

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年11月9日 (09.11.2006)

PCT

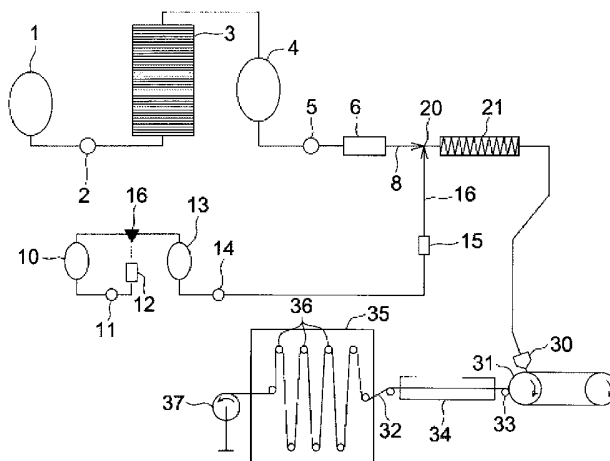
(10) 国際公開番号
WO 2006/117948 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
B29C 41/24 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/306084
- (22) 国際出願日: 2006年3月27日 (27.03.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-131512 2005年4月28日 (28.04.2005) JP
特願2005-140643 2005年5月13日 (13.05.2005) 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): 瀧本 正高 (TAKI-MOTO, Masataka) [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). 久保 伸夫 (KUBO, Nobuo) [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). 鈴木 真一郎 (SUZUKI, Shinichiro) [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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: CELLULOSE ESTER FILM, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, POLARIZING PLATE USING SAID CELLULOSE ESTER FILM, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: セルロースエステルフィルム、その製造方法及びセルロースエステルフィルムを用いた偏光板、液晶表示装置



(57) Abstract: This invention provides a process for producing a cellulose ester film, which can efficiently develop a phase difference value, is small in a variation in the phase difference value, has excellent stability, and has no significant haze, and a polarizing plate and a liquid crystal display device using the same. In the production process, a cellulose ester film containing fine particles, which are acicular and have birefringence, is produced by a solution casting method, and the production process is characterized by comprising previously preparing a fine particle dispersion liquid containing at least the fine particles and a resin for dispersing the fine particles, then mixing the fine particle dispersion liquid, a solvent, and a cellulose ester together to prepare a dope, and solution casting the dope.

(57) 要約: 本発明は、位相差値を効率よく発現させることができ、しかもその位相差値のばらつきが少なく、安定性に優れ、ヘイズも少ないセルロースエステルフィルムの製造方法及びそれを用いた偏光板、液晶表示装置を提供する。針状で

[続葉有]



WO 2006/117948 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(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,

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

複屈折を有する微粒子を含有するセルロースエステルフィルムを溶液流延法により製造する方法であって、少なくとも該微粒子と該微粒子の分散用樹脂を含有する微粒子分散液を予め調製し、ついで該微粒子分散液と溶剤とセルロースエステルとを混合してドープを作製し、該ドープを溶液流延することを特徴とする。

明 細 書

セルロースエステルフィルム、その製造方法及びセルロースエステルフィルムを用いた偏光板、液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、光学用途に利用される針状結晶等の高い針状比の微粒子を高濃度で含有するセルロースエステルフィルムを製造する方法及びそれを用いた偏光板、液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示方式にはIPS、VA、OCB等種々の方式が提案されており、位相差フィルムの必要性は高まっている。フィルムに位相差を与える手段としてポリカーボネートやシクロオレフィン系のフィルム、セルロースアセテート系の樹脂フィルムを延伸する方法が提案されている。ポリカーボネートやシクロオレフィン系のフィルムを用いる場合には偏光板に位相差板を貼り合わせる必要があるが、セルロースアセテートフィルムの場合は偏光板の保護フィルムと位相差フィルムを兼ねることもできるので部材の減少、製造工程の簡略化、コストダウンが可能である。しかしながら、セルロースアセテート系樹脂の場合は発現できる位相差値の範囲が限られており、各種の液晶表示方法に対応することが難しかった。

[0003] ところで、複屈折を制御する方法として、特許文献1、2に記載の複屈折性微粒子を用いる方法が提案されている。我々はこの方法を活用して、セルロースエステルフィルムの位相差制御範囲を安定して拡大することを検討した。しかしながら、これらの微粒子を添加したセルロースエステルフィルムの位相差値の制御が難しく、変動が大きいという問題があることが判明し、その改善が求められている。

特許文献1:国際公開第01/0253643号パンフレット

特許文献2:特開2004-109355号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、位相差値を効率よく

発現させることができ、しかもその位相差値のばらつきが少なく、安定性に優れ、ヘイズも少ないセルロースエステルフィルムの製造方法及びそれを用いた偏光板、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

- [0005] 本発明の上記課題は以下の構成により達成される。
- [0006] 1. 針状で複屈折を有する微粒子を含有するセルロースエステルフィルムを溶液流延法により製造する方法であって、少なくとも該微粒子と該微粒子の分散用樹脂を含有する微粒子分散液を予め調製し、ついで該微粒子分散液と溶剤とセルロースエステルとを混合してドープを作製し、該ドープを溶液流延することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [0007] 2. 前記微粒子分散液を調製する際に、ビーズ径0.03～0.3mmを有するメディア分散機を用いることを特徴とする前記1に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [0008] 3. 前記微粒子分散液がセルロースエステルを含有することを特徴とする前記1または2に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [0009] 4. 針状で複屈折を有する微粒子、セルロースエステル及び溶剤を含有するドープを支持体上に流延し、次いで乾燥するセルロースエステルフィルムの製造方法において、乾燥工程のいずれかで延伸する工程を有し、延伸後のフィルムの複屈折を測定する工程を有し、該複屈折を測定する工程で得られた結果によって、該ドープに含まれる該微粒子の含有量を調整することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [0010] 5. 前記1～4のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法で製造されることを特徴とするセルロースエステルフィルム。
- [0011] 6. 前記5に記載のセルロースエステルフィルムを少なくとも一方の面に有することを特徴とする偏光板。
- [0012] 7. 前記6に記載の偏光板を有することを特徴とする液晶表示装置。
- [0013] さらに詳しくは、本発明の上記課題は、以下の構成により解決することができる。
- [0014] (1)針状で複屈折を有する微粒子と溶剤と微粒子の分散用樹脂とを含有する微粒

子分散液を調製し、ついで該微粒子分散液と溶剤とセルロースエステルとを混合してドープを作製し、該ドープを溶液流延することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

- [0015] (2)前記微粒子分散液を調製する際に、ビーズ径0.03～0.3mmを有するメディア分散機を用いることを特徴とする(1)に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [0016] (3)前記微粒子分散液が、針状で複屈折を有する微粒子と溶剤との微粒子液を作製し、ここに微粒子の分散用樹脂を添加した後、再分散して調製した微粒子分散液であることを特徴とする(1)に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [0017] (4)針状で複屈折を有する微粒子の分散液に含有される微粒子の分散用樹脂が3,000～200,000の重量平均分子量を有することを特徴とする(1)または(3)に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [0018] (5)針状で複屈折を有する微粒子の分散液に含有される微粒子の分散用樹脂がエチレン性不飽和単量体単位を有する単独重合体または共重合体、アクリル酸またはメタクリル酸エステル単独重合体または共重合体、メタクリル酸メチルエステル単独重合体または共重合体、セルロースエステル、セルロースエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂及びケトン樹脂から選択される少なくとも1種であることを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [0019] (6)針状で複屈折を有する微粒子の分散液に含まれる溶剤が、メチレンクロライド、酢酸メチル、エタノール、メタノール、アセトンから選択される少なくとも1種の溶媒を含有することを特徴とする(1)～(5)のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [0020] (7)針状で複屈折を有する微粒子とセルロースエステルと溶剤とを含有するドープを支持体上に流延し、次いで乾燥することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法において、乾燥工程のいずれかで延伸する工程を有し、延伸後のフィルムの複屈折を測定する工程を有し、該複屈折を測定する工程で得られた結果によって、ドープに含まれる針状で複屈折を有する微粒子の含有量を調整することを特徴

とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

- [0021] (8)ドープに含まれる針状で複屈折を有する微粒子の含有量を調整する方法が、針状で複屈折を有する微粒子の添加液をインラインで添加する方法によってドープ中の該微粒子含有量の調整が行われることを特徴とする(7)に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [0022] (9)セルロースエステルの総アシル基置換度が2.4～2.8であることを特徴とする上記(1)～(8)のいずれか1項にセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [0023] (10)セルロースエステルを溶剤に溶解することにより調製されたドープ中のセルロースエステル濃度が15～30質量%であることを特徴とする上記(1)～(9)のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [0024] (11)微粒子分散液中の分散用樹脂濃度が0.1～10質量%であることを特徴とする上記(1)～(10)のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [0025] (12)セルロースエステルフィルム中の微粒子含有量が1.5～30質量%であることを特徴とする上記(1)～(11)のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [0026] (13)上記(1)～(12)のいずれかに記載のセルロースエステルフィルムの製造方法で製造されたことを特徴とするセルロースエステルフィルム。
- [0027] (14)上記(1)～(12)のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法で製造され、 $R_o = 105 \sim 350 \text{ nm}$ 、 $N_z = 0.2 \sim 0.7$ であることを特徴とするセルロースエステルフィルム。
- [0028] (15)(13)または(14)に記載のセルロースエステルフィルムを少なくとも一方の面に有することを特徴とする偏光板。
- [0029] (16)液晶セルの少なくとも一方の面に(15)に記載の偏光板を有することを特徴とする液晶表示装置。
- [0030] (17)横電界スイッチングモード型液晶表示装置(例えばIPS方式、FFS方式)の液晶セルの少なくとも一方の面に(15)に記載の偏光板を有することを特徴とする液晶表示装置。

発明の効果

- [0031] 本発明によれば、位相差値を効率よく発現させることができ、しかもその位相差値のばらつきが少なく、安定性に優れ、ヘイズも少ないセルロースエステルフィルムの製造方法及びそれを用いた偏光板、液晶表示装置をを提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0032] [図1]延伸工程での延伸角度を説明する図である。
[図2]本発明に用いられるテンター工程の1例を示す概略図である。
[図3]本発明に好ましい横電界スイッチングモード型液晶表示装置の構成を示す概略図である。
[図4]本発明に好ましい横電界スイッチングモード型液晶表示装置のセルロースエステルフィルム、偏光子、液晶セルの吸収軸／透過軸の方向を示す模式図である。
[図5]本発明及び比較例の横電界スイッチングモード型液晶表示装置の構成を示す概略図である。
[図6]本発明に係わる溶液流延製膜方法のドーブ調製工程、流延工程及び乾燥工程を模式的に示した図である。
[図7]絶対濾過精度を測定する装置を模式的に示した図である。

符号の説明

- [0033] 1、10 溶解釜
3、6、12、15 濾過器
4、13 スtockタンク
5、14 送液ポンプ
8、16 導管
20 合流管
21 混合機
30 ダイス
31 金属支持体
32 ウェブ
33 剥離位置

34 テンター装置

35 ロール乾燥装置

A 濾材試料

B 被濾過液

C 濾液

M マノメータ

P 低圧真空ポンプ

S スターラー

V バルブ

60 偏光板

62 セルロースエステルフィルムB(偏光板保護フィルム)

64 偏光子

66 本発明に係るセルロースエステルフィルムA(偏光板保護フィルム)

68 偏光板保護フィルム

70 横電界スイッチングモード型液晶セル

71 液晶のラビング軸

72、74 偏光子の透過軸

73、75 偏光子の吸収軸

76 本発明に係るセルロースエステルフィルムAの遅相軸

発明を実施するための最良の形態

[0034] 本発明者は鋭意検討の結果、針状で複屈折を有する微粒子を含有するセルロースエステルフィルムを溶液流延法により製造する方法であって、少なくとも針状で複屈折を有する該微粒子と該微粒子の分散用樹脂とを含有する微粒子分散液を予め調製し、ついで該微粒子分散液を、セルロースエステルを溶剤に溶解することにより調製したドープと混合し、溶液流延するセルロースエステルフィルムの製造方法により、位相差値を効率よく発現させることができ、しかもその位相差値のばらつきが少なく、位相差安定性に優れ、ヘイズも少ないセルロースエステルフィルムの製造方法が得られることを見出した。

- [0035] また、針状で複屈折を有する微粒子、セルロースエステル及び溶剤を含有するドープを支持体上に流延し、次いで乾燥するセルロースエステルフィルムの製造方法において、乾燥工程のいずれかで延伸する工程を有し、延伸後のフィルムの複屈折を測定する工程を有し、該複屈折を測定する工程で得られた結果によって、該ドープに含まれる該微粒子の含有量を調整するセルロースエステルフィルムの製造方法により、位相差安定性に優れ、ヘイズも少ないセルロースエステルフィルムの製造方法が得られることを見出した。
- [0036] 針状で複屈折を有する微粒子は、フィルム中で一定方向に配向させることで有効に機能し、後述する従来得られなかった位相差特性を有するセルロースエステルフィルムを得ることが出来る。一定方向に配向させる手段としては支持体に流延する工程での配向と、乾燥工程のいずれかで延伸する延伸工程での配向がある。本発明は、針状で複屈折を有する微粒子が前記の両方の配向で、より均一に一定方向に配向することを促す。この効果により本発明課題を達成したものである。
- [0037] 一方、マツタ剤微粒子をセルロースエステルフィルムに添加する方法として特開2001-2799号公報[請求項3]に「微粒子を溶剤中で予め分散した分散液を、溶剤とセルロースエステルとの混合液に混合して得た微粒子添加液を、セルロースエステルを溶剤に溶解することにより調製されたドープと混合し、支持体上に流延し、次いで乾燥することを特徴とするセルロースエステルの製造方法。」が知られているが、その効果はフィルム 1m^2 上に存在する $30\mu\text{m}$ 以上の凝集物の数が減少することと、ヘイズ値を低く抑えられることであり、本発明の針状で複屈折を有する微粒子を使用した場合に得られる効果の「位相差を効率よく発現させることができること」は全く示唆されていない。
- [0038] また、本発明の方法によって、ドープ中に針状で複屈折を有する微粒子の塊が生じにくくなることによって、位相差安定性に優れ、ヘイズも少なくなると考えられるが、針状で複屈折を有する微粒子は、ドープ中で大小さまざまな大きさの塊を形成することがあり、大きなものはフィルタで濾過し除去する必要がある。この場合、ドープ中に含まれる針状で複屈折を有する微粒子量が減少することになるため、所望の位相差値からずれてしまうと推測された。微粒子変化量は、常に一定ではなく、濾過フィルタ

の目詰まりや濾過圧力の変動等によっても変化すると考えられる。小さい塊も多数できると、所望の位相差値が得られないと考えられた。この問題を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、針状で複屈折を有する微粒子、セルロースエステル及び溶剤を含有するドープを支持体上に流延し、次いで乾燥するセルロースエステルフィルムの製造方法において、乾燥工程のいずれかで延伸する工程を有し、延伸後のフィルムの複屈折を測定する工程を有し、該複屈折を測定する工程で得られた結果によって、該ドープに含まれる該微粒子の含有量を調整することによって、さらに位相差値の安定したセルロースエステルフィルムを提供することができるようになったのである。

[0039] 本発明の方法によって、ドープ中で塊等が生じにくくなった分、添加した微粒子が配向しやすくなり、位相差値を効率よく発現させることができるようになった。このため、針状で複屈折を有する微粒子の添加量も少なくでき、生産性も高めることができたのである。

[0040] また、添加した微粒子は、配向させることで位相差をより多く発現させることができる。配向させる方法としてはフィルム作製時にフィルムをTDまたはMDに延伸する方法、あるいは流延時にドープの流れを作り、この流れに沿う形で粒子を配向させる方法等を取ることが可能である。さらに電場や磁場等で粒子の配向を促進することも可能である。

[0041] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0042] [微粒子分散液を形成する材料]

(針状で複屈折を有する微粒子)

本発明で用いる針状で複屈折を有する微粒子(以下、複屈折性微粒子ともいう)は、針状で複屈折を有していれば特に限定されない。

[0043] 複屈折性微粒子としては、WO01/0253643あるいは特開2004-109355号に記載の複屈折性微粒子を用いることができる。例えば、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸マグネシウム、炭酸マンガン、炭酸コバルト、炭酸亜鉛、炭酸バリウム等の種々の炭酸塩、酸化チタンに代表される種々の酸化物、 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 等の複屈折性ウィスカー等が挙げられる。

- [0044] 例えば、正方晶系、六方晶系及び菱面体晶系は一軸性複屈折性結晶、斜方晶系、単斜晶系及び三斜晶系の結晶が好ましく用いられる。また、これらは単結晶であってもよい、多結晶であってもよい。
- [0045] また、ポリスチレンあるいはアクリル樹脂の棒状もしくは短繊維状粒子等も好ましく用いられる。例えばポリスチレン樹脂あるいはアクリル樹脂を有し、極細繊維を細かく切断して製造した短繊維状の粒子であってもよい。これらの繊維は製造過程で延伸されていることが複屈折性を発現しやすくなるため好ましい。また、これらの粒子に含まれている樹脂は架橋されていることが好ましい。
- [0046] しかし、これらに限られるわけではなく、前述の大きさ、針状比等の要件を満たせば、種々のものが利用可能である。
- [0047] これらの複屈折性微粒子は10～500nmの長径（絶対最大長）で針状比が2以上であることが好ましく、特に針状比が2～100であることが好ましく、3～30であることがさらに好ましい。針状比は、微粒子の絶対最大長と対角幅から下式によって求められる。これは微粒子もしくはフィルム中に含まれる微粒子の電子顕微鏡観察によって得られる画像データから求めることができる。
- [0048] 針状比＝絶対最大長／対角幅
- 対角幅とは、絶対最大長に平行な2本の直線で投影された粒子の像をはさんだときの2直線間の最短距離である。
- [0049] 複屈折性微粒子は、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等により表面処理されていることが好ましい。
- [0050] 複屈折性微粒子の複屈折性については、次のように定義する。複屈折性微粒子の長径方向に偏光した光に対する屈折率を n_{pr} 、長径方向に直交する方向に偏光した光に対する平均屈折率を n_{vt} とする。複屈折性微粒子の複屈折 Δn は、下記の式で定義される。
- [0051] $\Delta n = n_{pr} - n_{vt}$
- すなわち、複屈折性微粒子の長径方向の屈折率が、それに直交する方向の平均屈折率よりも大きければ正の複屈折、その逆であれば負の複屈折となる。
- [0052] 本発明で使用する複屈折性微粒子の持つ複屈折の絶対値には特に制限はない

が、0.01～0.3であることが好ましく、0.05～0.3であることがさらに好ましい。

[0053] 正の複屈折性を有する複屈折性結晶としては、 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 （ルチル型結晶）が挙げられる。負の複屈折性を示す複屈折性結晶としては、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム等が挙げられる。

