらに好ましくは80~110である。

【0131】

各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。

加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。

容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。

容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0132】

冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもセルロースアシレートを溶解させることができる。なお、通常の方法でセルロースアシレートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。

冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアシレートを攪拌しながら徐々に添加する。セルロースアシレートの量は、この混合物中に10~40質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアシレートの量は、10~30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0133】

10

20

30

40

50

次に、混合物を - 100 ~ - 10 (好ましくは - 80 ~ - 10、さらに好ましくは - 50 ~ - 20、最も好ましくは - 50 ~ - 30) に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴 (- 75) や冷却したジエチレングリコール溶液 (- 30 ~ - 20) 中で実施できる。冷却によりセルロースアシレートと有機溶媒の混合物は固化する。

冷却速度は、4 /分以上であることが好ましく、8 /分以上であることがさらに好ましく、12 /分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、10,000 /秒が理論的な上限であり、1,000 /秒が技術的な上限であり、そして100 /秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を、冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。 10

【0134】

さらに、これを0 ~ 200 (好ましくは0 ~ 150、さらに好ましくは0 ~ 120、最も好ましくは0 ~ 50) に加温すると、有機溶媒中にセルロースアシレートが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよく、温浴中で加温してもよい。

加温速度は、4 /分以上であることが好ましく、8 /分以上であることがさらに好ましく、12 /分以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、10,000 /秒が理論的な上限であり、1,000 /秒が技術的な上限であり、そして100 /秒が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。 20

以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不十分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

【0135】

冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。

なお、セルロースアセテート(酢化度: 60.9%、粘度平均重合度: 299)を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20質量%の溶液は、示差走査熱量計(DSC)による測定によると、33近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス10程度の温度で保つ必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。 30

【0136】

調製したセルロースアシレート溶液(ドープ)から、ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを製造する。ドープにはレターデーション上昇剤を添加することが好ましい。 40

ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が18 ~ 35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ドープは、表面温度が10以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。

【0137】

ソルベントキャスト法における乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載 50

がある。バンドまたはドラム上での乾燥は空気、窒素などの不活性ガスを送風することにより行なうことができる。

【0138】

得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに100 から160 まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5 - 17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドーブがゲル化することが必要である。

【0139】

調製したセルロースアシレート溶液（ドーブ）を用いて二層以上の流延を行いフィルム化することもできる。この場合、ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを作製することが好ましい。ドーブは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドーブは、固形分量が10～40%の範囲となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。

【0140】

二層以上の複数のセルロースアシレート液を流延する場合、複数のセルロースアシレート溶液を流延することが可能で、支持体の進行方向に間隔をおいて設けられた複数の流延口からセルロースアシレートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよい。例えば、特開昭61 - 158414号、特開平1 - 122419号、および、特開平11 - 198285号の各公報に記載の方法を用いることができる。また、2つの流延口からセルロースアシレート溶液を流延することによってもフィルム化することもできる。例えば、特公昭60 - 27562号、特開昭61 - 94724号、特開昭61 - 947245号、特開昭61 - 104813号、特開昭61 - 158413号、および、特開平6 - 134933号の各公報に記載の方法を用いることができる。また、特開昭56 - 162617号公報に記載の高粘度セルロースアシレート溶液の流れを低粘度のセルロースアシレート溶液で包み込み、その高・低粘度のセルロースアシレート溶液を同時に押し出すセルロースアシレートフィルムの流延方法を用いることもできる。

【0141】

また、二個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成形したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行うことにより、フィルムを作製することもできる。例えば、特公昭44 - 20235号公報に記載の方法を挙げることができる。

流延するセルロースアシレート溶液は同一の溶液を用いてもよいし、異なるセルロースアシレート溶液を用いてもよい。複数のセルロースアシレート層に機能をもたせるために、その機能に応じたセルロースアシレート溶液を、それぞれの流延口から押し出せばよい。さらに本発明のセルロースアシレート溶液は、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、紫外線吸収層、偏光層など）と同時に流延することもできる。

【0142】

従来の単層液では、必要なフィルムの厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースアシレート溶液を押し出すことが必要である。その場合セルロースアシレート溶液の安定性が悪くて固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良となったりして問題となることが多かった。この問題の解決方法として、複数のセルロースアシレート溶液を流延口から流延することにより、高粘度の溶液を同時に支持体上に押し出すことができ、平面性も良化し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースアシレート溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができる。

【0143】

セルロースアシレートフィルムには、劣化防止剤（例、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン）を添加してもよい。劣化防止剤に

については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液(ドープ)の0.01~1質量%であることが好ましく、0.01~0.2質量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1質量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト(滲み出し)が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)、トリベンジルアミン(TBA)を挙げることができる。

【0144】

これら流延から後乾燥までの工程は、空気雰囲気下でもよいし窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下でもよい。本発明に用いるセルロースアシレートフィルムの製造に用いる巻き取り機は一般的に使用されているものでよく、定テンション法、定トルク法、テーパテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法などの巻き取り方法で巻き取ることができる。

10

【0145】

[延伸処理]

本発明の偏光板保護フィルムには、延伸処理されたセルロースアシレートフィルムも好ましく用いることができる。延伸処理によりセルロースアシレートフィルムに所望のレターデーションを付与することが可能であり、セルロースアシレートフィルムに位相差フィルムとしての機能も合わせて持たせることが可能となる。

20

セルロースアシレートフィルムの延伸方向は幅方向、長手方向のいずれでも好ましい。

【0146】

幅方向に延伸する方法は、例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、同4-284211号、同4-298310号、同11-48271号などの各公報に記載されている。フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施する。加熱温度は、フィルムのガラス転移温度以下であることが好ましい。フィルムは、乾燥中の処理で延伸することができ、特に溶媒が残存する場合は有効である。長手方向の延伸の場合、例えば、フィルムの搬送ローラーの速度を調節して、フィルムの剥ぎ取り速度よりもフィルムの巻き取り速度の方を速くするとフィルムは延伸される。幅方向の延伸の場合、フィルムの中をテンターで保持しながら搬送して、テンターの巾を徐々に広げることによってもフィルムを延伸できる。フィルムの乾燥後に、延伸機を用いて延伸すること(好ましくはロング延伸機を用いる一軸延伸)もできる。フィルムの延伸倍率は、1.05~2.00倍が好ましく、1.10倍~1.80倍がさらに好ましい。

30

【0147】

[鹼化処理]

本発明の偏光板保護フィルムは前記疎水化剤を含有するセルロースアシレートフィルムを酸化防止剤を含有する高アルカリ水溶液に浸漬してアルカリ鹼化処理することにより作製することができる。

以下、アルカリ鹼化処理について具体的に説明する。

セルロースアセレートフィルムのアルカリ鹼化処理は、フィルム表面を高アルカリ溶液(以下鹼化液)に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。

40

高アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられる。本発明において、高アルカリ溶液とは水酸化イオンの規定濃度が0.05乃至5.0Nの範囲であるアルカリ溶液であるが、0.1乃至3.0Nの範囲にあることが好ましく、0.5乃至2.0Nの範囲にあることがさらに好ましい。

アルカリ溶液温度は、室温乃至90の範囲にあることが好ましく、40乃至70の範囲にあることがさらに好ましい。

【0148】

[酸化防止剤]

50

本発明の鹼化液は酸化防止剤を含有することが好ましい。酸化防止剤としては、無機化合物及び有機化合物のどちらも好ましく用いることができる。

無機化合物として亜硫酸塩（例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、など）、重亜硫酸塩（例えば、重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、など）、メタ重亜硫酸塩（例えば、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸アンモニウム、など）等の亜硫酸イオン放出化合物が好ましい。これらの化合物は亜硫酸イオンに換算して約0.02～0.05モル/リットル含有させることが好ましく、更に好ましくは0.04～0.40モル/リットルである。

【0149】

有機化合物としては、ジエチルヒドロキシルアミン、N,N-ジメトキシエチルヒドロキシルアミン、N,N-ジスルホエチルヒドロキシルアミン、N,N-ジカルボキシエチルヒドロキシルアミン、N,N-ジホスホノエチルヒドロキシルアミン等のヒドロキシルアミン誘導体、N,N-ジカルボキシメチルヒドラジン、スルホエチルヒドラジン、スルホプロピルヒドラジン等のヒドラジン類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン類、カテコール-3,5-ジスルホン酸、カテコール-3,5,6-トリスルホン酸等のカテコール類を好ましく用いることができる。

これらの酸化防止剤の添加量は鹼化液1Lあたり好ましくは0.1g～30gであり、より好ましくは0.5～15gである。

【0150】

[界面活性剤]

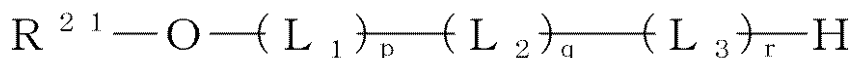
本発明に使用する鹼化液は界面活性剤を含有することが好ましい。

本発明に使用される水溶性界面活性剤としては、アニオン、ノニオン、カチオン、ベタインの種々の界面活性剤を使用することができ、具体的には特開平1-150136号63頁～71頁や特開平4-194851号7頁～14頁に記載の化合物を使用することができる。その中でも特に下記一般式で示されるノニオン系界面活性剤が好ましく用いられる。

一般式(II)

【0151】

【化22】



式中、 R^{21} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはアルキルカルボニル基を表わし、 L_1 および L_3 はエチレンオキシ基、 L_2 はプロピレンオキシ基を表わす。 p 、 q 、 r は各々0～300の整数を表わし、 $p+q+r$ は5以上である。 R^{21} は好ましくは、炭素数6～20の直鎖もしくは分岐したアルキル基またはアルケニル基、フェニル基、炭素数1～18の直鎖もしくは分岐したアルキル基で置換されたフェニル基または炭素数5～20のアルキルカルボニル基を表わす。 p 、 q 、 r は好ましくは各々0～100の整数を表わし、 $p+q+r$ は5以上である。また $p+q+r$ は好ましくは300以下である。一般式(II)で表わされる化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれら化合物に限定されるものではない。

