(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
2017年11月2日(02.11.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/187989 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 1/12 (2006.01)　*C08K 5/13* (2006.01)
B29C 41/28 (2006.01)　*G02B 5/30* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)　*G02F 1/1335* (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/015016

(22) 国際出願日：　2017年4月12日(12.04.2017)

(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 2016-089786　2016年4月27日(27.04.2016)　JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 前田　賢謙 (**MAEDA Yoshinori**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 山口　修平 (**YAMAGUCHI Shuhei**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人航栄特許事務所, 外 (**KOH-EI PATENT FIRM, P.C.** et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング９階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

(54) **Title:** LONG FILM, LONG POLARIZING PLATE, LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE, AND METHOD FOR PRODUCING LONG FILM

(54) 発明の名称： 長尺フィルム、長尺偏光板、液晶表示装置、及び長尺フィルムの製造方法

(57) **Abstract:** The present invention provides a long film and long polarizing plate which contain cellulose acylate and compound A having a molecular weight of less than 1000 and satisfying conditions 1-4, a liquid crystal display device provided with a film or polarizing plate obtained from the long film or long polarizing plate, and a method for producing the long film. Condition 1: To contain two or more aromatic rings each directly bonded with a hydroxyl group in the molecule. Condition 2: To contain one or more carbon atoms which are directly bonded with an aromatic ring directly bonded with a hydroxyl group, and does not form an aromatic ring, in the molecule, wherein the one or more carbon atoms are each directly bonded with 1-3 aromatic rings. Condition 3: All carbon atoms that are directly bonded with an aromatic ring directly bonded with a hydroxyl group and that do not form an aromatic ring, have a bond with a hydrogen atom. Condition 4: All carbon atoms that are directly bonded with an aromatic ring directly bonded with a hydroxyl group and that do not form an aromatic ring, are bonded by a single bond with an atom other than a hydrogen atom.

(57) 要約：本発明により、セルロースアシレートと、条件１～４を満たす分子量１０００未満の化合物Ａとを含有する長尺フィルム、長尺偏光板、上記長尺フィルム又は長尺偏光板から得られたフィルム又は偏光板を含む液晶表示装置、及び長尺フィルムの製造方法が提供される。 条件１：ヒドロキシル基と直結した芳香環を分子内に２つ以上含む。 条件２：ヒドロキシル基と直結した芳香環と直結し、かつ芳香環を構成しない炭素原子を分子内に１つ以上有し、この炭素原子が１～３つの芳香環と直結している。 条件３：ヒドロキシル基と直結した芳香環に直結し、かつ芳香環を構成しない全ての炭素原子は、水素原子との結合を持たない。 条件４：ヒドロキシル基と直結した芳香環に直結し、かつ芳香環を構成しない全ての炭素原子は、全て水素原子以外の原子と単結合で結合されている。

WO 2017/187989 A1

［続葉有］

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：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

長尺フィルム、長尺偏光板、液晶表示装置、及び長尺フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、長尺フィルム、長尺偏光板、液晶表示装置、及び長尺フィルムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] セルロースアシレートフィルムは、偏光板保護フィルムなど光学用途に広く用いられている。セルロースアシレートフィルムは、工業的には、溶液製膜法（ソルベントキャスト法）により、長尺状の形態（長尺フィルム）として製造されることが多い。

溶液製膜法は、セルロースアシレートと必要に応じてその他の添加剤を溶媒に溶かした溶液（ドープ）を、流延支持体上に流延しウェブと呼ばれる流延膜を形成し、乾燥工程等を経て、ウェブを流延支持体から剥ぎ取り、残留溶媒量が一定量以下になるまで乾燥して巻き取るという工程を含む場合が多い。

[0003] 特許文献１には、溶液製膜法において、フィルムの搬送方法を工夫することにより、フィルムの端部に発生するカール（端部カール）を抑制する技術が記載されている。ここで、端部カールは、フィルムの流延支持体側と空気界面側で乾燥速度が異なることに起因して、長尺フィルムの幅方向（長手方向に直交する方向）の端部に発生するカールである。一度、端部カールが発生すると乾燥終了後のフィルムにもカールが残留するため、偏光板加工工程などの後工程での搬送が困難になる。

[0004] 特許文献２には、溶液製膜法において、温度を調節することで、フィルムのリワーク性を改善する技術が記載されている。ここで、リワークとは、セルロースアシレートフィルムを偏光板保護フィルムとして有する偏光板を液晶セルのガラス基板と貼り合せる際に、所望の状態に貼り合わせることがで

きなかった場合に、偏光板をガラス基板から一旦剥がして、ガラス基板を再利用する操作のことである。リワークの際に、セルロースアシレートフィルムがガラス基板上に残らずに、きれいに剥がれる場合、リワーク性が良いという。

[0005] また、特許文献３～６にはセルロースアシレートフィルムに種々の添加剤を添加することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開２００５－２７９９５０号公報

特許文献2：日本国特許第５４４１９９５号公報

特許文献3：日本国特開２００４－９９６３１号公報

特許文献4：日本国特開２００８－２５７２２０号公報

特許文献5：日本国特許第５５０３３７５号公報

特許文献6：日本国特開２０１０－２３１２０８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 近年、液晶パネルのコストダウンを実現するために、偏光板保護フィルムのコストダウン要求が非常に高まっている。

偏光板保護フィルム及び液晶パネルのコストダウンのためには、（１）偏光板保護フィルムの生産速度の向上、（２）偏光板保管性（温湿度を管理せずに保管、輸送等を行っても性能が変わらない性質）の向上、（３）リワーク性の向上（液晶パネルの得率が向上し、コストダウンにつながる）、及び（４）フィルム製造時に発生する異物（フィルム製造中に添加剤が揮散し、フィルム製造工程内を汚染し、フィルムに不純物が付着して異物となり視認性低下につながるため、異物が発生した部分は偏光板保護フィルムとして使用できず、フィルムの得率又は生産性が低下する）の抑制が重要である。

上記特許文献１及び２の技術ではフィルムの搬送方法及び製膜時の温度に

着目されているが、これら以外の方法、特にセルロースアシレートフィルムの添加剤により、上記（１）～（４）を改善する方法も簡便であり、求められている。

上記特許文献３～６では上記（１）～（４）については検討されていない。

[0008] 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、端部カール及び異物が抑制され、偏光板保管性及びリワーク性に優れる長尺フィルム、上記長尺フィルムを含む長尺偏光板、上記長尺フィルム又は長尺偏光板から得られたフィルム又は偏光板を含む液晶表示装置、及び長尺フィルムの製造方法の提供を目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは鋭意検討し、下記構成により上記課題を解決できることを見出した。

[0010] ［１］

セルロースアシレートと、下記条件１、条件２、条件３及び条件４を全て満たす分子量１０００未満の化合物Ａとを含有する長尺フィルム。

条件１：ヒドロキシル基と直結した芳香環を分子内に２つ以上含む。

条件２：ヒドロキシル基と直結した芳香環と直結し、かつ芳香環を構成しない炭素原子を分子内に１つ以上有し、この炭素原子が１～３つの芳香環と直結している。

条件３：ヒドロキシル基と直結した芳香環に直結し、かつ芳香環を構成しない全ての炭素原子は、水素原子との結合を持たない。

条件４：ヒドロキシル基と直結した芳香環に直結し、かつ芳香環を構成しない全ての炭素原子は、全て水素原子以外の原子と単結合で結合されている。

［２］

上記条件２の炭素原子が４級炭素原子である［１］に記載の長尺フィルム。

［３］

上記化合物Ａが、ヒドロキシル基と直結した芳香環を分子内に２～４つ有する［１］又は［２］に記載の長尺フィルム。

［４］

上記化合物Ａが、少なくとも２つの、ヒドロキシル基と直結した芳香環とヒドロキシル基と直結した芳香環との間に、上記条件２の炭素原子を有する［１］～［３］のいずれか１項に記載の長尺フィルム。

［５］

上記化合物Ａが、少なくとも２つの、ヒドロキシル基と直結した芳香環とヒドロキシル基と直結した芳香環とが１つの上記条件２の炭素原子を介して結合している構造を有する［１］～［４］のいずれか１項に記載の長尺フィルム。

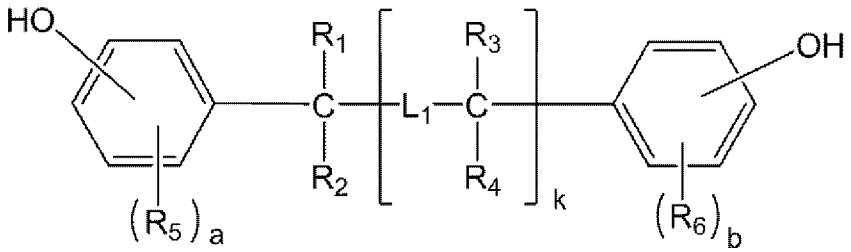
［６］

上記化合物Ａのヒドロキシル基と直結した芳香環が、ヒドロキシル基と直結したベンゼン環である［１］～［５］のいずれか１項に記載の長尺フィルム。

［７］

上記化合物Ａが、下記一般式（１）で表される化合物である［１］に記載の長尺フィルム。

[0011] [化1]



(1)

[0012] 一般式（１）中、

R_1～R_4は各々独立にアルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アシル基、アルコキシ基、又はアルキルオキシカルボニル基を表す。

R_1とR_2とが結合して脂環を形成してもよい。

R_3とR_4とが結合して脂環を形成してもよい。

R_5及びR_6は各々独立に第三級アルキル基又はアリール基を表す。

ａ及びｂは各々独立に０～４の整数を表す。

L_1は単結合又は２価の連結基を表す。

ｋは０又は１を表す。

［８］

上記セルロースアシレートの１００質量部に対して上記化合物Ａを１～３０質量部含有する［１］～［７］のいずれか１項に記載の長尺フィルム。

［９］

［１］～［８］のいずれか１項に記載の長尺フィルムと偏光子とを含む長尺偏光板。

［１０］

液晶セル、及び、［１］～［８］のいずれか１項に記載の長尺フィルムから得られたフィルム又は［９］に記載の長尺偏光板から得られた偏光板を有する液晶表示装置。

［１１］

セルロースアシレートと、下記条件１、条件２、条件３及び条件４を全て満たす分子量１０００未満の化合物Ａとを溶媒に溶解した溶液を用いて、溶液製膜法により製膜する、長尺フィルムの製造方法。

