

(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
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/165361 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) C08L 1/10 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08L 33/00 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01) G02F 1/1363 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063585
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 28 日(28.05.2012)
- (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 2011-124955 2011 年 6 月 3 日(03.06.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社
(KONICA MINOLTA ADVANCED LAYERS, INC.)
[JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7
0 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 赤坂 和樹
(AKASAKA, Kazuki) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所
(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒

1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 3
号 東京宝塚ビル 1 7 階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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: PHASE DIFFERENCE FILM, METHOD FOR PRODUCING SAME, POLARIZING PLATE, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 位相差フィルム、その製造方法、偏光板、及び液晶表示装置

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a phase difference film whereby the features of a cellulose ester having an acyl group substitution degree less than 2.0 are employed and compatibility can be improved to thereby achieve significant phase difference performance even with a thin film thickness, and whereby high contrast and optical transmittance can be realized in a liquid crystal display device. The present invention also addresses the problem of providing a polarizing plate and liquid crystal display device equipped with the phase difference film. This phase difference film, containing a cellulose ester obtained by substituting the hydroxyl group of a glucose unit constituting cellulose with a C₂ or higher acyl group, is characterized in satisfying a specific formula where the degree to which hydroxyl groups at the 2-position, the 3-position, and the 6-position in the glucose units are substituted by an acyl group are DS₂, DS₃, and DS₆, respectively.

(57) 要約: 本発明の課題は、アシル基置換度が 2.0 よりも小さいセルロースエステルの特徴を活かし、かつ相溶性を改善することにより、薄いフィルム膜厚であっても大きい位相差性能を発揮することができる、液晶表示装置において、高いコントラスト、光透過率を発現できる位相差フィルムを提供することである。また、当該位相差フィルムが具備された偏光板及び液晶表示装置を提供することである。本発明の位相差フィルムは、セルロースを構成するグルコース単位のヒドロキシ基を炭素原子数が 2 以上のアシル基で置換して得られたセルロースエステルを含有するフィルムであって、当該グルコース単位の 2 位、3 位、及び 6 位のヒドロキシ基のアシル基による置換度を、それぞれ、DS₂、DS₃、及び DS₆としたときに、特定式を満たすことを特徴とする。

WO 2012/165361 A1

明 細 書

発明の名称：

位相差フィルム、その製造方法、偏光板、及び液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、位相差フィルム、その製造方法、当該位相差フィルムが具備された偏光板及び液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 位相差フィルムは、液晶表示装置において、視野角拡大のために使用されている。しかし、液晶表示装置の発展とともに、位相差フィルムに一段と高い性能が要求されるようになり、フィルムの厚さが薄層であっても大きい位相差（リターデーション）性能を有することが要求されるようになってきている。

[0003] 位相差フィルムのなかで、セルロースエステルフィルムは、偏光板を製造する際に必要となる透湿性に優れている。セルロースエステルは、アシル基置換度が3に近いトリアセチルセルロースや、アシル基置換度が2.5前後のジアセチルセルロースについては良く検討されている。しかし、アシル基置換度が2より小さい場合については、ほとんど検討されていない。

[0004] 特許文献1には、アシル基置換度が2より小さいセルロースエステルを用いたフィルムが提案されている。なお、当該特許文献1には、アシル基置換度が2.0よりも小さい場合での樹脂の透明性、相溶性については特に記載がない。

[0005] しかし、本発明者は、アシル基置換度が2より小さいセルロースエステルフィルムについて、さらに種々検討した結果、セルロースエステルのアシル基置換度が2.0より小さい場合、位相差発現性能が大きく透湿性にも優れているが、セルロースエステル単体での透明性が低下すること、他種ポリマー、種々の可塑剤との相溶性が低下すること等の問題があることが分かった。

- [0006] また、当該特許文献 1 に記載のセルロースエステルフィルムを偏光板に応用し、液晶表示装置として評価した結果、当該セルロースエステルフィルムは、コントラストや光透過率が低いという問題があることが、本発明者の検討によって、初めて判明した。
- [0007] また一方、特許文献 2 では、グルコース単位の 6 位のヒドロキシ基を高アセチル化したセルロースエステルの製造方法が提案されている。
- [0008] 当該文献 2 では、セルロースエステルの 2 位、3 位、及び 6 位のアシル基置換度が、ほぼ同等であると光学的異方性の発現性が劣っており、位相差フィルムとしての機能が十分でないとしているが、当該セルロースエステルフィルムを構成する樹脂の透明性、相溶性については特に記載がない。また、アシル基置換度が 2 より小さい場合についても特に記載がない。
- [0009] さらに、アシル基置換度が 2 よりも小さい場合、セルロースエステルのグルコース単位の 2 位、3 位、及び 6 位のアシル基置換度がほぼ同等であっても、位相差発現性については問題とならないが、前述のように、本発明者の検討により、コントラストや光透過率が低いという問題があることが分かっている。
- [0010] なお、液晶表示装置による表示の高コントラスト化、高透過率化等は、近年の一層高いレベルの高品質化のニーズに対応する課題でもある。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献 1：特表 2010-529216 号公報
特許文献 2：特開 2009-19123 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、アシル基置換度が 2.0 よりも小さいセルロースエステルの特徴を活かし、かつ相溶性を改善することにより、薄いフィルム膜厚であっても大きい位

相差性能を発揮することができ、液晶表示装置において、高いコントラスト、光透過率を発現できる位相差フィルムを提供することである。また、当該位相差フィルムが具備された偏光板及び液晶表示装置を提供することである。

課題を解決するための手段

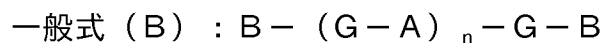
[0013] 本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0014] 1. セルロースを構成するグルコース単位の水素原子を炭素原子数が2以上のアシル基で置換して得られたセルロースエステルを含有するフィルムであって、当該グルコース単位の水素原子、及び6位の水素原子のアシル基による置換度を、それぞれ、 DS_2 、 DS_3 、及び DS_6 としたときに、下記式(1)及び(2)を満たすことを特徴とする位相差フィルム。

$$\text{式(1)} : 1.0 \leq DS_2 + DS_3 + DS_6 \leq 2.0$$

$$\text{式(2)} : 0.6 \leq DS_6$$

2. ビニル系ポリマー又はビニル系オリゴマー、カルボン酸の糖類エステル化合物、及び下記一般式(B)で表される化合物、のうちの少なくとも一種の化合物を含有し、かつ当該化合物の含有量が、位相差フィルムの全質量に対して、1.0～50質量%の範囲内であることを特徴とする前記第1項に記載の位相差フィルム。



(式中、Aは、炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸残基又は炭素数6～12のアリールジカルボン酸残基を表す。Bは、水素原子又はカルボン酸残基を表す。Gは、炭素数2～12のアルキレングリコール残基、炭素数6～12のアリールグリコール残基又は炭素数が4～12のオキシアルキレングリコール残基を表す。nは、1以上の整数を表す。)

3. ヘイズ値が、0.01～0.80%の範囲内であることを特徴とする前記第1項又は第2項に記載の位相差フィルム。

[0015] 4. 前記第1項から第3項までのいずれか一項に記載の位相差フィルムを製造する位相差フィルムの製造方法であって、前記グルコース単位の水素原子の

ヒドロキシ基のアシル基による置換度を、アシル化反応の反応速度により調整することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

[0016] 5. 前記第1項から第3項までのいずれか一項に記載の位相差フィルムが、具備されていることを特徴とする偏光板。

[0017] 6. 前記第1項から第3項までのいずれか一項に記載の位相差フィルムが、具備されていることを特徴とする液晶表示装置。

発明の効果

[0018] 本発明の上記手段により、アシル基置換度が2.0よりも小さいセルロースエステルの特徴を活かし、かつ相溶性を改善することにより、薄いフィルム膜厚であっても大きい位相差性能を発揮することができ、液晶表示装置において、高いコントラスト、光透過率を発現できる位相差フィルムを提供することができる。また、当該位相差フィルムが具備された偏光板及び液晶表示装置を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の位相差フィルムは、セルロースを構成するグルコース単位の水素原子を炭素原子数が2以上のアシル基で置換して得られたセルロースエステルを含有するフィルムであって、当該グルコース単位の水素原子、3位、及び6位の水素原子のアシル基による置換度を、それぞれ、 DS_2 、 DS_3 、及び DS_6 としたときに、前記式(1)及び(2)を満たすことを特徴とする。

この特徴は、請求項1から請求項6までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

[0020] 本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、ビニル系ポリマー又はビニル系オリゴマー、カルボン酸の糖類エステル化合物、及び前記一般式(B)で表される化合物のうちの少なくとも一種の化合物を含有し、かつ当該化合物の含有量が、位相差フィルムの全質量に対して、1.0～50質量%の範囲内であることが好ましい。さらに、ヘイズ値が、0.01～0.80%の範囲内であることが好ましい。

[0021] 本発明の位相差フィルムを製造する位相差フィルムの製造方法としては、前記グルコース単位の6位のヒドロキシ基のアシル基による置換度を、アシル化反応の反応速度により調整することが好ましい。

[0022] 本発明の位相差フィルムは、偏光板及び液晶表示装置に好適に具備され得る。

[0023] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0024] (本発明の位相差フィルムの概要)

本発明の位相差フィルムは、セルロースを構成するグルコース単位のヒドロキシ基を炭素原子数が2以上のアシル基で置換して得られたセルロースエステルを含有するフィルムであって、当該グルコース単位の2位、3位、及び6位のヒドロキシ基のアシル基による置換度を、それぞれ、 DS_2 、 DS_3 、及び DS_6 としたときに、下記式(1)及び(2)を満たすことを特徴とする。

$$\text{式(1)}: 1.0 \leq DS_2 + DS_3 + DS_6 \leq 2.0$$

$$\text{式(2)}: 0.6 \leq DS_6$$

通常セルロースエステルは、そのアシル基置換度が小さいほど高い位相差性能を発現できることが知られているが、本発明者は、アシル基置換度が2より小さいセルロースエステルフィルムについて種々検討した結果、アシル基置換度が低下するほどセルロースエステル単体での透明性が低下すること、他ポリマーとの相溶性、種々の可塑剤との相溶性が低下することを見いだした。

[0025] セルロースエステルは、グルコピラノース環の2、3、及び6位のヒドロキシ基(水酸基)がアシル基で置換されたものである。三つのヒドロキシ基(水酸基)を全て置換してしまうと溶解性が低下するため、溶液製膜をすることができなくなる。このため、通常セルロースエステルのアシル基置換度は2.7～2.9にする。さらには、大きい位相差性能を要求される場合、

そのアシル基置換度を2.2～2.5にする技術が用いられる。

[0026] しかし、セルロースエステルはアシル基置換度が低下するほどグルコピラノース環一つあたりのヒドロキシ基（水酸基）が多くなり、セルロースエステルの分子内、分子間の水素結合が高くなると推定される。

[0027] 本発明者は、アシル基置換度を2.0よりも小さいセルロースエステルを様々な観点から検討したところ、以下の現象を見いだした。

[0028] セルロースエステルのグルコピラノース環の三つのヒドロキシ基（水酸基）のうち、最も活性が高いのが6位のヒドロキシ基（水酸基）である。6位のヒドロキシ基（水酸基）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、運動性が大きく活性が高く、特に分子間での水素結合を形成するため、セルロースエステルの分子鎖が複雑に絡まりあい、その結果、樹脂の透明性、他ポリマーとの相溶性、種々可塑剤との相溶性が低下しているのではないかと推測される。

[0029] そこで、本発明では、この6位のヒドロキシ基（水酸基）の割合をある一定以下にすること、すなわち6位のヒドロキシ基（水酸基）のアシル基による置換度を0.6以上にすることで前記課題を達成できることを見いだした。

[0030] ちなみに、通常、総アシル基置換度が1.5の場合の6位アシル基置換度は0.3～0.4である。

[0031] なお、本発明の位相差フィルムは、本発明の効果の発現を阻害しない限りにおいて、種々の熱可塑性樹脂（アクリル樹脂、環状又は非環状オレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂等）や後述する各種添加剤を含有しても良い。

[0032] ＜セルロースエステルの合成方法＞

セルロースエステル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。代表的な合成方法は、無水酢酸－酢酸－硫酸触媒による液相酢化法である。

[0033] 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、あらかじめ冷却したアシル化混液に投入してエステル化し、完全セルロースエステル（２位、３位及び６位のアシル基置換度の合計が、ほぼ３．００）を合成する。上記アシル化混液は、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及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及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うことが普通である。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及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、アルミニウム又は亜鉛の炭酸塩、酢酸塩又は酸化物）の水溶液を添加する。

[0034] 次に、得られた完全セルロースエステル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、ケン化熟成し、所望のアシル基置換度及び重合度を有するセルロースエステルまで変化させる。所望のセルロースエステルが得られた時点で、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、水又は希硫酸中にセルロースエステル溶液を投入（あるいは、セルロースエステル溶液中に、水又は希硫酸を投入）してセルロースエステルを分離し、洗浄及び安定化处理によりセルロースエステルを得る。

[0035] 通常のセルロースエステルの合成方法では、２位又は３位のアシル基置換度の方が、６位のアシル基置換度よりも高い値になる。そのため、本発明に係るセルロースエステルを得るためには、前記の反応条件を特別に調節する必要がある。

[0036] 具体的な反応条件としては、硫酸触媒の量を減らし、アシル化反応の時間を長くする（熟成する）ことが好ましい。硫酸触媒が多いと、アシル化反応の進行が速くなるが、触媒量に応じてセルロースとの間に硫酸エステルが生成し、反応終了時に遊離して残存ヒドロキシ基（水酸基）を生じる。硫酸エステルは、反応性が高い６位により多く生成する。そのため、硫酸触媒が多いと６位のアシル基置換度が小さくなる。

[0037] したがって、本発明に用いるセルロースエステルを合成するためには、可

能な限り硫酸触媒の量を削減し、それにより低下した反応速度を補うため、反応時間を延長する必要がある。また、本発明における2位置換度、3位置換度の制御も反応条件を変更することで可能となる。

[0038] 本発明に係るセルロースエステルとしては、特にセルロースアセテート、セルロースジアセテート、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から選ばれる少なくとも一種を含有するセルロースエステルであることが好ましい。

[0039] なお、アセチル基の置換度や他のアシル基の置換度は、ASTM-D 817-96（セルロースアセテート等の試験方法）に規定の方法により求めたものである。

[0040] また、セルロースエステルの2位、3位及び6位のアシル基置換度は、Carbohydr. Res. 273 (1995) 83-91（手塚他）に記載の方法で ^{13}C -NMRにより求めた。

[0041] セルロースエステルの数平均分子量（ M_n ）は、30,000～300,000の範囲が、得られるフィルムの機械的強度が強く好ましい。更に50,000～200,000のものが好ましく用いられる。

[0042] セルロースエステルの重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比 M_w/M_n の値は、1.4～3.0であることが好ましい。

[0043] セルロースエステルの重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定した。

[0044] 測定条件は以下のとおりである。

[0045] 溶媒： メチレンクロライド

カラム： Shodex K806、K805、K803G（昭和電工（株）製を3本接続して使用した）

カラム温度： 25℃

試料濃度： 0.1質量%

検出器： RI Model 504（GLサイエンス社製）

ポンプ： L6000（日立製作所（株）製）

流量： 1.0 ml/min

校正曲線： 標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン
(東ソー(株)製) $M_w = 1,000,000 \sim 500$ の13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

[0046] 本発明に係るセルロースエステルの原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ、ケナフなどを挙げることができる。また、それらから得られたセルロースエステルはそれぞれ任意の割合で混合使用することができる。

[0047] 具体的には特開2010-42676号公報に記載の方法を参考にして合成することができる。

[0048] <ビニル系ポリマー又はビニル系オリゴマー>

本発明の位相差フィルムは、ビニル系ポリマー又はビニル系オリゴマー、カルボン酸の糖類エステル化合物、及び下記一般式(B)で表される化合物、のうちの少なくとも一種の化合物を含有し、かつ当該化合物の含有量が、位相差フィルムの全質量に対して、1.0~50質量%の範囲内であることが好ましい。

[0049] 本発明に係るビニル系ポリマー又はビニル系オリゴマーは、次のように限定されるわけではないが、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アミノ基、アミド基、及びスルホン酸基から選ばれる置換基を有することが好ましく、また、重量平均分子量(M_w)が500~200,000の範囲内であり、フィルム質量の1.0質量%以上50質量%以下含有することが好ましい。

[0050] 前記カルボキシ基は、 $-\text{COO}-$ の構造を有する基である。アミノ基は $-\text{NR}_1$ 、 R_2 、 R_3 の構造を有する基であり、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、各々、水素原子、アルキル基、フェニル基等の置換基を表す。

[0051] アミド基は、 $-\text{NHCO}-$ の構造を有する基であり、アルキル基、フェニル基等の置換基が連結していても良い。

[0052] 本発明に係る前記ポリマー及びオリゴマーとしては、例えば下記のビニル

系ポリマー及びオリゴマー等が挙げられる。

[0053] これらの化合物は、相溶性に優れるものが好ましく、フィルムにしたときの全可視域（400～800 nm）に渡り透過率が80%以上、好ましくは90%以上、さらに好ましくは92%以上が得られるようにする。

[0054] 本発明に係るビニル系ポリマー及びオリゴマーは、単一のモノマーから構成されていても複数種のモノマーから構成されていてもかまわない。モノマーはアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルから選択されることが好ましいが、作製するフィルムのリターデーション特性、波長分散特性、耐熱性に応じて適宜他のモノマー、例えば無水マレイン酸、スチレン等を含んでいてもかまわない。

[0055] 以下、本発明に係るビニル系ポリマー及びオリゴマーをポリマーXとして説明する。

[0056] （ポリマーX）

本発明に係るポリマーXは分子内に芳香環を有しないエチレン性不飽和モノマーX_a、X_b、若しくはX_cを共重合して得られた重量平均分子量（M_w）500～200,000の下記一般式（3）で表されるポリマーであることが好ましい。更に30℃下にて固体であるか、若しくはガラス転移温度が35℃以上であることが好ましい。