【0152】

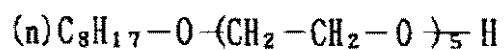
10

20

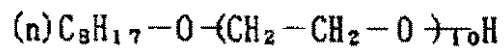
30

40

【化 2 3】
(II) - 1



(II) - 2



10

(II) - 3



(II) - 4

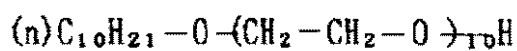


20

(II) - 5



(II) - 6



30

(II) - 7

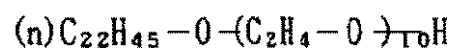


40

(II) - 8



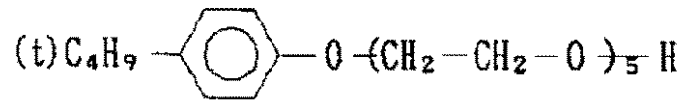
(II) - 9



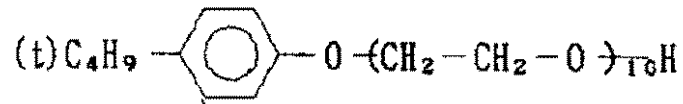
【 0 1 5 3 】

50

【化 2 4】
(II) - 1 0

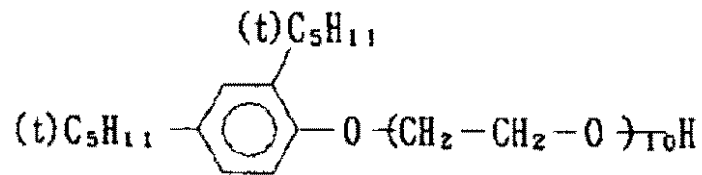


(II) - 1 1



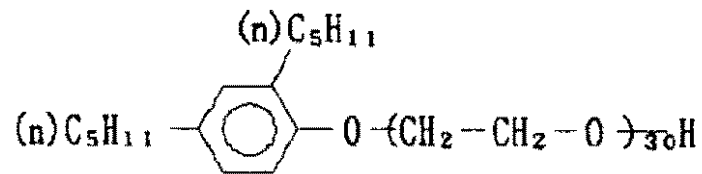
10

(II) - 1 2

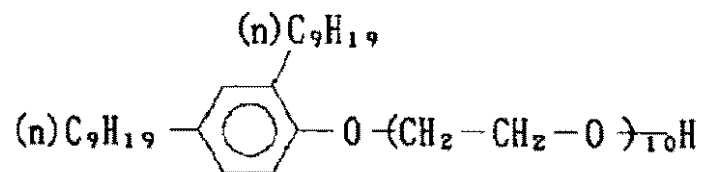


20

(II) - 1 3

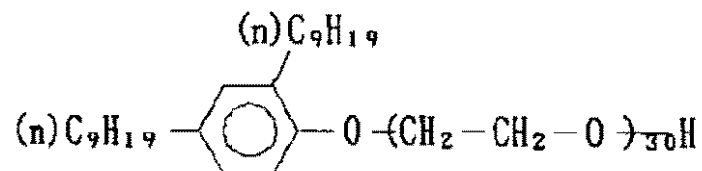


(II) - 1 4



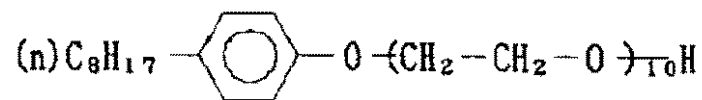
30

(II) - 1 5



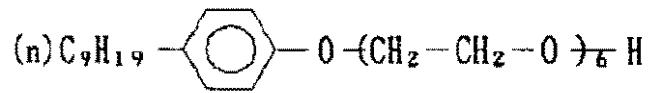
40

(II) - 1 6

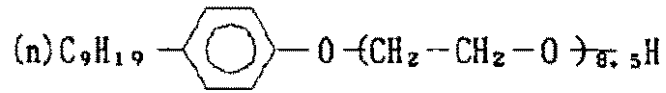


【 0 1 5 4 】

【化 2 5】
(II) - 1 7

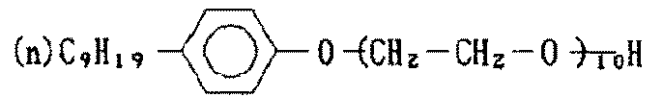


(II) - 1 8

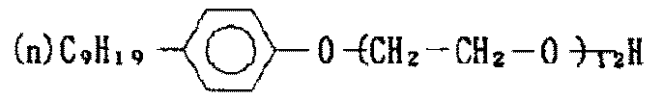


10

(II) - 1 9

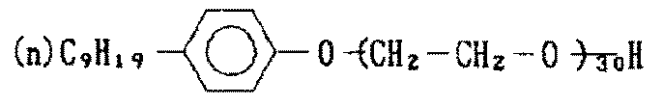


(II) - 2 0



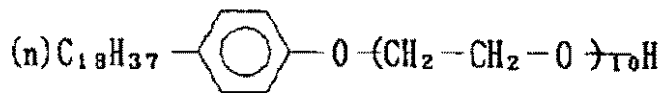
20

(II) - 2 1

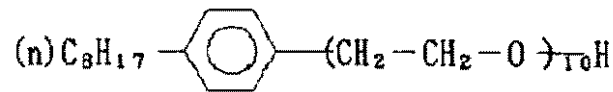


30

(II) - 2 2

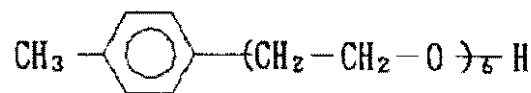


(II) - 2 3



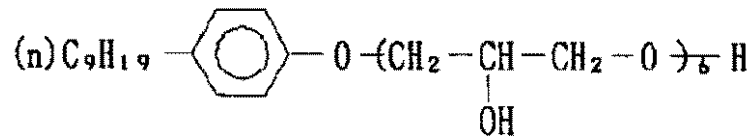
40

(II) - 2 4

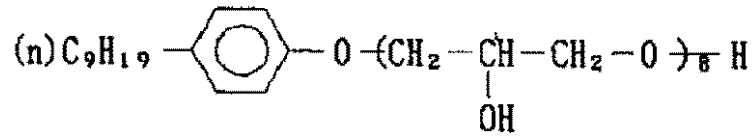


【 0 1 5 5】

【化 2 6】
(II) - 2 5

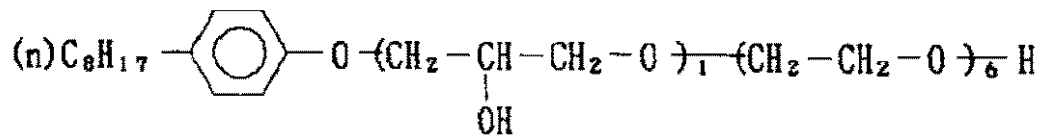


(II) - 2 6



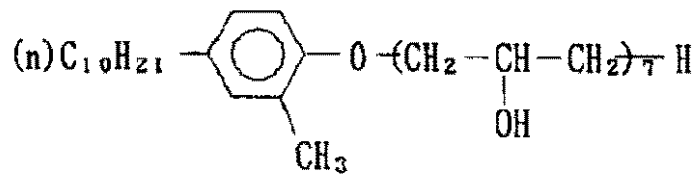
10

(II) - 2 7



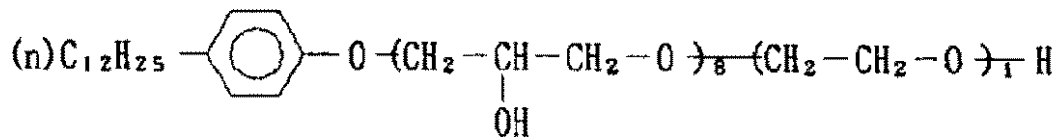
20

(II) - 2 8



30

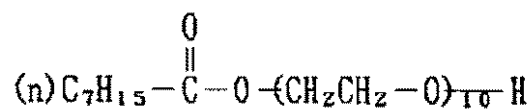
(II) - 2 9



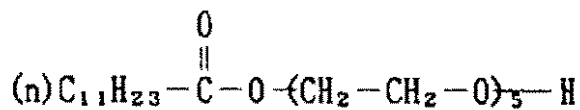
40

【 0 1 5 6 】

【化 27】
(II) - 30

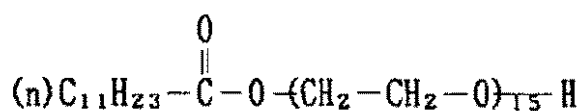


(II) - 31



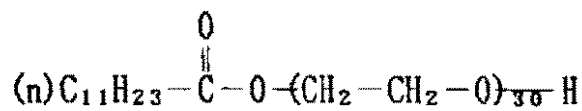
10

(II) - 32

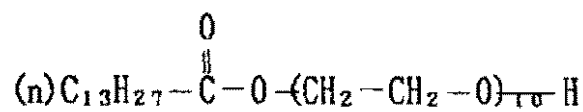


20

(II) - 33

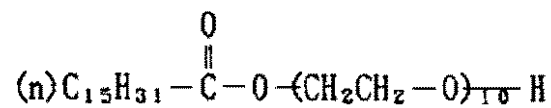


(II) - 34



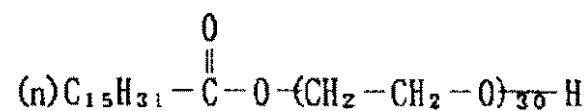
30

(II) - 35



40

(II) - 36



【0157】

これらの化合物の中でも、Griffinによって数値化された界面活性剤のHLB値 50

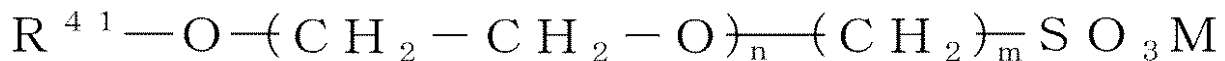
(Hydrophile-Lipophile Balance, 親水性と疎水性のバランス)が9~15の化合物が好ましい。HLB値が11~13の化合物は液濁りがなく、かつステインを低減する効果が大きく特に好ましく用いられる。HLB値についての詳細は、J. Soc. Cosmetic Chem., 1, 311 (1949), 5, 249 (1954)やJ. T. Davis and E. K. Rideal著“Interfacial Phenomena” Academic Press, New York (1961) 366頁に記載されている。また甲田善生著“有機概念図-基礎と応用”三共出版(株)(1986) 88頁~91頁に記載のように、無機性と有機性の比(I/O)を算出し、その値を10倍した値を代用できる。その他下記一般式(IV)で表される化合物も好ましく用いられる。

10

一般式(IV)

【0158】

【化28】



【0159】

式中、 R^{41} はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはアルキルカルボニル基を表わす。 n 、 m は各々0~100の整数を表わし、 $n+m$ は2以上である。 M はアルカリ金属(Na、K、Li)を表わす。

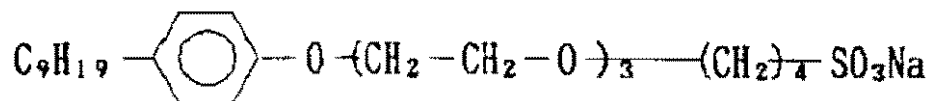
20

R^{41} は好ましくは、炭素数6~20の直鎖もしくは分岐したアルキル基またはアルケニル基、フェニル基、炭素数1~18の直鎖もしくは分岐したアルキル基で置換されたフェニル基または炭素数5~20のアルキルカルボニル基を表わす。 n 、 m は好ましくは0~50の整数を表わす。一般式(IV)で表わされる化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれら化合物に限定されるものではない。

【0160】

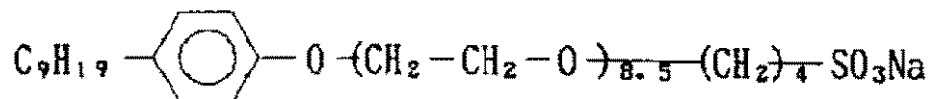
【化29】

(IV)-1

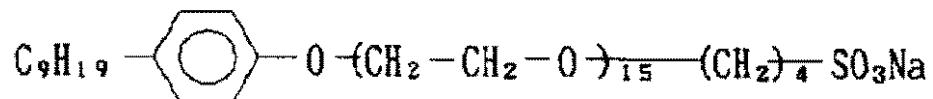


30

(IV)-2

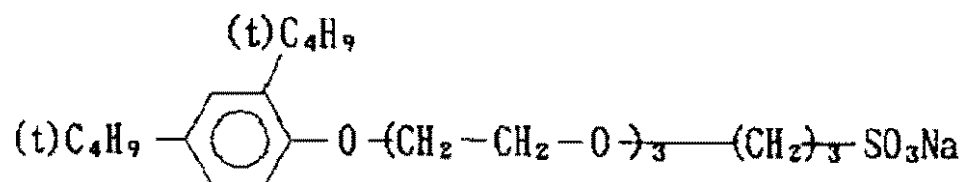


(IV)-3



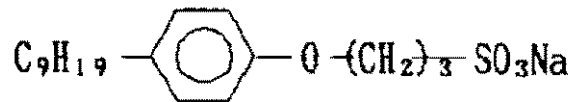
40

(IV)-4

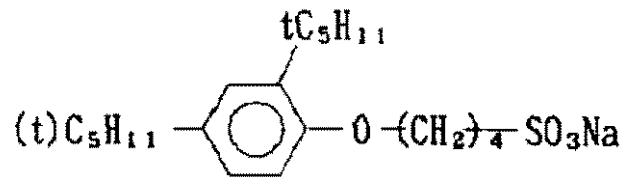


【0161】

【化 3 0】
(IV) - 5



(IV) - 6



10

(IV) - 7



(IV) - 8



20

【0162】

これらの水溶性界面活性剤を使用する際において、その添加量は、その作用を有効に生じる程度の量とすればよく、特に制限はないが、好ましくは0.1g～30g/リットルであり、より好ましくは0.5g～20g/リットル、特に好ましくは1g～10g/リットルである。またこれらを使用した際における現像液のpHとしては好ましくは8～12であり、より好ましくは9～11である。

【0163】

固体の表面エネルギーは、「ぬれの基礎と応用」(リアライズ社 1989.12.10発行)に記載のように接触角法、湿潤熱法、および吸着法により求めることができる。本発明のセルロースアセテートフィルムの場合、接触角法を用いることが好ましい。

具体的には、表面エネルギーが既知である2種の溶液をセルロースアセテートフィルムに滴下し、液滴の表面とフィルム表面との交点において、液滴に引いた接線とフィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と定義し、計算によりフィルムの表面エネルギーを算出できる。

【0164】

鹸化処理後のセルロースアシレートフィルム中のセルロースアシレートの置換度、は下記関係を満たすことが好ましい。

$$0 < A_o / A_i < 1$$

A_o : 表面からの深さが0.1μm以内の領域でのセルロースアシレートのアシル化度 40

A_i : 表面からの深さが2μm以上の領域でのセルロースアシレートのアシル化度

より好ましくは $0 < A_o / A_i < 0.9$ であり、さらに好ましくは $0 < A_o / A_i < 0.8$ である。

また、鹸化処理後のセルロースアシレートフィルム中の分子量200以上1,000以下の低分子化合物の存在量は下記関係を満たすことが好ましい。

$$0 < R_o / R_i < 0.9$$

R_o : 表面からの深さが0.1μm以内の領域における低分子化合物の存在量

R_i : 表面からの深さが2μm以上の領域における低分子化合物の存在量

より好ましくは $0 < R_o / R_i < 0.7$ であり、さらに好ましくは $0 < R_o / R_i < 0.5$ である。

50

【0165】

フィルム深さ方向でのセルロースアシレートのアシル化度及び低分子化合物の存在量の変化は、フィルムをフィルム面に対して1°の角度で斜めに切削し、生成したフィルム断面を飛行時間型二次イオン質量分析計(TOF-SIMS)でフラグメントイオン強度あるいは分子イオン強度をマッピングすることにより求めることができる。

【0166】

[セルロースアシレートフィルムの厚み]

本発明のセルロースアシレートフィルムの厚みは10μm以上200μm以下が好ましく、20μm以上150μm以下がさらに好ましく、30μm以上100μm以下が最も好ましい。

