(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
2006 年11 月30 日 (30.11.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/126592 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) *B29C 55/02* (2006.01)
B29C 47/00 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/310364

(22) 国際出願日: 2006 年5 月24 日 (24.05.2006)

(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2005-150333 2005 年5 月24 日 (24.05.2005) JP
特願2006-030694 2006 年2 月8 日 (08.02.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋本 斉和 (HASHIMOTO, Kiyokazu) [JP/JP]; 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地 富士写真フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号 京橋日殖ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

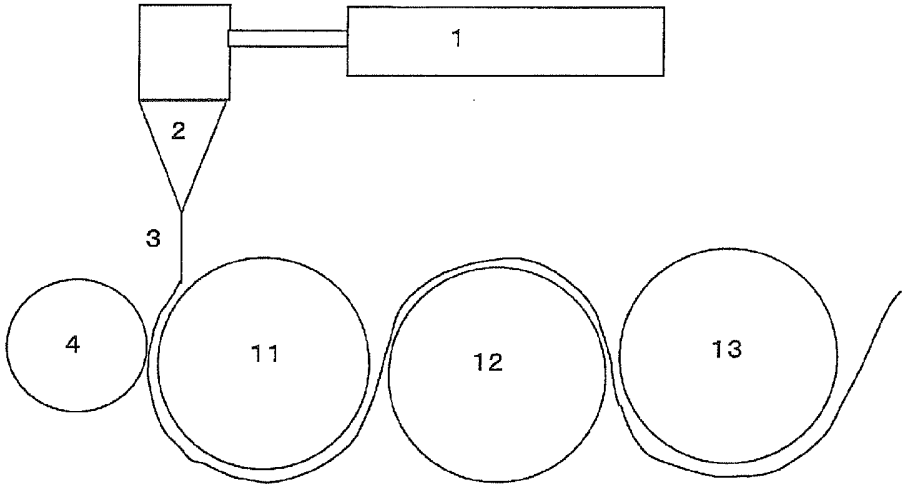
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** CELLULOSE ACYLATE FILM, AND POLARIZING PLATE, OPTICAL COMPENSATION FILM AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY USING SAME

(54) 発明の名称: セルロースアシレートフィルム、並びに、これを用いた偏光板、光学補償フィルムおよび液晶表示装置



(57) **Abstract:** Disclosed is a cellulose acylate film which is characterized by having a shear rate dependence of melt viscosity of 0.1-2 and/or a temperature dependence of melt viscosity of 0.1-3. This film is reduced in the amount of cutting waste generated during cutting of the film.

(57) 要約: 溶融粘度の剪断速度依存性が０．１～２であることを特徴とする、および／または、溶融粘度の温度依存性が０．１～３であることを特徴とするセルロースアシレートフィルム。このフィルムは、裁断時の裁断屑の発生が抑制されている。

WO 2006/126592 A1

明 細 書

セルロースアシレートフィルム、並びに、これを用いた偏光板、光学補償フィルムおよび液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は溶融流延によって形成され光学フィルム用途に好適なセルロースアシレートフィルム、並びに、これを用いた偏光板、光学補償フィルム、反射防止フィルムおよび液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、液晶画像表示装置に使用されるセルロースアシレートフィルムを製造する際に、ジクロロメタンのような塩素系有機溶剤に溶解し、これを基材上に流延、乾燥して製膜する溶液流延法が主に実施されている。前記塩素系有機溶剤としてはジクロロメタン(沸点約40℃)が、従来からセルロースアシレートの良溶媒として用いられている。ジクロロメタンは、製造工程の製膜および乾燥工程において沸点が低いことから乾燥させ易いという利点を有することから好ましく使用されている。

近年、環境保全の観点で低沸点である塩素系有機溶媒は、密閉設備でも取り扱い工程での漏れを著しく低減されるようになった。例えば、徹底的なクローズドシステムによる系からの漏れ防止や、万が一漏れても外気に出す前にガス吸収塔を設置し、有機溶媒を吸着させて処理する方法が進められた。さらに、排出する前に火力による燃焼あるいは電子線ビームによる塩素系有機溶媒の分解などで、殆ど有機溶媒を排出することはなくなったが、完全な非排出までにはさらに研究する必要がある。

このような対策としてセルロースアシレートを、有機溶剤を用いずに溶融して製膜する方法が提案されている(例えば、特許文献1参照)。これは、セルロースアシレートのエステル基の炭素鎖を長くすることで融点を下げ、溶融製膜しやすくしたものである。具体的には、セルロースアセテートから、セルロースプロピオネートやセルロースブチレート等に変えることで溶融製膜を可能にしている。しかし、上述の方法で溶融製膜したものを偏光板作製のために裁断加工したところ裁断屑が発生し、これがフィルムに付着するといった問題があった。このため、溶融製膜により作製されるセルロ

ースアシレートフィルムには、裁断加工した際に屑が発生しにくいように改良が望まれていた。

特許文献1:特開2000－352620号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] 本発明は、裁断時の裁断屑の発生が抑制されたセルロースアシレートフィルム、並びに、これを用いた偏光板、補償フィルム、反射防止フィルムおよび液晶表示装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0004] 本発明の前記目的は以下の構成により達成される。

(1)溶融粘度の剪断速度依存性が0．1～2であることを特徴とするセルロースアシレートフィルム。

[0005] (2)溶融粘度の温度依存性が0．1～3であることを特徴とするセルロースアシレートフィルム。

[0006] (3)セルロースアシレートフィルムを構成するセルロースアシレートが、下記式(1)～(3)を満足することを特徴とする(1)または(2)に記載のセルロースアシレートフィルム。

$$2.0 \leqq X+Y \leqq 3.0 \qquad \text{式(1)}$$

$$0 \leqq X \leqq 2.0 \qquad \text{式(2)}$$

$$1.2 \leqq Y \leqq 2.9 \qquad \text{式(3)}$$

(式(1)～(3)中、Xはアセチル基の置換度を示し、Yはプロピオニル基、ブチリル基、ペンタノイル基およびヘキサノイル基の置換度の総和を示す。)

(4)タッチロールを用いて溶融製膜されたことを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のセルロースアシレートフィルム。

[0007] (5)少なくとも1方向に1%～300%延伸されたことを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のセルロースアシレートフィルム。

[0008] (6)偏光膜に(1)～(5)のいずれかに記載のセルロースアシレートフィルムを少なくとも1層積層したことを特徴とする偏光板。

[0009] (7)(1)～(5)のいずれかに記載のセルロースアシレートフィルムを用いたことを特徴とする光学補償フィルム。

[0010] (8)(1)～(5)のいずれかに記載のセルロースアシレートフィルムを用いたことを特徴とする反射防止フィルム。

[0011] (9)(6)に記載の偏光板、(7)に記載の光学補償フィルムおよび(8)に記載の反射防止フィルムのうち少なくとも1枚を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、裁断時の裁断屑の発生が抑制されたセルロースアシレートフィルム、並びに、これを用いた偏光板、光学補償フィルム、反射防止フィルムおよび液晶表示装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、タッチロールとキャスティングロールを備えた溶融製膜用装置の構成を示す概略図である。図中、1は押出し機、2はダイ、3は溶融物(メルト)、4はタッチロール、11～13はキャスティングロールである。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下に本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0015] 本発明では上述の裁断不良は、下記のように製膜中に発生するフィルム内の不均一性に起因することを明らかにした。

溶融製膜法では、溶融押出し機で溶融された樹脂はダイから押出されたあと、キャスティングドラム上で冷却固化され製膜されるが、ダイ内で下記のような不均一構造が形成される。

[0016] 1)溶融粘度の剪断速度依存性

押出される樹脂は、ダイの横長の矩形のスリットの間を通過して押出される。この際ダイのスリットに接触している表面(押出したフィルムの両表面近傍)は剪断速度が遅

く、中央部(フィルムの厚み方向中央部)は剪断速度が速い。セルロースアシレートは残存水酸基間で水素結合を形成しこれが溶融粘度上昇をもたらす。このため剪断速度が速いと水素結合が破壊され溶融粘度が低下する(構造粘性の破壊)。

表面近傍は剪断速度が遅く、溶融粘度が上昇しやすくセルロースアシレート分子は流動し難いため配向しにくい。一方、樹脂の内部は剪断速度が速く溶融粘度が低下し易いため、セルロースアシレート分子が流動しやすく、流動方向に配向しやすい。このように両表面は配向が緩く柔らかい構造であり、中央部は高配向であり硬い構造をとる。この結果、このセルロースアシレートフィルムを裁断すると、硬い中央部と柔らかい表面との界面で応力集中が発生し易く、ここが破壊し易い。この結果破壊された屑が裁断屑となる。

[0017] 2)溶融粘度の温度依存性

ダイを通過する溶融樹脂の温度は、スリットに接触している表面(押出したフィルムの両表面近傍)は温度が低く、中央部(フィルムの厚み方向中央部)は温度が高い。これは外気に接触しダイ温度が低下し易く、一方内部は外部への放熱が少なく温度が低下し難いことに起因している。溶融粘度は温度依存性があり一般に低温ほど高いが、この傾向が強すぎると表面近傍の溶融粘度が上昇しやすく流動性が低下しセルロースアシレートの配向が小さくなりやすい。一方中央部は高温のため溶融粘度が低下しやすくセルロースアシレートの流動が起こり易く流動方向に配向しやすい。この結果前記と同様に表面が柔らかく内部が硬くなり、裁断屑が発生し易い。

[0018] このため、前記1)の観点から第1の本発明のセルロースアシレートフィルムは、溶融粘度の剪断速度依存性が0.1～2であることを特徴とする。また、前記2)の観点から第2の本発明のセルロースアシレートフィルムは、溶融粘度の温度依存性が0.1～3であることを特徴とする。

即ち、本発明のセルロースアシレートフィルムは、少なくとも下記条件(1)および(2)のいずれかを満たすことを特徴とする。

条件(1):溶融粘度の剪断速度依存性が0.1～2である。

条件(2):溶融粘度の温度依存性が0.1～3である。

本発明のセルロースアシレートフィルムは、前記条件(1)および(2)のいずれか(以

下、「本発明における条件」と称する場合がある。)を満たせばよいが、両条件を満たすことが特に好ましい。

[0019] 上述の通り、本発明のセルロースアシレートフィルムではセルロースアシレートの溶融粘度の剪断速度依存性および温度依存性を小さくすることを特徴としている。

[0020] (溶融粘度の剪断速度依存性)

本発明における条件(1)においては、溶融粘度の剪断速度依存性が0.1～2であり、0.3～1.7が好ましく、さらに好ましくは0.5～1.5である。前記溶融温度の剪断速度依存性が0.1未満であると、T－ダイ出口でメルト(溶融樹脂)がレベリングしにくく流動むらによる面状低下を発生し易い。これはT－ダイから押出され剪断速度が低下しても溶融粘度が増加しないため、メルトが流動し易く、これが流動むらを引き起こすためである。2を超えると上述のようにTダイ出口でメルト内部の表面に粘度差による流動(配向)差が発生し、裁断時に裁断屑が発生し易い。ここでいう「溶融粘度の剪断速度依存性」とは220℃において測定した剪断速度1(／秒)での溶融粘度(η1)と剪断速度100(／秒)での溶融粘度(η100)との比の対数(log(η1／η100))で表されるものである。なお、剪断速度1(／秒)における溶融粘度は100Pa・s～10000Pa・sが好ましく、より好ましくは200Pa・s～5000Pa・sであり、さらに好ましくは300Pa・s～3000Pa・sである。また、剪断速度100(／秒)における溶融粘度は1Pa・s～7900Pa・sが好ましく、より好ましくは2Pa・s～3900Pa・s、さらに好ましくは3Pa・s～2800Pa・sである。

[0021] このような粘度の調整はセルロースアシレートの重合度の調整により達成できる。該セルロースアシレートの重合度としては100～400が好ましく、より好ましくは120～300であり、さらに好ましくは150～250である。前記セルロースアシレートの重合度は、宇田らの極限粘度法(宇田和夫、斉藤秀夫、繊維学会誌、第18巻第1号、105～120頁、1962年)や、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による分子量分布測定などの方法により測定することができる。さらに前記セルロースアシレートの重合度の測定方法については特開平9－95538号公報に詳細に記載されている。

[0022] (溶融粘度の温度依存性)

本発明における条件(2)においては、溶融粘度の温度依存性が0.1～3であり、好

ましくは0．3～2．5であり、0．5～2がさらに好ましい。前記溶融温度の温度依存性が0．1未満であると、T－ダイ出口でメルト(溶融樹脂)がレベリングしにくく流動むらによる面状低下を発生し易い。これはT－ダイから押出され剪断速度が低下しても溶融粘度が増加しないため、メルトが流動し易く、これが流動むらを引き起こすためである。3を超えると上述のようにTダイ出口でメルト内部の表面に粘度差による流動(配向)差が発生し、裁断時に裁断屑が発生し易い。ここで云う「溶融粘度の温度依存性」とは190℃において測定した溶融粘度(η190)と240℃において測定した溶融粘度(η240)との比率の対数(log(η190／η240))で表されるものである。なお、240℃における溶融粘度(η240)は、1Pa・s～100Pa・sが好ましく、より好ましくは3Pa・s～80Pa・sであり、さらに好ましくは5Pa・s～50Pa・sである。また、190℃における溶融粘度(η190)は、1．3Pa・s～100000Pa・sが好ましく、より好ましくは3．8Pa・s～80000Pa・s、さらに好ましくは6．3Pa・s～50000Pa・sである。

[0023] 上述のようにセルロースアシレートが本発明における条件を満たすためには、(A)セルロースの6位のアシル置換度を0．9以上としたり、(B)アシル基が一定の要件を全て満たすようにしたり、(C)セルロースアシレート中の残留硫酸量を0ppm～100ppmとしたり、(D)セルロースアシレート中に酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸のうち少なくとも1種類を1ppm～500ppm含ませたり、(E)セルロースアシレート中にアルカリ金属イオンを1ppm～200ppm含ませたりすることが好ましい。

[0024] (A)セルロースの6位のアシル置換度が0．9以上のセルロースアシレート

溶融粘度が剪断速度や温度で変化する原因はセルロースアシレートの水酸基間の水素結合に起因する。即ち、この水素結合が温度や剪断で破壊されることで粘度低下が生じて溶融粘度が低下し、この結果剪断速度や温度に対する依存性が大きくなる。このため、水酸基間で水素結合を形成させないようにすることが好ましいが、セルロースアシレート中の全水酸基をアシル化すると疎水性が高くなりすぎるため好ましくない。従って、所望のアシル化率を保ったまま水素結合を効率的に低下させることが必要である。

[0025] セルロースアシレート中には2，3，6位の3箇所に水酸基が存在するが、本発明における条件を満たすためには、このうち6位の水酸基を低下させるのが効果的である

。これは、2，3位は直接グルコピラノース環に結合し運動性が低いのに対し、6位はグルコピラノース環からメチレン基を介して結合しているため運動性が高く、水素結合を形成し易いためである。好ましいセルロースアシレートの6位のアシル化度は0．9～1が好ましく、より好ましくは0．91～0．99であり、さらに好ましくは0．92～0．98である。このようなセルロースアシレートは以下のようにして合成することができる。

[0026] セルロースアシレートの合成方法の基本的な原理は、右田他、木材化学180～190頁（共立出版、1968年）に記載されている。

本発明に用いられるセルロース原料としては、広葉樹パルプ、針葉樹パルプ、綿花リンター由来のものが好ましく用いられる。セルロース原料としては、α－セルロース含量が92質量%～99．9質量%の高純度のものを用いることが好ましい。セルロース原料がフィルム状や塊状である場合は、あらかじめ解砕しておくことが好ましく、セルロースの形態は微細粉末から羽毛状になるまで解砕が進行していることが好ましい。

[0027] 本発明においては、アシレート化反応の先だって、セルロース原料を活性化剤と接触させる処理（活性化）を行うことが好ましい。前記活性化剤としては水またはカルボン酸を用いることができる。前記活性化剤として好ましいカルボン酸は、炭素数2～7のカルボン酸（例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、2－メチルプロピオン酸、吉草酸、3－メチル酪酸、2－メチル酪酸、2，2－ジメチルプロピオン酸（ピバル酸）、ヘキサン酸、2－メチル吉草酸、3－メチル吉草酸、4－メチル吉草酸、2，2－ジメチル酪酸、2，3－ジメチル酪酸、3，3－ジメチル酪酸、シクロペンタンカルボン酸、ヘプタン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸など）であり、より好ましくは、酢酸、プロピオン酸、または酪酸であり、特に好ましくは酢酸である。これらは2種類以上を併用したり、酸無水物として添加してもよい。

[0028] 活性化剤の添加方法は、噴霧、滴下、浸漬などの方法から適宜選択することができる。

活性化の際は、必要に応じてさらに硫酸などのアシル化の触媒を加えることもでき、好ましい添加量はセルロースに対して0．1質量%～10質量%である。活性化剤の添加量は、セルロースに対して5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上で

あることがより好ましく、30質量%以上であることが特に好ましい。活性化の時間は20分間以上であることが好ましく、また、活性化の時間の上限は72時間以下が好ましく、さらに好ましくは24時間以下であり、特に好ましくは12時間以下である。活性化の温度は0℃～90℃が好ましく、15℃～80℃がさらに好ましく、20℃～60℃が特に好ましい。