[0057] 重量平均分子量（M_w）は、500以上でコーナームラ改善効果が大きく、200,000以下であるとセルロースエステルとの相溶性と透明性に優れる。

[0058] 一般式（3）： $-[X_a]_l-[X_b]_m-[X_c]_n-$

（l、m及びnは、モル組成比を表し、 $l+m+n=100$ である。）

本発明に係るポリマーXを構成するモノマー単位としてのモノマーを下記に挙げるがこれに限定されない。

[0059] 分子内に芳香環を有しないエチレン性不飽和モノマーX_a、X_b、X_cは、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル（i-、n-）、アクリル酸ブチル（n-、i-、s-、t-）、アクリル酸ペ

ンチル（*n*－、*i*－、*s*－）、アクリル酸ヘキシル（*n*－、*i*－）、アクリル酸ヘプチル（*n*－、*i*－）、アクリル酸オクチル（*n*－、*i*－）、アクリル酸ノニル（*n*－、*i*－）、アクリル酸ミリスチル（*n*－、*i*－）、アクリル酸（2－エチルヘキシル）、アクリル酸（ ϵ －カプロラクトン）、アクリル酸（2－ヒドロキシエチル）、アクリル酸（2－エトキシエチル）等、又は上記アクリル酸エステルをメタクリル酸エステルに変えたものを挙げることができる。

[0060] あるいは（メタ）アクリル酸2－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸4－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸6－ヒドロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸8－ヒドロキシオクチル、（メタ）アクリル酸10－ヒドロキシデシル、（メタ）アクリル酸12－ヒドロキシラウリルや（4－ヒドロキシメチルシクロヘキシル）－メチルアクリレートなどのヒドロキシ基含有モノマー；（メタ）アクリル酸、カルボキシエチル（メタ）アクリレート、カルボキシペンチル（メタ）アクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸などのカルボキシ基含有モノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物基含有モノマー；アクリル酸のカプロラクトン付加物；スチレンスルホン酸やアリルスルホン酸、2－（メタ）アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸などのスルホン酸基含有モノマー；2－ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートなどの燐酸基含有モノマーなどが挙げられる。

[0061] また、（メタ）アクリルアミド、*N*，*N*－ジメチル（メタ）アクリルアミド、*N*－ブチル（メタ）アクリルアミドや*N*－メチロール（メタ）アクリルアミド、*N*－メチロールプロパン（メタ）アクリルアミドなどの（*N*－置換）アミド系モノマー；（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸*N*，*N*－ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸*t*－ブチルアミノエチルなどの（メタ）アクリル酸アルキルアミノアルキル系モノマー；（メタ

）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチルなどの（メタ）アクリル酸アルコキシアルキル系モノマー；N－（メタ）アクリロイルオキシメチレンスクシンイミドやN－（メタ）アクリロイル－6－オキシヘキサメチレンスクシンイミド、N－（メタ）アクリロイル－8－オキシオクタメチレンスクシンイミド、N－アクリロイルモルホリンなどのスクシンイミド系モノマーなども改質目的のモノマー例として挙げられる。

[0062] さらに、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、N－ビニルピロリドン、メチルビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルピペリドン、ビニルピリミジン、ビニルピペラジン、ビニルピラジン、ビニルピロール、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾール、ビニルモルホリン、N－ビニルカルボン酸アミド類、スチレン、 α －メチルスチレン、N－ビニルカプロラクタムなどのビニル系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノアクリレート系モノマー；（メタ）アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有アクリル系モノマー；（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸ポリプロピレングリコール、（メタ）アクリル酸メトキシエチレングリコール、（メタ）アクリル酸メトキシポリプロピレングリコールなどのグリコール系アクリルエステルモノマー；（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、フッ素（メタ）アクリレート、シリコーン（メタ）アクリレートや2－メトキシエチルアクリレートなどのアクリル酸エステル系モノマーなども使用することができる。

[0063] このようなポリマーを合成するには、通常の場合では分子量のコントロールが難しく、分子量を余り大きくしない方法により、できるだけ分子量を揃えることのできる方法を用いることが望ましい。かかる重合方法としては、クメンペルオキシドやt－ブチルヒドロペルオキシドのような過酸化物重合開始剤を使用する方法、重合開始剤を通常の場合より多量に使用する方法、重合開始剤の他にメルカプト化合物や四塩化炭素等の連鎖移動剤を使用する方法、重合開始剤の他にベンゾキノンやジニトロベンゼンのような重合停止剤を使用する方法、更に特開2000-128911号又は同2000-3

4 4 8 2 3 号公報にあるような一つのチオール基と 2 級のヒドロキシ基（水酸基）とを有する化合物、あるいは、該化合物と有機金属化合物を併用した重合触媒を用いて塊状重合する方法等を挙げることができ、いずれも本発明において好ましく用いられる。

[0064] 本発明に係るポリマー X の重量平均分子量は、公知の分子量調節方法で調整することができる。そのような分子量調節方法としては、例えば四塩化炭素、ラウリルメルカプタン、チオグリコール酸オクチル等の連鎖移動剤を添加する方法等が挙げられる。また、重合温度は通常室温から 130℃、好ましくは 50℃から 100℃で行われるが、この温度又は重合反応時間を調整することで可能である。

[0065] 重量平均分子量の測定方法は前記分子量測定方法によることができる。

[0066] ポリマー X の添加量は、フィルムに所望の性能を持たせるために適宜調整される。光弾性係数、位相差値の環境湿度に対する変動を低減させるためには添加し、位相差性能を大きくするためには少量添加すればよいが、少な過ぎると位相差フィルムとして液晶テレビに用いた場合、画面のコーナー部の色が変わるコーナームラや、さらには位相差値が製造当初設定した値から変化してしまうことによる視野角の変動、色味の変化が生じてしまい、多過ぎると必要な位相差性能が得られないため、1 質量%以上 50 質量%以下が好ましい。

[0067] 本発明の位相差フィルムは単層フィルムでもよいし、複数の層を積層した積層構造フィルムでもよい。

[0068] <カルボン酸の糖類エステル化合物>

本発明の位相差フィルムには必要に応じてカルボン酸の糖類エステル化合物を添加してもよい。ここで、「カルボン酸の糖類エステル化合物」とは、糖類のヒドロキシ基（水酸基）とカルボン酸のカルボキシ基から導かれるエステル結合を有する化合物をいう。

[0069] カルボン酸の糖類エステル化合物は、特に限定されないが、オクタノール-水分配係数（以下 $\log P$ とすることがある。）は、セルロースエステル

との相溶性等の観点から、7以上11未満が好ましい。

[0070] log P値の測定は、JIS Z-7260-107 (2000)に記載のフラスコ浸とう法により実施することができる。また、log Pは実測に代わって、計算化学的手法又は経験的方法により見積もることも可能である。

[0071] 計算方法としては、Crippen's fragmentation法 ("J. Chem. Inf. Comput. Sci.", 27巻、p21 (1987年))、Viswanadhan's fragmentation法 ("J. Chem. Inf. Comput. Sci.", 29巻、p163 (1989年))、Broto's fragmentation法 ("Eur. J. Med. Chem. -Chim. Theor.", 19巻、p71 (1984年))、CLogP法 (参考文献Leo, A., Jow, P. Y. C., Silipo, C., Hansch, C., J. Med. Chem., 18, 865 (1975年))などが好ましく用いられるが、Crippen's fragmentation法 ("J. Chem. Inf. Comput. Sci.", 27巻、p21 (1987年))がより好ましい。

[0072] カルボン酸の糖類エステル化合物は、例えば、ピラノース構造又はフラノース構造の少なくとも一種を1個以上12個以下有しその構造のOH基の一部がエステル化されたエステル化合物を好ましく用いることができる。より好ましくは、エステル化の割合は70%以上であることが好ましい。

[0073] 本発明に用いられるエステル化合物の例としては、例えば、以下のような糖類のエステル化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0074] グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、キシロース、アラビノース、ラクトース、スクロース、ニストース、1F-フラクトシルニストース、スタキオース、マルチトール、ラクチトール、ラクチュロース、セロビオース、マルトース、セロトリオース、マルトリオース、ラフィノ

ースあるいはケストース挙げられる。

[0075] この他、ゲンチオビオース、ゲンチオトリオース、ゲンチオテトラオース、キシロトリオース、ガラクトシルスクロースなども挙げられる。

[0076] これらの化合物の中で、特にピラノース構造とフラノース構造を両方有する化合物が好ましい。例としてはスクロース、ケストース、ニストース、1-F-フラクトシルニストース、スタキオースなどが好ましく、更に好ましくは、スクロースである。

[0077] ピラノース構造又はフラノース構造中のOH基の全て若しくは一部をエステル化するのに用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。用いられるカルボン酸は一種類でもよいし、二種以上の混合であってもよい。

[0078] 好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチルーヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、オクテン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

[0079] 好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。

[0080] 好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環にアルキル基、アルコキシ基を導入した芳香族モノカルボン酸、ケイ皮酸、ベンジル酸、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上有する芳香族モノ

カルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。例えば、キシリル酸、ヘメリト酸、メシチレン酸、プレーニチル酸、 γ -イソジュリル酸、ジュリル酸、メシト酸、 α -イソジュリル酸、クミン酸、 α -トルイル酸、ヒドロアトロパ酸、アトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、サリチル酸、*o*-アニス酸、*m*-アニス酸、*p*-アニス酸、クレオソート酸、*o*-ホモサリチル酸、*m*-ホモサリチル酸、*p*-ホモサリチル酸、*o*-ピロカテク酸、 β -レスルシル酸、バニリン酸、イソバニリン酸、ベラトルム酸、*o*-ベラトルム酸、没食子酸、アサロン酸、マンデル酸、ホモアニス酸、ホモバニリン酸、ホモベラトルム酸、*o*-ホモベラトルム酸、フタロン酸、*p*-クマル酸を挙げることができるが、特に安息香酸、ナフチル酸が好ましい。

[0081] オリゴ糖のエステル化合物を、本発明に係るピラノース構造又はフラノース構造の少なくとも一種を1～12個を有する化合物として適用できる。

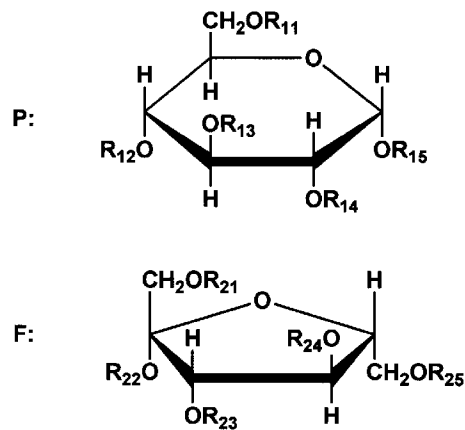
[0082] オリゴ糖は、澱粉、ショ糖等にアミラーゼ等の酵素を作用させて製造されるもので、本発明に適用できるオリゴ糖としては、例えば、マルトオリゴ糖、イソマルトオリゴ糖、フラクトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、キシロオリゴ糖が挙げられる。

[0083] また、前記エステル化合物は、下記一般式（A）で表されるピラノース構造又はフラノース構造の少なくとも一種を1個以上12個以下縮合した化合物である。ただし、 $R_{11} \sim R_{15}$ 、 $R_{21} \sim R_{25}$ は、炭素数2～22のアシル基又は水素原子を、 m 、 n はそれぞれ0～12の整数、 $m+n$ は1～12の整数を表す。

[0084]

[化1]

一般式(A)



[0085] $R_{11} \sim R_{15}$ 、 $R_{21} \sim R_{25}$ は、ベンゾイル基、水素原子であることが好ましい。

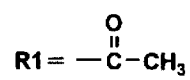
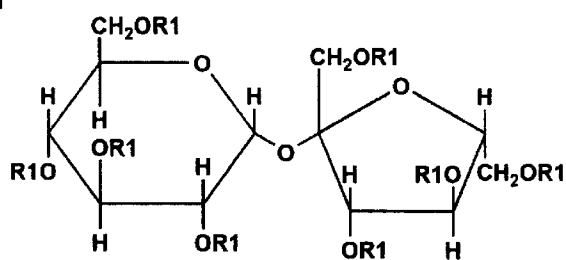
[0086] ベンゾイル基は更に置換基 R_{26} を有していてもよく、例えばアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、フェニル基が挙げられ、更にこれらのアルキル基、アルケニル基、フェニル基は置換基を有していてもよい。オリゴ糖も本発明に係るエステル化合物と同様な方法で製造することができる。

[0087] 以下に、本発明に係るエステル化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0088]

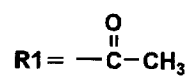
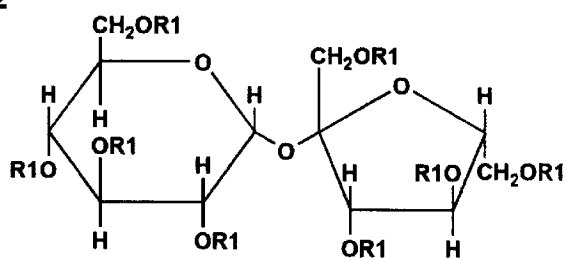
[化2]

A-1



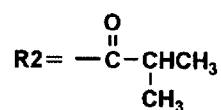
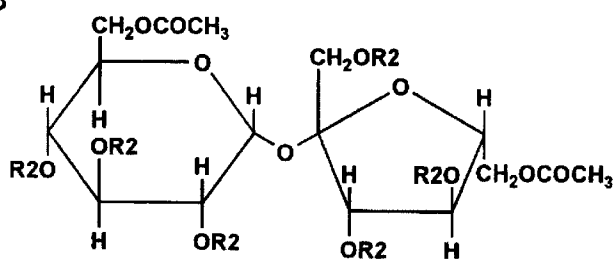
平均置換度2.0

A-2

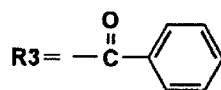
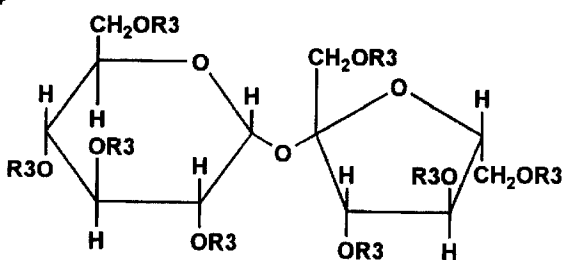


平均置換度7.0

A-3



A-4

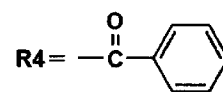
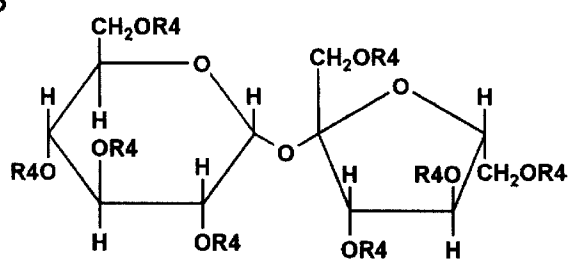


平均置換度7.0

[0089]

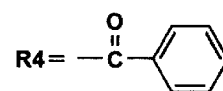
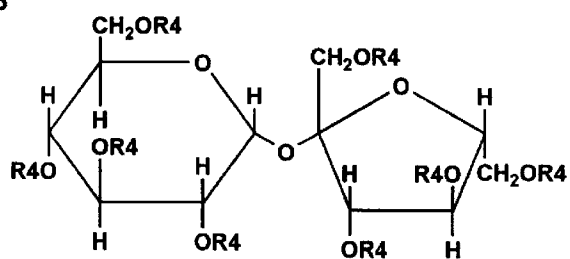
[化3]

A-5



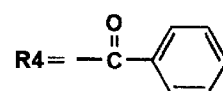
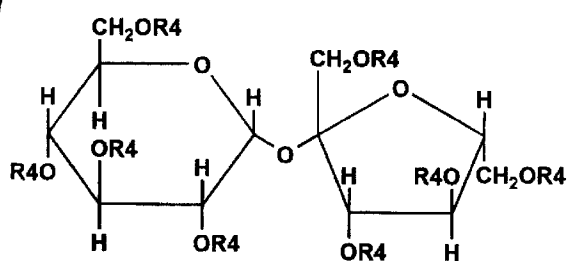
平均置換度6.5

A-6



平均置換度5.0

A-7

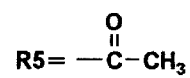
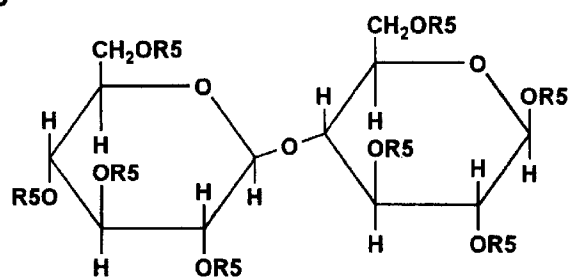


平均置換度8.0

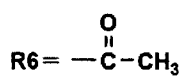
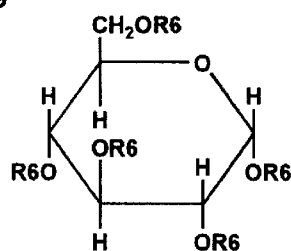
[0090]

[化4]

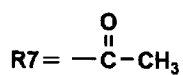
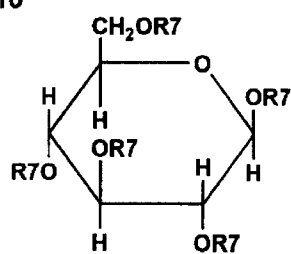
A-8



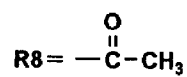
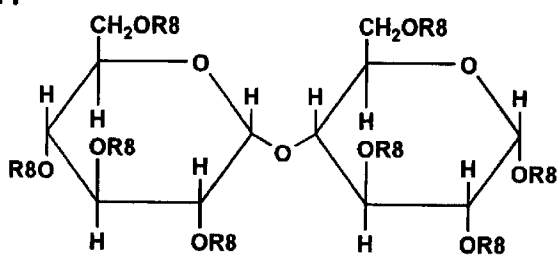
A-9



A-10



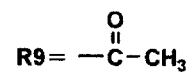
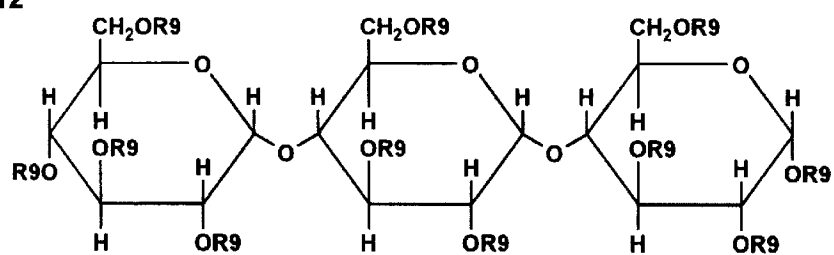
A-11



