

(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
2016 年 10 月 20 日(20.10.2016)



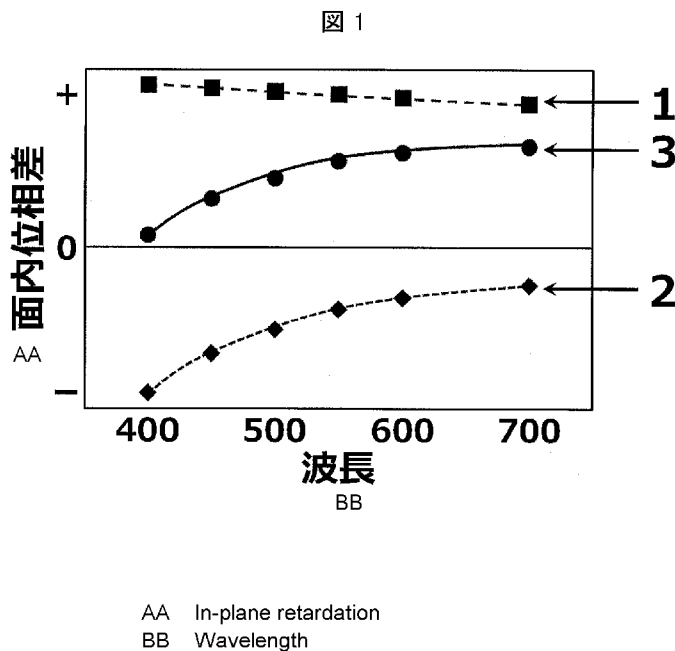
(10) 国際公開番号
WO 2016/167341 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) **G02F 1/13363** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/062098
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 15 日(15.04.2016)
- (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 2015-085431 2015 年 4 月 17 日(17.04.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目 3 番 18 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 高麗 寛人(KOMA, Hiroto); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 向井 竜太郎(MUKAI, Ryutaro); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 安保 友博(ABO, Tomohiro); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 村上 尚(MURAKAMI, Takashi); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル 4 F Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RETARDATION FILM AND UTILIZATION THEREOF

(54) 発明の名称: 位相差フィルム及びその利用

[図1]



(57) Abstract: The retardation film according to the present invention is characterized by: including a polymer material that comprises at least one cellulose derivative which includes specific monomer units; having an in-plane retardation $Re(550)$ of 105-160 nm, reverse wavelength dispersion characteristics, $Re(450)/Re(550)$, of 0.80-0.89, and a thickness of 20-50 μm ; and containing inorganic particles. In particular, the present invention exhibits the effect of reducing the photoelastic coefficient.

(57) 要約: 本発明の位相差フィルムは、特定の単量体単位を含むセルロース誘導体の少なくとも 1 種からなるポリマー材料を含有し、面内レタデーション $Re(550)$ が 105 nm ～ 160 nm であり、逆波長分散特性 $Re(450)/Re(550)$ が 0.80 ～ 0.89 であり、フィルム厚みが 20 μm ～ 50 μm であり、無機粒子を含有することを特徴とし、特に光弾性係数が低減するという効果を奏する。

明 細 書

発明の名称：位相差フィルム及びその利用

技術分野

[0001] 本発明は、液晶表示装置及び有機ＥＬなどの画像表示装置に用いることの出来る位相差フィルム及びその利用に関するものである。より詳細には、長波長側ほど面内レタレーションが大きい位相差フィルム及びその利用に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置及び有機ＥＬなどの画像表示装置の表示性能を向上させるために、種々の位相差フィルムが使用されている。中でも、長波長側ほど面内レタレーションが大きい位相差フィルム（以下「逆波長分散フィルム」と記す。）に関しては、反射型液晶表示装置、タッチパネルや有機ＥＬの反射防止層としての利用が可能である。

[0003] 反射防止層として逆波長分散フィルムを用いる場合、位相差は測定波長 λ の $1/4$ 程度であり、かつ、 450 nm における面内レタレーションと 550 nm における面内レタレーションとの比 $R_e(450)/R_e(550)$ は 0.81 に近いことが好ましい。また、表示装置の薄型化を鑑みた場合、使用される逆波長分散フィルムは、 $20\text{ }\mu\text{m}\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 程度の薄い膜厚であることが求められる。前記のような特性要求に対し、種々の位相差フィルムが開発されている。

[0004] 特許文献１には、セルロースアシレートとエチルセルロースとからなる逆波長分散フィルムが開示されている。ここに開示された位相差フィルムは、いずれも $\lambda/4$ 程度の面内レタレーションを有しており、反射防止層としての使用目的に合うものである。

[0005] 特許文献２には、セルロースアシレートとエチルセルロースとからなる逆波長分散フィルムが開示されている。ここに開示された位相差フィルムは、反射防止層としての使用目的には、面内レタレーションの調整が必要であっ

た。面内レタデーションはフィルム厚みに比例するため、フィルムの厚みを厚くすることにより、 $\lambda/4$ 程度の面内レタデーションを達成することは可能である。

[0006] 特許文献3には、セルロースアシレートとエチルセルロースとからなる逆波長分散フィルムが開示されている。ここを開示された位相差フィルムは、特許文献1及び2に記載の位相差フィルムに対し位相差発現性が高いため、フィルム厚みが薄い状態で同等の面内レタデーションを発現可能である。

[0007] 特許文献4には、最大吸収波長とモル吸光係数とが異なる、種々の芳香族及び脂肪族アシレートを置換基として有するセルロース誘導体が開示されている。ここを開示された位相差フィルムは、目的の逆波長分散特性の発現は可能である。

[0008] 特許文献5には、フィルムの厚み方向レタデーション (R_{th}) が大きいセルロース誘導体フィルムが開示されている。当該フィルムの材料にはセルロースエーテルの芳香族エステル化体を使用されており、マツト剤として無機粒子が添加されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2007-121351号公報（2007年5月17日公開）」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開2006-282885号公報（2006年10月19日公開）」

特許文献3：日本国公開特許公報「特開2011-112842号公報（2011年6月9日公開）」

特許文献4：日本国特許公報「特許第4892313号（2008年4月24日公開）」

特許文献5：日本国公開特許公報「特開2009-132764号公報（2009年6月18日公開）」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 上述したように、特許文献1～4に開示された技術は逆波長分散性を発現することは可能であるものの、いずれもフィルムの膜厚が厚く、薄いものであっても $60\mu\text{m}$ 程度である。また、特許文献5は無機粒子に関する記載はあるものの、逆波長分散性及び光弾性係数に関する開示はされていない。このように、前記従来技術では、逆波長分散特性に優れ、 $\lambda/4$ 程度の面内レタデーションを有し、膜厚が $20\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ と薄い位相差フィルムを実現することはできなかった。また、さらに位相差フィルムにおいては、フィルムに応力が掛かった場合の色ムラを低減する必要があることから、光弾性係数が低いことが求められている。

[0011] 本発明は、これらの問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、逆波長分散特性に優れ、 $\lambda/4$ 程度の面内レタデーションを有し、膜厚が $20\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ と薄く、かつ、光弾性係数を低減させた逆波長分散フィルムを提供することである。

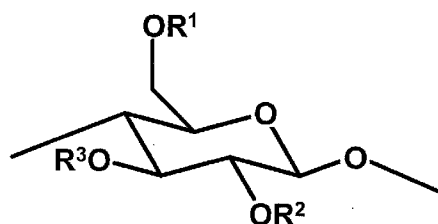
課題を解決するための手段

[0012] <1>

下記の一般式(1)で表される単量体単位を含むセルロース誘導体の少なくとも1種からなるポリマー材料を含有し、面内レタデーション $R_e(550)$ が $105\text{nm}\sim 160\text{nm}$ であり、逆波長分散特性 $R_e(450)/R_e(550)$ が $0.80\sim 0.89$ であり、フィルム厚みが $20\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ である、位相差フィルムであって、

無機粒子を含有する、位相差フィルム。

[0013] [化1]



[0014] (一般式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素、飽和脂肪族基、不飽和脂肪族基又は芳香族基である)

<2>

前記セルロース誘導体において、前記一般式(1)で表される単量体単位における、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくともいずれか1つが、芳香族基である、<1>に記載の位相差フィルム。

[0015] <3>

前記セルロース誘導体における、飽和脂肪族基又は不飽和脂肪族基の置換度(D_1)の合計が、2.00~2.70であり、

前記セルロース誘導体における、芳香族基の置換度(D_2)が、0.30~1.00であり、

前記ポリマー材料における、芳香族基の総置換度(D_3)が0.40~0.50であり、

前記置換度(D_1)と前記置換度(D_2)とが、 $D_1 + D_2 \leq 3.0$ を満たす、<1>または<2>に記載の位相差フィルム。

[0016] <4>

前記芳香族基が、芳香族アシル基である、<1>~<3>の何れか1つに記載の位相差フィルム。

[0017] <5>

前記位相差フィルムの光弾性係数が、 $42.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 未満である、<1>~<4>の何れか1つに記載の位相差フィルム。

[0018] <6>

前記無機粒子が、不飽和結合を含有する無機粒子であることを特徴とする、<1>~<5>の何れか1つに記載の位相差フィルム。

[0019] <7>

前記無機粒子が、アクリロイル基を含有する無機粒子であることを特徴とする、<6>に記載の位相差フィルム。

[0020] <8>

前記無機粒子を、前記セルロース誘導体 100 重量部に対して 5 重量部～40 重量部含有することを特徴とする、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 7 \rangle$ の何れか 1 つに記載の位相差フィルム。

[0021] $\langle 9 \rangle$

前記無機粒子が、シリカ粒子であることを特徴とする、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 8 \rangle$ の何れか 1 つに記載の位相差フィルム。

