

(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
2010 年 4 月 22 日(22.04.2010)



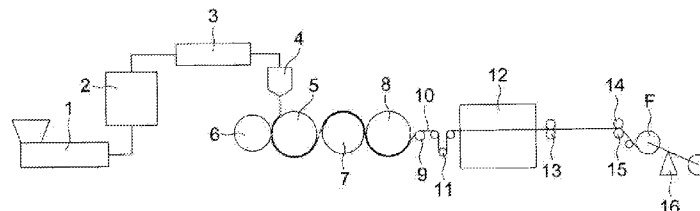
(10) 国際公開番号
WO 2010/044313 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 33/00 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
C08K 5/53 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
C08L 1/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/064635
- (22) 国際出願日: 2009 年 8 月 21 日(21.08.2009)
- (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 2008-269237 2008 年 10 月 18 日(18.10.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタオプト株式会社 (Konica Minolta Opto, 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): 山田 るみ子(YAMADA Rumiko) [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オプト株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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: OPTICAL FILM, METHOD FOR PRODUCING SAME, POLARIZING PLATE USING SAME AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 光学フィルム、その製造方法、それを用いた偏光板及び液晶表示装置

【図1】



(57) Abstract: Disclosed is an optical film mainly composed of an acrylic resin and a cellulose ester resin. The optical film is prevented from breakage due to conveyance stress during melt film formation, and does not cause light leakage when used in a polarizing plate. Also disclosed is a polarizing plate using the optical film, and a liquid crystal display device. The optical film is characterized by containing an acrylic resin (A) and a cellulose ester resin (B), which are mixed at a mass ratio of from 50:50 to 95:5, and additionally containing a phosphorus additive selected from phosphinite, phosphonite and phosphite.

(57) 要約: アクリル樹脂及びセルロースエステル樹脂を主要構成成分とする光学フィルムであって、光学フィルムの熔融製膜の際の搬送応力によるフィルムの破断が防止され、かつ偏光板に用いたときに光り漏れのない光学フィルムを提供する。更に、それを用いた偏光板及び液晶表示装置を提供する。本発明の光学フィルムは、アクリル樹脂 (A) とセルロースエステル樹脂 (B) が、質量比率で 50 : 50 ~ 95 : 5 の範囲内において混合されており、かつ、ホスフィナイト、ホスホナイト、及びホスファイトのうちから選ばれるリン系添加剤を含有することを特徴とする。



WO 2010/044313 A1

明 細 書

発明の名称：

光学フィルム、その製造方法、それを用いた偏光板及び液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、光学フィルム、その製造方法、それを用いた偏光板及び液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置は、液晶テレビやパソコンの液晶ディスプレイ等の用途で、需要が拡大している。通常、液晶表示装置は、透明電極、液晶層、カラーフィルター等をガラス板で挟み込んだ液晶セルと、その両側に設けられた2枚の偏光板で構成されており、それぞれの偏光板は、偏光子（偏光膜、偏光フィルムともいう）を2枚の光学フィルム（偏光板保護フィルム）で挟まれた構成となっている。この偏光板保護フィルムとしては、通常、セルローストリアセテートフィルムが用いられている。

[0003] 一方、近年の技術の進歩により、液晶表示装置の大型化が加速するとともに、液晶表示装置の用途が多様化している。例えば、街頭や店頭に設置される大型ディスプレイとしての利用や、デジタルサイネージと呼ばれる表示機器を用いた公共の場における広告用ディスプレイへの利用等が挙げられる。

[0004] しかしながら、上述のように液晶表示装置が大型化し、屋外への用途が拡大したことに伴い、屋外でも映像が十分に認識できるようにするためにバックライトの光量を増加させる必要があるとともに、より過酷な条件下で利用されることとなり、より高い耐湿性や耐熱性が求められることとなった。

[0005] 耐湿性及び耐熱性を改善するための技術として、アクリル樹脂に耐衝撃性アクリルゴム－メチルメタクリレート共重合体やブチル変性アセチルセルロースを組み合わせた樹脂が提案されている（例えば特許文献1及び2参照）。

[0006] しかしながら、この方法でも十分な脆性の改善は得られず大型の液晶表示

装置に用いられる光学フィルムを製造するためには取扱い性が十分ではなかった。また、混合された成分によるヘーズも発生し、より高いコントラストが求められる屋外等で使用した場合は、画像のコントラストが低下する問題が発生した。

[0007] また、従来のセルロースエステルフィルムに対して、可塑剤や光学特性の制御のためにアクリル樹脂を混合する技術も提案されている（例えば特許文献3参照）。

[0008] しかしながら、これらの目的では、耐湿性を十分に改善できる程度にアクリル樹脂を添加することはない為、やはり十分な耐湿性は得られず、高湿環境下においては偏光板の劣化や光学フィルムの光学値の変化等の問題が発生した。また、従来は、セルロースエステル樹脂に耐湿性を向上するために他の樹脂を大量に添加した場合は、透明性が低下すると考えられており、高湿環境下において光学値が変化しない程度に耐湿性が改善されたセルロースエステルフィルムは得られていなかった。

[0009] 上記の状況下、最近の液晶表示装置の用途拡大に伴い、用いられる光学フィルムにおける、低吸湿性、透明性、高耐熱性、脆性などの課題は、益々顕著になってきており、改善が求められていた。

[0010] 一方、アクリル樹脂とセルロースエステル樹脂とからなる樹脂は、低複屈折、高耐熱を両立した材であるが、メルト製膜を行うと、搬送時の破断が頻発するという問題点があった。

[0011] セルロースにリン系添加剤を添加するという公知例はあるが、複屈折が高く、これを用いた偏光板の光漏れが激しいという問題点があった（例えば特許文献4参照）。

[0012] また、アクリル樹脂にリン系添加剤を添加するという技術が知られているが、耐熱性に劣るという問題点があった（例えば特許文献5参照）。

[0013] アクリル樹脂及びセルロースエステル樹脂は、それぞれ、低複屈折性、高耐熱性に優れる樹脂であるが、これら二つの樹脂を混ぜて熔融製膜してみたところ、搬送応力によってフィルムが破断するという問題が多発した。

[0014] 溶融製膜は、溶融樹脂をダイスから押し出した後、冷却ロールに巻き取ってフィルム状に製膜する方法であるが、量産段階になると、フィルム生産性を上げるためとフィルム膜厚を調整するため、当該冷却ロールはダイス押出し速度に対し、ロール回転速度を上げて製膜する。このことから、ダイスと冷却ロールの間でフィルムの延伸が起こっていると考えられる。押出機内で溶融したセルロースとアクリルの樹脂は、絡み合いが弱く、ダイス～冷却ロールの間で冷却しながら延伸すると、アクリル樹脂とセルロースエステル樹脂の絡み合いが弱いまま製膜されることになり、そこに搬送応力がかかることでフィルムの破断が起こりやすくなると推測された。

先行技術文献

特許文献

- [0015] 特許文献1：特開平5－119217号公報
特許文献2：特開2008－88417号公報
特許文献3：特開2003－12859号公報
特許文献4：特開2008－55890号公報
特許文献5：特開2004－213866号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] 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、アクリル樹脂及びセルロースエステル樹脂を主要構成成分とする光学フィルムであって、光学フィルムの溶融製膜の際の搬送応力によるフィルムの破断が防止され、かつ偏光板に用いたときに光り漏れのない光学フィルムを提供することである。更に、それを用い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

- [0017] 本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。
- [0018] 1. アクリル樹脂（A）とセルロースエステル樹脂（B）が、質量比率で

50 : 50 ~ 95 : 5 の範囲内において混合されており、かつ、ホスフィナイト、ホスホナイト、及びホスファイトのうちから選ばれるリン系添加剤を含有することを特徴とする光学フィルム。

[0019] 2. 前記リン系添加剤として、ホスファイトとホスホナイトとを含有することを特徴とする前記 1 に記載の光学フィルム。

[0020] 3. 前記アクリル樹脂 (A) の重量平均分子量 (M_w) が、110000 ~ 1000000 の範囲内であることを特徴とする前記 1 又は前記 2 に記載の光学フィルム。

[0021] 4. アクリル粒子 (C) を、前記光学フィルムを構成する樹脂の総質量に対して、0.5 ~ 30 質量% の範囲内で、含有することを特徴とする前記 1 から前記 3 までのいずれか一項に記載の光学フィルム。

[0022] 5. 前記 1 から 4 までのいずれか一項に記載の光学フィルムの製造方法であって、タッチロールを用いた溶融流延製膜法であることを特徴とする光学フィルムの製造方法。

[0023] 6. 前記 1 から 4 までのいずれか一項に記載の光学フィルムを用いたことを特徴とする偏光板。

[0024] 7. 前記 6 に記載の偏光板を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

発明の効果

[0025] 本発明の上記手段により、アクリル樹脂及びセルロースエステル樹脂を主要構成成分とする光学フィルムであって、光学フィルムの溶融製膜の際の搬送応力によるフィルムの破断が防止され、かつ偏光板に用いたときに光り漏れのない光学フィルムを提供することができる。更に、それを用いた偏光板及び液晶表示装置を提供することができる。

[0026] 本発明の効果の発現機構については、解明されていないが、アクリル樹脂とセルロースエステル樹脂とを、特定質量比において、混合した混合物にホスフィナイト、ホスホナイト、ホスファイトのうちから選ばれるリン系添加剤を添加すると、当該リン系添加剤が、相溶化したアクリル樹脂とセルロースエステル樹脂の絡み合いを強くし、溶融押出しして製膜されたフィルムに

搬送応力をかけてもフィルムの破断が起こしにくくなるものと推測される。

- [0027] なお、リン系添加剤は、ホスフィナイト、ホスホナイト、ホスファイトのいずれかの構造を持つものに限って効果が見られ、他のリン系添加剤、例えばトリフェニルホフェイトに代表されるホフェイト構造を持つものには破断を改善する効果は見られなかった。

図面の簡単な説明

- [0028] [図1]弾性タッチロールを用いた光学フィルム製造装置

発明を実施するための形態

- [0029] 本発明の光学フィルムは、アクリル樹脂（A）とセルロースエステル樹脂（B）が、質量比率で50：50～95：5の範囲内において混合（ブレンド）されており、かつ、ホスフィナイト、ホスホナイト、及びホスファイトのうちから選ばれるリン系添加剤を含有することを特徴とする光学フィルム。この特徴は、請求項1から請求項7までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

- [0030] 本発明の実施態様としては、前記リン系添加剤として、ホスファイトとホスホナイトとを含有する態様であることが好ましい。また、前記アクリル樹脂（A）の重量平均分子量（M_w）が、110000～1000000の範囲内であることが好ましい。更に、アクリル粒子（C）を、前記光学フィルムを構成する樹脂の総質量に対して、0.5～30質量%の範囲内で、含有することが好ましい。

- [0031] 本発明の光学フィルムの製造方法としては、タッチロールを用いた熔融流延製膜法であることが好ましい。

- [0032] 本発明の光学フィルムは、偏光板及びそれを用いた液晶表示装置に好適に用いることができる。

- [0033] 以下、本発明とその構成要素、及び発明を実施するための最良の形態・態様等について詳細な説明をする。

- [0034] （アクリル樹脂（A））

本発明に用いられるアクリル樹脂には、メタクリル樹脂も含まれる。樹脂

としては特に制限されるものではないが、メチルメタクリレート単位 50～99 質量%、およびこれと共重合可能な他の単量体単位 1～50 質量%からなるものが好ましい。

[0035] 共重合可能な他の単量体としては、アルキル数の炭素数が 2～18 のアルキルメタクリレート、アルキル数の炭素数が 1～18 のアルキルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸等の α , β -不飽和酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和基含有二価カルボン酸、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の α , β -不飽和ニトリル、無水マレイン酸、マレイミド、N-置換マレイミド、グルタル酸無水物等が挙げられ、これらは単独で、あるいは 2 種以上の単量体を併用して用いることができる。

[0036] これらの中でも、共重合体の耐熱分解性や流動性の観点から、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、s-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が好ましく、メチルアクリレートや n-ブチルアクリレートが特に好ましく用いられる。

[0037] 本発明の光学フィルムに用いられるアクリル樹脂 (A) は、特に光学フィルムとしての脆性の改善及びセルロースエステル樹脂 (B) と相溶した際の透明性の改善の観点で、重量平均分子量 (M_w) が 80000 以上である。

[0038] アクリル樹脂 (A) の重量平均分子量 (M_w) は、110000～1000000 の範囲内であることが更に好ましく、100000～600000 の範囲内であることが特に好ましい。アクリル樹脂 (A) の重量平均分子量 (M_w) の上限値は特に限定されるものではないが、製造上の観点から 1000000 以下とされることが好ましい形態である。

[0039] 本発明のアクリル樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定することができる。測定条件は以下の通りである。

[0040] 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 °C

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) $M_w = 2,800,000 \sim 500$ 迄の 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ことが好ましい。

[0041] 本発明におけるアクリル樹脂 (A) の製造方法としては、特に制限は無く、懸濁重合、乳化重合、塊状重合、あるいは溶液重合等の公知の方法のいずれを用いても良い。ここで、重合開始剤としては、通常のパーオキサイド系およびアゾ系のものを用いることができ、また、レドックス系とすることもできる。重合温度については、懸濁または乳化重合では 30 ~ 100 °C、塊状または溶液重合では 80 ~ 160 °C で実施しうる。得られた共重合体の還元粘度を制御するために、アルキルメルカプタン等を連鎖移動剤として用いて重合を実施することもできる。

[0042] 本発明に係るアクリル樹脂としては、市販のものも使用することができる。例えば、デルペット 60N、80N (旭化成ケミカルズ (株) 製)、ダイヤナール BR52、BR80、BR85、BR88 (三菱レイヨン (株) 製)、KT75 (電気化学工業 (株) 製) 等が挙げられる。アクリル樹脂は 2 種以上を併用することもできる。

[0043] (セルロースエステル樹脂 (B))

本発明において用いられるセルロースエステル樹脂 (B) は、特に脆性の改善やアクリル樹脂 (A) と相溶させたときに透明性の観点から、アシル基の総置換度 (T) が 2.0 ~ 3.0、炭素数が 3 ~ 7 のアシル基の置換度が 1.2 ~ 3.0 であり、炭素数 3 ~ 7 のアシル基の置換度は、2.0 ~ 3.0

0であることが好ましい。即ち、本発明のセルロースエステル樹脂は炭素数が3～7のアシル基により置換されたセルロースエステル樹脂であり、具体的には、プロピオニル、ブチリル等が好ましく用いられるが、特にプロピオニル基が好ましく用いられる。

[0044] セルロースエステル樹脂（B）の、アシル基の総置換度が2.0を下回る場合、即ち、セルロースエステル分子の2, 3, 6位の水酸基の残度が1.0を上回る場合には、アクリル樹脂（A）とアクリル樹脂（B）が十分に相溶せず光学フィルムとして用いる場合にヘーズが問題となる。また、アシル基の総置換度が2.0以上であっても、炭素数が3～7のアシル基の置換度が1.2を下回る場合は、やはり十分な相溶性が得られないか、脆性が低下することとなる。例えば、アシル基の総置換度が2.0以上の場合であっても、炭素数2のアシル基、即ちアセチル基の置換度が高く、炭素数3～7のアシル基の置換度が1.2を下回る場合は、相溶性が低下しヘーズが上昇する。また、アシル基の総置換度が2.0以上の場合であっても、炭素数8以上のアシル基の置換度が高く、炭素数3～7のアシル基の置換度が1.2を下回る場合は、脆性が劣化し、所望の特性が得られない。

[0045] 本発明のセルロースエステル樹脂（B）のアシル置換度は、総置換度（T）が2.0～3.0であり、炭素数が3～7のアシル基の置換度が1.2～3.0であれば問題ないが、炭素数が3～7以外のアシル基、即ち、アセチル基や炭素数が8以上のアシル基の置換度の総計が1.3以下とされることが好ましい。

[0046] また、セルロースエステル樹脂（B）のアシル基の総置換度（T）は、2.5～3.0の範囲であることが更に好ましい。

[0047] 本発明において前記アシル基は、脂肪族アシル基であっても、芳香族アシル基であってもよい。脂肪族アシル基の場合は、直鎖であっても分岐していても良く、さらに置換基を有してもよい。本発明におけるアシル基の炭素数は、アシル基の置換基を包含するものである。

[0048] 上記セルロースエステル樹脂（B）が、芳香族アシル基を置換基として有

する場合、芳香族環に置換する置換基 X の数は 0 ～ 5 個であることが好ましい。この場合も、置換基を含めた炭素数が 3 ～ 7 であるアシル基の置換度が 1. 2 ～ 3. 0 となるように留意が必要である。例えば、ベンゾイル基は炭素数が 7 になる為、炭素を含む置換基を有する場合は、ベンゾイル基としての炭素数は 8 以上となり、炭素数が 3 ～ 7 のアシル基には含まれないこととなる。

[0049] 更に、芳香族環に置換する置換基の数が 2 個以上の時、互いに同じでも異なっているとしてもよいが、また、互いに連結して縮合多環化合物（例えばナフタレン、インデン、インダン、フェナントレン、キノリン、イソキノリン、クロメン、クロマン、フタラジン、アクリジン、インドール、インドリンなど）を形成してもよい。