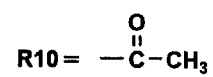
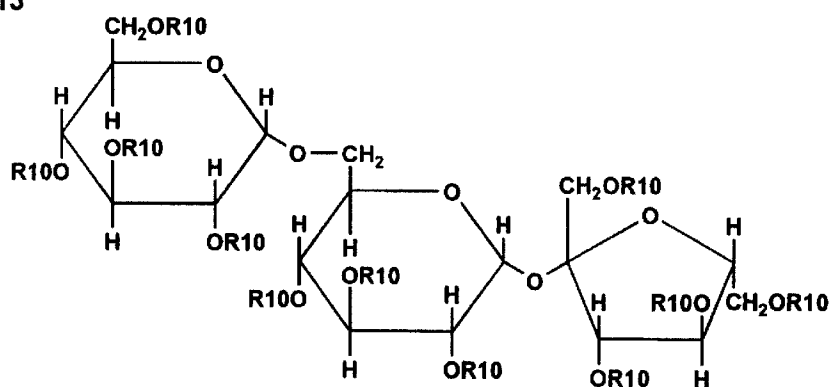
[0091]

[化5]

A-12



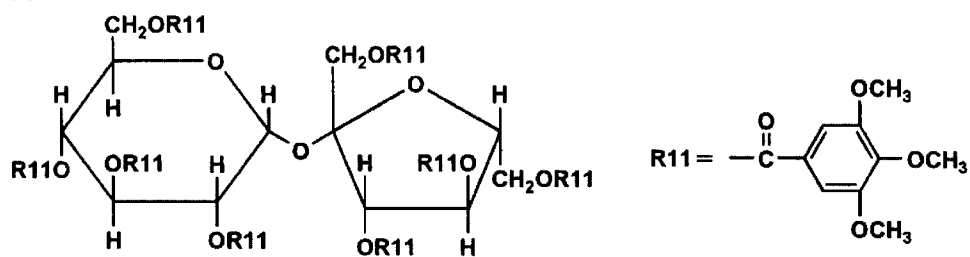
A-13



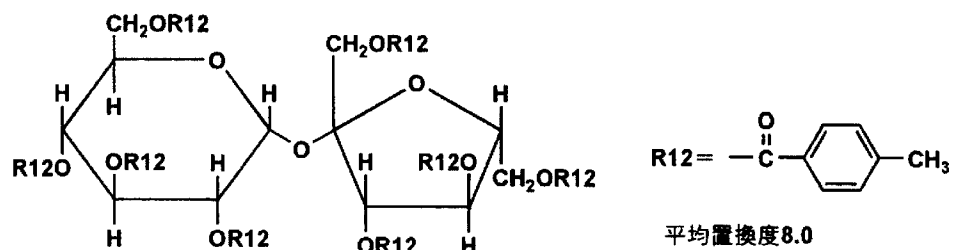
[0092]

[化6]

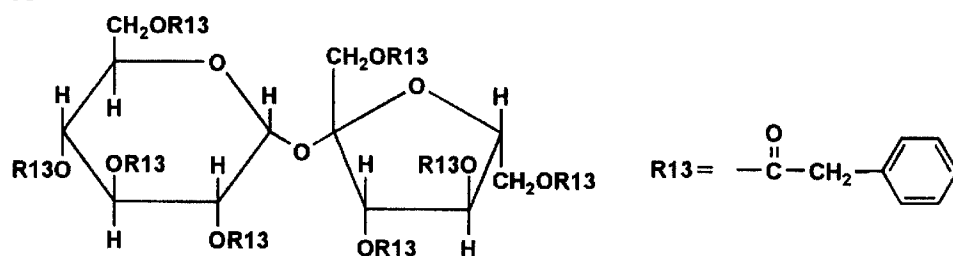
A-14



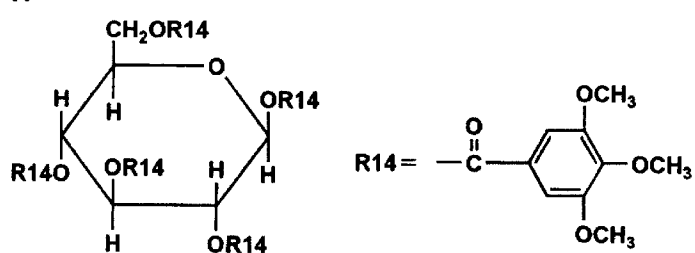
A-15



A-16



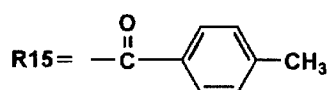
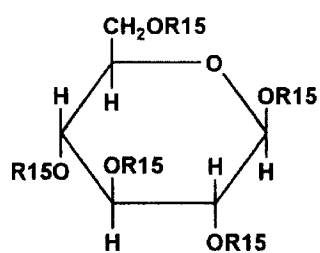
A-17



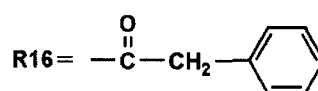
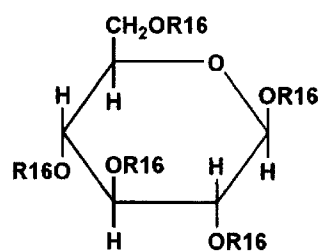
[0093]

[化7]

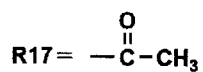
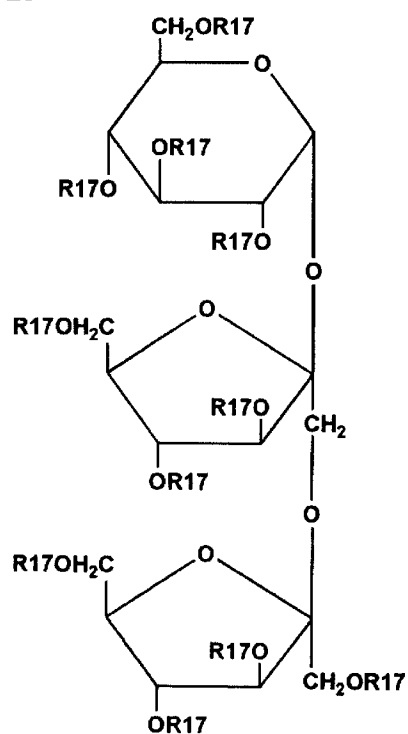
A-18



A-19



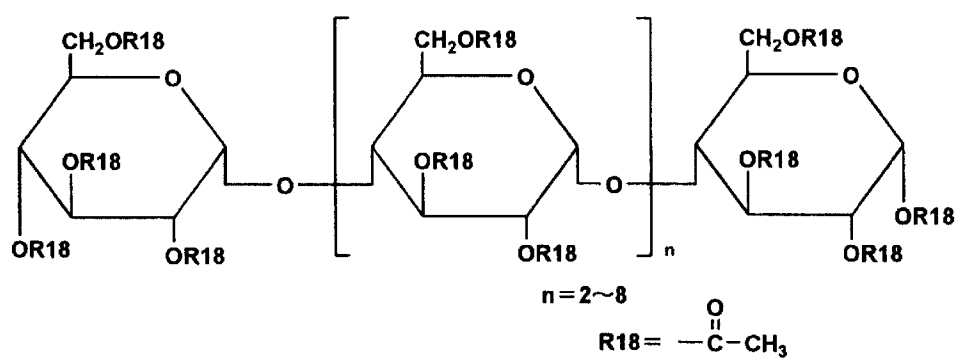
A-20



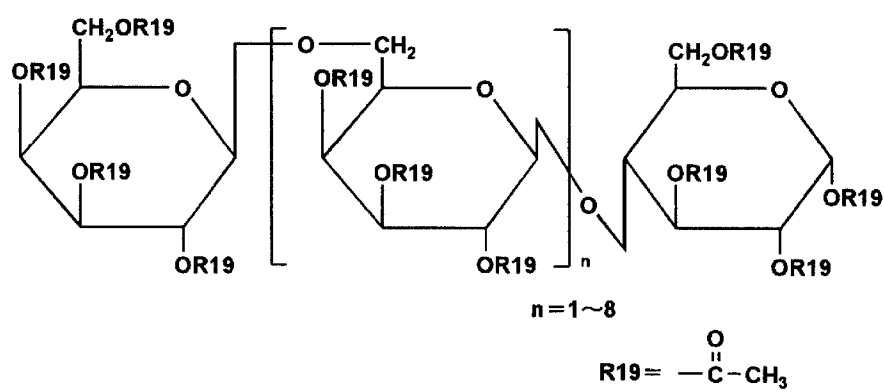
[0094]

[化8]

A-21



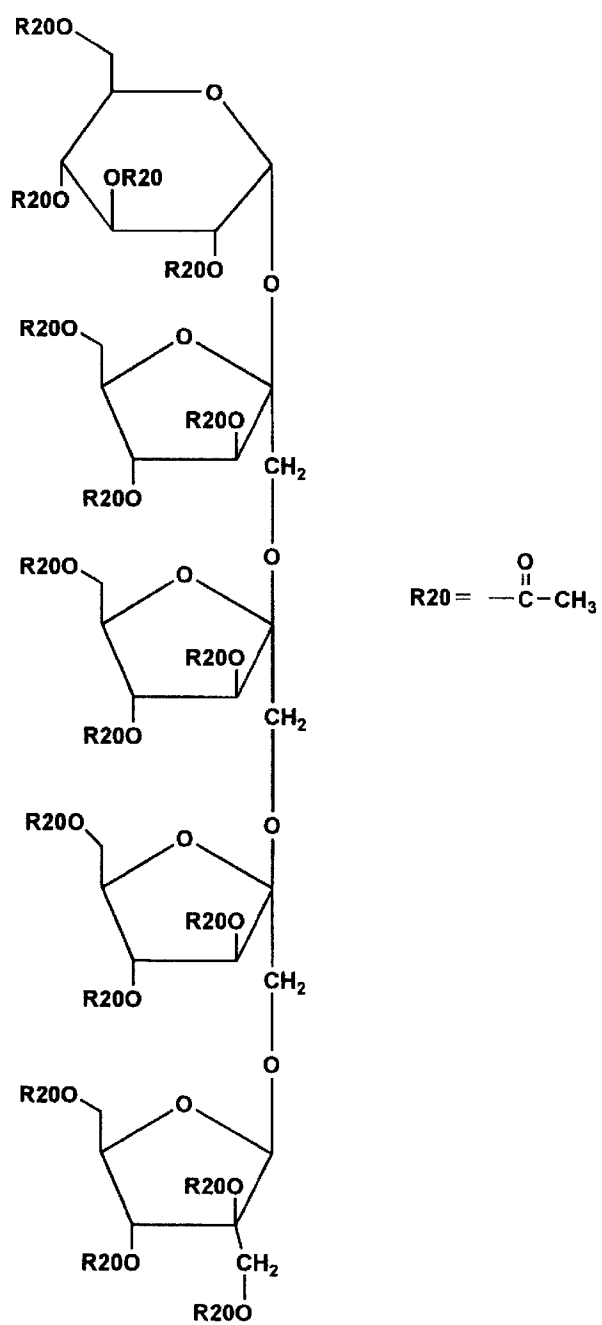
A-22



[0095]

[化9]

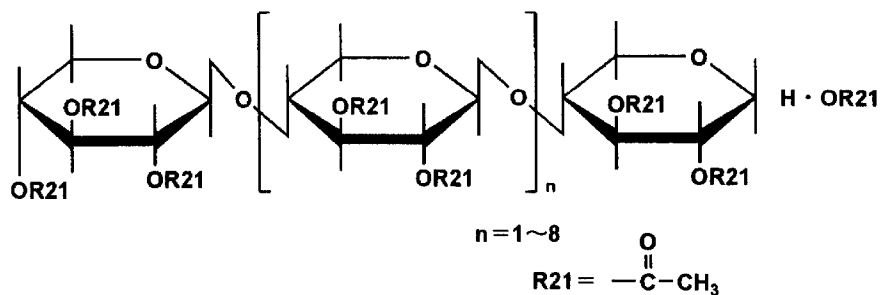
A-23



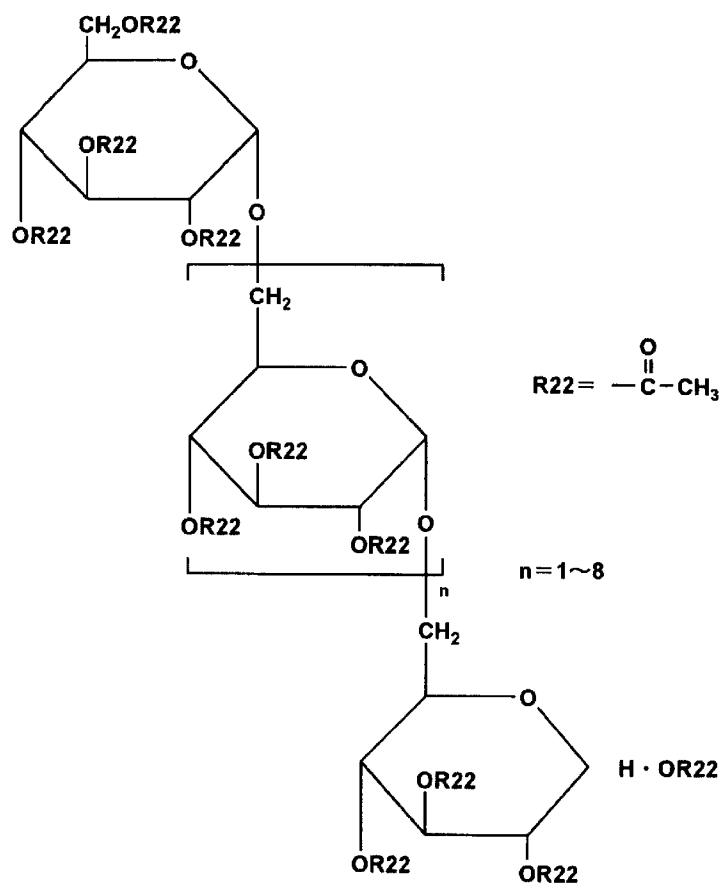
[0096]

[化10]

A-24



A-25



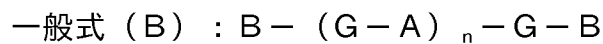
[0097] 本発明に係るセルロースエステルフィルムは、カルボン酸の糖類エステル化合物をセルロースエステルフィルムの1～50質量%含むことが好ましく、特に、2～15質量%含むことが好ましい。

[0098] <位相差調整剤>

本発明の位相差フィルムには、位相差調整剤（「リターデーション調整剤」ともいう。）を添加してもよい。

[0099] 位相差調整剤は、特に限定されないが、 $\log P$ は0以上7未満の化合物が好ましい。位相差調整剤は、樹脂に相応した適度な溶解性が必要であるが、本発明に係るセルロースエステルにおいて、 $\log P$ が0より小さいとき、化合物の水溶性が高いため配向乱れを生じ、また $\log P$ が7以上であると、化合物の配向性が低いため所望の位相差を得ることができず、好ましくない。

[0100] 位相差調整剤は、例えば、下記一般式（B）で表されるエステル系化合物を好ましく用いることができる。



（式中、Aは、炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸残基又は炭素数6～12のアリールジカルボン酸残基を表す。Bは、ヒドロキシ基又はカルボン酸残基を表す。Gは、炭素数2～12のアルキレングリコール残基、炭素数6～12のアリールグリコール残基又は炭素数が4～12のオキシアルキレングリコール残基を表す。nは、1以上の整数を表す。）

一般式（B）中、Bで示されるヒドロキシ基又はカルボン酸残基と、Gで示されるアルキレングリコール残基又はオキシアルキレングリコール残基又はアリールグリコール残基、Aで示されるアルキレンジカルボン酸残基又はアリールジカルボン酸残基とから構成されるものであり、通常のエステル系化合物と同様の反応により得られる。

[0101] 一般式（B）中、Bで表されるカルボン酸成分としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、パラターシャリブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、ノルマルプロピル安息香酸、アミノ安息香酸、アセトキシ安息香酸、脂肪族酸等があり、これらはそれぞれ一種又は二種以上の混合物として使用することができる。

[0102] 一般式（B）中、Gで表される炭素数2～12のアルキレングリコール成分としては、エチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，3-プロピレングリコール、1，2-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール

ル、1, 2-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール（3, 3-ジメチロールペンタン）、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール（3, 3-ジメチロールヘプタン）、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-オクタデカンジオール等があり、炭素数4～12のオキシアルキレングリコール成分としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等があり、これらのグリコールは、一種又は二種以上の混合物として使用される。特に炭素数2～12のアルキレングリコールがセルロースエステルとの相溶性に優れているため、特に好ましい。

