(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 12 月 1 日(01.12.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/148869 A1

(51) 国際特許分類:
*G02B 5/30* (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/061632

(22) 国際出願日: 2011 年 5 月 20 日(20.05.2011)

(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 2010-119081 2010 年 5 月 25 日(25.05.2010) 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): 玉川 美典 (TAMAGAWA Minori) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町２９７０番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, 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 (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).

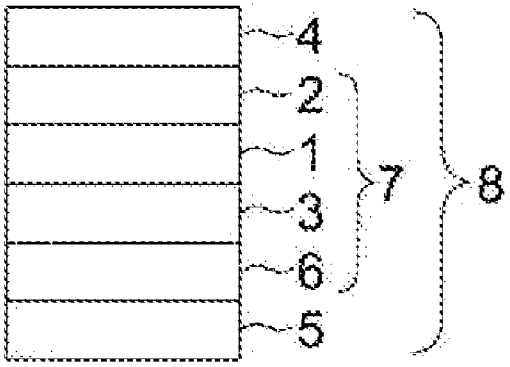
添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2011/148869 A1

(54) **Title**: ROLL-LIKE POLARIZING PLATE, SHEET-LIKE POLARIZING PLATE, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称 : ロール状偏光板、枚葉状偏光板、及びそれを用いた液晶表示装置

[図1]




(57) **Abstract**: Disclosed are: a polarizing plate which has small individual variation from the viewpoint of display uniformity; and a liquid crystal display device. Specifically disclosed is a roll-like polarizing plate that comprises a cellulose ester film, which contains a cellulose ester, an amphiphilic additive, a hydrolysis inhibitor and a retardation controlling agent, on at least one surface of a polarizer that contains a polyvinyl alcohol resin. The roll-like polarizing plate is characterized by satisfying specific conditions.

(57) 要約: 表示均一性という点において個体差の少ない偏光板及び液晶表示装置を提供する。 本発明のロール状偏光板は、ポリビニルアルコール系樹脂を含有する偏光子の少なくとも片面に、セルロースエステル、両親媒性添加剤、加水分解防止剤、及び位相差調整剤を含有するセルロースエステルフィルムが備えられたロール状偏光板であって、特定要件を満たすことを特徴する。

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

## ロール状偏光板、枚葉状偏光板、及びそれを用いた液晶表示装置

## 技術分野

[0001] 本発明は、ロール状偏光板、枚葉状偏光板、及びそれを用いた液晶表示装置に関する。より詳しくは、表示均一性という点において個体差の少ない偏光板及び液晶表示装置に関する。

## 背景技術

[0002] 偏光板は、通常、二色性色素が吸着配向したポリビニルアルコール系樹脂からなる偏光子の少なくとも片面に、偏光子保護フィルムを積層して構成される。また、液晶セルや他の光学部材に貼り合わせるため、偏光板の一方の面には粘着剤層が設けられ、その表面をセパレートフィルムで覆って使用時まで保護し、他方の面には、粘着剤層を有する剥離可能なプロテクトフィルムが設けられた構成で、流通している。さらに、偏光板は、一般に長尺のロール状に巻かれた状態で製造される。

[0003] 本明細書では、このように片側の偏光子保護フィルム表面にプロテクトフィルムが貼合され、他方の側の粘着剤層表面にセパレートフィルムが貼合され、ロール状に巻かれた状態で製造される偏光板を「ロール状偏光板」と呼び、そこから所定寸法に裁断されたものを「枚葉状偏光板」と呼ぶこととする。

[0004] なお、「偏光板」という語は、一般的には、ポリビニルアルコール系樹脂等からなる偏光子を必須の要素とし、その少なくとも片面に透明樹脂フィルムからなる偏光子保護フィルムが積層され、一方の面に液晶セルや他の光学部材に貼り合わせるための粘着剤層が設けられた状態のものを指し、場合によっては、上記の如きロール状偏光板や枚葉状偏光板を含む意味で使うこともある。

[0005] 上記のようなロール状偏光板にして保存すると、ロールの外側と内側で、

偏光子保護フィルムの保水率が異なるため、枚葉状偏光板を液晶表示装置に用いたときに、表示ムラが起こり、個体差が生じるという問題があった。

[0006] そこで、当該問題の解析を行った結果、両親媒性添加剤を添加した偏光子保護フィルムを使用すると、枚葉状偏光板が一定の保水率を有することが分かった。

[0007] これまでも、セルロースエステルを使用した偏光子保護フィルムに両親媒性添加剤を添加する技術が知られていたが（例えば、特許文献１～３参照）、特に、ロール状偏光板で、幅を広くしたり、ロール長を長くしたり、延伸速度を速くするような、フィルムの製造方法の高速化を考えたときには、表示均一性という点において、不十分であった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００９－２６５５９８公報

特許文献2：特開２００７－３２６２６５号公報

特許文献3：特開２００６－４５４９７号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記問題・状況にかんがみてなされたものであり、その解決課題は、表示均一性という点において個体差の少ない偏光板及び液晶表示装置を提供することである。

## 課題を解決するための手段

[0010] 本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0011] １．ポリビニルアルコール系樹脂を含有する偏光子の少なくとも片面に、セルロースエステル、両親媒性添加剤、加水分解防止剤、及び位相差調整剤を含有するセルロースエステルフィルムが備えられたロール状偏光板であって、下記要件（１）～（４）を満たすことを特徴とするロール状偏光板。

（１）前記セルロースエステルが、炭素数が２～４の範囲内にあるアシル置

換基を有し、かつアシル基置換度が２．０～２．５の範囲内である。

（２）前記セルロースエステルフィルム中の前記両親媒性添加剤の含有量が、０．１～５質量%の範囲内である。

（３）前記ロール状偏光板の一方の面には、粘着剤層が設けられ、かつ当該粘着剤層の表面にセパレートフィルムが貼合されている。

（４）前記ロール状偏光板の他方の面には、剥離可能なプロテクトフィルムが貼合されている。

[0012] ２．前記両親媒性添加剤が、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、クエン酸エステルからなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする前記第１項に記載のロール状偏光板。

[0013] ３．前記セルロースエステルフィルムが、前記加水分解防止剤として、糖エステル化合物を含有し、かつ、位相差調整剤として、芳香族ポリエステル系化合物を含有していることを特徴とする前記第１項又は第２項に記載のロール状偏光板。

[0014] ４．前記セルロースエステルフィルムの長さが５０００～１００００ｍの範囲内であり、かつ当該セルロースエステルフィルムの幅が１．９～２．５ｍの範囲内で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ロール状偏光板。

[0015] ５．前記第１項から第３項までのいずれか一項に記載のロール状偏光板が断裁されて形成されたことを特徴とする枚葉状偏光板。

[0016] ６．前記第５項に記載の枚葉状偏光板が備えられたことを特徴とする液晶表示装置。

## 発明の効果

[0017] 本発明の上記手段により、液晶表示装置の均一性の点で個体差の少ないロール状偏光板を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0018] [図1]ロール状偏光板ないし枚葉状偏光板の層構成の一例を示す断面模式図

[図2]ロール状偏光板を巻き取る状態を、一部を拡大して示す断面模式図

## 発明を実施するための形態

[0019] 本発明のロール状偏光板は、ポリビニルアルコール系樹脂を含有する偏光子の少なくとも片面に、セルロースエステル、両親媒性添加剤、加水分解防止剤、及び位相差調整剤を含有するセルロースエステルフィルムが備えられたロール状偏光板であって、下記要件（１）～（４）を満たすことを特徴する。

（１）前記セルロースエステルが、炭素数が２～４の範囲内にあるアシル置換基を有し、かつアシル基置換度が２．０～２．５の範囲内である。

（２）前記セルロースエステルフィルム中の前記両親媒性添加剤の含有量が、０．１～５質量%の範囲内である。

（３）前記ロール状偏光板の一方の面には、粘着剤層が設けられ、かつ当該粘着剤層の表面にセパレートフィルムが貼合されている。

（４）前記ロール状偏光板の他方の面には、剥離可能なプロテクトフィルムが貼合されている。

[0020] 当該特徴は、請求項１から請求項６までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

[0021] 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、前記両親媒性添加剤が、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、クエン酸エステルからなる群より選ばれる化合物であることが好ましい。また、前記セルロースエステルフィルムが、前記加水分解防止剤として、糖エステル化合物を含有し、かつ、位相差調整剤として、芳香族ポリエステル系化合物を含有していることが好ましい。

[0022] さらに、前記セルロースエステルフィルムの長さが５０００～１００００ｍの範囲内であり、かつ当該セルロースエステルフィルムの幅が１．９～２．５ｍの範囲内であることが好ましい。

[0023] 本発明のロール状偏光板から形成された枚葉状偏光板は、液晶表示装置に好適に用いることができる。

[0024] 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。

[0025] ＜ロール状偏光板と枚葉状偏光板＞

本発明のロール状偏光板は、ポリビニルアルコール系樹脂を含有する偏光子の少なくとも片面に、セルロースエステル、両親媒性添加剤、加水分解防止剤、及び位相差調整剤を含有するセルロースエステルフィルムが備えられたロール状偏光板であって、前記要件（１）～（４）を満たすことを特徴する。

[0026] なお、本願においては、ロール状に巻かれた状態で製造される偏光板を「ロール状偏光板」と呼び、そこから所定寸法に裁断されたものを「枚葉状偏光板」と呼ぶこととする。

[0027] 本発明に係るセルロースエステルフィルムは、偏光子保護フィルム又は位相差フィルムとして偏光板に、また、当該偏光板を用いた液晶表示装置に使用することができる。

[0028] 本発明の偏光板は、本発明に係るセルロースエステルフィルムを位相差フィルムとして用いて、偏光子の少なくとも一方の面に貼合した偏光板であることが好ましい。

[0029] 本発明の偏光板は、一般的な方法で作製することができる。本発明に係るセルロースエステルフィルムの偏光子側をアルカリ鹸化処理し、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、完全鹸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。

[0030] もう一方の面には、当該セルロースエステルフィルムを用いても、また他の偏光子保護フィルムを貼合することもできる。

[0031] 例えば、市販のセルロースエステルフィルム（例えば、コニカミノルタタック　ＫＣ８ＵＸ、ＫＣ５ＵＸ、ＫＣ８ＵＣＲ３、ＫＣ８ＵＣＲ４、ＫＣ８ＵＣＲ５、ＫＣ８ＵＹ、ＫＣ４ＵＹ、ＫＣ４ＵＥ、ＫＣ８ＵＥ、ＫＣ８ＵＹ－ＨＡ、ＫＣ８ＵＸ－ＲＨＡ、ＫＣ８ＵＸＷ－ＲＨＡ－Ｃ、ＫＣ８ＵＸＷ－ＲＨＡ－ＮＣ、ＫＣ４ＵＸＷ－ＲＨＡ－ＮＣ、以上コニカミノルタオプト（株）製）も好ましく用いられる。

[0032] 液晶表示装置の表面側に用いられる偏光子保護フィルムには、防眩層あるいはクリアハードコート層のほか、反射防止層、帯電防止層、防汚層、バックコート層を有することが好ましい。

[0033] なお、偏光板の主たる構成要素である「偏光子」とは、一定方向の偏波面の光だけを通す素子であり、現在知られている代表的な偏光子は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムで、これはポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと二色性染料を染色させたものがある。

[0034] 偏光子は、ポリビニルアルコール水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を行ったものが用いられている。偏光子の膜厚は５～３０μｍが好ましく、特に１０～２０μｍであることが好ましい。

[0035] また、特開２００３－２４８１２３号公報、特開２００３－３４２３２２号公報等に記載のエチレン単位の含有量１～４モル%、重合度２０００～４０００、鹸化度９９．０～９９．９９モル%のエチレン変性ポリビニルアルコールも好ましく用いられる。

[0036] このエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムを用いた偏光子は、偏光性能及び耐久性能に優れているうえに、色斑が少なく、大型液晶表示装置に特に好ましく用いられる。

[0037] 以上のようにして得られた偏光子は、通常、その両面又は片面に保護フィルムが貼合されて偏光板として使用される。貼合する際に用いられる接着剤としては、ＰＶＡ系の接着剤やウレタン系の接着剤などを挙げることができるが、中でもＰＶＡ系の接着剤が好ましく用いられる。

[0038] 以下、図面を適宜参照しながら、本発明のロール状偏光板ないし枚葉状偏光板を更に詳細に説明する。

[0039] 図１に、ロール状偏光板ないし枚葉状偏光板の層構成の一例を断面模式図で示す。

[0040] 図１に示す例では、偏光子１の片面に透明樹脂フィルムからなる偏光子保護フィルム２が貼合され、偏光子１のもう片面には、位相差フィルム３が貼

合され、更にその表面に外側粘着剤層６が設けられて、偏光板７が構成されている。そして、偏光子保護フィルム２の表面には剥離可能なプロテクトフィルム４が貼合され、外側粘着剤層６の表面にはセパレートフィルム５が貼合されて、ロール状偏光板ないし枚葉状偏光板８が構成されている。

[0041] 図１には、偏光子１の前記他面側に設けられる粘着剤層が１層の例を示したが、例えば、位相差フィルム３を２枚以上積層して、広帯域の円偏光板とすることもあり、その場合には、位相差フィルム同士も粘着剤層を介して貼合されることになるので、粘着剤層は２層以上となる。このような場合でも、最も外側の粘着剤層６の表面にセパレートフィルム５が貼合される。

[0042] ロール状偏光板ないし枚葉状偏光板８において、偏光子保護フィルム２の外側のプロテクトフィルム４や、位相差フィルム３の外側のセパレートフィルム５は、枚葉状偏光板８を検査するときや、枚葉状偏光板８を運送したり保管したりするときに、偏光板７や粘着剤層６を保護する目的で設けられる。

[0043] すなわち、プロテクトフィルム４は、偏光板７の表面を保護する目的で設けられ、偏光板７を液晶セルに貼合する面と反対側になる。このプロテクトフィルム４は、偏光板７を液晶セルに貼り合わせた後、剥離除去される。

[0044] また、セパレートフィルム５は、粘着剤層６をカバーする目的でその上に設けられ、この粘着剤層６は、枚葉状偏光板８を液晶セルや他の光学部材に貼合する面側となる。そして、その上に設けられたセパレートフィルム５は、液晶セルや他の光学部材へ貼合する直前に剥離除去される。

[0045] プロテクトフィルム４は通常、透明な基材樹脂フィルムの表面に粘着剤層を設けたもので構成される。また、セパレートフィルム５は通常、離型処理が施された透明樹脂フィルムで構成され、その離型処理面が粘着剤層６に貼り合わされる。プロテクトフィルム４やセパレートフィルム５を構成する樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートの如きポリエステルからなるフィルムなどを用いることができる。

[0046] 本発明では、上記のプロテクトフィルム４及びセパレートフィルム５がそれぞれ貼合された偏光板をロール状に巻き取るとき、図３に一部を拡大して表す断面模式図で示すように、プロテクトフィルム４が内側、セパレートフィルム５が外側となるようにして巻き取る。

[0047] ＜セルロースエステルフィルム＞

本発明に係るセルロースエステルフィルムは、炭素数が２～４の範囲内にあるアシル置換基を有し、かつアシル基置換度が２．０～２．５の範囲内であるセルロースエステルを含有することを特徴とする。

[0048] 本発明に係るセルロースエステルは、ヒドロキシ基（水酸基）残度（ＤＲ）が０．５～１．０のセルロースエステルであるが、当該ヒドロキシ基（水酸基）残度（ＤＲ）は０．５～０．８がより好ましい。

[0049] ここでいう「ヒドロキシ基（水酸基）残度（ＤＲ）」は、セルロースを構成する無水グルコースの有する３個のヒドロキシ基（水酸基）のうち、エステル化していないヒドロキシ基（水酸基）の数（平均値）を示す。つまり、セルロースのエステル化度（置換度ともいう。）を用いて、ヒドロキシ基（水酸基）残度（ＤＲ）＝３－エステル化度と表される。

[0050] また、セルロースエステルの置換度は酢化度で表され、セルロースエステルの平均酢化度は、セルロース単位質量あたりの結合酢酸量を表し、ＡＳＴＭ：Ｄ－８１７－９６（セルロースアセテート等の試験方法）に従い測定し、計算で求めることができる。

[0051] 本発明に用いられるセルロースエステルの数平均分子量（Ｍｎ）は、３００００～３０００００の範囲が、得られるフィルムの機械的強度が強く好ましい。更に５００００～２０００００のものが好ましく用いられる。

[0052] セルロースエステルの重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）の比Ｍｗ／Ｍｎの値は、１．４～３．０であることが好ましい。

[0053] セルロースエステルの重量平均分子量Ｍｗ、数平均分子量Ｍｎは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて測定した。

[0054] 測定条件は以下の通りである。

[0055] 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＝１０００００～５００の１３サンプルによる校正曲線を使用した。１３サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

[0056] 本発明に係るセルロースエステルの原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ、ケナフなどを挙げることができる。またそれらから得られたセルロースエステルはそれぞれ任意の割合で混合使用することができる。

[0057] 本発明に係るセルロースエステルは、公知の方法により製造することができる。具体的には特開平１０－４５８０４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。

[0058] 市販品としては、ダイセル化学工業（株）製のＬ２０、Ｌ３０、Ｌ４０、Ｌ５０、イーストマンケミカル社のＣａ３９８－３、Ｃａ３９８－６、Ｃａ３９８－１０、Ｃａ３９８－３０、Ｃａ３９４－６０Ｓが挙げられる。

[0059] 本発明に係るセルロースエステルフィルムに含まれるカルシウム及びマグネシウムの総量（ｐｐｍ）と酢酸量（ｐｐｍ）は下記関係式（１）を満たすことが好ましい。

[0060] 関係式（１）：１≦（酢酸量（ｐｐｍ））／（カルシウム及びマグネシウムの総量（ｐｐｍ））≦３０

カルシウム及びマグネシウムは、セルロースエステルフィルムの原料となるセルロースエステルに含まれるが、セルロースエステル製造過程に添加さ

れる酸触媒（特に硫酸）を中和・安定化するため、金属酸化物、金属水酸化物、金属塩（無機酸塩、有機酸塩）として添加されてもよい。またセルロースエステルフィルム製膜時に金属酸化物、金属水酸化物、金属塩（無機酸塩、有機酸塩）として添加してもよい。本発明でいうセルロースエステルフィルムに含まれるカルシウム及びマグネシウムの総量（ｐｐｍ）は、それらの合計量を指す。

[0061] また、セルロースエステルは製造過程において、反応溶媒やエステル化剤として無水酢酸、酢酸が用いられる。置換度はエステル化剤の使用量や、反応時間によって調整できる。またエステル化反応が終了してから、必要に応じて、加水分解して、置換度を調整してもよい。未反応の無水酢酸は反応停止剤（水、アルコール、酢酸等）により加水分解され酢酸を生じる。本発明で言うセルロースエステルフィルムに含まれる酢酸量（ｐｐｍ）は、それらの残留酢酸や、遊離酢酸の総量を指す。

[0062] 上記関係式（１）において、カルシウム及びマグネシウムの総量（ｐｐｍ）／酢酸量（ｐｐｍ）は１以上３０以下であることが好ましい。１より小さいとき、カルシウム及びマグネシウム量に対して酢酸量が少ないことを示すが、カルシウム及びマグネシウム金属塩による光散乱が生じ、コントラストを低下させてしまい好ましくない。また３０より大きい時、カルシウム及びマグネシウム量に対して酢酸が過剰量であることを示すが、セルロースエステルを偏光子に貼り合わせた後、酢酸により偏光子の劣化が促進され好ましくない。

[0063] セルロースエステルフィルムに含まれるカルシウム及びマグネシウムの総量は５～１３０ｐｐｍが好ましく、５～８０ｐｐｍがより好ましく、５～５０ｐｐｍが更に好ましい。

[0064] セルロースエステルフィルムに含まれる酢酸量は、２０～５００ｐｐｍが好ましく、２５～２５０ｐｐｍがより好ましく、３０～１５０ｐｐｍが更に好ましい。

[0065] セルロースエステルフィルムに含まれるカルシウム及びマグネシウムの定

量は、公知の方法を用いることができるが、例えば、乾燥したセルロースエステルを完全に燃焼させた後、灰分を塩酸に溶解した前処理を行った上で原子吸光法により測定することができる。測定値は絶乾状態のセルロースエステル１ｇ中のカルシウム及びマグネシウム含有量としてｐｐｍを単位として得られる。

[0066] セルロースエステルフィルムに含まれる酢酸の定量は、公知の方法を用いることができるが、例えば、次のような方法を用いることができる。フィルムを塩化メチレンに溶解し、更にメタノールを加えて再沈殿を行う。上澄み液をろ過し、その上澄み液をガスクロマトグラフィーにて測定することで、酢酸量を得ることができる。

[0067] ＜添加剤＞

本発明に係るセルロースエステルフィルムには、両親媒性添加剤、加水分解防止剤、位相差調整剤、位相差（リターデーション）発現剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、マット剤等の添加剤を含有させることが好ましい。

[0068] （両親媒性添加剤）

本願において、「両親媒性添加剤」とは、相互に溶解しにくい二種の溶媒のそれぞれに溶解する性質を併せ持つ添加剤（化合物）、ある種の溶媒に溶解する部位と溶解しない部位を併せ持つ添加剤（化合物）、又はある種の溶媒に親和する部位と親和しない部位とを併せ持つ添加剤（化合物）をいう。本発明においては、親水性の部分と疎水性の部分とを併せ持つ添加剤（化合物）であることが好ましい。

