

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 9 月 10 日(10.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/100993 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) C08L 1/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/051600
- (22) 国際出願日: 2010 年 2 月 4 日(04.02.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-051832 2009 年 3 月 5 日(05.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタオプト株式会社 (Konica Minolta Opto, Inc.) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 梅田 博紀 (UMEDA Hiroki) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP). 前島 勝己(MAEJIMA Katsumi) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP). 稲垣 真治(INAGAKI Shinji) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP). 木暮 翠(KOGURE Midori) [JP/JP]; 〒1928505

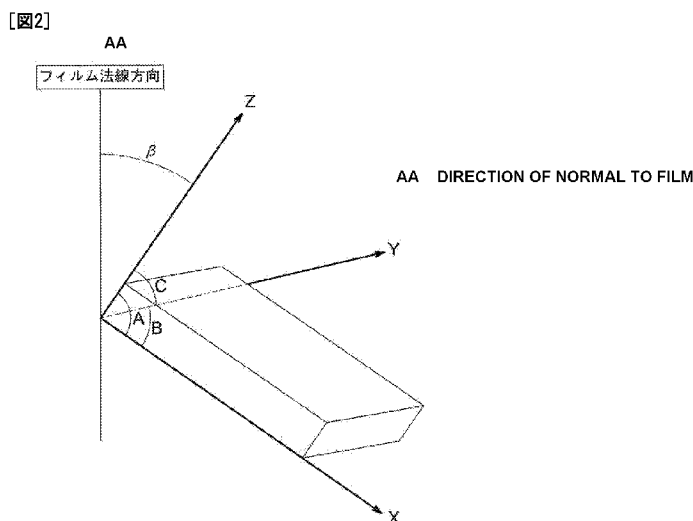
東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP). 岡田 健司(OKADA Kenji) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP). 三島 賢治(MISHIMA Kenji) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) Title: RETARDATION FILM

(54) 発明の名称: 位相差フィルム



(57) Abstract: Disclosed is a retardation film having a wide contrast viewing angle and reduced unevenness in phase difference. Specifically disclosed is an optically biaxial retardation film which is characterized by fulfilling the requirements (1) to (6) shown below, wherein X axis, Y axis, Z axis, A, B, C and β are defined as mentioned below. (1) $0 \text{ degree} \leq \beta \leq 50 \text{ degrees}$ (2) $B = 90 \text{ degrees}$ (3) $A \neq 90 \text{ degrees}$ (4) $C \neq 90 \text{ degrees}$ (5) $80 \text{ degrees} < A < 90 \text{ degrees}$ (6) $80 \text{ degrees} < C < 90 \text{ degrees}$ X axis: the direction of the in-plane maximum refractive index of an index ellipsoid Y axis: the direction which is the in-plane direction of an index ellipsoid and is orthogonal to the in-plane maximum refractive index of the index ellipsoid Z axis: the direction of the minimum refractive index of an index ellipsoid A: the angle formed between X axis and Z axis B: the angle formed between X axis and Y axis C: the angle formed between Y axis and Z axis β : the angle formed between the direction of the normal to the film and Z axis

(57) 要約: 本発明の目的は、コントラスト視野角が広く、位相差ムラの小

さい位相差フィルムを提供することにある。本発明の目的は、光学的に 2 軸の位相差フィルムであって X 軸、Y 軸、Z 軸、A、B、C、 β を下記のように定義するとき、次の (1) ~ (6) の関係を全て有することを特徴とする位相差フィルム。

[続葉有]

WO 2010/100993 A1



CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(1) $0 \leq \beta \leq 50^\circ$ (2) $B = 90^\circ$ (3) $A \neq 90^\circ$ (4) $C \neq 90^\circ$ (5) $80^\circ < A < 90^\circ$
(6) $80^\circ < C < 90^\circ$ X軸: 屈折率楕円体の面内最大屈折率の方向 Y軸: 屈折率楕円体の
屈折率楕円体の面内方向であって面内最大屈折率と直交する方向 Z軸: 屈折率楕円体の屈折率最小方
向 A: X軸とZ軸のなす角度 B: X軸とY軸のなす角度 C: Y軸とZ軸のなす角度 β : フィ
ルムの法線方向とZ軸のなす角度 によって達成された。

明 細 書

発明の名称： 位相差フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、位相差フィルムに関し、より詳しくは、コントラスト視野角および位相差ムラに優れた位相差フィルムフィルムに関する。

背景技術

[0002] セルロースエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリシクロオレフィンフィルム等は、TN型液晶表示装置用の位相差フィルムとして使用されている。

[0003] TN型液晶表示装置は、中間調が反転するといった問題がある。そのため特許文献1では、円盤状化合物のチルト角を制御することでこの問題の解決を図っているが、この方法も中間調反転を無くするためには十分ではなく、実用的な視野角はまだ非常に狭いままであった。

[0004] 一方、ポリカーボネートフィルムでは製膜時に強制的に剪断をかけ、フィルム厚み方向の光軸を傾斜されることにより位相差を発現させた、TN型液晶表示装置に適した位相差フィルム（以下、傾斜フィルムともいう）が提案されている（特許文献2～3）。

[0005] 特許文献4では、光弾性係数が大きいことにより位相差の発現性に不安定なポリカーボネート、ポリエステル、トリアセチルセルロースの代わりに、熱可塑性ノルボルネン系樹脂（ポリシクロオレフィンフィルム的一种）を使用した技術が開示されている。

[0006] しかしながら、熱可塑性ノルボルネン系樹脂フィルムでは、コントラスト視野角が広がるため、位相差ムラが通常延伸と同程度でも非常に目立ち易くなり、LCD品位の低下となる。

[0007] さらに、一軸を傾斜させただけではコントラスト視野角が十分に広がらず、この問題を解決するには傾斜した位相差層が、光学的に二軸の必要あることがわかった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2007-264449号公報

特許文献2：特開平6-222213号公報

特許文献3：特開2003-25414号公報

特許文献4：特開2007-38646号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 従って本発明の目的は、コントラスト視野角が広く、位相差ムラの小さい位相差フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の上記課題は以下の構成により達成される。

[0011] 1. 光学的に2軸の位相差フィルムであってX軸、Y軸、Z軸、A、B、C、 β を下記のように定義するとき、次の(1)～(6)の関係を全て有することを特徴とする位相差フィルム。

(1) $0 \leq \beta \leq 50$ 度

(2) $B = 90$ 度

(3) $A \neq 90$ 度

(4) $C \neq 90$ 度

(5) 80 度 $< A < 90$ 度

(6) 80 度 $< C < 90$ 度

X軸：屈折率楕円体の面内最大屈折率の方向

Y軸：屈折率楕円体の屈折率楕円体の面内方向であって面内最大屈折率と直交する方向

Z軸：屈折率楕円体の屈折率最小方向

A：X軸とZ軸のなす角度

B：X軸とY軸のなす角度

C : Y 軸と Z 軸のなす角度

β : フィルムの法線方向と Z 軸のなす角度

2. 前記位相差フィルムがセルロースエステルフィルムであることを特徴とする前記 1 記載の位相差フィルム。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、長期間連続生産しても、傾斜角度のバラツキが小さい位相差フィルムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の傾斜処理における駆動ローラと追随ローラの配置例である。

[図2]従来の傾斜フィルムの技術概念図である。

[図3]本発明の傾斜フィルムの技術概念図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0015] 本発明の位相差フィルムは、製膜されたフィルムそのものであり、液晶や光学異方性化合物などを塗布加工することなく、フィルムそのものに光学的な機能である位相差を付与したフィルムであり、位相差機能として必要な部分が 1 回の製膜工程で出来上がったフィルムである。

[0016] つまり、厚さ方向の成分・組成が異なる層を積層した場合でも、1 回の製膜で作製された位相差フィルムであれば、本発明の位相差フィルムに属するものである。

[0017] 例えば、共流延や共押し出し等で滑り製を付与する層を設けたりするものは本発明の位相差フィルムに属する。

[0018] 本発明の位相差フィルムは、光学的に 2 軸の位相差フィルムであって X 軸、Y 軸、Z 軸、A、B、C、 β を下記のように定義するとき、次の (1) ~ (6) の関係を全て有することを特徴とする。

(1) $0 \leq \beta \leq 50$ 度

(2) $B = 90$ 度

(3) $A \neq 90^\circ$

(4) $C \neq 90^\circ$

(5) $80^\circ < A < 90^\circ$

(6) $80^\circ < C < 90^\circ$

X軸：屈折率楕円体の面内最大屈折率の方向

Y軸：屈折率楕円体の屈折率楕円体の面内方向であって面内最大屈折率と直交する方向

Z軸：屈折率楕円体の屈折率最小方向

A：X軸とZ軸のなす角度

B：X軸とY軸のなす角度

C：Y軸とZ軸のなす角度

β ：フィルムの法線方向とZ軸のなす角度（傾斜角度）

これらの軸および角度は傾斜測定が可能な複屈折計（例えば王子計測機器製KOBRA-31WR、オプトサイエンス社製Axoscanner、株式会社溝尻光学工業所製分光エリプソメータDVA36VW）を用いて測定、あるいは算出することができる。

[0019] β は例えば王子計測機器製KOBRA31WRにより測定できる。屈折率楕円体の三軸X、Y、Zは、エリプソメータ（例えば株式会社溝尻光学工業所製分光エリプソメータDVA36VW）などで測定し、それぞれの軸のなす角度となる。

[0020] Z方向が屈折率楕円体の面法線方向からの傾斜の有無は簡易的に複屈折計による確認も可能である。Zが法線より傾いていれば、 $A \neq 90^\circ$ 、 $C \neq 90^\circ$ となる。屈折率楕円体の面内進相軸を傾斜軸として測定を行い、位相差がゼロとなる角度（すなわち光軸）を測定し、その中心（平均）角度を算出することでZ軸を算出することができる。

[0021] 本発明と特許文献2～4に記載の技術との最も大きな違いは、これまでの傾斜フィルムが $A = B = C = 90^\circ$ であったのに対し、本発明の傾斜フィルムは $B = 90^\circ$ であるものの、 $A \neq 90^\circ$ 、 $C \neq 90^\circ$ であることを特徴と

している。

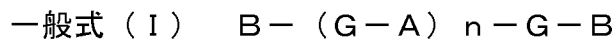
[0022] このことが、中間調の特に下方向の反転を抑制しながらコントラスト視野角を広げるといふ本発明の効果を顕著にしている。

[0023] 本発明の位相差フィルムの傾斜角度 β は $0 \leq \beta \leq 50$ 度の範囲であるが、 $15 \leq \beta \leq 45$ 度であることがより好ましい。

[0024] 本発明の傾斜フィルムは、セルロースエステルからなる以下に説明するセルロースエステルフィルムであることが好ましい。

＜本発明のセルロースエステルフィルム＞

本発明の光学フィルムは、以下に述べるセルロースエステルフィルムであることが好ましく、下記一般式（I）に示す芳香族末端ポリエステル系化合物、



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

およびピラノース構造またはフラノース構造の少なくとも1種を1個以上12個以下有し、その構造のOH基のすべてもしくは一部をエステル化したエステル化合物、から選択される少なくとも1種の化合物を含有するセルロースエステルフィルムであることが好ましい。

[0025] 〈セルロースエステル〉

本発明のセルロースエステルとしては特に限定はないが、セルロースエステルとして炭素数2～22程度のカルボン酸エステルであり、芳香族カルボン酸のエステルでもよく、特に炭素数が6以下の低級脂肪酸エステルであることが好ましい。

[0026] 水酸基に結合するアシル基は、直鎖であっても分岐してもよく、また環を形成してもよい。更に別の置換基が置換してもよい。同じ置換度である場合

、前記炭素数が多いと複屈折性が低下するため、炭素数としては炭素数 2 ～ 6 のアシル基の中で選択することが好ましい。前記セルロースエステルとしての炭素数が 2 ～ 4 であることが好ましく、炭素数が 2 ～ 3 であることがより好ましい。

[0027] 具体的には、セルロースエステルとしては、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、セルロースアセテートブチレート、またはセルロースアセテートプロピオネートブチレートのようなアセチル基の他にプロピオネート基またはブチレート基が結合したセルロースの混合脂肪酸エステルを用いることができる。

[0028] なお、ブチレートを形成するブチリル基としては、直鎖状でも分岐していてもよい。本発明において好ましく用いられるセルロースエステルとしては、特にセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートフタレートが好ましく用いられる。

[0029] 本発明に好ましいセルロースアセテートフタレート以外のセルロースエステルとしては、下記式（１）および（２）を同時に満足するものが好ましい。

[0030] 式（１） $2.0 \leq X + Y \leq 3.0$

式（２） $0 \leq Y \leq 1.5$

式中、X はアセチル基の置換度、Y はプロピオニル基またはブチリル基、もしくはその混合物の置換度である。

[0031] また、目的に叶う光学特性を得るために置換度の異なる樹脂を混合して用いても良い。混合比としては 10 : 90 ～ 90 : 10（質量比）が好ましい。

[0032] この中で特にセルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられる。セルロースアセテートプロピオネートでは、 $1.0 \leq X \leq 2.5$ であり、 $0.1 \leq Y \leq 1.5$ 、 $2.0 \leq X + Y \leq 3.0$ であることが好ましい。アシル基の置換度の測定方法は ASTM-D 817-96 に準じて測定すること

ができる。

[0033] 本発明に用いられるセルロースエステルの数平均分子量は、60000～300000の範囲が、得られるフィルムの機械的強度が強く好ましい。更に70000～200000のものが好ましく用いられる。

[0034] セルロースエステルの重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定した。

[0035] 測定条件は以下の通りである。

[0036] 溶媒： メチレンクロライド

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

カラム温度：25℃

試料濃度： 0.1質量%

検出器： RI Model 504（GLサイエンス社製）

ポンプ： L6000（日立製作所（株）製）

流量： 1.0ml/min

校正曲線： 標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン（東ソー（株）製） $M_w=1000000\sim500$ の13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

[0037] 本発明に用いられる、セルロースエステルの原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ、ケナフなどを挙げることができる。またそれらから得られたセルロースエステルはそれぞれ任意の割合で混合使用することができる。

[0038] 本発明のセルロースアセテートフタレート等のセルロースエステルは、公知の方法により製造することができる。具体的には特開平10-45804号に記載の方法を参考にして合成することができる。

[0039] 〈一般式（I）に示す芳香族末端ポリエステル系化合物〉

本発明では、下記一般式（I）で表せる芳香族末端ポリエステル系化合物を使用する。

[0040] 一般式 (I) $B - (G - A)_n - G - B$

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

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

[0041] 本発明で使用される芳香族末端ポリエステル系化合物のアリールカルボン酸成分としては、例えば、安息香酸、パラターシャリブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、ノルマルプロピル安息香酸、アミノ安息香酸、アセトキシ安息香酸等があり、これらはそれぞれ1種または2種以上の混合物として使用することができる。

[0042] 本発明に用いることのできる芳香族末端ポリエステル系化合物の炭素数2～12のアルキレングリコール成分としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-プロパンジオール、2-メチル1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール (ネオペンチルグリコール)、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール (3, 3-ジメチロールペンタン)、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール (3, 3-ジメチロールヘプタン)、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2, 4-トリメチル1, 3-ペンタンジオール、2-エチル1, 3-ヘキサンジオール、2-メチル1, 8-オク

タンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-オクタデカンジオール等があり、これらのグリコールは、1種または2種以上の混合物として使用される。

[0043] 特に炭素数2～12のアルキレングリコールがセルロースエステルとの相溶性に優れているため、特に好ましい。

[0044] また、上記芳香族末端ポリエステル系化合物の炭素数4～12のオキシアルキレングリコール成分としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等があり、これらのグリコールは、1種または2種以上の混合物として使用できる。

[0045] 芳香族末端ポリエステル系化合物の炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等があり、これらは、それぞれ1種または2種以上の混合物として使用される。

[0046] 炭素数6～12のアリーレンジカルボン酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1, 5ナフタレンジカルボン酸、1, 4ナフタレンジカルボン酸等がある。

[0047] 本発明で使用される芳香族末端ポリエステル系化合物は、 n が1以上100以下であることが好ましく、数平均分子量が、好ましくは300～1500、より好ましくは400～1000の範囲が好適である。