[0022] $\langle 10 \rangle$

前記無機粒子の平均粒子径が、5 nm～30 nmであることを特徴とする、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 9 \rangle$ の何れか 1 つに記載の位相差フィルム。

[0023] $\langle 11 \rangle$

前記無機粒子が、真球状粒子であることを特徴とする、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 10 \rangle$ の何れか 1 つに記載の位相差フィルム。

[0024] $\langle 12 \rangle$

前記セルロース誘導体では、一般式 (1) の前記飽和脂肪族基が脂肪族アルキル基を有することを特徴とする、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 11 \rangle$ の何れか 1 つに記載の位相差フィルム。

[0025] $\langle 13 \rangle$

前記脂肪族アルキル基がエチル基であることを特徴とする、 $\langle 12 \rangle$ に記載の位相差フィルム。

[0026] $\langle 14 \rangle$

$\langle 1 \rangle \sim \langle 13 \rangle$ の何れか 1 つに記載の位相差フィルムを少なくとも一枚含むことを特徴とする、円偏光板。

[0027] $\langle 15 \rangle$

$\langle 14 \rangle$ に記載の円偏光板を含むことを特徴とする、画像表示装置。

[0028] $\langle 16 \rangle$

$\langle 1 \rangle \sim \langle 13 \rangle$ の何れか 1 つに記載の位相差フィルムの製造方法であって、

前記ポリマー材料を含有する製膜フィルムを、延伸倍率 20%～200%

で延伸して前記位相差フィルムを得る工程を含むことを特徴とする、位相差フィルムの製造方法。

[0029] <17>

前記延伸時の温度が、前記製膜フィルムのガラス転位温度 T_g に対して、 $(T_g - 30)^\circ\text{C} \sim (T_g + 30)^\circ\text{C}$ の範囲であることを特徴とする、<16>に記載の位相差フィルムの製造方法。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、逆波長分散特性が優れ、 $\lambda/4$ 程度の面内レタデーションを有し、膜厚が $20\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ と薄く、かつ、光弾性係数を低減させた位相差フィルムを製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]セルロース誘導体からなる位相差フィルムの逆波長分散特性の発現機構を説明するための図である。

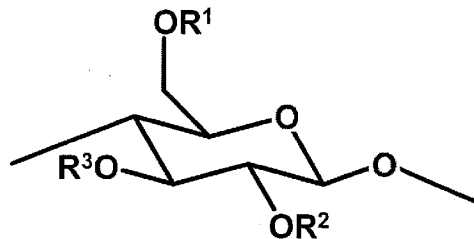
発明を実施するための形態

[0032] 本発明の一実施形態について説明すると以下の通りである。本発明は、以下に説明する各構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態や実施例にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態や実施例についても本発明の技術的範囲に含まれる。なお、本明細書中に記載された学術文献及び特許文献の全てが、本明細書中において参考として援用される。本明細書中、数値範囲に関して「A～B」と記載した場合、当該記載は「A以上B以下」を意図する。

[0033] 一実施形態において、本発明の位相差フィルムは、下記の一般式(1)で表される単量体単位を含むセルロース誘導体の少なくとも1種からなるポリマー材料を含有し、面内レタデーション $R_e(550)$ が $105\text{nm} \sim 160\text{nm}$ であり、逆波長分散特性 $R_e(450)/R_e(550)$ が $0.80 \sim 0.89$ であり、フィルム厚みが $20\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ である、位相差フィルムであって、

無機粒子を含有する、位相差フィルムである。

[0034] [化2]



[0035] (一般式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素、飽和脂肪族基、不飽和脂肪族基又は芳香族基である)

本明細書において、「ポリマー材料」とは、本発明の位相差フィルムに含まれる、一般式(1)で表されるセルロース誘導体を意味する。前記「ポリマー材料」は、一般式(1)にて表される単量体単位を含む、1種類のセルロース誘導体からなる物であってもよいし、一般式(1)にて表される単量体単位を含む、複数種類のセルロース誘導体の混合物からなる物であってもよい。なお、前記「ポリマー材料」が、一般式(1)にて表される単量体単位を含む、複数種類のセルロース誘導体の混合物からなる場合、前記一般式(1)にて表される単量体単位を含む、複数種類のセルロース誘導体は、それぞれ、お互いに相溶化が可能であることが好ましい。なお、本発明の位相差フィルムは、上述した「ポリマー材料」以外の構成を含んでいてもよい。

[0036] 例えば、本発明の位相差フィルムは、一般式(1)で表される単量体単位を含む、複数種類のセルロース誘導体の混合物からなるポリマー材料を含有し、面内レタデーション $Re(550)$ が $105\text{ nm} \sim 160\text{ nm}$ であり、逆波長分散特性 $Re(450)/Re(550)$ が 0.80 以上 0.89 以下であり、フィルム厚みが $20\text{ }\mu\text{ m} \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ である、位相差フィルムであって、

無機粒子を含有する位相差フィルムであってもよい。

[0037] 以下、各成分について説明する。

[0038] (A) セルロース誘導体

前記セルロース誘導体とは、一般式(1)に記載のように、セルロースを

構成する単量体である β -グルコース骨格が有する3つの水酸基($-\text{OH}$)の全てまたはその一部を公知の各種置換反応によりアルコール誘導体に置換したものである。すなわち、前記セルロース誘導体においては、 β -グルコース骨格の2-位、3-位及び6-位の部位に、それぞれ、 OR^2 、 OR^3 及び OR^1 が配位している。ここで、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素、飽和脂肪族基、不飽和脂肪族基又は芳香族基である。なお、本明細書において、水酸基($-\text{OH}$)を、 OR^2 、 OR^3 または OR^1 に置換することを、「水酸基を置換基 R^1 、 R^2 または R^3 にて置換する」とも称する。

[0039] 前記セルロース誘導体を効果的に選定することで、製膜フィルム、及び、当該製膜フィルムを延伸して作製される延伸フィルム（位相差フィルム）に高い透明性（ヘイズ（Haze）など）と光学特性（面内レタデーション発現性及び逆波長分散性）を付与することが可能となる。

[0040] 前記セルロース誘導体は、置換基により、各種脂肪族及び芳香族のエステル、アルコキシル、アミド、ウレタン、カーボネート、カーバメート等であり得、各種置換基が同一分子内に混在していてもよい。延伸フィルムの良好な面内レタデーションと逆波長分散性との両立の観点から、一般式（1）に示す R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素、飽和脂肪族基、不飽和脂肪族基又は芳香族基であり、水素、飽和脂肪族基又は芳香族基であることが好ましく、飽和脂肪族基又は芳香族基であることがより好ましい。また、前記セルロース誘導体は、飽和脂肪族基と芳香族基とを同一分子内に含む骨格を有していることがさらに好ましい。さらに、上記飽和脂肪族基としては、脂肪族アルキル基が特に好ましい。脂肪族アルキル基を含む骨格を有すると、延伸フィルムの位相差発現性が著しく向上することが期待される。

[0041] 位相差フィルムにおいて、逆波長分散性とは、透過光の波長が短いほど面内位相差が小さくなる（波長が長いほど面内位相差が大きくなる）特性を意味する。高分子フィルムを延伸することにより得られる位相差フィルム（延伸フィルム）における位相差の波長分散性は、高分子フィルムの延伸軸方向の屈折率（ n_x ）の波長分散と、それに直交する方向の屈折率（ n_y ）の波長

分散の差によって生じる。

[0042] ここで、本発明のようにセルロース誘導体を含む位相差フィルム有位相差の波長分散性を考える。例えば、セルロース誘導体における、 β -グルコース骨格の3つの水酸基の少なくとも何れか1つの水酸基における「-H」が、脂肪族アルキル基であるエチル基にて置換されたエチルセルロースは、延伸すると高分子軸方向に配向複屈折が発現し、正のほぼフラットな波長分散性を示す。また、芳香族基のような分極率異方性が大きい置換基は負の位相差発現性を有する。そして、セルロース誘導体における、 β -グルコース骨格における水酸基の少なくとも何れか1つの水酸基における「-H」が、分極率異方性の大きい置換基である芳香族基（例えば、芳香族アシル基、等）にて置換され、前記セルロースの主鎖と直交する方向に前記芳香族基が導入される場合には、セルロース誘導体は、負の正常波長分散性を示す。従って、正のフラット波長分散を示すエチルセルロースに、前記主鎖と直交する方向に、負の正常波長分散を示す芳香族基を導入することにより、高分子軸の延伸軸方向とそれに直交する方向の屈折率の波長分散の差により、正の逆波長分散性が発現する（図1の記載を参照）。

[0043] すなわち、本発明においては、セルロース誘導体の β -グルコース骨格の3つの水酸基の少なくとも何れか1つの水酸基の「-H」が脂肪族基によって置換され、それと直交する方向（垂直方向）に、芳香族基が導入されていることによって、前記セルロース誘導体が延伸されてなる、本発明の位相差フィルムは、優れた逆波長分散特性を示すと考えられる。

[0044] 脂肪族アルキル基は、特には限定されないが、セルロース誘導体の溶剤に対する可溶性付与の観点からエチル基であることが特に好ましい。

[0045] 不飽和脂肪族基は、特には限定されないが、例えば、アリル基、2-ブテニル基、プロパルギル基などを例示することができる。

[0046] 芳香族基は、 β -グルコース骨格が有する3つの水酸基（-OH）の「-H」に置換して導入することが可能であり、少なくとも1つの芳香環を有すれば、特に限定されない。芳香環としては、ベンゼン環、または多環式芳香環

が挙げられる。多環式芳香環は特に限定されないが、例えば、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ナフタセン環、ペリレン環、などが挙げられる。また、前記水酸基が配位していた炭素原子と芳香環の結合基も特に限定されない。例えば、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合などが挙げられる。

