

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5428045号
(P5428045)

(45) 発行日 平成26年2月26日 (2014. 2. 26)

(24) 登録日 平成25年12月13日 (2013. 12. 13)

(51) Int. Cl.

F I

C08J 5/18 (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01)
G02F 1/1335 (2006.01)
C08C 1/08 (2006.01)

C O 8 J 5/18 C E P
 G O 2 B 5/30
 G O 2 F 1/1335 5 1 O
 C O 8 C 1/08

請求項の数 7 (全 53 頁)

(21) 出願番号 特願2009-67725 (P2009-67725)
 (22) 出願日 平成21年3月19日 (2009. 3. 19)
 (65) 公開番号 特開2010-215879 (P2010-215879A)
 (43) 公開日 平成22年9月30日 (2010. 9. 30)
 審査請求日 平成23年9月15日 (2011. 9. 15)

(73) 特許権者 000001270
 コニカミノルタ株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
 (74) 代理人 100105050
 弁理士 鷲田 公一
 (74) 代理人 100155620
 弁理士 木曾 孝
 (72) 発明者 渡辺 泰宏
 東京都八王子市石川町2970番地コニカ
 ミノルタオプト株式会社内

審査官 大村 博一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一の偏光板と、液晶セルと、第二の偏光板と、バックライトとを順に有し、
 前記第一の偏光板は、第一の偏光子と、前記第一の偏光子の前記液晶セル側の面に配置
 されたセルロスエステルフィルム T2 とを有し、
 前記第二の偏光板は、第二の偏光子と、前記第二の偏光子の前記液晶セル側の面に配置
 されたセルロスエステルフィルム T3 とを有し、
 前記セルロスエステルフィルム T2 は、セルローストリアセートを主成分として含
 み、かつ

前記セルロスエステルフィルム T3 は、水酸基残度が 0.3 以上 1.0 以下のセルロ
 ースエステル、及び、位相差値を上昇する化合物を少なくとも一種含有し、かつ、膜厚
 が 20 μm ~ 60 μm であり、更に、590 nm での屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z が、下記式
 (1) を満たすセルロスエステルフィルムであり、

式 (1)

$$6.7 \times 10^{-4} < (n_x - n_y) < 5.0 \times 10^{-3} \text{ であり、かつ、} \\ 3.3 \times 10^{-3} < (n_x + n_y) / 2 - n_z < 1.5 \times 10^{-2}$$

(式中、 n_x 、 n_y は 590 nm の面内における屈折率を表し (但し $n_x > n_y$)、 n_z は 590 nm の厚み方向屈折率を表す。)

前記セルロスエステルフィルム T3 の位相差が、前記セルロスエステルフィルム T2 の位相差よりも大きい、液晶表示装置。

10

20

【請求項 2】

前記セルロースエステルフィルム T 3 に含まれるセルロースエステルの水酸基残度が 0 . 5 以上 1 . 0 以下である、請求項 1 に記載の液晶表示装置。

【請求項 3】

前記セルロースエステルフィルム T 3 は、下記一般式 (1) で表される化合物を少なくとも 1 種含有する、請求項 1 または 2 に記載の液晶表示装置。

一般式 (1) $B - (G - A)_n - G - B$

(式中、B はベンゼンモノカルボン酸残基、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。)

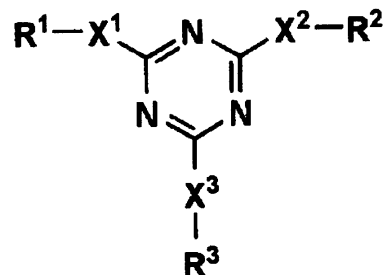
10

【請求項 4】

前記セルロースエステルフィルム T 3 に含まれる前記位相差値を上昇する化合物が、下記一般式 (2) で表される化合物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

【化 1】

一般式(2)



20

(式中、X¹ は、単結合、-NR⁴-、-O- または -S- を表し、X² は、単結合、-NR⁵-、-O- または -S- を表し、X³ は、単結合、-NR⁶-、-O- または -S- を表し、R¹、R² および R³ は、それぞれ独立に、それぞれ、置換基を有しても良い、アルキル基、アルケニル基、芳香族環基または複素環基を表し、R⁴、R⁵ および R⁶ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、それぞれ、置換基を有しても良い、アルキル基、アルケニル基、芳香族環基または複素環基を表す。)

30

【請求項 5】

前記セルロースエステルフィルム T 3 に含まれるセルロースエステルが、プロピオニル置換されているセルロースエステルである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置。

【請求項 6】

前記第一の偏光子および前記第二の偏光子が、ポリビニルアルコールから構成される偏光子である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

40

【請求項 7】

前記液晶セルが VA モードである、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セルロースエステルフィルム及びそれを用いた偏光板並びに液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

50

液晶表示装置は低消費電力、省スペースのメリットから、画像表示装置としてその用途が広がっている。

【 0 0 0 3 】

V Aモード液晶表示装置は、他の液晶表示モードに比べてコントラストが高いというメリットを有するが、視野角度によってコントラストおよび色味の変化が大きいという問題を有していた。この問題を解決するため、光学補償フィルム及びその組み合わせによる改良方法が提案されている。例えば2枚の2軸フィルムを、液晶セルを挟持するよう両側に配置する方法が開示されて（例えば、特許文献1参照）いる。

【 0 0 0 4 】

また近年、液晶表示装置のさらなる薄型化に伴い、光学補償フィルムの熱や湿度に対する高い耐久性が求められている。

【 0 0 0 5 】

これはパネルの薄膜化とともに、バックライトと偏光板の距離が縮まり、バックライトユニットからの発熱による影響が高まったことに起因する。

【 0 0 0 6 】

光学補償フィルムの熱、湿度への耐久性の低さは、コーナームラを引き起こし好ましくない。コーナームラとは、偏光板を構成する光学補償フィルムに収縮応力が加わり、画面を黒表示させたときの四隅が白く抜ける現象を指す。コーナームラは位相差フィルムの薄膜化により改良できるが、光学補償フィルムの薄膜化には、単位膜厚あたりに高い位相差発現性が要求される。

【 0 0 0 7 】

位相差上昇には、置換度の低いセルロースエステルの使用や、トリアジン化合物の添加が挙げられるが、各々では位相差発現性は不十分である。

【 0 0 0 8 】

置換度の高いセルロースエステルとトリアジン化合物の組み合わせ（例えば、特許文献2参照）では、位相差値の変動や添加化合物のブリードアウトなどの経時劣化が大きく、位相差フィルム安定性に問題がある。

【 0 0 0 9 】

一方、液晶ディスプレイの生産性の観点から、片側のみに位相差値の大きい2軸フィルムを配置する方法が開示されて（例えば、特許文献3参照）いる。

【 0 0 1 0 】

この構成では片側に高い位相差値が要求されるが、位相差フィルムをバックライト側に配置されることが多く、熱や湿度変動の更なる改良が求められている。

【 0 0 1 1 】

セルロースエステルと芳香族末端エステル系化合物の組み合わせ（例えば、特許文献4、5参照）もあるが、経時安定性では不十分であった。

【 0 0 1 2 】

上記のような状況により、薄膜であっても高い位相差値を示しながら、しかも環境変動が小さく（コーナームラが少ない）、経時安定性（特に位相差値変動、ブリードアウト性）が良好なセルロースエステルフィルムを得ることは困難であった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 3 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 3 - 2 9 4 9 4 4 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 3 - 3 4 4 6 5 5 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 3 - 3 4 4 8 5 6 号公報

【 特許文献 4 】 W O 2 0 0 6 / 1 2 1 0 2 6 号パンフレット

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 7 - 1 3 8 1 2 1 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 4 】

本発明の目的は、コントラストが高く、環境変動が小さく（コーナームラが少ない）、経時安定性（特に位相差値変動、ブリードアウト性）が良好なセルロースエステルフィルム及びそれを用いた偏光板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

本発明者は、下記 1 の構成により、高い位相差値かつ高い安定性（色むら、位相差値の変動、添加化合物のブリードアウトに対する適性）を有するフィルムを達成することを見出した。

【 0 0 1 6 】

さらには、プロピル置換基などのかさ高い置換基を有するセルロースエステルの使用により、より優れた性能を有することを見出し本発明を成すに至った。

【 0 0 1 7 】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成することができる。

【 0 0 1 8 】

1．水酸基残度が 0．3 以上 1．0 以下のセルロースエステル、及び、位相差値を上昇する化合物を少なくとも一種類含有し、かつ、膜厚が $20\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ であり、更に、 $590\ \text{nm}$ での屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z が、下記式（1）を満たすことを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【 0 0 1 9 】

式（1）

$$6.7 \times 10^{-4} < (n_x - n_y) < 5.0 \times 10^{-3} \quad \text{であり、かつ、} \\ 3.3 \times 10^{-3} < (n_x + n_y) / 2 - n_z < 1.5 \times 10^{-2}$$

（式中、 n_x 、 n_y は $590\ \text{nm}$ の面内における屈折率を表し（但し $n_x > n_y$ ）、 n_z は $590\ \text{nm}$ の厚み方向屈折率を表す。）

2．下記一般式（1）で表される化合物を少なくとも 1 種含有することを特徴とする前記 1 に記載のセルロースエステルフィルム。

【 0 0 2 0 】

一般式（1） $B - (G - A)_n - G - B$

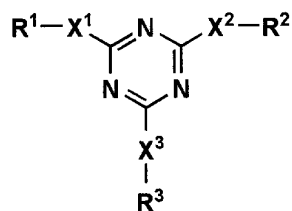
（式中、B はベンゼンモノカルボン酸残基、G は炭素数 2 ～ 12 のアルキレングリコール残基または炭素数 6 ～ 12 のアリアルグリコール残基または炭素数が 4 ～ 12 のオキシアルキレングリコール残基、A は炭素数 4 ～ 12 のアルキレンジカルボン酸残基または炭素数 6 ～ 12 のアリアルジカルボン酸残基を表し、また n は 1 以上の整数を表す。）

3．前記位相差値を上昇する化合物が下記一般式（2）で表される化合物であることを特徴とする前記 1 又は 2 に記載のセルロースエステルフィルム。

【 0 0 2 1 】

【化 1】

一般式(2)



【 0 0 2 2 】

（式中、 X^1 は、単結合、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を表し、 X^2 は、単結合、 $-NR^5-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を表し、 X^3 は、単結合、 $-NR^6-$ 、 $-O-$ または

10

20

30

40

50

S - を表し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、それぞれ、置換基を有しても良い、アルキル基、アルケニル基、芳香族環基または複素環基を表し、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、又は、それぞれ、置換基を有しても良い、アルキル基、アルケニル基、芳香族環基または複素環基を表す。))

4. 前記セルロースエステルがプロピオニル置換されているセルロースエステルであることを特徴とする前記 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のセルロースエステルフィルム。

【0023】

5. 前記 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のセルロースエステルフィルムをポリビニルアルコールから構成される偏光子の片側に貼合し、かつ、該偏光子の反対側に膜厚が $20\ \mu\text{m}$ ~ $70\ \mu\text{m}$ のセルロースエステルフィルムを貼合していることを特徴とする偏光板。

10

【0024】

6. 前記 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のセルロースエステルフィルムが、ポリビニルアルコールから構成される偏光子の片側に貼合されていることを特徴とする偏光板。

【0025】

7. 前記 5 又は 6 に記載の偏光板を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

【0026】

8. 液晶セルと、該液晶セルの両側に配置された 2 枚の偏光板と、前記偏光板と前記液晶セルの間の少なくとも一方に配置された光学補償フィルムとを有し、前記偏光板が偏光子およびその両側に配置された 2 枚のセルロースエステルフィルムからなり、前記セルロースエステルフィルムのうち、該液晶セルに近い側の少なくとも 1 枚が前記 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のセルロースエステルフィルムであることを特徴とする液晶表示装置。

20

【0027】

9. 前記液晶表示装置の液晶セルが VA モードであることを特徴とする前記 7 又は 8 に記載の液晶表示装置。

【発明の効果】

【0028】

本発明により、コントラストが高く、環境変動が小さく（コーナームラが少ない）、経時安定性（特に位相差値変動、ブリードアウト性）が良好なセルロースエステルフィルム及びそれを用いた偏光板並びに液晶表示装置を提供することができた。

【発明を実施するための形態】

30

【0029】

本発明を更に詳しく説明する。

【0030】

屈折率

本発明のセルロースエステルフィルムは、膜厚が $20\ \mu\text{m}$ ~ $55\ \mu\text{m}$ であって、 $590\ \text{nm}$ での面内における屈折率 n_x 、 n_y 、及び、厚み方向の屈折率 n_z が、前記式 (1) を満たす。但し、 $n_x > n_y$ である。

【0031】

より好ましくは

$$9.1 \times 10^{-4} < (n_x - n_y) < 3.0 \times 10^{-3} \quad \text{かつ、} \\ 3.5 \times 10^{-3} < (n_x + n_y) / 2 - n_z < 8.3 \times 10^{-3}$$

40

さらに好ましくは

$$1.2 \times 10^{-3} < (n_x - n_y) < 2.3 \times 10^{-3} \quad \text{かつ、} \\ 4.0 \times 10^{-3} < (n_x + n_y) / 2 - n_z < 6.6 \times 10^{-3} \quad \text{である。}$$

【0032】

これらの屈折率は以下の方法により測定する。

【0033】

アッペ屈折率計 1 T（株式会社アタゴ製）と分光光源装置を用いて光学フィルムの平均屈折率 n_{ave} を測定した。また、市販のマイクロメータを用いてフィルムの厚みを測定した。

50

【 0 0 3 4 】

自動複屈折計 K O B R A - 2 1 A D H (王子計測機器 (株) 製) を用いて、23、55%RHの環境下で24時間放置したフィルムにおいて同環境下にて波長590nmにおけるフィルムのリタレーション測定を行った。上述の平均屈折率 n_{ave} と膜厚、面内リタレーション R_o 、厚み方向のリタレーション R_t を用い、下記式から n_x 、 n_y 、 n_z を求めた。

【 0 0 3 5 】

$$R_o = (n_x - n_y) \times d$$

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

$$n_{ave} = (n_x + n_y + n_z) / 3$$

式中、面内の遅相軸方向の屈折率を n_x 、面内で遅相軸に直交する方向の屈折率を n_y 、フィルムの厚さ方向の屈折率を n_z 、 d はフィルムの厚み(nm)をそれぞれ表す。

【 0 0 3 6 】

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、水酸基残度が0.3以上1.0以下のセルロースエステルであるが、0.5以上1.0の水酸基残度がより好ましい。そして、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。

【 0 0 3 7 】

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。

【 0 0 3 8 】

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。

【 0 0 3 9 】

尚、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、特にセルロースエステルがプロピオニル置換されているセルロースエステルである。

【 0 0 4 0 】

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。

【 0 0 4 1 】

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。

【 0 0 4 2 】

測定条件は以下の通りである。

【 0 0 4 3 】

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： L 6 0 0 0 (日立製作所(株)製)
流量： 1 . 0 m l / m i n
校正曲線： 標準ポリスチレン S T K s t a n d a r d ポリスチレン(東ソー(株)製) Mw = 1 0 0 0 0 0 0 ~ 5 0 0 の 1 3 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。

【 0 0 4 4 】

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。

【 0 0 4 5 】

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 1 0 - 4 5 8 0 4 号に記載の方法を参考にし合成することができる。

【 0 0 4 6 】

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 1 2 個以下有しその構造の O H 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 1 2 個以下有しその構造の O H 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が好ましい。

【 0 0 4 7 】

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 O H 基の 7 0 % 以上であることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