[0054] 針状結晶の場合は結晶の長い方向の屈折率がそれとは直行する方向の屈折率よりも小さい材料を意味する。

[0055] 〈炭酸塩微粒子〉

炭酸塩微粒子は、均一沈殿法あるいは炭酸ガス化合法等によって製造することができる。

[0056] 例えば、特開平3-88714号、特公昭55-51852号、特開昭59-223225号等に記載の方法で製造することができる。

[0057] 炭酸ストロンチウム結晶は、水に溶解したストロンチウムイオンと炭酸イオンとを接触させて得ることができる。炭酸イオンは、ストロンチウム化合物を含有する溶液中に炭酸ガスをバブリングする方法等によって添加したり、もしくは炭酸イオンを発生する物質を添加し、反応もしくは分解させて得ることができる。例えば、特開2004-35347号に記載の方法で炭酸ストロンチウム結晶微粒子を製造することができ、この方法で得られた炭酸ストロンチウム微粒子が複屈折性微粒子として好ましく用いることができる。炭酸ガスを発生させる物質としては尿素が挙げられ、尿素の加水分解酵素を併用して発生した炭酸ガスイオンとストロンチウムイオンとを反応させて炭酸ストロンチウム微粒子を得ることができる。微細な結晶を得るためには、できるだけ温度を下げて反応させることが好ましい。氷点下以下に冷却することが微細な結晶粒子を得ることができるため好ましい。例えば、凝固点降下物質としてエチレングリコール類等の有機溶媒を添加することも好ましく、凝固点が氷点下5℃を下回るように添加することが好ましい。これによって、長径方向の平均粒径が500nm以下の炭酸ストロンチウムの微粒子を得ることができる。

[0058] 炭酸ストロンチウムは二軸性の複屈折結晶であり、特開2004-35347号によれば、それぞれの光学軸方向の屈折率は、 $n(n_a, n_b, n_c) = (1.520, 1.666, 1.669)$

)であり、針状結晶の長軸方向は、屈折率1.520の光学軸方向とほぼ一致することが報告されている。そのため、針状結晶の配向方向に対して負の複屈折効果を持つ。この炭酸ストロンチウム結晶微粒子は、針状(棒状)の形態であるため、粘性のある媒体内に分散させた状態で応力を作用させることにより、統計的に所定の方向に配向させることができる。

[0059] 炭酸ストロンチウム結晶の具体的な製造方法を以下に示す。

[0060] 合成例1

水375gに対し、尿素81.75g(水に対し21.8質量%)、硝酸ストロンチウム30.75g(水に対し8.2質量%)を添加した。さらに反応を氷点下で行なうために反応液に有機溶媒としてエチレングリコールを75.00g(水に対し20質量%)添加した。この溶液を反応容器へ入れ、超音波を照射しながら、攪拌し、冷却した。

[0061] 攪拌モーターとして新東科学株式会社製、スリーワンモーターBLh600を、超音波照射機能付ウォーターバスとして本多電子株式会社製、超音波洗浄器W-113MK-II、クーラーとしてトーマス科学機器株式会社製、密閉タンク型ハンディクーラーTRL-C13を用いた。

[0062] クーラーにより、ウォーターバス中のエチレングリコール系不凍液(トーマス科学機器株式会社製、ナイブライン(登録商標))を循環させることにより、反応液の温度を-5℃まで下げ、-5℃に保った。続いて消化酵素Urease1.50gを反応液に添加した。消化酵素添加後、反応液中では結晶の析出が始まり、白濁した。反応液の温度を-5℃に保ちながら、12時間反応させた。

[0063] その後、反応液の温度を20℃まで上げ、20℃に保ちながら12時間、結晶を熟成させた。得られた結晶をろ過により取り出し、乾燥させた。乾燥後の結晶の走査型電子顕微鏡(SEM)観察写真から、長さが500nm以下(おおよそ平均400nm程度)の炭酸ストロンチウム針状結晶微粒子が得られている。

[0064] 合成例2

水300gに対し、メタノール60g(水に対し20質量%)と、水酸化ストロンチウム八水和物80g(水に対し26.7質量%)とを加えた懸濁液を調製した。この懸濁液を反応容器に入れ、生成した粒子の凝集をできる限り防ぎつつ、反応系にエネルギーを与

えて結晶核の生成を促すために、攪拌モーター(新東科学株式会社製、スリーワンモーターBLh600)によって懸濁液を攪拌した。さらに、超音波照射機能付ウォーターバス(本多電子株式会社製、超音波洗浄器W-113MK-II)によって超音波を照射した。懸濁液の温度を -10°C に保つためにクーラー(トーマス科学機器株式会社製、密閉タンク型ハンディクーラーTRL-C13)を用いてウォーターバス中の市販のエチレングリコール系不凍液(トーマス科学機器株式会社製、ナイブライン(登録商標))を循環させた。

- [0065] CO_2 ガスと N_2 ガスをガス混合器(コフロク株式会社、MiNi-Gascom PMG-1)を用いて、体積比で $\text{CO}_2:\text{N}_2=30:70$ の割合で混合し、懸濁液中に $200\text{ml}/\text{min}$ の流量で導入した。pHが7付近で安定するまで、この懸濁液中にの混合ガスを導入した後、混合ガス導入を止めた。
- [0066] この懸濁液とは別にシランカップリング溶液を調製した。水 40g に対し、酢酸を加えpH5.3程度とし、さらにシランカップリング剤(3-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン)を添加し、約3時間攪拌することにより調製した。
- [0067] シランカップリング剤の量は、炭酸ストロンチウムに対して30質量%とした。調製したシランカップリング溶液を懸濁液へ加え、24時間攪拌モーターによって攪拌しながら、表面処理を行った。未反応分を取り除くため、懸濁液を $0.1\mu\text{m}$ ポアサイズの濾紙で吸引濾過し、生成物を 500ml のアセトン中に入れて24時間攪拌して洗浄し、もう一度濾過してできた生成物を真空乾燥機で乾燥させた。得られた結晶の電子顕微鏡によって観察し、平均長さ 200nm 以下の炭酸ストロンチウム結晶を得た。
- [0068] 本発明において、針状で複屈折を有する微粒子は、有機溶媒と後述の微粒子の分散用樹脂とともに微粒子分散液に分散される。このようにして調製された針状で複屈折を有する微粒子分散液を用いることによって、位相差の安定したセルロースエステルフィルムを得ることができ、光学補償フィルムとして利用することができるようになった。
- [0069] (針状で複屈折を有する微粒子の分散用樹脂)
- 針状で複屈折を有する微粒子の分散用樹脂は $3,000\sim 200,000$ の重量平均分子量であることが好ましく、 $3,000\sim 90,000$ の重量平均分子量であることがより好

ましい。

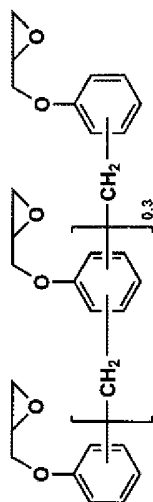
- [0070] 針状で複屈折を有する微粒子の分散用樹脂は、エチレン性不飽和単量体単位を有する単独重合体または共重合体、アクリル酸またはメタクリル酸エステル単独重合体または共重合体、メタクリル酸メチルエステル単独重合体または共重合体、セルロースエステル、セルロースエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂及びケトン樹脂から選択される少なくとも1種であることが好ましい。セルロースエステルを分散用樹脂として用いる場合は総アシル基置換度2.0～2.8であることが好ましい。
- [0071] これらの樹脂は、溶液流延に使用される高濃度のセルロースエステル溶液であるドープ(セルロース濃度15～30質量%)に含有させても、ヘイズの上昇が少なく、均一なフィルムを形成することができる樹脂である。
- [0072] 針状で複屈折を有する微粒子を含有する微粒子分散液において、その分散用の樹脂の濃度は0.1～10質量%であることが好ましい。また、この分散液において微粒子の濃度は0.2～10質量%であることが好ましい。
- [0073] 本発明においては、微粒子分散液の粘度を10～500mPa・sの範囲にコントロールすることが好ましい。
- [0074] そこで、本発明者らは、種々の樹脂について、樹脂の種類、分子量を変化させて検討した結果、樹脂については下記のようなものが好ましく、また、重量平均分子量については、3,000～90,000のものであれば広範囲の樹脂を使用することにより微粒子分散液の分散状態を著しく改善することができるばかりでなく、セルロースエステル溶液との相溶性もよく、さらに塊が発生しにくいドープを形成することもできることを見い出した。重量平均分子量について、より好ましくは5,000～50,000、さらには10,000～30,000のものが好ましい。樹脂としては、特に限定がなく従来公知のものを広く使用することができるが、下記のごとき樹脂がより好適に使用できる。
- [0075] 本発明に係る微粒子分散液において好ましく用いられる樹脂として、エチレン性不飽和単量体単位を有する単独重合体または共重合体を挙げることができ、より好ましくは、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸プロピル、ポリアクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸アルキルの共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリメ

タクリル酸エチル、ポリメタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸アルキルエステル共重合体等のアクリル酸またはメタクリル酸エステルの単独重合体または共重合体であり、さらにアクリル酸またはメタクリル酸のエステルは透明性、相溶性に優れ、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル単位を有する単独重合体または共重合体、特に、アクリル酸またはメタクリル酸メチル単位を有する単独重合体または共重合体が好ましい。具体的にはポリメタクリル酸メチルが好ましい。ポリアクリル酸またはポリメタクリル酸シクロヘキサンのようなアクリル酸またはメタクリル酸の脂環式アルキルエステルは耐熱性が高く、吸湿性が低い、複屈折が低い等の利点を有し好ましい。

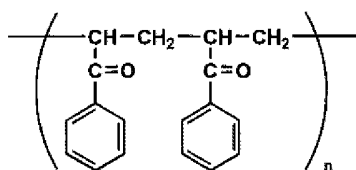
[0076] この他の樹脂としては、例えば、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等のアシル基の置換度が1.8～2.80のセルロースエステル樹脂；セルロースメチルエーテル、セルロースエチルエーテル、セルロースプロピルエーテル等のアルキル基置換度2.0～2.80のセルロースエーテル樹脂；アルキレンジカルボン酸とジアミンとの重合物のポリアミド樹脂；アルキレンジカルボン酸とジオールとの重合物、アルキレンジオールとジカルボン酸との重合物、シクロヘキサンジカルボン酸とジオールとの重合物、シクロヘキサンジオールとジカルボン酸との重合物、芳香族ジカルボン酸とジオールとの重合物等のポリエステル樹脂；ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル共重合体等の酢酸ビニル樹脂；ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアセタール樹脂；下記に示すようなエポキシ樹脂、下記に示すようなケトン樹脂、アルキレンジイソシアナートとアルキレンジオールの線状重合物等の下記に示すようなポリウレタン樹脂等を挙げることができ、これらから選ばれる少なくとも一つを含有することが好ましい。エポキシ樹脂としては、1分子中にエポキシ基を2個以上持った化合物が、開環反応によって樹脂を形成したもので、以下に示すようなエポキシ樹脂を挙げることができ、代表的な市販品としてアラルダイドEPN1179及びアラルダイドAER260(旭チバ(株)製)がある。なお、アラルダイドEPN1179は重量平均分子量が約405である。nは重合度を示す。

[0077] [化1]

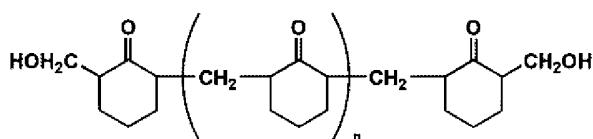
アラルダイド EPN1179



ハイラック110



ハイラック110H



[0080] 上記の樹脂について、本発明者らは、さらに、後述のような分散方法を工夫することにより、上記重量平均分子量範囲外(3, 000未満、90, 000を超える)のものであっても良好な微粒子の分散性が改善でき、凝集性のほとんどない微粒子分散液を形成することができることを見い出した。

[0081] 上記の樹脂は重量平均分子量に制限なく使用することができるが、重量平均分子量が小さい方が使用しやすく、重量平均分子量として300～40, 000程度の範囲が好ましく、500～20, 000がより好ましく、5, 000～20, 000がさらに好ましい。重量平均分子量が小さい程ドーブのセルロースエステルとの相溶性、微粒子の分散性に優れ、大きい程少量の樹脂で微粒子分散液の粘度を調整することができるため好ましい。

[0082] (分散剤)

本発明で用いられる微粒子分散液あるいはドーブには、分散剤を含有することが好ましい。分散剤の添加量は、セルロースエステルに対して0. 002～2質量%が好ましく、0. 01～1質量%がより好ましい。分散剤としては、特に高分子分散剤が好ましく用いられ、ノニオン系高分子分散剤、アニオン系高分子分散剤、カチオン系高分子分散剤が適宜選択される。

[0083] 固体微粒子を溶媒中あるいは高分子組成物溶液中に均一に分散するために、固体微粒子に吸着する高分子分散剤が用いられることは知られている。高分子分散剤は、固体微粒子の表面に吸着層を形成し、かかる吸着層が固体微粒子間に斥力を

生じせしめることにより固体微粒子の凝集を妨げる。微粒子を分散させる高分子分散剤として用いられる高分子には、単独のモノマーからなるホモポリマー、複数のモノマーからなるランダムコポリマー等が挙げられるが、良好な分散性能を得るために、従来より、固体微粒子と相互作用して吸着する部分と、溶媒和して固体微粒子表面から液体中に溶け拡がる部分の双方を1分子内に複数含み、かかる2つの作用を1分子内で機能分担させた複雑な構造を有する高分子分散剤が考案されており、具体的にはかかる2つの作用が機能分担されている櫛型高分子等が良好な高分子分散剤として知られている。本発明ではこれらの高分子分散剤がドープもしくは微粒子分散液に含まれることが好ましい。

[0084] 高分子分散剤としては、特開2001-162934号の一般式(I)あるいは一般式(II)記載の高分子分散剤、特開2004-97955号に記載の高分子分散剤、特開2001-260265号の段落番号[0024]～[0027]に記載のアニオン性高分子分散剤、特開平8-337560号に記載のポリオキシプロピレン脂肪酸アルカノールアミド化合物の混合物、特開平9-20740号に記載のポリオキシプロピレン脂肪酸イソプロパノールアミド混合物、特開平9-192470号、同9-313917号に記載の分散剤、特開平11-197485号に記載の分散剤、特開2004-89787号に記載の分散剤等が挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。例えば、F-1000、KF-1525、ヒノアクトT6000、同7000、同8000、同8000E、KM-1300M(川研ファインケミカル株式会社製)等がある。このほか、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリN-ビニルピロリドン、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)、ポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)等が挙げられる。

[0085] 分散剤の含有量は、ドープもしくは微粒子分散液中に0.0001～1質量%であることが好ましい。

[0086] [ドープを形成する材料]

本発明において、ドープはセルロースエステル及び有機溶媒及び高い針状比を有する針状で複屈折を有する微粒子を含有した溶液であり、これをもって溶液流延製膜しセルロースエステルフィルムを形成せしめるものである。

[0087] (セルロースエステル)

本発明に用いられるセルロースエステルの原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ、ケナフ等を挙げることができる。またそれらから得られたセルロースエステルはそれぞれ単独で、または任意の割合で混合して使用することができる。

[0088] 本発明に係わるセルロースエステルは、セルロース原料のアシル化剤が酸無水物(無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸)である場合には、酢酸のような有機酸やメチレンクロライド等の有機溶媒を用い、硫酸のようなプロトン性触媒を用いて反応が行われる。アシル化剤が酸クロライド(CH_3COCl 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$)の場合には、触媒としてアミンのような塩基性化合物を用いて反応が行われる。具体的には特開平10-45804号に記載の方法で合成することができる。セルロースエステルはアシル基がセルロース分子の水酸基に反応する。セルロース分子はグルコースユニットが多数連結したものからなっており、グルコースユニットあたり3個の水酸基がある。この3個の水酸基にアシル基が誘導された数を置換度という。例えば、セルローストリアセテートはグルコースユニットの3個の水酸基全てにアセチル基が結合している。

[0089] セルロースエステルフィルムに用いることができるセルロースエステルとしては、総アシル基置換度が2.4～2.8であることが好ましい。

[0090] 本発明に用いられるセルロースエステルの分子量は、数平均分子量(Mn)で50,000～200,000のものが用いられる。60,000～200,000のものがさらに好ましく、80,000～200,000が特に好ましい。

[0091] 本発明で用いられるセルロースエステルは、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比、Mw/Mnが、前記のように1.4～3.0であることが好ましく、さらに好ましくは1.7～2.2の範囲である。

[0092] セルロースエステルの平均分子量及び分子量分布は、高速液体クロマトグラフィーを用いて公知の方法で測定することができる。これを用いて数平均分子量、重量平均分子量を算出し、その比(Mw/Mn)を計算することができる。

[0093] 測定条件は以下の通りである。

[0094] 溶媒:メチレンクロライド

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

カラム温度:25℃

試料濃度:0.1質量%

検出器:RI Model 504(GLサイエンス社製)

ポンプ:L6000(日立製作所(株)製)

流量:1.0ml/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)Mw=1000000~500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。

[0095] 本発明に用いられるセルロースエステルは、炭素数2~22程度のカルボン酸エステルであり、特にセルロースの低級脂肪酸エステルであることが好ましい。セルロースの低級脂肪酸エステルにおける低級脂肪酸とは炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味し、例えば、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートフタレート等や、特開平10-45804号、同8-231761号、米国特許第2,319,052号等に記載されているようなセルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等の混合脂肪酸エステルを用いることができる。あるいは、特開2002-179701号、同2002-265639号、同2002-265638号に記載の芳香族カルボン酸とセルロースとのエステル、セルロースアシレートも好ましく用いられる。上記記載の中でも、特に好ましく用いられるセルロースの低級脂肪酸エステルは、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネートである。これらのセルロースエステルは混合して用いることもできる。

[0096] セルローストリアセテート以外で好ましいセルロースエステルは、炭素原子数2~4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をXとし、プロピオニル基もしくはブチリル基の置換度をYとした時、下記式(a)及び(b)を同時に満たすセルロースエステルである。

[0097] 式(a) $2.4 \leq X + Y \leq 2.8$

式(b) $0 \leq X \leq 2.5$

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。これらは公知の方法で合成することができる。

[0098] これらアシル基置換度は、ASTM-D817-96に規定の方法に準じて測定することができる。

[0099] アセチルセルロースの場合、酢化率を上げようとすれば、酢化反応の時間を延長する必要がある。ただし、反応時間を余り長くとると分解が同時に進行し、ポリマー鎖の切断やアセチル基の分解等が起り、好ましくない結果をもたらす。従って、酢化度を上げ、分解をある程度抑えるためには反応時間はある範囲に設定することが必要である。反応時間で規定することは反応条件がさまざまであり、反応装置や設備その他の条件で大きく変わるので適切でない。ポリマーの分解は進むにつれ、分子量分布が広がっていくので、セルロースエステルの場合にも、分解の度合いは通常用いられる重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)の値で規定できる。即ちセルローストリアセテートの酢化の過程で、余り長過ぎて分解が進み過ぎることがなく、かつ酢化には十分な時間酢化反応を行わせしめるための反応度合いの一つの指標として重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)の値を用いることができる。

[0100] セルロースエステルの製造法の一例を以下に示すと、セルロース原料として綿化リントナー100質量部を解砕し、40質量部の酢酸を添加し、36℃で20分間前処理活性化をした。その後、硫酸8質量部、無水酢酸260質量部、酢酸350質量部を添加し、36℃で120分間エステル化を行った。24質量%酢酸マグネシウム水溶液11質量部で中和した後、63℃で35分間ケン化熟成し、アセチルセルロースを得た。これを10倍の酢酸水溶液(酢酸:水=1:1(質量比))を用いて、室温で160分間攪拌した後、濾過、乾燥させてアセチル置換度2.75の精製アセチルセルロースを得た。このアセチルセルロースはMnが92,000、Mwが156,000、Mw/Mnは1.7であった。同様にセルロースエステルのエステル化条件(温度、時間、攪拌)、加水分解条件を調整することによって置換度、Mw/Mn比の異なるセルロースエステルを合成することができる。