[0047] 芳香族基のなかでも、 β -グルコース骨格への導入の容易さの観点から、芳香族アシル基が好ましい。さらに芳香族アシル基は、逆波長分散性の発現に優れた効果を発揮する。芳香族アシル基としては、置換または無置換のベンゾイル基、置換または無置換の多環式芳香族アシル基等が挙げられる。ここで、多環式芳香族とは、少なくとも2つ以上の芳香環が、それぞれの芳香環が有するsp²炭素を少なくとも2つ以上共有する芳香族化合物を示す。また、前記置換基は、特に限定されず、その具体例として、例えば、飽和脂肪族置換基、不飽和脂肪族置換基、芳香族置換基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、ハロゲン原子、カルバモイル基等が挙げられる。

[0048] 前記置換ベンゾイル基の置換基は、以下に列挙する置換基から選択することができ、置換基の種類、位置、および個数は制限されない。飽和脂肪族置換基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる）、不飽和脂肪族置換基（例えば、アリル基、2-ブテニル基、プロパルギル基等が挙げられる）、芳香族置換基（例えば、フェニル基、ビフェニル基等が挙げられる）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる）、カルボニル基（例えば、ホルミル基、アセチル基等が挙げられる）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる）、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）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基等が挙げられる）。これらの置換基はさらに置換されてもよく、また、置換基が2つ以上ある場合は、当該置換基が、それぞれ、同じ置換基であってもよく、お互いに異なる置換基であっても

よい。

[0049] 前記置換または無置換の多環式芳香族アシル基は、具体的には、置換または無置換のナフトイル基、フェナントレンカルボニル基、アントラセンカルボニル基等が挙げられる。これらの多環式芳香族アシル基のカルボニル基の置換位置は特に限定されない。

[0050] 前記芳香族アシル基のうち、逆波長分散性の発現により優れた効果を奏することから2-ナフトイル基が特に好ましい。2-ナフトイル基は、そのナフタレン環状に置換基を有していてもよい。前記置換基は、特に限定されず、その具体例として、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ニトリル基、ハロゲン等が適用可能である。

[0051] 前記セルロース誘導体は、熱延伸することにより、その他のセルロース誘導体では通常トレードオフである、良好な面内レタデーションと逆波長分散性との両立が可能であることを特徴とする。従って、良好な逆波長分散性と面内レタデーションとを保持した状態にて、大幅な薄膜化が可能となる。

[0052] (B) セルロース誘導体の置換反応

前記のセルロース誘導体を作製するための置換反応としては、公知の合成法を適宜用いることが出来る。以下に一例を記載するが、セルロース誘導体の置換反応はこれに限定されるものではない。最も簡便な方法は、市販のセルロースエーテル（例：エチルセルロース）と芳香族アシルクロリド（例：2-ナフトイルクロリド）とをピリジン存在下で共存させた状態にて、加熱し、反応物を水及び溶剤にて洗浄することにより、エチルセルロース中の水酸基が芳香族エステル化された目的のセルロース誘導体を得ることが出来る。

[0053] (C) セルロース置換度

セルロース置換度D（具体的には、 D_1 、 D_2 、 D_3 ）は、セルロース分子中の2-位、3-位、6-位に存在する3個の水酸基が、平均してどれだけ置換されているかを表す。Dは、最大3である。この場合、セルロース分子中の2-位、3-位、6-位に存在する3個の水酸基の各々の置換度が略同一

であってもよいし、セルロース分子中の 2 ー位、3 ー位、6 ー位に存在する 3 個の水酸基の何れかの置換度が高く、その他の水酸基の置換度が低くてもよい。

[0054] 置換度 (D_1) は、セルロース分子中の 2 ー位、3 ー位、6 ー位に存在する 3 個の水酸基の「ーH」が、位相差フィルムに含まれる各種類のセルロース誘導体において、平均してどれだけ脂肪族基（飽和脂肪族基又は不飽和脂肪族基）にて置換されているかを表す。 D_1 は、最大 3 である。この場合、セルロース分子中の 2 ー位、3 ー位、6 ー位に存在する 3 個の水酸基の各々の置換度が略同一であってもよいし、セルロース分子中の 2 ー位、3 ー位、6 ー位に存在する 3 個の水酸基の何れかの置換度が高く、その他の水酸基の置換度が低くてもよい。なお、前記脂肪族基の置換度 D_1 は、前記セルロース誘導体において、前記脂肪族基の置換によって生じた「OーR（R：脂肪族基）」基の数を示す。

[0055] 置換度 (D_2) は、セルロース分子中の 2 ー位、3 ー位、6 ー位に存在する 3 個の水酸基が、位相差フィルムに含まれる各種類のセルロース誘導体において、平均してどれだけ芳香族基にて置換されているかを表す。 D_2 は、最大 3 である。この場合、セルロース分子中の 2 ー位、3 ー位、6 ー位に存在する 3 個の水酸基の各々の置換度が略同一であってもよいし、セルロース分子中の 2 ー位、3 ー位、6 ー位に存在する 3 個の水酸基の何れかの置換度が高く、その他の水酸基の置換度が低くてもよい。なお、前記芳香族基の置換度 D_2 は、前記セルロース誘導体において、前記芳香族基の置換によって生じた「OーAr⁰（Ar⁰：芳香族基）」基の数を示す。

[0056] 総置換度 (D_3) は、セルロース分子中の 2 ー位、3 ー位、6 ー位に存在する 3 個の水酸基が、位相差フィルムに含まれるポリマー材料において、平均してどれだけ芳香族基にて置換されているかを表す。 D_3 は、最大 3 である。例えば、ポリマー材料が、1 種類のセルロース誘導体からなるものである場合、総置換度 (D_3) は、セルロース分子中の 2 ー位、3 ー位、6 ー位に存在する 3 個の水酸基が、当該 1 種類のセルロース誘導体において、平均してど

れだけ芳香族基にて置換されているかを表し、その値の最大値は3になる。一方、ポリマー材料が、複数種類のセルロース誘導体の混合物からなるものである場合、総置換度 (D_3) は、セルロース分子中の2-位、3-位、6-位に存在する3個の水酸基が、当該複数種類のセルロース誘導体の混合物全体において、平均してどれだけ芳香族基にて置換されているかを表し、その値の最大値は3になる。

[0057] D_1 、 D_2 、 D_3 の値は、周知の方法によって計算することができる。例えば、飽和脂肪族基であるエチル基にて、セルロース分子中の水酸基の「-H」が置換される場合、エチル基の置換度 D_1 は、「Cellulose Communications 6, 73-79(1999)」に記載の方法（核磁気共鳴分光法：NMR）にて定量することができる。なお、当該文献は、参考として本明細書中に援用される。また、 D_2 および D_3 の測定も同様に、核磁気共鳴分光法（NMR）を用いて測定することができる。

[0058] 上述したように、置換度 (D_1) および置換度 (D_2) は、ポリマー材料を構成する各種類のセルロース誘導体における置換度を意図しており、一方、総置換度 (D_3) は、ポリマー材料全体における置換度を意図している。具体的に、ポリマー材料が1種類のセルロース誘導体からなるものである場合、ポリマー材料における総置換度 (D_3) の値は、1種類のセルロース誘導体における置換度 (D_2) の値と同じになる。一方、ポリマー材料が複数種類のセルロース誘導体の混合物からなるものである場合、ポリマー材料における総置換度 (D_3) の値は、各種類のセルロース誘導体の置換度 (D_2) の各々の値に基づいて決定される。

[0059] 以下に、総置換度 (D_3)、置換度 (D_1) および置換度 (D_2) の各々について、更に詳細に説明する。

[0060] まず、総置換度 (D_3) について説明する。

[0061] ポリマー材料における芳香族基の導入量（換言すれば、総置換度 (D_3)）は、最適な量である必要がある。総置換度 (D_3) は、0.40～0.50であり得るが、最適な逆波長分散特性を発現するには、好ましくは0.41～

0.50であり、より好ましくは0.42～0.50であり、さらに好ましくは0.42～0.48であり、さらにより好ましくは0.44～0.48である。

[0062] 総置換度 (D_3) が0.40～0.50の範囲内であることは、得られる位相差フィルムの逆波長分散発現性を良好とすることができ、かつ後述の負の複屈折を有するセルロース誘導体となる可能性を極めて低くすることができるため、好適である。

[0063] 次いで、置換度 (D_1) について説明する。

[0064] セルロースエーテルは、その脂肪族基の置換度 (D_1) により溶剤に対する溶解性と位相差発現性とが大きく変化するが、逆波長分散性の発現を目的とした芳香族基導入反応に無置換の水酸基が適量必要であるため、中程度の脂肪族基の置換度 ($D_1 = 2.00 \sim 2.70$) を有することが好ましい。

[0065] 脂肪族基の置換度 (D_1) が2.00～2.70の範囲内の場合、目的のセルロース誘導体の溶解性が良好となり、用いる溶剤の種類が限定され難くなるうえに、得られる位相差フィルムの強度が強くなる傾向を示す。さらに、芳香族基の導入量が低下しないために、前記位相差フィルムの逆波長分散性は低下することなく、かつ製膜時及び熱延伸時に前記位相差フィルムの透明性も低下し難いため、 D_1 の値が2.00～2.70の範囲内であることが好ましい。そのため、脂肪族基の置換度 (D_1) は、2.00～2.70であり、好ましくは2.20～2.70であり、より好ましくは2.20～2.65であり、さらに好ましくは2.30～2.65であり、さらにより好ましくは2.30～2.60である。

[0066] 本発明では、前記の範囲の脂肪族基の置換度 (D_1) を有するセルロースエーテル骨格中に残された水酸基に芳香族基を導入することにより、セルロース誘導体における主鎖成分（セルロースエーテル骨格）と側鎖成分（芳香族基）とが直交する。これによって、両成分の複屈折に関して加成性が成り立ち、各成分の複屈折により発現する面内レタレーションの波長分散性の差により、逆波長分散性を発現する。