[0029] 本発明におけるセルロースアシレートを合成する際には、活性化の後アシル化を行う。代表的なアシル化法は、無水酢酸－酢酸－硫酸触媒による液相酢化法である。具体的には、木材パルプ等のセルロース原料を適当量の有機酸で前処理した後、予め冷却したアシル化混液に投入してエステル化し、完全セルロースアシレート(2位、3位および6位のアシル置換度の合計が、ほぼ3．00)を合成する。前記アシル化混液は、一般に、溶媒としての有機酸、エステル化剤としての無水有機酸および触媒としての硫酸を含む。無水有機酸は、これと反応するセルロースおよび系内に存在する水分の合計よりも、化学量論的に過剰量で使用することが普通である。アシル化反応終了後に、系内に残存している過剰の無水有機酸の加水分解およびエステル化触媒の一部の中和のために、中和剤(例えば、カルシウム、マグネシウム、鉄、アルミニウムまたは亜鉛の炭酸塩、酢酸塩または酸化物)の水溶液を添加する。

[0030] 次に、得られた完全セルロースアシレートを少量の酢化反応触媒(一般には、残存する硫酸)の存在下で、50～90℃に保つことにより、鹸化熟成し、所望のアシル置換度および重合度を有するセルロースアシレートまで変化させる。所望のセルロースアシレートが得られた時点で、系内に残存している触媒を前記のような中和剤を用いて完全に中和するか、あるいは、中和することなく、水または希硫酸中にセルロースアシレート溶液を投入(あるいは、セルロースアシレート溶液中に、水または希硫酸を投入)してセルロースアシレートを分離し、洗浄および安定化処理によりセルロースアシレートを得る。

通常のセルロースアシレートの合成方法では、2位または3位のアシル置換度の方が、6位のアシル置換度よりも高い値になるが、本発明におけるセルロースアシレートは、2位、3位に対して6位のアシル置換度が高いものである。該セルロースアシレートの具体的な合成条件としては、6位置換度の大きいセルロースアシレートの合成に

ついては、特開平11－5851号、特開2002－212338号や特開2002－338601号各公報に記載の方法を利用することができる。

[0031] 本発明におけるセルロースアシレートは具体的には以下の方法で調製することができる。まず、セルロースアシレートを、アシル基供与体、アシル基供与体の0．1～10モル％（0．1モル％以上、10モル％未満）の水またはアルコールおよび触媒の存在下で熟成すると、2位、3位および6位のアシル置換度を容易かつ適切に調整できることができる。即ち、水またはアルコールの存在量がアシル基供与体の10モル％以上である場合、置換度が高い（全アシル置換度の合計が2．0以上の）セルロースアシレートでは、アシル基が離脱しやすい。逆に、水またはアルコールの存在量を、アシル基供与体の10モル％未満（好ましくは7モル％未満）まで低下させると、遊離水酸基（特に6位の水酸基）のアシル化反応が、離脱反応に対して優越する。従って、水またはアルコールの存在量がアシル基供与体の10モル％未満に調整することで、アシル基供与体とセルロースアシレートとの反応を可逆的にすることができる。すなわち、2位、3位または6位に未反応の水酸基を有するグルコース単位と、アシル基供与体との平衡条件を調節することにより、2位、3位および6位のアセチル置換度を効果的に調整することができる。

[0032] （B）セルロースアシレートフィルムを構成するセルロースアシレートが、下記式（1）～（3）で表される要件すべてを満たすセルロースアシレート

本発明における条件を満たすためには、下記式（1）～（3）で表される要件をすべて満たすセルロースアシレートを用いることが好ましい。

[0033] 2．0≦X＋Y≦3.0 式（1）

0≦X≦2．0 式（2）

1．2≦Y≦2．9 式（3）

（前記式（1）～（3）中、Xはアセチル基の置換度を示し、Yはプロピオニル基、ブチリル基、ペンタノイル基およびヘキサノイル基の置換度の総和を示す。）

[0034] 本発明におけるセルロースアシレートは、下記式（4）～（6）の全てを満たすことがより好ましく、下記式（7）～（9）の全てを満たすことが特に好ましい。

[0035] 2．4≦X＋Y≦3．0 式（4）

$0.05 \leqq X \leqq 1.8$ 式(5)

$1.3 \leqq Y \leqq 2.9$ 式(6)

[0036] $2.5 \leqq X+Y \leqq 2.95$ 式(7)

$0.1 \leqq X \leqq 1.6$ 式(8)

$1.4 \leqq Y \leqq 2.9$ 式(9)

[0037] このようにセルロースアシレート中にプロピオニル基、ブチリル基、ペンタノイル基およびヘキサノイル基から選ばれるアシル基を導入することが好ましい。これは、これらの基はアセチル基に比べて嵩高く、セルロースアシレート間での水素結合の形成を抑制する効果がある。これにより構造粘性の形成を抑制し、溶融粘度の温度、剪断速度依存性を小さくできる。これらのなかでもプロピオニル基、ブチリル基がより好ましい。

これらのセルロースアシレートは1種類のみを用いてもよく、2種以上混合してもよい。また、セルロースアシレート以外の高分子成分を適宜混合したものでもよい。

[0038] (C)セルロースアシレート中の残留硫酸量が0ppm～100ppmであるセルロースアシレート

セルロースアシレート中には合成触媒として残留硫酸が存在する。このような残留硫酸は、セルロースアシレートを溶融した際にエステル結合を分解する。特に6位のアシル基は活性が高く分解し易い。この結果セルロースアシレート間に水素結合が形成され溶融粘度の剪断速度、温度依存性が増加する。

したがって、本発明におけるセルロースアシレート中の残留硫酸量は0ppm～100ppmが好ましく、より好ましくは0ppm～80ppmであり、さらに好ましくは0ppm～60ppmである。なお、ここで云う「残留硫酸量」とは硫黄元素として計算したものであり、セルロースアシレートを原子吸光法で定量した硫黄元素量の全セルロースアシレートに対する質量分率で示したものである。

[0039] セルロースアシレートの残留硫酸量を0ppm～100ppmとするには、微粒化させたセルロースアシレートを温浴で洗浄することで達成することができる。この際、セルロースアシレートの好ましい粒子径は10μmm～1mmであり、より好ましくは30μmm～500μmmであり、さらに好ましくは50μmm～300μmmである(通常の方法で

調製されたものは3mm以上のフレーク状となる)。このように微粒化して表面積を増やすことで洗浄効率をあげることができる。このように微細化をおこなうためには、セルロースアシレート合成後に固化するために貧溶剤中に投入するが、その固化液中に炭素数1～5のカルボン酸を5～80質量%、より好ましくは10～70質量%、さらに好ましくは15～60質量%混合しておくことで達成できる。これにより常法のように水だけを用いる場合に比べてセルロースアシレートの微細化を達成することができる。

[0040] 次いで、このようにして得られたセルロースアシレートを水洗することでセルロースアシレートの残留硫酸量を0ppm～100ppmとすることができる。水洗水の温度は50℃～100℃が好ましく、より好ましくは60℃～98℃、さらに好ましくは65℃～95℃である。これは、セルロースアシレートは水中では含水によりTgが50～60℃まで低下し、洗浄効率が飛躍的に向上するためである。また、この際の洗浄回数は3回～20回が好ましく、より好ましくは4回～15回であり、さらに好ましくは5回～10回である。

[0041] (D)酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸のうち少なくとも1種類を1ppm～500ppm含むセルロースアシレート

酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸をセルロースアシレート中に含ませることにより、残存水酸基と水素結合とを形成させることでセルロースアシレート間の水素結合の形成を妨げることができる。これらの酸の存在量はセルロースアシレートに対し1ppm～500ppmが好ましく、より好ましくは5ppm～300ppm、さらに好ましくは10ppm～200ppmである。製膜後にこの範囲の量存在していることが好ましい。

これらの酸は1種類で存在しても、2種類以上混在しても構わない。これらの酸はどのタイミングで添加させてもよく、例えばセルロースアシレートをペレット化する際に添加してもよく、溶融製膜の際に添加してもよい。これらの酸の濃度は溶融工程の最終ステップであるダイからの押出し工程で作用するため、この段階で上述の濃度であることが好ましい。即ち、ダイから出た後は直ちにフィルムに固化されるため、フィルム中の濃度が上述の範囲であることが必要である。フィルム中のこれらの酸の存在量は、セルロースアシレートを良溶剤(例えばジクロロメタン)に溶解し、ガスクロマトグラフィーを用い後述の条件で定量することができる。

[0042] (E)アルカリ金属イオンを1ppm～200ppm含むセルロースアシレート

セルロースアシレート中にアルカリ金属イオンを1ppm～200ppm含有させることが好ましく、5ppm～150ppm含有させることがより好ましく、10ppm～100ppm含有させることが特に好ましい。セルロースアシレート中にアルカリ金属イオンを1ppm～200ppm含有させることで、セルロースアシレート中の残存水酸基をマスクし、水酸基間の水素結合に起因する溶融粘度の温度、剪断速度依存性を小さくすることができる。アルカリ金属イオンはどのような形で含有させてもよく、無機塩（例えばハロゲン化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム）でもよく、有機塩（例えば炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム等のカルボン酸塩）で含有させてもよい。

このような効果はNaに特異的に起こり、Mg、Ca等の多価金属イオンでは発現しない。これは多価金属イオンがセルロースアシレートの残存水酸基間で架橋のような構造をとるため構造粘性を発現し易いためと思われる。

[0043] これら（A）～（E）は単独で実施してもよいが、組み合わせて実施することで相乗効果が得られる。

[0044] 《添加物》

本発明ではセルロースアシレートに下記のような添加剤を加えてもよい。

（可塑剤）

可塑剤としては、例えば、アルキルフタリルアルキルグリコレート類、リン酸エステルやカルボン酸エステル、多価アルコール系可塑剤（例えば、多価アルコールのエステル誘導体）等が挙げられる。

前記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。

[0045] 前記リン酸エステルとしては、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、フェニルジフェニルホスフェート等を挙げることができる。さらに特表平6－501040の請求項3～7に記載のリン酸エステル系可塑剤を用いることが好ましい。上述のようにリン酸エステルはセルロースアシレートの結晶化を促しスジを発生させる効果があるが、本低分子化合物と併用することでこの効果は抑制される。このため本低分子化合物とリン酸エステルと併用することも可能である。

[0046] 前記カルボン酸エステルとしては、例えば、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、ジオクチルフタレートおよびジエチルヘキシルフタレート等のフタル酸エステル類;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のクエン酸エステル類;ジメチルアジペート、ジブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ビス(2－エチルヘキシル)アジペート、ジイソデシルアジペート、ビス(ブチルジグリコールアジペート)等のアジピン酸エステルを挙げることができる。またその他、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、トリアセチン等を単独あるいは併用するのが好ましい。

[0047] 前記多価アルコール系の可塑剤としては、セルロースアシレートとの相溶性がよく、また熱可塑化効果が顕著に現れるグリセリンエステル、ジグリセリンエステルなどグリセリン系のエステル化合物やポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールの水酸基にアシル基が結合した化合物などが挙げられる。

具体的な前記グリセリンエステルとしては、グリセリンジアセテートステアレート、グリセリンジアセテートパルミテート、グリセリンジアセテートミスチレート、グリセリンジアセテートラウレート、グリセリンジアセテートカプレート、グリセリンジアセテートノナネート、グリセリンジアセテートオクタノエート、グリセリンジアセテートヘプタノエート、グリセリンジアセテートヘキサノエート、グリセリンジアセテートペンタノエート、グリセリンジアセテートオレート、グリセリンアセテートジカプレート、グリセリンアセテートジノナネート、グリセリンアセテートジオクタノエート、グリセリンアセテートジヘプタノエート、グリセリンアセテートジカプロエート、グリセリンアセテートジバレレート、グリセリンアセテートジブチレート、グリセリンジプロピオネートカプレート、グリセリンジプロピオネートラウレ

ート、グリセリンジプロピオネートミスチレート、グリセリンジプロピオネートパルミテート、グリセリンジプロピオネートステアレート、グリセリンジプロピオネートオレート、グリセリントリブチレート、グリセリントリペンタノエート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリンプロピオネートラウレート、グリセリンオレートプロピオネートなどが挙げられるがこれに限定されず、これらを単独もしくは併用して使用することができる。

この中でも、グリセリンジアセテートカプリレート、グリセリンジアセテートペラルゴネート、グリセリンジアセテートカプレート、グリセリンジアセテートラウレート、グリセリンジアセテートミリステート、グリセリンジアセテートパルミテート、グリセリンジアセテートステアレート、グリセリンジアセテートオレートが好ましい。

[0048] 前記ジグリセリンエステルの具体的な例としては、ジグリセリンテトラアセテート、ジグリセリンテトラプロピオネート、ジグリセリンテトラブチレート、ジグリセリンテトラバレレート、ジグリセリンテトラヘキサノエート、ジグリセリンテトラヘプタノエート、ジグリセリンテトラカプリレート、ジグリセリンテトラペラルゴネート、ジグリセリンテトラカプレート、ジグリセリンテトララウレート、ジグリセリンテトラミスチレート、ジグリセリンテトラパルミテート、ジグリセリントリアセテートプロピオネート、ジグリセリントリアセテートブチレート、ジグリセリントリアセテートバレレート、ジグリセリントリアセテートヘキサノエート、ジグリセリントリアセテートヘプタノエート、ジグリセリントリアセテートカプリレート、ジグリセリントリアセテートペラルゴネート、ジグリセリントリアセテートカプレート、ジグリセリントリアセテートラウレート、ジグリセリントリアセテートミスチレート、ジグリセリントリアセテートパルミテート、ジグリセリントリアセテートステアレート、ジグリセリントリアセテートオレート、ジグリセリンジアセテートジプロピオネート、ジグリセリンジアセテートジブチレート、ジグリセリンジアセテートジバレレート、ジグリセリンジアセテートジヘキサノエート、ジグリセリンジアセテートジヘプタノエート、ジグリセリンジアセテートジカプリレート、ジグリセリンジアセテートジペラルゴネート、ジグリセリンジアセテートジカプレート、ジグリセリンジアセテートジラウレート、ジグリセリンジアセテートジミスチレート、ジグリセリンジアセテートジパルミテート、ジグリセリンジアセテートジステアレート、ジグリセリンジアセテートジオレート、ジグリセリンアセテートトリプロピオネート、ジグリセリンアセテー

トトリブチレート、ジグリセリンアセテートトリバレレート、ジグリセリンアセテートトリヘキサノエート、ジグリセリンアセテートトリヘプタノエート、ジグリセリンアセテートトリカプリレート、ジグリセリンアセテートトリペラルゴネート、ジグリセリンアセテートトリカプレート、ジグリセリンアセテートトリラウレート、ジグリセリンアセテートトリミスチレート、ジグリセリンアセテートトリパルミテート、ジグリセリンアセテートトリステアレート、ジグリセリンアセテートトリオレート、ジグリセリンラウレート、ジグリセリンステアレート、ジグリセリンカプリレート、ジグリセリンミリステート、ジグリセリンオレートなどのジグリセリンの混酸エステルなどが挙げられるがこれらに限定されず、これらを単独もしくは併用して使用することができる。

[0049] この中でも、ジグリセリンテトラアセテート、ジグリセリンテトラプロピオネート、ジグリセリンテトラブチレート、ジグリセリンテトラカプリレート、ジグリセリンテトララウレートが好ましい。

[0050] 前記ポリアルキレングリコールの具体的な例としては、平均分子量が200～1000のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどが挙げられるがこれらに限定されず、これらを単独もしくは併用して使用することができる。

前記ポリアルキレングリコールの水酸基にアシル基が結合した化合物の具体的な例としては、ポリオキシエチレンアセテート、ポリオキシエチレンプロピオネート、ポリオキシエチレンブチレート、ポリオキシエチレンバリレート、ポリオキシエチレンカプロエート、ポリオキシエチレンヘプタノエート、ポリオキシエチレンオクタノエート、ポリオキシエチレンノナネート、ポリオキシエチレンカプレート、ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンミリスチレート、ポリオキシエチレンパルミテート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンオレート、ポリオキシエチレンリノレート、ポリオキシプロピレンアセテート、ポリオキシプロピレンプロピオネート、ポリオキシプロピレンブチレート、ポリオキシプロピレンバリレート、ポリオキシプロピレンカプロエート、ポリオキシプロピレンヘプタノエート、ポリオキシプロピレンオクタノエート、ポリオキシプロピレンノナネート、ポリオキシプロピレンカプレート、ポリオキシプロピレンラウレート、ポリオキシプロピレンミリスチレート、ポリオキシプロピレンパルミテート、ポリオキシプロピレンステアレート、ポリオキシプロピレンオレート、ポリオキシプロピレンリノレートなどが挙げ

られるがこられに限定されず、これらを単独もしくは併用して使用することができる。

[0051] これらの可塑剤は、セルロースアシレートフィルムに対し、好ましくは0～20質量%であり、より好ましくは1～20質量%であり、さらに好ましくは2～15質量%である。これらの可塑剤は必要に応じて、2種類以上を併用して用いてもよい。