10

【0167】

[セルロースアシレートフィルムの含水率]

セルロースアシレートフィルムの含水率は一定温湿度における平衡含水率を測定することにより評価することができる。平衡含水率は前記温湿度に24時間放置した後、平衡に達した試料の水分量をカールフィッシャー法で測定し、水分量(g)を試料質量(g)で除して算出したものである。

本発明のセルロースアシレートフィルムの25～80%RHにおける含水率は5.0質量%以下であることが好ましく、4.3質量%以下であることがさらに好ましく、3.8質量%以下であることが最も好ましい。

【0168】

[透湿度]

透湿度はJIS Z 0208に記載の方法に則り、各試料の透湿度を測定し、面積1m²あたり24時間で蒸発する水分量(g)として算出する。透湿度は偏光板の耐久性と密接に関係したフィルム物性であり、透湿度を下げることにより偏光板耐久性を向上させることができる。本発明のセルロースアシレートフィルムは、60～95%RH 24hrにおける透湿度が200g/m²以上1700g/m²以下であることが好ましい。より好ましくは、500以上1400以下である。

20

【0169】

[フィルムのレターデーション]

フィルムのR_eレターデーション値およびR_{t h}レターデーション値は、それぞれ、下記式(I)および(II)で定義される。

30

$$(I) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{t h} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式(I)および(II)において、n_xは、フィルム面内の遅相軸方向(屈折率が最大となる方向)の屈折率である。

式(I)および(II)において、n_yは、フィルム面内の進相軸方向(屈折率が最小となる方向)の屈折率である。

式(II)において、n_zは、フィルムの厚み方向の屈折率である。

式(I)および(II)において、dは、単位をnmとするフィルムの厚さである。

【0170】

[偏光板]

本発明のセルロースアシレートフィルムは偏光板の保護フィルムとして用いられ、特に、様々な液晶モードに対応した位相差フィルムとしても好ましく用いることができる。

偏光子の両側に保護フィルムが貼り合わされてなる偏光板において、保護フィルムの少なくとも1枚が本発明の偏光板保護フィルムであることが好ましい。

40

【0171】

本発明のセルロースアシレートフィルムを位相差フィルムとして用いる場合、セルロースアシレートフィルムの好ましい光学特性は液晶モードによって異なる。

OCBモード用としてはR_eは10～100のものが好ましく、20～70のものがさらに好ましい。R_{t h}は50～300のものが好ましく100～250のものがさらに好

50

ましい。

V Aモード用としてはR eは20~100のものが好ましく、30~70のものがさらに好ましい。R t hは50~250のものが好ましく80~180のものがさらに好ましい。

また、T N用としてはR eは0~50のものが好ましく、2~30のものがさらに好ましい。R t hは10~200のものが好ましく30~150のものがさらに好ましい。

O C B用モード及びT N用モードでは前記レターデーション値を有するセルロースアシレートフィルム上に光学異方性層を塗布して光学補償フィルムとして使用できる。

【0172】

なお、セルロースアシレートフィルムの複屈折率($n_x - n_y$)は、 $0.00 \sim 0.002 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。また、支持体フィルムおよび対向フィルムの厚み方向の複屈折率 $\{(n_x + n_y) / 2 - n_z\}$ は、 $0.00 \sim 0.04$ の範囲にあることが好ましい。

【0173】

[光弾性]

本発明のセルロースアシレートの光弾性係数は $60 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{N}$ 以下が好ましく、 $20 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ がさらに好ましい。光弾性係数はエリプソメーターにより求めることができる。

[ガラス転移温度]

本発明のセルロースアシレートのガラス転移温度は120以上が好ましく、更に140以上が好ましい。ガラス転移温度は、示差走査型熱量計(DSC)を用いて昇温速度10/分で測定したときにフィルムのガラス転移に由来するベースラインが変化しはじめる温度と再びベースラインに戻る温度との平均値として求めたものである。

【0174】

(偏光板の構成)

つぎに、本発明の偏光板に使用する偏光子について説明する。

本発明の偏光板は、偏光子や保護フィルム以外にも、粘着剤層、セパレートフィルム、保護フィルムを構成要素として有していても構わない。

【0175】

[偏光子]

本発明の偏光子は、ポリビニルアルコール(PVA)と二色性分子から構成することが好ましいが、特開平11-248937に記載されているようにPVAやポリ塩化ビニルを脱水、脱塩素することによりポリエン構造を生成し、これを配向させたポリビニレン系偏光子も使用することができる。

【0176】

PVAは、ポリ酢酸ビニルをケン化したポリマー素材であるが、例えば不飽和カルボン酸、不飽和スルホン酸、オレフィン類、ビニルエーテル類のような酢酸ビニルと共重合可能な成分を含有しても構わない。また、アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシ基、オキシアルキレン基等を含有する変性PVAも用いることができる。

PVAのケン化度は特に限定されないが、溶解性等の観点から80~100mol%が好ましく、90~100mol%が特に好ましい。またPVAの重合度は特に限定されないが、1000~10000が好ましく、1500~5000が特に好ましい。

PVAのシンジオタクティシティーは特許2978219号に記載されているように耐久性を改良するため55%以上が好ましいが、特許第3317494号に記載されている45~52.5%も好ましく用いることができる。

【0177】

PVAはフィルム化した後、二色性分子を導入して偏光子を構成することが好ましい。PVAフィルムの製造方法は、PVA系樹脂を水又は有機溶媒に溶解した原液を流延して成膜する方法が一般に好ましく用いられる。原液中のポリビニルアルコール系樹脂の濃度は、通常5~20質量%であり、この原液を流延法により製膜することによって、膜厚1

10

20

30

40

50

0 ~ 200 μm の PVA フィルムを製造できる。PVA フィルムの製造は、特許第 3342516 号、特開平 09 - 328593 号、特開 2001 - 302817 号、特開 2002 - 144401 号を参考にして行うことができる。

PVA フィルムの結晶化度は、特に限定されないが、特許第 3251073 号に記載されている平均結晶化度 (Xc) 50 ~ 75 質量% や、面内の色相バラツキを低減させるため、特開 2002 - 236214 号に記載されている結晶化度 38% 以下の PVA フィルムを用いることができる。

【0178】

PVA フィルムの複屈折 (n) は小さいことが好ましく、特許第 3342516 号に記載されている複屈折が 1.0×10^{-3} 以下の PVA フィルムを好ましく用いることができる。但し、特開 2002 - 228835 号に記載されているように、PVA フィルムの延伸時の切断を回避しながら高偏光度を得るため、PVA フィルムの複屈折を 0.02 以上 0.01 以下としてもよいし、特開 2002 - 060505 号に記載されているように $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ の値を 0.0003 以上 0.01 以下としてもよい。PVA フィルムのレターデーション (面内) は 0 nm 以上 100 nm 以下が好ましく、0 nm 以上 50 nm 以下がさらに好ましい。また、PVA フィルムの Rth (膜厚方向) は 0 nm 以上 500 nm 以下が好ましく、0 nm 以上 300 nm 以下がさらに好ましい。

【0179】

この他、本発明の偏光板には、特許 3021494 号に記載されている 1、2 - グリコール結合量が 1.5 モル% 以下の PVA フィルム、特開 2001 - 316492 号に記載されている 5 μm 以上の光学的異物が 100 cm² 当たり 500 個以下である PVA フィルム、特開 2002 - 030163 号に記載されているフィルムの TD 方向の熱水切断温度斑が 1.5 以下である PVA フィルム、さらにグリセリンなどの 3 ~ 6 価の多価アルコールを 1 ~ 100 質量部したり、特開平 06 - 289225 号に記載されている可塑剤を 15 質量% 以上混合した溶液から製膜した PVA フィルムを好ましく用いることができる。

【0180】

PVA フィルムの延伸前のフィルム膜厚は特に限定されないが、フィルム保持の安定性、延伸の均質性の観点から、1 μm ~ 1 mm が好ましく、20 ~ 200 μm が特に好ましい。特開 2002 - 236212 号に記載されているように水中において 4 倍から 6 倍の延伸を行った時に発生する応力が 10 N 以下となるような薄い PVA フィルムを使用してもよい。

【0181】

二色性分子は I₃⁻ や I₅⁻ などの高次のヨウ素イオンもしくは二色性染料を好ましく使用することができる。本発明では高次のヨウ素イオンが特に好ましく使用される。高次のヨウ素イオンは、「偏光板の応用」永田良編、CMC 出版や工業材料、第 28 巻、第 7 号、p. 39 ~ p. 45 に記載されているようにヨウ素をヨウ化カリウム水溶液に溶解した液および / またはホウ酸水溶液に PVA を浸漬し、PVA に吸着・配向した状態で生成することができる。

【0182】

二色性分子として二色性染料を用いる場合は、アゾ系色素が好ましく、特にビスアゾ系とトリスアゾ系色素が好ましい。二色性染料は水溶性のものが好ましく、このため二色性分子にスルホン酸基、アミノ基、水酸基などの親水性置換基が導入され、遊離酸、あるいはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン類の塩として好ましく用いられる。

【0183】

このような二色性染料の具体例としては、例えば、C. I. Direct Red 37、Congo Red (C. I. Direct Red 28)、C. I. Direct Violet 12、C. I. Direct Blue 90、C. I. Direct Blue 22、C. I. Direct Blue 1、C. I. Direct Blue 151、C. I. Direct Green 1 等のベンジジン

10

20

30

40

50

系、C.I.Direct Yellow 44、C.I.Direct Red 23、C.I.Direct Red 79等のジフェニル尿素系、C.I.Direct Yellow 12等のスチルベン系、C.I.Direct Red 31等のジナフチルアミン系、C.I.Direct Red 81、C.I.Direct Violet 9、C.I.Direct Blue 78等のJ酸系を挙げることができる。

【0184】

これ以外にも、C.I.Direct Yellow 8、C.I.Direct Yellow 28、C.I.Direct Yellow 86、C.I.Direct Yellow 87、C.I.Direct Yellow 142、C.I.Direct Orange 26、C.I.Direct Orange 39、C.I.Direct Orange 72、C.I.Direct Orange 106、C.I.Direct Orange 107、C.I.Direct Red 2、C.I.Direct Red 39、C.I.Direct Red 83、C.I.Direct Red 89、C.I.Direct Red 240、C.I.Direct Red 242、C.I.Direct Red 247、C.I.Direct Violet 48、C.I.Direct Violet 51、C.I.Direct Violet 98、C.I.Direct Blue 15、C.I.Direct Blue 67、C.I.Direct Blue 71、C.I.Direct Blue 98、C.I.Direct Blue 168、C.I.Direct Blue 202、C.I.Direct Blue 236、C.I.Direct Blue 249、C.I.Direct Blue 270、C.I.Direct Green 59、C.I.Direct Green 85、C.I.Direct Brown 44、C.I.Direct Brown 106、C.I.Direct Brown 195、C.I.Direct Brown 210、C.I.Direct Brown 223、C.I.Direct Brown 224、C.I.Direct Black 1、C.I.Direct Black 17、C.I.Direct Black 19、C.I.Direct Black 54等が、さらに特開昭62-70802号、特開平1-161202号、特開平1-172906号、特開平1-172907号、特開平1-183602号、特開平1-248105号、特開平1-265205号、特開平7-261024号、の各公報記載の二色性染料等も好ましく使用することができる。各種の色相を有する二色性分子を製造するため、これらの二色性染料は2種以上を配合してもかまわない。二色性染料を用いる場合、特開2002-082222号に記載されているように吸着厚みが4 μ m以上であってもよい。

【0185】

フィルム中の該二色性分子の含有量は、少なすぎると偏光度が低く、また、多すぎても単板透過率が低下することから通常、フィルムのマトリックスを構成するポリビニルアルコール系重合体に対して、0.01質量%から5質量%の範囲に調整される。

偏光子の好ましい膜厚としては、5 μ m~40 μ mが好ましく、さらに好ましくは10 μ m~30 μ mである。偏光子の厚さと後述する保護フィルムの厚さの比を、特開2002-174727号に記載されている0.01 A(偏光子膜厚)/B(保護フィルム膜厚) 0.16範囲とすることも好ましい。

保護フィルムの遅相軸と偏光子の吸収軸の交差角は、任意の値でよいが、平行もしくは45 \pm 20 $^{\circ}$ の方位角であることが好ましい。

【0186】

(偏光板の製造工程)

次に、本発明の偏光板の製造工程について説明する。

本発明における偏光板の製造工程は、膨潤工程、染色工程、硬膜工程、延伸工程、乾燥工程、保護フィルム貼り合わせ工程、貼り合わせ後乾燥工程から構成されることが好ましい。染色工程、硬膜工程、延伸工程の順序を任意に変えること、また、いくつかの工程を

組み合わせると同時に進めても構わない。また、特許第3331615に記載されているように、硬膜工程の後に水洗することも好ましく行うことができる。

【0187】

本発明では、膨潤工程、染色工程、硬膜工程、延伸工程、乾燥工程、保護フィルム貼り合わせ工程、貼り合わせ後乾燥工程を記載の順序で逐次行うことが特に好ましい。また、前述の工程中あるいは後にオンライン面状検査工程を設けても構わない。

