

(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
2011年9月1日(01.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/104855 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) C08L 1/10 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/053057
- (22) 国際出願日: 2010年2月26日(26.02.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (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2970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): 高木 隆裕 (TAKAGI Takahiro) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地コニカミノルタオプト株式会社内 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, 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, 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: RETARDATION FILM AND METHOD FOR PRODUCING RETARDATION FILM

(54) 発明の名称: 位相差フィルム、位相差フィルムの製造方法

(57) Abstract: In order to provide a long retardation film that is physically stable under both the environmental conditions during production and during processing, disclosed is an elongated retardation film—which uses cellulose acetate and of which the retardation (Ro) in the in-plane direction represented by the belowmentioned formula is 30-150 nm and the ratio (Rth/Ro) of the retardation (Rth) in the direction of thickness to the aforementioned retardation (Ro) in the in-plane direction is greater than 0.8—characterized by the degree of acetyl group substitution of the aforementioned cellulose acetate being between 2.1 and 2.6 inclusive, and by the ratio (tear strength in the MD direction / tear strength in the TD direction) between the tear strength in the lengthwise direction (MD direction) of the aforementioned retardation film and the tear strength in the widthwise direction (TD direction) of same being 0.8-1.2 under both conditions of 23°C/55%RH and 60°C/10%RH. $Ro=(nx-ny) \times d$, $Rth=\{(nx+ny)/2-nz\} \times d$

(57) 要約: 本発明の目的は、製造時および加工時のいずれの環境条件においても、物理的に安定な長尺位相差フィルムを提供することにある。本発明の目的は、下記式で表される面内方向のレターデーションRoが30~150nmであり、厚み方向のレターデーションRthと前記面内方向のレターデーションRoとの比Rth/Roが0.8より大きく、セルロースアセテートを使用した長尺状位相差フィルムであって、前記セルロースアセテートのアセチル基置換度が2.1以上2.6以下であり、23°C55%RHおよび60°C10%RHの条件での前記位相差フィルムの長尺方向(MD方向)の引裂き強度と、同幅手方向(TD方向)の引裂き強度との比:(MD方向の引裂き強度/TD方向の引裂き強度)が、いずれも0.8~1.2であることを特徴とする長尺状位相差フィルムによって達成された。 $Ro=(nx-ny) \times d$ $Rth=\{(nx+ny)/2-nz\} \times d$

WO 2011/104855 A1

明 細 書

発明の名称：位相差フィルム、位相差フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セルロースアセテートフィルムを用いた位相差フィルム、それを用いた偏光板および液晶表示装置およびセルロースアセテートフィルムの製造方法に関し、特に液晶表示装置用の位相差フィルムとして用いられた際に、十分な光学補償機能を示すことで視野角特性を改善することが可能であるととも、優れたコントラストを示し、さらに物理的な等方性にも優れる位相差フィルム、それを用いた偏光板および液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置は、低電圧・低消費電力で小型化・薄膜化が可能など様々な利点からパーソナルコンピューターや携帯機器のモニター、テレビ用途に広く利用されている。

[0003] 特に、大画面で様々な角度から見るのが想定されるテレビ用途の液晶表示装置は視野角依存性に対する要求が厳しく、最近ではモニター用途の液晶表示装置に対する要求性能も高まっている。

[0004] そのため、液晶セル内の液晶の配列状態を工夫することで視野角依存性を低減された様々なモードが提案され、例えば、IPS (In-Plane Switching) モード、OCB (Optically Compensatory Bend) モード、VA (Vertically Aligned) モードなど、液晶表示装置が様々な研究されている。

[0005] 通常、液晶表示装置は液晶セル、視野角特性を改善するための位相差フィルム（位相差板ともいう）、偏光板から構成される。

[0006] 位相差フィルムは画像着色を解消したり、視野角を拡大するために用いられており、樹脂フィルムを延伸して複屈折性を付与したフィルムを偏光板に貼り付けて用いたり、等方性の偏光板用保護フィルムに任意の方向に液晶分子を配向させた液晶層を設けることで位相差フィルムとしての複屈折性を付与する技術などが知られている。

- [0007] しかしながら、これらの技術は位相差フィルムや位相差層を偏光板用保護フィルムとは別に設ける必要があり、偏光板の製造方法が複雑化してコストが増大するという問題があった。
- [0008] それに対し、偏光板用の保護フィルムとして広く用いられているセルロースエステルフィルムに位相差フィルムとしての機能も付与することで簡素な構成で視野角特性を改善可能な偏光板を製造可能な位相差フィルムが提案されている（例えば、特許文献1、特許文献2）。
- [0009] 特許文献1ではセルロースの混合脂肪酸エステルフィルムを幅手方向に延伸した位相差フィルムをVAモードの液晶セルに適用し、視野角を広げる技術が開示されている。
- [0010] また、引用文献2では、セルローストリアセテートにリターデーション上昇剤を添加することで、所望の位相差値を付与した位相差フィルムについて記載されている。
- [0011] しかし、上述のような位相差フィルムとしての機能をセルロースエステルフィルムに付与するためには、所望の面内および深さ方向のリターデーションを得るために、高倍率の延伸を施すか、または引用文献2のようにリターデーション上昇剤のような添加剤を付加することが必要であった。
- [0012] しかしながら、このようなセルロースエステルフィルムは、高延伸することが必要となるため、通常位相差フィルムの長尺方向（以下、MD方向ともいう）および幅手方向（以下、TD方向ともいう）の物理特性が大きく異なってしまうことがあった。
- [0013] 一方、液晶表示装置においては、液晶セルの両面にそれぞれ1枚の偏光板を使用する必要があり、それぞれの偏光板は、通常偏光子の吸収軸が直交するように配置される。
- [0014] また、それぞれの偏光板の液晶セル側には位相差フィルムが配されるが、液晶セルを挟んだ2枚の位相差フィルムは偏光子と同様にそれぞれ面内位相差の方向が互いに直交するように配置される必要がある。
- [0015] 上記のように、位相差フィルムの物理的な特性がMD方向とTD方向で異

なってしまうと、偏光板を液晶セルの形状に断裁する場合にそれぞれの偏光板によって加工条件を調整することが必要となったり、偏光板を液晶セルに貼り合わせる際にそれぞれ異なる条件で貼り合わせる必要があるため、加工安定性の観点で課題があった。

[0016] この課題に対し、位相差フィルム加工条件雰囲気下でMD方向、TD方向の物性をより等しくするための技術が提案されている（特許文献3）。

[0017] しかしながら、近年の偏光板の薄膜化への要望に伴い、位相差フィルムの加工時だけでなく、長尺状位相差フィルムの製造時にも破断等の問題が発生しやすくなり、製造時および加工時でのいずれの環境条件においても改善が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0018] 特許文献1：特許第4337345号公報

特許文献2：欧州特許0911656A2号明細書

特許文献3：特開2010-1383号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0019] 本発明の目的は、製造時および加工時のいずれの環境条件においても、物理的に安定な長尺位相差フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0020] 本発明の目的は、下記によって達成された。

[0021] 1. 下記式で表される面内方向のレターデーション R_o が $30 \sim 150 \text{ nm}$ であり、厚み方向のレターデーション R_{th} と前記面内方向のレターデーション R_o との比 R_{th}/R_o が 0.8 より大きく 5 より小さい、セルロースアセテートを使用した長尺状位相差フィルムであって、前記セルロースアセテートのアセチル基置換度が 2.1 以上 2.6 以下であり、 $23^\circ\text{C} 55\% \text{ RH}$ および $60^\circ\text{C} 10\% \text{ RH}$ の条件での前記位相差フィルムの長尺方向（M

D方向)の引裂き強度と、同幅手方向(TD方向)の引裂き強度との比:(MD方向の引裂き強度/TD方向の引裂き強度)が、いずれも0.8~1.2であることを特徴とする位相差フィルム。

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

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

なお、dは位相差フィルムの厚さ(nm)を表し、 n_x はフィルムの面内の最大の屈折率を、 n_y はフィルム面内で n_x の方向に直角な方向の屈折率を、 n_z は厚み方向におけるフィルムの屈折率を表す。波長は590nmである。

[0022] 2. 該位相差フィルムにおいて、フィルム搬送方向(MD方向)の引裂き強度と、同幅手方向(TD方向)の引裂き強度が共に、60°C10%RHでは、30mN以上120mN以下であることを特徴とする前記1に記載の位相差フィルム。

[0023] 3. アセチル基置換度が2.1以上2.6以下であるセルロースアセテートドープを調製し、該ドープを金属支持体上に流延し、流延膜を支持体上からフィルムとして剥離し、剥離したフィルムの幅手方向両端部をテンターにより把持しフィルムの幅保持を行なうとともにフィルムを乾燥させ、フィルムをテンターから離脱後さらに乾燥する位相差フィルムの製造方法であって、フィルムの幅手方向両端部を把持している区間において乾燥温度が140°C~200°Cの範囲であり、フィルム幅方向にかかるテンションが30N/m以上100N/m未満であることを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

発明の効果

[0024] つまり、本発明者らの検討の結果、アセチル基置換度が2.1以上2.6以下のセルロースアセテートに特定の添加剤を含有させ、所定の範囲の製造条件を用いることで、製造時および加工時のいずれの条件であっても、面内位相差 R_o が30~150nmであり、厚み方向の位相差 R_{th} と前記面内位相差 R_o との比 R_{th}/R_o が0.8より大きく5より小さい位相差フィ

ルムを、長尺方向と幅手方向の物理特性を大きく異ならせることなく製造可能なことが見出した。

- [0025] 具体的には、物理特性の指標として引裂き強度を用いた場合、長尺方向（MD方向ともいう）と幅手方向（TD方向ともいう）の引裂き強度の比（MD方向の引裂き強度／TD方向の引裂き強度）が0.8～1.2に保たれた位相差フィルムを得ることができることを見出した。

図面の簡単な説明

- [0026] [図1] スライドガラス上にグリセリンを滴下した状態を示す模式図である。
[図2] グリセリン上に試料フィルムを置いた状態を示す模式図である。
[図3] 試料フィルム上にグリセリンを滴下した状態を示す模式図である。
[図4] グリセリン上にカバーガラスを置いた状態を示す模式図である。
[図5] 本発明の位相差フィルムを使用した液晶表示装置の概略図である。

発明を実施するための形態

- [0027] 以下、本発明を詳細に説明する。

<位相差フィルム>

本発明の位相差フィルムは、下記式で表される面内方向のレターデーション R_o が30～150nmであり、厚み方向のレターデーション R_{th} と前記面内方向のレターデーション R_o との比 R_{th}/R_o が0.8より大きく、セルロースアセテートを使用した長尺状位相差フィルムであって、前記セルロースアセテートのアセチル基置換度が2.1以上2.6以下であり、23℃55%RHおよび60℃10%RHの条件での前記位相差フィルムの長尺方向（MD方向）の引裂き強度と、同幅手方向（TD方向）の引裂き強度との比：（MD方向の引裂き強度／TD方向の引裂き強度）が、いずれも0.8～1.2であることを特徴とする。

<引き裂き強度>

通常の位相差フィルムは、レターデーションの調整のため製造工程において延伸処理がされ、そのためMD方向とTD方向の物理特性の相違が発生するが、本発明のセルロースアセテートを使用することにより、レターデーシ

オンを発現させながらも製造時および加工時においてMD方向とTD方向の物理特性を均等とすることができる。

[0028] つまり、 $23^{\circ}\text{C}55\%\text{RH}$ および $60^{\circ}\text{C}10\%\text{RH}$ の条件での長尺方向（MD方向）の引裂き強度と、同幅手方向（TD方向）の引裂き強度との比： $(\text{MD方向の引裂き強度}/\text{TD方向の引裂き強度})$ が、いずれも $0.8\sim 1.2$ である。

[0029] 引き裂き強度は、 $23^{\circ}\text{C}55\%\text{RH}$ では、 40mN 以上 150mN 以下であり、好ましくは 50mN 以上 130mN 以下である。 $60^{\circ}\text{C}10\%\text{RH}$ では、 30mN 以上 120mN 以下、好ましくは 40mN 以上 120mN 以下である。

[0030] 引き裂き強度は、エレメンドルフ法JIS K 7128/2-1991に準じ、東洋精機（株）製軽加重引き裂き装置で、それぞれの条件下測定することができる。

<レターデーション R_o 、 R_{th} >

本発明の位相差フィルムは、VAに適して使用されるため、面内レターデーション R_o が $30\sim 150\text{nm}$ の範囲であり、厚み方向のレターデーション R_{th} と面内方向のレターデーション R_o との比である R_{th}/R_o が 0.8 より大きく 5 より小さい。さらには、 1.5 より大きく 4 より小さいことが好ましい。

[0031] 本発明においては、 R_o は 40nm 以上 100nm 以下の範囲にあることが好ましい。は 40nm 以上 80nm 以下であることがさらに好ましく、 45nm 以上 60nm 以下であることが特に好ましい。

[0032] R_{th} は 90nm 以上 300nm 以下の範囲にあることが好ましく、 90nm 以上 200nm 以下であることがさらに好ましく、 100nm 以上 130nm 以下であることが特に好ましい。

[0033] レターデーションは、KOBRA・21ADH（王子計測機器（株）製）によって測定することができる。

<セルロースアセテート>

本発明のセルロースアセテートは、アセチル基置換度が2.1～2.6であることを特徴とする。アセチル基置換度は、ASTM-D817-96に規定の方法により求めたものである。

[0034] 本発明のセルロースアセテート α は、6%粘度が70～250 mPa・sであることが好ましく、さらに好ましくは80～220 mPa・sである。

[0035] 6%粘度は、以下の方法により測定することができる。

[0036] (6%粘度の測定方法)