[0067] 更に、最適な倍率で製膜フィルムを熱延伸することにより、延伸フィルムにおいて正の複屈折を生じさせ、延伸フィルムにおいて正の面内レタデーションを発現させることが必要である。セルロース誘導体における側鎖成分の導入量が適量である場合、延伸フィルムの最大複屈折方向が変わることなく、負の複屈折と負の面内レタデーション、及び、正常波長分散性を有する延伸フィルム（負の複屈折を有するセルロース誘導体を含む延伸フィルム）になり難くなり、所望の特性が発現し易くなる。

[0068] 次いで、置換度（ D_2 ）について説明する。

[0069] 本発明では、前記の範囲の脂肪族基の置換度（ D_1 ）を有するセルロースエーテル骨格中に残された水酸基に芳香族基が導入される。この場合、残された水酸基の略全てに芳香族基が導入されてもよいし、残された水酸基の一部に芳香族基が導入されてもよい。

[0070] 置換度（ D_2 ）は、所望の総置換度（ D_3 ）の値を容易に実現するという観点から、0.30～1.0であり、好ましくは0.35～0.70である。

[0071] ポリマー材料が1種類のセルロース誘導体からなるものである場合（換言すれば、ポリマー材料における総置換度（ D_3 ）の値と、当該ポリマー材料を構成する1種類のセルロース誘導体における置換度（ D_2 ）の値とが同じ場合）、置換度（ D_2 ）は、0.40～0.50であり得る。

[0072] ポリマー材料が1種類のセルロース誘導体からなるものである場合、ポリマー材料における芳香族基の総置換度（ D_3 ）の値は、1種類のセルロース誘導体における芳香族基の置換度（ D_2 ）の値と同じになる。一方、ポリマー材料が複数種類のセルロース誘導体の混合物からなるものである場合、ポリマー材料における芳香族基の総置換度（ D_3 ）の値は、各種類のセルロース誘導体の芳香族基の置換度（ D_2 ）の各々の値に基づいて算出することができる。この点について、以下に説明する。

[0073] 最適な総置換度（ D_3 ）の値は、例えば、1種類のセルロース誘導体を用いた場合において、下記に示す計算シミュレーション法により算出可能である。また、1種類のセルロース誘導体を用いた場合、計算シミュレーションに

よって最適な総置換度 (D_3) を計算すれば、当該値に基づいて、面内レタレーション及び波長分散特性を算出することができる。

[0074] 具体的には、まず、セルロース誘導体（例えば、本願の実施例、比較例にて使用したセルロース誘導体 1 及び 2 等）の面内レタレーション及び波長分散特性を実験的に測定する。次いで、別途実験的に測定した当該セルロース誘導体に含まれる主鎖成分（セルロースエーテル骨格）単独の面内レタレーション及び波長分散特性の各々を、前記セルロース誘導体の面内レタレーション及び波長分散特性の各々から差し引き、当該セルロース誘導体に含まれる側鎖成分（芳香族基）の面内レタレーション及び波長分散特性を算出する。つまり、前記によって、様々な構成の主鎖成分（セルロースエーテル骨格）に由来する面内レタレーション及び波長分散特性のデータと、様々な構成の側鎖成分（芳香族基）に由来する面内レタレーション及び波長分散特性のデータとを蓄積した、データベースを作製することができる。

[0075] 所望のセルロース誘導体の面内レタレーション及び波長分散特性のデータは、前述の加成性に基づき、上述したデータベースの中から、所望のセルロース誘導体に該当する主鎖成分（セルロースエーテル骨格）の面内レタレーション及び波長分散特性のデータと、所望のセルロース誘導体に該当する側鎖成分（芳香族基）の面内レタレーション及び波長分散特性のデータと、を足し合せることにより、算出できる。

[0076] 上述した計算シミュレーション法によれば、本願発明の効果を得るための最も好ましい総置換度 (D_3) は、0.46 となる。

[0077] 総置換度 (D_3) が 0.46 である単独のセルロース誘導体を実現するためには、置換度 (D_1) が 2.54 であるセルロースエーテルを用いて、当該セルロースエーテル中に残された水酸基を完全に芳香族基にて置換する手法が、最も簡便かつ理想的である。しかしながら、当該セルロースエーテルを入手または合成することが困難であることから、当該手法は現実的ではない。

[0078] 総置換度 (D_3) が 0.46 である単独のセルロース誘導体を、後述する合成例 2 に記載のセルロースエーテル ($D_1 = 2.37$) 等の脂肪族基の置換度

(D_1) が小さいセルロースエーテルを用いて実現することも理論上は可能であるが、芳香族基の置換反応を途中で停止する必要がある、合成法の観点から再現性が低下するとともに、セルロース誘導体中に水酸基が残存することによりフィルムの吸水率が高くなって電子機器用の光学フィルムとしては好ましくない課題を生ずる可能性があることから、当該手法は現実的ではない。

[0079] 前記理由から、最適な総置換度 (D_3) の達成が単一のセルロース誘導体では困難である場合には、複数種類のセルロース誘導体によって、最適な総置換度 (D_3) を達成すればよい。例えば、合成例 1 に示すセルロース誘導体 ($D_1 = 2.60$ 、 $D_2 = 0.40$) と合成例 2 に示すセルロース誘導体 ($D_1 = 2.37$ 、 $D_2 = 0.62$) とを適切な配合比 (重量比、より好ましくは、モル比) にて混合することにより、総置換度 (D_3) を 0.46 にし、最適な逆波長分散性を発現することが可能である。

[0080] 本手法の場合、何れのセルロース誘導体も単独では最適な効果を発現することは困難であるが、同一の骨格を有するために相溶性が高く、何れもほぼ完全に芳香族基にて置換されているために各々のセルロース誘導体の合成、及び、フィルム特性の再現性も容易であり、かつ、フィルム中に水酸基がほぼ残存していないためにフィルム特性上好ましい。

[0081] 既に説明したように、総置換度 (D_3) は、発明を構成するセルロース誘導体が有する芳香族基の総置換度を表す。発明を構成するセルロース誘導体が 1 種類の場合は、その 1 種セルロース誘導体の置換度 (D_2) の値が、芳香族基の総置換度 (D_3) となる ($D_2 = D_3$)。一方、発明を構成するセルロース誘導体が 2 種以上の混合物である場合は、芳香族基の総置換度 (D_3) は、各種類のセルロース誘導体の各置換度 (D_2) の総和となる。

[0082] 総置換度 (D_3) の値は、前述の核磁気共鳴分光法 (NMR) を適用することにより、測定することが可能である。

[0083] (D) 無機粒子

本発明の位相差フィルムには、無機粒子が配合されている。

[0084] 本発明におけるポリマー材料は、その水酸基の一部（—H）が芳香族基、好ましくは芳香族アシル基にて置換されている。そして、前記水酸基が配位していた炭素原子と芳香族基中の芳香環との間の結合基（例えば、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、等）における単結合、例えば、前記芳香族基が芳香族アシル基である場合には、前記芳香族アシル基（ $A_r - C(=O) -$ ）（ここで、 A_r ：芳香環を示す）の A_r と炭素（C）間の単結合の回転の自由度が高く、前記ポリマー材料から得られる位相差フィルムに応力が加えられると、前記芳香族基の立体配置が変化する。そのことに起因して、前記ポリマー材料を用いて製造する位相差フィルムは、通常、光弾性係数が高くなると考えられる。しかしながら、驚くべきことに、本発明の位相差フィルムにおいては、上記ポリマー材料に加えて、無機粒子を含有することによって、その光弾性係数は低減されている。

[0085] ここで、前記無機粒子は、前記芳香族基、例えば、芳香族アシル基の周囲に充填され、前記 $A_r - O$ 間、又は前記 $A_r - C$ 間の単結合周りの回転の自由度を低下させるから、無機粒子が配合されると、最終的に得られる位相差フィルムの光弾性係数が低下すると考えられる。光弾性係数は、フィルムに応力がかかった際に異方性が生じて、複屈折を起こす程度を示す指標である。本発明においては、複屈折が生じる可能性が低くなることから、光弾性係数は低い方が好ましい。

[0086] 本発明において用いることができる無機粒子は、特に限定されないが、例えば、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、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、リン酸カルシウム等からなる粒子であり得、その中でも二酸化ケイ素を主な原料とするシリカ粒子であることが特に好ましい。

[0087] 前記無機粒子は、分散性が良好であり、得られる位相差フィルムのヘイズを低下させることができるとの観点から、不飽和結合を含有する無機粒子であることがより好ましく、不飽和結合を表面に有する無機粒子であることが

さらに好ましい。

[0088] また、前記不飽和結合を含有する無機粒子としては、アクリロイル基を含有する無機粒子であることがより好ましく、アクリロイル基を表面に有する無機粒子であることがさらに好ましい。中でも、前記無機粒子は、アクリロイル基を含有するシリカ粒子であることが特に好ましく、アクリロイル基を表面に有するシリカ粒子であることがさらに好ましい。

[0089] 前記無機粒子の形状は粒子状であれば特に限定されるものではない。例えば、前記無機粒子は、真球状、針状、平板状、あるいは不定形状等の種々の形状をとり得るが、前記無機粒子は、真球状の粒子であることがより好ましい。

[0090] また、前記無機粒子の平均粒子径は、 $5\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ であることが好ましく、 $10\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ であることがより好ましい。前記無機粒子の平均粒子径が 5 nm 以上の場合、上記無機粒子が入手しやすいため好ましい。また前記無機粒子の平均粒子径が 30 nm 以下の場合、得られる位相差フィルムのヘイズを好適に低下させることができるため好ましい。なお、本発明において、平均粒子径とは、BET法により比表面積を測定して得られた比表面積の値（単位 $[\text{m}^2/\text{g}]$ ）及び室温付近での無機粒子の密度（単位 $[\text{g}/\text{cm}^3]$ ）より算出される平均粒子径をいう。