【0188】

膨潤工程は、水のみで行うことが好ましいが、特開平10-153709に記載されているように、光学性能の安定化及び、製造ラインでの偏光板基材のシワ発生回避のために、偏光板基材をホウ酸水溶液により膨潤させて、偏光板基材の膨潤度を管理することもできる。

10

また、膨潤工程の温度、時間は、任意に定めることができるが、10以上60以下、5秒以上2000秒以下が好ましい。

染色工程は、特開2002-86554に記載の方法を用いることができる。また、染色方法としては浸漬だけでなく、ヨウ素あるいは染料溶液の塗布あるいは噴霧等、任意の手段が可能である。また、特開2002-290025号に記載されているように、ヨウ素の濃度、染色浴温度、浴中の延伸倍率、および浴中の浴液を攪拌させながら染色させる方法を用いてもよい。

【0189】

二色性分子として高次のヨウ素イオンを用いる場合、高コントラストな偏光板を得るためには、染色工程はヨウ素をヨウ化カリウム水溶液に溶解した液を用いることが好ましい。この場合のヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液のヨウ素は0.05~20g/l、ヨウ化カリウムは3~200g/l、ヨウ素とヨウ化カリウムの質量比は1~2000が好ましい範囲である。染色時間は10~1200秒が好ましく、液温度は10~60が好ましい。さらに好ましくは、ヨウ素は0.5~2g/l、ヨウ化カリウムは30~120g/l、ヨウ素とヨウ化カリウムの質量比は30~120がよく、染色時間は30~600秒、液温度は20~50がよい。

20

また、特許第3145747号に記載されているように、染色液にホウ酸、ホウ砂等のホウ素系化合物を添加しても良い。

【0190】

硬膜工程は、架橋剤溶液に浸漬、または溶液を塗布して架橋剤を含ませるのが好ましい。また、特開平11-52130に記載されているように、硬膜工程を数回に分けて行うこともできる。

30

【0191】

架橋剤としては米国再発行特許第232897号に記載のものが使用でき、特許第3357109号に記載されているように、寸法安定性を向上させるため、架橋剤として多価アルデヒドを使用することもできるが、ホウ酸類が最も好ましく用いられる。硬膜工程に用いる架橋剤としてホウ酸を用いる場合には、ホウ酸-ヨウ化カリウム水溶液に金属イオンを添加しても良い。金属イオンとしては塩化亜鉛が好ましいが、特開2000-35512に記載されているように、塩化亜鉛の代わりに、ヨウ化亜鉛などのハロゲン化亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛などの亜鉛塩を用いることもできる。

40

【0192】

本発明では、塩化亜鉛を添加したホウ酸-ヨウ化カリウム水溶液を作製し、PVAフィルムを浸漬させて硬膜を行うことが好ましく行われる。ホウ酸は1~100g/l、ヨウ化カリウムは1~120g/l、塩化亜鉛は0.01~10g/l、硬膜時間は10~1200秒が好ましく、液温度は10~60が好ましい。さらに好ましくは、ホウ酸は10~80g/l、ヨウ化カリウムは5~100g/l、塩化亜鉛は0.02~8g/l、硬膜時間は30~600秒がよく、液温度は20~50がよい。

【0193】

延伸工程は、米国特許2,454,515などに記載されているような、縦一軸延伸方

50

式、もしくは特開 2002-86554 に記載されているようなテンター方式を好ましく用いることができる。好ましい延伸倍率は 2 倍以上 12 倍以下であり、さらに好ましくは 3 倍以上 10 倍以下である。また、延伸倍率と原反厚さと偏光子厚さの関係は特開 2002-040256 号に記載されている（保護フィルム貼合後の偏光子膜厚 / 原反膜厚） \times （全延伸倍率） > 0.17 としたり、最終浴を出た時の偏光子の幅と保護フィルム貼合時の偏光子幅の関係は特開 2002-040247 号に記載されている 0.80 （保護フィルム貼合時の偏光子幅 / 最終浴を出た時の偏光子の幅） 0.95 とすることも好ましく行うことができる。

【0194】

乾燥工程は、特開 2002-86554 で公知の方法を使用できるが、好ましい温度範囲は $30 \sim 100$ であり、好ましい乾燥時間は 30 秒～60 分である。また、特許第 3148513 号に記載されているように、水中退色温度を 50 以上とするような熱処理を行ったり、特開平 07-325215 号や特開平 07-325218 号に記載されているように温湿度管理した雰囲気中でエージングすることも好ましく行うことができる。

【0195】

保護フィルム貼り合わせ工程は、乾燥工程を出た前述の偏光子の両面を 2 枚の保護フィルムで貼合する工程である。貼合直前に接着液を供給し、偏光子と保護フィルムを重ね合わせるように、一對のロールで貼り合わせる方法が好ましく使用される。また、特開 2001-296426 及び特開 2002-86554 に記載されているように、偏光子の延伸に起因するレコードの溝状の凹凸を抑制するため、貼り合わせ時の偏光子の水分率を調整することが好ましい。本発明では $0.1\% \sim 30\%$ の水分率が好ましく用いられる。

【0196】

偏光子と保護フィルムとの接着剤は特に限定されないが、PVA 系樹脂（アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基等の変性 PVA を含む）やホウ素化合物水溶液等が挙げられ、中でも PVA 系樹脂が好ましい。接着剤層厚みは乾燥後に $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0197】

また、偏光子と保護フィルムの接着力を向上させるために、保護フィルムを表面処理して親水化してから接着することが好ましく行われる。表面処理の方法は特に制限は無いが、アルカリ溶液を用いてケン化する方法、コロナ処理法など公知の方法を用いることができる。また、表面処理後にゼラチン下塗り層等の易接着層を設けても良い。特開 2002-267839 号に記載されているように保護フィルム表面の水との接触角は 50° 以下が好ましい。

貼り合わせ後乾燥条件は、特開 2002-86554 に記載の方法に従うが、好ましい温度範囲は $30 \sim 100$ であり、好ましい乾燥時間は 30 秒～60 分である。また、特開平 07-325220 号に記載されているように温湿度管理をした雰囲気中でエージングすることも好ましい。

【0198】

偏光子中の元素含有量は、ヨウ素 $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ 、ホウ素 $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ 、カリウム $0.1 \sim 2.00 \text{ g/m}^2$ 、亜鉛 $0 \sim 2.00 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。また、カリウム含有量は特開 2001-166143 号に記載されているように 0.2 質量% 以下であってもよいし、偏光子中の亜鉛含有量を特開 2000-035512 号に記載されている 0.04 質量%～ 0.5 質量%としてもよい。

【0199】

特許第 3323255 号に記載されているように、偏光板の寸法安定性をあげるために、染色工程、延伸工程および硬膜工程のいずれかの工程において有機チタン化合物および/または有機ジルコニウム化合物を添加使用し、有機チタン化合物および有機ジルコニウム化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物を含有することもできる。また、偏光板の色相を調整するために二色性染料を添加しても良い。

【0200】

(偏光板の特性)

(1) 透過率および偏光度

本発明の偏光板の好ましい単板透過率は42.5%以上49.5%以下であるが、さらに好ましくは42.8%以上49.0%以下である。式4で定義される偏光度の好ましい範囲は99.900%以上99.999%以下であり、さらに好ましくは99.940%以上99.995%以下である。平行透過率の好ましい範囲は36%以上42%以下であり、直交透過率の好ましい範囲は、0.001%以上0.05%以下である。式5で定義される二色性比の好ましい範囲は48以上、1215以下であるが、さらに好ましくは53以上525以下である。

【0201】

上述の透過率はJIS Z 8701に基づいて、下記式により定義される。

【数1】

$$T = K \int S(\lambda) y(\lambda) \tau(\lambda) d\lambda$$

ここで、K、S()、y()、()は以下の通りである。

【数2】

$$(式3) \quad K = \frac{100}{\int S(\lambda) y(\lambda) d\lambda}$$

【0202】

S() : 色の表示に用いる標準光の分光分布

y() : XYZ系における等色関数

() : 分光透過率

【0203】

偏光度は下記式4で定義される。

【数3】

$$(式4) \quad \text{偏光度 (\%)} = 100 \times \sqrt{\frac{\text{平行透過率} - \text{直交透過率}}{\text{平行透過率} + \text{直交透過率}}}$$

【0204】

また、二色性比は下記式5で定義される。

【数4】

$$(式5) \quad \text{二色性比(Rd)} = \frac{\log \left[\frac{\text{単板透過率}}{100} \left(1 - \frac{\text{偏光度}}{100} \right) \right]}{\log \left[\frac{\text{単板透過率}}{100} \left(1 + \frac{\text{偏光度}}{100} \right) \right]}$$

【0205】

ヨウ素濃度と単板透過率は特開2002-258051号に記載されている範囲であってもよい。

平行透過率は、特開2001-083328号や特開2002-022950号に記載されているように波長依存性が小さくてもよい。偏光板をクロスニコルに配置した場合の光学特性は、特開2001-091736号に記載されている範囲であってもよく、平行透過率と直交透過率の関係は、特開2002-174728号に記載されている範囲内であってもよい。

10

20

30

40

50

【0206】

特開2002-221618号に記載されているように、光の波長が420～700nmの間での10nm毎の平行透過率の標準偏差が3以下で、且つ、光の波長が420～700nmの間での10nm毎の(平行透過率/直交透過率)の最小値が300以上であってもよい。

【0207】

偏光板の波長440nmにおける平行透過率と直交透過率、平行透過率、波長550nmにおける平行透過率と直交透過率、波長610nmにおける平行透過率と直交透過率が、特開2002-258042号や特開2002-258043号に記載された範囲とすることも好ましく行うことができる。

【0208】

(2) 色相

本発明の偏光板の色相は、CIE均等知覚空間として推奨されている $L^*a^*b^*$ 表色系における明度指数 L^* およびクロマティックネス指数 a^* と b^* を用いて好ましく評価される。

L^* 、 a^* 、 b^* は、上述の X 、 Y 、 Z を用いて式6で定義される。

【0209】

【数5】

$$L^* = 116(Y/Y_0)^{\frac{1}{3}} - 16$$

$$(式6) \quad a^* = 500 \left[(X/X_0)^{\frac{1}{3}} - (Y/Y_0)^{\frac{1}{3}} \right]$$

$$b^* = 200 \left[(Y/Y_0)^{\frac{1}{3}} - (Z/Z_0)^{\frac{1}{3}} \right]$$

【0210】

ここで X_0 、 Y_0 、 Z_0 は照明光源の三刺激値を表し、標準光Cの場合、 $X_0 = 98.072$ 、 $Y_0 = 100$ 、 $Z_0 = 118.225$ であり、標準光D₆₅の場合、 $X_0 = 95.045$ 、 $Y_0 = 100$ 、 $Z_0 = 108.892$ である。

【0211】

偏光板単枚の好ましい a^* の範囲は-2.5以上0.2以下であり、さらに好ましくは-2.0以上0以下である。偏光板単枚の好ましい b^* の範囲は1.5以上5以下であり、さらに好ましくは2以上4.5以下である。2枚の偏光板の平行透過光の a^* の好ましい範囲は-4.0以上0以下であり、さらに好ましくは-3.5以上-0.5以下である。2枚の偏光板の平行透過光の b^* の好ましい範囲は2.0以上8以下であり、さらに好ましくは2.5以上7以下である。2枚の偏光板の直交透過光の a^* の好ましい範囲は-0.5以上1.0以下であり、さらに好ましくは0以上2以下である。2枚の偏光板の直交透過光の b^* の好ましい範囲は-2.0以上2以下であり、さらに好ましくは-1.5以上0.5以下である。

【0212】

色相は、前述の X 、 Y 、 Z から算出される色度座標(x , y)で評価しても良く、例えば、2枚の偏光板の平行透過光の色度(x_p , y_p)と直交透過光の色度(x_c , y_c)は、特開2002-214436号、特開2001-166136号や特開2002-169024に記載されている範囲にしたり、色相と吸光度の関係を特開2001-311827号に記載されている範囲内にも好ましく行うことができる。

【0213】

(3) 視野角特性

10

20

30

40

50

偏光板をクロスニコルに配置して波長 550 nm の光を入射させる場合の、垂直光を入射させた場合と、偏光軸に対して 45 度の方位から法線に対し 40 度の角度で入射させた場合の、透過率比や x y 色度差を特開 2001-166135 号や特開 2001-166137 号に記載された範囲とすることも好ましい。また、特開平 10-068817 号に記載されているように、クロスニコル配置した偏光板積層体の垂直方向の光透過率 (T_0) と、積層体の法線から 60° 傾斜方向の光透過率 (T_{60}) との比 (T_{60}/T_0) を 10000 以下としたり、特開 2002-139625 号に記載されているように、偏光板に法線から仰角 80 度までの任意な角度で自然光を入射させた場合に、その透過スペクトルの 520 ~ 640 nm の波長範囲において波長域 20 nm 以内における透過光の透過率差を 6% 以下としたり、特開平 08-248201 号に記載されている、フィルム上の任意の 1 cm 離れた場所における透過光の輝度差が 30% 以内とすることも好ましい。