条件１：ヒドロキシル基と直結した芳香環を分子内に２つ以上含む。

条件２：ヒドロキシル基と直結した芳香環と直結し、かつ芳香環を構成しない炭素原子を分子内に１つ以上有し、この炭素原子が１～３つの芳香環と直結している。

条件３：ヒドロキシル基と直結した芳香環に直結し、かつ芳香環を構成しない全ての炭素原子は、水素原子との結合を持たない。

条件４：ヒドロキシル基と直結した芳香環に直結し、かつ芳香環を構成しない全ての炭素原子は、全て水素原子以外の原子と単結合で結合されている。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、端部カール及び異物が抑制され、偏光板保管性及びリワーク性に優れる長尺フィルム、上記長尺フィルムを含む長尺偏光板、上記長尺フィルム又は長尺偏光板から得られたフィルム又は偏光板を含む液晶表示装置、及び長尺フィルムの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

本明細書において、数値範囲を「（数値１）～（数値２）」という記載で表す場合、この記載は「（数値１）以上（数値２）以下」の意味を表す。

[0015] ［長尺フィルム］

本発明の長尺フィルムは、

セルロースアシレートと、下記条件１、条件２、条件３及び条件４を全て満たす分子量１０００未満の化合物Ａとを含有する長尺フィルムである。

条件１：ヒドロキシル基と直結した芳香環を分子内に２つ以上含む。

条件２：ヒドロキシル基と直結した芳香環と直結し、かつ芳香環を構成しない炭素原子を分子内に１つ以上有し、この炭素原子が１～３つの芳香環と直結している。

条件３：ヒドロキシル基と直結した芳香環に直結し、かつ芳香環を構成しない全ての炭素原子は、水素原子との結合を持たない。

条件４：ヒドロキシル基と直結した芳香環に直結し、かつ芳香環を構成しない全ての炭素原子は、全て水素原子以外の原子と単結合で結合されている。

[0016] ＜セルロースアシレート＞

本発明の長尺フィルムはセルロースアシレートを含有する。

セルロースアシレートは、セルロースとカルボン酸のエステルであり、カルボン酸としては、炭素原子数が２～２２の脂肪酸が好ましく、炭素原子数

が２～４の低級脂肪酸であるセルロースアシレートが更に好ましく、炭素原子数が２のセルロースアセテートが最も好ましい。

[0017] セルロースアシレート原料のセルロースとしては、綿花リンタや木材パルプ（広葉樹パルプ、針葉樹パルプ）などがあり、いずれの原料セルロースから得られるセルロースアシレートでも使用でき、場合により混合して使用してもよい。これらの原料セルロースについての詳細な記載は、例えば「プラスチック材料講座（１７）繊維素系樹脂」（丸澤、宇田著、日刊工業新聞社、１９７０年発行）や発明協会公開技報２００１－１７４５（７頁～８頁）に記載のセルロースを用いることができ、本発明のセルロースアシレートフィルムに対しては特に限定されるものではない。

[0018] セルロースアシレートは、セルロースの水酸基にアシル基が置換したものであり、アシル基の炭素数は２～２２が好ましい。炭素数２～２２のアシル基としては、脂肪族基でもアリール基でもよく特に限定されず、単一でも２種類以上の混合物でもよい。それらは、例えばセルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニルカルボニルエステル、芳香族カルボニルエステル、又は芳香族アルキルカルボニルエステルなどであり、それぞれさらに置換された基を有していてもよい。これらの好ましいアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、ドデカノイル基、トリデカノイル基、テトラデカノイル基、ヘキサデカノイル基、オクタデカノイル基、ｉ－ブタノイル基、ｔ－ブタノイル基、シクロヘキサンカルボニル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基、シンナモイル基などを挙げることができる。これらの中でも、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ドデカノイル基、オクタデカノイル基、ｔ－ブタノイル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基、シンナモイル基などが好ましく、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基がより好ましい。更に好ましい基はアセチル基、プロピオニルで基あり、最も好ましい基はアセチル基である。

[0019] セルロースアシレートの重合度は、粘度平均重合度で１８０～７００であ

ることが好ましく、セルロースアセテートにおいては、１８０～５５０がより好ましく、１８０～４００が更に好ましく、１８０～３５０が特に好ましい。粘度平均重合度は、宇田らの極限粘度法｛宇田和夫、斉藤秀夫、「繊維学会誌」、第１８巻第１号、１０５～１２０頁（１９６２年）｝により測定できる。この方法は特開平９－９５５３８号公報にも詳細に記載されている。

セルロースアシレートの分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィー（東ソー社製ＧＰＣ－８０２０（商品名））を用い、Ｎ－メチルピロリドンを溶剤として評価され、その多分散性指数Ｍｗ／Ｍｎ（Ｍｗは重量平均分子量を表し、Ｍｎは数平均分子量を表す）が小さく、分子量分布が狭いことが好ましい。具体的なＭｗ／Ｍｎの値としては、１．０～４．０であることが好ましく、２．０～４．０であることがさらに好ましく、２．３～３．４であることが最も好ましい。

[0020]（セルロースアシレートのアシル置換度）

セルロースアシレートはセルロースの水酸基がアシル化されたものであり、セルロースの水酸基へのアシル基の置換度の測定については、セルロースの水酸基に置換する酢酸及び／又は炭素数３～２２の脂肪酸の結合度を測定し、計算によって置換度を得ることができる。測定方法としては、ＡＳＴＭＤ－８１７－９１に準じて実施することができる。

セルロースアシレートの平均アシル置換度は１．８～３．０であることが好ましく、２．０～２．９であることがより好ましく、２．３～２．９であることが更に好ましい。

[0021] 本発明の長尺フィルム中におけるセルロースアシレートの含有量は、長尺フィルム１００質量部に対して、５０質量部以上１００質量部未満であることが好ましく、６５質量部以上１００質量部未満であることがより好ましく、８０質量部以上１００質量部未満であることがさらに好ましい。

[0022]＜化合物Ａ＞

本発明の長尺フィルムは、下記条件１、条件２、条件３及び条件４を全て

満たす分子量１０００未満の化合物Ａを含有する。

条件１：ヒドロキシル基と直結した芳香環を分子内に２つ以上含む。

条件２：ヒドロキシル基と直結した芳香環と直結し、かつ芳香環を構成しない炭素原子を分子内に１つ以上有し、この炭素原子が１～３つの芳香環と直結している。

条件３：ヒドロキシル基と直結した芳香環に直結し、かつ芳香環を構成しない全ての炭素原子は、水素原子との結合を持たない。

条件４：ヒドロキシル基と直結した芳香環に直結し、かつ芳香環を構成しない全ての炭素原子は、全て水素原子以外の原子と単結合で結合されている。

[0023] 化合物Ａの条件１は、ヒドロキシル基と直結した芳香環を分子内に２つ以上含むというものである。本発明においては、芳香環の数は、芳香性を有する環の数として考える。例えば、縮環式化合物であるナフタレンに含まれる芳香環の数は２つと数え、フルオレンに含まれる芳香環の数は２つと数える。また、１つの芳香環に複数のヒドロキシル基が直結している場合であっても、「ヒドロキシル基と直結した芳香環」の数は１つとする。

本発明者らは、芳香環に直結したヒドロキシル基は酸性度が高いため、条件１を満たすことで、化合物Ａのヒドロキシル基が、セルロースアシレートのカルボニル基と相互作用して強固な水素結合を形成し、カールが発生しにくいフィルムとすることができると考えている。

[0024] 化合物Ａの条件２は、ヒドロキシル基と直結した芳香環と直結し、かつ芳香環を構成しない炭素原子を分子内に１つ以上有し、この炭素原子が１～３つの芳香環と直結しているというものである。芳香環を構成しない炭素原子とは、芳香環の環員原子となっていない炭素原子のことである。条件２を満たすことで、化合物としての柔軟性に優れ、セルロースアシレートと相互作用しやすくなる。

条件２を満たさない場合、例えば、芳香環同士が直結している構造の化合物は、化合物としての柔軟性が低いため、フィルムの脆性が悪化し、フィル

ムの端部カール、及びリワーク性に劣ると考えられる。

端部カール及びリワーク性の観点から、化合物Ａにおいて、上記条件２の炭素原子が１～３つの芳香環と直結していることで、セルロースアシレートのカルボニル基と化合物Ａのヒドロキシル基が適度に相互作用して、脆性を悪化させずにカールが発生しにくいフィルムとすることができると考えられる。条件２の炭素原子に直結する芳香環の数が４つであると、化合物としての柔軟性が低下し、セルロースアシレートと相互作用しにくくなり、性能が目減りすると考えられる。

化合物Ａは、上記条件２の炭素原子が、２つの芳香環と直結していることが好ましい。

[0025] リワーク性の観点から、化合物Ａにおいて、上記条件２の炭素原子が４級炭素原子であることが好ましい。

[0026] 化合物Ａが、ヒドロキシル基と直結した芳香環を分子内に２～４つ有することが好ましい。化合物Ａが有する、ヒドロキシル基と直結した芳香環の数が４つ以下であると、フィルムの含水率が高くならず、吸脱湿によるフィルムの寸法変化が抑制されるため好ましい。

[0027] 端部カール、リワーク性の観点から、化合物Ａが、少なくとも２つの、ヒドロキシル基と直結した芳香環とヒドロキシル基と直結した芳香環との間に、上記条件２の炭素原子を有することが好ましく、少なくとも２つの、ヒドロキシル基と直結した芳香環とヒドロキシル基と直結した芳香環とが１つの上記条件２の炭素原子を介して結合している構造を有することがより好ましい。

[0028] 化合物Ａは、単環又は多環の芳香族炭化水素環を含んでいてもよいし、単環又は多環の芳香族ヘテロ環を含んでいてもよい。

芳香族炭化水素環としては、炭素数６～１４の芳香族炭化水素環であることが好ましく、炭素数６の芳香族炭化水素環であることがより好ましい。芳香族炭化水素環としては、具体的にはベンゼン環、ナフタレン環が挙げられ、ベンゼン環が特に好ましい。