[0091] 本発明において用いることができる無機粒子のより具体的な一例としては、アクリロイル基を表面に有するシリカ粒子として、日産化学工業株式会社製の商品名MIBK-SD、および日揮触媒化成株式会社製の商品名V-8804等を、アクリロイル基を表面に有さないシリカ粒子として、日産化学工業株式会社製の商品名IPAST、および日揮触媒化成株式会社製の商品名OSCAL1432M等を挙げることができる。

[0092] 位相差フィルムに配合する前記無機粒子の使用量としては、前記セルロース誘導体100重量部に対して好ましくは5重量部～40重量部、より好ましくは10重量部～30重量部である。なお、位相差フィルムにセルロース誘導体が2種類以上含まれる場合は、前記セルロース誘導体100重量部と

は、全ての種類のセルロース誘導体の合計量 100 重量部を意味する。前記無機粒子の含有量が前記セルロース誘導体 100 重量部に対して 5 重量部以上であれば、位相差フィルムの光弾性係数を低減させることができる。また、前記無機粒子の含有量が前記セルロース誘導体 100 重量部に対して 40 重量部以下であれば、位相差フィルムの光学特性に悪影響を与えることがないため好ましい。

[0093] (E) 面内レタデーション: $R_e(\lambda)$

$R_e(\lambda)$ とは、 λ nm における面内レタデーションを表し、下式 (1) にて定義される。

[0094] $R_e(\lambda) = \Delta N \times y(\lambda) \times d$ (1)

ここで、 $\Delta N \times y(\lambda)$ は、 λ nm における複屈折、 d は、フィルムの厚みを表す。ここでいう複屈折とは、フィルム面内の屈折率のうち最大の屈折率と最小の屈折率との差である。

[0095] 本発明の位相差フィルムをフィルム反射防止層に使用する場合、位相差フィルムの面内レタデーションは、測定波長のおよそ $1/4$ 程度であることが好ましい。特に 550 nm でのレタデーション $R_e(550)$ は、105 nm $\sim$ 160 nm であり、好ましくは 108 nm $\sim$ 155 nm である。

[0096] 本発明の位相差フィルムを反射防止層に使用する場合、位相差フィルムの逆波長分散特性 $R_e(450)/R_e(550)$ は、0.80 $\sim$ 0.89 が好ましい。面内レタデーションおよび波長分散特性がこの範囲内である場合、ある特定の波長領域での反射防止が不十分となるおそれ低くなる。

[0097] (F) フィルム厚み

本発明の位相差フィルムを反射防止層として使用した場合の層全体の厚みを考慮すると、位相差フィルムは 20 μ m $\sim$ 50 μ m である。

[0098] 位相差フィルムの厚みは、所望の面内レタデーション及び逆波長分散特性を満足する限りさらに薄くても構わない。しかしながら、フィルムが薄くなるとフィルムの強度及びハンドリング性に課題を生じる点を考慮しなければならない。逆に溶剤キャスト法によりフィルム厚みが厚いフィルムを

製造する場合、溶剤の乾燥時間が長くなるため生産性が悪くなる。

[0099] (G) 光弾性係数

光弾性係数とは、位相差フィルム等に応力を加えた際の複屈折の変化量を前記応力で割った値である。前記光弾性係数が高い位相差フィルムを液晶表示装置等に使用すると、異なる基材に張り付けられる前記位相差フィルムは、その基材の熱膨張率の差等に基づく応力を受け、その位相差が大きく変化する。その位相差の変化により、液晶表示装置等の機能に悪影響（例えば、位相差フィルムを組み込んだ表示装置に色むらが生じる、等）が生じるため、光弾性係数の大きい位相差フィルムは、液晶表示装置等に使用する位相差フィルムとして好ましくない。

[0100] 上述の事項から、本発明における位相差フィルムの光弾性係数は低い方が好ましく、実際の製品（液晶表示装置及び有機ELなどの画像表示装置等）に使用することを考慮して、 $42.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 未満であることがより好ましい。

[0101] (H) ヘイズ

本発明の位相差フィルム（例えば、延伸フィルム）のヘイズの値は、特に限定されないが、2.00%以下であることが好ましく、1.00%以下であることがより好ましく、0.50%以下であることが最も好ましい。ヘイズの値が、前記範囲内であれば、延伸フィルムの全光線透過率を増大させて延伸フィルムの透明性を向上させることができるという利点があるため、好ましい。

[0102] (I) その他の成分

本実施の形態の位相差フィルムは、フィルム化の際に、必要に応じて少量の可塑剤や熱安定剤、紫外線安定剤等の添加剤をその他の成分として加えてもよい。特に、得られた位相差フィルムが脆い場合、延伸などの加工特性を改善する目的で可塑剤を加えることは有効である。これらのその他の成分の配合量は、所望の光学特性を損なわない範囲で任意である。

[0103] (J) セルロース誘導体の分子量

本発明で使用される樹脂（セルロース誘導体）の分子量は、フィルム成形が可能な限り特に限定されるものではない。例えば、靱性に優れたフィルムを得るためには、樹脂の数平均分子量が、10,000～300,000であることが好ましい。天然樹脂を原料とした樹脂を用いる場合、入手容易性の観点から、樹脂の数平均分子量が、20,000～200,000であることがさらに好ましい。分子量が10,000以上であることは、得られる位相差フィルムの強度が向上するという面において好ましく、一方、樹脂の数平均分子量が、300,000以下であることは、溶剤への樹脂の溶解性が良好となり、ポリマー溶液の固形分濃度が高くなり、溶液キャスト時の溶剤使用量が少なくなるため、製造上好ましい。

[0104] (K) 製膜方法

本発明の位相差フィルムは、未延伸である製膜フィルム（未延伸フィルムとも呼ぶ）を延伸することにより製造されることが好ましい。未延伸である製膜フィルムは、周知の方法にしたがって作製することができる。

[0105] 未延伸フィルムの代表的な製膜方法としては、溶融した樹脂をＴダイなどから押出してフィルム化する溶融押出法と、樹脂を溶解したポリマー溶液を支持体上にキャストし加熱により溶剤を乾燥してフィルム化するソルベントキャスト法と、を挙げることができる。厚み精度の良い位相差フィルムが比較的容易に得られるという理由から、ソルベントキャスト法を用いることが好ましい。

[0106] ソルベントキャスト法を採用する場合の溶剤は、特に限定されない。乾燥効率の観点からは沸点が低い溶剤ほど好ましく、具体的には、100℃以下の低沸点の溶剤が好ましい。具体的には、ケトン系溶剤、エステル系溶剤が使用可能である。また塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素溶剤は、樹脂材料を溶解しやすく沸点も低いため、好適である。とくに塩化メチレンは、沸点が40℃と低く、なおかつ、乾燥中の火災等に対する安全性も高いので、本発明の位相差フィルムを製造する際に用いる溶剤として特に好ましい。

[0107] 本発明において用いる溶剤は、塩化メチレンを単独で使うことが、回

収及び再利用の観点から好ましいが、塩化メチレン 70 重量%～99 重量%と、炭素数 3 以下のアルコール 1 重量%～30 重量%と、を含む混合溶剤を用いることも可能である。

[0108] 混合溶剤を使用する場合、前記炭素数 3 以下のアルコールとしては、エチルアルコールが安全で、沸点も低く好ましい。さらに、コストを抑制するため、炭素数 3 以下のアルコール 100 重量部のうち、エチルアルコール以外の炭素数 3 以下のアルコールを 1 重量%～10 重量部含むことが好ましい。前記エチルアルコール以外の炭素数 3 以下のアルコールとしては、安全性や沸点の観点から、イソプロピルアルコールを用いることが特に好ましい。また、ここで言う溶剤とは乾燥工程や延伸工程においてフィルムにかかる最大温度よりも沸点が低い溶剤を指す。

[0109] 本発明では、無機粒子を含有する位相差フィルムを製造するために、前記ポリマー材料に前記無機粒子が配合されるが、前記無機粒子を配合する方法は特に限定されるものではない。上述した溶融押出法では、例えば前記ポリマー材料に前記無機粒子を混合して溶融し溶融した樹脂を押出す方法、前記ポリマー材料を溶融した後に前記無機粒子を混合して押出す方法等を挙げることができる。また、上述したソルベントキャスト法では、前記ポリマー材料を溶解した溶剤に前記無機粒子を混合してキャストする方法、前記ポリマー材料に前記無機粒子を混合した後得られた混合物を溶剤に溶解してキャストする方法等を挙げることができる。

[0110] (L) 延伸倍率

本発明の位相差フィルムを得るためには、前記で得られた未延伸フィルムを公知の延伸方法にしたがって、少なくとも 1 軸に延伸して配向処理を行うことが好ましい。延伸方法としては、1 軸または 2 軸の熱延伸法を採用することができる。本発明の位相差フィルムを得るためには、縦 1 軸延伸を採用することが好ましい。また、反射防止層として本発明の位相差フィルムを使用する場合には、1 軸性が重要となるため、自由端 1 軸延伸が好ましい。

[0111] 延伸倍率 X は、下式 (2) で表される。ここで L_0 は未延伸フィルムの長

さ、 L は延伸フィルムの長さである。

$$X = (L - L_0) / L_0 \times 100 \quad (2)$$

本発明の位相差フィルムを製造する際の延伸倍率は、20%～200%であることが好ましく、20%～150%であることがより好ましく、20%～100%であることがさらに好ましく、30%～100%であることがさらに好ましい。