後述する一般式(2)で表される化合物は分極率が高く、位相差発現しやすいが、同時に凝集性も高い。特に水酸基の多い置換度の低いセルロースエステルとの併用では、経時で化合物の凝集が大きいため、経時安定性が下がってしまう。しかし、ピラノース構造やフラノース構造を含むエステル化合物を組み合わせると、凝集が阻害され、一般式(2)で表される化合物とセルロースエステルとの相溶性が向上する。この現象は、セルロースエステルの残存水酸基と、一般式(2)で表される化合物に含まれる水酸基の相互作用と推定する。さらに、置換度の低いセルロースでも、かさ高い置換基の導入によっても凝集が阻害され、より高い安定性を示す。

【 0 0 4 9 】

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。

【 0 0 5 0 】

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。

【 0 0 5 1 】

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、1 F - 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、セロピオース、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。

【 0 0 5 2 】

この他、ゲンチオピオース、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。

【 0 0 5 3 】

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。

【 0 0 5 4 】

例としてはスクロース、ケストース、ニストース、1 F - 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。

10

20

30

40

50

【0055】

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。

【0056】

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-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。

10

【0057】

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。

【0058】

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、ピフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上有する芳香族モノカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。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、ナフチル酸が好ましい。

20

30

【0059】

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。

【0060】

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。

【0061】

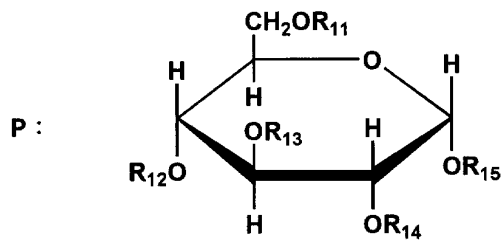
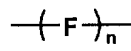
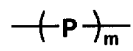
また、前記エステル化合物は、下記一般式(A)で表されるピラノース構造またはフラノース構造の少なくとも1種を1個以上12個以下縮合した化合物である。ただし、 R_1 ~ R_{15} 、 R_{21} ~ R_{25} は、炭素数2~22のアシル基または水素原子を、*m*、*n* はそれぞれ0~12の整数、*m* + *n* は1~12の整数を表す。

40

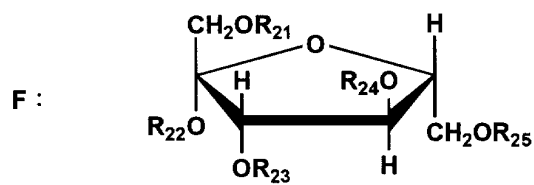
【0062】

【化 2】

一般式(A)



10



20

【 0 0 6 3 】

$R_{11} \sim R_{15}$ 、 $R_{21} \sim R_{25}$ 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。

【 0 0 6 4 】

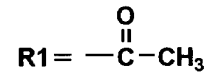
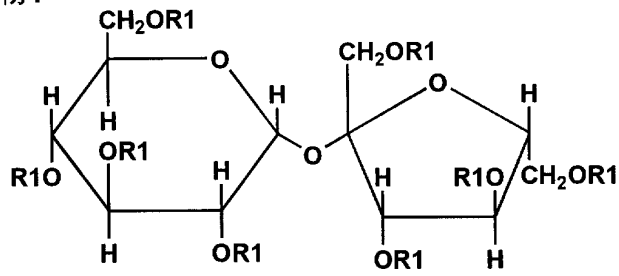
以下に、本発明に係るエステル化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

30

【 0 0 6 5 】

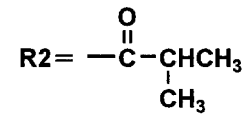
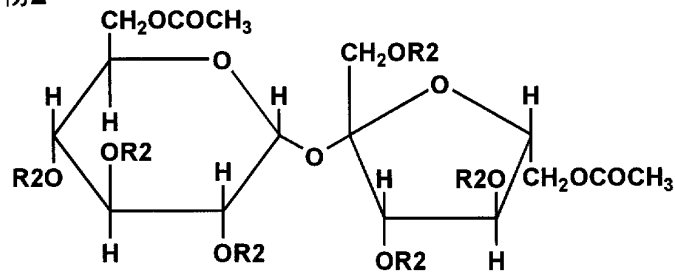
【化 3】

化合物1



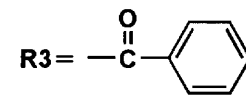
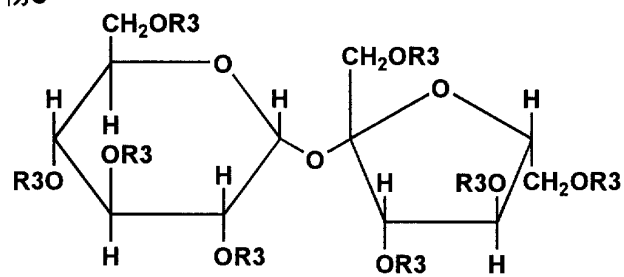
10

化合物2



20

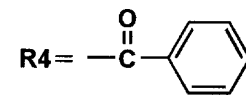
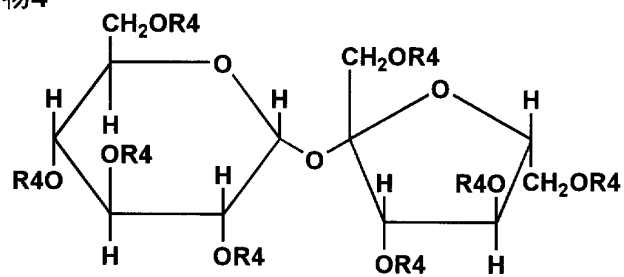
化合物3



平均置換度7.0

30

化合物4

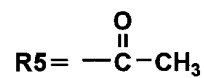
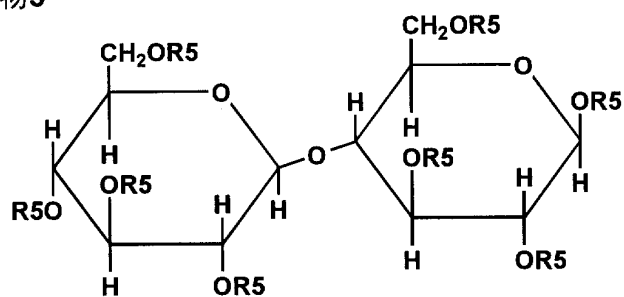


平均置換度6.5

40

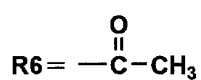
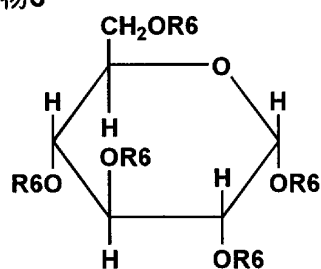
【化 4】

化合物5



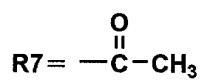
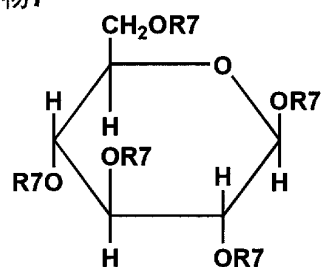
10

化合物6



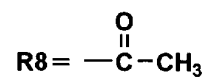
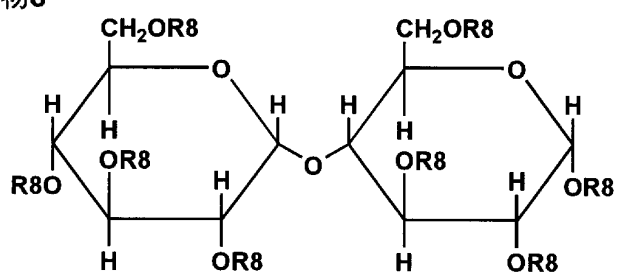
20

化合物7



30

化合物8

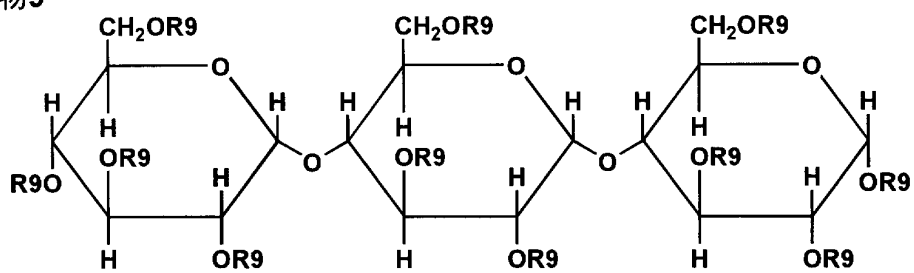


40

【 0 0 6 7 】

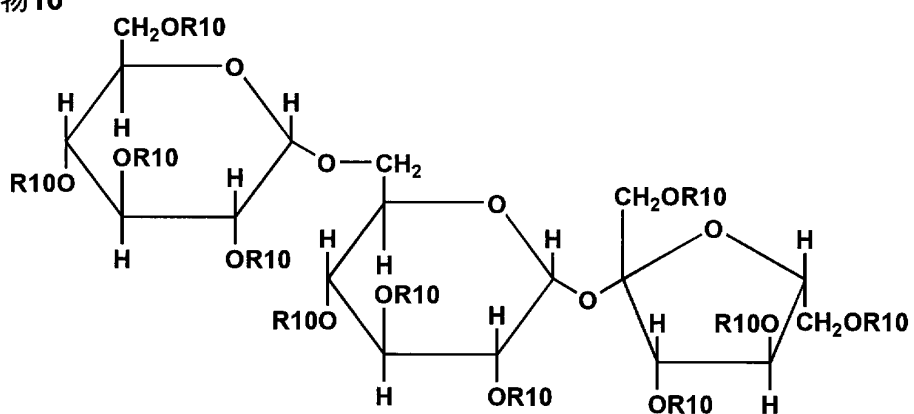
【化 5】

化合物9



10

化合物10



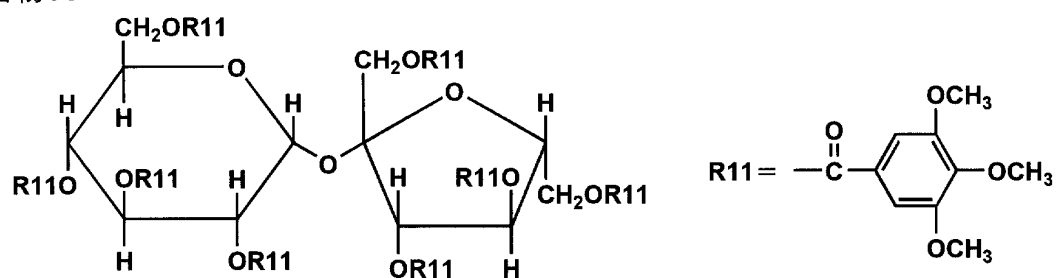
20

【 0 0 6 8 】

30

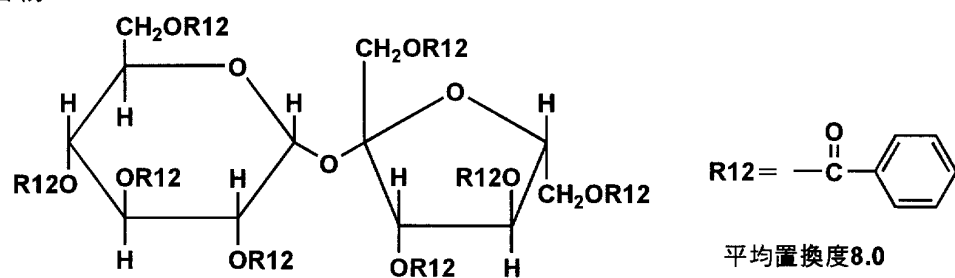
【化 6】

化合物11



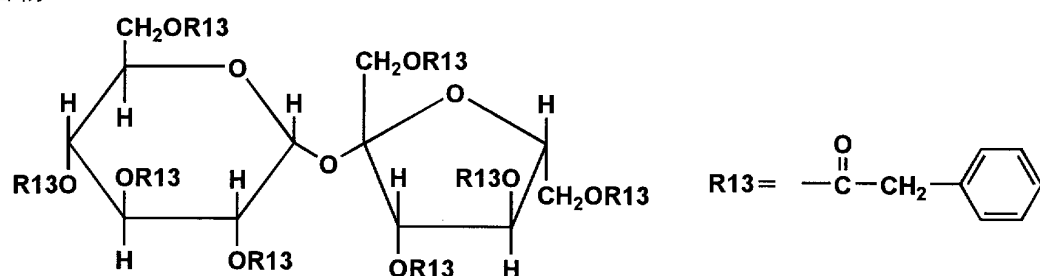
10

化合物12



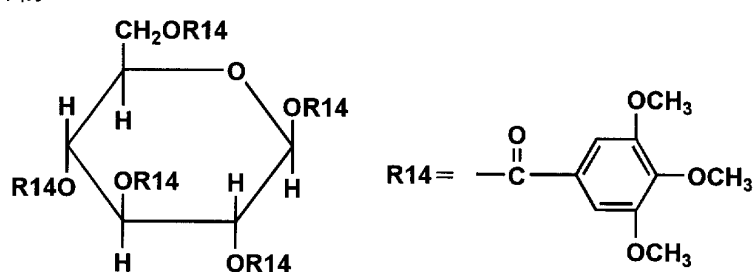
20

化合物 13



30

化合物14

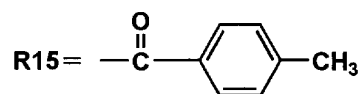
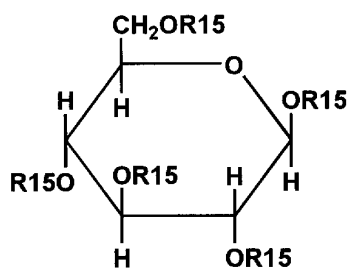


40

【 0 0 6 9 】

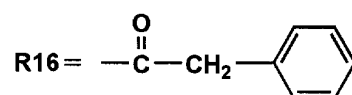
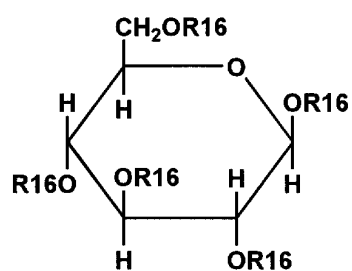
【化 7】

化合物15



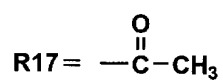
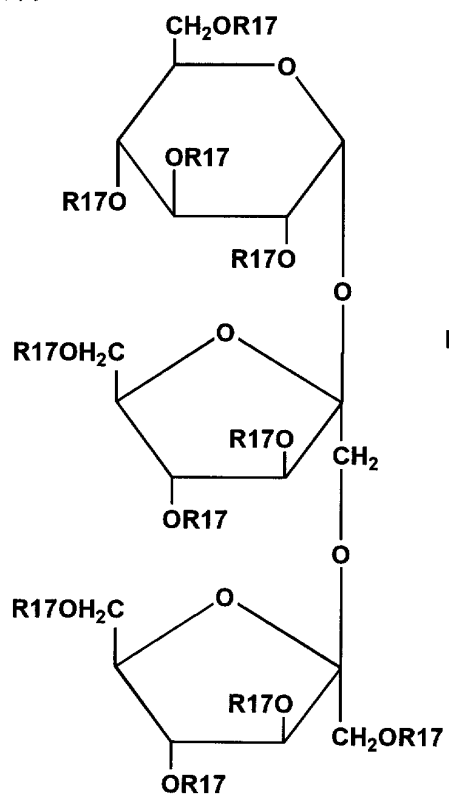
10