芳香族ヘテロ環としては、硫黄原子、窒素原子、又は酸素原子を含む芳香族ヘテロ環が挙げられ、炭素数５～１４の芳香族ヘテロ環であることが好ましく、炭素数５～６の芳香族ヘテロ環であることがより好ましい。芳香族ヘテロ環としては、具体的にはチオフェン環、フラン環、ピロール環、又はピリジン環が挙げられ、チオフェン環、又はフラン環が好ましい。

化合物Ａは、セルロースアシレートとの相溶性の観点から芳香族炭化水素環を含むことが好ましい。

化合物Ａは、溶液溶解性の観点から単環の芳香族炭化水素環又は単環の芳香族ヘテロ環を含むことが好ましい。

化合物Ａは、ベンゼン環を含むことが最も好ましい。

[0029] リワーク性の観点から、化合物Ａのヒドロキシル基と直結した芳香環が、ヒドロキシル基と直結したベンゼン環であることが好ましい。

[0030] 化合物Ａの条件３及び４は、ヒドロキシル基と直結した芳香環に直結する芳香環を構成しない全ての炭素原子は、水素原子と結合せず、かつ水素原子以外の原子と単結合で結合するというものである。

条件３を満たさない場合、すなわち、ヒドロキシル基と直結した芳香環に直結する炭素原子に水素原子が直結している場合、この水素原子は共鳴による安定化を受けるため、アニオン、カチオン、又はラジカルを発生させやすく、望まない副反応を引き起こすことで、偏光板保管性を悪化させると考えられる。

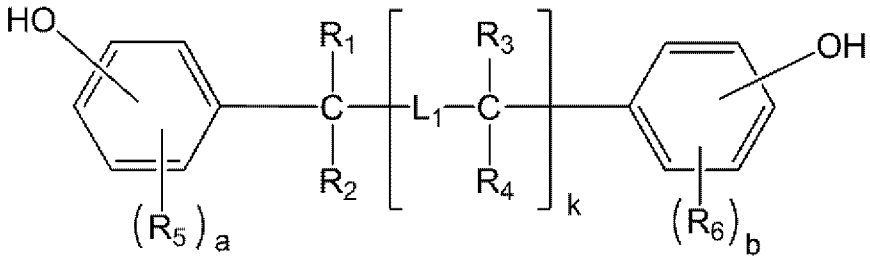
条件４を満たさない場合、すなわち、二重結合などの多重結合を有する場合、化合物の平面性が向上し、化合物の柔軟性が低下するため、フィルムの脆性が悪化し、リワーク性が低下する。

化合物Ａは、ヒドロキシル基と直結した芳香環に直結する芳香環を構成しない全ての炭素原子について条件３及び４を満たすものであるが、全ての芳香環に直結する芳香環を構成しない全ての炭素原子について条件３及び４を満たすことが好ましい。

[0031] 化合物Ａは、下記一般式（１）～（３）のいずれかで表される化合物であ

ることが好ましく、下記一般式（１）で表される化合物であることがより好ましい。

[0032] [化2]



(1)

[0033] 一般式（１）中、

R_1～R_4は各々独立にアルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アシル基、アルコキシ基、又はアルキルオキシカルボニル基を表す。

R_1とR_2とが結合して脂環を形成してもよい。

R_3とR_4とが結合して脂環を形成してもよい。

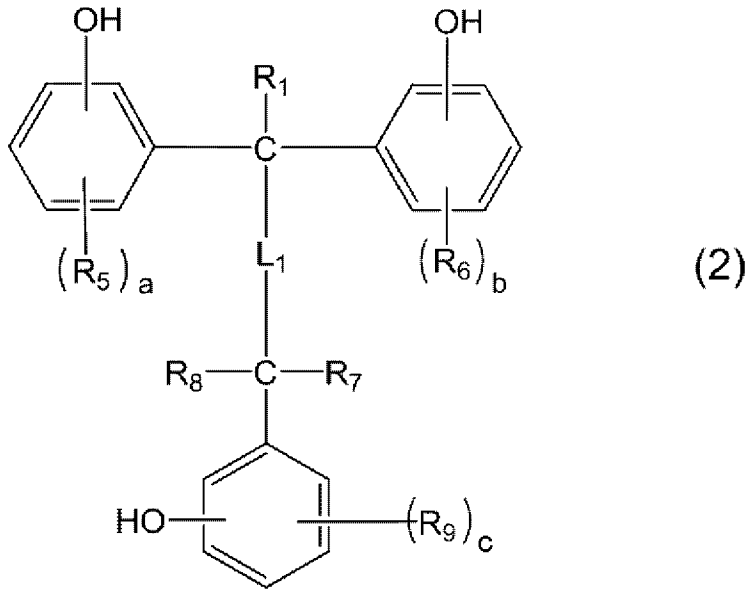
R_5及びR_6は各々独立に第三級アルキル基又はアリール基を表す。

ａ及びｂは各々独立に０～４の整数を表す。

L_1は単結合又は２価の連結基を表す。

ｋは０又は１を表す。

[0034] [化3]



(2)

[0035] 一般式（２）中、

R_1、R_7及びR_8は各々独立にアルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アシル基、アルコキシ基、又はアルキルオキシカルボニル基を表す。

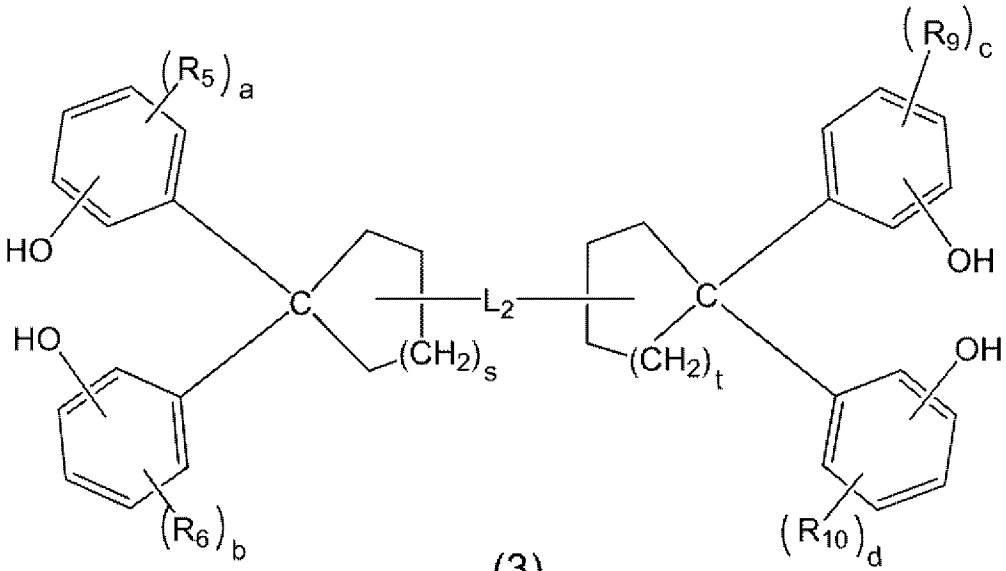
R_7とR_8とが結合して脂環を形成してもよい。

R_5、R_6及びR_9は各々独立に第三級アルキル基又はアリール基を表す。

ａ、ｂ及びｃは各々独立に０～４の整数を表す。

L_1は単結合又は２価の連結基を表す。

[0036] [化4]



(3)

[0037] 一般式（３）中、

R_5、R_6、R_9及びR_{10}は各々独立に第三級アルキル基又はアリール基を表す。

ａ、ｂ、ｃ及びｄは各々独立に０～４の整数を表す。

L_2は単結合又は２価の非芳香族連結基を表す。

ｓ及びｔは各々独立に１以上の整数を表す。

[0038] 上記一般式（１）について説明する。

一般式（１）中、R_1～R_4は各々独立にアルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アシル基、アルコキシ基、又はアルキルオキシカルボニル基を表す。

R_1～R_4がアルキル基を表す場合、炭素数１～５のアルキル基を表すこと

が好ましく、炭素数１～３のアルキル基を表すことがより好ましく、メチル基を表すことが更に好ましい。

R_1～R_4がアリール基を表す場合、フェニル基又はナフチル基を表すことが好ましく、フェニル基を表すことがより好ましい。

R_1～R_4がアシル基を表す場合、炭素数２～５のアシル基を表すことが好ましく、アセチル基を表すことがより好ましい。

R_1～R_4がアルコキシ基を表す場合、炭素数１～５のアルコキシ基を表すことが好ましく、炭素数１～３のアルコキシ基を表すことがより好ましい。

R_1～R_4がアルキルオキシカルボニル基を表す場合、炭素数２～５のアルキルオキシカルボニル基を表すことが好ましく、メチルオキシカルボニル基を表すことがより好ましい。

R_1～R_4は各々独立にアルキル基を表すことが特に好ましい。

[0039] R_1とR_2とが結合して脂環を形成してもよく、R_3とR_4とが結合して脂環を形成してもよい。脂環としては、炭素数５～７のシクロアルカン環であることが好ましく、炭素数５又は６のシクロアルカン環であることがより好ましい。

化合物Ａは、R_1とR_2とが結合して脂環する態様、又はR_3とR_4とが結合して脂環を形成する態様も好ましい。

[0040] R_5及びR_6は各々独立に第三級アルキル基又はアリール基を表す。

R_5及びR_6が第三級アルキル基を表す場合、炭素数４～７の第三級アルキル基であることが好ましく、ｔ－ブチル基であることが特に好ましい。

R_5及びR_6がアリール基を表す場合、炭素数６～１２のアリール基であることが好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。

R_5及びR_6は各々独立に第三級アルキル基を表すことが好ましい。

[0041] ａ及びｂは各々独立に０～４の整数を表し、０又は１を表すことが好ましい。

[0042] L_1は単結合又は２価の連結基を表す。

L_1が２価の連結基を表す場合、アルキレン基（好ましくは炭素数１～５）

、アリーレン基（好ましくは炭素数６～１２）、カルボニル基、炭酸エステル基、アミド基、ウレタン基、又はエーテル基が好ましく、アルキレン基、又はアリーレン基であることがより好ましい。

[0043] ｋは０又は１を表し、０を表すことが好ましい。

[0044] 上記一般式（２）について説明する。

一般式（２）中、R_1、R_5、R_6、ａ、ｂ及びL_1は各々一般式（１）中のR_1、R_5、R_6、ａ、ｂ及びL_1と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式（２）中、R_7及びR_8はR_1と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式（２）中、R_9はR_5及びR_6と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式（２）中、ｃはａ及びｂと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0045] 上記一般式（３）について説明する。