[0069] 両親媒性添加剤を添加することで、特に、ロール状偏光板にしたときに、ロールの外側と内側での偏光板の保水率が一定になり、枚葉状の偏光板に切りだして表示装置にしたときに、外側の偏光板と内側の偏光板の表示品質が常に一定にできることが分かった。

[0070] 両親媒性添加剤としては、多価アルコールエステル、クエン酸エステル、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両

性界面活性剤、フッ素系界面活性剤、及びシランカップリング剤が好ましく用いられるが、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、クエン酸エステルが特に好ましい。

[0071] 使用量はセルロースエステルに対して０．１～５質量%が好ましく、０．１～２質量%が更に好ましく、特に好ましくは０．１～１質量%未満である。

[0072] 以下、本発明に用いられる両親媒性添加剤について詳細に説明する。

[0073] （１）多価アルコールエステル

多価アルコールエステルとしては、下記のエステルアルコール、ペンタエリスリトールエステル、グリセロールエステル、ジグリセロールエステル、その他の多価アルコールエステルが挙げられる。

[0074] 〈エステルアルコール〉

エステルアルコールとしては、下記一般式（１）で表される化合物が好ましい。

[0075] 一般式（１）：（ＨＯ）$_m$－Ａ－（－Ｏ－ＣＯ－Ｒ）$_n$

式中、Ａは多価（ｍ＋ｎ価）で炭素原子数３～２０の連結基であり、Ｒは脂肪族基又は芳香族基であり、ｍは１～５の整数であり、ｎは１～５の整数であり、そしてｍ＋ｎは３～１０の整数である。

[0076] Ａは、炭素原子数が３～１８の連結基であることが好ましい。連結基は、炭化水素基（脂肪族基又は芳香族基）あるいは炭化水素基をエーテル結合で連結した分子構造を有することが好ましい。連結基は、多価アルコールの残基であることが好ましい。連結基の例には、グリセリン残基、エリスリトール残基、アラビトール残基、マニトール残基、トリメチロールプロパン残基、ペンタエリスリトール残基、ジトリメチロール残基、ジペンタエリスリトール残基、ソルビトール残基、ソルビタン残基、ブタン－１，２，３－トリオール残基及びペンタン－２，３，４－トリオール残基が含まれる。グリセリン残基、トリメチロールプロパン残基及びペンタエリスリトール残基が好ましい。

[0077] Ｒは、脂肪族基又は芳香族基である。脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基又は置換アルキニル基を意味する。アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。置換アルキル基、置換アルケニル基及び置換アルキニル基のアルキル部分、アルケニル部分及びアルキニル部分は、それぞれ、アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基と同様である。置換アルキル基、置換アルケニル基及び置換アルキニル基の置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシ、ホルミル、カルボキシ、アミノ、カルバモイル、スルファモイル、芳香族基及び複素環基が含まれる。芳香族基は、アリール基又は置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニル又はナフチルであることが好ましい。置換アリール基のアリール部分は、アリール基と同様である。置換アリール基の置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシ、ホルミル、カルボキシ、アミノ、カルバモイル、スルファモイル、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が含まれる。複素環基は、無置換複素環基又は置換複素環基を意味する。複素環基の複素環は、５員環、６員環又はそれらの縮合環であることが好ましい。置換複素環基の置換基の例は、置換アリール基の置換基の例と同様である。

[0078] ｍは１～５の整数であり、１又は２であることが好ましい。ｎは１～５の整数であり、２～５であることが好ましい。ｍ＋ｎは３～１０の整数であり、３～８であることが好ましい。以下にエステルアルコールの具体例を示す。

[0079] １－１ グリセリンモノラウレート

１－２ グリセリンモノステアレート

１－３ グリセリンモノオレート

１－４ グリセリンジカルリレート

１－５ グリセリンモノアセチルモノステアレート

１－６ グリセリンモノアセチルモノオレート

１－７ トリメチロールプロパンモノラウレート

１－８　トリメチロールプロパンモノプロピオニルモノラウレート

１－９　トリメチロールプロパンモノパルミテート

１－１０　トリメチロールプロパンモノアセチルモノパルミテート

１－１１　トリメチロールプロパンモノステアレート

１－１２　トリメチロールプロパンモノアセチルモノオレート

１－１３　ペンタエリスリトールジステアレート

１－１４　ペンタエリスリトールジオレート

１－１５　ペンタエリスリトールジアセチルモノステアレート

１－１６　ペンタエリスリトールジアセチルモノ－１７－ヒドロキシステアレート

１－１７　ジトリメチロールプロパンジアセチルモノステアレート

１－１８　ジトリメチロールプロパンジアセチルモノオレート

１－１９　ジペンタエリスリトールテトラアセチルモノステアレート

１－２０　ジペンタエリスリトールテトラアセチルモノオレート

１－２１　ソルビタンアセチルモノステアレート

１－２２　グリセリンモノ酢酸エステル

１－２３　グリセリンモノプロピオン酸エステル

１－２４　グリセリンモノブチル酸エステル

１－２５　グリセリンモノバレリアン酸エステル

１－２６　グリセリンモノカプロン酸エステル

１－２７　グリセリンモノエナント酸エステル

１－２８　グリセリンモノカプリル酸エステル

１－２９　グリセリンモノペラルゴン酸エステル

１－３０　グリセリンモノカプリン酸エステル

１－３１　グリセリンモノウンデシル酸エステル

１－３２　グリセリンモノトリデシル酸エステル

１－３３　グリセリンモノミリスチン酸エステル

１－３４　グリセリンモノペンタデシル酸エステル

１－３５　グリセリンモノパルミチン酸エステル

１－３６　グリセリンモノマーガリン酸エステル

１－３７　グリセリンモノノナデシル酸エステル

１－３８　グリセリンモノアラキン酸エステル

１－３９　グリセリンモノリノール酸エステル

１－４０　グリセリンモノリノレン酸エステル

１－４１　グリセリンモノアラキドン酸エステル

１－４２　グリセリンモノドコサヘキサエン酸エステル

１－４３　グリセリンモノエイコサペンタエン酸エステル

これらのエステルアルコールは、通常のエステル合成方法で作製される。すなわち、多価アルコールとカルボン酸化合物を、適度な触媒（例えば硫酸等）の存在下で脱水反応させることで得ることもできるし、更には多価アルコールの一部酢酸エステル体とカルボン酸を触媒（硫酸、テトラブトキシチタン等）の存在下でエステル交換することで得ることができる。

[0080] これらのエステルアルコールは、花王（株）より下記商品名で市販されている。

[0081] レオドールＳＰ－Ｌ１０（ソルビタンモノラウレート）、ＳＰ－Ｐ１０（ソルビタンモノパルミテート）、ＳＰ－Ｓ１０Ｖ（ソルビタンモノステアレート）、ＳＰ－Ｓ３０Ｖ（ソルビタントリステアレート）、ＳＰ－Ｏ１０Ｖ（ソルビタンモノオレエート）、ＳＰ－Ｏ３０Ｖ（ソルビタントリオレエート）、ＡＳ－１０（ソルビタンモノスレアレート）、ＡＯ－１０（ソルビタンモノオレエート）、ＡＯ－１５Ｖ（ソルビタンセスキオレエート）、

エマゾールＬ－１０（Ｆ）（ソルビタンモノラウレート）、Ｐ－１０（Ｆ）（ソルビタンモノパルミテート）、Ｓ－１０Ｖ（ソルビタンモノステアレート）、Ｓ－３０Ｖ（ソルビタントリステアレート）、Ｏ－１０Ｖ（ソルビタンモノオレエート）、

レオドールＴＷ－Ｌ１０６（ポリオキシエチレン（６）ソルビタンモノラウレート）、ＴＷ－Ｌ１２０（ポリオキシエチレン（２０）ソルビタンモノ

ラウレート）、ＴＷ－Ｐ１２０（ポリオキシエチレン（２０）ソルビタンモノパルミテート）、ＴＷ－Ｓ１０６（ポリオキシエチレン（６）ソルビタンモノステアレート）、ＴＷ－Ｓ１２０Ｖ（ポリオキシエチレン（２０）ソルビタンモノステアレート）、ＴＷ－Ｓ３２０Ｖ（ポリオキシエチレン（２０）ソルビタントリステアレート）、ＴＷ－Ｏ１０６Ｖ（ポリオキシエチレン（６）ソルビタンモノオレエート）、ＴＷ－Ｏ１２０Ｖ（ポリオキシエチレン（２０）ソルビタンモノオレエート）、ＴＷ－Ｏ３２０Ｖ（ポリオキシエチレン（２０）ソルビタントリオレエート）、

レオドール４３０（ポリオキシエチレン（３０）ソルビトールテトラオレエート）、４４０（ポリオキシエチレン（４０）ソルビトールテトラオレエート）、４６０（ポリオキシエチレン（６０）ソルビトールテトラオレエート）、

レオドールスーパーＳＰ－Ｌ１０（ソルビタンモノラウレート）、ＳＰ－Ｓ１０（ソルビタンモノステアレート）、ＴＷ－Ｌ１２０（ポリオキシエチレン（２０）ソルビタンモノラウレート）、ＴＷ－Ｓ１２０（ポリオキシエチレン（２０）ソルビタンモノステアレート）、ＴＷ－Ｏ１２０（ポリオキシエチレン（２０）ソルビタンモノオレエート）、

エマノーン１１１２（ポリエチレングリコールモノラウレート）、３１９９（ポリエチレングリコールモノステアレート）、４１１０（ポリエチレングリコールモノオレエート）、３２９９（ポリエチレングリコールジステアレート）、３２９９Ｒ（ポリエチレングリコールジステアレート）、３２０１Ｍ（エチレングリコールジステアレート）、

カオーホモラテックスＰＳ－２００Ｖ（プロピレングリコールモノステアレート）、

エキセパールＢＰ－ＤＬ（ポリエチレンビスフェノールＡラウリン酸エステル）、ＰＥ－ＭＯ（ペンタエリスリトールモノオレエート）、ＰＥ－ＭＳ（ペンタエリスリトールモノステアレート）、

エキセルＴ－９５（ステアリン酸モノグリセライド）、Ｔ－９５パウダー

（ステアリン酸モノグリセライド）、ＶＳ－９５（パルミチン酸、ステアリン酸モノグリセライド）、Ｏ－９５Ｒ（オレイン酸モノグリセライド）、Ｐ－４０（ステアリン酸モノジグリセライド）、Ｐ－４０Ｓ（ステアリン酸モノジグリセライド）、１２２Ｖ（ステアリン酸、オレイン酸モノジグリセライド）、２００（ステアリン酸、オレイン酸モノグリセライド）、３００（オレイン酸モノジグリセライド）、

レオドールＭＳ－５０（ステアリン酸モノグリセライド）、ＭＳ－６０（ステアリン酸モノグリセライド）、ＭＳ－１６５Ｖ（ステアリン酸モノグリセライド、自己乳化型）、ＭＯ－６０（オレイン酸モノグリセライド）、

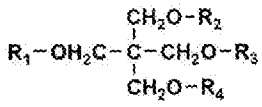
エキセパールＴＧＯ（２－エチルヘキサン酸トリグリセライド）、Ｇ－ＭＢ（ベヘニン酸モノグリセライド）、ホモラテックスＰＴ（カプリル酸モノジグリセライド）、ココナードＲＫ（カプリル酸トリグリセライド）、ＭＬ（$C_8$、$C_{10}$、$C_{12}$脂肪酸トリグリセライド）、ＭＴ（$C_8$、$C_{10}$脂肪酸トリグリセライド）。

[0082] 〈ペンタエリスリトールエステル〉

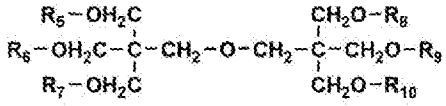
ペンタエリスリトールエステルとしては、下記一般式（２）、（３）で表される化合物が好ましい。

[0083] [化1]

一般式(2)



一般式(3)



[0084] 式中、$R_1$～$R_{10}$は同じでも異なってもよく、水素原子、炭素原子数が２～１８のアシル基、アロイル基、アルキル基又はアリール基を表し、$R_1$～$R_4$は二つ以上が同時に水素原子になることはなく、$R_5$～$R_{10}$は三つ以上が同時

に水素原子になることはない。

[0085] 以下にこれらの化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

[0086] 一般式（２）で表される化合物

| 化合物 | $R_1$ | $R_2$ | $R_3$ | $R_4$ |
|---|---|---|---|---|
| ２－１ | 水素 | アセチル | 同左 | 同左 |
| ２－２ | 水素 | プロパノイル | 同左 | 同左 |
| ２－３ | 水素 | ブチロイル | 同左 | 同左 |
| ２－４ | アセチル | 同左 | 同左 | 同左 |
| ２－５ | プロパノイル | 同左 | 同左 | 同左 |
| ２－６ | ブチロイル | 同左 | 同左 | 同左 |
| ２－７ | ピバロイル | 同左 | 同左 | 同左 |
| ２－８ | デカノイル | アセチル | 同左 | 同左 |
| ２－９ | ヘキサデカノイル | アセチル | 同左 | 同左 |
| ２－１０ | オレオイル | アセチル | 同左 | 同左 |
| ２－１１ | ベンゾイル | プロピオニル | 同左 | 同左 |
| ２－１２ | シンナミル | ブチロイル | 同左 | 同左 |
| ２－１３ | ベンジル | アセチル | 同左 | 同左 |
| ２－１４ | アリール | ブチロイル | 同左 | アセチル |
| ２－１５ | アリール | ベンゾイル | アセチル | アセチル |

一般式（３）で表される化合物

[0087]

[表1]

| 化合物 | $R_5$ | $R_6$ | $R_7$ | $R_8$ | $R_9$ | $R_{10}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3－1 | 水素 | 水素 | アセチル | アセチル | アセチル | アセチル |
| 3－2 | 水素 | 水素 | プロピオニル | プロピオニル | プロピオニル | プロピオニル |
| 3－3 | 水素 | 水素 | ブチロイル | ブチロイル | ブチロイル | ブチロイル |
| 3－4 | 水素 | アセチル | アセチル | アセチル | アセチル | アセチル |
| 3－5 | 水素 | プロピオニル | プロピオニル | プロピオニル | プロピオニル | プロピオニル |
| 3－6 | 水素 | ブチロイル | ブチロイル | ブチロイル | ブチロイル | ブチロイル |
| 3－7 | 水素 | ピバロイル | ピバロイル | ピバロイル | ピバロイル | ピバロイル |
| 3－8 | アセチル | アセチル | アセチル | アセチル | アセチル | アセチル |
| 3－9 | プロピオニル | プロピオニル | プロピオニル | プロピオニル | プロピオニル | プロピオニル |
| 3－10 | ブチロイル | ブチロイル | ブチロイル | ブチロイル | ブチロイル | ブチロイル |
| 3－11 | ピバロイル | ピバロイル | ピバロイル | ピバロイル | ピバロイル | ピバロイル |
| 3－12 | ベンゾイル | アセチル | アセチル | ベンゾイル | アセチル | アセチル |
| 3－13 | オレオイル | アセチル | アセチル | オレオイル | アセチル | アセチル |
| 3－14 | シンナミル | プロピオニル | アセチル | ベンゾイル | ブチロイル | オレオイル |
| 3－15 | オクタデカノイル | アセチル | アセチル | アセチル | アセチル | アセチル |
| 3－16 | デカノイル | アセチル | アセチル | デカノイル | デカノイル | デカノイル |
| 3－17 | メチル | ブチロイル | ブチロイル | t－ブチロイル | ブチロイル | ブチロイル |
| 3－18 | アリール | ブチロイル | ブチロイル | アリール | ブチロイル | ブチロイル |
| 3－19 | クロロベンゾイル | クロロアセチル | クロロアセチル | クロロベンゾイル | クロロアセチル | クロロアセチル |

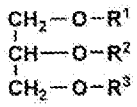
[0088] 〈グリセロールエステル〉

グリセロールエステルとしては、下記一般式（４）で表される化合物が好ましい。

[0089]

[化2]

一般式(4)



[0090] 式中、Ｒ[1]～Ｒ[3]は水素原子又は炭素原子数が２～１８のアシル基を表し、Ｒ[1]～Ｒ[3]の少なくとも二つが炭素原子数が２～１８のアシル基であり、かつＲ[1]～Ｒ[3]の少なくとも一つが炭素原子数が５～１８のアシル基である。

[0091] 以下に、一般式（４）で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0092]

| 化合物 | Ｒ[1] | Ｒ[2] | Ｒ[3] |
|---|---|---|---|
| ４－１ | 水素 | デカノイル | デカノイル |
| ４－２ | ピバロイル | ピバロイル | ピバロイル |
| ４－３ | デカノイル | デカノイル | デカノイル |
| ４－４ | ヘキサデカノイル | ヘキサデカノイル | ヘキサデカノイル |
| ４－５ | アセチル | アセチル | オクタデカノイル |
| ４－６ | アセチル | アセチル | オレオイル |
| ４－７ | アセチル | アセチル | ベンゾイル |
| ４－８ | アセチル | 水素 | オクタデカノイル |
| ４－９ | ピバロイル | 水素 | オレオイル |

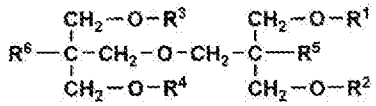
一般式（４）で表されるグリセリドは、グリセリンとカルボン酸又は酸クロリドとのエステル化反応により容易に合成することができる。また、予め合成された、あるいは市販のグリセリド（例えば、グリセリントリアセテート）をカルボン酸とエステル交換することによっても合成することができる。

[0093] 〈ジグリセロールエステル〉

ジグリセロールエステルとしては、下記一般式（５）で表される化合物が好ましい。

[0094] [化3]

一般式(5)



[0095] 式中、Ｒ[1]～Ｒ[4]は、それぞれ炭素原子数が２～１８のアシル基又は水素原子であり、Ｒ[1]～Ｒ[4]の少なくとも三つは炭素原子数が２～１８のアシル基であり、Ｒ[5]及びＲ[6]は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数が１～１８のアルキル基、炭素原子数が２～１８のアルケニル基、炭素原子数が６～１８のアリール基又は炭素原子数が７～１８のアラルキル基である。Ｒ[5]及びＲ[6]は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数が１～１８のアルキル基、炭素原子数が６～１８のアリール基又は炭素原子数が７～１８のアラルキル基であることが好ましく、水素原子、炭素原子数が１～１８のアルキル基又は炭素原子数が７～１８のアラルキル基であることがより好ましく、水素原子又は炭素原子数が１～１８のアルキル基であることが更に好ましく、水素原子又は炭素原子数が１～６のアルキル基（例、メチル、エチル、プロピル）であることが最も好ましい。Ｒ[5]及びＲ[6]は、エチルであることが特に好ましい。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基のアルキル部分は、環状構造よりも鎖状構造を有していることが好ましい。鎖状構造は、分岐を有していてもよい。アリール基及びアラルキル基のアリール部分は、フェニルであることが好ましい。一般式（５）で表される化合物の沸点は、２８０～３５０℃であることが好ましく、３００～３５０℃であることが更に好ましく、３２０～３５０℃であることが最も好ましい。以下に、一般式（５）で表される化合物の具体例を示す。

[0096]

[表2]

