

(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
2014 年 7 月 31 日(31.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/115709 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 1/08 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051075
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 21 日(21.01.2014)
- (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 2013-012083 2013 年 1 月 25 日(25.01.2013) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大坪 崇徳(OHTSUBO Takanori); 〒
2908585 千葉県市原市八幡海岸通 1 2 番地 D
I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 田尻 裕
輔(TAJIRI Yusuke); 〒2908585 千葉県市原市八幡
海岸通 1 2 番地 D I C 株式会社 千葉工場内
Chiba (JP). 吉村 洋志(YOSHIMURA Hiroshi); 〒
2908585 千葉県市原市八幡海岸通 1 2 番地 D
I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1010063
東京都千代田区神田淡路町二丁目 1 0 1 番地
ワテラストワー D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, 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, 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, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYESTER-BASED MODIFIER COMPOSITION FOR CELLULOSE ESTER RESIN, CELLULOSE ESTER OP-
TICAL FILM, AND PROTECTIVE FILM FOR POLARIZING PLATE

(54) 発明の名称: セルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物、セルロースエステル光学フィル
ム及び偏光板用保護フィルム

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an optical film having excellent dimensional stability, in particular, a protective film for a polarizer. Provided are the following: a polyester-based modifier composition for a cellulose ester resin, the modifier composition containing a polyester resin obtained by reacting a diol with a dicarboxylic acid, wherein the number average molecular weight (Mn), as measured by gel permeation chromatography (GPC), of the modifier composition is 350-2,000 and the content of polyester resins having molecular weights lower than 350 in the modifier composition is 5 mass % or lower; a cellulose ester optical film that contains the modifier composition and a cellulose ester resin; and a protective film for a polarizing plate, which is obtained by flow casting on a metal support a resin solution which is obtained by dissolving the modifier composition for a cellulose ester resin and a cellulose ester resin in an organic solvent, and then distilling and drying the organic solvent.

(57) 要約: 本発明は寸法安定性に優れる光学フィルム、特に偏光子保護フィルムを提供することを目的として、ジオールとジカルボン酸とを反応させて得られるポリエステル樹脂を含むセルロースエステル樹脂用改質剤組成物であり、該改質剤組成物のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC) 法による数平均分子量 (Mn) が 350~2,000 の範囲で、且つ、該改質剤組成物中に含まれる分子量が 350 より小さいポリエステル樹脂の含有率が 5 質量%以下であるセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物、該改質剤組成物とセルロースエステル樹脂とを含有してなるセルロースエステル光学フィルム及び該セルロースエステル樹脂用改質剤組成物とセルロースエステル樹脂とを有機溶剤に溶解して得られる樹脂溶液を、金属支持体上に流延させ、次いで前記有機溶剤を留去し乾燥させることにより得られる偏光板用保護フィルムを提供する。

WO 2014/115709 A1

明 細 書

発明の名称：

セルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物、セルロースエステル光学フィルム及び偏光板用保護フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、寸法安定性に優れる光学フィルムが得られるポリエステル系改質剤組成物、該改質剤組成物を用いて得られるセルロースエステル光学フィルム及び該改質剤組成物を用いて得られる偏光板用保護フィルムに関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶表示装置（ＬＣＤ）は、省スペース、省エネルギーであることから、ＴＶ、パソコン、携帯電話などへの液晶ディスプレイの利用が増大している。このようなＬＣＤの需要の伸びに基づき、ＬＣＤの供給量も伸びており、これに伴いＬＣＤの偏光子を保護する光学フィルム（偏光板用保護フィルム）に対して種々の表面物性の向上など、フィルムの品質向上が重要になってきている。

[0003] ＬＣＤに要求される特性の一つに視認性がある。視認性の向上にはＬＣＤに組み込まれる表示ディスプレイ、中でも偏光板の最外層を構成する偏光板用保護フィルムの寸法安定性、具体的には、経時的な劣化による寸法安定性や熱による寸法安定が不可欠である。ＬＣＤの偏光板用保護フィルムとしては、主にセルロースエステルフィルムが用いられている。このフィルムはバックライトのＬＥＤによる発熱により、寸法が変化するという問題が発生している。

[0004] 前記偏光板用保護フィルムの寸法安定性を向上させるために、例えば、トリフェニルフォスフェイト（ＴＰＰ）をセルロースエステルフィルムに含有させることが知られている。また、脂肪族多価アルコールと１種以上のモノカルボン酸との多価アルコールエステルからなる有機酸エステル化合物をセルロースエステルフィルムに含有させることが知られている（例えば、特許文

献 1 参照)。しかしながら、近年の光学フィルムは環境の影響をより受けやすい薄膜化が進み、その為、特許文献 1 に記載のセルロースエステルフィルムでは、十分な寸法安定性を奏することが困難となっている。

[0005] また、光学フィルムを製造する際に、寸法を維持する層を光学フィルム上に共押し出しにより形成する技術も知られている（例えば、特許文献 2 参照）。しかしながら、この技術は製造ラインが煩雑となる問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開 2 0 0 4 - 3 2 3 7 4 9 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 2 - 1 7 9 7 3 1 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は、煩雑な製造ラインを必要とすることなく、寸法安定性に優れる光学フィルムが得られるポリエステル系改質剤組成物、該改質剤組成物を用いて得られるセルロースエステル光学フィルム及び該ポリエステル系改質剤組成物を用いて得られる偏光板用保護フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、ジオールとジカルボン酸とを反応させて得られるポリエステル樹脂を含むセルロースエステル樹脂用改質剤組成物であり、該改質剤組成物の分子量が特定範囲であり、しかも、該改質剤組成物中にある小さい分子量のポリエステル樹脂の量が少ない改質剤組成物を用いることにより煩雑な製造ラインを必要とすることなく、寸法安定性に優れる光学フィルムが得られること等を見出し、本発明を完成するに至った、

[0009] 即ち、本発明は、ジオールとジカルボン酸とを反応させて得られるポリエステル樹脂を含むセルロースエステル樹脂用改質剤組成物であり、該改質剤

組成物のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（GPC）法による数平均分子量（ M_n ）が350～2,000の範囲で、且つ、該改質剤組成物に含まれる分子量が350より小さいポリエステル樹脂の含有率が5質量%以下であることを特徴とするセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物を提供するものである。

[0010] また、本発明は、前記セルロースエステル樹脂用ポリエステル樹脂系改質剤組成物とセルロースエステル樹脂とを含有してなることを特徴とするセルロースエステル光学フィルムを提供するものである。

[0011] 更に、本発明は、前記セルロースエステル樹脂用ポリエステル樹脂系改質剤組成物とセルロースエステル樹脂とを有機溶剤に溶解して得られる樹脂溶液を、金属支持体上に流延させ、次いで前記有機溶剤を留去し乾燥させて得ることを特徴とする偏光板用保護フィルムを提供するものである。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、寸法安定性に優れる光学フィルムが得られるセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物を提供することができる。この改質剤を用いることにより、偏光板用保護フィルム、光学補償フィルム、位相差フィルムなどの光学フィルムを得ることができる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明のセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物は、ジオールとジカルボン酸とを反応させて得られるポリエステル樹脂を含むセルロースエステル樹脂用改質剤組成物であり、該改質剤組成物のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（GPC）法による数平均分子量（ M_n ）が350～2,000の範囲で、且つ、該改質剤組成物に含まれる分子量が350より小さいポリエステル樹脂の含有率が5質量%以下であることを特徴とする。GPC法による（ M_n ）が350より小さいと光学フィルム中の揮発成分が増加し、寸法安定性と共に、耐熱性に優れる光学フィルムが得にくくなることから好ましくない。また、（GPC）法による（ M_n ）が2,000より大きいと光学フィルム基材との相溶性が低下しフィルム白濁の原因と