[0050] 上記のようなセルロースエステル樹脂（B）においては、炭素数 3 ～ 7 の脂肪族アシル基の少なくとも 1 種を有する構造を有することが、本発明のセルロース樹脂に用いる構造として用いられる。

[0051] 本発明に係るセルロースエステル樹脂（B）の置換度は、アシル基の総置換度（T）が 2. 0 ～ 3. 0、炭素数が 3 ～ 7 のアシル基の置換度が 1. 2 ～ 3. 0 である。

[0052] また、炭素数が 3 ～ 7 のアシル基以外、即ちアセチル基と炭素数が 8 以上のアシル基の置換度の総和が 1. 3 以下であることが好ましい構造である。

[0053] 本発明に係るセルロースエステル樹脂（B）としては、特にセルロースアセートプロピオネート、セルロースアセートブチレート、セルロースアセートベンゾエート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレートから選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、即ち、炭素原子数 3 または 4 のアシル基を置換基として有するものが好ましい。

[0054] これらの中で特に好ましいセルロースエステル樹脂は、セルロースアセートプロピオネートやセルロースプロピオネートである。

[0055] アシル基で置換されていない部分は通常水酸基として存在しているものである。これらは公知の方法で合成することができる。

- [0056] 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に規定の方法により求めたものである。
- [0057] 本発明に係るセルロースエステル樹脂の重量平均分子量（ M_w ）は、特にアクリル樹脂（A）との相溶性、脆性の改善の観点から75000以上であり、75000～300000の範囲であることが好ましく、100000～240000の範囲内であることが更に好ましく、160000～240000のものが特に好ましい。セルロースエステル樹脂の重量平均分子量（ M_w ）が75000を下回る場合は、耐熱性や脆性の改善効果が十分ではなく、本発明の効果が得られない。本発明では2種以上のセルロース樹脂を混合して用いることもできる。
- [0058] 本発明の光学フィルムにおいて、アクリル樹脂（A）とセルロースエステル樹脂（B）は、本発明の効果発現、耐湿性等の観点から、50：50～95：5の質量比で含有されるが、好ましくは、90：10～60：40である。
- [0059] アクリル樹脂（A）とセルロースエステル樹脂（B）の質量比が、95：5よりもアクリル樹脂（A）が多くなると、セルロースエステル樹脂（B）による効果が十分に得られず、同質量比が50：50よりもアクリル樹脂が少なくなると、耐湿性が不十分となる。
- [0060] 本発明の光学フィルムにおいては、アクリル樹脂（A）とセルロースエステル樹脂（B）が相溶状態で含有されることが好ましい。光学フィルムとして必要とされる物性や品質を、異なる樹脂を相溶させることで相互に補うことにより達成している。
- [0061] アクリル樹脂（A）とセルロースエステル樹脂（B）が相溶状態となっているかどうかは、例えばガラス転移温度 T_g により判断することが可能である。
- [0062] 例えば、両者の樹脂のガラス転移温度が異なる場合、両者の樹脂を混合したときは、各々の樹脂のガラス転移温度が存在するため混合物のガラス転移温度は2つ以上存在するが、両者の樹脂が相溶したときは、各々の樹脂固有

のガラス転移温度が消失し、1つのガラス転移温度となって相溶した樹脂のガラス転移温度となる。

[0063] 尚、ここでいうガラス転移温度とは、示差走査熱量測定器（P e r k i n E l m e r 社製 D S C - 7 型）を用いて、昇温速度 2 0 ° C / 分で測定し、J I S K 7 1 2 1 （ 1 9 8 7 ）に従い求めた中間点ガラス転移温度（T_{mg}）とする。

[0064] アクリル樹脂（A）とセルロースエステル樹脂（B）は、それぞれ非結晶性樹脂であることが好ましく、いずれか一方が結晶性高分子、あるいは部分的に結晶性を有する高分子であってもよいが、本発明においてアクリル樹脂（A）とセルロースエステル樹脂（B）が相溶することで、非結晶性樹脂となることが好ましい。

[0065] 本発明の光学フィルムにおけるアクリル樹脂（A）の重量平均分子量（M_w）やセルロースエステル樹脂（B）の重量平均分子量（M_w）や置換度は、両者の樹脂の溶媒に対して溶解性の差を用いて、分別した後に、それぞれ測定することにより得られる。樹脂を分別する際には、いずれか一方にのみ溶解する溶媒中に相溶された樹脂を添加することで、溶解する樹脂を抽出して分別することができ、このとき加熱操作や環流を行ってもよい。これらの溶媒の組み合わせを2工程以上組み合わせ、樹脂を分別してもよい。溶解した樹脂と、不溶物として残った樹脂を濾別し、抽出物を含む溶液については、溶媒を蒸発させて乾燥させる操作によって樹脂を分別することができる。これらの分別した樹脂は、高分子の一般の構造解析によって特定することができる。本発明の光学フィルムが、アクリル樹脂（A）やセルロースエステル樹脂（B）以外の樹脂を含有する場合も同様の方法で分別することができる。

[0066] また、相溶された樹脂の重量平均分子量（M_w）がそれぞれ異なる場合は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって、高分子量物は早期に溶離され、低分子量物であるほど長い時間を経て溶離されるために、容易に分別可能であるとともに分子量を測定することも可能である。

- [0067] また、相溶した樹脂をGPCによって分子量測定を行うと同時に、時間毎に溶離された樹脂溶液を分取して溶媒を留去し乾燥した樹脂を、構造解析を定量的に行うことで、異なる分子量の分画毎の樹脂組成を検出することで、相溶されている樹脂をそれぞれ特定することができる。事前に溶媒への溶解性の差で分取した樹脂を、各々GPCによって分子量分布を測定することで、相溶されていた樹脂をそれぞれ検出することもできる。
- [0068] また、本発明において、「アクリル樹脂（A）やセルロースエステル樹脂（B）を相溶状態で含有する」とは、各々の樹脂（ポリマー）を混合することで、結果として相溶された状態となることを意味しており、モノマー、ダイマー、あるいはオリゴマー等のアクリル樹脂の前駆体をセルロースエステル樹脂（B）に混合させた後に重合させることにより混合樹脂とされた状態は含まれないものとする。
- [0069] 例えば、モノマー、ダイマー、あるいはオリゴマー等のアクリル樹脂の前駆体をセルロースエステル樹脂（B）に混合させた後に重合されることにより混合樹脂を得る工程は、重合反応が複雑であり、この方法で作製した樹脂は、反応の制御が困難であり、分子量の調整も困難となる。また、このような方法で樹脂を合成した場合は、グラフト重合、架橋反応や環化反応が生じることが多く、溶媒に溶解しいケースや、加熱により溶融できなくなることが多く、混合樹脂中におけるアクリル樹脂を溶離して重量平均分子量（ M_w ）を測定することも困難である為、物性をコントロールすることが難しく光学フィルムを安定に製造する樹脂として用いることはできない。
- [0070] 本発明の光学フィルムは、光学フィルムとしての機能を損なわない限りは、アクリル樹脂（A）、セルロースエステル樹脂（B）以外の樹脂や添加剤を含有して構成されていても良い。
- [0071] アクリル樹脂（A）、セルロースエステル樹脂（B）以外の樹脂を含有する場合、添加される樹脂が相溶状態であっても、溶解せずに混合されていてもよい。
- [0072] 本発明の光学フィルムにおけるアクリル樹脂（A）とセルロースエステル

樹脂（Ｂ）の総質量は、光学フィルムの５５質量％以上であることが好ましく、更に好ましくは６０質量％以上であり、特に好ましくは、７０質量％以上である。

[0073] アクリル樹脂（Ａ）とセルロースエステル樹脂（Ｂ）以外の樹脂や添加剤を用いる際には、本発明の光学フィルムの機能を損なわない範囲で添加量を調整することが好ましい。

[0074] （アクリル粒子（Ｃ））

本発明の光学フィルムは、アクリル粒子を含有することが好ましい。本願において、「アクリル粒子（Ｃ）」とは、前記アクリル樹脂（Ａ）及びセルロースエステル樹脂（Ｂ）を含有する光学フィルム中に粒子の状態（非相溶状態ともいう）で存在するアクリル成分をいう。

[0075] 上記アクリル粒子（Ｃ）は、例えば、作製した光学フィルムを所定量採取し、溶媒に溶解させて攪拌し、十分に溶解・分散させたところで、アクリル粒子（Ｃ）の平均粒子径未満の孔径を有するＰＴＦＥ製のメンブレンフィルターを用いて濾過し、濾過捕集された不溶物の重さが、光学フィルムに添加したアクリル粒子（Ｃ）の９０質量％以上あることが好ましい。

[0076] 本発明に用いられるアクリル粒子（Ｃ）は特に限定されるものではないが、２層以上の層構造を有するアクリル粒子（Ｃ）であることが好ましく、特に下記多層構造アクリル系粒状複合体であることが好ましい。

[0077] 多層構造アクリル系粒状複合体とは、中心部から外周部に向かって最内硬質層重合体、ゴム弾性を示す架橋軟質層重合体、および最外硬質層重合体が、層状に重ね合わされてなる構造を有する粒子状のアクリル系重合体をいう。

[0078] すなわち、多層構造アクリル系粒状複合体とは、中心部から外周部に向かって最内硬質層、架橋軟質層、および最外硬質層からなる多層構造アクリル系粒状複合体である。この３層コアシェル構造の多層構造アクリル系粒状複合体が好ましく用いられる。

[0079] 本発明に係るアクリル系樹脂組成物に用いられる多層構造アクリル系粒状

複合体の好ましい態様としては、以下の様なものが挙げられる。(a) メチルメタクリレート 80～98.9 質量%、アルキル基の炭素数が 1～8 のアルキルアクリレート 1～20 質量%、および多官能性グラフト剤 0.01～0.3 質量%からなる単量体の混合物を重合して得られる最内硬質層重合体、(b) 上記最内硬質層重合体の存在下に、アルキル基の炭素数が 4～8 のアルキルアクリレート 75～98.5 質量%、多官能性架橋剤 0.01～5 質量%および多官能性グラフト剤 0.5～5 質量%からなる単量体の混合物を重合して得られる架橋軟質層重合体、(c) 上記最内硬質層および架橋軟質層からなる重合体の存在下に、メチルメタクリレート 80～99 質量%とアルキル基の炭素数が 1～8 であるアルキルアクリレート 1～20 質量%とからなる単量体の混合物を重合して得られる最外硬層重合体、よりなる 3 層構造を有し、かつ得られた 3 層構造重合体が最内硬質層重合体 (a) 5～40 質量%、軟質層重合体 (b) 30～60 質量%、および最外硬質層重合体 (c) 20～50 質量%からなり、アセトンで分別したときに不溶部があり、その不溶部のメチルエチルケトン膨潤度が 1.5～4.0 であるアクリル系粒状複合体、が挙げられる。

[0080] なお、特公昭 60-17406 号あるいは特公平 3-39095 号において開示されている様に、多層構造アクリル系粒状複合体の各層の組成や粒子径を規定しただけでなく、多層構造アクリル系粒状複合体の引張り弾性率やアセトン不溶部のメチルエチルケトン膨潤度を特定範囲内に設定することにより、さらに十分な耐衝撃性と耐応力白化性のバランスを実現することが可能となる。

[0081] ここで、多層構造アクリル系粒状複合体を構成する最内硬質層重合体 (a) は、メチルメタクリレート 80～98.9 質量%、アルキル基の炭素数が 1～8 のアルキルアクリレート 1～20 質量%および多官能性グラフト剤 0.01～0.3 質量%からなる単量体の混合物を重合して得られるものが好ましい。

[0082] ここで、アルキル基の炭素数が 1～8 のアルキルアクリレートとしては、

メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*s*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられ、メチルアクリレートや*n*-ブチルアクリレートが好ましく用いられる。

[0083] 最内硬質層重合体（a）におけるアルキルアクリレート単位の割合は1～20質量%であり、該単位が1質量%未満では、重合体の熱分解性が大きくなり、一方、該単位が20質量%を越えると、最内硬質層重合体（c）のガラス転移温度が低くなり、3層構造アクリル系粒状複合体の耐衝撃性付与効果が低下するので、いずれも好ましくない。

[0084] 多官能性グラフト剤としては、異なる重合可能な官能基を有する多官能性単量体、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸のアリルエステル等が挙げられ、アリルメタクリレートが好ましく用いられる。多官能性グラフト剤は、最内硬質層重合体と軟質層重合体を化学的に結合するために用いられ、その最内硬質層重合時に用いる割合は0.01～0.3質量%である。

[0085] アクリル系粒状複合体を構成する架橋軟質層重合体（b）は、上記最内硬質層重合体（a）の存在下に、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート75～98.5質量%、多官能性架橋剤0.01～5質量%および多官能性グラフト剤0.5～5質量%からなる単量体の混合物を重合して得られるものが好ましい。

[0086] ここで、アルキル基の炭素数が4～8のアルキルアクリレートとしては、*n*-ブチルアクリレートや2-エチルヘキシルアクリレートが好ましく用いられる。

[0087] また、これらの重合性単量体と共に、25質量%以下の共重合可能な他の単官能性単量体を共重合させることも可能である。

[0088] 共重合可能な他の単官能性単量体としては、スチレンおよび置換スチレン誘導体が挙げられる。アルキル基の炭素数が4～8のアルキルアクリレートとスチレンとの比率は、前者が多いほど重合体（b）のガラス転移温度が低

下し、即ち軟質化できるのである。

- [0089] 一方、樹脂組生物の透明性の観点からは、軟質層重合体（b）の常温での屈折率を最内硬質層重合体（a）、最外硬質層重合体（c）、および硬質熱可塑性アクリル樹脂に近づけるほうが有利であり、これらを勘案して両者の比率を選定する。
- [0090] 多官能性グラフト剤としては、前記の最内層硬質重合体（a）の項で挙げたものを用いることができる。ここで用いる多官能性グラフト剤は、軟質層重合体（b）と最外硬質層重合体（c）を化学的に結合するために用いられ、その最内硬質層重合時に用いる割合は耐衝撃性付与効果の観点から 0.5 ～ 5 質量%が好ましい。
- [0091] 多官能性架橋剤としては、ジビニル化合物、ジアリル化合物、ジアクリル化合物、ジメタクリル化合物などの一般に知られている架橋剤が使用できるが、ポリエチレングリコールジアクリレート（分子量 200 ～ 600）が好ましく用いられる。
- [0092] ここで用いる多官能性架橋剤は、軟質層（b）の重合時に架橋構造を生成し、耐衝撃性付与の効果を発現させるために用いられる。ただし、先の多官能性グラフト剤を軟質層の重合時に用いれば、ある程度は軟質層（b）の架橋構造を生成するので、多官能性架橋剤は必須成分ではないが、多官能性架橋剤を軟質層重合時に用いる割合は耐衝撃性付与効果の観点から 0.01 ～ 5 質量%が好ましい。
- [0093] 多層構造アクリル系粒状複合体を構成する最外硬質層重合体（c）は、上記最内硬質層重合体（a）および軟質層重合体（b）の存在下に、メチルメタクリレート 80 ～ 99 質量%およびアルキル基の炭素数が 1 ～ 8 であるアルキルアクリレート 1 ～ 20 質量%からなる単量体の混合物を重合して得られるものが好ましい。
- [0094] ここで、アクリルアルキレートとしては、前述したものが用いられるが、メチルアクリレートやエチルアクリレートが好ましく用いられる。最外硬質層（c）におけるアルキルアクリレート単位の割合は、1 ～ 20 質量%が好

ましい。

- [0095] また、最外硬質層（c）の重合時に、アクリル樹脂（A）との相溶性向上を目的として、分子量を調節するためアルキルメルカプタン等を連鎖移動剤として用い、実施することも可能である。
- [0096] とりわけ、最外硬質層に、分子量が内側から外側へ向かって次第に小さくなるような勾配を設けることは、伸びと耐衝撃性のバランスを改良するうえで好ましい。具体的な方法としては、最外硬質層を形成するための単量体の混合物を2つ以上に分割し、各回ごとに添加する連鎖移動剤量を順次増加するような手法によって、最外硬質層を形成する重合体の分子量を多層構造アクリル系粒状複合体の内側から外側へ向かって小さくすることが可能である。
- [0097] この際に形成される分子量は、各回に用いられる単量体の混合物をそれぞれ単独で同条件にて重合し、得られた重合体の分子量を測定することによって調べることができる。
- [0098] 本発明に好ましく用いられるアクリル粒子（C）の粒子径については、特に限定されるものではないが、10～1000nmであることが好ましく、さらに、20～500nmであることがより好ましく、特に50～400nmであることが最も好ましい。
- [0099] 本発明に好ましく用いられる多層構造重合体であるアクリル系粒状複合体において、コアとシェルの質量比は、特に限定されるものではないが、多層構造重合体全体を100質量部としたときに、コア層が50～90質量部であることが好ましく、さらに、60～80質量部であることがより好ましい。なお、ここでいうコア層とは、最内硬質層のことである。
- [0100] このような多層構造アクリル系粒状複合体の市販品の例としては、例えば、三菱レイヨン社製“メタブレン”、鐘淵化学工業社製“カネエース”、呉羽化学工業社製“パラロイド”、ロームアンドハース社製“アクリロイド”、ガンツ化成工業社製“スタフィロイド”およびクラレ社製“パラペットSA”などが挙げられ、これらは、単独ないし2種以上を用いることができる。

