

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 6 月 7 日(07.06.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/073692 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) B29K 1/00 (2006.01)
B29C 55/02 (2006.01) B29L 7/00 (2006.01)
G02F 1/1335 (2006.01) B29L 11/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/076351
- (22) 国際出願日: 2011 年 11 月 16 日(16.11.2011)
- (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 2010-264707 2010 年 11 月 29 日(29.11.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタオプト株式会社 (KONICA MINOLTA OPTO, INC.) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 南條 崇 (NANJIYOU, Takashi) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 真一郎 (SUZUKI, Shinichiro) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP). 久木 亮太 (KUKI, Ryota) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7

0 番地 コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP). れん 理英子 (REN, Rieko) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP). 居野家 浩 (INOIE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP). 村上 隆 (MURAKAMI, Takashi) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所 (KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1620832 東京都新宿区岩戸町 1 8 番地 日交神楽坂ビル 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

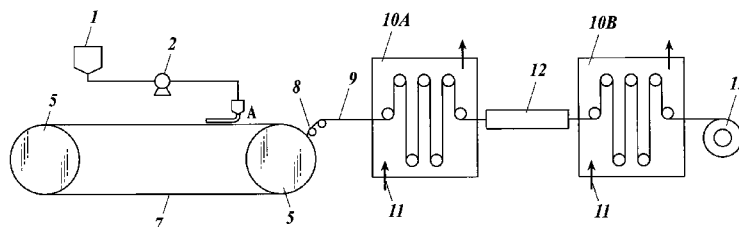
[続葉有]

(54) Title: CELLULOSE ESTER FILM, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND POLARIZING PLATE USING SAME

(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、及びそれを用いた偏光板

[図1]

FIG.1



(57) Abstract: Provided are: a cellulose ester film which exhibits excellent weather-resistant adhesion and excellent brittleness or elasticity after drawing, while maintaining optical properties such as transparency and retardation at adequate levels; and a method for producing the cellulose ester film. Also provided is a polarizing plate which is provided with the cellulose ester film and does not generate color unevenness in cases where the polarizing plate is used in a liquid crystal display device. This cellulose ester film satisfies the following relations of $n_x < n_y$ and $E_x > E_y$ when the refractive index in the x direction is represented by n_x , the refractive index in the y direction is represented by n_y , the elastic modulus of the film in the x direction is represented by E_x and the elastic modulus in the y direction is represented by E_y , and the slow axis thereof is perpendicular to the direction where the elastic modulus is maximum. This cellulose ester film is characterized in that the relation of $n_x > n_y$ is satisfied and the slow axis thereof is parallel to the direction where the elastic modulus is maximum if the cellulose ester film is drawn by 15% or more at a temperature of 160°C or less and the in-plane refractive index of the film is measured.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/073692 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

透明性やリターデーション等の光学性能を適切なレベルに維持しながら及耐候密着性及び延伸後の脆性あるいは弾性に優れたセルロースエステルフィルムとその製造方法を提供する。また、当該セルロースエステルフィルムが具備され、液晶表示装置に用いても、色ムラを発生しない偏光板を提供する。本発明のセルロースエステルフィルムは、 x 方向の屈折率を n_x 、及び y 方向の屈折率を n_y とし、かつ当該フィルムの x 方向の弾性率を E_x 、 y 方向の弾性率を E_y としたとき、 $n_x < n_y$ 、かつ $E_x > E_y$ で表される大小関係にあり、遅相軸が、弾性率が最大である方向と直交しているセルロースエステルフィルムであって、当該セルロースエステルフィルムを 160°C 以下で 15% 以上延伸して、フィルム面内の屈折率を測定した場合、 $n_x > n_y$ であり、かつ遅相軸が、弾性率が最大である方向と平行になることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

セルロースエステルフィルム、その製造方法、及びそれを用いた偏光板
技術分野

[0001] 本発明は、セルロースエステルフィルム、その製造方法、及び当該セルロースエステルフィルムが具備された偏光板に関する。

背景技術

[0002] 昨今、自動車搭載用の液晶ディスプレイ、大型液晶テレビのディスプレイ、携帯電話、ノートパソコン等の普及から液晶表示装置（以下、「LCD」ともいう。）の需要が旺盛である。このような液晶表示装置には、偏光フィルムや位相差フィルムなどの種々なセルロースエステルフィルムが使用されている。

[0003] 近年、液晶表示装置の需要が増加し、これに合わせ使用される偏光板についても薄膜化、軽量化、高生産化が要望されている。さらに、液晶表示装置の大画面化に伴い、部材としての偏光板保護フィルム、位相差フィルム等の基材フィルムも薄膜化、広面積化が求められている。

[0004] 一方、液晶表示装置においては、内部のバックライトで温度が上昇したり、高温高湿度の環境下にて用いられる場合があり、例えば、偏光板保護膜として用いられているトリアセチルセルロースフィルムが温度及び湿度でそのリターデーション（位相差）等の光学的性能が変化し、光学補償能が変わり、黒表示時に光が漏れる、又は画像にムラが生じる、という問題があった。特にこのような場合、表示装置の縦横の長さが異なること、当該フィルムがもともと縦横で異なる物性を持つ場合があることによって表示装置の枠の周囲から本来の黒表示時に光が漏れる現象や色味が変化する故障が問題となっていた。

[0005] また、一方、薄膜化した基材フィルムにハードコート層を設けた場合、乾燥工程においてハードコート層伸縮に伴う熱ジワが発生してしまうことから

、これを、液晶表示装置の最表面に使用した場合には、色ムラなどが発生してしまうという問題があった。

[0006] 上記のような問題を解決するための対策として、長手方向に平行な吸収軸を有する長尺状の偏光子と、長手方向に直交又は平行である遅相軸を有し、フィルム面内のリターデーション値 R_o 及びフィルム膜厚方向のリターデーション値 R_t が一定の要件を満たす長尺状の透明フィルムとが、積層されている偏光板が提案されている（特許文献 1 参照）。

[0007] しかし、上記特許文献 1 に開示されている技術では、上記問題を十分に解決するには至っていない。

[0008] また、上記のような薄膜化に関連する問題に対応するため、大きな位相差及び／又は高いガラス転移温度を実現できるなど、光学的及び熱的設計の自由度が高い、負の位相差フィルムが提案されている（特許文献 2 参照）。しかし、本発明者の検討において、このような負の位相差フィルムを用いても、上記の上記問題を十分に解決することができないことが分かった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献 1：特開 2006-91527 号公報

特許文献 2：特開 2010-117451 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、透明性やリターデーション等の光学性能を適切なレベルに維持しながら及耐候密着性及び延伸後の脆性あるいは弾性に優れたセルロースエステルフィルムとその製造方法を提供することである。また、当該セルロースエステルフィルムが具備され、液晶表示装置に用いても、色ムラを発生しない偏光板を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0012] 1. 延伸工程を経て形成されたフィルムの面内の屈折率測定において最大の屈折率を示す方向を y 方向、y 方向と直交する方向を x 方向、x 方向の屈折率を n_x 、及び y 方向の屈折率を n_y とし、かつ当該フィルムの x 方向の弾性率を E_x 、y 方向の弾性率を E_y としたとき、 $n_x < n_y$ 、かつ $E_x > E_y$ で表される大小関係にあり、遅相軸が、弾性率が最大である方向と直交しているセルロースエステルフィルムであって、当該セルロースエステルフィルムを 160°C 以下で 15% 以上延伸して、フィルム面内の屈折率を測定した場合、 $n_x > n_y$ であり、かつ遅相軸が、弾性率が最大である方向と平行になることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

[0013] 2. 前記延伸工程における延伸時の温度が $180 \sim 210^{\circ}\text{C}$ の範囲内であり、かつ延伸倍率が $35 \sim 55\%$ の範囲内であることを特徴とする前記第 1 項に記載のセルロースエステルフィルム。

[0014] 3. 前記延伸工程における延伸時の温度を T_1 、流延したセルロースエステル含有ドープをウェブとして支持体から剥離した直後から延伸する前までの工程における最高温度を T_2 としたとき、 $T_1 - T_2 \geq 140^{\circ}\text{C}$ を満たすことを特徴とする前記第 1 項又は第 2 項に記載のセルロースエステルフィルム。

[0015] 4. フィルムの幅手 (TD) 方向の弾性率と長手 (MD) 方向の弾性率との比 (TD/MD) の値が、下記式で表される範囲内にあることを特徴とする前記第 1 項から第 3 項までのいずれか一項に記載のセルロースエステルフィルム。

$$\text{式: } 1.5 < \text{TD}/\text{MD} < 1.7.$$

[0016] 5. フィルム面内のリターデーション値 R_o が、 $1 \sim 20 \text{ nm}$ 範囲内であることを特徴とする前記第 1 項から第 4 項までのいずれか一項に記載のセルロースエステルフィルム。

[0017] 6. 重量平均分子量が $300 \sim 5000$ の範囲内であるポリエステル系可塑剤を含有することを特徴とする前記第 1 項から第 5 項までのいずれか一項に記載のセルロースエステルフィルム。

- [0018] 7. 前記ポリエステル系可塑剤が、末端封止剤として、酢酸、安息香酸、又はトルイル酸の内の少なくとも一種を使用し、かつ主鎖を構成する化合物として、フタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、又は1, 2-プロパンジオールの内の少なくとも一種を使用し合成されたポリエステル化合物であることを特徴とする前記第1項から第6項までのいずれか一項に記載のセルロースエステルフィルム。
- [0019] 8. フタル酸、アジピン酸、ベンゼンモノカルボン酸、及び炭素数2～12の範囲内のアルキレングリコールとを反応させて得られるエステル化合物を含有し、かつアセチル基置換度が2.80～2.95の範囲内であり、数平均分子量が125000以上155000未満の範囲内であるセルローストリアセテートを含有することを特徴とする前記第1項から第7項までのいずれか一項に記載のセルロースエステルフィルム。
- [0020] 9. 前記第1項から第8項までのいずれか一項に記載のセルロースエステルフィルムを製造するセルロースエステルフィルムの製造方法であって、溶液流延法により製造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] 10. 前記第1項から第8項までのいずれか一項に記載のセルロースエステルフィルムが具備されていることを特徴とする偏光板。

発明の効果

- [0022] 本発明の上記手段により、透明性やリターデーション等の光学性能を適切なレベルに維持しながら及耐候密着性及び延伸後の脆性あるいは弾性に優れたセルロースエステルフィルムとその製造方法を提供することができる。また、当該セルロースエステルフィルムが具備され、液晶表示装置に用いても、色ムラを発生しない偏光板を提供することができる。
- [0023] 本発明のセルロースエステルフィルムの上記効果の発現機構は明確には分かっていないが、本発明のセルロースエステルフィルムに用いられるセルロースエステル樹脂は正の固有複屈折を持つものであるが、本発明のように高温高延伸倍率で得られたフィルムは複屈折の関係が逆転する。また、本発明

のセルロースエステルフィルムでは、フィルムの幅手（TD）方向の弾性率と長手（MD）方向の弾性率との比（TD/MD）の値が、1.5より大きいことから、幅手の弾性率が大きく、すなわち、硬く、かつ塗布搬送方向に遅相軸を有していることから、幅手方向に比べて光学的性能のバラつきが少なくなり色ムラの発生も抑えられると推察される。

図面の簡単な説明

- [0024] [図1]本発明のセルロースエステルフィルムの製造工程を示す概念図
- [図2]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
- [図3]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
- [図4]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
- [図5]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

発明を実施するための形態

- [0025] 本発明のセルロースエステルフィルムは、延伸工程を経て形成されたフィルムの面内の屈折率測定において最大の屈折率を示す方向をy方向、y方向と直交する方向をx方向、x方向の屈折率を n_x 、及びy方向の屈折率を n_y とし、かつ当該フィルムのx方向の弾性率を E_x 、y方向の弾性率を E_y としたとき、 $n_x < n_y$ 、かつ $E_x > E_y$ で表される大小関係にあり、遅相軸が、弾性率が最大である方向と直交しているセルロースエステルフィルムであって、当該セルロースエステルフィルムを160℃以下で15%以上延伸して、フィルム面内の屈折率を測定した場合、 $n_x > n_y$ であり、かつ遅相軸が、弾性率が最大である方向と平行になることを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項10までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

- [0026] 本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記延伸工程における延伸時の温度が180～210℃の範囲内であり、かつ延伸倍率が35～55%の範囲内であることが好ましい。さらに、前記延伸工程における延伸時の温度を T_1 、流延したセルロースエステル含有ドープをウェブとして支持体から剥離した直後から延伸する前までの工程における最高温度を T_2

としたとき、 $T_1 - T_2 \geq 140^\circ\text{C}$ を満たすことが好ましい。

[0027] 本発明においては、フィルムの幅手（TD）方向の弾性率と長手（MD）方向の弾性率との比（ TD/MD ）の値が、式： $1.5 < TD/MD < 1.7$ で表される範囲内にあることが好ましい。また、フィルム面内のリターデーション値 R_o が、 $1 \sim 20 \text{ nm}$ 範囲内であることが好ましい。

[0028] さらに、本発明のセルロースエステルフィルムにおいては、重量平均分子量が $300 \sim 5000$ の範囲内であるポリエステル系可塑剤を含有することが好ましい。この場合、当該ポリエステル系可塑剤が、末端封止剤として、酢酸、安息香酸、又はトルイル酸の内の少なくとも一種を使用し、かつ主鎖を構成する化合物として、フタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、又は1,2-プロパンジオールの中の少なくとも一種を使用し合成されたポリエステル化合物であることが好ましい。また、フタル酸、アジピン酸、ベンゼンモノカルボン酸、及び炭素数 $2 \sim 12$ の範囲内のアルキレングリコールとを反応させて得られるエステル化合物を含有し、かつアセチル基置換度が $2.80 \sim 2.95$ の範囲内であり、数平均分子量が 125000 以上 155000 未満の範囲内であるセルローストリアセテート含有することが好ましい。