なるため好ましくない。(GPC)法による(Mn)は500~1,800が好ましく、500~1,700がより好ましい。

[0014] 本発明のセルロースエステル樹脂用改質剤組成物中の分子量が350より小さいポリエステル樹脂の含有率が5質量%を超えると、得られる光学フィルムの寸法安定性が良好でなくなることから好ましくない。前記含有率は0質量%が理想であるが、改質剤を製造する際の現実的な観点から3質量%以下が好ましい。

[0015] また、(Mn)が2,000を超えるポリエステル樹脂の含有率は光学フィルムの透明性を維持するため1質量%以下が好ましい。

[0016] 本発明のセルロースエステル樹脂用改質剤組成物は、ジオールとジカルボン酸とを反応させて得られるポリエステル樹脂を含み、該組成物中の(Mn)が350~2,000の範囲であり、且つ、該改質剤組成物中に含まれる分子量が350より小さいポリエステル樹脂の含有率が5質量%以下となるものであればその構造や製法等は限定が無い。例えば、1)ジオールとジカルボン酸とを反応させる際の反応条件を調整することで、(Mn)が350~2,000の範囲にある組成物で、該組成物中の分子量が350より小さいポリエステル樹脂の含有率が5質量%以下のセルロースエステル樹脂用改質剤を得ても良いし、2)ジオールとジカルボン酸とを反応させポリエステル樹脂組成物を得た後、該ポリエステル樹脂組成物から低分子量のポリエステル樹脂、具体的には分子量が350より小さいポリエステル樹脂を除去する種々の手段を講じて、最終的に(Mn)が350~2,000の範囲にある組成物で、該組成物中の分子量が350より小さいポリエステル樹脂の含有率が5質量%以下のセルロースエステル樹脂用改質剤を得ても良い。中でも、2)の方法が簡便なことから好ましい。

[0017] 前記低分子量のポリエステル樹脂を除去する種々の手段としては、特に限定はないが、例えば、薄膜蒸留装置による留去法、カラム吸着法、溶媒分離抽出法などの方法が挙げられ、これらの中でも、薄膜蒸留装置による留去法が、種々の分子量を有するポリエステル樹脂の混合物のエステル交換反応の

進行による分子量増加、熱履歴による分解反応や着色などの弊害がなく、短時間での処理が可能であるので好ましい。

[0018] ここで、数平均分子量 (M_n) はGPC測定に基づきポリスチレン換算した値である。なお、GPCの測定条件は以下の通りである。

[0019] [GPC測定条件]

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8220 GPC」

カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「HHR-H」(6.0 mm I.D. × 4 cm) + 東ソー株式会社製「TSK-GEL GMHHR-N」(7.8 mm I.D. × 30 cm) + 東ソー株式会社製「TSK-GEL GMHHR-N」(7.8 mm I.D. × 30 cm) + 東ソー株式会社製「TSK-GEL GMHHR-N」(7.8 mm I.D. × 30 cm) + 東ソー株式会社製「TSK-GEL GMHHR-N」(7.8 mm I.D. × 30 cm)

検出器：ELSD (オルテック製「ELSD 2000」)

データ処理：東ソー株式会社製「GPC-8020モデルIIデータ解析バージョン4.30」

測定条件：カラム温度 40℃

展開溶媒 テトラヒドロフラン (THF)

流速 1.0 ml / 分

試料：樹脂固形分換算で1.0質量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの (5 μl)。

標準試料：前記「GPC-8020モデルIIデータ解析バージョン4.30」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

[0020] (単分散ポリスチレン)

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

東ソー株式会社製「F-10」

東ソー株式会社製「F-20」

東ソー株式会社製「F-40」

東ソー株式会社製「F-80」

東ソー株式会社製「F-128」

東ソー株式会社製「F-288」

東ソー株式会社製「F-550」

[0021] 本発明において、前記改質剤組成物中の分子量が350より小さいポリエステル樹脂の含有率は、上記GPCの測定条件で得られるチャートから求める含有率である。

[0022] 本発明のセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物は、具体的には、下記に例示するポリエステル系改質剤組成物を好ましく挙げることができる。

[0023] 1) 脂肪族ジオール(a1)と脂肪族ジカルボン酸(a2)とを反応させて得られるポリエステル樹脂(A1)を含有するポリエステル系改質剤組成物。

2) 脂肪族ジオール(a1)と芳香族ジカルボン酸(a3)とを反応させて得られるポリエステル樹脂(A2)を含有するポリエステル系改質剤組成物。

以下に、ポリエステル系改質剤(A1)及びポリエステル系改質剤(A2)について詳しく説明する。

[0024] 前記ポリエステル樹脂(A1)の調製に用いる脂肪族ジオール(a1)としては、例えば、炭素原子数2~4のものが好適に使用できる。炭素原子数2~4の脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-

プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2-メチルプロパンジオール、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、2, 3-ブタンジオール等が挙げられる。これらの中でもエチレングリコールが、寸法安定性に優れる光学フィルムが得られることに加え、高温多湿下における耐ブリード性に優れ、且つ十分な耐透湿性を光学フィルムに付与可能なポリエステル改質剤となることから好ましい。脂肪族ジオール (a 1) は、単独でも2種以上を併用してもよい。

[0025] 前記脂肪族ジカルボン酸 (a 2) としては、例えば、炭素原子数2～8のものが好適に使用できる。炭素原子数2～6の脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸（炭素数2。括弧内の数字は分子中の炭素数を表す。以下同様の意味である。）、マロン酸（3）、コハク酸（4）、グルタル酸（5）、アジピン酸（6）、マレイン酸（4）、フマル酸（4）、1, 2-ジカルボキシシクロヘキサン（8）、1, 2-ジカルボキシシクロヘキセン（8）等が挙げられる。これらの中でも、寸法安定性に優れる光学フィルムが得られることに加え、高温多湿下における耐ブリード性に優れ、且つ十分な耐透湿性を光学フィルムに付与可能なポリエステル改質剤となることからコハク酸、アジピン酸又は1, 2-ジカルボキシシクロヘキサンが好ましい。これらの脂肪族ジカルボン酸 (a 2) は、単独でも2種以上を併用してもよい。

[0026] また、前記炭素数2～8の脂肪族ジカルボン酸 (a 2) としては、脂肪族ジカルボン酸の代わりに、そのエステル化物、酸塩化物、酸無水物等のカルボン酸誘導体を単独でも2種以上を併用してもよい。

[0027] ポリエステル樹脂 (A 1) は、前記脂肪族ジオール (a 1) と脂肪族ジカルボン酸 (a 2) とを用いて得られる末端にカルボキシル基を有するポリエステル樹脂を得た後、更に、該カルボキシル基を有するポリエステル樹脂とモノアルコール (a 4) とを反応させることにより末端のカルボキシル基を封止したポリエステル樹脂も耐透湿性に優れる光学フィルムが得られるセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物となることから好ましく

例示することができる。

[0028] ポリエステル樹脂（A 1）を含むセルロースエステル樹脂用改質剤組成物の中でも、前記脂肪族ジオール（a 1）と脂肪族ジカルボン酸（a 2）とモノアルコール（a 4）とを反応させることにより末端のカルボキシル基を封止したポリエステル樹脂を含むものが、耐透湿性に優れる光学フィルムが得られるセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物となることから好ましく例示することができる。ここで、前記脂肪族ジオール（a 1）と脂肪族ジカルボン酸（a 2）とモノアルコール（a 4）とを反応させてなるポリエステル樹脂は、例えば、前記脂肪族ジオール（a 1）と脂肪族ジカルボン酸（a 2）とモノアルコール（a 4）とを一括して反応系に仕込み、これらを反応させることにより得ることができるし、前記脂肪族ジオール（a 1）と脂肪族ジカルボン酸（a 2）とを用いて得られる末端にカルボキシル基を有するポリエステル樹脂を得た後、更に、該カルボキシル基を有するポリエステル樹脂とモノアルコール（a 4）とを反応させることにより得ることもできる。