化合物16



20

化合物17



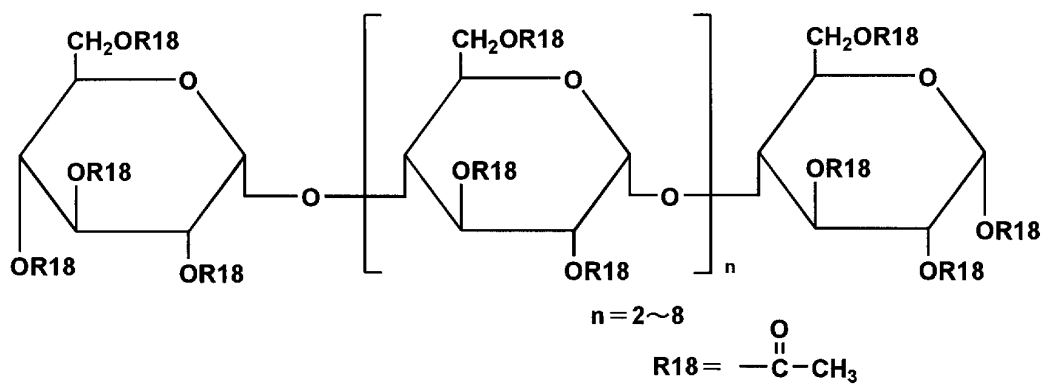
30

40

【 0 0 7 0 】

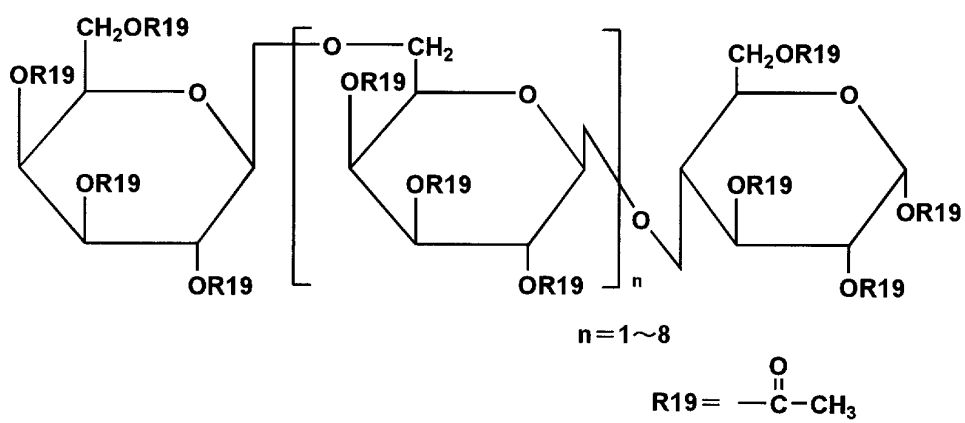
【化 8】

化合物18



10

化合物19



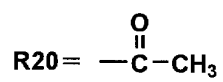
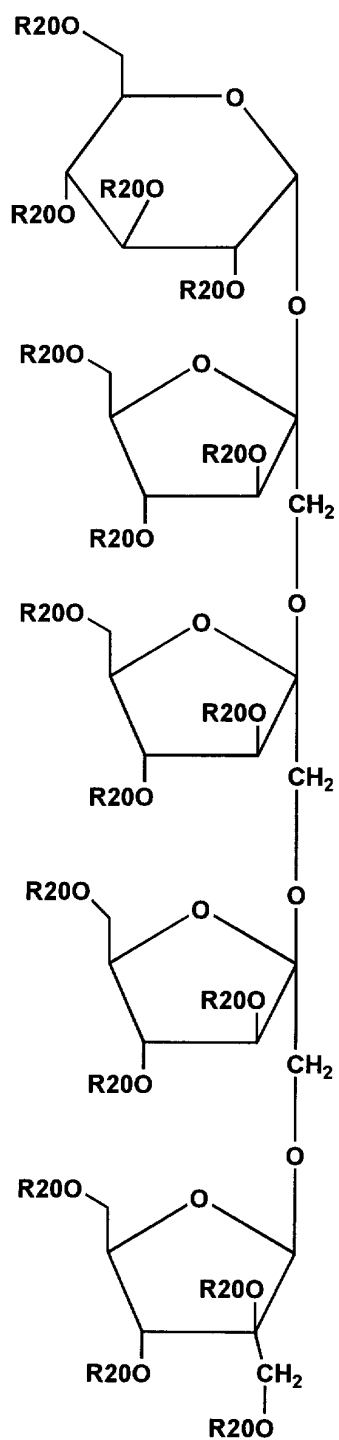
20

【 0 0 7 1 】

30

【化 9】

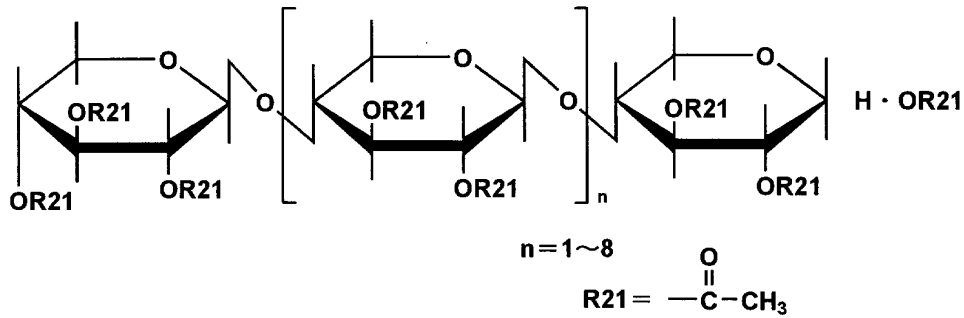
化合物20



【 0 0 7 2 】

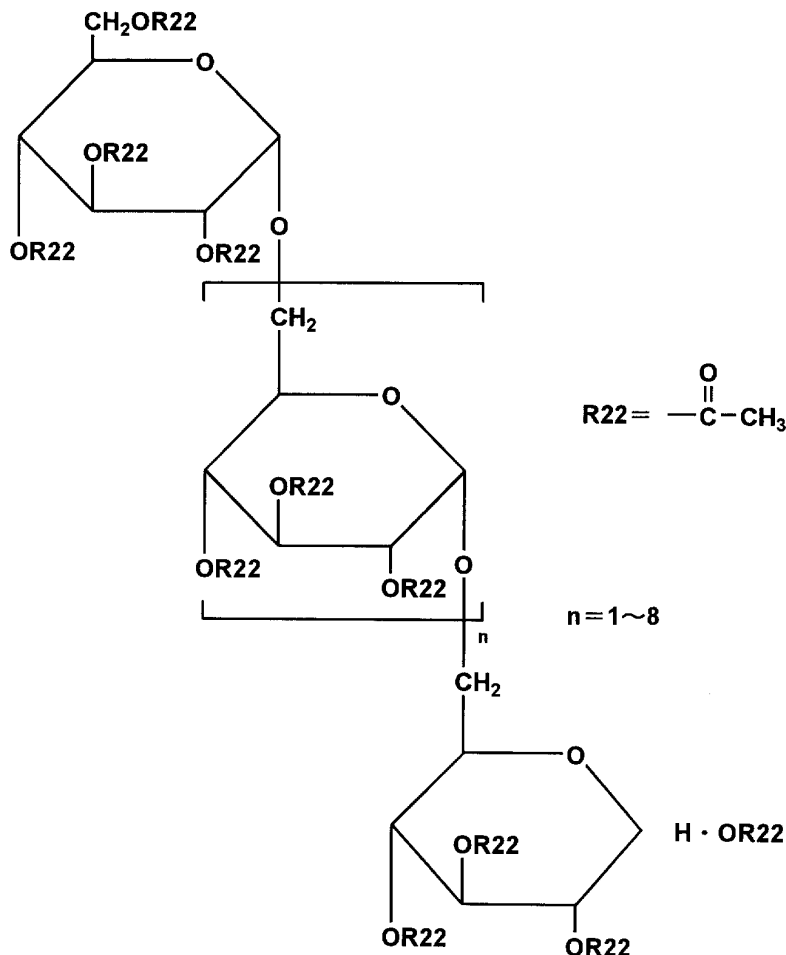
【化 1 0】

化合物21



10

化合物22



20

30

40

【0073】

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、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、5～20質量%含むことが好ましい。

【0074】

本発明は、位相差値を上昇する化合物を添加する。位相差値を上昇する化合物とは、セルロースエステル100質量部に対して、3～5質量部を添加した場合に、波長590nmで測定したセルロースフィルムの厚み方向の位相差値を、無添加の場合の1.5倍以上（好ましくは2.0倍以上）に上昇させる機能を有する化合物を意味する。具体的には前記一般式(2)で表される化合物等を挙げることができる。

50

【 0 0 7 5 】

一般式 (1) で表される化合物

本発明のセルロースエステルフィルムは、前記一般式 (1) で表される化合物を含有することが好ましい。一般式 (1) において、Bで示されるベンゼンモノカルボン酸残基と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、通常の反応により得られる。

【 0 0 7 6 】

本発明の一般式 (1) で表される化合物のベンゼンモノ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出来る。

10

【 0 0 7 7 】

本発明の一般式 (1) で表される化合物の炭素数 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、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 - 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 - ルヘプタン)、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、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。

20

【 0 0 7 8 】

また、本発明の一般式 (1) で表される化合物の炭素数 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。

30

【 0 0 7 9 】

また、本発明の一般式 (1) で表される化合物の炭素数 6 ~ 12 のアリールグリコール成分としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノール等があり、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。

【 0 0 8 0 】

本発明の一般式 (1) で表される化合物の炭素数 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。炭素数 6 ~ 12 のアリールジカルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、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。

40

【 0 0 8 1 】

本発明の一般式 (1) で表される化合物は、数平均分子量が、好ましくは 300 ~ 2000、より好ましくは 500 ~ 1500 の範囲が好適である。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 以下のものが好適である。

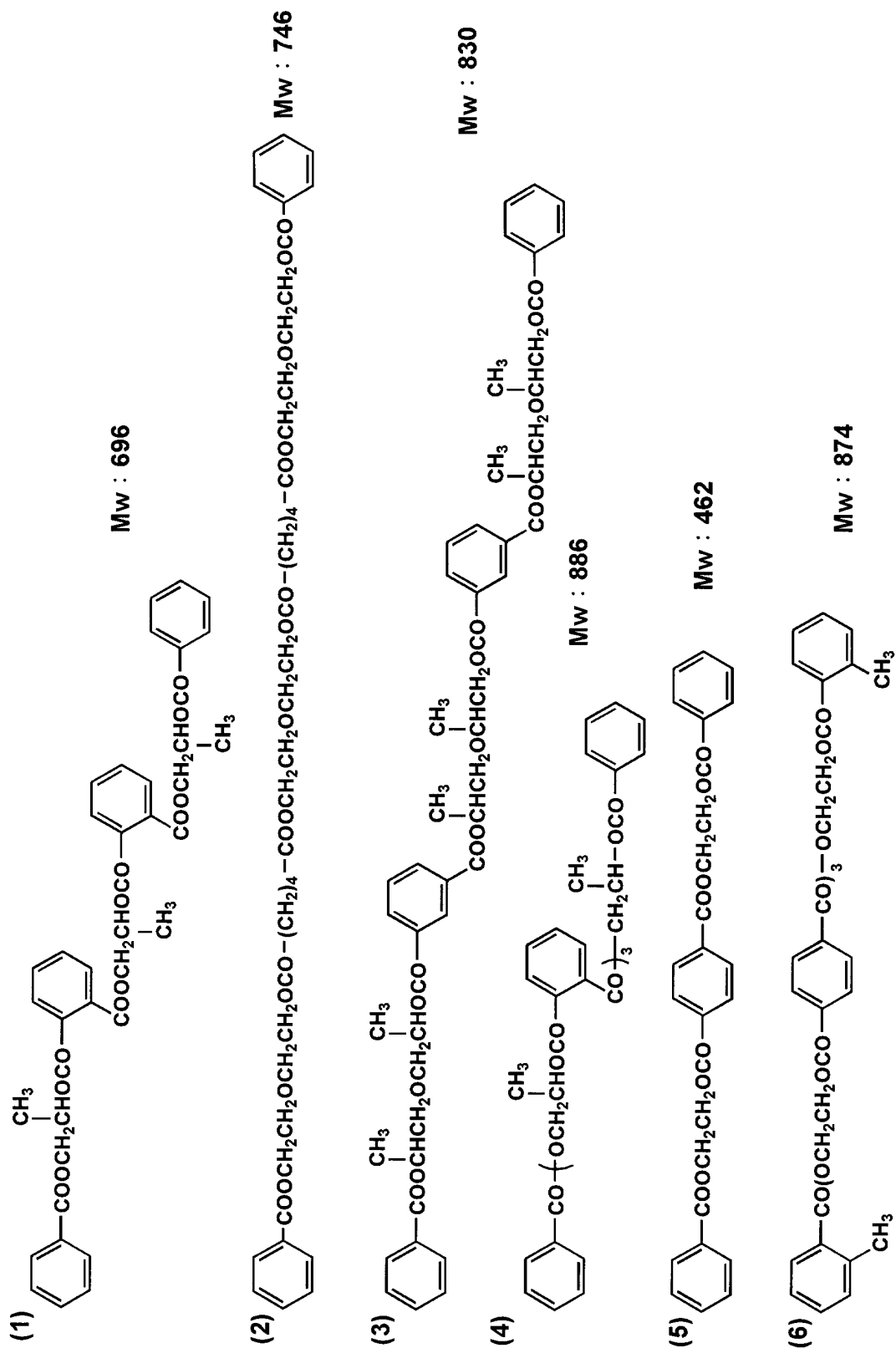
【 0 0 8 2 】

以下一般式 (1) で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

50

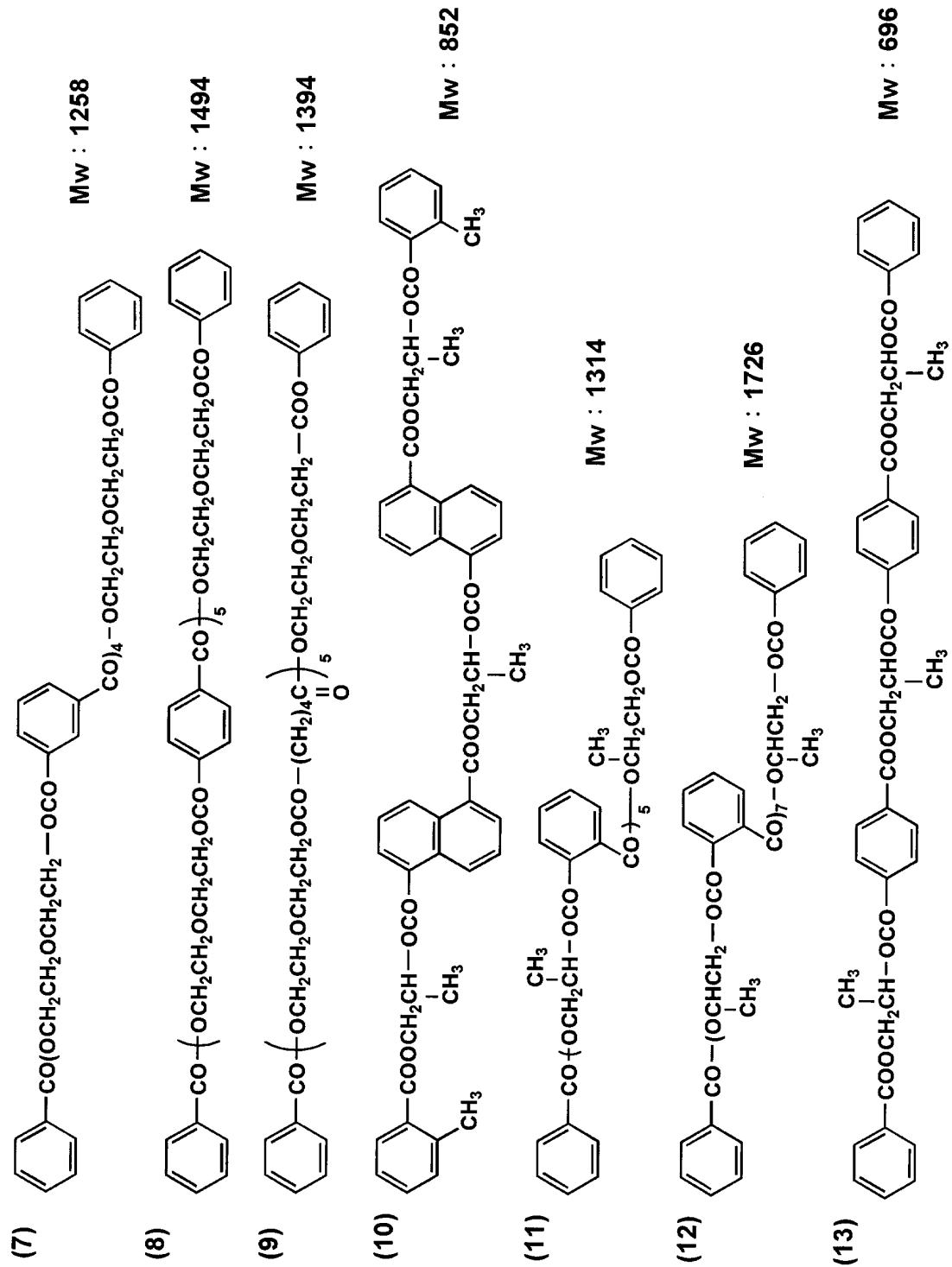
【 0 0 8 3 】

【 化 1 1 】



【 0 0 8 4 】

【化 1 2】



【 0 0 8 5】

一般式(2)で表される化合物

本発明のセルロースエステルフィルムは、前記一般式(2)で表される化合物を含有することが好ましい。一般式(2)で表される化合物を含有することにより、高い位相差値を得ることができる。