【0214】

(4) 耐久性

(4-1) 湿熱耐久性

特開 2001-116922 号に記載されているように 60、90% RH の雰囲気にて 500 時間放置した場合のその前後における光透過率及び偏光度の変化率が絶対値に基づいて 3% 以下であることが好ましい。特に光透過率の変化率は 2% 以下、また、偏光度の変化率は絶対値に基づいて 1.0% 以下、更には 0.1% 以下であることが好ましい。また、特開平 07-077608 号に記載されているように 80、90% RH、500 時間放置後の偏光度が 95% 以上、単体透過率が 38% 以上であることも好ましい。

【0215】

(4-2) ドライ耐久性

80、ドライ雰囲気下に 500 時間放置した場合のその前後における光透過率及び偏光度の変化率も絶対値に基づいて 3% 以下であることが好ましい。特に、光透過率の変化率は 2% 以下、また、偏光度の変化率は絶対値に基づいて 1.0% 以下、更には 0.1% 以下であることが好ましい。

【0216】

(4-3) その他の耐久性

さらに、特開平 06-167611 号に記載されているように 80 で 2 時間放置した後の収縮率が 0.5% 以下としたり、ガラス板の両面にクロスニコル配置した偏光板積層体を 69 の雰囲気中で 750 時間放置した後の x 値及び y 値が特開平 10-068818 号に記載されている範囲内としたり、80、90% RH の雰囲気中で 200 時間放置処理後のラマン分光法による 105 cm^{-1} 及び 157 cm^{-1} のスペクトル強度比の変化を、特開平 08-094834 号や特開平 09-197127 号に記載された範囲とすることも好ましく行うことができる。

【0217】

(5) 配向度

PVA の配向度は高い程良好な偏光性能が得られるが、偏光ラマン散乱や偏光 FT-IR 等の手段によって算出されるオーダーパラメータ値として 0.2 ~ 1.0 が好ましい範囲である。また、特開昭 59-133509 号に記載されているように、偏光子の全非晶領域の高分子セグメントの配向係数と占領分子の配向係数 (0.75 以上) との差を少なくとも 0.15 としたり、特開平 04-204907 号に記載されているように偏光子の非晶領域の配向係数が 0.65 ~ 0.85 としたり、 I_3^- や I_5^- の高次ヨウ素イオンの配向度を、オーダーパラメータ値として 0.8 ~ 1.0 とすることも好ましく行うことができる。

【0218】

(6) その他の特性

特開 2002-006133 号に記載されているように、80 30 分加熱したときの単位幅あたりの吸収軸方向の収縮力が 4.0 N/cm 以下としたり、特開 2002-236213 号に記載されているように、偏光板を 70 の加熱条件下に 120 時間置いた場

合に、偏光板の吸収軸方向の寸法変化率及び偏光軸方向の寸法変化率を、共に $\pm 0.6\%$ 以内としたり、偏光板の水分率を特開2002-090546号に記載されているように3質量%以下とすることも好ましく行うことができる。さらに、特開2000-249832号に記載されているように延伸軸に垂直な方向の表面粗さが中心線平均粗さに基づいて $0.04\mu\text{m}$ 以下としたり、特開平10-268294号に記載されているように透過軸方向の屈折率 n_0 を1.6より大きくしたり、偏光板の厚みと保護フィルムの厚みの関係を特開平10-111411号に記載された範囲とすることも好ましく行うことができる。

【0219】

(偏光板の機能化)

本発明の偏光板は、LCDの視野角拡大フィルム、反射型LCDに適用するための4板等の位相差フィルム、ディスプレイの視認性向上のための反射防止フィルム、輝度向上フィルムや、ハードコート層、前方散乱層、アンチグレア(防眩)層等の機能層を有する光学フィルムと複合した機能化偏光板として好ましく使用される。

【0220】

本発明の偏光板と上述の機能性光学フィルムを複合した構成例を図1に示した。

偏光板5の片側の保護フィルムとして機能性光学フィルム3を偏光子2に粘着層を介して接着しても良いし(図1(A))、偏光子2の両面に保護フィルム1a、1bを設けた偏光板5に粘着層4を介して機能性光学フィルム3を接着しても良い(図1(B))。前者の場合、もう一方の保護フィルム1には任意の透明保護フィルムを使用してもよい。また、本発明の偏光板においては、保護フィルムに光学機能層を粘着層を介して貼り合わせ、機能性光学フィルム3として、図1(A)の構成とすることも好ましい。機能層や保護フィルム等の各層間の剥離強度は特開2002-311238号に記載されている $4.0\text{N}/25\text{mm}$ 以上とすることも好ましい。機能性光学フィルムは、目的とする機能に応じて液晶モジュール側に配置したり、液晶モジュールとは反対側、すなわち表示側もしくはバックライト側に配置することが好ましい。

【0221】

以下に本発明の偏光板と複合して使用される機能性光学フィルムについて説明する。

(1) 視野角拡大フィルム

本発明の偏光板は、TN(Twisted Nematic)、IPS(In-Plane Switching)、OCB(Optically Compensatory Bend)、VA(Vertically Aligned)、ECB(Electrically Controlled Birefringence)のような表示モードに提案されている視野角拡大フィルムと組み合わせて使用することができる。

【0222】

TNモード用の視野角拡大フィルムとしては、日本印刷学会誌第36巻第3号(1999)p.40~44、月刊ディスプレイ8月号(2002)p.20~24、特開平4-229828、特開平6-75115、特開平6-214116号、特開平8-50206等に記載されたWVフィルム(富士写真フィルム(株)製)を好ましく組み合わせて使用される。

TNモード用の視野角拡大フィルムの好ましい構成は、前述の透明なポリマーフィルム上に配向層と光学異方性層をこの順に有したものである。視野角拡大フィルムは粘着剤を介して偏光板と貼合され、用いられてよいが、SID'00 Dig.、p.551(2000)に記載されているように、前記偏光子の保護フィルムの一方も兼ねて使用されることが薄手化の観点から特に好ましい。

【0223】

配向層は、有機化合物(好ましくはポリマー)のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成のような手段で設けることができる。さらに電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により配向機能が生じる配向層も知られているが、ポリマーのラビング処理により形成する配向層が特に好ましい。ラビング処理はポリマー層の

10

20

30

40

50

表面を紙や布で一定方向に数回こすることにより好ましく実施される。偏光子の吸収軸方向とラビング方向は実質的に平行であることが好ましい。配向層に使用するポリマーの種類は、ポリイミド、ポリビニルアルコール、特開平 9 - 1 5 2 5 0 9 号公報に記載された重合性基を有するポリマー等を好ましく使用することができる。配向層の厚さは 0 . 0 1 ~ 5 μm であることが好ましく、0 . 0 5 ~ 2 μm であることがさらに好ましい。

【0224】

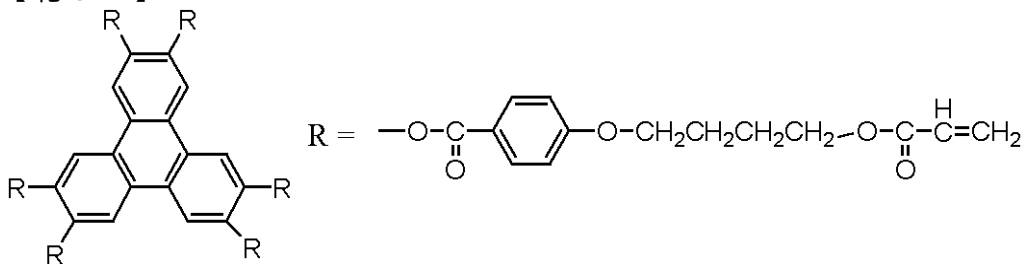
光学異方性層は液晶性化合物を含有していることが好ましい。本発明に使用される液晶性化合物はディスコティック化合物（ディスコティック液晶）を有していることが特に好ましい。ディスコティック液晶分子は、トリフェニレン誘導体のように円盤状のコア部を有し、そこから放射状に側鎖が伸びた構造を有している。また、経時安定性を付与するため、熱、光等で反応する基をさらに導入することも好ましく行われる。上記ディスコティック液晶の好ましい例は特開平 8 - 5 0 2 0 6 号公報に記載されている。

10

ディスコティック液晶分子の例を以下に示す。

【0225】

【化31】



20

【0226】

ディスコティック液晶分子は、配向層付近ではラビング方向にプレチルト角を持ってほぼフィルム平面に平行に配向しており、反対の空気面側ではディスコティック液晶分子が面に垂直に近い形で立って配向している。ディスコティック液晶層全体としては、ハイブリッド配向を取っており、この層構造によってTNモードのTF-T-LCDの視野角拡大を実現することができる。

【0227】

上記光学異方性層は、一般にディスコティック化合物及び他の化合物（更に、例えば重合性モノマー、光重合開始剤）を溶剤に溶解した溶液を配向層上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱した後、UV光の照射等により重合させ、さらに冷却することにより得られる。本発明に用いるディスコティック液晶性化合物のディスコティックネマチック液晶相 - 固相転移温度としては、70 ~ 300 が好ましく、特に70 ~ 170 が好ましい。

30

【0228】

また、上記光学異方性層に添加するディスコティック化合物以外の化合物としては、ディスコティック化合物と相溶性を有し、液晶性ディスコティック化合物に好ましい傾斜角の変化を与えられるか、あるいは配向を阻害しない限り、どのような化合物も使用することができる。これらの中で、重合性モノマー（例、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基及びメタクリロイル基を有する化合物）、含フッ素トリアジン化合物等の空気界面側の配向制御用添加剤が、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース及びセルロースアセテートブチレート等のポリマーを挙げることができる。これらの化合物は、ディスコティック化合物に対して一般に0.1 ~ 50質量%、好ましくは0.1 ~ 30質量%の添加量にて使用される。

40

光学異方性層の厚さは、0.1 ~ 10 μm であることが好ましく、0.5 ~ 5 μm であることがさらに好ましい

【0229】

視野角拡大フィルムの好ましい態様は、透明基材フィルムとしてのセルロースアシレートフィルム、その上に設けられた配向層、および該配向層上に形成されたディスコティッ

50

ク液晶からなる光学異方性層から構成され、かつ光学異方性層がUV光照射により架橋されている。

【0230】

また、上記以外にも視野角拡大フィルムと本発明の偏光板を組み合わせる場合、例えば、特開平07-198942号に記載されているように板面に対し交差する方向に光軸を有して複屈折に異方性を示す位相差板と積層したり、特開2002-258052号に記載されているように保護フィルムと光学異方性層の寸法変化率が実質的に同等とすることも好ましく行うことができる。また、特開平12-258632号に記載されているように視野角拡大フィルムと貼合される偏光板の水分率を2.4%以下としたり、特開2002-267839号に記載されているように視野角拡大フィルム表面の水との接触角を70°以下とすることも好ましく行うことができる。

10

【0231】

IPSモード液晶セル用視野角拡大フィルムは、電界無印状態の黒表示時において、基板面に平行配向した液晶分子の光学補償および偏光板の直交透過率の視野角特性向上に用いる。IPSモードは電界無印加状態で黒表示となり、上下一対の偏光板の透過軸は直交している。しかし斜めから観察した場合は、透過軸の交差角が90°ではなくなり、漏れ光が生じてコントラストが低下する。本発明の偏光板をIPSモード液晶セルに用いる場合は、漏れ光を低下するため特開平10-54982号公報に記載されているような面内の位相差が0に近く、かつ厚さ方向に位相差を有する視野角拡大フィルムと好ましく組み合わせて用いられる。

20

【0232】

O CBモードの液晶セル用視野角拡大フィルムは、電界印加により液晶層中央部で垂直配向し、基板界面付近で傾斜配向した液晶層の光学補償を行い、黒表示の視野角特性を改善するために使用される。本発明の偏光板をO CBモード液晶セルに用いる場合は、米国特許5805253号に記載されたような円盤状の液晶性化合物をハイブリット配向させた視野角拡大フィルムと好ましく組み合わせて用いられる。

【0233】

VAモードの液晶セル用視野角拡大フィルムは、電界無印加状態で液晶分子が基板面に対して垂直配向した状態の黒表示の視野角特性を改善する。このような視野角拡大フィルムとしては特許番号第2866372号公報に記載されているような面内の位相差が0に近く、かつ厚さ方向に位相差を有するフィルムや、円盤状の化合物が基板に平行に配列したフィルムや、同じ面内レターデーション値を有する延伸フィルムを遅相軸が直交になるように積層配置したフィルムや、偏光板の斜め方向の直交透過率悪化防止のために液晶分子のような棒状化合物からなるフィルムを積層したものと好ましく組み合わせて用いられる。

30

【0234】

(2) 位相差フィルム

本発明の偏光板は、位相差層を有することが好ましい。本発明における位相差層としては1/4板が好ましく、本発明の偏光板と1/4板とを積層させることで、円偏光板として使用することができる。円偏光板は入射した光を円偏光に変換する機能を有しており、反射型液晶表示装置やECBモードなどの半透過型液晶表示装置、あるいは有機EL素子等に好ましく利用されている。