[0029] また、ポリエステル樹脂（A 1）を含むセルロースエステル樹脂用改質剤組成物の中でも、前記脂肪族ジオール（a 1）と脂肪族ジカルボン酸（a 2）とモノカルボン酸（a 5）とを反応させることにより末端の水酸基を封止したポリエステル樹脂を含むものも、耐透湿性に優れる光学フィルムが得られるセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物となることから好ましく例示することができる。ここで、前記脂肪族ジオール（a 1）と脂肪族ジカルボン酸（a 2）とモノカルボン酸（a 5）とを反応させてなるポリエステル樹脂は、例えば、前記脂肪族ジオール（a 1）と脂肪族ジカルボン酸（a 2）とモノカルボン酸（a 5）とを一括して反応系に仕込み、これらを反応させることにより得ることができるし前記脂肪族ジオール（a 1）と脂肪族ジカルボン酸（a 2）とを用いて得られる末端に水酸基を有するポリエステル樹脂を得た後、更に、該水酸基を有するポリエステル樹脂とモノカルボン酸（a 5）とを反応させることにより得ることもできる。

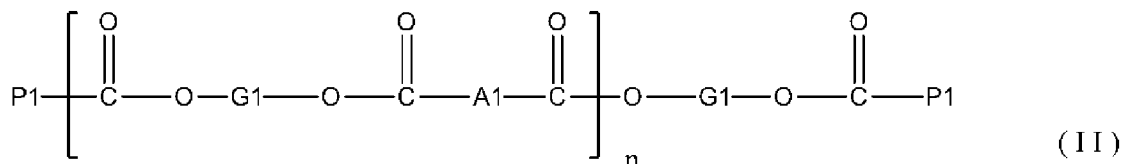
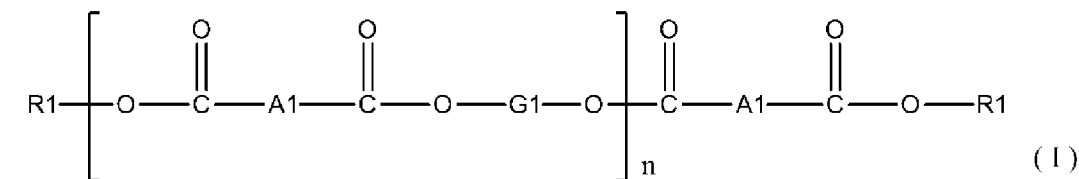
[0030] 前記モノアルコール（a 4）としては、例えば、炭素原子数4～9のものが好適に使用できる。炭素原子数4～9のモノアルコールとしては、例えば、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、シクロペンタノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、イソノニルアルコール、1-ノニルアルコール等が挙げられる。中でも、1-ブタノールまたは1-ヘキサノールが寸法安定性に優れる光学フィルムが得られることに加え、高温多湿下における耐ブリード性に優れ、十分な耐透湿性を光学フィルムに付与でき、しかも、フィルムの厚み方向のレタデーション値（R t h）が低い光学フィルムとなるポリエステル改質剤組成物となることから好ましい。

[0031] 前記モノカルボン酸（a 5）としては、例えば、炭素原子数4～9のものが好適に使用できる。炭素原子数4～9のモノカルボン酸としては、例えば、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキシル酸、ノナン酸等が挙げられる、中でも、ブタン酸が寸法安定性に優れる光学フィルムが得られることに加え、高温多湿下における耐ブリード性に優れ、十分な耐透湿性を光学フィルムに付与可能でき、しかも、フィルムの厚み方向のレタデーション値（R t h）が低い光学フィルムとなるポリエステル改質剤組成物となることから好ましい。

[0032] 前記ポリエステル樹脂（A 1）の中でも、炭素原子数2～4の脂肪族ジオールと炭素原子数2～8の脂肪族ジカルボン酸とを用い、且つ炭素原子数4～9のモノアルコールおよび／または炭素原子数4～9のモノカルボン酸を用いて得られるポリエステル樹脂として、以下に示すポリエステル樹脂を例示することができる。

[0033]

[化1]



[0034] 〔式（I）及び（II）中、R1は、それぞれ独立して、炭素原子数が4～9のアルキル基を表し、P1は、それぞれ独立して、炭素原子数が3～8のアルキル基を表す。G1はそれぞれ独立して炭素原子数2～4のアルキレン基を表す。A1はそれぞれ独立して、炭素原子数1～6のアルキレン基、又は2つのカルボニル炭素同士が隣接し直結していることを表す。nは1～9の整数を表す。〕

[0035] 前記一般式（I）及び（II）中のnは1～8の範囲であることが好ましい。

[0036] 前記ポリエステル樹脂（A1）は、例えば、前記した（a1）、（a2）および必要に応じて（a4）または（a5）を必要に応じてエステル化触媒の存在下で、例えば、180～250℃の温度範囲内で10～25時間、エステル化反応させることにより製造することができる。尚、エステル化反応の温度、時間などの条件は特に限定せず、適宜設定してよい。

[0037] 前記エステル化触媒としては、例えば、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタン系触媒；ジブチル錫オキサイド等のスズ系触媒；p-トルエンスルホン酸等の有機スルホン酸系触媒など、特に限定しない。

[0038] 前記エステル化触媒の使用量は、適宜設定すればよいが、通常、前記（a1）、（a2）、（a4）及び／又は（a5）の全量100質量部に対して、0.001～0.1質量部の範囲で使用する事が好ましい。

[0039] また、前記ポリエステル樹脂（A1）の分散度（Mw/Mn）は、好まし

くは1.0～3.0であり、より好ましくは1.0～1.5である。ポリエステル樹脂(A1)の分散度がかかる範囲内であれば、セルロースエステル樹脂との相溶性及び耐揮発性に優れた改質剤組成物が得られる。

[0040] 尚、分散度とは、テトラヒドロフラン(THF)を溶離液として使用し、ポリスチレン換算によるゲル・パーミエーション・クロマトグラフ(GPC)により測定した重量平均分子量の値(M_w)を数平均分子量の値(M_n)で割った値(M_w/M_n)である。

[0041] 前記ポリエステル樹脂(A1)の水酸基価は、0～20mg KOH/gが好ましく、0～10がより好ましい。また、前記ポリエステル樹脂(A1)の酸価は、0～1mg KOH/gが好ましく、0～0.5がより好ましい。従って、前記ポリエステル樹脂(A1)は、0～20mg KOH/gの水酸基価を有し、且つ0～1.0mg KOH/gの酸価を有することが好ましく、更に、0～10の水酸基価を有し、且つ0～0.5の酸価を有することがより好ましい。

[0042] 酸価は、脂肪族ジオール(a1)と脂肪族ジカルボン酸(a2)とが反応した際に生成しうる、末端にカルボキシル基を有するポリエステル樹脂に由来するものである。光学フィルムに優れた耐透湿性を付与し、且つポリエステル樹脂(A1)自体の安定性を維持するうえで、末端にカルボキシル基を有するポリエステル樹脂の含有量は極力少ない方が好ましく、その目安としては、酸価が前記範囲内であることが好ましい。

[0043] 水酸基価は、脂肪族ジオール(a1)と脂肪族ジカルボン酸(a2)とが反応した際に生成しうるポリエステル樹脂の末端に存在する水酸基のうち、前記モノカルボン酸(a5)によって封鎖されていない水酸基に由来するもの；脂肪族ジオール(a1)と脂肪族ジカルボン酸(a2)とが反応した際に生成しうる、末端に水酸基を1個有する脂肪族ポリエステル樹脂に由来するもの；使用した脂肪族ジオール(a1)の未反応の水酸基に由来するもの、などが挙げられる。水酸基は水との親和性が強いので、得られるフィルムの耐透湿性を維持するためにも、水酸基価は前記範囲内にすることが好まし

い。

[0044] 次に、前記ポリエステル樹脂（A 2）〔脂肪族ジオール（a 1）と芳香族ジカルボン酸（a 3）とを必須として合成して得られる改質剤〕について、以下に説明する。

[0045] 脂肪族ジオール（a 1）の中でも、寸法安定性に優れる光学フィルムが得られることに加え、高温多湿下における耐ブリード性に優れ、また、十分な耐透湿性を光学フィルムに付与できることからプロピレングリコールが好ましい。