[0029] 本発明のセルロースエステルフィルムを製造するセルロースエステルフィルムの製造方法としては、溶液流延法により製造する態様の製造方法であることが好ましい。

[0030] 本発明のセルロースエステルフィルムは、偏光板に好適に用いることができる。

[0031] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「 $\sim$ 」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0032] <セルロースエステル>

本発明に用いることができるセルロースエステルとしては、炭素数2以上の脂肪族アシル基を有するセルロースエステルであることが好ましく、更に

好ましくは、セルロースエステルのアシル総置換度が1.0～2.95、かつアシル基総炭素数が2.0～9.5であるセルロースエステルである。

[0033] セルロースエステルのアシル基総炭素数は、好ましくは、4.0～9.0であり、さらに好ましくは5.0～8.5である。但し、アシル基総炭素数は、セルロースエステルのグルコース単位に置換されている各アシル基の置換度と炭素数の積の総和である。

[0034] さらに、脂肪族アシル基の炭素数は、セルロース合成の生産性、コストの観点から、2以上6以下が好ましく、2以上4以下がさらに好ましい。なお、アシル基で置換されていない部分は通常ヒドロキシ基（水酸基）として存在している。

[0035] β -1, 4-グリコシド結合でセルロースを構成しているグルコース単位は、2位、3位及び6位に遊離のヒドロキシ基（水酸基）を有している。本発明におけるセルロースエステルは、これらのヒドロキシ基（水酸基）の一部又は全部をアシル基によりエステル化した重合体（ポリマー）である。

[0036] ここで、アシル基置換度とは、繰り返し単位の2位、3位及び6位について、セルロースがエステル化している割合の合計を表す。具体的には、セルロースの2位、3位及び6位のそれぞれのヒドロキシ基（水酸基）が100%エステル化した場合をそれぞれ置換度1とする。したがって、セルロースの2位、3位及び6位の全てが100%エステル化した場合、置換度は最大の3となる。

[0037] アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ペンタネート基、ヘキサネート基等が挙げられ、セルロースエステルとしては、セルロースアセテート、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースペンタネート等が挙げられる。また、上述の側鎖炭素数を満たせば、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、セルロースプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートペンタネート等のように混合脂肪酸エステルでもよい。この中でも、特にセルロース

トリアセレートが好ましい。

[0038] 本発明において、好適に用いることができるセルロースエステルは、アセチル基置換度が2.80～2.95であって数平均分子量が125000以上155000未満の範囲内のセルローストリアセレートである。

[0039] なお、アセチル基の置換度の測定方法はASTM-D817-96に準じて測定することができる。

[0040] 本発明に係るセルローストリアセレートは、アセチル基置換度が2.80～2.95であり、2.84～2.94が好ましい。数平均分子量(Mn)は、125000以上155000未満の範囲内であり、129000～152000が好ましい。さらに、重量平均分子量(Mw)は、265000～310000であることが好ましい。Mw/Mnは、1.9～2.1であることが好ましい。

[0041] 本発明に係るセルローストリアセレートの平均分子量(Mn、Mw)及び分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定することができる。測定条件は以下のとおりである。

[0042] 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=2800000～500までの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。

[0043] 本発明に係るセルロースエステルは、特開平10-45804号、特開2

005-281645号公報に記載の方法を参考にして合成することができる。

[0044] 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は、鉄 (Fe) 成分については、1 ppm以下であることが好ましい。カルシウム (Ca) 成分は60 ppm以下、好ましくは0～30 ppmである。マグネシウム (Mg) 成分については、0～70 ppmであることが好ましく、特に0～20 ppm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（硫硝酸分解）、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）を用いて分析することができる。

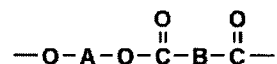
[0045] 本発明に係るセルローストリアセテートには、本発明の性能を妨げない範囲（10質量%以下）で、第3のセルロースエステル、例えばセルロースアセテートプロピオネート等のセルロースエステルを混合してもよい。

[0046] さらに、置換基をグラフト重合させたセルロースを全セルロースエステル中に2%～20%混合、若しくは、セルロースの平均置換度が2.75～2.85となるようにセルロースジアセテートを混合することは、高リターデーション化及び、延伸後のフィルムの脆性劣化を防ぐ上で、好ましい。

[0047] 置換基をグラフト重合させたセルロースとしては、下記一般式（1）又は（2）で表される繰り返し単位を有するセルロースエステルであることが好ましい。

[0048] [化1]

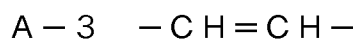
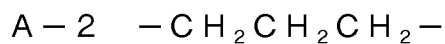
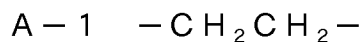
一般式(1)



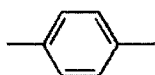
一般式(2)



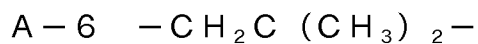
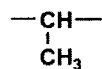
以下にAの具体例を挙げる。



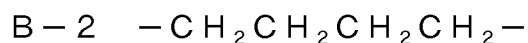
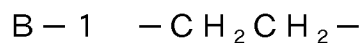
[化2]



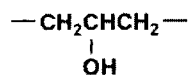
[化3]



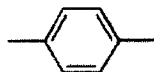
以下Bの具体例を挙げる。



[化4]



[化5]



本発明における前記一般式(1)又は(2)で表される繰り返し単位を有するセルロースエステルは、未置換のヒドロキシ基(水酸基)を有するセルロース、又はアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、フタリル基等のアシル基によってすでに一部のヒドロキシ基(水酸基)が置換されているセルロースエステルの存在下で、多塩基酸又はその無水物と多価アルコールとの

エステル化反応、又はＬ－ラクチド、Ｄ－ラクチドの開環重合、Ｌ－乳酸、Ｄ－乳酸の自己縮合を行わせることによって得ることができる。

[0049] エステル化反応に用いる多塩基酸無水物として、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水フマル酸が挙げられるが特に限定されない。

[0050] エステル化反応に用いることができる多価アルコールとして、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコールなどが挙げられるが特に限定されない。

[0051] エステル化反応は、無触媒で反応をすることもできるが、公知のルイス酸触媒などを用いることができる。使用できる触媒としてはスズ、亜鉛、チタン、ビスマス、ジルコニウム、ゲルマニウム、アンチモン、ナトリウム、カリウム、アルミニウムなどの金属及びその誘導体が挙げられ、特に誘導体については金属有機化合物、炭酸塩、酸化物、ハロゲン化物が好ましい。具体的にはオクチルスズ、塩化スズ、塩化亜鉛、塩化チタン、アルコキシチタン、酸化ゲルマニウム、酸化ジルコニウム、三酸化アンチモン、アルキルアルミニウムなどを例示することができる。また、触媒としてパラトルエンスルホン酸に代表される酸触媒を用いることもできる。また、カルボン酸とアルコールとの脱水反応を促進するためにカルボジイミド、ジメチルアミノピリジンなど公知の化合物を添加してもよい。

[0052] かかる反応は、セルロースエステル及びその他の反応させる化合物を溶解させることが可能な有機溶媒中における反応によってもよいし、剪断力を付加しながら加熱攪拌が可能なバッチ式ニーダーを用いた反応によるものであってもよいし、一軸あるいは二軸のエクストルーダーを用いた反応によるものであってもよい。

[0053] 繰り返し単位は当該部分のセルロースに対して０．５～１９０質量％の範囲で適宜含有させることができる。

[0054] セルロースエステルの置換度は、適宜選択することができるが、２．２～３であることが熱可塑性、熱加工性の点から好ましい。

[0055] 本発明に係るセルロースエステルにおいて、セルロースのヒドロキシ基（

水酸基)部分の水素原子が脂肪族アシル基との脂肪酸エステルであるとき、脂肪族アシル基は炭素原子数が2～20で具体的にはアセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル、ヘキサノイル、オクタノイル、ラウロイル、ステアロイル等が挙げられる。

[0056] 繰り返し単位は、当該部分のセルロースに対しての数平均分子量として300～10000であり、500～8000であることが熱加工性の点から好ましい。なお、当該セルロースエステルが有する繰り返し単位のための数平均分子量は、エステル化反応する前のセルロースエステルと反応後のセルロースエステルをポリスチレン換算したGPCデータ又は、¹H-NMR（日本電子製JNM-EX-270：溶媒：重塩化メチレン）により比較して求めた。

[0057] 繰り返し単位をセルロースに導入する際に副反応として、一般式(1)又は(2)で表される繰り返し単位を有するオリゴマー、ポリエステルが生成することあるが、これらの化合物は可塑剤として作用することから精製により必ずしも完全に除去する必要はなくセルロースエステルに含んでもよい。含有量としてはセルロースエステルに対して30質量%以下であればセルロースエステルの性質を大きく変化させることは少ない。可塑性の点から、好ましくは0.5～20質量%である。

[0058] これらのオリゴマー、ポリエステルの数平均分子量は、300～10000であり、可塑性の点から好ましくは500～8000である。

[0059] <可塑剤>

本発明のセルロースエステルフィルムは、従来公知の種々の可塑剤を含有することができる。

[0060] 本発明においては、特に、重量平均分子量が300～5000の範囲内であるポリエステル系可塑剤を含有することが好ましい。

[0061] 当該ポリエステル系可塑剤としては、後述する種々の可塑剤を用いることができるが、末端封止剤として、酢酸、安息香酸、又はトルイル酸の内少なくとも一種を使用し、かつ主鎖を構成する化合物として、フタル酸、テレ

フタル酸、アジピン酸、又は 1, 2-プロパンジオールの内の少なくとも一種を使用し合成されたポリエステル化合物であることが好ましい。また、フタル酸、アジピン酸、ベンゼンモノカルボン酸、及び炭素数 2～12 の範囲内のアルキレングリコールとを反応させて得られるエステル化合物が好ましい。

[0062] 本発明において好適に用いることができるエステル系可塑剤としては、芳香族末端エステル系可塑剤である。

[0063] 本発明に係る芳香族末端エステル系可塑剤におけるベンゼンモノ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、これらはそれぞれ一種又は二種以上の混合物として使用することができる。安息香酸であることが最も好ましい。

[0064] 本発明に係る炭素数 2～12 のアルキレングリコール成分としては、エレングリコール、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、一種又は二種以上の混合物として使用される。特に 1, 2-プロピレングリコールが好ましい。

[0065] 本発明に係るエステル化合物は、最終的な化合物の構造としてアジピン酸

残基及びフタル酸残基を有していればよく、エステル化合物を製造する際には、ジカルボン酸の酸無水物又はエステル化物として反応させてもよい。

[0066] 本発明で使用するエステル系可塑剤は、数平均分子量が、好ましくは300～1500、より好ましくは400～1000である。また、その酸価は、1.5 mg KOH/g以下、ヒドロキシ（水酸基）価は25 mg KOH/g以下、より好ましくは酸価0.5 mg KOH/g以下、ヒドロキシ（水酸基）価は15 mg KOH/g以下のものである。

[0067] 本発明に係るエステル化合物は、前記特許文献1～3を参考にして合成することができる。本発明では、アジピン酸残基及びフタル酸残基のいずれも有するエステル化合物であることが好ましく、ジカルボン酸成分としてアジピン酸、フタル酸を同時に存在させて合成することで得ることができる。

[0068] 本発明に係るエステル化合物は、その合成時点では分子量及び分子構造に分布を有する混合物であるが、そのなかに本発明に好ましい成分である、フタル酸残基及びアジピン酸残基を構造として有するエステル化合物を少なくとも一種類有していればよい。

[0069] 本発明に係るエステル化合物を使用したセルロースエステルフィルムは、ジカルボン酸成分としてアジピン酸単独、フタル酸単独で合成したエステル化合物の混合物よりも本発明の効果が大きい。

[0070] 上記化合物は、セルロースエステルフィルム中に1～35質量%、特に5～30質量%含むことが好ましい。この範囲内であれば、ブリードアウトなどもなく好ましい。

[0071] （その他の可塑剤）

本発明のセルロースエステルフィルムは、本発明に係るエステル化合物以外に、本発明の効果を得る上で必要に応じて他の可塑剤を含有することができる。好ましくは、1) 多価アルコールエステル系可塑剤、2) 多価カルボン酸エステル系可塑剤、3) グリコレート系可塑剤、4) フタル酸エステル系可塑剤、5) 脂肪酸エステル系可塑剤、6) リン酸エステル系可塑剤等から選択される。これらの可塑剤は、セルロースエステルに対して1～30質

量%の範囲で使用されることが好ましい。

[0072] 1) 多価アルコールエステル系可塑剤は下記一般式(3)で表される多価アルコールのエステル化合物である。

[0073] 一般式(3) : $R_1-(OH)_n$

(式中、 R_1 は n 価の有機基、 n は2以上の正の整数を表す)

好ましい多価アルコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが好ましい。

[0074] 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、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸などを用いることができる。

[0075] 脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数1~32の直鎖又は側鎖を持った脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数1~20であることがさらに好ましく、炭素数1~10であることが特に好ましい。

[0076] 好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。

[0077] 好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸などの安息香酸のベンゼン環にアルキル基を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタレンカルボン酸、テトラリンカルボン酸などのベンゼン環を2個以上持つ芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。特に、安息香酸が好ましい。