。

[0101] また、本発明に好ましく用いられるアクリル粒子（C）として好適に使用されるグラフト共重合体であるアクリル粒子（c-1）の具体例としては、ゴム質重合体の存在下に、不飽和カルボン酸エステル系単量体、不飽和カルボン酸系単量体、芳香族ビニル系単量体、および必要に応じてこれらと共重合可能な他のビニル系単量体からなる単量体の混合物を共重合せしめたグラフト共重合体が挙げられる。

[0102] グラフト共重合体であるアクリル粒子（c-1）に用いられるゴム質重合体には特に制限はないが、ジエン系ゴム、アクリル系ゴムおよびエチレン系ゴムなどが使用できる。具体例としては、ポリブタジエン、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーブタジエンのブロック共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、アクリル酸ブチルーブタジエン共重合体、ポリイソプレン、ブタジエンーメチルメタクリレート共重合体、アクリル酸ブチルーメチルメタクリレート共重合体、ブタジエンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンージエン系共重合体、エチレンーイソプレン共重合体、およびエチレンーアクリル酸メチル共重合体などが挙げられる。これらのゴム質重合体は、1種または2種以上の混合物で使用する事が可能である。

[0103] また、本発明の光学フィルムにアクリル粒子（C）を添加する場合は、アクリル樹脂（A）とセルロースエステル樹脂（B）との混合物の屈折率とアクリル粒子（C）の屈折率が近いことが、透明性が高いフィルムを得る点では好ましい。具体的には、アクリル粒子（C）とアクリル樹脂（A）の屈折率差が0.05以下であることが好ましく、より好ましくは0.02以下、とりわけ0.01以下であることが好ましい。

[0104] このような屈折率条件を満たすためには、アクリル樹脂（A）の各単量体単位組成比を調整する方法、および／またはアクリル粒子（C）に使用されるゴム質重合体あるいは単量体の組成比を調製する方法などにより、屈折率差を小さくすることができ、透明性に優れた光学フィルムを得ることができ

る。

[0105] 尚、ここで言う屈折率差とは、アクリル樹脂（A）が可溶性溶媒に、本発明の光学フィルムを適当な条件で十分に溶解させ白濁溶液とし、これを遠心分離等の操作により、溶媒可溶部分と不溶部分に分離し、この可溶部分（アクリル樹脂（A））と不溶部分（アクリル粒子（C））をそれぞれ精製した後、測定した屈折率（23℃、測定波長：550nm）の差を示す。

[0106] 本発明においてアクリル樹脂（A）に、アクリル粒子（C）を配合する方法には、特に制限はなく、アクリル樹脂（A）とその他の任意成分を予めブレンドした後、通常200～350℃において、アクリル粒子（C）を添加しながら一軸または二軸押出機により均一に熔融混練する方法が好ましく用いられる。

[0107] 本発明に係るアクリル粒子としては、市販のものも使用することができる。例えば、メタブレンW-341（C2）（三菱レイヨン（株）製）を、ケミスノーMR-2G（C3）、MS-300X（C4）（綜研化学（株）製）等を挙げることができる。

[0108] 本発明の光学フィルムにおいて、当該フィルムを構成する樹脂の総質量に対して、0.5～30質量%のアクリル粒子（C）を含有することが好ましく、1.0～15質量%の範囲で含有することが更に好ましい。

[0109] （酸化防止剤）

本発明においては、アクリル樹脂等の樹脂混合物が酸化防止剤を含有することが好ましい。

[0110] 本発明において、好ましい酸化防止剤は、リン系またはフェノール系酸化防止剤であり、リン系とフェノール系酸化防止剤を同時に組み合わせるとより好ましい。

[0111] 以下、本発明において好適に用いることができる酸化防止剤について説明する。

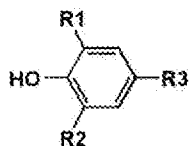
[0112] 〈フェノール系酸化防止剤〉

本発明においては、下記一般式（A01）で表されるフェノール系の酸化

防止剤を使用することができる。

[0113] [化1]

一般式(AO1)



[0114] 一般式(AO1)中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、さらに置換されているかまたは置換されていないアルキル置換基を表す。ヒンダードフェノール化合物の具体例には、 n -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 -オクタデシル3-(3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-アセテート、 n -オクタデシル3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、 n -ヘキシル3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニルベンゾエート、 n -ドデシル3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニルベンゾエート、ネオドデシル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、ドデシル β -(3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、エチル α -(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ- t -ブチルフェニル)イソブチレート、オクタデシル α -(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ- t -ブチルフェニル)イソブチレート、オクタデシル α -(4-ヒドロキシ-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-(n -オクチルチオ)エチル3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-(n -オクチルチオ)エチル3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート、2-(n -オクタデシルチオ)エチル3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート、2-(n -オクタデシルチオ)エチル3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-(2-ヒドロキシエチルチオ)エチル3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ジエチルグリコールビス-(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-(n-オクタデシルチオ) エチル 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、ステアルアミド N, N-ビス-[エチレン 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-ブチルイミノ N, N-ビス-[エチレン 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-(2-ステアロイルオキシエチルチオ) エチル 3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-(2-ステアロイルオキシエチルチオ) エチル 7-(3-メチル-5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ヘプタノエート、1, 2-プロピレングリコールビス-[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]、エチレングリコールビス-[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]、ネオペンチルグリコールビス-[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]、エチレングリコールビス-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート)、グリセリン-1-n-オクタデカノエート-2, 3-ビス-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート)、ペンタエリトリール-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]、1, 1, 1-トリメチロールエタントリス-[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]、ソルビトールヘキサ-[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-ヒドロキシエチル 7-(3-メチル-5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2-ステアロイルオキシエチル 7-(3-メチル-5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ヘプタノエート、1, 6-n-ヘキサンジオール-ビス[(3', 5'-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、ペンタエリトリール-テトラキス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート) が含まれる。上記タイプのヒンダードフェノール化合物は、例えば、C i b a J a

panから、“I r g a n o x 1 0 7 6”及び“I r g a n o x 1 0 1 0”
という商品名で市販されている。

[0115] 〈リン系酸化防止剤〉

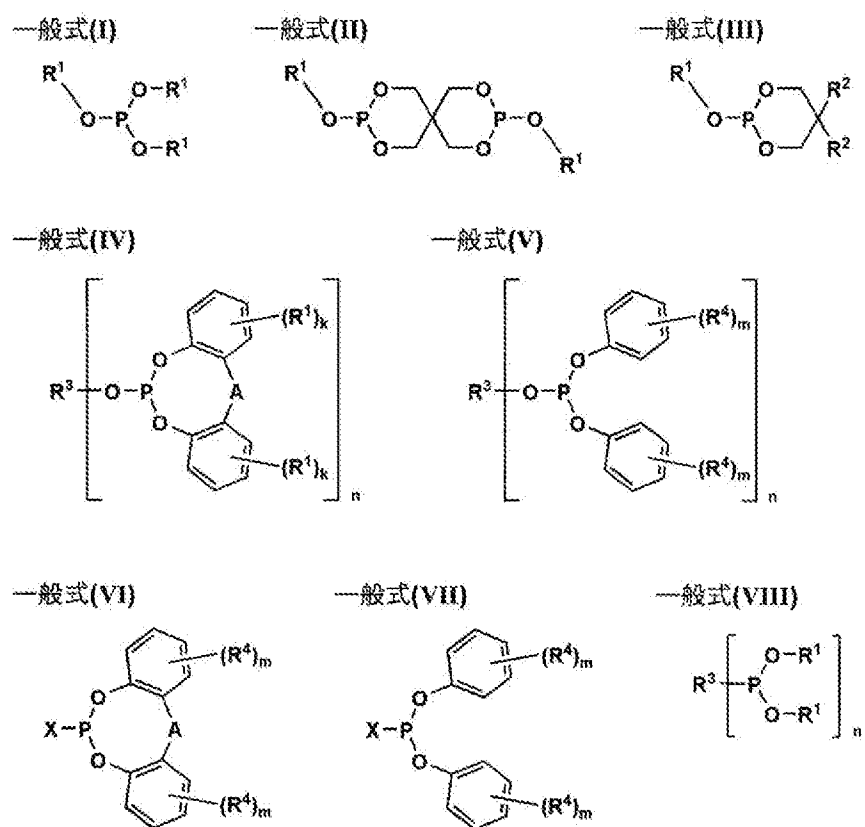
本発明において用いることができるリン系酸化防止剤としては、ホスファイト（phosphite）、ホスホナイト（phosphonite）、または、ホスフィナイト（phosphinite）等のリン系化合物を使用することができる。

[0116] リン系酸化防止剤としては、従来既知の化合物を用いることができる。例えば、特開2002-138188号、特開2005-344044号段落番号0022～0027、特開2004-182979号段落番号0023～0039、特開平10-306175号、特開平1-254744号、特開平2-270892号、特開平5-202078号、特開平5-178870号、特表2004-504435号、特表2004-530759号、および特願2005-353229号公報の明細書中に記載されているものが好ましい。

[0117] 好ましいリン系化合物としては、下記の一般式で表される化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

[0118]

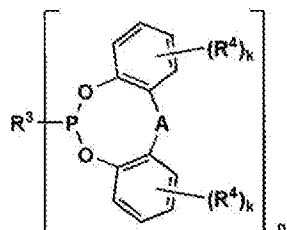
[化2]



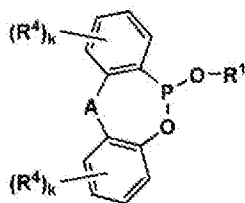
[0119]

[化3]

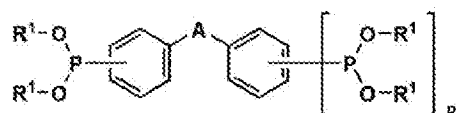
一般式(IX)



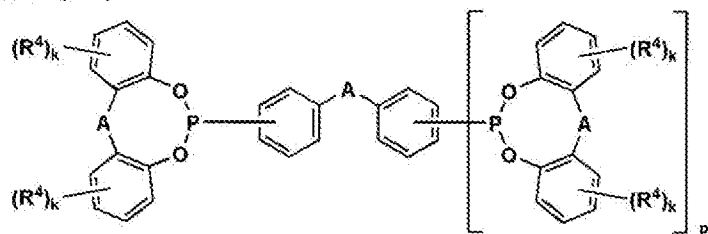
一般式(X)



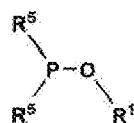
一般式(XI)



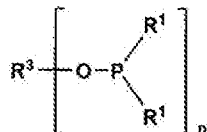
一般式(XII)



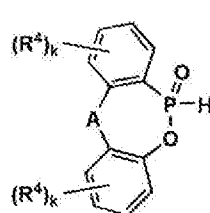
一般式(XIII)



一般式(XIV)



一般式(XV)



[0120] 一般式(I)から(V)のホスファイト、一般式(VI)から(XII)のホスホナイト、および一般式(XIII)から(XV)のホスフィナイトが挙げられる。それぞれの基は互いに独立に、R¹は、C1~C24のアルキル(直鎖もしくは分岐、ヘテロ原子、N、O、P、Sが含まれてもよい)、C5~C30のシクロアルキル(ヘテロ原子、N、O、P、Sが含まれてもよい)、C1~C30のアルキルアリール、C6~C24のアリールもしくはヘテロアリール、C6~C24のアリールもしくはヘテロアリール(C1~C18のア

ルキル（直鎖もしくは分岐）、C 5～C 12のシクロアルキルもしくはC 1～C 18のアルコキシ基で置換された）である。

[0121] R²は、H、C 1～C 24のアルキル（直鎖もしくは分岐、ヘテロ原子、N、O、P、Sが含まれてもよい）、C 5～C 30のシクロアルキル（ヘテロ原子、N、O、P、Sが含まれてもよい）、C 1～C 30のアルキルアリール、C 6～C 24のアリールもしくはヘテロアリール、C 6～C 24のアリールもしくはヘテロアリール（C 1～C 18のアルキル（直鎖もしくは分岐）、C 5～C 12のシクロアルキルもしくはC 1～C 18のアルコキシ基で置換された）である。

[0122] R³は、C 1～C 30のアルキレンタイプのn個の基（直鎖もしくは分岐、ヘテロ原子、N、O、P、Sが含まれてもよい）、C 1～C 30のアルキリデン（ヘテロ原子、N、O、P、Sが含まれてもよい）、C 5～C 12のシクロアルキレンもしくはC 6～C 24のアリーレン（C 1～C 18のアルキル（直鎖もしくは分岐）、C 5～C 12のシクロアルキルもしくはC 1～C 18のアルコキシで置換された）である。

[0123] R⁴は、C 1～C 24のアルキル（直鎖もしくは分岐、ヘテロ原子、N、O、P、Sが含まれてもよい）、C 5～C 30のシクロアルキル（ヘテロ原子、N、O、P、Sが含まれてもよい）、C 1～C 30のアルキルアリール、C 6～C 24のアリールもしくはヘテロアリール、C 6～C 24のアリールもしくはヘテロアリール（C 1～C 18のアルキル（直鎖もしくは分岐）、C 5～C 12のシクロアルキルもしくはC 1～C 18のアルコキシ基で置換された）である。

[0124] R⁵は、C 1～C 24-アルキル（直鎖もしくは分岐、ヘテロ原子、N、O、P、Sが含まれてもよい）、C 5～C 30のシクロアルキル（ヘテロ原子、N、O、P、Sが含まれてもよい）、C 1～C 30のアルキルアリール、C 6～C 24のアリールもしくはヘテロアリール、C 6～C 24のアリールもしくはヘテロアリール（C 1～C 18のアルキル（直鎖もしくは分岐）、C 5～C 12のシクロアルキルもしくはC 1～C 18のアルコキシ基で置換

された)である。

[0125] R^6 は、C 1～C 2 4のアルキル（直鎖もしくは分岐、ヘテロ原子、N、O、P、Sが含まれてもよい）、C 5～C 3 0のシクロアルキル（ヘテロ原子、N、O、P、Sが含まれてもよい）、C 1～C 3 0のアルキルアリール、C 6～C 2 4-アリールもしくはヘテロアリール、C 6～C 2 4のアリールもしくはヘテロアリール（C 1～C 1 8のアルキル（直鎖もしくは分岐）、C 5～C 1 2のシクロアルキルもしくはC 1～C 1 8のアルコキシ基で置換された）である。

[0126] Aは、直接結合、C 1～C 3 0のアルキリデン（ヘテロ原子、N、O、P、Sが含まれてもよい）、 $>NH$ 、 $>NR^1$ 、 $-S-$ 、 $>S(O)$ 、 $>S(O)_2$ 、又は $-O-$ である。

[0127] Dは、C 1～C 3 0のアルキレンタイプのq個の基（直鎖もしくは分岐、ヘテロ原子、N、O、P、Sが含まれてもよい）、C 1～C 3 0のアルキリデン（ヘテロ原子、N、O、P、Sが含まれてもよい）、C 5～C 1 2のシクロアルキレン（ヘテロ原子、N、O、P、Sが含まれてもよい）あるいはC 6～C 2 4のアリーレン（C 1～C 1 8のアルキル（直鎖もしくは分岐）、C 5～C 1 2-シクロアルキルもしくはC 1～C 1 8のアルコキシで置換された）、 $-O-$ 、又は $-S-$ である。

[0128] Xは、Cl、Br、F、又はOH（結果として生じる互変異性形 $>P(O)H$ を含む）である。

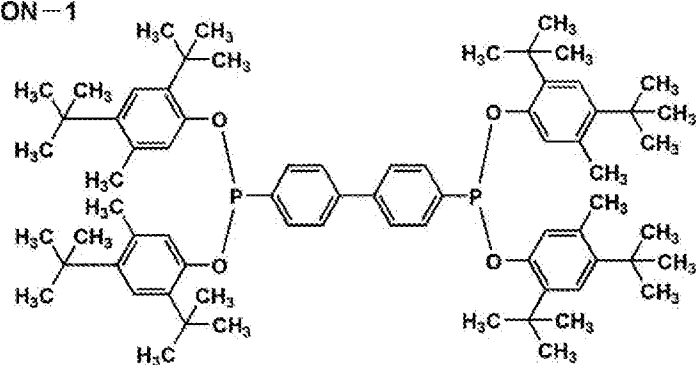
[0129] kは0～4の整数であり、nは1～4の整数であり、mは0から5の整数であり、pは0もしくは1である。

[0130] このような化合物のうち特に好ましい化合物として以下の化合物が挙げられる。またこれらの化合物は2種以上併用して使用してもよい。リン系化合物の添加量は、セルロースエステル100質量部に対して、通常0.01～10質量部、好ましくは0.05～5質量部、更に好ましくは0.1～3質量部である。

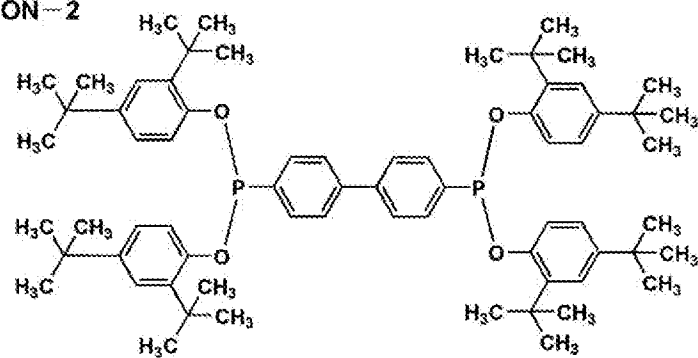
[0131]