[0046] ポリエステル樹脂（A 2）の調製に用いる芳香族ジカルボン酸（a 3）としては、例えば、炭素原子数 8 ～ 12 の炭素原子を有する芳香族系（無水）ジカルボン酸及び／またはそのエステル化物等を好ましく挙げられる。このような芳香族カルボン酸としては、例えば、ベンゼン環構造やナフタレン環構造等の芳香族環式構造を有する（無水）ジカルボン酸やそのエステル化物を使用することができ、例えばオルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水フタル酸、1，4-ナフタレンジカルボン酸、2，3-ナフタレンジカルボン酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸、2，7-ナフタレンジカルボン酸、1，8-ナフタレンジカルボン酸等や、これらのエステル化物、及び酸塩化物、1，8-ナフタレンジカルボン酸の酸無水物等を使用することができ、これらを単独で使用又は2種以上併用できる。

[0047] 芳香族ジカルボン酸（a 3）の中でも、無水フタル酸、オルソフタル酸、オルソフタル酸ジメチル、及びテレフタル酸ジメチルからなる群より選ばれる少なくとも1種を使用することが高温多湿下における耐ブリード性に優れ、且つ十分な耐透湿性を光学フィルムに付与可能なポリエステル系改質剤組成物となることから好ましい。

[0048] ポリエステル樹脂（A 2）は、例えば、前記ポリエステル樹脂（A 1）と同様の製法で得ることができる。

[0049] ポリエステル樹脂（A 2）を含むセルロースエステル樹脂用改質剤組成物の中でも、前記脂肪族ジオール（a 1）と芳香族ジカルボン酸（a 3）とモ

ノアルコール（a 4）とを反応させることにより末端のカルボキシル基を封止したポリエステル樹脂を含むものも、耐透湿性に優れる光学フィルムが得られるセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物となることから好ましく例示することができる。ここで、前記脂肪族ジオール（a 1）と芳香族ジカルボン酸（a 3）とモノアルコール（a 4）とを反応させてポリエステル樹脂は、例えば、前記脂肪族ジオール（a 1）と芳香族ジカルボン酸（a 3）とモノアルコール（a 4）とを一括して反応系に仕込み、これらを反応させることにより得ることができるし前記脂肪族ジオール（a 1）と芳香族ジカルボン酸（a 3）とを用いて得られる末端にカルボキシル基を有するポリエステル樹脂を得た後、更に、該カルボキシル基を有するポリエステル樹脂とモノアルコール（a 4）とを反応させることにより得ることもできる。

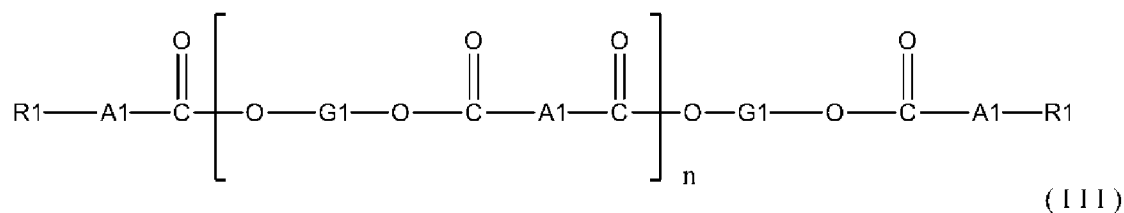
[0050] また、ポリエステル樹脂（A 2）を含むセルロースエステル樹脂用改質剤組成物の中でも、前記脂肪族ジオール（a 1）と芳香族ジカルボン酸（a 3）とモノカルボン酸（a 5）とを反応させることにより末端の水酸基を封止したポリエステル樹脂を含むものも、耐透湿性に優れる光学フィルムが得られるセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物となることから好ましく例示することができる。ここで、前記脂肪族ジオール（a 1）と芳香族ジカルボン酸（a 3）とモノカルボン酸（a 5）とを反応させてなるポリエステル樹脂は、例えば、前記脂肪族ジオール（a 1）と芳香族ジカルボン酸（a 3）とモノカルボン酸（a 5）とを一括して反応系に仕込み、これらを反応させることにより得ることができるし前記脂肪族ジオール（a 1）と芳香族ジカルボン酸（a 3）とを用いて得られる末端に水酸基を有するポリエステル樹脂を得た後、更に、該水酸基を有するポリエステル樹脂とモノカルボン酸（a 5）とを反応させることにより得ることもできる。

[0051] モノカルボン酸（a 5）としては、前記した脂肪族構造を有するモノカルボン酸も用いることができるが、位相差の発現性が良好な光学フィルムが得られる添加剤となることから芳香族骨格を有するモノカルボン酸が好ましく

、炭素原子数 7 ～ 11 の芳香族骨格を有するモノカルボン酸がより好ましい。炭素原子数 7 ～ 11 の芳香族骨格を有するモノカルボン酸としては、例えば、安息香酸、ジメチル安息香酸、トリメチル安息香酸、テトラメチル安息香酸、エチル安息香酸、プロピル安息香酸、ブチル安息香酸、クミン酸、*t*-ブチル安息香酸、*o*-トルイル酸、*m*-トルイル酸、*p*-トルイル酸、エトキシ安息香酸、プロポキシ安息香酸、ナフトエ酸、ニコチン酸、フコ酸、アニス酸、1-ナフタレンカルボン酸、2-ナフタレンカルボン酸等や、これらのメチルエステル及び酸塩化物等を単独で使用又は 2 種以上併用することができる。中でも、安息香酸が高温多湿下における耐ブリード性に優れ、且つ十分な耐透湿性を光学フィルムに付与可能なポリエステル系改質剤組成物となることから好ましい。

[0052] 前記芳香族ポリエステル樹脂 (A2) の中でも炭素原子数 2 ～ 4 の脂肪族ジオールと炭素原子数 8 ～ 12 の芳香族ジカルボン酸と、炭素原子数 7 ～ 11 の芳香族モノカルボン酸を用いて得られるポリエステル系改質剤をととして、以下に示す改質剤を例示する事ができる。

[0053] [化2]



[0054] [式 (111) 中、R1 は、それぞれ独立して、水素原子、または側鎖を有していてもよい炭素原子数が 1 ～ 4 のアルキル基、側鎖を有していてもよい炭素原子数が 1 ～ 4 のアルコキシ基を表す。G1 は、それぞれ独立して、側鎖を有していてもよい炭素原子数 2 ～ 4 のアルキレン基を表す。A1 はそれぞれ独立して、芳香族環式構造を表す。n は 1 ～ 7 の整数を表す。]

[0055] また、ポリエステル樹脂 (A2) の分散度 (M_w/M_n) は、好ましくは 1.0 ～ 3.0 であり、より好ましくは 1.0 ～ 1.5 である。ポリエステル樹脂 (A2) の分散度がかかる範囲内であれば、セルロースエステル樹脂

との相溶性及び耐揮発性に優れた改質剤組成物が得られる。

[0056] 前記ポリエステル樹脂（A2）の水酸基価は、 $0 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $0 \sim 10$ がより好ましい。また、前記ポリエステル樹脂（A2）の酸価は、 $0 \sim 1 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $0 \sim 0.5$ がより好ましい。従って、前記ポリエステル樹脂（A2）は、 $0 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ の水酸基価を有し、且つ $0 \sim 1.0 \text{ mg KOH/g}$ の酸価を有することが好ましく、更に、 $0 \sim 10$ の水酸基価を有し、且つ $0 \sim 0.5$ の酸価を有することがより好ましい。

[0057] 次に、本発明のセルロースエステル樹脂用改質剤組成物とセルロースエステル樹脂とを含有してなることを特徴とするセルロースエステル光学フィルムについて説明する。

[0058] 本発明のセルロースエステル光学フィルムは、セルロースエステル樹脂、前記セルロースエステル樹脂用改質剤組成物、及び必要に応じてその他の各種添加剤等を含有してなるフィルムであり、フィルムの膜厚は使用される用途により異なるが、一般に $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