[0052] (マット剤)

本発明におけるセルロースアシレートには、マット剤として微粒子を加えることが好ましい。本発明に使用される微粒子としては、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、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成珪酸カルシウム、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。微粒子はケイ素を含むものが濁度を低くでき好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。二酸化珪素の微粒子は、1次平均粒子サイズが20nm以下であり、かつ見かけ比重が70g／リットル以上であるものが好ましい。1次粒子の平均径が5～16nmと小さいものがフィルムのヘイズを下げることができより好ましい。見かけ比重は90～200g／リットル以上が好ましく、100～200g／リットル以上がさらに好ましい。見かけ比重が大きい程、高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

[0053] これらの微粒子は、通常平均粒子サイズが0．1～3．0μmの2次粒子を形成し、これらの微粒子はフィルム中では、1次粒子の凝集体として存在し、フィルム表面に0．1～3．0μmの凹凸を形成させる。2次平均粒子サイズは0．2μm～1．5μmが好ましく、0．4μm～1．2μmがさらに好ましく、0．6μm～1．1μmが最も好ましい。1次若しくは2次粒子サイズはフィルム中の粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、粒子に外接する円の直径をもって粒子サイズとした。また、場所を変えて粒子200個を観察し、その平均値をもって平均粒子サイズとした。

[0054] 前記二酸化珪素の微粒子としては、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)などの市販品を使用することができる。また、前記酸化ジルコニウムの微粒子としては、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、これらを使用することができる。

これらの中でもアエロジル200V、アエロジルR972Vが、1次平均粒子サイズが20nm以下であり、かつ見かけ比重が70g／リットル以上である二酸化珪素の微粒子であり、光学フィルムの濁度を低く保ちながら、摩擦係数をさげる効果が大きいため特に好ましい。

[0055] (その他添加剤)

前記以外に種々の添加剤、例えば紫外線防止剤(例えば、ヒドロ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、シアノアクリレート系化合物等)、劣化防止剤(例えば、酸化防止剤、過酸化物分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン等)、赤外線吸収剤、光学調整剤、界面活性剤および臭気トラップ剤(アミン等)など)を加えることができる。これらの詳細は、発明協会公開技法(公技番号2001－1745号、2001年3月15日発行、発明協会)17～22頁に詳細に記載されている素材が好ましく用いられる。

この中でも、前記赤外線吸収剤(赤外線吸収染料)としては例えば特開平2001－194522号公報のものが使用でき、前記紫外線防止剤(紫外線吸収剤)としては、例えば、特開2001－151901号公報に記載のものが使用でき、それぞれセルロースアシレートに対して0．001～5質量%含有させることが好ましい。

[0056] また、熱劣化防止用、着色防止用の安定剤として、エポキシ化合物、弱有機酸、フォスフェイト、チオフォスフェイト系化合物、亜リン酸エステル(例えば特開昭51－70316号、特開平10－306175号、特開昭57－78431号、特開昭54－157159号、特開昭55－13765号各公報に記載のもの)、フォスファイト系化合物(特開2004－182979号公報に記載のもの)を用いることができる。これらは単独で使用してもよく2種類以上混合して添加してもよい。これらは、セルロースアシレートに対して0．001～5質量%含有させることが好ましい。

[0057] 光学調整剤としてはレターデーション調整剤を挙げることができ、例えば、特開2001－166144号公報、特開2003－344655号公報、特開2003－248117号公報、特開2003－66230号公報に記載のものを使用することができ、これにより面内のレターデーション(Re)，厚み方向のレターデーション(Rth)を制御できる。前記光学調整剤の好ましい添加量は0～10質量%であり、より好ましくは0～8質量%、さらに好

ましくは0～6質量%である。

[0058] 《ペレット化》

前記セルロースアシレートと添加物とは溶融製膜に先立ちペレット化するのが好ましい。ペレット化はこれらを0．5質量%以下の含水率とした後、2軸混練押出し機を用い150℃～250℃、より好ましくは160℃～230℃、さらに好ましくは170℃～220℃で溶融後、ヌードル状に押出したものを水中で固化し裁断することで作製することができる。好ましいペレットの大きさは断面積が1mm^2～300mm^2、長さが1mm～30mmが好ましい。このように本発明ではセルロースアシレートと添加剤とを直接混合するのが好ましく、特開2000－352620号公報に記載のような方法（セルロースアシレートと添加剤とを溶剤に溶解、混合した後、再度乾燥する方法）は好ましくない。これは乾燥後も残留溶剤が存在し、これが溶融製膜工程で気泡となるためである。

[0059] 《溶融製膜》

（1）乾燥

本発明のセルロースアシレートフィルムを作製する際、溶融製膜には上述の方法でペレット化したものを用いるのが好ましく、溶融製膜に先立ちペレット中の含水率を好ましくは1%以下、より好ましくは0．5%以下にした後、溶融押出し機のホッパーに投入する。このときホッパーを20℃～110℃が好ましく、より好ましくは40℃～100℃、さらに好ましくは50℃～90° にする。この際、ホッパー内を窒素等の不活性ガスを封入することがより好ましい。

[0060] （2）溶融押出し

溶融押出し機のバレル温度は170℃～250℃が好ましく、より好ましくは180℃～240℃、さらに好ましくは190℃～230℃である。バレル内の温度は一定温度でもよく、複数に分割して温度制御してもよい。この場合入口側から出側に向かい昇温するのがより好ましい。

スクリューはシングルフライト、ダブルフライトいずれのものも使用でき、圧縮比は1．2～5が好ましく、より好ましくは1．5～4、さらに好ましくは2～3．5である。L／D（スクリュー長さ（L）と直径（D）との比）は10～100が好ましく、より好ましくは15～70、さらに好ましくは20位～50である。好ましいスクリューの直径は10mm～300mm、より

好ましくは20mm～200mm、さらに好ましくは30mm～100mmである。

バレル内のセルロースアシレート樹脂の滞留時間は2分間～30分間にするのが好ましく、より好ましくは3分間～20分間、さらに好ましくは4分間～15分間である。

さらに、溶融押出し機内を不活性(窒素等)気流中、あるいはベント付き押出し機を用い真空排気しながら実施するのがセルロースアシレートの分解を抑制できより好ましい。

[0061] (3)キャスト

溶融した樹脂をギヤポンプに通し、フィルター等で濾過を行い、この後ろ(樹脂出口側)に取り付けたダイから冷却ドラム上にシート状に押し出す。ダイとしては、T－ダイ、ハンガーコートダイを好ましく用いることができるが、T－ダイが好ましい。押出しは単層で行ってもよく、マルチマニホールドダイやフィードブロックダイを用いて複数層押出してもよい。この時、ダイのリップの間隔を調整することで幅方向の厚みむらを調整することができる。

[0062] この後、セルロースアシレートをキャスティングドラム上に押出す。この時、静電印加法、エアナイフ法、エアーチャンバー法、バキュームノズル法、タッチロール法等の方法を用い、キャスティングドラムと溶融押出ししたフィルムとの密着を上げることが好ましい。このような密着向上法は、溶融押出しフィルムの全面に実施してもよく、一部(例えば両端)に実施してもよい。

[0063] さらに本発明ではキャスト時にタッチロール法を用いるのが特に好ましい。この方法ではダイから出たメルトをキャスティングドラムとタッチロールで挟み込んで冷却固化するものである。例えば、図1に示すように、押出し機1からダイ2を通してセルロースアシレート溶融物(メルト)3を第1のキャスティングロール11上に供給し、タッチロール4と接触させた後に、さらに第2のキャスティングロール12、次いで第3のキャスティングロール13へと導くことができる。この結果、上述のようなダイから押出された際の不均一性(両表面は配向が緩く柔らかい構造であり、中央部は高配向であり硬い)を解消できる。即ち、柔らかい両表面層をタッチロールで押し固め、中央部と同様の高配向で硬い層とすることができる。

[0064] しかしタッチロールが剛直すぎると、ダイから出たメルトをロール間で挟む時に残留

歪が発生し易い。このためタッチロールの材質は、弾性を有するものが好ましい。これにより過剰な面圧はタッチロールが変形することで吸収することができる。ロールに弾性を付与するためには、ロールの外筒厚みを通常のロールよりも薄くすることが必要であり、外筒の肉厚Zは、0．05mm～7．0mmが好ましく、より好ましくは0．2mm～5．0mmである。更に好ましくは0．3mm～2．0mmである。例えば、外筒厚みを薄くすることにより、弾性を付与したタイプや、金属シャフトの上に弾性体層を設け、その上に外筒を被せ、弾性体層と外筒の間に液状媒体層を満たすことにより極薄の外筒によりタッチロール製膜を可能にしたものが挙げられる。キャスティングロールやタッチロールは、表面が鏡面であることが好ましく、算術平均高さRaは好ましくは100nm以下、より好ましくは50nm以下、さらに好ましくは25nm以下である。具体的には、例えば特開平11－314263号、特開2002－36332号、特開平11－235747号、特開2004－216717号、特開2003－145609号各公報や国際公開第97／28950号パンフレットに記載のものを利用できる。

[0065] このようにタッチロールは薄い外筒の内側を流体が満たされているため、キャスティングロールに接触させるとその押圧で凹状に弾性変形する。従って、タッチロールとキャスティングロールは面接触するため押圧が分散され、低い面圧を達成できる。このため、この間に挟まれたフィルムに残留歪を残すことなく、表面の微細凹凸を矯正できる。好ましいタッチロールの線圧は3kg／cm～100kg／cm、より好ましくは5kg／cm～80kg／cm、さらに好ましくは7kg／cm～60kg／cmである。ここで言う線圧とは、タッチロールに加える力をダイの吐出口の幅で割った値である。線圧が3kg／cm以上であれば、タッチロールの適度な押し付けにより表層と内部の不均一性を是正し、裁断屑の改良効果を得やすい。また、線圧が100kg／cm以下であれば、高配向による脆弱化を防ぎ、裁断屑を抑え易い。

[0066] タッチロールの温度は、好ましくは60℃～160℃、より好ましくは70℃～150℃、さらに好ましくは80℃～140℃に設定する。このような温度制御は、ロール内部に温調した液体や気体を通すことで達成できる。

[0067] キャスティングドラム（ロール）は複数本用いて徐冷することがより好ましい（このうち上記タッチロールは最上流側（ダイに近い方）の最初のキャスティングロールにタッチ

させるように配置する)。

[0068] キャスティングドラムの表面温度は60℃～160℃が好ましく、より好ましくは70℃～150℃、さらに好ましくは80℃～140℃である。この後、キャスティングドラムからセルロースアシレート膜状物(未延伸セルロースアシレートフィルム)を剥ぎ取り、ニップロールを経た後巻き取る。巻き取り速度は10m／分～100m／分が好ましく、より好ましくは15m／分～80m／分、さらに好ましくは20m／分～70m／分である。巻取り速度でも厚みの調整ができる。フィルムの厚みは30μm～300μmが好ましく、より好ましくは40μm～250μm、さらに好ましくは50μm～200μmである。製膜幅は0．7m～5m、さらに好ましくは1m～4m、さらに好ましくは1．3m～3mが好ましい。

[0069] この後、フィルムは両端をトリミングし、巻き取ることが好ましい。トリミングされた部分は、粉砕処理された後、或いは必要に応じて造粒処理や解重合・再重合等の処理を行った後、同じ品種のフィルム用原料としてまたは異なる品種のフィルム用原料として再利用してもよい。

[0070] また、巻き取り前に、少なくとも片面にラミフィルムを付けることも、傷防止の観点から好ましい。好ましいラミフィルムの厚みは1～100μmであり、より好ましくは10～70μmである。

巻き取り前に製膜フィルムの両端にナーリング加工を行うことも好ましい。好ましいナーリングの幅は1～50mm、より好ましくは2～30mm、高さは好ましくは10～100μm、より好ましくは20～80μm、両端からの位置は好ましくは0～50mm、より好ましくは0～30mmである。

[0071] 好ましい巻き取り張力は1kg/m～50kg/m、より好ましくは2kg/m～40kg/mである。巻き取り張力が1kg/m幅以上であれば、フィルムを均一に巻き取りやすいため好ましい。また、巻き取り張力が50kg/幅以下であれば、フィルムが堅巻きになることがなく、巻き外観が美しく、フィルムのコブの部分がクリープ現象により延びてフィルムの波うちの原因になったりフィルムの伸びによる残留複屈折が生じたりするようなこともない。巻き取り張力は、ラインの途中のテンションコントロールにより検知し、一定の巻き取り張力になるようにコントロールされながら巻き取ることが好ましい。製膜ラインの場所により、フィルム温度に差がある場合には熱膨張により、フィルムの長さが僅かに

異なる場合があるため、ニップロール間のドロー比率を調整し、ライン途中でフィルムに規定以上の張力がかからない様にすることが必要である。

巻き取り張力はテンションコントロールの制御により、一定張力で巻き取ることもできるが、巻き取った直径に応じてテーパーをつけ、適正な巻取り張力にすることがより好ましい。一般的には巻き径が大きくなるにつれて張力を少しずつ小さくするが、場合によっては、巻き径が大きくなるにしたがって張力を大きくする方が好ましい場合もある。

[0072] (4)未延伸セルロースアシレートフィルムの物性

このようにして得られた未延伸セルロースアシレートフィルムはRe＝0～20nm, Rth＝0～80nmが好ましく、より好ましくはRe＝0～15nm, Rth＝0～70nm、さらに好ましくはRe＝0～10nm, Rth＝0～60nmである。

本明細書において、Re、Rthは各々、波長590nmにおける面内のリターデーションおよび厚さ方向のレターデーションを表す。ReはKOBRA 21ADHまたはWR(王子計測機器(株)製)において波長590nmの光をフィルム法線方向に入射させて測定される。

測定されるフィルムが一軸または二軸の屈折率楕円体で表されるものである場合には、以下の方法によりRthは算出される。

Rthは前記Reを、面内の遅相軸(KOBRA 21ADHまたはWRにより判断される)を傾斜軸(回転軸)として(遅相軸がない場合にはフィルム面内の任意の方向を回転軸とする)のフィルム法線方向に対して法線方向から－50° から＋50° まで10° ステップで各々その傾斜した方向から波長590nmの光を入射させて全部で11点測定し、その測定されたレタデーション値と平均屈折率および入力された膜厚値を基にKOBRA 21ADHまたはWRが算出する。

また、法線方向から面内の遅相軸を回転軸として、ある傾斜角度にレターデーションの値がゼロとなる方向をもつフィルムの場合には、その傾斜角度より大きい傾斜角度でのレターデーション値はその符号を負に変更した後、KOBRA 21ADHまたはWRが算出する。

なお、遅相軸を傾斜軸(回転軸)として(遅相軸がない場合にはフィルム面内の任

意の方向を回転軸とする)、任意の傾斜した2方向からレタデーション値を測定し、その値と平均屈折率および入力された膜厚値を基に、以下の式(b)および式(c)よりRthを算出することもできる。

[数1]

式(b):

$$Re(\theta)=\left[nx-\frac{ny\times nz}{\sqrt{\{ny\sin(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{nx}))\}^2+\{nz\cos(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{nx}))\}^2}}\right]\times\frac{d}{\cos\{\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{nx})\}}$$

[式中、Re(θ)は法線方向から角度θ傾斜した方向におけるレターデーション値をあらわす。また、nxは面内における遅相軸方向の屈折率を表し、nyは面内においてnxに直交する方向の屈折率を表し、nzはnxおよびnyに直交する方向の屈折率を表す。]

式(c): Rth=((nx+ny)/2-nz)×d

測定されるフィルムが一軸や二軸の屈折率楕円体で表現できないもの、いわゆる光学軸(optic axis)がないフィルムの場合には、以下の方法によりRthは算出される。

Rthは前記Reを、面内の遅相軸(KOBRA 21ADHまたはWRにより判断される)を傾斜軸(回転軸)としてフィルム法線方向に対して-50度から+50度まで10度ステップで各々その傾斜した方向から波長590nmの光を入射させて11点測定し、その測定されたレターデーション値と平均屈折率および入力された膜厚値を基にKOBRA 21ADHまたはWRが算出する。

これら平均屈折率と膜厚を入力することで、KOBRA 21ADHまたはWRはnx、ny、nzを算出する。この算出されたnx、ny、nzよりNz=(nx-nz)/(nx-ny)がさらに算出される。

[0073] 未延伸セルロースアシレートフィルムの全光透過率は90%～100%が好ましく、より好ましくは91～99%、さらに好ましくは92～98%である。好ましいヘイズは0～1%であり、より好ましくは0～0.8%、さらに好ましくは0～0.6%である。

厚みむらは長手方向、幅方向いずれも0%～4%が好ましく、より好ましくは0%～3

%、さらに好ましくは0%～2%である。

引張り弾性率は1．5kN／mm^2～3．5kN／mm^2が好ましく、より好ましくは1．7kN／mm^2～2．8kN／mm^2、さらに好ましくは1．8kN／mm^2～2．6kN／mm^2である。

破断伸度は3%～100%が好ましく、より好ましくは5%～80%、さらに好ましくは8%～50%である。

Tg（フィルムのTg即ちセルロースアシレートと添加物の混合体のTgを指す）は95℃～145℃が好ましく、より好ましくは100℃～140℃、さらに好ましくは105℃～135℃である。