【 0 0 8 6】

一般式(2)において、 $R^1 \sim R^3$ が芳香族環基、または複素環基の場合、置換基として、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルキル基

10

20

30

40

50

、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、アルキル置換スルファモイル基、アルケニル置換スルファモイル基、アリール置換スルファモイル基、スルオンアミド基、カルバモイル、アルキル置換カルバモイル基、アルケニル置換カルバモイル基、アリール置換カルバモイル基、アミド基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、及びアシル基から選ばれる少なくとも1つ以上の基を有することが好ましい。

【0087】

$R^1 \sim R^3$ がそれぞれ表す芳香族環は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルであることが特に好ましい。複素環基としては、芳香族性を有することが好ましい。芳香族性を有する複素環は、一般に不飽和複素環であり、好ましくは最多の二重結合を有する複素環である。複素環は5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましく、6員環であることが最も好ましい。複素環のヘテロ原子は、窒素原子、硫黄原子または酸素原子であることが好ましく、窒素原子であることが特に好ましい。芳香族性を有する複素環としては、ピリジン環（複素環基としては、2 - ピリジルまたは4 - ピリジル）が特に好ましい。

10

【0088】

$R^1 \sim R^3$ の置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基が好ましい。

【0089】

- $X^1 - R^1$ 、及び - $X^2 - R^2$ は、同一の置換基であることが好ましい。

20

【0090】

一般式(2)で表される化合物の具体例としては、特開2001-166144号公報の段落番号0028~0071に記載されている(1)~(445)、特開2001-235621号公報の段落番号0028~0071に記載されている(I-1)~(I-10)、或いは、特開2003-344655号公報の段落番号0044~0056に記載されているI-(1)~(50)、II-(1)~(9)、III-(1)~(12)及びIV-(1)~(10)を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0091】

本発明の一般式(2)で表される化合物の含有量は、セルロースエステルに対して、0.01~20質量%、好ましくは0.1~10%である。

30

【0092】

その他の添加剤

(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j得る上で必要に応じて可塑剤を含有することができる。

【0093】

可塑剤は特に限定されないが、好ましくは、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、アクリル系可塑剤等から選択される。

40

【0094】

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。

【0095】

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。

【0096】

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。

【0097】

50

一般式 (a) $R^{11} - (OH)_{n11}$

但し、 R^{11} は n 価の有機基、 $n11$ 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。

【0098】

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。

【0099】

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

【0100】

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。

【0101】

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。

【0102】

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。

【0103】

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。

【0104】

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 - 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。

【0105】

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。

【0106】

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

【 0 1 0 7 】

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。

【 0 1 0 8 】

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。

【 0 1 0 9 】

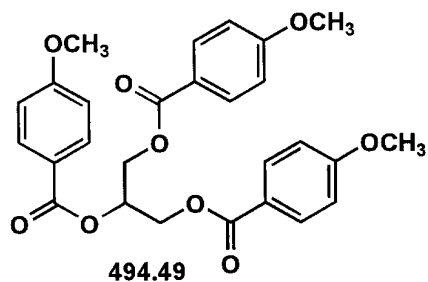
以下に、多価アルコールエステルの具体的化合物を例示する。

10

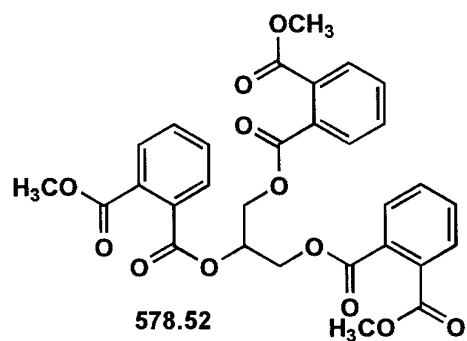
【 0 1 1 0 】

【 化 1 3 】

1



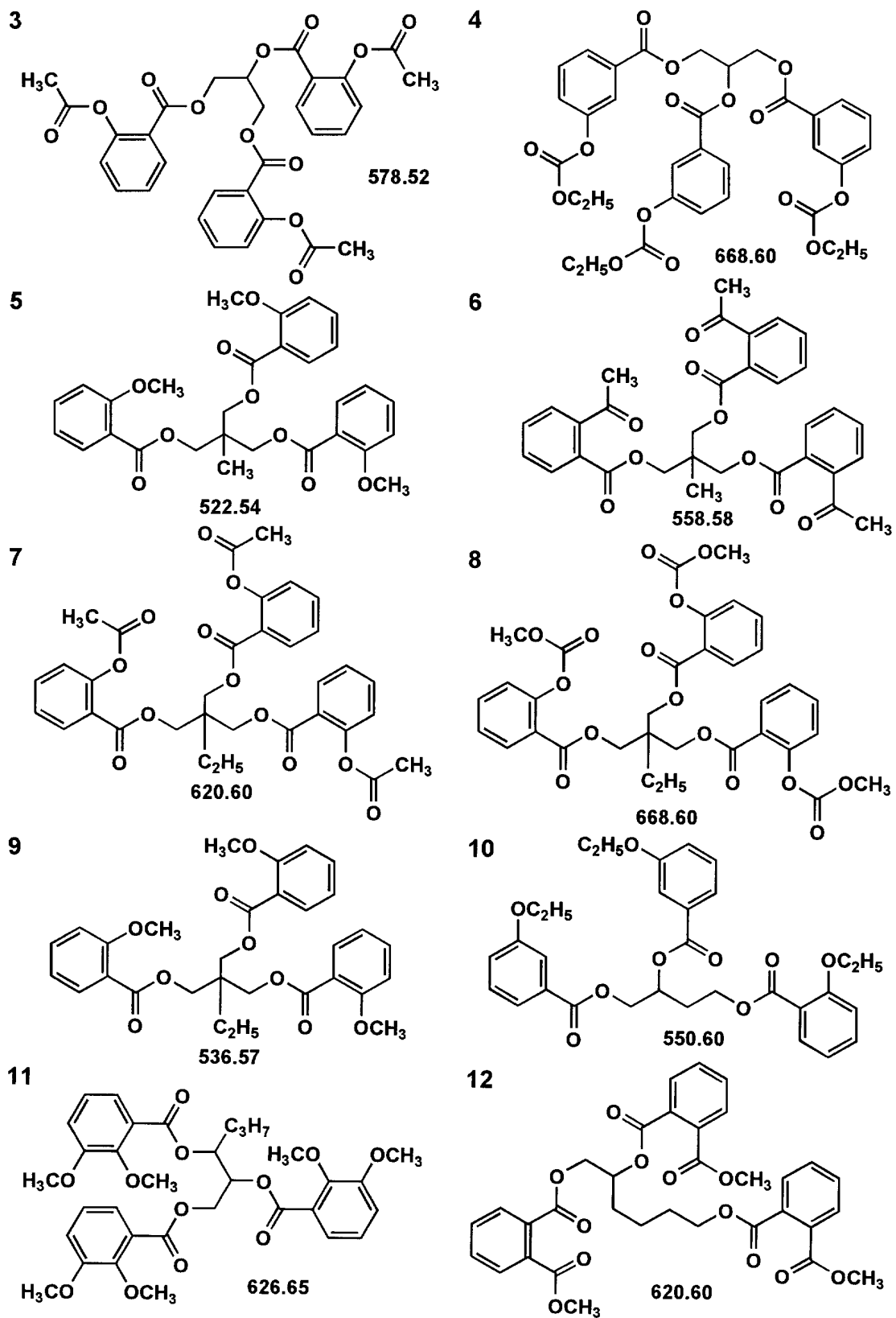
2



20

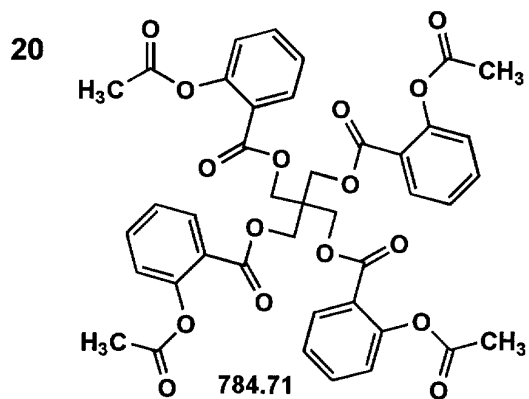
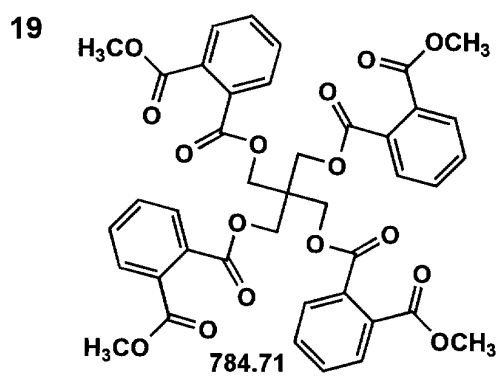
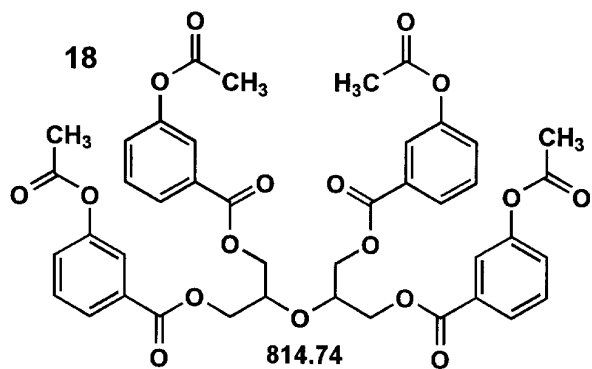
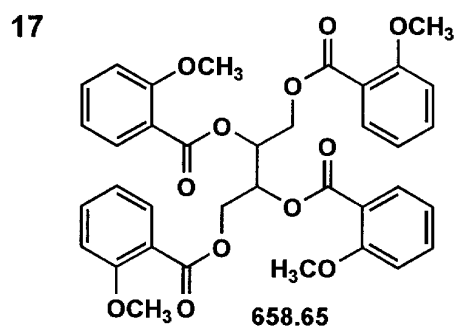
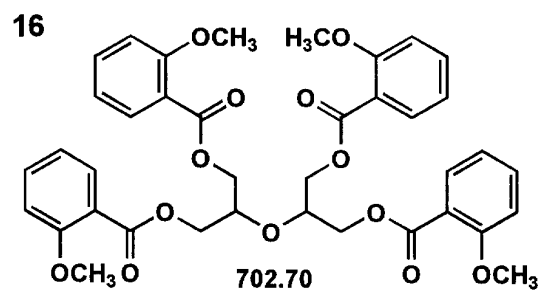
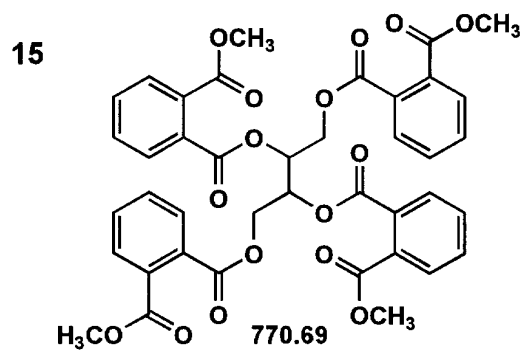
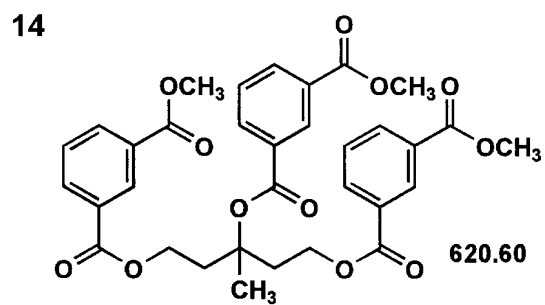
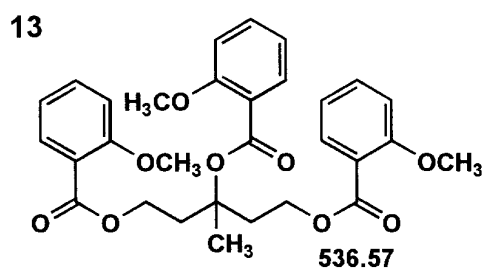
【 0 1 1 1 】