一般式（３）中、R_5、R_6、R_9、ａ、ｂ及びｃは各々一般式（２）中のR_5、R_6、R_9、ａ、ｂ及びｃと同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式（３）中、R_{10}はR_5、R_6及びR_9と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式（３）中、ｄはａ、ｂ及びｃと同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式（３）中、L_2は単結合又は２価の非芳香族連結基を表す。L_2が２価の非芳香族連結基を表す場合、アルキレン基（好ましくは炭素数１～５）が好ましい。

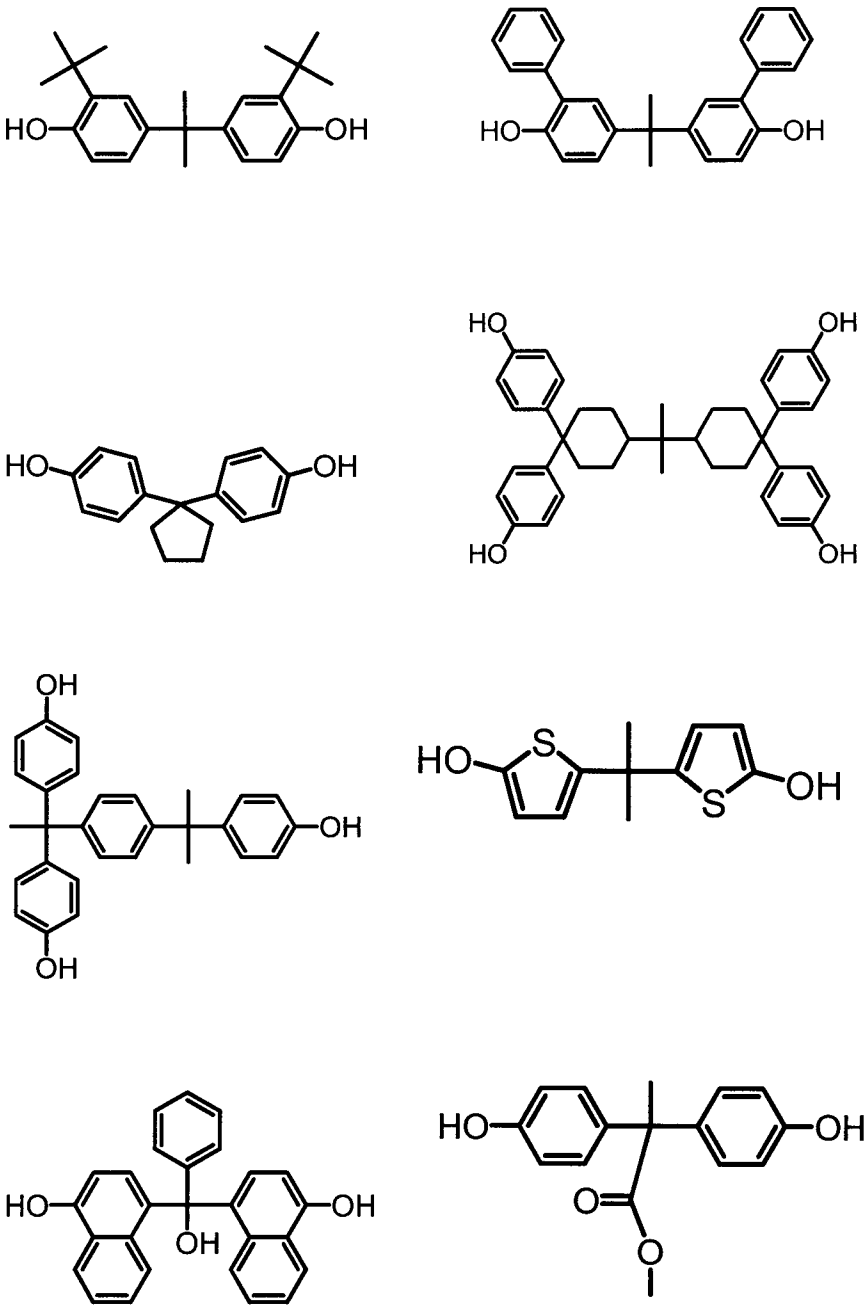
一般式（３）中、ｓ及びｔは各々独立に１以上の整数を表し、１～３の整数を表すことが好ましく、１又は２を表すことがより好ましい。

[0046] 化合物Ａの分子量は端部カール及びリワーク性の観点から、１０００未満であり、更にセルロースアシレートとの相溶性の観点から、８００以下であることが好ましく、７００以下であることがより好ましい。分子量が小さい

化合物のほうが、分子サイズが小さくなり、セルロースアシレートと相互作用しやすくなると考えられる。また、加熱した際に揮散しにくく、工程内を汚染しにくいという観点から、化合物Ａの分子量は２００以上であることが好ましく、３００以上であることがより好ましい。

[0047] 化合物Ａの具体例を以下に示すが、これらに限定されない。

[0048] [化5]



[0049] 本発明の長尺フィルム中の化合物Ａの含有量は、セルロースアシレート１

００質量部に対して１～３０質量部であることが好ましく、１～２０質量部であることがより好ましく、４～１５質量部であることが更に好ましく、７～１２質量部であることが特に好ましい。

[0050] 本発明の長尺フィルムの幅は１０００ｍｍ～２５００ｍｍで、長さは１０００ｍ～１００００ｍであることが輸送のしやすさ、偏光板加工時の加工のしやすさの観点で好ましい。

[0051] （レターデーション）

本発明において、Ｒｅ（λ）、及びＲｔｈ（λ）は各々、波長λ（ｎｍ）における面内のレターデーション、及び厚さ方向のレターデーションを表す。特に記載がないときは、波長λは、５５０ｎｍとする。

本発明において、Ｒｅ（λ）、Ｒｔｈ（λ）はＡｘｏＳｃａｎ　ＯＰＭＦ－１（オプトサイエンス社製）において、波長λで測定した値である。ＡｘｏＳｃａｎにて平均屈折率（（Ｎｘ＋Ｎｙ＋Ｎｚ）／３）と膜厚（ｄ（μｍ））を入力することにより、

遅相軸方向（°）

Ｒｅ（λ）＝（Ｎｘ－Ｎｙ）×ｄ

Ｒｔｈ（λ）＝（（Ｎｘ＋Ｎｙ）／２－Ｎｚ）×ｄ

が算出される。Ｎｘはフィルムの遅相軸方向の屈折率であり、Ｎｙはフィルムの進相軸方向の屈折率であり、Ｎｚはフィルムの厚み方向の屈折率である。

[0052] 本発明のフィルムは、様々な表示方式の液晶表示装置に用いることができるが、特に、ＶＡ（Ｖｅｒｔｉｃａｌ　Ａｌｉｇｎｍｅｎｔ）方式又はＩＰＳ（Ｉｎ　Ｐｌａｎｅ　Ｓｗｉｔｃｈｉｎｇ）方式の液晶表示装置に用いることが好ましい。

ＶＡ方式の液晶表示装置に用いる場合には、温度を２５℃、相対湿度を６０％、測定波長を５５０ｎｍとして測定したＲｅ（５５０）が２０ｎｍ以上８０ｎｍ以下であり、Ｒｔｈ（５５０）が８０ｎｍ以上３００ｎｍ以下であることが好ましい。

ＩＰＳ方式の液晶表示装置に用いる場合には、温度を２５℃、相対湿度を６０％、測定波長を５５０ｎｍとして測定したＲｅ（５５０）が－２０ｎｍ以上２０ｎｍ以下であり、Ｒｔｈ（５５０）が－２０ｎｍ以上２０ｎｍ以下であることが好ましい。

上述の通り、本発明のフィルムは、光学特性を制御することにより、位相差フィルムとしても用いることができ、ＶＡ方式の液晶表示装置用の位相差フィルム、又はＩＰＳ方式の液晶表示装置用の位相差フィルムとして用いることが好ましい。

特に、本発明のフィルムに含まれる化合物Ａの分子量１００あたりの芳香環の数が０．７５以上である場合は、ＶＡ方式の液晶表示装置用の位相差フィルムとして好ましい。

また、本発明のフィルムに含まれる化合物Ａの分子量１００あたりの芳香環の数が０．７５未満である場合は、ＩＰＳ方式の液晶表示装置用の位相差フィルムとして好ましい。

[0053] 本発明のフィルムの膜厚は２０μｍ以上１００μｍ以下であることが好ましく、２５μｍ以上８０μｍ以下であることがより好ましい。特にＶＡ液晶表示装置に用いられる場合は２５μｍ以上４５μｍ以下であることが更に好ましい。また、ＩＰＳ液晶表示装置に用いられる場合は２５μｍ以上４５μｍ以下であることが更に好ましい。

また、本発明のフィルムの層構成は特に限定されず、単層でもよいし、たとえばコア層とスキン層からなる複数の層を有していてもよい。

スキン層の厚みは０．３～５μｍであることが好ましく、０．３～３μｍであることがより好ましく、０．３～２μｍであることが更に好ましい。

スキン層の厚みは、ＦＥ３０００（大塚電子株式会社製）を用いて測定する。

コア層の厚みは、触針式膜厚計で全層の厚みを測定し、スキン層の厚みを差し引いて算出する。コア層の好ましい厚みは上記好ましい全層厚みから好ましいスキン層厚みを差し引いた値と一致する。

また、本発明のフィルムには、別途、機能性層を積層してもよく、機能性層としては、たとえば位相差層、ハードコート層、防眩層、反射防止層などが挙げられる。

[0054] 〔添加剤〕

本発明ではフィルムの添加剤として、公知の添加剤を用いることができ、具体的には、レターデーション制御剤、レターデーション調整剤、劣化防止剤、紫外線防止剤、剥離促進剤、可塑剤、赤外線吸収剤、マット剤等を挙げることができる。

[0055] ［長尺フィルムの製造方法］

本発明の長尺フィルムの製造方法は、セルロースアシレートと、下記条件１、条件２、条件３及び条件４を全て満たす分子量１０００未満の化合物Ａとを溶媒に溶解した溶液を用いて、溶液製膜法により製膜する、長尺フィルムの製造方法である。