80℃・1日における熱寸法変化は、縦、横両方向とも0%～±1%が好ましく、より好ましくは0%～±0．5%、さらに好ましくは0%～±0．3%である。

40℃・相対湿度90%での透水率は300g／m^2・日～1000g／m^2・日が好ましく、より好ましくは400g／m^2・日～900g／m^2・日、さらに好ましくは500g／m^2・日～800g／m^2・日である。

25℃・相対湿度80%での平衡含水率は1質量%～4質量%が好ましく、より好ましくは1．2質量%～3質量%、さらに好ましくは1．5質量%～2．5質量%である。

[0074] 《延伸》

前記の方法で製膜した未延伸セルロースアシレートフィルムは、そのまま本発明のセルロースアシレートフィルムとして用いることもできるが、該フィルムを延伸してもよい。このように、フィルムを延伸することで、フィルムのRe，Rthを制御できる。

延伸はTg～Tg＋50℃で実施するのが好ましく、より好ましくはTg＋3℃～Tg＋30℃、さらに好ましくはTg＋5℃～Tg＋20℃である。好ましい延伸倍率は少なくとも一方に1%～300%、より好ましくは2%～250%、さらに好ましくは3%～200%である。縦、横均等に延伸してもよいが、一方の延伸倍率を他方より大きくし不均等に延伸するほうがより好ましい。縦（MD）、横（TD）いずれを大きくしてもよいが、小さい方の延伸倍率は1%～30%が好ましく、より好ましくは2%～25%であり、さらに好ましくは3%～20%である。大きいほうの延伸倍率は30%～300%であり、より好ましくは35%～200%、さらに好ましくは40%～150%である。これらの延伸は1段で実施し

ても、多段で実施してもよい。ここで云う延伸倍率は、以下の式を用いて求めたものである。

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

[0075] このような延伸は出口側の周速を速くした2対以上のニップロールを用いて、長手方向に延伸してもよく(縦延伸)、フィルムの両端をチャックで把持しこれを直交方向(長手方向と直角方向)に広げてもよい(横延伸)。また、特開2000－37772号公報、特開2001－113591号公報、特開2002－103445号公報に記載の同時2軸延伸法を用いてもよい。

Re、Rthの比を自由に制御するには、縦延伸の場合、ニップロール間をフィルム幅で割った値(縦横比)を制御することでも達成できる。即ち縦横比を小さくすることで、Rth／Re比を大きくすることができる。また、縦延伸と横延伸とを組み合わせてRe，Rthを制御することもできる。即ち縦延伸倍率と横延伸倍率を差が小さくすることでReは小さくでき、この差を大きくすることでReは大きくできる。

[0076] このようにして延伸したセルロースアシレートフィルムのRe、Rthは下式を満足することが好ましい。

$Rth \geqq Re$

$200 \geqq Re \geqq 0$

$500 \geqq Rth \geqq 30$

前記ReおよびRthとしてより好ましくは、

$Rth \geqq Re \times 1.1$

$150 \geqq Re \geqq 10$

$400 \geqq Rth \geqq 50$

であり、

さらに好ましくは、

$Rth \geqq Re \times 1.2$

$100 \geqq Re \geqq 20$

$350 \geqq Rth \geqq 80$

である。

[0077] また製膜方向(長手方向)と、フィルムのReの遅相軸とのなす角度θが0°、+90°もしくは−90°に近いほど好ましい。即ち、縦延伸の場合は0°に近いほど好ましく、0±3°が好ましく、より好ましくは0±2°、さらに好ましくは0±1°である。横延伸の場合は、90±3°あるいは−90±3°が好ましく、より好ましくは90±2°あるいは−90±2°、さらに好ましくは90±1°あるいは−90±1°である。

延伸後のセルロースアシレートフィルムの厚みはいずれも15μm～200μmが好ましく、より好ましくは30μm～170μm、さらに好ましくは40μm～140μmである。厚みむらは長手方向、幅方向いずれも0%～3%が好ましく、より好ましくは0%～2%、さらに好ましくは0%～1%である。

延伸後のセルロースアシレートフィルムの物性は以下の範囲が好ましい。

引張り弾性率は1.5kN/mm^2～3.5kN/mm^2が好ましく、より好ましくは1.7kN/mm^2～2.8kN/mm^2、さらに好ましくは1.8kN/mm^2～2.6kN/mm^2である。

破断伸度は3%～100%が好ましく、より好ましくは5%～80%、さらに好ましくは8%～50%である。

Tg(フィルムのTg即ちセルロースアシレートと添加物の混合体のTgを指す)は95℃～145℃が好ましく、より好ましくは100℃～140℃、さらに好ましくは105℃～135℃である。

80℃・1日での熱寸法変化は縦、横両方向とも0%～±1%が好ましく、より好ましくは0%～±0.5%、さらに好ましくは0%～±0.3%である。

40℃・相対湿度90%での透水率は300g/m^2・日～1000g/m^2・日が好ましく、より好ましくは400g/m^2・日～900g/m^2・日、さらに好ましくは500g/m^2・日～800g/m^2・日である。

25℃・相対湿度80%での平衡含水率は1質量%～4質量%が好ましく、より好ましくは1.2質量%～3質量%、さらに好ましくは1.5質量%～2.5質量%である。

厚みは30μm～200μmが好ましく、より好ましくは40μm～180μm、さらに好ましくは50μm～150μmである。

ヘイズは0%～3%、より好ましくは0%～2%、さらに好ましくは0%～1%である。

全光透過率は90%～100%が好ましく、より好ましくは91%～99%、さらに好まし

くは92%～98%である。

[0078] (表面処理)

本発明のセルロースアシレートフィルムは、未延伸および延伸セルロースアシレートフィルムのいずれであっても表面処理を行うことによって、各機能層(例えば、下塗層およびバック層)との接着性の向上を達成することができる。例えばグロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、酸またはアルカリ処理を用いることができる。ここでいう「グロー放電処理」とは、プラズマ励起性気体存在下でフィルム表面にプラズマ処理を施す処理である。

前記グロー放電処理とは、10^{-3}～20Torr(0．13～2700Pa)の低圧ガス下でおこる低温プラズマ処理を含む。また、大気圧下でのプラズマ処理も好ましいグロー放電処理である。前記プラズマ励起性気体とは前記のような条件においてプラズマ励起される気体をいい、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、テトラフルオロメタンの様なフロン類およびそれらの混合物などが挙げられる。これらについては、詳細が、発明協会公開技報(公技番号2001－1745、2001年3月15日発行、発明協会)30頁～32頁にて記載されている。なお、近年注目されている大気圧でのプラズマ処理は、例えば10～1000keV下で20～500kGyの照射エネルギーが用いられ、より好ましくは30～500keV下で20～300kGyの照射エネルギーが用いられる。これらの中でも特に好ましくは、アルカリ鹸化処理でありセルロースアシレートフィルムの表面処理としては極めて有効である。具体的には特開2003－3266号公報、同2003－229299号公報、同2004－322928号公報、同2005－76088号公報等を用いることができる。

[0079] アルカリ鹸化処理は、鹸化液に浸漬してもよく(浸漬法)、鹸化液を塗布してもよい(塗布方法)。前記浸漬法の場合は、NaOHやKOH等のpH10～14の水溶液を20℃～80℃に加温した槽を0．1分間～10分間通過させたあと、中和、水洗、乾燥することで達成できる。

前記塗布方法の場合、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、バーコーティング法およびE型塗布法を用いることができる。アルカリ鹸化処理塗布液の溶媒は、鹸化液の透明支持体に対して塗布するために

濡れ性がよく、また鹸化液溶媒によって透明支持体表面に凹凸を形成させずに、面状を良好なまま保つ溶媒を選択することが好ましい。具体的には、アルコール系溶媒が好ましく、イソプロピルアルコールが特に好ましい。また、界面活性剤の水溶液を溶媒として使用することもできる。アルカリ鹸化塗布液のアルカリは、前記溶媒に溶解するアルカリが好ましく、KOH、NaOHがさらに好ましい。鹸化塗布液のpHは10以上が好ましく、12以上がさらに好ましい。アルカリ鹸化時の反応条件は、室温で1秒間～5分間が好ましく、5秒間～5分間がさらに好ましく、20秒間～3分間が特に好ましい。アルカリ鹸化反応後、鹸化液塗布面を水洗あるいは酸で洗浄したあと水洗することが好ましい。また、塗布式鹸化処理と後述の配向膜解塗設とを連続して行うことができ、これにより工程数を減少できる。これらの鹸化方法は、具体的には、例えば、特開2002－82226号公報、国際公開WO02／46809号公報に内容の記載が挙げられる。

[0080] 本発明におけるセルロースアシレートフィルム上には機能層との接着性を向上させるため下塗り層を設けることも好ましい。この層は前記表面処理をした後、塗設してもよく、表面処理なしで塗設してもよい。下塗層についての詳細は、発明協会公開技報（公技番号2001－1745、2001年3月15日発行、発明協会）32頁に記載されている。

これらの表面処理、下塗り工程は、製膜工程の最後に組み込むこともでき、単独で実施することもでき、後述の機能層付与工程の中で実施することもできる。

[0081] 《機能層付与》

本発明の延伸および未延伸セルロースアシレートフィルムに、発明協会公開技報（公技番号2001－1745、2001年3月15日発行、発明協会）32頁～45頁に詳細に記載されている機能性層を組み合わせることが好ましい。中でも好ましいのが、偏光膜の付与（偏光板）、光学補償層の付与（光学補償フィルム）、反射防止膜の付与（反射防止フィルム）、ハードコート層の付与である。

[0082] （1）偏光膜の付与（偏光板の作製）

［偏光膜の使用素材］

現在、市販の偏光膜は、延伸したポリマーを、浴槽中のヨウ素もしくは二色性色素

の溶液に浸漬し、バインダー中にヨウ素、もしくは二色性色素を浸透させることで作製されるのが一般的である。前記偏光膜としては、Optiva Inc. に代表される塗布型偏光膜も利用できる。偏光膜におけるヨウ素および二色性色素は、バインダー中で配向することで偏向性能を発現する。二色性色素としては、アゾ系色素、スチルベン系色素、ピラゾロン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノリン系色素、オキサジン系色素、チアジン系色素あるいはアントラキノン系色素が用いられる。二色性色素は、水溶性であることが好ましい。二色性色素は、親水性置換基(例、スルホ、アミノ、ヒドロキシル)を有することが好ましい。例えば、発明協会公開技法(公技番号2001－1745号、発行日2001年3月15日、発明協会)58頁に記載の化合物が挙げられる。

[0083] 偏光膜のバインダーは、それ自体架橋可能なポリマーあるいは架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができ、これらの組み合わせを複数使用することができる。バインダーには、例えば特開平8－338913号公報明細書中段落番号[0022]記載のメタクリレート系共重合体、スチレン系共重合体、ポリオレフィン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコール、ポリ(N－メチロールアクリルアミド)、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリカーボネート等が含まれる。シランカップリング剤をポリマーとして用いることができる。水溶性ポリマー(例、ポリ(N－メチロールアクリルアミド)、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール)が好ましく、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールがさらに好ましく、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールが最も好ましい。重合度が異なるポリビニルアルコールまたは変性ポリビニルアルコールを2種類併用することが特に好ましい。ポリビニルアルコールの鹸化度は、70～100%が好ましく、80～100%がさらに好ましい。ポリビニルアルコールの重合度は、100～5000であることが好ましい。変性ポリビニルアルコールについては、特開平8－338913号、同9－152509号および同9－316127号の各公報に記載がある。ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールは、二種以上を併用してもよい。

バインダー厚みの下限は、10μmであることが好ましい。厚みの上限は、液晶表示装置の光漏れの観点からは、薄ければ薄い程よい。現在市販の偏光板(約30μm)

以下であることが好ましく、25μm以下が好ましく、20μm以下がさらに好ましい。

[0084] 偏光膜のバインダーは架橋していてもよい。架橋性の官能基を有するポリマー、モノマーをバインダー中に混合してもよく、バインダーポリマー自身に架橋性官能基を付与してもよい。架橋は、光、熱あるいはpH変化により行うことができ、架橋構造をもったバインダーを形成することができる。架橋剤については、米国再発行特許第23297号明細書に記載がある。また、ホウ素化合物(例、ホウ酸、硼砂)も、架橋剤として用いることができる。バインダーの架橋剤の添加量は、バインダーに対して、0.1～20質量%が好ましい。偏光素子の配向性、偏光膜の耐湿熱性が良好となる。

架橋反応が終了後でも、未反応の架橋剤は1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。このようにすることで、耐候性が向上する。

[0085] [偏光膜の延伸]

偏光膜は、偏光膜を延伸するか(延伸法)、もしくはラビングした(ラビング法)後に、ヨウ素、二色性染料で染色することが好ましい。

延伸法の場合、延伸倍率は2.5～30.0倍が好ましく、3.0～10.0倍がさらに好ましい。延伸は、空気中でのドライ延伸で実施できる。また、水に浸漬した状態でのウェット延伸を実施してもよい。ドライ延伸の延伸倍率は、2.5～5.0倍が好ましく、ウェット延伸の延伸倍率は、3.0～10.0倍が好ましい。延伸はMD方向に平行に行ってもよく(平行延伸)、斜め方向におこなってもよい(斜め延伸)。これらの延伸は、1回で行っても、数回に分けて行ってもよい。数回に分けることによって、高倍率延伸でもより均一に延伸することができる。より好ましいのが斜め方向に10°～80°の傾きを付けて延伸する斜め延伸である。

[0086] (I)平行延伸法

偏光膜の延伸に先立ち、例えば、PVAフィルムを膨潤させることが好ましい。膨潤度は1.2～2.0倍(膨潤前と膨潤後との質量比)である。この後、ガイドロール等を介して連続搬送しつつ、水系媒体浴内や二色性物質溶解の染色浴内で、15～50℃、就中17～40℃の浴温で延伸する。延伸は2対のニップロールで把持し、後段のニップロールの搬送速度を前段のそれより大きくすることで達成できる。延伸倍率は、延

伸後／初期状態の長さ比（以下同じ）に基づくが前記作用効果の点より好ましい延伸倍率は1．2～3．5倍、就中1．5～3．0倍である。この後、50℃から90℃において乾燥させて偏光膜を得ることができる。

[0087] (II)斜め延伸法

斜め延伸法としては、特開2002－86554号公報に記載の斜め方向に傾斜め方向に張り出したテンターを用い延伸する方法を用いることができる。この延伸は空気中で延伸するため、事前に含水させて延伸しやすくすることが必用である。好ましい含水率は5%～100%であり、延伸温度は40℃～90℃が好ましく、延伸中の湿度は相対湿度50%～100%が好ましい。

このようにして得られた偏光膜の吸収軸は10°～80°が好ましく、より好ましくは30°～60°であり、さらに好ましくは実質的に45°（40°～50°）である。

[0088] [貼り合せ]

前記鹸化後の延伸、未延伸の本発明のセルロースアシレートフィルムと、延伸して調製した偏光膜とを貼り合わせて本発明の偏光板を作製することができる。これらを張り合わせる方向は特に制限はないが、セルロースアシレートフィルムの流延軸方向と偏光板の延伸軸方向とが0°、45°、90°のいずれかになるように行うのが好ましい。

貼り合わせの際に用いられる接着剤は特に限定されないが、PVA系樹脂（アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基等の変性PVAを含む）やホウ素化合物水溶液等が挙げられ、中でもPVA系樹脂が好ましい。接着剤層厚みは乾燥後に0．01～10μmとなることが好ましく、0．05～5μmが特に好ましい。

本発明の偏光板の貼り合せの層構成として以下のようなものが挙げられる。

イ）A／P／A

ロ）A／P／B

ハ）A／P／T

ニ）B／P／B

ホ）B／P／T

なお、「A」は本発明の未延伸セルロースアシレートフィルム、「B」は本発明の延伸セルロースアシレートフィルム、「T」はセルローストリアセテートフィルム(富士写真フイルム(株)製、フジタックTD80U等)、「P」は偏光膜を指す。

[0089] 前記イ)、ロ)の構成の場合A, Bは同一組成のセルロースアセテートでも異なっていてもよい。前記ニ)の構成の場合、Bは同一組成のセルロースアセテートでも異なっていてもよく、同一延伸倍率でも異なっていてもよい。また本発明の偏光板を液晶表示装置に組み込んで使用する場合は、どちらを液晶面にしてもよいが、構成ロ)、ホ)の場合はBを液晶側にするのがより好ましい。

本発明の偏光板を液晶表示装置に組み込む場合、通常2枚の偏光板の間に液晶を含む基板が配置されているが、この場合、本発明の偏光板であるイ)～ホ)および通常の偏光板(T／P／T)を自由に組み合わせることができる。しかし液晶表示装置の表示側最表面のフィルムには透明ハードコート層、防眩層、反射防止層等が設けることが好ましく、これら各層には後述のものを用いることができる。

[0090] このようにして得た偏光板の光線透過率は高い方が好ましく、偏光度も高い方が好ましい。本発明の偏光板の透過率は、波長550nmの光において、30～50%の範囲にあることが好ましく、35～50%の範囲にあることがさらに好ましく、40～50%の範囲にあることが最も好ましい。偏光度は、波長550nmの光において、90～100%の範囲にあることが好ましく、95～100%の範囲にあることがさらに好ましく、99～100%の範囲にあることが最も好ましい。