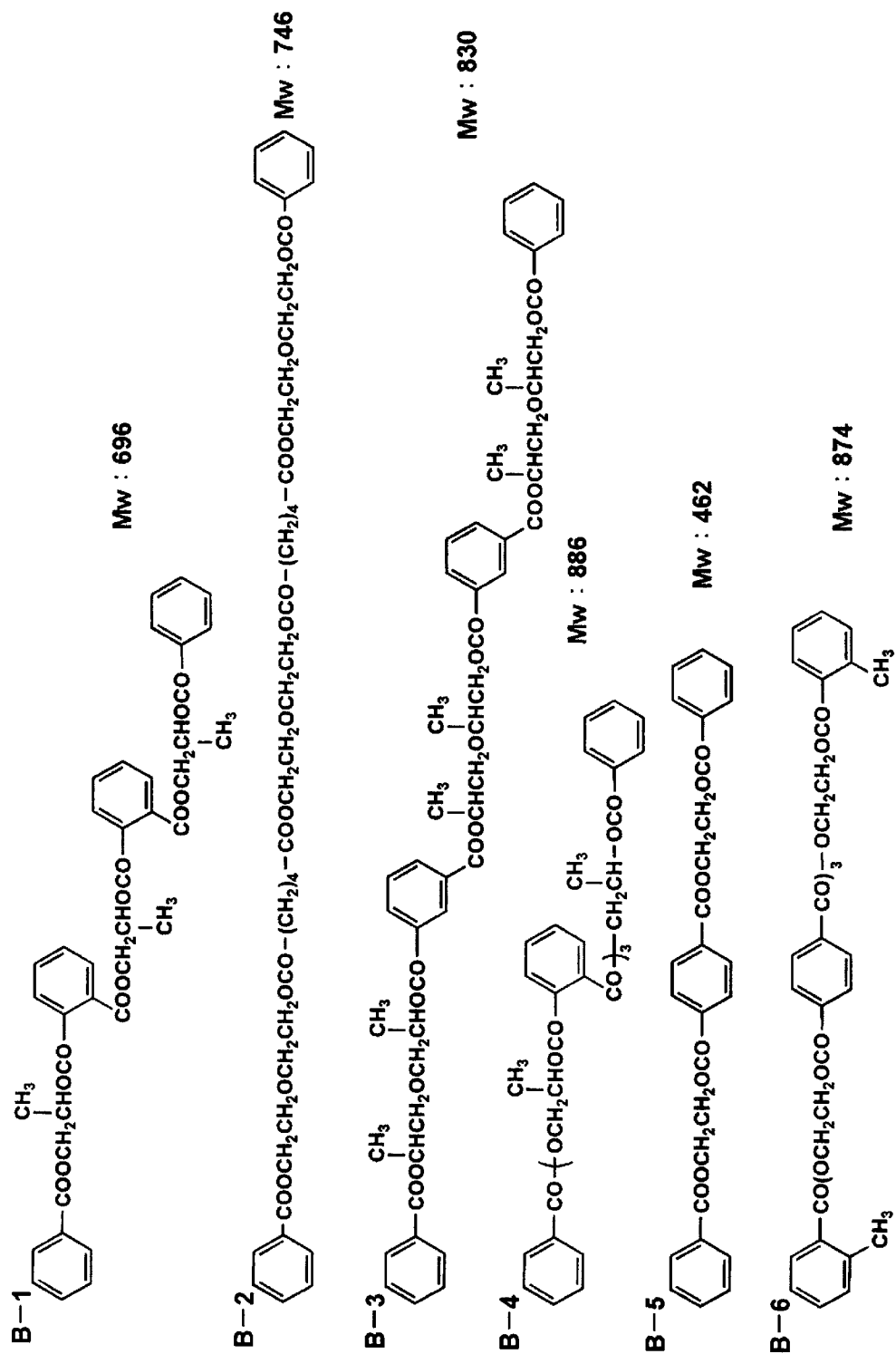
[0103] 一般式（B）中、Aで表される炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等があり、これらは、それぞれ一種又は二種以上の混合物として使用される。炭素数6～12のアリーレンジカルボン酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸等がある。

[0104] 一般式（B）で表されるエステル系化合物は、数平均分子量が、好ましくは300～2000、より好ましくは400～1500の範囲が好適である。また、その酸価は0.5 mg KOH/g以下、ヒドロキシ基（水酸基）価は25 mg KOH/g以下、より好ましくは酸価0.3 mg KOH/g以下、ヒドロキシ基（水酸基）価は15 mg KOH/g以下のものである。

[0105] 以下に、本発明に用いることのできる一般式（B）で表されるエステル系

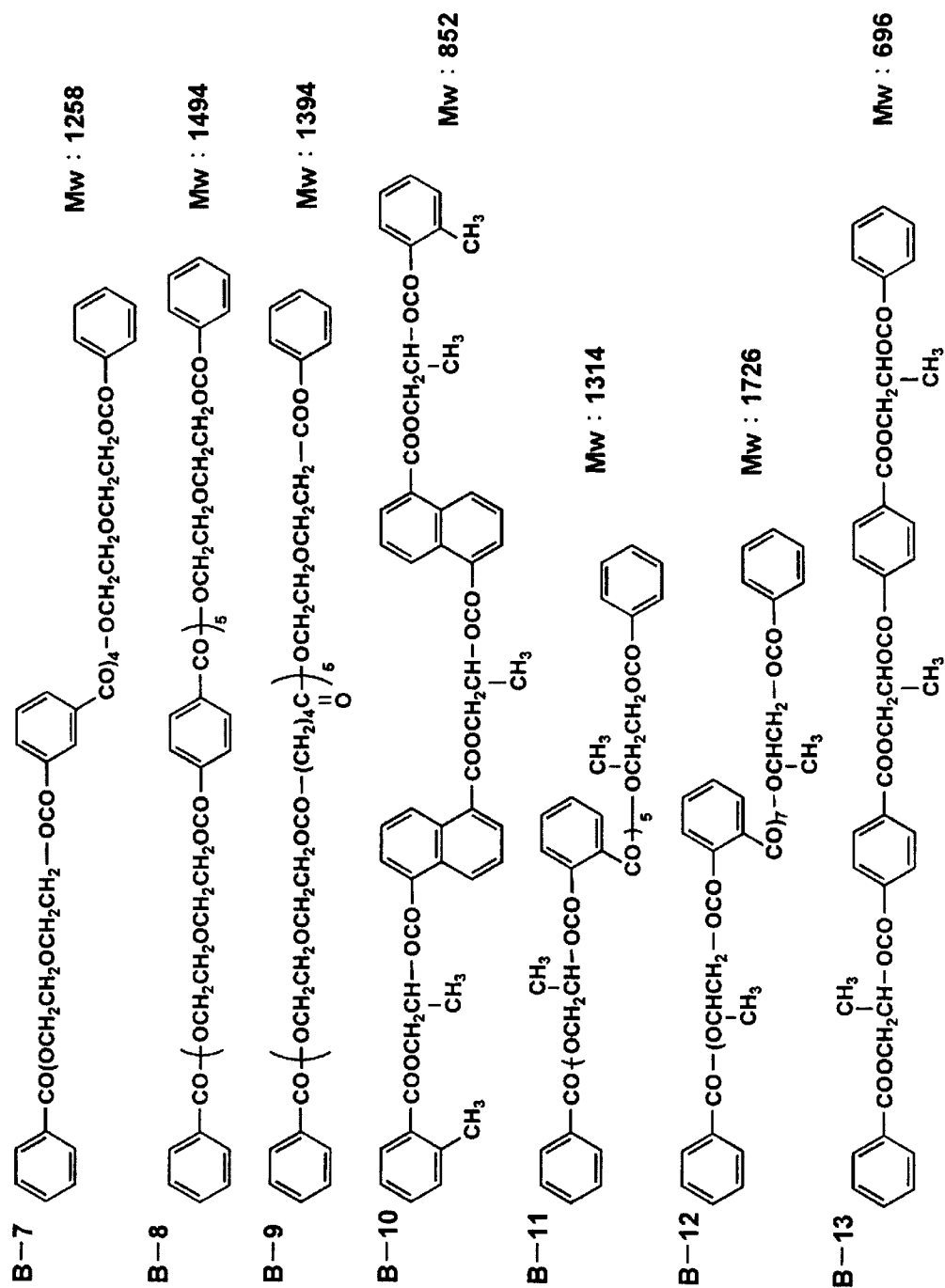
化合物の具体的化合物を示すが、本発明はこれに限定されない。

[0106] [化11]



[0107]

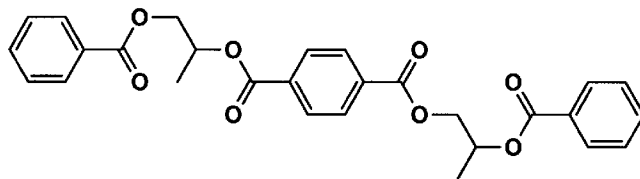
[化12]



[0108]

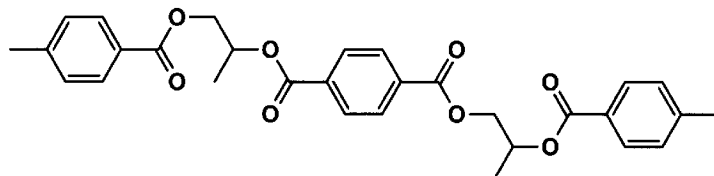
[化13]

B-14



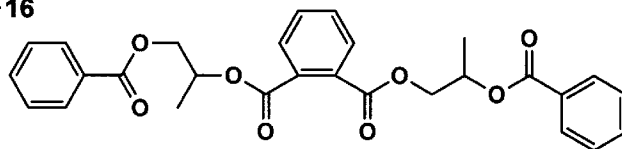
Mw : 491

B-15



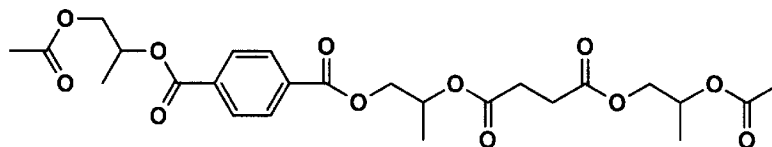
Mw : 519

B-16



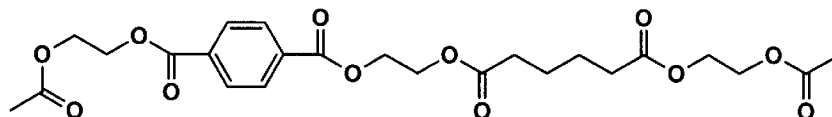
Mw : 491

B-17



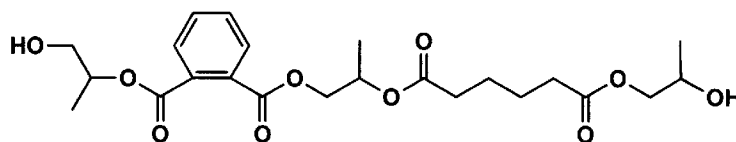
Mw : 510

B-18



Mw : 525

B-19



Mw : 469

[0109] 本発明に係る位相差フィルムは位相差調整剤をセルロースエステルフィルムの0.1～30質量%含むことが好ましく、特に、0.5～10質量%含むことが好ましい。

[0110] <可塑剤>

本発明の位相差フィルムには、必要に応じて可塑剤を含有させても良い。含有させることのできる可塑剤としては、特に限定されないが、例えば、多価アルコールエステル系可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤、グリコ

レート系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、脂肪酸エステル系可塑剤、アクリル系ポリマーなどを用いることができる。また、リン酸エステル系可塑剤の添加量は偏光度の耐久性の観点から6質量%以下とすることが好ましい。

[0111] 可塑剤は1%減量温度（ $T_d 1$ ）が250℃以上であることが好ましく、より好ましくは280℃以上であり、特に好ましくは300℃以上である。1%減量温度がこの範囲であれば、生産工程での揮発に起因する面品質の低下、物性のバラツキなどを抑制することができる。

[0112] 多価アルコールエステル系可塑剤は2価以上の脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステルよりなる可塑剤であり、分子内に芳香環又はシクロアルキル環を有することが好ましい。好ましくは2～20価の脂肪族多価アルコールエステルである。

[0113] 本発明に好ましく用いられる多価アルコールは次の一般式（a）で表される。

[0114] 一般式（a）： $R_1-(OH)_n$

ただし、 R_1 はn価の有機基、nは2以上の正の整数、OH基はアルコール性ヒドロキシ基（水酸基）又はフェノール性ヒドロキシ基（水酸基）を表す。

[0115] 好ましい多価アルコールの例としては、以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0116] アドニトール、アラビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジブチレングリコール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ヘキサントリオール、グリセリン、ジグリセリン、ガラクトール、イノシトール、マンニトール、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール、ピナコール

、ソルビトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、キシリトールなどを挙げることができる。特に、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ソルビトール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、キシリトールが好ましい。

[0117] 多価アルコールエステルに用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸などを用いることができる。脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸を用いると、透湿性、保留性を向上させる点で好ましい。

[0118] 好ましいモノカルボン酸の例としては、以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0119] 脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数 1 ～ 32 の直鎖又は側鎖を持った脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数 1 ～ 20 であることが更に好ましく、炭素数 1 ～ 10 であることが特に好ましい。酢酸を用いるとセルロースエステルとの相溶性が増すため好ましく、酢酸と他のモノカルボン酸を混合して用いることも好ましい。好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチルーヘキサン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸などの不飽和脂肪酸などを挙げることができる。好ましい脂環族モノカルボン酸としては炭素数 3 ～ 8 のシクロアルキル基が好ましく、具体的にはシクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸など、又はそれらの誘導体を挙げることができる。好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、

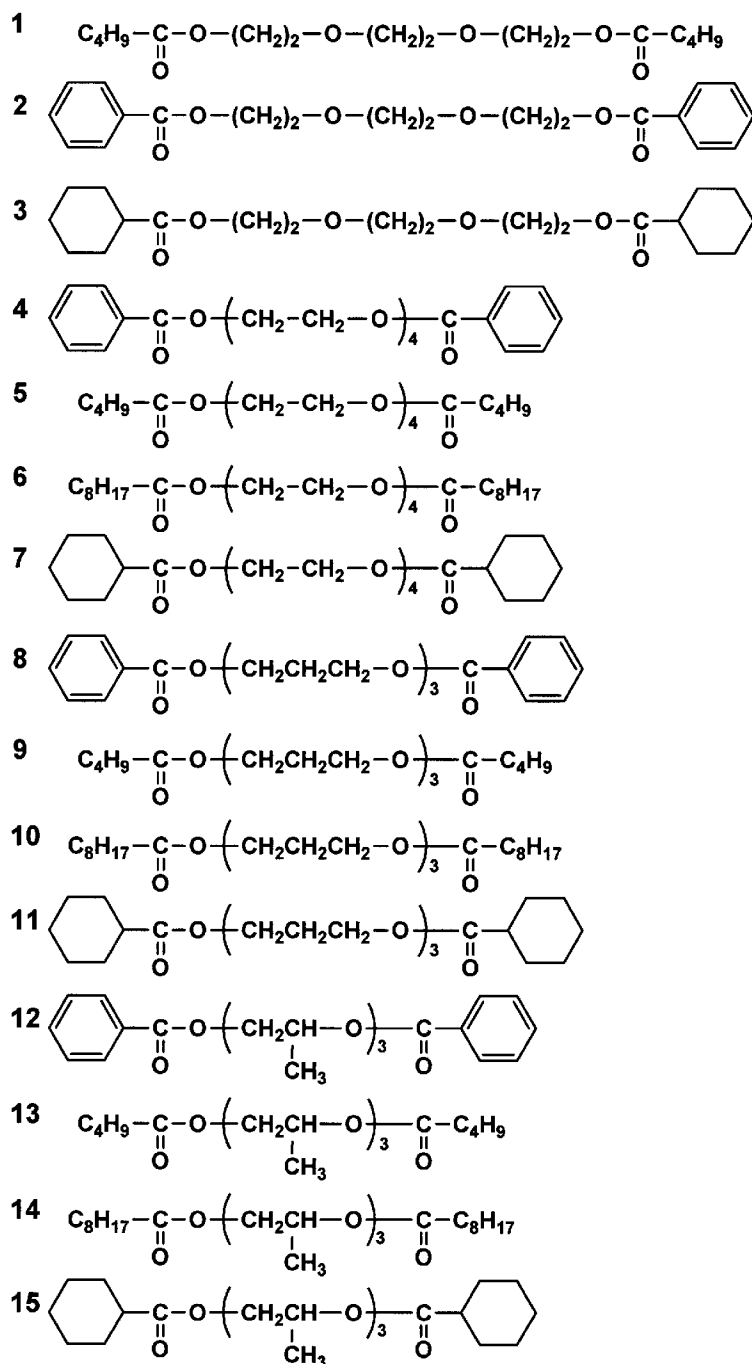
トルイル酸などの安息香酸のベンゼン環にアルキル基、メトキシ基あるいはエトキシ基などのアルコキシ基を1～3個を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸などのベンゼン環を2個以上持つ芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。特に、安息香酸が好ましい。

[0120] 多価アルコールエステルの分子量は特に制限はないが、分子量300～1500の範囲であることが好ましく、400～1000の範囲であることが更に好ましい。分子量が大きい方が揮発し難くなるため好ましく、透湿性、セルロースエステルとの相溶性の点では小さい方が好ましい。多価アルコールエステルに用いられるモノカルボン酸は一種類でもよいし、二種以上の混合であってもよい。また、多価アルコール中のOH基は全てエステル化してもよいし、一部をOH基のままで残してもよい。多価アルコールエステルは、公知の方法により合成できる。前記モノカルボン酸と、前記多価アルコールを例えば、酸の存在下縮合させエステル化する方法、また、有機酸をあらかじめ酸クロライドあるいは酸無水物としておき、多価アルコールと反応させる方法、有機酸のフェニルエステルと多価アルコールを反応させる方法等があり、目的とするエステル化合物により、適宜、収率のよい方法を選択することが好ましい。

[0121] 以下に、多価アルコールエステルの具体的化合物を例示する。

[0122]

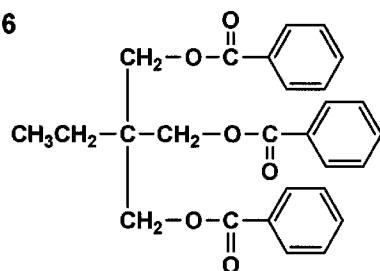
[化14]



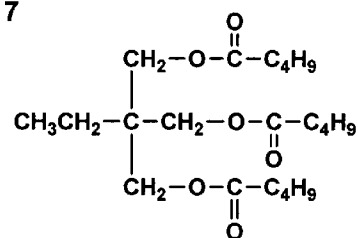
[0123]

[化15]