[0101] なお、合成されたセルロースエステルは、精製して低分子量成分を除去したり、未酢化の成分を濾過で取り除くことも好ましく行われる。

- [0102] また、混酸セルロースエステルの場合には、特開平10-45804号公報に記載の方法によって得ることができる。アシル基の置換度の測定方法はASTM-D817-96の規定に準じて測定することができる。
- [0103] また、セルロースエステルは、セルロースエステル中の微量金属成分によっても影響を受ける。これらは製造工程で使われる水に関係していると考えられるが、不溶性の核となり得るような成分は少ない方が好ましく、鉄、カルシウム、マグネシウム等の金属イオンは、有機の酸性基を含んでいる可能性のあるポリマー分解物等と塩形成することにより不溶物を形成する場合があります、少ないことが好ましい。鉄(Fe)成分については、1ppm以下であることが好ましい。カルシウム(Ca)成分については、地下水や河川の水等に多く含まれ、これが多いと硬水となり、飲料水としても不適當であるが、カルボン酸や、スルホン酸等の酸性成分と、また多くの配位子と配位化合物、即ち錯体を形成しやすく、多くの不溶なカルシウムに由来するスカム(不溶性の澱、濁り)を形成する。
- [0104] カルシウム(Ca)成分は60ppm以下、好ましくは0~30ppmである。マグネシウム(Mg)成分については、やはり多過ぎると不溶分を生ずるため、0~70ppmであることが好ましく、特に0~20ppmであることが好ましい。鉄(Fe)分の含量、カルシウム(Ca)分含量、マグネシウム(Mg)分含量等の金属成分は、絶乾したセルロースエステルをマイクロダイジェスト湿式分解装置(硫酸分解)、アルカリ溶融で前処理を行った後、ICP-AES(誘導結合プラズマ発光分光分析装置)を用いて分析を行うことによって求めることができる。
- [0105] (有機溶媒)
- セルロースエステルを溶解しセルロースエステル溶液またはドープ形成に有用な有機溶媒としては、塩素系有機溶媒と非塩素系有機溶媒がある。塩素系の有機溶媒としてメチレンクロライド(塩化メチレン)を挙げることができ、セルロースエステル、特にセルローストリアセテートの溶解に適している。昨今の環境問題から非塩素系有機溶媒の使用が検討されている。非塩素系有機溶媒としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-

ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン等を挙げることができる。これらの有機溶媒をセルローストリアセテートに対して使用する場合には、常温での溶解方法も使用可能であるが、高温溶解方法、冷却溶解方法、高圧溶解方法等の溶解方法を用いることにより不溶解物を少なくすることができるので好ましい。セルローストリアセテート以外のセルロースエステルに対しては、メチレンクロライドを用いることはできるが、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトンが好ましく使用される。特に酢酸メチルが好ましい。本発明において、上記セルロースエステルに対して良好な溶解性を有する有機溶媒を良溶媒といい、また溶解に主たる効果を示し、その中で大量に使用する有機溶媒を主(有機)溶媒または主たる(有機)溶媒という。

[0106] 本発明に係るドープには、上記有機溶媒の他に、1~40質量%の炭素原子数1~4のアルコールを含有させることが好ましい。これらはドープを金属支持体に流延後溶媒が蒸発をし始めアルコールの比率が多くなるとドープ膜(ウェブ)がゲル化し、ウェブを丈夫にし金属支持体から剥離することを容易にするゲル化溶媒として用いられ、これらの割合が少ない時は非塩素系有機溶媒のセルロースエステルの溶解を促進する役割もある。炭素原子数1~4のアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールを挙げることができる。これらのうちドープの安定性に優れ、沸点も比較的低温、乾燥性もよいこと等からエタノールが好ましい。これらの有機溶媒は単独ではセルロースエステルに対して溶解性を有していないので貧溶媒という。

[0107] ドープ中のセルロースエステルの濃度は15~30質量%、ドープ粘度は100~500 Pa・sの範囲に調製されることが良好なフィルム面品質を得る上で好ましい。

[0108] ドープ中に添加される添加剤としては、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、染料、微粒子等がある。本発明において、微粒子以外の添加剤についてはセルロースエステル溶液の調製の際に添加してもよいし、微粒子分散液の調製の際に添加してもよい。液晶画像表示装置に使用する偏光板には耐熱耐湿性を付与する可塑剤、酸

化防止剤や紫外線吸収剤等を添加することが好ましい。下記に添加剤を説明する。

[0109] (可塑剤)

本発明に係わるセルロースエステル溶液またはドープには、いわゆる可塑剤として知られる化合物を、機械的性質向上、柔軟性を付与、耐吸水性付与、水蒸気透過率低減、リターデーション調整等の目的で添加することが好ましく、例えばリン酸エステルやカルボン酸エステルが好ましく用いられる。

[0110] リン酸エステルとしては、例えばトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、フェニルジフェニルホスフェート等を挙げることができる。

[0111] カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステル及びクエン酸エステル等、フタル酸エステルとしては、例えばジメチルフタレート、ジエチルホスフェート、ジオクチルフタレート及びジエチルヘキシルフタレート等、またクエン酸エステルとしてはクエン酸アセチルトリエチル及びクエン酸アセチルトリブチルを挙げることができる。またその他、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバチン酸ジブチル、トリアセチン等も挙げられる。アルキルフタリルアルキルグリコレートもこの目的で好ましく用いられる。アルキルフタリルアルキルグリコレートのアルキルは炭素原子数1～8のアルキル基である。アルキルフタリルアルキルグリコレートとしてはメチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルプロピルグリコレート、プロピルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルメチルグリコレート、ブチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルオクチルグリコレート、エチルフタリルオクチルグリコレート、オクチルフタリルメチルグリコレート、オクチルフタリルエチルグリコレート等を挙げることができ、メチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレートが好ましく用いられる。またこれらアルキルフタリルアルキルグリコレートを2種以上混合して使用してもよい。

[0112] また、多価アルコールエステルも好ましく用いられる。

[0113] 本発明に用いられる多価アルコールは次の一般式(1)で表される。

[0114] 一般式(1) $R1-(OH)_n$

ただし、R1はn価の有機基、nは2以上の正の整数、OH基はアルコール性、及び／またはフェノール性水酸基を表す。

[0115] 多価アルコールエステル系可塑剤は2価以上の脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステルよりなる可塑剤であり、分子内に芳香環またはシクロアルキル環を有することが好ましい。好ましくは2～20価の脂肪族多価アルコールエステルである。

[0116] 好ましい多価アルコールの例としては、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。アドニトール、アラビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジブチレングリコール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ヘキサントリオール、ガラクトール、マンニトール、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール、ピナコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、キシリトール等を挙げることができる。特に、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、キシリトールが好ましい。

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

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

[0119] 脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数1～32の直鎖または側鎖を有する脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数は1～20であることがさらに好ましく、1～10で

あることが特に好ましい。酢酸を含有させるとセルロースエステルとの相溶性が増すため好ましく、酢酸と他のモノカルボン酸を混合して用いることも好ましい。

- [0120] 好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチルーヘキサン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、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、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。
- [0121] 好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。
- [0122] 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を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタレンカルボン酸、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る。特に安息香酸が好ましい。
- [0123] 多価アルコールエステルの分子量は特に制限はないが、300～1500であることが好ましく、350～750であることがさらに好ましい。分子量が大きい方が揮発し難くなるため好ましく、透湿性、セルロースエステルとの相溶性の点では小さい方が好ましい。
- [0124] 多価アルコールエステルに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。また、多価アルコール中のOH基は、全てエステル化してもよいし、一部をOH基のままで残してもよい。
- [0125] これらの化合物は、セルロースエステルに対して1～30質量%、好ましくは1～20質量%となるように含まれていることが好ましい。また、延伸及び乾燥中のブリードアウト等を抑制させるため、200℃における蒸気圧が1400Pa以下の化合物であることが好ましい。
- [0126] これらの化合物は、セルロースエステル溶液の調製の際に、セルロースエステルや

溶媒と共に添加してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。

[0127] この他の添加剤として、特開2002-22956号に記載のポリエステル、ポリエステルエーテル、特開2003-171499号記載のウレタン樹脂、特開2002-146044号記載のロジン及びロジン誘導体、エポキシ樹脂、ケトン樹脂、トルエンスルホンアミド樹脂、特開2003-96236号記載の多価アルコールとカルボン酸とのエステル、特開2003-165868号の一般式(1)記載の化合物、特開2004-292696号記載のポリエステル重合体またはポリウレタン重合体等が挙げられる。これらの添加剤は、ドープもしくは微粒子分散液に含有させることができる。

[0128] (紫外線吸収剤)

本発明のセルロースエステルフィルムには、紫外線吸収剤を含有させることができる。使用し得る紫外線吸収剤としては、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、トリアジン系化合物等を挙げることができるが、着色の少ないベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。また、特開平10-182621号、同8-337574号、特開2001-72782号記載の紫外線吸収剤、特開平6-148430号、特開2002-31715号、同2002-169020号、同2002-47357号、同2002-363420号、同2003-113317号記載の高分子紫外線吸収剤も好ましく用いられる。紫外線吸収剤としては、偏光子や液晶の劣化防止の観点から、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れており、かつ、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い。

[0129] 本発明に有用な紫外線吸収剤の具体例として、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブ

チル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール、オクチル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートと2-エチルヘキシル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートの混合物等を挙げることができるが、これらに限定されない。また、市販品として、チヌビン(TINUVIN)109、チヌビン(TINUVIN)171、チヌビン(TINUVIN)326(何れもチバスペシャルティ・ケミカルズ社製)を好ましく使用できる。高分子紫外線吸収剤としては、大塚化学社製の反応型紫外線吸収剤RUVA-93を例として挙げることができる。

[0130] ベンゾフェノン系化合物の具体例として、2,4-ジヒドロ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、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニルメタン)等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0131] 本発明で好ましく用いられる上記記載の紫外線吸収剤は、透明性が高く、偏光板や液晶素子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。

[0132] 紫外線吸収剤のドープへの添加方法は、ドープ中で紫外線吸収剤が溶解するようなものであれば制限なく使用できるが、本発明においては紫外線吸収剤をメチレンクロライド、酢酸メチル、ジオキソラン等のセルロースエステルに対する良溶媒、または良溶媒と低級脂肪族アルコール(メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等)のような貧溶媒との混合有機溶媒に溶解し紫外線吸収剤溶液としてセルロースエステル溶液に添加してドープとする方法が好ましい。この場合できるだけドープ溶媒組成と紫外線吸収剤溶液の溶媒組成とを同じとするか近づけるのが好ましい。紫外線吸収剤の含有量は0.01~5質量%、特に0.5~3質量%である。

[0133] (酸化防止剤)

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、例えば

、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 2-チオ-ジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート等が挙げられる。特に2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好ましい。また例えば、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。これらの化合物の添加量は、セルロースエステルに対して質量割合で1ppm~1.0%が好ましく、10~1000ppmがさらに好ましい。

[0134] (マット剤)

本発明では、針状で複屈折を有する微粒子の他に、さらにマット剤として微粒子をセルロースエステルフィルム中に含有させることができる。これによって、搬送や巻き取りをしやすくすることができる。

[0135] マット剤の粒径は10nm~0.1 μ mの1次粒子もしくは2次粒子であることが好ましい。1次粒子の針状比は1.1以下の略球状のマット剤が好ましく用いられる。

[0136] 微粒子としては、ケイ素を含むものが好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。本発明に好ましい二酸化珪素の微粒子としては、例えば、日本アエロジル(株)製のアエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600(

以上日本アエロジル(株)製の商品名で市販されているものを挙げる事ができ、アエロジル200V、R972、R972V、R974、R202、R812を好ましく用いることができる。ポリマーの微粒子の例として、シリコーン樹脂、弗素樹脂及びアクリル樹脂を挙げる事ができる。シリコーン樹脂が好ましく、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール103、同105、同108、同120、同145、同3120及び同240(東芝シリコーン(株)製)を挙げる事ができる。

[0137] 二酸化珪素の微粒子は、1次平均粒子径が20nm以下であり、かつ見かけ比重が70g/L以上であるものが好ましい。1次粒子の平均径が5~16nmがより好ましく、5~12nmがさらに好ましい。1次粒子の平均径が小さい方がヘイズが低く好ましい。見かけ比重は90~200g/L以上が好ましく、100~200g/L以上がより好ましい。見かけ比重が大きい程、高濃度の微粒子分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が発生せず好ましい。

[0138] 本発明におけるマツ剤の添加量は、セルロースエステルフィルム1m²当たり0.01~1.0gが好ましく、0.03~0.3gがより好ましく、0.08~0.16gがさらに好ましい。

[0139] (界面活性剤)

本発明で用いられるドープあるいは微粒子分散液には、界面活性剤を含有することが好ましく、リン酸系、スルホン酸系、カルボン酸系、ノニオン系、カチオン系等特に限定されない。これらは、例えば特開昭61-243837号等に記載されている。界面活性剤の添加量は、セルロースアシレートに対して0.002~2質量%が好ましく、0.01~1質量%がより好ましい。添加量が0.001質量%未満であれば添加効果を十分に発揮することができず、添加量が2質量%を超えると、析出したり、不溶解物を生じたりすることがある。

[0140] ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリグリシジルやソルビタンをノニオン性親水性基とする界面活性剤であり、具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレングリコール、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸

ジエタノールアミド、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステルを挙げることができる。

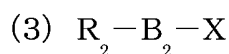
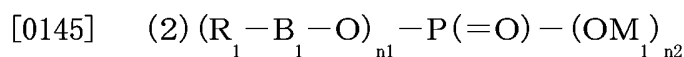
[0141] アニオン系界面活性剤としてはカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩であり、代表的なものとしては脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ジアルキルスルフォコハク酸塩、 α -スルホン化脂肪酸塩、N-メチル-Nオレイルタウリン、石油スルホン酸塩、アルキル硫酸塩、硫酸化油脂、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンスチレン化フェニールエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物等である。

[0142] カチオン系界面活性剤としてはアミン塩、4級アンモニウム塩、ピリジウム塩等を挙げることができる。第1～第3脂肪アミン塩、第4級アンモニウム塩(テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩、アルキルピリジウム塩、アルキルイミダゾリウム塩等)を挙げることができる。両性系界面活性剤としてはカルボキシベタイン、スルフォベタイン等であり、N-トリアルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N-トリアルキル-N-スルフォアルキレンアンモニウムベタイン等である。フッ素系界面活性剤は、フルオロカーボン鎖を疎水基とする界面活性剤である。フッ素系界面活性剤としては、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}-\text{OSO}_3\text{Na}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}-\text{H}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{COOK}$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4-(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{I}^-$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}-\text{H}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{I}^-$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2(\text{SO}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8-\text{H}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}-\text{H}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{I}^-$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2(\text{SO}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}-\text{H}$ 、 $\text{C}_9\text{F}_{17}-\text{CH}_2-\text{CSO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{I}^-$ 等が挙げられるが、これらに限定される訳ではない。

[0143] (剥離促進剤)

さらに、剥離時の荷重を小さくするための剥離促進剤も、ドープに添加してもよい。それらは、界面活性剤が有効であり、リン酸系、スルホン酸系、カルボン酸系、ノニオン系、カチオン系等があるが、これらに特に限定されない。これらの剥離促進剤は、例えば特開昭61-243837号等に記載されている。特開昭57-500833号にはポリエトキシ化リン酸エステルが剥離促進剤として開示されている。特開昭61-69845号には非エステル化ヒドロキシ基が遊離酸の形であるモノまたはジリン酸アルキルエステルをセルロースエステルに添加することにより迅速に剥離できることが開示されている。また、特開平1-299847号には非エステル化ヒドロキシ基及びプロピレンオキシド鎖を含むリン酸エステル化合物と無機物粒子を添加することにより剥離荷重が低減できることが開示されている。

[0144] また、下記式(2)または(3)で表される化合物が含まれていることが好ましい。



式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ、炭素数4~40の置換もしくは無置換のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基であり； M_1 は、アルカリ金属、アンモニア、低級アルキルアミンであり； B_1 及び B_2 は、それぞれ、2価の連結基であり； X は、カルボン酸またはその塩、スルホン酸またはその塩、あるいは硫酸エステルまたはその塩であり； $n1$ は、1または2であり；そして、 $n2$ は、 $3-n1$ である。

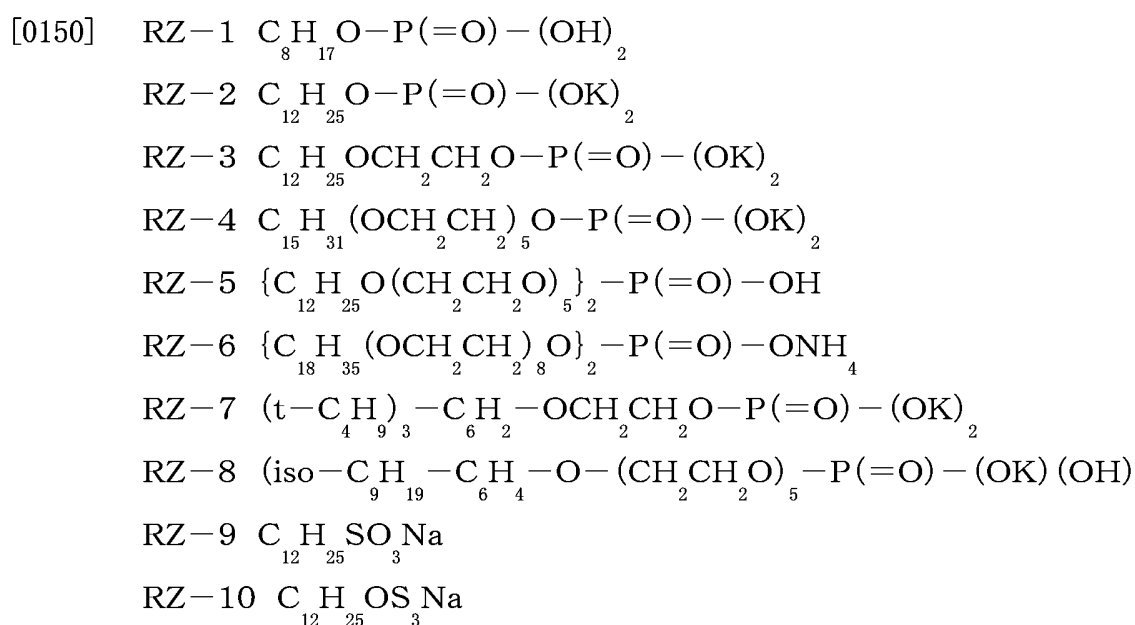
[0146] 式(2)または(3)で表される少なくとも一種の剥離剤を、セルロースアシレートフィルムが含有することを特徴とする。以下に、これらの剥離剤について記述する。 R_1 と R_2 の好ましい例としては、炭素数4~40の置換、無置換のアルキル基(例えば、ブチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコサニル、ドコサニル、ミリシル、等)、炭素数4~40の置換、無置換のアルケニル基(例えば、2-ヘキセニル、9-デセニル、オレイル等)、炭素数4~40の置換、無置換のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ジイソプロピルフェニル、トリイソプロピルフェニル、*t*-ブチルフェニル、ジ-*t*-ブチルフェニル、トリ-*t*-ブチルフェニル、イソペンチルフェニル、オクチルフェニル、イソオクチルフェニル、