[0091] さらに、このようにして得た本発明の偏光板はλ／4板と積層し、円偏光を作製することができる。この場合λ／4の遅相軸と偏光板の吸収軸とを45° になるように積層する。この時、λ／4は特に限定されないが、より好ましくは低波長ほどレターデーションが小さくなるような波長依存性を有するものがより好ましい。さらには長手方向に対し20° ～70° 傾いた吸収軸を有する偏光膜、および液晶性化合物からなる光学異方性層から成るλ／4板を用いることが好ましい。

これらの偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合してもよい。プロテクトフィルムおよびセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護する目的で用いられる。

[0092] (2)光学補償層の付与(光学補償フィルムの作製)

光学異方性層は、液晶表示装置の黒表示における液晶セル中の液晶化合物を補償するためのものであり、延伸、未延伸セルロースアシレートフィルムの上に配向膜を形成し、さらに光学異方性層を付与することで形成される。

[0093] [配向膜]

前記表面処理した延伸、未延伸の本発明のセルロースアシレートフィルム上に配向膜を設ける。この膜は、液晶性分子の配向方向を規定する機能を有する。しかし、液晶性化合物を配向後にその配向状態を固定してしまえば、配向膜はその役割を果たしているために、本発明の光学補償フィルムの構成要素としては必ずしも必須のものではない。即ち、配向状態が固定された配向膜上の光学異方性層のみを偏光子上に転写して本発明の偏光板を作製することも可能である。

配向膜は、有機化合物(好ましくはポリマー)のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログルーブを有する層の形成、あるいはラングミュア・ブロジェット法(LB膜)による有機化合物(例、ω-トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリル酸メチル)の累積のような手段で設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。

配向膜は、ポリマーのラビング処理により形成することが好ましい。配向膜に使用するポリマーは、原則として、液晶性分子を配向させる機能のある分子構造を有する。

本発明では、液晶性分子を配向させる機能に加えて、架橋性官能基(例、二重結合)を有する側鎖を主鎖に結合させるか、あるいは、液晶性分子を配向させる機能を有する架橋性官能基を側鎖に導入することが好ましい。

[0094] 配向膜に使用されるポリマーは、それ自体架橋可能なポリマーあるいは架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができ、これらの組み合わせを複数使用することができる。ポリマーの例には、例えば特開平8-338913号公報明細書中段落番号[0022]記載のメタクリレート系共重合体、スチレン系共重合体、ポリオレフィン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリカーボネート等が含まれる。シランカップリング剤をポリマーとして用いるこ

とができる。水溶性ポリマー(例、ポリ(N－メチロールアクリルアミド)、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール)が好ましく、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールがさらに好ましく、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールが最も好ましい。重合度が異なるポリビニルアルコールまたは変性ポリビニルアルコールを2種類併用することが特に好ましい。ポリビニルアルコールの鹸化度は、70～100%が好ましく、80～100%がさらに好ましい。ポリビニルアルコールの重合度は、100～5000であることが好ましい。

[0095] 液晶性分子を配向させる機能を有する側鎖は、一般に疎水性基を官能基として有する。具体的な官能基の種類は、液晶性分子の種類および必要とする配向状態に応じて決定する。例えば、変性ポリビニルアルコールの変性基としては、共重合変性、連鎖移動変性またはブロック重合変性により導入できる。変性基の例には、親水性基(カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、アミノ基、アンモニウム基、アミド基、チオール基等)、炭素数10～100個の炭化水素基、フッ素原子置換の炭化水素基、チオエーテル基、重合性基(不飽和重合性基、エポキシ基、アジリニジル基等)、アルコキシシリル基(トリアルコキシ、ジアルコキシ、モノアルコキシ)等が挙げられる。これらの変性ポリビニルアルコール化合物の具体例として、例えば特開2000－155216号公報明細書中の段落番号[0022]～[0145]、同2002－62426号公報明細書中の段落番号[0018]～[0022]に記載のもの等が挙げられる。

[0096] 架橋性官能基を有する側鎖を配向膜ポリマーの主鎖に結合させるか、あるいは、液晶性分子を配向させる機能を有する側鎖に架橋性官能基を導入すると、配向膜のポリマーと光学異方性層に含まれる多官能モノマーとを共重合させることができる。その結果、多官能モノマーと多官能モノマーとの間だけではなく、配向膜ポリマーと配向膜ポリマーとの間、そして多官能モノマーと配向膜ポリマーとの間も共有結合で強固に結合される。従って、架橋性官能基を配向膜ポリマーに導入することで、光学補償フィルムの強度を著しく改善することができる。

[0097] 配向膜ポリマーの架橋性官能基は、多官能モノマーと同様に、重合性基を含むことが好ましい。具体的には、例えば特開2000－155216号公報明細書中段落番号[

0080]～[0100]記載のもの等が挙げられる。配向膜ポリマーは、前記の架橋性官能基とは別に、架橋剤を用いて架橋させることもできる。

架橋剤としては、アルデヒド、N－メチロール化合物、ジオキサン誘導体、カルボキシル基を活性化することにより作用する化合物、活性ビニル化合物、活性ハロゲン化合物、イソオキサゾールおよびジアルデヒド澱粉が含まれる。二種類以上の架橋剤を併用してもよい。具体的には、例えば特開2002－62426号公報明細書中の段落番号[0023]～[0024]記載の化合物等が挙げられる。反応活性の高いアルデヒド、特にグルタルアルデヒドが好ましい。

架橋剤の添加量は、ポリマーに対して0．1～20質量％が好ましく、0．5～15質量％がさらに好ましい。配向膜に残存する未反応の架橋剤の量は、1．0質量％以下であることが好ましく、0．5質量％以下であることがさらに好ましい。このように調節することで、配向膜を液晶表示装置に長期使用、或は高温高湿の雰囲気下に長期間放置しても、レチキュレーション発生のない充分な耐久性が得られる。

[0098] 配向膜は、基本的に、配向膜形成材料である前記ポリマー、架橋剤を含む透明支持体上に塗布した後、加熱乾燥（架橋させ）し、ラビング処理することにより形成することができる。架橋反応は、前記のように、透明支持体上に塗布した後、任意の時期に行ってよい。ポリビニルアルコールのような水溶性ポリマーを配向膜形成材料として用いる場合には、塗布液は消泡作用のある有機溶媒（例、メタノール）と水との混合溶媒とすることが好ましい。その比率は質量比で水：メタノールが0：100～99：1が好ましく、0：100～91：9であることがさらに好ましい。これにより、泡の発生が抑えられ、配向膜、さらには光学異方層の層表面の欠陥が著しく減少する。

[0099] 配向膜の塗布方法は、スピンコーティング法、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、ロッドコーティング法またはロールコーティング法が好ましい。特にロッドコーティング法が好ましい。また、乾燥後の膜厚は0．1～10μmが好ましい。加熱乾燥は、20℃～110℃で行うことができる。充分な架橋を形成するためには60℃～100℃が好ましく、特に80℃～100℃が好ましい。乾燥時間は1分間～36時間で行うことができるが、好ましくは1分間～30分間である。pHも、使用する架橋剤に最適な値に設定することが好ましく、グルタルアルデヒドを

使用した場合は、pH4．5～5．5で、特に5が好ましい。

[0100] 配向膜は、延伸・未延伸セルロースアシレートフィルム上または前記下塗層上に設けられる。配向膜は、前記のようにポリマー層を架橋したのち、表面をラビング処理することにより得ることができる。

前記ラビング処理は、LCDの液晶配向処理工程として広く採用されている処理方法を適用することができる。即ち、配向膜の表面を、紙やガーゼ、フェルト、ゴムあるいはナイロン、ポリエステル繊維などを用いて一定方向に擦ることにより、配向を得る方法を用いることができる。一般的には、長さおよび太さが均一な繊維を平均的に植毛した布などを用いて数回程度ラビングを行うことにより実施される。

工業的に実施する場合、搬送している偏光層のついたフィルムに対し、回転するラビングロールを接触させることで達成するが、ラビングロールの真円度、円筒度、振れ(偏芯)はいずれも30μm以下であることが好ましい。ラビングロールへのフィルムのラップ角度は、0．1～90°が好ましい。ただし、特開平8－160430号公報に記載されているように、360°以上巻き付けることで、安定なラビング処理を得ることもできる。フィルムの搬送速度は1～100m／minが好ましい。ラビング角は0～60°の範囲で適切なラビング角度を選択することが好ましい。液晶表示装置に使用する場合は、40～50°が好ましい。45°が特に好ましい。

このようにして得た配向膜の膜厚は、0．1～10μmの範囲にあることが好ましい。

[0101] 次に、配向膜の上に光学異方性層の液晶性分子を配向させる。その後、必要に応じて、配向膜ポリマーと光学異方性層に含まれる多官能モノマーとを反応させるか、あるいは、架橋剤を用いて配向膜ポリマーを架橋させる。

光学異方性層に用いる液晶性分子には、棒状液晶性分子および円盤状液晶性分子が含まれる。棒状液晶性分子および円盤状液晶性分子は、高分子液晶でも低分子液晶でもよく、さらに、低分子液晶が架橋され液晶性を示さなくなったものも含まれる。

[0102] [棒状液晶性分子]

棒状液晶性分子としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステ

ル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。

なお、棒状液晶性分子には、金属錯体も含まれる。また、棒状液晶性分子を繰り返し単位中に含む液晶ポリマーも、棒状液晶性分子として用いることができる。言い換えると、棒状液晶性分子は、(液晶)ポリマーと結合していてもよい。

[0103] 棒状液晶性分子については、季刊化学総説第22巻液晶の化学(1994)日本化学会編の第4章、第7章および第11章、および液晶デバイスハンドブック日本学術振興会第142委員会編の第3章に記載がある。

棒状液晶性分子の複屈折率は、0.001～0.7の範囲にあることが好ましい。

棒状液晶性分子は、その配向状態を固定するために、重合性基を有することが好ましい。重合性基は、ラジカル重合性不飽基或はカチオン重合性基が好ましく、具体的には、例えば特開2002－62427号公報明細書中の段落番号[0064]～[0086]に記載の重合性基、重合性液晶化合物が挙げられる。

[0104] [円盤状液晶性分子]

円盤状(ディスコティック)液晶性分子には、C. Destradeらの研究報告、Mol. Cryst. 71巻、111頁(1981年)に記載されているベンゼン誘導体、C. Destradeらの研究報告、Mol. Cryst. 122巻、141頁(1985年)、Physics lett, A, 78巻、82頁(1990)に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohneらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁(1984年)に記載されたシクロヘキサン誘導体およびJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Commun., 1794頁(1985年)、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁(1994年)に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルが含まれる。

[0105] 円盤状液晶性分子としては、分子中心の母核に対して、直鎖のアルキル基、アルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基が母核の側鎖として放射線状に置換した構造である液晶性を示す化合物も含まれる。分子または分子の集合体が、回転対称性を有し、一定の配向を付与できる化合物であることが好ましい。円盤状液晶性分子から形成する光学異方性層は、最終的に光学異方性層に含まれる化合物が円盤状液晶性分

子である必要はなく、例えば、低分子の円盤状液晶性分子が熱や光で反応する基を有しており、結果的に熱、光で反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失った化合物も含まれる。円盤状液晶性分子の好ましい例は、特開平8－50206号公報に記載されている。また、円盤状液晶性分子の重合については、特開平8－27284公報に記載がある。

[0106] 円盤状液晶性分子を重合により固定するためには、円盤状液晶性分子の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。円盤状コアと重合性基は、連結基を介して結合する化合物が好ましく、これにより重合反応においても配向状態を保つことができる。例えば、特開2000－155216号公報明細書中の段落番号[0151]～[0168]記載の化合物等が挙げられる。

ハイブリッド配向では、円盤状液晶性分子の長軸(円盤面)と偏光膜の面との角度が、光学異方性層の深さ方向でかつ偏光膜の面からの距離の増加と共に増加または減少している。角度は、距離の増加と共に減少することが好ましい。さらに、角度の変化としては、連続的増加、連続的減少、間欠的増加、間欠的減少、連続的増加と連続的減少を含む変化、あるいは、増加および減少を含む間欠的変化が可能である。間欠的変化は、厚さ方向の途中で傾斜角が変化しない領域を含んでいる。角度は、角度が変化しない領域を含んでいても、全体として増加または減少していればよい。さらに、角度は連続的に変化することが好ましい。

[0107] 偏光膜側の円盤状液晶性分子の長軸の平均方向は、一般に円盤状液晶性分子あるいは配向膜の材料を選択することにより、またはラビング処理方法の選択することにより、調整することができる。また、表面側(空気側)の円盤状液晶性分子の長軸(円盤面)方向は、一般に円盤状液晶性分子あるいは円盤状液晶性分子と共に使用する添加剤の種類を選択することにより調整することができる。円盤状液晶性分子と共に使用する添加剤の例としては、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマーおよびポリマーなどを挙げることができる。長軸配向方向の変化の程度も、前記と同様に、液晶性分子と添加剤との選択により調整できる。

[0108] [光学異方性層の他の組成物]

前記の液晶性分子と共に、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマー等を併用して、

塗工膜の均一性、膜の強度、液晶分子の配向性等を向上することができる。液晶性分子と相溶性を有し、液晶性分子の傾斜角の変化を与えられるか、あるいは配向を阻害しないことが好ましい。

[0109] 前記重合性モノマーとしては、ラジカル重合性若しくはカチオン重合性の化合物が挙げられる。好ましくは、多官能性ラジカル重合性モノマーであり、前記の重合性基含有の液晶化合物と共重合性のものが好ましい。例えば、特開2002－296423号公報明細書中の段落番号[0018]～[0020]記載のものが挙げられる。前記化合物の添加量は、円盤状液晶性分子に対して一般に1～50質量%の範囲にあり、5～30質量%の範囲にあることが好ましい。

[0110] 前記界面活性剤としては、従来公知の化合物が挙げられるが、特にフッ素系化合物が好ましい。具体的には、例えば特開2001－330725号公報明細書中の段落番号[0028]～[0056]記載の化合物が挙げられる。

[0111] また、円盤状液晶性分子とともに使用するポリマーは、円盤状液晶性分子に傾斜角の変化を与えられることが好ましい。

前記ポリマーの例としては、セルロースエステルを挙げることができる。セルロースエステルの好ましい例としては、特開2000－155216号公報明細書中の段落番号[0178]記載のものが挙げられる。液晶性分子の配向を阻害しないように、前記ポリマーの添加量は、液晶性分子に対して0．1～10質量%の範囲にあることが好ましく、0．1～8質量%の範囲にあることがより好ましい。

円盤状液晶性分子のディスコティックネマティック液晶相－固相転移温度は、70～300℃が好ましく、70～170℃がさらに好ましい。

[0112] [光学異方性層の形成]

光学異方性層は、液晶性分子および必要に応じて後述の重合性開始剤や任意の成分を含む塗布液を、配向膜の上に塗布することで形成できる。

塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド(例、N，N－ジメチルホルムアミド)、スルホキシド(例、ジメチルスルホキシド)、ヘテロ環化合物(例、ピリジン)、炭化水素(例、ベンゼン、ヘキサン)、アルキルハライド(例、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタン)、エステル(例、

酢酸メチル、酢酸ブチル)、ケトン(例、アセトン、メチルエチルケトン)、エーテル(例、テトラヒドロフラン、1，2－ジメトキシエタン)が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

[0113] 塗布液の塗布は、公知の方法(例、ワイヤーバーコーティング法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法)により実施できる。

光学異方性層の厚さは、0．1～20μmであることが好ましく、0．5～15μmであることがさらに好ましく、1～10μmであることが最も好ましい。

[0114] [液晶性分子の配向状態の固定]

配向させた液晶性分子を、配向状態を維持して固定することができる。固定化は、重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。光重合反応が好ましい。

光重合開始剤の例には、α－カルボニル化合物(米国特許第2,367,661号、同2,367,670号の各明細書記載)、アシロインエーテル(米国特許第2,448,828号明細書記載)、α－炭化水素置換芳香族アシロイン化合物(米国特許第2,722,512号明細書記載)、多核キノン化合物(米国特許第3,046,127号、同2,951,758号の各明細書記載)、トリアリールイミダゾールダイマーとp－アミノフェニルケトンとの組み合わせ(米国特許第3,549,367号明細書記載)、アクリジンおよびフェナジン化合物(特開昭60－105667号公報、米国特許第4,239,850号明細書記載)およびオキサジアゾール化合物(米国特許第4,212,970号明細書記載)が含まれる。

光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0．01～20質量%の範囲にあることが好ましく、0．5～5質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

[0115] 液晶性分子の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。

照射エネルギーは、20mJ／cm^2～50J／cm^2の範囲にあることが好ましく、20mJ／cm^2～5000mJ／cm^2の範囲にあることがより好ましく、100mJ／cm^2～800mJ／cm^2の範囲にあることがさらに好ましい。また、光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。更に保護層を、光学異方性層の上に設けてもよい。