40

【0235】

本発明に用いる1/4板は、可視光の波長の範囲においてほぼ完全な円偏光を得るため、可視光の波長の範囲において概ね波長の1/4のレターデーション(Re)を有する位相差フィルムであることが好ましい。「可視光の波長の範囲において概ね1/4のレターデーション」とは、波長400から700nmにおいて長波長ほどレターデーションが大きく、波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が80~125nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が120~160nmである関係を満足する範囲を示す。Re590-Re450=5nmであること

50

がさらに好ましく、Re 590 - Re 450 10nmであることが特に好ましい。

【0236】

本発明で用いる / 4板は上記の条件を満たしていれば特に制限はないが、例えば、特開平5 - 27118号公報、特開平10 - 68816号公報、特開平10 - 90521号公報に記載された複数のポリマーフィルムを積層した / 4板、W000 / 65384号公報、W000 / 26705号公報に記載された1枚のポリマーフィルムを延伸した / 4板、特開2000 - 284126号公報、特開2002 - 31717号公報に記載されたポリマーフィルム上に少なくとも1層以上の光学異方性層を設けた / 4板など公知の / 4板を用いることができる。また、ポリマーフィルムの遅相軸の方向や光学異方性層の配向方向は液晶セルに合わせて任意の方向に配置することができる。

10

【0237】

円偏光板において、 / 4板の遅相軸と上記偏光子の透過軸は、任意の角度で交差できるが、 $45^\circ \pm 20^\circ$ の範囲で交差されることが好ましい。但し、 / 4板の遅相軸と上記偏光子の透過軸は上記以外の範囲で交差されても構わない。

【0238】

/ 4板を / 4板および / 2板を積層して構成する場合は、特許番号第3236304号公報や特開平10 - 68816号公報に記載されているように、 / 4板および / 2板の面内の遅相軸と偏光板の透過軸とがなす角度が実質的に 75° および 15° となるように貼り合わせることが好ましい。

【0239】

(3) 反射防止フィルム

本発明の偏光板は反射防止フィルムと組み合わせて使用することができる。反射防止フィルムは、フッ素系ポリマー等の低屈折率素材を単層付与しただけの反射率1.5%程度のフィルム、もしくは薄膜の多層干渉を利用した反射率1%以下のフィルムのいずれも使用できる。本発明では、透明支持体上に低屈折率層、及び低屈折率層より高い屈折率を有する少なくとも一層の層(即ち、高屈折率層、中屈折率層)を積層した構成が好ましく使用される。また、日東技報, vol. 38, No. 1, may, 2000, 26頁~28頁や特開2002 - 301783号などに記載された反射防止フィルムも好ましく使用できる。

20

各層の屈折率は以下の関係を満足する。

30

【0240】

高屈折率層の屈折率 > 中屈折率層の屈折率 > 透明支持体の屈折率 > 低屈折率層の屈折率
反射防止フィルムに用いる透明支持体は、前述の偏光子の保護フィルムに使用する透明ポリマーフィルムを好ましく使用することができる。

【0241】

低屈折率層の屈折率は1.20~1.55であり、好ましくは1.30~1.50である。低屈折率層は、耐擦傷性、防汚性を有する最外層として使用することが好ましい。耐擦傷性向上のため、シリコン基や、フッ素の含有する素材を用い表面への滑り性付与することも好ましく行われる。

【0242】

含フッ素化合物としては、例えば、特開平9 - 222503号公報明細書段落番号[0018]~[0026]、同11 - 38202号公報明細書段落番号[0019]~[0030]、特開2001 - 40284号公報明細書段落番号[0027]~[0028]、特開2000 - 284102号公報等に記載の化合物を好ましく使用することができる。

40

含シリコン化合物はポリシロキサン構造を有する化合物が好ましいが、反応性シリコン(例、サイラプレーン(チソ(株)製)や両末端にシラノール基含有のポリシロキサン(特開平11 - 258403号公報)等を使用することもできる。シランカップリング剤等の有機金属化合物と特定のフッ素含有炭化水素基含有のシランカップリング剤とを触媒共存下に縮合反応で硬化させてもよい(特開昭58 - 142958号公報、同58 -

50

147483号公報、同58-147484号公報、特開平9-157582号公報、同11-106704号公報、特開2000-117902号公報、同2001-48590号公報、同2002-53804号公報記載の化合物等)。

低屈折率層には、上記以外の添加剤として充填剤(例えば、二酸化珪素(シリカ)、含フッ素粒子(フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム)等の一次粒子平均径が1~150nmの低屈折率無機化合物、特開平11-3820公報の段落番号[0020]~[0038]に記載の有機微粒子等)、シランカップリング剤、滑り剤、界面活性剤等を含ませることも好ましく行うことができる。

【0243】

低屈折率層は、気相法(真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等)により形成されても良いが、安価に製造できる点で、塗布法で形成することが好ましい。塗布法としては、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート、マイクログラビア法を好ましく使用することができる。

低屈折率層の膜厚は、30~200nmであることが好ましく、50~150nmであることがさらに好ましく、60~120nmであることが最も好ましい。

【0244】

中屈折率層および高屈折率層は、平均粒径100nm以下の高屈折率の無機化合物超微粒子をマトリックス用材料に分散した構成とすることが好ましい。高屈折率の無機化合物微粒子としては、屈折率1.65以上の無機化合物、例えば、Ti、Zn、Sb、Sn、Zr、Ce、Ta、La、In等の酸化物、これらの金属原子を含む複合酸化物等を好ましく使用できる。

このような超微粒子は、粒子表面を表面処理剤で処理したり(シランカップリング剤等：特開平11-295503号公報、同11-153703号公報、特開2000-9908、アニオン性化合物或は有機金属カップリング剤：特開2001-310432号公報等)、高屈折率粒子をコアとしたコアシェル構造としたり(特開2001-166104等)、特定の分散剤併用する(例、特開平11-153703号公報、特許番号US6210858B1、特開2002-2776069号公報等)等の態様で使用することができる。

【0245】

マトリックス用材料としては、従来公知の熱可塑性樹脂、硬化性樹脂皮膜等を使用できるが、特開2000-47004号公報、同2001-315242号公報、同2001-31871号公報、同2001-296401号公報等に記載の多官能性材料や、特開2001-293818号公報等に記載の金属アルコキシド組成物から得られる硬化性膜を使用することもできる。

高屈折率層の屈折率は、1.70~2.20であることが好ましい。高屈折率層の厚さは、5nm~10 μ mであることが好ましく、10nm~1 μ mであることがさらに好ましい。

中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1.50~1.70であることが好ましい。

【0246】

反射防止フィルムのヘイズは、5%以下あることが好ましく、3%以下がさらに好ましい。又膜の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0247】

(4)輝度向上フィルム

本発明の偏光板は、輝度向上フィルムと組み合わせて使用することができる。輝度向上フィルムは、円偏光もしくは直線偏光の分離機能を有しており、偏光板とバックライトの間に配置され、一方の円偏光もしくは直線偏光をバックライト側に後方反射もしくは後方散乱する。バックライト部からの再反射光は、部分的に偏光状態を変化させ、輝度向上フ

10

20

30

40

50

ィルムおよび偏光板に再入射する際、部分的に透過するため、この過程を繰り返すことにより光利用率が向上し、正面輝度が1.4倍程度に向上する。輝度向上フィルムとしては異方性反射方式および異方性散乱方式が知られており、いずれも本発明の偏光板と組み合わせることができる。

【0248】

異方性反射方式では、一軸延伸フィルムと未延伸フィルムを多重に積層して、延伸方向の屈折率差を大きくすることにより反射率ならびに透過率の異方性を有する輝度向上フィルムが知られており、誘電体ミラーの原理を用いた多層膜方式(WO95/17691号、WO95/17692号、WO95/17699号の各明細書記載)やコレステリック液晶方式(欧州特許606940A2号明細書、特開平8-271731号公報記載)が知られている。誘電体ミラーの原理を用いた多層方式の輝度向上フィルムとしてはDBEFF-E、DBEFF-D、DBEFF-M(いずれも3M社製)、コレステリック液晶方式の輝度向上フィルムとしてはNIPOCS(日東電工(株)製)が本発明で好ましく使用される。NIPOCSについては、日東技報, vol.38, No.1, may, 2000, 19頁~21頁などを参考にすることができる。

10

【0249】

また、本発明ではWO97/32223号、WO97/32224号、WO97/32225号、WO97/32226号の各明細書および特開平9-274108号、同11-174231号の各公報に記載された正の固有複屈折性ポリマーと負の固有複屈折性ポリマーをブレンドして一軸延伸した異方性散乱方式の輝度向上フィルムと組み合わせ使用することも好ましい。異方性散乱方式輝度向上フィルムとしては、DRPF-H(3M社製)が好ましい。

20

本発明の偏光板と輝度向上フィルムは、粘着剤を介して貼合された形態、もしくは偏光板の保護フィルム的一方を輝度向上フィルムとした一体型として使用することが好ましい。

【0250】

(5)他の機能性光学フィルム

本発明の偏光板は、さらに、ハードコート層、前方散乱層、アンチグレア(防眩)層、ガスバリア層、滑り層、帯電防止層、下塗り層や保護層等を設けた機能性光学フィルムと組み合わせ使用することも好ましい。また、これらの機能層は、前述の反射防止フィルムにおける反射防止層、あるいは視野角補償フィルムにおける光学異方性層等と同一層内で相互に複合して使用することも好ましい。これらの機能層は、偏光子側および偏光子と反対面(より空気側の面)のどちらか片面、もしくは両面の設けて使用できる。

30

【0251】

(5-1)ハードコート層

本発明の偏光板は耐擦傷性等の力学的強度を付与するため、ハードコート層を透明支持体の表面に設けた機能性光学フィルムと組み合わせることが好ましく行われる。ハードコート層を、前述の反射防止フィルムに適用して用いる場合は、特に、透明支持体と高屈折率層の間に設けることが好ましい。

ハードコート層は、光及び/又は熱による硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成されることが好ましい。硬化性官能基としては、光重合性官能基が好ましく、又加水分解性官能基含有の有機金属化合物は有機アルコキシシリル化合物が好ましい。ハードコート層の具体的な構成組成物としては、例えば、特開2002-144913号公報、同2000-9908号公報、WO0/46617号公報等記載のものを好ましく使用することができる。

40

ハードコート層の膜厚は、0.2~100 μ mであることが好ましい。

ハードコート層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。又、JIS K5400に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

50

【0252】

ハードコート層を形成する材料は、エチレン性不飽和基を含む化合物、開環重合性基を含む化合物を用いることができ、これらの化合物は単独あるいは組み合わせで用いることができる。エチレン性不飽和基を含む化合物の好ましい例としては、エチレングリコールジアクリレート、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etra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ペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等のポリオールのアクリレート類；ビスフェノールAジグリシジルエーテルのジアクリレート、ヘキサジオールジグリシジルエーテルのジアクリレート等のエポキシアクリレート類；ポリイソシナネートとヒドロキシエチルアクリレート等の水酸基含有アクリレートの反応によって得られるウレタンアクリレート等を好ましい化合物として挙げることができる。また、市販化合物としては、EB-600、EB-40、EB-140、EB-1150、EB-1290K、IRR214、EB-2220、TMP TA、TMP TMA（以上、ダイセル・ユーシービー（株）製）、UV-6300、UV-1700B（以上、日本合成化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0253】

また、開環重合性基を含む化合物の好ましい例としては、グリシジルエーテル類としてエチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリスヒドロキシエチルイソシアヌレート、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテルなど、脂環式エポキシ類としてセロキサイド2021P、セロキサイド2081、エポリドGT-301、エポリドGT-401、EHPE3150CE（以上、ダイセル化学工業（株）製）、フェノールノボラック樹脂のポリシクロヘキシルエポキシメチルエーテルなど、オキセタン類としてOXT-121、OXT-221、OX-SQ、PNOX-1009（以上、東亜合成（株）製）などが挙げられる。その他にグリシジル（メタ）アクリレートの重合体、或いはグリシジル（メタ）アクリレートと共重合できるモノマーとの共重合体をハードコート層に使用することもできる。

【0254】

ハードコート層には、ハードコート層の硬化収縮の低減、基材との密着性の向上、本発明のハードコート処理物品のカールを低減するため、ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウム等の酸化物微粒子やポリエチレン、ポリスチレン、ポリ（メタ）アクリル酸エステル類、ポリジメチルシロキサン等の架橋粒子、SBR、NBRなどの架橋ゴム微粒子等の有機微粒子等の架橋微粒子を添加することも好ましく行われる。これらの架橋微粒子の平均粒径は、1nmないし20000nmであることが好ましい。また、架橋微粒子の形状は、球状、棒状、針状、板状など特に制限無く使用できる。微粒子の添加量は硬化後のハードコート層の60体積%以下であることが好ましく、40体積%以下がより好ましい。