本発明において6%粘度とは、セルロースアセテート6質量%濃度の95%アセトン溶液を25°C±1°Cに条件においてオストワルド粘度計で測定したものである。

[0037] 三角フラスコに乾燥試料3.00 g、95%アセトン水溶液を39.90 g入れ、密栓して約1.5時間攪拌する(6質量/容積%の溶液)。その後、回転振盪機で約1時間振盪して完溶させる。得られた6質量/容積%の溶液を所定のオストワルド粘度計の標線まで移し、25±1°Cで約15分間整温する。計時標線間の流下時間を測定する。

[0038] 次式により6%粘度を算出する。

[0039]
$$6\% \text{粘度 (mPa} \cdot \text{s)} = \text{流下時間 (s)} \times \text{粘度計係数}$$

粘度計係数は、粘度計校正用標準液を用いて上記と同様の操作で流下時間を測定して求める。

[0040]
$$\text{粘度計係数} = \{ \text{標準液絶対粘度 (mPa} \cdot \text{s)} \times \text{溶液の密度 (0.827 g/cm}^3 \text{)} \} / \{ \text{標準液の密度 (g/cm}^3 \text{)} \times \text{標準液の流下時間 (s)} \}$$

本発明のセルロースアセテートには、6%粘度がセルロースアセテート α よりも小さいことを特徴とし、好ましくは、40～80 mPa・sである。セルロースアセテートをさらに混合することができる。

[0041] 本発明のセルロースアセテートは、慣用の方法、例えば、硫酸触媒法、酢酸法、メチレンクロライド法などの方法で製造でき、原材料を木材パルプとすることが好ましい。

[0042] セルロースアセテートは、通常、パルプ(セルロース)を酢酸などにより

活性化処理（活性化工程）した後、硫酸触媒を用いて無水酢酸によりトリアセテートを調製し（酢化工程）、ケン化（加水分解）・熟成により酢化度を調整する（ケン化・熟成工程）ことにより製造できる。

- [0043] この方法において、活性化工程は、例えば、酢酸や含水酢酸の噴霧、酢酸や含水酢酸への浸漬などにより、パルプ（セルロース）を処理することにより行うことができ、酢酸の使用量は、パルプ（セルロース）100質量部に対して10～100質量部、好ましくは20～80質量部、さらに好ましくは30～60質量部程度である。
- [0044] 酢化工程（アセチル化工程）における無水酢酸の使用量は、前記酢化度となる範囲で選択でき、例えば、パルプ（セルロース）100質量部に対して230～300質量部、好ましくは240～290質量部、さらに好ましくは250～280質量部程度である。
- [0045] 酢化工程において、通常、溶媒として酢酸が使用される。酢酸の使用量は、例えば、パルプ（セルロース）100質量部に対して200～700質量部、好ましくは300～600質量部、さらに好ましくは350～500質量部程度である。
- [0046] アセチル化又は熟成触媒としては、通常、硫酸が使用される。硫酸の使用量は、通常、セルロース100質量部に対して、1～15質量部、好ましくは5～15質量部、特に5～10質量部程度である。また、ケン化・熟成は、例えば、温度50～70℃程度で行うことができる。
- [0047] セルロースアセテートの光学的特性を改善するため、セルロースアセテートの製造工程のうち適当な段階、例えば、酢化やケン化・熟成終了後、生成したセルロースアセテートを酸化剤で処理してもよい。
- [0048] 酸化剤としては、例えば、過酸化水素；過ギ酸，過酢酸，過安息香酸などの過酸；過酸化ジアセチルなどの有機過酸化物などが例示できる。酸化剤は単独で又は二種以上使用できる。
- [0049] 好ましい酸化剤には、セルロースアセテートからの除去が容易であり、かつ残留性が小さな酸化剤、例えば、過酸化水素、過ギ酸、過酢酸が含まれ、

過酸化水素や過酢酸が特に好ましい。酸化剤の使用量は、所望する光学的特性のレベルに応じて選択でき、例えば、セルロースアセテート100質量部に対して、0.01~5質量部、好ましくは0.1~2.5質量部、特に0.1~1質量部程度である。

[0050] 酸化剤による処理は、酸化剤の種類に応じて、例えば、20~100℃、好ましくは30~70℃程度で行うことができる。

[0051] 本発明のセルロースアセテートは酢酸セルロースL-30、L-40、L-50、L-70（ダイセル化学工業（株）製）、Ca398-6、Ca398-10、Ca398-30、Ca394-60S（イーストマンケミカルジャパン（株）製）等の市販品を使用することができる。

<添加剤>

本発明の位相差フィルムは、下記の糖エステル化合物、および一般式（1）で表されるポリエステルDをセルロースエステルに含有させることによって得ることができる。

<糖エステル化合物>

エステル化の割合としては、ピラノース構造またはフラノース構造内に存在するOH基の60%以上であることが好ましく、75%以上であることがさらに好ましい。

[0052] 本発明で好ましく用いられる糖の例としては、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。

[0053] グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、キシロース、あるいはアラビノース、ラクトース、スクロース、ニストース、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。

[0054] このほか、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。

[0055] 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。

- [0056] 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、さらに好ましくは、スクロースである。
- [0057] 本発明ピラノース構造またはフラノース構造中のOH基のすべてもしくは一部をエステル化するのに用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。用いられるカルボン酸は1種類でもよいし、2種以上の混合であってもよい。
- [0058] 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。
- [0059] 好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、酢酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。
- [0060] 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、またはそれらの誘導体を挙げることができ、より、具体的には、キシリル酸、ヘメリト酸、メシチレン酸、プレーニチル酸、 γ -イソジュリル酸、ジュリル酸、メシト酸、 α -イソジュリル酸、クミン酸、 α -トル

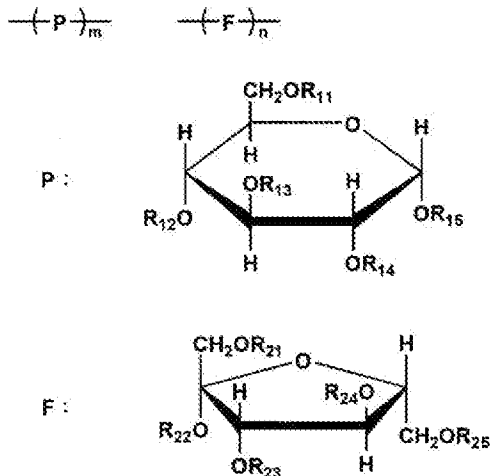
イル酸、ヒドロアトロパ酸、アトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、サリチル酸、*o*-アニス酸、*m*-アニス酸、*p*-アニス酸、クレオソート酸、*o*-ホモサリチル酸、*m*-ホモサリチル酸、*p*-ホモサリチル酸、*o*-ピロカテク酸、 β -レソルシル酸、バニリン酸、イソバニリン酸、ベラトルム酸、*o*-ベラトルム酸、没食子酸、アサロン酸、マンデル酸、ホモアニス酸、ホモバニリン酸、ホモベラトルム酸、*o*-ホモベラトルム酸、フタロン酸、*p*-クマル酸を挙げることができるが、特に安息香酸が好ましい。

[0061] 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。

[0062] 本発明の糖エステル化合物は、下記一般式(A)で表されるピラノース構造またはフラノース構造の少なくとも1種を1個以上12個以下縮合した化合物である。ただし、 $R_{11} \sim R_{15}$ 、 $R_{21} \sim R_{25}$ は、炭素数2~22のアシル基または水素原子を、 m 、 n はそれぞれ0~12の整数、 $m+n$ は1~12の整数を表す。

[0063] [化1]

一般式(A)



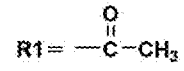
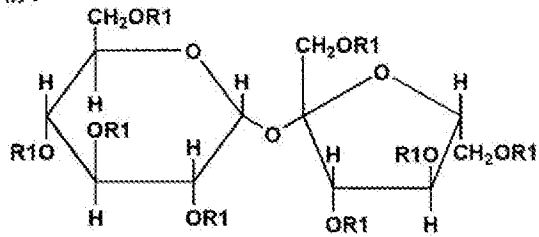
[0064] $R_{11} \sim R_{15}$ 、 $R_{21} \sim R_{25}$ は、ベンゾイル基、水素原子であることが好ましい。ベンゾイル基はさらに置換基 R_{26} (p は0~5)を有していてもよく、例えばアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、フェニル基が挙げられ、さらにこれらのアルキル基、アルケニル基、フェニル基は置換基を有していてもよい。オリゴ糖も本発明のエステル化合物と同様な方法で製造することができる。

[0065] 以下に、本発明の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。

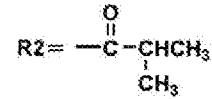
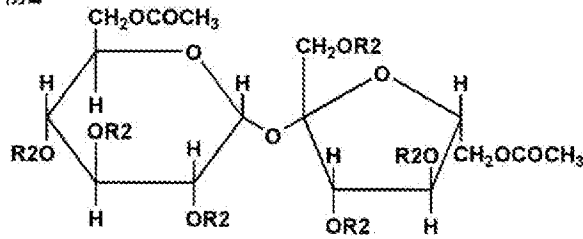
[0066]

[化2]

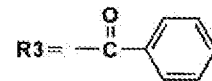
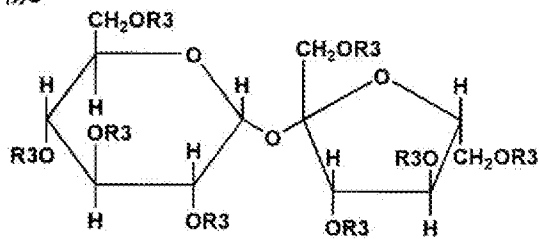
化合物1



化合物2

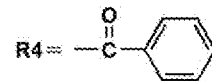
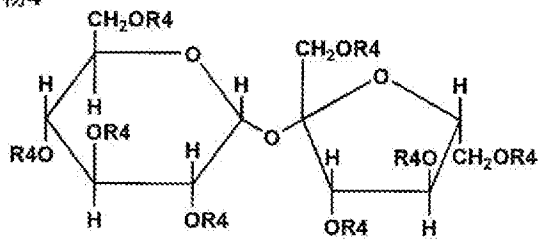


化合物3



平均置換度7.0

化合物4

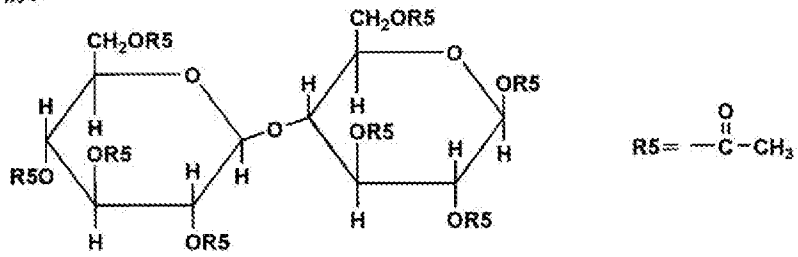


平均置換度6.5

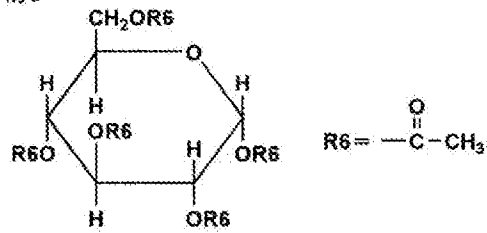
[0067]

[化3]

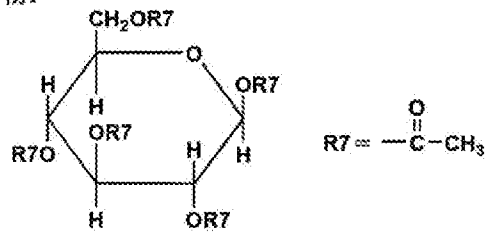
化合物5



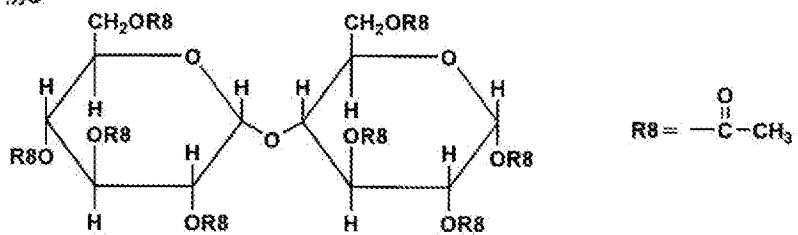
化合物6



化合物7



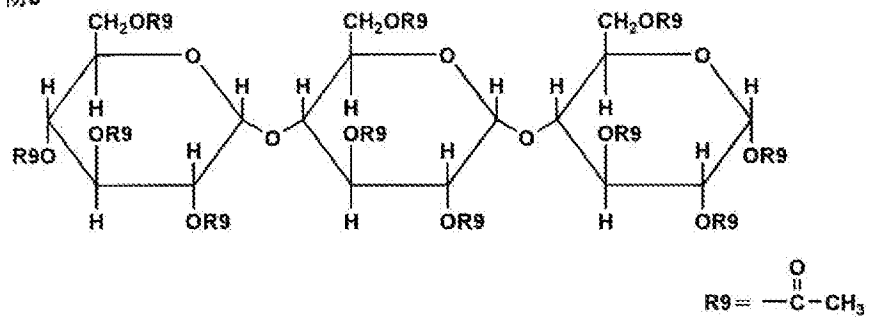
化合物8



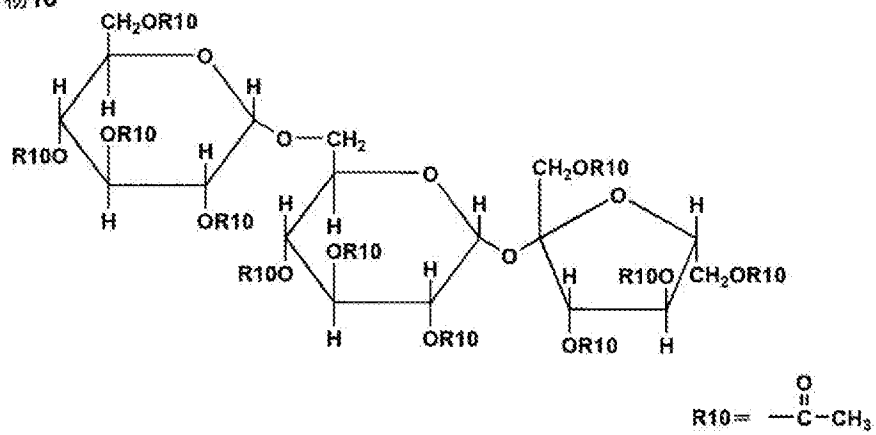
[0068]