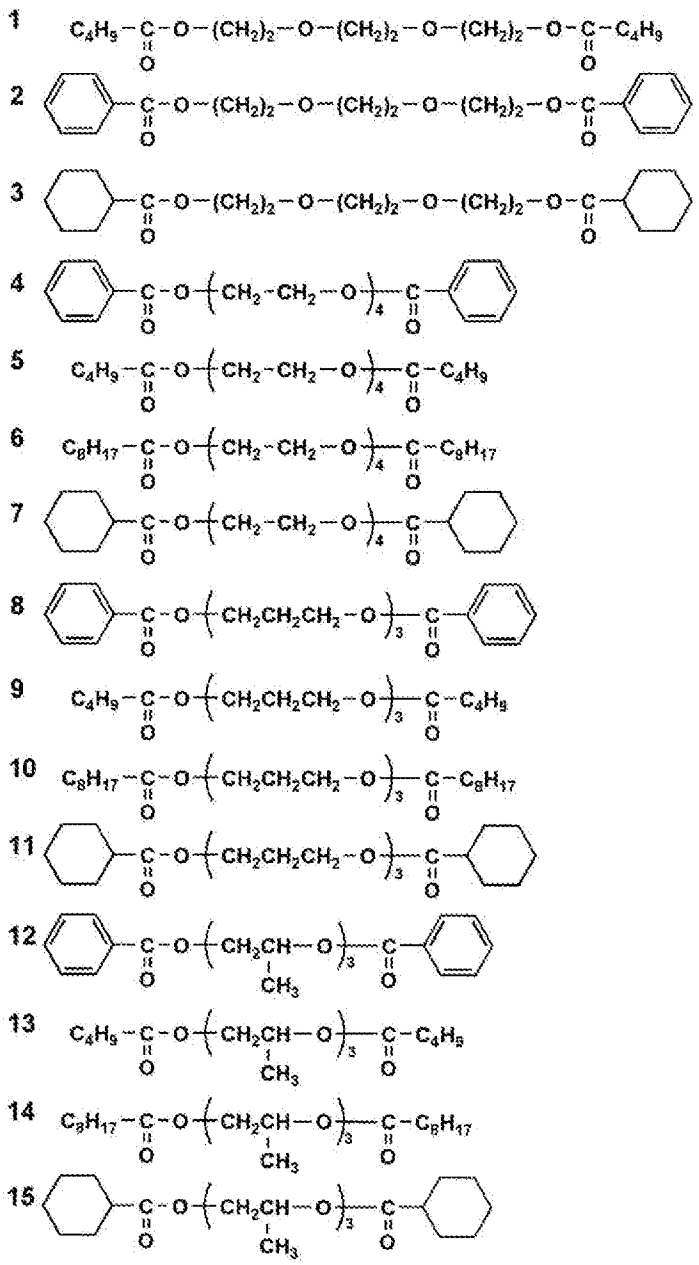
| 化合物 | $R^1$ | $R^2$ | $R^3$ | $R^4$ | $R^5$ | $R^6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5－1 | アセチル | アセチル | アセチル | アセチル | 水素 | 水素 |
| 5－2 | プロピオニル | プロピオニル | プロピオニル | プロピオニル | 水素 | 水素 |
| 5－3 | ブチロイル | ブチロイル | ブチロイル | ブチロイル | 水素 | 水素 |
| 5－4 | アセチル | アセチル | アセチル | アセチル | メチル | メチル |
| 5－5 | アセチル | アセチル | アセチル | アセチル | エチル | エチル |
| 5－6 | アセチル | アセチル | アセチル | アセチル | プロピル | プロピル |
| 5－7 | アセチル | アセチル | アセチル | アセチル | ブチル | ブチル |
| 5－8 | アセチル | アセチル | アセチル | アセチル | ベンジル | ベンジル |
| 5－9 | アセチル | アセチル | アセチル | アセチル | イソプロピル | イソプロピル |
| 5－10 | アセチル | アセチル | ブチロイル | ブチロイル | エチル | エチル |
| 5－11 | アセチル | ピバロイル | ピバロイル | ピバロイル | エチル | エチル |
| 5－12 | アセチル | アセチル | アセチル | ベンゾイル | エチル | エチル |
| 5－13 | アセチル | アセチル | アセチル | オレオイル | エチル | エチル |
| 5－14 | アセチル | アセチル | アセチル | 水素 | エチル | エチル |

[0097] 〈その他の多価アルコールエステル〉

多価アルコールエステルにおけるカルボン酸は一種類でも、二種以上の混合でもよい。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。好ましくは、分子内に芳香環もしくはシクロアルキル環を３つ以上有することが好ましい。

[0098] 多価アルコールエステルの具体例を以下に示す。

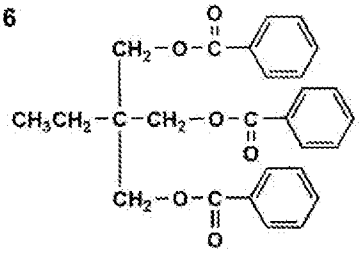
[0099] [化4]



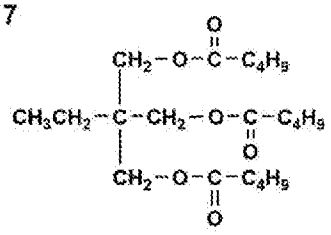
[0100]

[化5]

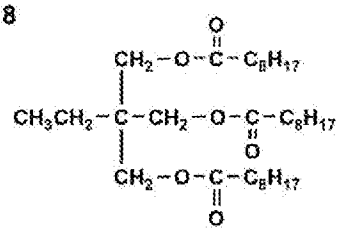
16



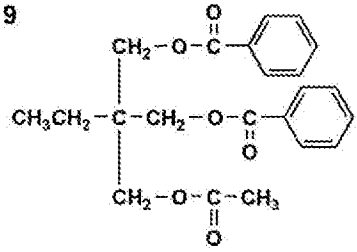
17



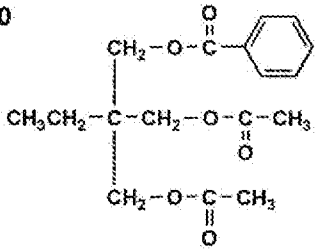
18



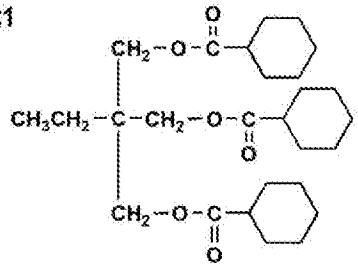
19



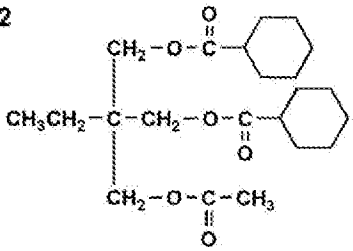
20



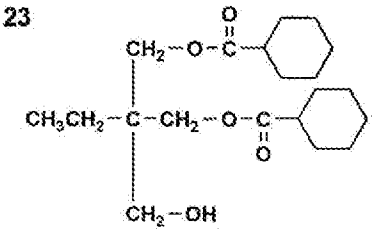
21



22



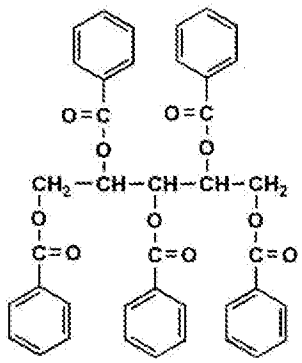
23



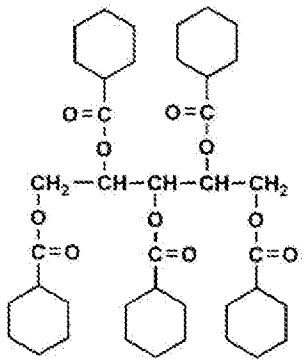
[0101]

[化6]

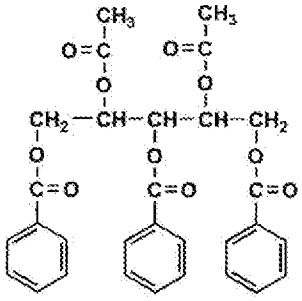
24



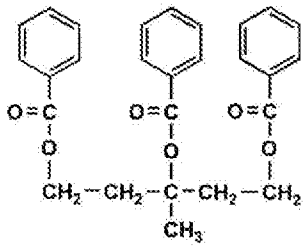
25



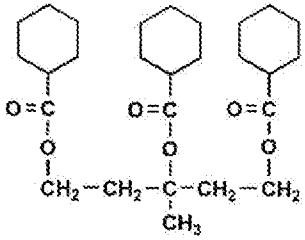
26



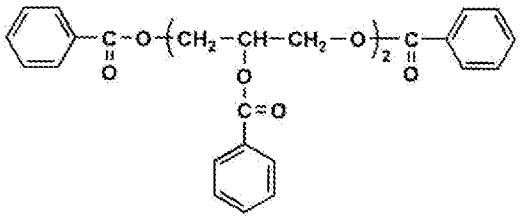
27



28



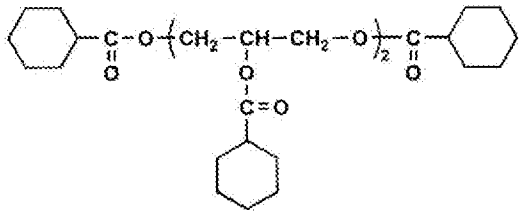
29



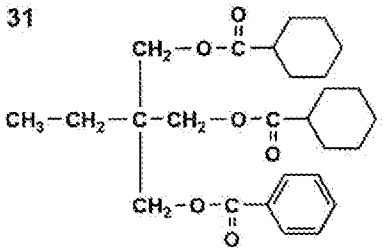
[0102]

[化7]

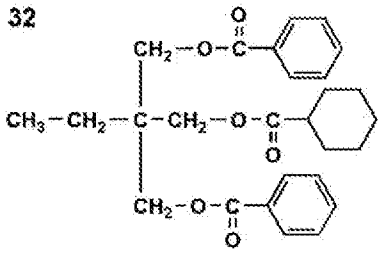
30



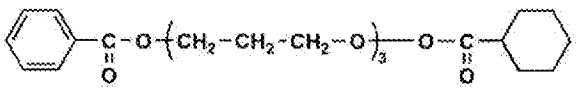
31



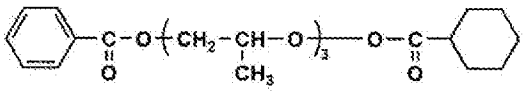
32



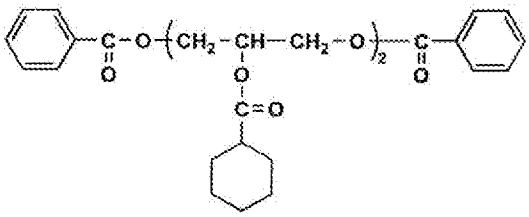
33



34



35



[0103] これらの多価アルコールエステルの種類と使用量は、本発明に係る光学フィルムの透湿度や特に滲出性、密着性等の物理特性に影響し、総合的観点から決まる。

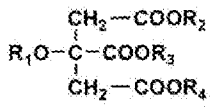
[0104] （２）クエン酸エステル

クエン酸エステルとしては、下記一般式（６）で表される化合物が好ましい。

[0105]

[化8]

一般式(6)



[0106] 式中、$R_1$は水素原子、炭素原子数がアルキル基又は２～１８のアシル基を表し、$R_2$～$R_4$は同じでも異なってもよい。

[0107] 以下に、一般式（６）で表される化合物の具体例を示す。

[0108]

| 化合物 | $R_1$ | $R_2$ | $R_3$ | $R_4$ |
|---|---|---|---|---|
| ６－１ | 水素 | メチル | 同左 | 同左 |
| ６－２ | 水素 | エチル | 同左 | 同左 |
| ６－３ | 水素 | メチル | 同左 | ドデシル |
| ６－４ | 水素 | メチル | 同左 | オレイル |
| ６－５ | 水素 | ブチル | 同左 | 同左 |
| ６－６ | 水素 | ｔ－ブチル | 同左 | 同左 |
| ６－７ | 水素 | シクロヘキシル | 同左 | 同左 |
| ６－８ | 水素 | フルフリル | 同左 | 同左 |
| ６－９ | 水素 | フェニル | 同左 | 同左 |
| ６－１０ | アセチル | メチル | イソプロピル | ドデシル |
| ６－１１ | アセチル | ２－エチルヘキシル | 同左 | 同左 |
| ６－１２ | アセチル | メチル | 同左 | 同左 |
| ６－１３ | アセチル | エチル | 同左 | 同左 |
| ６－１４ | アセチル | ブチル | 同左 | 同左 |
| ６－１５ | アセチル | ｔ－ブチル | 同左 | 同左 |
| ６－１６ | アセチル | シクロヘキシル | 同左 | 同左 |
| ６－１７ | ピパロイル | メチル | 同左 | 同左 |
| ６－１８ | アセチル | 水素 | ブチル | 同左 |
| ６－１９ | アセチル | 水素 | シクロヘキシル | 同左 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ６－２０ | 水素 | 水素 | ブチル | 同左 |
| ６－２１ | 水素 | 水素 | シクロヘキシル | 同左 |
| ６－２２ | メチル | ブチル | ブチル | 同左 |

上記中、６－２、６－５、６－１１、６－１５のような各々ファイザー社の商品名Ｃｉｔｒｏｆｌｅｘ－２、Ｃｉｔｒｏｆｌｅｘ－４、Ｃｉｔｒｏｆｌｅｘ　Ａ－８、Ｃｉｔｒｏｆｌｅｘ　Ａ－４として知られている可塑剤や６－１２、６－１３、６－１４が好ましい。

[0109] （３）ノニオン系界面活性剤

ノニオン系界面活性剤としては、下記一般式（７）で表される化合物が好ましい。

[0110] 一般式（７）：　$R_2-L_2-Q_2$

式中、$R_2$は炭素数８以上の直鎖又は分岐のアルキル基（置換基を有していてもよい）を表し、単素数８～２２のアルキル基が好ましく、特に好ましいのは炭素数１０～１８のアルキル基である。アルキル基は置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、スルホリル基、カルボキシ基等が挙げられる。

[0111] $L_2$は$R_2$と$Q_2$を連結する基を表し、直接結合又は２価の連結基を表し、好ましくは、単結合、－Ｏ－、－ＣＯ－、$-NR_{11}-$、－Ｓ－、$-SO_2-$、－ＰＯ（$OR_{12}$）－、アルキレン基、アリーレン基又はこれらを組み合わせて形成される２価の連結基である。ここで$R_{11}$は、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。$R_{12}$はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。$L_2$としては、直接結合、－Ｏ－、－ＣＯ－、$-NR_{11}-$、－Ｓ－、$-SO_2-$、アルキレン基、アリーレン基を含むことが好ましく、－ＣＯ－、－Ｏ－、$-NR_{11}-$、アルキレン基又はアリーレン基を含んでいる

ことが特に好ましい。$L_2$が、アルキレン基を含む場合、アルキレン基の炭素数は、好ましくは１～１０、より好ましくは１～８、特に好ましくは１～６である。特に好ましいアルキレン基の具体例として、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラブチレン、ヘキサメチレン基等が挙げられる。$L_2$が、アリーレン基を含む場合、アリーレン基の炭素数は、好ましくは６～２４、より好ましくは６～１８、特に好ましくは６～１２である。特に好ましいアリーレン基の具体例として、フェニレン、ナフタレン基等が挙げられる。$L_2$が、アルキレン基とアリーレン基を組み合わせて得られる２価の連結基（即ちアラルキレン基）を含む場合、アラルキレン基の炭素数は、好ましくは７～３４、より好ましくは７～２６、特に好ましくは７～１６である。特に好ましいアラルキレン基の具体例として、フェニレンメチレン基、フェニレンエチレン基、メチレンフェニレン基等が挙げられる。$L_2$として挙げられた基は、適当な置換基を有していてもよい。このような置換基としては先に$R_{11}$における置換基として挙げた置換基と同様なものを挙げることができる。

[0112] $Q_2$はノニオン親水性基を表す。$Q_2$は、ポリオキシエチレンユニット（重合度５～１５０）、ポリグリセリンユニット（重合度３～３０）、親水性糖鎖ユニットから選ばれるノニオン親水性基が好ましく用いられる。特に重合度１０～５０のポリオキシエチレンユニット、重合度５～１５のポリグリセリンユニットに加え、グルコース、アラビノース、フルクトース、ソルビトール、マンノース等の親水性糖鎖ユニットが好ましい。

[0113] 具体的には、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンベヘニルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミン、ポリオキシエチレンオレイルアミン、ポリオキシエチレンステアリン酸ア

ミド、ポリオキシエチレンオレイン酸アミド、ポリオキシエチレンひまし油、ポリオキシエチレンエチレンアビエチルエーテル、ポリオキシエチレンノニンエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレングリセリルモノオレート、ポリオキシエチレングリセリルモノステアレート、ポリオキシエチレンプロピレングリコールモノステアレート、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、ジスチレン化フェノールポリエチレンオキシド付加物、トリベンジルフェノールポリエチレンオキシド付加物、オクチルフェノールポリオキシエチレンポリオキシプロピレン付加物、グリセロールモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等が挙げられる。これらのノニオン性界面活性剤の質量平均分子量は、３００～５００００が好ましく、５００～５０００が特に好ましい。

[0114] （４）アニオン系界面活性剤

アニオン系界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、αオレフィンスルホン酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、Ｎ－メチル－Ｎ－オレイルタウリンナトリウム塩、Ｎ－アルキルスルホ琥珀酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン／無水マレイン酸共重合物の部分鹸化物類、オレフ

ィン／無水マレイン酸共重合物の部分鹸化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が好適に挙げられる。

[0115] 好ましいアニオン界面活性剤としては、前記一般式（７）においてＱ$_2$がアニオン性基を表す化合物が挙げられる。より好ましくは、下記一般式（８）で表される化合物を挙げることができる。

[0116] 一般式（８）：　Ｒ$_3$－Ｌ$_3$－Ｑ$_3$

式中、Ｒ$_3$は炭素数８以上の直鎖又は分岐のアルキル基（置換基を有していてもよい）を表し、単素数８～２２のアルキル基が好ましく、特に好ましいのは単素数１０～１８のアルキル基である。アルキル基は適当な置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、スルホリル基、カルボキシ基等が挙げられる。

[0117] Ｌ$_3$は２価の連結基を表し、好ましくは、下記群から選ばれるユニットを組み合わせて得られる極性部分構造を有する２価の連結基である。

[0118] ユニット：－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＮＲ$_5$－（Ｒ$_5$は炭素数１～５のアルキル基）、－ＯＨ、－ＣＨ＝ＣＨ－、－ＳＯ$_2$－

具体的には、上記一般式（８）中のＬ$_3$において、必ず、上記ユニットの少なくとも１つを含むように構造を選択すればよい。特に好ましいのは、極性部分構造としてエステル基（－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－）、アミド基（－ＣＯＮＲ$_5$－、－ＮＲ$_5$ＣＯ－）、ヒドロキシ基（水酸基）（－ＯＨ）、－ＣＨ＝ＣＨ－を有する場合である。Ｑ$_3$はアニオン親水性基を表し、好ましくは－ＣＯＯＭ、－ＯＳＯ$_3$Ｍ、－Ｐ（＝Ｏ）（ＯＲ$_{21}$）ＯＭ、－ＳＯ$_3$Ｍで表される基（ここでＭはカチオンを、Ｒ$_{21}$はＭ又は単素数１～３のアルキル基を表す）であり、特に好ましいのは－ＳＯ$_3$Ｍである。Ｍはアニオン性基の対カチオンを表し、水素イオン、アルカリ金属イオン（リチウム、ナトリウム、カリ

ウム等）、アンモニウムイオンが好ましい。特に好ましいのは、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンである。

[0119] （５）カチオン系界面活性剤

カチオン系界面活性剤としては、例えば、アルキルアミン塩類、テトラブチルアンモニウムブロミド等の第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体等が挙げられるが、特に、第四級アンモニウム塩類が好ましい。

[0120] （６）両性界面活性剤

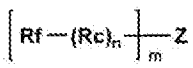
両性界面活性剤としては、例えば、カルボキシベタイン類、アルキルアミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミダゾリン類等が挙げられる。

[0121] （７）フッ素系界面活性剤

フッ素系界面活性剤としては、下記一般式（９）で表される化合物が挙げられる。

[0122] [化9]

一般式(9)



[0123] 式中、Ｒｆはパーフルオロアルキル基を表し、Ｒｃはアルキレン基、Ｚは界面活性を持たせるために必要なアニオン性基、カチオン性基、ベタイン性基又はノニオン性極性基を有する基を表す。ｎは０又は１の整数を表す。ｍは１～３の整数を表す。

[0124] Ｒｆは好ましくは炭素数３～２０のパーフルオロアルキル基を表し、具体例としては、$C_3F_7$－基、$C_4F_9$－基、$C_6F_{13}$－基、$C_8H_{17}$－基、$C_{12}F_{25}$－基、$C_{16}F_{33}$－基等が挙げられる。一般式（９）において、Ｒｆは複数の異なる鎖長のパーフルオロアルキル基を有する化合物の混合物であってもよいし、単一のパーフルオロアルキル基を有する化合物であってもよい。Ｒｆが複数の異なる鎖長のパーフルオロアルキル基を有する化合物の混合物

であるとき、そのパーフルオロアルキル基の鎖長の平均値は、炭素数として４～１０であることが好ましく、４～９であることが特に好ましい。

[0125] Ｒｃはアルキレン基を表す。アルキレン基の炭素数は１以上であるが、２以上であることが好ましく、２０以下であることが好ましい。具体的にはメチレン基、エチレン基、１，２－プロピレン基、１，３－プロピレン基、１，２－ブチレン基、１，４－ブチレン基、１，６－ヘキシレン基、１，２－オクチレン基等が挙げられる。ｎは０又は１の整数を表し、１であることが好ましい。

[0126] ｍは１～３の整数を表し、Ｚがリン酸エステル基でない場合、ｍ＝１が好ましく、Ｚがリン酸エステル基を表す場合、ｍ＝１～３あるいはその混合物を表し、その平均値としては１～２が好ましい。

[0127] Ｚは界面活性を持たせるために必要なアニオン性基、カチオン性基、ベタイン性基又はノニオン性極性基を有する基を表し、これらの基が含まれていれば、Ｒｃとの連結の仕方は特に限定されない。界面活性を持たせるために必要なアニオン性基の例としては、スルホン酸基及びそのアンモニウム又は金属塩、カルボン酸基及びそのアンモニウム又は金属塩、ホスホン酸基及びそのアンモニウム又は金属塩、硫酸エステル基及びそのアンモニウム又は金属塩、リン酸エステル基及びそのアンモニウム又は金属塩が挙げられる。界面活性を持たせるために必要なカチオン性基としてはトリメチルアンモニウムエチル基、トリメチルアンモニウムプロピル基等の４級アルキルアンモニウム基、ジメチルフェニルアンモニウムアルキル基、Ｎ－メチルピリジニウム基等の芳香族アンモニウム基が挙げられる。これらの基には適当な対イオンが存在しており、ハロゲン原子、ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン等が挙げられ、トルエンスルホン酸アニオンが好ましい。界面活性を持たせるために必要なノニオン性極性基としてはポリオキシアルキレン基、多価アルコール基等が挙げられ、好ましくはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシアルキレン基である。ただし、これらの基の末端は水素原子以外の基、例えばアルキル基であっても