条件１：ヒドロキシル基と直結した芳香環を分子内に２つ以上含む。

条件２：芳香環と直結し、かつ芳香環を構成しない炭素原子を分子内に１つ以上有する。

条件３：ヒドロキシル基と直結した芳香環に直結し、かつ芳香環を構成しない全ての炭素原子は、水素原子との結合を持たない。

条件４：ヒドロキシル基と直結した芳香環に直結し、かつ芳香環を構成しない全ての炭素原子は、全て水素原子以外の原子と単結合で結合されている。

[0056] セルロースアシレート及び化合物Ａについては前述のとおりである。

[0057] （ドープの調製）

セルロースアシレートと化合物Ａとを溶媒に溶解した溶液をドープとも呼ぶ。

本発明の偏光板保護フィルムの製造方法は、ソルベントキャスト法により製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、コア層形成用ドープ及びスキン層形成用ドープを用いて共流延によりフィルムを製造することも

できる。

有機溶剤としては、炭素原子数が３～１２のエーテル、炭素原子数が３～１２のケトン、炭素原子数が３～１２のエステル及び炭素原子数が１～６のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶剤を含むことが好ましい。エーテル、ケトン及びエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトン及びエステルの官能基（すなわち、－Ｏ－、－ＣＯ－及びＣＯＯ－）のいずれかを２つ以上有する化合物も、有機溶剤として用いることができる。有機溶剤は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。２種類以上の官能基を有する有機溶剤の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

[0058] 炭素原子数が３～１２のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、１，４－ジオキサン、１，３－ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソール及びフェネトールが含まれる。

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

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

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

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

[0059] ドープの調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドープの調製方法及び装置を用いて実施することができる。

ドープは、常温（０～４０℃）でポリマーと有機溶剤とを撹拌することにより調製することができる。高濃度のドープは、加圧及び加熱条件下で撹拌してもよい。具体的には、ポリマーと有機溶剤とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶剤の常温における沸点以上、かつ溶剤が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら撹拌する。加熱温度は、通常は４０℃以上であり、好ましくは６０～２００℃であり、さらに好ましくは８０～１１０℃である。

[0060] 各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は撹拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶剤の蒸気圧の上昇を利用してもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。

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

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

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

[0061]（共流延）

共流延法は、ドラム又はバンド上に、各層（２層あるいはそれ以上でもよい）各々の層形成用ドープを別のスリットなどから同時に押出して流延用ギーサからドープを押出して、各層同時に流延し、適当な時期に支持体から剥ぎ取って、乾燥しフィルムを成形する流延法である。また、逐次共流延して

もよい。

ドラム又はバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延及び乾燥方法については、米国特許２３３６３１０号、同２３６７６０３号、同２４９２０７８号、同２４９２９７７号、同２４９２９７８号、同２６０７７０４号、同２７３９０６９号、同２７３９０７０号、英国特許６４０７３１号、同７３６８９２号の各明細書、特公昭４５－４５５４号、同４９－５６１４号、特開昭６０－１７６８３４号、同６０－２０３４３０号、同６２－１１５０３５号の各公報に記載がある。

[0062] 本発明の長尺フィルムの好ましい態様としては、

コア層とスキン層を有する長尺フィルムの製造方法であって、

セルロースアシレートを含有するコア層形成用ドープと、セルロースアシレートを含有するスキン層形成用ドープとを共流延する工程を有し、

上記コア層形成用ドープ及び上記スキン層形成用ドープのいずれか少なくとも一方に、化合物Ａを含有する、長尺フィルムの製造方法である。

[0063] コア層形成用ドープの固形分濃度は１２～２５質量％が好ましく、１５～２５質量％がより好ましい。

スキン層形成用ドープの固形分濃度は１２～２５質量％が好ましく、１２～２０質量％がより好ましい。

なお、固形分とは溶剤以外の成分を示す。

[0064] 本発明のフィルムは偏光板保護フィルムとして好ましく用いることができる。

[0065] ［長尺偏光板］

本発明の長尺偏光板は、本発明の長尺フィルムと、偏光子とを含む。偏光子としては公知の偏光子を用いることができ、典型的にはヨウ素により染色されたポリビニルアルコールフィルムである。

長尺偏光板は適当な大きさに裁断して液晶表示装置等に用いることができる。

[0066] ［液晶表示装置］

本発明の液晶表示装置は、液晶セル、及び、本発明の長尺フィルムから得られたフィルム又は本発明の長尺偏光板から得られた偏光板を含む。また、液晶セル及びその両側に配置された２枚の偏光板を含む液晶表示装置であって、上記偏光板のうち少なくとも１枚が本発明の長尺偏光板から得られた偏光板であることがより好ましい。

液晶セルとしては、様々な表示モードの液晶セルを用いることができ、例えば、ＴＮ（Ｔｗｉｓｔｅｄ Ｎｅｍａｔｉｃ）、ＩＰＳ（Ｉｎ－Ｐｌａｎｅ Ｓｗｉｔｃｈｉｎｇ）、ＦＬＣ（Ｆｅｒｒｏｅｌｅｃｔｒｉｃ Ｌｉｑｕｉｄ Ｃｒｙｓｔａｌ）、ＡＦＬＣ（Ａｎｔｉ－ｆｅｒｒｏｅｌｅｃｔｒｉｃ Ｌｉｑｕｉｄ Ｃｒｙｓｔａｌ）、ＯＣＢ（Ｏｐｔｉｃａｌｌｙ Ｃｏｍｐｅｎｓａｔｏｒｙ Ｂｅｎｄ）、ＳＴＮ（Ｓｕｐｐｅｒ Ｔｗｉｓｔｅｄ Ｎｅｍａｔｉｃ）、ＶＡ（Ｖｅｒｔｉｃａｌｌｙ Ａｌｉｇｎｅｄ）及びＨＡＮ（Ｈｙｂｒｉｄ Ａｌｉｇｎｅｄ Ｎｅｍａｔｉｃ）のような様々な表示方式が提案されている。

本発明の液晶表示装置は、液晶セルが、ＶＡ方式又はＩＰＳ方式の液晶セルであることが好ましく、ＶＡ方式の液晶セルであることが特に好ましい。

実施例

[0067] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

[0068] ［実施例１］

（第一スキン層用ドープ及び第二スキン層用ドープの調製）

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、第一スキン層用ドープ及び第二スキン層用ドープを調製した。

セルロースアシレートＡ１	１００質量部
シリカ粒子分散液（平均粒径２０ｎｍ）	０．０７８質量部

（ＡＥＲＯＳＩＬ（登録商標）Ｒ９７２、日本アエロジル（株）製

メチレンクロライド	３３９質量部
メタノール	７４質量部
ブタノール	３質量部

[0069] （コア層用ドープの調製）

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、コア層用ドープを調製した。

セルロースアシレートＡ１	１００質量部
化合物Ｃ１	１０質量部
メチレンクロライド	２６６質量部
メタノール	５８質量部
ブタノール	２．６質量部

[0070] （共流延による製膜）

流延ダイとして、共流延用に調整したフィードブロックを装備して、３層構造のフィルムを成形できるようにした装置を用いた。第一スキン層用ドープ、コア層用ドープ、及び第二スキン層用ドープを流延ダイから－７℃に冷却した直径３ｍのドラム（鏡面ステンレス支持体）上に、第一スキン層用ドープが空気界面側になるように共流延し、ドラム上で３４℃の乾燥風を２７０ｍ^3／分で１０秒当てた。このとき、厚さの比が第一スキン層／コア層／第二スキン層＝５／５３／２となるように各ドープの流量を調整した。

そして、流延部の終点部から５０ｃｍ手前で、流延して回転してきたセルロースアシレートフィルム（ウェブ）をドラムから剥ぎ取った後、両端をピンテンターでクリップした。剥離の際、搬送方向（ＭＤ方向）に５％の延伸倍率で延伸を行った。

なお、ＭＤ方向の延伸倍率（％）は、以下の式により求められる。

ＭＤ方向の延伸倍率（％）＝１００×｛（延伸後の長さ）－（延伸前の長さ）｝／延伸前の長さ

[0071] ピンテンターで保持されたウェブを乾燥ゾーンに搬送した。初めの乾燥で

は４５℃の乾燥風を１分送風し、次に１１０℃で５分乾燥した。このとき、ウェブを搬送方向に直交する方向（ＴＤ方向）に延伸倍率１０％で延伸しながら搬送した。

なお、ＴＤ方向の延伸倍率は下記式で求められる。

ＴＤ方向の延伸倍率＝（延伸後のフィルム巾－延伸前のフィルム巾）／延伸前のフィルム巾×１００（％）

ピンテンターからウェブを離脱させたあと、ピンテンターで保持されていた部分を連続的に切り取り、ＭＤ方向に２１０Ｎのテンションをかけながら１４５℃で１０分乾燥した。さらに、ウェブが所望の幅になるように幅方向端部を連続的に切り取り、ウェブの幅方向両端部に１５ｍｍの幅で１０μｍの高さの凹凸をつけて、膜厚４０μｍ、幅１９８０ｍｍのフィルムを作製し、４０００ｍ連続製膜して、実施例１の長尺フィルムとした。

[0072] ［実施例２及び３、並びに比較例１］

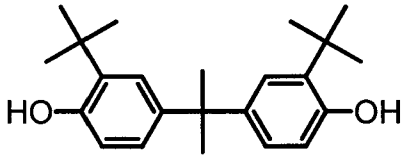
実施例２及び３、並びに比較例１は、実施例１においてコア層形成用ドープに添加した化合物Ｃ１を下記表３に記載した化合物に変更し、さらに実施例３及び比較例１では、コア層形成用ドープに化合物Ｕ１をセルロースアシレート（Ａ１）１００質量部に対して２．４質量部添加した以外は実施例１と同様に、長尺フィルムを作製した。

[0073] 実施例及び比較例で使用したセルロースアシレート及び添加剤を以下に示す。

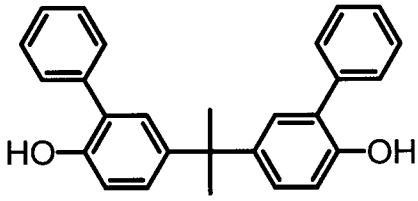
[0074] [表1]