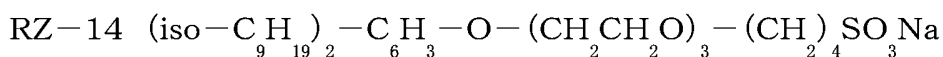
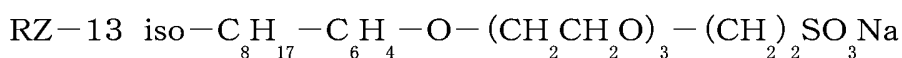
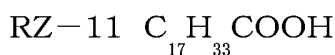
イソノニルフェニル、ジイソノニルフェニル、ドデシルフェニル、イソペンタデシルフェニル)である。

[0147] これらの中でもさらに好ましいのは、アルキルとしては、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドコサニル、アルケニルとしてはオレイル、アリール基としてはフェニル、ナフチル、トリメチルフェニル、ジイソプロピルフェニル、トリイソプロピルフェニル、ジ-*t*-ブチルフェニル、トリ-*t*-ブチルフェニル、イソオクチルフェニル、イソノニルフェニル、ジイソノニルフェニル、ドデシルフェニル、イソペンタデシルフェニルである。

[0148] 次に、 B_1 、 B_2 の2価の連結基について記述する。炭素数1~10のアルキレン、ポリ(重合度1~50)オキシエチレン、ポリ(重合度1~50)オキシプロピレン、ポリ(重合度1~50)オキシグリセリン、でありこれらの混合したものでもよい。これらで好ましい連結基は、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ポリ(重合度1~25)オキシエチレン、ポリ(重合度1~25)オキシプロピレン、ポリ(重合度1~15)オキシグリセリンである。

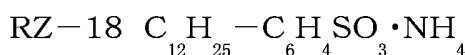
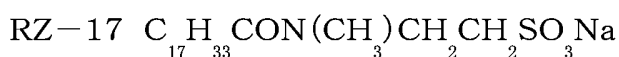
[0149] 次に、Xは、カルボン酸(または塩)、スルホン酸(または塩)、硫酸エステル(または塩)であるが、特に好ましくはスルホン酸(または塩)、硫酸エステル(または塩)である。塩としては好ましくはNa、K、アンモニウム、トリメチルアミン及びトリエタノールアミンである。以下に、本発明の好ましい化合物の具体例を記載する。





RZ-15 トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム

RZ-16 トリートブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム



これらの化合物の使用量は、ドープ中に0.002～2質量%で含有することが好ましい。より好ましくは0.005～1質量%であり、さらに好ましくは0.01～0.5質量%である。その添加方法は、特に限定されないがそのまま液体あるいは固体のまま、溶解する前に他の素材と共に添加され溶液としてもよいし、予め作製されたセルロースアシレート溶液に後から添加してもよい。これらを含含有することによって、微粒子の配向がそろいやすくなる。

[0151] (その他の添加剤)

この他、カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ等の無機微粒子、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の塩等の熱安定剤を加えてもよい。さらに帯電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤等も加える場合がある。

[0152] [溶液流延製膜方法]

本発明のセルロースエステルフィルムは、溶液流延製膜法により製膜される。ここで、溶液流延製膜方法について図6を用いて説明する。

[0153] 図6は、本発明に係わる溶液流延製膜方法のドープ調製工程、流延工程及び乾燥工程を模式的に示した工程の1例を示した図である。

[0154] (1)微粒子分散液調製工程

本発明の微粒子分散液の調製方法は、特に限定はされないが、下記のa)もしくはb)の方法で行うことが好ましい。

[0155] a)溶解釜中に有機溶媒と微粒子分散用樹脂を導入し、攪拌溶解し、樹脂溶液とす

る。これとは別に有機溶媒と微粒子の混合液を送液ポンプでマントンゴーリーやサンドミル等の分散機に移送しプレ分散を行なう。これを前記の樹脂溶液に添加し、攪拌し濾過器で凝集物を取り除き、微粒子分散液としストックする(図6と若干異なる)。調製された微粒子分散液はさらに何回か分散と濾過を繰り返してもよい。

[0156] b) 溶解釜中に有機溶媒と樹脂を加え、攪拌溶解して樹脂溶液とし、この樹脂溶液に微粒子を加えて、マントンゴーリンもしくはサンドミル等の分散機(図示していない)で分散し、それを送液ポンプで濾過器に送って凝集物を除き微粒子分散液とする(何回か同様な操作を繰り返し循環させてもよい)。そして微粒子分散液を切り替え弁からストックタンクに移送し、静置脱泡後、送液ポンプ(例えば加圧型定量ギヤポンプ)で移送し、濾過器で濾過して導管で移送する。

[0157] 微粒子分散液にはさらに可塑剤、紫線吸収剤、分散剤等も添加してもよい。

[0158] 本発明の上記のような微粒子分散液を調製する際に使用する分散機は、大きくはメディアレス分散機とメディア分散機とに分けられ、どちらも使用することができる。

[0159] メディアレス分散機としては超音波型、遠心型、高圧型等があり、本発明においては高圧分散装置が好ましく用いられる。高圧分散装置は微粒子と溶媒を混合した組成物を細管中に高速通過させることで、高剪断や高圧状態等特殊な条件を作り出す装置である。高圧分散装置で処理することにより、例えば、管径1~2000 μ mの細管中で装置内部の最大圧力条件が 9.8×10^6 Pa以上であることが好ましい。さらに好ましくは 19.6×10^6 Pa以上である。またその際、最高到達速度が100m/sec以上に達するもの、伝熱速度が100kcal/hr以上に達するものが好ましい。上記のような高圧分散装置にはMicrofluidics Corporation社製超高圧ホモジナイザー(商品名マイクロフルイダイザー)あるいはナノマイザー社製ナノマイザー、あるいはウルトララックスがあり、他にもマントンゴーリン型高圧分散装置、例えば、イズミフードマシナリ製ホモゲナイザー、三和機械(株)社製UHN-01等が挙げられる。

[0160] メディア分散機としては、ガラスビーズ、セラミックビーズ等のメディアの衝突力を利用して分散するタイプのボールミル、サンドミル、ダイノミル等が挙げられる。本発明では、特にメディア分散機が好ましく用いられる。

[0161] このとき使用されるビーズはビーズ径0.03~0.3mmのものが好ましく用いられる

。この範囲のビーズ径のものを用いて分散したものは、ドープ中で針状微粒子の塊が形成されにくく好ましく用いられる。

[0162] このようにして調製された微粒子分散液は濾過により、凝集物や異物が除去される。得られた微粒子分散液を用いて、ドープが調製される。

[0163] (2)セルロースエステル溶液調製工程

本発明では、上記の方法で予め調製された微粒子分散液と溶媒とセルロースエステルとを混合してドープが調製される。具体的には、溶解釜に溶媒の一部と微粒子分散液とを添加混合した後、ここに残りの溶媒とセルロースエステルとを攪拌しながら添加し溶解させることが好ましい。可塑剤等の添加剤は、先に溶解釜に添加していても、後から添加することもできる。

[0164] あるいは、溶解釜中の溶媒にセルロースエステルや可塑剤等の添加剤を攪拌しながら添加し、セルロースエステルの溶解中にさらに前記微粒子分散液を添加してもよい。もしくは、溶媒とセルロースエステル及び可塑剤等の添加剤とを混合してセルロースエステル溶液を得て、ここに前記微粒子分散液を攪拌しながら添加することもできる。

[0165] セルロースエステル溶液を調製する方法をさらに詳細に説明する。

[0166] 前述のセルロースエステルに対する良溶媒を主とする有機溶媒に溶解釜中でセルロースエステルや可塑剤等の添加剤を攪拌しながら溶解する。溶解には、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下で行う方法、主溶媒の沸点以上で加圧して行う高温溶解方法、冷却して溶解する冷却溶解方法、かなりの高圧で行う高圧溶解方法等種々の溶解方法があるが、本発明においては、高温溶解方法が好ましく用いられる。

[0167] 溶解釜の中で前記微粒子分散液とセルロースエステルと溶媒が混合されて得られたセルロースエステル溶液は、セルロースエステルが溶解した後、ポンプで濾過器に送液して濾過される。

[0168] 濾過は、このセルロースエステル溶液をフィルタープレス用の濾紙等の適当な濾材を用いて行うことが好ましい。本発明における濾過材としては、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すぎると濾過材の目詰まりが発生しやすいという問題点があり、絶対濾過精度 $8\mu\text{m}$ 以下の濾材が好

ましく、1～8 μm の範囲の濾材がより好ましく、3～6 μm の範囲の濾材がさらに好ましい。濾紙としては、例えば市販品の安積濾紙(株)のNo. 244や277等を挙げることができ、好ましく用いられる。

[0169] 濾過の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等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。濾過は通常の方法で行うことができるが、加圧下で、使用有機溶媒の常圧での沸点以上で、かつ有機溶媒が沸騰しない範囲の温度で加熱または保温しながら濾過する方法が、濾過材前後の差圧(以下、濾圧とすることがある)の上昇が小さく、好ましい。好ましい温度範囲は使用有機溶媒に依存はするが、45～120℃であり、45～70℃がより好ましく、45～55℃の範囲であることがさらに好ましい。濾圧は小さい方が好ましく、0.3～1.6MPaであることが好ましく、0.3～1.2MPaであることがより好ましく、0.3～1.0MPaであることがさらに好ましい。

[0170] このようにして得られたドープはストックタンクに保管され、脱泡された後流延に用いられる。

[0171] このようにドープ釜中で微粒子分散液とセルロースエステル溶液とを混合してドープを調製することが好ましい方法として挙げられるが、セルロースエステル溶液と微粒子分散液の一部もしくは全部をインラインで混合することもできる。例えば、図6ではインラインで微粒子分散液を添加する工程の一例を示している。微粒子分散液は、セルロースエステル溶液(もしくはドープ原液と称する場合がある)と、合流管20で合流される。合流管20の直前には、濾過器が配置されており、例えば濾材交換等に伴い経路から発生する、針状微粒子を含有する塊や大きな異物を、送液中の微粒子分散液あるいはドープ原液から除去することができる。ここでは、耐溶剤性を有する金属製の濾過器が好ましく用いられる。濾材としては、耐久性の観点から金属、特にステンレス鋼が好ましい。目詰まりの観点から60～80%の空孔率を有していることが好ましい。最も好ましくは、絶対濾過精度30～60 μm であって、かつ空孔率60～80%の金属製濾材で濾過することであり、これにより、長期に亘り、確実に粗大な異物を除くことができ好ましい。絶対濾過精度30～60 μm でかつ空孔率60～80%の金属

製濾材としては、例えば、日本精線(株)製ファインポアNFシリーズのNF-10、同NF-12、同NF-13等を挙げることができる。

[0172] 本発明において、絶対濾過精度は以下のように定義される。JIS Z 8901に規定される粒径の異なる試験用粉体のガラスビーズと純水をビーカーに入れ、スターラーで攪拌しながら、図7に示すような装置で吸引濾過を行う。図7は絶対濾過精度を測定する装置を模式的に示した図である。ここにおいて、Aは測定しようとする濾材試料、Bは被濾過液、Cは濾液を表す。被濾過液BはスターラーSで攪拌されており、低圧真空ポンプPにより大気圧から-4kPaの圧力に維持して濾過する。Vは開閉できるバルブ、Mはマノメータである。この時の被濾過液Bと濾液C中のガラスビーズの個数を顕微鏡で観察し、以下の式で粒子捕集率を求める。粒子捕集率95%の時の粒子径を絶対濾過精度とした。

[0173] 粒子捕集率(%) = (被濾過液中の個数 - 濾液中の個数) / (被濾過液中の個数) × 100

上記濾材の空孔率は60～80%であることが好ましく、65～75%がより好ましい。空孔率が高い方が圧力損失が小さくなる点で好ましく、空孔率の小さい方が耐圧性に優れるため好ましい。空孔率を求めるには、まず濾材を表面張力の低い溶媒中に浸漬し、濾材中の空気を取り除き、溶媒の増加した量から濾材の空孔量を求め、濾材の体積で割れば、算出することができる。

[0174] (3) インライン添加工程

溶解釜で、あらかじめ微粒子分散液とセルロースエステルと溶媒を混合してドープを調製する場合は、通常微粒子分散液をインライン添加する必要はない。しかしながら、必要に応じて、微粒子の全部もしくは一部をインラインで混合することができる。図6を用いてインライン添加工程を説明すると、セルロースエステル溶液(ドープ原液と称することがある)及び微粒子分散液それぞれを送液ポンプ5及び14により移送し濾過器6及び15で濾過し、導管8及び16中を移送し合流管20で両液を合流させる。合流した両液は導管内を層状で移送するためそのままでは混合しにくい。そこで、両液を合流後、インラインミキサーのような混合機21で十分に混合しながら次工程に移送する。本発明で利用できるインラインミキサーとしては、例えば、スタチックミキサ

一SWJ(東レ静止型管内混合器 Hi-Mixer、東レエンジニアリング製)が好ましい。
。

[0175] 本発明においては、後述の乾燥工程のいずれかで延伸し、延伸後のフィルムの複屈折を測定し、該複屈折の測定結果によって、ドープに含まれる針状で複屈折を有する微粒子の含有量を調整することが好ましい。すなわち、複屈折の測定結果が、所望の複屈折の値からずれていることが確認された場合、その原因が微粒子の含有量が少ないことにあると考えられた場合に、不足している分を補うため微粒子をさらにドープ原液に添加することが好ましい。このときの微粒子をドープ原液に添加する方法としてインライン添加工程が好ましく用いられる。具体的には、針状で複屈折を有する微粒子分散液をインラインでドープに添加する方法によってドープ中の針状で複屈折を有する微粒子の含有量を調整する方法が挙げられる。具体的には、上記のインラインミキサーを用いる方法で添加することができる。インラインで添加する微粒子分散液(これをインライン添加液と称する場合がある。)は、前述の方法で調製した微粒子分散液をそのまま用いることができる。あるいは、さらに溶媒やセルロースエステル溶液、その他の添加剤等を添加して、微粒子濃度やセルロースエステル濃度を調整した液をインライン添加液として使用することができる。インライン添加液は、流延に用いられるドープ中の微粒子濃度に対して、1.1～50倍の濃度で微粒子を含有していることが好ましい。

[0176] 延伸後のフィルムの複屈折を測定し、該複屈折の測定結果によって、前記微粒子添加液の添加量を増減させることで、ドープ中の微粒子含有量を調整し、これによって、延伸後のフィルムの複屈折値を所望の値に制御することが好ましい。ドープ中の微粒子含有量の増減は、微粒子添加液とドープ原液との混合比を変化させることによって行うことができる。混合比を変化させるためには、微粒子添加液とドープ原液の送液量の比を変化させればよい。

[0177] (2)の工程もしくは(2)と(3)の工程によって調製されたドープは、ドープ中の固形分濃度は15質量%以上に調整することが好ましく、特に18～30質量%が好ましい。ドープ中の固形分濃度が高すぎるとドープの粘度が高くなりすぎ、流延時にシャークスキン等が生じてフィルム平面性が劣化する場合があるので、30質量%以下である

ことが望ましい。

[0178] (4) 流延工程

前工程までに調製されたドープをダイス30に送液し、無限に移送する無端の金属支持体31、例えばステンレスベルト、あるいは回転する金属ドラム等の金属支持体31上の流延位置に、ダイス30からドープを流延する工程である。金属支持体31の表面は鏡面となっている。ダイス30(例えば加圧型ダイ)は口金部分のスリット形状を調整でき、膜厚を均一にしやすいため好ましい。ダイス30には、コートハンガーダイやTダイ等があるが、何れも好ましく用いられる。製膜速度を上げるためにダイスを金属支持体31上に2基以上設け、ドープ量を分割して重層(逐次流延)してもよい。

[0179] 流延用の金属支持体の表面温度は10～55℃、ドープの温度は25～60℃、さらに溶液の温度を支持体の温度と同じまたはそれ以上の温度にすることが好ましく、5℃以上の温度に設定することがさらに好ましい。

[0180] 溶液温度、支持体温度は、高いほど溶媒の乾燥速度が速くできるので好ましいが、あまり高すぎると発泡したり、平面性が劣化する場合がある。

[0181] 支持体の温度のさらに好ましい範囲は、使用する有機溶媒に依存するが、20～55℃、溶液温度のさらに好ましい範囲は、35～45℃である。

[0182] (5) 溶媒蒸発工程

ウェブ(金属支持体上にドープを流延した以降のドープ膜の呼び方をウェブとする)32を金属支持体31上で加熱し金属支持体31からウェブ32が剥離可能になるまで溶媒を蒸発させる工程である。溶媒を蒸発させるには、ウェブ32側から風を吹かせる方法及び／または金属支持体31の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱の方法が乾燥効率がよく好ましい。またそれらを組み合わせる方法も好ましい。裏面液体伝熱の場合は、ドープ使用有機溶媒の主溶媒または最も低い沸点を有する有機溶媒の沸点以下で加熱するのが好ましい。

[0183] (6) 剥離工程

金属支持体31上で溶媒が蒸発したウェブ32を、剥離位置33で剥離する工程である。剥離されたウェブ32は次工程に送られる。剥離する時点でのウェブ32の残留溶

媒量(後述の式)があまり大き過ぎると剥離し難かったり、逆に金属支持体31上で十分に乾燥させてから剥離すると、途中でウェブ32の一部が剥がれたりする。本発明において、薄手のウェブを金属支持体から剥離する際、平面性の劣化やつれがないように行うには、剥離張力として剥離できる最低張力から170N/m以内の力で剥離することが好ましく、140N/m以内の力がより好ましい。

[0184] 製膜速度を上げる方法(残留溶媒量ができるだけ多いうちに剥離するため製膜速度を上げることができる)としてゲル流延法(ゲルキャストイング)がある。それは、ドープ中にセルロースエステルに対する貧溶媒を加えて、ドープ流延後、ゲル化する方法、金属支持体の温度を低めてゲル化する方法等がある。金属支持体31上でゲル化させ剥離時の膜の強度を上げておくことによって、剥離を早め製膜速度を上げることができるのである。金属支持体31上でのウェブ32の乾燥が条件の強弱、金属支持体31の長さ等により5～150質量%の範囲で剥離することができるが、残留溶媒量がより多い時点で剥離する場合、ウェブ32が柔らか過ぎると剥離時平面性を損なったり、剥離張力によるツレや縦スジが発生しやすく、経済速度と品質との兼ね合いで剥離の際の残留溶媒量が決められる。従って、本発明においては、該金属支持体31上の剥離位置における温度を10～40℃、好ましくは15～30℃とし、かつ該剥離位置におけるウェブ32の残留溶媒量を10～120質量%とすることが好ましい。

[0185] 製造時のセルロースエステルフィルムが良好な平面性を維持するために、金属支持体から剥離する際の残留溶媒量を10～150質量%とすることが好ましく、より好ましくは70～150質量%であり、さらに好ましくは100～130質量%である。残留溶剤中に含まれる良溶剤の比率は50～90%が好ましく、さらに好ましくは、60～90%であり、特に好ましくは、70～80%である。

[0186] 本発明においては、残留溶媒量は下記の式で表すことができる。

[0187] 残留溶媒量(質量%) = $\{(M-N)/N\} \times 100$

ここで、Mはウェブの任意時点での質量で、下記のガスクロマトグラフィーにより測定した質量であり、Nは該Mを110℃で3時間乾燥させた時の質量である。測定はヘッドスペースサンプラーを接続したガスクロマトグラフィーで測定する。本発明では、ヒューレット・パッカード社製ガスクロマトグラフィー5890型SERISIIとヘッドスペースサ

ンプラーHP7694型を使用し、以下の測定条件で行った。

[0188] ヘッドスペースサンプラー加熱条件:120℃、20分

GC導入温度:150℃

昇温:40℃、5分保持→100℃(8℃/分)