[0112] 延伸倍率が200%以下であることは、延伸フィルムの面内レタレーションが目標数値範囲より大きくなり過ぎることを防ぐと共に、ポリマー材料が配向し過ぎることにより延伸方向に対して垂直方向（TD方向）の強度が極端に低下することを防ぐことができるため好ましい。また、延伸倍率が高くなるに伴い、フィルムの厚みが減少する。前記の（1）式に示したように、面内レタレーションは、フィルムの厚み（ d ）に比例するため、延伸倍率を極端に高くし過ぎないことが、所望の面内レタレーションを実現するという観点において好ましい。

[0113] 一方、延伸倍率が20%以上であることは、延伸フィルムの複屈折が小さくなることを防ぎ、所望の面内レタレーションを有するフィルムの厚みが厚くなることを防ぐ面において好ましい。

[0114] セルロース誘導体の置換基である脂肪族基がエチル基である場合には、本発明の位相差フィルムを製造する際の延伸倍率は、20%～60%であることが好ましく、30%～50%であることがより好ましい。当該構成であれば、セルロース誘導体の置換基である脂肪族基がエチル基である場合に、フィルムの破断を防いだ上で、所望の面内レタレーションを好適に実現することができる。

[0115] （M）延伸温度

延伸温度は、フィルムのガラス転移温度 T_g に対して、 $(T_g - 30)^\circ\text{C}$ ～ $(T_g + 30)^\circ\text{C}$ の範囲で選択されることが好ましい。特に好ましい延伸温度は、 $(T_g - 10)^\circ\text{C}$ ～ $(T_g + 30)^\circ\text{C}$ の範囲である。

[0116] 更に具体的に、延伸温度は、 140°C ～ 170°C であることが好ましく、

150℃～160℃であることがより好ましい。

[0117] 延伸温度が上述した温度範囲内の値であれば、延伸時のフィルムの白化を防止でき、また、得られた位相差フィルムの位相差のばらつきを小さくすることができ、かつ、最適な逆波長分散性、面内レタデーション、ヘイズ値（具体的には、低いヘイズ値）を、全て両立して発現することが出来る。

[0118] （N）ソルベントキャスト法

ソルベントキャスト法によりフィルム化する際、樹脂を前記溶剤に溶解して得られるポリマー溶液を支持体にキャストし、乾燥して当該溶剤を除去し、フィルムとする。

[0119] 樹脂を溶解した溶剤の好ましい粘度は、10ポイズ～50ポイズ、さらに好ましくは15ポイズ～50ポイズである。好ましい支持体としては、ステンレス鋼のエンドレスベルト、ポリイミドフィルム、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム等のようなフィルムを用いることができる。

[0120] キャスト後の乾燥は、支持体上にフィルムを担持したまま行うことも可能であるが、必要に応じて、自己支持性を有するまで予備乾燥されたフィルムを支持体から剥離し、さらに乾燥することもできる。

[0121] 乾燥には、一般にはフロート法や、テンターあるいはロール搬送法が利用できる。フロート法の場合、フィルム自体が複雑な応力を受け、光学特性の不均一が生じやすい。またテンター法の場合、フィルムの両端を支えているピンあるいはクリップの距離により、溶剤の乾燥に伴う幅収縮と自重を支えるための張力とを均衡させる必要があり、複雑な幅の拡張制御を行う必要がある。

[0122] 一方、ロール搬送の場合、安定なフィルム搬送のためのテンションは原則的にフィルムの流れ方向（MD方向）にかかるため、応力の方向を一定にしやすい利点を有する。従って、フィルムの乾燥は、ロール搬送法によることが最も好ましい。また、溶剤の乾燥時にフィルムが水分を吸収しないよう、湿度を低く保った雰囲気乾燥することは、機械的強度と透明度とが高い本発明の位相差フィルムを得るために、有効な方法である。

[0123] 本発明の位相差フィルムの表面にハードコート、光学調整、あるいは帯電防止等の表面処理を施してもかまわない。また、透明導電層を設けて、タッチパネルや電磁波シールドに用いることもできる。

[0124] (O) 円偏光板、及び、画像表示装置

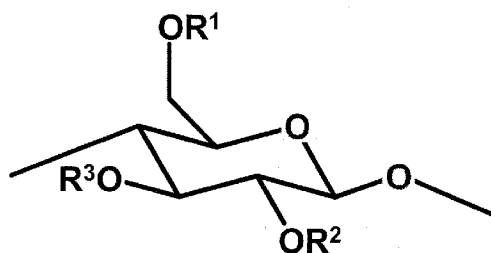
本発明の位相差フィルムは、反射防止層として用いることができる。反射防止層の一形態として、本発明の位相差フィルムを含む円偏光板が挙げられる。円偏光板とは、無偏光の光を円偏光に変換する光学素子である。円偏光板の構成として、偏光子の吸収軸と本発明の位相差フィルムの遅相軸とが 45° をなすように貼合した積層体が挙げられる。この際に用いられる粘着層及び偏光子保護フィルムは、任意の構成であり得る。これらの反射防止層は、液晶表示装置及び有機ELなどの画像表示装置に有用に使用され得る。また、本発明の位相差フィルムを、偏光子保護フィルムとして兼用することもできる。

[0125] (P) 位相差フィルムの製造方法

本実施の形態の位相差フィルムの製造方法は、下記の一般式(1)で表される単量体単位を含むセルロース誘導体の少なくとも1種からなるポリマー材料を含有し、面内レタデーション $Re(550)$ が $105\text{ nm} \sim 160\text{ nm}$ であり、逆波長分散特性 $Re(450)/Re(550)$ が $0.80 \sim 0.89$ であり、フィルム厚みが $20\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であり、ヘイズが 2.0% 以下である、位相差フィルムであって、

無機粒子を含有することを特徴とする位相差フィルム、の製造方法であり、

[0126] [化3]



[0127] (一般式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素、飽和脂肪族基、不飽和脂肪族基又は芳香族基である)、

前記ポリマー材料を含有する製膜フィルムを延伸する工程を有することを特徴とする製造方法である。

[0128] 前記延伸する工程における延伸温度は、上に記載した通り、($T_g - 30$) $^{\circ}\text{C}$ ～($T_g + 30$) $^{\circ}\text{C}$ の範囲で選択されることが好ましく、($T_g - 10$) $^{\circ}\text{C}$ ～($T_g + 30$) $^{\circ}\text{C}$ の範囲で選択されることが特に好ましい。具体的には、延伸温度は、 140°C ～ 170°C であることが好ましく、 150°C ～ 160°C であることがより好ましい。

[0129] このとき、前記延伸する工程では、前記ポリマー材料を含有する製膜フィルムを、延伸倍率 20% ～ 200% で延伸することが好ましく、 20% ～ 150% で延伸することがより好ましく、 20% ～ 100% で延伸することがさらに好ましく、 30% ～ 100% で延伸することがさらにより好ましく、 30% ～ 50% で延伸することが特に好ましい。

[0130] 本実施の形態の位相差フィルムの製造方法の詳細については、上述した「(K) 製膜方法」、「(L) 延伸倍率」、「(M) 延伸温度」および「(N) ソルベントキャスト法の基材」にて既に説明したので、ここでは、その説明を省略する。

実施例

[0131] <1. 測定方法>

本明細書に記載の特性値等は、以下の評価法によって得られたものである。

[0132] (1) 面内レタレーション及び逆波長分散特性

シンテック社製OPTIPROを使用し、面内レタレーション及び波長分散特性を測定した。

[0133] (2) 厚み

アンリツ製電子マイクロメーターを使用し、厚みを測定した。

[0134] (3) ガラス転移温度(T_g)

ブルカー・エイエックスエス社製熱機械分析装置 TMA-4000SA を使用し、ガラス転移温度を測定した。具体的には、窒素雰囲気下において、 $5\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ に裁断したフィルムに対して 3 g の引張荷重をかけた状態で、 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件にてフィルムを昇温させた。得られた実測グラフ（X 軸方向に温度のデータをプロットし、Y 軸方向の伸び実測値のデータをプロットした実測グラフ）のフィルム伸び始め前後における 2 つの接線の交点を T_g と定義し、当該 T_g を算出した。

[0135] (4) 光弾性係数

王子計測機器株式会社製 KOBRA を使用し、光弾性係数を測定した。具体的には、 $15\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ に裁断したフィルムに引張荷重を掛け、引張荷重を 0 g から 1100 g まで 100 g ずつ変えたときの位相差変化を測定し、得られた実測グラフ（X 軸に引張荷重値より算出される応力をプロットし、Y 軸に位相差実測値とフィルム厚みより算出される複屈折をプロットしたグラフ）の直線の傾きを光弾性係数と定義し、当該光弾性係数を算出した。

[0136] (5) ヘイズ

ヘイズメーター（スガ試験機株式会社製 HZ-V3）を使用し、ヘイズを測定した。

[0137] <2. セルロース誘導体>

以下に、セルロース誘導体の具体的な合成方法を説明する。

[0138] (合成例 1) (セルロース誘導体 1 : エチルセルロース-2-ナフトエートの合成 : $D_1 = 2.60$ 、 $D_2 = 0.40$)

セルロースエーテルとして、エチルセルロース ($11.74\text{ g} : 50\text{ mmol}$ 、 $D_1 = 2.60$) を 4 つ口リアクターに計量した後マグネティック攪拌子を投入し、4 つ口リアクターに、ジムロート冷却管、滴下漏斗、熱電対、窒素封入バルーンを取り付け、4 つ口リアクター内の窒素置換を行った。

[0139] ピリジン ($201\text{ ml} : 2500\text{ mmol}$) を投入した後、 80°C 加熱下において、エチルセルロースが溶解するまでマグネティックスターラーにて