セルロースアシレート	アセチル基置換度	プロピオニル基置換度
A1	2.8	0
A2	1.6	0.9
A3	2.5	0
A4	2.1	0
A5	0.2	1.6

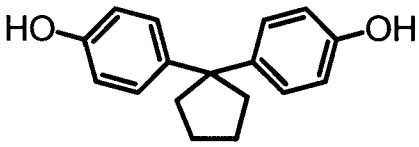
[0075] [化6]



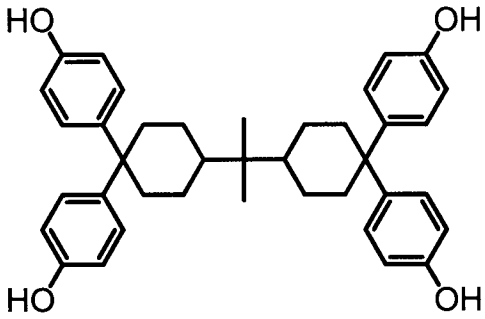
C 1



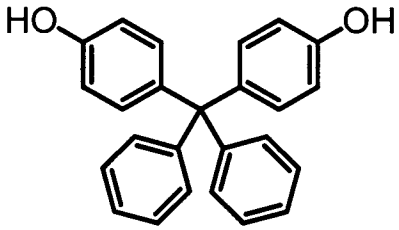
C 2



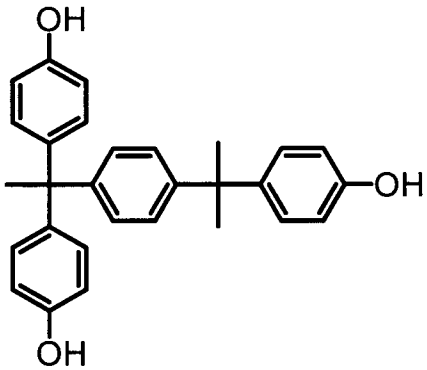
C 3



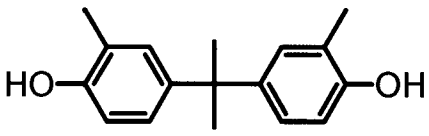
C 4



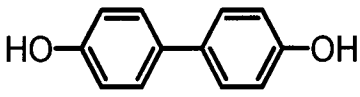
C 5



C 6



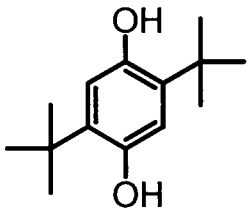
C 7



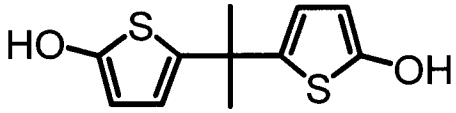
C 8

[0076]

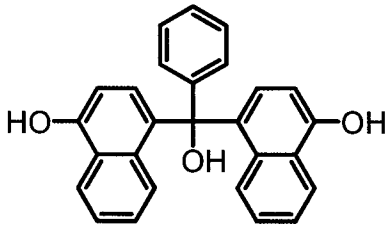
[化7]



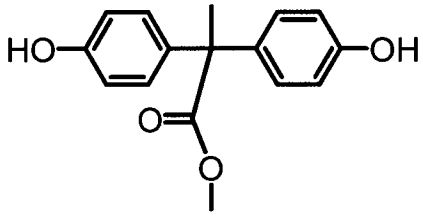
C 9



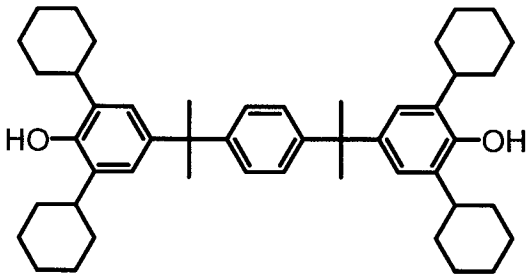
C 1 0



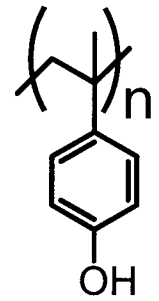
C 1 1



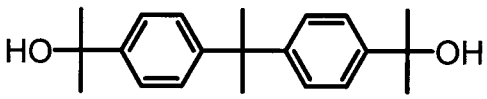
C 1 2



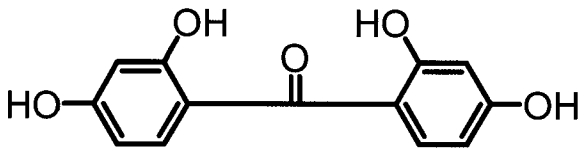
C 1 3



C 1 5



C 1 4



C 1 6

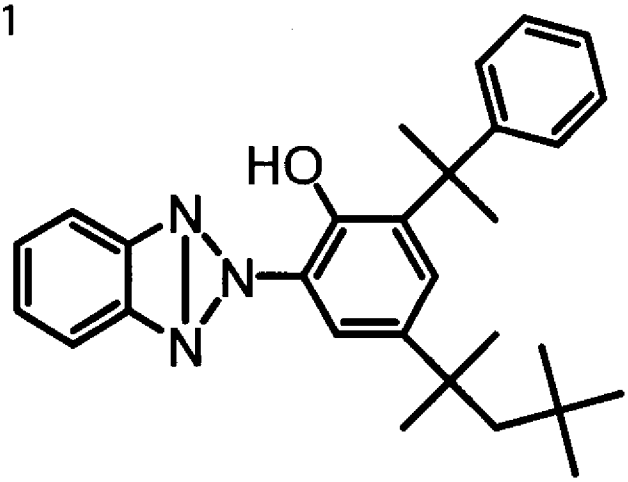
[0077]

[表2]

化合物	分子量	芳香環数	ＯＨが直結した芳香環数	分子量100あたりの芳香環数
C1	341	2	2	0.59
C2	380	4	2	1.05
C3	254	2	2	0.79
C4	577	4	4	0.69
C5	352	4	2	1.14
C6	425	4	3	0.94
C7	256	2	2	0.78
C8	186	2	2	1.08
C9	222	1	1	0.45
C10	240	2	2	0.83
C11	392	5	2	1.28
C12	272	2	2	0.74
C13	675	3	2	0.44
C14	312	2	0	0.64
C15	Mn 1500	-	-	-
C16	246	2	2	0.81

[0078] [化8]

U 1



[0079] ［実施例４］

（コア層用ドープの調製）

セルロースアシレートＡ２（１００質量部）と化合物Ｃ６（１０質量部）

とを溶剤とともにミキシングタンクに投入し、攪拌して、各成分を溶解し、コア層用ドープを調製した。溶剤としては、メチレンクロライド／メタノールを質量比で８７／１３で混合した混合溶剤を用い、コア層形成用ドープの固形分濃度が２０質量％になるように調製した。

[0080] （第一スキン層用ドープ及び第二スキン層用ドープの調製）

セルロースアシレートＡ１を溶剤とともにミキシングタンクに投入し、攪拌して、溶解し、セルロースアシレート溶液１を調製した。溶剤としては、メチレンクロライド／メタノールを質量比で８７／１３で混合した混合溶剤を用い、セルロースアシレート溶液１の固形分濃度が１６質量％になるように調整した。

[0081] （マット剤分散液Ｍ１の調製）

下記の組成物を分散機に投入し、撹拌して各成分を溶解し、マット剤分散液Ｍ１を調製した。

平均粒子サイズ２０ｎｍのシリカ粒子（ＡＥＲＯＳＩＬ（登録商標）Ｒ９７２、日本アエロジル（株）製）	２．０質量部
メチレンクロライド	７６．１質量部
メタノール	１１．４質量部
セルロースアシレート溶液１	１２．６質量部

[0082] 上記にて調製したセルロースアシレート溶液１に、マット剤分散液Ｍ１を以下に示した割合で混合し、第一スキン層用ドープ及び第二スキン層用ドープを調製した。

セルロースアシレート溶液１	１００．０質量部
マット剤分散液Ｍ１	７．１質量部

[0083] ＜偏光板保護フィルムの製膜＞

（流延）

上記で調製したドープを、バンド流延機により流延した。この際、空気界面側から、第一スキン層用ドープ、コア層形成用ドープ、第二スキン層用ドープとなるように共流延した。

ドープを流延する際は、走行するバンドの上に、流延ダイからドープを共流延した。ここで、各ドープの流延量を調整することにより、コア層を最も厚くし、結果的に延伸後のフィルムのコア層の厚さ及びスキン層の厚さの比が第一スキン層／コア層／第二スキン層＝１／４０／１に示す値となるように同時多層共流延したウェブを形成させた。

[0084] 次に、このウェブを流延バンドから剥ぎ取り、渡り部及びテンターで乾燥させてフィルムとした。ドープを剥ぎ取った直後の残留溶媒量は約２５質量％であった。フィルムを１４０℃に温調した乾燥室に送り、多数のローラに巻き掛けながら搬送している間に残留溶媒量が１％になるまで乾燥させた。

残留溶媒量は下記の式に従って求めた。

残留溶媒量（質量％）＝｛（Ｍ－Ｎ）／Ｎ｝×１００

ＭはウェブのＭ任意時点での質量、ＮはＭを測定したウェブを１２０℃で２時間乾燥させた時の質量である。

[0085]（延伸）

流延して得られたフィルムを、クリップで把持し、固定端一軸の条件で横方向（ＴＤ方向）に延伸した。延伸温度及び延伸倍率は１７５℃及び３０％であった。

[0086]（湿熱処理）

延伸処理を経た各フィルムに、結露防止処理、湿熱処理（水蒸気接触処理）及び熱処理を順次行った。

結露防止処理では、各フィルムに乾燥空気をあてて、フィルム温度Ｔｆ０を１２０℃に調節した。

湿熱処理（水蒸気接触処理）では、湿潤気体接触室内の湿潤気体の絶対湿度（湿熱処理絶対湿度）が２５０ｇ／ｍ^{3}となるように、そして、湿潤気体の露点は、各フィルムの温度Ｔｆ０よりも１０℃以上高い温度となるように調節し、各フィルムの温度（湿熱処理温度）が１００℃となる状態を、処理時間（６０秒）だけ維持しながら、各フィルムを搬送した。