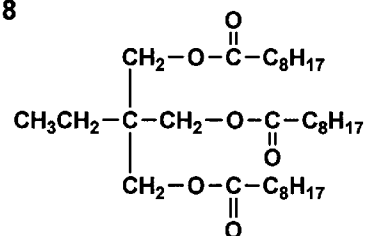
16



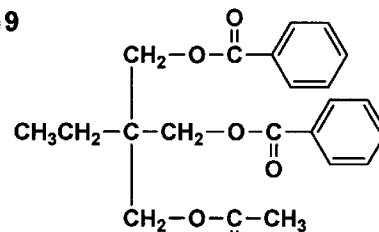
17



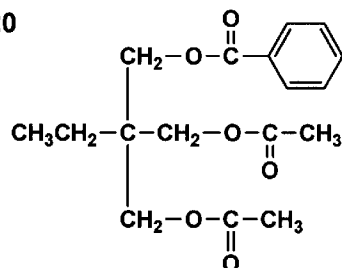
18



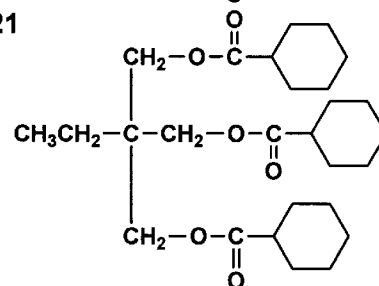
19



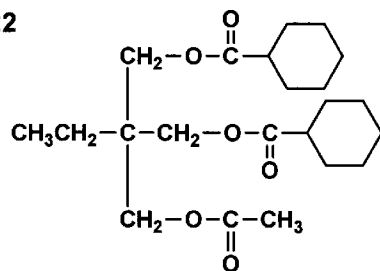
20



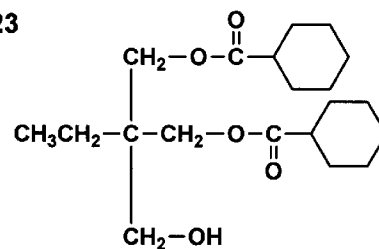
21



22



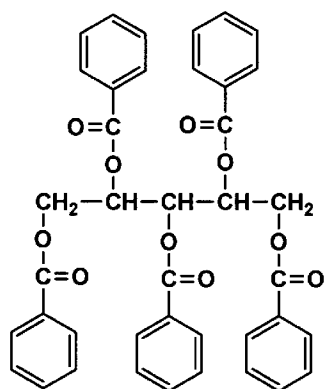
23



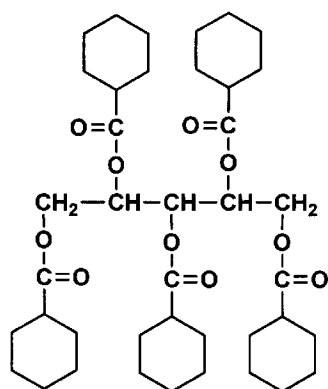
[0124]

[化16]

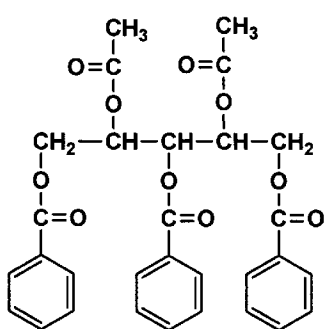
24



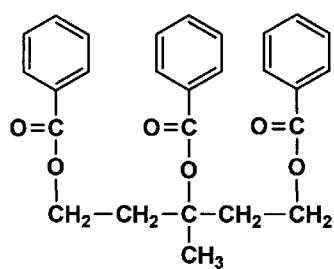
25



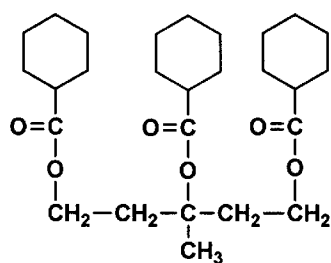
26



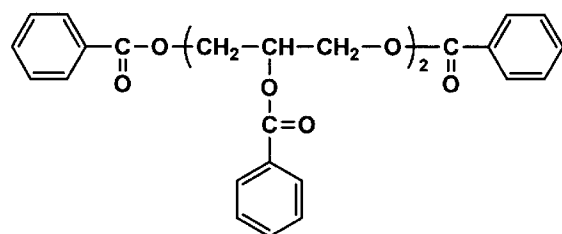
27



28



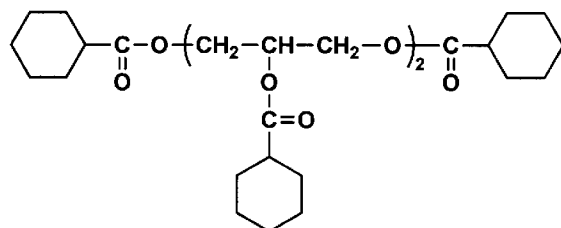
29



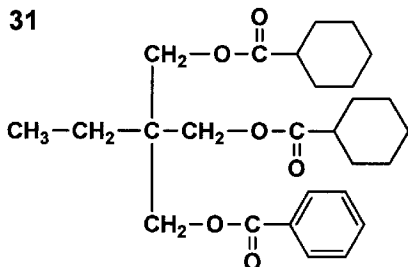
[0125]

[化17]

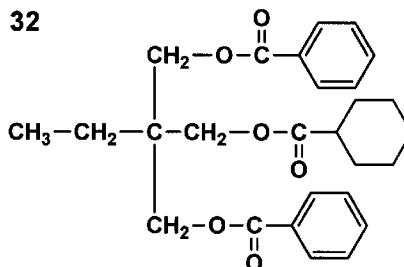
30



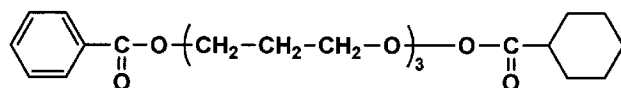
31



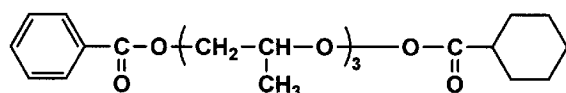
32



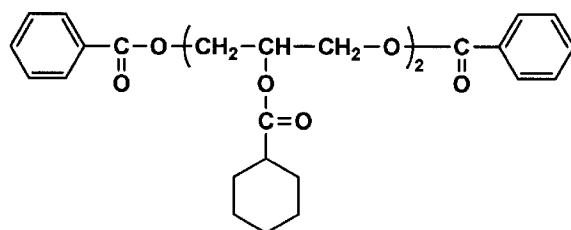
33



34



35



[0126] 多価カルボン酸エステル化合物としては、2価以上、好ましくは2価～20価の多価カルボン酸とアルコールのエステルよりなる。また、脂肪族多価カルボン酸は2～20価であることが好ましく、芳香族多価カルボン酸、脂環式多価カルボン酸の場合は3価～20価であることが好ましい。

[0127] 多価カルボン酸は次の一般式(c)で表される。

[0128] 一般式(c) : $R_2(COOH)_m(OH)_n$ (ただし、 R_2 は $(m+n)$ 価の有機基、 m は2以上の正の整数、 n は0以上の整数、 $COOH$ 基はカルボキシ基、 OH 基はアルコール性又はフェノール性ヒドロキシ基(水酸基)を

表す。)

好ましい多価カルボン酸の例としては、例えば以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0129] トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸のような3価以上の芳香族多価カルボン酸又はその誘導体、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸のような脂肪族多価カルボン酸、酒石酸、タルトロン酸、リンゴ酸、クエン酸のようなオキシ多価カルボン酸などを好ましく用いることができる。特にオキシ多価カルボン酸を用いることが、保留性向上などの点で好ましい。

[0130] 本発明に用いることのできる多価カルボン酸エステル化合物に用いられるアルコールとしては特に制限はなく公知のアルコール、フェノール類を用いることができる。例えば炭素数1～32の直鎖又は側鎖を持った脂肪族飽和アルコール又は脂肪族不飽和アルコールを好ましく用いることができる。炭素数1～20であることが更に好ましく、炭素数1～10であることが特に好ましい。

[0131] また、シクロペンタノール、シクロヘキサノールなどの脂環式アルコール又はその誘導体、ベンジルアルコール、シンナミルアルコールなどの芳香族アルコール又はその誘導体なども好ましく用いることができる。

[0132] 多価カルボン酸としてオキシ多価カルボン酸を用いる場合は、オキシ多価カルボン酸のアルコール性又はフェノール性のヒドロキシ基（水酸基）を、モノカルボン酸を用いてエステル化しても良い。好ましいモノカルボン酸の例としては以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0133] 脂肪族モノカルボン酸としては炭素数1～32の直鎖又は側鎖を持った脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数1～20であることが更に好ましく、炭素数1～10であることが特に好ましい。

[0134] 好ましい脂肪族モノカルボン酸としては酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2

ーエチルーヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸などの不飽和脂肪酸などを挙げることができる。

[0135] 好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。

[0136] 好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸などの安息香酸のベンゼン環にアルキル基を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸などのベンゼン環を2個以上持つ芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。特に酢酸、プロピオン酸、安息香酸であることが好ましい。

[0137] 多価カルボン酸エステル化合物の分子量は特に制限はないが、分子量300～1000の範囲であることが好ましく、350～750の範囲であることが更に好ましい。保留性向上の点では大きい方が好ましく、透湿性、セルロースエステルとの相溶性の点では小さい方が好ましい。

[0138] 本発明に用いることのできる多価カルボン酸エステルに用いられるアルコール類は一種類でも良いし、二種以上の混合であっても良い。特に好ましい多価カルボン酸エステル化合物の例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0139] 例えば、酒石酸ジブチル、酒石酸ジアセチルジブチル、トリエチルシトレート、トリブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート（ATEC）、アセチルトリブチルシトレート（ATBC）、ベンゾイルトリブチルシトレート、アセチルトリフェニルシトレート、アセチルトリベンジルシトレート、トリメシン酸トリブチル、トリメシン酸トリヘキシル、トリメシン酸トリ2-エチルーヘキシル、トリメシン酸トリシクロヘキシル、トリメリット

酸トリブチル、トリメリット酸トリヘキシル、トリメリット酸トリ２－エチルヘキシル、トリメリット酸トリシクロヘキシル、ピロメリット酸テトラブチル、ピロメリット酸テトラヘキシル、ピロメリット酸テトラ２－エチルヘキシル、ピロメリット酸テトラシクロヘキシル等が挙げられる。

[0140] グリコレート系可塑剤は特に限定されないが、アルキルフタリルアルキルグリコレート類が好ましく用いることができる。

[0141] 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。

[0142] リン酸エステル系可塑剤では、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート、１，３－フェニレンビス（ジキシレニルホスフェート）、１，３－フェニレンビス（ジフェニルホスフェート）等が挙げられる。

[0143] フタル酸エステル系可塑剤では、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジ－２－エチルヘキシルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジシクロヘキシルテレフタレート等を用いることができる。

[0144] 脂肪酸エステル系可塑剤として、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル等が挙げられる。

[0145] この他、エポキシ化オイル系可塑剤なども使用することができる。

[0146] <紫外線吸収剤>

本発明の位相差フィルムは、紫外線吸収剤を含有することもできる。紫外線吸収剤は400nm以下の紫外線を吸収することで、耐久性を向上させることを目的としており、特に波長370nmでの透過率が10%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以下、更に好ましくは2%以下である。

[0147] 本発明に用いられる紫外線吸収剤は特に限定されないが、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、トリアジン系化合物、ニッケル錯塩系化合物、無機粉体等が挙げられる。

[0148] 例えば、5-クロロ-2-(3,5-ジ-sec-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、(2-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2,4-ベンジルオキシベンゾフェノン等があり、また、チヌビン109、チヌビン171、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328等のチヌビン類があり、これらはいずれもBASFジャパン社製の市販品であり好ましく使用できる。

[0149] 本発明で好ましく用いられる紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤であり、特に好ましくはベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、及びベンゾフェノン系紫外線吸収剤である。

[0150] 本発明に係る偏光板保護フィルムは紫外線吸収剤を二種以上含有することが好ましい。また、紫外線吸収剤としては、高分子紫外線吸収剤も好ましく用いることができ、特に特開平6-148430号公報記載のポリマータイ

プの紫外線吸収剤が好ましく用いられる。

[0151] 紫外線吸収剤の添加方法は、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコールやメチレンクロライド、酢酸メチル、アセトン、ジオキソラン等の有機溶媒あるいはこれらの混合溶媒に紫外線吸収剤を溶解してからドープに添加するか、又は直接ドープ組成中に添加してもよい。

[0152] 無機粉体のように有機溶剤に溶解しないものは、有機溶剤とセルロースアセテート中にディゾルバーやサンドミルを使用し、分散してからドープに添加する。

[0153] 紫外線吸収剤の使用量は、紫外線吸収剤の種類、使用条件等により様ではないが、偏光板保護フィルムの乾燥膜厚が30～200 μm の場合は、偏光板保護フィルムに対して0.5～10質量%が好ましく、0.6～4質量%が更に好ましい。

[0154] <酸化防止剤>

酸化防止剤は劣化防止剤ともいわれ、例えば、フィルム中の残留溶媒のハロゲンやリン酸系可塑剤のリン酸等によりフィルムが分解するのを遅らせた、防いだりする役割を有するので含有させるのが好ましい。

[0155] このような酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,2-チオージエチレンビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-

ヒドロシンナマミド)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート等を挙げることができる。

[0156] 特に、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕が好ましい。また、例えば、*N, N'*-ビス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル〕ヒドラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。

[0157] これらの化合物の添加量は、セルロースエステルに対して質量割合で1 ppm~1.0%が好ましく、10~1000 ppmが更に好ましい。

[0158] <微粒子>

本発明の位相差フィルムには、取扱性を向上させるため、例えば二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機微粒子や架橋高分子などの微粒子を含有させることが好ましい。中でも二酸化ケイ素がフィルムのヘイズを小さくできるので好ましい。

[0159] 微粒子の1次平均粒子径としては、20 nm以下が好ましく、更に好ましくは、5~16 nmであり、特に好ましくは、5~12 nmである。

[0160] これらの微粒子は0.1~5 μ mの粒径の2次粒子を形成して位相差フィルムに含まれることが好ましく、好ましい平均粒径は0.1~2 μ mであり、更に好ましくは0.2~0.6 μ mである。これにより、フィルム表面に高さ0.1~1.0 μ m程度の凹凸を形成し、これによってフィルム表面に適切な滑り性を与えることができる。本発明に用いられる微粒子の1次平均

粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡（倍率50万～200万倍）で粒子の観察を行い、粒子100個を観察し、粒子径を測定しその平均値をもって、1次平均粒子径とした。

[0161] 微粒子の見掛比重としては、70g／リットル以上が好ましく、更に好ましくは、90～200g／リットルであり、特に好ましくは、100～200g／リットルである。見掛比重が大きい程、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く、また、固形分濃度の高いドープを調製する際には、特に好ましく用いられる。1次粒子の平均径が20nm以下、見掛比重が70g／リットル以上の二酸化珪素微粒子は、例えば、気化させた四塩化珪素と水素を混合させたものを1000～1200℃にて空気中で燃焼させることで得ることができる。また例えばアエロジル200V、アエロジルR972V（以上、日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、それらを使用することができる。

[0162] 上記の見掛比重は二酸化珪素微粒子を一定量メスシリンダーに採り、この時の重さを測定し、下記式で算出したものである。

[0163] 見掛比重（g／リットル）＝二酸化珪素質量（g）／二酸化珪素の容積（リットル）

本発明に用いられる微粒子の分散液を調製する方法としては、例えば、以下に示すような三種類が挙げられる。

[0164] （調製方法A）

溶剤と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを微粒子分散液とする。微粒子分散液をドープに加えて攪拌する。

[0165] （調製方法B）

溶剤と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを微粒子分散液とする。別に溶剤に少量のセルロースエステルを加え、攪拌溶解する。これに前記微粒子分散液を加えて攪拌する。これを微粒子添加液とする。微粒子添加液をインラインミキサーでドープと十分混合する。

[0166] （調製方法C）

溶剤に少量のセルロースエステルを加え、攪拌溶解する。これに微粒子を加えて分散機で分散を行う。これを微粒子添加液とする。微粒子添加液をインラインミキサーでドープと十分混合する。

[0167] 調製方法Aは二酸化珪素微粒子の分散性に優れ、調製方法Cは二酸化珪素微粒子が再凝集しにくい点で優れている。中でも、上記調製方法Bは二酸化珪素微粒子の分散性と、二酸化珪素微粒子が再凝集しにくい等、両方に優れている好ましい調製方法である。

[0168] (分散方法)

二酸化珪素微粒子を溶剤などと混合して分散する時の二酸化珪素の濃度は5質量%～30質量%が好ましく、10～25質量%が更に好ましく、15～20質量%が最も好ましい。分散濃度は高い方が、添加量に対する液濁度は低くなる傾向があり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

[0169] 使用される溶剤は低級アルコール類としては、好ましくはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。低級アルコール以外の溶媒としては特に限定されないが、セルロースエステルの製膜時に用いられる溶剤を用いることが好ましい。

[0170] セルロースエステルに対する二酸化珪素微粒子の添加量はセルロースエステル100質量部に対して、二酸化珪素微粒子は0.01～5.0質量部が好ましく、0.05質量部～1.0質量部が更に好ましく、0.1～0.5質量部が最も好ましい。添加量が多い方が、動摩擦係数に優れ、添加量が少ない方が、凝集物が少なくなる。

[0171] 分散機は通常の分散機が使用できる。分散機は大きく分けてメディア分散機とメディアレス分散機に分けられる。二酸化珪素微粒子の分散にはメディアレス分散機がヘイズが低く好ましい。メディア分散機としてはボールミル、サンドミル、ダイノミルなどが挙げられる。

[0172] メディアレス分散機としては超音波型、遠心型、高圧型などがあるが、本発明においては高圧分散装置が好ましい。高圧分散装置は、微粒子と溶媒を

混合した組成物を、細管中に高速通過させることで、高剪断や高压状態など特殊な条件を作り出す装置である。高压分散装置で処理する場合、例えば、管径1～2000 μ mの細管中で装置内部の最大圧力条件が9.807MPa以上であることが好ましい。更に好ましくは19.613MPa以上である。またその際、最高到達速度が100m/秒以上に達するもの、伝熱速度が420kJ/時間以上に達するものが好ましい。

[0173] 上記のような高压分散装置には、Microfluidics Corporation社製超高压ホモジナイザ（商品名マイクロフルイダイザ）あるいはナノマイザ社製ナノマイザがあり、他にもマントンゴーリン型高压分散装置、例えば、イズミフードマシナリ製ホモジナイザ、三和機械（株）製UHN-01等が挙げられる。

[0174] また、微粒子を含むドープを流延支持体に直接接するように流延することが、滑り性が高く、ヘイズが低いフィルムが得られるので好ましい。

[0175] また、流延後に剥離して乾燥されロール状に巻き取られた後、ハードコート層や反射防止層等の機能性薄膜が設けられる。加工若しくは出荷されるまでの間、汚れや静電気によるゴミ付着等から製品を保護するために通常、包装加工がなされる。

[0176] この包装材料については、上記目的が果たせれば特に限定されないが、フィルムからの残留溶媒の揮発を妨げないものが好ましい。具体的には、ポリエチレン、ポリエステル、ポリプロピレン、ナイロン、ポリスチレン、紙、各種不織布等が挙げられる。繊維がメッシュクロス状になったものは、より好ましく用いられる。