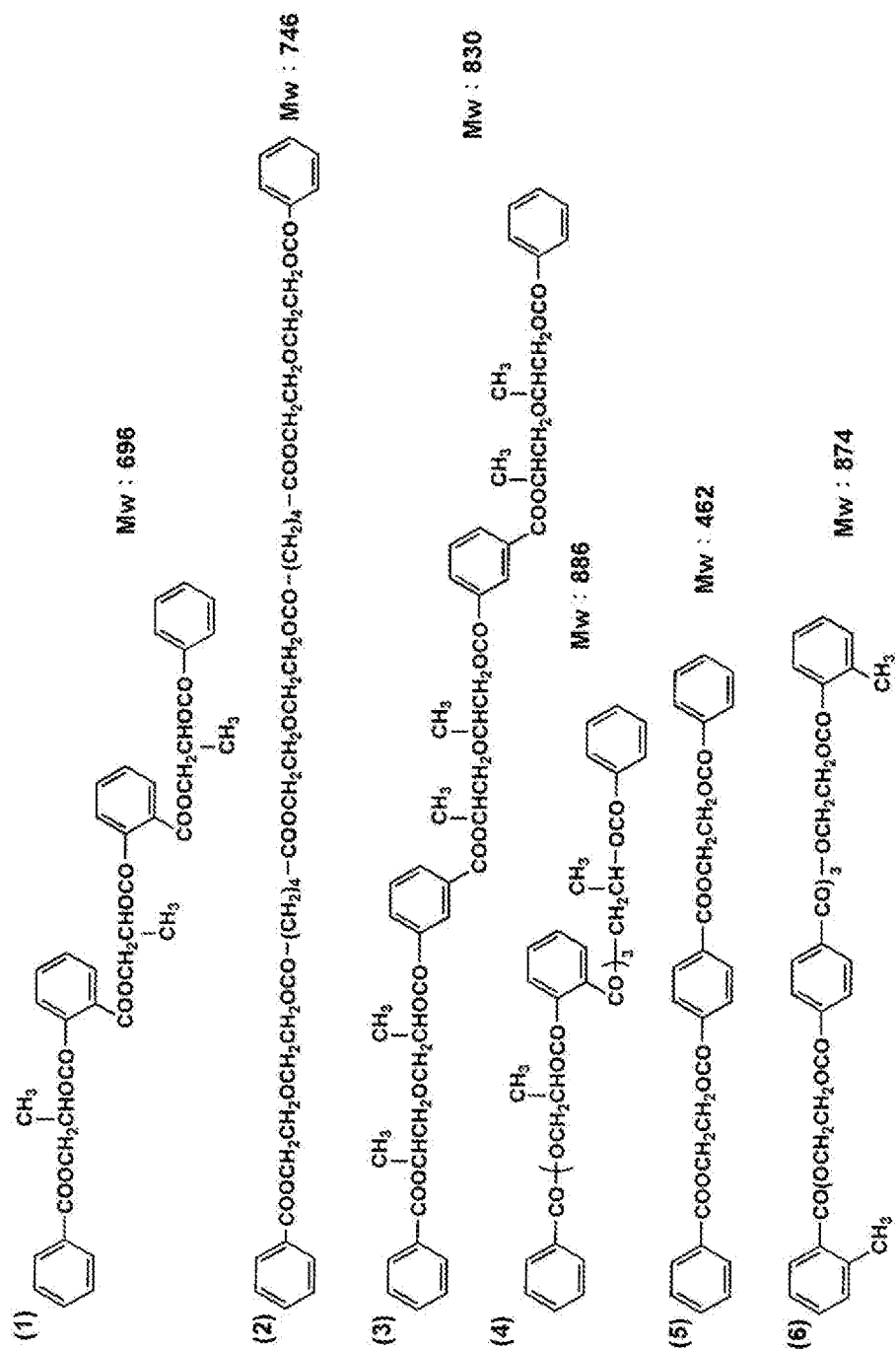
[0048] また、その酸価は、0.5 mg KOH/g以下、水酸基価は25 mg KOH/g以下、より好ましくは酸価0.3 mg KOH/g以下、水酸基価は15 mg KOH/g以下のものである。

[0049] 本発明の一般式(I)に示す芳香族末端ポリエステル系化合物は、セルロースエステルに対して、0.5～30質量%含有させることが好ましい。

[0050] 以下に、本発明に用いることのできる芳香族末端ポリエステル系化合物の具体的化合物を示すが、本発明はこれに限定されない。

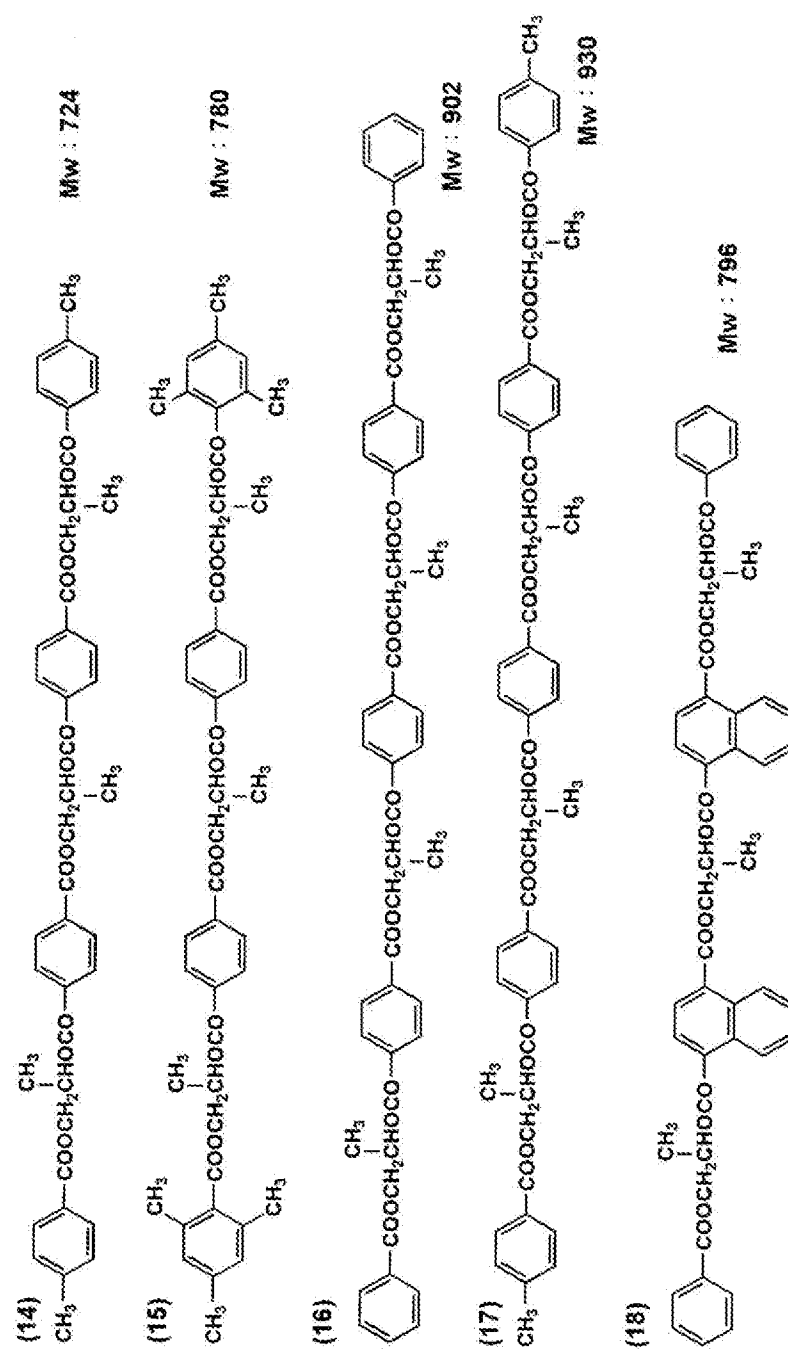
[0051]

[化1]



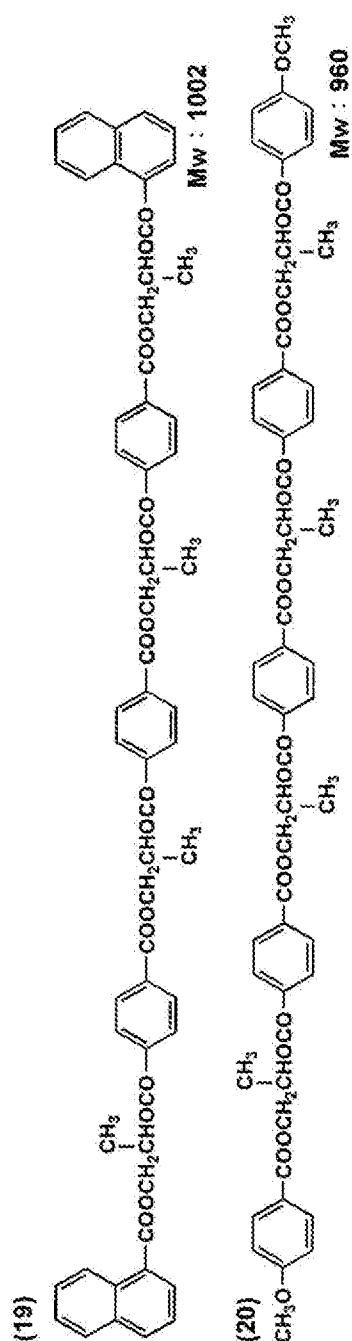
[0052]

[化3]



[0054]

[化4]



[0055] 〈ピラノース構造またはフラノース構造の少なくとも１種を１個以上１２個以下有しその構造のＯＨ基のすべてもしくは一部をエステル化したエステル化合物〉

本発明のセルロースエステルフィルムは、ピラノース構造またはフラノー

ス構造の少なくとも１種を１個以上１２個以下有しその構造のＯＨ基のすべてもしくは一部をエステル化したエステル化合物を含むことを特徴とする。

[0056] エステル化の割合としては、ピラノース構造またはフラノース構造内に存在するＯＨ基の７０％以上であることが好ましい。

[0057] 本発明においては、エステル化合物を総称して、糖エステル化合物とも称す。

[0058] 本発明のエステル化合物の例としては、例えば以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0059] グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、キシロース、あるいはアラビノース、ラクトース、スクロース、ニストース、１Ｆーフラクトシルニストース、スタキオース、マルチトール、ラクチトール、ラクチュロース、セロビオース、マルトース、セロトリオース、マルトトリオース、ラフィノースあるいはケストース挙げられる。

[0060] この他、ゲンチオビオース、ゲンチオトリオース、ゲンチオテトラオース、キシロトリオース、ガラクトシルスクロースなども挙げられる。

[0061] これらの化合物の中で、特にピラノース構造とフラノース構造を両方有する化合物が好ましい。

[0062] 例としてはスクロース、ケストース、ニストース、１Ｆーフラクトシルニストース、スタキオースなどが好ましく、更に好ましくは、スクロースである。

[0063] 本発明ピラノース構造またはフラノース構造中のＯＨ基のすべてもしくは一部をエステル化するのに用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。用いられるカルボン酸は１種類でもよいし、２種以上の混合であってもよい。

[0064] 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、イソ酪酸、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－エチルーヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、

トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、オクテン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

[0065] 好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、酢酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。

[0066] 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、アルコキシ基を導入した芳香族モノカルボン酸、ケイ皮酸、ベンジル酸、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上有する芳香族モノカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができ、より、具体的には、キシリル酸、ヘメリト酸、メシチレン酸、プレーニチル酸、 γ -イソジュリル酸、ジュリル酸、メシト酸、 α -イソジュリル酸、クミン酸、 α -トルイル酸、ヒドロアトロパ酸、アトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、サリチル酸、*o*-アニス酸、*m*-アニス酸、*p*-アニス酸、クレオソート酸、*o*-ホモサリチル酸、*m*-ホモサリチル酸、*p*-ホモサリチル酸、*o*-ピロカテク酸、 β -レソルシル酸、バニリン酸、イソバニリン酸、ベラトルム酸、*o*-ベラトルム酸、没食子酸、アサロン酸、マンデル酸、ホモアニス酸、ホモバニリン酸、ホモベラトルム酸、*o*-ホモベラトルム酸、フタロン酸、*p*-クマル酸を挙げることができるが、特に安息香酸が好ましい。

[0067] オリゴ糖のエステル化合物を、本発明に係るピラノース構造またはフラノース構造の少なくとも1種を1～12個を有する化合物として適用できる。

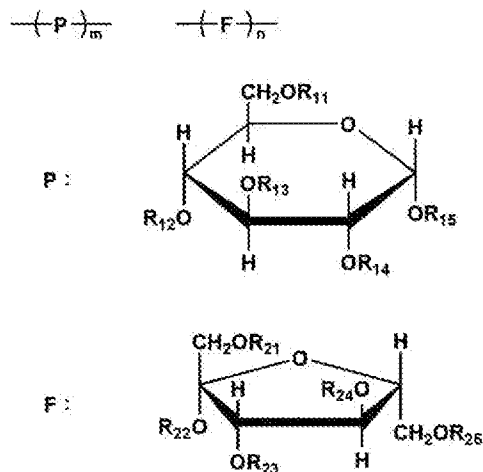
[0068] オリゴ糖は、澱粉、ショ糖等にアミラーゼ等の酵素を作用させて製造されるもので、本発明に適用できるオリゴ糖としては、例えば、マルトオリゴ糖、イソマルトオリゴ糖、フラクトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、キシロオリ

ゴ糖が挙げられる。

[0069] また、前記エステル化合物は、下記一般式（A）で表されるピラノース構造またはフラノース構造の少なくとも１種を１個以上１２個以下縮合した化合物である。ただし、 $R_{11} \sim R_{15}$ 、 $R_{21} \sim R_{25}$ は、炭素数２～２２のアシル基または水素原子を、 m 、 n はそれぞれ０～１２の整数、 $m+n$ は１～１２の整数を表す。

[0070] [化5]

一般式(A)



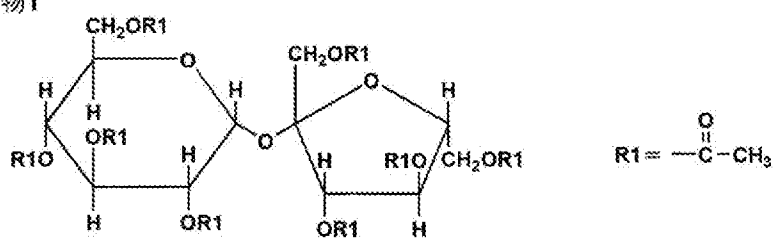
[0071] $R_{11} \sim R_{15}$ 、 $R_{21} \sim R_{25}$ は、ベンゾイル基、水素原子であることが好ましい。ベンゾイル基は更に置換基 R_{26} （ p は０～５）を有していてもよく、例えばアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、フェニル基が挙げられ、更にこれらのアルキル基、アルケニル基、フェニル基は置換基を有していてもよい。オリゴ糖も本発明のエステル化合物と同様な方法で製造することができる。

[0072] 以下に、本発明に係るエステル化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

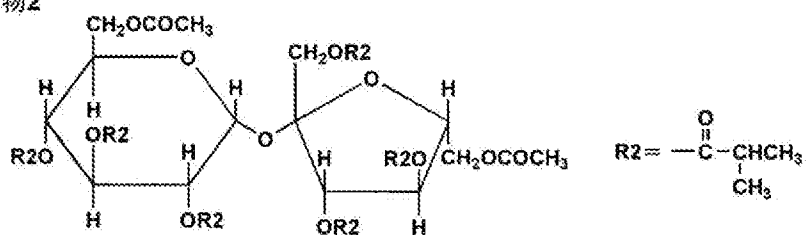
[0073]

[化6]

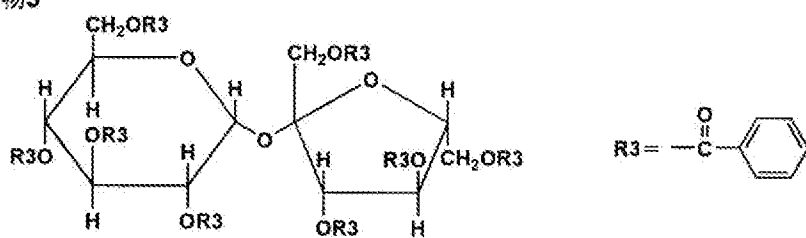
化合物1



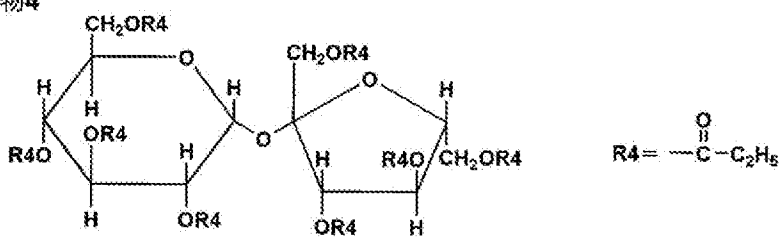
化合物2



化合物3



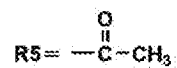
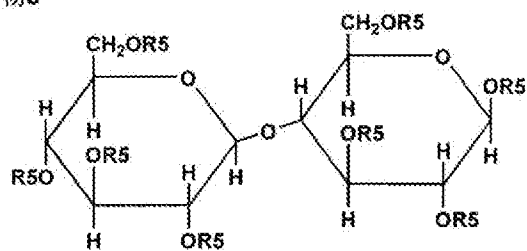
化合物4



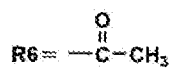
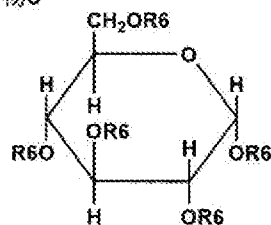
[0074]

[化7]

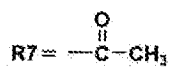
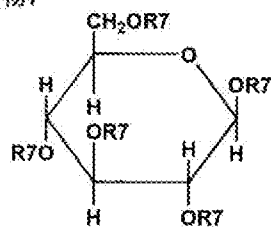
化合物5



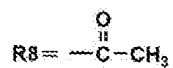
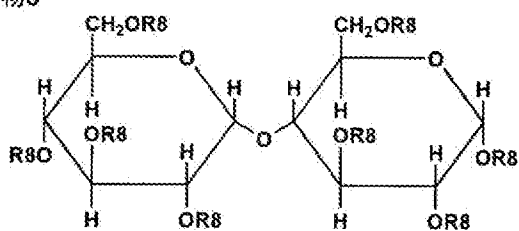
化合物6