【化 1 4】



【 0 1 1 2 】

【化 1 5】



【 0 1 1 3 】

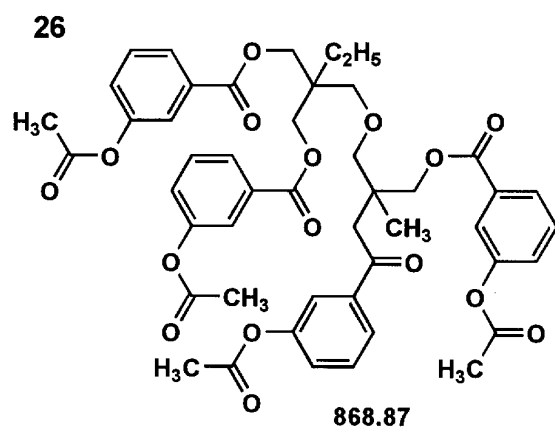
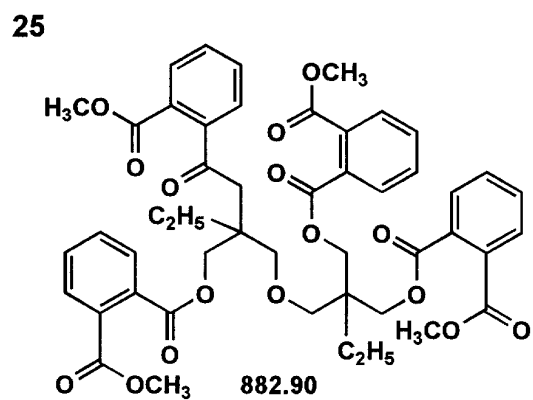
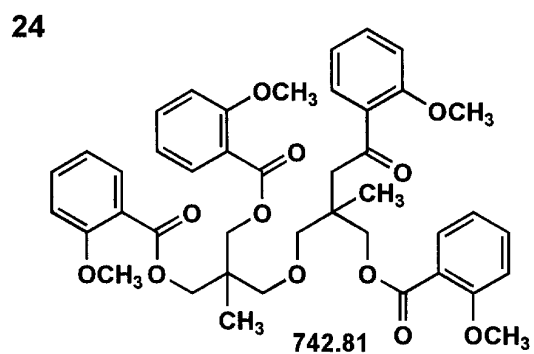
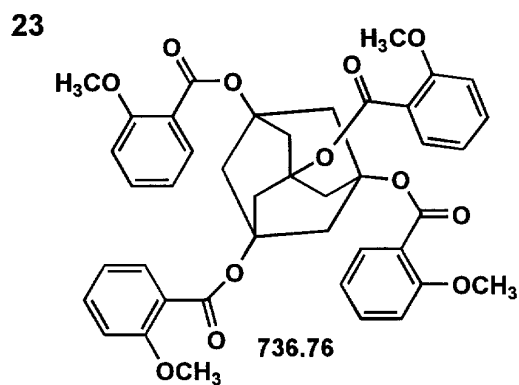
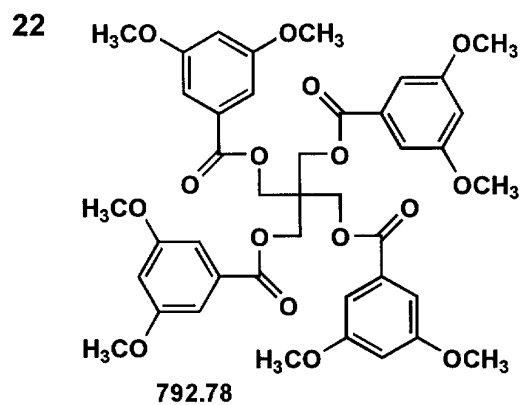
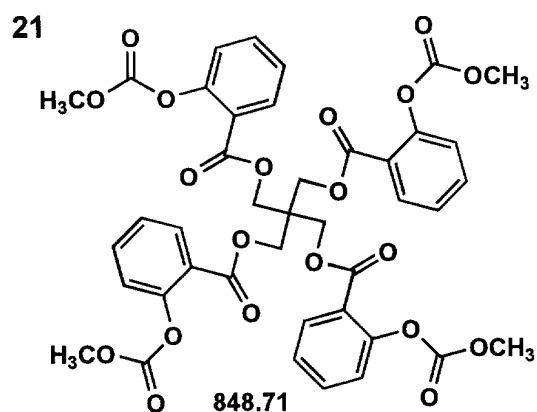
10