[0116] この光学補償フィルムと偏光層とを組み合わせることも好ましい。具体的には、前記のような光学異方性層用塗布液を偏光膜の表面に塗布することにより光学異方性層を形成する。その結果、偏光膜と光学異方性層との間にポリマーフィルムを使用することなく、偏光膜の寸度変化にともなう応力(歪み×断面積×弾性率)が小さい薄い偏光板が作製される。本発明に従う偏光板を大型の液晶表示装置に取り付けると、光漏れなどの問題を生じることなく、表示品位の高い画像を表示することができる。

偏光層と光学補償層との傾斜角度は、LCDを構成する液晶セルの両側に貼り合わされる2枚の偏光板の透過軸と液晶セルの縦または横方向のなす角度にあわせるように延伸することが好ましい。通常の傾斜角度は45°である。しかし、最近は、透過型、反射型および半透過型LCDにおいて必ずしも45°でない装置が開発されており、延伸方向はLCDの設計にあわせて任意に調整できることが好ましい。

[0117] (3)反射防止膜の付与(反射防止フィルム)

反射防止膜は、一般に、防汚性層でもある低屈折率層と、低屈折率層より高い屈折率を有する少なくとも一層の層(即ち、高屈折率層、中屈折率層)とを透明基体(本発明のセルロースアシレートフィルム)上に設けて成る。

屈折率の異なる無機化合物(金属酸化物等)の透明薄膜を積層させた多層膜として、化学蒸着(CVD)法や物理蒸着(PVD)法、金属アルコキシド等の金属化合物のゾルゲル方法でコロイド状金属酸化物粒子皮膜を形成後に後処理(紫外線照射:特開平9－157855号公報、プラズマ処理:特開2002－327310号公報)して薄膜を形成する方法が挙げられる。

[0118] 一方、生産性が高い反射防止膜として、無機粒子をマトリックスに分散されてなる薄膜を積層塗布してなる反射防止膜が各種提案されている。

上述したような塗布による反射防止フィルムに最上層表面が微細な凹凸の形状を有する防眩性を付与した反射防止層から成る反射防止フィルムも挙げられる。

本発明のセルロースアシレートフィルムは前記いずれの方式にも適用できるが、特に好ましいのが塗布による方式(塗布型)である。

[0119] [塗布型反射防止フィルムの層構成]

基体(本発明におけるセルロースアシレートフィルム)上に少なくとも中屈折率層、

高屈折率層、低屈折率層（最外層）の順序の層構成から成る反射防止膜は、以下の関係を満足する屈折率を有する様に設計される。

高屈折率層の屈折率＞中屈折率層の屈折率＞透明支持体の屈折率＞低屈折率層の屈折率

また、透明支持体と中屈折率層の間に、ハードコート層を設けてもよい。

[0120] さらには、中屈折率ハードコート層、高屈折率層および低屈折率層からなってもよい。

例えば、特開平8－122504号公報、同8－110401号公報、同10－300902号公報、特開2002－243906号公報、特開2000－111706号公報等が挙げられる。また、各層に他の機能を付与させてもよく、例えば、防汚性の低屈折率層、帯電防止性の高屈折率層としたもの（例、特開平10－206603号公報、特開2002－243906号公報等）等が挙げられる。

[0121] 反射防止膜のヘイズは、5％以下あることが好ましく、3％以下がさらに好ましい。また、膜の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

[0122] ［高屈折率層および中屈折率層］

反射防止膜の高い屈折率を有する層は、平均粒子サイズ100nm以下の高屈折率の無機化合物超微粒子およびマトリックスバインダーを少なくとも含有する硬化性膜から成る。

高屈折率の無機化合物微粒子としては、屈折率1．65以上の無機化合物が挙げられ、好ましくは屈折率1．9以上のものが挙げられる。例えば、Ti、Zn、Sb、Sn、Zr、Ce、Ta、La、In等の酸化物、これらの金属原子を含む複合酸化物等が挙げられる。

[0123] このような超微粒子とするには、粒子表面が表面処理剤で処理されること（例えば、シランカップリング剤等：特開平11－295503号公報、同11－153703号公報、特開2000－9908、アニオン性化合物或は有機金属カップリング剤：特開2001－310432号公報等）、高屈折率粒子をコアとしたコアシェル構造とすること（：特開2001－166104等）、特定の分散剤併用（例、特開平11－153703号公報、特許番号US6210858B1、特開2002－2776069号公報等）等挙げられる。

マトリックスを形成する材料としては、従来公知の熱可塑性樹脂、硬化性樹脂皮膜等が挙げられる。

[0124] さらに、ラジカル重合性および/またはカチオン重合性の重合性基を少なくとも2個以

上含有の多官能性化合物含有組成物、加水分解性基を含有の有機金属化合物およびその部分縮合体組成物から選ばれる少なくとも1種の組成物が好ましい。例えば、特開2000－47004号公報、同2001－315242号公報、同2001－31871号公報、同2001－296401号公報等に記載の化合物が挙げられる。

また、金属アルコキドの加水分解縮合物から得られるコロイド状金属酸化物と金属アルコキシド組成物から得られる硬化性膜も好ましい。例えば、特開2001－293818号公報等に記載されている。

[0125] 高屈折率層の屈折率は、一般に1．70～2．20である。高屈折率層の厚さは、5nm～10μmであることが好ましく、10nm～1μmであることがさらに好ましい。

中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整される。中屈折率層は、屈折率以外は前記高屈折率層と同様の層であり、中屈折率層の屈折率は、1．50～1．70であることが好ましい。

[0126] ［低屈折率層］

低屈折率層は、高屈折率層の上に順次積層して成る。低屈折率層の屈折率は1．20～1．55である。好ましくは1．30～1．50である。

耐擦傷性、防汚性を有する最外層として構築することが好ましい。耐擦傷性を大きく向上させる手段として表面への滑り性付与が有効で、従来公知のシリコーンを導入したシリコーン化合物、フッ素を導入した含フッ素化合物等から成る薄膜層の手段を適用できる。

前記含フッ素化合物の屈折率は1．35～1．50であることが好ましく、より好ましくは1．36～1．47である。また、含フッ素化合物はフッ素原子を35～80質量%の範囲で含む架橋性若しくは重合性の官能基を含む化合物が好ましい。

前記含フッ素化合物としては、例えば、特開平9－222503号公報明細書段落番号[0018]～[0026]、同11－38202号公報明細書段落番号[0019]～[0030]、

特開2001－40284号公報明細書段落番号[0027]～[0028]、特開2000－284102号公報等に記載の化合物が挙げられる。

[0127] 前記シリコーン化合物としてはポリシロキサン構造を有する化合物であり、高分子鎖中に硬化性官能基あるいは重合性官能基を含有して、膜中で橋かけ構造を有するものが好ましい。例えば、反応性シリコーン(例、サイラプレーン(チッソ(株)製等)、両末端にシラノール基含有のポリシロキサン(特開平11－258403号公報等)等が挙げられる。

架橋または重合性基を有する含フッ素および／またはシロキサンのポリマーの架橋または重合反応は、重合開始剤、増感剤等を含有する最外層を形成するための塗布組成物を塗布と同時または塗布後に光照射や加熱することにより実施することが好ましい。

[0128] また、シランカップリング剤等の有機金属化合物と特定のフッ素含有炭化水素基含有のシランカップリング剤とを触媒共存下に縮合反応で硬化するゾルゲル硬化膜も好ましい。

例えば、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物またはその部分加水分解縮合物(特開昭58－142958号公報、同58－147483号公報、同58－147484号公報、特開平9－157582号公報、同11－106704号公報記載等記載の化合物)、フッ素含有長鎖基であるポリ「パーフルオロアルキルエーテル」基を含有するシリル化合物(特開2000－117902号公報、同2001－48590号公報、同2002－53804号公報記載の化合物等)等が挙げられる。

[0129] 低屈折率層は、前記以外の添加剤として充填剤(例えば、二酸化珪素(シリカ)、含フッ素粒子(フッ化マグネシウム，フッ化カルシウム，フッ化バリウム)等の一次粒子平均径が1～150nmの低屈折率無機化合物、特開平11－3820公報の段落番号[0020]～[0038]に記載の有機微粒子等)、シランカップリング剤、滑り剤、界面活性剤等を含有することができる。

低屈折率層が最外層の下層に位置する場合、低屈折率層は気相法(真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等)により形成されてもよい。安価に製造できる点で、塗布法が好ましい。

低屈折率層の膜厚は、30～200nmであることが好ましく、50～150nmであることがさらに好ましく、60～120nmであることが最も好ましい。

[0130] ［ハードコート層］

ハードコート層は、反射防止フィルムに物理強度を付与するために、延伸・未延伸セルロースアシレートフィルムの表面に設ける。特に、延伸・未延伸セルロースアシレートフィルムと前記高屈折率層の間に設けることが好ましい。また、反射防止層を付与せず直接延伸・未延伸セルロースアシレートフィルム上に塗設することも好ましい。

ハードコート層は、光および／または熱の硬化性化合物の架橋反応、または、重合反応により形成されることが好ましい。硬化性官能基としては、光重合性官能基が好ましく、また、加水分解性官能基含有の有機金属化合物は有機アルコキシシリル化合物が好ましい。

これらの化合物の具体例としては、高屈折率層で例示したと同様のものが挙げられる。

[0131] ハードコート層の具体的な構成組成物としては、例えば、特開2002－144913号公報、同2000－9908号公報、国際公開WO0／46617号公報等記載のものが挙げられる。

また、高屈折率層はハードコート層を兼ねることができる。このような場合、高屈折率層で記載した手法を用いて微粒子を微細に分散してハードコート層に含有させて形成することが好ましい。

ハードコート層は、平均粒子サイズ0．2～10μmの粒子を含有させて防眩機能（アンチグレア機能）を付与した防眩層（後述）を兼ねることもできる。

ハードコート層の膜厚は用途により適切に設計することができる。ハードコート層の膜厚は、0．2～10μmであることが好ましく、より好ましくは0．5～7μmである。

ハードコート層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。また、JIS K5400に従うテーバー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

[0132] ［前方散乱層］

前方散乱層は、液晶表示装置に適用した場合の、上下左右方向に視角を傾斜させたときの視野角改良効果を付与するために設ける。前記ハードコート層中に屈折率の異なる微粒子を分散することで、ハードコート機能と兼ねることもできる。

例えば、前方散乱係数を特定化した特開11－38208号公報、透明樹脂と微粒子の相対屈折率を特定範囲とした特開2000－199809号公報、ヘイズ値を40%以上と規定した特開2002－107512号公報等が挙げられる。

[0133] [その他の層]

前記の層以外に、プライマー層、帯電防止層、下塗り層や保護層等を設けてもよい。

[0134] [塗布方法]

反射防止フィルムの各層は、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート、マイクログラビア法やエクストルージョンコート法（米国特許第2,681,294号明細書）により、塗布により形成することができる。

[0135] [アンチグレア機能]

反射防止膜は、外光を散乱させるアンチグレア機能を有していてもよい。アンチグレア機能は、反射防止膜の表面に凹凸を形成することにより得られる。反射防止膜がアンチグレア機能を有する場合、反射防止膜のヘイズは、3～30%であることが好ましく、5～20%であることがさらに好ましく、7～20%であることが最も好ましい。

[0136] 反射防止膜表面に凹凸を形成する方法は、これらの表面形状を充分に保持できる方法であればいずれの方法でも適用できる。例えば、低屈折率層中に微粒子を使用して膜表面に凹凸を形成する方法（例えば、特開2000－271878号公報等）、低屈折率層の下層（高屈折率層、中屈折率層またはハードコート層）に比較的大きな粒子（粒子サイズ0．05～2μm）を少量（0．1～50質量%）添加して表面凹凸膜を形成し、その上にこれらの形状を維持して低屈折率層を設ける方法（例えば、特開2000－281410号公報、同2000－95893号公報、同2001－100004号公報、同2001－281407号公報等）、最上層（防汚性層）を塗設後の表面に物理的に凹凸形状を転写する方法（例えば、エンボス加工方法として、特開昭63－278839号公報、特

開平11－183710号公報、特開2000－275401号公報等記載）等が挙げられる。

[0137] 《液晶表示装置》

本発明の液晶表示装置は、上述の偏光板、光学補償フィルム、反射防止フィルムを用いて形成される。これらのフィルムが用いられる各液晶モードについて説明する。

[0138] （TNモード液晶表示装置）

TNモード液晶表示装置は、カラーTFT液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。TNモードの黒表示における液晶セル中の配向状態は、セル中央部で棒状液晶性分子が立ち上がり、セルの基板近傍では棒状液晶性分子が寝た配向状態にある。

[0139] （OCBモード液晶表示装置）

OCBモード液晶表示装置は、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に（対称的に）配向させるベンド配向モードの液晶セルである。ベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置は、米国特許第4,583,825号、同5,410,422号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB(Optically Compensated Bend) 液晶モードとも呼ばれる。

OCBモードの液晶セルもTNモード同様、黒表示においては、液晶セル中の配向状態は、セル中央部で棒状液晶性分子が立ち上がり、セルの基板近傍では棒状液晶性分子が寝た配向状態にある。

[0140] （VAモード液晶表示装置）

VAモード液晶表示装置は、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向しているのが特徴であり、VAモードの液晶セルには、（1）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル（特開平2－176625号公報記載）に加えて、（2）視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した（MVAモードの）液晶セル（SID97、Digest of tech. Papers（予稿集）28（1997）845記載）、（3）棒状液晶性分子を電

圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード(n－ASMモード)の液晶セル(日本液晶討論会の予稿集58～59(1998)記載)および(4)SURVAIVALモードの液晶セル(LCDインターナショナル98で発表)が含まれる。

[0141] (IPSモード液晶表示装置)

IPSモード液晶表示装置は、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に面内に水平に配向しているのが特徴であり、これが電圧印加の有無で液晶の配向方向を変えることでスイッチングするのが特徴である。具体的には特開2004－365941号公報、特開2004－12731号公報、特開2004－215620号公報、特開2002－221726号公報、特開2002－55341号公報、特開2003－195333号公報に記載のものなどを使用できる。

[0142] (その他液晶表示装置)

ECBモードおよびSTN(Super Twisted Nematic)モード、FLC(Ferroelectric Liquid Crystal)モード、AFLC(Anti－ferroelectric Liquid Crystal)モード、ASM(Axially Symmetric Aligned Microcell)モードに対しても、前記と同様の考え方で光学的に補償することができる。また、透過型、反射型、半透過型のいずれの液晶表示装置においても有効である。GH(Guest－Host)型の反射型液晶表示装置の光学補償シートとしても有利に用いられる。

以上述べてきたこれらの詳細なセルロース誘導体フィルムの用途は発明協会公開技報(公技番号 2001－1745、2001年3月15日発行、発明協会)45頁～59頁に詳細に記載されている。

[0143] [用途]

本発明のセルロースアシレートフィルムは、光学フィルム、特に偏光板の保護フィルム用、液晶表示装置の光学補償シート(位相差フィルムともいう)、反射型液晶表示装置の光学補償シート、ハロゲン化銀写真感光材料用支持体として有用である。

[0144] 以下に本発明で使用した測定法について記載する。

(1)溶融粘度の剪断速度依存性および溶融粘度

i)溶融粘度の剪断速度依存性

コーンプレートを用いた粘弾性測定装置(例えばAnton Paar社製モジュラーコンパクトレオメーター:Physica MCR301)を用い下記条件で測定する。・樹脂を十分乾燥し含水率を0.1%以下とした後、ギャップ500μm、温度220℃で剪断速度0.001～100(／秒)の範囲で測定する。

・剪断速度1(／秒)での溶融粘度(η1)と剪断速度100(／秒)での溶融粘度と(η100)から下記式で求める。

溶融粘度の剪断速度依存性＝log(η1／η100)

ii)溶融粘度

前記i)の測定の中で、剪断速度1(／秒)における粘度を溶融粘度とした。

iii)溶融粘度の温度依存性

キャピラリー型粘度計(例えば(株)島津製作所製、キャピラリーレオメーター CFT－500D)を用い、下記条件で測定する。

・樹脂を十分乾燥し含水率を0.1%以下とした後、孔径(直径)0.5mm、孔長1.0mmのキャピラリーを用い、荷重10kgを加え150℃から300℃まで6℃／分で昇温しながら測定する。

・190℃において測定した溶融粘度(η190)と240℃において測定した溶融粘度(η240)から、下記式で求める。

溶融粘度の温度依存性＝log(η190／η240)

[0145] (2)セルロースアシレートの置換度

セルロースアシレートの各アシル基の置換度およびこれらの6位の置換度は、Carbohydr. Res. 273(1995)83－91(手塚他)に記載の方法で^{13}C－NMRにより求めることができる。

[0146] (3)Re, Rth

フィルムの幅方向に等間隔で10点サンプリングし、これを25℃・相対湿度60%にて4時間調湿後、自動複屈折計(KOBRA－21ADH:王子計測機器(株)製)を用いて、25℃・相対湿度60%において、上記の方法にしたがって面内レターデーション値(Re)と膜厚方向のレターデーション値(Rth)とを算出することができる。