[化4]

化合物9



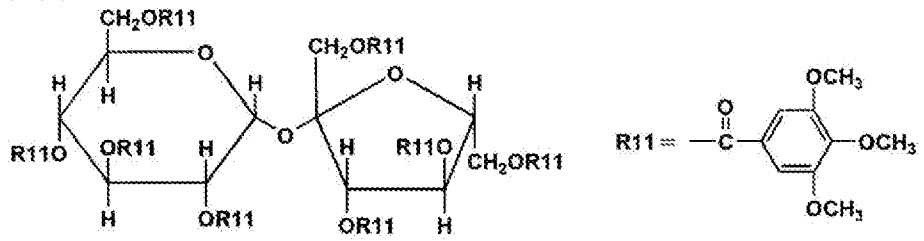
化合物10



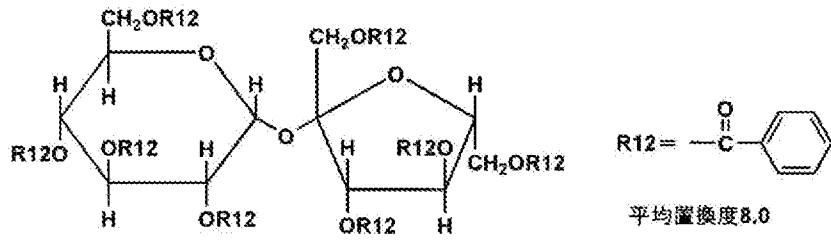
[0069]

[化5]

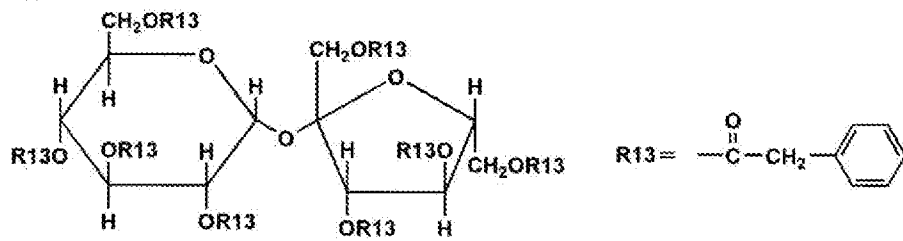
化合物11



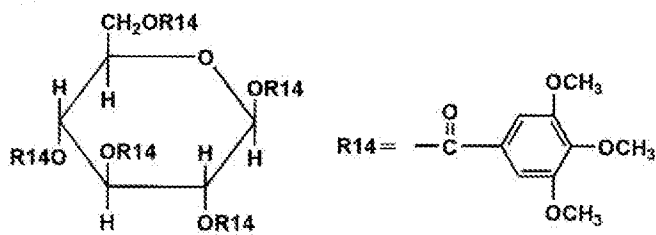
化合物12



化合物 13



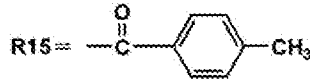
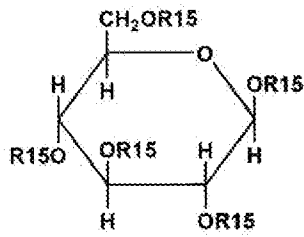
化合物14



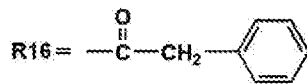
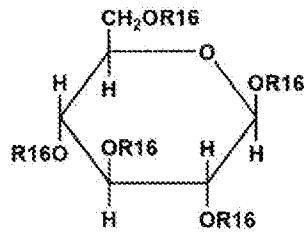
[0070]

[化6]

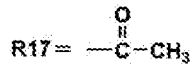
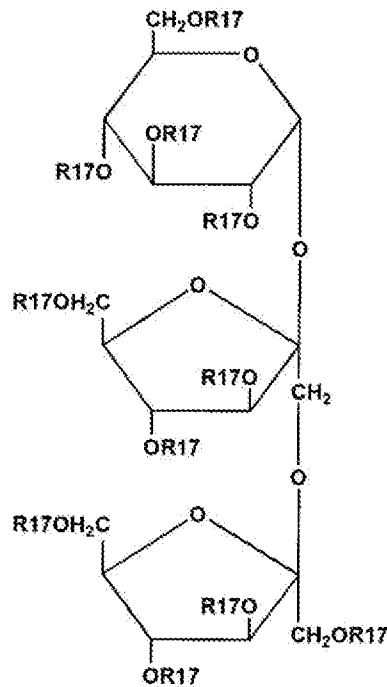
化合物15



化合物16



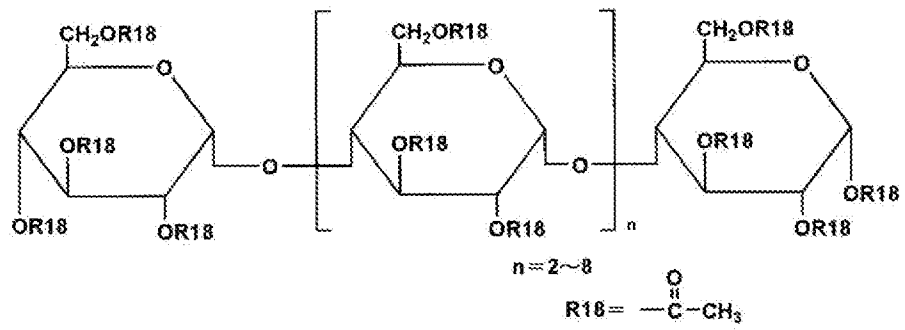
化合物17



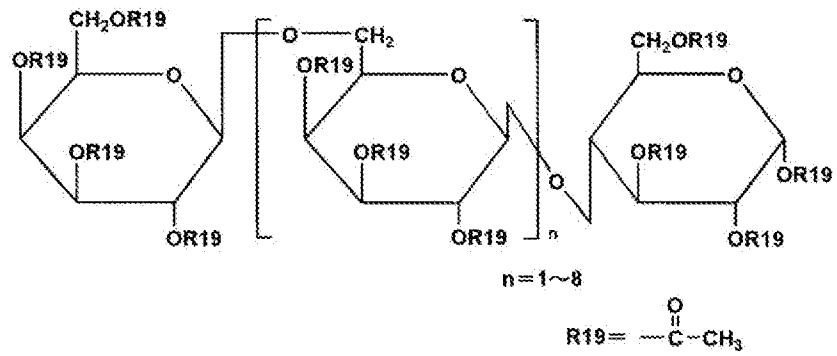
[0071]

[化7]

化合物18



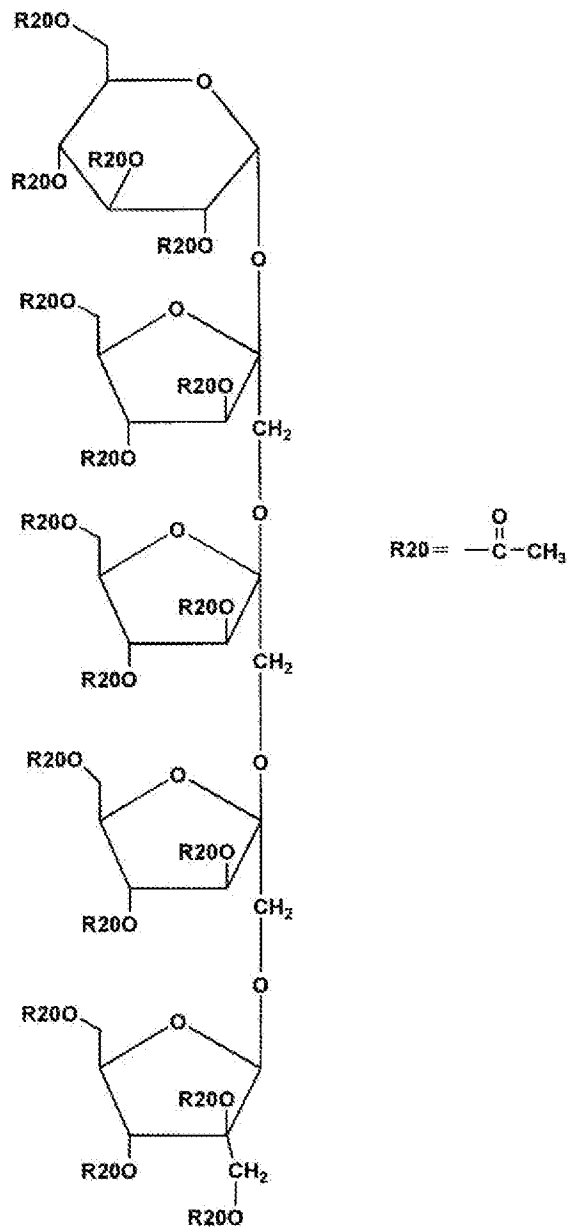
化合物19



[0072]

[化8]

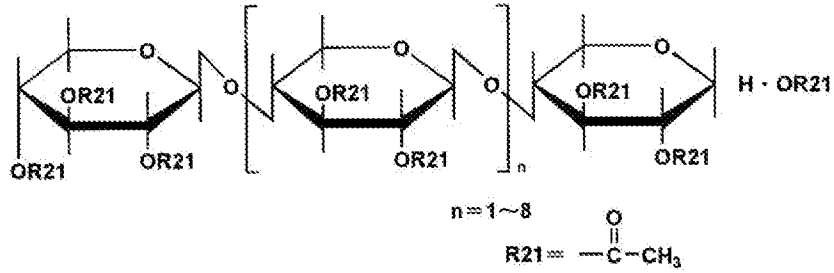
化合物20



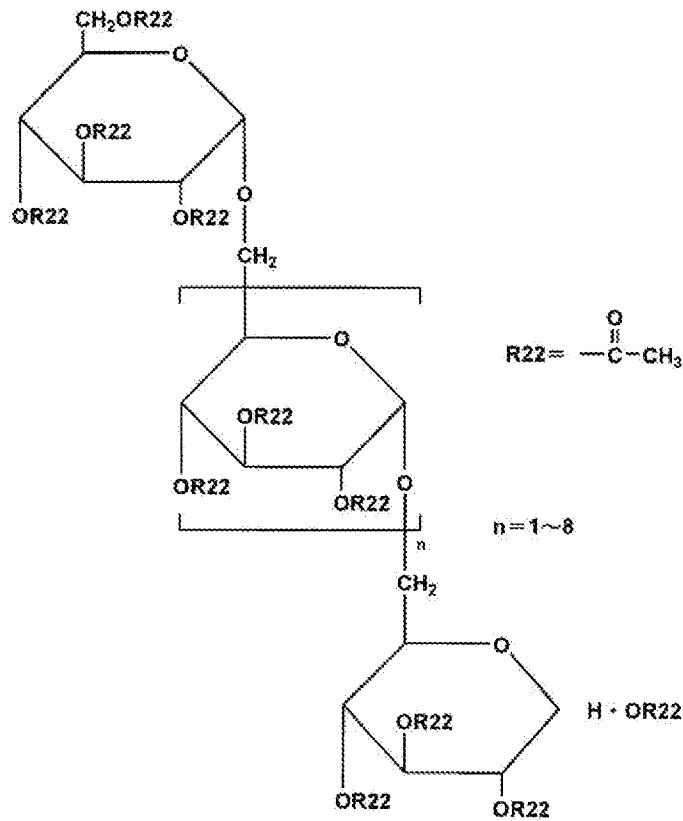
[0073]

[化9]

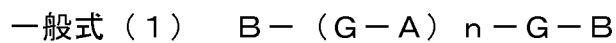
化合物21



化合物22



[0074] <ポリエステルD>



(式中、Bはアリアルカルボン酸残基、Gは炭素数2～12のアルキレングリコール残基または炭素数6～12のアリアルグリコール残基または炭素数が4～12のオキシアルキレングリコール残基、Aは炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸残基または炭素数6～12のアリアルジカルボン酸残基)

を表し、またnは1以上の整数を表す。)

一般式(1)中、Bで示されるベンゼンモノカルボン酸残基とGで示されるアルキレングリコール残基またはオキシアルキレングリコール残基またはアリアルグリコール残基、Aで示されるアルキレンジカルボン酸残基またはアリアルジカルボン酸残基とから構成されるものであり、通常のポリエステル系可塑剤と同様の反応により得られる。

- [0075] 本発明で使用されるポリエステルDのアリアルカルボン酸成分としては、例えば、安息香酸、パラターシャリブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、ノルマルプロピル安息香酸、アミノ安息香酸、アセトキシ安息香酸等があり、これらはそれぞれ1種または2種以上の混合物として使用することができる。
- [0076] 本発明で用いられる位相差フィルムに好ましく用いることのできるポリエステルDの炭素数2~12のアルキレングリコール成分としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、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-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル1,3-ペンタンジオール、2-エチル1,3-ヘキサンジオール、2-メチル1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-オクタデカンジオール等があり、これらのグリコールは、1種または2種以上の混合物として使用される。
- [0077] 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。
- [0078] また、上記芳香族末端エステルの炭素数4~12のオキシアルキレングリ