よい。

[0128] Ｒｆは好ましくは炭素数４～１６のパーフルオロアルキル基で、より好ましくは炭素数６～１６のパーフルオロアルキル基である。Ｒｃは好ましくは炭素数２～１６の無置換のアルキレン基で、より好ましくは炭素数２～８の無置換のアルキレン基であり、特に好ましいのはエチレン基である。Ｚにおいて、Ｒｃ基と界面活性付与に必要な基との間はどのように結合されていてもよく、直結の他、例えばアルキレン鎖、アリーレン等で結合することができ、これらの基は置換基を有していてもよい。また、これらの基は主鎖又は測鎖にオキシ基、チオ基、スルホニル基、スルホキシド基、スルホンアミド基、アミド基、アミノ基、カルボニル基等が含まれていてもよい。

[0129] 以下に一般式（９）で表されるフッ素系界面活性剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0130]

[化10]

アニオン性

FS－1 $C_8F_{17}CH_2CH_2SO_3^-Li^+$

FS－2 $C_8F_{17}CH_2CH_2SO_3^-Na^+$

FS－3 $C_8F_{17}CH_2CH_2SO_3^-K^+$

FS－4 $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_3^-K^+$

FS－5 $C_{10}F_{21}CH_2CH_2SO_3^-Li^+$

FS－6 $C_8F_{17}CH_2CH_2SCH_2COO^-Na^+$

FS－7 $C_8F_{17}CH_2CH_2OCH_2COO^-K^+$

FS－8 $C_8F_{17}CH_2CH_2SCH_2CH_2COO^-Na^+$

FS－9 $C_8F_{17}CH_2CH_2SCH_2CH_2COO^-Li^+$

FS－10 $C_8F_{17}CH_2COO^-K^+$

FS－11 $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2SO_3^-Na^+$ n＝3－7

FS－12 $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2SO_3^-Li^+$ n＝3－7

FS－13 $C_8F_{17}CH_2CH_2SO_2N(CH_2CH_2O)_4(CH_2)_4SO_3^-Na^+$
$C_3H_7$

FS－14 $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2O(CH_2Ch_2O)_x-(CH_2)_4-SO_3^-Na^+$ n＝1－7,x＝4

FS－15 $C_8F_{17}CH_2CH_2OPO(O^-Na^+)_2$

FS－16 $C_8F_{17}CH_2CH_2SO_2NCH_2COO^-Na^+$
$C_3H_7$

FS－17 $C_8F_{17}CH_2CH_2SO_2NCH_2CH_2OPO(O^-Na^+)_2$
$C_3H_7$

[0131]

[化11]

アニオン性

FS－18 $[F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2O]_xPO(O^-M^+)_y$ $M^+=H^+,NH_4^+,Na^+,Li^+$ $x+y=3,n=1-7$

FS－19 $[F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2O]_xPO(O^-M^+)_y(OCH_2CH_2OH)_z$ $M^+=H^+,NH_4^+,Na^+,Li^+$ $x+y+z=3,n=1-7$

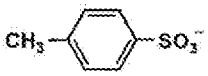
FS－20 $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2SO_3^-M^+$ $M^+=H^+,NH_4^+,Li^+,Na^+,K^+$ $n=1-9$

FS－21 $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_3^-M^+$ $M^+=H^+,NH_4^+,Li^+,Na^+,K^+$

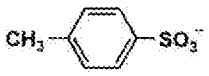
FS－22 $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2SCH_2CH_2COO^-Li^+$ $n=1-9$

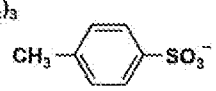
カチオン性

FS－23 $C_8F_{17}CH_2CH_2SO_2NHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$ 

FS－24 $C_6F_{13}CH_2CH_2NHCH_2CH_2N^+(CH_3)_3$ 

FS－25 $C_8F_{17}CH_2CH_2SO_2NHCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2N^+(CH_3)_3$ 

FS－26 $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2SO_2NHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$ $n=1-7$ 

FS－27 $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2SO_2NHCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2N^+(CH_3)_3$ $n=1-7$ 

FS－28 $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$ $n=1-9$

FS－29 $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2NHCH_2CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$ $n=1-7$

[0132]

[化12]

ノニオン性

FS－30 $C_8F_{13}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nH$ n＝5－10

FS－31 $C_8F_{17}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nH$ n＝10－15

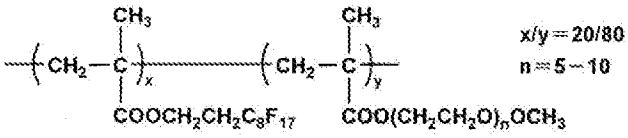
FS－32 $C_8F_{17}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nH$ n＝15－20

FS－33 $C_{10}F_{21}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nH$ n＝15－20

FS－34 $C_8F_{17}CH_2CH_2SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nH$ n＝15

FS－35 $F(CF_2CF_2)_mCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nH$ m＝3～7,n＝5－10

FS－36 $C_8F_{17}CH_2CH_2SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_nH$ n＝5－10

FS－37 

x/y＝20/80
n＝5－10

FS－38 $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$ n＝1－7,x＝0－15

FS－39 $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$ n＝1－9,x＝0－25

FS－40 $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2S(CH_2CH_2O)_xH$ n＝1～9,x＝0－25

FS－41 $C_8F_{17}CH_2CH_2SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$ x＝0－15

ベタイン

FS－42 $C_8F_{17}CH_2CH_2SO_2NH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2CH_2COO^-$

[0133] 一般式（９）で表される化合物は、いわゆるテロマー型のパーフルオロアルキル基含有界面活性剤として広く市販されているものを用いることができ、その例としては、ＤＵＰＯＮＴ（株）製のＺｏｎｙｌ（登録商標）ＦＳＰ，ＦＳＥ，ＦＳＪ，ＮＦ，ＴＢＳ，ＦＳ－６２，ＦＳＡ，ＦＳＫ（以上イオン性）、Ｚｏｎｙｌ（登録商標）９０７５，ＦＳＯ，ＦＳＮ，ＦＳ－３００，ＦＳ－３１０（以上非イオン性）、旭硝子（株）製のＳ－１１１，Ｓ－１１２，Ｓ－１１３，Ｓ－１２１，Ｓ－１３１，Ｓ－１３２，Ｓ－１４１，Ｓ

－１４５、ダイキン工業（株）製のユニダインＤＳ－１０１，ＤＳ－１０２，ＤＳ－２０２，ＤＳ－３０１（以上イオン性）、ＤＳ－４０１，ＤＳ－４０３（以上非イオン性）等を挙げることができる。また、上記の種々の化合物のうちイオン性の界面活性剤は、その使用目的、必要とされる溶解性等によって、イオン交換あるいは中和等の手段で種々の異なる対塩の形で用いることができる。

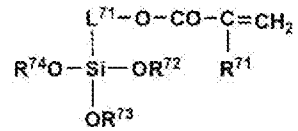
[0134] 一般式（９）で表されるフッ素系界面活性剤は一種のみを使用しても二種以上を併用してもよい。

[0135] （８）シランカップリング剤

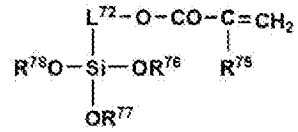
好ましいシランカップッリング剤は、下記一般式（１０）及び（１１）で表される化合物である。

[0136] [化13]

一般式(10)



一般式(11)



[0137] 式中、$R^{71}$及び$R^{75}$は、それぞれ独立に、水素原子又はメチルであり、$R^{76}$は、炭素原子数が１～１０のアルキル基、炭素原子数が６～１０のアリール基、炭素原子数が２～１０のアルケニル基、炭素原子数が２～１０のアルキニル基又は炭素原子数が７～１０のアラルキル基であり、$R^{72}$、$R^{73}$、$R^{74}$、$R^{77}$及び$R^{78}$は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～６のアルキル基又は炭素原子数が２～６のアシル基であり、$L^{71}$及び$L^{72}$は、それぞれ独立に二価の連結基である。

[0138] 一般式（１１）において、$R^{76}$は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～１０のアルキル基、炭素原子数が６～１０のアリール基、炭素原子数が２～１

０のアルケニル基、炭素原子数が２～１０のアルキニル基又は炭素原子数が７～１０のアラルキル基である。

[0139] 一般式（１０）及び（１１）において、$R^{72}$、$R^{73}$、$R^{74}$、$R^{77}$及び$R^{78}$は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～６のアルキル基又は炭素原子数が２～６のアシル基である。

[0140] 一般式（１０）及び（１１）において、$L^{71}$及び$L^{72}$はアルキレン基であることが好ましく、炭素原子数が１～１０のアルキレン基であることが更に好ましく、炭素原子数が１～６のアルキレン基であることが最も好ましい。

[0141] （９）バインダーポリマー

バインダーポリマーは、飽和炭化水素又はポリエーテルを主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることが更に好ましい。バインダーポリマーは架橋していることが好ましい。飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架橋しているバインダーポリマーを得るためには、二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いることが好ましい。二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ジクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、１，２，３－シクロヘキサンテトラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート、ビニルベンゼン及びその誘導体（例、１，４－ジビニルベンゼン、４－ビニル安息香酸－２－アクリロイルエチルエステル、１，４－ジビニルシクロヘキサノン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）

及びメタクリルアミドが含まれる。ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポシキ化合物の開環重合反応により合成することが好ましい。

[0142] （１０）その他

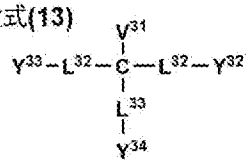
その他の両親媒性添加剤として、下記一般式（１２）～（２０）で表される化合物を用いることができる。

[0143] [化14]

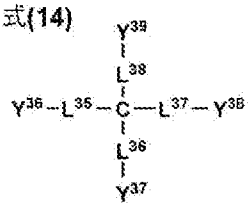
一般式(12)



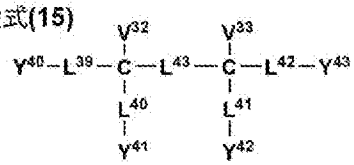
一般式(13)



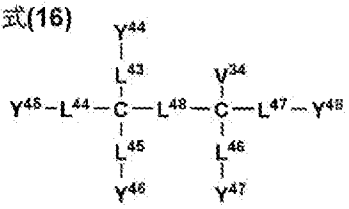
一般式(14)



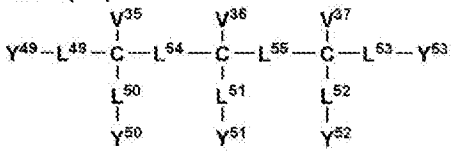
一般式(15)



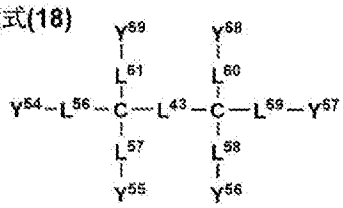
一般式(16)



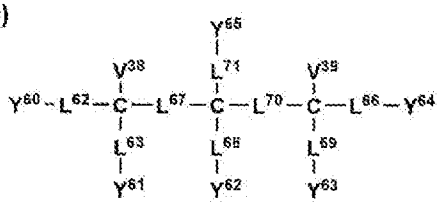
一般式(17)



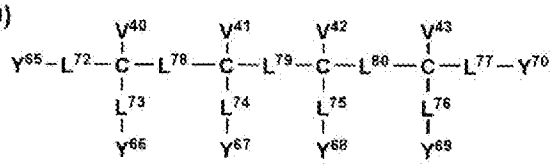
一般式(18)



一般式(19)



一般式(20)



[0144] 一般式（１２）～（２０）において、Ｙ$^{31}$～Ｙ$^{70}$はそれぞれ独立に、エステル基、アルコキシカルボニル基、アミド基、カルバモイル基又はヒドロキ

シ基を表す。エステル基としては、好ましくは炭素数が１～し２０、更に好ましくは炭素数が１～１６、特に好ましくは、炭素数が１～１２であり、例えば、アセトキシ、エチルカルボニルオキシ、プロピルカルボニルオキシ、ｎ－ブチルカルボニルオキシ、ｉｓｏ－ブチルカルボニルオキシ、ｔ－ブチルカルボニルオキシ、ｓｅｃ－ブチルカルボニルオキシ、ｎ－ペンチルカルボニルオキシ、ｔ－アミルカルボニルオキシ、ｎ－ヘキシルカルボニルオキシ、シクロヘキシルカルボニルオキシ、１－エチルペンチルカルボニルオキシ、ｎ－ヘプチルカルボニルオキシ、ｎ－ノニルカルボニルオキシ、ｎ－ウンデシルカルボニルオキシ、ベンジルカルボニルオキシ、１－ナフタレンカルボニルオキシ、２－ナフタレンカルボニルオキシ、１－アダマンタンカルボニルオキシ等が挙げられる。アルコキシカルボニル基としては、好ましくは炭素数が１～し２０、更に好ましくは炭素数が１～１６、特に好ましくは、炭素数が１～１２であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ｎ－プロピルオキシカルボニル、イソプロピルオキシカルボニル、ｎ－ブトキシカルボニル、ｔ－ブトキシカルボニル、ｉｓｏ－ブチルオキシカルボニル、ｓｅｃ－ブチルオキシカルボニル、ｎ－ペンチルオキシカルボニル、ｔ－アミルオキシカルボニル、ｎ－ヘキシルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、２－エチルヘキシルオキシカルボニル等、１－エチルプロピルオキシカルボニル、ｎ－オクチルオキシカルボニル、３，７－ジメチル－３－オクチルオキシカルボニル、３，５，５－トリメチルヘキシルオキシカルボニル、４－ｔ－ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル、２，４－ジメチルペンチル－３－オキシカルボニル、１－アダマンタンオキシカルボニル、２－アダマンタンオキシカルボニル、ジシクロペンタジエニルオキシカルボニル、ｎ－デシルオキシカルボニル、ｎ－ドデシルオキシカルボニル、ｎ－テトラデシルオキシカルボニル、ｎ－ヘキサデシルオキシカルボニル等が挙げられる。アミド基としては、好ましくは炭素数が１～２０、更に好ましくは炭素数が１～１６、特に好ましくは、炭素数が１～１２であり、例えば、アセタミド、エチルカルボキサミド、ｎ－プロピルカルボキ

サミド、イソプロピルカルボキサミド、ｎ－ブチルカルボキサミド、ｔ－ブチルカルボキサミド、ｉｓｏ－ブチルカルボキサミド、ｓｅｃ－ブチルカルボキサミド、ｎ－ペンチルカルボキサミド、ｔ－アミルカルボキサミド、ｎ－ヘキシルカルボキサミド、シクロヘキシルカルボキサミド、１－エチルペンチルカルボキサミド、１－エチルプロピルカルボキサミド、ｎ－ヘプチルカルボキサミド、ｎ－オクチルカルボキサミド、１－アダマンタンカルボキサミド、２－アダマンタンカルボキサミド、ｎ－ノニルカルボキサミド、ｎ－ドデシルカルボキサミド、ｎ－ペンタカルボキサミド、ｎ－ヘキサデシルカルボキサミド等が挙げられる。カルバモイル基としては、好ましくは炭素数が１～２０、更に好ましくは炭素数が１～１６、特に好ましくは、炭素数が１～１２であり、例えば、メチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、ｎ－プロピルカルバモイル、イソプロピルカルバモイル、ｎ－ブチルカルバモイル、ｔ－ブチルカルバモイル、ｉｓｏ－ブチルカルバモイル、ｓｅｃ－ブチルカルバモイル、ｎ－ペンチルカルバモイル、ｔ－アミルカルバモイル、ｎ－ヘキシルカルバモイル、シクロヘキシルカルバモイル、２－エチルヘキシルカルバモイル、２－エチルブチルカルバモイル、ｔ－オクチルカルバモイル、ｎ－ヘプチルカルバモイル、ｎ－オクチルカルバモイル、１－アダマンタンカルバモイル、２－アダマンタンカルバモイル、ｎ－デシルカルバモイル、ｎ－ドデシルカルバモイル、ｎ－テトラデシルカルバモイル、ｎ－ヘキサデシルカルバモイル等が挙げられる。$Y^{31}$～$Y^{70}$は更に置換基を有していてもよい。

[0145] $V^{31}$～$V^{43}$はそれぞれ独立に水素原子又は、好ましくは炭素数が１～２０、更に好ましくは炭素数が１～１６、特に好ましくは、炭素数が１～１２である脂肪族基を表す。ここで、脂肪族基とは、好ましくは脂肪族炭化水素基であり、更に好ましくは、アルキル基（鎖状、分岐状及び環状のアルキル基を含む。）、アルケニル基又はアルキニル基である。アルキル基としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｔ－アミル、ｎ－ヘキシル、

ｎ－オクチル、デシル、ドデシル、エイコシル、２－エチルヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、２，６－ジメチルシクロヘキシル、４－ｔ－ブチルシクロヘキシル、シクロペンチル、１－アダマンチル、２－アダマンチル、ビシクロ［２．２．２］オクタン－３－イル等が挙げられ、アルケニル基としては、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル、２－シクロペンテン－１－イル、２－シクロヘキセン－１－イル等が挙げられ、アルキニル基としては、例えば、エチニル、プロパルギル等を挙げることができる。$V^{31}$～$V^{43}$は更に置換基を有していてもよい。

[0146] $L^{31}$～$L^{80}$はそれぞれ独立に、原子数０～４０かつ、炭素数０～２０の２価の飽和の連結基を表す。ここで、$L^{31}$～$L^{80}$の原子数が０であるということは、連結基の両端にある基が直接に単結合を形成していることを意味する。$L^{31}$～$L^{77}$の好ましい例としては、アルキレン基（例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、メチルエチレン、エチルエチレン等）、環式の２価の基（例えば、ｃｉｓ－１，４－シクロヘキシレン、ｔｒａｎｓ－１，４－シクロヘキシレン、１，３－シクロペンチリデン等）、エーテル、チオエーテル、エステル、アミド、スルホン、スルホキシド、スルフィド、スルホンアミド、ウレイレン、チオウレイレン等を挙げることができる。これらの２価の基は互いに結合して二価の複合基を形成してもよく、複合置換基の例としては、－（$CH_2$）$_2$O（$CH_2$）$_2$－、－（$CH_2$）$_2$O（$CH_2$）$_2$O（$CH_2$）－、－（$CH_2$）$_2$S（$CH_2$）$_2$－、－（$CH_2$）$_2$O$_2$C（$CH_2$）$_2$－等を挙げることができる。$L^{31}$～$L^{80}$は、更に置換基を有していてもよい。

[0147] 一般式（１２）～（２０）において$Y^{31}$～$Y^{70}$、$V^{31}$～$V^{43}$及び$L^{31}$～$L^{80}$の組み合わせにより形成される化合物の好ましい例としては、クエン酸エステル（例えば、Ｏ－アセチルクエン酸トリエチル、Ｏ－アセチルクエン酸トリブチル、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、Ｏ－アセチルクエン酸トリ（エチルオキシカルボニルメチレン）エステル等

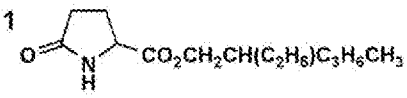
）、オレイン酸エステル（例えば、オレイン酸エチル、オレイン酸ブチル、オレイン酸２－エチルヘキシル、オレイン酸フェニル、オレイン酸シクロヘキシル、オレイン酸オクチル等）、リシノール酸エステル（例えばリシノール酸メチルアセチル等）、セバシン酸エステル（例えばセバシン酸ジブチル等）、グリセリンのカルボン酸エステル（例えば、トリアセチン、トリブチリン等）、グリコール酸エステル（例えば、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、メチルフタリルメチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリ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）、ペンタエリスリトールのカルボン酸エステル（例えば、ペンタエリスリトールテトラアセテート、ペンタエリスリトールテトラブチレート等）、ジペンタエリスリトールのカルボン酸エステル（例えば、ジペンタエリスリトールヘキサアセテート、ジペンタエリスリトールヘキサブチレート、ジペンタエリスリトールテトラアセテート等）、トリメチロールプロパンのカルボン酸エステル類（トリメチロールプロパントリアセテート、トリメチロールプロパンジアセテートモノプロピオネート、トリメチロールプロパントリプロピオネート、トリメチロールプロパントリブチレート、トリメチロールプロパントリピバロエート、トリメチロールプロパントリ（ｔ－ブチルアセテート）、トリメチロールプロパンジ２－エチルヘキサネート、トリメチロールプロパンテトラ２－エチルヘキサネート、トリメチロールプロパンジアセテートモノオクタネート、トリメチロールプロパントリオクタネート、トリメチロールプロパントリ（シクロヘキサンカルボキシレート）等）、特開平１１－２４６７０４公報に記載のグリセロールエステル類、特開２０００－６３５６０号公報に記載のジグリセロールエステル類、特開平１１－９２５７４号公報に記載のクエン酸エステル類、ピロリドンカルボン酸エステル類（２－ピロリドン－５－カルボン酸メチル、２－ピロリドン－５－カルボン酸エチル、２－ピロリドン－５－カルボン酸ブチル、２－ピロリドン－５－カルボン酸２－エチル