20

30

40

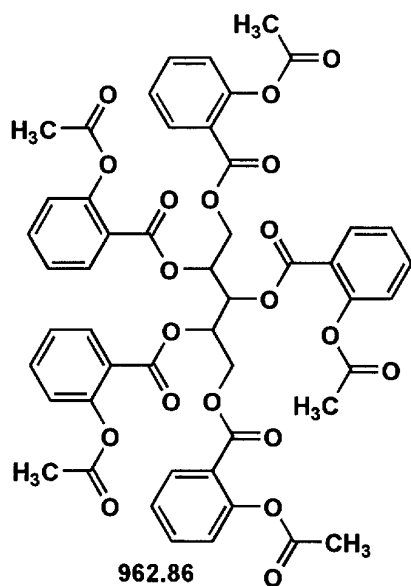
【化 1 6】



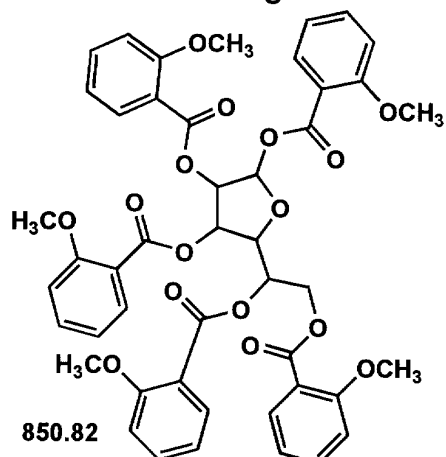
【 0 1 1 4 】

【化 17】

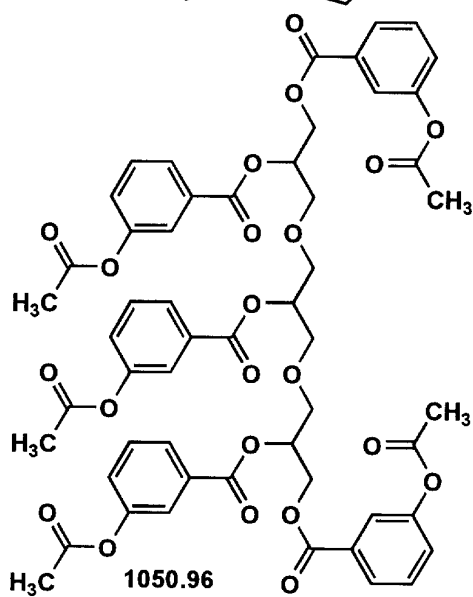
27



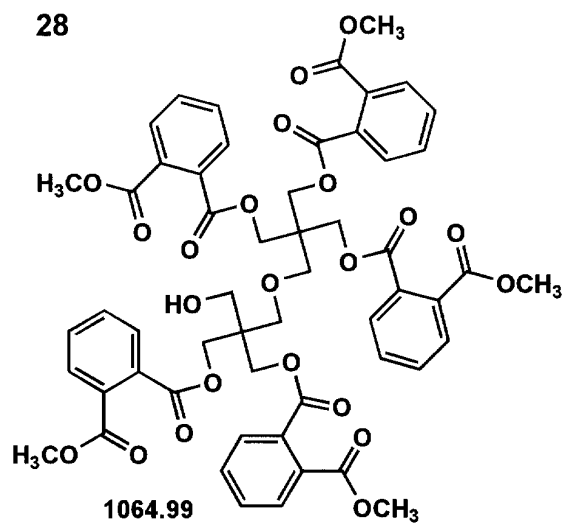
29



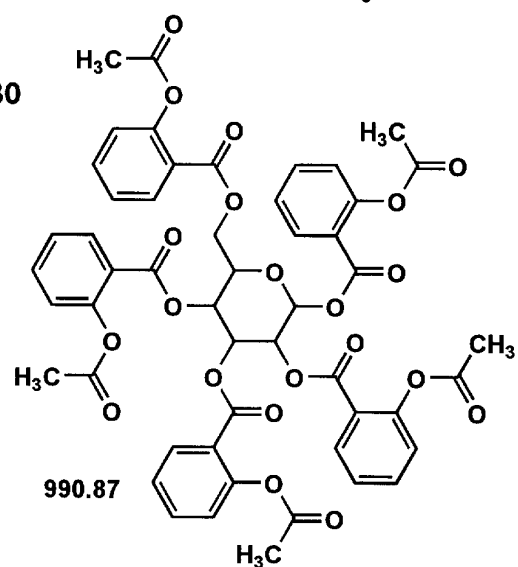
31



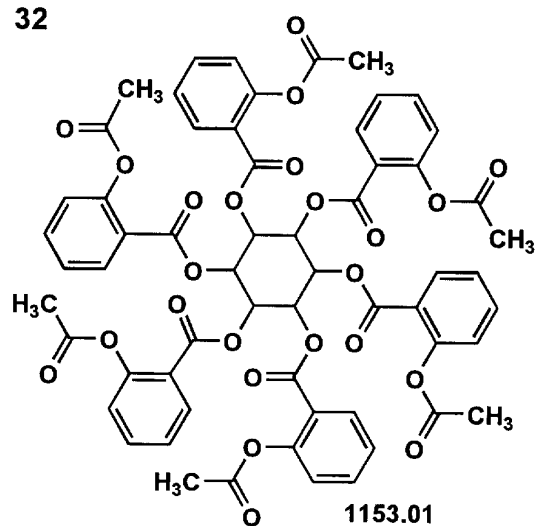
28



30



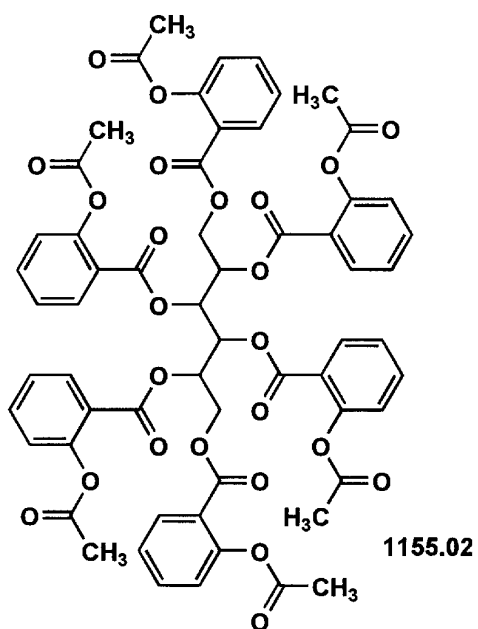
32



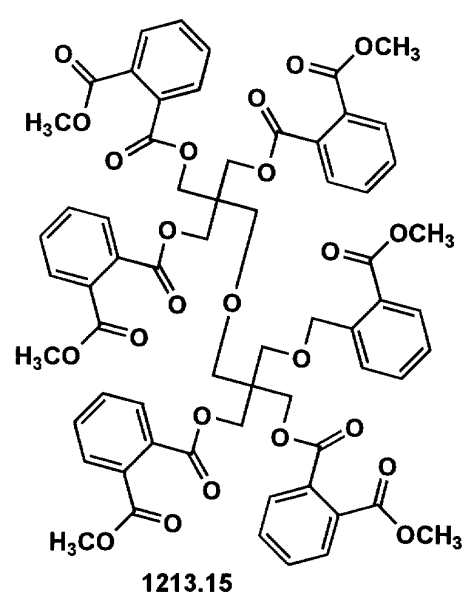
【 0 1 1 5 】

【化 1 8】

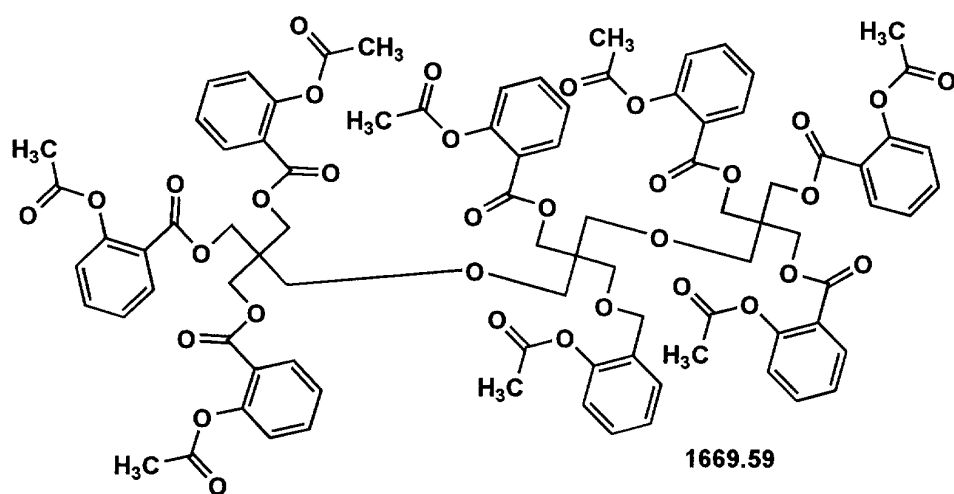
33



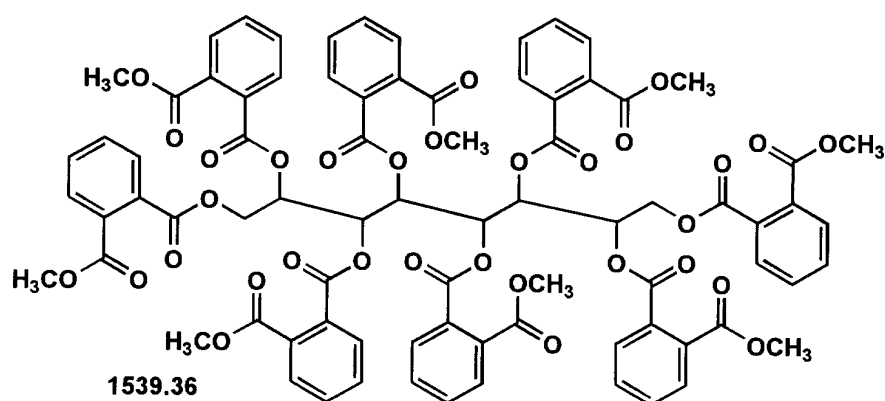
34



35



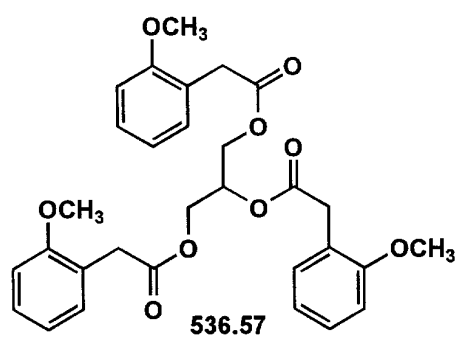
36



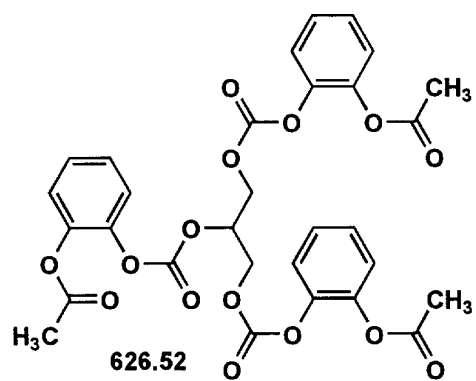
【 0 1 1 6 】

【化 1 9】

37

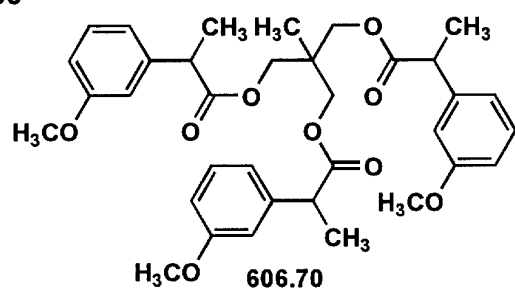


38

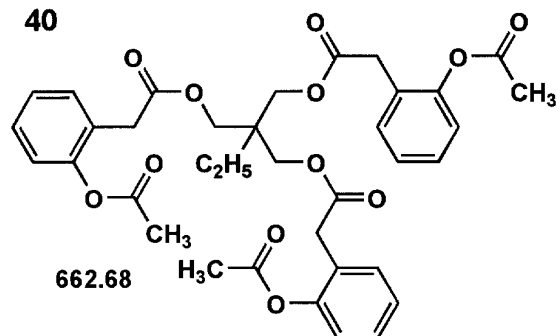


10

39

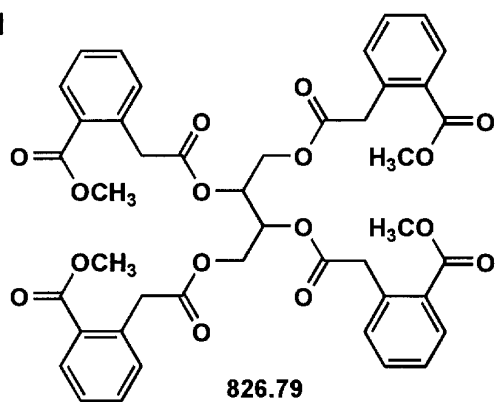


40



20

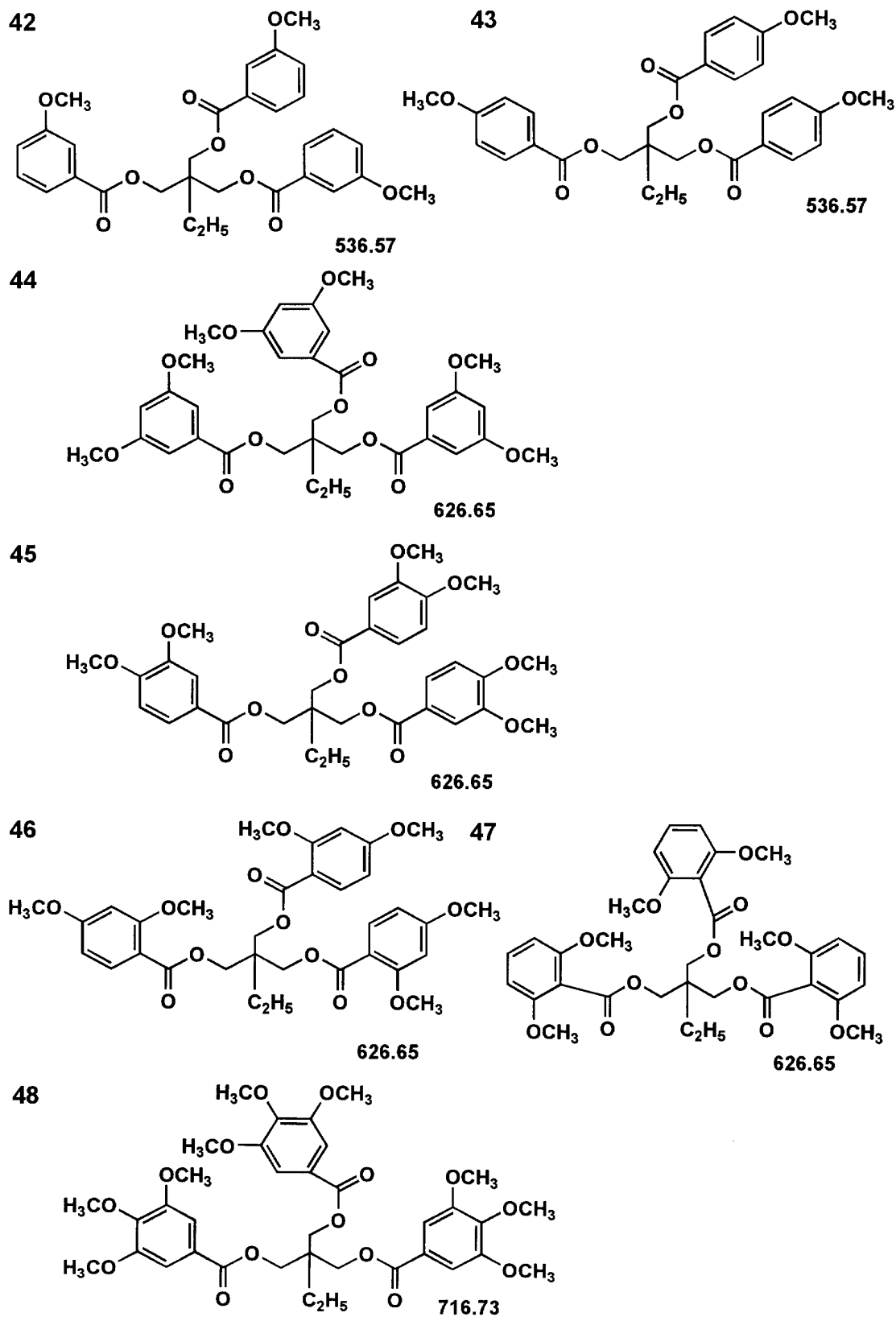
41



30

【 0 1 1 7】

【化 20】



10

20

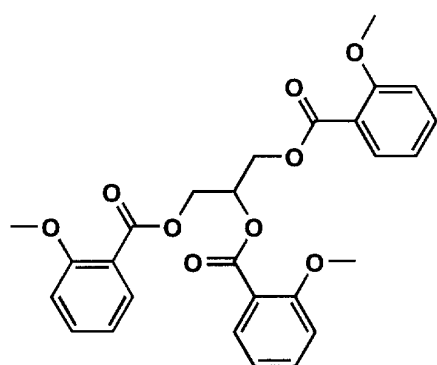
30

40

【0118】

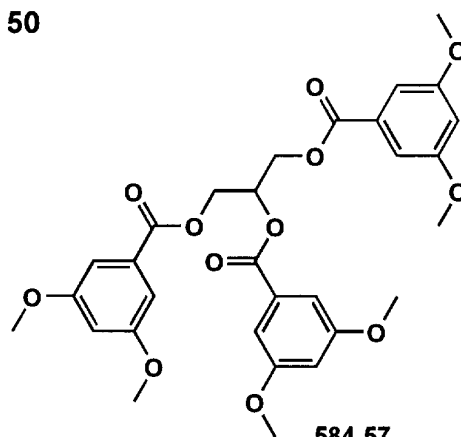
【化 2 1】

49



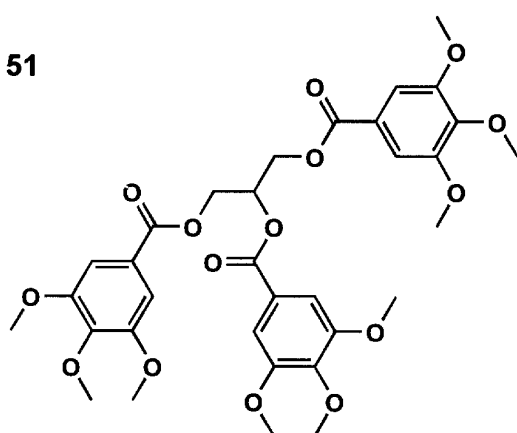
494.49

50



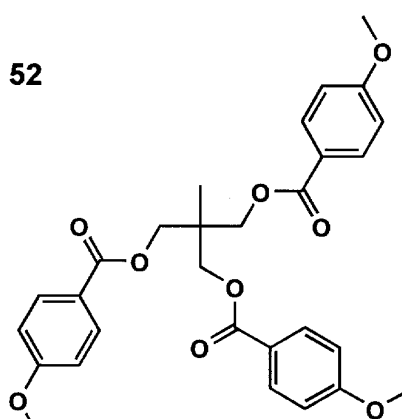
584.57

51



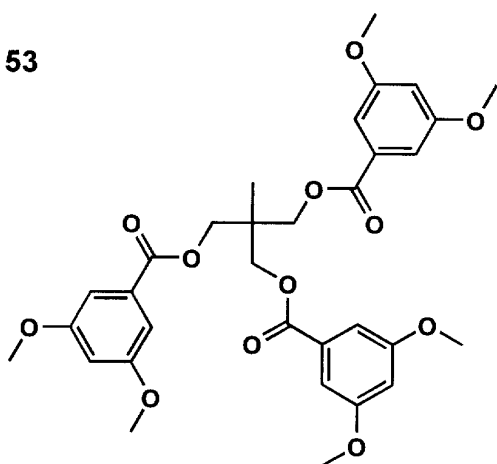
674.65

52



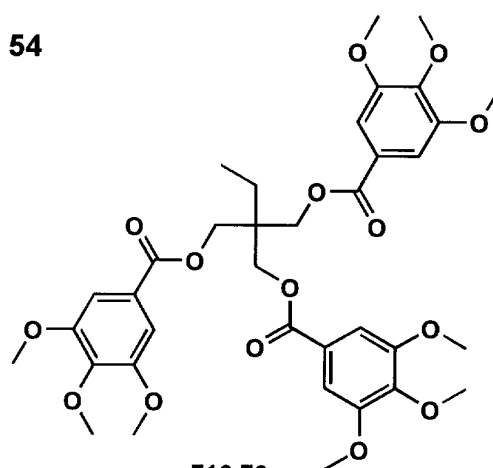
522.54

53



612.62

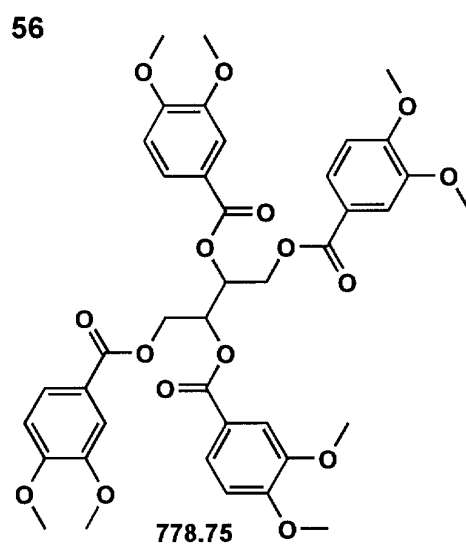
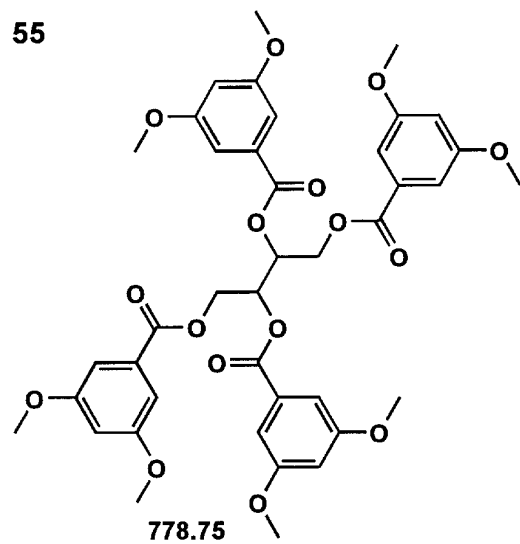
54



716.73

【 0 1 1 9 】

【化 2 2】

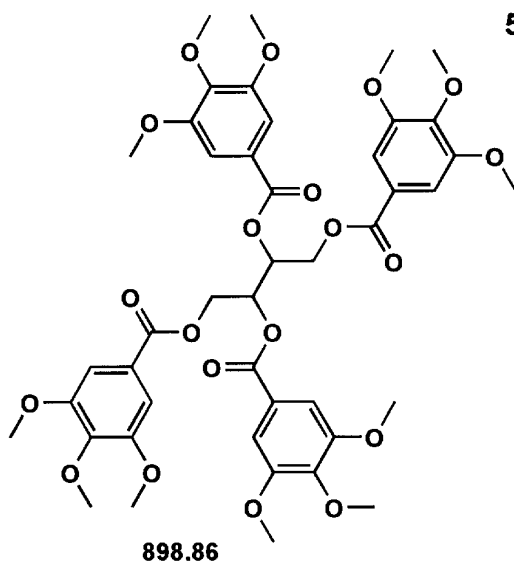


10

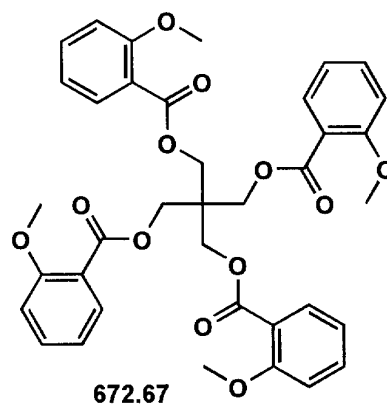
【 0 1 2 0 】

【化 2 3】

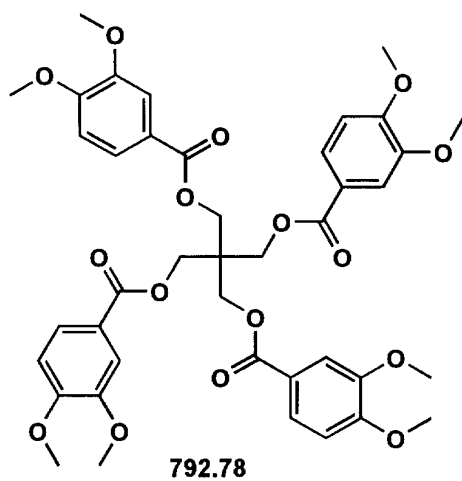
57



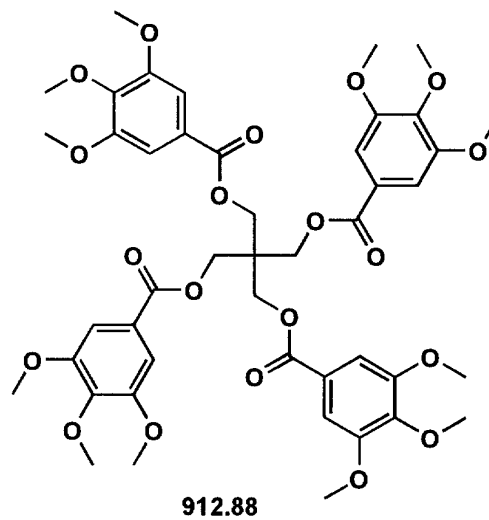
58



59



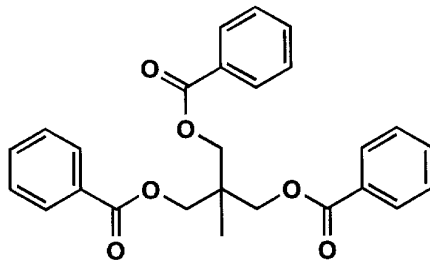
60



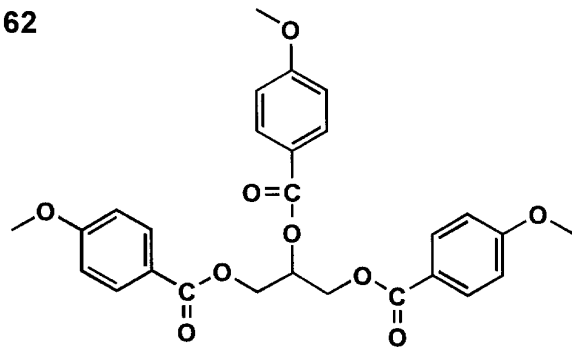
【 0 1 2 1 】

【化 2 4】

61

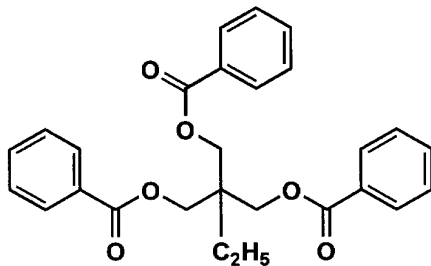


62

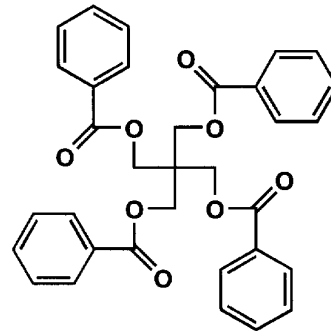


10

63

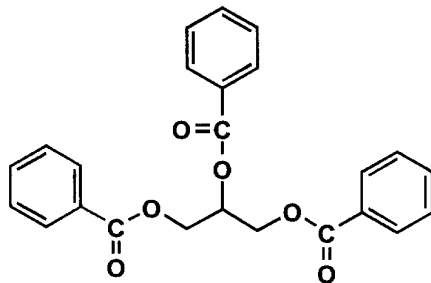


64



20

65



30

【 0 1 2 2 】

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。

【 0 1 2 3 】

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。

40

【 0 1 2 4 】

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。

【 0 1 2 5 】

50

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。

【0126】

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。

【0127】

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、ジフェニルピフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等が挙げられる。