[0059] 前記セルロースエステル光学フィルムは、光学異方性あるいは光学等方性等の特性を有していてもよいが、前記光学フィルムを偏光板用保護フィルムに使用する場合には、光の透過を阻害しない光学等方性のフィルムを使用することが好ましい。

[0060] 前記セルロースエステル光学フィルムは、種々の用途で用いることができる。最も有効な用途としては、例えば、液晶表示装置の光学等方性を必要とする偏光板用保護フィルムがあるが、光学補償機能を必要とする偏光板用保護フィルムの支持体にも使用することができる。

[0061] 前記セルロースエステル光学フィルムは、種々の表示モードの液晶セルに用いることができ、例えばIPS（インープラン スイッチング：In-Plane Switching）、TN（ツイスティッド ネマチック：Twisted Nematic）、VA（バーティカリー アラインド：Vertically Aligned）、OCB（オプティカリー コンペンセート

リー ベンド: Optically Compensatory Bend) 等
が例示できる。

[0062] 前記セルロースエステル光学フィルムに含有されるセルロースエステル樹脂としては、例えば、綿花リンター、木材パルプ、ケナフ等から得られるセルロースの有する水酸基の一部又は全部がエステル化されたものなどが例示でき、それらの中でも、綿花リンターから得られるセルロースをエステル化して得られるセルロースエステル樹脂を使用して得られるフィルムは、フィルムの製造装置を構成する金属支持体から剥離しやすく、フィルムの生産効率をより向上できるため、好ましい。

[0063] 前記セルロースエステル樹脂としては、例えば、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、硝酸セルロース等が挙げられ、前記セルロースエステル光学フィルムを偏光板用保護フィルムとして使用する場合には、セルロースアセテートを用いることが、機械的物性及び透明性に優れたフィルムを得ることができるので、好ましい。これらセルロースエステル樹脂は、単独でも2種以上を併用してもよい。

[0064] 前記セルロースアセテートとしては、重合度が250～400が好ましく、且つ、酢化度が54.0～62.5質量%が好ましく、58.0～62.5質量%がより好ましい。前記セルロースアセテートの重合度と酢化度がかかる範囲であれば、優れた機械的物性を有するフィルムを得ることができる。本発明では、所謂セルローストリアセテートを使用することがより好ましい。尚、本発明でいう酢化度とは、セルロースアセテートの全量に対する、該セルロースアセテートをケン化することによって生成する酢酸の質量割合である。

[0065] 前記セルロースアセテートのM_nは、70,000～300,000の範囲が好ましく、80,000～200,000の範囲がより好ましい。前記セルロースアセテートのM_nがかかる範囲であるならば、優れた機械的物性を有するフィルムを得ることができる。

[0066] また、本発明のセルロースエステル光学フィルムに含有される本発明のセルロースエステル樹脂用改質剤組成物は、前記セルロースエステル樹脂 100 質量部に対して、5～30 質量部の範囲が好ましく、5～15 質量部の範囲がより好ましい。前記セルロースエステル樹脂用改質剤組成物にかかる範囲で用いることにより、寸法安定性、耐透湿性、光学特性に優れるセルロースエステル光学フィルムを得ることができる。

[0067] 前記セルロースエステル光学フィルムは、セルロースエステル樹脂、セルロースエステル樹脂用改質剤組成物、及び必要に応じてその他の各種添加剤等を含有してなるセルロースエステル樹脂組成物を、例えば、押出機等で熔融混練し、Ｔダイ等を用いてフィルム状に成形することにより得ることができる。

[0068] また、前記セルロースエステル光学フィルムは、前記成形方法の他に、例えば、前記セルロースエステル樹脂と前記セルロースエステル樹脂用改質剤組成物とを有機溶剤中溶解して得られた樹脂溶液を、金属支持体上に流延させ、次いで、前記有機溶剤を留去し乾燥させる、いわゆる溶液流延法（ソルベントキャスト法）で成形することによって得ることができる。

[0069] 前記溶液流延法によれば、成形途中でのフィルム中における前記セルロースエステル樹脂の配向を抑制することができるため、得られるフィルムは実質的に光学等方性を示す。前記光学等方性を示すフィルムは、例えば液晶ディスプレイなどの光学材料に使用することができ、中でも偏光板用保護フィルムに有用である。また、前記方法によって得られたフィルムは、その表面に凹凸が形成されにくく、表面平滑性に優れる。

[0070] 前記溶液流延法は、一般に、前記セルロースエステル樹脂と前記セルロースエステル樹脂用改質剤組成物とを有機溶剤中に溶解させ、得られた樹脂溶液を金属支持体上に流延させる第 1 工程と、流延させた前記樹脂溶液中に含まれる有機溶剤を留去し乾燥させてフィルムを形成する第 2 工程、それに続く、金属支持体上に形成されたフィルムを金属支持体から剥離し加熱乾燥させる第 3 工程からなる。

- [0071] 前記第1工程で使用する金属支持体としては、無端ベルト状又はドラム状の金属製のものなどを例示でき、例えば、ステンレス製でその表面が鏡面仕上げの施されたものを使用することができる。
- [0072] 前記金属支持体上に樹脂溶液を流延させる際には、得られるフィルムに異物が混入することを防止するために、フィルターで濾過した樹脂溶液を使用することが好ましい。
- [0073] 前記第2工程の乾燥方法としては、特に限定しないが、例えば30～50℃の温度範囲の風を前記金属支持体の上面及び／又は下面に当てることで、流延した前記樹脂溶液中に含まれる有機溶剤の50～80質量%を蒸発させ、前記金属支持体上にフィルムを形成させる方法が挙げられる。
- [0074] 次に、前記第3工程は、前記第2工程で形成されたフィルムを金属支持体上から剥離し、前記第2工程よりも高い温度条件下で加熱乾燥させる工程である。前記加熱乾燥方法としては、例えば100～160℃の温度条件にて段階的に温度を上昇させる方法が、良好な寸法安定性を得ることができるため、好ましい。前記温度条件にて加熱乾燥することにより、前記第2工程後のフィルム中に残存する有機溶剤をほぼ完全に除去することができる。
- [0075] 尚、前記第1工程～第3工程で、有機溶媒は回収し再使用することも可能である。
- [0076] 前記セルロースエステル樹脂と前記セルロースエステル樹脂用改質剤組成物を有機溶剤に混合させ溶解する際に使用できる有機溶剤としては、それらを溶解可能なものであれば特に限定しないが、例えばセルロースエステルとしてセルロースアセテートを使用する場合は、良溶媒として、例えば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を使用することが好ましい。
- [0077] また、前記良溶媒と共に、例えばメタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、シクロヘキサン、シクロヘキサノン等の貧溶媒を併用することが、フィルムの生産効率を向上させるうえで好ましい。
- [0078] 前記良溶媒と貧溶媒との混合割合は、良溶媒／貧溶媒＝75／25～95

／ 5 質量比の範囲が好ましい。

[0079] 前記樹脂溶液中のセルロースエステル樹脂の濃度は、10～50質量%が好ましく、15～35質量%がより好ましい。

[0080] 前記セルロースエステル光学フィルムには、本発明の目的を損なわない範囲内で、各種添加剤を使用することができる。

[0081] 前記添加剤としては、例えば、本発明のセルロースエステル樹脂用改質剤組成物以外のその他の改質剤、熱可塑性樹脂、紫外線吸収剤、マット剤、劣化防止剤（例えば、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤等）、染料などが挙げられる。これら添加剤は、前記有機溶剤中に前記セルロースエステル樹脂及び前記セルロースエステル樹脂用改質剤を溶解させ混合する際に併せて使用することができ、また、別個に添加し用いてもよく、特に限定しない。

[0082] 前記セルロースエステル樹脂用改質剤組成物以外のその他の改質剤としては、例えば、トリフェニルホスフェート（TPP）、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等のリン酸エステル、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート等のフタル酸エステル、エチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリメチロールプロパントリベンゾエート、ペンタエリスリトールテトラアセテート、アセチルクエン酸トリブチル等が挙げられる。