[0078] 多価アルコールエステルの分子量300~1500の範囲であることが好ましく、350~750の範囲であることが更に好ましい。多価アルコールエステルに用いられるカルボン酸は一種類でもよいし、二種以上の混合であってもよい。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。

[0079] この他、トリメチロールプロパントリアセテート、ペンタエリスリトールテトラアセテートなども好ましく用いられる。特開2008-88292号

公報に記載の一般式（１）で表されるエステル化合物（Ａ）を使用することも好ましい。

[0080] ２）多価カルボン酸エステル化合物としては、２価以上、好ましくは２価～２０価の多価カルボン酸とアルコールのエステルよりなる。また、脂肪族多価カルボン酸は２～２０価であることが好ましく、芳香族多価カルボン酸、脂環式多価カルボン酸の場合は２価～２０価であることが好ましい。

[0081] 多価カルボン酸は次の一般式（４）で表される。

[0082] 一般式（４）：
$$R_2(COOH)_m(OH)_n$$

（但し、 R_2 は（ $m+n$ ）価の有機基、 m は２以上の正の整数、 n は０以上の整数、 $COOH$ 基はカルボキシ基、 OH 基はアルコール性又はフェノール性ヒドロキシ基（水酸基）を表す。）

好ましい多価カルボン酸の例としては、例えば以下のようなものを挙げることができる。フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸のような２価以上の芳香族多価カルボン酸又はその誘導体、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸のような脂肪族多価カルボン酸、酒石酸、タルトロン酸、リンゴ酸、クエン酸のようなオキシ多価カルボン酸などを好ましく用いることができる。

[0083] 本発明に用いることのできる多価カルボン酸エステル化合物に用いられるアルコールとしては公知のアルコール、フェノール類を用いることができる。例えば炭素数１～３２の直鎖又は側鎖を持った脂肪族飽和アルコールを好ましく用いることができる。

[0084] 炭素数１～２０であることがさらに好ましく、炭素数１～１０であることが特に好ましい。また、シクロペンタノール、シクロヘキサノールなどの脂環式アルコール又はその誘導体、ベンジルアルコール、シンナミルアルコールなどの芳香族アルコール又はその誘導体なども好ましく用いることができ、フェノールとしては、フェノール、パラクレゾール、ジメチルフェノール等を単独又は二種以上を併用して使用することができる。

- [0085] 特開 2008-88292 号公報に記載の一般式 (II) で表されるエステル化合物 (B) を使用することも好ましい。
- [0086] 多価カルボン酸エステル化合物の分子量は特に制限はないが、分子量 300～1000 の範囲であることが好ましく、350～750 の範囲であることがさらに好ましい。
- [0087] 多価カルボン酸エステルに用いられるアルコール類は一種類でも良いし、二種以上の混合であっても良い。
- [0088] 多価カルボン酸エステル化合物の酸価は 1 mg KOH/g 以下であることが好ましく、0.2 mg KOH/g 以下であることがさらに好ましい。
- [0089] 酸価とは、試料 1 g 中に含まれる酸（試料中に存在するカルボキシ基）を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数をいう。酸価は JIS K0070 に準拠して測定したものである。
- [0090] 3) グリコレート系可塑剤は特に限定されないが、アルキルフタリルアルキルグリコレート類が好ましく用いることができる。アルキルフタリルアルキルグリコレート類としては、例えばメチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレート等が挙げられる。
- [0091] 4) フタル酸エステル系可塑剤としては、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジシクロヘキシルテレフタレート等が挙げられる。
- [0092] クエン酸エステル系可塑剤としては、クエン酸アセチルトリメチル、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル等が挙げられる。
- [0093] 5) 脂肪酸エステル系可塑剤として、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル等が挙げられる。
- [0094] 6) リン酸エステル系可塑剤としては、トリフェニルホスフェート、トリ

クレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等が挙げられる。

[0095] (紫外線吸収剤)

本発明のセルロースエステルフィルムは、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。紫外線吸収剤は400nm以下の紫外線を吸収することで、耐久性を向上させることを目的としており、特に波長370nmでの透過率が10%以下であることが好ましく、よりさらに好ましくは5%以下である。

[0096] 本発明に用いられる紫外線吸収剤は特に限定されないが、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、トリアジン系化合物、ニッケル錯塩系化合物、無機粉体等が挙げられる。

[0097] 紫外線吸収剤の使用量は、紫外線吸収剤の種類、使用条件等により様ではないが、セルロースエステルフィルムの乾燥膜厚が30～200μmの場合は、セルロースエステルフィルムに対して0.5～10質量%が好ましく、0.6～4質量%が更に好ましい。

[0098] (微粒子)

本発明のセルロースエステルフィルムは、微粒子を含有することが滑り性、保管安定性の観点で好ましい。

[0099] 微粒子としては、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、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及びリン酸カルシウム等を挙げることができる。微粒子は珪素を含むものが濁度が低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。

[0100] 二酸化珪素については疎水化処理をされたものが滑り性とヘイズを両立する上で好ましい。4個のシラノール基のうち、2個以上が疎水性の置換基で置換わったものが好ましく、3個以上が置換わったものがより好ましい。疎

水性の置換基はメチル基であることが好ましい。

[0101] 二酸化珪素の一次粒径は20nm以下が好ましく、10nm以下がより好ましい。

[0102] 二酸化珪素の微粒子は、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

[0103] 酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976及びR811（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

[0104] ポリマーの例として、シリコーン樹脂、フッ素樹脂及びアクリル樹脂を挙げることができる。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（以上東芝シリコーン（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

[0105] これらの中でもアエロジル200V、アエロジルR972Vがセルロースエステルフィルムのヘイズを低く保ちながら、摩擦係数を下げる効果が大きい。そのため特に好ましく、本発明においてはアエロジルR812が最も好ましく用いられる。本発明のセルロースエステルフィルムにおいては、少なくとも一方の面の動摩擦係数が0.2～1.0であることが好ましい。

[0106] （染料）

本発明のセルロースエステルフィルムには、色味調整のため染料を添加することもできる。例えば、フィルムの黄色味を抑えるために青色染料を添加してもよい。好ましい染料としてはアンスラキノン系染料が挙げられる。

[0107] ＜セルロースエステルフィルムの製造方法＞

次に、本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法について説明する。

[0108] 本発明のセルロースエステルフィルムは通常の溶液流延法、熔融流延法の

いずれの方法でも製造することができる。

[0109] 本発明のセルロースエステルフィルムの溶液流延法による製造は、セルロースエステル及び前記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。

[0110] ドープを調製する工程について述べる。ドープ中のセルロースエステルの濃度は、濃い方が金属支持体に流延した後の乾燥負荷が低減できて好ましいが、セルロースエステルの濃度が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。

[0111] 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。セルロースエステルの良溶剤と貧溶剤を混合して使用することが生産効率の点で好ましく、良溶剤として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、貧溶剤として、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。

[0112] 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。また、セルロースエステル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。

[0113] 上記記載のドープを調製する時の、セルロースエステルの溶解方法としては、一般的な方法を用いることができる。加熱と加圧を組み合わせると常圧における沸点以上に加熱できる。

[0114] 次に、このセルロースエステル溶液を濾紙等の適当な濾過材を用いて濾過する。濾過材としては、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。

- [0115] 濾材さらには特に制限はなく、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。
- [0116] 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。
- [0117] 濾圧は小さい方が好ましい。濾圧は1.6 MPa以下であることが好ましく、1.2 MPa以下であることがより好ましく、1.0 MPa以下であることがさらに好ましい。
- [0118] 次いで、ドープの流延について説明する。
- [0119] 流延（キャスト）工程における金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススチールベルト若しくは鋳物で表面をメッキ仕上げしたドラムが好ましく用いられる。キャストの幅は1～4 mとすることができる。
- [0120] 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、好ましい支持体温度は0～40℃であり、5～30℃がさらに好ましい。
- [0121] 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。
- [0122] 本発明においては、残留溶媒量は下記式で定義される。
- [0123] 残留溶媒量（質量%）＝ $\{(M-N)/N\} \times 100$
- なお、Mはウェブ又はフィルムを製造中又は製造後の任意の時点で採取した試料の質量で、NはMを115℃で1時間の加熱後の質量である。
- [0124] 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%以下である。

[0125] 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をウェブを交互に通し乾燥させる方式）やテンター方式でウェブを搬送させながら乾燥する方式が採られる。

[0126] 本発明のセルロースエステルフィルムを作製するためには、金属支持体より剥離した直後のウェブの残留溶剤量の多いところで多いところで長手方向（MD方向）に延伸し、さらにウェブの両端をクリップ等で把持するテンター方式で幅手方向（TD方向）に延伸を行うことが好ましい。

[0127] 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。

[0128] ウェブの乾燥工程における乾燥温度は90～200℃が好ましく、より好ましくは110℃～190℃である。乾燥温度は段階的に高くしていくことが好ましい。

[0129] 好ましい乾燥時間は、乾燥温度にもよるが、5～60分が好ましく、10～30分がより好ましい。

[0130] セルロースエステルフィルムの膜厚は、特に限定はされないが10～200μmが用いられる。特に膜厚は10～100μmであることが特に好ましい。さらに好ましくは20～60μmである。

[0131] 本発明のセルロースエステルフィルムは、幅1～4mのものが用いられる。生産性の観点から幅1.6～4mのものが好ましく用いられ、特に好ましくは1.8～3.6mである。4mを超えると搬送が困難となる。

[0132] （延伸操作）

延伸操作は、フィルムの長手方向（MD方向）、及び幅手方向（TD方向）に対して、逐次又は同時に延伸することができる。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MD方向に1.0～2.0倍、TD方向に1.07～2.0倍の範囲とすることが好ましく、MD方向に1.0～

1. 5 倍、TD 方向に 1. 0 7 ~ 2. 0 倍の範囲で行うことが好ましい。

[0133] 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 MD 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 MD 方向に延伸する方法、同様に横方向に広げて TD 方向に延伸する方法、あるいは MD / TD 方向同時に広げて MD / TD 両方向に延伸する方法などが挙げられる。

[0134] 製膜工程のこれらの幅保持あるいは幅手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。

[0135] テンター内などの製膜工程でのフィルム搬送張力は温度にもよるが、1 2 0 ~ 2 0 0 N / m が好ましく、1 4 0 ~ 2 0 0 N / m がさらに好ましい。1 4 0 ~ 1 6 0 N / m が最も好ましい。

[0136] 延伸する際は、本発明のフィルムのガラス転移温度を T_g とすると ($T_g - 30$) ~ ($T_g + 100$) °C、より好ましくは ($T_g - 20$) ~ ($T_g + 80$) °C、さらに好ましく ($T_g - 5$) ~ ($T_g + 20$) °C である。

[0137] セルロースエステルフィルムの T_g は、フィルムを構成する材料種及び構成する材料の比率によって制御することができる。本発明の用途においてはフィルムの乾燥時の T_g は 1 1 0 °C 以上が好ましく、さらに 1 2 0 °C 以上が好ましい。

[0138] 従ってガラス転移温度は 1 9 0 °C 以下、より好ましくは 1 7 0 °C 以下であることが好ましい。このとき、フィルムの T_g は J I S K 7 1 2 1 に記載の方法などによって求めることができる。

[0139] 本発明では、延伸する際の温度は 1 5 0 °C 以上、延伸倍率は 1. 1 5 倍以上にすると、表面が適度に粗れるため好ましい。フィルム表面を粗らす事は、滑り性を向上させるのみでなく、表面加工性、特にクリアーハードコート of 密着性が向上するため好ましい。平均表面粗さ R_a は、好ましくは 2. 0 ~ 4. 0 nm、より好ましくは 2. 5 ~ 3. 5 nm である。その際、フィルム中には先に述べた疎水化処理された二酸化珪素微粒子を含有している事が好ましく、特に R 9 7 2 V 及び R 8 1 2 がヘイズ安定性向上のために好まし

い。

- [0140] セルロースエステルフィルムは延伸後、熱固定されることが好ましいが、熱固定はその最終TD方向延伸温度より高温で、 $T_g - 20^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲内で通常0.5～300秒間熱固定することが好ましい。この際、二つ以上に分割された領域で温度差が1～100℃となる範囲で順次昇温しながら熱固定することが好ましい。
- [0141] 熱固定されたフィルムは通常 T_g 以下まで冷却され、フィルム両端のクリップ把持部分をカットし巻き取られる。この際、最終熱固定温度以下、 T_g 以上の温度範囲内で、TD方向及び／又はMD方向に0.1～10%弛緩処理することが好ましい。
- [0142] また冷却は、最終熱固定温度から T_g までを、毎秒100℃以下の冷却速度で徐冷することが好ましい。冷却、弛緩処理する手段は特に限定はなく、従来公知の手段で行えるが、特に複数の温度領域で順次冷却しながらこれらの処理を行うことがフィルムの寸法安定性向上の点で好ましい。
- [0143] 尚、冷却速度は、最終熱固定温度を T_1 、フィルムが最終熱固定温度から T_g に達するまでの時間を t とした時、 $(T_1 - T_g) / t$ で求めた値である。
- [0144] これら熱固定条件、冷却、弛緩処理条件のより最適な条件は、フィルムを構成するセルロースエステルや可塑剤等の添加剤種により異なるので、得られた二軸延伸フィルムの物性を測定し、好ましい特性を有するように適宜調整することにより決定すればよい。
- [0145] 本発明のセルロースエステル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、 -0.5° 以上 $+0.5^\circ$ 以下であることがより好ましい。
- [0146] この θ_1 は配向角として定義でき、 θ_1 の測定は、自動複屈折計KOBRA-21ADH（王子計測機器）を用いて行うことができる。 θ_1 が各々上記関係を満たすことは、表示画像において高い輝度を得ること、光漏れを抑制又は防止することに寄与し、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。