10

【0128】

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。

【0129】

多価カルボン酸は次の一般式(b)で表される。

【0130】

一般式(b) $R^{1,2} (COOH)_{m1,2} (OH)_{n1,2}$

但し、 $R^{1,2}$ は $(m1,2 + n1,2)$ 価の有機基、 $m1,2$ は2以上の正の整数、 $n1,2$ 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。

20

【0131】

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。

【0132】

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。

30

【0133】

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。

【0134】

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。

【0135】

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。

40

【0136】

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。

【0137】

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

50

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。

【0138】

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-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。

10

【0139】

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。

【0140】

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。

20

【0141】

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。

【0142】

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。

【0143】

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、位相差の環境変動も抑制されるため好ましい。

30

【0144】

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。

【0145】

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。

【0146】

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。

40

【0147】

（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は、紫外線吸収剤を含有することでもできる。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

50

好ましくは 5 % 以下、更に好ましくは 2 % 以下である。

【 0 1 4 8 】

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。

【 0 1 4 9 】

例えば、5 - クロロ - 2 - (3 , 5 - ジ - s e c - ブチル - 2 - ヒドロキシルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、(2 - 2 H - 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 1 0 9、チヌビン 1 7 1、チヌビン 2 3 4、チヌビン 3 2 6、チヌビン 3 2 7、チヌビン 3 2 8、チヌビン 9 2 8 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。

【 0 1 5 0 】

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。

【 0 1 5 1 】

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。

【 0 1 5 2 】

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。

【 0 1 5 3 】

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 - 1 4 8 4 3 0 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。

【 0 1 5 4 】

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。

【 0 1 5 5 】

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。

【 0 1 5 6 】

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 3 0 ~ 2 0 0 μ m の場合は、偏光板保護フィルムに対して 0 . 5 ~ 1 0 質量 % が好ましく、0 . 6 ~ 4 質量 % が更に好ましい。

【 0 1 5 7 】

(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。

【 0 1 5 8 】

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。

【 0 1 5 9 】

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

10

20

30

40

50

、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 - ヒドロシンナマミド)、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス(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。

10

【0160】

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。

20

【0161】

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。

【0162】

(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。

【0163】

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。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。

30

【0164】

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。

40

【0165】

微粒子の一次粒子の平均粒径は5 ~ 400 nmが好ましく、更に好ましいのは10 ~ 300 nmである。

【0166】

これらは主に粒径0.05 ~ 0.3 μmの二次凝集体として含有されていてもよく、平均粒径100 ~ 400 nm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。

【0167】

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

50

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。

【0168】

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。

【0169】

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。

【0170】

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。

【0171】

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。

【0172】

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プ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。

【0173】

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。

【0174】

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 Hi-Mixer）等のインラインミキサー等が好ましく用いられる。

【0175】

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。

【0176】

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。

【0177】

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。

【0178】

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。

【0179】

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。

【０１８０】

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。

【０１８１】

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、例えばアセトンと溶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。

【０１８２】

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。

【０１８３】

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。

【０１８４】

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。

【０１８５】

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。

【０１８６】

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。

【０１８７】

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。

【０１８８】

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。

【０１８９】

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。

【０１９０】

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。

【０１９１】

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。

【０１９２】

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。

【0193】

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。

【0194】

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。

【0195】

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。

【0196】

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。

【0197】

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。

【0198】

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。

【0199】

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。

【0200】

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。

【0201】

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。

【0202】

ここで、ドープの流延について説明する。

【0203】

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。

【0204】

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。

【0205】

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。

【0206】

10

20

30

40

50

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。

【0207】

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。

【0208】

本発明においては、残留溶媒量は下記式で定義される。

【0209】

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

尚、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115で1時間の加熱後の質量である。

【0210】

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。

【0211】

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。

【0212】

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。

【0213】

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。

【0214】

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。

【0215】

セルロースエステルフィルムの膜厚は、20～60μmであるが、30～55μmが好ましく、35～50μmがより好ましい。幅は、1～4mのものが用いられる。特に幅1.4～4mのものが好ましく用いられ、特に好ましくは1.6～3mである。4mを超えると搬送が困難となる。

【0216】

本発明で目標とする位相差値 R_o 、 R_t を得るには、セルロースエステルフィルムが本発明の構成をとり、更に搬送張力の制御、延伸操作により屈折率制御を行うことが好ましい。本発明において、好ましい位相差値は、 R_o が40～100、かつ R_t が180～300であり、より好ましくは、 R_o が50～90かつ R_t が190～250、更に好ましくは R_o が、60～80かつ R_t が200～230である。

【0217】

例えば、長手方向の張力を低くまたは高くすることで位相差値を変動させることが可能となる。

【0218】

また、フィルムの長手方向(製膜方向)およびそれとフィルム面内で直交する方向、即ち幅手方向に対して、逐次または同時に2軸延伸もしくは1軸延伸することができる。

10

20

30

40

50

【0219】

互いに直交する2軸方向の延伸倍率は、それぞれ最終的には流延方向に0.8~1.5倍、幅方向に1.1~2.5倍の範囲とすることが好ましく、流延方向に0.8~1.0倍、幅方向に1.2~2.0倍に範囲で行うことが好ましい。

【0220】

延伸温度は120 ~ 200 が好ましく、さらに好ましくは150 ~ 200 であり、さらに好ましくは150 を超えて190 以下で延伸するのが好ましい。

【0221】

フィルム中の残留溶媒は20~0%が好ましく、さらに好ましくは15~0%で延伸するのが好ましい。

10

【0222】

具体的には155 で残留溶媒が11%で延伸する、あるいは155 で残留溶媒が2%で延伸するのが好ましい。もしくは160 で残留溶媒が11%で延伸するのが好ましく、あるいは160 で残留溶媒が1%未満で延伸するのが好ましい。

【0223】

ウェブを延伸する方法には特に限定はない。例えば、複数のロールに周速差をつけ、その間でロール周速差を利用して縦方向に延伸する方法、ウェブの両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を進行方向に広げて縦方向に延伸する方法、同様に横方向に広げて横方向に延伸する方法、あるいは縦横同時に広げて縦横両方向に延伸する方法などが挙げられる。もちろんこれ等の方法は、組み合わせて用いてもよい。

20

【0224】

また、所謂テンター法の場合、リニアドライブ方式でクリップ部分を駆動すると滑らかな延伸を行うことができ、破断等の危険性が減少できるので好ましい。

【0225】

製膜工程のこれらの幅保持あるいは横方向の延伸はテンターによって行うことが好ましく、ピンテンターでもクリップテンターでもよい。

【0226】

本発明のセルロースエステルフィルムの遅相軸または進相軸がフィルム面内に存在し、製膜方向とのなす角を $\theta 1$ とすると $\theta 1$ は -1° 以上 $+1^{\circ}$ 以下であることが好ましく、 -0.5° 以上 $+0.5^{\circ}$ 以下であることがより好ましい。

30

【0227】

この $\theta 1$ は配向角として定義でき、 $\theta 1$ の測定は、自動複屈折計KOBRA-21ADH(王子計測機器)を用いて行うことができる。 $\theta 1$ が各々上記関係を満たすことは、表示画像において高い輝度を得ること、光漏れを抑制または防止することに寄与でき、カラー液晶表示装置においては忠実な色再現を得ることに寄与できる。

【0228】

セルロースエステルフィルムの物性

本発明に係るセルロースエステルフィルムの透湿度は、40、90%RHで300~1800g/m²・24hが好ましく、更に400~1500g/m²・24hが好ましく、40~1300g/m²・24hが特に好ましい。透湿度はJIS Z 0208に

40

【0229】

本発明に係るセルロースエステルフィルムは破断伸度は10~80%であることが好ましく20~50%であることが更に好ましい。

【0230】

本発明に係るセルロースエステルフィルムの可視光透過率は90%以上であることが好ましく、93%以上であることが更に好ましい。

【0231】

本発明に係るセルロースエステルフィルムのヘイズは1%未満であることが好ましく0~0.1%であることが特に好ましい。

50

【 0 2 3 2 】

また、本発明のセルロースエステルフィルムにさらに液晶層を塗布することにより、さらに広い範囲にわたる位相差値を得ることが出来る。

【 0 2 3 3 】

偏光板

本発明のセルロースエステルフィルムを、偏光板保護フィルムとした偏光板、それを用いた本発明の液晶表示装置に使用することができる。

【 0 2 3 4 】

本発明の偏光板は、前記本発明のセルロースエステルフィルムを偏光板保護フィルムとして用いて、偏光子の少なくとも一方の面に貼合した偏光板であることが特徴である。本発明の液晶表示装置は、少なくとも一方の液晶セル面に、本発明に係る偏光板が、粘着層を介して貼り合わされたものであることが特徴である。

10

【 0 2 3 5 】

本発明の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の偏光子側をアルカリ鹼化処理し、沃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。

【 0 2 3 6 】

もう一方の面には該セルロースエステルフィルムを用いても、また他の偏光板保護フィルムを貼合することが好ましい。膜厚は $20\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $25\ \mu\text{m} \sim 55\ \mu\text{m}$ である。

20

【 0 2 3 7 】

例えば、市販のセルロースエステルフィルム（例えば、コニカミノルタタック KC8UX、KC5UX、KC8UCR3、KC8UCR4、KC8UCR5、KC8UY、KC4UY、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）も好ましく用いられる。

【 0 2 3 8 】

表示装置の表面側に用いられる偏光板保護フィルムには、防眩層あるいはクリアハードコート層のほか、反射防止層、帯電防止層、防汚層、バックコート層を有することが好ましい。

30

【 0 2 3 9 】

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。

【 0 2 4 0 】

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。偏光子の膜厚は $5 \sim 30\ \mu\text{m}$ が好ましく、特に $10 \sim 20\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

40

【 0 2 4 1 】

また、特開 2003-248123 号公報、特開 2003-342322 号公報等に記載のエチレン単位の含有量 1～4 モル%、重合度 2000～4000、けん化度 99.0～99.99 モル%のエチレン変性ポリビニルアルコールも好ましく用いられる。

【 0 2 4 2 】

中でも熱水切断温度が $66 \sim 73$ であるエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムが好ましく用いられる。

【 0 2 4 3 】

又、フィルムの TD 方向に 5 cm 離れた二点間の熱水切断温度の差が 1 以下であるこ

50

とが、コーナームラを低減させるうえで更に好ましく、更にフィルムのTD方向に1cm離れた二点間の熱水切断温度の差が0.5以下であることが、コーナームラを低減させるうえで更に好ましい。

【0244】

このエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムを用いた偏光子は、偏光性能および耐久性能に優れているうえに、コーナームラが少なく、大型液晶表示装置に特に好ましく用いられる。

【0245】

以上のようにして得られた偏光子は、通常、その両面または片面に保護フィルムが貼合されて偏光板として使用される。貼合する際に用いられる接着剤としては、PVA系の接着剤やウレタン系の接着剤などを挙げることができるが、中でもPVA系の接着剤が好ましく用いられる。

【0246】

液晶表示装置

本発明の偏光板を液晶表示装置に用いることによって、種々の視認性に優れた本発明の液晶表示装置を作製することができる。

【0247】

本発明のセルロースエステルフィルムはSTN、TN、OCB、HAN、VA(MVA、PVA)、IPS、OCBなどの各種駆動方式の液晶表示装置に用いることができる。

【0248】

好ましくはVA(MVA、PVA)型液晶表示装置である。

【0249】

特に画面が30型以上の大画面の液晶表示装置であっても、環境変動が少なく、光漏れが低減された、色味むら、正面コントラストなど視認性に優れた液晶表示装置を得ることができる。

【実施例】

【0250】

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

【0251】

実施例1

《セルロースエステルフィルム101～121の作製》

(セルロースエステルフィルム101の作製)

微粒子分散液

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。

【0252】

微粒子添加液

メチレンクロライドを入れた溶解タンクに、セルロースエステルB(アセチル基置換度2.9、残存水酸基0.1、Mn80000、Mw/Mn2.4)を添加し、加熱して完全に溶解させた後、これを安積濾紙(株)製の安積濾紙No.244を使用して濾過した。濾過後のセルロースエステル溶液を十分に攪拌しながら、ここに微粒子分散液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、微粒子添加液を調製した。

【0253】

メチレンクロライド 99質量部

セルロースエステルB 4質量部

微粒子分散液 11質量部

10

20

30

40

50

セルロースエステル（アセチル基置換度 1.56、プロピル基置換度 0.9、残存水酸基 0.54、 M_n 55000、 M_w/M_n 2.4）を用い、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、更に可塑剤及び紫外線吸収剤を添加、溶解させた。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。

【0254】

主ドープ液 100 質量部に微粒子添加液を 2 質量部加えて、インラインミキサー（東レ静止型管内混合機 Hi-Mixer、SWJ）で十分に混合し、次いでベルト流延装置を用い、幅 2 m のステンレスバンド支持体に均一に流延した。ステンレスバンド支持体上で、残留溶媒量が 110 % になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスバンド支持体から剥離した。剥離の際に張力をかけて縦（MD）延伸倍率が 1.02 倍となるように延伸し、次いで、テンターでウェブ両端部を把持し、幅手（TD）方向の延伸倍率が 1.3 倍となるように延伸した延伸開始時の残留溶媒は 30 % であった。延伸後、その幅を維持したまま数秒間保持し、幅方向の張力を緩和させた後幅保持を解放し、更に 125 に設定された第 3 乾燥ゾーンで 30 分間搬送させて乾燥を行い、幅 1.5 m、かつ端部に幅 1 cm、高さ 8 μ m のナーリングを有する膜厚 40 μ m の本発明のセルロースエステルフィルム 101 を作製した。

【0255】

主ドープ液の組成

メチレンクロライド	300 質量部
エタノール	57 質量部
セルロースエステル	100 質量部
位相差上昇化合物（化合物 a）	5 質量部
エステル化合物（化合物 5）	8 質量部
一般式（1）で表される化合物（3）	5 質量部
可塑剤（多価アルコールエステル 54）	3 質量部

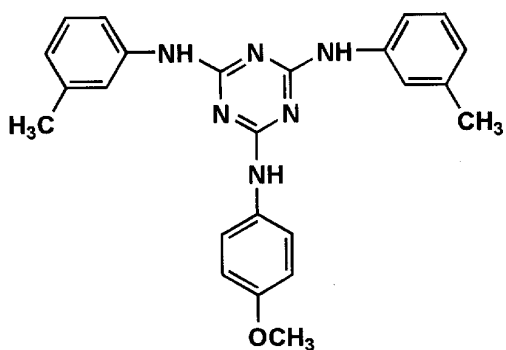
【0256】

10

20

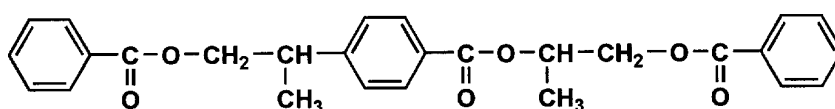
【化 2 5】

化合物a

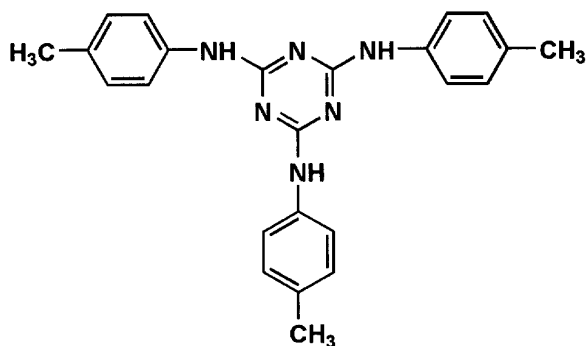


10

化合物b

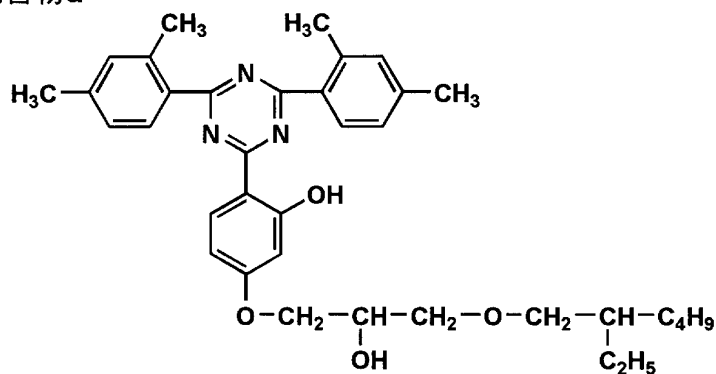


化合物c



20

化合物d



30

40

【 0 2 5 7】

(セルロースエステルフィルム 1 0 2 ~ 1 2 1 の作製)