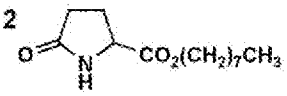
ヘキシル）、シクロヘキサンジカルボン酸エステル（ｃｉｓ－１，２－シクロヘキサンジカルボン酸ジブチル、ｔｒａｎｓ－１，２－シクロヘキサンジカルボン酸ジブチル、ｃｉｓ－１，４－シクロヘキサンジカルボン酸ジブチル、ｔｒａｎｓ－１，４－シクロヘキサンジカルボン酸ジブチル等）、キシリトールカルボン酸エステル（キシリトールペンタアセテート、キシリトールテトラアセテート、キシリトールペンタプロピオネート等）等が挙げられる。

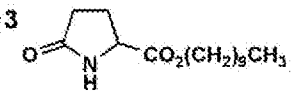
[0148] 以下に一般式（１２）～（２０）で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

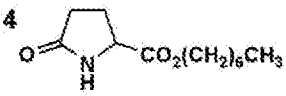
[0149]

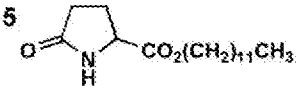
[化15]

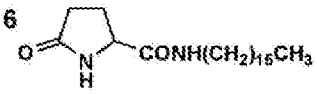
C-1 

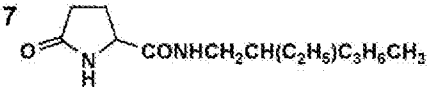
C-2 

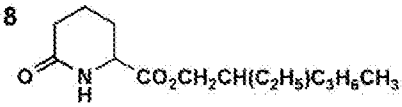
C-3 

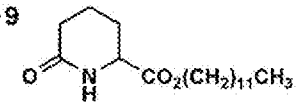
C-4 

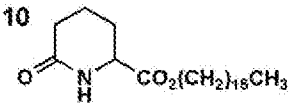
C-5 

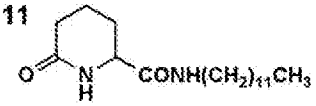
C-6 

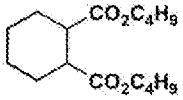
C-7 

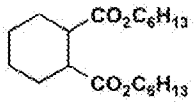
C-8 

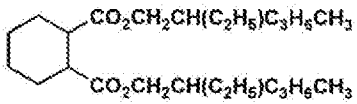
C-9 

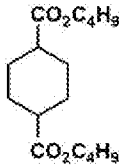
C-10 

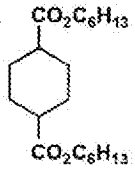
C-11 

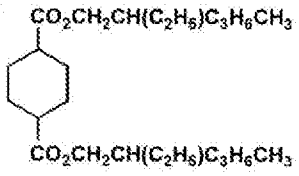
C-12 

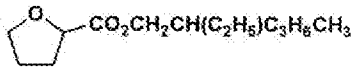
C-13 

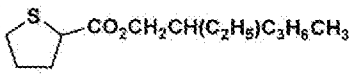
C-14 

C-15 

C-16 

C-17 

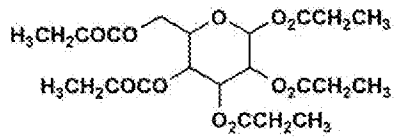
C-18 

C-19 

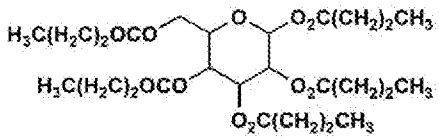
[0150]

[化16]

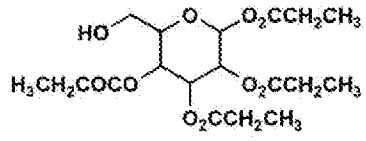
C－20



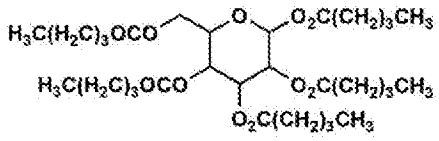
C－21



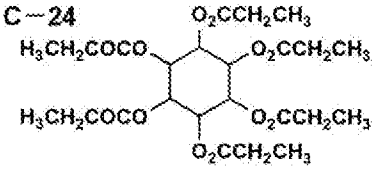
C－22



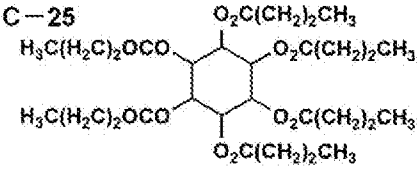
C－23



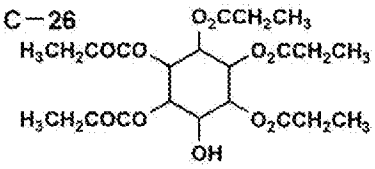
C－24



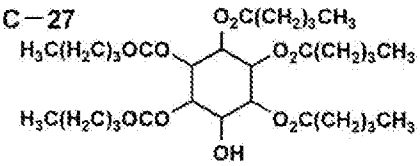
C－25



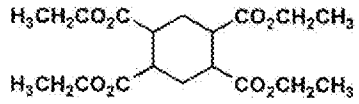
C－26



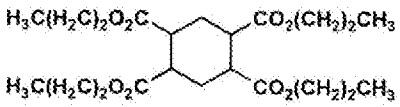
C－27



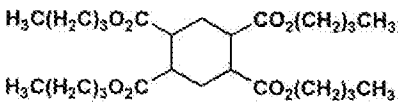
C－28



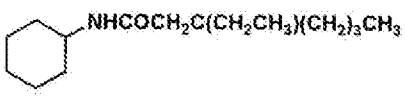
C－29



C－30



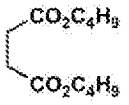
C－31



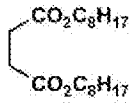
[0151]

[化17]

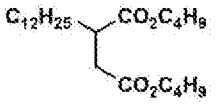
C－32



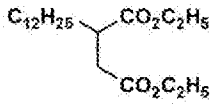
C－33



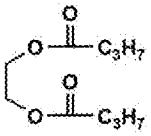
C－34



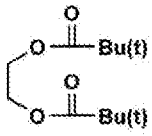
C－35



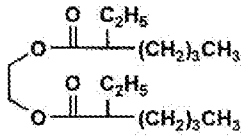
C－36



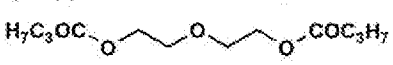
C－37



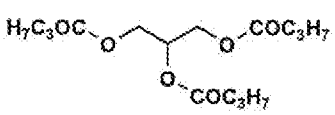
C－38



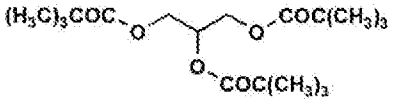
C－39



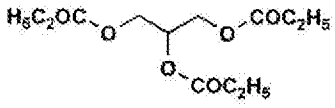
C－40



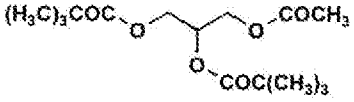
C－41



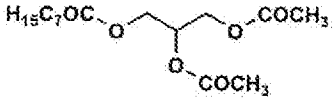
C－42



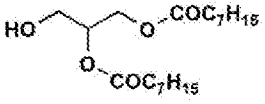
C－43



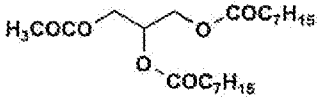
C－44



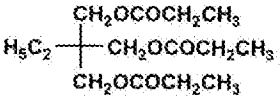
C－45



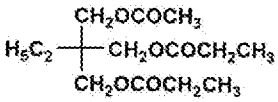
C－46



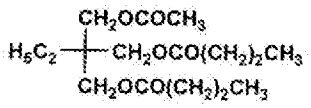
C－47



C－48



C－49



[0152] （加水分解防止剤）

本発明においては、加水分解防止剤として、例えば、ピラノース構造又はフラノース構造の少なくとも一種を１個以上１２個以下有しその構造のＯＨ基の一部がエステル化されたエステル化合物の混合物を好ましく用いることができる。

[0153] ピラノース構造又はフラノース構造の少なくとも一種を１個以上１２個以下有しその構造のＯＨ基のすべてもしくは一部をエステル化したエステル化合物のエステル化の割合としては、ピラノース構造又はフラノース構造内に存在するＯＨ基の７０％以上であることが好ましい。

[0154] 本発明においては、上記エステル化合物を総称して、糖エステル化合物とも称す。

[0155] 本発明に用いられるエステル化合物の例としては、例えば以下のような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。

[0156] グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、キシロース、あるいはアラビノース、ラクトース、スクロース、ニストース、１Ｆ－フラクトシルニストース、スタキオース、マルチトール、ラクチトール、ラクチュロース、セロビオース、マルトース、セロトリオース、マルトトリオース、ラフィノースあるいはケストース挙げられる。

[0157] この他、ゲンチオビオース、ゲンチオトリオース、ゲンチオテトラオース、キシロトリオース、ガラクトシルスクロースなども挙げられる。

[0158] これらの化合物の中で、特にピラノース構造とフラノース構造を両方有する化合物が好ましい。

[0159] 例としては、スクロース、ケストース、ニストース、１Ｆ－フラクトシルニストース、スタキオースなどが好ましく、更に好ましくは、スクロースである。

[0160] ピラノース構造又はフラノース構造中のＯＨ基のすべてもしくは一部をエステル化するのに用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。用いられるカルボン酸は一種類でもよいし、二種以上の混合であってもよい。

[0161] 好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、２－エチル－ヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、

トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、オクテン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

[0162] 好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、酢酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。

[0163] 好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環にアルキル基、アルコキシ基を導入した芳香族モノカルボン酸、ケイ皮酸、ベンジル酸、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を２個以上有する芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができ、より、具体的には、キシリル酸、ヘメリト酸、メシチレン酸、プレーニチル酸、γーイソジュリル酸、ジュリル酸、メシト酸、αーイソジュリル酸、クミン酸、αートルイル酸、ヒドロアトロパ酸、アトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、サリチル酸、ｏーアニス酸、ｍーアニス酸、ｐーアニス酸、クレオソート酸、ｏーホモサリチル酸、ｍーホモサリチル酸、ｐーホモサリチル酸、ｏーピロカテク酸、βーレソルシル酸、バニリン酸、イソバニリン酸、ベラトルム酸、ｏーベラトルム酸、没食子酸、アサロン酸、マンデル酸、ホモアニス酸、ホモバニリン酸、ホモベラトルム酸、ｏーホモベラトルム酸、フタロン酸、ｐークマル酸を挙げることができるが、特に安息香酸、ナフチル酸が好ましい。

[0164] オリゴ糖のエステル化合物を、本発明に係るピラノース構造又はフラノース構造の少なくとも一種を１～１２個を有する化合物として適用できる。

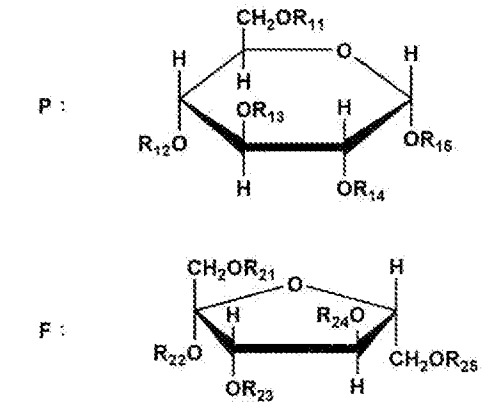
[0165] オリゴ糖は、澱粉、ショ糖等にアミラーゼ等の酵素を作用させて製造されるもので、本発明に適用できるオリゴ糖としては、例えば、マルトオリゴ糖、イソマルトオリゴ糖、フラクトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、キシロオリ

ゴ糖が挙げられる。

[0166] また、前記エステル化合物は、下記一般式（Ａ）で表されるピラノース構造又はフラノース構造の少なくとも一種を１個以上１２個以下縮合した化合物である。ただし、$R_{11}$～$R_{15}$、$R_{21}$～$R_{25}$は、炭素数２～２２のアシル基又は水素原子を、ｍ、ｎはそれぞれ０～１２の整数、ｍ＋ｎは１～１２の整数を表す。

[0167] [化18]

一般式(A)



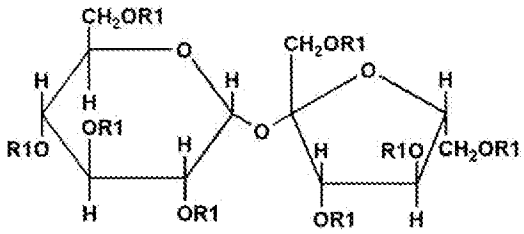

[0168] $R_{11}$～$R_{15}$、$R_{21}$～$R_{25}$は、ベンゾイル基、水素原子であることが好ましい。ベンゾイル基は更に置換基$R_{26}$を有していてもよく、例えばアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、フェニル基が挙げられ、更にこれらのアルキル基、アルケニル基、フェニル基は置換基を有していてもよい。オリゴ糖も本発明に係るエステル化合物と同様な方法で製造することができる。

[0169] 以下に、本発明に係るエステル化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0170]

[化19]

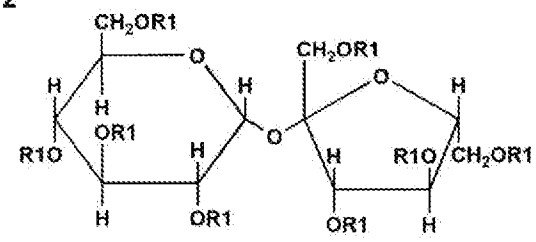
A－1



R1＝ —C(=O)—CH3

平均置換度2.0

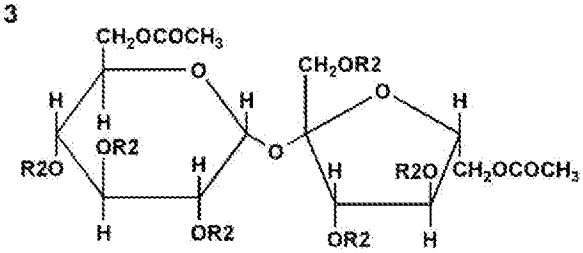
A－2



R1＝ —C(=O)—CH3

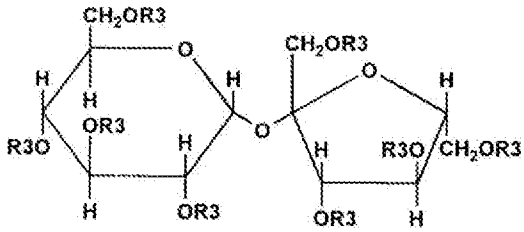
平均置換度7.0

A－3



R2＝ —C(=O)—CHCH3(CH3)

A－4



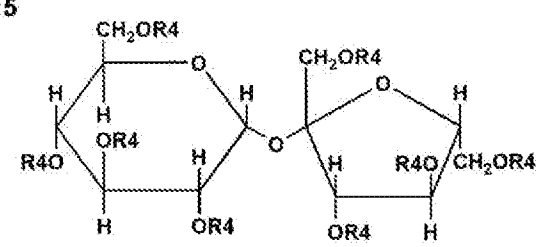
R3＝ —C(=O)—C6H5

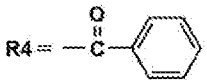
平均置換度7.0

[0171]

[化20]

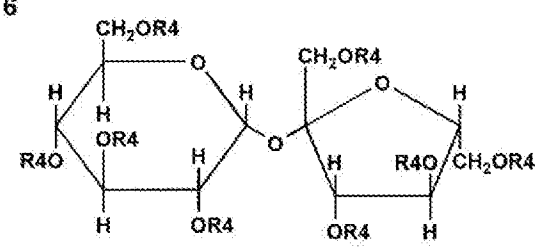
A－5

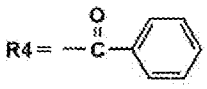




平均置換度6.5

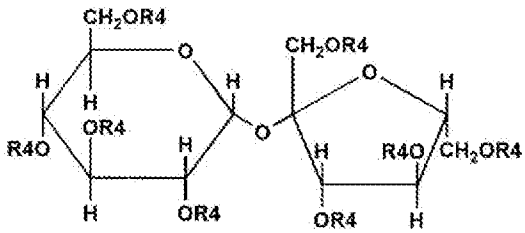
A－6

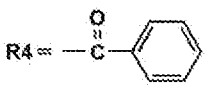




平均置換度5.0

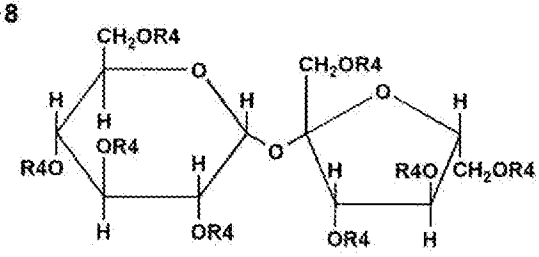
A－7

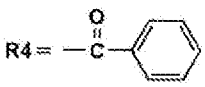




平均置換度8.0

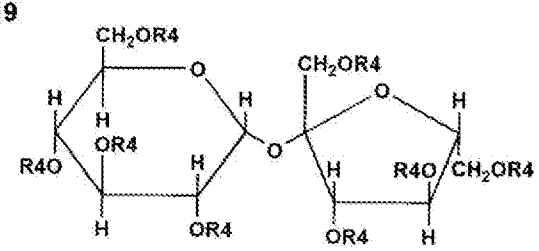
A－8

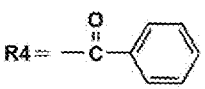




平均置換度5.5

A－9



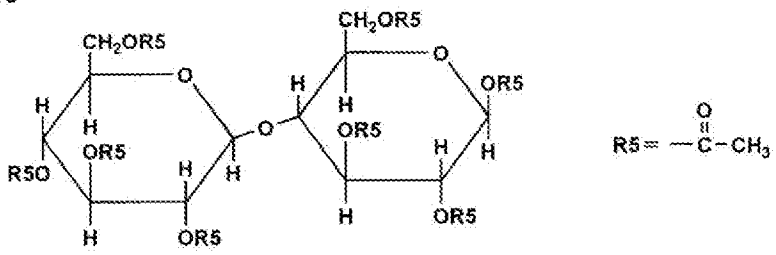


平均置換度6.0

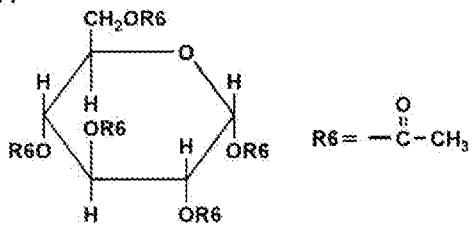
[0172]

[化21]

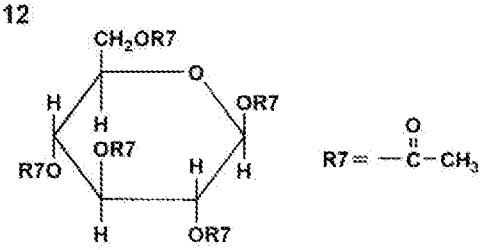
A－10



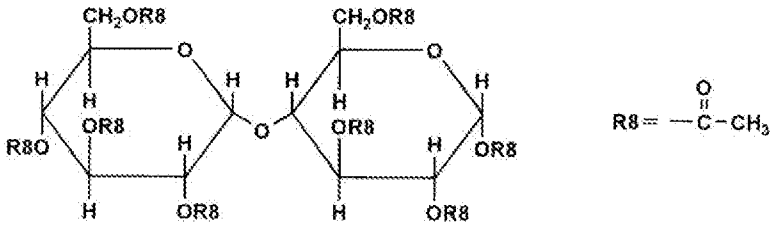

A－11




A－12



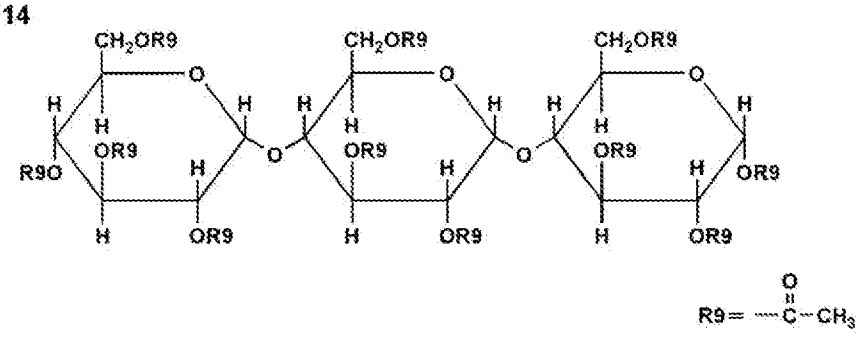

A－13



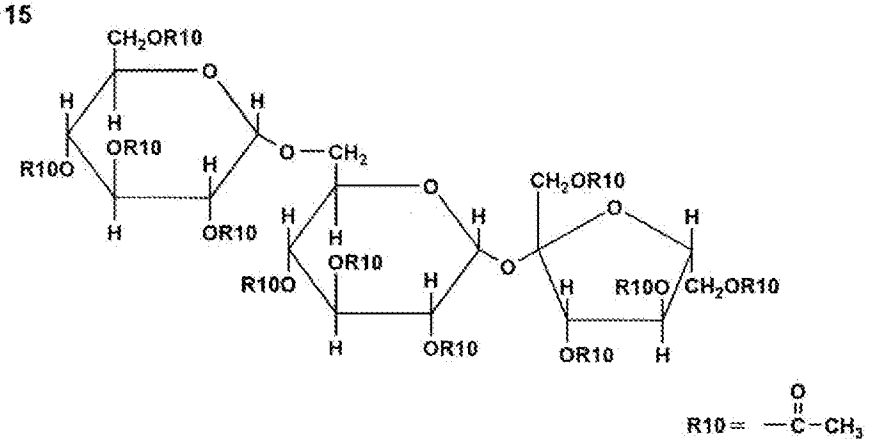

[0173]