[0147] <物性、光学特性>

本発明に係るセルロースエステルフィルムの透湿度は、40℃、90%RHで10～1200g/m²・24hが好ましく、さらに20～1000g/m²・24hが好ましく、20～850g/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。

[0148] 本発明に係るセルロースエステルフィルムは、30℃での貯蔵弾性率が、MD方向に3.2～4.7GPa、TD方向に4.7～7.0GPaである事が、縦ツレが改良されて好ましい。貯蔵弾性率はtanδと同じ測定で求める事ができる。

[0149] 本発明に係るセルロースエステルフィルムは脆性指標となる引裂き強度が35mN以上である事が好ましく、50mN以上であることがより好ましい。

[0150] 本発明に係るセルロースエステルフィルムは破断伸度は5～80%であることが好ましく8～50%であることがさらに好ましい。

[0151] 本発明に係るセルロースエステル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。

[0152] 本発明に係るセルロースエステルフィルムのヘイズは1%未満であることが好ましく0～0.4%であることが特に好ましい。

[0153] 本発明のセルロースエステルフィルムは、下記式で表されるリターデーション値R_oが0～150nm、R_tが-100～300nmであることが好ましく、特に好ましくはR_oが1～20nmの範囲内、R_tが0～100nmの範囲内である。

[0154] 式(i) : $R_o = (n_x - n_y) \times d$

式(ii) : $R_t = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$

(式中、R_oはフィルム面内リターデーション値、R_tはフィルム厚み方向リターデーション値、n_xはフィルム面内の遅相軸方向の屈折率、n_yはフィルム面内の進相軸方向の屈折率、n_zはフィルムの厚み方向の屈折率、d

はフィルムの厚さ（nm）を表す。）

上記リターデーションは、例えばKOBRA-21ADH（王子計測機器（株））を用いて、23℃、55%RHの環境下で、波長が590nmで求めることができる。

[0155] 本発明においては、 $R_t \geq 0.85 \text{ nm} / \text{膜厚 } 1 \mu\text{m}$ であることが好ましい。コントラストと視野角を確保するためには薄膜で、かつ一定以上の R_t であることが好ましく、例えば30～50 μm であれば R_t は26～200nm、50～70 μm であれば R_t は43～200nmであることが好ましい。単位膜厚に対する R_t は、0.9～5.0nm/膜厚1 μm であることがより好ましく、1.0～5.0nm/膜厚1 μm であることが更に好ましい。

[0156] （機能性層）

本発明のセルロースエステルフィルム製造に際し、延伸の前又は後に、ハードコート層、帯電防止層、バックコート層、易滑性層、接着層、バリアー層、防眩層、反射防止層、光学補償層等の機能性層を塗設してもよい。

[0157] （ハードコート層）

本発明のセルロースエステルフィルムには、上述のように、ハードコート層を設けることができる。

[0158] 本発明では、高硬度を発揮する点から、ハードコート層の層厚（ドライ層厚）は3～30 μm であり、さらに5～15 μm であることが好ましい。

[0159] 高硬度は、LCD等の表示装置の表面における使用や偏光板化工程において傷が付きにくいことから望まれおり、本発明でいう高硬度とは、硬度の指標である鉛筆硬度が3H以上であり、より好ましくは4H以上である。

[0160] 鉛筆硬度は、作製したハードコートフィルムを温度23℃、相対湿度55%の条件で2時間以上調湿した後、JIS S 6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS K 5400が規定する鉛筆硬度評価方法に従い測定した値である。

[0161] 又はドコートのマルテンス硬さ（HMs）が、400N/mm²以上、80

0 N / m m²以下であることが好ましい。

[0162] マルテンス硬さ（ビッカース硬さ）とは、ビッカース圧子及び稜線同士の角度が115度の三角錐圧子を用いた微小硬度計で、フィルムのハードコート表面を、ハードコート層の膜厚の略1/10の厚みまで圧子を押し込んだ時の負荷試験力-押し込み深さ曲線において、該負荷試験力-押し込み深さ曲線から求められる最大負荷試験力（F_{max}）の50%値から90%値までの押し込み深さが負荷試験力の平方根に比例する傾き（m）より、下記式で定義される値をいう。

[0163] $1\text{ HMs} = 1 / (26.4\text{ m}^2)$

本発明に係るハードコート層は、公知のものがそのまま使用することができる。ハードコート層を形成する樹脂バインダーについて説明する。樹脂バインダーとしては、活性エネルギー線硬化樹脂が好ましい。活性エネルギー線硬化樹脂とは、紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応等を経て硬化する樹脂をいう。活性エネルギー線硬化樹脂としては、エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーを含む成分が好ましく用いられ、紫外線や電子線のような活性線を照射することによって硬化させて活性エネルギー線硬化樹脂層が形成される。

[0164] 活性エネルギー線硬化樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂等が代表的なものとして挙げられるが、特に、紫外線硬化樹脂が機械的膜強度（耐擦性、鉛筆硬度）に優れる点から好ましい。

[0165] 紫外線硬化樹脂としては、多官能アクリレートが好ましい。該多官能アクリレートとしては、ペンタエリスリトール多官能アクリレート、ジペンタエリスリトール多官能アクリレート、ペンタエリスリトール多官能メタクリレート、及びジペンタエリスリトール多官能メタクリレートよりなる群から選ばれることが好ましい。

[0166] ここで、多官能アクリレートとは、分子中に2個以上のアクリロイルオキシ基及び／又はメタクロイルオキシ基を有する化合物である。これらの化合物は、それぞれ単独又は二種以上を混合して用いられる。

[0167] また、上記モノマーの2量体、3量体等のオリゴマーであってもよい。エネルギー活性線硬化性樹脂の添加量は、ハードコート層形成組成物中（以下、ハードコート層塗布液ともいう。）では、固形分中の15質量%以上70質量%未満であることが好ましい。

[0168] 又はドコート層にはエネルギー活性線硬化性樹脂の硬化促進のため、光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤量としては、質量比で、光重合開始剤；エネルギー活性線硬化性樹脂＝20：100～0.01：100で含有することが好ましい。

[0169] 光重合開始剤としては、具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではない。

[0170] ハードコート層には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又はゼラチン等の親水性樹脂等のバインダーを用いることもできる。又はドコート層には滑り性や屈折率を調整するために無機化合物又は有機化合物の粒子を含んでもよい。

[0171] これらの微粒子粉末の平均粒径としては、0.01～5 μm が好ましく0.1～5.0 μm 、さらに、0.1～4.0 μm であることが特に好ましい。また、粒径の異なる二種以上の微粒子を含有することが好ましい。硬化性樹脂組成物と微粒子の割合は、硬化性樹脂組成物100質量部に対して、0.1～30質量部となるように配合することが望ましい。

[0172] 本発明においては、ハードコート層に重合性不飽和基を有する有機化合物によって表面処理された反応性シリカ粒子（Xa）を含有させることが好ましい。以下、重合性不飽和基を有する有機化合物によって表面処理された反応性シリカ粒子（Xa）について説明する。

[0173] 〈シリカ粒子〉

シリカ粒子としては、公知のものを使用することができる。また、その形状は、球状でも不定形のものでもよく、通常のコロイダルシリカに限らず中空粒子、多孔質粒子、コア／シェル型粒子等であっても構わない。

[0174] また、動的光散乱法で求めたシリカ粒子の数平均粒子径は30nm以上が好ましく、さらに好ましくは30～200nmであり、特に好ましくは、40～80nmである。

[0175] 市販品としては、例えば、コロイダルシリカとして、日産化学工業（株）製MEK-ST-L、IPA-ST-L、IPA-ST-ZL等を挙げることができる。

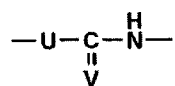
[0176] 〈重合性不飽和基を有する有機化合物〉

反応性シリカ粒子（Xa）は、重合性不飽和基を有する有機化合物（以下、「有機化合物（X）」という）で表面処理することによって得られる。反応性シリカ粒子（Xa）の製造に用いられる有機化合物（X）は、重合性不飽和基、好ましくはエチレン性不飽和基を有する化合物であり、さらに、下記一般式（a）に示す基を含む有機化合物であることが好ましい。

[0177] また、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基を含み、さらに、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 基及び $[-S-C(=O)-NH-]$ 基の少なくとも一つを含むものであることが好ましい。また、この有機化合物は、分子内にシラノール基を有する化合物又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物であることが好ましい。

[0178] [化6]

一般式(a)



[一般式（a）中、Uは、NH、O（酸素原子）又はS（イオウ原子）を示し、Vは、O又はSを示す。]

[1] エチレン性不飽和基

有機化合物（X）に含まれるエチレン性不飽和基としては特に制限はないが、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基を好適例として挙げることができる。

[0179] このエチレン性不飽和基は、活性ラジカル種により付加重合をする構成単

位である。

[2] 前記一般式 (a) に示す基

有機化合物に含まれる前記式 (a) に示す基 $[-U-C(=V)-NH-]$ は、具体的には、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 、 $[-S-C(=O)-NH-]$ 、 $[-NH-C(=O)-NH-]$ 、 $[-NH-C(=S)-NH-]$ 、及び $[-S-C(=S)-NH-]$ の6種である。これらの基は、一種単独で又は二種以上を組み合わせることができる。

[0180] 中でも、熱安定性の観点から、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基と、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 基及び $[-S-C(=O)-NH-]$ 基の少なくとも一つとを併用することが好ましい。

[0181] 前記式 (a) に示す基 $[-U-C(=V)-NH-]$ は、分子間において水素結合による適度の凝集力を発生させ、硬化物にした場合、優れた機械的強度、基材や隣接層との密着性に優れる。

[3] シラノール基又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物

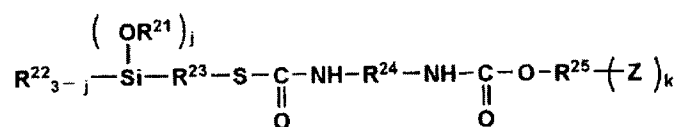
シラノール基を生成する化合物としては、ケイ素原子にアルコキシ基、アリールオキシ基、アセトキシ基、アミノ基、ハロゲン原子等が結合した化合物を挙げることができるが、ケイ素原子にアルコキシ基又はアリールオキシ基が結合した化合物、即ち、アルコキシシリル基含有化合物又はアリールオキシシリル基含有化合物が好ましい。

[4] 好ましい態様

好ましい具体例としては、例えば、下記一般式 (b) に示す化合物を挙げることができる。

[0182] [化7]

一般式(b)



一般式 (b) 中、 R^{21} 、 R^{22} は、同一でも異なってもよく、水素原子

又は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基若しくはアリール基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、フェニル、キシリル基等を挙げることができる。ここで、 j は、1 ～ 3 の整数である。

[0183] $[(R^{21}O)_j R^{22}_{3-j} Si-]$ で示される基としては、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリフェノキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基等を挙げることができる。このような基のうち、トリメトキシシリル基又はトリエトキシシリル基等が好ましい。

[0184] R^{23} は、炭素数 1 ～ 12 の脂肪族又は芳香族構造を有する 2 価の有機基であり、鎖状、分岐状又は環状の構造を含んでいてもよい。具体例として、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキサメチレン、シクロヘキシレン、フェニレン、キシリレン、ドデカメチレン等を挙げることができる。

[0185] R^{24} は、2 価の有機基であり、通常、分子量 14 から 1000、好ましくは、分子量 76 から 500 の 2 価の有機基の中から選ばれる。具体例として、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ドデカメチレン等の鎖状ポリアルキレン基；シクロヘキシレン、ノルボルニレン等の脂環式又は多環式の 2 価の有機基；フェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ポリフェニレン等の 2 価の芳香族基；及びこれらのアルキル基置換体、アリール基置換体を挙げることができる。

[0186] また、これら 2 価の有機基は炭素及び水素原子以外の元素を含む原子団を含んでいてもよく、ポリエーテル結合、ポリエステル結合、ポリアミド結合、ポリカーボネート結合を含むこともできる。

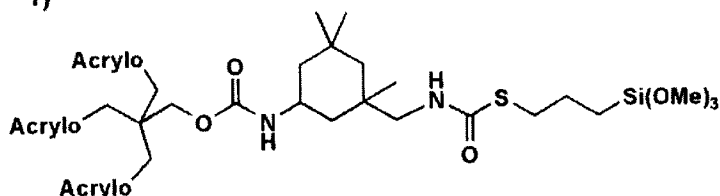
[0187] R^{25} は、 $(k + 1)$ 価の有機基であり、好ましくは、鎖状、分岐状又は環状の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基の中から選ばれる。

[0188] Z は、活性ラジカル種の存在下、分子間架橋反応をする重合性不飽和基を分子中に有する 1 価の有機基を示す。また、 k は、好ましくは、1 ～ 20 の整数であり、さらに好ましくは、1 ～ 10 の整数、特に好ましくは、1 ～ 5 の整数である。

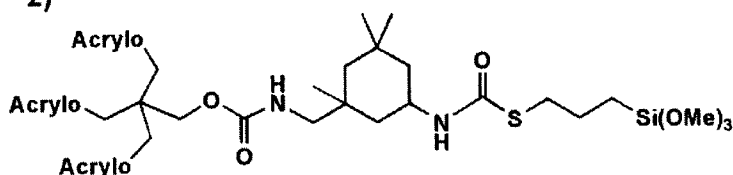
[0189] 一般式 (b) で示される化合物の具体例として、下記 (b-1) 又は下記 (b-2) で示される化合物が挙げられる。