[化4]

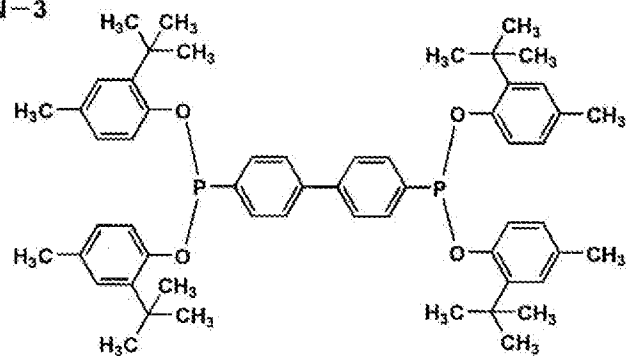
HON-1



HON-2



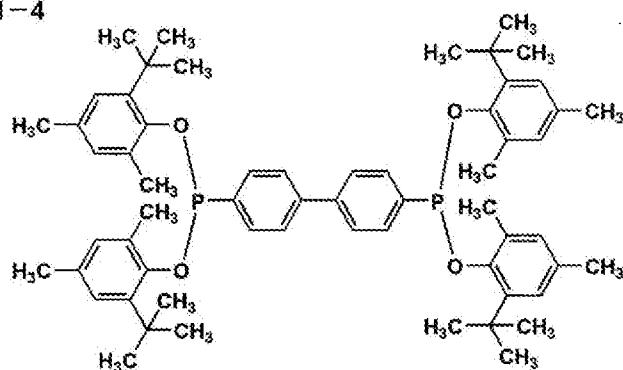
HON-3



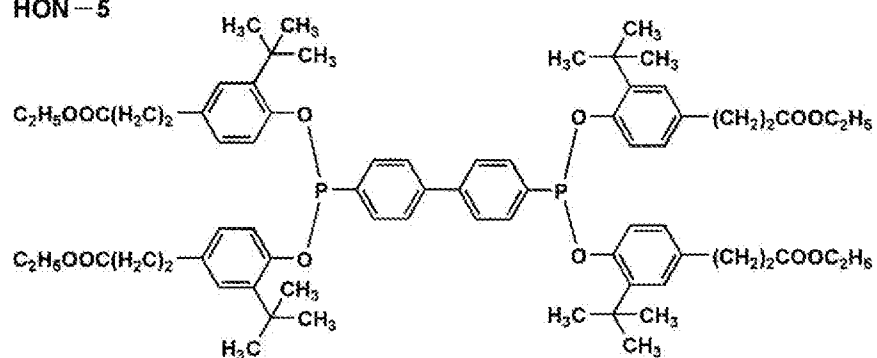
[0132]

[化5]

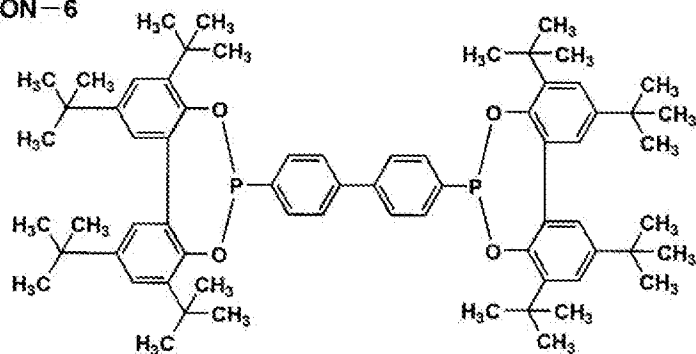
HON-4



HON-5

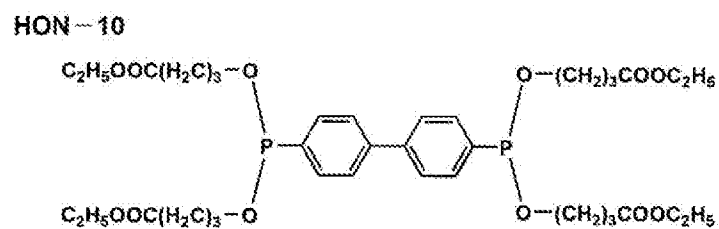
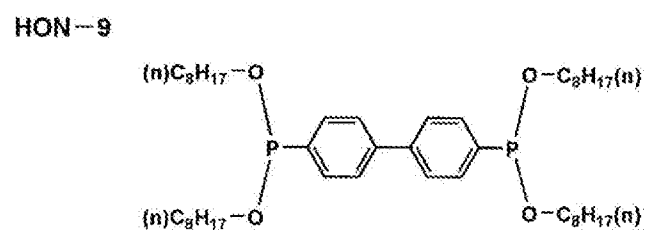
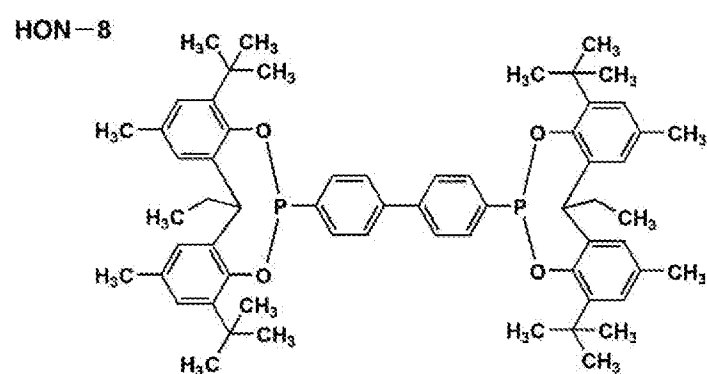
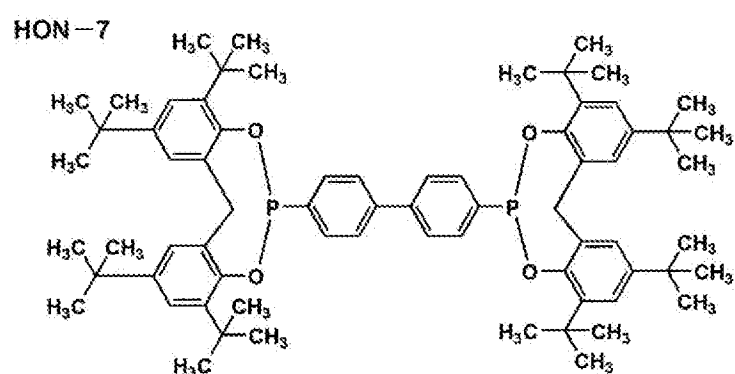


HON-6



[0133]

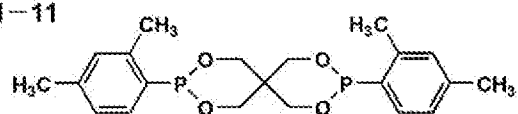
[化6]



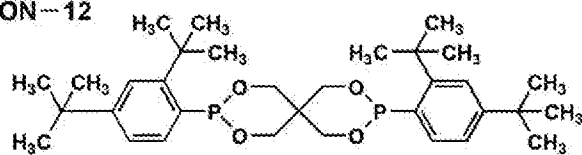
[0134]

[化7]

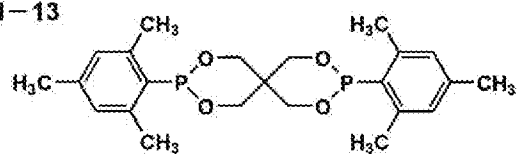
HON-11



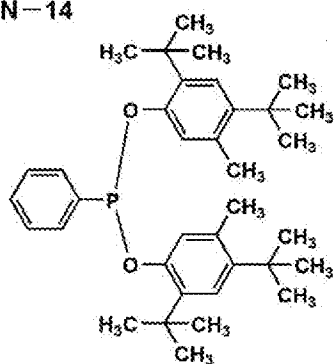
HON-12



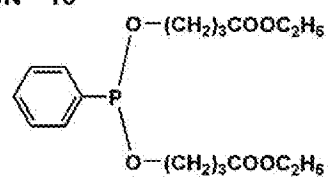
HON-13



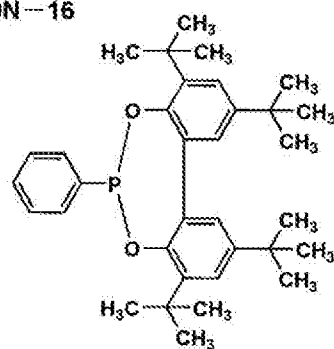
HON-14



HON-15



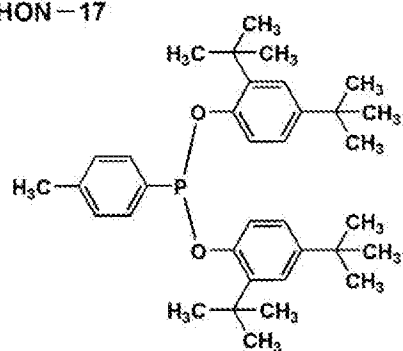
HON-16



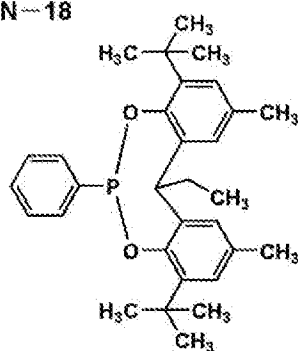
[0135]

[化8]

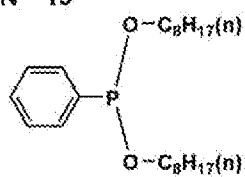
HON-17



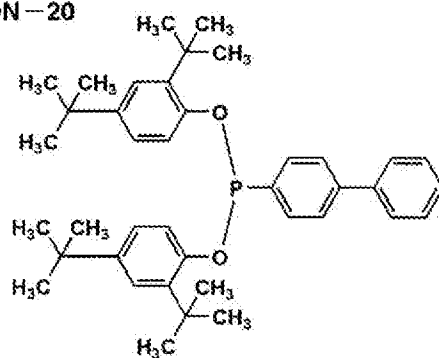
HON-18



HON-19



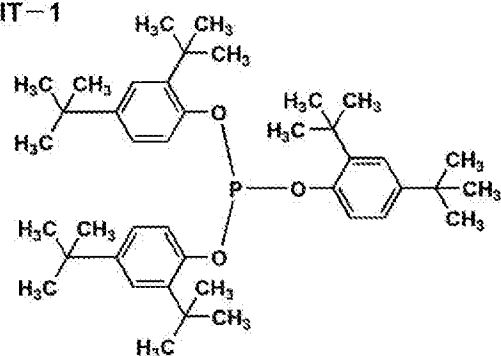
HON-20



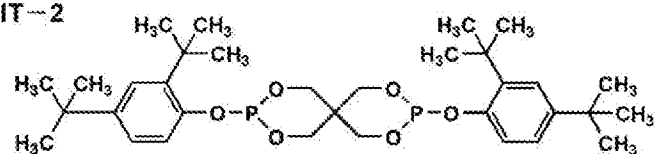
[0136]

[化9]

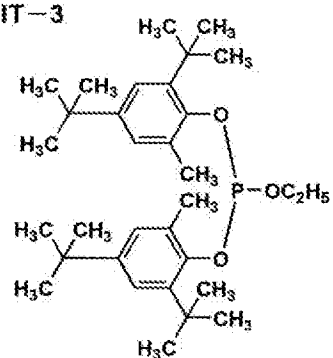
HIT-1



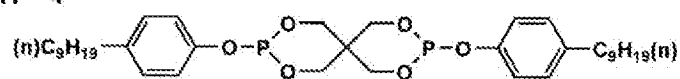
HIT-2



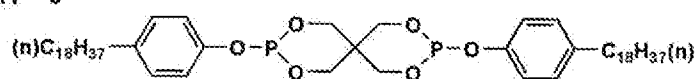
HIT-3



HIT-4

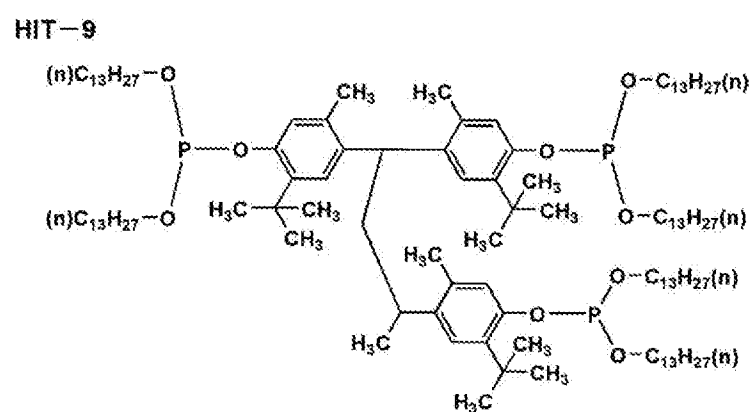
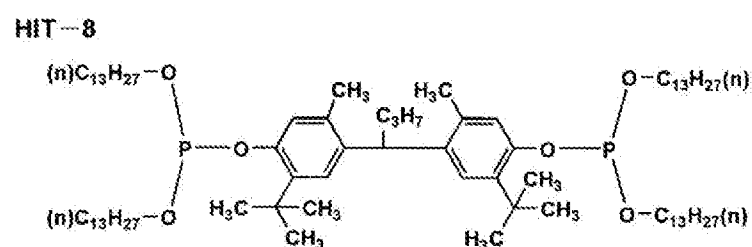
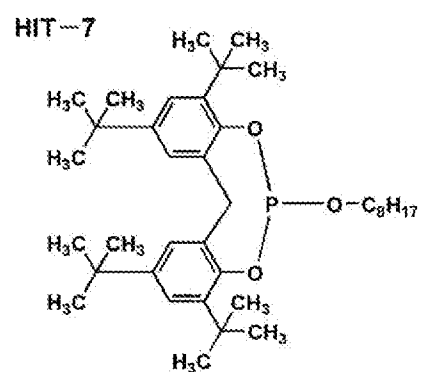
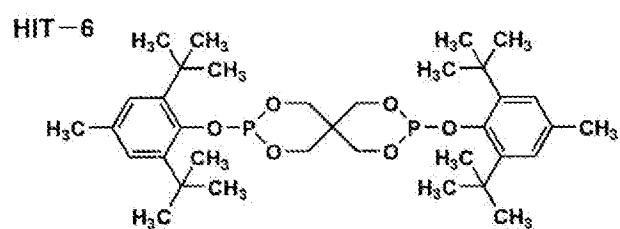


HIT-5



[0137]

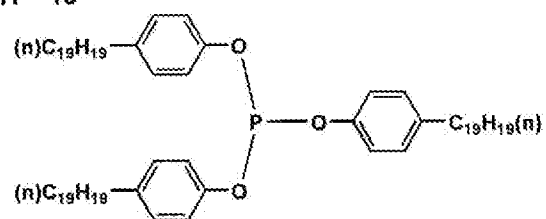
[化10]



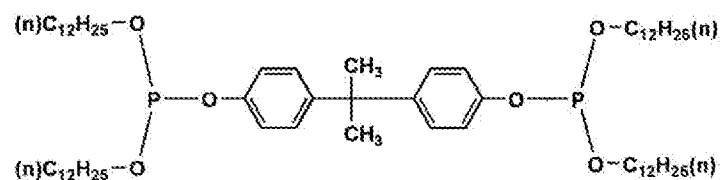
[0138]

[化11]

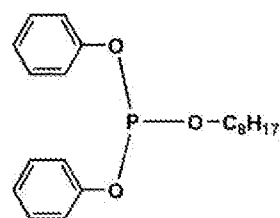
HIT-10



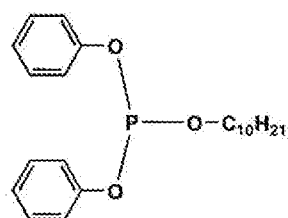
HIT-11



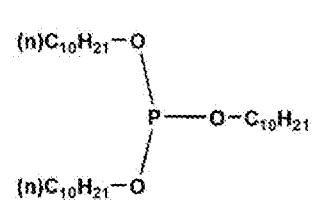
HIT-12



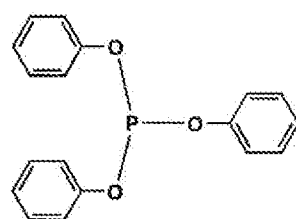
HIT-13



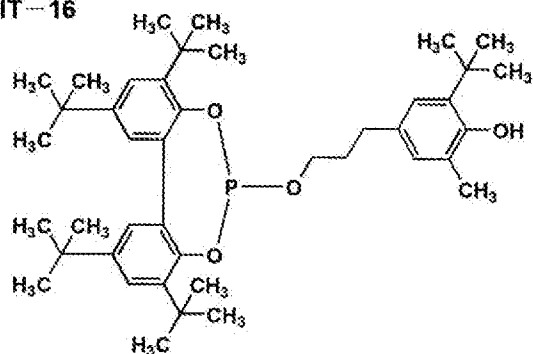
HIT-14



HIT-15



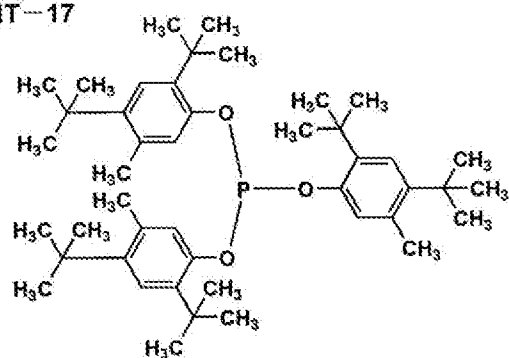
HIT-16



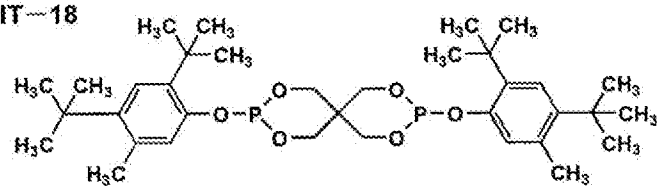
[0139]