2000 rpmにて攪拌した。

[0140] 溶液が透明になったのを確認した後、1, 4-ジオキサン100 mlに溶かした和光純薬製2-ナフトイルクロリド(47.7 g : 250 mmol)を滴下した。滴下後に8 h攪拌した後、反応溶液を500 mlのメタノール中に滴下、攪拌して均一溶液を作製した。この均一溶液を1 Lの純水に滴下、攪拌することにより、白色沈殿を発生させ、当該白色沈殿をろ過後に再度1 Lの純水にて攪拌洗浄を行った。

[0141] 次に、白色沈殿を500 mlのメタノールで洗浄、ろ過する工程を2回実施した後に、白色沈殿を、真空オーブンをを用いて60℃にて5 h真空乾燥させ、目的の粉末状のセルロース誘導体を得た(モル収率87%、12.87 g)。

[0142] 樹脂をブルカー製400 MHzの¹H-NMRにて分析し、目的のセルロース誘導体であることを確認するとともに、置換度を計算した結果、ナフトイル置換度 $D_2 = 0.40$ であった。

[0143] (合成例2) (セルロース誘導体2 : エチルセルロース-2-ナフトエートの合成 : $D_1 = 2.37$ 、 $D_2 = 0.62$)

セルロースエーテルとして、エチルセルロース(11.42 g : 50 mmol、 $D_1 = 2.37$)を使用した以外は合成例1と同様の手法を適用し、目的の粉末状のセルロース誘導体を得た(モル収率93%、15.11 g)。

[0144] 樹脂をブルカー製400 MHzの¹H-NMRにて分析し、目的のセルロース誘導体であることを確認するとともに、置換度を計算した結果、ナフトイル置換度 $D_2 = 0.62$ であった。

[0145] <3. 製膜フィルム>

以下に、上述したセルロース誘導体を用いた製膜フィルムの作製方法を説明する。

[0146] (製膜フィルムの例1) (フィルム1の作製 : $D_3 = 0.40$)

合成例1で精製した樹脂を塩化メチレン超脱水体(和光純薬製)に溶解して1 wt %の希釈溶液を作製し、アドバンテック社の硬質濾紙No. 4を用

いた吸引ろ過にて希釈溶液から不溶物をろ過した後、希釈溶液をエバポレーターで濃縮して、4.1 wt %のポリマー溶液を得た。

[0147] 該ポリマー溶液に、アクリロイル基を表面に有するシリカ粒子（日産化学社製；粒子径10 nm、商品名MIBK-SD）を、セルロース誘導体樹脂100重量部に対して10重量部添加して、塗布液を得た。

[0148] 該塗布液を2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（以下PETフィルムと書く）上に流延した後、乾燥後の厚みがおよそ40 μm～50 μmとなるように、塗布液をバーコーターで均一な膜状に塗布した。

[0149] 80℃の乾燥雰囲気下で5分、100℃の乾燥雰囲気下で5分、120℃の乾燥雰囲気下で10分乾燥させ、塩化メチレンを除いた。乾燥後、得られたフィルムをPETフィルムから剥離した。得られたフィルムを500 mm×300 mmアルミ製の枠に固定し110℃の乾燥雰囲気にて15分乾燥させ、残存塩化メチレンを除き、フィルム1とした。フィルム1のガラス転移温度を測定したところ、137℃であった。

[0150] （製膜フィルムの例2）（フィルム2の作製： $D_3=0.40$ ）

アクリロイル基を表面に有するシリカ粒子を、セルロース誘導体樹脂100重量部に対して20重量部添加した以外は、製膜フィルムの例1と同様の手法を適用し、フィルム2を作製した。フィルム2のガラス転移温度を測定したところ、137℃であった。

[0151] （製膜フィルムの例3）（フィルム3の作製： $D_3=0.40$ ）

アクリロイル基を表面に有するシリカ粒子を、セルロース誘導体樹脂100重量部に対して30重量部添加した以外は、製膜フィルムの例1と同様の手法を適用し、フィルム3を作製した。フィルム3のガラス転移温度を測定したところ、137℃であった。

[0152] （製膜フィルムの例4）（フィルム4の作製： $D_3=0.44$ ）

合成例1で作製した樹脂（ $D_2=0.40$ ）と合成例2で作製した樹脂（ $D_2=0.62$ ）とを、重量比8：2の割合で混合した樹脂（ $D_3=0.44$ ）を適用した以外は、製膜フィルムの例2と同様の手法を適用し、フィルム4

を作製した。フィルム4のガラス転移温度を測定したところ、139℃であった。

[0153] (製膜フィルムの例5) (フィルム5の作製： $D_3=0.40$)

アクリロイル基を表面に持たないシリカ粒子(日揮触媒化成社製；粒子径10nm、商品名OSCAL1432M)を適用した以外は、製膜フィルムの例2と同様の手法を適用し、フィルム5を作製した。フィルム5のガラス転移温度を測定したところ、145℃であった。

[0154] (製膜フィルムの例6) (フィルム6の作製： $D_3=0.40$)

シリカ粒子を添加していないこと以外は、製膜フィルムの例1と同様の手法を適用し、フィルム6を作製した。フィルム6のガラス転移温度を測定したところ、145℃であった。

[0155] (製膜フィルムの例7) (フィルム7の作製： $D_3=0.44$)

合成例1で作製した樹脂($D_2=0.40$)と合成例2で作製した樹脂($D_2=0.62$)とを、重量比8：2の割合で混合した樹脂($D_3=0.44$)を適用し、シリカ粒子を添加していないこと以外は、製膜フィルムの例1と同様の手法を適用し、フィルム7を作製した。フィルム7のガラス転移温度を測定したところ、145℃であった。

[0156] <4. 延伸フィルム>

以下に、上述した製膜フィルムを用いた延伸フィルムの作製方法を説明する。

[0157] (実施例1)

フィルム1を150℃にて50%自由端1軸延伸を行った。延伸フィルムの中央部より50mm×40mmのフィルムを切り出し測定した。結果を表1に示す。

[0158] (実施例2)

フィルム2を150℃にて50%自由端1軸延伸を行った。延伸フィルムの中央部より50mm×40mmのフィルムを切り出し測定した。結果を表1に示す。

[0159] (実施例3)

フィルム3を150℃にて50%自由端1軸延伸を行った。延伸フィルムの中央部より50mm×40mmのフィルムを切り出し測定した。結果を表1に示す。

[0160] (実施例4)

フィルム4を150℃にて50%自由端1軸延伸を行った。延伸フィルムの中央部より50mm×40mmのフィルムを切り出し測定した。結果を表1に示す。

[0161] (実施例5)

フィルム5を155℃にて50%自由端1軸延伸を行った。延伸フィルムの中央部より50mm×40mmのフィルムを切り出し測定した。結果を表1に示す。

[0162] (比較例1)

フィルム6を155℃にて50%自由端1軸延伸を行った。延伸フィルムの中央部より50mm×40mmのフィルムを切り出し測定した。結果を表1に示す。

[0163] (比較例2)

フィルム7を155℃にて50%自由端1軸延伸を行った。延伸フィルムの中央部より50mm×40mmのフィルムを切り出し測定した。結果を表1に示す。

[0164]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
セルロース誘導体1	アルコキシシル基	EtO	EtO	EtO	EtO	EtO	EtO	EtO
	芳香族アシル基	2-ナフトイル	2-ナフトイル	2-ナフトイル	2-ナフトイル	2-ナフトイル	2-ナフトイル	2-ナフトイル
	D1	2.60	2.60	2.60	2.60	2.60	2.60	2.60
	D2	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	D1+D2	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
セルロース誘導体2	アルコキシシル基	—	—	—	EtO	—	—	EtO
	芳香族アシル基	—	—	—	2-ナフトイル	—	—	2-ナフトイル
	D1	—	—	—	2.37	—	—	2.37
	D2	—	—	—	0.62	—	—	0.62
	D1+D2	—	—	—	2.99	—	—	2.99
セルロース誘導体1:セルロース誘導体2 (重量比)		誘導体1のみ	誘導体1のみ	誘導体1のみ	8対2	誘導体1のみ	誘導体1のみ	8対2
シリカ粒子	芳香族アシル基結合機度D3	0.40	0.40	0.40	0.44	0.40	0.40	0.44
	アクリロイル基	あり	あり	あり	あり	なし	—	—
	粒子径(nm)	10	10	10	10	10	—	—
	添加部数(重量部)	10	20	30	20	20	—	—
製膜フィルム		フィルム1	フィルム2	フィルム3	フィルム4	フィルム5	フィルム6	フィルム7
光弾性係数($\times 10^{-12} \cdot \text{m}^2/\text{N}$)		38.5	38.1	37.9	39.6	41.9	45.7	47.3
T _g (°C)		137	137	137	139	145	145	145
延伸条件	温度(°C)	150	150	150	150	155	155	155
	倍率(%)	50	50	50	50	50	50	50
	厚み(μm)	45	48	50	50	40	45	40
延伸フィルム	Re(550)(nm)	153	139	117	108	151	160	144
	Re(450)/Re(550)	0.85	0.85	0.84	0.80	0.87	0.89	0.84
	Haze(%)	1.10	0.45	0.48	1.13	27.97	1.95	2.41

[0165] (まとめ)

実施例1～5にて製造された位相差フィルムと、比較例1～2にて製造された位相差フィルムとを、その光弾性係数にて比較する。実施例1～5の位相差フィルムの方が、比較例1～2の位相差フィルムよりも光弾性係数が低い。このことから、無機粒子であるシリカ粒子を配合することにより、位相差フィルムの光弾性係数が低減することが分かった。

[0166] 実施例1～4にて製造された位相差フィルムと、実施例5にて製造された位相差フィルムとを、そのヘイズにて比較する。実施例5のヘイズに対して、実施例1～4のヘイズはかなり低くなっている。このことから、配合する無機粒子が含有する不飽和結合（アクリロイル基）によって、前記無機粒子の分散性が向上し、得られる位相差フィルムのヘイズを低くできることが分かった。