[0190] [化8]

(b-1)



(b-2)



[(b-1) 及び (b-2) 中、「Acryl」は、アクリロイル基を示す。「Me」は、メチル基を示す。]

有機化合物 (X) の合成は、例えば、特開平 9-100111 号公報に記載された方法を用いることができる。好ましくは、メルカプトプロピルトリメトキシシランとイソホロンジイソシアネートをジブチルスズジラウレート存在下で混合し、60～70℃で数時間程度反応させた後に、ペンタエリスリトールトリアクリレートを添加して、さらに60～70℃で数時間程度反応させることにより製造される。

[0191] 〈(Xa) 反応性シリカ粒子〉

有機化合物 (X) をシリカ粒子と混合し、加水分解させ、両者を結合させる。

[0192] シリカ粒子への有機化合物 (X) の結合量は、反応性シリカ粒子 (Xa) を100質量%として、好ましくは、0.01質量%以上であり、さらに好ましくは、0.1質量%以上、特に好ましくは、1質量%以上である。上記範囲において分散性に優れ、得られる硬化物の機械強度にも優れる。

[0193] また、反応性シリカ粒子 (Xa) 製造時の原料中のシリカ粒子の配合割合は、好ましくは、5～99質量%であり、さらに好ましくは、10～98質

量％である。反応性シリカ粒子（X a）を構成するシリカ粒子の含有量は、65～95質量％であることが好ましい。

[0194] ハードコート層用塗布組成物中の、反応性シリカ粒子（X a）の含有量は、組成物中の固形分全量を100質量％としたときに、5～80質量％が好ましく、10～80質量％がより好ましい。該範囲の割合で用いる事で、組成物中で安定に存在し、本発明の目的効果も発揮しやすい。

[0195] ハードコート層の耐熱性を高めるために、光硬化反応を抑制しないような酸化防止剤を選んで用いることができる。例えば、ヒンダードフェノール誘導体、チオプロピオン酸誘導体、ホスファイト誘導体等を挙げることができる。

[0196] ハードコート層形成組成物には、溶媒が含まれていてもよく、必要に応じて適宜含有し、希釈されたものであってもよい。

[0197] ハードコート層は、J I S B 0601で規定される中心線平均粗さ（R a）が0.001～0.1 μ mのクリアーハードコート層、又は微粒子等を添加しR aが0.1～1 μ mに調整された防眩性ハードコート層であってもよい。

[0198] 中心線平均粗さ（R a）は光干渉式の表面粗さ測定器で測定することが好ましく、例えばWYKO社製非接触表面微細形状計測装置WYKO NT-2000を用いて測定することができる。

[0199] ハードコート層はフッ素系化合物やシリコン化合物を含有しても良い。また、以下に示す界面活性剤を含有してもよい。

[0200] フッ素系化合物、シリコン化合物及び界面活性剤は、前記エネルギー活性線硬化性樹脂との含有質量比率をフッ素系化合物、シリコン化合物及び界面活性剤：活性光線硬化樹脂＝0.05：100～5.00：100で用いることがハードコート層形成組成物中及びハードコート層で安定して存在する。

[0201] ハードコート層にはさらに、硬化助剤としてポリウレタン樹脂の側鎖にビニル基とカルボキシ基を有し、重量平均分子量が10000以上30000

以下であり、かつ、二重結合当量が500以上2000以下であるポリマーやポリマーの側鎖にビニル基を有し、重量平均分子量（Mw）が10000以上100000以下であり、二重結合当量が1000以下、ポリマーT_gが-50℃以上120℃以下であるアクリルポリマー、他官能チオール化合物等を含有させてもよい。市販品としては昭和電工社製、商品名カレンズMTシリーズ等が挙げられる。

[0202] また、フッ素-アクリル共重合体樹脂を含有しても良い。フッ素-アクリル共重合体樹脂の市販品としては、日本油脂株式会社の商品名、モディパーF-200、モディパーF-600、モディパーF-2020等が挙げられる。

[0203] 又はハードコート層の屈折率は23℃、波長550nm測定で、屈折率を1.4～2.2範囲に調整することが好ましい。屈折率を調整する手段は、金属酸化物微粒子等を添加することで達成できる。金属酸化また、用いる金属酸化物微粒子の屈折率は1.80～2.60であるものが好ましく、1.85～2.50であるものがさらに好ましい。

[0204] 金属酸化物微粒子の種類は、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウムスズ（ITO）、アンチモンドープ酸化スズ（ATO）、及びアンチモン酸亜鉛から選ばれる少なくとも一種の金属酸化物微粒子を主成分として用いることが特に好ましい。特にアンチモン酸亜鉛粒子を含有することが好ましい。

[0205] これら金属酸化物微粒子の一次粒子の平均粒子径は10～200nmの範囲であり、10～150nmであることが特に好ましい。金属酸化物微粒子の平均粒子径は、走査電子顕微鏡（SEM）等による電子顕微鏡写真から計測することができる。

[0206] 金属酸化物微粒子は有機化合物により表面処理してもよい。

[0207] （塗工工程）

本発明に係るクリアーハードコート層は公知の方法で塗設することができる。

- [0208] クリアーハードコート層を塗設する際の溶媒としては、例えば、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類、その他の溶媒の中から適宜選択し、あるいはこれらを混合し利用できる。
- [0209] 好ましくは、プロピレングリコールモノ（炭素数1～4のアルキル基）アルキルエーテル又はプロピレングリコールモノ（炭素数1～4のアルキル基）アルキルエーテルエステルを5質量%以上、さらに好ましくは5～80質量%以上含有する溶媒が用いられる。
- [0210] クリアーハードコート層を光硬化反応により硬化皮膜層を形成するための光源としては、紫外線を発生する光源であればいずれでも使用できる。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることができる。
- [0211] 照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は20～10000 mJ / cm²程度あればよく、好ましくは、50～2000 mJ / cm²である。近紫外線領域～可視光線領域にかけてはその領域に吸収極大のある増感剤を用いることによって使用できる。
- [0212] 紫外線硬化性樹脂組成物は塗布乾燥された後、紫外線を光源より照射するが、照射時間は0.5秒～5分がよく、紫外線硬化性樹脂の硬化効率、作業効率などから3秒～2分がより好ましい。
- [0213] <偏光板、液晶表示装置>
本発明に係る偏光板、それを用いた液晶表示装置について説明する。
- [0214] （偏光板）
本発明に係る偏光板は、本発明のセルロースエステルフィルムにより、偏光子の少なくとも一方の面を挟持してなる偏光板である。
- [0215] 偏光板は一般的な方法で作製することができる。本発明のセルロースエステルフィルムの偏光子側をアルカリ鹼化処理し、沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の少なくとも一方の面に、完全鹼化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせることが好ましい。
- [0216] もう一方の面には、本発明のセルロースエステルフィルムを用いても、ま

た別のセルロースエステルフィルムを用いてもよい。市販のセルロースアシレートフィルム（例えば、コニカミノルタタック KC8UX、KC4UX、KC5UX、KC8UY、KC4UY、KC12UR、KC8UCR-3、KC8UCR-4、KC8UCR-5、KC4FR-1、KC8UY-HA、KC8UX-RHA、KC8UE、KC4UE、KC4HR-1、KC4KR-1、KC4UA、KC6UA以上コニカミノルタオプト（株）製）も好ましく用いられる。

[0217] （液晶表示装置）

本発明に係る偏光板を液晶表示装置に組み込むことによって、種々の視認性に優れた液晶表示装置を作製することができる。本発明のセルロースエステルフィルムはSTN、TN、OCB、HAN、VA（MVA、PVA）、IPSなどの各種駆動方式の液晶表示装置に用いることができる。特に好ましくはVA（MVA、PVA）型、及びIPS型液晶表示装置である。

実施例

[0218] 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。

[0219] 実施例 1

＜エステル化合物 1 の合成＞

1, 2-プロピレングリコール 251 g、無水フタル酸 278 g、アジピン酸 91 g、安息香酸 610 g、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート 0.191 g を、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた 2 L の四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中、230℃になるまで、攪拌しながら徐々に昇温する。15時間脱水縮合反応させ、反応終了後 200℃で未反応の 1, 2-プロピレングリコールを減圧留去することにより、本発明に係るエステル化合物 1 を得た。酸価 0.10、数平均分子量 450 であった。

[0220] ＜エステル化合物 2、3 の合成＞

エステル化合物 1 の合成において、無水フタル酸とアジピン酸の量をそれぞれ、（185 g、182 g）、（93 g、273 g）として同様の反応を

行い、エステル化合物 2、3 を得た。それぞれ酸価 0.10、数平均分子量 500、酸価 0.15、数平均分子量 600 であった。

[0221] <エステル化合物 4 の合成>

2-メチル-1,3-プロパンジオール 205 g、無水フタル酸 111 g、アジピン酸 37 g、p-トルイル酸 272 g、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート 0.08 g を、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた 2 L の四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中、230℃になるまで、攪拌しながら徐々に昇温する。11 時間脱水縮合反応させ、反応終了後 200℃で未反応の 2-メチル-1,3-プロパンジオールを減圧留去することにより、本発明に係るエステル化合物 4 を得た。酸価 0.15、数平均分子量 600 であった。

[0222] <比較エステル化合物 A の合成>

1,2-プロピレングリコール 251 g、無水フタル酸 370 g、安息香酸 610 g、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート 0.191 g を、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた 2 L の四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中 230℃になるまで、攪拌しながら徐々に昇温する。15 時間脱水縮合反応させ、反応終了後 200℃で未反応の 1,2-プロピレングリコールを減圧留去することにより、比較のエステル化合物 A を得た。酸価 0.90、数平均分子量 500 であった。

[0223] <比較エステル化合物 B の合成>

1,2-プロピレングリコール 251 g、アジピン酸 370 g、安息香酸 122 g、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネート 0.09 g を、温度計、攪拌器、緩急冷却管を備えた 2 L の四つ口フラスコに仕込み、窒素気流中、230℃になるまで、攪拌しながら徐々に昇温する。15 時間脱水縮合反応させ、反応終了後、200℃で未反応の 1,2-プロピレングリコールを減圧留去することにより、比較のエステル化合物 B を得た。なお、酸価 0.55、数平均分子量 500 であった。

[0224] <比較化合物 C>

特開 2008-69225 号公報に記載されている実施例 1 の改質剤 A を比較化合物 C とした。

[0225] <セルロースエステルフィルム 101 の作製>

図 1 に実施例に用いたセルロースエステルフィルムの製造工程を示す。

[0226] (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) 10 質量部

(一次粒子の平均径 7 nm)

エタノール 90 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。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を作製した。微粒子分散希釈液濾過器 (アドバンテック東洋 (株) : ポリプロピレンwindカートリッジフィルター TCW-PPS-1N) で濾過した。

[0227] (ドープ組成物)

セルローストリアセテート樹脂 C 1 (アセチル基置換度 2.88、数平均分子量 130000) 90 質量部

本発明に係る上記エステル化合物 1 10 質量部

チヌビン 928 (BASF ジャパン (株) 製) 2.5 質量部

二酸化珪素分散希釈液 4 質量部

メチレンクロライド 432 質量部

エタノール 38 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。

[0228] 次に、ベルト流延装置を用い、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 100% になるまで溶剤を蒸発させ、ステンレスバンド支持体上から剥離した。セルロースエステルフィルムのウェブを 40℃ (流延したセルロースエステル含有ドープをウェブとし

て支持体から剥離した直後から延伸する前までの工程における最高温度)で溶剤を蒸発させ、1.65m幅にスリットし、テンターで幅保持し190℃の乾燥温度(「熱処理温度」、「延伸温度」ともいう。)で乾燥させた。

[0229] 乾燥を始めたときの残留溶剂量は20%であった。その後、120℃の乾燥装置内を多数のロールで搬送させながら15分間乾燥させた後、フィルム両端に幅15mm、高さ10μmのナーリング加工を施し、巻芯に巻き取り、セルロースエステルフィルム101を得た。セルロースエステルフィルムの残留溶剂量は0.2%であり、膜厚は40μm、巻数は6000mであった。

[0230] なお、セルロースエステルフィルム101の平均表面粗さRaは2.2nm、30℃における貯蔵弾性率はMD方向に5.0GPa、TD方向に4.5GPa、ステンレスバンド支持体の回転速度とテンターの運転速度から算出されるMD方向(搬送方向)の延伸倍率は1.10倍(10%の延伸倍率)であった。

[0231] このセルロースエステルフィルム101に、下記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、ダイコータにより塗布し、70℃で乾燥後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら、紫外線ランプを用い照射部の照度が300mW/cm²、照射量を0.3J/cm²として塗布層を硬化させ、さらに加熱処理ゾーンにおいて、130℃で5分間、搬送力300N/mで加熱処理し、ドライ膜厚7μmのハードコート層を形成し、ハードコートフィルム101を作製し、巻き取った。

[0232] (ハードコート層組成物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。

[0233]	ペンタエリスリトールトリアクリレート	20.0質量部
	ペンタエリスリトールテトラアクリレート	50.0質量部
	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	30.0質量部
	ジペンタエリスリトールペンタアクリレート	30.0質量部

イルガキュア184 (BASFジャパン (株) 製) 5.0 質量部
 フッ素-シロキサングラフトポリマー I (35 質量%)

5.0 質量部

シーホスターKEP-50 (粉体のシリカ粒子、平均粒径0.47
 ~0.61 μm 、日本触媒 (株) 製) 24.3 質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 20 質量部