[化12]

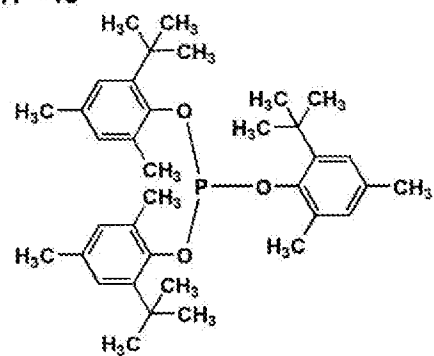
HIT-17



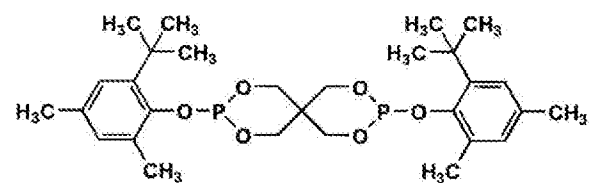
HIT-18



HIT-19



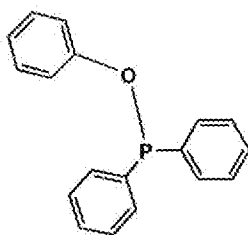
HIT-20



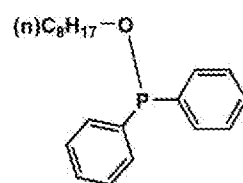
[0140]

[化13]

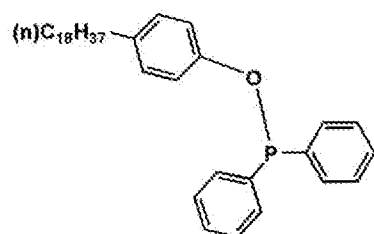
HIN-1



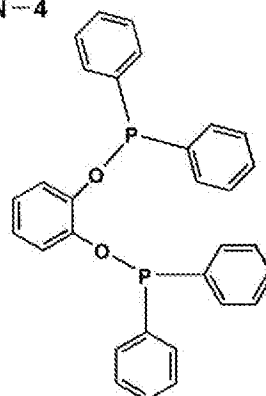
HIN-2



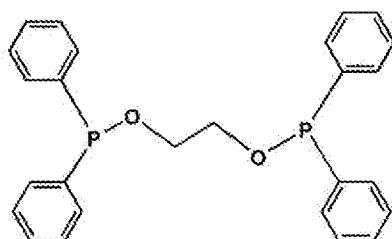
HIN-3



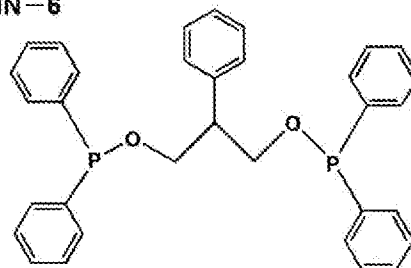
HIN-4



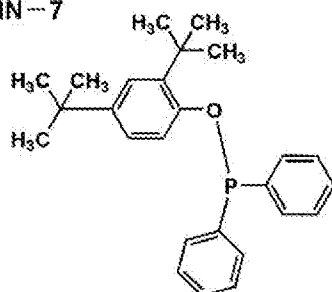
HIN-5



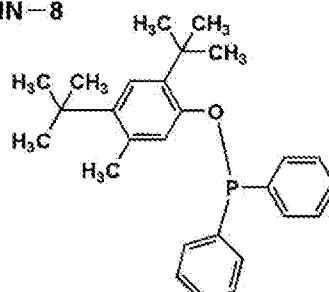
HIN-6



HIN-7

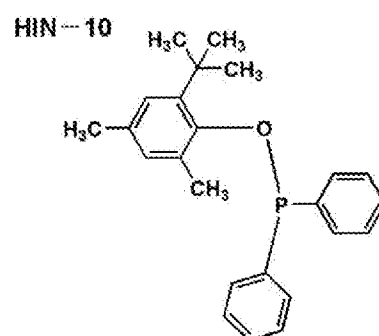
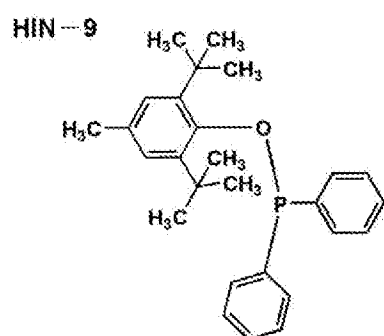


HIN-8



[0141]

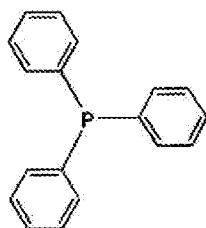
[化14]



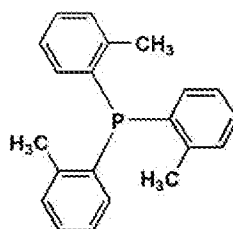
[0142]

[化15]

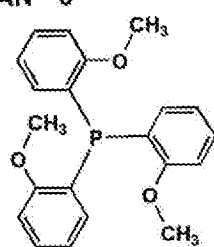
HAN-1



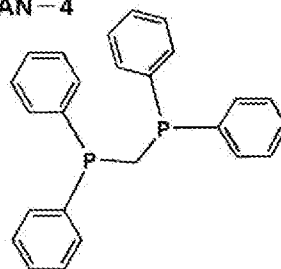
HAN-2



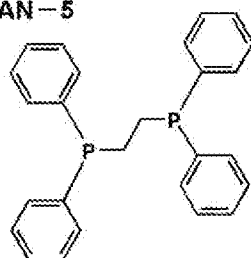
HAN-3



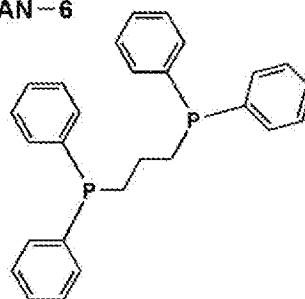
HAN-4



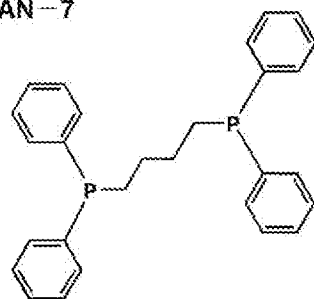
HAN-5



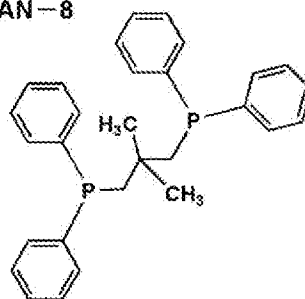
HAN-6



HAN-7



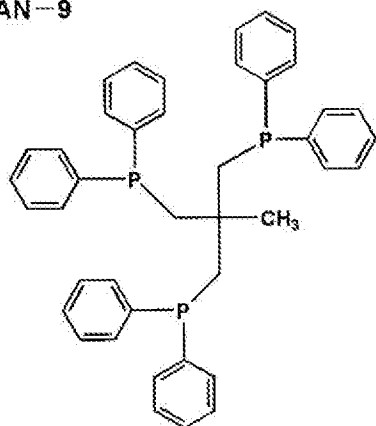
HAN-8



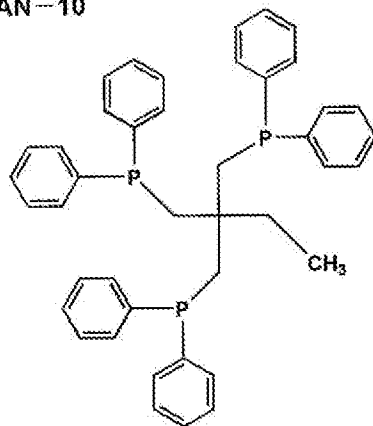
[0143]

[化16]

HAN-9



HAN-10



[0144] 上記の例に加えて、本発明において用いることができるリン系化合物の具体例としては、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ジノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ホスファイト、10-（3，5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-9，10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、6-〔3-（3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロポキシ〕-2，4，8，10-テトラ-*tert*-ブチルジベンズ〔d，f〕〔1，3，2〕ジオキサホスフェピン、トリデシルホスファイト等のモノホスファイト系化合物；4，4'-ブチリデン-ビス（3-メチル-6-*tert*-ブチルフェニル-ジ-トリデシルホスファイト）、4，4'-イソプロピリデン-ビス（フェニル-ジ-アルキル（C12～C15）ホスファイト）等のジホスファイト系化合物；トリフェニルホスホナイト、テトラキス（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）〔1，1-ビフェニル〕-4，4'-ジイルビスホスホナイト、テトラキス（2，4-ジ-*tert*-ブチル-5-メチルフェニル）〔1，1-ビフェニル〕-4，4'-ジイルビスホスホナイト等のホスホナイト系化合物；トリフェニルホスフィナイト、2，6-ジメチルフェニルジフェニルホスフィ

ナイト等のホスフィナイト系化合物；トリフェニルホスフィン、トリス（２，６－ジメトキシフェニル）ホスフィン等のホスフィン系化合物；等が挙げられる。

[0145] 上記タイプのリン系化合物は、例えば、住友化学株式会社から、“Sumilizer GP”、株式会社ADEKAから“ADK STAB PEP-24G”、“ADK STAB PEP-36”及び“ADK STAB 3010”、“ADK STAB 2112”、チバ・ジャパン株式会社から“IRGAFOS P-EPQ”、“IRGAFOS 168”、堺化学工業株式会社から“GSY-P101”という商品名で市販されている。

[0146] 《その他の酸化防止剤》

また、ジラウリル-3，3′-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3，3′-チオジプロピオネート、ジステアリル-3，3′-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）等のイオウ系酸化防止剤、2-tert-ブチル-6-（3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート、2-〔1-（2-ヒドロキシ-3，5-ジ-tert-ペンチルフェニル）エチル〕-4，6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート等の耐熱加工安定剤、特公平08-27508号記載の3，4-ジヒドロ-2H-1-ベンゾピラン系化合物、3，3′-スピロジクロマン系化合物、1，1-スピロインダン系化合物、モルホリン、チオモルホリン、チオモルホリンオキシド、チオモルホリンジオキシド、ピペラジン骨格を部分構造に有する化合物、特開平03-174150号記載のジアルコキシベンゼン系化合物等の酸素スカベンジャー等が挙げられる。これら酸化防止剤の部分構造が、ポリマーの一部、あるいは規則的にポリマーへペンダントされていてもよく、可塑剤、酸捕捉剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていてもよい。

[0147] （その他の添加剤）

《可塑剤》

本発明の光学フィルムにおいては、組成物の流動性や柔軟性を向上するために、可塑剤を併用することも可能である。可塑剤としては、フタル酸エステル系、脂肪酸エステル系、トリメリット酸エステル系、リン酸エステル系、ポリエステル系、あるいはエポキシ系等が挙げられる。

[0148] この中で、ポリエステル系とフタル酸エステル系の可塑剤が好ましく用いられる。ポリエステル系可塑剤は、フタル酸ジオクチルなどのフタル酸エステル系の可塑剤に比べて非移行性や耐抽出性に優れるが、可塑化効果や相溶性にはやや劣る。

[0149] 従って、用途に応じてこれらの可塑剤を選択、あるいは併用することによって、広範囲の用途に適用できる。

[0150] ポリエステル系可塑剤は、一価ないし四価のカルボン酸と一価ないし六価のアルコールとの反応物であるが、主に二価カルボン酸とグリコールとを反応させて得られたものが用いられる。代表的な二価カルボン酸としては、グルタル酸、イタコン酸、アジピン酸、フタル酸、アゼライン酸、セバシン酸などが挙げられる。

[0151] 特に、アジピン酸、フタル酸などを用いると可塑化特性に優れたものが得られる。グリコールとしてはエチレン、プロピレン、1, 3-ブチレン、1, 4-ブチレン、1, 6-ヘキサメチレン、ネオペンチレン、ジエチレン、トリエチレン、ジプロピレンなどのグリコールが挙げられる。これらの二価カルボン酸およびグリコールはそれぞれ単独で、あるいは混合して使用してもよい。

[0152] このエステル系の可塑剤はエステル、オリゴエステル、ポリエステルの型のいずれでもよく、分子量は100～10000の範囲が良いが、好ましくは600～3000の範囲が、可塑化効果が大きい。

[0153] また、可塑剤の粘度は分子構造や分子量と相関があるが、アジピン酸系可塑剤の場合相溶性、可塑化効率の関係から200～5000 MPa・s (25℃) の範囲が良い。さらに、いくつかのポリエステル系可塑剤を併用してもかまわない。

[0154] 可塑剤は本発明の光学フィルム100質量部に対して、0.5～30質量部を添加するのが好ましい。可塑剤の添加量が30質量部を越えると、表面がべとつくので、実用上好ましくない。

[0155] 《紫外線吸収剤》

本発明の光学フィルムは、紫外線吸収剤を含有することも好ましく、用いられる紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系、2-ヒドロキシベンゾフェノン系またはサリチル酸フェニルエステル系のもの等が挙げられる。例えば、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等のトリアゾール類、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン類を例示することができる。

[0156] ここで、紫外線吸収剤のうちでも、分子量が400以上の紫外線吸収剤は、高沸点で揮発しにくく、高温成形時にも飛散しにくいため、比較的少量の添加で効果的に耐候性を改良することができる。

[0157] 分子量が400以上の紫外線吸収剤としては、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2-ベンゾトリアゾール、2,2-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]等のベンゾトリアゾール系、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート等のヒンダードアミン系、さらには2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、1-[2-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル

オキシ] - 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等の分子内にヒンダードフェノールとヒンダードアミンの構造を共に有するハイブリッド系のものが挙げられ、これらは単独で、あるいは2種以上を併用して使用することができる。これらのうちでも、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2-ベンゾトリアゾールや2, 2-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]が特に好ましい。

[0158] さらに、本発明の光学フィルムには、成形加工時の熱分解性や熱着色性を改良するために各種の酸化防止剤を添加することもできる。また帯電防止剤を加えて、光学フィルムに帯電防止性能を与えることも可能である。

[0159] 本発明の光学フィルムには、リン系難燃剤を配合した難燃アクリル系樹脂組成物を用いても良い。

[0160] ここで用いられるリン系難燃剤としては、赤リン、トリアリールリン酸エステル、ジアリールリン酸エステル、モノアリールリン酸エステル、アリールホスホン酸化合物、アリールホスフィンオキシド化合物、縮合アリールリン酸エステル、ハロゲン化アルキルリン酸エステル、含ハロゲン縮合リン酸エステル、含ハロゲン縮合ホスホン酸エステル、含ハロゲン亜リン酸エステル等から選ばれる1種、あるいは2種以上の混合物を挙げることができる。

[0161] 具体的な例としては、トリフェニルホスフェート、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド、フェニルホスホン酸、トリス(β -クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート等が挙げられる。

[0162] 本発明の光学フィルムによれば、従来の樹脂フィルムでは成し得なかった低吸湿性、透明性、高耐熱性及び脆性の改善を同時に達成することができる。

[0163] 本発明においては、脆性の指標としては、「延性破壊が起こらない光学フィルム」であるかどうかという基準により判断する。延性破壊が起こらない

、脆性が改善された光学フィルムを得ることで、大型の液晶表示装置用の偏光板を作製する際にも、製造時の破断や割れが発生せず、取り扱い性に優れた光学フィルムとすることができる。ここで、延性破壊とは、ある材料が有する強度よりも、大きな応力が作用することで生じる破断のことであり、最終破断までに材料の著しい伸びや絞りを伴う破壊と定義される。その破面には、ディンプルと呼ばれる窪みが無数に形成される特徴がある。

[0164] 本発明では、「延性破壊が起こらない光学フィルム」であるか否かは、フィルムを2つに折り曲げるような大きな応力を作用させても破断等の破壊がみられないことにより評価するものとする。このような大きな応力が加えられても延性破壊が起こらない光学フィルムであれば、大型化された液晶表示装置用の偏光板保護フィルムとして用いられた場合であっても製造時の破断等の問題を十分に低減することが可能となり、さらに、一度貼り合わされた後に再度引き剥がして光学フィルムを使用する場合においても、破断が発生せず、光学フィルムの薄型化へも十分に対応可能である。