[0087] 熱処理では、熱処理室内の気体の絶対湿度（熱処理絶対湿度）を０ｇ／ｍ^3

とし、各フィルムの温度（熱処理温度）を湿熱処理温度と同じ温度に設定して、処理時間（２分）だけ維持した。フィルム表面温度は、テープ型熱電対表面温度センサー（安立計器（株）製ＳＴシリーズ）をフィルムに３点貼り付け、それぞれの平均値から求めた。

[0088]（巻き取り）

その後、２３℃まで冷却した後で各フィルムを巻き取り、膜厚４０μｍ、幅１９８０ｍｍで連続製膜して、長さ４０００ｍの実施例４の長尺フィルムを得た。

[0089] コア層用ドープの処方（セルロースアシレートと添加剤）を表３のように変え、延伸温度を補正した以外は同様にして実施例５～１３、比較例２～９の長尺フィルムを得た。延伸温度の補正方法は各フィルムのガラス転移温度（Ｔｇ）を測定し、フィルムのＴｇと延伸温度の差が一定となるように延伸温度を補正した。Ｔｇはガラス転移温度（単位：℃）を表し、残留溶媒量０％のときのフィルムの動的粘弾性ｔａｎδを測定した際にｔａｎδがピークを示す温度を意味する。

[0090]［フィルムの特性］

実施例及び比較例のフィルムについて、膜厚、波長５５０ｎｍにおける面内方向のレターデーション（Ｒｅ（５５０））及び波長５５０ｎｍにおける厚さ方向のレターデーション（Ｒｔｈ（５５０））を測定した。

[0091]［端部カール］

フィルムのカール値は、アメリカ国家規格協会の規定する測定方法（ＡＮＳＩ／ＡＳＣ ＰＨ１．２９－１９８５、Ｍｅｔｈｏｄ－Ａ）に従い測定できる。具体的には、フィルムの端部カール値は、フィルムの幅方向端部から２００ｍｍの部分から幅方向に３５ｍｍ、長手方向に２ｍｍの大きさにフィルムを切り取った後、カール板に設置する。これを温度２５℃、相対湿度１０％の環境下に６時間調湿後カール値を読みとった値を端部カール値としている。カール値は、曲率半径（ｃｍ）で表しており、曲率半径が小さいほうが搬送性は悪化する。流延時に支持体側であった面を内側にしてカールする

場合をプラス、流延時に空気側であった面を内側にしてカールする場合をマイナスと定義するが、本発明で端部カールはカール値の絶対値を指す。以下の基準に基づいて端部カールを評価した。以下の基準で、１～３は実用上問題ないレベルである。

１：（カール値の絶対値）≧３０ｃｍ

２：３０ｃｍ＞（カール値の絶対値）≧２０ｃｍ

３：２０ｃｍ＞（カール値の絶対値）≧１０ｃｍ

４：１０ｃｍ＞（カール値の絶対値）

[0092] （対向フィルムの作製）

第一スキン層用ドープ、第二スキン層用ドープ、及びコア層用ドープの処方を下記のように変え、完成後の膜厚を６０μｍとした以外は実施例１と同様にして、対向フィルム１０１の長尺フィルムを作製した。

[0093] （第一スキン層用ドープ及び第二スキン層用ドープの組成）

セルロースアシレート（アセチル置換度２．８６）	１００質量部
糖エステル化合物Ｓ１	３質量部
糖エステル化合物Ｓ２	１質量部
化合物Ｕ１	２．４質量部
シリカ粒子分散液（平均粒径２０ｎｍ）	０．０７８質量部

（ＡＥＲＯＳＩＬ（登録商標）Ｒ９７２、日本アエロジル（株）製

メチレンクロライド	３３９質量部
メタノール	７４質量部
ブタノール	３質量部

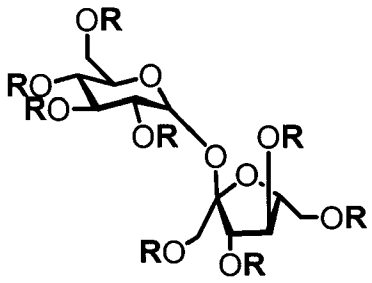
[0094] （コア層用ドープの組成）

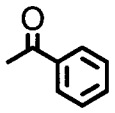
セルロースアシレート（アセチル置換度２．８６）	１００質量部
糖エステル化合物Ｓ１	７．７質量部
糖エステル化合物Ｓ２	２．３質量部
化合物Ｕ１	２．４質量部
メチレンクロライド	２６６質量部

メタノール　５８質量部

ブタノール　２．６質量部

[0095] [化9]



S1 : R=  or H

(6.5: 1.5)

S2 : R=−COCH3 or −COCH2CH2CH3

(1.6 : 6.4)

[0096] （実施例、比較例の長尺フィルムを含む長尺偏光板の作製）

〔偏光板保護フィルムの鹸化処理〕

各実施例及び比較例で作製した長尺フィルムを連続的に送り出し、２．３ｍｏｌ／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液に、５５℃で３０秒浸漬した。さらに連続的に、２５℃純水浴槽中で２分洗浄し、さらに１００℃の温風で乾燥し、鹸化処理した偏光板保護フィルムを得た。対向フィルム１０１も同様にして鹸化処理を行った。

[0097] 〔偏光子の作製〕

平均重合度約２４００、ケン化度９９．９モル％以上のポリビニルアルコールからなる厚み６０μｍの長尺のポリビニルアルコールフィルムを送り出して、３０℃の純水に浸漬した後、ヨウ素／ヨウ化カリウム／水の質量比が０．０２／２／１００の水溶液に３０℃で浸漬した。その後、ヨウ化カリウム／ホウ酸／水の質量比が１２／５／１００の水溶液に５６．５℃で浸漬した。引き続き、８℃の純水で洗浄した後、６５℃で乾燥して、ポリビニルアルコールフィルムにヨウ素が吸着配向された偏光子を得た。延伸は、主に、ヨウ素染色及びホウ酸処理の工程で長手方向に行ない、トータル延伸倍率は５．３倍であった。

[0098] 〔偏光子と偏光板保護フィルムとの貼り合わせ〕

ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、上記のようにして製造した偏光子を鹸化処理した実施例、比較例フィルムと鹸化処理した対向フィルム１０

１で挟持するように送り出して、連続的に貼合し、８０℃で乾燥させて長尺偏光板を得た。

この際、長尺偏光板が得られるように、偏光子の長手方向とそれを挟持するフィルムの長手方向が一致するように配置して貼合を行った。

[0099] ［偏光板保管性］

上記のようにして得られた長尺偏光板より４０ｍｍ角で偏光板小片を裁断した。得られた偏光板小片を、実施例及び比較例で作製したフィルムがガラス基板側に配置されるようにガラス基板にＳＫ２０５７（綜研化学社製シート状粘着剤）を介して貼り合わせて、温度２５℃、相対湿度６０％で２４時間調湿後に、温度２５℃、相対湿度６０％環境下でＡｘｏＳｃａｎ　ＯＰＭＦ－１（オプトサイエンス社製）を用いて、５５０ｎｍで光学特性（初期Ｒｔｈ）を測定した。その後、温度８５℃、相対湿度８５％の環境下で５００時間保管し、全てのサンプルを再び温度２５℃、相対湿度６０％で２４時間調湿後、温度２５℃、相対湿度６０％環境下で光学特性（高温高湿保管後のＲｔｈ）を測定し、下記式に表されるβを求めた。なお、上述のように実施例及び比較例のフィルムのＲｔｈ（波長５５０ｎｍ）を分離計測した。以下に示す高温高湿保管後の光学特性変化量βが１又は２であれば、実用上問題ないと判断することができる。

（高温高湿保管後の光学特性変化量βの評価基準）

β＝（高温高湿保管後のＲｔｈ）－（初期Ｒｔｈ）

１：βが２５ｎｍ以下

２：βが２５ｎｍより大きく５０ｎｍ以下

３：βが５０ｎｍより大きい

[0100] ［リワーク性］

長尺偏光板の幅方向の中央部から幅方向に±１６０ｍｍ、長手方向に±１２０ｍｍの、３２０ｍｍ×２４０ｍｍの大きさの偏光板小片を裁断した。得られた偏光板小片を実施例及び比較例のフィルムがガラス基板側に配置されるようにガラス基板にＳＫ２０５７（綜研化学社製シート状粘着剤）を介し

て貼り合わせ、温度２５℃、相対湿度６０％で２４時間調湿した後、温度２５℃、相対湿度６０％環境下でガラス基板から剥がした。ガラス基板上における、実施例、比較例のフィルム剥げ残りの程度について目視で確認し、以下の基準に基づいてリワーク性を評価した。以下の基準で、１及び２は実用上問題ないレベルである。

１：剥げ残りが全く確認されない。

２：わずかに剥げ残りはある。

３：剥げ残りが多くある。

[0101] ［異物評価］

長尺フィルムの異物評価は、面検印字法により行った。面検印字法は、レーザー光の散乱強度を分析して数値化することにより異物を認識するものである。異物の形状は様々だが、異物をちょうど囲むことができる最小の長方形を描き、そのうち一辺が５０μｍ以上のものをカウントした。製膜中に搬送されているフィルムを連続的に検査し、１０００ｍ^{2}検査した異物の個数で評価した。以下の基準で、１及び２は実用上問題ないレベルである。

１：０個以上３０個未満／１０００ｍ^2

２：３０個以上５０個未満／１０００ｍ^2

３：５０個以上／１０００ｍ^2

[0102]

[表3]