【0255】

上記で記載した無機微粒子を添加する場合、一般にバインダーポリマーとの親和性が悪い場合、ケイ素、アルミニウム、チタニウム等の金属を含有し、かつアルコキシド基、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基等の官能基を有する表面処理剤を用いて表面処理を行うことも好ましく行われる。

【0256】

ハードコート層は、熱または活性エネルギー線を用いて硬化することが好ましく、その中でも放射線、ガンマ線、アルファ線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を用いることがより好ましく、安全性、生産性を考えると電子線、紫外線を用いることが特に好ましい。熱で硬化させる場合は、プラスチック自身の耐熱性を考えて、加熱温度は140

以下が好ましく、より好ましくは100以下である。

【0257】

(5-2) 前方散乱層

前方散乱層は、本発明の偏光板を液晶表示装置に適用した際の、上下左右方向の視野角特性(色相と輝度分布)改良するために使用される。本発明では、屈折率の異なる微粒子をバインダー分散した構成が好ましく、例えば、前方散乱係数を特定化した特開11-38208号公報、透明樹脂と微粒子の相対屈折率を特定範囲とした特開2000-199809号公報、ヘイズ値を40%以上と規定した特開2002-107512号公報等の構成を使用することができる。また、本発明の偏光板をヘイズの視野角特性を制御するため、住友化学の技術レポート「光機能性フィルム」31頁~39頁に記載された「ルミスティ」と組み合わせて使用することも好ましく行うことができる。

10

【0258】

(5-3) アンチグレア層

アンチグレア(防眩)層は、反射光を散乱させ映り込みを防止するために使用される。アンチグレア機能は、液晶表示装置の最表面(表示側)に凹凸を形成することにより得られる。アンチグレア機能を有する光学フィルムのヘイズは、3~30%であることが好ましく、5~20%であることがさらに好ましく、7~20%であることが最も好ましい。フィルム表面に凹凸を形成する方法は、例えば、微粒子を添加して膜表面に凹凸を形成する方法(例えば、特開2000-271878号公報等)、比較的大きな粒子(粒径0.05~2 μ m)を少量(0.1~50質量%)添加して表面凹凸膜を形成する方法(例えば、特開2000-281410号公報、同2000-95893号公報、同2001-100004号公報、同2001-281407号公報等)、フィルム表面に物理的に凹凸形状を転写する方法(例えば、エンボス加工方法として、特開昭63-278839号公報、特開平11-183710号公報、特開2000-275401号公報等記載)等を好ましく使用することができる。

20

【0259】

(偏光板を使用する液晶表示装置)

次に本発明の偏光板が使用される液晶表示装置について説明する。

液晶セルおよびその両側に配置された2枚の偏光板を有する液晶表示装置は、少なくとも1枚の偏光板が本発明の偏光板である。

30

図2は、本発明の偏光板が使用される液晶表示装置の一例である。

【0260】

本発明の図2に示す液晶表示装置は、液晶セル(10~13)、および液晶セル(10~13)を挟持して配置された上側偏光板6と下側偏光板17とを有する。偏光板は偏光子および一对の透明保護フィルムによって挟持されているが、図2中では一体化された偏光板として示し、詳細構造は省略する。液晶セルは、上側電極基板10および下側電極基板13と、これらに挟持される液晶分子12から形成される液晶層からなる。液晶セルは、ON・OFF表示を行う液晶分子の配向状態の違いで、TN(Twisted Nematic)、IPS(In-Plane Switching)、OCB(Optically Compensatory Bend)、VA(Vertically Aligned)、ECB(Electrically Controlled Birefringence)のような表示モードに分類されるが、本発明の偏光板は透過および反射型によらず、いずれの表示モードにも使用できる。

40

これらの表示モードの中でも、OCBモードまたはVAモードであることが好ましい。

【0261】

電極基板10および13の液晶分子12に接触する表面(以下、「内面」という場合がある)には、配向膜(不図示)が形成されていて、配向膜上に施されたラビング処理等により、電界無印加状態もしくは低印加状態における液晶分子12の配向が制御されている。また、基板10および13の内面には、液晶分子12からなる液晶層に電界を印加可能な透明電極(不図示)が形成されている。

50

【0262】

TNモードのラビング方向は上下基板で互いに直交する方向に施し、その強さとラビング回数などでチルト角の大きさが制御できる。配向膜はポリイミド膜を塗布後焼成して形成する。液晶層のねじれ角（ツイスト角）の大きさは、上下基板のラビング方向の交差角と液晶材料に添加するカイラル剤により決まる。ここではツイスト角が90°になるようにするためピッチ60μm程度のカイラル剤を添加する。

なお、ツイスト角は、ノートパソコンやパソコンモニタ、テレビ用の液晶表示装置の場合は90°近傍（85から95°）に、携帯電話などの反射型表示装置として使用する場合は0から70°に設定する。またIPSモードやECBモードでは、ツイスト角が0°となる。IPSモードでは電極が下側基板8のみに配置され、基板面に平行な電界が印加される。また、OCBモードでは、ツイスト角がなく、チルト角を大きくされ、VAモードでは液晶分子12が上下基板に垂直に配向する。

【0263】

ここで液晶層の厚さdと屈折率異方性nの積ndの大きさは白表示時の明るさを変化させる。このため最大の明るさを得るために表示モード毎にその範囲を設定する。

上側偏光板6の吸収軸7と下側偏光板17の吸収軸18の交差角は一般に概略直交に積層することで高コントラストが得られる。液晶セルの上側偏光板6の吸収軸7と上側基板10のラビング方向の交差角は液晶表示モードによってことなるが、TN、IPSモードでは一般に平行か垂直に設定する。OCB、ECBモードでは45°に設定することが多い。ただし、表示色の色調や視野角の調整のために各表示モードで最適値が異なり、この範囲に限定されるわけではない。

【0264】

本発明の偏光板が使用される液晶表示装置は、図2の構成に限定されず、他の部材を含んでいてもよい。例えば、液晶セルと偏光子との間にカラーフィルターを配置してもよい。また、液晶セルと偏光板との間に、別途、前述した視野角拡大フィルムを配置することもできる。偏光板6、17と光学異方性層（視野角拡大フィルム）8、15は粘着剤で貼合した積層形態で配置されてもよいし、液晶セル側保護フィルムの一方を視野角拡大に使用した、いわゆる一体型楕円偏光板として配置されてもよい。

【0265】

また、本発明の偏光板が使用される液晶表示装置を透過型として使用する場合は、冷陰極あるいは熱陰極蛍光管、あるいは発光ダイオード、フィールドエミッション素子、エレクトロルミネッセント素子を光源とするバックライトを背面に配置できる。また、本発明の偏光板が使用される液晶表示装置は、反射型であってもよく、かかる場合は、偏光板は観察側に1枚配置したのみでよく、液晶セル背面あるいは液晶セルの下側基板の内面に反射膜を設置する。もちろん前記光源を用いたフロントライトを液晶セル観察側に設けてもよい。

【実施例】

【0266】

[実施例1]

（セルロースアシレートフィルム1の作製）

<セルロースアセテート溶液の調製>

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

【0267】

（セルロースアシレート溶液A組成）

アセチル化度2.8のセルロースアセテート	100.0	質量部
疎水化剤：ピフェニルフォスフェート	3.0	質量部
疎水化剤：A-12	5.0	質量部
疎水化剤：A-2	4.0	質量部
メチレンクロライド（第1溶媒）	402.0	質量部

10

20

30

40

50

メタノール（第 2 溶媒）

60.0 質量部

【0268】

< マット剤溶液の調製 >

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

【0269】

（マット剤溶液組成）

平均粒径 20 nm のシリカ粒子

（AEROSIL R972、日本アエロジル（株）製） 2.0 質量部

メチレンクロライド（第 1 溶媒） 75.0 質量部

メタノール（第 2 溶媒） 12.7 質量部

セルロースアシレート溶液 A 10.3 質量部

10

【0270】

< UV 吸収剤溶液の調製 >

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

【0271】

（UV 吸収剤溶液組成）

UV 吸収剤（A） 4.0 質量部

UV 吸収剤（B） 8.0 質量部

メチレンクロライド（第 1 溶媒） 58.4 質量部

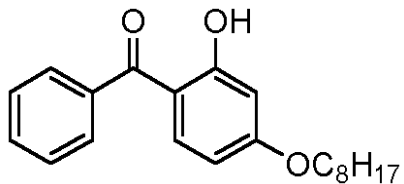
メタノール（第 2 溶媒） 8.7 質量部

セルロースアシレート溶液 A 12.8 質量部

20

【0272】

【化 3 2】

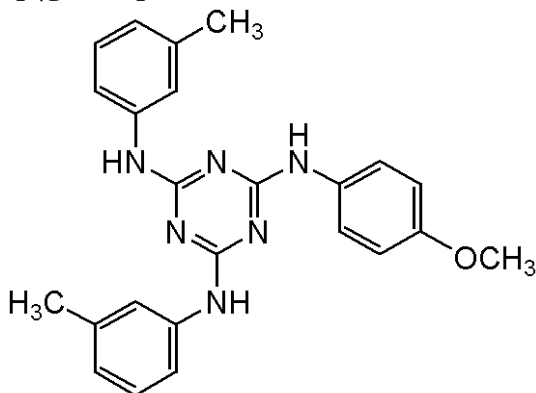


UV 吸収剤 A

30

【0273】

【化 3 3】



UV 吸収剤 B

40

【0274】

上記セルロースアシレート溶液 A を 94.6 質量部、マット剤溶液を 1.3 質量部、UV 吸収剤溶液 4.1 質量部それぞれを濾過後に混合し、バンド流延機を用いて流延した。残留溶剤含量 35% でフィルムをバンドから剥離し、140 の条件でフィルムをテンターを用いて 25% の延伸倍率で横延伸し、延伸後の幅のまま 140 で 30 秒間保持した。その後、クリップを外して 140 で 40 分間乾燥させ、セルロースアシレートフィル

50

ムを製造した。出来あがったセルロースアシレートフィルムの残留溶剤量は0.2%であり、膜厚は91 μ mであった。

【0275】

セルロースアシレートの種類、疎水化剤の種類、添加量、UV剤の種類、添加量、テンター延伸倍率を表1の内容に変更した以外は同様にしてセルロースアシレートフィルム2~5を作製した。

【0276】

(光学特性の測定)

また、下記方法により作製したセルロースアシレートフィルムの25~60%におけるRe及びRthを測定した。

自動複屈折率計(KOBRA-21ADH、王子計測機器(株)製)を用い、面内レターデーションRe(0)を測定した。また面内の遅相軸をあおり軸として40°および-40°あおってレターデーションRe(40)およびRe(-40)を測った。膜厚および遅相軸方向の屈折率nxをパラメータとし、これらの測定値Re(0)、Re(40)、Re(-40)にフィッティングするように進相軸方向の屈折率nyおよび厚み方向の屈折率nzを計算で求め、Rthレターデーション値を決定した。測定波長は590nmとした。

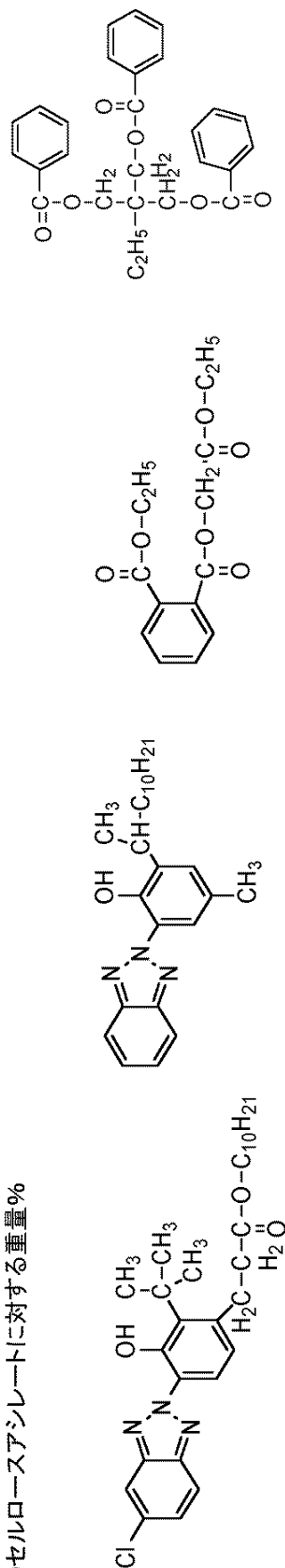
セルロースアシレートフィルムの材料及び得られたフィルムの特性値を表1に示す。

【0277】

【表 1】

試料番号	セルロースアシレート 置換度		疎水化剤1		疎水化剤2		疎水化剤3		UV吸収剤1		UV吸収剤2		テンター 延伸 倍率	厚み (μm)	Re (nm)	Rth (nm)
	アセチル プロピオン	合計	種類	量 ^{a)}	種類	量 ^{a)}	種類	量 ^{a)}	種類	量 ^{a)}	種類	量 ^{a)}				
セルロース アシレート フィルム1	2.8	0	A-2	5	ビフェニル オキサゾール	3	A-12	4	A	1.1	B	2.2	25	91	72	223
セルロース アシレート フィルム2	2.86	0	トリフェニル オキサゾール	8	ビフェニル オキサゾール	4	—	—	B	6.0	—	—	20	81	36	182
セルロース アシレート フィルム3	1.9	0.8	トリフェニル オキサゾール	6	—	2	—	—	C	0.5	D	0.7	28	40	41	142
セルロース アシレート フィルム4	2.87	0	E	10	F	3	—	—	C	1.2	D	1.4	1	93	4	56
セルロース アシレート フィルム5	2.91	0	A-5	14	—	—	—	—	A	2	—	—	5	80	1	2

a)セルロースアシレートに対する重量%



UV吸収剤C

UV吸収剤D

疎水化剤E

疎水化剤F

なお、表 1 中、疎水化剤 A - 2、A - 5 及び A - 1 2 は [発明を実施するための最良の形態] 欄に記載したとおりである。

【 0 2 7 9 】

[実施例 2]