[化22]

A－14



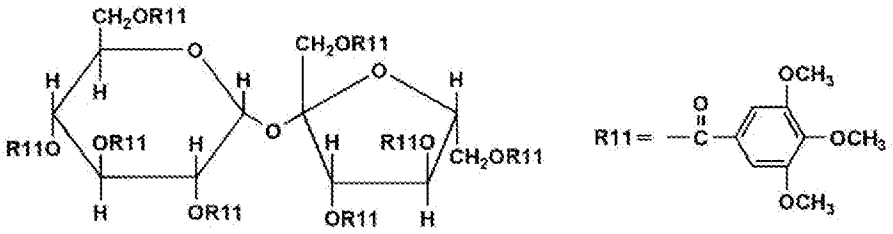

A－15



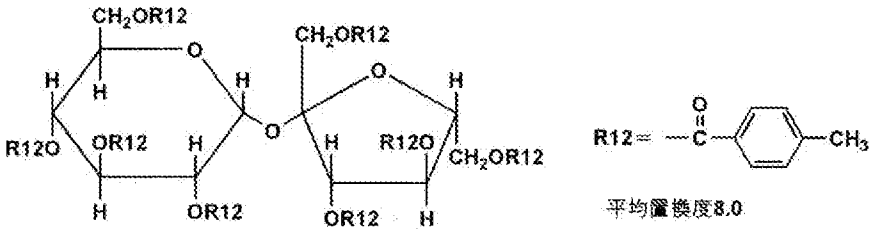

[0174]

[化23]

A－16

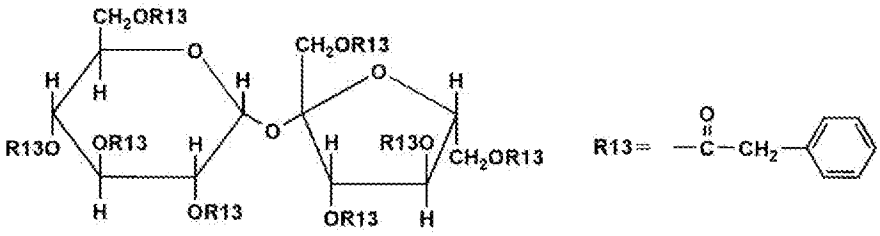



A－17

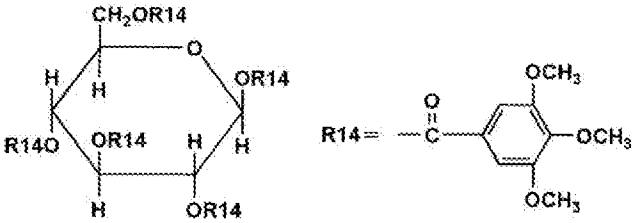



平均置換度8.0

A－18



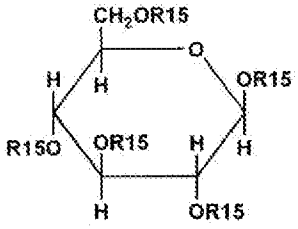

A－19

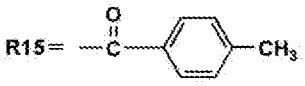



[0175]

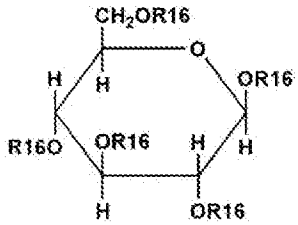
[化24]

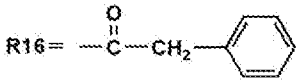
A－20



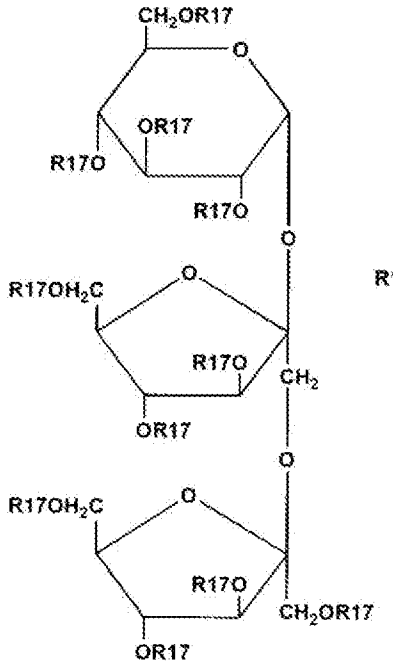



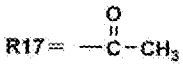

A－21




A－22

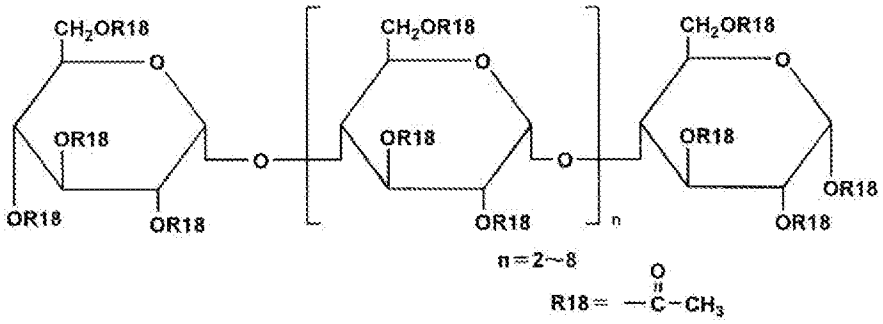


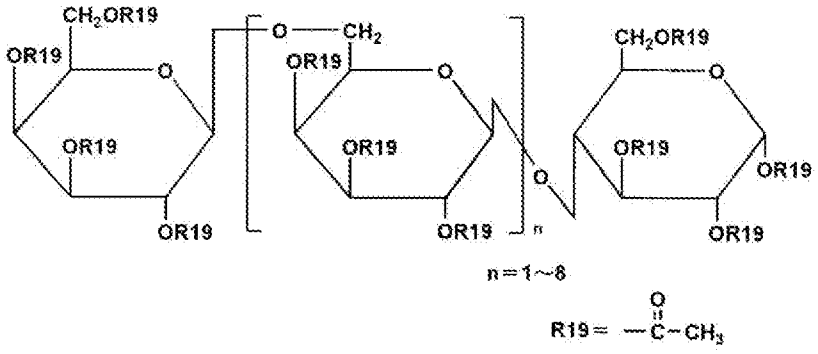

[0176]

[化25]

A－23



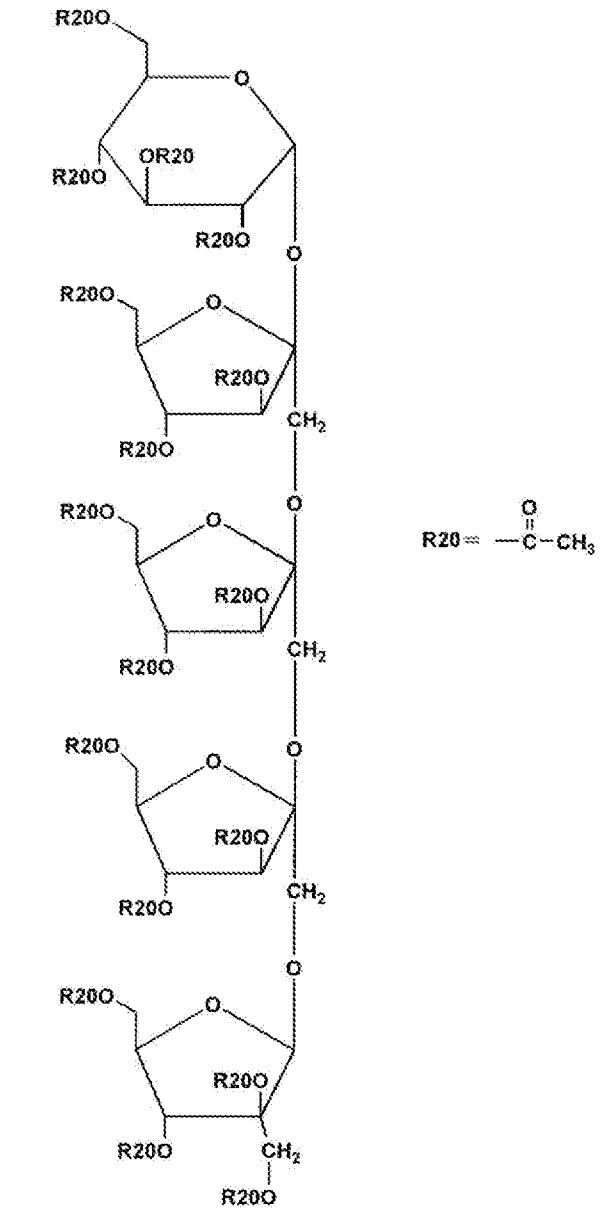

A－24




[0177]

[化26]

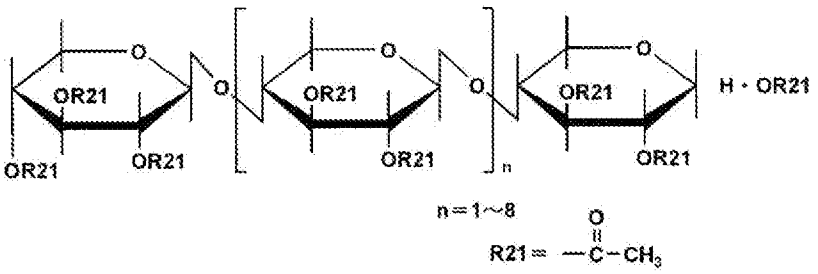
A－25


R20O
O
OR20
R20O
R20O
R20O
O
R20O
O
R20O
R20O
CH2
O
R20O
O
R20O
R20O
CH2
O
R20O
O
R20O
R20O
CH2
O
R20O
O
R20O
R20O
CH2
R20O
R20 = —C—CH3
O

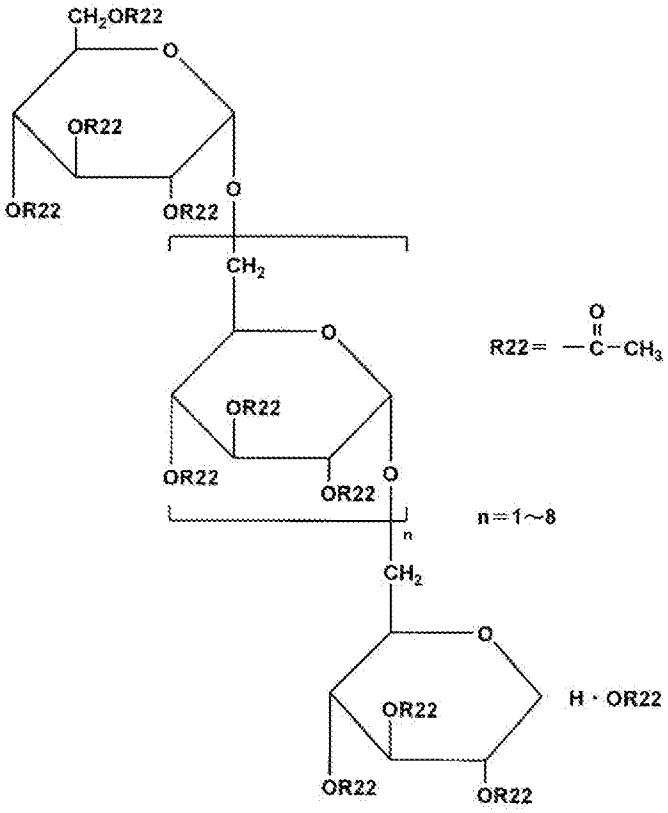
[0178]

[化27]

A－26




A－27




[0179] 本発明に係るセルロースエステルフィルムは、加水分解防止剤をセルロースエステルフィルムの０．５～３０質量%含むことが好ましく、特には、２～１５質量%含むことが好ましく、更に５～１０質量%含むことが好ましい。

[0180] （位相差調整剤）

本発明に用いる位相差調整剤は、樹脂に相応した適度な溶解性が必要であるが、化合物の配向性の観点から、例えば、下記一般式（Ｒ１）で表される

エステル系化合物を好ましく用いることができる。

[0181] 一般式（Ｒ１）：Ｂ－（Ｇ－Ａ）ｎ－Ｇ－Ｂ

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

一般式（Ｒ１）中、Ｂで示されるヒドロキシ基又はカルボン酸残基と、Ｇで示されるアルキレングリコール残基又はオキシアルキレングリコール残基又はアリールグリコール残基、Ａで示されるアルキレンジカルボン酸残基又はアリールジカルボン酸残基とから構成されるものであり、通常のエステル系化合物と同様の反応により得られる。

[0182] 一般式（Ｒ１）で表されるエステル系化合物のカルボン酸成分としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、パラターシャリブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、ノルマルプロピル安息香酸、アミノ安息香酸、アセトキシ安息香酸、脂肪族酸等があり、これらはそれぞれ一種又は二種以上の混合物として使用することができる。

[0183] 一般式（Ｒ１）で表されるエステル系化合物の炭素数２～１２のアルキレングリコール成分としては、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，２－プロパンジオール、２－メチル１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール（３，３－ジメチロールペンタン）、２－ｎ－ブチル－２－エチル－１，３プロパンジオール（３，３－ジメチロールヘプタン）、３－メチル－１，５－ペンタンジオール１，６－ヘキサンジオール、２，２，４－トリメチル１，３－ペンタンジオール、２－エ

チル１，３－ヘキサンジオール、２－メチル１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１２－オクタデカンジオール等があり、これらのグリコールは、一種又は二種以上の混合物として使用される。

[0184] 特に炭素数２～１２のアルキレングリコールがセルロースエステルとの相溶性に優れているため、特に好ましい。

[0185] また、上記一般式（Ｒ１）で表されるエステル系化合物の炭素数４～１２のオキシアルキレングリコール成分としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等があり、これらのグリコールは、一種又は二種以上の混合物として使用できる。

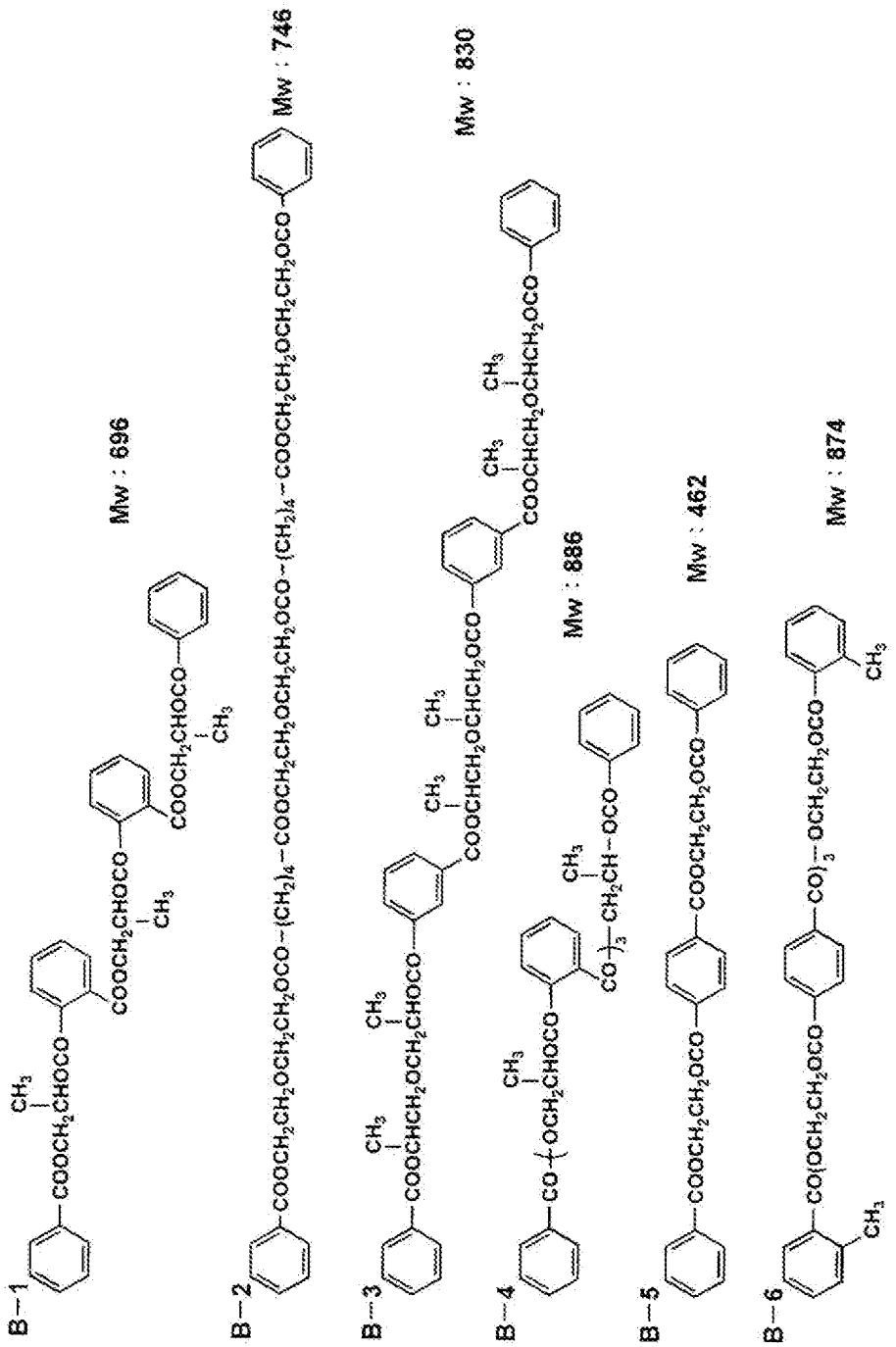
[0186] 一般式（１）で表されるエステル系化合物の炭素数４～１２のアルキレンジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、フマール酸、グルタール酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等があり、これらは、それぞれ一種又は二種以上の混合物として使用される。炭素数６～１２のアリーレンジカルボン酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、１，５ナフタレンジカルボン酸、１，４ナフタレンジカルボン酸等がある。

[0187] 一般式（Ｒ１）で表されるエステル系化合物は、数平均分子量が、好ましくは３００～１５００、より好ましくは４００～１０００の範囲が好適である。また、その酸価は、０．５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、ヒドロキシ（水酸基）価は２５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、より好ましくは酸価０．３ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、ヒドロキシ（水酸基）価は１５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下のものである。

[0188] 以下に、本発明に用いることのできる一般式（Ｒ１）で表されるエステル系化合物の具体的化合物を示すが、本発明はこれに限定されない。

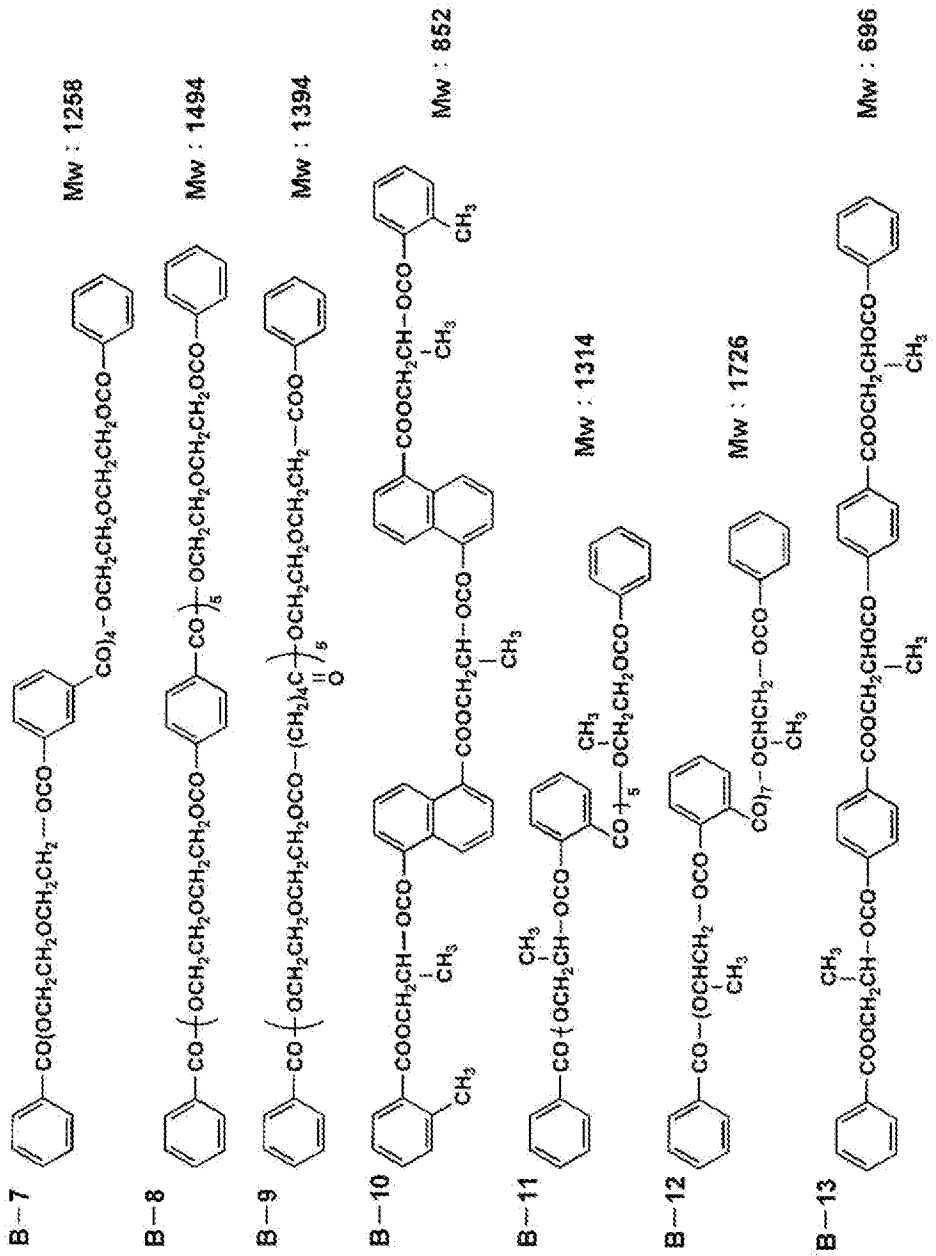
[0189]