化合物7



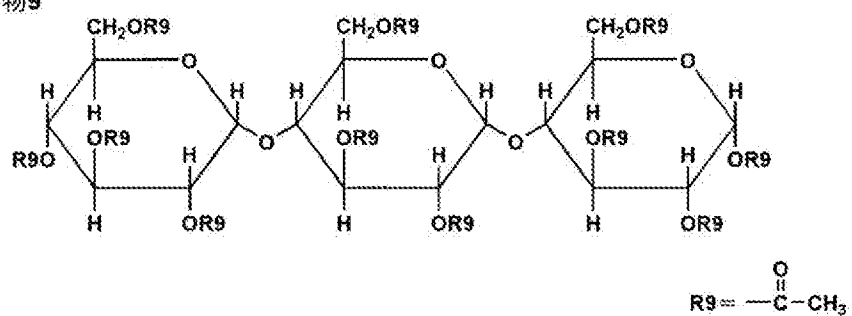
化合物8



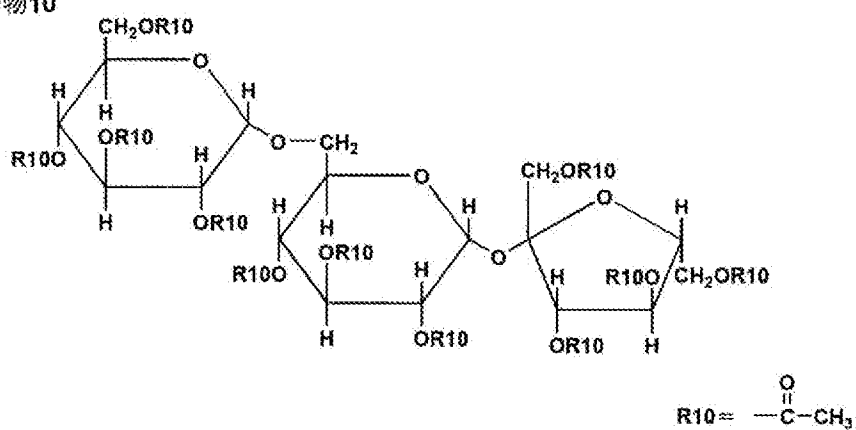
[0075]

[化8]

化合物9



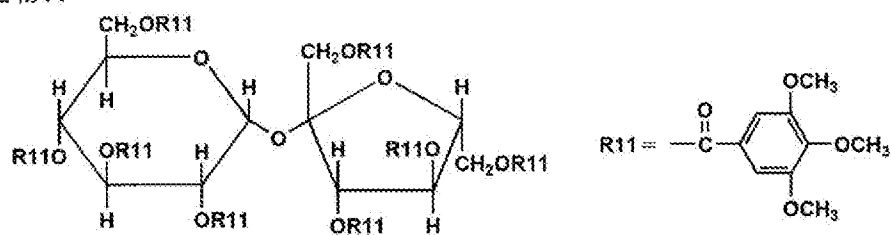
化合物10



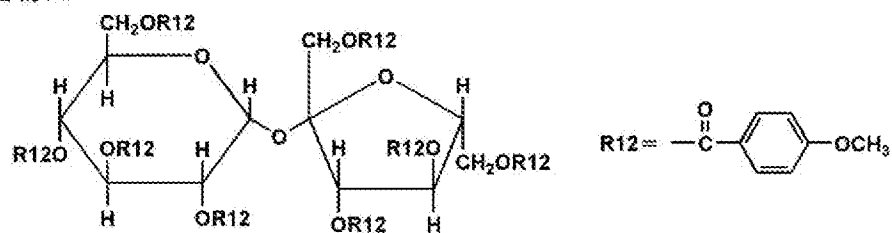
[0076]

[化9]

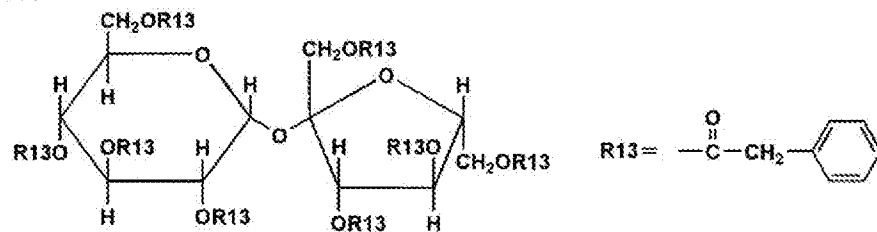
化合物11



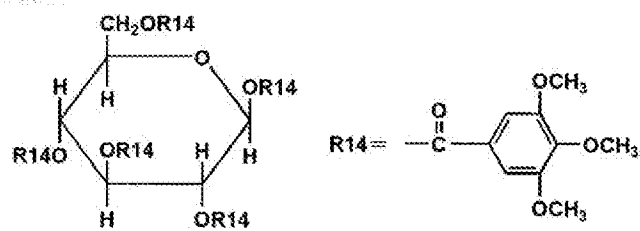
化合物12



化合物 13



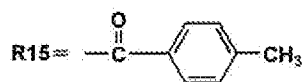
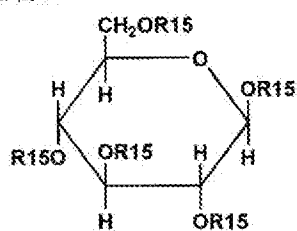
化合物14



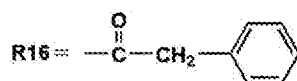
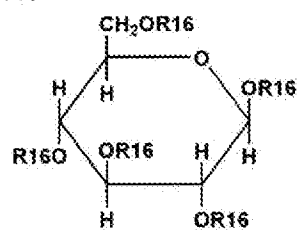
[0077]

[化10]

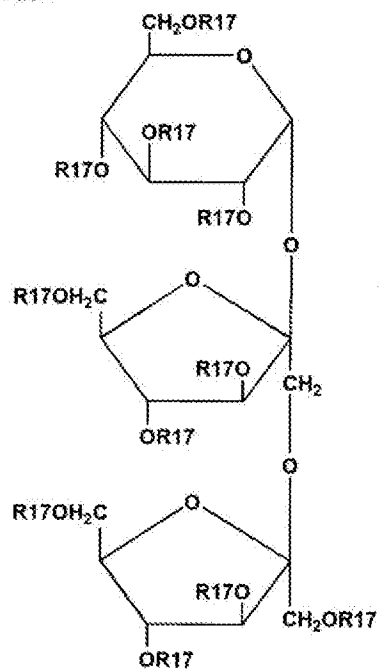
化合物15



化合物16



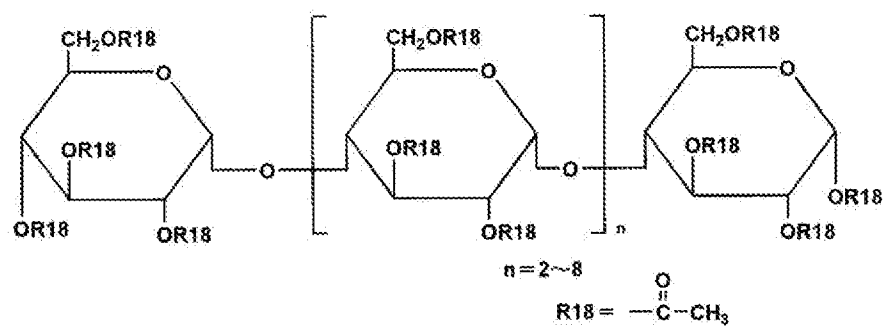
化合物17



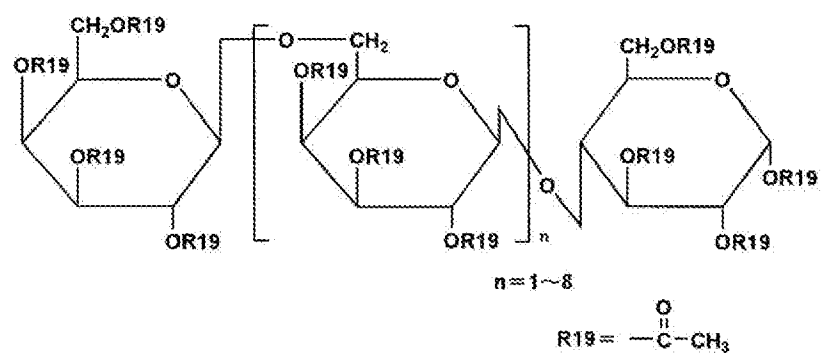
[0078]

[化11]

化合物18



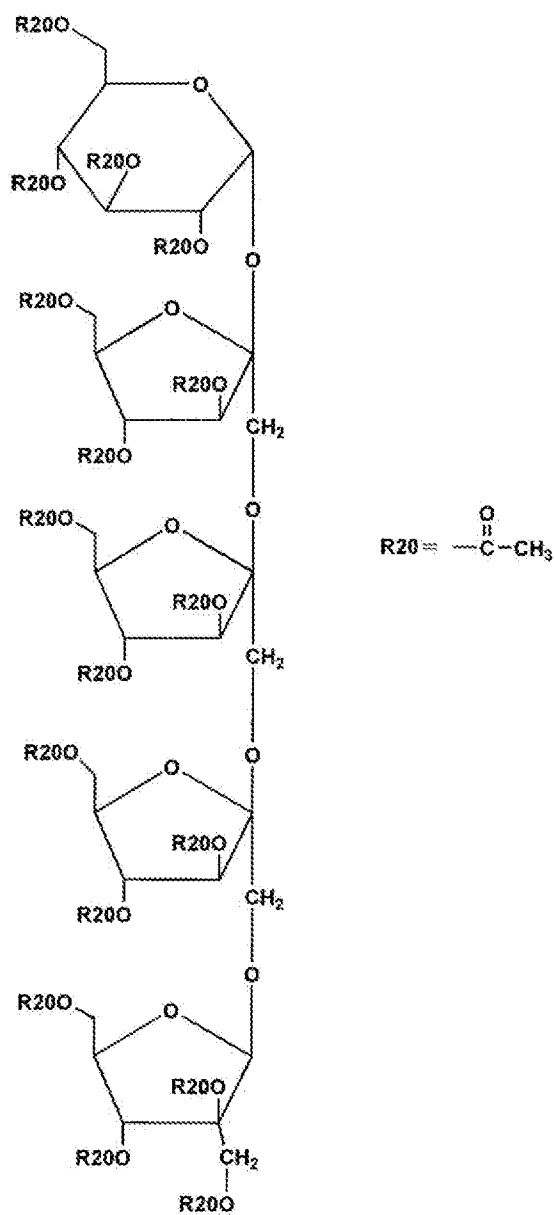
化合物19



[0079]

[化12]

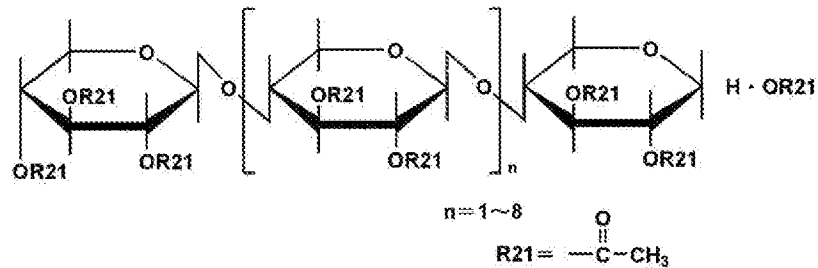
化合物20



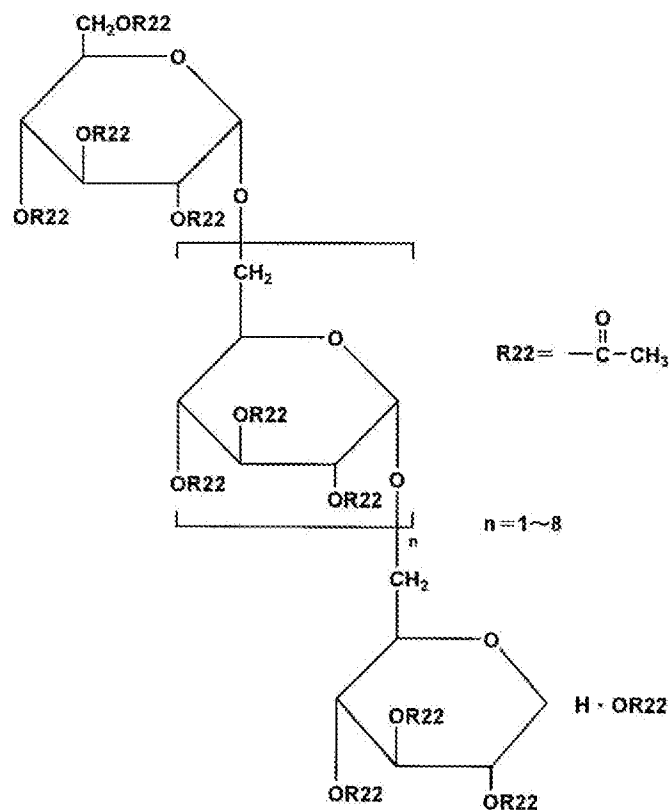
[0080]

[化13]

化合物21



化合物22



[0081] 本発明のセルロースエステルフィルムは、位相差値の変動を抑制して、表示品位を安定化する為に、本発明の糖エステル化合物を、セルロースエステルフィルムの0.5～30質量%含むことが好ましく、特に、5～30質量%含むことが好ましい。

[0082] 本発明の一般式（I）に示す芳香族末端ポリエステル系化合物と糖エステル化合物の含有量は、質量比で99：1～1：99の範囲で選択することができ、両化合物の全体量は、セルロースエステルに対して、1～40質量%

であることが好ましい。

[0083] 〈可塑剤〉

本発明のセルロースエステルフィルムは、本発明の効果を得る上で必要に応じて可塑剤を含有することができる。

[0084] 可塑剤は特に限定されないが、好ましくは、（メタ）アクリル系重合体可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤、グリコレート系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、脂肪酸エステル系可塑剤および多価アルコールエステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤等から選択される。

[0085] そのうち、可塑剤を２種以上用いる場合は、少なくとも１種は多価アルコールエステル系可塑剤であることが好ましい。

[0086] 〈（メタ）アクリル系重合体〉

本発明に用いられる（メタ）アクリル系重合体としては、光学補償フィルムに含有させた場合、機能として延伸方向に対して負の複屈折性を示すことが好ましく、特に構造が限定されるものではないが、エチレン性不飽和モノマーを重合して得られた重量平均分子量が５００以上３００００以下である重合体であることが好ましい。なお、複屈折性については、下記試験によりその存在を確認した。

[0087] （（メタ）アクリル系重合体の複屈折性試験法）

（メタ）アクリル系重合体を溶媒に溶解しキャスト製膜した後、加熱乾燥し、透過率８０％以上のフィルムについて複屈折性の評価を行った。

[0088] アッペ屈折率計－４Ｔ（（株）アタゴ製）に多波長光源を用いて屈折率測定を行った。延伸方向の屈折率 n_y および直交する面内方向の屈折率を n_x とした。５５０nmの各々の屈折率について $(n_y - n_x) < 0$ であるフィルムについて、（メタ）アクリル系重合体は延伸方向に対して負の複屈折性であると判断する。

[0089] 本発明に用いられる重量平均分子量が５００以上３００００以下である（メタ）アクリル系重合体は、芳香環を側鎖に有する（メタ）アクリル系重合体またはシクロヘキシル基を側鎖に有する（メタ）アクリル系重合体であつ

てもよい。

[0090] 該重合体の重量平均分子量が500以上30000以下のもので該重合体の組成を制御することにより、例えば光学補償フィルムが本発明において特に好ましいセルロースエステルフィルムである場合、該セルロースエステルと該重合体との相溶性を良好にすることができる。

[0091] 芳香環を側鎖に有する（メタ）アクリル系重合体またはシクロヘキシル基を側鎖に有する（メタ）アクリル系重合体について、好ましくは重量平均分子量が500以上10000以下のものであれば、上記に加え、製膜後のセルロースエステルフィルムの透明性が優れ、透湿度も極めて低く、偏光板用保護フィルムとして優れた性能を示す。

[0092] 該重合体は、重量平均分子量が500以上30000以下であるから、オリゴマーから低分子量重合体の間にあると考えられるものである。このような重合体を合成するには、通常の場合では分子量のコントロールが難しく、分子量を余り大きくしない方法でできるだけ分子量を揃えることのできる方法を用いることが望ましい。

[0093] 特に、本発明の光学補償フィルムに用いられる（メタ）アクリル系重合体としては、分子内に芳香環と水酸基を有しないエチレン性不飽和モノマー X_a と、分子内に芳香環を有せず、水酸基を有するエチレン性不飽和モノマー X_b と X_a 、 X_b を除く共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとを共重合して得られた重量平均分子量2000以上30000以下の重合体 X 、または芳香環を有さないエチレン性不飽和モノマー Y_a と、 Y_a と共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとを重合して得られた重量平均分子量500以上3000以下の重合体 Y であることが好ましい。

[0094] [重合体 X 、重合体 Y]

本発明に係る光学補償フィルムの R_o および R_t を調整する方法としては、分子内に芳香環と水酸基を有しないエチレン性不飽和モノマー X_a と、分子内に芳香環を有せず、水酸基を有するエチレン性不飽和モノマー X_b と X_a 、 X_b を除く共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとを共重合して得ら

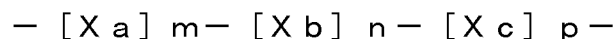
れた重量平均分子量 2000 以上 30000 以下の高分子量の重合体 X、そして、より好ましくは、芳香環を有さないエチレン性不飽和モノマー Y_a と、Y_a と共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとを重合して得られた重量平均分子量 500 以上 3000 以下の低分子量の重合体 Y を含有することが好ましい。

[0095] 本発明に用いられる重合体 X は、分子内に芳香環と水酸基を有しないエチレン性不飽和モノマー X_a と分子内に芳香環を有せず、水酸基を有するエチレン性不飽和モノマー X_b と X_a、X_b を除く共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとを共重合して得られた重量平均分子量 2000 以上、30000 以下の重合体である。

[0096] 好ましくは、X_a は分子内に芳香環と水酸基を有しないアクリルまたはメタクリルモノマー、X_b は分子内に芳香環を有せず水酸基を有するアクリルまたはメタクリルモノマーである。

[0097] 本発明に用いられる重合体 X は、下記一般式 (X) で表される。

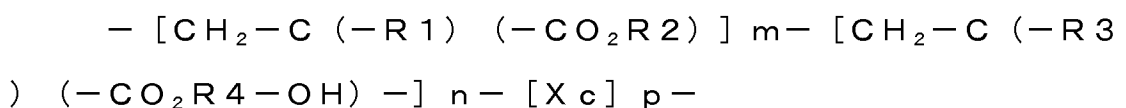
[0098] 一般式 (X)