[0165] 本発明においては、耐熱性の指標として、張力軟化点を用いる。液晶表示装置が大型化され、バックライト光源の輝度が益々高くなっていることに加え、デジタルサイネージ等の屋外用途への利用により、より高い輝度が求められていることから、光学フィルムはより高温の環境下での使用に耐えられることが求められているが、張力軟化点が、 $105^{\circ}\text{C}\sim 145^{\circ}\text{C}$ であれば、十分な耐熱性を示すものと判断できる。特に $110\sim 130^{\circ}\text{C}$ に制御することがより好ましい。

[0166] 光学フィルムの張力軟化点を示す温度の具体的な測定方法としては、例えば、テンシロン試験機（ORIENTEC社製、RTC-1225A）を用いて、光学フィルムを 120mm （縦） $\times 10\text{mm}$ （幅）で切り出し、 10N の張力で引っ張りながら $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で昇温を続け、 9N になった時点での温度を3回測定し、その平均値により求めることができる。

[0167] また、耐熱性の観点では、光学フィルムは、ガラス転移温度（ T_g ）が 110°C 以上であることが好ましい。より好ましくは 120°C 以上である。特

に好ましくは150℃以上である。

[0168] 尚、ここでいうガラス転移温度とは、示差走査熱量測定器（Perkin Elmer社製DSC-7型）を用いて、昇温速度20℃/分で測定し、JIS K7121（1987）に従い求めた中間点ガラス転移温度（ T_mg ）である。

[0169] 本発明における光学フィルムの透明性を判断する指標としては、ヘーズ値（濁度）を用いる。特に屋外で用いられる液晶表示装置においては、明るい場所でも十分な輝度や高いコントラストが得られることが求められる為、ヘーズ値は1.0%以下であることが必要とされ、0.5%以下であることが更に好ましい。

[0170] アクリル系樹脂（A）とセルロースエステル樹脂（B）を含有する本発明の光学フィルムによれば、高い透明性を得ることができるが、別の物性を改善する目的でアクリル粒子を使用する場合は、樹脂（アクリル系樹脂（A）とセルロースエステル樹脂（B））とアクリル粒子（C）との屈折率差を小さくすることで、ヘーズ値の上昇を防ぐことができる。

[0171] また、表面の粗さも表面ヘーズとしてヘーズ値に影響するため、アクリル粒子（C）の粒子径や添加量を前記範囲内に抑えること、製膜時のフィルム接触部の表面粗さを小さくすることも、有効である。

[0172] また、本発明における光学フィルムの吸湿性については、湿度変化に対する寸法変化により評価するものとする。

[0173] 湿度変化に対する寸法変化の評価方法としては、以下の方法が用いられる。

[0174] 作製した光学フィルムの流延方向に、目印（十字）を2箇所つけて60℃、90%RHで1000時間処理し、処理前と処理後の目印（十字）の距離を光学顕微鏡で測定し、寸法変化率（%）を求める。寸法変化率（%）は下記式で表される。

[0175] 寸法変化率（%）＝ $\left[\left(a_1 - a_2 \right) / a_1 \right] \times 100$

a_1 ：熱処理前の距離

a 2 : 熱処理後の距離

液晶表示装置の偏光板用保護フィルムとして光学フィルムが用いられる場合は、吸湿による寸法変化により光学フィルムにムラや位相差値の変化が発生してしまい、コントラストの低下や色むらといった問題を発生させる。特に屋外で使用される液晶表示装置に用いられる偏光板保護フィルムであれば、上記の問題は顕著となる。しかし、上記の条件における寸法変化率(%)が0.5%未満であれば、十分な低吸湿性を示す光学フィルムであると評価できる。更に、0.3%未満であることが好ましい。

[0176] また、本発明の光学フィルムは、フィルム面内の直径 $5\mu\text{m}$ 以上の欠点が1個/10cm四方以下であることが好ましい。更に好ましくは0.5個/10cm四方以下、一層好ましくは0.1個/10cm四方以下である。

[0177] ここで欠点の直径とは、欠点が円形の場合はその直径を示し、円形でない場合は欠点の範囲を下記方法により顕微鏡で観察して決定し、その最大径(外接円の直径)とする。

[0178] 欠点の範囲は、欠点が気泡や異物の場合は、欠点を微分干渉顕微鏡の透過光で観察したときの影の大きさである。欠点が、ロール傷の転写や擦り傷など、表面形状の変化の場合は、欠点を微分干渉顕微鏡の反射光で観察して大きさを確認する。

[0179] なお、反射光で観察する場合に、欠点の大きさが不明瞭であれば、表面にアルミや白金を蒸着して観察する。

[0180] かかる欠点頻度にて表される品位に優れたフィルムを生産性よく得るには、ポリマー溶液を流延直前に高精度濾過することや、流延機周辺のクリーン度を高くすること、また、流延後の乾燥条件を段階的に設定し、効率よくかつ発泡を抑えて乾燥させることが有効である。

[0181] 欠点の個数が1個/10cm四方より多いと、例えば後工程での加工時などでフィルムに張力がかかると、欠点を基点としてフィルムが破断して生産性が低下する場合がある。また、欠点の直径が $5\mu\text{m}$ 以上になると、偏光板観察などにより目視で確認でき、光学部材として用いたとき輝点が生じる場

合がある。

[0182] また、目視で確認できない場合でも、該フィルム上にハードコート層などを形成したときに、塗剤が均一に形成できず欠点（塗布抜け）となる場合がある。ここで、欠点とは、溶液製膜の乾燥工程において溶媒の急激な蒸発に起因して発生するフィルム中の空洞（発泡欠点）や、製膜原液中の異物や製膜中に混入する異物に起因するフィルム中の異物（異物欠点）をいう。

[0183] また、本発明の光学フィルムは、J I S - K 7 1 2 7 - 1 9 9 9 に準拠した測定において、少なくとも一方向の破断伸度が、10%以上であることが好ましく、より好ましくは20%以上である。

[0184] 破断伸度の上限は特に限定されるものではないが、現実的には250%程度である。破断伸度を大きくするには異物や発泡に起因するフィルム中の欠点を抑制することが有効である。

[0185] 本発明の光学フィルムの厚さは、20 μ m以上であることが好ましい。より好ましくは30 μ m以上である。

[0186] 厚さの上限は特に限定される物ではないが、溶液製膜法でフィルム化する場合は、塗布性、発泡、溶媒乾燥などの観点から、上限は250 μ m程度である。なお、フィルムの厚さは用途により適宜選定することができる。

[0187] 本発明の光学フィルムは、その全光線透過率が90%以上であることが好ましく、より好ましくは93%以上である。また、現実的な上限としては、99%程度である。かかる全光線透過率にて表される優れた透明性を達成するには、可視光を吸収する添加剤や共重合成分を導入しないようにすることや、ポリマー中の異物を高精度濾過により除去し、フィルム内部の光の拡散や吸収を低減させることが有効である。

[0188] また、製膜時のフィルム接触部（冷却ロール、カレンダーロール、ドラム、ベルト、溶液製膜における塗布基材、搬送ロールなど）の表面粗さを小さくしてフィルム表面の表面粗さを小さくすることや、アクリル樹脂の屈折率を小さくすることによりフィルム表面の光の拡散や反射を低減させることが有効である。

[0189] 本発明の光学フィルムは、上記のような物性を満たしていれば、大型の液晶表示装置や屋外用途の液晶表示装置用の偏光板保護フィルムとして特に好ましく用いることができる。

[0190] このような物性は、光学フィルムを、アクリル樹脂（A）とセルロースエステル樹脂（B）を95：5～30：70の質量比で含有し、前記アクリル樹脂（A）の重量平均分子量 M_w が80000以上であり、該セルロースエステル樹脂（B）のアシル基の総置換度（T）が2.00～3.00、炭素数が3～7のアシル基の置換度が1.2～3.0であり、重量平均分子量（ M_w ）が75000以上であることを特徴とする光学フィルムとすることにより得ることができる。

[0191] 〈光学フィルムの製膜〉

光学フィルムの製膜方法の例を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0192] 本発明の光学フィルムの製膜方法としては、インフレーション法、ターダイ法、カレンダー法、切削法、流延法、エマルジョン法、ホットプレス法等の製造法が使用できるが、着色抑制、異物欠点の抑制、ダイラインなどの光学欠点の抑制などの観点から流延法による溶融製膜が好ましい。本発明では、特に、タッチロールを用いた溶融流延製膜法であることが好ましい。

[0193] 本願において、「溶融製膜」とは、アクリル樹脂、セルロースエステル樹脂、及び可塑剤などの添加剤を含む組成物を、流動性を示す温度まで加熱溶融し、その後、流動性のセルロースエステル樹脂、アクリル樹脂等を含む溶融物を流延することを溶融製膜として定義する。

[0194] 加熱溶融する成形法は、更に詳細には、溶融押出成形法、プレス成形法、インフレーション法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法などに分類できる。これらの中で、機械的強度及び表面精度などに優れる光学フィルムを得るためには、溶融押出し法が優れている。

[0195] ≪製膜工程≫

以下、フィルムの製膜工程について説明する。

[0196] 〈アクリル樹脂とセルロースエステル樹脂と添加剤の溶融ペレット製造工程〉

溶融押出に用いる複数の原材料は、通常あらかじめ混練してペレット化しておくことが好ましい。

[0197] ペレット化は、公知の方法でよく、例えば、アクリル樹脂、セルロースエステル樹脂、アクリル樹脂、可塑剤、その他添加剤をフィーダーで押出機に供給し1軸や2軸の押出機を用いて混練し、ダイからストランド状に押し出し、水冷または空冷し、カッティングすることでできる。

[0198] 原材料は、押出する前に乾燥しておくことが原材料の分解を防止する上で重要である。特にセルロースエステルは吸湿しやすいので、除湿熱風乾燥機や真空乾燥機で70～140℃で3時間以上乾燥し、水分率を200ppm以下、更に100ppm以下にしておくことが好ましい。

[0199] 添加剤は、押出機に供給する前に混合しておいてもよいし、それぞれ個別のフィーダーで供給してもよい。酸化防止剤等少量の添加剤は、均一に混合するため、事前に混合しておくことが好ましい。

[0200] 酸化防止剤の混合は、固体同士で混合してもよいし、必要により、酸化防止剤を溶剤に溶解しておき、アクリル樹脂等の樹脂に含浸させて混合してもよく、あるいは噴霧して混合してもよい。

[0201] 真空ナウターミキサなどが乾燥と混合を同時にできるので好ましい。また、フィーダー部やダイからの出口など空気と触れる場合は、除湿空気や除湿したN₂ガスなどの雰囲気下にすることが好ましい。

[0202] また、押出機への供給ホッパー等は保温しておくことが吸湿防止できるので好ましい。マット剤やUV吸収剤などは、得られたペレットにまぶしたり、フィルム製膜時に押出機中で添加してもよい。

[0203] 押出機は、せん断力を抑え、樹脂が劣化（分子量低下、着色、ゲル生成等）しないようにペレット化可能でなるべく低温で加工することが好ましい。例えば、2軸押出機の場合、深溝タイプのスクリーを用いて、同方向に回転させることが好ましい。混練の均一性から、噛み合いタイプが好ましい。

- [0204] ニーダーディスクは、混練性を向上できるが、せん断発熱に注意が必要である。ニーダーディスクを用いなくても混合性は十分である。ベント孔からの吸引は必要に応じて行えばよい。低温であれば揮発成分はほとんど発生しないのでベント孔なしでもよい。
- [0205] ペレットの色は、黄味の指標である b^* 値が $-5 \sim 10$ の範囲にあることが好ましく、 $-1 \sim 8$ の範囲にあることがさらに好ましく、 $-1 \sim 5$ の範囲にあることがより好ましい。 b^* 値は分光測色計CM-3700d（コニカミノルタセンシング（株）製）で、光源をD65（色温度6504K）を用い、視野角 10° で測定することができる。
- [0206] 以上のようにして得られたペレットを用いてフィルム製膜を行う。もちろんペレット化せず、原材料の粉末をそのままフィーダーで押し出し機に供給し、そのままフィルム製膜することも可能である。
- [0207] 〈アクリル樹脂等の樹脂混合物の溶融物をダイから押し出す工程〉
除湿熱風や真空または減圧下で乾燥したポリマーを1軸や2軸タイプの押し出し機を用いて、押し出す際の溶融温度 T_m を $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 程度とし、リーフディスクタイプのフィルターなどでろ過し異物を除去した後、 T ダイからフィルム状に流延する。
- [0208] 供給ホッパーから押し出し機へ導入する際は真空下または減圧下や不活性ガス雰囲気下にして酸化分解等を防止することが好ましい。なお、 T_m は、押し出し機のダイ出口部分の温度である。
- [0209] 押し出し流量は、ギヤポンプを導入するなどして安定に行うことが好ましい。また、異物の除去に用いるフィルターは、ステンレス繊維焼結フィルターが好ましく用いられる。
- [0210] ステンレス繊維焼結フィルターは、ステンレス繊維体を複雑に絡み合った状態を作り出した上で圧縮し接触箇所を焼結し一体化したもので、その繊維の太さと圧縮量により密度を変え、ろ過精度を調整できる。
- [0211] ろ過精度を粗、密と連続的に複数回繰り返した多層体としたものが好ましい。また、ろ過精度を順次上げていく構成としたり、ろ過精度の粗、密を繰

り返す方法をとることで、フィルターのろ過寿命が延び、異物やゲルなどの補足精度も向上できるので好ましい。

[0212] ダイに傷や異物が付着するとスジ状の欠陥が発生する場合がある。このような欠陥のことをダイラインとも呼ぶが、ダイライン等の表面の欠陥を小さくするためには、押し出し機からダイまでの配管には樹脂の滞留部が極力少なくなるような構造にすることが好ましい。ダイの内部やリップにキズ等が極力無いものを用いることが好ましい。

[0213] 押し出し機やダイなどの熔融樹脂と接触する内面は、表面粗さを小さくしたり、表面エネルギーの低い材質を用いるなどして、熔融樹脂が付着し難い表面加工が施されていることが好ましい。具体的には、ハードクロムメッキやセラミック溶射したものを表面粗さ0.2 S以下となるように研磨したものが挙げられる。

[0214] 可塑剤などの添加剤は、あらかじめ樹脂と混合しておいてもよいし、押し出し機の途中で練り込んでもよい。均一に添加するために、スタチックミキサーなどの混合装置を用いることが好ましい。

[0215] 〈ダイから押し出された熔融物を、冷却ロールと弾性タッチロールとの間に押圧しながら流延してフィルムとする工程〉

この工程では、ダイから押し出されたフィルム状の熔融物を、冷却ロールと弾性タッチロールとでニップすることにより、所定のフィルム形状、膜厚に成形する。

[0216] 〔冷却ロール〕

本発明の冷却ロールには特に制限はないが、高剛性の金属ロールで内部に温度制御可能な熱媒体または冷媒体が流れるような構造を備えるロールであり、大きさは限定されないが、熔融押出されたフィルムを冷却するのに十分な大きさであればよく、通常冷却ロールの直径は100mmから1m程度である。

[0217] 冷却ロールの表面材質は、炭素鋼、ステンレス、アルミニウム、チタンなどが挙げられる。更に表面の硬度をあげたり、樹脂との剥離性を改良するた

め、ハードクロムメッキや、ニッケルメッキ、非晶質クロムメッキなどや、セラミック溶射等の表面処理を施すことが好ましい。

[0218] 冷却ロール表面の表面粗さは、 R_a で $0.1\mu m$ 以下とすることが好ましく、更に $0.05\mu m$ 以下とすることが好ましい。ロール表面が平滑であるほど、得られるフィルムの表面も平滑にできるのである。もちろん表面加工した表面は更に研磨し上述した表面粗さとすることが好ましい。

[0219] 本発明の冷却ロールは少なくとも一つであり、二つ以上有しているのが好ましい。一つしかない場合、冷却ロールの表面温度 T_r は、 $T_g - 50 \leq T_r \leq T_g$ に設定される。二つ以上の場合、第1冷却ロールと第2冷却ロールの表面温度は、 $T_g - 50 \leq T_{r1} \leq T_g$ 、 $T_g - 50 \leq T_{r2} \leq T_g$ に設定される。

[0220] なお、 T_g とは、アクリル樹脂及びセルロースエステル樹脂の混合物のガラス転移温度（℃）をいう。

[0221] ガラス転移温度 T_g の測定方法は、JIS K7121に従って、セイコー電子工業（株）製示差走査熱量計DSC220を用いて行った。

[0222] サンプル10mg程度をセットし、窒素流量 $50ml/min$ の条件下で、 $20^\circ C/min$ で室温から $250^\circ C$ まで昇温して10分間保持し（1stスキャン）、次に $20^\circ C/min$ の速度で $30^\circ C$ まで降温して10分間保持し（2ndスキャン）、さらに $20^\circ C/min$ で $250^\circ C$ まで昇温し（3rdスキャン）、DSC曲線を得た。得られた3rdスキャンのDSC曲線からのガラス転移温度を求めた。

[0223] 〔弾性タッチロール〕

本発明に係る弾性タッチロールとしては、特開平03-124425号、特開平08-224772号、特開平07-100960号、特開平10-272676号、WO97-028950号、特開平11-235747号、特開2002-36332号、特開2005-172940号や特開2005-280217号に記載されているような表面が薄膜金属スリーブ被覆シリコンゴムロールを使用することができるが、下記の弾性タッチロールで