[化28]




[0190]

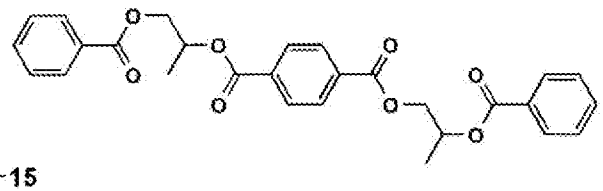
[化29]


B-7
Mw : 1258
B-8
Mw : 1494
B-9
Mw : 1394
B-10
Mw : 852
B-11
Mw : 1314
B-12
Mw : 1726
B-13
Mw : 696

[0191]

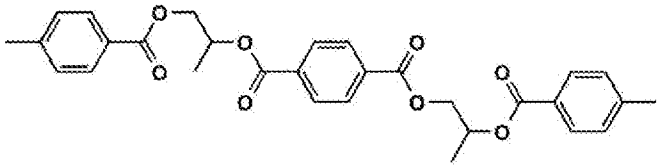
[化30]

B－14



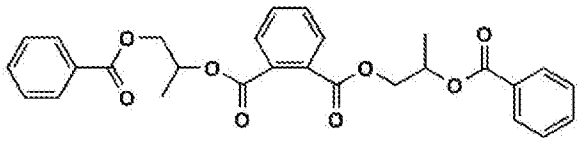
Mw：491

B－15



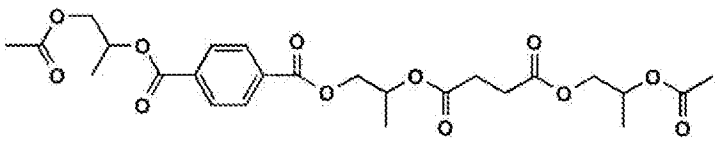
Mw：519

B－16



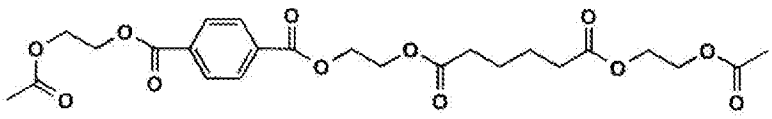
Mw：491

B－17



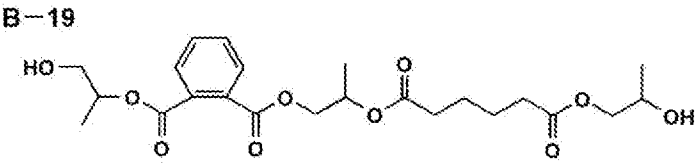
Mw：525

B－18



Mw：510

B－19



Mw：469

[0192] 本発明に係るセルロースエステルフィルムは、位相差調整剤をセルロースエステルフィルムの０．１～３０質量%含むことが好ましく、特には、０．５～１０質量%含むことが好ましい。

[0193] また、本発明に係るフィルムに用いられる位相差調整剤は、その化合物中に繰り返し単位を有するものであり、数平均分子量が７００以上１００００以下のものが好ましい。位相差調整剤は、溶液流延法において、溶媒の揮発速度を速めたり、残留溶媒量を低減するために用いられる。また、溶融製膜法によるフィルムにおいても、位相差調整剤は着色や膜強度劣化を防止する

ために有用な素材である。さらに、本発明に係るフィルムに当該位相差調整剤を添加することは、機械的性質向上、柔軟性付与、耐吸水性付与、水分透過率低減等のフィルム改質の観点で、有用な効果を示す。

[0194] ここで、本発明における位相差調整剤の数平均分子量は、より好ましくは数平均分子量７００以上１００００未満であり、更に好ましくは数平均分子量８００～８０００であり、より更に好ましくは数平均分子量８００～５０００であり、特に好ましくは数平均分子量１０００～５０００である。このような範囲とすることにより、より相溶性に優れる。

[0195] 以下、本発明に用いられる位相差調整剤について、その具体例を挙げながら詳細に説明するが、これらのものに限定されるわけではない。

[0196] 位相差調整剤としては、ポリエステル系ポリマーが好ましく、特に、脂肪族ポリエステル、及び芳香族ポリエステルが好ましい。

[0197] （ポリエステル系ポリマー）

本発明で用いられるポリエステル系ポリマーは、炭素数２～２０の脂肪族ジカルボン酸と炭素数８～２０の芳香族ジカルボン酸の混合物と、炭素数２～１２の脂肪族ジオール、炭素数４～２０のアルキルエーテルジオール及び炭素数６～２０の芳香族ジオールから選ばれる少なくとも一種類以上のジオールとの反応によって得られるものであり、かつ反応物の両末端は反応物のままでもよいが、更にモノカルボン酸類やモノアルコール類又はフェノール類を反応させて、所謂末端の封止を実施してもよい。この末端封止は、特にフリーなカルボン酸類を含有させないために実施されることが、保存性などの点で有効である。本発明に係るポリエステル系ポリマーに使用されるジカルボン酸は、炭素数４～２０の脂肪族ジカルボン酸残基又は炭素数８～２０の芳香族ジカルボン酸残基であることが好ましい。

[0198] 本発明で好ましく用いられる炭素数２～２０の脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸及び１，４－シクロヘキサンジカルボン酸が挙げら

れる。

[0199] また、炭素数８～２０の芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、１，８－ナフタレンジカルボン酸、２，８－ナフタレンジカルボン酸及び２，６－ナフタレンジカルボン酸等がある。

[0200] これらの中でも好ましい脂肪族ジカルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸であり、芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸である。特に好ましくは、脂肪族ジカルボン酸成分としてはコハク酸、グルタル酸、アジピン酸であり、芳香族ジカルボン酸としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸である。

[0201] 本発明では、前述の脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸のそれぞれの少なくとも一種類を組み合わせて用いられるが、その組み合せは特に限定されるものではなく、それぞれの成分を数種類組み合わせても問題ない。

[0202] 高分子量添加剤に利用されるジオール又は芳香族環含有ジオールは、例えば、炭素数２～２０の脂肪族ジオール、炭素数４～２０のアルキルエーテルジオール及び炭素数６～２０の芳香族環含有ジオールから選ばれるものである。

[0203] 炭素原子２～２０の脂肪族ジオールとしては、アルキルジオール及び脂環式ジオール類を挙げることができ、例えば、エタンジオール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、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－トリメチルー１，３－ペンタンジオール、２－エチルー１，３－ヘキサンジオール、２－メチルー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。

[0204] 好ましい脂肪族ジオールとしては、エタンジオール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、２－メチルー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、３－メチルー１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノールであり、特に好ましくはエタンジオール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、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、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノールである。

[0205] 炭素数４～２０のアルキルエーテルジオールとしては、好ましくは、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエチレンエーテルグリコール及びポリプロピレンエーテルグリコールならびにこれらの組み合わせが挙げられる。その平均重合度は、特に限定されないが好ましくは２～２０であり、より好ましくは２～１０であり、更には２～５であり、特に好ましくは２～４である。これらの例としては、典型的に有用な市販のポリエーテルグリコール類としては、カーボワックス（Ｃａｒｂｏｗａｘ）レジン、プルロニックス（Ｐｌｕｒｏｎｉｃｓ）レジン及びニアックス（Ｎｉａｘ）レジンが挙げられる。

[0206] 炭素数６～２０の芳香族ジオールとしては、特に限定されないがビスフェノールＡ、１，２－ヒドロキシベンゼン、１，３－ヒドロキシベンゼン、１，４－ヒドロキシベンゼン、１，４－ベンゼンジメタノールが挙げられ、好ましくはビスフェノールＡ、１，４－ヒドロキシベンゼン、１，４－ベンゼ

ンジメタノールである。

[0207] 本発明においては、特に末端がアルキル基あるいは芳香族基で封止された高分子量添加剤であることが好ましい。これは、末端を疎水性官能基で保護することにより、高温高湿での経時劣化に対して有効であり、エステル基の加水分解を遅延させる役割を示すことが要因となっている。

[0208] 本発明においては、ポリエステル添加剤の両末端がカルボン酸やＯＨ基とならないように、モノアルコール残基やモノカルボン酸残基で保護することが好ましい。

[0209] この場合、モノアルコールとしては炭素数１～３０の置換、無置換のモノアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、イソペンタノール、ヘキサノール、イソヘキサノール、シクロヘキシルアルコール、オクタノール、イソオクタノール、２－エチルヘキシルアルコール、ノニルアルコール、イソノニルアルコール、ｔｅｒｔ－ノニルアルコール、デカノール、ドデカノール、ドデカヘキサノール、ドデカオクタノール、アリルアルコール、オレイルアルコールなどの脂肪族アルコール、ベンジルアルコール、３－フェニルプロパノールなどの置換アルコールなどが挙げられる。

[0210] 好ましく使用され得る末端封止用アルコールは、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、イソペンタノール、ヘキサノール、イソヘキサノール、シクロヘキシルアルコール、イソオクタノール、２－エチルヘキシルアルコール、イソノニルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコールであり、特にはメタノール、エタノール、プロパノール、イソブタノール、シクロヘキシルアルコール、２－エチルヘキシルアルコール、イソノニルアルコール、ベンジルアルコールである。

[0211] また、モノカルボン酸残基で封止する場合は、モノカルボン酸残基として使用されるモノカルボン酸は、炭素数１～３０の置換、無置換のモノカルボン酸が好ましい。これらは、脂肪族モノカルボン酸でも芳香族環含有カルボ

ン酸でもよい。好ましい脂肪族モノカルボン酸について記述すると、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、カプリル酸、カプロン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸が挙げられ、芳香族環含有モノカルボン酸としては、例えば安息香酸、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチル安息香酸、ｐ－ｔｅｒｔ－アミル安息香酸、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を使用することができる。

[0212] 本発明に係る高分子量添加剤の合成は、常法により上記ジカルボン酸とジオール及び／又は末端封止用のモノカルボン酸又はモノアルコール、とのポリエステル化反応又はエステル交換反応による熱溶融縮合法か、あるいはこれら酸の酸クロライドとグリコール類との界面縮合法のいずれかの方法によっても容易に合成し得るものである。これらのポリエステル系添加剤については、村井孝一編者「添加剤　その理論と応用」（株式会社幸書房、昭和４８年３月１日初版第１版発行）に詳細な記載がある。また、特開平０５－１５５８０９号、特開平０５－１５５８１０号、特開平５－１９７０７３号、特開２００６－２５９４９４号、特開平０７－３３０６７０号、特開２００６－３４２２２７号、特開２００７－００３６７９号各公報などに記載されている素材を利用することもできる。

[0213] 以下に、本発明で用いることができるポリエステル系ポリマーの具体例を記すが、本発明で用いることができるポリエステル系ポリマーはこれらに限定されるものではない。

[0214]

[表3]

| | ジカルボン酸 | | | ジオール | | | 末端 | 数平均分子量 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 芳香族ジカルボン酸 | 脂肪族ジカルボン酸 | ジカルボン酸比（モル%） | 脂肪族ジオール | ジオール比（モル%） | | |
| P－1 | － | AA | 100 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 1000 |
| P－2 | － | AA | 100 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 2000 |
| P－3 | － | AA | 100 | プロパンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 2000 |
| P－4 | － | AA | 100 | ブタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 2000 |
| P－5 | － | AA | 100 | ヘキサンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 2000 |
| P－6 | － | AA／SA | 60／40 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 900 |
| P－7 | － | AA／SA | 60／40 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 1500 |
| P－8 | － | AA／SA | 60／40 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 1800 |
| P－9 | － | SA | 100 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 1500 |
| P－10 | － | SA | 100 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 2300 |
| P－11 | － | SA | 100 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 6000 |
| P－12 | － | SA | 100 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 1000 |
| P－13 | PA | SA | 50／50 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 1000 |
| P－14 | PA | SA | 50／50 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 1800 |
| P－15 | PA | AA | 50／50 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 2300 |
| P－16 | PA | SA／AA | 40／30／30 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 1000 |
| P－17 | PA | SA／AA | 50／20／30 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 1500 |
| P－18 | PA | SA／AA | 50／30／20 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 2600 |
| P－19 | TPA | SA | 50／50 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 1000 |
| P－20 | TPA | SA | 50／50 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 1200 |
| P－21 | TPA | AA | 50／50 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 2100 |
| P－22 | TPA | SA／AA | 40／30／30 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 1000 |
| P－23 | TPA | SA／AA | 50／20／30 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 1500 |
| P－24 | TPA | SA／AA | 50／30／20 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 2100 |
| P－25 | PA／TPA | AA | 15／35／50 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 1000 |
| P－26 | PA／TPA | AA | 20／30／50 | エタンジオール | 100 | ヒドロキシ基 | 1000 |

[0215]

[表4]

| | ジカルボン酸 | | | ジオール | | | 末端 | 数平均分子量 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 芳香族ジカルボン酸 | 脂肪族ジカルボン酸 | ジカルボン酸比（モル%） | 脂肪族ジオール | ジオール比（モル%） | | | |
| P－27 | PA／TPA | SA／AA | 15／35／20／30 | エタンジオール | 100 | | ヒドロキシ基 | 1000 |
| P－28 | PA／TPA | SA／AA | 20／30／20／30 | エタンジオール | 100 | | ヒドロキシ基 | 1000 |
| P－29 | PA／TPA | SA／AA | 10／50／30／10 | エタンジオール | 100 | | ヒドロキシ基 | 1000 |
| P－30 | PA／TPA | SA／AA | 5／45／30／20 | エタンジオール | 100 | | ヒドロキシ基 | 1000 |
| P－31 | — | AA | 100 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1000 |
| P－32 | — | AA | 100 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 2000 |
| P－33 | — | AA | 100 | プロパンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 2000 |
| P－34 | — | AA | 100 | ブタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 2000 |
| P－35 | — | AA | 100 | ヘキサンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 2000 |
| P－36 | — | AA／SA | 60／40 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 900 |
| P－37 | — | AA／SA | 60／40 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1000 |
| P－38 | — | AA／SA | 60／40 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 2000 |
| P－39 | — | SA | 100 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1000 |
| P－40 | — | SA | 100 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 3000 |
| P－41 | — | SA | 100 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 5500 |
| P－42 | — | SA | 100 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1000 |
| P－43 | PA | SA | 50／50 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1000 |
| P－44 | PA | SA | 50／50 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1500 |
| P－45 | PA | AA | 50／50 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 2000 |
| P－46 | PA | SA／AA | 40／30／30 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1000 |
| P－47 | PA | SA／AA | 33／33／34 | エタンジオール | 100 | | 安息香酸 | 1000 |
| P－48 | PA | SA／AA | 50／20／30 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1500 |
| P－49 | PA | SA／AA | 50／30／20 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 2000 |
| P－50 | TPA | SA | 50／50 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1000 |
| P－51 | TPA | SA | 50／50 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1500 |
| P－52 | TPA | SA | 45／55 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1000 |

[0216]

[表5]

| | ジカルボン酸 | | | ジオール | | | 末端 | 数平均分子量 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 芳香族ジカルボン酸 | 脂肪族ジカルボン酸 | ジカルボン酸比（モル%） | 脂肪族ジオール | ジオール比（モル%） | | | |
| P－53 | TPA | AA | 50／50 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 2200 |
| P－54 | TPA | SA | 35／65 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1000 |
| P－55 | TPA | SA／AA | 40／30／30 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1000 |
| P－56 | TPA | SA／AA | 50／20／30 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1500 |
| P－57 | TPA | SA／AA | 50／30／20 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 2000 |
| P－58 | TPA | SA／AA | 20／20／60 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1000 |
| P－59 | PA／TPA | AA | 15／35／50 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1000 |
| P－60 | PA／TPA | AA | 25／25／50 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1000 |
| P－61 | PA／TPA | SA／AA | 15／35／20／30 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1000 |
| P－62 | PA／TPA | SA／AA | 20／30／20／30 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1000 |
| P－63 | PA／TPA | SA／AA | 10／50／30／10 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1000 |
| P－64 | PA／TPA | SA／AA | 5／45／30／20 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1000 |
| P－65 | PA／TPA | SA／AA | 5／45／20／30 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1000 |
| P－66 | IPA | AA／SA | 20／40／40 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1000 |
| P－67 | 2，6－NPA | AA／SA | 20／40／40 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1200 |
| P－68 | 1，5－NPA | AA／SA | 20／40／40 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1200 |
| P－69 | 1，4－NPA | AA／SA | 20／40／40 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1200 |
| P－70 | 1，8－NPA | AA／SA | 20／40／40 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1200 |
| P－71 | 2，8－NPA | AA／SA | 20／40／40 | エタンジオール | 100 | | アセチルエステル残基 | 1200 |

[0217] 表３～表５中、ＰＡはフタル酸を、ＴＰＡはテレフタル酸を、ＩＰＡはイソフタル酸を、ＡＡはアジピン酸を、ＳＡはコハク酸を、２，６－ＮＰＡは２，６－ナフタレンジカルボン酸を、２，８－ＮＰＡは２，８－ナフタレンジカルボン酸を、１，５－ＮＰＡは１，５－ナフタレンジカルボン酸を、１，４－ＮＰＡは１，４－ナフタレンジカルボン酸を、１，８－ＮＰＡは１，８－ナフタレンジカルボン酸をそれぞれ示している。

[0218] （位相差発現剤）

本発明では、位相差（「リターデーション」ともいう。）発現剤を含んでいてもよい。位相差（リターデーション）発現剤は、例えば、０．５～１０質量%の割合で含有させることができ、更には、２～６質量%の割合で含有させることが好ましい。位相差（リターデーション）発現剤を採用することにより、低延伸倍率で高いＲｅ発現性を得られる。位相差（リターデーション）発現剤の種類としては、特に定めるものではないが、棒状又は円盤状化合物からなるものを挙げることができる。上記棒状又は円盤状化合物としては、少なくとも二つの芳香族環を有する化合物を位相差（リターデーション）発現剤として好ましく用いることができる。棒状化合物からなる位相差（リターデーション）発現剤の添加量は、セルロースエステルを含むポリマー成分１００質量部に対して０．５～１０質量部であることが好ましく、２～６質量部であることが更に好ましい。

[0219] 円盤状の位相差（リターデーション）発現剤は、前記セルロースエステルを含むポリマー成分１００質量部に対して、０．５～１０質量部の範囲で使用することが好ましく、１～８質量部の範囲で使用することがより好ましく、２～６質量部の範囲で使用することが更に好ましい。

[0220] 二種類以上の位相差（リターデーション）発現剤を併用してもよい。

[0221] 位相差（リターデーション）発現剤は、２５０～４００ｎｍの波長領域に最大吸収を有することが好ましく、可視領域に実質的に吸収を有していないことが好ましい。

[0222] 円盤状化合物について説明する。円盤状化合物としては少なくとも二つの芳香族環を有する化合物を用いることができる。

[0223] 本明細書において、「芳香族環」は、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

[0224] 芳香族炭化水素環は、６員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。

[0225] 芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は

、５員環、６員環又は７員環であることが好ましく、５員環又は６員環であることが更に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環及び１，３，５－トリアジン環が含まれる。

[0226] 芳香族環としては、ベンゼン環、縮合ベンゼン環、ビフェニル類が好ましい。特に１，３，５－トリアジン環が好ましく用いられる。具体的には例えば特開２００１－１６６１４４号公報に開示の化合物が好ましく用いられる。

[0227] 位相差（リターデーション）発現剤が有する芳香族環の炭素数は、２～２０であることが好ましく、２～１２であることがより好ましく、２～８であることが更に好ましく、２～６であることが最も好ましい。

[0228] 二つの芳香族環の結合関係は、（ａ）縮合環を形成する場合、（ｂ）単結合で直結する場合及び（ｃ）連結基を介して結合する場合に分類できる（芳香族環のため、スピロ結合は形成できない）。結合関係は、（ａ）～（ｃ）のいずれでもよい。