上記一般式 (X) において、X_a は分子内に芳香環と水酸基とを有しないエチレン性不飽和モノマーを表し、X_b は分子内に芳香環を有せず、水酸基を有するエチレン性不飽和モノマーを表し、X_c は X_a、X_b を除く共重合可能なエチレン性不飽和モノマーを表す。m、n および p は、各々モル組成比を表す。ただし、m ≠ 0、m + n + p = 100 である。

[0099] 更に、重合体 X として好ましくは、下記一般式 (X-1) で表される重合体である。

[0100] 一般式 (X-1)



上記一般式 (X-1) において、R₁、R₃ は、それぞれ水素原子またはメチル基を表す。R₂ は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基またはシクロアルキル

基を表す。

- [0101] R₄は—CH₂—、—C₂H₄—または—C₃H₆—を表す。X_cは、[CH₂—C(—R₁)(—CO₂R₂)]または[CH₂—C(—R₃)(—CO₂R₄—OH)—]に重合可能なモノマー単位を表す。m、nおよびpは、モル組成比を表す。ただしm≠0、m+n+p=100である。
- [0102] 本発明に係る重合体Xを構成するモノマー単位としてのモノマーを下記に挙げるが、これに限定されない。
- [0103] Xにおいて、水酸基とは、水酸基のみならずエチレンオキシド連鎖を有する基をいう。
- [0104] 分子内に芳香環と水酸基を有しないエチレン性不飽和モノマーX_aは、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル（i—、n—）、アクリル酸ブチル（n—、i—、s—、t—）、アクリル酸ペンチル（n—、i—、s—）、アクリル酸ヘキシル（n—、i—）、アクリル酸ヘプチル（n—、i—）、アクリル酸オクチル（n—、i—）、アクリル酸ノニル（n—、i—）、アクリル酸ミリスチル（n—、i—）、アクリル酸（2—エチルヘキシル）、アクリル酸（ε—カプロラクトン）、等、または上記アクリル酸エステルをメタクリル酸エステルに変えたものを挙げる事ができる。
- [0105] 中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル（i—、n—）であることが好ましい。
- [0106] 分子内に芳香環を有せず、水酸基を有するエチレン性不飽和モノマーX_bは、水酸基を有するモノマー単位として、アクリル酸またはメタクリル酸エステルが好ましく、例えば、アクリル酸（2—ヒドロキシエチル）、アクリル酸（2—ヒドロキシプロピル）、アクリル酸（3—ヒドロキシプロピル）、アクリル酸（4—ヒドロキシブチル）、アクリル酸（2—ヒドロキシブチル）、またはこれらアクリル酸をメタクリル酸に置き換えたものを挙げる事ができ、好ましくは、アクリル酸（2—ヒドロキシエチル）およびメタク

リル酸（２－ヒドロキシエチル）、アクリル酸（２－ヒドロキシプロピル）、アクリル酸（３－ヒドロキシプロピル）である。

- [0107] X_c としては、 X_a 、 X_b 以外のモノマーで、かつ共重合可能なエチレン性不飽和モノマーであれば、特に制限はないが、芳香環を有していないものが好ましい。
- [0108] X_a および X_b のモル組成比 $m:n$ は $99:1 \sim 65:35$ の範囲が好ましく、更に好ましくは $95:5 \sim 75:25$ の範囲である。 X_c の p は $0 \sim 10$ である。 X_c は複数のモノマー単位であってもよい。
- [0109] X_a のモル組成比が多いと、セルロースエステルとの相溶性が良化するがフィルム厚み方向のレターデーション値 R_t が大きくなる。 X_b のモル組成比が多いと上記相溶性が悪くなるが、 R_t を低減させる効果が高い。
- [0110] また、 X_b のモル組成比が上記範囲を超えると製膜時にヘイズが出る傾向があり、これらの最適化を図り X_a 、 X_b のモル組成比を決めることが好ましい。
- [0111] 高分子量の重合体 X の分子量は、重量平均分子量が 5000 以上 30000 以下であることがより好ましく、更に好ましくは 8000 以上 25000 以下である。
- [0112] 重量平均分子量を 5000 以上とすることにより、光学補償フィルムの高温高湿下における寸法変化が少ない、偏光板保護フィルムとしてカールが少ない等の利点が得られ好ましい。
- [0113] 重量平均分子量が 30000 以下とした場合は、セルロースエステルとの相溶性がより向上し、高温高湿下におけるブリードアウト、更に製膜直後のヘイズの発生が抑制される。
- [0114] 本発明に係る重合体 X の重量平均分子量は、公知の分子量調節方法で調整することができる。そのような分子量調節方法としては、例えば、四塩化炭素、ラウリルメルカプタン、チオグリコール酸オクチル等の連鎖移動剤を添加する方法等が挙げられる。
- [0115] また、重合温度は、通常、室温から 130°C 、好ましくは 50°C から 10

0℃で行われるが、この温度または重合反応時間を調整することで可能である。

[0116] 重量平均分子量の測定方法は、下記の方法により求めることができる。

[0117] (平均分子量測定方法)

重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定した。

[0118] 測定条件は以下の通りである。

[0119] 溶媒: メチレンクロライド

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

カラム温度: 25℃

試料濃度: 0.1質量%

検出器: RI Model 504 (GLサイエンス社製)

ポンプ: L6000 (日立製作所 (株) 製)

流量: 1.0ml/min

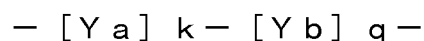
校正曲線: 標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン (東ソー (株) 製) $M_w = 1000000 \sim 500$ の13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

[0120] 本発明に用いられる低分子量の重合体Yは、芳香環を有さないエチレン性不飽和モノマー Y_a を重合して得られた重量平均分子量500以上3000以下の重合体である。重量平均分子量500以上であれば重合体の残存モノマーが減少し好ましい。

[0121] また、3000以下とすることは、レターデーション値 R_t 低下性能を維持するために好ましい。 Y_a は、好ましくは芳香環を有さないアクリルまたはメタクリルモノマーである。

[0122] 本発明に用いられる重合体Yは、下記一般式 (Y) で表される。

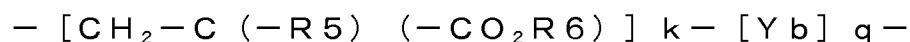
[0123] 一般式 (Y)



上記一般式（Y）において、Y_aは芳香環を有しないエチレン性不飽和モノマーを表し、Y_bはY_aと共重合可能なエチレン性不飽和モノマーを表す。kおよびqは、各々モル組成比を表す。ただし、k≠0、k+q=100である。

[0124] 本発明に係る重合体Yにおいて、更に好ましくは下記一般式（Y-1）で表される重合体である。

[0125] 一般式（Y-1）



上記一般式（Y-1）において、R₅は、それぞれ水素原子またはメチル基を表す。R₆は炭素数1～12のアルキル基またはシクロアルキル基を表す。Y_bは、 $[CH_2 - C(-R_5)(-CO_2R_6)]$ と共重合可能なモノマー単位を表す。kおよびqは、それぞれモル組成比を表す。ただしk≠0、k+q=100である。

[0126] Y_bは、Y_aである $[CH_2 - C(-R_5)(-CO_2R_6)]$ と共重合可能なエチレン性不飽和モノマーであれば特に制限はない。Y_bは複数であってもよい。k+q=100、qは好ましくは1～30である。

[0127] 芳香環を有さないエチレン性不飽和モノマーを重合して得られる重合体Yを構成するエチレン性不飽和モノマーY_aは、アクリル酸エステルとして、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル（i-、n-）、アクリル酸ブチル（n-、i-、s-、t-）、アクリル酸ペンチル（n-、i-、s-）、アクリル酸ヘキシル（n-、i-）、アクリル酸ヘプチル（n-、i-）、アクリル酸オクチル（n-、i-）、アクリル酸ノニル（n-、i-）、アクリル酸ミリスチル（n-、i-）、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸（2-エチルヘキシル）、アクリル酸（ε-カプロラクトン）、アクリル酸（2-ヒドロキシエチル）、アクリル酸（2-ヒドロキシプロピル）、アクリル酸（3-ヒドロキシプロピル）、アクリル酸（4-ヒドロキシブチル）、アクリル酸（2-ヒドロキシブチル）、メタクリル酸エステルとして、上記アクリル酸エステルをメタクリル酸エステ

ルに変えたもの；不飽和酸として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸等を挙げることができる。

[0128] Y bは、Y aと共重合可能なエチレン性不飽和モノマーであれば特に制限はないが、ビニルエステルとして、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、オクチル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、桂皮酸ビニル等が好ましい。Y bは複数であってもよい。

[0129] 重合体X、Yを合成するには、通常の場合では分子量のコントロールが難しく、分子量を余り大きくしない方法で、かつできるだけ分子量を揃えることのできる方法を用いることが望ましい。

[0130] かかる重合方法としては、クメンペルオキシドやt-ブチルヒドロペルオキシドのような過酸化物重合開始剤を使用する方法、重合開始剤を通常の場合より多量に使用する方法、重合開始剤の他にメルカプト化合物や四塩化炭素等の連鎖移動剤を使用する方法、重合開始剤の他にベンゾキノンやジニトロベンゼンのような重合停止剤を使用する方法、更に特開2000-128911号または同2000-344823号公報にあるような一つのチオール基と2級の水酸基とを有する化合物、或いは、該化合物と有機金属化合物を併用した重合触媒を用いて塊状重合する方法等を挙げることができ、何れも本発明において好ましく用いられる。

[0131] 特に、重合体Yは、分子中にチオール基と2級の水酸基とを有する化合物を連鎖移動剤として使用する重合方法が好ましい。この場合、重合体Yの末端には、重合触媒および連鎖移動剤に起因する水酸基、チオエーテルを有することとなる。この末端残基により、Yとセルロースエステルとの相溶性を調整することができる。

[0132] 重合体XおよびYの水酸基価は、30～150 [mg KOH/g]であることが好ましい。

[0133] (水酸基価の測定方法)

水酸基価の測定は、J I S K 0070 (1992) に準ずる。この水酸基価は、試料 1 g をアセチル化させたとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに必要とする水酸化カリウムの m g 数と定義される。

[0134] 具体的には試料 X g (約 1 g) をフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬 (無水酢酸 20 m l にピリジンを加えて 400 m l にしたもの) 20 m l を正確に加える。フラスコの口に空気冷却管を装着し、95~100℃のグリセリン浴にて加熱する。1時間30分後、冷却し、空気冷却管から精製水 1 m l を加え、無水酢酸を酢酸に分解する。

[0135] 次に電位差滴定装置を用いて 0.5 m o l / L 水酸化カリウムエタノール溶液で滴定を行い、得られた滴定曲線の変曲点を終点とする。

[0136] 更に空試験として、試料を入れないで滴定し、滴定曲線の変曲点を求める。水酸基価は、次の式によって算出する。

$$[0137] \quad \text{水酸基価} = \{ (B - C) \times f \times 28.05 / X \} + D$$

式中、B は空試験に用いた 0.5 m o l / L の水酸化カリウムエタノール溶液の量 (m l)、C は滴定に用いた 0.5 m o l / L の水酸化カリウムエタノール溶液の量 (m l)、f は 0.5 m o l / L 水酸化カリウムエタノール溶液のファクター、D は酸価、また、28.05 は水酸化カリウムの 1 m o l 量 56.11 の 1/2 を表す。

[0138] 上述の重合体 X、重合体 Y は何れもセルロースエステルとの相溶性に優れ、蒸発や揮発もなく生産性に優れ、偏光板用保護フィルムとしての保留性がよく、透湿度が小さく、寸法安定性に優れている。

[0139] 重合体 X と重合体 Y の光学補償フィルム中での含有量は、下記式 (i)、式 (ii) を満足する範囲であることが好ましい。重合体 X の含有量を X g (質量% = (重合体 X の質量 / セルロースエステルの質量) × 100)、重合体 Y の含有量を Y g (質量%) とすると、

$$\text{式 (i)} \quad 5 \leq X g + Y g \leq 35 \text{ (質量\%)}$$

$$\text{式 (ii)} \quad 0.05 \leq Y g / (X g + Y g) \leq 0.4$$

式 (i) の (X g + Y g) の好ましい範囲は、10～35質量%である。重合体Xと重合体Yは、セルロースエステル全質量に対し、総量として5質量%以上であれば、レターデーション値R_tの調整に十分な作用をする。また、総量として35質量%以下であれば、偏光子PVAとの接着性が良好である。

[0140] 重合体Xと重合体Yは、後述するドーブ液を構成する素材として直接添加、溶解するか、もしくはセルロースエステルを溶解する有機溶媒に予め溶解した後ドーブ液に添加することができる。

[0141] 多価アルコールエステル系可塑剤は2価以上の脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステルよりなる可塑剤であり、分子内に芳香環またはシクロアルキル環を有することが好ましい。好ましくは2～20価の脂肪族多価アルコールエステルである。

[0142] 本発明に好ましく用いられる多価アルコールは次の一般式 (a) で表される。

[0143] 一般式 (a) $R_1 - (OH)_n$

但し、R₁はn価の有機基、nは2以上の正の整数、OH基はアルコール性、および／またはフェノール性水酸基を表す。

[0144] 好ましい多価アルコールの例としては、例えば以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0145] アドニトール、アラビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジブチレングリコール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ヘキサントリオール、ガラクトール、マンニトール、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール、ピナコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、キシリトール等を挙げることができる。

- [0146] 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。
- [0147] 多価アルコールエステルに用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸を用いると透湿性、保留性を向上させる点で好ましい。
- [0148] 好ましいモノカルボン酸の例としては以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。
- [0149] 脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数 1 ～ 32 の直鎖または側鎖を有する脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数は 1 ～ 20 であることが更に好ましく、1 ～ 10 であることが特に好ましい。酢酸を含有させるとセルロース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。
- [0150] 好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチルーヘキサン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。
- [0151] 好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。
- [0152] 好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環にアルキル基、メトキシ基あるいはエトキシ基などのアルコキシ基を 1 ～ 3 個を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタリ

ンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上有する芳香族モノカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。特に安息香酸が好ましい。

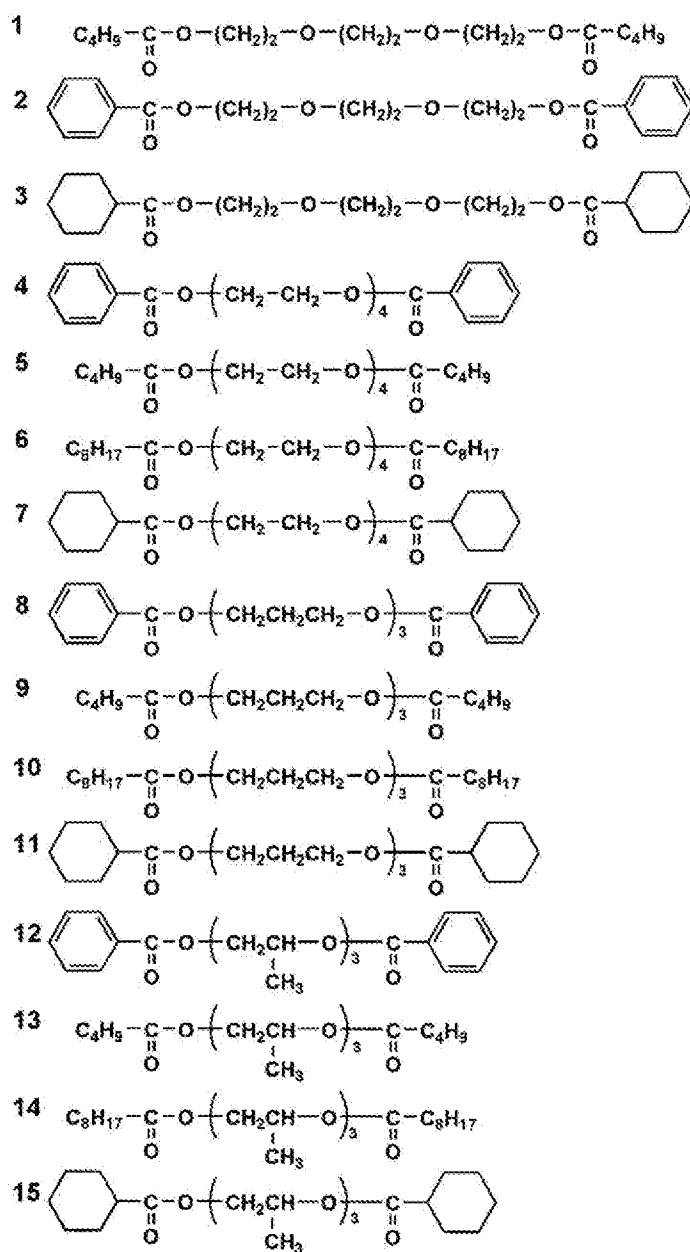
[0153] 多価アルコールエステルの分子量は特に制限はないが、300～1500であることが好ましく、350～750であることが更に好ましい。分子量が大きい方が揮発し難くなるため好ましく、透湿性、セルロースエステルとの相溶性の点では小さい方が好ましい。

[0154] 多価アルコールエステルに用いられるカルボン酸は1種類でもよいし、2種以上の混合であってもよい。また、多価アルコール中のOH基は、全てエステル化してもよいし、一部をOH基のままで残してもよい。