酢酸メチル 40 質量部

メチルエチルケトン 60 質量部

《フッ素-シロキサングラフトポリマー I の調製》

以下、フッ素-シロキサングラフトポリマー I の調整に用いた素材の市販
 品名を示す。

[0234] ラジカル重合性フッ素樹脂 (FA) : セラルコートCF-803 (ヒド
 ロキシ (水酸基) 価60、数平均分子量15000 ; セントラル硝子 (株)
 製)

片末端ラジカル重合性ポリシロキサン (B) : サイラプレーンFM-07
 21 (数平均分子量5000 ; チッソ (株) 製)

ラジカル重合開始剤 : パーブチルO (t-ブチルパーオキシ-2-エチル
 ヘキサノエート ; 日本油脂 (株) 製)

硬化剤 : スミジュールN3200 (ヘキサメチレンジイソシアネートのビ
 ウレット型プレポリマー ; 住化バイエルウレタン (株) 製)

(ラジカル重合性フッ素樹脂 (FA) の合成)

機械式攪拌装置、温度計、コンデンサー及び乾燥窒素ガス導入口を備えた
 ガラス製反応器に、セラルコートCF-803 (1554 質量部)、キシ
 レン (233 質量部)、及び2-イソシアナトエチルメタクリレート (6.
 3 質量部) を入れ、乾燥窒素雰囲気下で80℃に加熱した。80℃で2時間
 反応し、サンプリング物の赤外吸収スペクトルによりイソシアネートの吸収
 が消失したことを確認した後、反応混合物を取り出し、ウレタン結合を介し
 て50質量%のラジカル重合性フッ素樹脂 (FA) を得た。

[0235] (フッ素-シロキサングラフトポリマー I の調製)

機械式攪拌装置、温度計、コンデンサー及び乾燥窒素ガス導入口を備えたガラス製反応器に、上記合成したラジカル重合性フッ素樹脂 (F A) (26.1 質量部)、キシレン (19.5 質量部)、酢酸 *n*-ブチル (16.3 質量部)、メチルメタクリレート (2.4 質量部)、*n*-ブチルメタクリレート (1.8 質量部)、ラウリルメタクリレート (1.8 質量部)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (1.8 質量部)、FM-0721 (5.2 質量部)、及びパーブチル O (0.1 質量部) を入れ、窒素雰囲気中で 90℃ まで加熱した後、90℃ で 2 時間保持した。パーブチル O (0.1 部) を追加し、さらに 90℃ で 5 時間保持することによって、重量平均分子量が 171000 である 35 質量% フッ素-シロキサングラフトポリマー I の溶液を得た。

[0236] 重量平均分子量は GPC により求めた。また、フッ素-シロキサングラフトポリマー I の質量% は HPLC (液体クロマトグラフィー) により求めた。

[0237] <セルロースエステルフィルム 102 の作製>

セルロースエステルフィルム 101 の作製において、1.7 m 幅にスリットした後、延伸する前までの工程における最高温度 40℃ (T_2) で乾燥され、テンターで TD 方向 (フィルムの幅手方向) に 1.45 倍 (45% の延伸倍率) に延伸しながら、190℃ (T_1) の乾燥温度 (熱処理温度、延伸温度ともいう。) 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 (残溶ともいう。) は 20% であった。その後、120℃ の乾燥装置内を多数のロールで搬送させながら 15 分間乾燥させた後、2.2 m 幅にスリットし、フィルム両端に幅 15 mm、高さ 10 μ m のナーリング加工を施し、巻芯に巻き取り、セルロースエステルフィルム 102 を得た。セルロースエステルフィルムの残留溶剂量は 0.2% であり、膜厚は 40 μ m、巻数は 6000 m であった。

[0238] なお、平均表面粗さ R_a は 3.0 nm、30℃ における貯蔵弾性率は MD

方向に4. 1 GPa、TD方向に5. 5 GPaステンレスバンド支持体の回転速度とテンターの運転速度から算出されるMD方向の延伸倍率は1. 01倍であった。

[0239] セルローストリアセテート樹脂C 1 及びエステル化合物 1 を表 1 に記載のセルローストリアセテート樹脂及びエステル化合物に変更し、セルロースエステルフィルム 1 0 2 と同様に、セルロースエステルフィルム 1 0 3 ～ 1 1 3 を作製した。

[0240] これらのセルロースエステルフィルムにクリアーハードコート層をハードコートフィルム 1 0 1 と同様に設け、ハードコートフィルム 1 0 2 ～ 1 1 3 を作製した。

[0241] <セルロースエステルフィルム 2 0 2 ～ 2 0 4 の作製>

実施例 1 のセルロースエステルフィルム 1 0 2 の作製において、アセチル置換度 2. 4 2、数平均分子量 5 0 0 0 0 のセルロースジアセテート樹脂 B、エステル化合物 1、比較エステル化合物 A を用いてセルロースエステルフィルム 2 0 2 ～ 2 0 4 を作製した。

[0242] これらのセルロースエステルフィルムにクリアーハードコート層をハードコートフィルム 1 0 1 と同様に設け、ハードコートフィルム 2 0 2 ～ 2 0 4 を作製した。

[0243] <メタクリル樹脂フィルム 2 0 5 の作製>

特開 2 0 1 0 - 1 1 7 4 5 号公報に記載されている製造例 1 に準拠して、負の固有複屈折を有する樹脂 A からメタクリル樹脂フィルム 2 0 5 を作製した。

[0244] 次いで、上記と同様に、ハードコートフィルム 2 0 5 を作製した。

[0245] (樹脂 A 製造例 1)

攪拌装置、温度センサー、冷却管及び窒素導入管を備えた反応装置に、N-フェニルイタコンイミド (N-P I I) 1 0 質量部と、メタクリル酸メチル (MMA) 9 0 質量部と、重合連鎖移動剤として n-ドデシルメルカプタン 0. 0 1 質量部と、重合溶媒としてメチルイソブチルケトン 1 0 0 質量部

とを仕込み、これに窒素を通じつつ、80℃まで昇温させた。昇温に伴う還流が始まったところで、重合開始剤として0.2質量部の2,2'-アゾビス(2-メチルイソブチロニトリル)を添加して、約80~85℃の環流下で7時間、溶液重合を進行させた。

[0246] 次に、このようにして得た重合溶液を、減圧下240℃で1時間乾燥させて、N-P-I-I単位及びMMA単位からなる透明な樹脂Aを得た。

[0247] 樹脂AのT_gは128℃であり、重量平均分子量は110000、5%質量減少温度は298℃であった。

[0248] セルロースエステルフィルム102~113、及び202~205、ハードコートフィルム102~113、及び202~205に関して下記の評価を行った。

[0249] 《測定・評価》

＜R_oの測定＞

リターデーションR_oは、KOBRA-21ADH（王子計測機器（株））を用いて、23℃、55%RHの環境下、波長590nmで測定した。

[0250] ＜内部ヘイズ＞

作製した上記セルロースエステルフィルムを、23℃・55%RHの環境にて5時間以上調湿した後、下記方法により内部ヘイズ値を評価した。

[0251] 内部ヘイズの測定は、JIS K-7136に準じて測定した。

[0252] 内部のヘイズとは、フィルムの内部の散乱因子により発生するヘイズであり、内部とは、フィルム表面から5μm以上の部分である。

[0253] この内部のヘイズは、フィルム屈折率±0.05の屈折率の溶剤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。

[0254] ＜内部ヘイズ測定装置＞

ヘイズメーター（濁度計）：型式NDH 2000、日本電色工業（株）
製

光源：5V9Wハロゲン球、受光部は、シリコンフォトセル（比視感度フ

フィルター付き)

内部ヘイズ測定は以下のように行う。図2～5を参照して説明する。

[0255] 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。

[0256] 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 (0.05 ml) 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2参照)。

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。次いで、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0.05 ml滴下する (図2参照)。

5. その上に測定する試料フィルムを載せる (図3参照)。

6. 試料フィルム上にグリセリンを0.05 ml滴下する (図4参照)。

7. その上にカバーガラスを載せる (図5参照)。

8. ヘイズメーターにセットしヘイズ2を測定する。

9. $(\text{ヘイズ2}) - (\text{ヘイズ1}) = (\text{本発明に係る内部ヘイズ})$ を算出する。

上記測定にて使用したガラス及びグリセリンを以下のとおりである。

[0257] ガラス: MICRO SLIDE GLASS S9213 MATSUNAMI

グリセリン: 関東化学製 鹿特級 (純度>99.0%)、屈折率1.47
評価基準:

A: 0.02未満

B: 0.02以上0.04未満

C: 0.04以上0.08未満

D: 0.08以上

＜弾性率の測定＞

各試料のMD方向及びTD方向の弾性率測定を、JIS K 7127に準じて行った。

[0258] 具体的には、各試料を $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $50 \pm 5\% \text{RH}$ の環境下で、24時間放置した後、各試料のMD方向及びTD方向が、それぞれ長手となるように幅10mm×長さ200mmの短冊状に断裁した。

[0259] 次に、ミニベア社製のTG-2KN型引っ張り試験器を用いて、チャッキング圧0.25MPa、標線間距離 $100 \pm 10 \text{mm}$ で、上記短冊状試料をセットし、引っ張り速度 $100 \pm 10 \text{mm}/\text{min}$ の速度で引っ張った。

[0260] そして、得られた引張応力-歪み曲線より、弾性率算出開始点を10N、終了点を30Nとし、その間に引いた接線を外挿し、MD方向及びTD方向の弾性率を求めた。次いで得られたMD方向及びTD方向の弾性率の平均値を透明フィルムの弾性率とし、相対比により評価した。

[0261] ＜耐候密着性＞

作製した上記ハードコートフィルムのハードコート面を上にして、耐候性試験機（アイスーパーUVテスター、岩崎電気株式会社製）にて、250時間光照射した。

[0262] JIS K 5400に準拠する方法で、1mmの間隔で縦横に11本の切れ目を入れ、1mm角、100個の碁盤目を作製し、セロハンテープを貼り付けて90度の角度ですばやく剥がし、剥れずに残っている碁盤目の数を数えた。なお、数が多い程、密着性は良好といえる。

[0263] 評価基準：

- a：全く剥離されなかった。
- b：剥離された面積割合が5%未満であった。
- c：剥離された面積割合が10%未満であった。
- d：剥離された面積割合が10%以上であった。

以上の測定・評価結果を表1及び表2に示す。

[0264]

[表1]

フィルム No.	樹脂	樹脂	樹脂 比率	エステル化合物 (可塑剤)	T ₂ (延伸前) (°C)	T ₁ (延伸) (°C)	延伸 倍率 (%)	備考
102	セルローストリアセテート樹脂 C 1	—	100 : 0	エステル化合物 1	40	190	45	本発明
103	セルローストリアセテート樹脂 C 1	—	100 : 0	エステル化合物 1	40	200	45	本発明
205	樹脂 A	—	100 : 0	エステル化合物 1	40	200	45	比較例
104	セルローストリアセテート樹脂 C 1	—	100 : 0	エステル化合物 1	80	200	45	本発明
105	セルローストリアセテート樹脂 C 1	—	100 : 0	エステル化合物 1	120	200	45	本発明
106	セルローストリアセテート樹脂 C 1	—	100 : 0	エステル化合物 1	40	200	50	本発明
107	セルローストリアセテート樹脂 C 1	—	100 : 0	エステル化合物 1	40	200	40	本発明
108	セルローストリアセテート樹脂 C 1	—	100 : 0	エステル化合物 1	40	200	30	本発明
109	セルローストリアセテート樹脂 C 1	—	100 : 0	エステル化合物 1	40	160	30	本発明
110	セルローストリアセテート樹脂 C 1	—	100 : 0	エステル化合物 2	40	200	45	本発明
111	セルローストリアセテート樹脂 C 1	—	100 : 0	比較エステル化合物 A	40	200	45	本発明
112	セルローストリアセテート樹脂 C 1	—	100 : 0	エステル化合物 1	40	160	30	本発明
113	セルローストリアセテート樹脂 C 1	—	100 : 0	エステル化合物 1	80	160	30	本発明
202	樹脂 B	—	100 : 0	エステル化合物 1	40	200	45	本発明
203	樹脂 B	—	100 : 0	比較エステル化合物 A	40	200	45	本発明
204	樹脂 B	—	100 : 0	比較エステル化合物 A	40	160	30	本発明

[表2]

フィルム No.	屈折率	Ro (nm)	弾性率比 (TD/MD)	再延伸後 (160℃ 20%)		内部 ヘイズ	密着性	備考
				屈折率	Ro (nm)			
102	$n_x < n_y$	-8	1.60	$n_x > n_y$	4	A	a	本発明
103	$n_x < n_y$	-10	1.62	$n_x > n_y$	4	A	a	本発明
205	$n_x < n_y$	-50	1.21	$n_x < n_y$	-57	D	d	比較例
104	$n_x < n_y$	-2	1.51	$n_x > n_y$	3	B	b	本発明
105	$n_x < n_y$	-1	1.52	$n_x > n_y$	1	B	a	本発明
106	$n_x < n_y$	-18	1.70	$n_x > n_y$	4	A	b	本発明
107	$n_x < n_y$	-6	1.55	$n_x > n_y$	6	A	b	本発明
108	$n_x < n_y$	-1	1.51	$n_x > n_y$	1	A	c	本発明
109	$n_x < n_y$	2	1.45	$n_x > n_y$	2	B	b	本発明
110	$n_x < n_y$	-10	1.56	$n_x > n_y$	10	A	a	本発明
111	$n_x < n_y$	-2	1.52	$n_x > n_y$	2	A	a	本発明
112	$n_x < n_y$	3	1.45	$n_x > n_y$	4	C	c	本発明
113	$n_x < n_y$	4	1.40	$n_x > n_y$	5	B	b	本発明
202	$n_x < n_y$	2	1.41	$n_x > n_y$	3	B	b	本発明
203	$n_x < n_y$	4	1.39	$n_x > n_y$	5	B	c	本発明
204	$n_x < n_y$	3	1.33	$n_x > n_y$	4	D	d	本発明