(鹼化処理)

セルロースアシレートフィルム 1 ~ 5 を、表 2 に示す組成の鹼化液に 5 5 で 2 分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、30 で 0 . 1 規定の硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに 1 0 0 の温風で乾燥した。このようにして、偏光板保護フィルム 1 - イ ~ ニ、2 - イ、ニ、3 - イ、ニ、4 - イ、ニ、5 - イ、ニを作製した。

鹼化液の組成を表 2 に示す。

【 0 2 8 0 】

【 表 2 】

試料番号	アルカリ水溶液	酸化防止剤	界面活性剤
鹼化液イ	1.5規定水酸化カリウム水溶液	なし	なし
鹼化液ロ	1.5規定水酸化カリウム水溶液	亜硫酸ナトリウム 15g/L	なし
鹼化液ハ	1.5規定水酸化カリウム水溶液	なし	IV-7 2g/L
鹼化液ニ	1.5規定水酸化カリウム水溶液	亜硫酸ナトリウム 15g/L	IV-7 2g/L

【 0 2 8 1 】

(疎水化剤の存在比及びセルロースアシレートのアシル化度の測定)

鹼化後の保護フィルムをフィルム面に対して 1 ° の角度で斜めに切削し、生成したフィルム断面を飛行時間型二次イオン質量分析計 (T O F - S I M S) でマッピング測定した。ポジ測定における、深さ 0 . 1 μ より外側に相当する部分の分子量 1 0 0 0 以下の低分子化合物の各々について、分子 + H ⁺ イオンのピーク強度の平均値と 2 μ より内側に相当する領域の分子 + H ⁺ イオンのピーク強度の平均値との比をとることにより、R o / R i を求めた。

さらにネガ測定における深さ 0 . 1 μ より外側に相当する部分の C H ₃ C O O ⁻ と C ₂ H ₇ C O O ⁻ のピーク強度の和の平均値と 2 μ より内側に相当する領域の C H ₃ C O O ⁻ と C ₂ H ₇ C O O ⁻ のピーク強度の和の平均値の比をとることにより、A o / A i を求めた。

結果を表 3 に示す。

【 0 2 8 2 】

[実施例 3]

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光子を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、実施例 1 で作製したセルロースアシレートフィルム 1 を偏光子の片側に貼り付けた。偏光子の透過軸とセルロースアシレートフィルムの遅相軸とは平行になるように配置した。

さらに実施例 2 で鹼化処理した偏光板保護フィルム 1 - イをポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光子の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板 (1 - イ) を作製した。

10

20

30

40

50

【0283】

偏光板保護フィルム1-口~ニ、2-イ、ニ、3-イ、ニ、4-イ、ニ、5-イ、ニについても同様にして偏光板1-口~ニ、2-イ、ニ、3-イ、ニ、4-イ、ニ、5-イ、ニを作製した。

【0284】

このようにして作製した偏光板について、1m×1mあたりの点欠陥及びしみ状ムラの数測定した。さらに偏光板を20cm×20cmに打ち抜き、60〜95%で500hr経時させ、偏光子と保護フィルム間の剥離の程度を目視により評価した。結果を表3に示す。表3の結果から本発明の鹼化方法及び偏光板保護フィルムは欠陥が少なく好ましいことがわかる。

【0285】

【表3】

試料番号	セルロースアシレートフィルム	鹼化液	Ao/Ai	Ro/Ri	点欠陥 (個/m ²)	しみ状故障 (個/m ²)	60°C95%500hr 経時後の 偏光子と 保護フィルム 間の剥離
偏光板1-イ	1	イ	0.02	0.84	5	4	○
偏光板1-口	1	口	0.03	0.84	1	2	○
偏光板1-ハ	1	ハ	0.03	0.85	3	1	○
偏光板1-ニ	1	ニ	0.03	0.85	0	0	○
偏光板2-イ	2	イ	0.05	0.96	3	4	×
偏光板2-ニ	2	ニ	0.04	0.96	1	1	×
偏光板3-イ	3	イ	0.04	0.93	3	3	△
偏光板3-ニ	3	ニ	0.04	0.92	1	0	△
偏光板4-イ	4	イ	0.04	0.93	4	5	△
偏光板4-ニ	4	ニ	0.04	0.92	1	2	△
偏光板5-イ	5	イ	0.05	0.65	7	10	○
偏光板5-ニ	5	ニ	0.04	0.67	0	1	○

【0286】

[実施例4]

(配向膜の形成)

ケン化処理したセルロースアシレート2-ニ上の上に、下記の組成の塗布液を#14のワイヤーバーコーターで24ml/m²塗布した。60の温風で60秒、さらに90の温風で150秒乾燥した。

次に、セルロースアシレート2-ニ(透明支持体)の延伸方向(遅相軸とほぼ一致)と45°の方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

【0287】

10

20

30

40

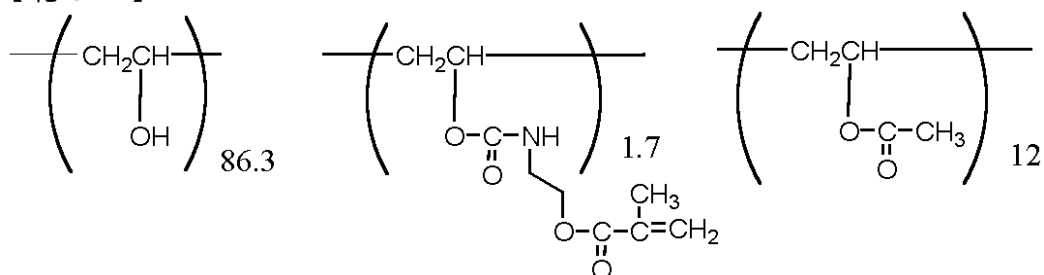
50

(配向膜塗布液組成)

変性ポリビニルアルコール	20 質量部
水	360 質量部
メタノール	120 質量部
グルタルアルデヒド (架橋剤)	1.0 質量部

【0288】

【化34】



10

変性ポリビニルアルコール

【0289】

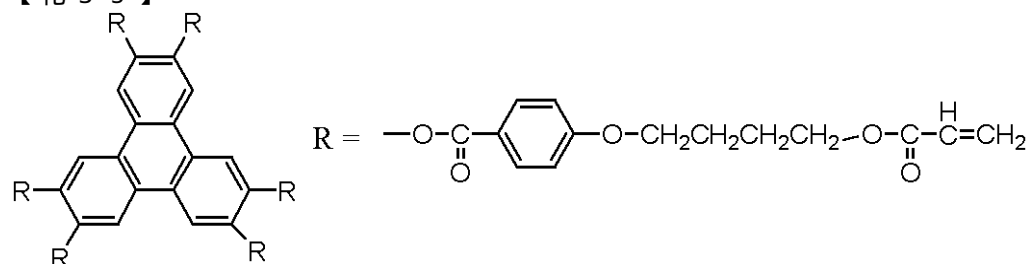
(光学異方性層の形成)

配向膜上に、下記ディスコティック化合物 91 質量部、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート (V#360、大阪有機化学(株)製) 9 質量部、セルロースアセテートブチレート (CAB531-1、イーストマンケミカル社製) 1.5 質量部、光重合開始剤 (イルガキュア-907、チバガイギー社製) 3 質量部、増感剤 (カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製) 1 質量部を、214.2 質量部のメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#3のワイヤーバーコーターで 5.2 ml/m² 塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、130 の恒温槽中で 2 分間加熱し、ディスコティック化合物を配向させた。次に、90 で 120 W/cm 高圧水銀灯を用いて、1 分間 UV 照射しディスコティック化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層を形成し、光学補償シート 2-ニを得た。

20

【0290】

【化35】



30

ディスコティック化合物

【0291】

(偏光板の作製)

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光子を作製した。次に、作製した光学補償シート 2-ニの透明支持体側を、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて偏光子の側に貼り付けた。透明支持体の遅相軸および偏光子の透過軸が平行になるように配置した。

40

市販のセルローストリアセテートフィルム (フジタック TD80UF、富士写真フィルム(株)製) を鹼化液 4 を用いて実施例 2 と同様にケン化処理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光子の反対側 (光学補償シートを貼り付けなかった側) に貼り付けた。

このようにして、本発明の楕円偏光板 (2-ニ) を作製した。さらに、ケン化処理したセルロースアシレートフィルムを 2-イに変えた以外は同様にして比較例の楕円偏光板 (

50

2 - イ) を作製した。

【0292】

[実施例5]

(ベンド配向液晶セルの作製)

ITO電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを5.7 μmに設定した。セルギャップに n が0.1396の液晶性化合物(ZLI1132、メルク社製)を注入し、ベンド配向液晶セルを作製した。

【0293】

(液晶表示装置の作製)

作製したベンド配向セルを挟むように本発明の楕円偏光板(2 - ニ)を2枚貼り付けた。偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。比較例の楕円偏光板(2 - イ)についても同様にして液晶表示装置を作製した。この結果、本発明の楕円偏光板を使用した液晶表示装置は比較例の楕円偏光板を使用した液晶表示装置に対して面状故障が少なく好ましいことがわかった。

【0294】

[実施例6]

(VA液晶表示装置の作成と評価)

ポリビニルアルコール3質量%水溶液に、オクタデシルジメチルアンモニウムクロライド(カップリング剤)を1質量%添加した。これを、ITO電極付のガラス基板上にスピンコートし、160 で熱処理した後、ラビング処理を施して、垂直配向膜を形成した。ラビング処理は、2枚のガラス基板において反対方向となるようにした。セルギャップ(d)が5 μmとなるように2枚のガラス基板を向かい合わせた。セルギャップに、エステル系とエタン系を主成分とする液晶性化合物(n:0.08)を注入し、垂直配向液晶セルを作成した。nとdとの積は400 nmであった。

【0295】

作製した偏光板1 - ニを25 60%の温湿度条件で事前に調湿した後、防湿処理を施した袋に包装し、3日間放置した。袋はポリエチレンテレフタレート/アルミ/ポリエチレンの積層構造からなる包装材であり、透湿度は $1 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2 \cdot \text{Day}$ 以下であった。

25 60%の環境下で、偏光板1 - ニを取り出して、作成した垂直配向液晶セルの両面に、粘着シートを用いて貼り付けて、液晶表示装置を作製した。

本発明の偏光板を用いた液晶表示装置は欠陥、しみ状故障がなく好ましいことがわかった。

【図面の簡単な説明】

【0296】

【図1】図1は、本発明の偏光板と機能性光学フィルムとを複合した構成の一例である。

【図2】図2は、本発明の偏光板が使用される液晶表示装置の一例である。

【符号の説明】

【0297】

- 1、1 a、1 b 保護フィルム
- 2 偏光子
- 3 機能性光学フィルム
- 4 粘着層
- 5 偏光板
- 6 上偏光板
- 7 上偏光板吸収軸
- 8 上光学異方性層
- 9 上光学異方性層配向制御方向

10

20

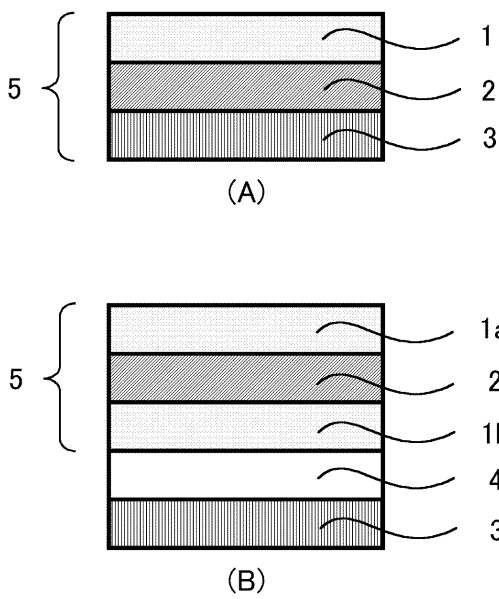
30

40

50

- 1 0 液晶セル上電極基板
- 1 1 上基板配向制御方向
- 1 2 液晶分子
- 1 3 液晶セル下電極基板
- 1 4 下基板配向制御方向
- 1 5 下光学異方性層
- 1 6 下光学異方性層配向制御方向
- 1 7 下偏光板
- 1 8 下偏光板吸收軸

【 図 1 】



【 図 2 】