[0155] 以下に、多価アルコールエステルの具体的化合物を例示する。

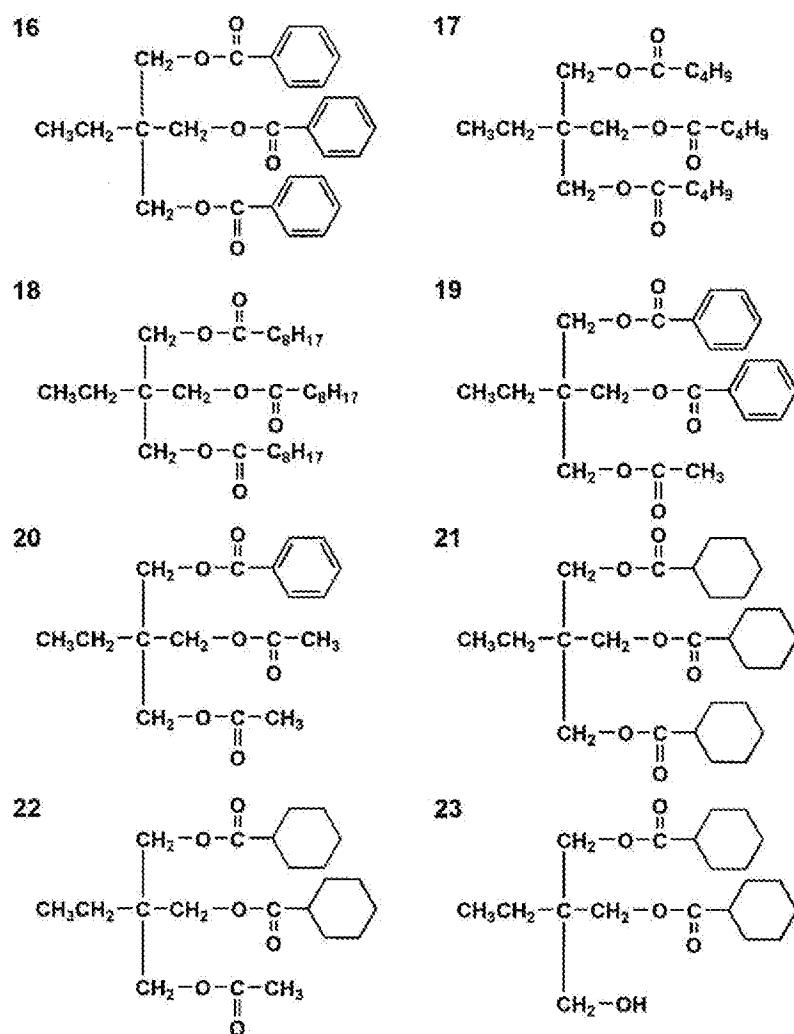
[0156]

[化14]



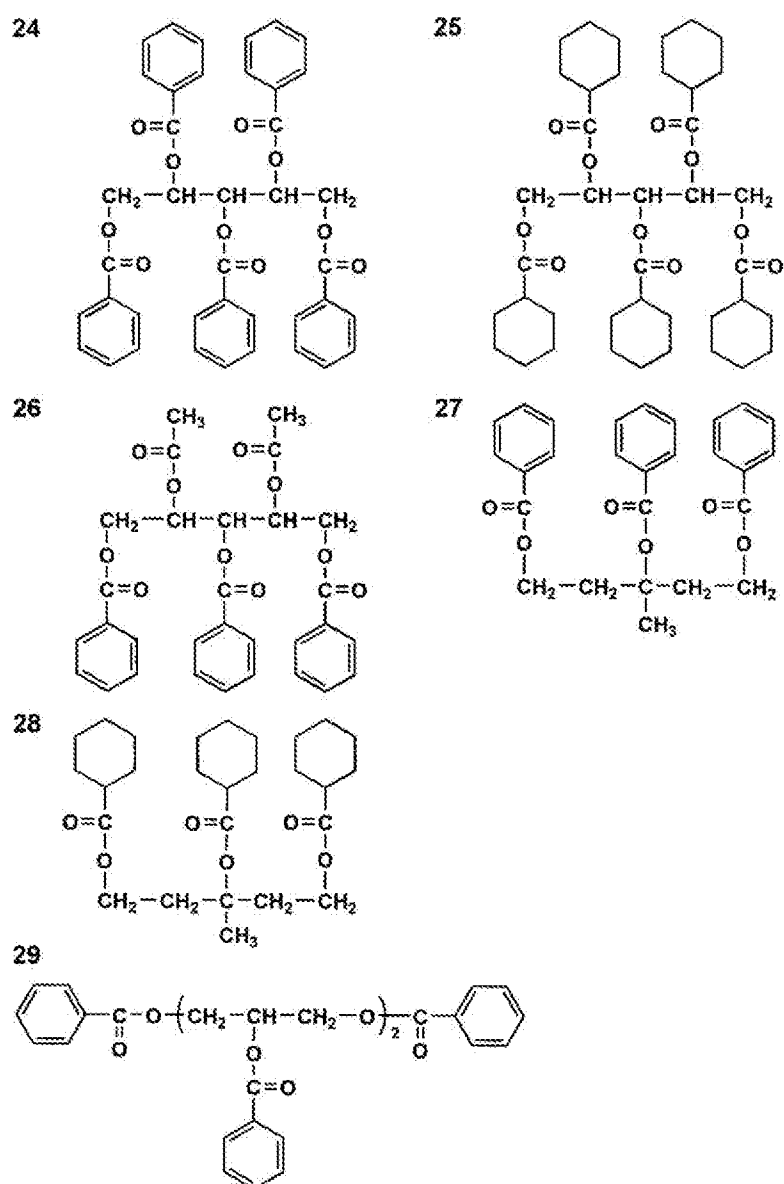
[0157]

[化15]



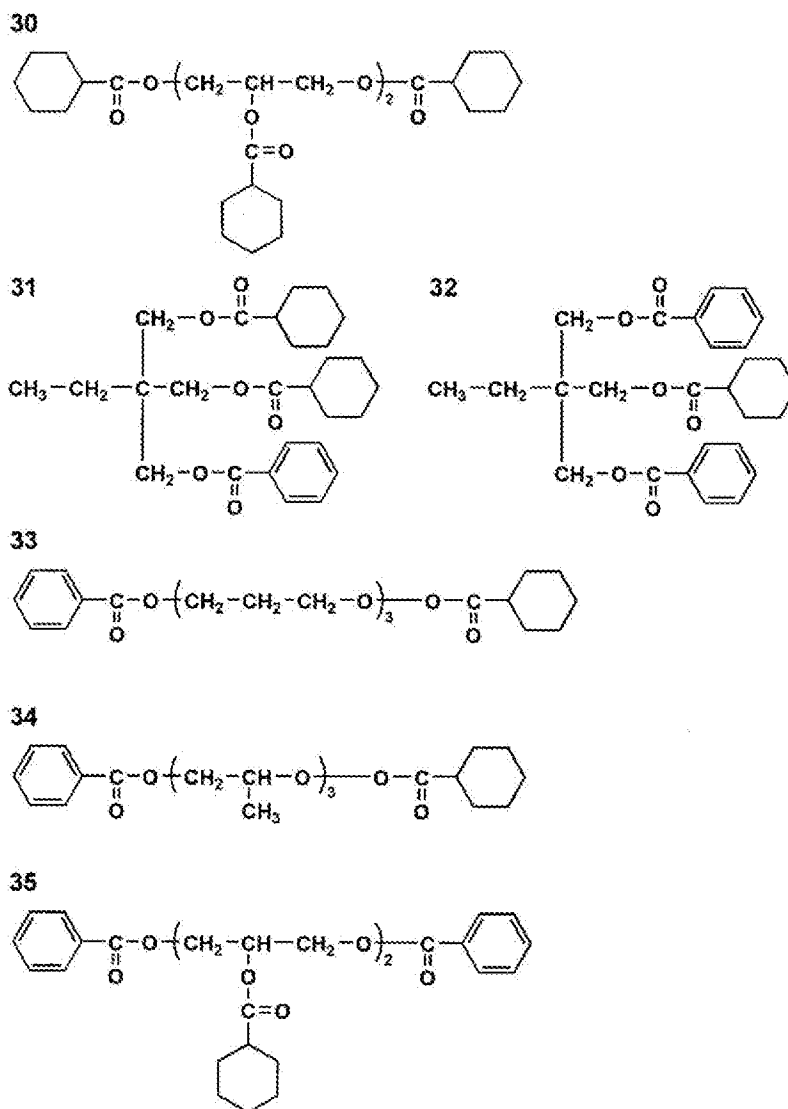
[0158]

[化16]



[0159]

[化17]



[0160] グリコレート系可塑剤は特に限定されないが、アルキルフタリルアルキルグリコレート類が好ましく用いることができる。

[0161] アルキルフタリルアルキルグリコレート類としては、例えばメチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート、ブ

チルフタリルメチルグリコレート、ブチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルオクチルグリコレート、エチルフタリルオクチルグリコレート、オクチルフタリルメチルグリコレート、オクチルフタリルエチルグリコレート等が挙げられる。

[0162] フタル酸エステル系可塑剤としては、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジシクロヘキシルテレフタレート等が挙げられる。

[0163] クエン酸エステル系可塑剤としては、クエン酸アセチルトリメチル、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル等が挙げられる。

[0164] 脂肪酸エステル系可塑剤として、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル等が挙げられる。

[0165] リン酸エステル系可塑剤としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等が挙げられる。

[0166] 多価カルボン酸エステル化合物としては、2価以上、好ましくは2価～20価の多価カルボン酸とアルコールのエステルよりなる。また、脂肪族多価カルボン酸は2～20価であることが好ましく、芳香族多価カルボン酸、脂環式多価カルボン酸の場合は3価～20価であることが好ましい。

[0167] 多価カルボン酸は次の一般式（b）で表される。

[0168] 一般式（b） $R_2(COOH)_m(OH)_n$

（但し、 R_2 は $(m+n)$ 価の有機基、 m は2以上の正の整数、 n は0以上の整数、 $COOH$ 基はカルボキシル基、 OH 基はアルコール性またはフェノール性水酸基を表す）

好ましい多価カルボン酸の例としては、例えば以下のようなものを挙げる

ことができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

- [0169] トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸のような３価以上の芳香族多価カルボン酸またはその誘導体、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸のような脂肪族多価カルボン酸、酒石酸、タルトロン酸、リンゴ酸、クエン酸のようなオキシ多価カルボン酸などを好ましく用いることができる。特にオキシ多価カルボン酸を用いることが、保留性向上などの点で好ましい。
- [0170] 本発明に用いることのできる多価カルボン酸エステル化合物に用いられるアルコールとしては特に制限はなく公知のアルコール、フェノール類を用いることができる。
- [0171] 例えば炭素数１～３２の直鎖または側鎖を持った脂肪族飽和アルコールまたは脂肪族不飽和アルコールを好ましく用いることができる。炭素数１～２０であることが更に好ましく、炭素数１～１０であることが特に好ましい。
- [0172] また、シクロペンタノール、シクロヘキサノールなどの脂環式アルコールまたはその誘導体、ベンジルアルコール、シンナミルアルコールなどの芳香族アルコールまたはその誘導体なども好ましく用いることができる。
- [0173] 多価カルボン酸としてオキシ多価カルボン酸を用いる場合は、オキシ多価カルボン酸のアルコール性またはフェノール性の水酸基を、モノカルボン酸を用いてエステル化しても良い。好ましいモノカルボン酸の例としては以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。
- [0174] 脂肪族モノカルボン酸としては炭素数１～３２の直鎖または側鎖を持った脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数１～２０であることが更に好ましく、炭素数１～１０であることが特に好ましい。
- [0175] 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－エチルーヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステア

リン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸などの不飽和脂肪酸などを挙げることができる。

[0176] 好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。

[0177] 好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸などの安息香酸のベンゼン環にアルキル基を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸などのベンゼン環を2個以上持つ芳香族モノカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。特に酢酸、プロピオン酸、安息香酸であることが好ましい。

[0178] 多価カルボン酸エステル化合物の分子量は特に制限はないが、分子量300～1000の範囲であることが好ましく、350～750の範囲であることが更に好ましい。保留性向上の点では大きい方が好ましく、透湿性、セルロースエステルとの相溶性の点では小さい方が好ましい。

[0179] 本発明に用いることのできる多価カルボン酸エステルに用いられるアルコール類は一種類でも良いし、二種以上の混合であっても良い。

[0180] 本発明に用いることのできる多価カルボン酸エステル化合物の酸価は1 mg KOH/g以下であることが好ましく、0.2 mg KOH/g以下であることが更に好ましい。酸価を上記範囲にすることによって、レターデーションの環境変動も抑制されるため好ましい。

[0181] なお、酸価とは、試料1 g中に含まれる酸（試料中に存在するカルボキシル基）を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数をいう。酸価はJIS K0070に準拠して測定したものである。

[0182] 特に好ましい多価カルボン酸エステル化合物の例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0183] 例えば、トリエチルシトレート、トリブチルシトレート、アセチルトリエ

チルシトレート（ATEC）、アセチルトリブチルシトレート（ATBC）、ベンゾイルトリブチルシトレート、アセチルトリフェニルシトレート、アセチルトリベンジルシトレート、酒石酸ジブチル、酒石酸ジアセチルジブチル、トリメリット酸トリブチル、ピロメリット酸テトラブチル等が挙げられる。

[0184] 本発明の位相差フィルムは、 R_o の範囲が10～70 nm、 R_t の範囲が70～400 nmが好ましい。

[0185] なお、 $R_o = (n_x - n_y) \times d$

$$R_t = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

（式中、 n_x はセルロースエステルフィルムの面内の遅相軸方向の屈折率を、 n_y は面内で遅相軸に直交する方向の屈折率を、 n_z は厚み方向の屈折率を、 d はセルロースエステルフィルムの厚み（nm）をそれぞれ表す。屈折率の測定波長は590 nmである。）

上記屈折率は、例えばKOBRA-21ADH（王子計測機器（株））を用いて、23℃、55%RHの環境下で、波長が590 nmで求めることができる。

<その他の添加剤>

以下、本発明の光学フィルムに添加することが可能な、他の一般的な添加剤について述べる。

[0186] （紫外線吸収剤）

本発明に係るセルロースエステルフィルムBは、紫外線吸収剤を含有することもできる。紫外線吸収剤は400 nm以下の紫外線を吸収することで、耐久性を向上させることを目的としており、特に波長370 nmでの透過率が10%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以下、更に好ましくは2%以下である。

[0187] 本発明に用いられる紫外線吸収剤は特に限定されないが、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、トリア

ジン系化合物、ニッケル錯塩系化合物、無機粉体等が挙げられる。

[0188] 例えば、5-クロロ-2-(3,5-ジ-sec-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、(2-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖および側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2,4-ベンジルオキシベンゾフェノン等があり、また、チヌビン109、チヌビン171、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328等のチヌビン類があり、これらはいずれもチバ・ジャパン社製の市販品であり好ましく使用できる。

[0189] 本発明で好ましく用いられる紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤であり、特に好ましくはベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、である。

[0190] この他、1,3,5トリアジン環を有する化合物等の円盤状化合物も紫外線吸収剤として好ましく用いられる。

[0191] 本発明に係わる偏光板保護フィルムは紫外線吸収剤を2種以上を含有することが好ましい。

[0192] また、紫外線吸収剤としては高分子紫外線吸収剤も好ましく用いることができ、特に特開平6-148430号記載のポリマータイプの紫外線吸収剤が好ましく用いられる。

[0193] 紫外線吸収剤の添加方法は、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコールやメチレンクロライド、酢酸メチル、アセトン、ジオキソラン等の有機溶媒あるいはこれらの混合溶媒に紫外線吸収剤を溶解してから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。

[0194] 無機粉体のように有機溶剤に溶解しないものは、有機溶剤とセルロースエステル中にディゾルバーやサンドミルを使用し、分散してからドープに添加する。

[0195] 紫外線吸収剤の使用量は、紫外線吸収剤の種類、使用条件等により一様で

はないが、偏光板保護フィルムの乾燥膜厚が30～200 μ mの場合は、偏光板保護フィルムに対して0.5～10質量%が好ましく、0.6～4質量%が更に好ましい。

[0196] (酸化防止剤)

酸化防止剤は劣化防止剤ともいわれる。高湿高温の状態に液晶画像表示装置などがおかれた場合には、セルロースエステルフィルムの劣化が起こる場合がある。

[0197] 酸化防止剤は、例えば、セルロースエステルフィルム中の残留溶媒量のハロゲンやリン酸系可塑剤のリン酸等によりセルロースエステルフィルムが分解するのを遅らせたり、防いだりする役割を有するので、前記セルロースエステルフィルム中に含有させるのが好ましい。

[0198] このような酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,2-チオジエチレン-ビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレン-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリ(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート等を挙げることができる。

[0199] 特に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-

テトラキス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、トリエチレングリコールビス〔3-（3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕が好ましい。また、例えば、N, N'-ビス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニル〕ヒドラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）フォスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。

[0200] これらの化合物の添加量は、セルロース誘導体に対して質量割合で1 ppm～1.0%が好ましく、10～1000 ppmが更に好ましい。

[0201] （微粒子）

本発明に係るセルロースエステルフィルムは、微粒子を含有することが好ましい。

[0202] 本発明に使用される微粒子としては、無機化合物の例として、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムおよびリン酸カルシウムを挙げることができる。また、有機化合物の微粒子も好ましく使用することができる。

[0203] 有機化合物の例としてはポリテトラフルオロエチレン、セルロースアセテート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチレンカーボネート、アクリルスチレン系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、メラミン系樹脂、ポリオレフィン系粉末、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、あるいはポリ弗化エチレン系樹脂、澱粉等の有機高分子化合物の粉碎分級物もあげられる。あるいは又懸濁重合法で合成した高分子化合物、スプレードライ法あるいは分散法等により球型にした高分子化合物、または無機化合物を用いることができる。