[0147] (4)残留硫酸量

サンプル300mgをジクロロメタン30mlに溶解する。これを原子吸光法で硫黄に着目して測定する。なお、定量には標準添加法を用いた。測定した硫黄量は、単位セルロースアシレートあたりの硫黄換算量として求めることができる(セルロースアシレート単位質量中の硫黄のモル濃度に硫黄の原子量を掛け、質量比率(ppm)で表したもの)。

[0148] (5)酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸の含有量

サンプル300mgをジクロロメタン30mlに溶解する。これを下記条件でガスクロマトグラフィー(GC)測定することができる。なお、定量には標品を用いて検量線を作製し実施する。

・カラム:DB－WAX(0．25mmφ×30m、膜厚0．25μm)

・カラム温度:150℃

・キャリアーガス:窒素

・サンプル注入量:1μl

・気化室:280℃

・検出器:FID

(6)Na量

サンプル300mgをジクロロメタン30mlに溶解する。これを原子吸光法でNaに着目して測定する。なお、定量には標準添加法を用いる。測定したNa量は、単位セルロースアシレートあたりのNa量として求めることができる(セルロースアシレート単位質量中のNaのモル濃度にNaの原子量を掛け、質量比率(ppm)で表したもの)。

実施例

[0149] 以下に実施例と比較例とを挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0150] [実施例1]

1．セルロースアシレートフィルムの製膜

(1)セルロースアシレートの調製

表1に記載のアシル基の種類、置換度の異なるセルロースアシレートを調製した。これは、触媒として硫酸(セルロース100質量部に対し7．8質量部)を添加し、アシル置換基の原料となるカルボン酸を添加し40℃でアシル化反応を行った。この時、カルボン酸の種類、量を調整することで、アシル基の種類、置換度を調整した。

このようにして得た合成セルロースアシレートの溶液に21質量部のカルボン酸水溶液(表1に記載のセルロースアシレートのアシル基比率に合わせて調製した酢酸、プロピオン酸、酪酸および吉草酸から選択される少なくとも1種)を加え、温度を47℃に上げて、90分間保持してセルロースアセテートを熟成した。このカルボン酸と水との比率を変えることで表1に記載の6位のアシル化率を調整した。混合比は、セルロースアシレート499質量部に対して、前記カルボン酸水溶液(アシル基供与体)1680質量部、硫酸(触媒)22．6質量部であった。得られた溶液を40℃でセルロースアシレートを熟成した。この熟成時間を変えることで表1に記載の重合度(下記方法で測定)の異なるサンプルを調製した(尚、熟成時間を長くすると重合度は低下する)。この後、24質量%酢酸マグネシウム水溶液を用いて中和し硫酸触媒を失活させた。この後、水と酢酸との混合液(70:30質量比)の中に撹拌しながら投入し固化した。これを70℃の温水中で撹拌しながら洗浄した。洗浄時間を変えることで残留硫酸量を変えたサンプルを作製した。得られた沈澱を濾別、流水洗浄、遠心脱液を行って、50℃で乾燥しセルロースアシレートを得た。

[0151] (重合度測定法)

絶乾したセルロースアシレート約0．2gを精秤し、メチレンクロリド:エタノール＝9:1(質量比)の混合溶剤100mlに溶解した。これをオストワルド粘度計にて25℃で落下秒間数を測定し、重合度を以下の式により求めた。

$$\eta_{rel} = T / T_0$$

$$[\eta] = \ln(\eta_{rel}) / C$$

$$DP = [\eta] / Km$$

[式中、Tは測定試料の落下秒数、T_0は溶剤単独の落下秒数、lnは自然対数、Cは濃

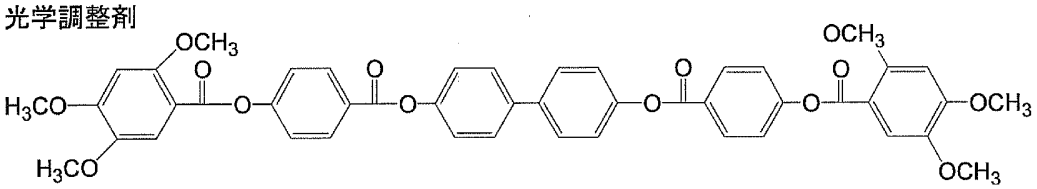
度(g／L)、Kmは6×10^{-4}である。]

[0152] (2)セルロースアシレートのペレット化

前記から得られたセルロースアシレートを100℃で3時間乾燥し含水率を0．1質量%以下にしたものに、下記光学調整剤(レターデーション調製剤)を表1に記載した量加えた。さらに表1に記載のNa量になるように炭酸ナトリウムを添加した。

[0153] [化1]

光学調整剤



(1)

[0154] 可塑剤として、下記の中から選択し表1に記載したものを添加した。

可塑剤A:ポリエチレングリコール(分子量600)

可塑剤B:グリセリンジアセテートオレート

可塑剤C:特表平6－501040号公報の例Aの化合物(Di-TPP)

さらに、酢酸、プロピオン酸、酪酸の中から選定しでき上がったフィルム中の含率が表1の値となるように添加した。

全水準に二酸化珪素部粒子(アエロジルR972V)0．05質量%、紫外線吸収剤(2－(2'－ヒドロキシ－3'、5－ジ－t－ブチルフェニル)－ベンゾトリアゾール:0．05質量%、2，4－ヒドロキシ－4－メトキシ－ベンゾフェノン:0．1%)を添加した。

これらを、真空排気付き2軸混練押出し機を用い、スクリュー回転数300rpm、混練時間40秒間、押出し量200kg／hrでダイから押出し60℃の水中で固化した後、裁断し直径2mm、長さ3mmの円柱状のペレットを得た。

[0155] (3)溶融製膜

前記方法で調製したセルロースアシレートペレットを、100℃の真空乾燥機で3時間乾燥した。これを80℃のホッパーに投入し、スクリューの直径は60mm、L／D＝40、圧縮比3．5であった。なお、バレル温度は入口から出口に向かい150℃～220℃に昇温した。

溶融後、セルロースアシレートペレットを溶融したメルトを3μmフィルターで濾過しスリット間隔0．8mmのダイから押出し、Tg－10℃のキャスティングドラムで固化した。この時、各水準静電印加法(10kVのワイヤーをメルトのキャスティングドラムへの着

地点から10cmのところに設置)を用い両端10cmずつ静電印加を行った。固化したメルトをキャスティングドラムから剥ぎ取り、巻き取り直前に両端(全幅の各5%)をトリミングした後、両端に幅10mm、高さ50μmの厚みだし加工(ナーリング)をつけた後、30m/分で3000m巻き取った。このようにして得た未延伸フィルムの幅は各水準とも1.5mであった。

[0156] [表1]

	セルロースアシレート								可塑剤		光学調製剤	その他組成			
	置換度							重合度	種類[1)]	添加量	添加量	残留硫酸量	カルボン酸		Na含率
	アセチル基(X)	プロピオニル基(Y1)	ブチリル基(Y2)	ペンタノイル基(Y3)	Y(Y1～3)の総和	X+Y	6位のアシル化度			(%)	(%)	(ppm)	種類[2)]	含率(ppm)	(ppm)
本発明 1	0.1	2.6			2.6	2.7	0.92	180	B	10	0	30	P	200	30
本発明 2	0.1	2.6			2.6	2.7	0.90	180	B	10	0	30	P	200	30
本発明 3	0.1	2.6			2.6	2.7	0.99	180	B	10	0	30	P	200	30
本発明 4	0.1	2.6			2.6	2.7	0.88	180	B	10	0	30	P	200	30
本発明 5	0.1	2.6			2.6	2.7	0.92	180	B	10	0	0	P	300	60
本発明 6	0.1	2.6			2.6	2.7	0.92	180	B	10	0	90	P	300	60
本発明 7	0.1	2.6			2.6	2.7	0.92	180	B	10	0	120	P	300	60
本発明 8	0.1	2.6			2.6	2.7	0.92	180	B	10	0	40	P	5	90
本発明 9	0.1	2.6			2.6	2.7	0.92	180	B	10	0	40	P	480	90
本発明 10	0.1	2.6			2.6	2.7	0.92	180	B	10	0	40	—	0	90
本発明 11	0.1	2.6			2.6	2.7	0.92	180	B	10	0	60	P	100	5
本発明 12	0.1	2.6			2.6	2.7	0.92	180	B	10	0	60	P	100	180
本発明 13	0.1	2.6			2.6	2.7	0.92	180	B	10	0	60	P	100	0
比較例 1	0.1	2.6			2.6	2.7	0.88	180	B	10	0	120	—	0	0
本発明 14	0.1	2.6			2.6	2.7	0.92	180	B	10	0	80	—	0	0
本発明 15	0.1	2.6			2.6	2.7	0.92	180	B	10	0	80	P	300	0
本発明 16	0.1	2.6			2.6	2.7	0.92	180	B	10	0	80	P	300	60
本発明 17	0.1	2.6			2.6	2.7	0.93	110	なし	0	0	50	P	150	50
本発明 18	0.1	2.6			2.6	2.7	0.93	380	A	20	0	50	P	150	50
本発明 19	0.7	1.3			1.3	2.0	0.90	180	A	5	0	40	P	350	140
本発明 20	0.6	1.8			1.8	2.4	0.90	180	A	5	0	40	P	350	140
本発明 21	0.5	2.4			2.4	2.9	0.98	180	A	5	0	40	P	350	140
本発明 22	0.1	2.9			2.9	3.0	0.97	180	A	5	0	40	P	350	140
本発明 23	1.7	1.2			1.2	2.9	0.98	180	A	5	0	40	P	350	140
本発明 24	1.2	1.6			1.6	2.8	0.93	250	B	14	8	20	A	150	40
本発明 25	1.2		1.6		1.6	2.8	0.93	250	B	14	8	20	A	150	40
本発明 26	1.6		1.2		1.2	2.8	0.92	210	B	14	5	60	B	400	120
本発明 27	1.2		2.7		2.7	2.9	0.98	210	B	14	5	60	B	400	120
本発明 28	1.0		1.0	0.7	1.7	2.7	0.91	210	B	14	5	60	B	400	120
本発明 29	0.1	2.6			2.6	2.7	0.93	180	C	3	0	20	P	300	50
比較例 2	0.1	2.6			2.6	2.7	0.85	180	C	3	0	200	—	0	0

1)可塑剤の種類
A:ポリエチレングリコール(分子量600)
B:グリセリンジアセテートオレート
C:特表平6-501040号公報の例Aの化合物 (Di-TPP)

2)カルボン酸の種類
A:酢酸
B:酪酸
P:プロピオン酸

[0157] [表2]

	溶融物性			未延伸フィルム					延伸倍率		延伸フィルム			偏光板	
	溶融粘度 (Pa・s)	溶融粘度剪断速度依存性	溶融粘度温度依存性	裁断不良発生頻度 (%)	Re (nm)	Rth (nm)	厚み (μm)	Tg (℃)	MD (%)	TD (%)	裁断不良発生頻度 (%)	Re (nm)	Rth (nm)	構成	裁断不良発生確率 (%)
本発明 1	200	0.3	0.5	0	0	0	80	120	5	45	0	70	230	A	0
本発明 2	200	0.5	0.7	0	0	0	80	120	5	45	0	70	230	A	0
本発明 3	200	0.1	0.2	0	0	0	80	120	5	45	0	70	230	A	0
本発明 4	200	1.1	1.5	4	0	0	80	120	5	45	5	70	230	A	7
本発明 5	200	0.1	0.3	0	0	0	80	120	30	90	0	100	350	B	0
本発明 6	200	0.5	0.8	0	0	0	80	120	30	90	0	100	350	B	0
本発明 7	200	1.2	1.6	5	0	0	80	120	30	90	6	100	350	B	7
本発明 8	200	0.5	0.8	0	0	0	80	120	70	10	0	90	280	C	0
本発明 9	200	0.3	0.5	0	0	0	80	120	70	10	0	90	280	C	0
本発明 10	200	1.2	1.8	6	0	0	80	120	70	10	7	90	280	C	8
本発明 11	200	0.5	0.8	0	0	0	80	120	3	200	0	150	330	D	0
本発明 12	200	0.3	0.5	0	0	0	80	120	3	200	0	150	330	D	0
本発明 13	200	1.3	1.4	6	0	0	80	120	3	200	6	150	330	D	7
比較例 1	200	2.2	3.2	35	0	0	80	120	80	150	38	100	300	E	40
本発明 14	200	1.8	2.8	8	0	0	80	120	80	150	9	100	300	E	9
本発明 15	200	1.4	1.5	6	0	0	80	120	80	150	7	100	300	E	8
本発明 16	200	0.3	0.5	0	0	0	80	120	80	150	0	100	300	E	0
本発明 17	100	0.7	0.9	1	0	0	200	120	0	300	2	200	500	A	2
本発明 18	900	0.8	0.8	1	0	0	200	120	0	300	1	200	500	A	1
本発明 19	600	1.2	1.6	6	18	75	120	140	10	60	6	120	300	B	7
本発明 20	400	0.9	0.9	3	8	35	120	135	10	60	3	100	270	B	3
本発明 21	300	0.5	0.7	1	0	0	120	110	10	60	1	90	200	B	1
本発明 22	150	0.5	0.7	1	0	0	120	105	10	60	1	60	200	B	1
本発明 23	300	0.5	0.7	1	0	0	120	110	10	60	1	60	200	B	1
本発明 24	150	0.3	0.5	0	4	10	40	115	10	30	0	30	100	A	0
本発明 25	200	0.5	0.7	1	7	15	40	110	10	30	1	30	110	A	1
本発明 26	150	0.5	0.7	1	5	10	100	120	5	50	1	140	300	B	1
本発明 27	200	0.5	0.8	1	0	0	100	100	5	50	1	100	200	B	1
本発明 28	200	0.8	1.2	2	5	5	100	95	5	15	2	15	50	B	2
本発明 29	300	0.4	0.6	0	0	0	80	120	50	50	0	20	280	D	0
比較例 2	300	2.5	3.5	45	0	0	80	120	50	50	49	20	280	D	52

[0158] このようにして得たセルロースアシレートの溶融粘度の剪断速度依存性、溶融粘度の温度依存性、Re, Rth、残留硫酸量、Na含率、Tg(以下の方法で測定)を求め、表2に記載した。

[0159] (Tg測定)

DSCの測定パンにサンプルを20mg入れた。これを窒素気流中で、10℃／分で30℃から250℃まで昇温した後(1st－run)、30℃まで－10℃／分で冷却した。この後、再度30℃から250℃まで昇温する(2nd－run)。2ndで求めたTg(ベースラインが低温側から偏奇し始める温度)を表2に記載した。

さらに、このフィルムを回転刃で1000m裁断し、10m毎に100箇所、実態顕微鏡で観察し、欠けや割れが発生している箇所を数え頻度を%で表し、表1に示した(欠

けた部分が欠落し割れとなり、これが裁断屑となる)。なお、裁断は過酷な条件である低湿(25℃・相対湿度10%)にて行った。

本発明を実施したものは良好な裁断性を示した。6位アシル化率、残硫酸量、カルボン酸含率、Na含率を前記範囲にすることで裁断性は向上するが、これらは単独でも効果はあるが、2つ以上同時に満足することで相乗効果が得られる(本発明19～23)。また特開2000－352620号公報の実施例1の試料No. 6に準じて製膜した比較例2では裁断不良割れが発生した。一方、これと同様の組成のセルロースアシレートを用い本発明を実施した本発明29は良好な性能を示した。

[0160] (4)延伸

このようにして得られたセルロースアシレートフィルムをTg＋15℃において表1に記載の倍率で延伸した。この後、両端各5%ずつトリミングした。これらのRe, Rth、裁断屑を前記の方法で測定し表2に記載した。本発明を実施したものは延伸後も良好な裁断性を示した。なお、裁断は過酷な条件である低湿(25℃・相対湿度10%)にて行った。

[0161] (5)偏光板の作製

(5－1)セルロースアシレートフィルムの鹸化

未延伸、延伸セルロースアシレートフィルムを下記の浸漬鹸化法で鹸化を行った。なお、下記の塗布鹸化法を行ったものもほぼ同じ結果が得られた。

(i)塗布鹸化

イソプロパノール80質量部に水20質量部を加え、これにKOHを2. 5mol／Lとなるように溶解し、これを60℃に調温したものを鹸化液として用いた。

これを60℃のセルロースアシレートフィルム上に10g／m^2塗布し、1分間鹸化した。この後、50℃の温水スプレーを用い、10L／m^2・分で1分間吹きかけ洗浄した。

[0162] (ii)浸漬鹸化

NaOHの2. 5mol／L水溶液を鹸化液として用いた。これを60℃に調温し、セルロースアシレートフィルムを2分間間浸漬した。この後、0. 05mol／Lの硫酸水溶液に30秒間浸漬した後、水洗浴を通した。

[0163] (5－2)偏光膜の作製

特開2001－141926号公報の実施例1に従い、2対のニップロール間に周速差を与え、長手方向に延伸し、厚み20μmの偏光膜を形成した。

[0164] (5－3)貼り合わせ

このようにして得た偏光膜と、前記鹸化処理した未延伸、延伸セルロースアシレートフィルムとを、PVA((株)クラレ製、PVA－117H)3%水溶液を接着剤として、偏光軸とセルロースアシレートフィルムとの長手方向が、平行となるように下記組み合わせで張り合わせた(選択した構成は表2に記載した)。