コール成分としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等があり、これらのグリコールは、1種または2種以上の混合物として使用できる。

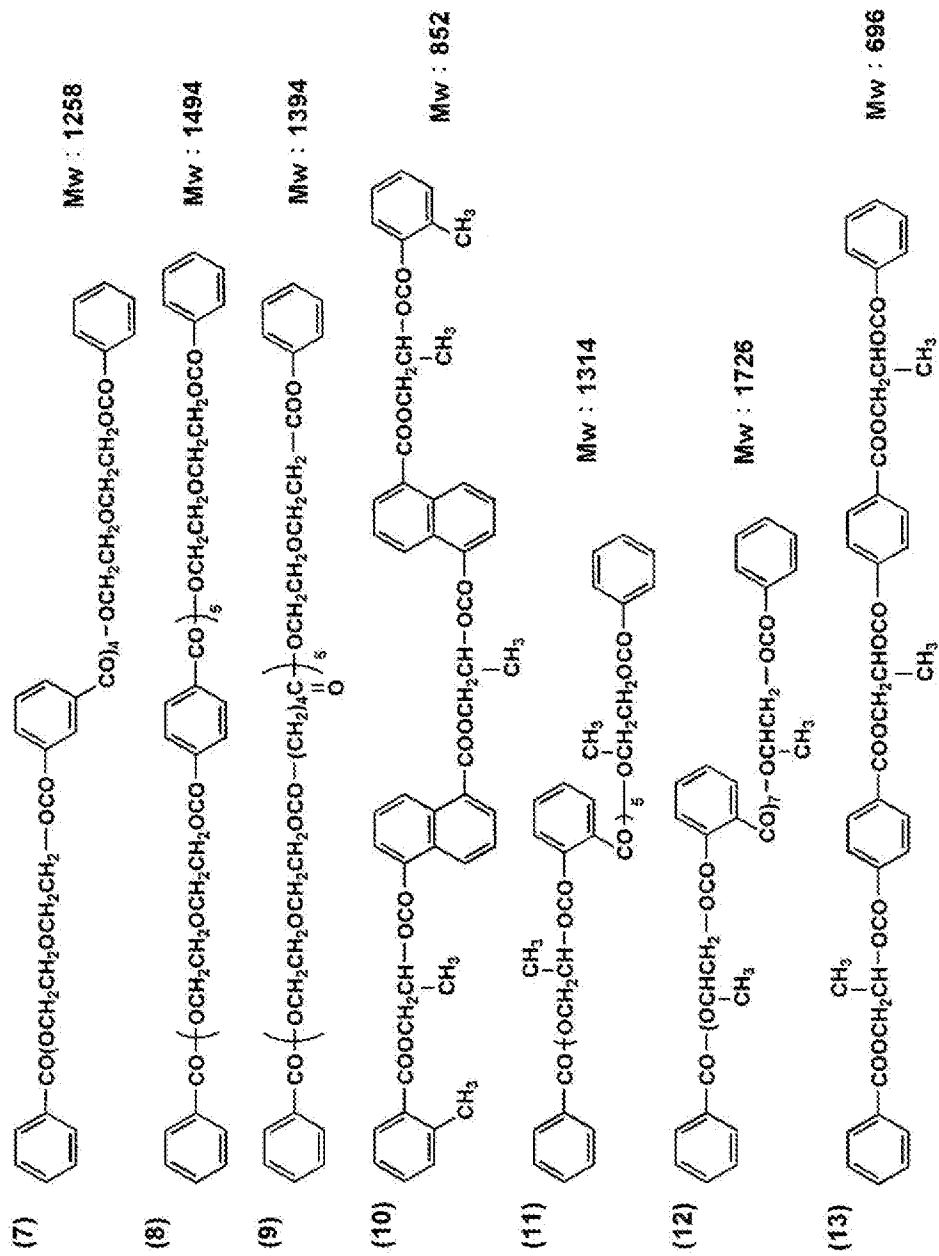
[0079] 芳香族末端エステルの炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等があり、これらは、それぞれ1種または2種以上の混合物として使用される。炭素数6～12のアリーレンジカルボン酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1,5ナフタレンジカルボン酸、1,4ナフタレンジカルボン酸等がある。

[0080] 位相差フィルムに使用されるポリエステルDは、数平均分子量が、好ましくは300～1500、より好ましくは400～1000の範囲が好適である。また、その酸価は、0.5mg KOH/g以下、水酸基価は25mg KOH/g以下、より好ましくは酸価0.3mg KOH/g以下、水酸基価は15mg KOH/g以下のものである。

[0081] 以下に、本発明に用いることのできる一般式(1)に示す構造の芳香族末端エステル系可塑剤の具体的化合物を示すが、本発明はこれに限定されない。

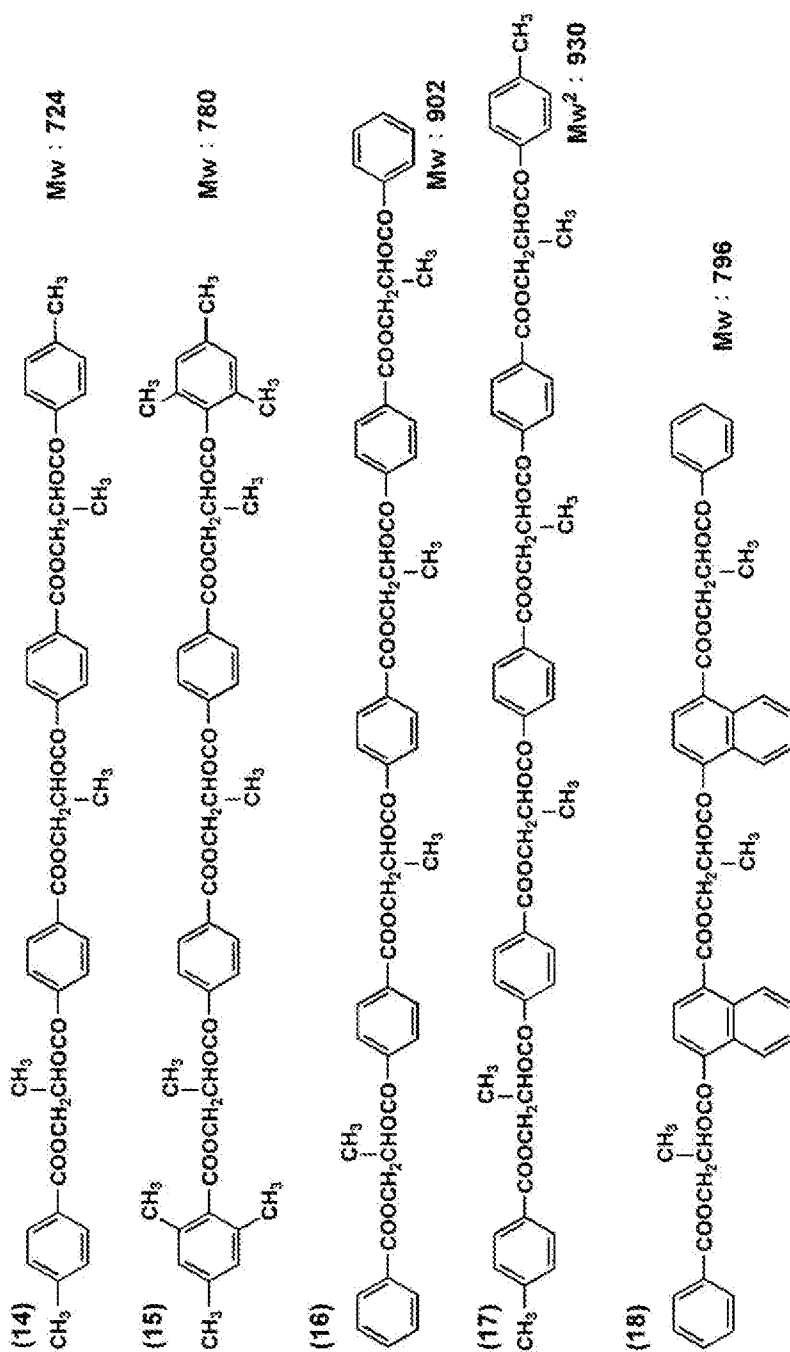
[0082]

[化11]



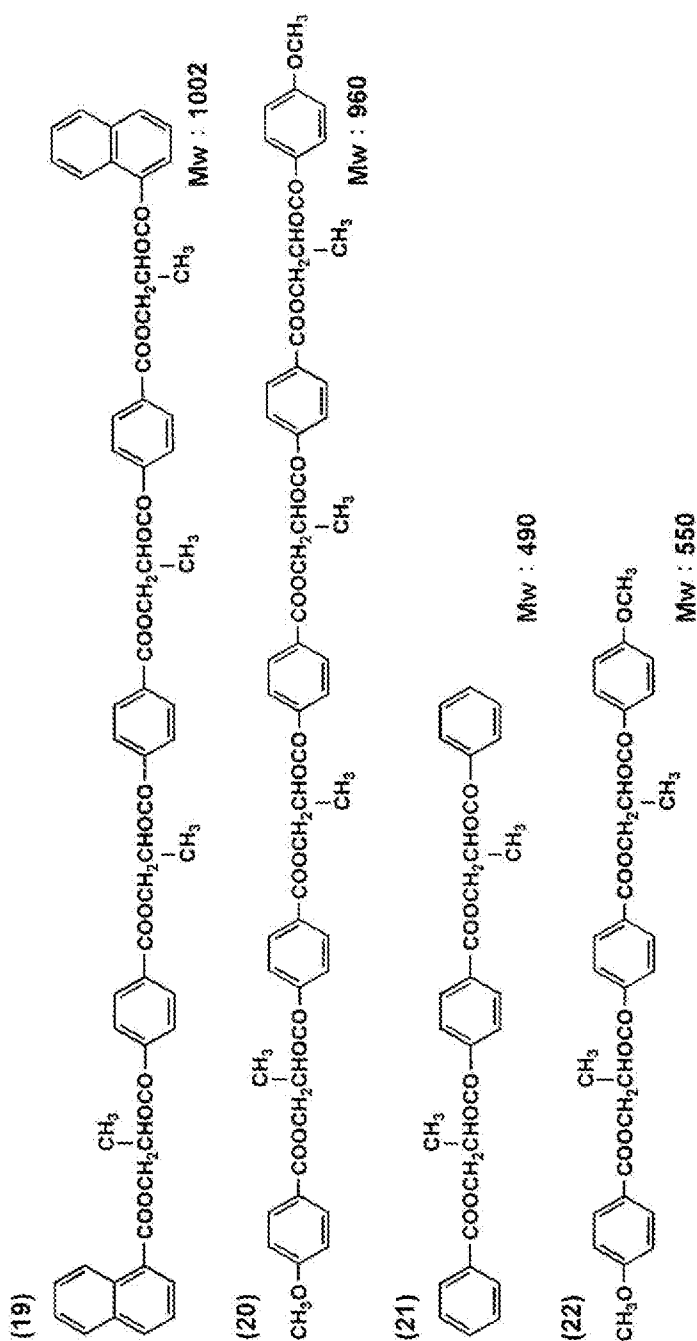
[0084]

[化12]



[0085]

[化13]



[0086] <その他の添加剤>

(可塑剤)

本発明の位相差フィルムには、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、グリコレート系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤

、リン酸エステル系可塑剤の可塑剤も好ましく用いることができる。

[0087] その他のカルボン酸エステルの例には、トリメチロールプロパントリベンゾエート、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、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。ポリエステル系可塑剤として脂肪族二塩基酸、脂環式二塩基酸、芳香族二塩基酸等の二塩基酸とグリコールの共重合ポリマーを用いることができる。

[0088] 脂肪族二塩基酸としては特に限定されないが、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸、1, 4-シクロヘキシルジカルボン酸等を用いることができる。グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール等を用いることができる。

[0089] これらの二塩基酸及びグリコールはそれぞれ単独で用いてもよいし、二種以上混合して用いてもよい。

[0090] これらの可塑剤の使用量は、フィルム性能、加工性等の点で、セルロースエステルに対して1質量%~20質量%が好ましく、特に好ましくは、3質量%~13質量%である。

[0091] (金属塩)

このようなセルロースアセテートは、通常、安定性を向上させるため、耐熱安定剤、例えば、アルカリ金属（リチウム、カリウム、ナトリウムなど）又はその塩やその化合物、アルカリ土類金属（カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムなど）又はその塩やその化合物を含有している。

[0092] 通常のセルロースアセテートに含まれるカルシウム等のアルカリ土類金属は、セルロースアセテート1グラムあたり30~200ppm程度である。

[0093] なお、セルロースアセテート中の金属塩の含有量は、次のような方法により定量できる。

〈金属塩（カルシウム）の含有量測定〉

（前処理・測定）

試料約500mgを裁断し、密封式マイクロ波試料分解装置の分解管に入れ関東化学株式会社製硝酸（超高純度試薬）8mlを加え、湿式分解した試料を作成し、試料をポリプロピレン製容器に移し、超純水で50mlに仕上げ、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）でCaの定量を行うことができる。

[0094] （使用装置・条件）

分解装置 マイルストーンゼネラル株式会社 ETHOS-1

測定装置 エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社 SPS3520U

V

測定波長 393.4769nm

検量線用試薬 関東化学株式会社 化学分析用カルシウム標準液

（紫外線吸収剤）

本発明の位相差フィルムには、紫外線吸収剤が好ましく用いられる。紫外線吸収剤としては、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。