カラム:J&W社製DB-WAX(内径0.32mm、長さ30m)。

[0189] (7)乾燥工程

剥離後、一般には、ウェブ32を複数のロールに交互に通して搬送するロール乾燥装置35及びウェブ32の両端を把持して搬送するテンター装置34を用いてウェブ32を乾燥する。図6では、テンター装置34の後にロール乾燥装置35が配置されているがこの配置のみに限定されるものではない。乾燥の手段としてはウェブの両面に熱風を吹かせるのが一般的であるが、風の代わりにマイクロウェーブを当てて加熱する手段もある。あまり急激な乾燥はでき上がりのフィルムの平面性を損ねやすい。全体を通して、通常乾燥温度は40～250℃の範囲で行われる。使用する溶媒によって、乾燥温度、乾燥風量及び乾燥時間が異なり、使用溶媒の種類、組合せに応じて乾燥条件を適宜選べばよい。37はでき上がったセルロースエステルフィルムの巻き取りである。セルロースエステルフィルムの乾燥工程において、残留溶媒量を0.5質量%以下にすることが好ましく、0.1質量%以下にして巻き取ることがより好ましい。

[0190] 本発明のセルロースエステルフィルムは陽電子消滅寿命法により求められる自由体積半径が0.250～0.310nmであることが好ましい。自由体積半径の測定方法及び制御方法は特願2004-345733記載の方法で行うことができる。

[0191] (8)延伸工程(テンター工程ともいう)

本発明のセルロースエステルフィルムは、延伸によって複屈折性を発現することができる。溶液流延法の製造時に溶媒を含む状態で延伸するか、または溶媒が乾燥した状態のフィルムを延伸することができる。延伸温度は、フィルムのガラス転移温度-20℃～流動する温度以下で行うことが好ましい。ここでフィルムのガラス転移温度は公知の方法で測定することができる。延伸は、製膜方向もしくは幅手方向に行うことができるが、本発明では少なくとも幅手方向に延伸することが好ましい。

[0192] 延伸によって、セルロースエステル樹脂が複屈折性を発現し、針状で複屈折を有

する微粒子は延伸方向に配向する比率が高くなる。セルロースエステルフィルムの複屈折の値は、セルロースエステル樹脂による複屈折と針状で複屈折を有する微粒子の配向による複屈折とを合わせた値になると考えられる。これにより、従来は製造が困難であった特性のセルロースエステルフィルムを安定に製造することが可能となった。

[0193] 本発明によって、従来セルロースエステルフィルムでは製造が困難であった、リターデーション値 R_o が $105\text{nm} \leq R_o \leq 350\text{nm}$ 、及び N_z が $0.2 < N_z < 0.7$ 、より好ましくは R_{th} が $-30\text{nm} \leq R_{th} \leq +20\text{nm}$ の範囲のセルロースエステルフィルムを安定に製造することができるようになった。しかも、本発明のセルロースエステルフィルムは針状で負の複屈折を有する微粒子を用いることによって、幅手方向に延伸しているにもかかわらず、幅手方向に直交する方向、すなわち製膜方向に遅相軸を有するフィルムとすることができる。このセルロースエステルフィルムを偏光板保護フィルムとして用いることで、斜め45度の光漏れを抑制しコントラストを増加させることができる偏光板が提供でき、これによって、特に、横電界スイッチングモードの液晶セルの視野角を大幅に改善することができたのである。ここでいう横電界スイッチングモードには、IPSモードのほか、フリンジ電場スイッチング (FFS: Fringe-Field Switching) モードも含まれ、IPSモードと同様に視野角を大幅に改善することができる。

[0194] なお、上記の R_o 、 R_{th} 、 N_z は、自動複屈折計KOBRA-21ADH(王子計測機器(株)製)を用いて、23°C、55%RHの環境下で波長590nmのリターデーション測定を行い、また同様にしてアッペの屈折率計で試料の平均屈折率を測定した値を下記式に入力して面内リターデーション R_o 及び厚み方向のリターデーション R_{th} 及び N_z の値を得た。

[0195] $R_o = (n_x - n_y) \times d$

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

$N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ (式中、面内の遅相軸方向の屈折率を n_x 、面内で遅相軸に直交する方向の屈折率を n_y 、フィルムの厚さ方向の屈折率を n_z 、 d はフィルムの厚み (nm) をそれぞれ表す。)

延伸工程についてさらに詳細に説明する。

- [0196] 本発明のセルロースエステルフィルムの好ましい延伸倍率は、製膜方向もしくは幅手方向に対して、1.01～3倍であり、好ましくは1.5～3倍である。2軸方向に延伸する場合、高倍率で延伸する側が、1.01～3倍であり、好ましくは1.5～3倍であり、もう一方の方向の延伸倍率は0.8～1.5倍、好ましくは0.9～1.2倍に延伸することができる。
- [0197] これにより、本発明のリターデーション値を有するセルロースエステルフィルムを好ましく得ることと共に、平面性の良好なセルロースエステルフィルムを得ることができる。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。
- [0198] 本発明に係る光学補償フィルムを作製するための延伸工程（テンター工程ともいう）の一例を、図2を用いて説明する。
- [0199] 図2において、工程Aでは、図示されていないフィルム搬送工程D0から搬送されてきたフィルムを把持する工程であり、次の工程Bにおいて、図1に示すようにフィルムが幅手方向（フィルムの進行方向と直交する方向）に延伸され、工程Cにおいては、延伸が終了し、フィルムが把持したまま搬送される工程である。
- [0200] フィルム剥離後から工程B開始前及び／または工程Cの直後に、フィルム幅方向の端部を切り落とすスリッターを設けることが好ましい。特に、A工程開始直前にフィルム端部を切り落とすスリッターを設けることが好ましい。幅手方向に同一の延伸を行った際、特に工程B開始前にフィルム端部を切除した場合とフィルム端部を切除しない条件とを比較すると、前者がよりフィルムの幅手方向で光学遅相軸の分布（以下、配向角分布という）を改良する効果が得られる。
- [0201] これは、残留溶媒量の比較的多い剥離から幅手延伸工程Bまでの間での長手方向の意図しない延伸を抑制した効果であると考えられる。
- [0202] テンター工程において、配向角分布を改善するため意図的に異なる温度を持つ区画を作ることも好ましい。また、異なる温度区画の間にそれぞれの区画が干渉を起こさないように、ニュートラルゾーンを設けることも好ましい。
- [0203] なお、延伸操作は多段階に分割して実施してもよく、流延方向、幅手方向に二軸延伸を実施することが好ましい。また、二軸延伸を行う場合にも同時二軸延伸を行っ

てもよいし、段階的に実施してもよい。この場合、段階的とは、例えば、延伸方向の異なる延伸を順次行うことも可能であるし、同一方向の延伸を多段階に分割し、かつ異なる方向の延伸をそのいずれかの段階に加えることも可能である。また、同時2軸延伸には、一方向に延伸し、もう一方を張力を緩和して収縮させる場合も含まれる。

[0204] また、本発明における延伸方向とは、延伸操作を行う場合の直接的に延伸応力を加える方向という意味で使用する場合は通常であるが、多段階に二軸延伸される場合に、最終的に延伸倍率の大きくなった方の意味で利用される。

[0205] セルロースエステルフィルムを幅手方向に延伸する場合には、配向角分布が悪くなることはよく知られている。RthとRoの値を一定比率とし、かつ、配向角分布を良好な状態で幅手延伸を行うため、工程A、B、Cで好ましいフィルム温度の相対関係が存在する。工程A、B、C終点でのフィルム温度をそれぞれTa℃、Tb℃、Tc℃とすると、 $Ta \leq Tb - 10$ であることが好ましい。また、 $Tc \leq Tb$ であることが好ましい。 $Ta \leq Tb - 10$ かつ、 $Tc \leq Tb$ であることがさらに好ましい。

[0206] 工程Bでのフィルム昇温速度は、配向角分布を良好にするために、 $0.5 \sim 10^\circ\text{C}/\text{s}$ の範囲が好ましい。

[0207] 工程Bでの延伸時間は、 80°C 、90%RH条件における寸法変化率を小さくするためには短時間である方が好ましい。但し、フィルムの均一性の観点から、最低限必要な延伸時間の範囲が規定される。具体的には1～10秒の範囲であることが好ましく、4～10秒がより好ましい。また、工程Bの温度は $40 \sim 180^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 160^\circ\text{C}$ である。

[0208] 上記テンター工程において、熱伝達係数は一定でもよいし、変化させてもよい。熱伝達係数としては、 $41.9 \sim 419 \times 10^3 \text{J}/\text{m}^2\text{hr}$ の範囲の熱伝達係数を持つことが好ましい。さらに好ましくは、 $41.9 \sim 209.5 \times 10^3 \text{J}/\text{m}^2\text{hr}$ の範囲であり、 $41.9 \sim 126 \times 10^3 \text{J}/\text{m}^2\text{hr}$ の範囲が最も好ましい。

[0209] 80°C 、90%RH条件下における寸法安定性を良好にするため、上記工程Bでの幅手方向への延伸速度は、一定で行ってもよいし、変化させてもよい。延伸速度としては、 $50 \sim 500\%/ \text{min}$ が好ましく、さらに好ましくは $100 \sim 400\%/ \text{min}$ 、 $200 \sim 300\%/ \text{min}$ が最も好ましい。

- [0210] テンター工程において、雰囲気幅方向の温度分布が少ないことが、フィルムの均一性を高める観点から好ましく、テンター工程での幅方向の温度分布は、 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内が好ましく、 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以内がより好ましく、 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内が最も好ましい。上記温度分布を少なくすることにより、フィルムの幅手での温度分布も小さくなることが期待できる。
- [0211] 工程Cに於いて、寸法変化を抑えるため幅方向に緩和することが好ましい。具体的には、前工程のフィルム幅に対して95～99.5%の範囲になるようにフィルム幅を調整することが好ましい。
- [0212] テンター工程で処理した後、さらに後乾燥工程(以下、工程D1)を設けるのが好ましい。50～160 $^{\circ}\text{C}$ で行うのが好ましい。さらに好ましくは、80～150 $^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、最も好ましくは110～150 $^{\circ}\text{C}$ の範囲である。
- [0213] 工程D1で、フィルムの幅方向の雰囲気温度分布が少ないことは、フィルムの均一性を高める観点から好ましい。 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内が好ましく、 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以内がより好ましく、 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内が最も好ましい。
- [0214] 工程D1でのフィルム搬送張力は、ドープの物性、剥離時及び工程D0での残留溶媒量、工程D1での温度等に影響を受けるが、120～200N/mが好ましく、140～200N/mがさらに好ましい。140～160N/mが最も好ましい。
- [0215] 工程D1での搬送方向へフィルムの伸びを防止する目的で、テンションカットロールを設けることが好ましい。乾燥終了後、巻き取り前にスリッターを設けて端部を切り落とすことが良好な巻姿を得るため好ましい。
- [0216] 本発明において、セルロースエステルフィルムが長尺状であるとき、セルロースエステルフィルムの遅相軸が、搬送方向と一致していることが好ましい。これは、針状の負の複屈折性微粒子を含有するセルロースエステルフィルムを幅手方向に連続的に延伸することで、搬送方向に遅相軸が形成できる。長尺状のPVA偏光子は長手方向に吸収軸が存在しており、偏光板保護フィルムとして適用するセルロースエステルフィルムの遅相軸が長手方向にあることで、両者を直接貼合できる配置となる。このことは偏光板の生産性の観点から好ましい構成である。
- [0217] (9) 巻き取り工程

乾燥が終了したウェブをフィルムとして巻き取る工程である。乾燥を終了する残留溶媒量は、0.5質量%以下、好ましくは0.1質量%以下とすることにより寸法安定性の良好なフィルムを得ることができる。巻き取り方法は、一般に使用されているワインダーを用いればよく、定トルク法、定テンション法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法等の張力をコントロールする方法があり、それらを使い分ければよい。

[0218] 残留溶媒量は下記の式で表せる。

[0219]
$$\text{残留溶媒量(質量\%)} = \{(M - N) / N\} \times 100$$

ここで、Mはウェブの任意時点での質量、NはMのものを110℃で3時間乾燥させた時の質量である。

[0220] セルロースエステルフィルムの膜厚は、使用目的によって異なるが、液晶表示装置の薄型化の観点から、仕上がりフィルムとして10～150 μm の範囲が好ましく、さらに30～100 μm の範囲がより好ましく、特に40～80 μm の範囲が好ましい。薄過ぎると例えば偏光板用保護フィルムとしての必要な強度が得られない場合がある。厚過ぎると従来のセルロースエステルフィルムに対して薄膜化の優位性がなくなる。膜厚の調節には、所望の厚さになるように、ドープ濃度、ポンプの送液量、ダイスの口金のスリット間隙、ダイスの押し出し圧力、金属支持体の速度等をコントロールするのがよい。また、膜厚を均一にする手段として、膜厚検出手段を用いて、プログラムされたフィードバック情報を上記各装置にフィードバックさせて調節するのが好ましい。

[0221] 溶液流延製膜法を通しての流延直後からの乾燥までの工程において、乾燥装置内の雰囲気、空気とするのもよいが、窒素ガスや炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気で行ってもよい。ただ、乾燥雰囲気中の蒸発溶媒の爆発限界の危険性は常に考慮されなければならないことはもちろんである。

[0222] 次に、本発明のセルロースエステルフィルムを横電界スイッチングモード型液晶表示装置に用いる場合を説明する。ここでは、本発明のセルロースエステルフィルムをセルロースエステルフィルムAと称することとする。本発明において、セルロースエステルフィルムAは、横電界スイッチングモード型である液晶パネルに用いられる偏光板の液晶表示セル側に配置されるセルロースエステルフィルムとして用いられ、フィ

フィルム面内の遅相軸方向の屈折率を n_x 、フィルム面内で x に直交する方向の屈折率を n_y 、フィルムの厚さ方向の屈折率を n_z 、フィルムの厚みを d (nm)としたときに、 $n_x > n_z > n_y$ の関係を満たし、かつ下記式(i)で表されるリターデーション値 R_o が $105\text{nm} \leq R_o \leq 350\text{nm}$ 、及び下記式(ii)で表される N_z が $0.2 < N_z < 0.7$ の光学値を満たすことが好ましい。特に n_x の方向(面内の遅相軸の方向)がセルロースエステルフィルムAの製膜方向にあることが好ましい。

[0223] 式(i) $R_o = (n_x - n_y) \times d$

式(ii) $N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$

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

また、本発明の偏光板は、上記光学フィルムを偏光板の保護フィルムとして使用し、かつ該光学フィルムの遅相軸が偏光子の吸収軸に実質的に平行または直交するように配置されることが好ましい。

[0224] さらに、横電界スイッチングモード型である液晶セルを挟む一方の偏光板が上記偏光板であり、かつ他方の偏光板の液晶表示セル側に配置される偏光板保護フィルムが、 $-15\text{nm} \leq R_o \leq 15\text{nm}$ 、かつ $-15\text{nm} \leq R_{th} \leq 15\text{nm}$ の光学値を満たす時に、より視野角特性が改善される横電界スイッチングモード型液晶表示装置が得られるため特に好ましい。

[0225] (針状で複屈折を示す微粒子の複屈折性試験法)

セルロースエステルと針状で複屈折を示す微粒子とを溶媒に分散しキャスト製膜した後、加熱乾燥し、透過率80%以上のフィルムについて複屈折性の評価を行う。

[0226] アッペ屈折率計1Tに多波長光源を用いて屈折率測定し、延伸方向の n_y 及び直交する面内方向の屈折率を n_x とした。550nmの各々の屈折率について $(n_y - n_x) > 0$ であるフィルムについて、針状で複屈折を示す微粒子は延伸方向に対して正の複屈折性であると判断する。

[0227] 以下、本発明に係るセルロースエステルフィルム並びに、セルロースエステルフィルムAの物性に関し下記にまとめる。

[0228] (セルロースエステルフィルムの透過率)

本発明のセルロースエステルフィルムの500nm透過率は、85~100%が好ましく

、90～100%がさらに好ましく、92～100%が最も好ましい。400nm透過率は40～100%が好ましく、50～100%がさらに好ましく、60～100%が最も好ましい。また、紫外線吸収性能が求められることがあり、その場合は、380nm透過率は0～10%が好ましく、0～5%がさらに好ましく、0～3%が最も好ましい。

[0229] (セルロースエステルフィルムの幅手方向の膜厚分布)

本発明のセルロースエステルフィルムは、幅手方向での膜厚分布 $R(\%)$ を $0 \leq R(\%) \leq 5\%$ であることが好ましく、さらに好ましくは、 $0 \leq R(\%) \leq 3\%$ であり、特に好ましくは、 $0 \leq R(\%) \leq 1\%$ である。

[0230] (セルロースエステルフィルムのヘイズ値)

本発明のセルロースエステルフィルムは、ヘイズ値が、2%以内が好ましく、1.5%がより好ましく、1%以内が最も好ましい。

[0231] (セルロースエステルフィルムの弾性率)

弾性率は1.5～5GPaの範囲が好ましく、さらに好ましくは、1.8～4GPaであり、特に好ましくは、1.9～3GPaの範囲である。

[0232] また、破断点応力は50～200MPaの範囲であることが好ましく、70～150MPaの範囲であることがさらに好ましく、80～100MPaの範囲であることが最も好ましい。

[0233] 23℃、55%RHでの破断点伸度が20～80%の範囲であることが好ましく、30～60%の範囲であることがさらに好ましく、40～50%の範囲であることが最も好ましい。

[0234] また、吸湿膨張率が-1～1%の範囲であることが好ましく、-0.5～0.5%の範囲がさらに好ましく、0～0.2%以下が最も好ましい。

[0235] また、輝点異物が0～80個/cm²であることが好ましく、0～60個/cm²の範囲であることがさらに好ましく、0～30個/cm²の範囲であることが最も好ましい。

[0236] 一般的にセルロースエステルフィルムを偏光板保護フィルムとして使用する場合、偏光子との接着性を良好なものにするため、アルカリ鹼化処理が行われる。アルカリ鹼化処理後のフィルムと偏光子とをポリビニルアルコール水溶液を接着剤として接着するため、セルロースエステルフィルムのアルカリ鹼化処理後の水との接触角が高いとポリビニルアルコールでの接着ができず偏光板保護フィルムとしては問題となる。

[0237] このため、アルカリ鹼化処理後のセルロースエステルフィルムの接触角は0～60°

が好ましく、 $5\sim 55^\circ$ がさらに好ましく、 $10\sim 30^\circ$ が最も好ましい。

[0238] (セルロースエステルフィルムの中心線平均粗さ(Ra))

セルロースエステルフィルムをLCD用部材として使用する際、フィルムの光漏れを低減するため平面性が高いことが望ましい。中心線平均粗さ(Ra)は、JIS B 0601に規定された数値であり、測定方法としては、例えば、触針法もしくは光学的方法等が挙げられる。

[0239] 本発明のセルロースエステルフィルムの中心線平均粗さ(Ra)としては、20nm以下が好ましく、さらに好ましくは、10nm以下であり、特に好ましくは、4nm以下である。

[0240] (偏光板)