[0177] <着色剤>

本発明においては、着色剤を使用しても良い。通常、着色剤とは染料や顔料を意味するが、本発明では、フィルムのイエローインデックス（黄色度）の調整、ヘイズの低減効果を有するものを指す。

[0178] 着色剤としては各種の染料、顔料が使用可能だが、アントラキノン染料、アゾ染料、フタロシアニン顔料などが有効である。＜剥離助剤、帯電防止剤

＞剥離助剤、帯電防止剤は表面に存在して空気中の水分を吸収し、電気伝導度を高めて表面抵抗を大きく低下させる機能を有し、さらには金属ベルト面に一部凝集することで、ドーブの剥離性を向上させる。前記化合物としては、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、等が挙げられる。また、塩の種類としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられる。

[0179] 具体例としては、デシルスルホン酸ナトリウム、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、デシルベンゼンスルホン酸カリウム、ドデシルスルホン酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルアンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム、テトラデシルスルホン酸ナトリウム、テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ヘキサデシルスルホン酸ナトリウム、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸カリウム等が挙げられる。また、これらの市販品としては、クラリアントジャパン（株）製ホスタタットHS-1、竹本油脂（株）製エレカットS-412-2、エレカットS-418、花王（株）製ネオペレックスG-65等が挙げられる。

[0180] なお、本発明の樹脂組成物を本発明の光学フィルムの成形に用いる場合、溶液流延法により成形する場合は、化合物の含有割合は、樹脂100質量部に対して、好ましくは0.05～5質量部、特に好ましくは0.1～2質量部である。また、溶融押出法により成形する場合は、樹脂100質量部に対して、好ましくは1～10質量部、特に好ましくは2～7質量部である。これは、溶液流延法では溶融押出法に比べて化合物がフィルム表面近傍に偏在しやすく、添加量が少なくても十分な帯電防止性能を発現させることが可能なためである。

[0181] ＜その他添加剤＞

本発明のセルロースエステルフィルムには、更に、安定剤、ブロッキング

防止剤、蛍光増白剤、粘度調節剤、消泡剤、透明化剤、pH調整剤等を添加させてもよい。各種添加剤は製膜前のセルロースエステル含有溶液であるドープにバッチ添加してもよいし、添加剤溶解液を別途用意してインライン添加してもよい。

[0182] <位相差フィルムの製造方法>

次に、本発明の位相差フィルムの製造方法について説明する。

[0183] 本発明の位相差フィルムは溶液流延法で製造されたフィルムであっても、溶融流延法で製造されたフィルムであっても好ましく用いることができる。

[0184] 本発明の位相差フィルムの溶液流延法での製造は、セルロースエステル及び添加剤を溶剤に溶解させてドープを調製する工程、ドープを無限に移行する無端の金属支持体上に流延する工程、流延したドープをウェブとして乾燥する工程、金属支持体から剥離する工程、延伸又は幅保持する工程、更に乾燥する工程、仕上がったフィルムを巻取る工程により行われる。

[0185] (ドープ調製)

ドープを調製する工程について述べる。ドープ中のセルロースエステルの濃度は、濃度が高い方が金属支持体に流延した後の乾燥負荷が低減できて好ましいが、セルロースエステルの濃度が高過ぎると濾過時の負荷が増えて、濾過精度が悪くなる。これらを両立する濃度としては、10～35質量%が好ましく、更に好ましくは、15～25質量%である。本発明に係るドープで用いられる溶剤は、単独で用いても二種以上を併用してもよいが、セルロースエステルの良溶剤と貧溶剤を混合して使用することが生産効率の点で好ましく、良溶剤が多い方がセルロースエステルの溶解性の点で好ましい。良溶剤と貧溶剤の混合比率の好ましい範囲は、良溶剤が70～98質量%であり、貧溶剤が2～30質量%である。良溶剤、貧溶剤とは、使用するセルロースエステルを単独で溶解するものを良溶剤、単独で膨潤するか又は溶解しないものを貧溶剤と定義している。そのため、セルロースエステルのアセチル基置換度によっては、良溶剤、貧溶剤が変わり、例えばアセトン溶剤として用いる時には、セルロースの酢酸エステル（アセチル基置換度2.4）

では良溶剤になり、セルロースの酢酸エステル（アセチル基置換度 2.8）では貧溶剤となる。

[0186] 本発明に用いられる良溶剤は特に限定されないが、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物やジオキソラン類、アセトン、酢酸メチル、アセト酢酸メチル等が挙げられる。特に好ましくはメチレンクロライド又は酢酸メチルが挙げられる。

[0187] また、本発明に用いられる貧溶剤は特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、シクロヘキサン、シクロヘキサノン等が好ましく用いられる。また、ドープ中には水が 0.01～2 質量%含有していることが好ましい。

[0188] 上記のドープを調製する時の、セルロースエステルの溶解方法としては、一般的な方法を用いることができる。加熱と加圧を組み合わせると常圧における沸点以上に加熱できる。溶剤の常圧での沸点以上でかつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら攪拌溶解すると、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生を防止するため好ましい。また、セルロースエステルを貧溶剤と混合して湿潤あるいは膨潤させた後、更に良溶剤を添加して溶解する方法も好ましく用いられる。

[0189] 加圧は窒素ガス等の不活性気体を圧入する方法や、加熱によって溶剤の蒸気圧を上昇させる方法によって行ってもよい。加熱は外部から行うことが好ましく、例えばジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。

[0190] 溶剤を添加しての加熱温度は、高い方がセルロースエステルの溶解性の観点から好ましいが、加熱温度が高過ぎると必要とされる圧力が大きくなり生産性が悪くなる。好ましい加熱温度は 45～120℃であり、60～110℃がより好ましく、70℃～105℃が更に好ましい。また、圧力は設定温度で溶剤が沸騰しないように調整される。

[0191] 若しくは冷却溶解法も好ましく用いられ、これによって酢酸メチルなどの溶媒にセルロースエステルを溶解させることができる。

[0192] 次に、このセルロースエステル溶液を濾紙等の適当な濾過材を用いて濾過する。濾過材としては、不溶物等を除去するために絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さ過ぎると濾過材の目詰まりが発生しやすいという問題がある。このため絶対濾過精度 0.008 mm 以下の濾材が好ましく、 $0.001\sim0.008\text{ mm}$ の濾材がより好ましく、 $0.003\sim0.006\text{ mm}$ の濾材が更に好ましい。

[0193] 濾材の材質は特に制限はなく、通常の濾材を使用することができるが、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）等のプラスチック製の濾材や、ステンレススティール等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。濾過により、原料のセルロースエステルに含まれていた不純物、特に輝点異物を除去、低減することが好ましい。

[0194] 輝点異物とは、二枚の偏光板をクロスニコル状態にして配置し、その間にセルロースエステルフィルムを置き、一方の偏光板の側から光を当てて、他方の偏光板の側から観察した時に反対側からの光が漏れて見える点（異物）のことであり、径が 0.01 mm 以上である輝点数が $200\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $100\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下であり、更に好ましくは $50\text{ 個}/\text{m}^2$ 以下であり、更に好ましくは $0\sim10\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下である。また、 0.01 mm 以下の輝点も少ない方が好ましい。

[0195] ドープの濾過は通常の方法で行うことができるが、溶剤の常圧での沸点以上で、かつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら濾過する方法が、濾過前後の濾圧の差（差圧という）の上昇が小さく、好ましい。好ましい温度は $45\sim120^{\circ}\text{C}$ であり、 $45\sim70^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $45\sim55^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましい。

[0196] 濾圧は小さい方が好ましい。濾圧は 1.6 MPa 以下であることが好ましく、 1.2 MPa 以下であることがより好ましく、 1.0 MPa 以下であることが更に好ましい。

[0197] （ドープ流延工程）

ドープは、表面温度が 10°C 以下のドラム又は金属支持体上に流延するこ

とが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラム又は金属支持体から剥ぎ取り、さらに100℃から160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶媒を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラム又は金属支持体の表面温度においてドープがゲル化することが必要である。

[0198] 流延（キャスト）工程における金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススチールベルト若しくは鋳物で表面をメッキ仕上げしたドラムが好ましく用いられる。キャストの幅は1～4mとすることができる。流延工程の金属支持体の表面温度は-50℃～溶剤が沸騰して発泡しない温度以下に設定される。温度が高い方がウェブの乾燥速度が速くできるので好ましいが、余り高過ぎるとウェブが発泡したり、平面性が劣化する場合がある。好ましい支持体温度としては0～100℃で適宜決定され、5～30℃が更に好ましい。あるいは、冷却することによってウェブをゲル化させて残留溶媒を多く含んだ状態でドラムから剥離することも好ましい方法である。金属支持体の温度を制御する方法は特に制限されないが、温風又は冷風を吹きかける方法や、温水を金属支持体の裏側に接触させる方法がある。温水を用いる方が熱の伝達が効率的に行われるため、金属支持体の温度が一定になるまでの時間が短く好ましい。温風を用いる場合は溶媒の蒸発潜熱によるウェブの温度低下を考慮して、溶媒の沸点以上の温風を使用しつつ、発泡も防ぎながら目的の温度よりも高い温度の風を使う場合がある。特に、流延から剥離するまでの間で支持体の温度及び乾燥風の温度を変更し、効率的に乾燥を行うことが好ましい。

[0199] 本発明に用いられるセルロースエステルフィルムが良好な平面性を示すためには、金属支持体からウェブを剥離する際の残留溶媒量は10～150質量%が好ましく、更に好ましくは20～40質量%又は60～130質量%であり、特に好ましくは、20～30質量%又は70～120質量%である。

。また、該金属支持体上の剥離位置における温度を $-50\sim 40^{\circ}\text{C}$ とするのが好ましく、 $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $15\sim 30^{\circ}\text{C}$ とするのが最も好ましい。

[0200] 本発明においては、残留溶媒量は下記式で定義される。

[0201] 残留溶媒量（質量％）＝ $\{(M-N)/N\}\times 100$

なお、Mはウェブ又はフィルムを製造中又は製造後の任意の時点で採取した試料の質量で、NはMを 115°C で1時間の加熱後の質量である。

[0202] また、セルロースエステルフィルムの乾燥工程においては、ウェブを金属支持体より剥離し、更に乾燥し、残留溶媒量が0.5質量％以下となるまで乾燥される。

[0203] フィルム乾燥工程では一般にローラ乾燥方式（上下に配置した多数のローラを、ウェブを交互に通し乾燥させる方式）やテンター方式でウェブを搬送させながら乾燥する方式が採られる。

[0204] 前記金属支持体から剥離する際に、剥離張力及びその後の搬送張力によってウェブは縦方向に延伸するため、本発明においては流延支持体からウェブを剥離する際は剥離及び搬送張力をできるだけ下げた状態で行うことが好ましい。具体的には、例えば $50\sim 170\text{N/m}$ 以下にすることが効果的である。その際、 20°C 以下の冷風を当て、ウェブを急速に固定化することが好ましい。

[0205] セルロースエステルフィルムは、更に延伸処理により屈折率（面内の遅相軸方向の屈折率 n_x 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 n_y 及び厚さ方向の屈折率 n_z ）を調整することができる。

[0206] （延伸工程）

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

等の方法は、組み合わせて用いてもよい。すなわち、製膜方向に対して横方向に延伸しても、縦方向に延伸しても、両方向に延伸してもよく、さらに両方向に延伸する場合は同時延伸であっても、逐次延伸であってもよい。なお、いわゆるテンター法の場合、リニアドライブ方式でクリップ部分を駆動すると滑らかな延伸が行うことができ、破断等の危険性が減少できるので好ましい。

[0207] 本発明においては特に、延伸はフィルム搬送ローラの周速差を利用して搬送方向に行うか、若しくは搬送方向と直交方向（幅手方向又はTD方向ともいう）にウェブの両端をクリップ等で把持するテンター方式で行うことが好ましく、更に左右把持手段によってウェブの把持長（把持開始から把持終了までの距離）を左右で独立に制御できるテンターを用いることも好ましい。

[0208] 本発明で目標とするリターデーション値 R_o 及び R_t を得るには、位相差フィルムが本発明の構成をとり、更に搬送張力の制御、延伸操作により屈折率制御を行うことが好ましい。

[0209] 例えば、長手方向の張力を低く又は高くすることでリターデーション値を変動させることが可能となる。

[0210] また、フィルムの長手方向（製膜方向）及びそれとフィルム面内で直交する方向、即ち幅手方向に対して、逐次又は同時に二軸延伸若しくは1軸延伸することができる。

[0211] 互いに直交する2軸方向の延伸倍率は、それぞれ最終的には流延方向に0.8～1.5倍、幅方向に1.1～2.5倍の範囲とすることが好ましく、流延方向に0.8～1.0倍、幅方向に1.2～2.0倍に範囲で行うことが好ましい。

[0212] 延伸温度は120～200℃が好ましく、さらに好ましくは150～200℃であり、さらに好ましくは150℃を超えて190℃以下で延伸するのが好ましい。

[0213] フィルム中の残留溶媒は20～0%が好ましく、さらに好ましくは15～0%で延伸するのが好ましい。

[0214] 具体的には155℃で残留溶媒が11%で延伸する、あるいは155℃で残留溶媒が2%で延伸するのが好ましい。若しくは160℃で残留溶媒が11%で延伸するのが好ましく、あるいは160℃で残留溶媒が1%未満で延伸するのが好ましい。

[0215] 結果として、本発明の位相差フィルムは、フィルムの厚さが30μmの時に下記式(4)で定義される面内方向のリターデーション R_o が30~160nmであり、下記式(5)で定義される厚さ方向のリターデーション R_t が70~400nmであることが、後述するVA型(MVA, PVA)の液晶表示装置の視野角を拡大する上で好ましい位相差である。

$$\text{式(4)} : R_o = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{式(5)} : R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

(式中、 n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z はフィルムの厚さ方向の屈折率であり、 d はフィルムの厚さ(nm)である。)なお、上記リターデーション R_o 、 R_t は、例えば、KOBRA-21ADH(王子計測機器株式会社製)を用いて、温度23℃、湿度55%RHの環境下、測定波長590nmで求めることができる。

[0216] さらに、本発明の位相差フィルムの遅相軸又は進相軸がフィルム面内に存在し、製膜方向とのなす角を θ_1 とすると θ_1 は-1°以上+1°以下であることが好ましく、-0.5°以上+0.5°以下であることがより好ましい。

[0217] この θ_1 は配向角として定義でき、 θ_1 の測定は、自動複屈折計KOBRA-21ADH(王子計測機器)を用いて行うことができる。 θ_1 が各々上記関係を満たすことは、表示画像において高い輝度を得ること、光漏れを抑制又は防止することに寄与でき、カラー液晶表示装置においては忠実な色再現を得ることに寄与できる。

[0218] (乾燥)

流延後、若しくは延伸後のウェブを乾燥させる手段は特に制限なく、一般

的に熱風、赤外線、加熱ローラ、マイクロ波等で行うことができるが、簡便さの点で、熱風で行うことが好ましい。ウェブの乾燥工程における乾燥温度は好ましくはフィルムのガラス転移点 -5°C 以下、 100°C 以上で10分以上60分以下の熱処理を行うことが効果的である。乾燥温度は $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $110\sim 160^{\circ}\text{C}$ で乾燥が行われる。所定の熱処理の後、巻き取り前にスリッターを設けて端部を切り落とすことが良好な巻姿を得るため好ましい。更に、幅手両端部にはナーリング加工をすることが好ましい。ナーリング加工は、加熱されたエンボスローラを押し当てることにより形成することができる。エンボスローラには細かな凹凸が形成されており、これを押し当てることでフィルムに凹凸を形成し、端部を嵩高くすることができる。

[0219] 本発明の位相差フィルムの幅手両端部のナーリングの高さは $4\sim 20\mu\text{m}$ 、幅 $5\sim 20\text{mm}$ が好ましい。また、本発明においては、上記のナーリング加工は、フィルムの製膜工程において乾燥終了後、巻き取りの前に設けることが好ましい。

[0220] <位相差フィルムの物性>

本発明の位相差フィルムの透湿度は、 40°C 、 $90\%\text{RH}$ で $300\sim 1800\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$ が好ましく、更に $400\sim 1500\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$ が好ましく、 $40\sim 1300\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$ が特に好ましい。透湿度はJIS Z-0208に記載の方法に従い測定することができる。本発明の位相差フィルムの破断伸度は $10\sim 80\%$ であることが好ましく $20\sim 50\%$ であることが更に好ましい。

[0221] 本発明の位相差フィルムの可視光透過率は 90% 以上であることが好ましく、 93% 以上であることが更に好ましい。

[0222] 本発明の位相差フィルムは、 25°C 、相対湿度 60% における平衡含水率が 4% 以下であることが好ましく、 3% 以下であることがより好ましい。平均含水率を 4% 以下とすることにより、湿度変化に対応しやすく、光学特性や寸法がより変化しにくく好ましい。

本発明の位相差フィルムのヘイズ値は、１％以下であることが好ましく、該ヘイズ値は、２３℃５５％ＲＨの雰囲気下、日本電色工業株式会社製ヘイズメーターＮＤＨ２０００を用いて、ＪＩＳ Ｋ７１３６に準じて測定した値を用いることができる。ヘイズ値はより好ましくは０．５％以下である。

[0223] （膜厚）

本発明の位相差フィルムは、平均膜厚が１０～８０μｍであることが好ましく、１０～３０μｍであることがより好ましい２０μｍ以上とすることにより、ウェブ状のフィルムを作製する際のハンドリング性が向上し、好ましい。

[0224] （フィルム長、幅）

本発明の位相差フィルムは、長尺であることが好ましく、具体的には、１００～１００００ｍ程度の長さであることが好ましく、ロール状に巻き取られる。また、本発明の位相差フィルムの幅は１ｍ以上であることが好ましく、更に好ましくは１．４ｍ以上であり、特に１．４～４ｍであることが好ましい。

[0225] ＜偏光板の製造方法＞

本発明の位相差フィルムは、偏光板、それを用いた液晶表示装置に使用することができる。

[0226] 本発明の偏光板は、前記本発明の位相差フィルムを、偏光子の少なくとも一方の面に貼合した偏光板であることが特徴である。本発明の液晶表示装置は、少なくとも一方の液晶セル面に、本発明に係る偏光板が、粘着層等を介して貼り合わされたものであることが特徴である。