あることが好ましい。

[0224] セルロースエステルを含む溶融物は他の熱可塑性樹脂と比較して、溶融粘度が高く、延伸もしにくい。

[0225] そのため、ドロー比が大きいと搬送方向で膜厚変動が生じやすく、又、テンター工程で延伸する際にも破断しやすくなるという問題があり、せいぜいドロー比7～8程度で実施していたのであるが、本発明では、セルロースエステルを含む溶融物をダイからフィルム状に押出し、ドロー比10以上30以下として得られたフィルムを、弾性タッチロールで冷却ロールに押圧しながら搬送することが好ましい。

[0226] ドロー比とは、ダイのリップクリアランスを冷却ロール上で固化したフィルムの平均膜厚で除した値である。ドロー比をこの範囲とすることで、液晶表示装置で画像を表示したときに、明暗のスジや斑点状むらがなく、生産性の良好な偏光板保護フィルムが得られるのである。

[0227] ドロー比は、ダイリップクリアランスと冷却ロールの引き取り速度により調整できる。ダイリップクリアランスは、900 μ m以上が好ましく、更に1mm以上2mm以下が好ましい。大きすぎても、小さすぎても斑点状むらが改善されない場合がある。

[0228] 本発明で用いる弾性タッチロールは、金属製外筒と内筒との2重構造になっており、その間に冷却流体を流せるように空間を有しているものである。

[0229] 更に、金属製外筒は弾性を有していることにより、タッチロール表面の温度を精度よく制御でき、かつ適度に弾性変形する性質を利用して、長手方向にフィルムを押圧する距離が稼げるとの効果を有することにより、液晶表示装置で画像を表示したときに、明暗のスジや斑点むらがないという効果が得られるのである。

[0230] 金属製外筒の肉厚の範囲は、 $0.003 \leq (\text{金属製外筒の肉厚}) / (\text{タッチロール半径}) \leq 0.03$ であれば、適度な弾性となり好ましい。タッチロールの半径が大きければ金属外筒の肉厚が厚くても適度に撓むのである。

[0231] 弾性タッチロールの直径は100mm～600mmが好ましい。金属製外

筒の肉厚があまり薄すぎると強度が不足し、破損の懸念がある。一方、厚すぎると、ロール質量が重くなりすぎ、回転むらの懸念がある。従って、金属外筒の肉厚は、0.1～5mmであることが好ましい。

[0232] 金属外筒表面の表面粗さは、算術平均粗さ R_a で0.1 μm 以下とすることが好ましく、更に0.05 μm 以下とすることが好ましい。ロール表面が平滑であるほど、得られるフィルムの表面も平滑にできるのである。

[0233] 金属外筒の材質は、平滑で、適度な弾性があり、耐久性があることが求められる。炭素鋼、ステンレス、チタン、電鍍法で製造されたニッケルなどが好ましく用いることができる。更にその表面の硬度をあげたり、樹脂との剥離性を改良するため、ハードクロムメッキや、ニッケルメッキ、非晶質クロムメッキなどや、セラミック溶射等の表面処理を施すことが好ましい。表面加工した表面は更に研磨し上述した表面粗さとすることが好ましい。

[0234] 内筒は、炭素鋼、ステンレス、アルミニウム、チタンなどの軽量で剛性のある金属製内筒であることが好ましい。内筒に剛性をもたせることで、ロールの回転ぶれを抑えることができる。内筒の肉厚は、外筒の2～10倍とすることで十分な剛性が得られる。

[0235] 内筒には更にシリコーン、フッ素ゴムなどの樹脂製弾性材料が被覆されていてもよい。

[0236] 冷却流体を流す空間の構造は、ロール表面の温度を均一に制御できるものであればよく、例えば、巾方向に行きと戻りが交互に流れるようにしたり、スパイラル状に流れるようにすることでロール表面の温度分布の小さい温度制御ができる。

[0237] 冷却流体は、特に制限はなく、使用する温度域に合わせて、水やオイルを使用できる。

[0238] 弾性タッチロールの表面温度 T_{rO} は、フィルムのガラス転移温度(T_g)より低いことが好ましい。 T_g より高いと、フィルムとロールとの剥離性が劣る場合がある。 $T_g - 50^\circ C \sim T_g$ であることが更に好ましい。

[0239] 本発明で用いる弾性タッチロールは、巾方向の中央部が端部より径が大き

いいわゆるクラウンロールの形状とすることが好ましい。

[0240] タッチロールは、その両端部を加圧手段でフィルムに押圧するのが一般的であるが、この場合、タッチロールが撓むため、端部にいくほど強く押圧されてしまう現象がある。ロールをクラウン形状にすることで高度に均一な押圧が可能となるのである。

[0241] 本発明で用いる弾性タッチロールの幅は、フィルム幅よりも広くすることで、フィルム全体を冷却ロールに密着できるので好ましい。また、ドロー比が大きくなると、フィルムの両端部がネックイン現象により耳高（端部の膜厚が厚くなる）になる場合がある。

[0242] この場合は、耳高部を逃げるように、金属製外筒の幅をフィルム幅より狭くしてもよい。あるいは、金属製外筒の外径を小さくして耳高部を逃げててもよい。

[0243] 金属製弾性タッチロールの具体例としては、特許第3194904号、特許第3422798号、特開2002-36332号、特開2002-36333号に記載されている成形用ロールが挙げられる。

[0244] 弾性タッチロールの撓みを防止するため、冷却ロールに対してタッチロールの反対側にサポートロールを配してもよい。

[0245] 弾性タッチロールの汚れを清掃する装置を配してもよい。清掃装置としては、例えば、ロール表面を必要により溶剤を浸透させた不織布などの部材をロールに押し当てる方法、液体中にロールを接触させる方法、コロナ放電やグロー放電などのプラズマ放電によりロール表面の汚れを揮発させる方法などが好ましく用いることができる。

[0246] 弾性タッチロールの表面温度 T_{rO} を更に均一にするため、タッチロールに温調ロールを接触させたり、温度制御された空気を吹き付けたり、液体などの熱媒体を接触させてもよい。

[0247] 本発明では、更に弾性タッチロール押圧時のタッチロール線圧を 1 kg/cm 以上、 15 kg/cm 以下、タッチロール側フィルム表面温度 T_t を、 $T_g < T_t < T_g + 110^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。

- [0248] 弾性タッチロール線圧をこの範囲とすることで液晶表示装置で画像を表示した際の明暗のスジや斑点状むらのない偏光板保護フィルムが得られるのである。
- [0249] 線圧とは、弾性タッチロールがフィルムを押圧する力を押圧時のフィルム幅で除した値である。線圧を上記の範囲にする方法は、特に限定はなく、例えば、エアーシリンダーや油圧シリンダーなどでロール両端を押圧することができる。
- [0250] サポートロールにより弾性タッチロールを押圧することで、間接的にフィルムを押圧してもよい。
- [0251] 弾性タッチロールでフィルムを押圧する際のフィルム温度は、高いほど、ダイラインに起因する明暗のスジが改良されるのだが、あまり高すぎると、斑点状むらが劣化する。これは、フィルム中から揮発成分が揮発し、タッチロールで押圧する際に均一に押圧されないためと予想している。低すぎるとダイラインに起因する明暗のスジが改善されない。
- [0252] 押圧時のフィルム温度を上記範囲にする方法は特に限定はないが、例えば、ダイと冷却ロール間の距離を近づけて、ダイと冷却ロール間での冷却を抑制する方法やダイと冷却ロール間を断熱材で囲って保温したり、あるいは熱風や赤外線ヒータやマイクロ波加熱等により加温する方法が挙げられる。
- [0253] フィルム表面温度およびロール表面温度は非接触式の赤外温度計で測定できる。具体的には、非接触ハンディ温度計（IT2-80、（株）キーエンス製）を用いてフィルムの幅手方向に10箇所を被測定物から0.5mの距離で測定する。
- [0254] 弾性タッチロール側フィルム表面温度 T_t は、搬送されているフィルムをタッチロールをはずした状態でタッチロール側から非接触式の赤外温度計で測定したフィルム表面温度のことをさす。
- [0255] 〈冷却したフィルムを $T_g + 30^{\circ}\text{C}$ 以上 $T_g + 60^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲で加熱する工程および延伸工程〉

通常の製膜工程では、熔融流延されフィルム形状とした後は、素早く冷却

ロールで冷却するのが良いとされていた。

[0256] しかし本発明では、冷却ロールで冷却された後、再度加熱処理することを特徴とする。つまり、冷却工程の後に、冷却したフィルムを $T_g + 30^{\circ}\text{C}$ 以上 $T_g + 60^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲で再度加熱する工程を設けるのである。加熱時間は5～60秒が好ましく、さらには10～30秒の範囲が好ましい。

[0257] この再度加熱する工程は、延伸工程であることが好ましい。延伸しながら再度加熱する工程であることが好ましい。この延伸工程は横延伸工程（フィルム幅方向）であることが好ましい。

[0258] 本発明では、少なくとも1.01～5.0倍延伸することが好ましい。好ましくは縦、横（巾方向）両方向にそれぞれ1.1～3.0倍延伸することが好ましい。

[0259] 冷却したフィルムを $T_g + 30^{\circ}\text{C}$ 以上 $T_g + 60^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲で加熱する工程は、複数有していても良い。この場合は、各加熱工程の間に T_g 以下の温度に保たれた冷却ロールによって冷却することが好ましい。

[0260] 延伸する方法は、公知のロール延伸機やテンターなどを好ましく用いることができる。

[0261] 本発明の光学フィルムは、所望のレターデーション特性が得られるように温度、倍率を選ぶことができる。

[0262] 延伸は、幅手方向で制御された均一な温度分布下で行うことが好ましい。好ましくは $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以内、さらに好ましくは $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内、特に好ましくは $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内である。

[0263] 〈延伸工程の後工程（含む、巻き取り工程）〉

上記の方法で作製した光学フィルムにおいて、可塑剤等の凝結物がヘイズ故障とならない程度に減少した後は、レターデーション調整や寸法変化率を小さくする目的で、フィルムを長手方向や幅手方向に収縮させてもよい。

[0264] 長手方向に収縮するには、例えば、巾延伸を一時クリップアウトさせて長手方向に弛緩させる、または横延伸機の隣り合うクリップの間隔を徐々に狭くすることによりフィルムを収縮させるという方法がある。

- [0265] 後者の方法は一般の同時二軸延伸機を用いて、縦方向の隣り合うクリップの間隔を、例えばパンタグラフ方式やリニアドライブ方式でクリップ部分を駆動して滑らかに徐々に狭くする方法によって行うことができる。必要により任意の方向（斜め方向）の延伸と組み合わせてもよい。長手方向、巾手方向とも0.5%から10%収縮させることで光学フィルムの寸法変化率を小さくすることができる。
- [0266] 巻き取る前に、製品となる幅に端部をスリットして裁ち落とし、巻き中の貼り付きやすり傷防止のために、ナール加工（エンボッシング加工）を両端に施してもよい。ナール加工の方法は凸凹のパターンを側面に有する金属リングを加熱や加圧により加工することができる。
- [0267] なお、フィルム両端部のクリップの把持部分は通常、フィルムが変形しており製品として使用できないので切除されて、原材料として再利用される。
- [0268] 本発明では、フィルムの自由体積を小さくすることにより、レターデーション（ R_o 、 R_t ）の湿度変化率、寸法変化率を小さくすることができるので好ましい。
- [0269] 自由体積を小さくするには、延伸工程の後にフィルムの T_g 近傍で熱処理をする工程を有することが有効である。熱処理時間は1秒以上から効果が認められ、長時間ほど効果が高くなるが1000時間程度で飽和するので、 $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g$ で1秒～1000時間が好ましい。
- [0270] 更に $T_g - 15^\circ\text{C} \sim T_g$ で1分～1時間が好ましい。また、 T_g 以上から $T_g - 20^\circ\text{C}$ の範囲をゆっくりと冷却しながら熱処理すると一定温度で熱処理するよりも短時間で効果が得られるので好ましい。
- [0271] 冷却速度は、 $-0.1^\circ\text{C}/\text{秒} \sim -20^\circ\text{C}/\text{秒}$ が好ましく、更に $-1^\circ\text{C}/\text{秒} \sim -10^\circ\text{C}/\text{秒}$ が好ましい。熱処理する方法は特に限定はなく、温調されたオープンやロール群、熱風、赤外ヒーター、マイクロ波加熱装置などにより処理できる。
- [0272] フィルムは搬送しながらでも枚葉やロール状で熱処理してもよい。搬送しながらの場合は、ロール群やテンターを用いて熱処理しながら搬送できる。

ロール状で熱処理する場合は、フィルムを T_g 近傍の温度でロール状に巻き取って、そのまま冷却することで徐冷してもよい。

[0273] 図1は、本発明の光学フィルムの製造装置の全体構成を示す概略フローシートである。図1において、光学フィルムの製造方法は、アクリル樹脂等のフィルム材料を混合した後、押出し機1を用いて、流延ダイ4から第1冷却ロール5上に溶融押し出し、第1冷却ロール5に外接させるとともに、更に、第2冷却ロール7、第3冷却ロール8の合計3本の冷却ロールに順に外接させて、冷却固化してフィルム10とする。次いで、剥離ロール9によって剥離したフィルム10を、次いで延伸装置12によりフィルムの両端部を把持して幅方向に延伸した後、巻取り装置16により巻き取る。また、平面性を矯正するために溶融フィルムを第1冷却ロール5表面に挟圧するタッチロール6が設けられている。このタッチロール6は表面が弾性を有し、第1冷却ロール5との間でニップを形成している。

[0274] <製造された光学フィルムの特性>

本発明の光学フィルムは、ポリビニルアルコールを主成分とする偏光子を保護するための偏光板保護フィルムとして有用であり、またレターデーションを調整することにより、液晶表示装置の光学補償フィルムとしても使用することができる。

[0275] [偏光板]

本発明の光学フィルムを偏光板用保護フィルムとして用いる場合、偏光板は一般的な方法で作製することができる。本発明の光学フィルムの裏面側に粘着層を設け、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、貼り合わせることが好ましい。

[0276] もう一方の面には本発明の光学フィルムを用いても、別の偏光板保護フィルムを用いてもよい。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、KC4UX、KC5UX、KC8UY、KC4UY、KC12UR、KC8UCR-3、KC8UCR-4、KC8UCR-5、KC8UE、KC4UE、KC4FR-3、KC4FR-

4、KC4HR-1、KC8UY-HA、KC8UX-RHA、以上コニカミノルタオプト（株）製）等が好ましく用いられる。

[0277] 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膜は、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。

[0278] 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。

[0279] 上記粘着層に用いられる粘着剤としては、粘着層の少なくとも一部分において25℃での貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^4 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ の範囲である粘着剤が用いられていることが好ましく、粘着剤を塗布し、貼り合わせた後に種々の化学反応により高分子量体または架橋構造を形成する硬化型粘着剤が好適に用いられる。

[0280] 具体例としては、例えば、ウレタン系粘着剤、エポキシ系粘着剤、水性高分子ーイソシアネート系粘着剤、熱硬化型アクリル粘着剤等の硬化型粘着剤、湿気硬化ウレタン粘着剤、ポリエーテルメタクリレート型、エステル系メタクリレート型、酸化型ポリエーテルメタクリレート等の嫌気性粘着剤、シアノアクリレート系の瞬間粘着剤、アクリレートとペルオキシド系の2液型瞬間粘着剤等が挙げられる。

[0281] 上記粘着剤としては1液型であっても良いし、使用前に2液以上を混合して使用する型であっても良い。

[0282] また上記粘着剤は有機溶剤を媒体とする溶剤系であってもよいし、水を主成分とする媒体であるエマルジョン型、コロイド分散液型、水溶液型などの水系であってもよいし、無溶剤型であってもよい。上記粘着剤液の濃度は、粘着後の膜厚、塗布方法、塗布条件等により適宜決定されれば良く、通常は0.1～50質量%である。

[0283] [液晶表示装置]

本発明の光学フィルムを貼合した偏光板を液晶表示装置に組み込むことによって、種々の視認性に優れた液晶表示装置を作製することができるが、特に大型の液晶表示装置やデジタルサイネージ等の屋外用途の液晶表示装置に好ましく用いられる。本発明に係る偏光板は、前記粘着層等を介して液晶セルに貼合する。

[0284] 本発明に係る偏光板は反射型、透過型、半透過型LCDまたはTN型、STN型、OCB型、HAN型、VA型（PVA型、MVA型）、IPS型（FFS方式も含む）等の各種駆動方式のLCDで好ましく用いられる。特に画面が30型以上、特に30型～54型の大画面の表示装置では、画面周辺部での白抜け等もなく、その効果が長期間維持される。

[0285] また、色ムラ、ギラツキや波打ちムラが少なく、長時間の鑑賞でも目が疲れないという効果があった。

実施例

[0286] 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。

[0287] 実施例 1

〔アクリル樹脂の調製〕

本発明に使用するアクリル樹脂には、以下の市販のアクリル樹脂を用いた。

[0288]	ダイヤナールBR83（三菱レイヨン（株）製）	Mw 40000
	ダイヤナールBR85（三菱レイヨン（株）製）	Mw 280000
	アクリペットVH-4（三菱レイヨン（株）製）	Mw 140000
	アクリペットV（三菱レイヨン（株）製）	Mw 105000