本発明の偏光板、それを用いた本発明の液晶表示装置について説明する。

[0241] 偏光板は一般的な方法で作製することができる。アルカリ鹼化処理した本発明のセルロースエステルフィルムは、ポリビニルアルコール系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。もう一方の面にも本発明のセルロースエステル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。本発明のセルロースエステルフィルムに対して、もう一方の面に用いられる偏光板保護フィルムは市販のセルロースエステルフィルムを用いることができる。例えば、市販のセルロースエステルフィルムとして、KC8UX2M、KC4UX、KC5UX、KC4UY、KC8UY、KC12UR、KC8UY-HA、KC8UX-RHA(以上、ユニカミノルタオプト(株)製)等が好ましく用いられる。また、もう一方の面に用いられる偏光板保護フィルムには、反射防止層、防眩層、帯電防止層、防汚層、ハードコート層等の表面加工が設けられていることが好ましく、例えば、特開2005-15507、特開2004-151642、特開2003-121620、特願2004-126469、特願2004-111885、特願2003-391912、特開2002-322558、特開2003-25504、特開2003-121602、特開2003-177207等の方法で表面加工を施した偏光板保護フィルムが好ましく用いられる。あるいは、セルロースエステルフィルム以外の環状オレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート等のフィルムをもう一方の面の偏光板保護フィルムとして用いてもよい。この場合は、ケン化適性が低いいため、適当な接着層を介して偏光板

に接着加工することが好ましい。

- [0242] 本発明の偏光板は、本発明のセルロースエステルフィルムを偏光子の少なくとも片側に偏光板保護フィルムとして使用したものである。その際、該セルロースエステルフィルムの遅相軸が偏光子の吸収軸に実質的に平行または直交するように配置されていることが好ましい。
- [0243] この偏光板が、横電界スイッチングモード型である液晶セルを挟んで配置される一方の偏光板として、本発明のセルロースエステルフィルム(特に好ましくは前述のセルロースエステルフィルムA)が液晶表示セル側に配置されることが好ましい。
- [0244] 本発明の偏光板に好ましく用いられる偏光子としては、ポリビニルアルコール系偏光フィルムが挙げられ、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。ポリビニルアルコール系フィルムとしては、エチレンで変性された変性ポリビニルアルコール系フィルムが好ましく用いられる。偏光子は、ポリビニルアルコールフィルム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5~40 μm 、好ましくは5~30 μm であり、特に好ましくは5~20 μm である。該偏光子の面上に、本発明のセルロースエステル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。また、セルロースエステルフィルム以外の樹脂フィルムの場合は、適当な粘着層を介して偏光板に接着加工することができる。
- [0245] 偏光子は一軸方向(通常は長手方向)に延伸されているため、偏光板を高温高湿の環境下に置くと延伸方向(通常は長手方向)は縮み、延伸に対して直交する方向(通常は幅方向)には伸びる。偏光板保護フィルムの膜厚が薄くなるほど偏光板の伸縮率は大きくなり、特に偏光子の延伸方向の収縮量が大きい。通常、偏光子の延伸方向は偏光板保護フィルムの流延方向(MD方向)と貼り合わせるため、偏光板保護フィルムを薄膜化する場合は、特に流延方向の伸縮率を抑えることが重要である。本発明のセルロースエステルフィルムは寸法安定に優れるため、このような偏光板保護フィルムとして好適に使用される。

[0246] 偏光板は、さらに該偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合して構成することができる。プロテクトフィルム及びセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護する目的で用いられる。

[0247] (横電界スイッチングモード型液晶表示装置)

本発明の偏光板を市販の横電界スイッチングモード型液晶表示装置に組み込むことによって、視認性に優れ、視野角が拡大された本発明の液晶表示装置を作製することができる。

[0248] 本発明の横電界スイッチングモードとは、フリンジ電場スイッチング (FFS: Fringe-Field Switching) モードも本発明に含み、IPSモードと同様に本発明の偏光板を組み込むことができ、同様の効果をもつ本発明の液晶表示装置を作製することができる。

[0249] 横電界スイッチングモード型液晶表示装置では、駆動用液晶セルを挟んで両側に偏光板が配置される。本発明では、リターデーション値 R_o が $105\text{nm} \leq R_o \leq 350\text{nm}$ 、及び N_z が $0.2 < N_z < 0.7$ の光学値を満たす本発明のセルロースエステルフィルム(セルロースエステルフィルムA)が偏光板保護フィルムとして用いられている偏光板Aが、前記液晶セルの一方の面に用いられる。このとき、セルロースエステルフィルムAは隣接する偏光子と駆動用液晶セルとの間に配置される。液晶セルを挟んでもう一方の側に配置される偏光板Bは、偏光板保護フィルムとして、 $-15\text{nm} \leq R_o \leq 15\text{nm}$ 、かつ $-15\text{nm} \leq R_{th} \leq 15\text{nm}$ の光学値を満たす光学フィルム-Bが用いられており、光学フィルム-Bが隣接する偏光子と駆動用液晶セルとの間に配置されていることが特に好ましい。具体的には、図3の構成-1であるが、液晶セルを挟んで視認側偏光板、バックライト側偏光板が逆に配置されている構成でもよい。また図4に示される軸の向きを有するセルロースエステルフィルム、偏光板、液晶セルの配置が本発明に好ましい横電界スイッチングモード型液晶表示装置として挙げられる。すなわち、図3の構成-1の偏光板保護フィルム2aがセルロースエステルフィルムAであり、偏光板保護フィルム2bが光学フィルム-Bであることが好ましく、もしくは図3の構成-1の偏光板保護フィルム2aが光学フィルム-Bであり、偏光板保護フィルム2bがセルロースエステルフィルムAであることが好ましい。

- [0250] 上記リターデーション値の範囲を満たすフィルムを作製するために、光学フィルム-Bは、セルロースエステルフィルムであることが好ましく、このセルロースエステルフィルム-Bは、特開2003-12859号記載の方法で作製することができる。具体的には、特開2003-12859号の段落番号[0032]～[0049]に記載のポリマーをセルロースエステルフィルムに含有させることが好ましく、リターデーション値の調整を前記公報記載のポリマーの種類、量で行うことができる。
- [0251] これらポリマーはセルロースエステルフィルム-B中に1～35質量%含有することが好ましく、特に3～25質量%含有することがリターデーション値を制御する上で好ましい。
- [0252] セルロースエステルフィルム-Bの製造法については、公知のセルロースエステルフィルムの製造方法で製造することができる。特に、特開2002-249599記載の製造方法を用いてもよく、上記添加剤と組み合わせて作製することが好ましい。

実施例

- [0253] 以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、特に断りない限り、実施例中の「%」は「質量%」を表す。
- [0254] 実施例1
- 〔セルロースエステルフィルム1の作製〕
- (ドープ1の調製)
- 〈微粒子液1の調製〉
- 下記方法で SrCO_3 の微粒子を作製した。
- [0255] 水375gに対し、尿素81.75g(水に対し21.8質量%)、硝酸ストロンチウム30.75g(水に対し8.2質量%)を添加した。さらに反応を氷点下で行なうために反応液に有機溶媒としてエチレングリコールを75.00g(水に対し20質量%)添加した。この溶液を反応容器へ入れ、超音波を照射しながら、攪拌し、冷却した。
- [0256] 攪拌モーターとして新東科学株式会社製、スリーワンモーターBLh600を、超音波照射機能付ウォーターバスとして本多電子株式会社製、超音波洗浄器W-113MK-II、クーラーとしてトーマス科学機器株式会社製、密閉タンク型ハンディクーラーTRL-C13を用いた。

[0257] クーラーにより、ウォーターバス中のエチレングリコール系不凍液(トーマス科学機器株式会社製、ナイブライン(登録商標))を循環させることにより、反応液の温度を -5°C まで下げ、 -5°C に保った。続いて消化酵素Urease1. 50gを反応液に添加した。消化酵素添加後、反応液中では結晶の析出が始まり、白濁した。反応液の温度を -5°C に保ちながら、12時間反応させた。

[0258] その後、反応液の温度を 20°C まで上げ、 20°C に保ちながら12時間、結晶を熟成させた。得られた結晶をろ過により取り出し、乾燥させた。乾燥後の結晶を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ長さが500nm以下(平均400nm)、太さが20~50nmの針状比4~20の炭酸ストロンチウム針状結晶微粒子であることが確認できた。

[0259] 下記組成物を超音波分散機UH-300(株式会社エスエムテール製)で出力目盛り10で連続5分間分散後、ウルトラアペックスミルUAM015(寿工業(株))で下記条件で分散を行い微粒子液1を作製した。

[0260]	上記で作製した炭酸ストロンチウム針状結晶微粒子	32g
	メチレンクロライド	184g
	エタノール	184g
	分散メディア ジルコニアビーズ(粒径 $50\mu\text{m}$)	400g
	周速 10m/sec	

分散液の循環流速は60ml/minで5時間循環、ミルジャケットは冷却水で冷却した。

[0261] 〈微粒子分散液1の調製〉

セルロースアセテートプロピオネート(微粒子分散用樹脂、アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度0.75、重量平均分子量190,000) 24.9質量部

トリフェニルホスフェート 16質量部

エチルフタリルエチルグリコレート 4質量部

チヌビン326(チバススペシャルティケミカルズ製) 0.6質量部

チヌビン109(チバススペシャルティケミカルズ製) 1.02質量部

チヌビン171(チバススペシャルティケミカルズ製) 1.02質量部

メチレンクロライド 499.5質量部

エタノール

57.5質量部

上記組成物を容器に投入し完全に溶解した。

- [0262] この溶液を攪拌しながら、微粒子液1の152.2質量部をゆっくり添加した後、この混合液350gを超音波分散機UH-300(株式会社エスエムテーク製)で出力目盛り10で容器のまわりを冷水で冷やしながら連続10分間再分散を行い、微粒子分散液1を調製した。

- [0263] 微粒子分散液1

752.9質量部

セルロースアセテートプロピオネート(アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度0.75)

149.6質量部

メチレンクロライド

100質量部

微粒子分散液1をよく攪拌しながら、セルロースアセテートプロピオネートとメチレンクロライドをゆっくり加え完全に溶解し、ドープ1とした。

- [0264] 〈セルロースエステルフィルム1の作製1〉

前記ドープ1を40℃に保ち、40℃に保温されたステンレスベルト上に均一に流延した。残留溶媒量が80%まで乾燥した後、ステンレスベルト上から張力170N/mで剥離した。その後、テンターで両端を把持し、幅手方向(TD方向)に1.4倍の延伸を行った。さらに多数のロールで搬送張力130N/mで搬送させながら120℃で10分間乾燥して80μm、幅1.3mのセルロースエステルフィルム1を得た。両端部には高さ10μm幅1.5cmのナーリングを設けた。

- [0265] [セルロースエステルフィルム2の作製]

セルロースエステルフィルム1の作製において延伸倍率を1.05倍にして、他は同様にしてセルロースエステルフィルム2を得た。

- [0266] [セルロースエステルフィルム3の作製]

(ドープ2の調製)

微粒子液1の調製はドープ1の調製の際に調製した微粒子液1と同様に行った。

- [0267] 〈微粒子分散液2の調製〉

セルロースアセテートプロピオネート(微粒子分散用樹脂、アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度0.75、重量平均分子量190,000)

8.7質量部

トリフェニルホスフェート	16質量部
エチルフタリルエチルグリコレート	4質量部
チヌビン326(チバススペシャルティケミカルズ製)	0.60質量部
チヌビン109(チバススペシャルティケミカルズ製)	1.02質量部
チヌビン171(チバススペシャルティケミカルズ製)	1.02質量部
メチレンクロライド	149.6質量部
エタノール	15.0質量部

上記組成物を容器に投入し完全に溶解した。

[0268] この溶液を攪拌しながら微粒子液1の152.2質量部をゆっくり添加した後、この混合液 350gを超音波分散機UH-300(株式会社エスエムテーク製)で出力目盛り10で容器のまわりを冷水で冷やしながら連続10分間再分散を行った。

[0269] 〈ドープ原液の調製〉

セルロースアセテートプロピオネート(アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度0.75)

165.8質量部

メチレンクロライド

449.9質量部

エタノール

42.6質量部

上記組成物を容器に投入し完全に溶解した。この溶液を攪拌しながら、微粒子分散液2の341.7質量部を混合してドープ2とした。

[0270] このドープ2を用いてセルロースエステルフィルム1の作製と同様にしてセルロースエステルフィルム3を作製した。

[0271] [セルロースエステルフィルム4の作製]

セルロースエステルフィルム3の作製において延伸倍率を1.05倍にして、他は同様にしてセルロースエステルフィルム4を得た。

[0272] [セルロースエステルフィルム5の作製]

(ドープ3の調製)

微粒子液1の調製はドープ1の調製の際に調製した微粒子液1と同様に行った。

[0273] セルロースアセテートプロピオネート(アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度0.75)

174.5質量部

トリフェニルホスフェート	16質量部
エチルフタリルエチルグリコレート	4質量部
チヌビン326(チバススペシャルティケミカルズ製)	0.60質量部
チヌビン109(チバススペシャルティケミカルズ製)	1.02質量部
チヌビン171(チバススペシャルティケミカルズ製)	1.02質量部
メチレンクロライド	660.4質量部
エタノール	118.4質量部

上記組成物を容器に投入し完全に溶解した。この溶液を攪拌しながら微粒子液1の7.6質量部をゆっくり添加、混合してドープ3とした。

[0274] このドープ3を用いてセルロースエステルフィルム1の作製と同様にしてセルロースエステルフィルム5を作製した。

[0275] このセルロースエステルフィルムは針状の複屈折を有する微粒子の含有量が少ないため、微粒子の分散状態はよかったものの、位相差値が微粒子を含有しないセルロースアセテートフィルムと大差なく、また位相差値の安定性、ばらつきも悪かった。

[0276] [セルロースエステルフィルム6の作製]

セルロースエステルフィルム5の作製において延伸倍率を1.05倍にして、他は同様にしてセルロースエステルフィルム6を得た。

[0277] このセルロースエステルフィルムもセルロースエステルフィルム5と同様の結果であった。

[0278] [セルロースエステルフィルム7の作製]

(ドープ4の調製)

〈微粒子液2の調製〉

ルチル型酸化チタンTTO-S-3(粒子径 短軸10~20nm、長軸50~100nm、針状比2.5~10、石原産業(株)製)

エタノール 184g

メチレンクロライド 184g

上記組成物を超音波分散機UH-300(株式会社エスエムテー製)で出力目盛り10で連続5分間分散後、ウルトラアペックスミルUAM015(寿工業(株))で下記条件

で分散を行った。

[0279] 分散液量 400g

分散メディア 50 μ mジルコニアビーズ 400g

周速 10m/sec

分散液の循環流速60ml/minで5時間循環し、ミルジャケットは冷却水で冷却した。
。

[0280] 〈微粒子分散液3の調製〉

セルロースアセテートプロピオネート(微粒子分散用樹脂、アセチル置換度1.90、
プロピオニル置換度0.75、重量平均分子量190,000) 24.9質量部

トリフェニルホスフェート 16質量部

エチルフタリルエチルグリコレート 4質量部

チヌビン326(チバスペシャルティケミカルズ製) 0.60質量部

チヌビン109(チバスペシャルティケミカルズ製) 1.02質量部

チヌビン171(チバスペシャルティケミカルズ製) 1.02質量部

メチレンクロライド 499.5質量部

エタノール 57.5質量部

上記組成物を容器に投入し完全に溶解した。

[0281] この溶液を攪拌しながら微粒子液2の152.2質量部をゆっくり添加した後、この混合液350gを超音波分散機UH-300(株式会社エスエムテーク製)で出力目盛り10で容器の周りを冷水で冷やしながら連続10分間再分散を行った。

[0282] 微粒子分散液3 752.9質量部

セルロースアセテートプロピオネート(アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度
0.75) 149.6質量部

メチレンクロライド 100質量部

微粒子分散液3をよく攪拌しながら、セルロースアセテートプロピオネートとメチレンクロライドをゆっくり加え完全に溶解しドープ4とした。

[0283] このドープ4を用いてセルロースエステルフィルム1の作製と同様にしてセルロースエステルフィルム7を作製した。

[0284] [セルロースエステルフィルム8の作製]

セルロースエステルフィルム7の作製において延伸倍率を1.05倍にして、他は同様にセルロースエステルフィルム8を得た。

[0285] [セルロースエステルフィルム9の作製]

(ドーブ5の調製)

〈微粒子液3の調製〉

ルチル型酸化チタンTTO-S-3(粒子径 短軸10~20nm、長軸50~100nm、針状比2.5~10、石原産業(株)製)

32g

エタノール

184g

メチレンクロライド

184g

上記組成物を超音波分散機UH-300(株式会社エスエムテーク製)で出力目盛り10で連続5分間分散後、下記の構成のサンドグラインダーで分散を行った。

[0286] ミル部内径 120mm、高さ 180mm

攪拌ディスク直径 80mm、20mm間隔で3枚をシャフトにとりつけ

分散メディア 0.4mmジルコニアビーズ

400g

ディスク回転数 1200rpm

分散液量

400g

ミル部を密閉しバッチ式で5時間分散し、ミルジャケットは冷却水で冷却した。

[0287] 〈微粒子分散液4の調製〉

セルロースアセテートプロピオネート(微粒子分散用樹脂、アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度0.75、重量平均分子量190,000)

24.9質量部

トリフェニルホスフェート

16質量部

エチルフタリルエチルグリコレート

4質量部

チヌビン326(チバスペシャルティケミカルズ製)

0.60質量部

チヌビン109(チバスペシャルティケミカルズ製)

1.02質量部

チヌビン171(チバスペシャルティケミカルズ製)

1.02質量部

メチレンクロライド

499.5質量部

エタノール

57.5質量部

上記組成物を容器に投入し完全に溶解した。

[0288] この溶液を攪拌しながら微粒子液3の152.2質量部をゆっくり添加した後、この混合液350gを超音波分散機UH-300(株式会社エスエムテーク製)で出力目盛り10で容器のまわりを冷水で冷やしながら連続10分間再分散を行った。

[0289] 微粒子分散液4 752.9質量部

セルロースアセテートプロピオネート(アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度0.75) 149.6質量部

メチレンクロライド 100質量部

微粒子分散液4をよく攪拌しながら、セルロースアセテートプロピオネートとメチレンクロライドをゆっくり加え完全に溶解しドープ5とした。

[0290] このドープ5を用いてセルロースエステルフィルム1の作製と同様にしてセルロースエステルフィルム9を作製した。

[0291] [セルロースエステルフィルム10の作製]

セルロースエステルフィルム9の作製において延伸倍率を1.05倍にして、他は同様にしてセルロースエステルフィルム10を得た。

[0292] [セルロースエステルフィルム11の作製]

(ドープ6の調製)

微粒子液2の調製はドープ4の調製の際の微粒子液2の調製と同様に行った。

[0293] 〈微粒子分散液5の調製〉

セルロースアセテートプロピオネート(微粒子分散用樹脂、アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度0.75、重量平均分子量190,000) 24.9質量部

トリフェニルホスフェート 16質量部

エチルフタリルエチルグリコレート 4質量部

チヌビン326(チバスペシャルティケミカルズ製) 0.60質量部

チヌビン109(チバスペシャルティケミカルズ製) 1.02質量部

チヌビン171(チバスペシャルティケミカルズ製) 1.02質量部

メチレンクロライド 699.5質量部

エタノール 57.5質量部

上記組成物を容器に投入し完全に溶解した。

[0294] この溶液を攪拌しながら微粒子液2の152.2質量部をゆっくり添加、攪拌を行い、微粒子分散液5とした。

[0295] 微粒子分散液5 752.9質量部

セルロースアセテートプロピオネート(アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度0.75) 149.6質量部

メチレンクロライド 100質量部

微粒子分散液5をよく攪拌しながら、セルロースアセテートプロピオネートとメチレンクロライドをゆっくり加え完全に溶解しドープ6とした。

[0296] このドープを用いてセルロースエステルフィルム1の作製と同様にしてセルロースエステルフィルム11を作製した。

[0297] [セルロースエステルフィルム12の作製]