[0227] 本発明の偏光板は一般的な方法で作製することができる。本発明の位相差フィルムの偏光子側をアルカリ鹼化処理し、沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の少なくとも一方の面に、完全鹼化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせることが好ましい。

[0228] もう一方の面には該位相差フィルムを用いてもよく、また他のフィルムを貼合することも好ましい。

[0229] 例えば、市販のセルロースエステルフィルム（例えば、コニカミノルタタック KC8UX、KC5UX、KC8UCR3、KC8UCR4、KC8UCR5、KC8UY、KC4UY、KC4UE、KC8UE、KC8UY-HA、KC8UX-RHA、KC8UXW-RHA-C、KC8UXW-RHA-NC、KC4UXW-RHA-NC、以上コニカミノルタアドバンストレイヤー（株）製）も好ましく用いられる。

[0230] 表示装置の表面側に用いられる偏光板は、防眩層あるいはクリアハードコート層のほか、反射防止層、帯電防止層、防汚層、バックコート層を有することが好ましい。偏光板の主たる構成要素である偏光子とは、一定方向の偏波面の光だけを通す素子であり、現在知られている代表的な偏光子は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムで、これはポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと二色性染料を染色させたものがある。偏光子は、ポリビニルアルコール水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を行ったものが用いられている。偏光子の膜厚は5～30 μm が好ましく、特に10～20 μm であることが好ましい。

[0231] また、特開2003-248123号公報、特開2003-342322号公報等に記載のエチレン単位の含有量1～4モル%、重合度2000～4000、鹼化化度99.0～99.99モル%のエチレン変性ポリビニルアルコールも好ましく用いられる。

[0232] 中でも熱水切断温度が66～73℃であるエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムが好ましく用いられる。

[0233] このエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムを用いた偏光子は、偏光性能及び耐久性能に優れているうえに、色斑が少なく、大型液晶表示装置に特に好ましく用いられる。

[0234] 以上のようにして得られた偏光子は、通常、その両面又は片面に保護フィルムが貼合される。貼合する際に用いられる接着剤としては、PVA系の接着剤やウレタン系の接着剤などを挙げることができるが、中でもPVA系の

接着剤が好ましく用いられる。その他、本発明で用いられる接着剤としては、紫外線硬化型として（メタ）アクリレート系接着剤、エン／チオール系接着剤、不飽和ポリエステル系接着剤などの光ラジカル重合反応を利用する接着剤や、エポキシ系接着剤、オキセタン系接着剤、エポキシ／オキセタン系接着剤、ビニルエーテル系接着剤などの光カチオン重合反応を利用する接着剤などが挙げられる。中でも紫外線硬化型接着剤としては、これらの中でも光カチオン重合反応を利用する接着剤が好ましく、エポキシ系接着剤がより好ましい。具体的には特開 2011-28234 や特開 2010-209126 に記載されているようなエポキシ系接着剤を使用することで、良好に偏光板を製造することができる。また保護フィルムには、偏光子への貼合に先立って、貼合面に、ケン化処理、コロナ処理、プライマ処理、アンカーコーティング処理等の易接着処理が施されてもよい。

[0235] <液晶表示装置>

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

[0236] 本発明の位相差フィルムは STN、TN、OCB、HAN、VA（MVA、PVA）、IPS、OCB などの各種駆動方式の液晶表示装置に用いることができる。

[0237] 好ましくは VA（MVA、PVA）型液晶表示装置である。

[0238] 特に画面が 30 型以上の大画面の液晶表示装置であっても、正面コントラストなど視認性に優れ液晶表示装置を得ることができる。

実施例

[0239] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0240] （実施例 1）

（セルロースエステルの合成）

表 1 に記載したアシル基、置換度、分子量の異なるセルロースエステルを合成した。すなわち、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、アシル基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、特開2009-19123号に記載されている製造方法に準じた方法に従って、カルボン酸の種類とその量、及び触媒量を調整することで、アシル化反応の反応速度を変化させ、置換度等を調整して、表1記載のアシル基の種類、置換度、分子量を有するセルロースエステルを合成した。また、アシル化後40℃で熟成を行った。

[0241] さらに、このセルロースエステルの低分子量成分をアセトンで洗浄し除去することで平均重合度の異なるサンプルを調整した。

[0242] アセチル基置換度の測定は、手塚 (Tezuka, Carbohydr. Res., 273, 83 (1995)) の方法に従い実施した。すなわち、試料 (セルロースエステル) を重クロロホルムに溶解し、 ^{13}C -NMRスペクトルを測定した。例えば、アセチル基のカルボニル炭素のシグナルは169 ppmから171 ppmの領域に、高磁場から2位、3位、6位の順、プロピオニル基のカルボニル炭素のシグナルは、172 ppmから174 ppmの領域に同じ順序で現れる。

[0243] しがって、それぞれ対応する位置でのアセチル基、プロピオニル基等の存在比から、アセチル基等のアシル基の分布を求めた。

[0244]

[表1]

セルロース エステル	アセテート基	プロピオネート基	ブチレート基	DS ₂ + DS ₃ + DS ₆	DS ₆	重量平均 分子量 (M _w)
A 1	0.88	—	—	0.88	0.65	150000
A 2	1.22	—	—	1.22	0.65	150000
A 3	1.55	—	—	1.55	0.65	150000
A 4	1.87	—	—	1.87	0.65	150000
A 5	2.11	—	—	2.11	0.65	150000
A 6	1.55	—	—	1.55	0.41	150000
A 7	1.55	—	—	1.55	0.89	150000
A 8	1.88	—	—	1.88	1.00	150000
A 9	1.55	—	—	1.55	0.65	25000
A 10	1.55	—	—	1.55	0.65	80000
A 11	1.55	—	—	1.55	0.65	250000
A 12	1.55	—	—	1.55	0.65	450000
A 13	0.88	0.10	—	0.98	0.66	135000
A 14	1.35	0.11	—	1.46	0.66	135000
A 15	1.35	0.55	—	1.90	0.66	135000
A 16	1.35	0.88	—	2.23	0.66	135000
A 17	0.10	0.88	—	0.98	0.66	190000
A 18	0.11	1.35	—	1.46	0.66	190000
A 19	0.55	1.35	—	1.90	0.66	190000
A 20	0.88	1.35	—	2.23	0.66	190000
A 21	0.23	—	1.39	1.62	0.61	120000
A 22	0.55	0.10	0.89	1.54	0.92	120000
A 23	0.11	1.35	—	1.46	0.66	25000
A 24	0.11	1.35	—	1.46	0.66	80000
A 25	0.11	1.35	—	1.46	0.66	250000
A 26	0.11	1.35	—	1.46	0.66	450000
A 27	0.11	1.35	—	1.46	0.41	190000
A 28	0.11	1.35	—	1.46	0.89	190000
A 29	0.11	1.35	—	1.46	1.00	190000

[0245] (ビニル系ポリマー及びオリゴマーB 1～B 2 3の合成)

攪拌機、2個の滴下ロート、ガス導入管及び温度計の付いたガラスフラスコに、表2記載の種類及び比率のモノマーX a、X b、X cの混合液40 g、連鎖移動剤のメルカプトプロピオン酸2 g及びトルエン30 gを仕込み、90℃に昇温した。

[0246] その後、一方の滴下ロートから、表2記載の種類及び比率のモノマーX a、X b、X c混合液60 gを3時間かけて滴下すると共に、同時にもう一方のロートからトルエン14 gに溶解したアゾビスイソブチロニトリル0.4 gを3時間かけて滴下した。

[0247] その後さらに、トルエン 56 g に溶解したアゾビスイソブチロニトリル 0.6 g を 2 時間かけて滴下した後、さらに 2 時間反応を継続させ、ポリマー X を得た。

[0248] 得られたポリマー X は常温で固体であった。次いで連鎖移動剤のメルカプトプロピオン酸の添加量、アゾビスイソブチロニトリルの添加速度を変更して分子量の異なるポリマー X を作製した。

[0249] なお、本発明に係るビニル系ポリマー及びオリゴマー B 1 ～ B 23 の単量体構成等は表 2 に示した。

[0250] また、C 1、C 2 は竹本油脂（株）製エレカット S-412-2、花王（株）製ネオペレックス G-65 であり、C 3 ～ C 10 は、それぞれ、カルボン酸の糖類エステル化合物 A-5、A-6、位相差調整剤 B-1 ～ B-6 である。

[0251] 表 2 に記載した各単量体を示す略記号の意義は下記のとおりである。MM A：メタクリル酸メチル HEMA：メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル ACMO：アクリロイルモルホリン VP：N-ビニルピロリドン HEA：アクリル酸 2-ヒドロキシエチル AA：アクリル酸 St：スチレン MAA：メタクリル酸 MA：無水マレイン酸

[0252]

[表2]

	ビニル系ポリマー又はオリゴマー(X)						重量平均 分子量 (Mw)
	Xa		Xb		Xc		
	モノマー 種類	含有比率 (%)	モノマー 種類	含有比率 (%)	モノマー 種類	含有比率 (%)	
B 1	MMA	100	—	—	—	—	100
B 2	MMA	100	—	—	—	—	1000
B 3	MMA	100	—	—	—	—	10000
B 4	MMA	100	—	—	—	—	150000
B 5	MMA	100	—	—	—	—	250000
B 6	MMA	70	HEMA	30	—	—	10000
B 7	MMA	70	VP	30	—	—	10000
B 8	MMA	70	HEA	30	—	—	10000
B 9	MMA	70	AA	30	—	—	10000
B 10	MMA	70	St	30	—	—	10000
B 11	MMA	70	MAA	30	—	—	10000
B 12	MMA	70	MA	30	—	—	10000
B 13	MMA	70	ACMO	30	VP	—	10000
B 14	MMA	70	ACMO	30	HEMA	—	10000
B 15	MMA	70	HEMA	30	VP	—	10000
B 16	MMA	40	ACMO	60	—	—	10000
B 17	MMA	50	ACMO	50	—	—	10000
B 18	MMA	60	ACMO	40	—	—	10000
B 19	MMA	70	ACMO	30	—	—	10000
B 20	MMA	80	ACMO	20	—	—	10000
B 21	MMA	90	ACMO	10	—	—	10000
B 22	MMA	70	ACMO	30	—	—	1000
B 23	MMA	70	ACMO	30	—	—	100000

MMA : メタクリル酸メチル

HEMA : ヒドロキシエチルメタクリル酸メチル

ACMO : アクリロイルモルホリン

VP : ビニルピロリドン

HEA : ヒドロキシエチルアクリル酸メチル

AA : アクリル酸

St : スチレン

MAA : メタクリル酸

MA : 無水マレイン酸

[0253] <試料30フィルムの作製>

(微粒子分散液)

微粒子 (アエロジル R 8 1 2 日本アエロジル (株) 製) 1 1 質量部

エタノール 8 9 質量部

以上をディゾルバーで50分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散

[0258] <試料 1～29、31～116 フィルムの作製>

試料 30 の作製において、セルロースエステルの種類、化合物の種類と添加量を表 3 のように変えた以外は同様にして試料 1～29、31～116 フィルムを作製した。

[0259] (実施例 2)

<偏光板の作製>

厚さ 120 μm のポリビニルアルコールフィルムを、一軸延伸（温度 110℃、延伸倍率 5 倍）した。

[0260] これをヨウ素 0.075 g、ヨウ化カリウム 5 g、水 100 g からなる水溶液に 60 秒間浸漬し、次いでヨウ化カリウム 6 g、ホウ酸 7.5 g、水 100 g からなる 68℃ の水溶液に浸漬した。これを水洗、乾燥し偏光子を得た。

[0261] 次いで、下記工程 1～5 に従って偏光子と実施例 1 で作製した位相差フィルム 1～116 と、裏面側にはコニカミノルタタック KC4UY（コニカミノルタアドバンストレイヤー（株）製セルロースエステルフィルム）を貼り合わせて偏光板 1～116 を作製した。

[0262] 工程 1：60℃ の 2 モル/L の水酸化ナトリウム溶液に 90 秒間浸漬し、次いで水洗し乾燥して、偏光子と貼合する側を鹼化した位相差フィルム 1～116 とコニカミノルタタック KC4UY を得た。

[0263] 工程 2：前記偏光子を固形分 2 質量% のポリビニルアルコール接着剤槽中に 1～2 秒浸漬した。

[0264] 工程 3：工程 2 で偏光子に付着した過剰の接着剤を軽く拭き除き、これを工程 1 で処理した位相差フィルム 1～116 の上にのせて配置した。

[0265] 工程 4：工程 3 で積層した位相差フィルム 101～132 と偏光子と裏面側コニカミノルタタック KC4UY を圧力 20～30 N/cm²、搬送スピードは約 2 m/分で貼合した。

[0266] 工程 5：80℃ の乾燥機中に工程 4 で作製した偏光子と位相差フィルム 1～116 とコニカミノルタタック KC4UY とを貼り合わせた試料を 2 分間

乾燥し、それぞれ、位相差フィルム 1 ～ 1 1 6 に対応する偏光板 1 ～ 1 1 6 を作製した。

[0267] <液晶表示装置の作製>

視野角測定を行う液晶パネルを以下のようにして作製し、液晶表示装置としての特性を評価した。

[0268] SONY 製 4 0 型ディスプレイ BRAVIA X 1 のあらかじめ貼合されていた両面の偏光板を剥がして、上記作製した偏光板 1 ～ 1 1 6 をそれぞれ液晶セルのガラス面の両面に貼合した。

[0269] その際、その偏光板の貼合の向きは、位相差フィルム 1 ～ 1 1 6 の面が、液晶セル側となるように、かつ、あらかじめ貼合されていた偏光板と同一の方向に吸収軸が向くように行い、それぞれ、偏光板 1 ～ 1 1 6 に対応する液晶表示装置 1 ～ 1 1 6 を各々作製した。

[0270] <評価>

(リターデーションの評価)

自動複屈折率計（王子計測機器（株）製、KOBRA-21ADH）を用いて作製した試料 1 ～ 1 1 6 を 23℃、55%RH の環境下で、590nm の波長において 10 カ所について 3 次元屈折率測定を行い、屈折率 n_x 、 n_y 、及び n_z を求めた。下式（4）及び（5）に従ってリターデーション R_o 、 R_t を算出した。それぞれ 10 カ所測定しその平均値で示した。

$$\text{式（4）： } R_o = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{式（5）： } R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

ここで、フィルム面内で最大となる屈折率を n_x 、それと面内で直交する軸方向の屈折率を n_y 、フィルム厚さ方向の屈折率を n_z 、フィルムの厚さを d (nm) とする。結果として、本発明の位相差フィルムは、フィルムの厚さが 30 μm の時に R_o が 30 ～ 160 nm であり、 R_t が 70 ～ 400 nm であることが好ましい。

[0271] (光弾性係数の測定)

得られた位相差フィルム試料の幅手方向両端を挟持し、荷重を加えながら

フィルム面内のリターデーション (R_o) を測定し、これをフィルムの厚さ (d) で割って $\Delta n (= R_o / d)$ を求める。荷重を変えながら Δn を求め、荷重- Δn 曲線を測定し、その傾きを光弾性係数とした。フィルム面内のリターデーション (R_o) は、リターデーション測定装置 (K O B U R A 3 1 P R、王子計測機器社製) を用い、 25°C 、 $55\% \text{RH}$ の環境下で、波長 590 nm における値を測定した。また、光弾性係数は、液晶表示装置とした際にコーナームラ、LEDムラ、反リムラといった表示ムラを抑制するため、 $20 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{dyn}$ 以下であることが好ましい。

[0272] (ヘイズの測定)

ヘイズ (h a z e : 「ヘーズ」ともいう。) の測定は、各フィルム試料につき、日本電色工業株式会社製 N D H 2 0 0 0 を用いて、J I S K 7 1 3 6 に規定される方法に従って測定した。

[0273] (偏光板単板透過率の測定)

上記作製した偏光板を $2 \times 5 \text{ cm}$ にサンプルカットし、島津自記分光光度計 U V 3 1 0 0 にて透過率を測定した。偏光板単板 1 枚のサンプルを用い、 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の透過率を視感度補正して求めた。また偏光板単体の透過率は、コントラスト低下を抑制するため 42% 以上であることが好ましい。

[0274] (視野角の評価)

上記作製した各液晶表示装置について、測定機 (E Z - C o n t r a s t 1 6 0 D、E L D I M 社製) を用いて正面コントラスト比 (白透過率 / 黒透過率) を求めた。また、正面コントラスト比は 1000 以上であることが好ましい。

[0275] 上記評価結果を表 3 ~ 表 6 に示す。

[0276]

[表3]

試料内容		処方						光学値								
		セルロース エステル		ビニル系ポリマー 又はオリゴマー		添加剤 1		添加剤 2		Re (nm)		光弾性係数 (10 ⁻¹³ cm ² /dyn)	ヘイズ (%)	偏光板 透過率 (%)	正面 コントラスト	
		種類	質量部数	種類	質量部数	種類	質量部数	種類	質量部数	Ro	Rt					
No.	内容															
1	比較例	A 1	100	—	—	—	—	—	—	150	352	11	0.18	32.1	260	
2	本発明	A 2	100	—	—	—	—	—	—	122	311	13	0.25	43.5	2700	
3	本発明	A 3	100	—	—	—	—	—	—	108	288	9	0.21	44.0	2600	
4	本発明	A 4	100	—	—	—	—	—	—	77	253	14	0.19	43.9	2600	
5	比較例	A 5	100	—	—	—	—	—	—	55	230	10	0.24	42.3	580	
6	比較例	A 6	100	—	—	—	—	—	—	110	251	9	0.25	42.9	700	
7	本発明	A 7	100	—	—	—	—	—	—	108	238	9	0.19	43.6	2750	
8	本発明	A 8	100	—	—	—	—	—	—	89	220	8	0.21	43.1	2650	
9	本発明	A 9	100	—	—	—	—	—	—	79	203	8	0.25	31.0	1500	
10	本発明	A 10	100	—	—	—	—	—	—	92	219	10	0.18	43.7	2700	
11	本発明	A 11	100	—	—	—	—	—	—	91	206	8	0.21	43.5	2750	
12	本発明	A 12	100	—	—	—	—	—	—	88	208	9	0.34	33.4	2200	
13	比較例	A 13	100	—	—	—	—	—	—	157	321	8	0.21	39.1	350	
14	本発明	A 14	100	—	—	—	—	—	—	76	211	15	0.19	43.6	2750	
15	本発明	A 15	100	—	—	—	—	—	—	79	243	12	0.23	44.0	2600	
16	比較例	A 16	100	—	—	—	—	—	—	55	201	13	0.18	42.2	920	
17	比較例	A 17	100	—	—	—	—	—	—	159	332	14	0.18	35.1	250	
18	本発明	A 18	100	—	—	—	—	—	—	78	207	11	0.21	43.1	2650	
19	本発明	A 19	100	—	—	—	—	—	—	77	240	12	0.21	43.7	2650	
20	比較例	A 20	100	—	—	—	—	—	—	50	207	8	0.24	42.5	800	
21	本発明	A 21	100	—	—	—	—	—	—	82	213	15	0.18	44.0	2750	
22	本発明	A 22	100	—	—	—	—	—	—	77	223	9	0.21	43.8	2750	
23	本発明	A 23	100	—	—	—	—	—	—	77	213	13	0.22	39.2	1420	
24	本発明	A 24	100	—	—	—	—	—	—	71	201	13	0.19	43.8	2700	
25	本発明	A 25	100	—	—	—	—	—	—	70	219	8	0.23	43.1	2550	
26	本発明	A 26	100	—	—	—	—	—	—	69	209	14	0.55	38.4	2000	
27	比較例	A 27	100	—	—	—	—	—	—	78	221	15	0.22	42.4	800	
28	本発明	A 28	100	—	—	—	—	—	—	77	201	9	0.21	43.2	2550	
29	本発明	A 29	100	—	—	—	—	—	—	70	230	9	0.25	43.6	2700	