[0095] 本発明に好ましく用いられる紫外線吸収剤の具体例としては、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、ニッケル錯塩系化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0096] 本発明で好ましく用いられる紫外線吸収剤としては、透明性が高く、偏光板や液晶の劣化を防ぐ効果に優れたベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく、不要な着色がより少ないベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が特に好ましく用いられる。

[0097] また、特開2001-187825号に記載されている分配係数が9.2以上の紫外線吸収剤は、長尺フィルムの面品質を向上させ、塗布性にも優れている。特に分配係数が10.1以上の紫外線吸収剤を用いることが好ましい。

- [0098] また、特開平6-148430号に記載の一般式(1)または一般式(2)、特願2000-156039号の一般式(3)、(6)、(7)記載の高分子紫外線吸収剤(または紫外線吸収性ポリマー)も好ましく用いられる。高分子紫外線吸収剤としては、PUVA-30M(大塚化学(株)製)等が市販されている。
- [0099] (微粒子)
本発明の位相差フィルムには滑り性を付与するため、微粒子を添加することが好ましい。
- [0100] 微粒子の1次平均粒子径としては、20nm以下が好ましく、さらに好ましくは、5~16nmであり、特に好ましくは、5~12nmである。
- [0101] 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、さらに好ましくは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。
- [0102] 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。
- [0103] 微粒子の見掛比重としては、70g/リットル以上が好ましく、さらに好ましくは、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、本発明のように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。
- [0104] 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、酸化させた四塩化珪素と水素を混合させたものを1000~1200 $^{\circ}$ C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

。

[0105] 上記記載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。

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)

<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詳細に説明する。

[0106] 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熔融流延法で製造されたフィルムであっても好ましく用いることができる。

[0107] 本発明の位相差フィルムの製造は、セルロースアセテート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、さらに乾燥する工程、仕上がったフィルムを巻取る工程により行われる。

<ドープ調整工程>

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アセテートの濃度は、濃い方が金属支持体に流延した後の乾燥負荷が低減できて好ましいが、セルロースアセテートの濃度が濃過ぎると濾過時の負荷が増えて、濾過精度が悪くなる。これらを両立する濃度としては、10～35質量%が好ましく、さらに好ましくは、15～25質量%である。

[0108] 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、セルロースアセテート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アセテートの溶解性の点で好ましい。

[0109] 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アセテート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。

- [0110] そのため、一般にセルロースアセテートの平均酢化度（アセチル基置換度）によっては、良溶剤、貧溶剤が変わり、例えばアセトンを用いる時には、セルロースジアセテート（アセチル基置換度2.4）に対しては良溶剤になり、セルローストリアセテート（アセチル基置換度2.9）では貧溶剤となる。
- [0111] 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。
- [0112] 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。
- [0113] また、セルロースアセテートの溶解に用いられる溶媒は、フィルム製膜工程で乾燥によりフィルムから除去された溶媒を回収し、これを再利用して用いられる。
- [0114] 回収溶剤中に、セルロースアセテートに添加されている添加剤、例えば可塑剤、紫外線吸収剤、ポリマー、モノマー成分などが微量含有されていることもあるが、これらが含まれていても好ましく再利用することができるし、必要であれば精製して再利用することもできる。
- [0115] 上記記載のドープを調製する時の、セルロースアセテート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。
- [0116] 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。
- [0117] 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、さら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。

- [0118] 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は温度コントロールが容易で好ましい。
- [0119] 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。
- [0120] 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℃がさらに好ましい。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。
- [0121] もしくは冷却溶解法も好ましく用いられ、これによって酢酸メチルなどの溶媒にセルロースアセテートを溶解させることができる。
- [0122] 次に、このセルロースアセテート溶液を濾紙等の適当な濾過材を用いて濾過する。濾過材としては、不溶物等を除去するために絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さ過ぎると濾過材の目詰まりが発生し易いという問題がある。
- [0123] このため絶対濾過精度0.008mm以下の濾材が好ましく、0.001～0.008mmの濾材がより好ましく、0.003～0.006mmの濾材がさらに好ましい。
- [0124] 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、ステンレススチール等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。
- [0125] 濾過により、原料のセルロースアセテート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。
- [0126] 輝点異物とは、2枚の偏光板をクロスニコル状態にして配置し、その間に位相差フィルム等を置き、一方の偏光板の側から光を当てて、他方の偏光板の側から観察した時に反対側からの光が漏れて見える点（異物）のことであり、径が0.01mm以上である輝点数が200個/cm²以下であることが

好ましい。

- [0127] より好ましくは100個/cm²以下であり、さらに好ましくは50個/m²以下であり、さらに好ましくは0~10個/cm²以下である。また、0.01mm以下の輝点も少ない方が好ましい。
- [0128] 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。
- [0129] 好ましい温度は45~120℃であり、45~70℃がより好ましく、45~55℃であることがさらに好ましい。
- [0130] 濾圧は小さい方が好ましい。濾圧は1.6MPa以下であることが好ましく、1.2MPa以下であることがより好ましく、1.0MPa以下であることがさらに好ましい。

〈流延工程〉

ここで、ドープの流延について説明する。

- [0131] 流延（キャスト）工程における金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススティールベルトもしくは鋳物で表面をメッキ仕上げしたドラムが好ましく用いられる。
- [0132] キャストの幅は1~4mとすることができる。流延工程の金属支持体の表面温度は-50℃~溶剤の沸点未満の温度で、温度が高い方がウェブの乾燥速度が速くできるので好ましいが、余り高過ぎるとウェブが発泡したり、平面性が劣化する場合がある。
- [0133] 好ましい支持体温度は0~60℃であり、25~55℃がさらに好ましい。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。
- [0134] 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。
- [0135] 温水を用いる方が熱の伝達が効率的に行われるため、金属支持体の温度が一定になるまでの時間が短く好ましい。温風を用いる場合は目的の温度より

も高い温度の風を使う場合がある。

[0136] 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、さらに好ましくは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。

[0137] 本発明においては、残留溶媒量は下記式で定義される。

[0138] 残留溶媒量（質量%） = { (M-N) / N } × 100

尚、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℃で1時間の加熱後の質量である。

〈乾燥工程〉

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、さらに乾燥し、残留溶媒量を1質量%以下にすることが好ましく、さらに好ましくは0.1質量%以下であり、特に好ましくは0～0.01質量%である。

[0139] フィルム乾燥工程では一般にロール乾燥方式（上下に配置した多数のロールにウェブを交互に通し乾燥させる方式）やテンター方式でウェブを搬送させながら乾燥する方式が採られる。

[0140] 本発明の位相差フィルムを作製するためには、ウェブの両端をクリップ等で把持するテンター方式で幅方向（横方向）に延伸を行うことが特に好ましい。剥離張力は300N/m以下で剥離することが好ましい。

[0141] ウェブを乾燥させる手段は特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ロール、マイクロ波等で行うことができるが、簡便さの点で、熱風で行うことが好ましい。

[0142] ウェブの乾燥工程における乾燥温度は40～200℃で段階的に高くしていくことが好ましい。

[0143] 本発明の位相差フィルムは、幅1～4mのものが好ましく用いられる。特に幅1.3～4mのものが好ましく用いられ、特に好ましくは1.3～3mである。

〈延伸工程〉

本発の位相差フィルムが目標とするリターデーション値 R_o 、 R_{th} は、添加する糖エステル、ポリエステルDの量およびフィルム作製時の延伸倍率（テンター延伸、搬送張力の制御）によって調整することができる。

- [0144] 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2軸延伸もしくは1軸延伸することができる。
- [0145] 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1.3～1.5倍に範囲で行うことが好ましい。
- [0146] 延伸温度は、140℃～200℃であり、好ましくは140℃を超えて180℃以下で延伸するのが好ましい。
- [0147] フィルム中の残留溶媒は0～20質量%が好ましく、さらに好ましくは5～15質量%で延伸するのが好ましい。
- [0148] また、延伸時のフィルム幅方向にかかるテンションは30N/m以上100N/m未満が望ましく、好ましくは40N/m以上80N/m未満である。
- [0149] ウェブを延伸する方法には特に限定はない。例えば、複数のロールに周速差をつけ、その間でロール周速差を利用して縦方向に延伸する方法、ウェブの両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を進行方向に広げて縦方向に延伸する方法、同様に横方向に広げて横方向に延伸する方法、あるいは縦横同時に広げて縦横両方向に延伸する方法などが挙げられる。もちろんこれ等の方法は、組み合わせて用いてもよい。
- [0150] また、所謂テンター法の場合、リニアドライブ方式でクリップ部分を駆動すると滑らかな延伸を行うことができ、破断等の危険性が減少できるので好ましい。
- [0151] 製膜工程のこれらの幅保持あるいは横方向の延伸はテンターによって行う

ことが好ましく、ピンテンターでもクリップテンターでもよい。

[0152] 本発明においては、延伸工程後に140℃から180℃の温度の熱固定をすることも、本発明に引き裂き強度を得るためには有効である。

[0153] 延伸温度の140℃から180℃または延伸工程後の140℃から180℃の熱固定は、本発明のアセチル基置換度2.1以上2.6以下のセルロースアセテートに特異的に有効な温度領域である。

[0154] 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 $+1^\circ$ 以下であることが好ましく、 -0.3° 以上 $+0.3^\circ$ 以下であることがより好ましい。

[0155] 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23℃55%RHの雰囲気下、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。

<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℃、90%RHで800~1600g/m²・24hが好ましく、さらに1000~1600g/m²・24hが好ましく、1200~1600g/m²・24h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。

[0156] 本発明の位相差フィルムの破断伸度は10~80%であることが好ましく20~50%であることがさらに好ましい。

[0157] 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%以上であることがさらに好ましい。

[0158] 本発明の位相差フィルムのヘイズは1%未満であることが好ましく0~0.2%であることが特に好ましい。

[0159] VA型液晶表示装置のように正面コントラストが非常に高い液晶表示装置にリターデーション上昇剤のような添加剤を加えた位相差フィルムを用いた場合、添加剤が異物となり内部ヘイズ、内部散乱によるフィルムの散乱が上

昇し、結果として正面コントラストを損なうことがあるため、本発明の位相差フィルムの内部ヘイズは0.1%未満であることが好ましく0~0.05%であることが特に好ましい。

[0160] このヘイズは、セルロースエステルとしてパルプを原材料としてものを使用し、本発明の糖エステルおよびポリエステルDを含有することによって達成することができる。

[0161] 本発明の位相差フィルムは、その一方の面とそれと反対側の面（フィルム表面、裏面ともいう）との屈折率差が、 $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ の範囲であることが好ましい。

[0162] これは薄膜偏光板にすると、偏光板のコシが弱くなり液晶セルに貼合する際に気泡の発生や位置ズレが発生し易くなる。その為、位相差フィルムに意図的なカールをつけて偏光板にコシを与えることにより、液晶セルに貼合する際の上記故障を低減することができる。

<機能性層>

ハードコートフィルムには、帯電防止層、バックコート層、反射防止層、易滑性層、接着層、防眩層、バリアー層等の機能性層を設けることができる。

[0163] <バックコート層>

ハードコートフィルムは、基材フィルムのハードコート層を設けた側と反対側の面に、カールやくっつき防止の為にバックコート層を設けてもよい。

[0164] バックコート層に添加される粒子としては無機化合物の例として、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、ITO、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムおよびリン酸カルシウムを挙げることができる。バックコート層に含まれる粒子は、バインダーに対して0.1~50質量%が好ましい。バックコート層を設けた場合のヘイズの増加は1.5%以下であることが好ましく、0.5%以下であることがさらに好ま

しく、特に0.1%以下であることが好ましい。バインダーとしては、ジアセチルセルロース等のセルロースエステル樹脂が好ましい。

[0165] 〈反射防止層〉

ハードコートフィルムは、ハードコート層の上層に反射防止層を塗設して、外光反射防止機能を有する反射防止フィルムとして用いることができる。反射防止層は、光学干渉によって反射率が減少するように屈折率、膜厚、層の数、層順等を考慮して積層されていることが好ましい。反射防止層は、支持体よりも屈折率の低い低屈折率層、もしくは支持体よりも屈折率の高い高屈折率層と低屈折率層を組み合わせて構成されていることが好ましい。特に好ましくは、三層以上の屈折率層から構成される反射防止層であり、支持体側から屈折率の異なる三層を、中屈折率層（支持体よりも屈折率が高く、高屈折率層よりも屈折率の低い層）／高屈折率層／低屈折率層の順に積層されているものが好ましく用いられる。又は、二層以上の高屈折率層と二層以上の低屈折率層とを交互に積層した四層以上の層構成の反射防止層も好ましく用いられる。

[0166] 反射防止フィルムの層構成としては下記のような構成が考えられるが、これに限定されるものではない。

[0167] 基材フィルム／ハードコート層／低屈折率層

基材フィルム／ハードコート層／中屈折率層／低屈折率層

基材フィルム／ハードコート層／中屈折率層／高屈折率層／低屈折率層

基材フィルム／ハードコート層／高屈折率層（導電性層）／低屈折率層

基材フィルム／ハードコート層／防眩性層／低屈折率層

反射防止フィルムには必須である低屈折率層は、シリカ系微粒子を含有することが好ましく、その屈折率は、支持体である基材フィルムの屈折率より低く、23℃、波長550nm測定で、1.30～1.45の範囲であることが好ましい。

[0168] 低屈折率層の膜厚は、5nm～0.5μmであることが好ましく、10nm～0.3μmであることがさらに好ましく、30nm～0.2μmである

ことが最も好ましい。低屈折率層形成用組成物については、シリカ系微粒子として、特に外殻層を有し内部が多孔質又は空洞の粒子を少なくとも一種類以上含むことが好ましい。特に該外殻層を有し内部が多孔質又は空洞である粒子が、中空シリカ系微粒子であることが好ましい。