産業上の利用可能性

[0167] 本発明は、液晶表示装置及び有機ELなどの画像表示装置に利用することができる。

符号の説明

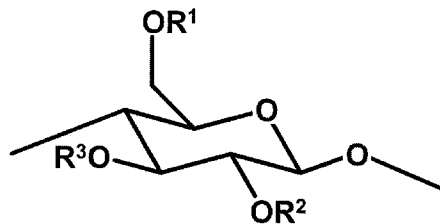
- [0168] 1. 正のフラット波長分散（主鎖骨格の特性）
2. 負の正常波長分散（導入側鎖の特性）

3. 正の逆波長分散（目標特性）

請求の範囲

- [請求項1] 下記の一般式（１）で表される単量体単位を含むセルロース誘導体の少なくとも１種からなるポリマー材料を含有し、面内レタデーション $R_e(550)$ が $105\text{ nm} \sim 160\text{ nm}$ であり、逆波長分散特性 $R_e(450)/R_e(550)$ が $0.80 \sim 0.89$ であり、フィルム厚みが $20\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ である、位相差フィルムであって、無機粒子を含有する、位相差フィルム。

[化1]



（一般式（１）中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素、飽和脂肪族基、不飽和脂肪族基又は芳香族基である）

- [請求項2] 前記セルロース誘導体において、前記一般式（１）で表される単量体単位における、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくともいずれか１つが、芳香族基である、請求項１に記載の位相差フィルム。
- [請求項3] 前記セルロース誘導体における、飽和脂肪族基又は不飽和脂肪族基の置換度（ D_1 ）の合計が、 $2.00 \sim 2.70$ であり、
前記セルロース誘導体における、芳香族基の置換度（ D_2 ）が、 $0.30 \sim 1.00$ であり、
前記ポリマー材料における、芳香族基の総置換度（ D_3 ）が $0.40 \sim 0.50$ であり、
前記置換度（ D_1 ）と前記置換度（ D_2 ）とが、 $D_1 + D_2 \leq 3.0$ を満たす、請求項１または２に記載の位相差フィルム。
- [請求項4] 前記芳香族基が、芳香族アシル基である、請求項１～３の何れか１項に記載の位相差フィルム。
- [請求項5] 前記位相差フィルムの光弾性係数が、 $42.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$

未満である、請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項に記載の位相差フィルム。

[請求項6] 前記無機粒子が、不飽和結合を含有する無機粒子であることを特徴とする、請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載の位相差フィルム。

[請求項7] 前記無機粒子が、アクリロイル基を含有する無機粒子であることを特徴とする、請求項 6 に記載の位相差フィルム。

[請求項8] 前記無機粒子を、前記セルロース誘導体 100 重量部に対して 5 重量部～40 重量部含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載の位相差フィルム。

[請求項9] 前記無機粒子が、シリカ粒子であることを特徴とする、請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項に記載の位相差フィルム。

[請求項10] 前記無機粒子の平均粒子径が、5 nm～30 nmであることを特徴とする、請求項 1 ～ 9 の何れか 1 項に記載の位相差フィルム。

[請求項11] 前記無機粒子が、真球状粒子であることを特徴とする、請求項 1 ～ 10 の何れか 1 項に記載の位相差フィルム。

[請求項12] 前記セルロース誘導体では、一般式 (1) の前記飽和脂肪族基が脂肪族アルキル基であることを特徴とする、請求項 1 ～ 11 の何れか 1 項に記載の位相差フィルム。

[請求項13] 前記脂肪族アルキル基がエチル基であることを特徴とする、請求項 12 に記載の位相差フィルム。

[請求項14] 請求項 1 ～ 13 の何れか 1 項に記載の位相差フィルムを少なくとも一枚含むことを特徴とする、円偏光板。

[請求項15] 請求項 14 に記載の円偏光板を含むことを特徴とする、画像表示装置。

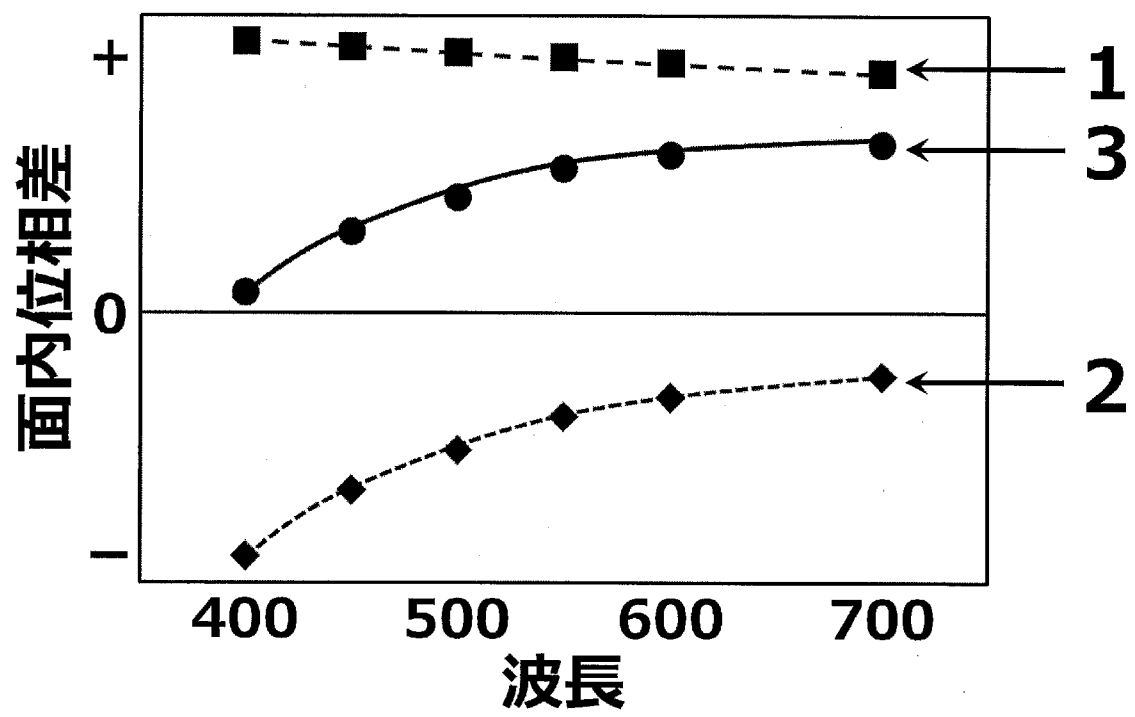
[請求項16] 請求項 1 ～ 13 の何れか 1 項に記載の位相差フィルムの製造方法であって、

前記ポリマー材料を含有する製膜フィルムを、延伸倍率 20 %～200 %で延伸して前記位相差フィルムを得る工程を含むことを特徴とする、位相差フィルムの製造方法。

[請求項17] 前記延伸時の温度が、前記製膜フィルムのガラス転位温度 T_g に対して、 $(T_g - 30)^\circ\text{C} \sim (T_g + 30)^\circ\text{C}$ の範囲であることを特徴とする、請求項16に記載の位相差フィルムの製造方法。

[図1]

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, G02F1/13363(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, G02F1/13363

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	JP 2008-95026 A (Fujifilm Corp.), 24 April 2008 (24.04.2008), paragraphs [0011] to [0020], [0028], [0079] to [0083] & US 2008/0107829 A1 paragraphs [0016] to [0029], [0036], [0091] to [0097]	1-17
Y	JP 2011-112842 A (Kaneka Corp.), 09 June 2011 (09.06.2011), paragraphs [0010], [0012], [0014] to [0015], [0022] to [0024] (Family: none)	1-17

☒ 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
24 June 2016 (24.06.16)

Date of mailing of the international search report
12 July 2016 (12.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062098

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-121351 A (Kaneka Corp.), 17 May 2007 (17.05.2007), paragraphs [0044] to [0045] (Family: none)	5-17
Y	JP 2005-208257 A (Japan Science and Technology Agency), 04 August 2005 (04.08.2005), paragraphs [0014], [0031] (Family: none)	6-17
Y	JP 2008-262187 A (Fujifilm Corp.), 30 October 2008 (30.10.2008), paragraph [0078] & US 2008/0239488 A1 paragraph [0179] & EP 1972967 A1 & KR 10-2008-0085786 A & CN 101285898 A & TW 200848775 A	6-17
Y	JP 2014-195988 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 16 October 2014 (16.10.2014), paragraph [0107] (Family: none)	6-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, G02F1/13363(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（IPC））

Int.Cl. G02B5/30, G02F1/13363

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
Y	JP 2008-95026 A（富士フイルム株式会社） 2008.04.24, 段落[0011]-[0020], [0028], [0079]-[0083] & US 2008/0107829 A1 段落[0016]-[0029], [0036], [0091]-[0097]	1-17
Y	JP 2011-112842 A（株式会社カネカ） 2011.06.09, 段落[0010], [0012], [0014]-[0015], [0022]-[0024]（ファミリーなし）	1-17

☒ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

24.06.2016

国際調査報告の発送日

12.07.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

早川 貴之

20

3314

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
Y	JP 2007-121351 A (株式会社カネカ) 2007.05.17, 段落[0044]-[0045] (ファミリーなし)	5-17
Y	JP 2005-208257 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2005.08.04, 段落[0014], [0031] (ファミリーなし)	6-17
Y	JP 2008-262187 A (富士フイルム株式会社) 2008.10.30, 段落[0078] & US 2008/0239488 A1 段落[0179] & EP 1972967 A1 & KR 10-2008-0085786 A & CN 101285898 A & TW 200848775 A	6-17
Y	JP 2014-195988 A (昭和電工株式会社) 2014.10.16, 段落 [0107] (ファミリーなし)	6-17