[0204] 微粒子は珪素を含むものが濁度が低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素

が好ましい。

- [0205] 微粒子の一次粒子の平均粒径は5～400nmが好ましく、更に好ましいのは10～300nmである。
- [0206] これらは主に粒径0.05～0.3μmの二次凝集体として含有されていてもよく、平均粒径100～400nmの粒子であれば凝集せずに一次粒子として含まれていることも好ましい。
- [0207] 偏光板保護フィルム中のこれらの微粒子の含有量は0.01～1質量%であることが好ましく、特に0.05～0.5質量%が好ましい。共流延法による多層構成の偏光板保護フィルムの場合は、表面にこの添加量の微粒子を含有することが好ましい。
- [0208] 二酸化珪素の微粒子は、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。
- [0209] 酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976およびR811（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。
- [0210] ポリマーの例として、シリコーン樹脂、フッ素樹脂およびアクリル樹脂を挙げることができる。シリコーン樹脂が好ましく、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール103、同105、同108、同120、同145、同3120および同240（以上東芝シリコーン（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。
- [0211] これらの中でもアエロジル200V、アエロジルR972Vが偏光板保護フィルムの濁度を低く保ちながら、摩擦係数を下げる効果が大きいため特に好ましく用いられる。本発明で用いられる偏光板保護フィルムにおいては、少なくとも一方の面の動摩擦係数が0.2～1.0であることが好ましい。
- [0212] 各種添加剤は製膜前のセルロースエステル含有溶液であるドーブにバッチ添加してもよいし、添加剤溶解液を別途用意してインライン添加してもよい

。特に微粒子は濾過材への負荷を減らすために、一部または全量をインライン添加することが好ましい。

[0213] 添加剤溶解液をインライン添加する場合は、ドープとの混合性をよくするため、少量のセルロースエステルを溶解するのが好ましい。好ましいセルロースエステルの量は、溶剤 100 質量部に対して 1～10 質量部で、より好ましくは、3～5 質量部である。

[0214] 本発明においてインライン添加、混合を行うためには、例えば、スタチックミキサー（東レエンジニアリング製）、SWJ（東レ静止型管内混合器 H i - M i x e r）等のインラインミキサー等が好ましく用いられる。

＜本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法ーフィルム化工程ー＞

＜セルロースエステルフィルムの製造方法＞

次に、本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法について説明する。

[0215] 本発明に係るセルロースエステルフィルムは溶液流延法で製造されたフィルムであっても熔融流延法で製造されたフィルムであっても好ましく用いることができる。

[0216] 本発明のセルロースエステルフィルムの製造は、セルロースエステルおよび添加剤を溶剤に溶解させてドープを調製する工程、ドープを無限に移行する無端の金属支持体上に流延する工程、流延したドープをウェブとして乾燥する工程、金属支持体から剥離する工程、延伸または幅保持する工程、更に乾燥する工程、仕上がったフィルムを巻取る工程により行われる。

[0217] ドープを調製する工程について述べる。ドープ中のセルロースエステルの濃度は、濃い方が金属支持体に流延した後の乾燥負荷が低減できて好ましいが、セルロースエステルの濃度が濃過ぎると濾過時の負荷が増えて、濾過精度が悪くなる。これらを両立する濃度としては、10～35 質量%が好ましく、更に好ましくは、15～25 質量%である。

[0218] ドープで用いられる溶剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよいが、セルロースエステルの良溶剤と貧溶剤を混合して使用することが生産効率

の点で好ましく、良溶剤が多い方がセルロースエステルの溶解性の点で好ましい。

[0219] 良溶剤と貧溶剤の混合比率の好ましい範囲は、良溶剤が70～98質量%であり、貧溶剤が2～30質量%である。良溶剤、貧溶剤とは、使用するセルロースエステルを単独で溶解するものを良溶剤、単独で膨潤するかまたは溶解しないものを貧溶剤と定義している。

[0220] そのため、セルロースエステルの平均酢化度（アセチル基置換度）によっては、良溶剤、貧溶剤が変わり、例えばアセトンを経剤として用いる時には、セルロースエステルの酢酸エステル（アセチル基置換度2.4）、セルロースアセテートプロピオネートでは良溶剤になり、セルロースの酢酸エステル（アセチル基置換度2.8）では貧溶剤となる。

[0221] 本発明に用いられる良溶剤は特に限定されないが、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物やジオキソラン類、アセトン、酢酸メチル、アセト酢酸メチル等が挙げられる。特に好ましくはメチレンクロライドまたは酢酸メチルが挙げられる。

[0222] また、本発明に用いられる貧溶剤は特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、n-ブタノール、シクロヘキサン、シクロヘキサノン等が好ましく用いられる。また、ドープ中には水が0.01～2質量%含有していることが好ましい。

[0223] また、セルロースエステルの溶解に用いられる溶媒は、フィルム製膜工程で乾燥によりフィルムから除去された溶媒を回収し、これを再利用して用いられる。

[0224] 回収溶剤中に、セルロースエステルに添加されている添加剤、例えば可塑剤、紫外線吸収剤、ポリマー、モノマー成分などが微量含有されていることもあるが、これらが含まれていても好ましく再利用することができるし、必要であれば精製して再利用することもできる。

[0225] 上記記載のドープを調製する時の、セルロースエステルの溶解方法としては、一般的な方法を用いることができる。加熱と加圧を組み合わせると常圧

における沸点以上に加熱できる。

- [0226] 溶剤の常圧での沸点以上でかつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら攪拌溶解すると、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生を防止するため好ましい。
- [0227] また、セルロースエステルを貧溶剤と混合して湿潤あるいは膨潤させた後、更に良溶剤を添加して溶解する方法も好ましく用いられる。
- [0228] 加圧は窒素ガス等の不活性気体を圧入する方法や、加熱によって溶剤の蒸気圧を上昇させる方法によって行ってもよい。加熱は外部から行うことが好ましく、例えばジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。
- [0229] 溶剤を添加しての加熱温度は、高い方がセルロースエステルの溶解性の観点から好ましいが、加熱温度が高過ぎると必要とされる圧力が大きくなり生産性が悪くなる。
- [0230] 好ましい加熱温度は45～120℃であり、60～110℃がより好ましく、70℃～105℃が更に好ましい。また、圧力は設定温度で溶剤が沸騰しないように調整される。
- [0231] もしくは冷却溶解法も好ましく用いられ、これによって酢酸メチルなどの溶媒にセルロースエステルを溶解させることができる。
- [0232] 次に、このセルロースエステル溶液を濾紙等の適当な濾過材を用いて濾過する。濾過材としては、不溶物等を除去するために絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さ過ぎると濾過材の目詰まりが発生し易いという問題がある。
- [0233] このため絶対濾過精度0.008mm以下の濾材が好ましく、0.001～0.008mmの濾材がより好ましく、0.003～0.006mmの濾材が更に好ましい。
- [0234] 濾材の材質は特に制限はなく、通常の濾材を使用することができるが、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）等のプラスチック製の濾材や、ステンレススティール等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。

- [0235] 濾過により、原料のセルロースエステルに含まれていた不純物、特に輝点異物を除去、低減することが好ましい。
- [0236] 輝点異物とは、2枚の偏光板をクロスニコル状態にして配置し、その間に光学フィルム等を置き、一方の偏光板の側から光を当てて、他方の偏光板の側から観察した時に反対側からの光が漏れて見える点（異物）のことであり、径が0.01mm以上である輝点数が200個/cm²以下であることが好ましい。
- [0237] より好ましくは100個/cm²以下であり、更に好ましくは50個/m²以下であり、更に好ましくは0～10個/cm²以下である。また、0.01mm以下の輝点も少ない方が好ましい。
- [0238] ドープの濾過は通常の方法で行うことができるが、溶剤の常圧での沸点以上で、かつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら濾過する方法が、濾過前後の濾圧の差（差圧という）の上昇が小さく、好ましい。
- [0239] 好ましい温度は45～120℃であり、45～70℃がより好ましく、45～55℃であることが更に好ましい。
- [0240] 濾圧は小さい方が好ましい。濾圧は1.6MPa以下であることが好ましく、1.2MPa以下であることがより好ましく、1.0MPa以下であることが更に好ましい。
- [0241] ここで、ドープの流延について説明する。
- [0242] 流延（キャスト）工程における金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススティールベルトもしくは鋳物で表面をメッキ仕上げしたドラムが好ましく用いられる。
- [0243] キャストの幅は1～4mとすることができる。流延工程の金属支持体の表面温度は-50℃～溶剤の沸点未満の温度で、温度が高い方がウェブの乾燥速度が速くできるので好ましいが、余り高過ぎるとウェブが発泡したり、平面性が劣化する場合がある。
- [0244] 好ましい支持体温度は0～55℃であり、25～50℃が更に好ましい。あるいは、冷却することによってウェブをゲル化させて残留溶媒を多く含ん

だ状態でドラムから剥離することも好ましい方法である。

[0245] 金属支持体の温度を制御する方法は特に制限されないが、温風または冷風を吹きかける方法や、温水を金属支持体の裏側に接触させる方法がある。温水を用いる方が熱の伝達が効率的に行われるため、金属支持体の温度が一定になるまでの時間が短く好ましい。温風を用いる場合は目的の温度よりも高い温度の風を使う場合がある。

[0246] セルロースエステルフィルムが良好な平面性を示すためには、金属支持体からウェブを剥離する際の残留溶媒量は10～150質量%が好ましく、更に好ましくは20～40質量%または60～130質量%であり、特に好ましくは、20～30質量%または70～120質量%である。

[0247] 本発明においては、残留溶媒量は下記式で定義される。

[0248] 残留溶媒量（質量%）＝ $\{(M-N)/N\} \times 100$

なお、Mはウェブまたはフィルムを製造中または製造後の任意の時点で採取した試料の質量で、NはMを114℃で1時間の加熱後の質量である。

[0249] また、セルロースエステルフィルムの乾燥工程においては、ウェブを金属支持体より剥離し、更に乾燥し、残留溶媒量を1質量%以下にすることが好ましく、更に好ましくは0.1質量%以下であり、特に好ましくは0～0.01質量%以下である。

[0250] フィルム乾燥工程では一般にロール乾燥方式（上下に配置した多数のロールにウェブを交互に通し乾燥させる方式）やテンター方式でウェブを搬送させながら乾燥する方式が採られる。

[0251] 本発明のセルロースエステルフィルムを作製するためには、ウェブの両端をクリップ等で把持するテンター方式で幅方向（横方向）に延伸を行うことが特に好ましい。剥離張力は300N/m以下で剥離することが好ましい。

[0252] ウェブを乾燥させる手段は特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ロール、マイクロ波等で行うことができるが、簡便さの点で熱風で行うことが好ましい。

[0253] ウェブの乾燥工程における乾燥温度は40～200℃で段階的に高くして

いくことが好ましい。

[0254] セルロースエステルフィルムの膜厚は、特に限定はされないが10～200 μm が用いられる。特に膜厚は10～100 μm であることが特に好ましい。更に好ましくは20～60 μm である。

[0255] 本発明のセルロースエステルフィルムは、幅1～4 mのものが用いられる。特に幅1.4～4 mのものが好ましく用いられる。4 mを超えると搬送が困難となる。

[0256] (本発明のセルロースエステルフィルムの傾斜処理工程)

本発明の位相差フィルムは光学的に軸が歪んだ形の二軸性の位相差フィルムであり、屈折率が最小もしくは最大の方向を傾斜させたものであり、フィルム面に剪断応力を発生させて圧延処理（剪断圧延処理、剪断処理ともいう）をすることなどでも作製することができる。

[0257] より具体的には、等速で荷重を変えた2つ以上のローラに挟んで処理する方法や、周速の異なるローラ（図1に記載の駆動ローラおよび追従ローラ）やベルトに挟んで処理する方法、あるいはフィルムを製膜時に基材（ドラム、ベルトなど）から剥離する際の剥離角度と剥離張力を制御する方法、あるいは文献4に記載の風による軸傾斜処理やフィルムをローラ搬送する際にローラの反対側を回転・駆動しないものを用いて剪断圧延処理によって作製することも可能である。

[0258] ここで、追従ローラとは、図1に示すように、搬送されるフィルムとの接触圧力によって自由回転又は強制回転する回転ローラであって、駆動ローラによってフィルムを搬送させる力が掛るフィルム面と反対のフィルム面でブレーキが掛るように反対方向に力を作用させるために使用する回転ローラをいう。回転に要する負荷は、各種のブレーキを使用することができる。ポイントとしては、負荷トルクが変動しない構造とすることが重要であり、駆動ローラを含めて、一定のトルクとなるような制御が必要である。

[0259] これらの処理は、一般にフィルムの処理温度を T_g （フィルムのガラス転移温度） $-50^{\circ}\text{C} \sim T_g + 40^{\circ}\text{C}$ の範囲で実施することが好ましい。しかし

これらの方法で本発明の位相差フィルムを作製するにはバラツキが発生してしまい、安定して製造するためには更に工程を工夫する必要がある。

[0260] 本発明の位相差フィルムをさらに安定して製造するには、例えば搬送方向への剪断応力を発生させる圧延処理の後、斜め方向の剪断応力を発生させる工程を幅手の一方の側ともう一報の側とから実施する、あるいは一度異周速ローラ間での処理を行った後、反対方向に剪断応力を発生させるローラと搬送方向に回転するローラでフィルムを圧延処理を実施する、フィルムの片面ともう片面とで残留溶媒差をつけた状態で斜め方向に剪断処理を行う、などの方法で作製することができている。

[0261] 本発明に記載の位相差フィルムを得るには、剪断処理を行う際にフィルム的一方の面ともう一方の面とで差がつくことが必要であると思われるが、直接効果が見られる物性は完全に把握されているわけではなく、フィルム片面ともう片面との温度差、残溶差、表面粗さの差、ガラス転移点差、同じガラス転移点であればその時の硬度差などをつけることで効果が出てくる。膜厚方向で可塑剤、位相差発現剤などの添加剤の濃度勾配を持たせることも効果がある。

[0262] 本発明の位相差フィルムは、フィルムの片面ともう片方の面との速度差あるいは経路長の差をつけることで、剪断応力が発生して変形することで必要な機能を発現するものであるが、この処理をローラやドラム、あるいはベルトでフィルムを挟んで行う場合、事前にフィルム端部にエンボス処理などのナーリング加工を行っている場合には、処理幅をナーリング部より内側のみで実施することができる。処理後に端部をスリットし、再度ナーリング加工をしても良い。

[0263] 本発明の位相差フィルムは、複数のローラもしくはドラムによる処理を行うことができるが、これらは必ず樹脂製もしくは弾性金属もしくはゴム被覆金属もしくは金属被覆されたゴムなど、表面硬度か弾性率の異なるものを組み合わせることが好ましい。

[0264] その場合、硬い側のローラ（もしくはドラム）の表面材質としては、ハー

ドクロムメッキされたもの、ニッケルメッキなどを施されたもの、セラミックスの超硬材料である、タングステンカーバイドなどが溶射されたものなどで、剥離性がよく、かつ鏡面に研磨できる材質であることが好ましい。表面粗度は、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下で、特に好ましくは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0265] 本発明の位相差フィルムは、処理を行う上下のローラ（もしくはドラム）の温度を異なる温度にして処理を行っても良く、例えば 150°C 程度の差をつけても良い。表面硬度の異なるローラ（もしくはドラム）を用いる場合で、ローラに温度差をつける場合、高硬度側を高温にする方が制御の面から安定化させやすく好ましい。

[0266] また、ローラの弾性が異なる場合で、周速差をつける場合はより低弾性側のローラを低速駆動かもしくは連れ周りにする方が好ましい。

[0267] また、これらの処理を行う場合、ウェブに溶媒が残った状態で行っても良い。

[0268] ローラ周速は、2つのローラの周速比が重要である。この場合、接触距離に夜が、独立駆動で実施する場合は、（高速側の速度／低速側の速度）の値は、 $1.05 \sim 1.80$ にすることが好ましく、 1.60 以下がより好ましい。

[0269] これらは、屈折率楕円体の屈折率最小の方向を傾斜させるために必要な処理と考えられるが、さらに軸を安定に扁平させるためには他の処理を追加しても良い。

[0270] 二つのローラの圧着力は、 $0.01 \sim 10\text{MPa}$ が好ましく、 $0.03 \sim 5\text{MPa}$ がより好ましい。圧着力が大きすぎると傾斜が発生しにくくなり好ましくなく、できるだけ低い圧着力で実施することが重要である。この際の圧着力は、ローラとウェブが滑らない最低限の力で、押しつぶす方向の変形は極力抑えることが必要である。

[0271] 本発明の処理を行う温度は、用いる材料のガラス転移点以上で行うことが好ましい。ガラス転移点かそれ以下の温度では、処理を行う際にバラツキが生じやすくなり、安定性の確保が困難になる。

- [0272] 特に、処理の際に圧着力を低く抑えることが安定性に効果があるため、複屈折の発現性が必要量確保できる状態で、可能な限り高温で処理することが好ましい。
- [0273] 本発明の実施には金属ベルトを用いて処理しても良い。
- [0274] 使用する金属ベルトの厚みは、スリップしないために必要な圧着力を確保するために0.2mm以上が好ましい。
- [0275] フィルムの膜厚は、フィルムの片面ともう片方の面とで速度差をつける処理を実施する場合、処理前で150 μ 以下が好ましいが、複屈折が小さい場合はこの限りではない。150 μ を超えると巻き癖がつきやすくなる他、位相差や光軸のムラが発生しやすくなるなど、安定性が確保できなくなる場合がある。
- [0276] ムラ発生しやすさの詳細な原因は不明であるが、厚み方向に力が伝わる際に厚み方向の材料の分布などによる違いをより顕著に拾ってしまうため、と推察される。
- [0277] そのような観点で考えた場合、厚みの分布はできるだけ小さく抑える必要がある。平均値に対して、通常、 $\pm 10\%$ 以内、好ましくは $\pm 5\%$ 以内、さらに好ましくは $\pm 1\%$ 以内、特に好ましくは $\pm 0.5\%$ 以内である。
- [0278] また、1cmあたりの厚みの変動は、通常は1%以下、好ましくは0.1%以下、さらに好ましくは0.01%以下、特に好ましくは0.005%以下であることが望ましい。光学フィルムの厚み分布を上記の範囲内に制御することにより、場合により延伸加工処理を行う際に、位相差ムラや光軸の配向ムラが発生することを防止することができる。
- [0279] (延伸工程)
- 本発明の位相差フィルムを製造するために、場合により延伸加工を施しても良い。具体的には、公知の一軸延伸法または二軸延伸法を挙げることができる。
- [0280] すなわち、テンター法による横一軸延伸法、ローラ間圧縮延伸法、円周の異なる二組のローラを利用する縦一軸延伸法など、あるいは横一軸と縦一軸