[0169] なお、低屈折率層形成用組成物には、下記一般式（OSi-1）で表される有機珪素化合物もしくはその加水分解物、或いは、その重縮合物を併せて含有させても良い。

[0170] 一般式（OSi-1）： $\text{Si}(\text{OR})_4$

前記一般式で表される有機珪素化合物は、式中、Rは炭素数1～4のアルキル基を表す。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等が好ましく用いられる。他に溶剤、必要に応じて、シランカップリング剤、硬化剤、界面活性剤等を添加してもよい。

<偏光板>

本発明の位相差フィルムを用いた偏光板について述べる。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をアルカリ鹼化処理し、処理した位相差フィルムを、ヨウ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。

[0171] もう一方の面にハードコート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。

[0172] また、好ましく用いられる市販の偏光板保護フィルムとしては、KC4UA、KC6UA、KC8UX2MW、KC4UX、KC5UX、KC4UY、KC8UY、KC12UR、KC4UEW、KC8UCR-3、KC8UCR-4、KC8UCR-5、KC4FR-1、KC4FR-2、KC8UE、KC4UE（コニカミノルタオプト（株）製）等が挙げられる。

[0173] 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がこれのみに限定されるものではない。

- [0174] 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 、好ましくは10～25 μm の偏光子が好ましく用いられる。当該偏光子の面上に、本発明の位相差フィルムとハードコートフィルムの片面を貼り合わせて偏光板を形成する。好ましくは完全鹼化ポリビニルアルコール等を主成分とする水系の接着剤によって貼り合わせる。

<粘着層>

液晶セルの基板と貼り合わせるために保護フィルムの片面に用いられる粘着剤層は、光学的に透明であることはもとより、適度な粘弾性や粘着特性を示すものが好ましい。

- [0175] 具体的な粘着層としては、例えばアクリル系共重合体やエポキシ系樹脂、ポリウレタン、シリコン系ポリマー、ポリエーテル、ブチラール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、合成ゴムなどの接着剤もしくは粘着剤等のポリマーを用いて、乾燥法、化学硬化法、熱硬化法、熱熔融法、光硬化法等により膜形成させ、硬化せしめることができる。なかでも、アクリル系共重合体は、最も粘着物性を制御しやすく、かつ透明性や耐候性、耐久性などに優れていて好ましく用いることができる。

<液晶表示装置>

本発明の位相差フィルムを用いて作製した本発明の偏光板を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画像表示装置を作製することができる。

- [0176] 本発明の位相差フィルムは偏光板に組み込まれ、反射型、透過型、半透過型液晶表示装置又はTN型、STN型、OCB型、HAN型、VA型（PVA型、MVA型）、IPS型、OCB型等の各種駆動方式の液晶表示装置で好ましく用いられ、特にVA型に適している。

実施例

[0177] 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。なお、実施例中の「%」および「部」は、特に断りのない限りそれぞれ「質量%」および「質量部」を表す。

セルロースアセテートの合成

合成例 1

クラフト法パルプ (α -セルロース含量 98.2%) 100 質量部に氷酢酸 50 質量部を散布して前処理活性化させた後、氷酢酸 470 質量部、無水酢酸 265 質量部および硫酸 8.3 質量部の混合物を添加し、常法によりエステル化を行った。その後酢酸 95 質量部、水 33 質量部を加え、加水分解熟成を行い、酢酸カルシウム 5.7 質量部加えて系内の硫酸を中和した。

[0178] こうして、アセチル置換度 2.4、粘度平均重合度 180 のセルロースアセテート D を得た。

合成例 2

合成過程で加える酢酸カルシウム量、水量を表 1 のように変更した以外は合成例 1 と同様にしてセルロースアセテートを製造した。得られたセルロースアセテートを A ~ C、E ~ J とした。表 1 に記載の酢酸カルシウム量、水量は質量部を示す。

[0179] [表 1]

| セルロースアセテート | アセチル基置換度 | 酢酸カルシウム量 | 水量 | 原料 | 6%粘度 mPa·s |
|------------|----------|----------|----|-------|---------------|
| A | 2.1 | 5.7 | 40 | 木材パルプ | 200 |
| B | 2.4 | 5.2 | 33 | リントー | 100 |
| C | 2.4 | 5.9 | 33 | 木材パルプ | 105 |
| D | 2.4 | 5.7 | 33 | 木材パルプ | 50 |
| E | 2.4 | 5.9 | 33 | 木材パルプ | 40 |
| F | 2.4 | 6.5 | 33 | リントー | 50 |
| G | 2.6 | 5.9 | 29 | 木材パルプ | 60 |
| H | 2.0 | 5.8 | 42 | 木材パルプ | 220 |
| I | 2.7 | 5.7 | 26 | 木材パルプ | 110 |
| J | 2.9 | 5.3 | — | リントー | 210 |

[0180] 実施例 1

<セルロースアセテートフィルム 1 : P L 1 の作製>

(二酸化珪素分散液)

アエロジル R 8 1 2 (日本アエロジル (株) 製) 1 2 質量部

(一次粒子の平均径 1 2 n m、見掛け比重 9 0 g / リットル)

エタノール 8 8 質量部

以上をディゾルバーで 3 0 分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。二酸化珪素分散液に 8 8 質量部のメチレンクロライドを攪拌しながら投入し、ディゾルバーで 3 0 分間攪拌混合し、二酸化珪素分散希釈液を作製した。

(インライン添加液の作製)

チヌビン 1 0 9 (チバ・ジャパン (株) 製) 1 1 質量部

チヌビン 1 7 1 (チバ・ジャパン (株) 製) 5 質量部

メチレンクロライド 1 0 0 質量部

以上を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、濾過した。

[0181] これに二酸化珪素分散希釈液を 3 6 質量部、攪拌しながら加えて、さらに 3 0 分間攪拌した後、下記セルローストリアセテート 6 質量部を攪拌しながら加えて、さらに 6 0 分間攪拌した後、アドバンテック東洋 (株) のポリプロピレンwindカートリッジフィルター T C W - P P S - 1 N で濾過し、インライン添加液を調製した。

(ドープ液の調製)

セルローストリアセテート K T L (ダイセル化学工業 (株) 製 : アセチル基置換度 2 . 9) 1 0 0 質量部

トリメチロールプロパントリベンゾエート 5 . 0 質量部

エチルフタリルエチルグリコレート 5 . 5 質量部

メチレンクロライド 4 4 0 質量部

エタノール 4 0 質量部

以上を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、安積濾紙（株）製の安積濾紙No. 24を使用して濾過し、ドープ液を調製した。

[0182] 製膜ライン中で日本精線（株）製のファインメットNFでドープ液を濾過した。インライン添加液ライン中で、日本精線（株）製のファインメットNFでインライン添加液を濾過した。濾過したドープ液を100質量部に対し、濾過したインライン添加液を2質量部加えて、インラインミキサー（東レ静止型管内混合機 Hi-Mixer、SWJ）で十分混合し、次いで、ベルト流延装置を用い、温度35℃、1.8m幅でステンレスバンド支持体に均一に流延した。

[0183] ステンレスバンド支持体で、残留溶剂量が120%になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離したセルロースエステルのウェブを35℃で溶媒を蒸発させ、1.65m幅にスリットし、その後、テンターでTD方向（フィルムの搬送方向と直交する方向）に1.05倍に延伸しながら、135℃の乾燥温度で、乾燥させた。このときテンターで延伸を始めたときの残留溶剂量は30%であった。

[0184] その後、110℃、120℃の乾燥ゾーンを多数のロールで搬送させながら乾燥を終了させ、1.5m幅にスリットし、フィルム両端に幅15mm、平均高さ10μmのナーリング加工を施し、平均膜厚が60μmのセルローストリアセテートフィルム1を作製した。

[0185] リターデーション値の測定をしたところ、Ro、Rthが各々3nm、50nmであった。

[0186] <ハードコートフィルム1の作製>

上記作製したセルローストリアセテートフィルム1上に、下記のハードコート層塗布組成物1を孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層塗布液を調製し、マイクログラビアコーターを用いて塗布し、80℃で乾燥の後、紫外線ランプを用いて、照射部の照度が80mW/cm²、照射量を80mJ/cm²として塗布層を硬化させ、ドライ膜厚9μmのハードコート層1を形成し、巻き取り、ロール状のハードコートフィ

ルム 1 を作製した。

<ハードコートフィルム 2 の作製>

市販の偏光板保護フィルム（セルローストリアセテートフィルム）KC6UA（コニカミノルタ（株）製）の上に、下記のハードコート層塗布組成物 1 を孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層塗布液を調製し、マイクログラビアコーターを用いて塗布し、80°C で乾燥の後、紫外線ランプを用いて、照射部の照度が 80 mW/cm^2 、照射量を 80 mJ/cm^2 として塗布層を硬化させ、ドライ膜厚 9 μm のハードコート層 1 を形成し、巻き取り、ロール状のハードコートフィルム 2 を作製した。

[0187] <ハードコート層塗布組成物 1 >

下記材料を攪拌、混合しハードコート層塗布組成物 1 とした。

[0188] 熱可塑性樹脂、ポリエステルウレタン樹脂（東洋紡績（株）製、商品名「バイロンUR1350」、固形分濃度 33%（トルエン／メチルエチルケトン溶媒＝65／35））6.0 質量部（ポリエステルウレタン樹脂として、2.0 質量部）

ペンタエリスリトールトリアクリレート 3.0 質量部

ペンタエリスリトールテトラアクリレート 3.0 質量部

イルガキュア 184（チバ・ジャパン社製、光重合開始剤）
3.0 質量部

イルガキュア 907（チバ・ジャパン社製、光重合開始剤）
1.0 質量部

ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン
（BYK-UV3510、ビックケミージャパン社製）
2.0 質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 1.50 質量部

メチルエチルケトン 1.50 質量部

<位相差フィルム 101 の作製>

位相差フィルム 101 を下記のように作製した。

[0189] 〈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

（一次粒子の平均径 1 6 n m、見掛け比重 9 0 g / リットル）

エタノール

8 9 質量部

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

[0190] 〈微粒子添加液〉

メチレンクロライドを入れた溶解タンクにセルロースエステルAを添加し、加熱して完全に溶解させた後、これを安積濾紙（株）製の安積濾紙N o . 2 4 4 を使用して濾過した。

[0191] 濾過後のセルロースエステル溶液を十分に攪拌しながら、ここに上記微粒子分散液をゆっくりと添加した。さらに、二次粒子の粒径が所定の大きさとなるようにアトライターにて分散を行った。これを日本精線（株）製のファインメットNFで濾過し、微粒子添加液を調製した。

[0192] メチレンクロライド

9 9 質量部

微粒子分散液

1 1 質量部

下記組成の主ドープ液を調製した。まず加圧溶解タンクにメチレンクロライドとエタノールを添加した。溶剤の入った加圧溶解タンクにセルロースエステルFを攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、さらに可塑剤および紫外線吸収剤を添加、溶解させた。

[0193] これを安積濾紙（株）製の安積濾紙N o . 2 4 4 を使用して濾過し、主ドープ液を調製した。

[0194] 主ドープ液 1 0 0 質量部と微粒子添加液 5 質量部となるように加えて、インラインミキサー（東レ静止型管内混合機 H i - M i x e r、SWJ）で十分に混合し、次いでベルト流延装置を用い、幅 2 m のステンレスバンド支持体に均一に流延した。

[0195] ステンレスバンド支持体上で、残留溶媒量が 1 1 0 % になるまで溶媒を蒸

発させ、ステンレスバンド支持体から剥離した。剥離の際に張力をかけて縦（MD）延伸倍率が1.0倍となるように延伸し、次いで、テンターでウェブ両端部を把持し、幅手（TD）方向の延伸倍率が1.4倍（40%）となるように延伸した。この時のフィルムにかかる幅方向の張力は45m/Nであった。

[0196] 延伸後、その幅を維持したまま数秒間保持し、幅方向の張力を緩和させた後幅保持を解放し、さらに125℃に設定された第3乾燥ゾーンで30分間搬送させて乾燥を行い、幅1.5m、かつ端部に幅1cm、高さ8μmのナールリングを有する膜厚40μmの位相差フィルム101を作製した。

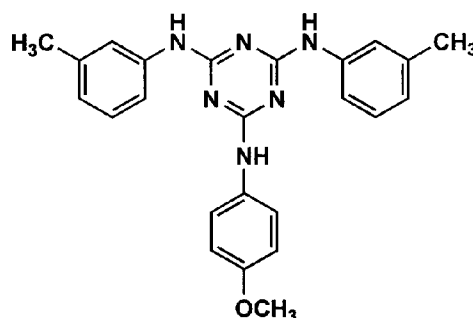
[0197] 〈主ドープ液の組成〉

| | |
|----------------|--------|
| メチレンクロライド | 390質量部 |
| エタノール | 80質量部 |
| セルロースアセテートC | 35質量部 |
| セルロースアセテートD | 65質量部 |
| 添加剤：糖エステル化合物 4 | 10質量部 |
| 添加剤：ポリエステルD 21 | 2.5質量部 |

ドープ液の組成（セルロースアセテート、添加剤）を表2に記載のように変更した以外は、上記と同様にして位相差フィルム102～119を作製した。

[0198] なお表2中、TPPはトリフェニルフォスフェート、ABは下記トリアジン化合物を表す。

[0199] [化14]