[0165] 偏光板A:未延伸セルロースアシレートフィルム／偏光膜／TD80U

偏光板B:未延伸セルロースアシレートフィルム／偏光膜／未延伸セルロースアシレートフィルム

偏光板C:延伸セルロースアシレートフィルム／偏光膜／TD80U

偏光板D:延伸セルロースアシレートフィルム／偏光膜／未延伸セルロースアシレートフィルム

偏光板E:延伸セルロースアシレートフィルム／偏光膜／延伸セルロースアシレートフィルム

尚、前記「TD80U」は富士写真フイルム(株)製のトリアセチルセルロースフィルムであり、前記塗布鹸化を行ったものを用いた。

[0166] (5－4)裁断性評価

このようにして得られた偏光板を5枚重ね合わせて10cm角のトムソン刃で100枚打ち抜き、コーナー部の端面を顕微鏡観察し、欠け、割れの発生確率を求め表2に記載した。本発明を実施したものは、良好な性能を示した。なお、裁断は過酷な条件である低湿(25℃・相対湿度10%)にて行った。

また、偏光軸とセルロースアシレートフィルムの長手方向が、直交、45° となるように貼り合せたものを作製し、同様の評価を行った。いずれも前記平行に貼り合せたときと同様の結果であった。

[0167] (6)光学補償フィルム・液晶表示素子の作製

VA型液晶セルを使用した22インチの液晶表示装置(シャープ(株)製)に設けられている観察者側の偏光板を剥がし、代わりに前記位相差偏光板A, Bの場合は偏光

板を、偏光板C，D，Eの場合は偏光板と位相差板とを外し、セルロースアシレートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側に貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸とバックライト側の偏光板の透過軸が直交するように配置して、液晶表示装置を作製した。

これを全面白表示にし、裁断屑によりスポット状に見える点を数え単位面積あたりに換算し表2に示した。本発明を実施したものはスポットがなく無く良好であった。

[0168] さらに、特開平11－316378号公報の実施例1の液晶層を塗布したセルロースアセテートフィルムの代わりに、本発明セルロースアシレートフィルムを使用しても、良好な光学補償フィルムを作製できた。

特開平7－333433号公報の実施例1の液晶層を塗布したセルロースアセテートフィルムに代わって、本発明セルロースアシレートフィルムに変更し光学補償フィルターフィルムを作製しても、良好な光学補償フィルムを作製できた。

[0169] さらに本発明の偏光板、位相差偏光板を、特開平10－48420号公報の実施例1に記載の液晶表示装置、特開平9－26572号公報の実施例1に記載のディスコティック液晶分子を含む光学的異方性層、ポリビニルアルコールを塗布した配向膜、特開2000－154261号公報の図2～9に記載の20インチVA型液晶表示装置、特開2000－154261号公報の図10～15に記載の20インチOCB型液晶表示装置、特開2004－12731号公報の図11に記載のIPS型液晶表示装置に用いたところ、良好な液晶表示素子が得られた。

[0170] (7)低反射フィルムの作製

本発明のセルロースアシレートフィルムを発明協会公開技法(公技番号2001－1745号、2001年3月15日発行、発明協会)の実施例47に従い低反射フィルムを作製した。これを上述の偏光板のようにトムソン刃で打ち抜き、裁断性を評価した。本発明を実施したものは、偏光板の時と同様の良好な結果が得られた。

さらに本発明の低反射フィルムを、特開平10－48420号公報の実施例1に記載の液晶表示装置、特開2000－154261号公報の図2～9に記載の20インチVA型液晶表示装置、特開2000－154261号公報の図10～15に記載の20インチOCB型液晶表示装置、特開2004－12731号公報の図11に記載のIPS型液晶表示装置

の最表層に貼り評価を行ったところ、良好な液晶表示素子を得た。

[0171] [実施例2]

(1)原料の調製

実施例1と同様にして表3の置換度、重合度のセルロースアシレートを調製した。これに実施例1と同様にして表3の残留硫酸量、カルボン酸量、Na含率になるように調製した。ただし本実施例のものにはいずれも可塑剤、光学調整剤は加えなかった。このようにして得たセルロースアシレートの溶融物性を表3に示した。

[0172] (2)溶融製膜

これらのセルロースアシレートを露点温度－40℃の脱湿風を用いて100℃で5時間乾燥し含水率を0．01質量%以下にした。これを80℃のホッパーに投入し、180℃(入口温度)から230℃(出口温度)に調整した溶融押出し機で溶融した。なお、これに用いたスクリューの直径は60mm、L／D＝50、圧縮比4であった。溶融押出機から押出された樹脂はギアポンプで一定量計量され送り出されるが、この時ギアポンプ前の樹脂圧力が10MPaの一定圧力で制御できる様に、押出機の回転数を変更させた。ギアポンプから送り出されたメルト樹脂は濾過精度5μmmのリーフディスクフィルターにて濾過し、スタティックミキサーを経由してスリット間隔0．8mm、230℃のハンガーコートダイから、115℃、120℃、110℃の設定した3連のキャストロール上に押し出し、最上流側のキャストロールに表3記載の条件でタッチロールを接触させ、未延伸フィルムを製膜した(図1参照)。なお、タッチロールは特開平11－235747号公報の実施例1に記載のもの(二重抑えロールと記載のあるもの)を用いた(但し薄肉金属外筒厚みは3mmとした)。このようにして得た未延伸フィルムの物性を実施例1と同様に測定し表4に示した。

[0173] これらの未延伸フィルムを(Tg＋15℃)において表4に記載の倍率で延伸した。この後、両端各5%ずつトリミングした。これらのRe，Rth、裁断屑を前記の方法で測定し表4に記載した。本発明を実施したものは延伸後も良好な裁断性を示した。なお、裁断は過酷な条件である低湿(25℃・相対湿度10%)にて行った。さらに、より過酷な条件である低温・低湿下(10℃・相対湿度10%)でも裁断を行った。タッチロール製膜を行ったものは、いずれの条件でも良好な裁断性を示した。

これらの表3～4に記載のセルロースアシレートフィルムについても、実施例1と同様にして光学補償フィルターフィルム、低反射フィルム、液晶表示装置を作成したが、いずれも良好な性能を示した。

[0174] また国際公開第97／28950号パンフレットの第1の実施例と同様のタッチロール(シート成形用ロールと記載のあるもの)を用い(但し金属製外筒に用いた冷却水は温度18℃から120℃のオイルに変更)、表3記載の条件でタッチロール製膜を実施、延伸した。裁断不良発生頻度は25℃・相対湿度10%、10℃・相対湿度10%のいずれの条件でも5%以下であり、タッチロールを用いない場合の5割以下に低減した。さらにこれらを用いて光学補償フィルターフィルム、低反射フィルム、液晶表示装置を作成したが、いずれも実施例1と同様に良好な結果を得た。

[0175] さらに表1，2に記載の本発明1～29に対しても、本発明b～eの条件でタッチロール製膜を行ったところ、いずれも表3同様に良好な裁断性を示した。即ち、裁断不良発生頻度は25℃・相対湿度10%、10℃・相対湿度10%のいずれの条件でも5%以下であり、タッチロールを用いない場合の5割以下に低減した。さらにこのフィルムを延伸し、光学補償フィルターフィルム、低反射フィルム、液晶表示装置を作成したが、いずれも実施例1と同様に良好な結果を得た。

[0176] [表3]

	セルロースアシレート							その他組成				溶融物性			タッチロール製膜	
	置換度							残留硫酸量 (ppm)	カルボン酸 種類2)	カルボン酸 含率 (ppm)	Na含率 (ppm)	溶融粘度 (Pa・s)	溶融粘度剪断速度依存性	溶融粘度温度依存性	タッチロール線圧 (kg/cm)	タッチロール温度 (℃)
	アセチル基 (X)	プロピオネート基 (Y1)	ブチリル基 (Y2)	Y (Y1～2)の総和)	X+Y	6位のアシル化度	重合度									
本発明 a	0.4	2.5		2.5	2.9	0.97	160	40	P	150	20	300	0.2	0.4	タッチロール使用せず	
本発明 b	0.4	2.5		2.5	2.9	0.97	160	40	P	150	20	300	0.2	0.4	3	120
本発明 c	0.4	2.5		2.5	2.9	0.97	160	40	P	150	20	300	0.2	0.4	10	120
本発明 d	0.4	2.5		2.5	2.9	0.97	160	40	P	150	20	300	0.2	0.4	50	120
本発明 e	0.4	2.5		2.5	2.9	0.97	160	40	P	150	20	300	0.2	0.4	95	120
本発明 f	0.4	2.5		2.5	2.9	0.97	160	40	P	150	20	300	0.2	0.4	105	120
本発明 g	0.4	2.5		2.5	2.9	0.97	160	40	P	150	20	300	0.2	0.4	20	55
本発明 h	0.4	2.5		2.5	2.9	0.97	160	40	P	150	20	300	0.2	0.4	20	65
本発明 i	0.4	2.5		2.5	2.9	0.97	160	40	P	150	20	300	0.2	0.4	20	100
本発明 j	0.4	2.5		2.5	2.9	0.97	160	40	P	150	20	300	0.2	0.4	20	150
本発明 k	0.4	2.5		2.5	2.9	0.97	160	40	P	150	20	300	0.2	0.4	20	170
本発明 l	1.1		1.7	1.7	2.8	0.95	180	60	B	250	40	400	0.4	0.7	タッチロール使用せず	
本発明 m	1.1		1.7	1.7	2.8	0.95	180	60	B	250	40	400	0.4	0.7	10	115

2)カルボン酸の種類
B:酪酸
P:プロピオン酸

[0177] [表4]

	未延伸フィルム						延伸倍率		延伸フィルム				偏光板		
	裁断不良発生頻度		Re	Rth	厚み	Tg	MD	TD	裁断不良発生頻度		Re	Rth	構成	裁断不良発生頻度	
	25℃ 10%rh (%)	10℃ 10%rh (%)	(nm)	(nm)	(μm)	(℃)	(%)	(%)	25℃ 10%rh (%)	10℃ 10%rh (%)	(nm)	(nm)		25℃ 10%rh (%)	10℃ 10%rh (%)
本発明 a	2	6	0	0	80	125	5	50	3	7	60	200	A	4	8
本発明 b	0	2	1	1	80	125	5	50	1	2	60	205	A	1	3
本発明 c	0	0	1	1	80	125	5	50	0	0	60	205	A	0	0
本発明 d	0	0	1	1	80	125	5	50	0	0	65	205	A	0	0
本発明 e	0	1	1	1	80	125	5	50	1	1	65	210	A	1	1
本発明 f	1	2	2	7	80	125	5	50	2	2	70	220	A	3	3
本発明 g	1	2	0	1	80	125	5	50	1	2	60	205	A	2	3
本発明 h	0	0	1	1	80	125	5	50	0	1	60	205	A	1	1
本発明 I	0	0	1	1	80	125	5	50	0	0	60	210	A	0	0
本発明 j	0	1	1	1	80	125	5	50	0	1	60	215	A	0	2
本発明 k	1	2	1	2	80	125	5	50	1	3	65	225	A	1	4
本発明 l	3	8	0	0	80	120	10	70	4	9	70	220	B	5	9
本発明 m	0	0	1	2	80	120	10	70	0	0	75	225	B	0	0

請求の範囲

[1] 溶融粘度の剪断速度依存性が0．1～2であることを特徴とするセルロースアシレートフィルム。

[2] 溶融粘度の温度依存性が0．1～3であることを特徴とするセルロースアシレートフィルム。

[3] セルロースアシレートフィルムを構成するセルロースアシレートが、下記式(1)～(3)を満足することを特徴とする請求項1または2に記載のセルロースアシレートフィルム。

$$2.0 \leqq X+Y \leqq 3.0 \qquad \text{式(1)}$$

$$0 \leqq X \leqq 2.0 \qquad \text{式(2)}$$

$$1.2 \leqq Y \leqq 2.9 \qquad \text{式(3)}$$

(式(1)～(3)中、Xはアセチル基の置換度を示し、Yはプロピオニル基、ブチリル基、ペンタノイル基およびヘキサノイル基の置換度の総和を示す。)

[4] タッチロールを用いて溶融製膜されたことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のセルロースアシレートフィルム。

[5] 少なくとも1方向に1%～300%延伸されたことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のセルロースアシレートフィルム。

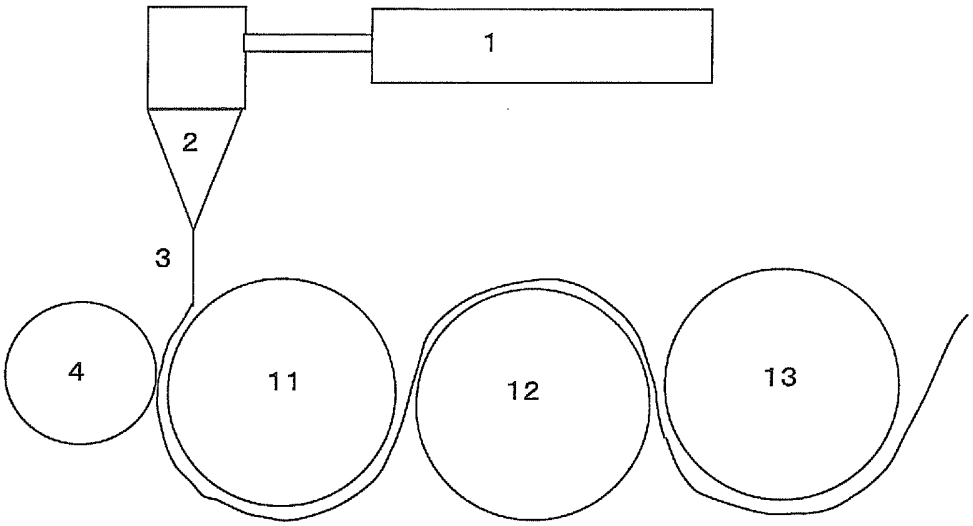
[6] 偏光膜に請求項1～5のいずれか1項に記載のセルロースアシレートフィルムを少なくとも1層積層したことを特徴とする偏光板。

[7] 請求項1～5のいずれか1項に記載のセルロースアシレートフィルムを用いたことを特徴とする光学補償フィルム。

[8] 請求項1～5のいずれか1項に記載のセルロースアシレートフィルムを用いたことを特徴とする反射防止フィルム。

[9] 請求項6に記載の偏光板、請求項7に記載の光学補償フィルムおよび請求項8に記載の反射防止フィルムのうち少なくとも1枚を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/310364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J5/18(2006.01)i, *B29C47/00*(2006.01)i, *B29C55/02*(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)
C08J5/18, B29C47/00-47/96, B29C55/00-55/30

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 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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.
A	JP 9-241425 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 16 September, 1997 (16.09.97), Claims; examples (Family: none)	1,3-9
E,X	JP 2006-205708 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 10 August, 2006 (10.08.06), Claims; Par. Nos. [0019], [0047] to [0068]; examples (Family: none)	1,3-9
E,X	JP 2006-183004 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 July, 2006 (13.07.06), Claims; Par. Nos. [0020] to [0023], [0072] to [0123]; examples (Family: none)	1,3-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 August, 2006 (14.08.06)	29 August, 2006 (29.08.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/310364

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A cellulose acylate film having a shear rate dependence of melt viscosity of 0.1-2 does not always have a temperature dependence of melt viscosity of 0.1-3. Meanwhile, a cellulose acylate film having a temperature dependence of melt viscosity of 0.1-3 does not always have a shear rate dependence of melt viscosity of 0.1-2.

Consequently, this international application is considered to contain the invention of claim 1 (and claims dependent thereon) and the invention of claim 2 (and claims dependent thereon).

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Claim 1 and claims 3-9 (portions depending on claim 1)

Remark on Protest

the

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３１０３６４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J5/18(2006.01)i, B29C47/00(2006.01)i, B29C55/02(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J5/18, B29C47/00-47/96, B29C55/00-55/30

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 9-241425 A（三菱樹脂株式会社）1997.09.16 特許請求の範囲，実施例（ファミリーなし）	1,3-9
EX	JP 2006-205708 A（富士写真フイルム株式会社）2006.08.10 特許請求の範囲，【００１９】，【００４７】－【００６８】，実施例（ファミリーなし）	1,3-9
EX	JP 2006-183004 A（富士写真フイルム株式会社）2006.07.13 特許請求の範囲，【００２０】－【００２３】，	1,3-9

☑　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 １４．０８．２００６	国際調査報告の発送日 ２９．０８．２００６
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　９０４２ 大熊　幸治 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
	【００７２】－【０１２３】，実施例（ファミリーなし）	

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３１０３６４

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

溶融粘度の剪断速度依存性が０．１～２であるセルロースアシレートフィルムが、常に溶融粘度の温度依存性が０．１～３であるとはいえず、また、溶融粘度の温度依存性が０．１～３であるセルロースアシレートフィルムが、常に溶融粘度の剪断速度依存性が０．１～２であるとはいえない。

よって、この出願には、請求の範囲１（及びこれを引用する請求の範囲各項）に係る発明と、請求の範囲２（及びこれを引用する請求の範囲各項）に係る発明が含まれるものと認められる。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

４．☑ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

１，３－９（１を引用する部分）

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。