セルロースエステルフィルム11の作製において延伸倍率を1.05倍にして、他は同様にしてセルロースエステルフィルム12を得た。

[0298] [セルロースエステルフィルム13の作製]

(ドープ7の調製)

微粒子液1の調製はドープ1の調製の際の微粒子液1の調製と同様に行った。

[0299] 〈微粒子分散液6の調製〉

セルロースアセテートプロピオネート(微粒子分散用樹脂、アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度0.75) 8.7質量部

トリフェニルホスフェート 16質量部

エチルフタリルエチルグリコレート 4質量部

チヌビン326(チバススペシャルティケミカルズ製) 0.60質量部

チヌビン109(チバススペシャルティケミカルズ製) 1.02質量部

チヌビン171(チバススペシャルティケミカルズ製) 1.02質量部

メチレンクロライド 149.6質量部

エタノール 15.0質量部

上記組成物を容器に投入し完全に溶解した。

- [0300] この溶液を攪拌しながら微粒子液1の152.2質量部をゆっくり添加、混合して微粒子分散液6とした。
- [0301] ドープ原液はセルロースエステルフィルム3の作製の際のドープ原液と同様に調製した。
- [0302] ドープ原液を容器に投入し攪拌しながら微粒子分散液6の341.7質量部を混合してドープ7とした。
- [0303] このドープ7を用いてセルロースエステルフィルム1の作製と同様にしてセルロースエステルフィルム13を作製した。
- [0304] [セルロースエステルフィルム14の作製]
セルロースエステルフィルム13の作製において延伸倍率を1.05倍にして、他は同様にしてセルロースエステルフィルム14を得た。
- [0305] [セルロースエステルフィルム15の作製]
(ドープ8の調製)
微粒子液1の調製はドープ1の調製の際の微粒子液1の調製と同様に行った。
- [0306] 〈微粒子分散液12の調製〉
ポリメタクリル酸メチル(重量平均分子量＝8000、微粒子分散用樹脂)

8.7質量部

トリフェニルホスフェート	16質量部
エチルフタリルエチルグリコレート	4質量部
チヌビン326(チバススペシャルティケミカルズ製)	0.60質量部
チヌビン109(チバススペシャルティケミカルズ製)	1.02質量部
チヌビン171(チバススペシャルティケミカルズ製)	1.02質量部
メチレンクロライド	149.6質量部
エタノール	15.0質量部

上記組成物を容器に投入し完全に溶解した。

- [0307] この溶液を攪拌しながら微粒子液1の152.2質量部をゆっくり添加した後、この混合液350gを超音波分散機UH-300(株式会社エスエムテーク製)で出力目盛り10で容器のまわりを冷水で冷やしながら連続10分間再分散を行った。

[0308] 〈ドープ原液の調製〉

セルロースアセテートプロピオネート(アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度0.75) 165.8質量部

メチレンクロライド 449.9質量部

エタノール 42.6質量部

上記組成物を容器に投入し完全に溶解した。この溶液を攪拌しながら微粒子分散液12の341.7質量部を混合してドープ8とした。

[0309] このドープ8を用いてセルロースエステルフィルム1の作製と同様にしてセルロースエステルフィルム15を作製した。

[0310] [セルロースエステルフィルム16の作製]

セルロースエステルフィルム3の作製の際の微粒子分散液2とドープ原液と同様にして微粒子分散液2とドープ原液を調製した。

[0311] 前記ドープ原液を40℃に保ち、ドープ原液660質量部と微粒子分散液2を340質量部になるように加えて、インラインミキサー(東レ静止型管内混合機 Hi-Mixer SWJ)で十分混合して得られたドープを、40℃に保温されたステンレスベルト上に均一に流延した。残留溶媒量が80%まで乾燥した後、ステンレスベルト上から張力170N/mで剥離した。その後、テンターで両端を把持し、幅手方向(TD方向)に1.4倍の延伸を行った。さらに多数のロールで搬送張力130N/mで搬送させながら120℃で10分間乾燥して膜厚80μm、幅1.3mのセルロースエステルフィルム16を得た。両端部には高さ10μm幅1.5cmのナーリングを設けた。このフィルムの巻き取り前に位相差測定装置を設けフィルムの位相差を測定した。

[0312] このフィルムは、 $R_o=270\text{nm}$ 、 $R_{th}=0\text{nm}$ であった。連続生産中のフィルムの位相差の測定結果が、所定の値($R_o=270\text{nm}$ 、 $R_{th}=0\text{nm}$)からずれた場合、あらかじめ求めていた微粒子含有量の変動と位相差の関係式から、所定の値となるよう前記微粒子分散液2の流量を調整した。

[0313] [セルロースエステルフィルム17の作製]

微粒子液1の調製において、50μmのジルコニアビーズに代えて20μmのジルコニアビーズを用いて微粒子液6を調製した。このときアベックスミルでのビーズの分離

が十分行われず微粒子液にビーズが若干混入していた。

[0314] 微粒子分散液2の調製において微粒子液1を微粒子液6に代えて微粒子分散液11を調製した。

[0315] ドープ2の調製において微粒子分散液2を微粒子分散液11に代えてドープ13を調製した。

[0316] このドープ13を用いてセルロースエステルフィルム1の作製と同様にしてセルロースエステルフィルム17を作製した。

[0317] [セルロースエステルフィルム18の作製]

微粒子液3の調製において、0.4mmのジルコニアビーズに代えて0.3mmのジルコニアビーズを用いて微粒子液4を調製した。

[0318] 微粒子分散液4の調製において微粒子液3を微粒子液4に代えて微粒子分散液7を調製した。

[0319] ドープ5の調製において微粒子分散液4を微粒子分散液7に代えてドープ9を調製した。

[0320] このドープ9を用いてセルロースエステルフィルム1の作製と同様にしてセルロースエステルフィルム18を作製した。

[0321] [セルロースエステルフィルム19の作製]

(ドープ10の調製)

〈微粒子液5の調製〉

微粒子分散液1で使用したのと同じ SrCO_3 の微粒子 28.8g

セルローストアセテートプロピオネート(微粒子分散用樹脂、アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度0.75、重量平均分子量190,000) 3.2g

メチレンクロライド 184g

エタノール 184g

上記組成物を超音波分散機UH-300(株式会社エスエムテーク)で出力目盛り10で連続5分間分散後、ウルトラアペックスミルUAM015(寿工業(株))で下記条件で分散を行った。

[0322] 分散液量 400g

分散メディア 50 μ mジルコニアビーズ 400g

周速 10m/sec

分散液の循環流速は60ml/minで5時間循環、ミルジャケットは冷却水で冷却した。

[0323] 〈微粒子分散液8の調製〉

セルロースアセテートプロピオネート(微粒子分散用樹脂、アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度0.75、重量平均分子量190,000) 8.7質量部

トリフェニルホスフェート 16質量部

エチルフタリルエチルグリコレート 4質量部

チヌビン326(チバスペシャルティケミカルズ製) 0.60質量部

チヌビン109(チバスペシャルティケミカルズ製) 1.02質量部

チヌビン171(チバスペシャルティケミカルズ製) 1.02質量部

メチレンクロライド 141.8質量部

エタノール 7.2質量部

上記組成物を容器に投入し完全に溶解した。

[0324] この溶液を攪拌しながら微粒子液5の169.1質量部をゆっくり添加した後、この混合液350gを超音波分散機UH-300(株式会社エスエムテール製)で出力目盛り10で容器のまわりを冷水で冷やしながら連続10分間再分散を行った。

[0325] 〈ドープ原液の調製〉

セルロースアセテートプロピオネート(アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度0.75) 165.8質量部

メチレンクロライド 449.9質量部

エタノール 42.6質量部

上記組成物を容器に投入し完全に溶解した。

[0326] ドープ原液を攪拌しながら、微粒子分散液8の341.7質量部を混合してドープ10とした。

[0327] このドープ10を用いてセルロースエステルフィルム1の作製と同様にしてセルロースエステルフィルム19を作製した。

[0328] [セルロースエステルフィルム20の作製]

(ドープ11の調製)

微粒子液1の調製はドープ1の調製の際の微粒子液1の調製と同様に行った。

[0329] (微粒子分散液9の調製)

微粒子分散液2の調製において、セルロースアセテートプロピオネート(微粒子分散用樹脂、アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度0.75、重量平均分子量190,000)をセルロースアセテートプロピオネート(アセチル置換度1.40、プロピオニル置換度0.25、重量平均分子量190,000)に代えた以外は微粒子分散液2と同様にして微粒子分散液9を調製した。

[0330] 以下、セルロースエステルフィルム3の作製に用いた微粒子分散液2を上記微粒子分散液9に代えた以外は同様にしてドープ11を調製し、セルロースエステルフィルム20を作製した。

[0331] [セルロースエステルフィルム21の作製]

(ドープ12の調製)

微粒子液1の調製はドープ1の調製の際の微粒子液1の調製と同様に行った。

[0332] (微粒子分散液10の調製)

微粒子分散液2の調製において、セルロースアセテートプロピオネート(微粒子分散用樹脂、アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度0.75、重量平均分子量190,000)をセルロースジアセテート(ダイセル化学工業(株)製、L50、重量平均分子量52,000)に代えた以外は同様にして微粒子分散液10を得た。

[0333] 以下、セルロースエステルフィルム3の作製に用いた微粒子分散液2を上記微粒子分散液10に代えた以外は同様にしてドープ12を調製し、セルロースエステルフィルム21を作製した。

[0334] [セルロースエステルフィルムaの作製]

(ドープaの調製)

微粒子液1の調製はドープ1の調製の際の微粒子液1の調製と同様に行った。

[0335] セルロースアセテートプロピオネート(アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度0.75)

トリフェニルホスフェート	16質量部
エチルフタリルエチルグリコレート	4質量部
チヌビン326(チバススペシャルティケミカルズ製)	0.60質量部
チヌビン109(チバススペシャルティケミカルズ製)	1.02質量部
チヌビン171(チバススペシャルティケミカルズ製)	1.02質量部
メチレンクロライド	599.5質量部
エタノール	57.5質量部

上記組成物を容器に投入し完全に溶解した。この溶液を攪拌しながら微粒子液1の152.2質量部をゆっくり添加、混合してドープaとした。

[0336] このドープaを用いてセルロースエステルフィルム1の作製と同様にしてセルロースエステルフィルムaを作製した。

[0337] [セルロースエステルフィルムbの作製]

(ドープbの調製)

微粒子液1の調製はドープ1の調製の際の微粒子液1の調製と同様に行った。

[0338]	トリフェニルホスフェート	16質量部
	エチルフタリルエチルグリコレート	4質量部
	チヌビン326(チバススペシャルティケミカルズ製)	0.60質量部
	チヌビン109(チバススペシャルティケミカルズ製)	1.02質量部
	チヌビン171(チバススペシャルティケミカルズ製)	1.02質量部
	メチレンクロライド	599.5質量部
	エタノール	57.5質量部
	微粒子液1	152.2質量部

上記組成物を容器に投入し完全に溶解した。

[0339] この溶液を攪拌しながらセルロースアセテートプロピオネート(アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度0.75)174.5質量部をゆっくり添加、混合してドープbとした。

[0340] このドープbを用いてセルロースエステルフィルム1の作製と同様にしてセルロースエステルフィルムbを作製した。

[0341] [セルロースエステルフィルムcの作製]

(ドープcの調製)

セルロースアセテートプロピオネート(アセチル置換度1.90、プロピオニル置換度0.75) 176.9質量部

トリフェニルホスフェート 16質量部

エチルフタリルエチルグリコレート 4質量部

チヌビン326(チバスペシャルティケミカルズ製) 0.57質量部

チヌビン109(チバスペシャルティケミカルズ製) 0.97質量部

チヌビン171(チバスペシャルティケミカルズ製) 0.97質量部

メチレンクロライド 678.5質量部

エタノール 129.2質量部

上記組成物を容器に投入し完全に溶解、混合してドープcとした。

[0342] このドープを用いてセルロースエステルフィルム1の作製と同様にしてセルロースエステルフィルムcを作製した。

[0343] [セルロースエステルフィルムの評価]

作製したセルロースエステルフィルムについて、下記の評価を行った。

[0344] (微粒子分散性の評価)

作製したセルロースエステルフィルムを透過型電子顕微鏡で10万倍で撮影しその画像を観察し、下記基準で評価した。

[0345] ○:微粒子が一次粒子で均一に分散されている

△:微粒子がやや凝集している(数個~数十個)

×:微粒子が凝集している(数百個)

(リターデーションRo、Rthの測定)

アッペ屈折率計1T(株式会社アタゴ製)と分光光源装置を用いて光学フィルムの平均屈折率を測定した。また、市販のマイクロメータを用いてフィルムの厚みを測定した。

[0346] 自動複屈折計KOBRA-21ADH(王子計測機器(株)製)を用いて、23℃、55% RHの環境下で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下記式に入力し面内リターデーション R_o 及び厚み方向のリターデーション R_{th} の値を得た。

[0347] $R_o = (n_x - n_y) \times d$

$R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$ (式中、面内の遅相軸方向の屈折率を n_x 、面内で遅相軸に直交する方向の屈折率を n_y 、フィルムの厚さ方向の屈折率を n_z 、 d はフィルムの厚み(nm)をそれぞれ表す。)

(リターデーション安定性の評価)

23℃、80%RHにて5時間調湿した後、同環境下で測定した R_{th} を $R_{th}(80\%RH)$ とし、20%RHにて同様に5時間調湿した後に同環境下で測定した R_{th} を $R_{th}(20\%RH)$ とし、その差の絶対値をリターデーションの安定性とした。リターデーション安定性 $\Delta R_{th} = | R_{th}(80\%RH) - R_{th}(20\%RH) |$

(リターデーションばらつきの評価)

作製したセルロースエステルフィルムのTD方向に均等に5点を、MD方向の1mおきに巻き芯側で4列、計20点、同様に巻きのほぼ真ん中で1mおきに4列、計20点、及び巻き外側で1mおきに4列、計20点、合計60点について R_o を測定した。このようにして測定した R_o のばらつきについて下記のようにして算出した。

[0348] $R_o \text{のばらつき}(\%) = (R_o \text{の最大値} - R_o \text{の最小値}) / R_o \text{の平均値} \times 100$

(ヘイズ値)

JIS K-7136に従って、ヘイズメーターNDH2000(日本電色工業(株)製)を用いて測定し、透明性の指標とした。

[0349] 得られた結果を表1、表2に示す。

[0350] [表1]

セルロース エステル フィルムNo.	ドーブ No.	微粒子液		微粒子分散液		延伸倍率 (%)	備考
		No. 微粒子	分散方法	No.	添加方法		
1	1	1 SrCO ₃	アベックスミル	1	樹脂固形分添加	1.40	本発明
2	1	1 SrCO ₃	アベックスミル	1	樹脂固形分添加	1.05	本発明
3	2	1 SrCO ₃	アベックスミル	2	分散樹脂溶液/ドーブ混合	1.40	本発明
4	2	1 SrCO ₃	アベックスミル	2	分散樹脂溶液/ドーブ混合	1.05	本発明
5	3	1 SrCO ₃	アベックスミル	—	分散液ポディ添加低濃度1.2%	1.40	比較例
6	3	1 SrCO ₃	アベックスミル	—	分散液ポディ添加低濃度1.2%	1.05	比較例
7	4	2 TiO ₂	アベックスミル	3	樹脂固形分添加	1.40	本発明
8	4	2 TiO ₂	アベックスミル	3	樹脂固形分添加	1.05	本発明
9	5	3 TiO ₂	SG分散、0.4mm	4	樹脂固形分添加	1.40	本発明
10	5	3 TiO ₂	SG分散、0.4mm	4	樹脂固形分添加	1.05	本発明
11	6	2 TiO ₂	アベックスミル	5	再分散なし	1.40	本発明
12	6	2 TiO ₂	アベックスミル	5	再分散なし	1.05	本発明
13	7	1 SrCO ₃	アベックスミル	6	分散樹脂溶液/ドーブ混合、再分散なし	1.40	本発明
14	7	1 SrCO ₃	アベックスミル	6	分散樹脂溶液/ドーブ混合、再分散なし	1.05	本発明
15	8	1 SrCO ₃	アベックスミル	12	分散樹脂溶液/ドーブ混合、樹脂PMMA	1.40	本発明
16	2	1 SrCO ₃	アベックスミル	6	分散樹脂溶液/ドーブ混合、位相差値フィードバック	1.40	本発明
17	13	6 SrCO ₃	アベックスミル、20μm	11	分散樹脂溶液/ドーブ混合	1.40	本発明
18	9	4 TiO ₂	SG分散、0.3mm	7	樹脂固形分添加	1.40	本発明
19	10	5 SrCO ₃	アベックスミル	8	分散時樹脂混合、分散樹脂溶液/ドーブ混合	1.40	本発明
20	11	1 SrCO ₃	アベックスミル	9	分散用樹脂置換度ちがい、分散樹脂溶液/ドーブ混合	1.40	本発明
21	12	1 SrCO ₃	アベックスミル	10	分散用樹脂置換度ちがい、分散樹脂溶液/ドーブ混合	1.40	本発明
a	a	1 SrCO ₃	アベックスミル	—	分散液ポディ添加	1.40	比較例
b	b	1 SrCO ₃	アベックスミル	—	分散液前添加	1.40	比較例
c	c	なし		なし		1.40	比較例

[0351] [表2]

セルロース エステル フィルムNo.	微粒子 分散性	リターデーション				ヘイズ	備 考
		R _o	R _{th}	安定性	ばらつき		
1	○	235	1	10	2.2	0.8	本発明
2	○	200	10	12	2.0	0.8	本発明
3	○	230	-1	12	2.1	0.9	本発明
4	○	195	15	12	1.9	0.8	本発明
5	○	28	118	25	5.9	0.3	比較例
6	○	10	100	26	5.8	0.2	比較例
7	○	400	300	18	5.2	1.1	本発明
8	○	350	300	19	5.1	1.2	本発明
9	△	210	210	22	6.7	2.3	本発明
10	△	180	200	21	7.2	2.4	本発明
11	△	260	230	23	8.6	1.8	本発明
12	△	230	220	23	8.9	1.9	本発明
13	○	180	11	12	2.9	0.9	本発明
14	○	150	23	12	3.2	0.8	本発明
15	○	225	3	12	2.1	0.7	本発明
16	○	270	0	8	1.8	0.8	本発明
17	○	220	7	14	2.3	1.5	本発明
18	○	220	215	21	6.6	2.2	本発明
19	○	225	0	14	2.2	1.0	本発明
20	○	232	5	13	2.1	0.9	本発明
21	○	233	6	11	2.1	1.1	本発明
a	×	90	60	20	12.0	4.5	比較例
b	×	85	62	21	13.0	5.2	比較例
c	—	30	120	27	6.0	0.2	比較例

[0352] 表1、表2より、本発明のセルロースエステルフィルムは、比較例に比べて、位相差値を効率よく発現させることができ、しかもその位相差値のばらつきが少なく、安定性に優れ、ヘイズの少ないセルロースエステルフィルムであることが分かる。

[0353] 実施例2

〔偏光板1、2の作製〕

厚さ50 μ mのポリビニルアルコールフィルムを一軸延伸(温度110℃、延伸倍率5倍)した。これをヨウ素0.075g、ヨウ化カリウム6g、水100gの比率からなる水溶液に60秒間浸漬し、ついでヨウ化カリウム6g、ホウ酸7.5g、水100gの比率からなる68℃の水溶液に浸漬した。これを水洗、乾燥し偏光子を得た。ついで工程1～5に従って偏光板1、2を作製した。