[0200] [表2]

| 位相差フィルム | セルロースアセテート | | セロースアセテート | | 添加剤 | | | 延伸 % | 延伸温度 °C | 膜厚 μm | 幅張力 N/m |
|---------|------------|-----|-----------|-----|-------|---------|-----|---------|------------|----------|------------|
| | 種 | 質量部 | 種 | 質量部 | 糖エステル | ポリエステルD | 他 | | | | |
| 101 | C | 35 | D | 65 | 化合物4 | 21 | — | 40 | 170 | 40 | 45 |
| 102 | C | 35 | D | 65 | — | 1 | TPP | 40 | 168 | 40 | 45 |
| 103 | C | 35 | E | 65 | 化合物4 | 21 | — | 40 | 170 | 40 | 50 |
| 104 | C | 35 | E | 65 | — | 14 | AB | 30 | 165 | 40 | 45 |
| 105 | C | 50 | E | 50 | 化合物3 | 21 | — | 42 | 185 | 45 | 28 |
| 106 | C | 35 | D | 65 | 化合物4 | 5 | — | 25 | 135 | 45 | 105 |
| 107 | A | 100 | — | — | 化合物4 | 22 | — | 30 | 180 | 40 | 60 |
| 108 | B | 100 | — | — | 化合物3 | 22 | — | 35 | 170 | 40 | 55 |
| 109 | C | 100 | — | — | 化合物4 | 21 | — | 40 | 170 | 40 | 50 |
| 110 | E | 100 | — | — | 化合物3 | 21 | — | 35 | 170 | 40 | 45 |
| 111 | F | 100 | — | — | 化合物4 | 21 | — | 40 | 170 | 40 | 50 |
| 112 | G | 100 | — | — | 化合物3 | 21 | — | 41 | 157 | 50 | 50 |
| 113 | D | 100 | — | — | 化合物4 | 21 | — | 30 | 140 | 30 | 40 |
| 114 | F | 100 | — | — | 化合物4 | 21 | — | 29 | 140 | 30 | 42 |
| 115 | D | 100 | — | — | 化合物4 | 5 | — | 50 | 140 | 70 | 65 |
| 116 | F | 100 | — | — | 化合物1 | 21 | — | 50 | 145 | 75 | 65 |
| 117 | H | 100 | — | — | 化合物4 | 21 | — | 26 | 185 | 40 | 55 |
| 118 | I | 100 | — | — | 化合物4 | 21 | — | 50 | 160 | 40 | 45 |
| 119 | J | 100 | — | — | 化合物1 | 1 | — | 50 | 150 | 40 | 110 |

[0201] 得られた位相差フィルムについて、下記測定により面内リターデーション値R_o、厚さ方向のリターデーション値R_{t h}、引裂き強度比率および内部ヘイズ・内部散乱を測定した。結果を表3に示した。

[0202] 〈リターデーション値の測定〉

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

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

(式中、 n_x 、 n_y 、 n_z はそれぞれ屈折率楕円体の主軸 x 、 y 、 z 方向の屈折率を表し、かつ、 n_x 、 n_y はフィルム面内方向の屈折率を、 n_z はフィルムの厚さ方向の屈折率を表す。また、 $n_x > n_y$ であり、 d はフィルムの厚さ(nm)を表す。)

アッペ屈折率計(1T)に偏光板付き接眼鏡を付け、分光光源を用いて位相差フィルムの両方の面のフィルム面内の一方向とそれに直交する方向およびフィルム面に垂直方向の屈折率を測定し、それらからの平均値より平均屈折率を求めた。また、市販のマイクロメーターを用いてフィルムの厚さ d を測定した。

[0203] 自動複屈折計KOBRA-21ADH(王子計測機器(株)製)を用いて、23°C、55%RHの環境下24時間放置したフィルムにおいて、同環境下、波長が590nmにおけるフィルムのリターデーション測定を行った。上述の平均屈折率と膜厚を上記式に入力し、面内リターデーション値(R_o)nmおよび厚さ方向のリターデーション値(R_{th})nmの値を得た。

[0204] 〈引き裂き強度の測定〉

フィルム搬送方向(MD方向)の引裂き強度、および同幅手方向(TD方向)の引裂き強度は、エレメンドルフ法の引裂き荷重をJISK7128/2-1991に従い、東洋精機(株)製の軽荷重引裂き装置で、23°C55%RHおよび60°C10%RHに24時間調湿した試料を同じ雰囲気下測定した。

[0205] 〈内部ヘイズ測定〉

フィルム屈折率±0.05の屈折率の溶剤(グリセリン)をフィルム界面に滴下して、フィルム表面のヘイズをできるだけ無視できる状態にして、ヘイズメーターにより測定される。

[0206] なお散乱とは、グリセリンを滴下しない状態(フィルム表面ヘイズ)を含めたフィルム全体のヘイズをいう。

- [0207] 〈フィルム内部のヘイズ（以下、内部ヘイズと略す）測定装置〉
ヘイズメーター（濁度計）（型式：NDH 2000、日本電色（株）製）
光源は、5V9Wハロゲン球、受光部は、シリコンフォトセル（比視感度フィルター付き）を用いている。
- [0208] 本発明においては、この装置にてフィルム屈折率±0.05の屈折率の溶剤をフィルム界面とした場合のフィルムのヘイズ測定において、その値が0.02以下であることを特徴とする。
- [0209] 測定はJIS K-7136に準じて測定した。
- [0210] 内部ヘイズ測定は以下のように行う。図1～4を持って説明する。
- [0211] まず、フィルム以外の測定器具のブランクヘイズ1を測定する。
1. きれいにしたスライドガラスの上にグリセリンを一滴（0.05ml）たらす。このとき液滴に気泡が入らないように注意する。ガラスは見た目がかきれいでも汚れていることがあるので必ず洗剤で洗浄したものを使用する。
図1参照
 2. その上にカバーガラスを載せる。カバーガラスは押さえなくてもグリセリンは広がる。
 3. ヘイズメーターにセットしブランクヘイズ1を測定する。
- [0212] ついで、試料を含めたヘイズ2を測定する。
4. スライドガラス上にグリセリンを滴下する。（0.05ml）
図1参照
 5. その上に測定する試料フィルムを載せる。
図2参照
 6. 試料フィルム上にグリセリンを滴下する。（0.05ml）
図3参照
 7. その上にカバーガラスを載せる。
図4参照
 8. ヘイズメーターにセットしヘイズ2を測定する。
 9. $(\text{ヘイズ2}) - (\text{ヘイズ1}) = (\text{本発明の内部ヘイズ})$ を算出する。
- [0213] 上記測定にて使用したガラス、グリセリンを以下の通りである。

[0214] ガラス：MICRO SLIDE GLASS S9213 MATSU

NAMI

グリセリン： 関東化学製 鹿特級

[0215] [表3]

| 位相差フィルム | レターデーション値nm | | | 引き裂き強度比 | | | | 引き裂き強度mN | | | | 散乱% | | 備考 |
|---------|-------------|-----|--------|---------|---------|---------|-----|----------|-----|---------|------|-------|----|----|
| | Ro | Rth | Rth/Ro | MD/TD | | 60°C10% | | 23°C55% | | 60°C10% | | 内部ヘイズ | 散乱 | |
| | | | | 23°C55% | 60°C10% | MD | TD | MD | TD | MD | TD | | | |
| 101 | 50 | 125 | 2.5 | 0.9 | 1.0 | 50 | 56 | 45 | 45 | 0.02 | 0.21 | 実施例 | | |
| 102 | 50 | 125 | 2.5 | 0.9 | 0.9 | 48 | 53 | 45 | 50 | 0.04 | 0.45 | 実施例 | | |
| 103 | 50 | 125 | 2.5 | 0.9 | 1.0 | 50 | 56 | 45 | 45 | 0.02 | 0.21 | 実施例 | | |
| 104 | 50 | 145 | 2.9 | 0.9 | 0.8 | 49 | 54 | 44 | 55 | 0.05 | 0.5 | 実施例 | | |
| 105 | 50 | 120 | 2.4 | 1.0 | 1.3 | 55 | 55 | 60 | 46 | 0.07 | 0.71 | 比較例 | | |
| 106 | 45 | 145 | 3.2 | 0.9 | 0.7 | 56 | 62 | 41 | 59 | 0.08 | 0.84 | 比較例 | | |
| 107 | 55 | 135 | 2.5 | 1.0 | 1.0 | 51 | 51 | 46 | 46 | 0.02 | 0.15 | 実施例 | | |
| 108 | 50 | 130 | 2.6 | 0.8 | 0.8 | 52 | 65 | 50 | 63 | 0.02 | 0.2 | 実施例 | | |
| 109 | 55 | 138 | 2.5 | 0.9 | 0.9 | 48 | 53 | 48 | 53 | 0.02 | 0.22 | 実施例 | | |
| 110 | 50 | 125 | 2.5 | 1.1 | 1.0 | 50 | 45 | 49 | 49 | 0.02 | 0.24 | 実施例 | | |
| 111 | 50 | 125 | 2.5 | 0.8 | 0.8 | 48 | 60 | 45 | 56 | 0.12 | 1.1 | 実施例 | | |
| 112 | 50 | 125 | 2.5 | 0.9 | 0.9 | 52 | 58 | 48 | 53 | 0.02 | 0.26 | 実施例 | | |
| 113 | 30 | 80 | 2.7 | 1.2 | 1.1 | 33 | 28 | 31 | 28 | 0.02 | 0.24 | 実施例 | | |
| 114 | 28 | 80 | 2.9 | 0.8 | 0.8 | 36 | 45 | 35 | 44 | 0.08 | 0.76 | 実施例 | | |
| 115 | 150 | 270 | 1.8 | 0.8 | 0.9 | 85 | 106 | 80 | 89 | 0.02 | 0.27 | 実施例 | | |
| 116 | 155 | 265 | 1.7 | 0.8 | 0.8 | 92 | 115 | 86 | 108 | 0.04 | 0.51 | 実施例 | | |
| 117 | 50 | 140 | 2.8 | 0.8 | 0.6 | 57 | 71 | 55 | 92 | 0.1 | 1.2 | 比較例 | | |
| 118 | 29 | 70 | 2.4 | 0.8 | 0.7 | 51 | 64 | 45 | 64 | 0.03 | 0.48 | 比較例 | | |
| 119 | 10 | 55 | 5.5 | 1.1 | 1.3 | 45 | 41 | 41 | 32 | 0.05 | 0.57 | 比較例 | | |

[0216] 表3から本発明では、MD方向とTD方向の引き裂き強度がほぼ均等であることが分かる。

<偏光板の作製>

(アルカリ鹼化処理)

ハードコートフィルム1と位相差フィルム101~117の各々1枚を偏光板の保護フィルムとして用いて、偏光板を作製した。

[0217] (a) 偏光子の作製

けん化度99.95モル%、重合度2400のポリビニルアルコール(以下、PVAと略記する)100質量部に、グリセリン10質量部、および水170質量部を含浸させたものを溶融混練し、脱泡後、Tダイから金属ロール上に溶融押出し、製膜した。その後、乾燥・熱処理して、PVAフィルムを得た。

[0218] 得られたPVAフィルムは、平均厚さが25 μ m、水分率が4.4%、フィルム幅が3mであった。次に、得られたPVAフィルムを予備膨潤、染色、湿式法による一軸延伸、固定処理、乾燥、熱処理の順番で、連続的に処理して偏光子を作製した。

[0219] すなわち、PVAフィルムを温度30 $^{\circ}$ Cの水中に30秒間浸して予備膨潤し、ヨウ素濃度0.4g/リットル、ヨウ化カリウム濃度40g/リットルの温度35 $^{\circ}$ Cの水溶液中に3分間浸した。続いて、ホウ酸濃度4%の50 $^{\circ}$ Cの水溶液中でフィルムにかかる張力が700N/mの条件下で、6倍に一軸延伸を行い、ヨウ化カリウム濃度40g/リットル、ホウ酸濃度40g/リットル、塩化亜鉛濃度10g/リットルの温度30 $^{\circ}$ Cの水溶液中に5分間浸漬して固定処理を行った。

[0220] その後、PVAフィルムを取り出し、温度40 $^{\circ}$ Cで熱風乾燥し、さらに温度100 $^{\circ}$ Cで5分間熱処理を行った。得られた偏光子は、平均厚さが13 μ m、偏光性能については透過率が43.0%、偏光度が99.5%、2色性比が40.1であった。

[0221] (b) 偏光板201の作製

下記工程 1～5 に従って、偏光子と、位相差フィルム 101 とハードコートフィルム 1 を貼り合わせて偏光板を作製した。

工程 1：前述の偏光子を、固形分 2 質量% のポリビニルアルコール接着剤溶液の貯留槽中に 1～2 秒間浸漬した。

工程 2：位相差フィルムとハードコート層に剥離性の保護フィルム（PET 製）を張り付けたハードコートフィルムを下記条件でアルカリ鹼化処理を実施した。次いで、工程 1 でポリビニルアルコール接着剤溶液に浸漬した偏光子に付着した過剰の接着剤を軽く取り除き、この偏光子に位相差フィルムと、ハードコートフィルム 1 とを図 2 のように挟み込んで、積層配置した。

[0222] （アルカリ鹼化処理）

| | | | |
|-------|-----------|-----|-----|
| ケン化工程 | 1. 5M-KOH | 50℃ | 45秒 |
| 水洗工程 | 水 | 30℃ | 60秒 |
| 中和工程 | 10質量部HCl | 30℃ | 45秒 |
| 水洗工程 | 水 | 30℃ | 60秒 |

ケン化処理後、水洗、中和、水洗の順に行い、次いで 100℃ で乾燥。

工程 3：積層物を、二つの回転するローラにて 20～30 N/cm² の圧力で約 2 m/min の速度で貼り合わせた。このとき、気泡が入らないように注意して実施した。

工程 4：工程 3 で作製した試料を、温度 80℃ の乾燥機中にて 5 分間乾燥処理し、偏光板を作製した。

工程 5：工程 4 で作製した偏光板に市販のアクリル系粘着剤を乾燥後の厚さが 25 μm となるように塗布し、110℃ のオーブンで 5 分間乾燥して粘着層を形成し、粘着層に剥離性の保護フィルムを張り付けた。この偏光を 576 × 324 mm サイズに裁断（打ち抜き）し、偏光板を作製した。