を組合わせた二軸延伸法による延伸法などを用いることができる。

[0281] 一軸延伸法の場合、延伸速度は、通常、 $0.1 \sim 200\%$ /秒であり、好ましくは $0.1 \sim 100\%$ /秒である。

[0282] 二軸延伸法の場合、同時2方向に延伸を行う場合や一軸延伸後に最初の延伸方向と異なる方向に延伸処理する場合がある。

[0283] この時、延伸後のフィルムの屈折率楕円体の形状を制御するための2つの延伸軸の交わり角度は、所望の特性により決定されるため特に限定はされないが、通常、 $45 \sim 120$ 度の範囲である。

[0284] また、延伸速度は各延伸方向で同じであってもよく、異なってもよく $0.1 \sim 200\%$ /秒が好ましい。延伸倍率は、所望の特性により決定されるため特に限定はされないが、通常、 $1.01 \sim 10$ 倍、好ましくは $1.03 \sim 5$ 倍、さらに好ましくは $1.03 \sim 3$ 倍である。延伸倍率が10倍を超えると、位相差の制御が困難になる場合がある。

[0285] 延伸したフィルムは、そのまま冷却してもよいが、 $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g$ の温度雰囲気下に1秒以上あることが好ましい。

[0286] これらの延伸処理はどの段階で行っても良いが、最終製品の仕上がりの観点では、ローラなどによる処理の後に実施することが好ましい。特に平面性や膜厚分布などをより均一にするためにはローラなどによる処理の後に実施することが好ましい。

[0287] (最終工程)

製膜の最終工程として、フィルムの端部をスリッターにより製品となる幅にスリットして裁ち落とした後、エンボスリングおよびバックロールよりなるナール加工装置によりナール加工（エンボッシング加工）をフィルム両端部に施し、巻取り機によって巻き取ることにより、セルロースエステルフィルム（元巻き）の貼り付きや、すり傷の発生を防止する。

[0288] ナール加工の方法は、凸凹のパターンを側面に有する金属リングを加熱や加圧により加工することができる。なお、フィルム両端部のクリップの把持部分は通常、変形しており、フィルム製品として使用できないので、切除さ

れて、原料として再利用される。

[0289] 一般的に、熔融押出しでは流延ダイの形状により、端部側の滞留時間が長くなる傾向が知られており、それによりフィルム端部の着色が促進されることが考えられる。

[0290] 本発明では熔融押出し直後のフィルム幅手方向の端部のイエローインデックス Y_e と、フィルム中央部分のイエローインデックス Y_c は下式を満たすことが好ましく、より好ましくは Y_e/Y_c が3.0以下である。 Y_e/Y_c が5.0より大きいと、フィルム端部を切除して、原料として再利用した際に、生産したフィルムの着色が増加する。

[0291] なお、本発明で端部のイエローインデックスとはフィルム幅手方向の両端部から30mm以内での最大値と定義する。

[0292] 式 1. $0 \leq Y_e/Y_c \leq 5.0$

光学フィルム用途の場合、該フィルムの厚さは、10～500 μm が好ましい。特に、下限は20 μm 以上、好ましくは30 μm 以上である。上限は150 μm 以下、好ましくは120 μm 以下である。特に好ましい範囲は25～90 μm である。

[0293] 本発明のセルロースエステルフィルムの膜厚変動は、 $\pm 3\%$ 、さらに $\pm 1\%$ の範囲とすることが好ましい。

[0294] なお、ここでいうガラス転移温度 T_g とは、示差走査熱量測定器（Perkin Elmer社製DSC-7型）を用いて、10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温、降温を行った後にもう一度昇温処理を行い、その際の T_g を測定した測定値、JIS K7121（1987）に従い求めた中間点ガラス転移温度（ T_{mg} ）とする。

[0295] （機能性層の形成）

本発明のセルロースエステルフィルム製造に際し、延伸の前および／または後で透明導電層、ハードコート層、反射防止層、易滑性層、易接着層、防眩層、バリアー層、光学補償層等の機能性層を塗設してもよい。

[0296] 特に、透明導電層、ハードコート層、反射防止層、易接着層、防眩層およ

び光学補償層から選ばれる少なくとも1層を設けることが好ましい。この際、コロナ放電処理、プラズマ処理、薬液処理等の各種表面処理を必要に応じて施すことができる。

<偏光板>

偏光板は一般的な方法で作製することができる。本発明のセルロースエステルフィルムをアルカリ鹼化処理し、処理したフィルムを、ヨウ素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の少なくとも一方の面に、完全鹼化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせることが好ましい。もう一方の面にも本発明のセルロースエステルフィルムを用いても、別の光学フィルムや偏光板保護フィルムを用いてもよい。

[0297] 本発明のセルロースエステルフィルムに対して、もう一方の面に用いられる光学フィルムや偏光板保護フィルムは市販のセルロースエステルフィルムを用いることができる。例えば、市販のセルロースエステルフィルムとして、KC8UX、KC4UX、KC5UX、KC8UCR3、KC8UCR4、KC8UCR5、KC8UY、KC4UY、KC10UDR、KC4FR、KC4UE、KC8UE、KC8UY-HA、KC8UX-RHA、KC8UXW-RHA-C、KC8UXW-RHA-NC、KC4UXW-RHA-NC（以上、コニカミノルタオプト（株）製）等が好ましく用いられる。

[0298] あるいはさらにディスコチック液晶、棒状液晶、コレステリック液晶などの液晶化合物を配向させて形成した光学異方層を有している光学補償フィルムを兼ねる光学フィルムを用いることも好ましい。

[0299] 例えば、特開2003-98348号記載の方法で光学異方性層を形成することができる。本発明のセルロースエステルフィルムと組み合わせて使用することによって、平面性に優れ、安定した視野角拡大効果を有する偏光板を得ることができる。

[0300] 偏光板の主たる構成要素である偏光子とは、一定方向の偏波面の光だけを通す素子であり、現在知られている代表的な偏光子は、ポリビニルアルコー

ル系偏光フィルムで、これはポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと二色性染料を染色させたものがある。

[0301] 偏光子は、ポリビニルアルコール水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を行ったものが用いられている。該偏光子の面上に、本発明のセルロースエステルフィルムの片面を貼り合わせて偏光板を形成する。好ましくは完全鹼化ポリビニルアルコール等を主成分とする水系の接着剤によって貼り合わせる。

[0302] 本発明に従い熔融流延製膜方法により製造される長尺状セルロースエステルフィルムは、長尺状の偏光子（偏光フィルム）とアルカリケン化処理を施して貼合することができるため、特に100m以上の長尺で生産的効果が得られ、1500m、2500m、5000mとより長尺化する程偏光板製造の生産的効果が高まる。

[0303] また、本発明のセルロースエステルフィルムを用いた偏光板はリワーク性に優れるため、偏光板収率が向上するという効果も得ることができる。

<液晶表示装置>

本発明のセルロースエステルフィルムを含む偏光板は、通常の偏光板と比較して高い表示品質を発現させることができる。

[0304] 本発明の偏光板は、TNモード、OCB（Optical Compensated Bend）モード、IPS（In-Plane Switching）モード等に用いることができる。

[0305] 液晶表示装置はカラー化および動画表示用の装置として応用され、本発明により表示品質が改良され、コントラストの改善や偏光板の耐性が向上したことにより、疲れにくく忠実な動画表示が可能となる。

実施例

[0306] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例 1

<位相差フィルムの作製>

以下、本発明について実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、剪断処理を行う条件は全ての位相差フィルムの作製において $T_g - 30^{\circ}\text{C} \sim T_g + 100^{\circ}\text{C}$ の範囲とした。使用したセルロースエステルは表 1 に記載した。

〈セルロースエステルフィルム 101 の作製〉

〈微粒子分散液 1〉

微粒子（アエロジル R812 日本アエロジル（株）製） 11 質量部
エタノール 89 質量部

以上をディゾルバーで 50 分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。

[0307] 〈微粒子添加液 1〉

メチレンクロライドを入れた溶解タンクに十分攪拌しながら、微粒子分散液 1 をゆっくりと添加した。更に、二次粒子の粒径が所定の大きさとなるようにアトライターにて分散を行った。これを日本精線（株）製のファインメット NF で濾過し、微粒子添加液 1 を調製した。

[0308] メチレンクロライド 99 質量部
微粒子分散液 1 5 質量部

下記組成の主ドープ液を調製した。まず加圧溶解タンクにメチレンクロライドとエタノールを添加した。溶剤の入った加圧溶解タンクにセルロースエステル A、B を攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し。これを安積濾紙（株）製の安積濾紙 No. 244 を使用して濾過し、主ドープ液を調製した。

[0309] 〈主ドープ液の組成〉

メチレンクロライド 340 質量部
エタノール 64 質量部
本発明のセルロースエステル CE1 100 質量部
本発明のポリエステル系化合物 14 6.5 質量部
本発明の糖エステル化合物 3 6.0 質量部

微粒子添加液 1

1 質量部

以上を密閉容器に投入し、攪拌しながら溶解してドープ液を調製した。次いで、無端ベルト流延装置を用い、ドープ液を温度 33℃、1500mm幅でステンレスベルト支持体上に均一に流延した。ステンレスベルトの温度は30℃に制御した。

[0310] ステンレスバンド支持体で、残留溶剂量が105%になるまで溶媒を蒸発させ、剥離張力162N/mでステンレスバンド支持体上から剥離した。

[0311] その後120℃で乾燥させた後、毎分85mでウェブを搬送し、直径35cmの金属ローラと弾性金属ローラにてウェブを、2.1MPa（接触幅が6mm）の圧着力となるように設定して挟み、弾性金属ローラの速度を搬送速度と同一にして、金属ローラの速度を毎分98mとなるように設定し1回目の剪断処理を施した。このローラを通す際の残留溶媒は1.2質量%であった。

[0312] 続いて、同じ設定で、回転方向が搬送方向と50度方向となる金属ローラ（駆動ローラ）／弾性金属ローラ（追従ローラ）による2回目の剪断処理、さらに、搬送方向と-50度方向となる金属ローラ／弾性金属ローラによって3回目の剪断処理を行った。2回目の剪断処理の際、金属ローラの速度は毎分99m、3回目の剪断処理の際、金属ローラの回転速度は毎分98.5mに設定した。金属ローラの設定温度は全て185℃とした。

[0313] この後、テンターにて搬送方向と直交する方向に延伸処理を行った。延伸温度は155℃に設定し、延伸倍率は1.08倍、延伸速度は15%/秒とした。

[0314] テンターで延伸後130℃で幅手張力を緩和して幅保持を開放した後、120℃、130℃の乾燥ゾーンを多数のロールで搬送させながら乾燥を終了させ、1.75m幅にスリットし、フィルム両端に幅10mm高さ7μmのナーリング加工を施し、初期張力220N/m、終張力110N/mで内径6インチコアに巻き取り、膜厚42μmの位相差フィルム101を得た。

[0315]

[表1]

セルロースエステル No.	置換度		
	総	アセチル基	プロピオニル基
C E 1	2.60	1.88	0.72
C E 2	2.49	1.58	0.91
C E 3	2.50	0.95	1.55
C E 4	2.38	0.63	1.75
C E 5	2.25	2.25	0.00
C E 6	1.98	0.00	1.98
C E 7	2.85	2.85	0.00

[0316] <位相差フィルム102>

位相差フィルム101の作製において、剪断処理2回目と3回目の金属ローラの速度をいずれも毎分104mとして、テンターでの延伸を1.2倍（延伸速度は40%/秒）にした他は位相差フィルム101と同様にして膜厚34 μ mの位相差フィルム102を作製した。

<位相差フィルム103、104、105、106>

位相差フィルム101の作製において、主ドープ液の組成を下記に変更したほかは同様にドープを作製、製膜した。

[0317] <主ドープ液の組成>

メチレンクロライド	340質量部
エタノール	64質量部
本発明のセルロースエステルCE2	100質量部
本発明のポリエステル系化合物14	8.0質量部
本発明の糖エステル化合物3	5.0質量部
微粒子添加液1	1質量部

なお、剪断処理1回目、2回目、3回目の金属ローラの速度を毎分85.6m、テンターでの延伸倍率を1.20倍、延伸温度を165℃とし膜厚50 μ mの位相差フィルム103を、金属ローラの温度を195℃、テンターでの延伸倍率を1.15倍、延伸温度を145℃にし膜厚60 μ mの位相差フィルム104を作製した。金属ローラ処理時の残留溶媒はどちらも2.2

質量%であった。

- [0318] 位相差フィルム 103 のテンターでの延伸条件を 175℃で 1.55 倍として膜厚 25 μ m の位相差フィルム 105 を、位相差フィルム 103 の 2 回目の金属ローラ温度を 195℃、3 回目の温度を 175℃にして膜厚 70 μ m の位相差フィルム 106 を作製した。

〈位相差フィルム 107 の作製〉

位相差フィルム 101 の作製において、主ドーブ液の組成を下記に変更したほかは同様にドーブを作製、製膜した。

- [0319] 〈主ドーブ液の組成〉

メチレンクロライド	340 質量部
エタノール	64 質量部
本発明のセルロースエステル CE 2	100 質量部
本発明のポリエステル系化合物 14	8.0 質量部
本発明の糖エステル化合物 3	5.0 質量部
微粒子添加液 1	1 質量部

位相差フィルム 101 の作製において、剪断処理 2 回目の金属ローラでの処理角度を搬送方向と 5 度の角度で、金属ローラの速度を毎分 121m とした他は位相差フィルム 102 と同様にして膜厚 45 μ の位相差フィルム 107 を作製した。

〈位相差フィルム 108、109 の作製〉

位相差フィルム 101 の作製において、主ドーブ液の組成を下記に変更したほかは同様にドーブを作製、製膜した。

- [0320] 〈主ドーブ液の組成〉

メチレンクロライド	340 質量部
エタノール	64 質量部
本発明のセルロースエステル CE 2	100 質量部
本発明のポリエステル系化合物 14	9.0 質量部
本発明の糖エステル化合物 3	5.0 質量部

微粒子添加液 1

1 質量部

位相差フィルム 101 の作製において、剪断処理 1 回目の処理を金属ローラの代わりに SUS 製 2.8 mm の金属ベルトを用い、圧力が 2.8 MPa、接触幅が 15 cm となるように設定し、金属ローラの速度を毎分 88 m とし、雰囲気温度を 200℃ として処理を行い、テンターでの延伸温度を 176℃、延伸倍率を 1.68 倍とした他は位相差フィルム 101 と同じようにして膜厚 38 μ m の位相差フィルム 108 を、金属ベルトの速度を毎分 86.5 m、テンターの延伸倍率を 1.9 倍にした他は位相差フィルム 101 と同じようにして膜厚 34 μ m の位相差フィルム 109 を作製した。

<位相差フィルム 110 の作製>

位相差フィルム 101 の作製において、主ドーブ液の組成を下記に変更したほかは同様にドーブを作製、製膜した。

[0321] <主ドーブ液の組成>

メチレンクロライド

340 質量部

エタノール

64 質量部

本発明のセルロースエステル CE2

100 質量部

本発明のポリエステル系化合物 14

9.0 質量部

本発明の糖エステル化合物 3

5.0 質量部

微粒子添加液 1

1 質量部

位相差フィルム 101 の作製において、剪断処理 1 回目の処理を金属ローラの代わりに SUS 製 2.8 mm の金属ベルトを用い、圧力が 2.8 MPa、接触幅が 15 cm となるように設定し、金属ローラの速度を毎分 88 m とし、雰囲気温度を 200℃ として処理を行い、テンターでの延伸温度を 175℃、延伸倍率を 1.70 倍とした他は位相差フィルム 101 と同じようにして膜厚 40 μ m の位相差フィルム 110 を作製した。

<位相差フィルム 111 の作製>

位相差フィルム 101 の作製において、主ドーブ液の組成を下記に変更したほかは同様にドーブを作製、製膜した。

[0322] 〈主ドーピング液の組成〉

メチレンクロライド	340質量部
エタノール	64質量部
本発明のセルロースエステルCE2	100質量部
本発明のポリエステル系化合物14	9.0質量部
本発明の糖エステル化合物3	5.0質量部
微粒子添加液1	1質量部

位相差フィルム101の作製において、剪断処理1回目の処理を金属ローラの代わりにSUS製2.8mmの金属ベルトを用い、圧力が2.6MPa、接触幅が15cmとなるように設定し、金属ローラの速度を毎分88mとして、雰囲気温度を186℃として処理を行い、テンターでの延伸温度を158℃、延伸倍率を1.50倍とした他は位相差フィルム101と同じようにして膜厚48μmの位相差フィルム111を作製した。

[0323] 〈偏光板101～111の作製〉

上記作製したセルロースエステルフィルム101～111を使って、下記に記載するアルカリケン化処理後、偏光板の作製を行った。

[0324] 〈アルカリケン化処理〉

ケン化工程	2M-NaOH	50℃	90秒
水洗工程	水	30℃	45秒
中和工程	10質量%HCl	30℃	45秒
水洗工程	水	30℃	45秒

ケン化処理後、水洗、中和、水洗の順に行い、次いで80℃で乾燥を行った。

[0325] 〈偏光子の作製〉

厚さ120μmの長尺ロールポリビニルアルコールフィルムを沃素1質量部、ホウ酸4質量部を含む水溶液100質量部に浸漬し、50℃で6倍に搬送方向に延伸して偏光子を作った。