[0083] 前記熱可塑性樹脂としては、特に限定しないが、例えば、本発明のセルロースエステル樹脂用改質剤組成物中のポリエステル以外のポリエステル樹脂、ポリエステルエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、トルエンスルホンアミド樹脂等が挙げられる。

[0084] 前記紫外線吸収剤としては、特に限定しないが、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、ベンゾフェノン化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等が挙げられる。前記紫外線吸収剤は、前記セルロースエステル樹脂

100質量部に対して、0.01～2質量部の範囲が好ましい。

[0085] 前記マツト剤としては、例えば、酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、リン酸カルシウム、カオリン、タルク等が挙げられる。前記マツト剤は、前記セルロースエステル樹脂100質量部に対して、0.1～0.3質量部の範囲が好ましい。

[0086] 前記染料としては、本発明の目的を阻害しない範囲であれば、種類や配合量など特に限定しない。

[0087] 本発明のセルロースエステル光学フィルムは、耐透湿性、透明性に優れ、且つ厚み方向の光学異方性に優れていることから、例えば、液晶表示装置の光学フィルムに使用できる。前記液晶表示装置の光学フィルムとしては、例えば、偏光板用保護フィルム、位相差フィルム、反射フィルム、視野角向上フィルム、防眩フィルム、無反射フィルム、帯電防止フィルム、カラーフィルター等が挙げられ、それらの中でも、偏光板用保護フィルムとして好ましく使用する事ができる。

[0088] 前記セルロースエステル光学フィルムの膜厚は、20～120 μm の範囲が好ましく、25～100 μm の範囲がより好ましく、25～80 μm の範囲が特に好ましい。前記光学フィルムを偏光板用保護フィルムとして用いる場合には、膜厚が25～80 μm の範囲であれば、液晶表示装置の薄型化を図る際に好適であり、且つ十分なフィルム強度、Rt h安定性、耐透湿性などの優れた性能を維持することができる。

[0089] また、前記偏光板用保護フィルムは、高温多湿下でのブリードを生ずることなく、所望のRt hに調整することが可能であることから、用途に応じて様々な液晶表示方式に広範囲に使用することができる。

実施例

[0090] 以下、本発明を実施例に基づき更に具体的に説明する。例中の部及び％は断りがない限り質量基準である。

[0091] 実施例1（本発明のセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成

物の調製)

ジオールとして1, 2-プロピレングリコール404 g、ジカルボン酸としてアジピン酸79 g、無水フタル酸240 g、モノカルボン酸として安息香酸586 g及びエステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート0.079 gを、温度計、攪拌器、還流冷却器を付した内容積2リットルの四ツ口フラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら230℃まで段階的に昇温し、その後230℃で反応を継続させ、合計19時間脱水縮合反応させて反応物(酸化0.22、水酸基化16)を得た。この反応物の数平均分子量(M_n)は420で、分子量が350よりも小さいポリエステル樹脂の含有率は33.0質量%であった〔以下、この反応物を比較対照用セルロースエステル樹脂用改質剤組成物(1')と略記する〕。比較対照用セルロースエステル樹脂用改質剤組成物(1')を薄膜蒸留装置(株式会社旭製作所製の薄膜式分子蒸留装置AS-MDA-65FJ-S)を用いて蒸留管温度180℃、フィード管温度100℃、コンデンサ温度40℃、減圧度0.012 Paの条件で蒸留し、本発明のセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物(1)を得た。改質剤組成物(1)の数平均分子量(M_n)は590で、分子量が350よりも小さいポリエステル樹脂の含有率は2.0質量%であった。

[0092] 実施例2 (同上)

ジオールとして1, 2-プロピレングリコール356 g、ジカルボン酸としてジメチルテレフタル酸393 g、モノカルボン酸としてパラトルイル酸581 g及びエステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート0.079 gを、温度計、攪拌器、還流冷却器を付した内容積2リットルの四ツ口フラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら230℃まで段階的に昇温し、その後230℃で反応を継続させ、合計17時間脱水縮合反応させて反応物(酸化0.21、水酸基化9)を得た。この反応物の数平均分子量(M_n)は480で、分子量が350よりも小さいポリエステル樹脂の含有率は34.0質量%であった〔以下、この反応物を比較対照用セルロースエステル樹脂

脂用改質剤組成物（２´）と略記する〕。比較対照用セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（２´）を、前記薄膜蒸留装置を用いて蒸留管温度１８０℃、フィード管温度１００℃、コンデンサ温度４０℃、減圧度０．０１２Ｐaの条件で蒸留し、本発明のセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物（２）を得た。改質剤組成物（２）の数平均分子量（Mn）は６２０で、分子量が３５０よりも小さいポリエステル樹脂の含有率は３．８質量％であった。

[0093] 実施例３（同上）

ジオールとして１，２－プロピレングリコール４１０ｇ、ジカルボン酸としてジメチルテレフタル酸４６３ｇ、モノカルボン酸として安息香酸６４８ｇ及びエステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート０．０９１ｇを、温度計、攪拌器、還流冷却器を付した内容積２リットルの四ツ口フラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら２３０℃まで段階的に昇温し、その後２３０℃で反応を継続させ、合計１５時間脱水縮合反応させて反応物（酸化０．１、水酸化５）を得た。この反応物の数平均分子量（Mn）は４５０で、分子量が３５０よりも小さいポリエステル樹脂の含有率は２６．０質量％であった〔以下、この反応物を比較対照用セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（３´）と略記する〕。比較対照用セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（３´）を、前記薄膜蒸留装置を用いて蒸留管温度１８０℃、フィード管温度１００℃、コンデンサ温度４０℃、減圧度０．０１２Ｐaの条件で蒸留し、本発明のセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物（３）を得た。改質剤組成物（３）の数平均分子量（Mn）は６３０で、分子量が３５０よりも小さいポリエステル樹脂の含有率は２．０質量％であった。

[0094] 実施例４（同上）

ジオールとしてエチレングリコール３５５ｇ、ジカルボン酸としてアジピン酸６４５ｇ及びエステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート０．０３０ｇを、温度計、攪拌器、還流冷却器を付した内容積２リットルの四ツ

口フラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら220℃まで段階的に昇温し、その後220℃で反応を継続させ、合計15時間脱水縮合反応させて反応物（酸価0.3、水酸基価140）を得た。この反応物の数平均分子量（ M_n ）は1000で、（ M_n ）が350よりも小さいポリエステル樹脂の含有率は7.0質量%であった〔以下、この反応物を比較対照用セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（4'）と略記する〕。比較対照用セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（4'）を、前記薄膜蒸留装置を用いて蒸留管温度200℃、フィード管温度90℃、コンデンサ温度40℃、減圧度0.012Paの条件で蒸留し、本発明のセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物（4）を得た。改質剤組成物（4）の数平均分子量（ M_n ）は1310で、（ M_n ）が350よりも小さいポリエステル樹脂の含有率は2.4質量%であった。

[0095] 実施例5（同上）

ジオールとしてエチレングリコール217g、ジカルボン酸として1,2-ジカルボキシシクロヘキサン208g、コハク酸372g、モノアルコールとしてn-ブタノール163g及びエステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート0.03gを、温度計、攪拌器、還流冷却器を付した内容積1リットルの三ツ口フラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら220℃まで段階的に昇温し、その後220℃で反応を継続させ、合計30時間脱水縮合反応させて反応物（酸化0.43、水酸基化5.4）を得た。この反応物の数平均分子量（ M_n ）は820で、分子量が350よりも小さいポリエステル樹脂の含有率は16質量%であった〔以下、この反応物を比較対照用セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（5'）と略記する〕。比較対照用セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（5'）を、前記薄膜蒸留装置を用いて蒸留管温度200℃、フィード管温度90℃、コンデンサ温度40℃、減圧度0.012Paの条件で蒸留し、本発明のセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物（5）を得た。改質剤組成物（5）の数平均分子量（ M_n ）は1010で、分子量が350よりも小さいポリエステル樹脂