<偏光板の作製>

偏光板の作製において、表 4 に記載のようにハードコートフィルム、位相差フィルムを配置し偏光板 202～223 を作製した。

[0223] なお、偏光板 203、223 の作製において、位相差フィルムとしてセル

ロースエステルフィルム1 (PL1) を使用した。

<液晶表示装置の作製>

SONY (株) 製40型ディスプレイKDL-40V5の液晶パネルの視認側偏光板を剥がし、その代わりにの偏光板として上記作製した偏光板 (構成は図5参照) をハードコート層が視認側となるようにして、粘着剤層と液晶セルガラスとを貼合し液晶表示装置401~423を作製した。

[0224] 《評価》

上記作製した位相差フィルム101~119、偏光板201~223および画像表示装置401~423について下記の評価を行った。

<偏光板>

(液晶表示装置)

《視認性の評価》

上記作製した各液晶表示装置について、60°C、90%RHの条件で100時間放置した後、23°C、55%RHに戻した。その後、表示装置の表面を目視で観察し下記の基準による評価をした。

- ◎ : 表面に波打ち状のムラは全く認められない。
- : 表面にわずかに波打ち状のムラが認められる。
- △ : 表面に細かい波打ち状のムラがやや認められる。
- × : 表面に細かい波打ち状のムラが認められる。

《色味変動の評価》

上記作製した各液晶表示装置について、測定機 (EZ-Contrast 160D、ELDIM社製) を用いて色味変動について測定した。CIE1976、UCS座標において、上下方向 (表示法線から上80°~下80°) での最大色味変動幅 $\Delta u'v'$ を比較した。

《正面コントラストの評価》

23°C55%RHの環境で、各々の液晶表示装置のバックライトを1週間連続点灯した後、測定を行った。測定にはELDIM社製EZ-Contrast 160Dを用いて、液晶表示装置で白表示と黒表示の表示画面の法線

方向からの輝度を測定し、その比を正面コントラストとした。

[0225] 正面コントラスト = (表示装置の法線方向から測定した白表示の輝度) /
(表示装置の法線方向から測定した黒表示の輝度)

得られた結果を表 4 に示した。

[0226] [表4]

| 偏光板 | | | 液晶表示装置 | | | | 備 考 |
|-----|----------------|-------------|--------|-----|------|--------------|-----|
| No. | ハードコート フィルム | 位相差 フィルム | No. | 視認性 | 色味変動 | 正面 コントラスト | |
| 201 | 1 | 101 | 401 | ◎ | 0.05 | 1190 | 本発明 |
| 202 | 2 | 101 | 402 | ◎ | 0.04 | 1210 | 本発明 |
| 203 | 2 | PL1 | 403 | ◎ | 0.05 | 1200 | 比較例 |
| 204 | 1 | 102 | 404 | ○ | 0.06 | 890 | 本発明 |
| 205 | 1 | 103 | 405 | ◎ | 0.05 | 1200 | 本発明 |
| 206 | 2 | 103 | 406 | ◎ | 0.04 | 1185 | 本発明 |
| 207 | 2 | 104 | 407 | △ | 0.07 | 1010 | 本発明 |
| 208 | 1 | 105 | 408 | × | 0.18 | 850 | 比較例 |
| 209 | 1 | 106 | 409 | × | 0.15 | 990 | 比較例 |
| 210 | 1 | 107 | 410 | ◎ | 0.06 | 1190 | 本発明 |
| 211 | 1 | 108 | 411 | △ | 0.07 | 1140 | 本発明 |
| 212 | 1 | 109 | 412 | ◎ | 0.07 | 1190 | 本発明 |
| 213 | 1 | 110 | 413 | ◎ | 0.06 | 1180 | 本発明 |
| 214 | 1 | 111 | 414 | ○ | 0.18 | 1015 | 本発明 |
| 215 | 1 | 112 | 415 | ◎ | 0.06 | 1150 | 本発明 |
| 216 | 1 | 113 | 416 | ◎ | 0.05 | 1160 | 本発明 |
| 217 | 1 | 114 | 417 | △ | 0.15 | 1050 | 本発明 |
| 218 | 1 | 115 | 418 | ◎ | 0.05 | 1180 | 本発明 |
| 219 | 1 | 116 | 419 | △ | 0.17 | 1040 | 本発明 |
| 220 | 1 | 117 | 420 | × | 0.22 | 860 | 比較例 |
| 221 | 1 | 118 | 421 | △ | 0.16 | 990 | 比較例 |
| 222 | 1 | 119 | 422 | △ | 0.18 | 950 | 比較例 |
| 223 | 1 | PL1 | 423 | ○ | 0.5 | 600 | 比較例 |

[0227] 表 4 から、本発明の位相差フィルムを使用した偏光板であれば良好な光学補償ができることが分かる。

符号の説明

[0228] P 1 セルローストリアセテートフィルム
P 2 ハードコート層
P 3 偏光子

P 4 本発明の位相差フィルム

P 5 粘着層

P 6 ハードコートフィルム

P 7 偏光板

請求の範囲

[請求項1] 下記式で表される面内方向のレターレーション R_o が30～150 nmであり、厚み方向のレターレーション R_{th} と前記面内方向のレターレーション R_o との比 R_{th}/R_o が0.8より大きく5より小さい、セルロースアセテートを使用した長尺状位相差フィルムであって、前記セルロースアセテートのアセチル基置換度が2.1以上2.6以下であり、23℃55%RHおよび60℃10%RHの条件での前記位相差フィルムの長尺方向（MD方向）の引裂き強度と、同幅手方向（TD方向）の引裂き強度との比：（MD方向の引裂き強度/TD方向の引裂き強度）が、いずれも0.8～1.2であることを特徴とする位相差フィルム。

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

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

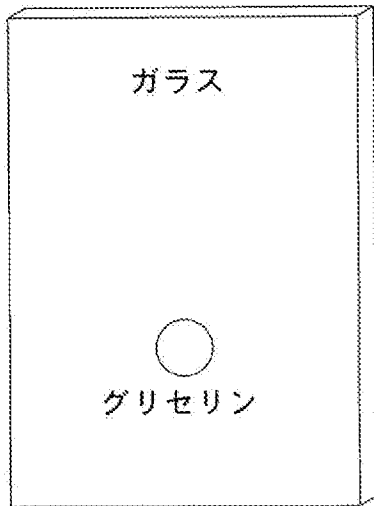
なお、 d は位相差フィルムの厚さ（nm）を表し、 n_x はフィルムの面内の最大の屈折率を、 n_y はフィルム面内で n_x の方向に直角な方向の屈折率を、 n_z は厚み方向におけるフィルムの屈折率を表す。波長は590 nmである。

[請求項2] 該位相差フィルムにおいて、フィルム搬送方向（MD方向）の引裂き強度と、同幅手方向（TD方向）の引裂き強度が共に、60℃10%RHでは、30 mN以上120 mN以下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。

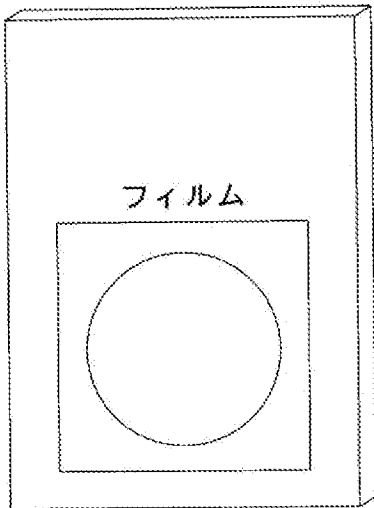
[請求項3] アセチル基置換度が2.1以上2.6以下であるセルロースアセテートドープを調製し、該ドープを金属支持体上に流延し、流延膜を支持体上からフィルムとして剥離し、剥離したフィルムの幅手方向両端部をテンターにより把持しフィルムの幅保持を行なうとともにフィルムを乾燥させ、フィルムをテンターから離脱後さらに乾燥する位相差フィルムの製造方法であって、フィルムの幅手方向両端部を把持している区間において乾燥温度が140℃～200℃の範囲であり、フィ

フィルム幅方向にかかるテンションが 30 N/m 以上 100 N/m 未満であることを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

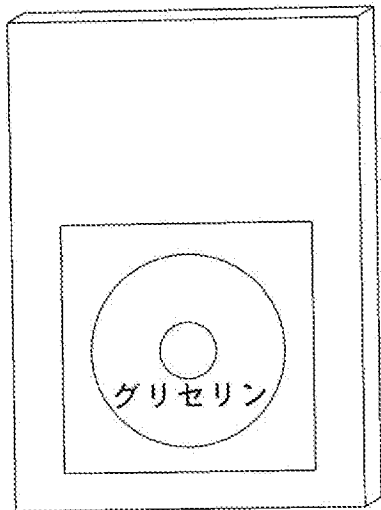
[図1]



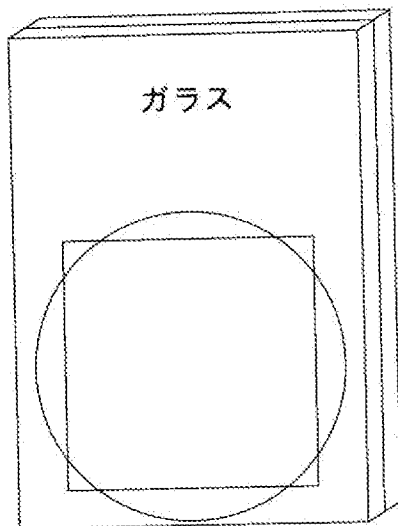
[図2]



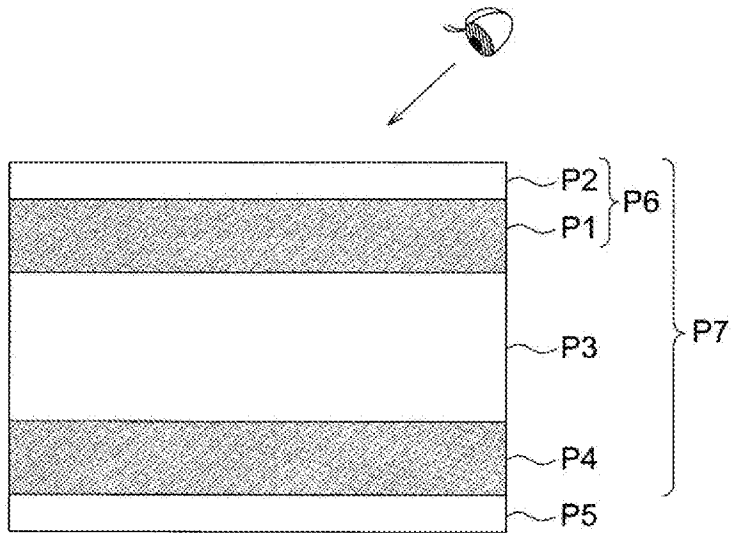
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L1/10(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, C08L1/10

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 | 1996-2010 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2010 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2010 |

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. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 2003-279729 A (Konica Corp.), 02 October 2003 (02.10.2003), claims; paragraph [0094]; table 1 (Family: none) | 1-3 |
| Y | JP 2007-106794 A (Fujifilm Corp.), 26 April 2007 (26.04.2007), claims 7, 9; paragraphs [0005], [0113], [0142] (Family: none) | 1-3 |
| Y | WO 2007/69465 A1 (Konica Minolta Opto, Inc.), 21 June 2007 (21.06.2007), paragraphs [0723], [0724] & WO 2007/069465 A1 & KR 10-2008-0076929 A & CN 101326451 A | 1,2 |

 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
23 April, 2010 (23.04.10)Date of mailing of the international search report
25 May, 2010 (25.05.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053057

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 2007-313888 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 06 December 2007 (06.12.2007), paragraphs [0944], [0948] & US 2007/0252293 A1 & EP 2014436 A1 & WO 2007/125857 A1 & KR 10-2008-0113259 A & CN 101432113 A | 1, 2 |
| Y | JP 2010-1383 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 07 January 2010 (07.01.2010), paragraphs [0023], [0027] (Family: none) | 1, 2 |
| Y | JP 2008-89855 A (Fujifilm Corp.), 17 April 2008 (17.04.2008), paragraph [0132] & KR 10-2008-0029922 A | 3 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L1/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G02B5/30, C08J5/18, C08L1/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010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 |
|-----------------|--|----------------|
| Y | JP 2003-279729 A (コニカ株式会社) 2003. 10. 02, 特許請求の範囲, [0094], 表 1 (ファミリーなし) | 1-3 |
| Y | JP 2007-106794 A (富士フイルム株式会社) 2007. 04. 26, 請求項 7, 請求項 9, [0005], [0113], [0142] (ファミリーなし) | 1-3 |
| Y | WO 2007/69465 A1 (コニカミノルタオプト株式会社) 2007. 06. 21, [0723], [0724] & WO 2007/069465 A1 & KR 10-2008-0076929 A & CN 101326451 A | 1, 2 |

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、一般的な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 23. 04. 2010 | 国際調査報告の発送日 25. 05. 2010 |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 堀井 康司 電話番号 03-3581-1101 内線 3271 |

| 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 2007-313888 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2007. 12. 06, [0944], [0948] & US 2007/0252293 A1 & EP 2014436 A1 & WO 2007/125857 A1 & KR 10-2008-0113259 A & CN 101432113 A | 1, 2 |
| Y | JP 2010-1383 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2010. 01. 07, [0023], [0027] (ファミリーなし) | 1, 2 |
| Y | JP 2008-89855 A (富士フイルム株式会社) 2008. 04. 17, [0132] & KR 10-2008-0029922 A | 3 |