セルロースエステル、エステル化合物、位相差上昇化合物、一般式(1)で表される化合物を表1に記載のように変更した以外は、上記と同様にして本発明のセルロースエステルフィルム 1 0 2 ~ 1 2 1 を作製した。

【 0 2 5 8】

アップ屈折率計(1T)と分光光源を用いて、得られたセルロースエステルフィルム 1 0 1 ~ 1 2 1 の平均屈折率を測定した。また、市販のマイクロメータを用いて、セルロー

50

スエステルフィルムの各試料の厚さを測定した。

【 0 2 5 9 】

自動複屈折計 K O B R A - 2 1 A D H (王子計測機器株式会社製) を用いて、温度 2 3 、湿度 5 5 % R H の環境下 2 4 時間放置したセルロースエステルフィルムの各試料について、同環境下、波長が 5 8 9 n m において位相差フィルムの各試料のリタレーション測定を行った。

【 0 2 6 0 】

上述の平均屈折率と膜厚を下記式に入力し、面内位相差値 R_o 、厚み方向の位相差値 R_t を求めた。また、遅相軸の方向も同時に測定した。

【 0 2 6 1 】

$$R_o = (n_x - n_y) \times d$$

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

式中、 n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率、 d はフィルムの厚さ (n m) である。

【 0 2 6 2 】

《評価項目、評価方法》

得られたセルロースエステルフィルムを用い、以下の評価を行った。

【 0 2 6 3 】

ブリードアウト評価

セルロースエステルフィルムを 8 0 、 9 0 % R H の高温高湿雰囲気下に 1 0 0 0 時間放置後、フィルム表面のブリードアウトの評価をした。

【 0 2 6 4 】

：フィルム表面にブリードアウトが全くない

○：フィルム表面に部分的なブリードアウトがかすかに分かるが、使用には全く問題ない

：フィルム表面に全面的なブリードアウトが分かる

×：フィルム表面に全面的なブリードアウトがハッキリ分かる

ヘイズ

上記作製したセルロースエステルフィルムについて、6 0 、 9 0 %、1 2 0 時間保存後のヘイズ値を測定した。測定はフィルム試料 1 枚で、日本電色工業株式会社製 N D H 2 0 0 0 を用い J I S - K 7 1 3 6 に従って測定した。

【 0 2 6 5 】

(温湿度変化に対する位相差値変動)

作製したセルロースエステルフィルムを、2 3 5 5 % R H 及び 5 0 2 0 % R H の環境にて 5 時間以上調湿した後、同環境でそれぞれ測定した位相差値 (R_t) の比を取り、位相差値変動を評価した。

【 0 2 6 6 】

：位相差値変動が 5 % 未満

○：位相差値変動が 5 % ~ 1 4 %

：位相差値変動が 1 5 % ~ 2 4 %

×：位相差値変動が 2 5 % 以上

《偏光板の作製》

(偏光板 A) の作製

得られたセルロースエステルフィルム 1 0 1 ~ 1 2 1 を用い、下記方法により偏光板 A を作製した。

【 0 2 6 7 】

厚さ、1 2 0 μ m のポリビニルアルコールフィルムを、一軸延伸 (温度 1 1 0 、延伸倍率 5 倍) した。これをヨウ素 0 . 0 7 5 g、ヨウ化カリウム 5 g、水 1 0 0 g からなる水溶液に 6 0 秒間浸漬し、次いでヨウ化カリウム 6 g、ホウ酸 7 . 5 g、水 1 0 0 g からなる 6 8 の水溶液に浸漬した。これを水洗、乾燥し偏光膜を得た。

10

20

30

40

50

【 0 2 6 8 】

次いで、下記工程 1 ～ 5 に従って偏光膜と前記セルロースエステルフィルム 1 0 1 ～ 1 2 1 と、裏面側には下記偏光板 B の作製の際作製した裏面側セルロースエステルフィルムを偏光板保護フィルムとして貼り合わせて偏光板を作製した。

【 0 2 6 9 】

工程 1：セルロースエステルフィルム 1 0 1 ～ 1 2 1 を 6 0 の 2 モル / l の水酸化ナトリウム溶液に 9 0 秒間浸漬し、次いで水洗し乾燥して表面を鹸化したセルロースエステルフィルムを得た。

【 0 2 7 0 】

工程 2：前記偏光膜を固形分 2 質量 % のポリビニルアルコール接着剤槽中に 1 ～ 2 秒浸漬した。

10

【 0 2 7 1 】

工程 3：工程 2 で偏光膜に付着した過剰の接着剤を軽く拭き除き、これを工程 1 で処理したセルロースエステルフィルムの上にのせ、更に裏面側セルロースエステルフィルムをのせて配置した。

【 0 2 7 2 】

工程 4：工程 3 で積層したセルロースエステルフィルム 1 0 1 ～ 1 2 1 と偏光膜と裏面側セルロースエステルフィルムを圧力 2 0 ～ 3 0 N / c m ²、搬送スピードは約 2 m / 分で貼合した。

【 0 2 7 3 】

20

工程 5：8 0 の乾燥機中に工程 4 で作製した偏光膜とセルロースエステルフィルム 1 0 1 ～ 1 2 1 と裏面側セルロースエステルフィルムとを貼り合わせた試料を 2 分間乾燥し、偏光板 A を作製した。

【 0 2 7 4 】

(偏光板 B の作製)

上記の偏光板 A の作製において、前記セルロースエステルフィルム 1 0 1 ～ 1 2 1 を用いて作製する代わりに、下記裏面側セルロースエステルフィルムを用いて偏光板を作製する以外は同様の方法で、偏光板 B を作製した。

【 0 2 7 5 】

(裏面側セルロースエステルフィルムの作製)

30

微粒子分散液

微粒子 1 1 質量部

エタノール 8 9 質量部

以上をディゾルバーで 5 0 分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。

【 0 2 7 6 】

微粒子添加液

メチレンクロライドを入れた溶解タンクにセルロースエステル B を添加し、加熱して完全に溶解させた後、これを安積濾紙 (株) 製の安積濾紙 No . 2 4 4 を使用して濾過した。濾過後のセルロースエステル溶液を十分に攪拌しながら、ここに上記微粒子分散液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、微粒子添加液を調製した。

40

【 0 2 7 7 】

メチレンクロライド 9 9 質量部

セルロースエステル B 4 質量部

微粒子分散液 1 1 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 B (アセチル基置換度 2 . 9、M n 8 0 0 0 0、M w / M n 2 . 4) 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、更に可塑剤及び紫外線吸収剤を添加、溶解させた。これ

50

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。

【0278】

主ドープ液 100 質量部と微粒子添加液 5 質量部となるように加えて、インラインミキサー（東レ静止型管内混合機 Hi-Mixer、SWJ）で十分に混合し、次いでベルト流延装置を用い、幅 2 m のステンレスバンド支持体に均一に流延した。ステンレスバンド支持体上で、残留溶媒量が 110 % になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスバンド支持体から剥離した。剥離の際に張力をかけて縦（MD）延伸倍率が 1.1 倍となるように延伸し、次いで、テンターでウェブ両端部を把持し、幅手（TD）方向の延伸倍率が 1.1 倍となるように延伸した。延伸後、その幅を維持したまま数秒間保持し、幅方向の張力を緩和させた後幅保持を解放し、更に 125 に設定された第 3 乾燥ゾーンで 30 分間搬送させて乾燥を行い、幅 1.5 m、かつ端部に幅 1 cm、高さ 8 μ m のナーリングを有する膜厚 60 μ m、位相差値 $R_o = 3$ nm、 $R_t = 50$ nm のセルロースエステルフィルムを作製した。

10

【0279】

主ドープ液の組成

メチレンクロライド	300 質量部
エタノール	57 質量部
セルロースエステル B	100 質量部
可塑剤（トリフェニルホスフェート）	9.5 質量部
可塑剤（エチルフタリルエチルグリコレート）	2.2 質量部
紫外線吸収剤（チヌピン 928（チバ・ジャパン（株）））	1.1 質量部
紫外線吸収剤（チヌピン 171（チバ・ジャパン（株）））	0.6 質量部

20

《液晶表示装置の作製》

得られた偏光板を用い、以下のように液晶表示装置を作製した。

【0280】

SONY 製 20 型ディスプレイ KLV-20AP2 の予め貼合されていた両面の偏光板を剥がして、上記作製した偏光板 A、偏光板 B をそれぞれ液晶セルのガラス面に貼合した。

【0281】

その際、偏光板 A をバックライト側に用い、その偏光板の貼合の向きは、前記セルロースエステルフィルム 101 ~ 121 の面が、液晶セル側となるように、かつ、予め貼合されていた偏光板と同一の方向に吸収軸が向くように行い、液晶表示装置 101 ~ 121 を各々作製した。

30

【0282】

《評価》

《コーナームラの評価》

上記方法により得られた各液晶表示装置を、温度 45 ± 2 、湿度 $95 \pm 3\%$ RH の環境下に 24 時間保管した。その後すぐさま温度 23 、湿度 55% RH の部屋に移し、パネルバックライトを点灯させる。点灯から 24 時間後、黒表示させた状態での四隅の正面輝度を測定し、平均値を算出する。なお、ここでいう「四隅」とは、有効表示画面の対角線上であって、隅からの距離が 50 mm のところをいう。

40

【0283】

各液晶表示装置について、コーナームラの発生を、上記四隅の正面輝度の平均値と、画面中央部の正面輝度との比によって、下記の 4 段階で評価した。評価ランクは以下のとおりである。なお、液晶表示装置の画面中央部の正面輝度を 1 とした。得られた結果を下記の表 1 に示した。

【0284】

評価ランク

：コーナームラの発生なし

（四隅正面輝度平均； $1.00 \sim 1.05$ ）

50

- ：裸眼ではコーナームラ認識できない
(四隅正面輝度平均；1.06～1.10)
- ：コーナームラとして見えるが、使用にあたって支障はない
(四隅正面輝度平均；1.11～1.20)
- ×：表示品質上問題がある
(四隅正面輝度平均；1.21以上)。

【0285】

(コントラストムラ)

作製した各液晶表示装置を1000時間点灯した後、液晶表示装置の視野角特性の評価を、ELDIM社製EZ-contrastを用い黒表示及び白表示時の透過光量を測定して行った。視野角の評価はコントラスト＝(白表示時の透過光量) / (黒表示時の透過光量)を算出し下記基準にて評価を行った。

10

【0286】

コントラスト10の視野角を示す角度を指標にコントラストムラがあるかどうかの評価を行った。

【0287】

- ：コントラストムラの発生がない
 - ：コントラストムラが僅かに発生した、が、使用には全く問題ない
 - ：コントラストムラが発生した
 - ×：コントラストムラが強く発生し、実用上問題がある
- 結果を下記表1に示した。

20

【0288】

【表 1】

セルロース エステル フィルムNo.	セルロース エステル			添加剤		屈折率 ($\times 10^{-3}$)		膜厚 (μm)	評価				備考	
	残存 水酸基	ac		※ A	※ B	(ny-nx)	※ C		フィルムでの評価		液晶表示装置での評価			
		pro							ブリード アウト	ヘイズ	位相差 変動	コーナ- ムラ		コントラスト ムラ
101	0.54	1.56	0.90	化合物 a	(3)	2.0	5.0	40	◎	0.12	◎	◎	◎	本発明
102	0.54	1.56	0.90	化合物 a	(3)	1.3	4.1	54	◎	0.13	○	◎	◎	本発明
103	0.54	1.56	0.90	化合物 a	(3)	2.2	7.0	30	◎	0.14	◎	○	◎	本発明
104	0.54	1.56	0.90	化合物 a	(3)	2.0	5.0	65	○	0.19	×	×	△	比較
105	0.54	1.56	0.90	化合物 a	(3)	2.5	4.8	39	◎	0.17	○	◎	◎	本発明
106	0.54	1.56	0.90	化合物 a	(3)	2.3	6.1	30	◎	0.17	◎	○	○	本発明
107	0.54	1.56	0.90	化合物 a	(3)	3.3	6.4	29	◎	0.15	○	○	◎	本発明
108	0.54	1.56	0.90	化合物 a	(3)	5.5	15.5	22	○	0.22	×	△	×	比較
109	0.54	1.56	0.90	化合物 a	無し	1.3	4.1	52	○	0.30	○	○	◎	本発明
110	0.54	1.56	0.90	化合物 a	(13)	1.3	4.1	50	○	0.18	○	◎	○	本発明
111	0.54	1.56	0.90	化合物 a	(1)	1.3	4.1	50	○	0.16	○	○	◎	本発明
112	0.54	1.56	0.90	なし	(3)	0.4	1.8	70	○	0.33	×	×	×	比較
113	0.54	1.56	0.90	化合物 b	(3)	1.0	2.5	50	×	0.68	△	△	×	比較
114	0.54	1.56	0.90	化合物 c	(3)	1.2	3.8	56	◎	0.20	○	◎	○	本発明
115	0.54	1.56	0.90	化合物 d	(3)	1.3	4.0	50	○	0.23	◎	○	○	本発明
116	0.20	2.80	0.00	化合物 a	(3)	0.9	3.0	58	○	0.54	×	×	△	比較
117	0.34	1.92	0.74	化合物 a	(3)	1.5	3.9	53	◎	0.20	○	◎	◎	本発明
118	0.67	1.22	1.11	化合物 a	(3)	1.7	4.0	48	◎	0.10	◎	◎	◎	本発明
119	0.73	1.43	0.84	化合物 a	(3)	1.7	4.3	48	◎	0.18	○	○	◎	本発明
120	0.82	1.12	1.06	化合物 a	(3)	2.3	5.9	35	○	0.14	○	○	◎	本発明
121	0.54	2.46	0.00	化合物 a	(3)	1.1	3.8	50	○	0.19	○	◎	○	本発明

ac：アセチル基置換度

pro：プロピル基置換度

※A：位相差上昇化合物

※B：一般式(1)で表される化合物

※C： $((nx+ny)/2-nz)$

※ A : 位相差上昇化合物

※ B : 一般式(1)で表される化合物

※ C : $((nx+ny)/2-nz)$

ac : アセチル基置換度

pro : プロピル基置換度

【0289】

表1の結果から、本発明のセルロースエステルフィルムは、ブリードアウト性能、位相差値変動、ヘイズ値に優れており、また、本発明の偏光板からなる液晶表示装置は、コーナ-むら、コントラストムラにも優れていることが明らかである。

10

20

30

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-113239(JP,A)
特開2006-169303(JP,A)
特開2008-150592(JP,A)
特開2007-301847(JP,A)
特開2004-191906(JP,A)
国際公開第2007/023929(WO,A1)
特開2003-294944(JP,A)
特開2007-003679(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J	5/00 - 5/02
C08J	5/12 - 5/22
G02B	5/30
G02F	1/1335