表1及び表2から明らかなように、本発明に係るセルローストリアセテートとエステル化合物の組み合わせは優れた効果を示している。

[0265] なお、表1及び表2に示した結果から分かるように、本発明に係るセルロースエステルフィルムの再延伸前の遅相軸は、弾性率が最大である方向と直交しており、当該セルロースエステルフィルムを160℃で20%延伸して、フィルム面内の屈折率を測定した場合、 $n_x > n_y$ であり、かつ遅相軸が、弾性率が最大である方向と平行になっている。

[0266] 〈偏光板の作製〉

作製した上記ハードコートフィルム102を、40℃の2.5mol/L水酸化ナトリウム水溶液で90秒間アルカリ処理し、45秒間水洗し、10質量% HClにて30℃45秒間中和し、次いで30℃45秒間水洗して鹼化処理し、アルカリ処理フィルムを得た。

[0267] 次いで、厚さ120μm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6倍）した。これをヨウ素0.075g、ヨウ化カ

リウム 5 g、水 100 g からなる水溶液に 60 秒間浸漬し、次いでヨウ化カリウム 6 g、ホウ酸 7.5 g、水 100 g からなる 68℃ の水溶液に浸漬した。これを水洗、乾燥し 3.0 m 幅の偏光子を得た。

[0268] 次に、上記アルカリ処理フィルムを、完全鹼化型ポリビニルアルコール 5 % 水溶液を粘着剤として、偏光子の片面に貼合した。

[0269] 次いで、偏光子の対向面（裏面）側には市販のセルロースエステルフィルム（KC4KR-1、コニカミノルタオプト（株）製）を偏光子保護フィルムとして、上記と同様にして、貼り合わせて偏光板 101 を作製した。

[0270] 他のハードコートフィルムについて、上記と同様にして、表 3 に示す偏光板 102 ~ 119 を作製した。

[0271] 〈液晶表示装置の作製〉

上記作製した各偏光板 101 ~ 118 を使用して、液晶表示装置の表示特性評価を行った。

[0272] シャープ（株）製 32 型テレビ AQ-32AD5 のあらかじめ貼合されていた両面の偏光板を剥がして、上記作製した偏光板をそれぞれ KC8UCR-5 が液晶セルのガラス面側になるように、かつ、あらかじめ貼合されていた偏光板と同一の方向に吸収軸が向くように貼合し、液晶表示装置を各々作製した。

[0273] 《測定・評価》

（色ムラ防止性）

上記作製した液晶表示装置 101 ~ 118 に関して、23℃、55%RH の環境でディスプレイを黒表示にし、正面及び斜め 45° の角度から観察し、色ムラを下記基準で評価した。

[0274] 評価基準：

- A：色ムラが全くない。
- B：色ムラがわずかに認められる。
- C：色ムラがあるが実用上は問題ない。
- D：色ムラが大きく実用上問題がある。

以上の測定・評価結果を表3に示す。

[0275] [表3]

偏光板No.	フィルムNo.	対向フィルム	色ムラ	備考
偏光板101	102	K R	A	本発明
偏光板102	103	K R	A	本発明
偏光板103	103	C O P	A	比較例
偏光板104	205	K R	D	比較例
偏光板105	205	C O P	D	本発明
偏光板106	104	K R	B	本発明
偏光板107	105	K R	A	本発明
偏光板108	106	K R	B	本発明
偏光板109	107	K R	B	本発明
偏光板110	108	K R	C	本発明
偏光板111	109	K R	A	本発明
偏光板112	110	K R	B	本発明
偏光板113	111	K R	B	本発明
偏光板114	112	K R	C	本発明
偏光板116	202	K R	B	本発明
偏光板117	203	K R	C	本発明
偏光板118	204	K R	C	本発明

K R : セルロースエステルフィルム

(KC4KR-1、コニカミノルタオプト(株)製)

C O P : シクロオレフィンポリマーフィルム

ノルボルネン樹脂フィルム(ゼオノア1420、日本ゼオン(株)製)

表3に示した結果から明らかなように、本発明のセルロースエステルフィルム（ハードコートフィルム）が具備された偏光板を用いた液晶表示装置では、色ムラ防止性が優れていることが分かる。

[0276] 実施例2

実施例1のセルロースエステルフィルム102の作製方法において、セルローストリアセテート樹脂C1の90質量部の代わりに、セルロースエステル樹脂D1及びセルロースエステル樹脂D2を用いて、それ以外は同様にして、セルロースエステルフィルム402～405を作製した。さらに、表4に記載の質量比率で混合して、セルロースエステルフィルム406を作製した。

[0277] 次いで、上記と同様にして、ハードコートフィルム402～406を作製した。

[0278] なお、セルロースエステル樹脂D1及びD2は下記のようにして作製した。

[0279] (合成例1) セルロースエステル樹脂D1の合成

反応器に酢酸セルロース(ダイセル化学工業(株)製、L-20、置換度2.41)70部を加え、110℃、4時間、4 Torr(1 Torrは約133 Pa)で減圧乾燥した。その後、乾燥窒素によりパージを行い、還流冷却管を取り付け、事前に乾燥、蒸留したε-カプロラクトン30部、シクロヘキサノン67部を加えて160℃に加熱、攪拌して酢酸セルロースを均一に溶解させた。

[0280] この反応液にモノブチルスズトリオクチレート0.25部を添加し、160℃で2時間攪拌しながら加熱した。その後、反応液を室温まで冷却し反応を終結させ反応物を得た。

[0281] さらに、クロロホルム90部に対して反応物10部を溶解後、大過剰のメタノール900部中にゆっくりと滴下し、沈殿した沈殿物を濾別することによって、ε-カプロラクトンの単独重合体を除去した。

[0282] さらに、60℃にて5時間以上加熱乾燥し、ε-カプロラクトンが酢酸セルロースに反応したセルロースエステル樹脂D1を得た。そして、¹H-NMRにより得られたセルロースエステルの一次構造を分析した。その結果、グルコース単位1モルあたりに反応したε-カプロラクトンの平均モル数は0.86、平均置換度は0.12、平均重合度は7.4であった。

[0283] (合成例2) セルロースエステル樹脂D2の合成

反応器に酢酸セルロース(ダイセル化学工業(株)製、L-20、置換度2.41)70部、L-ラクチド30部を加え、65℃、12時間、4 Torrで減圧乾燥した。その後、乾燥窒素によりパージを行い、還流冷却管を取り付け、事前に乾燥、蒸留したシクロヘキサノン67部を加えて160℃に加熱、攪拌して酢酸セルロースを均一に溶解させた。

[0284] この反応液にモノブチルスズトリオクチレート0.25部を添加し、160℃で2時間攪拌しながら加熱した。その後、反応液を室温まで冷却し反応

を終結させ反応物を得た。

[0285] さらに、クロロホルム 90 部に対して反応物 10 部を溶解後、大過剰のメタノール 900 部中にゆっくりと滴下し、沈殿した沈殿物を濾別することによって、L-ラクチドの単独重合体を除去した。

[0286] さらに、60℃にて5時間以上加熱乾燥し、L-ラクチドが酢酸セルロースに反応したセルロースエステル樹脂 D2 を得た。そして、¹H-NMR により得られたセルロースエステルの一次構造を分析した。その結果、グルコース単位 1 モルあたりに反応した乳酸単位（乳酸ユニット）の平均モル数は 0.85、平均置換度 DS は 0.22、平均重合度は 3.9 であった。

[0287]

[表4]

フィルム No.	樹脂	樹脂	樹脂 比率	エステル化合物 (可塑剤)	T ₂ (延伸前) (°C)	T ₁ (延伸) (°C)	延伸 倍率 (%)	備考
402	セルロースエステル 樹脂D 1	—	100 : 0	エステル化合物 1	40	195	43	本発明
403	セルロースエステル 樹脂D 1	—	100 : 0	エステル化合物 1	70	200	43	本発明
404	セルロースエステル 樹脂D 1	—	100 : 0	エステル化合物 1	50	195	43	本発明
405	セルロースエステル 樹脂D 2	—	100 : 0	エステル化合物 1	40	200	43	本発明
406	セルロースエステル 樹脂D 1	セルロースエステル 樹脂D 2	50 : 50	エステル化合物 1	40	200	43	本発明

ハードコートフィルム402、403、及び404について、表2に記載した事項の評価と同様の評価を行った。評価結果を表4に示す。

[表5]

フィルム No.	屈折率	Ro (nm)	弾性率比 (TD/MD)	再延伸後 (160℃ 20%)		内部 ヘイズ	密着性	備考
				屈折率	Ro (nm)			
402	$n_x < n_y$	-15	1.60	$n_x > n_y$	7	A	a	本発明
403	$n_x < n_y$	-10	1.62	$n_x > n_y$	8	C	b	本発明
404	$n_x < n_y$	-13	1.57	$n_x > n_y$	7	B	a	本発明
405	$n_x < n_y$	-17	1.65	$n_x > n_y$	7	A	a	本発明
406	$n_x < n_y$	-1	1.52	$n_x > n_y$	9	A	a	本発明

表4及び表5から明らかなように、本発明に係るセルローストリアセテートとエステル化合物の組み合わせは優れた効果を示している。

[0289] ハードコートフィルムについて、前記と同様にして、表6に示す偏光板402～406を作製した。作製した各偏光板402～406を使用して、液晶表示装置の表示特性評価を行った。

[0290] [表6]

偏光板No.	フィルムNo.	対向フィルム	色ムラ	備考
偏光板402	402	K R	A	本発明
偏光板403	403	K R	C	本発明
偏光板404	404	K R	B	本発明
偏光板405	405	K R	A	本発明
偏光板406	406	K R	A	本発明

K R : セルロースエステルフィルム

(KC4KR-1、コニカミノルタオプト(株)製)

表6に示した結果から明らかなように、本発明に係る偏光板は、液晶表示装置に用いた場合、全く色ムラを生じないか、色ムラが幾らか生じても実用上問題がないレベルであることが分かる。

[0291] 実施例3

実施例1のセルロースエステルフィルム102と作製方法と同様にセルローストリアセテート樹脂C1の90質量部を変化させ、それ以外は同様にして、表7に記載のセルローストリアセテート樹脂E1～E3を用いて、セルロースエステルフィルム502～507を作製した。さらに、表7に記載の質量比率で混合して、セルロースエステルフィルム508及び509を作製

した。次いで、上記と同様にして、ハードコートフィルム502～509を作製し、表2に記載した事項の評価と同様の評価を行った。評価結果を表8に示す。

[0292]

[表7]

フィルム No.	樹脂	樹脂	樹脂 比率	アセチル基 置換度	数平均 分子量	Ca 含有量 (ppm)	Mg 含有量 (ppm)	エステル 化合物 (可塑剤)	T ₂ (延伸前) (°C)	T ₁ (延伸) (°C)	延伸 倍率 (%)	備考
502	セルロース トリアセテート 樹脂 E 1	—	100 : 0	2.84	130,000	15	2	エステル 化合物 1	40	200	45	本発明
503	セルロース トリアセテート 樹脂 E 2	—	100 : 0	2.92	132,000	13	1	エステル 化合物 1	40	200	45	本発明
504	セルロース トリアセテート 樹脂 E 3	—	100 : 0	2.85	170,000	17	4	エステル 化合物 1	40	200	45	本発明
505	セルロース トリアセテート 樹脂 E 4	—	100 : 0	2.86	130,000	90	80	エステル 化合物 1	40	200	45	本発明
506	セルロース トリアセテート 樹脂 E 5	—	100 : 0	2.84	130,000	100	3	エステル 化合物 1	40	200	45	本発明
507	セルロース トリアセテート 樹脂 E 6	—	100 : 0	2.84	130,000	15	2	エステル 化合物 1	120	200	45	本発明
508	セルロース トリアセテート 樹脂 E 1	セルロース トリアセテート 樹脂 E 2	25 : 75	2.90	131,600	15	2	エステル 化合物 1	40	200	45	本発明
509	セルロース トリアセテート 樹脂 E 1	セルロース トリアセテート 樹脂 E 2	75 : 25	2.87	131,100	15	2	エステル 化合物 1	40	200	45	本発明

[表8]

フィルム No.	屈折率	Ro (nm)	弾性率比 (TD/MD)	再延伸後 (160℃ 20%)		内部 ヘイズ	密着性	備考
				屈折率	Ro (nm)			
502	$n_x < n_y$	-9	1.67	$n_x > n_y$	5	A	a	本発明
503	$n_x < n_y$	-8	1.62	$n_x > n_y$	3	A	a	本発明
504	$n_x < n_y$	-13	1.72	$n_x > n_y$	6	A	b	本発明
505	$n_x < n_y$	-7	1.64	$n_x > n_y$	7	B	b	本発明
506	$n_x < n_y$	-5	1.58	$n_x > n_y$	4	B	a	本発明
507	$n_x < n_y$	-2	1.69	$n_x > n_y$	1	B	a	本発明
508	$n_x < n_y$	-8	1.66	$n_x > n_y$	6	A	a	本発明
509	$n_x < n_y$	-8	1.63	$n_x > n_y$	6	A	a	本発明