本発明に用いたアクリル樹脂における分子中のMMA単位の割合は、いずれも90質量%以上99質量%以下であった。

[0289] 〔アクリル粒子の調製〕

〈アクリル粒子（C1）の調製〉

内容積60リットルの還流冷却器付反応器に、イオン交換水38.2リッ

トル、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 111.6 g を投入し、250 rpm の回転数で攪拌しながら、窒素雰囲気下 75℃ に昇温し、酸素の影響が事実上無い状態にした。APS 0.36 g を投入し、5 分間攪拌後に MMA 1657 g、BA 21.6 g、および ALMA 1.68 g からなる単量体の混合物を一括添加し、発熱ピークの検出後さらに 20 分間保持して最内硬質層の重合を完結させた。

[0290] 次に、APS 3.48 g を投入し、5 分間攪拌後に BA 8105 g、PEGDA (200) 31.9 g、および ALMA 264.0 g からなる単量体の混合物を 120 分間かけて連続的に添加し、添加終了後さらに 120 分間保持して、軟質層の重合を完結させた。

[0291] 次に、APS 1.32 g を投入し、5 分間攪拌後に MMA 2106 g、BA 201.6 g からなる単量体の混合物を 20 分間かけて連続的に添加し、添加終了後さらに 20 分間保持して最外硬質層 1 の重合を完結した。

[0292] 次に、APS 1.32 g を投入し、5 分後に MMA 3148 g、BA 201.6 g、および n-OM 10.1 g からなる単量体の混合物を 20 分間かけて連続的に添加し、添加終了後にさらに 20 分間保持した。ついで 95℃ に昇温し 60 分間保持して、最外硬質層 2 の重合を完結させた。

[0293] このようにして得られた重合体ラテックスを、3 質量% 硫酸ナトリウム温水溶液中へ投入して、塩析・凝固させ、次いで、脱水・洗浄を繰り返したのち乾燥し、3 層構造のアクリル粒子 (C1) を得た。吸光度法により平均粒子径を求めたところ 100 nm であった。

[0294] 上記の略号は各々下記材料である。

[0295] MMA ; メチルメタクリレート

MA ; メチルアクリレート

BA ; n-ブチルアクリレート

ALMA ; アリルメタクリレート

PEGDA ; ポリエチレングリコールジアクリレート (分子量 200)

n-OM ; n-オクチルメルカプタン

A P S ; 過硫酸アンモニウム

〔光学フィルムの作製〕

〈光学フィルム 1 の作製〉

(溶融樹脂組成 1)

ダイヤナール B R 8 5 (三菱レイヨン (株) 製) 9 4 質量部

セルロースエステル (セルロースアセテートプロピオネート アシル基総置換度 2. 7 5、アセチル基置換度 0. 1 9、プロピオニル基置換度 2. 5 6、 $M_w = 200000$)

5 質量部

上記調製したアクリル粒子 (C 1) 1 質量部

I r g a n o x 1 0 1 0 (チバ・ジャパン (株) 製) 0. 5 質量部

G S Y - P 1 0 1 (堺化学工業 (株) 製) 0. 0 7 5 質量部

A D K S T A B 2 1 1 2 ((株) A D E K A 製) 0. 0 7 5 質量部

スミライザー G S (住友化学 (株) 製) 0. 2 質量部

紫外線吸収剤 T i 9 2 8 (チバ・ジャパン (株) 製) 1. 5 質量部

マット剤 シーホスター K E P - 3 0 日本触媒 (株) 製

(平均粒径 0. 3 μ m シリカ微粒子) 0. 1 質量部

(光学フィルムの溶融製膜)

上記セルロースエステルとアクリル樹脂を 7 0 ° C、3 時間減圧下で乾燥を行い室温まで冷却した後、マット剤以外の各添加剤を混合した。

[0296] 上記の混合物を図 1 に示す弾性タッチロールを用いた製造装置で製膜した。窒素雰囲気下、2 4 0 ° C にて溶融して流延ダイから第 1 冷却ロール上に押し出し、第 1 冷却ロールとタッチロールとの間にフィルムを挟圧して成形した。また押し出し機 1 中間部のホッパー開口部から、滑り剤としてマット剤を、0. 1 質量部となるよう添加した。

[0297] 流延ダイのギャップの幅がフィルムの幅方向端部から 3 0 mm 以内では 0. 5 mm、その他の場所では 1 mm となるようにヒートボルトを調整した。タッチロールとしては、タッチロールを使用し、その内部に冷却水として 8

0℃の水を流した。

[0298] 流延ダイから押し出された樹脂が第1冷却ロールに接触する位置から第1冷却ロールとタッチロールとのニップの第1冷却ロール回転方向上流端の位置までの、第1冷却ロールの周面に沿った長さLを20mmに設定した。その後、タッチロールを第1冷却ロールから離間させ、第1冷却ロールとタッチロールとのニップに挟圧される直前の溶融部の温度Tを測定した。第1冷却ロールとタッチロールとのニップに挟圧される直前の溶融部の温度Tは、ニップ上流端よりもさらに1mm上流側の位置で、温度計（安立計器株式会社製HA-200E）により測定した。測定の結果、温度Tは141℃であった。タッチロールの第1冷却ロールに対する線圧は14.7N/cmとした。

[0299] さらに、テンターに導入し、巾方向に160℃で1.3倍延伸した後、巾方向に3%緩和しながら30℃まで冷却し、その後クリップから開放し、クリップ把持部を裁ち落とし、フィルム両端に幅10mm、高さ5μmのナールリング加工を施し、巻き取り張力220N/m、テーパー40%で巻芯に巻き取った。巻芯の大きさは、内径152mm、外径165～180mm、長さ1550mmであった。この巻芯母材として、エポキシ樹脂をガラス繊維、カーボン繊維に含浸させたプリプレグ樹脂を用いた。巻芯表面にはエポキシ導電性樹脂をコーティングし、表面を研磨して、表面粗さRaは0.3μmに仕上げた。なお、膜厚は80μm、巻長は3500mとし、光学フィルム101を作製した。

[0300] 〈光学フィルム2～21の作製〉

上記光学フィルム1の作製において、アクリル樹脂（A）、セルロースエステル樹脂（B）の組成比、および添加剤の種類と添加比率を表1に記載のように、及びアクリル樹脂（A）の種類を表2に記載のように代えた以外は同様にして、光学フィルム2～21を作製した。

[0301] 《評価方法》

得られた光学フィルム1～21について、以下の評価を実施した。

[0302] (搬送時破断耐性)

上記光学フィルムの製膜時において、搬送中におけるフィルムの破断の頻度について、下記基準で搬送時破断耐性のランク付けをした。

◎◎：製膜時、搬送時、巻き取り時、フィルム取り扱い時のいずれにおいても破断・切れ目なし。

◎：製膜時、搬送時、巻き取り時、フィルム取り扱い時のいずれにおいても破断は見られないが、巻き取り時に時々切れ目が入る。

○：製膜時、搬送時、巻き取り時、フィルム取り扱い時のいずれにおいても破断は見られないが、巻き取り時にしばしば切れ目が入る。

△：製膜時、搬送時、巻き取り時、フィルム取り扱い時のいずれか1箇所以上において破断が見られる。

×：製膜時、搬送時、巻き取り時、フィルム取り扱い時のいずれにおいても破断が多発。

[0303] (光漏れ耐性)

得られた光学フィルムを、偏光板によるクロスニコル下、すなわち、直交状態（クロスニコル状態）に配置した2枚の偏光子で挟み、一方の偏光板の外側から光を当て、他方の偏光板の外側から目視で観察し、下記基準で光漏れ耐性のランク付けをした。

◎：光の透過はなく、全体に均一な暗視野である

○：部分的に弱いスジ状の明暗が認められる

×：部分的に強いスジ状の明暗が認められる

(偏光子劣化耐性)

上記方法で作製した偏光板について先ず平行透過率と直行透過率を測定し、下記式にしたがって偏光度を算出した。その後各々の偏光板を60℃90%の条件下で1000時間の強制劣化後、再度平行透過率と直行透過率を測定し、下記式に従って偏光度を算出した。偏光度変化量を下記式により求めた。

[0304] 偏光度 $P = \left((H_0 - H_{90}) / (H_0 + H_{90}) \right)^{1/2} \times 100$

偏光度変化量 = $P_0 - P_{1000} H_0$: 平行透過率

H_{90} : 直行透過率

P_0 : 強制劣化前の偏光度

P_{1000} : 強制劣化 1000 時間後の偏光度

◎ : 偏光度変化率 10 % 未満

○ : 偏光度変化率 10 % 以上 25 % 未満

× : 偏光度変化率 25 % 以上

(引張破断伸度)

J I S K 3 1 2 7 に準じて 1 号型試験片を用いて測定した。

[0305] 以上の評価結果等を表 1 及び 2 に示す。

[0306]

[表1]

No.	アクリル 比率(A)	セルロース 比率(B)	Irganox 1010	* 1	* 2	* 3	その他	アクリル 粒子(C)	タッチ ロール	引張 破断 伸び	偏光子 劣化 耐性	光学特性 (光漏れ 耐性)	搬送時 破断 耐性
1	94	5	0.50	—	GSYP101	ADK2112	—	1	有	62	◎	◎	◎◎
2	49	50	0.50	—	GSYP101	ADK2112	—	1	有	65	◎	◎	◎◎
3	95	5	0.25	—	GSYP101	—	—	0	有	52	◎	◎	◎
4	95	5	0.25	—	—	PEP36	—	0	有	50	◎	◎	◎
5	95	5	0.25	Irgafos 168	—	—	—	0	有	48	○	◎	○
6	70	30	0.25	—	GSYP101	ADK2112	—	0	有	48	◎	◎	◎◎
7	69	30	0.25	—	GSYP101	ADK2112	—	1	無	63	◎	○	◎◎
8	69	30	0.25	—	GSYP101	ADK2112	—	1	有	67	◎	◎	◎◎
9	94	5	0.50	—	GSYP101	ADK2112	—	1	有	50	◎	◎	○
10	69	30	0.50	—	GSYP101	ADK2112	—	1	有	42	◎	◎	◎
11	70	30	0.25	—	GSYP101	ADK2112	—	0	有	48	◎	◎	◎
12	95	5	0.50	—	—	—	—	0	有	10	×	○	×
13	95	5	0.50	—	—	—	—	0	有	10	×	○	×
14	0	99	0.50	—	GSYP101	ADK2112	—	1	有	65	○	×	△
15	40	60	0.50	—	GSYP101	ADK2112	—	0	有	45	△	×	△
16	95	5	0.50	—	—	—	Ti144	0	有	20	×	×	×
17	100	0	0.50	—	GSYP101	ADK2112	—	0	有	5	×	△	×
18	95	5	0.50	—	—	—	Irganox PS800FD	0	有	20	×	○	×
19	95	5	0.50	—	—	—	Irganox PS802FD	0	有	20	×	○	×
20	95	5	0.50	—	—	—	TPP	0	有	20	×	○	×
21	70	30	0.00	—	—	—	—	0	有	10	×	○	×

* 1 : ホスフナイト * 2 : ホスホナイト * 3 : ホスフナイト

[表2]

光学フィルム No.	アクリル(A)	重量平均分子量 Mw
1～8、12～20	ダイヤナールBR85*	280000
9	ダイヤナールBR83*	40000
11	アクリベットVH-4*	140000
10、21	アクリベットV*	105000

*三菱レイヨン(株)製

[0308] 表1に示した結果から明らかなように本発明に係る光学フィルムの実施例は、比較例に対し、各評価性能において優れていることが分かる。

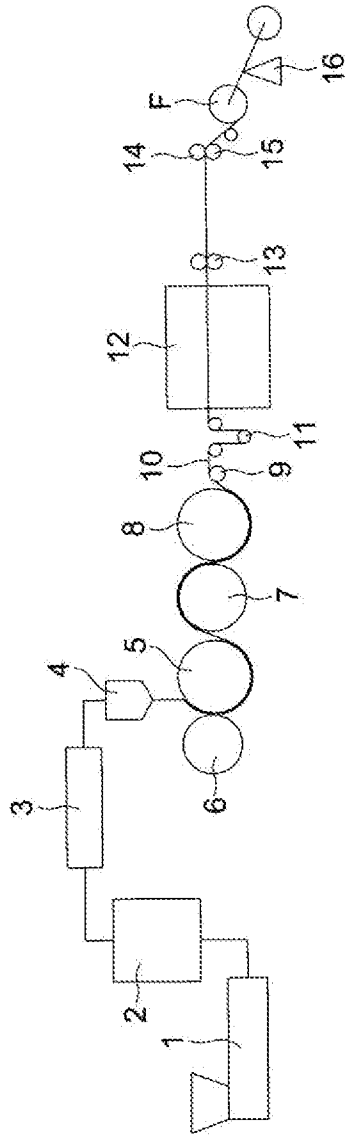
符号の説明

- [0309]
- 1 押出し機
 - 2 フィルター
 - 3 スタチックミキサー
 - 4 流延ダイ
 - 5 回転支持体（第1冷却ロール）
 - 6 挟圧回転体（タッチロール）
 - 7 回転支持体（第2冷却ロール）
 - 8 回転支持体（第3冷却ロール）
 - 9、11、13、14、15 搬送ロール
 - 10 フィルム
 - 12 延伸機
 - 16 巻取り装置

請求の範囲

- [請求項1] アクリル樹脂（A）とセルロースエステル樹脂（B）が、質量比率で50：50～95：5の範囲内において混合されており、かつ、ホスフィナイト、ホスホナイト、及びホスファイトのうちから選ばれるリン系添加剤を含有することを特徴とする光学フィルム。
- [請求項2] 前記リン系添加剤として、ホスファイトとホスホナイトとを含有することを特徴とする請求項1に記載の光学フィルム。
- [請求項3] 前記アクリル樹脂（A）の重量平均分子量（ M_w ）が、110000～1000000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に記載の光学フィルム。
- [請求項4] アクリル粒子（C）を、前記光学フィルムを構成する樹脂の総質量に対して、0.5～30質量%の範囲内で、含有することを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の光学フィルム。
- [請求項5] 請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の光学フィルムの製造方法であって、タッチロールを用いた熔融流延製膜法であることを特徴とする光学フィルムの製造方法。
- [請求項6] 請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の光学フィルムを用いたことを特徴とする偏光板。
- [請求項7] 請求項6に記載の偏光板を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L33/00(2006.01)i, C08K5/53(2006.01)i, C08L1/10(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L33/00, C08K5/53, C08L1/10, G02B5/30, G02F1/1335

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-356658 A (Nippon Carbide Industries Co., Inc.), 13 December, 2002 (13.12.02), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0001], [0040] (Family: none)	1, 2 3-7
Y	JP 2008-158295 A (Nitto Denko Corp.), 10 July, 2008 (10.07.08), Claims; Par. Nos. [0023] to [0028] (Family: none)	3
Y	JP 2008-55890 A (Fujifilm Corp.), 13 March, 2008 (13.03.08), Claims 1, 2; Par. Nos. [0081] to [0083] & US 2007/0281112 A1 & KR 10-2007-0116732 A & CN 101157260 A	4, 5

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
01 October, 2009 (01.10.09)

Date of mailing of the international search report
13 October, 2009 (13.10.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064635

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-119217 A (Kaneka Corp.), 18 May, 1993 (18.05.93), Claims 1, 3; Par. Nos. [0016] to [0018] (Family: none)	6, 7
A	JP 2003-12859 A (Konica Corp.), 05 November, 2003 (05.11.03), Claims; Par. Nos. [0054], [0055] (Family: none)	1-7
A	JP 2008-88417 A (Japan Advanced Institute of Science and Technology), 17 April, 2008 (17.04.08), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 2006-77067 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 23 March, 2006 (23.03.06), Claims; Par. No. [0103] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L33/00(2006.01)i, C08K5/53(2006.01)i, C08L1/10(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L33/00, C08K5/53, C08L1/10, G02B5/30, G02F1/1335

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2002-356658 A（日本カーバイド工業株式会社）2002. 12. 13, 【請求項 1-3】, 【0001】, 【0040】（ファミリーなし）	1, 2 3-7
Y	JP 2008-158295 A（日東電工株式会社）2008. 07. 10, 【特許請求の範囲】, 【0023】 - 【0028】（ファミリーなし）	3
Y	JP 2008-55890 A（富士フイルム株式会社）2008. 03. 13, 【請求項 1, 2】, 【0081】 - 【0083】 & US 2007/0281112 A1 & KR 10-2007-0116732 A & CN 101157260 A	4, 5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 1 0 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 0 . 2 0 0 9

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）

渡 邊 勇

2 0

3 0 1 2

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
Y	JP 5-119217 A (鐘淵化学工業株式会社) 1993. 05. 18, 【請求項 1, 3】, 【0016】 - 【0018】 (ファミリーなし)	6, 7
A	JP 2003-12859 A (コニカ株式会社) 2003. 11. 05, 【特許請求の範囲】, 【0054】 , 【0055】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2008-88417 A (国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学) 2008. 04. 17, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2006-77067 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2006. 03. 23, 【特 許請求の範囲】 , 【0103】 (ファミリーなし)	1-7