【表３】

	コア層用ドープ処方						フィルム特性			端部カール	偏光板保管性	リワーク性	異物
	セルロースアシレート	添加剤１		添加剤２			膜厚(μm)	Re(550)(nm)	Rth(550)(nm)				
		化合物	添加量※	化合物	添加量※								
実施例1	A1	C1	10	-	-		40	3	2	1	1	1	1
実施例2	A1	C4	10	-	-		40	1	3	1	1	1	1
実施例3	A1	C6	10	U1	2.4		40	2	25	1	1	1	1
比較例1	A1	C7	10	U1	2.4		40	2	25	1	3	1	2
実施例4	A2	C6	10	-	-		40	45	118	1	1	1	1
実施例5	A3	C2	10	-	-		40	47	119	1	1	1	1
実施例6	A3	C3	10	-	-		45	48	121	1	1	1	2
実施例7	A3	C4	10	-	-		50	46	116	1	1	1	1
比較例2	A3	C5	10	-	-		40	45	118	4	1	3	1
実施例8	A3	C6	10	-	-		40	51	125	1	1	1	1
比較例3	A3	C7	10	-	-		45	49	122	1	3	1	2
比較例4	A3	C8	10	-	-		40	45	123	4	1	3	3
比較例5	A3	C9	10	-	-		55	50	121	4	1	3	2
実施例9	A3	C10	10	-	-		45	47	122	2	1	1	2
実施例10	A3	C11	10	-	-		37	43	119	1	1	2	1
実施例11	A3	C12	10	-	-		49	51	117	1	1	1	2
比較例6	A3	C13	10	-	-		55	47	126	1	3	1	1
比較例7	A3	C14	10	-	-		46	50	117	4	1	3	1
比較例8	A3	C15	10	-	-		47	49	120	4	1	3	1
実施例12	A4	C6	10	-	-		30	53	118	3	2	1	1
実施例13	A5	C6	10	-	-		30	54	122	3	2	1	1
比較例9	A3	C16	10	-	-		40	51	116	4	1	3	2

※添加剤１及び添加剤２の添加量は、セルロースアシレート１００質量部に対する質量部である。

[0103] 上記結果より、実施例の長尺フィルムは端部カール及び異物が抑制されており、実施例の長尺フィルムを用いた偏光板は偏光板保管性及びリワーク性に優れていた。

産業上の利用可能性

[0104] 本発明によれば、端部カール及び異物が抑制され、偏光板保管性及びリワーク性に優れる長尺フィルム、上記長尺フィルムを含む長尺偏光板、上記長尺フィルム又は長尺偏光板から得られたフィルム又は偏光板を含む液晶表示装置、及び長尺フィルムの製造方法を提供することができる。

[0105] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、２０１６年４月２７日出願の日本特許出願（特願２０１６－０８９７８６）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] セルロースアシレートと、下記条件１、条件２、条件３及び条件４を全て満たす分子量１０００未満の化合物Ａとを含有する長尺フィルム。

条件１：ヒドロキシル基と直結した芳香環を分子内に２つ以上含む。

条件２：ヒドロキシル基と直結した芳香環と直結し、かつ芳香環を構成しない炭素原子を分子内に１つ以上有し、この炭素原子が１～３つの芳香環と直結している。

条件３：ヒドロキシル基と直結した芳香環に直結し、かつ芳香環を構成しない全ての炭素原子は、水素原子との結合を持たない。

条件４：ヒドロキシル基と直結した芳香環に直結し、かつ芳香環を構成しない全ての炭素原子は、全て水素原子以外の原子と単結合で結合されている。

[請求項2] 前記条件２の炭素原子が４級炭素原子である請求項１に記載の長尺フィルム。

[請求項3] 前記化合物Ａが、ヒドロキシル基と直結した芳香環を分子内に２～４つ有する請求項１又は２に記載の長尺フィルム。

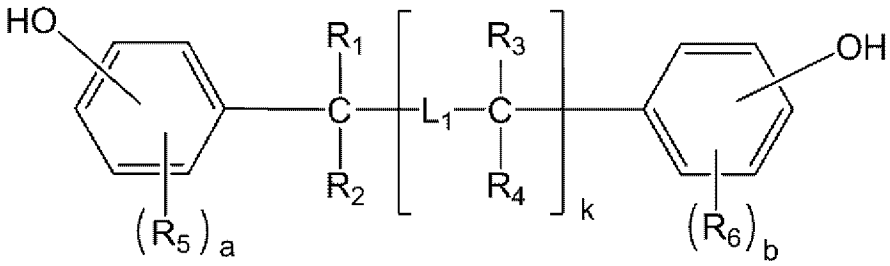
[請求項4] 前記化合物Ａが、少なくとも２つの、ヒドロキシル基と直結した芳香環とヒドロキシル基と直結した芳香環との間に、前記条件２の炭素原子を有する請求項１～３のいずれか１項に記載の長尺フィルム。

[請求項5] 前記化合物Ａが、少なくとも２つの、ヒドロキシル基と直結した芳香環とヒドロキシル基と直結した芳香環とが１つの前記条件２の炭素原子を介して結合している構造を有する請求項１～４のいずれか１項に記載の長尺フィルム。

[請求項6] 前記化合物Ａのヒドロキシル基と直結した芳香環が、ヒドロキシル基と直結したベンゼン環である請求項１～５のいずれか１項に記載の長尺フィルム。

[請求項7] 前記化合物Ａが、下記一般式（１）で表される化合物である請求項１に記載の長尺フィルム。

[化1]



(1)

一般式（１）中、

R_1～R_4は各々独立にアルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アシル基、アルコキシ基、又はアルキルオキシカルボニル基を表す。

R_1とR_2とが結合して脂環を形成してもよい。

R_3とR_4とが結合して脂環を形成してもよい。

R_5及びR_6は各々独立に第三級アルキル基又はアリール基を表す。

ａ及びｂは各々独立に０～４の整数を表す。

L_1は単結合又は２価の連結基を表す。

ｋは０又は１を表す。

[請求項8] 前記セルロースアシレートの１００質量部に対して前記化合物Ａを１～３０質量部含有する請求項１～７のいずれか１項に記載の長尺フィルム。

[請求項9] 請求項１～８のいずれか１項に記載の長尺フィルムと偏光子とを含む長尺偏光板。

[請求項10] 液晶セル、及び、請求項１～８のいずれか１項に記載の長尺フィルムから得られたフィルム又は請求項９に記載の長尺偏光板から得られた偏光板を有する液晶表示装置。

[請求項11] セルロースアシレートと、下記条件１、条件２、条件３及び条件４を全て満たす分子量１０００未満の化合物Ａとを溶媒に溶解した溶液

を用いて、溶液製膜法により製膜する、長尺フィルムの製造方法。

条件１：ヒドロキシル基と直結した芳香環を分子内に２つ以上含む。

条件２：ヒドロキシル基と直結した芳香環と直結し、かつ芳香環を構成しない炭素原子を分子内に１つ以上有し、この炭素原子が１～３つの芳香環と直結している。

条件３：ヒドロキシル基と直結した芳香環に直結し、かつ芳香環を構成しない全ての炭素原子は、水素原子との結合を持たない。

条件４：ヒドロキシル基と直結した芳香環に直結し、かつ芳香環を構成しない全ての炭素原子は、全て水素原子以外の原子と単結合で結合されている。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/015016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L1/12(2006.01)i, *B29C41/28*(2006.01)i, *C08J5/18*(2006.01)i, *C08K5/053*(2006.01)i, *C08K5/13*(2006.01)i, *G02B5/30*(2006.01)i, *G02F1/1335*(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)
C08L1/12, B29C41/28, C08J5/18, C08K5/053, C08K5/13, G02B5/30, G02F1/1335

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0003419 A (SK Innovation Co., Ltd.), 09 January 2015 (09.01.2015), claims 1 to 9; paragraphs [0042] to [0047]; examples 1 to 3 (Family: none)	1-11
X A	JP 2007-168419 A (Fujifilm Corp.), 05 July 2007 (05.07.2007), claims 1 to 21; paragraph [0071]; example 10 (Family: none)	1-10 11
X A	JP 2007-313754 A (Fujifilm Corp.), 06 December 2007 (06.12.2007), claims 1 to 17; paragraph [0090]; example 10 (Family: none)	1-10 11

☒ 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	Date of mailing of the international search report
15 May 2017 (15.05.17)	23 May 2017 (23.05.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/015016

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-89860 A (Fujifilm Corp.), 17 April 2008 (17.04.2008), claims 1 to 17; paragraphs [0031] to [0035], [0180], [0198] to [0199]; example 11 & KR 10-2008-0029922 A	1-11
X	JP 2008-89855 A (Fujifilm Corp.), 17 April 2008 (17.04.2008), claims 1 to 12; paragraph [0029] to [0035], [0343] to [0344]; example 7 & KR 10-2008-0029922 A	1-11
X	JP 2014-164304 A (SK Innovation Co., Ltd.), 08 September 2014 (08.09.2014), claims 1 to 13; example 2 & US 2014/0238269 A1 claims 1 to 13; example 2 & KR 10-2014-0111064 A & CN 104007488 A	1-11
X A	US 6596354 B1 (ACORDIS ACETATE CHEMICALS LTD.), 22 July 2003 (22.07.2003), claims 1 to 15; example 1 & WO 2000/005076 A1 & EP 1098774 A1 & GB 2339784 A	1,3-6,8,11 2,7,9-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１５０１６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L1/12(2006.01)i, B29C41/28(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K5/053(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(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.　C08L1/12, B29C41/28, C08J5/18, C08K5/053, C08K5/13, G02B5/30, G02F1/1335

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　１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１７年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	KR 10-2015-0003419 A (SK INNOVATION CO., LTD) 2015.01.09, 請求項 1-9, [0042]-[0047], 実施例 1-3（ファミリーなし）	1-11
X A	JP 2007-168419 A（富士フイルム株式会社）2007.07.05, 請求項 1-21, [0071], 実施例 10（ファミリーなし）	1-10 11
X A	JP 2007-313754 A（富士フイルム株式会社）2007.12.06, 請求項 1-17, [0090], 実施例 10（ファミリーなし）	1-10 11

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１５．０５．２０１７	２３．０５．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　３６３８
中西　聡
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
X	JP 2008-89860 A (富士フイルム株式会社) 2008.04.17, 請求項 1-17, [0031]-[0035], [0180], [0198]-[0199], 実施例 11 & KR 10-2008-0029922 A	1-11
X	JP 2008-89855 A (富士フイルム株式会社) 2008.04.17, 請求項 1-12, [0029]-「0035」, [0343]-[0344], 実施例 7 & KR 10-2008-0029922 A	1-11
X	JP 2014-164304 A (エスケー イノベーション カンパニー リミテッド) 2014.09.08, 請求項 1-13, 実施例 2 & US 2014/0238269 A1, Claims 1-13, Example 2 & KR 10-2014-0111064 A & CN 104007488 A	1-11
X A	US 6596354 B1 (ACORDIS ACETATE CHEMICALS LIMITED) 2003.07.22, Claims 1-15, EXAMPLE 1 & WO 2000/005076 A1 & EP 1098774 A1 & GB 2339784 A	1,3-6,8,11 2,7,9-10