[0354] (工程1)

偏光板保護フィルムとして、実施例1で作製した本発明のセルロースエステルフィルム16、比較例のセルロースエステルフィルムaを60℃の2モル/Lの水酸化ナトリウム溶液に90秒間浸漬し、ついで水洗、乾燥して偏光子と貼合する側を鹼化した。

[0355] 同様に、反対側の偏光板保護フィルムとして、市販のセルロースエステルフィルムKC8UX2M(コニカミノルタオプト(株)製)の鹼化も行った。

[0356] (工程2)

前記偏光子を固形分2%のポリビニルアルコール接着剤槽中に1～2秒浸漬した。

[0357] (工程3)

工程2で偏光子に付着した過剰の接着剤を軽く拭き除き、これを工程1で処理した本発明のセルロースエステルフィルム16の鹼化した面上に載せ、さらに反対側の偏光板保護フィルムとして、工程1で処理した市販のセルロースエステルフィルムKC8UX2Mの鹼化した面が偏光子に接するように積層し、偏光板1とした。

[0358] セルロースエステルフィルム16(本発明)をセルロースエステルフィルムa(比較例)に変更した以外は同様にして偏光子と積層し、これを偏光板2とした。

[0359] (工程4)

工程3でセルロースエステルフィルムと偏光子を積層した偏光板を圧力20～30N/cm²、搬送スピードは約2m/分で貼合した。

[0360] (工程5)

80℃の乾燥機中に工程4で作製した偏光板を2分間乾燥した。

[0361] [偏光板3の作製]

偏光板3に用いるセルロースエステルフィルムBを下記のようにして作製した。

[0362] 〈ポリマーの作製〉

特開2000-344823号公報に記載の重合方法により塊状重合を行った。即ち、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計、投入口及び環流冷却管を備えたフラスコに下記メチルメタクリレートとルテノセンを導入しながら内容物を70℃に加熱した。次いで、十分に窒素ガス置換したβ-メルカプトプロピオン酸の半分を攪拌下フラスコ内に添加した。β-メルカプトプロピオン酸添加後、攪拌中のフラスコ内の内容物を70℃に

維持し2時間重合を行った。さらに、窒素ガス置換した β -メルカプトプロピオン酸の残りの半分を追加添加後、さらに攪拌中の内容物の温度が70℃に維持し重合を4時間行った。反応物の温度を室温に戻し、反応物に5%ベンゾキノン・テトラヒドロフラン溶液を20質量部添加して重合を停止させた。重合物をエバポレーターで減圧下80℃まで徐々に加熱しながらテトラヒドロフラン、残存モノマー及び残存チオール化合物を除去してポリマーを得た。重量平均分子量は3,400であった。また水酸基価(下記の測定方法による)は50であった。

- | | | |
|--------|----------------------|---------|
| [0363] | メチルメタクリレート | 100質量部 |
| | ルテノセン(金属触媒) | 0.05質量部 |
| | β -メルカプトプロピオン酸 | 12質量部 |
| | (水酸基価の測定方法) | |

この測定は、JIS K 0070(1992)に準ずる。この水酸基価は、試料1gをアセチル化させたとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに必要とする水酸化カリウムのmg数と定義される。具体的には試料Xg(約1g)をフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬(無水酢酸20mlにピリジンを加えて400mlにしたもの)20mlを正確に加える。フラスコの口に空気冷却管を装着し、95～100℃のグリセリン浴にて加熱する。1時間30分後、冷却し、空気冷却管から精製水1mlを加え、無水酢酸を酢酸に分解する。次に電位差滴定装置を用いて0.5mol/L水酸化カリウムエタノール溶液で滴定を行い、得られた滴定曲線の変曲点を終点とする。さらに空試験として、試料を入れないで滴定し、滴定曲線の変曲点を求める。水酸基価は、次の式によって算出する。

- [0364] 水酸基価 = $\{(B - C) \times f \times 28.05 / X\} + D$

式中、Bは空試験に用いた0.5mol/Lの水酸化カリウムエタノール溶液の量(ml)、Cは滴定に用いた0.5mol/Lの水酸化カリウムエタノール溶液の量(ml)、fは0.5mol/L水酸化カリウムエタノール溶液のファクター、Dは酸価、また、28.05は水酸化カリウムの1mol量56.11の1/2。

- [0365] 〈偏光板3に用いるセルロースエステルフィルムBの作製〉
(二酸化珪素分散液B)

アエロジルR972V(日本アエロジル(株)製、一次粒子の平均径16nm、見掛け比重90g/リットル) 12質量部

エタノール 88質量部

以上をディゾルバーで30分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。分散後の液濁度は200ppmであった。二酸化珪素分散液に88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30分間攪拌混合し、二酸化珪素分散希釈液Bを作製した。

[0366] (インライン添加液Bの作製)

チヌビン109(チバスペシャルティケミカルズ(株)製) 11質量部

チヌビン171(チバスペシャルティケミカルズ(株)製) 5質量部

メチレンクロライド 100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。

[0367] これに二酸化珪素分散希釈液Bを36質量部、攪拌しながら加えて、さらに30分間攪拌した後、セルロースアセテートプロピオネート(アセチル基置換度1.9、プロピオン基置換度0.8)6質量部を攪拌しながら加えて、さらに60分間攪拌した後、アドバンテック東洋(株)のポリプロピレンワインドカートリッジフィルターTCW-PPS-1Nで濾過し、インライン添加液Bを調製した。

[0368] (ドープ液Bの調製)

セルロースアセテート(アセチル置換度2.92、分子量Mn=148000、分子量Mw=310000、Mw/Mn=2.1) 100質量部

上記作製したポリマー 12質量部

メチレンクロライド 440質量部

エタノール 40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Bを調製した。

[0369] 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B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Bを濾過した。濾過したドープ液Bを100質量部に対し、濾過したインライン添加液B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。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1.1倍に延伸しながら、150℃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。

[0370] 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10 μ mのナーリング加工を施し、巻き取り初期張力220N/m、終張力110N/mで内径6インチコアに巻き取り、膜厚80 μ mの偏光板3に用いるセルロースアセテートフィルムBを得た。

[0371] このセルロースエステルフィルムBのリターデーション値を測定したところ、 $R_o=0.1$ nm、 $R_{th}=0$ nmであった。

[0372] 偏光板1の作製において、本発明のセルロースエステルフィルム16に代えて上記のセルロースエステルフィルムBを用いた以外は同様にして偏光板3を作製した。

[0373] [偏光板の評価]

上記作製した偏光板1、2を断裁し、2枚の偏光板を用意した。同じ偏光板を直交した偏光板を分光光度計U-3310（日立製作所（株）製）を用いて550nmの透過率を測定した。本発明のセルロースエステルフィルム16を用いた偏光板1は0.1%、比較例であるセルロースエステルフィルムaを用いた偏光板2は0.5%で、本発明の偏光板は均一性に優れているため直交した偏光板の光漏れが少なかった。

[0374] 実施例3

[液晶表示装置の作製]

視認性評価を行う液晶パネルを以下のようにして作製した。

[0375] IPSモード型液晶表示装置である日立製液晶テレビWooo W17-LC50を用いてあらかじめ貼合されていた両面の偏光板を剥がして上記実施例2で作製した偏光板1、2をそれぞれ液晶セルのガラス面に貼合し、液晶セルの反対側の面に上記実

施例2で作製した偏光板3を貼合した。その際、セルロースエステルフィルム16の遅相軸、偏光子の吸収軸、液晶セルの遅相軸の向き及び液晶表示装置の構成は図5、図4(軸の配置)になるように偏光板の作製時の貼り合わせ、液晶パネルの貼り合わせを行った。

[0376] 〔液晶表示装置の視認性評価〕

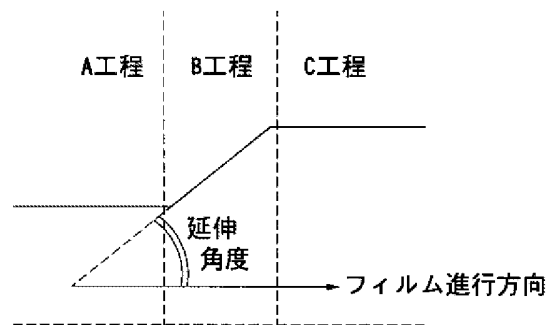
上記で作製した液晶パネルで白及び黒を表示させて、その時の輝度ムラ、光漏れを目視で評価した。本発明のセルロースエステルフィルム16を用いた偏光板1を使用して作製した液晶パネルでは白表示での輝度ムラが少なく、黒表示の光漏れもほとんどなかった。これに対して、比較例であるセルロースエステルフィルムaを用いた偏光板2を使用して作製した液晶パネルでは白表示での輝度ムラが目立ち、黒表示の光漏れも観察された。さらに、液晶パネルを24時間連続点灯してパネル温度が上昇した後の輝度ムラ、光漏れについても目視で評価したところ、本発明のセルロースエステルフィルム16を用いた偏光板1を使用して作製した液晶パネルでは輝度ムラ、光漏れの変動がなく、初期の良好な状態を維持していたが、比較例であるセルロースエステルフィルムaを用いた偏光板2を使用して作製した液晶パネルでは輝度ムラ、光漏れがさらに劣化していた。

[0377] 本発明の実施例による偏光板について、位相差のばらつきが少ないため、初期の輝度ムラ、光漏れが少ない上、位相差の安定性にも優れているため輝度ムラ、光漏れの劣化もほとんどなかった。

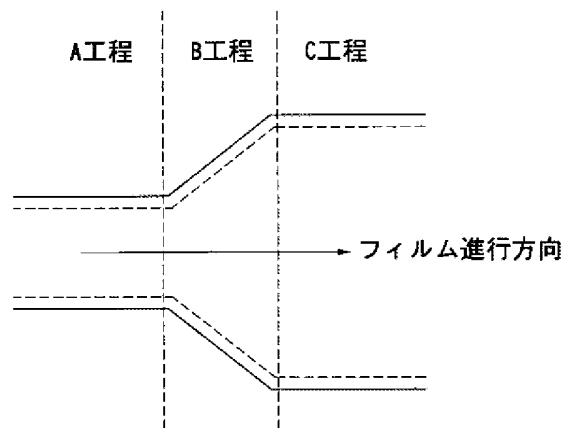
請求の範囲

- [1] 針状で複屈折を有する微粒子を含有するセルロースエステルフィルムを溶液流延法により製造する方法であって、少なくとも該微粒子と該微粒子の分散用樹脂を含有する微粒子分散液を予め調製し、ついで該微粒子分散液と溶剤とセルロースエステルとを混合してドープを作製し、該ドープを溶液流延することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [2] 前記微粒子分散液を調製する際に、ビーズ径0.03～0.3mmを有するメディア分散機を用いることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [3] 前記微粒子分散液がセルロースエステルを含有することを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [4] 針状で複屈折を有する微粒子、セルロースエステル及び溶剤を含有するドープを支持体上に流延し、次いで乾燥するセルロースエステルフィルムの製造方法において、乾燥工程のいずれかで延伸する工程を有し、延伸後のフィルムの複屈折を測定する工程を有し、該複屈折を測定する工程で得られた結果によって、該ドープに含まれる該微粒子の含有量を調整することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [5] 請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法で製造されることを特徴とするセルロースエステルフィルム。
- [6] 請求の範囲第5項に記載のセルロースエステルフィルムを少なくとも一方の面に有することを特徴とする偏光板。
- [7] 請求の範囲第6項に記載の偏光板を有することを特徴とする液晶表示装置。

[図1]



[図2]



[図3]

構成-1

(視認側)

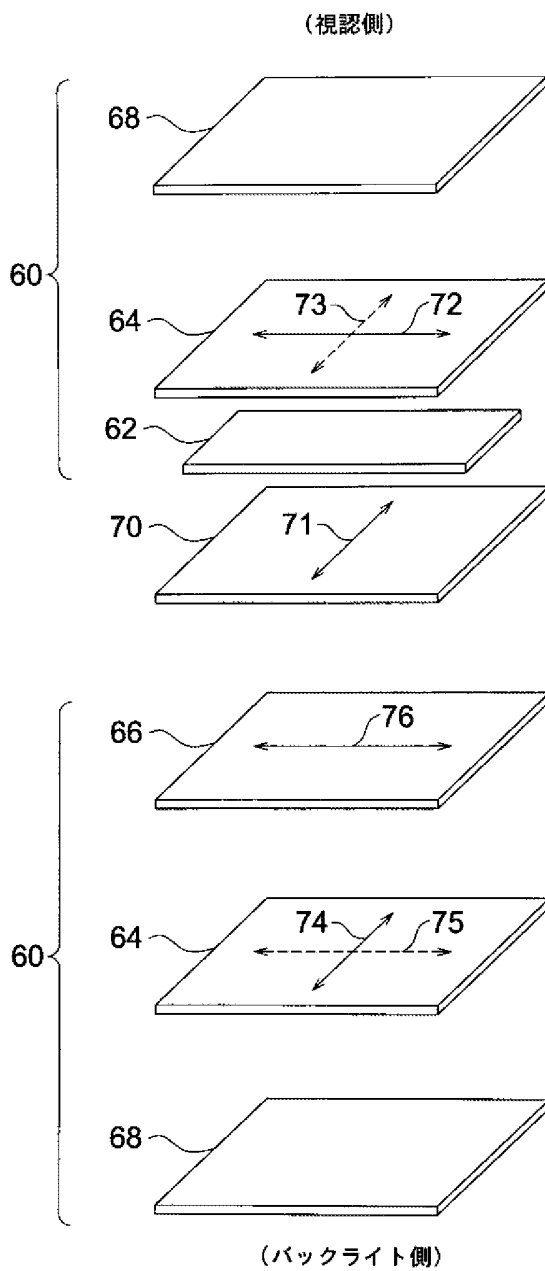
偏光板保護フィルム1a
偏光子
光学フィルム2a

液晶セル

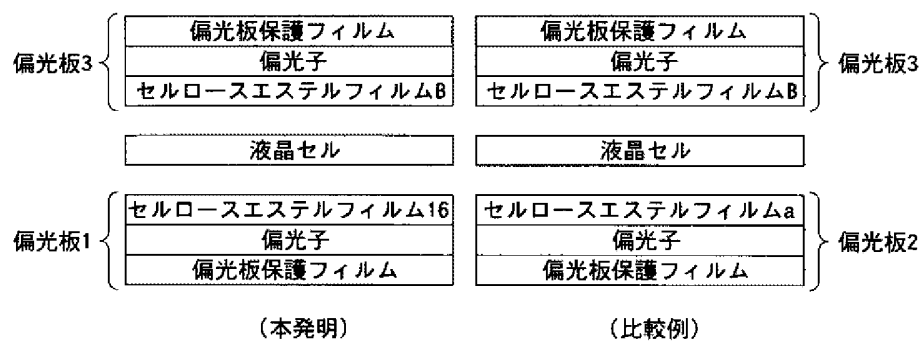
光学フィルム2b
偏光子
偏光板保護フィルム1b

(バックライト側)

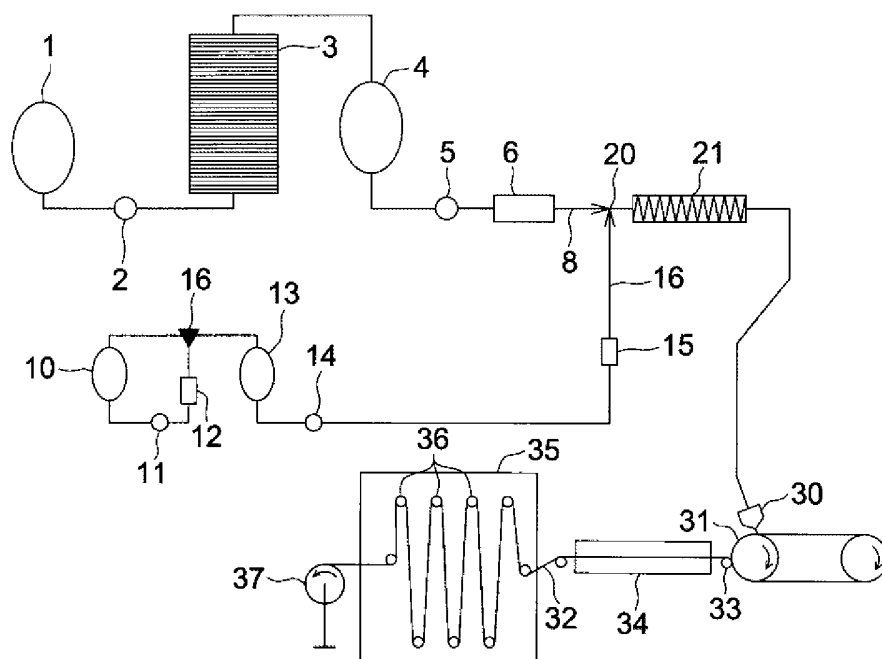
[図4]



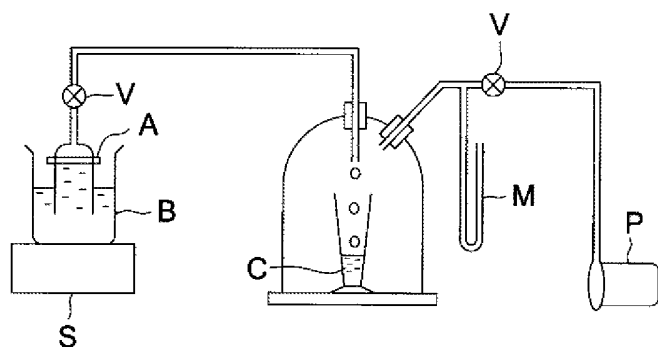
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30 (2006.01), **B29C41/24** (2006.01), **C08J5/18** (2006.01), **G02F1/1335** (2006.01)

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 (2006.01), **B29C41/24** (2006.01), **C08J5/18** (2006.01), **G02F1/1335** (2006.01)

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2001/025364 A1 (Yasuhiro KOIKE), 12 April, 2001 (12.04.01), Page 10, lines 22 to 26 & US 6586515 B1	1-3, 5-7 4
Y	JP 2004-109355 A (Yasuhiro KOIKE), 08 April, 2004 (08.04.04), Par. Nos. [0029] to [0030] (Family: none)	1-3, 5-7
Y	JP 2001-2799 A (Konica Corp.), 09 January, 2001 (09.01.01), Claim 3 (Family: none)	1-3, 5-7

☐ 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
22 June, 2006 (22.06.06)

Date of mailing of the international search report
04 July, 2006 (04.07.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. G02B5/30(2006.01), B29C41/24(2006.01), C08J5/18(2006.01), G02F1/1335(2006.01)			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. G02B5/30(2006.01), B29C41/24(2006.01), C08J5/18(2006.01), G02F1/1335(2006.01)			
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 1 9 7 1 - 2 0 0 6 年 1 9 9 6 - 2 0 0 6 年 1 9 9 4 - 2 0 0 6 年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
Y A	WO 2001/025364 A1 (小池康博) 2001.04.12, 第10頁第22-26行 & US 6586515 B1		1-3, 5-7 4
Y	JP 2004-109355 A (小池康博) 2004.04.08, 【0029】 - 【0030】 (ファミリーなし)		1-3, 5-7
Y	JP 2001-2799 A (コニカ株式会社) 2001.01.09, 請求項3 (ファミリーなし)		1-3, 5-7
☐ 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 2 2 . 0 6 . 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 0 4 . 0 7 . 2 0 0 6	
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) 山村 浩 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1	2 0 9 2 1 9