[表4]

試料内容		処方										光学値					
		セルロース エステル		ビニル系ポリマー 又はオリゴマー		添加剤 1		添加剤 2		Re (nm)		光弾性係数 (10 ⁻¹³ cm ² /dyn)	ヘイズ (%)	偏光板 透過率 (%)	正面 コントラスト		
		種類	質量部数	種類	質量部数	種類	質量部数	種類	質量部数	Ro	Rt						
No.	内容	A 2	60	B 2	40	—	—	—	—	—	52	135	3	0.18	43.1	2700	
31	本発明	A 3	60	B 2	40	—	—	—	—	—	48	120	4	0.19	43.4	2600	
32	本発明	A 4	60	B 2	40	—	—	—	—	—	38	110	6	0.25	43.3	2650	
33	本発明	A 7	60	B 2	40	—	—	—	—	—	55	122	5	0.19	43.6	2750	
34	本発明	A 8	60	B 2	40	—	—	—	—	—	40	102	7	0.18	43.1	2550	
35	本発明	A10	60	B 2	40	—	—	—	—	—	58	123	3	0.18	43.7	2700	
36	本発明	A11	60	B 2	40	—	—	—	—	—	55	120	5	0.19	43.7	2700	
37	本発明	A14	60	B 2	40	—	—	—	—	—	50	127	4	0.21	44.0	2600	
38	本発明	A15	60	B 2	40	—	—	—	—	—	41	108	7	0.21	43.7	2700	
39	本発明	A18	60	B 2	40	—	—	—	—	—	56	128	5	0.21	43.2	2550	
40	本発明	A19	60	B 2	40	—	—	—	—	—	38	108	7	0.23	43.9	2650	
41	本発明	A21	60	B 2	40	—	—	—	—	—	50	119	3	0.22	43.3	2650	
42	本発明	A22	60	B 2	40	—	—	—	—	—	49	120	5	0.21	43.6	2600	
43	本発明	A24	60	B 2	40	—	—	—	—	—	55	117	7	0.22	43.5	2550	
44	本発明	A25	60	B 2	40	—	—	—	—	—	46	132	3	0.24	43.1	2750	
45	本発明	A28	60	B 2	40	—	—	—	—	—	55	122	6	0.18	43.5	2550	
46	本発明	A29	60	B 2	40	—	—	—	—	—	50	121	5	0.22	43.5	2700	
47	比較例	A 5	60	B 2	40	—	—	—	—	—	15	80	10	0.24	42.3	900	
48	比較例	A20	60	B 2	40	—	—	—	—	—	20	60	8	0.24	42.5	870	
49	比較例	A27	60	B 2	40	—	—	—	—	—	52	135	8	3.54	30.2	250	
50	本発明	A18	70	B 1	30	—	—	—	—	—	81	146	6	0.22	39.2	1900	
51	本発明	A18	70	B 2	30	—	—	—	—	—	81	145	7	0.18	43.9	2650	
52	本発明	A18	70	B 3	30	—	—	—	—	—	71	153	7	0.20	43.4	2650	
53	本発明	A18	70	B 4	30	—	—	—	—	—	75	151	6	0.22	44.0	2700	
54	本発明	A18	70	B 5	30	—	—	—	—	—	73	151	4	0.92	35.6	1900	
55	本発明	A18	70	B 6	30	—	—	—	—	—	71	143	4	0.23	44.0	2550	
56	本発明	A18	70	B 7	30	—	—	—	—	—	74	153	4	0.19	43.7	2550	
57	本発明	A18	70	B 8	30	—	—	—	—	—	75	148	5	0.22	44.0	2550	
58	本発明	A18	70	B 9	30	—	—	—	—	—	78	144	3	0.19	43.3	2550	

[表5]

試料内容			処方						光学値									
			セルロース エステル		ビニル系ポリマー 又はオリゴマー		添加剤 1		添加剤 2		Re (nm)		光弾性係数 (10 ⁻¹³ cm ² /dyn)	ヘイズ (%)	偏光板 透過率 (%)	正面 コントラスト		
			種類	質量部数	種類	質量部数	種類	質量部数	種類	質量部数	Ro	Rt						
No.	内容		種類 <td>質量部数</td> <td>種類<td>質量部数</td><td>種類<td>質量部数</td><td>種類<td>質量部数</td><td>種類<td>質量部数</td><td>Ro</td><td>Rt</td><td></td><td></td><td></td><td></td></td></td></td></td>	質量部数	種類 <td>質量部数</td> <td>種類<td>質量部数</td><td>種類<td>質量部数</td><td>種類<td>質量部数</td><td>Ro</td><td>Rt</td><td></td><td></td><td></td><td></td></td></td></td>	質量部数	種類 <td>質量部数</td> <td>種類<td>質量部数</td><td>種類<td>質量部数</td><td>Ro</td><td>Rt</td><td></td><td></td><td></td><td></td></td></td>	質量部数	種類 <td>質量部数</td> <td>種類<td>質量部数</td><td>Ro</td><td>Rt</td><td></td><td></td><td></td><td></td></td>	質量部数	種類 <td>質量部数</td> <td>Ro</td> <td>Rt</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td>	質量部数	Ro	Rt				
59	本発明		A18	70	B10	30	—	—	—	—	74	151	7	0.18	43.6	2600		
60	本発明		A18	70	B11	30	—	—	—	—	73	153	3	0.23	43.6	2600		
61	本発明		A18	70	B12	30	—	—	—	—	78	146	7	0.22	44.0	2600		
62	本発明		A18	70	B13	30	—	—	—	—	74	148	7	0.20	43.4	2650		
63	本発明		A18	70	B14	30	—	—	—	—	74	147	4	0.21	43.3	2550		
64	本発明		A18	70	B15	30	—	—	—	—	77	148	5	0.18	43.3	2700		
65	本発明		A18	70	B16	30	—	—	—	—	74	145	5	0.19	43.9	2600		
66	本発明		A18	70	B17	30	—	—	—	—	81	151	4	0.24	43.7	2650		
67	本発明		A18	70	B18	30	—	—	—	—	72	147	6	0.18	44.0	2700		
68	本発明		A18	70	B19	30	—	—	—	—	75	151	6	0.23	43.4	2600		
69	本発明		A18	70	B20	30	—	—	—	—	73	145	5	0.23	43.8	2650		
70	本発明		A18	70	B21	30	—	—	—	—	77	148	5	0.21	43.8	2700		
71	本発明		A18	70	B22	30	—	—	—	—	75	145	4	0.25	43.4	2600		
72	本発明		A19	70	B23	30	—	—	—	—	53	126	6	0.22	44.0	2600		
73	本発明		A3	90	B2	10	—	—	—	—	70	173	7	0.22	43.3	2650		
74	本発明		A7	80	B2	20	—	—	—	—	88	184	7	0.25	43.2	2700		
75	本発明		A10	50	B2	50	—	—	—	—	29	95	6	0.20	43.3	2600		
76	本発明		A14	90	B2	10	—	—	—	—	70	173	6	0.21	43.6	2700		
77	本発明		A18	80	B2	20	—	—	—	—	95	177	5	0.22	43.6	2600		
78	本発明		A21	50	B2	50	—	—	—	—	35	103	4	0.24	43.3	2600		
79	本発明		A24	90	B2	10	—	—	—	—	75	167	4	0.23	43.4	2650		
80	本発明		A25	80	B2	20	—	—	—	—	92	179	4	0.25	43.4	2750		
81	本発明		A28	50	B2	50	—	—	—	—	27	98	7	0.20	43.3	2650		
82	本発明		A3	40	B2	60	—	—	—	—	20	90	3	0.23	42.8	2700		
83	本発明		A3	90	B13	10	—	—	—	—	73	175	3	0.25	43.4	2600		
84	本発明		A7	80	B14	20	—	—	—	—	91	179	4	0.19	43.2	2550		
85	本発明		A10	50	B16	50	—	—	—	—	29	102	7	0.19	43.5	2650		
86	本発明		A14	90	B17	10	—	—	—	—	70	173	7	0.18	43.3	2550		
87	本発明		A18	80	B18	20	—	—	—	—	88	177	7	0.22	43.3	2650		

[表6]

試料内容		処方										光学値				
		セルロース エステル		ビニル系ポリマー 又はオリゴマー		添加剤 1		添加剤 2		Re (nm)		ヘイズ (%)	光弾性係数 (10 ⁻¹³ cm ² /dyn)	偏光板 透過率 (%)	正面 コントラスト	
		種類	質量部数	種類	質量部数	種類	質量部数	種類	質量部数	Ro	Rt					
No.	内容															
88	本発明	A21	50	B19	50	—	—	—	—	26	102	0.20	4	44.0	2700	
89	本発明	A24	90	B20	10	—	—	—	—	74	173	0.19	5	44.0	2650	
90	本発明	A25	80	B21	20	—	—	—	—	92	183	0.22	7	43.1	2700	
91	本発明	A28	50	B22	50	—	—	—	—	27	100	0.18	3	43.5	2650	
92	本発明	A28	50	B23	50	—	—	—	—	33	95	0.23	7	43.4	2700	
93	本発明	A3	99.9	—	—	C1	0.1	—	—	110	293	0.19	9	44.0	2650	
94	本発明	A14	95	—	—	C2	5.0	—	—	98	275	0.24	8	43.1	2750	
95	本発明	A18	99	—	—	C1	1.0	—	—	107	288	0.23	11	43.8	2700	
96	本発明	A24	98	—	—	C2	2.0	—	—	102	283	0.21	8	43.2	2600	
97	本発明	A3	84.9	—	—	C1	0.1	C3	15	97	240	0.25	15	43.5	2700	
98	本発明	A14	85	—	—	C2	5.0	C4	10	93	246	0.23	14	43.3	2700	
99	本発明	A18	85	—	—	C1	1.0	C3	14	91	246	0.24	12	43.3	2650	
100	本発明	A24	85	—	—	C2	2.0	C4	13	94	242	0.19	13	43.9	2750	
101	本発明	A3	69.9	—	—	C1	0.1	C5	30	74	204	0.18	10	43.5	2650	
102	本発明	A14	70	—	—	C2	5.0	C6	25	76	200	0.25	11	43.3	2550	
103	本発明	A18	70	—	—	C1	1.0	C7	29	79	204	0.25	9	43.6	2550	
104	本発明	A24	70	—	—	C2	2.0	C8	28	76	203	0.22	13	43.8	2700	
105	本発明	A14	70	B2	25	C3	5	—	—	71	199	0.24	3	43.2	2650	
106	本発明	A14	60	B3	30	C4	10	—	—	63	168	0.18	5	43.2	2750	
107	本発明	A14	50	B4	35	C3	15	—	—	52	144	0.20	3	43.8	2750	
108	本発明	A14	70	B5	10	C4	20	—	—	81	202	0.18	3	43.5	2600	
109	本発明	A14	70	B6	10	C4	30	—	—	76	202	0.24	7	43.1	2700	
110	本発明	A3	60	B4	15	C5	15	C3	10	61	175	0.24	4	43.8	2750	
111	本発明	A14	60	B5	15	C6	15	C4	10	61	168	0.22	6	43.1	2550	
112	本発明	A18	60	B6	20	C7	20	—	—	62	171	0.20	5	43.5	2750	
113	本発明	A24	60	—	—	C8	40	—	—	68	173	0.20	8	43.2	2750	
114	本発明	A3	60	—	—	C9	40	—	—	61	175	0.24	13	43.4	2650	
115	本発明	A14	60	—	—	C10	40	—	—	63	177	0.20	9	43.2	2550	
116	比較例									3	304	0.16	18	42.0	800	

特表2010-529216号公報 実施例34

特表2010-529216号公報 実施例34

[0280] なお、表6の「添加剤1」及び「添加剤2」の欄中に記載されているC1～C10は、明細書中に記載したカルボン酸の糖類エステル化合物、及び一般式(B)で表される化合物等であり、それぞれ下記の化合物等を表す。

[0281] C 1 : エレカット S - 4 1 2 - 2、C 2 : ネオペレックス G - 6 5、C 3 : A - 6、C 4 : A - 5、C 5 : B - 1、C 6 : B - 2、C 7 : B - 3、C 8 : B - 4、C 9 : B - 5、C 1 0 : B - 6

表 3 ～ 表 6 に示した結果から明らかなように、本発明の位相差フィルム及びそれを用いた偏光板、液晶表示装置は、比較例に比べてセルロースエステル単体での透明性、他種の樹脂、添加剤との相溶性が改善され、フィルムの厚さが薄くても、大きい位相差（リターデーション）性能を発揮することができ、また偏光板に応用し（加工し）、液晶表示装置として評価した際に、高いコントラスト性を発現することが分かる。

産業上の利用可能性

[0282] 本発明の位相差フィルムは、薄いフィルム膜厚であっても大きい位相差性能を発揮することができ、偏光板、液晶表示装置に好適に利用でき、高いコントラスト、光透過率を発現できる。

請求の範囲

[請求項1] セルロースを構成するグルコース単位の水ドロキシ基を炭素原子数が2以上のアシル基で置換して得られたセルロースエステルを含有するフィルムであって、当該グルコース単位の水2位、3位、及び6位の水ドロキシ基のアシル基による置換度を、それぞれ、 DS_2 、 DS_3 、及び DS_6 としたときに、下記式(1)及び(2)を満たすことを特徴とする位相差フィルム。

$$\text{式(1)} : 1.0 \leq DS_2 + DS_3 + DS_6 \leq 2.0$$

$$\text{式(2)} : 0.6 \leq DS_6$$

[請求項2] ビニル系ポリマー又はビニル系オリゴマー、カルボン酸の糖類エステル化合物、及び下記一般式(B)で表される化合物、のうちの少なくとも一種の化合物を含有し、かつ当該化合物の含有量が、位相差フィルムの全質量に対して、1.0～50質量%の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の位相差フィルム。

$$\text{一般式(B)} : B - (G - A)_n - G - B$$

(式中、Aは、炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸残基又は炭素数6～12のアリールジカルボン酸残基を表す。Bは、水ドロキシ基又はカルボン酸残基を表す。Gは、炭素数2～12のアルキレングリコール残基、炭素数6～12のアリールグリコール残基又は炭素数が4～12のオキシアルキレングリコール残基を表す。nは、1以上の整数を表す。)

[請求項3] ヘイズ値が、0.01～0.80%の範囲内であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の位相差フィルム。

[請求項4] 請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の位相差フィルムを製造する位相差フィルムの製造方法であって、前記グルコース単位の水6位の水ドロキシ基のアシル基による置換度を、アシル化反応の反応速度により調整することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

[請求項5] 請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の位相差フィルム

が、具備されていることを特徴とする偏光板。

[請求項6] 請求項 1 から請求項 3 までのいずれか一項に記載の位相差フィルム
が、具備されていることを特徴とする液晶表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L1/10(2006.01)i, C08L33/00(2006.01)i, G02F1/13363(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/30, C08J5/18, C08K5/10, C08L1/10, C08L33/00, G02F1/13363

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 2009-155555 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 16 July 2009 (16.07.2009), claims; paragraph [0023] & US 2009/0171079 A1 & EP 2075261 A1 & CN 101469034 A & KR 10-2009-0071451 A & TW 200932761 A	1-6
A	JP 2011-053645 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 17 March 2011 (17.03.2011), paragraph [0023] & WO 2011/016279 A1 & TW 201127629 A	1-6

☒ 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
15 August, 2012 (15.08.12)

Date of mailing of the international search report
28 August, 2012 (28.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063585

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-299075 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 24 December 2009 (24.12.2009), paragraph [0057] & US 2009/0099308 A1 & EP 2186847 A1 & WO 2009/047924 A1 & CN 101821324 A & KR 10-2010-0087091 A & TW 200932760 A	1-6
A	JP 2009-251094 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 29 October 2009 (29.10.2009), paragraphs [0112] to [0115], [0160] to [0181] (Family: none)	2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L1/10(2006.01)i,
C08L33/00(2006.01)i, G02F1/13363(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02B5/30, C08J5/18, C08K5/10, C08L1/10, C08L33/00, G02F1/13363

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
A	JP 2009-155555 A (ダイセル化学工業株式会社) 2009.07.16, 【特許請求の範囲】, 【0023】 & US 2009/0171079 A1 & EP 2075261 A1 & CN 101469034 A & KR 10-2009-0071451 A & TW 200932761 A	1-6
A	JP 2011-053645 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2011.03.17, 【0023】 & WO 2011/016279 A1 & TW 201127629 A	1-6

☒ 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

1 5 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 8 . 2 0 1 2

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)

大隈 俊哉

2 0

4 6 3 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

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
A	JP 2009-299075 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2009.12.24, 【0057】 & US 2009/0099308 A1 & EP 2186847 A1 & WO 2009/047924 A1 & CN 101821324 A & KR 10-2010-0087091 A & TW 200932760 A	1-6
A	JP 2009-251094 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2009.10.29, 【0112】 - 【0115】 , 【0160】 - 【0181】 (ファミリーなし)	2