次に、ハードコートフィルムについて、同様にして、表9に示す偏光板502～509を作製した。作製した各偏光板502～509を使用して、液晶表示装置の表示特性評価を行った。

[0293] [表9]

偏光板No.	フィルムNo.	対向フィルム	色ムラ	備考
偏光板502	502	K R	A	本発明
偏光板503	503	K R	A	本発明
偏光板504	504	K R	A	本発明
偏光板505	505	K R	B	本発明
偏光板506	506	K R	A	本発明
偏光板507	507	K R	A	本発明
偏光板508	508	K R	A	本発明
偏光板509	509	K R	A	本発明

K R : セルロースエステルフィルム

(KC4KR-1、コニカミノルタオプト(株)製)

表9に示した結果から明らかなように、本発明に係る偏光板は、液晶表示装置に用いた場合、全く色ムラを生じないか、極僅かに生じる程度で、実用上問題がないレベルであることが分かる。

符号の説明

- [0294] 1 主ドープ仕込み釜
2 ドープ送液ポンプ
5 前後巻回ドラム
7 ステンレスベルト

- 8 剥離ロール
- 9 ウェブ
- 10 A、10 B ロール搬送乾燥装置
- 11 温風（乾燥風）
- 12 テンター
- 13 フィルム巻き取り装置
 - a スライドガラス
 - b グリセリン
 - c 試料フィルム
 - d カバーガラス

請求の範囲

- [請求項1] 延伸工程を経て形成されたフィルムの面内の屈折率測定において最大の屈折率を示す方向をy方向、y方向と直交する方向をx方向、x方向の屈折率を n_x 、及びy方向の屈折率を n_y とし、かつ当該フィルムのx方向の弾性率を E_x 、y方向の弾性率を E_y としたとき、 $n_x < n_y$ 、かつ $E_x > E_y$ で表される大小関係にあり、遅相軸が、弾性率が最大である方向と直交しているセルロースエステルフィルムであって、当該セルロースエステルフィルムを 160°C 以下で 15% 以上延伸して、フィルム面内の屈折率を測定した場合、 $n_x > n_y$ であり、かつ遅相軸が、弾性率が最大である方向と平行になることを特徴とするセルロースエステルフィルム。
- [請求項2] 前記延伸工程における延伸時の温度が $180\sim 210^{\circ}\text{C}$ の範囲内であり、かつ延伸倍率が $35\sim 55\%$ の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載のセルロースエステルフィルム。
- [請求項3] 前記延伸工程における延伸時の温度を T_1 、流延したセルロースエステル含有ドープをウェブとして支持体から剥離した直後から延伸する前までの工程における最高温度を T_2 としたとき、 $T_1 - T_2 \geq 140^{\circ}\text{C}$ を満たすことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のセルロースエステルフィルム。
- [請求項4] フィルムの幅手(TD)方向の弾性率と長手(MD)方向の弾性率との比(TD/MD)の値が、下記式で表される範囲内にあることを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載のセルロースエステルフィルム。
- 式： $1.5 < TD/MD < 1.7$
- [請求項5] フィルム面内のリターデーション値 R_o が、 $1\sim 20\text{nm}$ 範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載のセルロースエステルフィルム。
- [請求項6] 重量平均分子量が $300\sim 5000$ の範囲内であるポリエステル系

可塑剤を含有することを特徴とする請求項 1 から請求項 5 までのいずれか一項に記載のセルロースエステルフィルム。

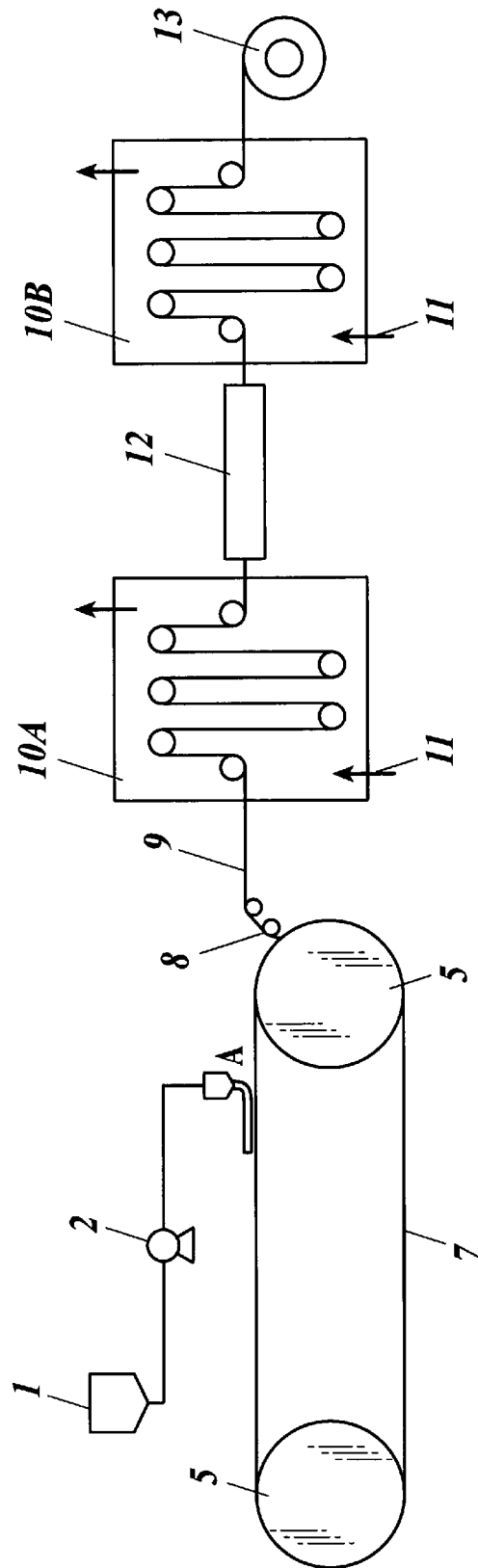
[請求項7] 前記ポリエステル系可塑剤が、末端封止剤として、酢酸、安息香酸、又はトリイル酸の内の少なくとも一種を使用し、かつ主鎖を構成する化合物として、フタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、又は 1, 2-プロパンジオールの内の少なくとも一種を使用し合成されたポリエステル化合物であることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 までのいずれか一項に記載のセルロースエステルフィルム。

[請求項8] フタル酸、アジピン酸、ベンゼンモノカルボン酸、及び炭素数 2 ～ 12 の範囲内のアルキレングリコールとを反応させて得られるエステル化合物を含有し、かつアセチル基置換度が 2.80 ～ 2.95 の範囲内であり、数平均分子量が 125000 以上 155000 未満の範囲内であるセルローストリアセテートを含有することを特徴とする請求項 1 から請求項 7 までのいずれか一項に記載のセルロースエステルフィルム。

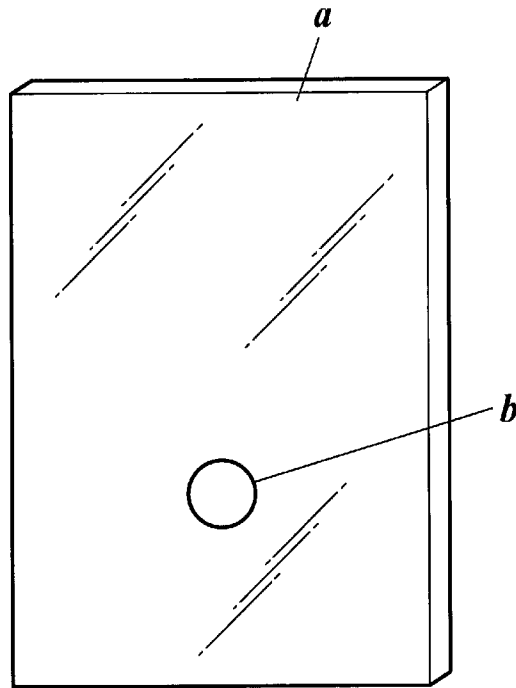
[請求項9] 請求項 1 から請求項 8 までのいずれか一項に記載のセルロースエステルフィルムを製造するセルロースエステルフィルムの製造方法であって、溶液流延法により製造することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

[請求項10] 請求項 1 から請求項 8 までのいずれか一項に記載のセルロースエステルフィルムが具備されていることを特徴とする偏光板。

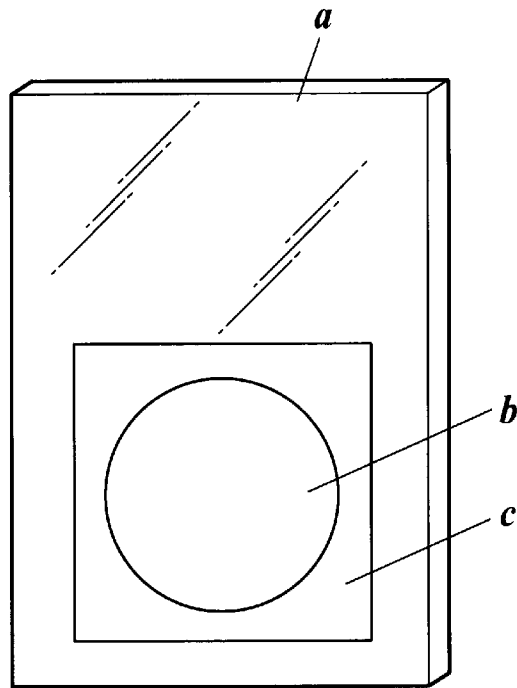
[図1]

FIG. 1

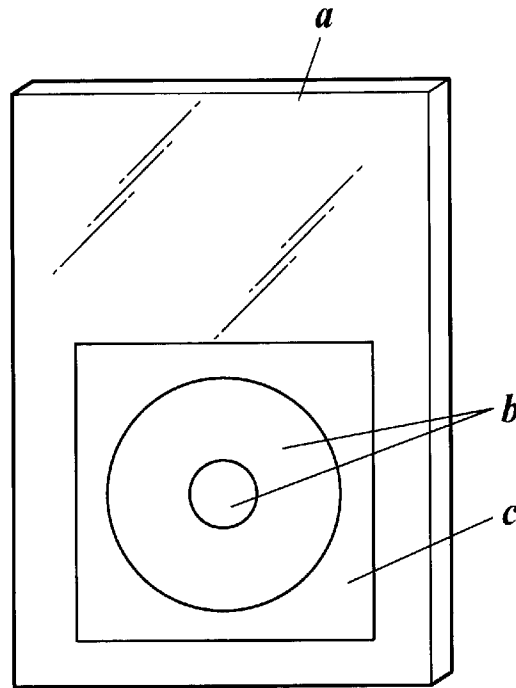
[図2]

FIG.2

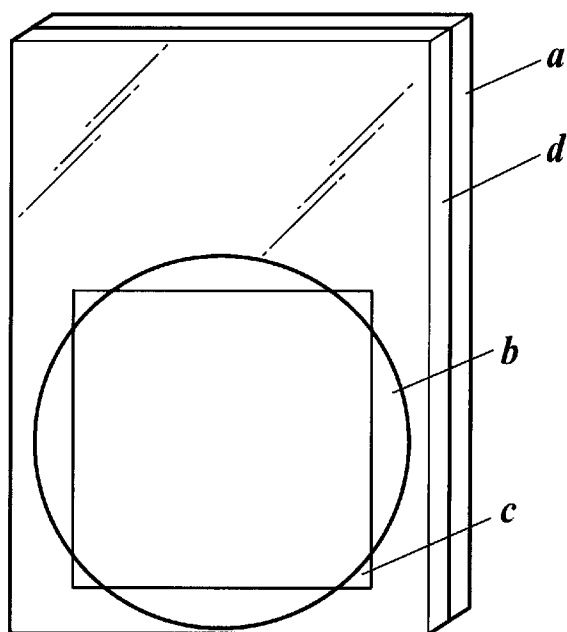
[図3]

FIG.3

[図4]

FIG. 4

[図5]

FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076351

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, B29C55/02(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, B29K1/00
(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n, B29L11/00(2006.01)n

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, B29C55/02, G02F1/1335, B29K1/00, B29L7/00, B29L11/00

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-239919 A (Fujifilm Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), paragraphs [0015], [0030], [0040] to [0043], [0048] to [0049], [0056] to [0067], [0086] to [0088], [0103] to [0122] (Family: none)	1-5, 9-10 6-8
Y	WO 2010/087219 A1 (ADEKA Corp.), 05 August 2010 (05.08.2010), paragraphs [0013] to [0017] (Family: none)	6-8
A	WO 2010/106855 A1 (Konica Minolta Opto, Inc.), 23 September 2010 (23.09.2010), paragraph [0053] (Family: none)	1-10



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
07 December, 2011 (07.12.11)

Date of mailing of the international search report
20 December, 2011 (20.12.11)

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)i, B29C55/02(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, B29K1/00(2006.01)n,
B29L7/00(2006.01)n, B29L11/00(2006.01)n

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, B29C55/02, G02F1/1335, B29K1/00, B29L7/00, B29L11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2008-239919 A（富士フイルム株式会社） 2008.10.09, 【0015】 , 【0030】 , 【0040】 - 【0043】 , 【0048】 - 【0049】 , 【0056】 - 【0067】 , 【0086】 - 【0088】 , 【0103】 - 【0122】 (ファミリーなし)	1-5, 9-10 6-8
Y	WO 2010/087219 A1（株式会社A D E K A） 2010.08.05, [0013]-[0017] (ファミリーなし)	6-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

0 7 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 0 . 1 2 . 2 0 1 1

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）

本田 博幸

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

2 0

4 6 3 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/106855 A1 (コニカミノルタオプト株式会社) 2010.09.23, [0053] (ファミリーなし)	1-10