の含有率は1.8質量%であった。

[0096] 実施例6（本発明のセルロースエステル光学フィルムの調製）

トリアセチルセルロース樹脂（株式会社ダイセル製「LT-35」）100部、セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（1）10部を、メチレンクロライド810部及びメタノール90部からなる混合溶剤に加えて溶解し、ドープ液を調製した。このドープ液をガラス板上に厚さ0.8mmとなるように流延し、室温で16時間乾燥させた後、50℃で30分、さらに120℃で30分乾燥させることで、本発明のセルロースエステル光学フィルム（1）を得た。得られたフィルム（1）の膜厚は60μmであった。

[0097] 実施例7（同上）

セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（1）の代わりにセルロースエステル樹脂用改質剤組成物（2）を用いた以外は実施例6と同様にしてセルロースエステル光学フィルム（2）を得た。

[0098] 実施例8（同上）

セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（1）の代わりにセルロースエステル樹脂用改質剤組成物（3）を用いた以外は実施例6と同様にしてセルロースエステル光学フィルム（3）を得た。

[0099] 実施例9（同上）

セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（1）の代わりにセルロースエステル樹脂用改質剤組成物（4）を用いた以外は実施例6と同様にしてセルロースエステル光学フィルム（4）を得た。

[0100] 実施例10（同上）

セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（1）の代わりにセルロースエステル樹脂用改質剤組成物（5）を用いた以外は実施例6と同様にしてセルロースエステル光学フィルム（5）を得た。

[0101] 比較例1（比較対照用セルロースエステル光学フィルムの調製）

セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（1）の代わりに比較対照用セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（1'）を用いた以外は実施例6と同様

にしてセルロースエステル光学フィルム（１´）を得た。

[0102] 比較例 2（同上）

セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（１）の代わりに比較対照用セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（２´）を用いた以外は実施例 6 と同様にしてセルロースエステル光学フィルム（２´）を得た。

[0103] 比較例 3（同上）

セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（１）の代わりに比較対照用セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（３´）を用いた以外は実施例 6 と同様にしてセルロースエステル光学フィルム（３´）を得た。

[0104] 比較例 4（同上）

セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（１）の代わりに比較対照用セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（４´）を用いた以外は実施例 6 と同様にしてセルロースエステル光学フィルム（４´）を得た。

[0105] 比較例 5（同上）

セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（１）の代わりに比較対照用セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（５´）を用いた以外は実施例 6 と同様にしてセルロースエステル光学フィルム（５´）を得た。

[0106] 試験例 1（セルロースエステルフィルムの寸法安定性の評価）

本発明のセルロースエステル樹脂用改質剤組成物（１）を用いて得られたセルロースエステル光学フィルム（１）と、前記セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（１）と同じ原料である比較対照用セルロースエステル樹脂組成物（１´）を用いて得られた比較対照用セルロースエステル光学フィルム（１´）を用いて下記方法に従って、寸法安定性の評価を行った。

[0107] ＜寸法安定性の評価方法＞

光学フィルムを加熱環境下に曝した際の寸法の変化率を測定した。具体的には、まず、加熱環境下に曝す前のセルロースエステル光学フィルムの M D 方向（成膜方向）と T D 方向（成膜方向と垂直の方向）の寸法を C N C 画像測定装置 N E X I V V M R - 6 5 5 5（株式会社ニコンインステック製）

で測定する。測定後、温度が140℃で湿度が0%の環境下にセルロースエステル光学フィルムを45分間静置した。静置後、前記CNC画像測定装置により光学フィルムのMD方向とTD方向の寸法を測定し、それぞれの方向の加熱環境下に曝す前後の寸法の変化率を求め、得られた変化率の平均を寸法変化率として評価した。寸法変化率が正の値である場合、加熱環境下に曝したフィルムの寸法が加熱環境下に曝す前のフィルムの寸法よりも大きくなっていることを表す。寸法変化率が負の値である場合、加熱環境下に曝したフィルムの寸法が加熱環境下に曝す前のフィルムの寸法よりも小さくなっていることを表す。寸法変化率がゼロに近い程、寸法安定性に優れる光学フィルムである。

[0108] 上記評価方法によると、セルロースエステル光学フィルム(1)は加熱環境下に放置後にTD方向とMD方向の寸法が平均で0.29%小さくなっていた。この結果を上記評価方法に当てはめると寸法変化率は-0.29%となる。一方、比較対照用セルロースエステル光学フィルム(1')においては、TD方向とMD方向の寸法が平均で0.437%小さくなっていた。この結果を上記評価方法に当てはめると寸法変化率は-0.437%となる。比較対照用セルロースエステル光学フィルム(1')の寸法変化率を基準とすると、セルロースエステル光学フィルム(1)の寸法変化率は、 $\{ (0.437 - 0.29) / 0.437 \} \times 100 = 30.6\%$ 改善したと言える。

[0109] 試験例2(同上)

本発明のセルロースエステル樹脂用改質剤組成物(2)を用いて得られたセルロースエステル光学フィルム(2)と、前記セルロースエステル樹脂用改質剤組成物(2)と同じ原料である比較対照用セルロースエステル樹脂組成物(2')を用いて得られた比較対照用セルロースエステル光学フィルム(2')を用いた以外は試験例1と同様にして寸法安定性の評価を行った。

[0110] 上記評価方法によると、セルロースエステル光学フィルム(2)は加熱環境下に放置後にTD方向とMD方向の寸法が平均で0.344%小さくなっ

ていた。この結果を上記評価方法に当てはめると寸法変化率は -0.344% となる。一方、比較対照用セルロースエステル光学フィルム（2'）においては、TD方向とMD方向の寸法が平均で 0.402% 小さくなっていた。この結果を上記評価方法に当てはめると寸法変化率は -0.402% となる。比較対照用セルロースエステル光学フィルム（2'）の寸法変化率を基準とすると、セルロースエステル光学フィルム（2）の寸法変化率は、 $[(0.402 - 0.344) / 0.402] \times 100 = 14.4\%$ 改善したと言える。

[0111] 試験例3（同上）

本発明のセルロースエステル樹脂用改質剤組成物（3）を用いて得られたセルロースエステル光学フィルム（3）と、前記セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（3）と同じ原料である比較対照用セルロースエステル樹脂組成物（3'）を用いて得られた比較対照用セルロースエステル光学フィルム（3'）を用いた以外は試験例1と同様にして寸法安定性の評価を行った。

[0112] 上記評価方法によると、セルロースエステル光学フィルム（3）は加熱環境下に放置後にTD方向とMD方向の寸法が平均で 0.410% 小さくなっていた。この結果を上記評価方法に当てはめると寸法変化率は -0.410% となる。一方、比較対照用セルロースエステル光学フィルム（3'）においては、TD方向とMD方向の寸法が平均で 0.487% 小さくなっていた。この結果を上記評価方法に当てはめると寸法変化率は -0.487% となる。比較対照用セルロースエステル光学フィルム（3'）の寸法変化率を基準とすると、セルロースエステル光学フィルム（3）の寸法変化率は、 $[(0.487 - 0.410) / 0.487] \times 100 = 15.8\%$ 改善したと言える。

[0113] 試験例4（同上）

本発明のセルロースエステル樹脂用改質剤組成物（4）を用いて得られたセルロースエステル光学フィルム（4）と、前記セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（4）と同じ原料である比較対照用セルロースエステル樹脂組