[0326] 上記偏光子の片面に同様にケン化処理したコニカミノルタオプト（株）製

K C 8 U X、その反対面側に前記アルカリケン化処理した本発明のセルロースエステルフィルムを完全ケン化型ポリビニルアルコール5%水溶液を接着剤として、偏光子の透過軸とフィルムの面内遅相軸が平行になるように各々貼り合わせ、乾燥した。

[0327] なお、偏光板107は、位相差フィルム107を90度回転させて、位相差フィルムの面内遅相軸と偏光子の透過軸が直交するように作製した。

<位相差フィルム112の作製>

ゼオノアフィルムZF-14（オプテス（株）製）を、直径35cmの金属ローラと弾性金属ローラにてウェブを毎分2.2mで搬送し、8.8MPa（接触幅が6mm）の圧着力となるように設定して挟み、弾性金属ローラの速度を搬送速度と同一にして、金属ローラの速度を毎分2.5mとなるように剪断処理した。

[0328] 続いて、同じ設定で、回転方向が搬送方向と50度方向となる金属ローラ／弾性金属ローラによる2回目の処理、さらに、搬送方向と-50度方向となる金属ローラ／弾性金属ローラによって3回目の処理を行った。2回目の処理の際、金属ローラの速度は毎分2.7m、3回目の処理の際、金属ローラの回転速度は毎分2.75mに設定した。金属ローラの設定温度は全て165℃とした。

[0329] この後、テンターにて搬送方向と直交する方向に延伸処理を行った。延伸温度は148℃に設定し、延伸倍率は1.15倍、延伸速度は15%/秒として位相差フィルム112を作製した。

<位相差フィルム113の作製>

位相差フィルム112と同じように製膜を行い、直径35cmの金属ローラと弾性金属ローラにてウェブを毎分2.2mで搬送し、8.8MPa（接触幅が6mm）の圧着力となるように設定して挟み、弾性金属ローラの速度を搬送速度と同一にして、金属ローラの速度を毎分3.2mとなるように設定した。

[0330] 続いて、同じ設定で、回転方向が搬送方向と50度方向となる金属ローラ

／弾性金属ローラによる2回目の処理、さらに、搬送方向と－50度方向となる金属ローラ／弾性金属ローラによって3回目の処理を行った。2回目の処理の際、金属ローラの速度は毎分2.9m、3回目の処理の際、金属ローラの回転速度は毎分2.85mに設定した。金属ローラの設定温度は全て155℃とした。

[0331] この後、テンターにて搬送方向と直交する方向に延伸処理を行った。延伸温度は148℃に設定し、延伸倍率は1.3倍、延伸速度は20%/秒として位相差フィルム113を作製した。

〈位相差フィルム201、202の作製〉

位相差フィルム112と同様に製膜を行い、2回目、3回目のローラ処理を行わなかった以外は位相差フィルム112と同じ様にして位相差フィルム201を作製した。

[0332] 位相差フィルム113と同様に製膜を行い、2回目、3回目のローラ処理を行わずに148℃で、延伸倍率は1.28倍、延伸速度は19%/秒として位相差フィルム202を作製した。

[0333] (偏光板112、113、201、202の作製)

上記作製した位相差フィルムを使って、アクリル系接着剤(住友スリーエム製、製品名「DP-8005クリア」)を介して次のように作製した偏光子と貼合した。

[0334] 〈偏光子の作製〉

厚さ120μmの長尺ロールポリビニルアルコールフィルムを沃素1質量部、ホウ酸4質量部を含む水溶液100質量部に浸漬し、50℃で6倍に搬送方向に延伸して偏光子を作った。

[0335] 上記位相差フィルムを貼合した偏光子の反対面に、上記ケン化処理したコニカミノルタオプト(株)製KC8UXを完全ケン化型ポリビニルアルコール5%水溶液を接着剤として、偏光子の透過軸とフィルムの面内遅相軸が平行になるように各々貼り合わせ、乾燥した。

〈位相差フィルム203の作製〉

位相差フィルム１０１の作製において、主ドーブ液の組成を下記に変更したほかは同様にドーブを作製、製膜した。

[0336] 〈主ドーブ液の組成〉

メチレンクロライド	340質量部
エタノール	64質量部
本発明のセルロースエステルＣＥ２	100質量部
本発明のポリエステル系化合物１４	8.0質量部
本発明の糖エステル化合物３	5.0質量部
微粒子添加液１	1質量部

位相差フィルム１０１の作製において、剪断処理１回目の処理を金属ローラの代わりにＳＵＳ製２. 8mmの金属ベルトを用い、圧力が２. 2MPa、搬送速度を毎分１４m、接触幅が１５cmとなるように設定し、金属ローラの速度を毎分１５mとして、雰囲気温度を２１０℃として処理を行い、テンターでの延伸温度を１７８℃、延伸倍率を２. １倍に設定して位相差フィルム２０３を作製した。

〈位相差フィルム２０４、２０５の作製〉

位相差フィルム１０１と同様に製膜し、剪断処理２回目と３回目のローラ処理を実施せずに、テンターでの延伸条件をそれぞれ延伸温度１３０℃、延伸倍率１. ２１倍、１１４℃１. ２倍で位相差フィルム２０４、２０５を作製した。

〈位相差フィルム２０６の作製〉

特開２０００－１５５２１６号実施例１記載の光学補償フィルムに準じて作製した。

〈位相差フィルム２０７の作製〉

特開平７－９８４１２号実施例１記載の光学補償フィルムに準じて作製した。

[0337] 〈偏光板２０３～２０７の作製〉

位相差フィルム２０３～２０７を上記の条件でケン化処理を行い偏光子と

接着し偏光板 203～207 を作製した。

[0338] 偏光板 207 は、コニカミノルタオプト製 KC8UX を用いた偏光板に粘着層を介して、遅相軸と偏光子の透過軸が平行になるように偏光板を作製した。

[0339] 〈液晶表示装置の作製〉

(液晶表示装置の作製)

得られた偏光板は、TN 型液晶表示装置である NEC 製 17 型液晶ディスプレイ LCD72V にあらかじめ貼合されていた偏光板を注意深く剥がし、もともと貼ってあった偏光板の透過軸にあわせて、粘着剤を介して作製した偏光板を貼り付け液晶表示装置を作製した。

[0340] (評価)

〈位相差 (R_o , N_z)、傾斜角度 β の測定〉

王子計測機器製 KOBRA-31WR と溝尻工学社製 DVA36VW を併用して、23℃55%RH の雰囲気下、波長 590nm で測定した。

[0341] 〈視野角評価〉

ELDIM 社製 EZ-Contrast160D を用いて、白、黒の輝度測定よりコントラスト 10 が得られる角度を視野角とした。階調反転とカラーシフトは 20 人で目視による官能評価を行った。

[0342] 〈階調反転〉

白から黒までを 8 段階で表示したウェッジを用い、輝度に変化し始める角度を上、下、横、斜め下で観察し全方向で 30 度以上を○、下方向以外が 30 度以上で下方向は 20～30 度のものを△、どこか 1 方向でも 20 度以内のものを×とした。

[0343] 〈カラーシフト〉

赤、青、緑、白の 4 色を上、下、斜め下、横方向で観察し、色変化が 30 度以上で気にならないものを○、20～30 度でどこか一方向の色変化がはっきり認識できるものを△、2 方向で 20～30 度、もしくは一方向でも 10 度以内ではっきり認識できるものを×とした。さらに白表示の際に、横方

向で倒れ角 60 度における色味を確認した。

[0344] 〈額縁ムラ〉

表示装置を 50℃90%RH で 200 時間処理し、取り出した直後に黒表示にして室温で 2 時間放置して、全面および額縁状に発生したムラの大小・強弱で判断した。目だったムラがないか実用上問題ないムラが 1 箇所発生しているものを○、実用上問題にならないムラが 2 箇所まで発生しているものを△、1 箇所でも目だったムラが発生しているものを×とした。

[0345] 結果を表 2 に示す。

[0346]

[表2]

位相差 フィルム No.	偏光板 No.	β	A	B	C	コントラスト視野角			階調反転 全体	カラー シフト	位相差ムラ		白表示の色 (横方向)	備 考
						上	下	横			全面 ムラ	額面 ムラ		
101	101	25	88	90	88	20	55	42	Δ	Δ	$\circ$	$\circ$	白	本発明
102	102	31	87	90	87	50	65	75	$\circ$	$\circ$	$\circ$	$\circ$	白	本発明
103	103	16	89	90	84	60	61	75	$\circ$	$\circ$	$\circ$	$\circ$	白	本発明
104	104	14	89	90	84	45	40	70	$\circ$	$\circ$	$\circ$	$\circ$	白	本発明
105	105	35	88	90	87	65	50	75	$\circ$	Δ	$\circ$	$\circ$	白	本発明
106	106	43	87	90	88	75	75	75	$\circ$	Δ	$\circ$	$\circ$	白	本発明
107	107	47	87	90	89	25	65	75	Δ	Δ	$\circ$	$\circ$	白	本発明
108	108	49	86	90	81	33	45	>80	Δ	$\circ$	$\circ$	$\circ$	白	本発明
109	109	45	88	90	84	32	48	>80	$\circ$	$\circ$	$\circ$	$\circ$	白	本発明
110	110	13	85	90	85	35	35	>80	Δ	$\circ$	$\circ$	$\circ$	白	本発明
111	111	34	89	90	89	65	65	>80	$\circ$	Δ	$\circ$	Δ	白	本発明
112	112	31	87	90	87	50	64	75	$\circ$	$\circ$	$\circ$	$\circ$	白	本発明
113	113	49	81	90	81	34	45	>80	$\circ$	Δ	$\circ$	$\circ$	白	本発明
201	201	16	90	90	90	45	57	65	$\times$	Δ	$\circ$	$\circ$	白	比較例
202	202	35	90	90	90	65	50	75	$\times$	$\times$	Δ	Δ	白	比較例
203	203	90	90	90	90	25	22	>80	$\times$	$\times$	Δ	Δ	白	比較例
204	204	32	90	90	90	25	45	55	$\times$	$\times$	Δ	Δ	白	比較例
205	205	25	90	90	90	65	42	65	$\times$	$\times$	Δ	Δ	白	比較例
206	206	48	90	90	90	80	70	70	Δ	$\times$	$\times$	$\times$	黄色	比較例
207	207	35	90	90	90	65	48	70	$\times$	Δ	$\times$	$\times$	白	比較例

[0347] 表2より、本発明はコントラスト視野角が広く、位相差ムラの小さいことが明確である。

符号の説明

[0348] 1 R 駆動ローラ

2 R 追随ローラ

MD フィルム搬送方向

F フィルム

X 屈折率楕円体の面内最大屈折率の方向

Y 屈折率楕円体の屈折率楕円体の面内方向であって面内最大屈折率と直交する方向

Z 屈折率楕円体の屈折率最小方向

A X軸とZ軸のなす角度

B X軸とY軸のなす角度

C Y軸とZ軸のなす角度

β フィルムの法線方向とZ軸のなす角度

請求の範囲

[請求項1] 光学的に2軸の位相差フィルムであってX軸、Y軸、Z軸、A、B、C、 β を下記のように定義するとき、次の(1)～(6)の関係を全て有することを特徴とする位相差フィルム。

- (1) $0 \leq \beta \leq 50$ 度
- (2) $B = 90$ 度
- (3) $A \neq 90$ 度
- (4) $C \neq 90$ 度
- (5) $80 \text{ 度} < A < 90 \text{ 度}$
- (6) $80 \text{ 度} < C < 90 \text{ 度}$

X軸：屈折率楕円体の面内最大屈折率の方向

Y軸：屈折率楕円体の屈折率楕円体の面内方向であって面内最大屈折率と直交する方向

Z軸：屈折率楕円体の屈折率最小方向

A：X軸とZ軸のなす角度

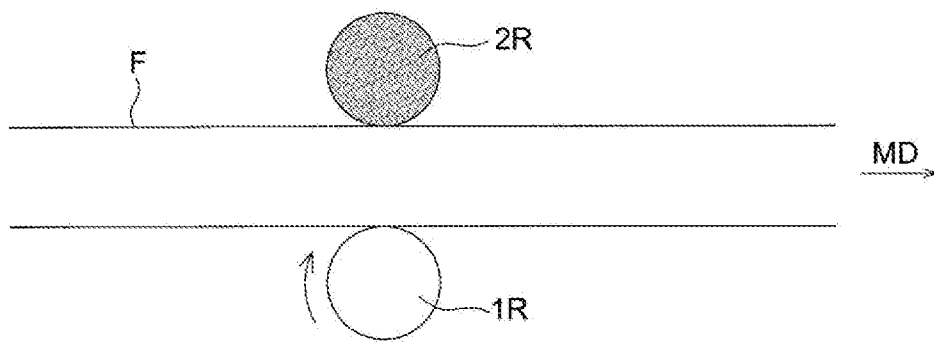
B：X軸とY軸のなす角度

C：Y軸とZ軸のなす角度

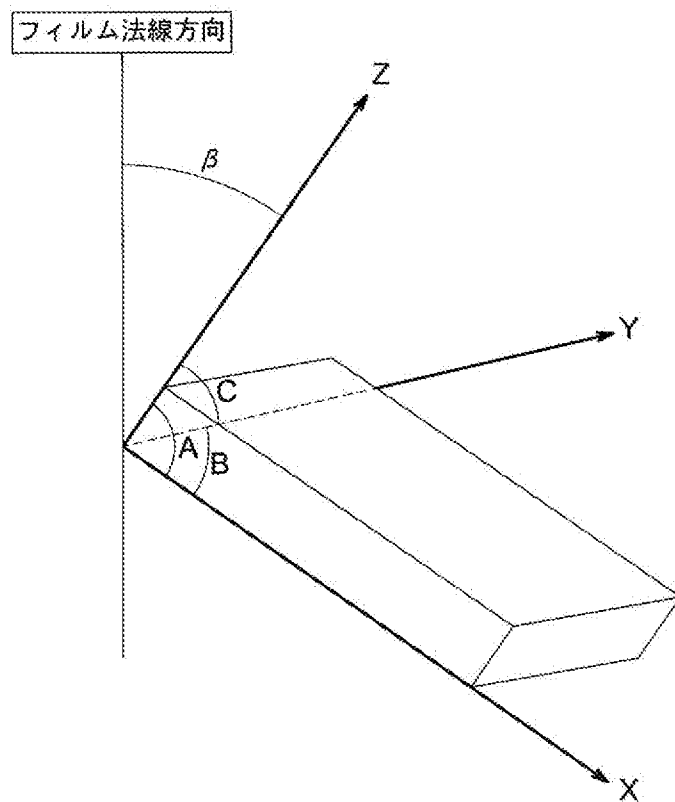
β ：フィルムの法線方向とZ軸のなす角度

[請求項2] 前記位相差フィルムがセルロースエステルフィルムであることを特徴とする請求項1記載の位相差フィルム。

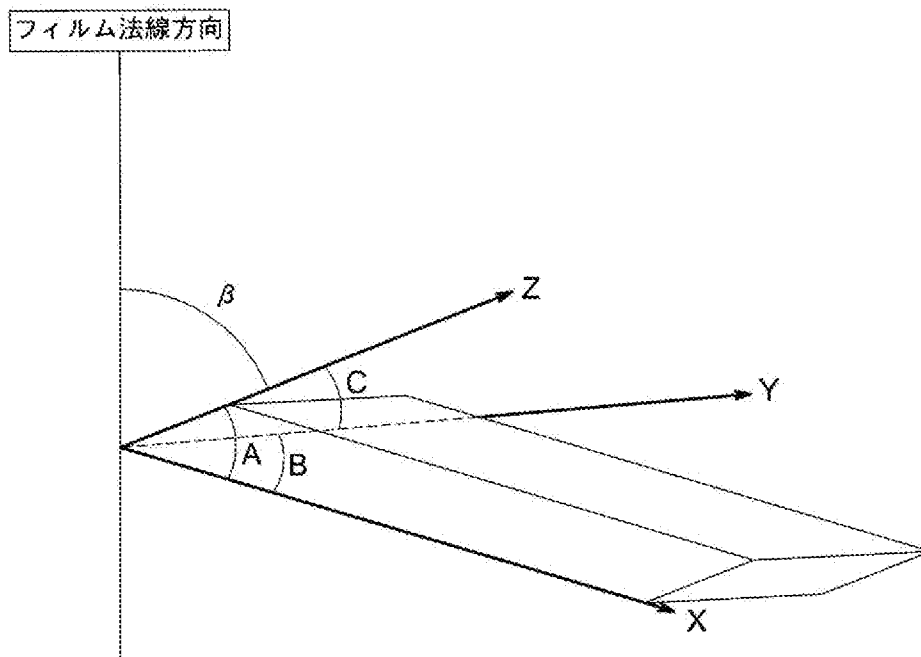
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01) i, C08L1/10(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/30, C08L1/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-75639 A (Hayashi Telempu Co., Ltd.), 12 March 2003 (12.03.2003), paragraph [0004] (Family: none)	1 2
X A	JP 2000-121831 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 April 2000 (28.04.2000), paragraph [0005] (Family: none)	1 2
A	JP 2003-307617 A (Hayashi Telempu Co., Ltd.), 31 October 2003 (31.10.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1,2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 March, 2010 (16.03.10)

Date of mailing of the international search report
23 March, 2010 (23.03.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051600

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-38646 A (JSR Corp.), 15 February 2007 (15.02.2007), entire text & WO 2007/001020 A1	1, 2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, C08L1/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/30, C08L1/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2003-75639 A（林テレンプ株式会社）2003.03.12, 【0004】（ファミリーなし）	1 2
X A	JP 2000-121831 A（住友化学工業株式会社）2000.04.28, 【0005】（ファミリーなし）	1 2
A	JP 2003-307617 A（林テレンプ株式会社）2003.10.31, 全文, 全図（ファミリーなし）	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大橋 憲

20

3910

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-38646 A (J S R 株式会社) 2007. 02. 15, 全文 & WO 2007/001020 A1	1, 2