成物（４´）を用いて得られた比較対照用セルロースエステル光学フィルム（４´）を用いた以外は試験例１と同様にして寸法安定性の評価を行った。

- [0114] 上記評価方法によると、セルロースエステル光学フィルム（４）は加熱環境下に放置後にＴＤ方向とＭＤ方向の寸法が平均で０．３８０％小さくなっていた。この結果を上記評価方法に当てはめると寸法変化率は－０．３８０％となる。一方、比較対照用セルロースエステル光学フィルム（４´）においては、ＴＤ方向とＭＤ方向の寸法が平均で０．４２０％小さくなっていた。この結果を上記評価方法に当てはめると寸法変化率は－０．４２０％となる。比較対照用セルロースエステル光学フィルム（４´）の寸法変化率を基準とすると、セルロースエステル光学フィルム（４）の寸法変化率は、 $[(0.420 - 0.380) / 0.420] \times 100 = 9.5\%$ 改善したと言える。

- [0115] 試験例５（同上）

本発明のセルロースエステル樹脂用改質剤組成物（５）を用いて得られたセルロースエステル光学フィルム（５）と、前記セルロースエステル樹脂用改質剤組成物（５）と同じ原料である比較対照用セルロースエステル樹脂組成物（５´）を用いて得られた比較対照用セルロースエステル光学フィルム（５´）を用いた以外は試験例１と同様にして寸法安定性の評価を行った。

- [0116] 上記評価方法によると、セルロースエステル光学フィルム（５）は加熱環境下に放置後にＴＤ方向とＭＤ方向の寸法が平均で０．３８２％小さくなっていた。この結果を上記評価方法に当てはめると寸法変化率は－０．３８２％となる。一方、比較対照用セルロースエステル光学フィルム（５´）においては、ＴＤ方向とＭＤ方向の寸法が平均で０．４８５％小さくなっていた。この結果を上記評価方法に当てはめると寸法変化率は－０．４８５％となる。比較対照用セルロースエステル光学フィルム（５´）の寸法変化率を基準とすると、セルロースエステル光学フィルム（５）の寸法変化率は、 $[(0.485 - 0.382) / 0.485] \times 100 = 21.2\%$ 改善したと言える。

請求の範囲

- [請求項1] ジオールとジカルボン酸とを反応させて得られるポリエステル樹脂を含むセルロースエステル樹脂用改質剤組成物であり、該改質剤組成物のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（GPC）法による数平均分子量（ M_n ）が350～2,000の範囲で、且つ、該改質剤組成物中に含まれる分子量が350より小さいポリエステル樹脂の含有率が5質量%以下であることを特徴とするセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物。
- [請求項2] 前記改質剤組成物のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（GPC）法による数平均分子量（ M_n ）が500～1,800の範囲で、且つ、該改質剤組成物中に含まれる分子量が350より小さいポリエステル樹脂の含有率が3質量%以下である請求項1記載のセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物。
- [請求項3] ジオールとジカルボン酸とを反応させてポリエステル樹脂組成物を得た後、該ポリエステル樹脂組成物から、分子量が350より小さいポリエステル樹脂を薄膜蒸留により除去することにより得られる請求項1記載のセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物。
- [請求項4] 前記ジオールとジカルボン酸とを反応させて得られるポリエステル樹脂が、炭素原子数2～4の脂肪族ジオールと炭素原子数2～8の脂肪族ジカルボン酸とを反応させて得られるポリエステル樹脂である請求項1記載のセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物。
- [請求項5] 前記ジオールとジカルボン酸とを反応させて得られるポリエステル樹脂が、炭素原子数2～4の脂肪族ジオールと炭素原子数2～8の脂肪族ジカルボン酸と炭素原子数4～9のモノアルコールとを反応させて得られるものである、請求項4記載のセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物。
- [請求項6] 前記ジオールとジカルボン酸とを反応させて得られるポリエステル

樹脂が、炭素原子数 2 ～ 4 の脂肪族ジオールと炭素原子数 2 ～ 6 の脂肪族ジカルボン酸と炭素原子数 4 ～ 9 のモノカルボン酸とを反応させて得られるものである、請求項 4 記載のセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物。

[請求項7] 前記ジオールとジカルボン酸とを反応させて得られるポリエステル樹脂が、炭素原子数 2 ～ 4 の脂肪族ジオールと炭素原子数 8 ～ 12 の芳香族ジカルボン酸とを反応させて得られるポリエステル樹脂である請求項 1 記載のセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物。

[請求項8] 前記ジオールとジカルボン酸とを反応させて得られるポリエステル樹脂が、炭素原子数 2 ～ 4 の脂肪族ジオールと炭素原子数 8 ～ 12 の芳香族ジカルボン酸と炭素原子数 7 ～ 11 の芳香族モノカルボン酸とを反応させて得られるものである、請求項 7 記載のセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物。

[請求項9] 請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項記載のセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物とセルロースエステル樹脂とを含有してなることを特徴とするセルロースエステル光学フィルム。

[請求項10] セルロースエステル樹脂 100 質量部に対して、前記セルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物を 5 ～ 30 質量部含んでなる請求項 8 記載のセルロースエステル光学フィルム。

[請求項11] 請求項 1 ～ 8 の何れか一項に記載のセルロースエステル樹脂用ポリエステル系改質剤組成物とセルロースエステル樹脂とを有機溶剤に溶解して得られる樹脂溶液を、金属支持体上に流延させ、次いで前記有機溶剤を留去し乾燥させて得ることを特徴とする偏光板用保護フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L1/08(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i, G02B5/30(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)

C08L1/08, C08J5/18, C08L67/02, G02B5/30

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-155455 A (Fujifilm Corp.), 16 July 2009 (16.07.2009), claims; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1-11 1-11
X Y	JP 2009-155454 A (Fujifilm Corp.), 16 July 2009 (16.07.2009), claims; paragraph [0001]; examples & US 2009/0169775 A1	1-11 1-11
X Y	JP 2009-299014 A (Fujifilm Corp.), 24 December 2009 (24.12.2009), claims; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1-11 1-11

☒ 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
06 February, 2014 (06.02.14)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2014 (25.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051075

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-209482 A (Oji Paper Co., Ltd.), 03 August 1999 (03.08.1999), claims; paragraph [0021]; examples (Family: none)	1-11 1-11
X Y	JP 2013-001042 A (Konica Minolta Advanced Layers, Inc.), 07 January 2013 (07.01.2013), claims; paragraph [0068]; examples (Family: none)	1-11 1-11
Y	JP 3-066727 A (Adeka Argus Chemical Co., Ltd.), 22 March 1991 (22.03.1991), claims; examples (Family: none)	1-11
Y	JP 3-140323 A (Unichema Chemie B.V.), 14 June 1991 (14.06.1991), claims; page 3, lower right column, lines 5 to 10; examples & US 5786442 A & EP 425201 A1	1-11
P, X	WO 2013/168713 A1 (ADEKA Corp.), 14 November 2013 (14.11.2013), claims; examples (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L1/08(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L1/08, C08J5/18, C08L67/02, G02B5/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-155455 A（富士フイルム株式会社）2009.07.16, 特許請求の範囲、【0001】、実施例 （ファミリーなし）	1 - 1 1 1 - 1 1
X Y	JP 2009-155454 A（富士フイルム株式会社）2009.07.16, 特許請求の範囲、【0001】、実施例 & US 2009/0169775 A1	1 - 1 1 1 - 1 1

☒ 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

0 6 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

安田 周史

4 J

3 4 4 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 Y	JP 2009-299014 A (富士フイルム株式会社) 2009. 12. 24, 特許請求の範囲、【0001】、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1 1 - 1 1
X Y	JP 11-209482 A (王子製紙株式会社) 1999. 08. 03, 特許請求の範囲、【0021】、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1 1 - 1 1
X Y	JP 2013-001042 A (コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社) 2013. 01. 07, 特許請求の範囲、【0068】、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1 1 - 1 1
Y	JP 3-066727 A (アデカ・アーガス化学株式会社) 1991. 03. 22, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1
Y	JP 3-140323 A (ユニケマ・ケミー・ベー・ヴェー) 1991. 06. 14, 特許請求の範囲、第3頁右下欄第5行～第10行、実施例 & US 5786442 A & EP 425201 A1	1 - 1 1
P, X	WO 2013/168713 A1 (株式会社ADEKA) 2013. 11. 14, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1