[0229] （ａ）の縮合環（二つ以上の芳香族環の縮合環）の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ビフェニレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサンテン環、フェナジン環、フェノチアジ

ン環、フェノキサチイン環、フェノキサジン環及びチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環及びキノリン環が好ましい。

[0230] （ｂ）の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環又は非芳香族性複素環を形成してもよい。

[0231] （ｃ）の連結基も、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、－ＣＯ－、－Ｏ－、－ＮＨ－、－Ｓ－又はそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。

ｃ１：－ＣＯ－Ｏ－

ｃ２：－ＣＯ－ＮＨ－

ｃ３：－アルキレン－Ｏ－

ｃ４：－ＮＨ－ＣＯ－ＮＨ－

ｃ５：－ＮＨ－ＣＯ－Ｏ－

ｃ６：－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－

ｃ７：－Ｏ－アルキレン－Ｏ－

ｃ８：－ＣＯ－アルケニレン－

ｃ９：－ＣＯ－アルケニレン－ＮＨ－

ｃ１０：－ＣＯ－アルケニレン－Ｏ－

ｃ１１：－アルキレン－ＣＯ－Ｏ－アルキレン－Ｏ－ＣＯ－アルキレン－

ｃ１２：－Ｏ－アルキレン－ＣＯ－Ｏ－アルキレン－Ｏ－ＣＯ－アルキレン－Ｏ－

ｃ１３：－Ｏ－ＣＯ－アルキレン－ＣＯ－Ｏ－

ｃ１４：－ＮＨ－ＣＯ－アルケニレン－

ｃ１５：－Ｏ－ＣＯ－アルケニレン－

芳香族環及び連結基は、置換基を有していてもよい。

[0232] 置換基の例には、ハロゲン原子（Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ウレイド基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基及び非芳香族性複素環基が含まれる。

[0233] アルキル基の炭素原子数は、１～８であることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、更に置換基（例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基）を有していてもよい。アルキル基の（置換アルキル基を含む）例には、メチル基、エチル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ヘキシル基、２－ヒドロキシエチル基、４－カルボキシブチル基、２－メトキシエチル基及び２－ジエチルアミノエチル基の各基が含まれる。

[0234] アルケニル基の炭素原子数は、２～８であることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、更に置換基を有していてもよい。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基及び１－ヘキセニル基が含まれる。

[0235] アルキニル基の炭素原子数は、２～８であることが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ましい。アルキニル基は、更に置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル基、１－ブチニル基及び１－ヘキシニル基が含まれる。

[0236] 脂肪族アシル基の炭素原子数は、１～１０であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル基、プロパノイル基及びブタノイル基が含まれる。

[0237] 脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、１～１０であることが好ましい。

脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシ基が含まれる。

[0238] アルコキシ基の炭素原子数は、１～８であることが好ましい。アルコキシ基は、更に置換基（例えば、アルコキシ基）を有していてもよい。アルコキシ基の（置換アルコキシ基を含む）例には、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基及びメトキシエトキシ基が含まれる。

[0239] アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、２～１０であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基が含まれる。

[0240] アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、２～１０であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノ基及びエトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

[0241] アルキルチオ基の炭素原子数は、１～１２であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ基、エチルチオ基及びオクチルチオ基が含まれる。

[0242] アルキルスルホニル基の炭素原子数は、１～８であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホニル基及びエタンスルホニル基が含まれる。

[0243] 脂肪族アミド基の炭素原子数は、１～１０であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。

[0244] 脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、１～８であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基及びｎ－オクタンスルホンアミド基が含まれる。

[0245] 脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、１～１０であることが好ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基及び２－カルボキシエチルアミノ基が含まれる。

[0246] 脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、２～１０であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基及びジエチルカルバモイル基が含まれる。

[0247] 脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、１～８であることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイル基及びジエチルスルファモイル基が含まれる。

[0248] 脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、２～１０であることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイド基が含まれる。

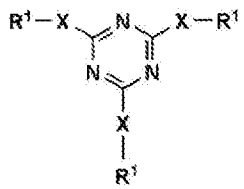
[0249] 非芳香族性複素環基の例には、ピペリジノ基及びモルホリノ基が含まれる。

[0250] 位相差（リターデーション）発現剤の分子量は、３００～８００であることが好ましい。

[0251] 円盤状化合物として下記一般式（Ｉ）で表されるトリアジン化合物を用いることが好ましい。

[0252] [化31]

一般式(I)



[0253] 上記一般式（Ｉ）中：

Ｒ[1]は、各々独立に、オルト位、メタ位及びパラ位の少なくともいずれかに置換基を有する芳香族環又は複素環を表す。

[0254] Ｘは、各々独立に、単結合又はＮＲ[2]－を表す。ここで、Ｒ[2]は、各々独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基又は複素環基を表す。

[0255] Ｒ[1]が表す芳香族環は、フェニル又はナフチルであることが好ましく、フェニルであることが特に好ましい。Ｒ[1]が表す芳香族環はいずれかの置換位置に少なくとも一つの置換基を有してもよい。前記置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキ

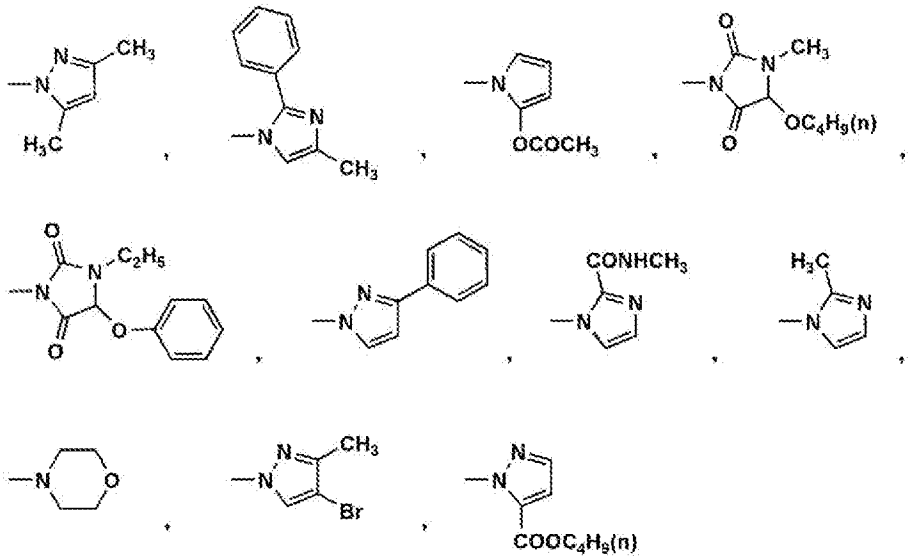
シ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、アルキル置換スルファモイル基、アルケニル置換スルファモイル基、アリール置換スルファモイル基、スルオンアミド基、カルバモイル、アルキル置換カルバモイル基、アルケニル置換カルバモイル基、アリール置換カルバモイル基、アミド基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基及びアシル基が含まれる。

[0256] $R^1$が表す複素環基は、芳香族性を有することが好ましい。芳香族性を有する複素環は、一般に不飽和複素環であり、好ましくは最多の二重結合を有する複素環である。複素環は５員環、６員環又は７員環であることが好ましく、５員環又は６員環であることが更に好ましく、６員環であることが最も好ましい。複素環のヘテロ原子は、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子であることが好ましく、窒素原子であることが特に好ましい。芳香族性を有する複素環としては、ピリジン環（複素環基としては、２－ピリジル又は４－ピリジル）が特に好ましい。複素環基は、置換基を有していてもよい。複素環基の置換基の例は、上記アリール部分の置換基の例と同様である。

[0257] Ｘが単結合である場合の複素環基は、窒素原子に遊離原子価をもつ複素環基であることが好ましい。窒素原子に遊離原子価をもつ複素環基は、５員環、６員環又は７員環であることが好ましく、５員環又は６員環であることが更に好ましく、５員環であることが最も好ましい。複素環基は、複数の窒素原子を有していてもよい。また、複素環基は、窒素原子以外のヘテロ原子（例えば、Ｏ、Ｓ）を有していてもよい。以下に、窒素原子に遊離原子価をもつ複素環基の例を示す。

[0258]

[化32]



[0259] Ｒ2が表すアルキル基は、環状アルキル基であっても鎖状アルキル基であってもよいが、鎖状アルキル基が好ましく、分岐を有する鎖状アルキル基よりも、直鎖状アルキル基がより好ましい。

[0260] アルキル基の炭素原子数は、１～３０であることが好ましく、１～２０であることがより好ましく、１～１０であることが更に好ましく、１～８が更にまた好ましく、１～６であることが最も好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基）及びアシルオキシ基（例えば、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基）が含まれる。

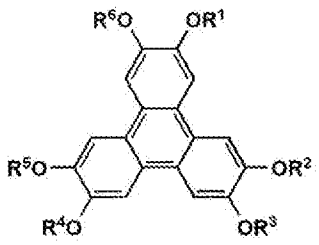
[0261] Ｒ2が表すアルケニル基は、環状アルケニル基であっても鎖状アルケニル基であってもよいが、鎖状アルケニル基を表すのが好ましく、分岐を有する鎖状アルケニル基よりも、直鎖状アルケニル基を表すのがより好ましい。アルケニル基の炭素原子数は、２～３０であることが好ましく、２～２０であることがより好ましく、２～１０であることが更に好ましく、２～８であることが更にまた好ましく、２～６であることが最も好ましい。アルケニル基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、前述のアルキル基の置換基と同様である。

[0262] Ｒ[2]が表す芳香族環基及び複素環基は、Ｒ[1]が表す芳香族環及び複素環と同様であり、好ましい範囲も同様である。芳香族環基及び複素環基は更に置換基を有していてもよく、置換基の例にはＲ[1]の芳香族環及び複素環の置換基と同様である。

[0263] 円盤状化合物としては下記一般式（ＩＩ）で表されるトリフェニレン化合物を好ましく用いることもできる。

[0264] [化33]

一般式(II)




[0265] 上記一般式（ＩＩ）中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]及びＲ[6]は各々独立して、水素原子又は置換基を表す。

[0266] Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]及びＲ[6]が各々表す置換基としては、アルキル基（好ましくは炭素数１～４０、より好ましくは炭素数１～３０、特に好ましくは炭素数１～２０のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基、ｎ－ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる）、アルケニル基（好ましくは、炭素数２～４０、より好ましくは炭素数２～３０、特に好ましくは炭素数２～２０のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、２－ブテニル基、３－ペンテニル基などが挙げられる）、アルキニル基（好ましくは、炭素数２～４０、より好ましくは炭素数２～３０、特に好ましくは炭素数２～２０のアルキニル基であり、例えば、プロパルギル基、３－ペンチニル基などが挙げられる）、アリール基（好ましくは炭素数６～３０、より好ましくは炭素数６～２０、特に好ましくは炭素数６～１２のアリール基であり、例えば、フェニル基、ｐ－

メチルフェニル基、ナフチル基などが挙げられる）、置換もしくは無置換のアミノ基（好ましくは炭素数０～４０、より好ましくは炭素数０～３０、特に好ましくは炭素数０～２０のアミノ基であり、例えば、無置換アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基などが挙げられる）、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～４０、より好ましくは炭素数１～３０、特に好ましくは炭素数１～２０のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが挙げられる）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数６～４０、より好ましくは炭素数６～３０、特に好ましくは炭素数６～２０のアリールオキシ基であり、例えば、フェニルオキシ基、２－ナフチルオキシ基などが挙げられる）、アシル基（好ましくは炭素数１～４０、より好ましくは炭素数１～３０、特に好ましくは炭素数１～２０のアシル基であり、例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基などが挙げられる）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～４０、より好ましくは炭素数２～３０、特に好ましくは炭素数２～２０のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数７～４０、より好ましくは炭素数７～３０、特に好ましくは炭素数７～２０のアリールオキシカルボニル基であり、例えば、フェニルオキシカルボニル基などが挙げられる）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数２～４０、より好ましくは炭素数２～３０、特に好ましくは炭素数２～２０のアシルオキシ基であり、例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数２～４０、より好ましくは炭素数２～３０、特に好ましくは炭素数２～２０のアシルアミノ基であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数２～４０、より好ましくは炭素数２～３０、特に好ましくは炭素数２～２０のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数７～４０、より

好ましくは炭素数７～３０、特に好ましくは炭素数７～２０のアリールオキシカルボニルアミノ基であり、例えば、フェニルオキシカルボニルアミノ基などが挙げられる）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数１～４０、より好ましくは炭素数１～３０、特に好ましくは炭素数１～２０のスルホニルアミノ基であり、例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる）、スルファモイル基（好ましくは炭素数０～４０、より好ましくは炭素数０～３０、特に好ましくは炭素数０～２０のスルファモイル基であり、例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる）、カルバモイル基（好ましくは炭素数１～４０、より好ましくは炭素数１～３０、特に好ましくは炭素数１～２０のカルバモイル基であり、例えば、無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる）、

アルキルチオ基（好ましくは炭素数１～４０、より好ましくは炭素数１～３０、特に好ましくは炭素数１～２０であり、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基などが挙げられる）、アリールチオ基（好ましくは、炭素数６～４０、より好ましくは炭素数６～３０、特に好ましくは炭素数１～２０、例えば、フェニルチオ基などが挙げられる）、スルホニル基（好ましくは炭素数１～４０、より好ましくは炭素数１～３０、特に好ましくは炭素数１～２０のスルホニル基であり、例えば、メシル基、トシル基などが挙げられる）、スルフィニル基（好ましくは炭素数１～４０、より好ましくは炭素数１～３０、特に好ましくは炭素数１～２０のスルフィニル基であり、例えば、メタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる）、ウレイド基（好ましくは炭素数１～４０、より好ましくは炭素数１～３０、特に好ましくは炭素数１～２０のウレイド基であり、例えば、無置換のウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基などが挙げられる）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数１～４０、より好ましく

は炭素数１～３０、特に好ましくは炭素数１～２０のリン酸アミド基であり、例えば、ジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基などが挙げられる）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数１～３０、より好ましくは１～１２のヘテロ環基であり、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を有するヘテロ環基であり、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、１，３，５－トリアジル基などが挙げられる）、シリル基（好ましくは、炭素数３～４０、より好ましくは炭素数３～３０、特に好ましくは、炭素数３～２４のシリル基であり、例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる）が含まれる。これらの置換基は更にこれらの置換基によって置換されていてもよい。また、置換基を二つ以上有する場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに結合して環を形成していてもよい。

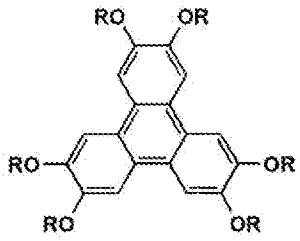
[0267] $R^1$、$R^2$、$R^3$、$R^4$、$R^5$及び$R^6$が各々表す置換基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、置換もしくは無置換のアミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はハロゲン原子である。

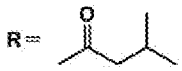
[0268] 以下に一般式（II）で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されない。

[0269]

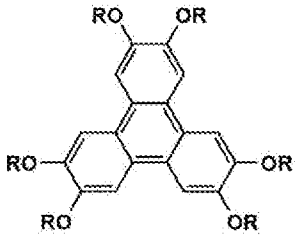
[化34]

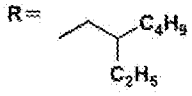
V-1



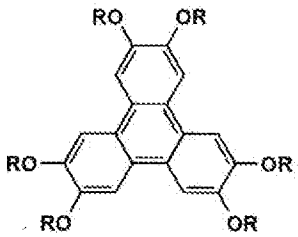



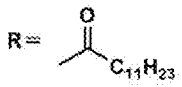

V-2



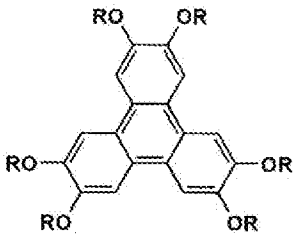




V-3




V-4



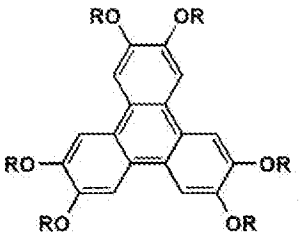


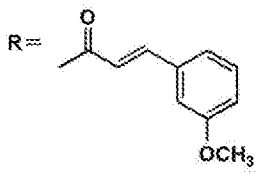


[0270]

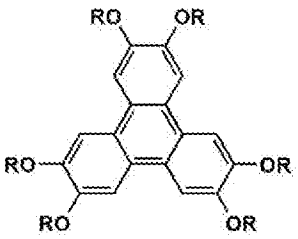
[化35]

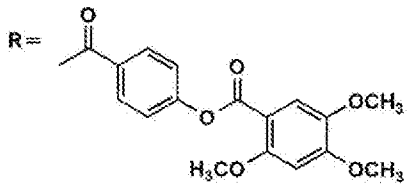
V-5



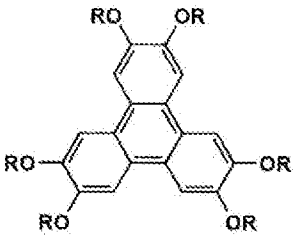



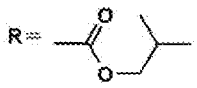

V-6



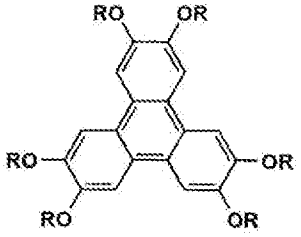



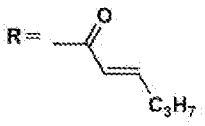

V-7




V-8

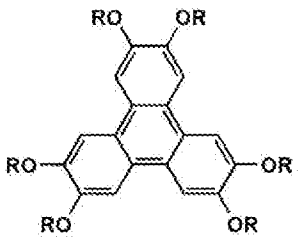


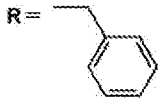




[0271]

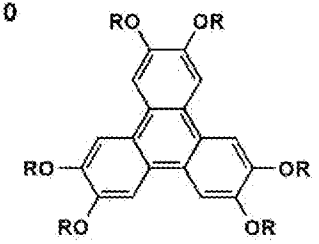
[化36]

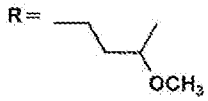
V－9




V－10




[0272] 一般式（Ｉ）で表される化合物は、例えば特開２００３－３４４６５５号公報に記載の方法、一般式（II）で表される化合物は、例えば特開２００５－１３４８８４号公報に記載の方法等、公知の方法により合成することができる。

[0273] 本発明では前述の円盤状化合物の他に直線的な分子構造を有する棒状化合物も好ましく用いることができる。直線的な分子構造とは、熱力学的に最も安定な構造において棒状化合物の分子構造が直線的であることを意味する。熱力学的に最も安定な構造は、結晶構造解析又は分子軌道計算によって求めることができる。例えば、分子軌道計算ソフト（例えば、ＷｉｎＭＯＰＡＣ２０００、富士通（株）製）を用いて分子軌道計算を行い、化合物の生成熱が最も小さくなるような分子の構造を求めることができる。分子構造が直線的であるとは、上記のように計算して求められる熱力学的に最も安定な構造において、分子構造で主鎖の構成する角度が１４０度以上であることを意味する。

[0274] 少なくとも二つの芳香族環を有する棒状化合物としては、下記一般式（III）で表される化合物が好ましい。

[0275] 一般式（III）：$Ar_1-L_1-Ar_2$

上記一般式（III）において、$Ar_1$及び$Ar_2$は、それぞれ独立に、芳香族基である。

[0276] 本明細書において、芳香族基は、アリール基（芳香族性炭化水素基）、置換アリール基、芳香族性ヘテロ環基及び置換芳香族性ヘテロ環基を含む。

[0277] アリール基及び置換アリール基の方が、芳香族性ヘテロ環基及び置換芳香族性ヘテロ環基よりも好ましい。芳香族性ヘテロ環基のヘテロ環は、一般には不飽和である。芳香族性ヘテロ環は、５員環、６員環又は７員環であることが好ましく、５員環又は６員環であることが更に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子が好ましく、窒素原子又は硫黄原子が更に好ましい。

[0278] 芳香族基の芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環及びピラジン環が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。

[0279] 置換アリール基及び置換芳香族性ヘテロ環基の置換基の例には、ハロゲン原子（Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ブチルアミノ基、ジメチルアミノ基の各基）、ニトロ基、スルホ基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基（例えば、Ｎ－メチルカルバモイル基、Ｎ－エチルカルバモイル基、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル基の各基）、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基（例えば、Ｎ－メチルスルファモイル基、Ｎ－エチルスルファモイル基、Ｎ，Ｎ－ジメチルスルファモイル基の各基）、ウレイド基、アルキルウレイド基（例えば、Ｎ－メチルウレイド基、Ｎ，Ｎ－ジメチルウレイド基、Ｎ，Ｎ，Ｎ′－トリメチルウレイド基の各基）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、ｓ－ブチル基、ｔｅｒｔ－アミル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基の各基）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基の各基）、アルキニ

ル基（例えば、エチニル基、ブチニル基）、アシル基（例えば、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ヘキサノイル基、ラウリル基の各基）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、ブチリルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ラウリルオキシ基の各基）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基の各基）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基の各基）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基）、アルコキシカルボニルアミノ基（例えば、ブトキシカルボニルアミノ基、ヘキシルオキシカルボニルアミノ基）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基の各基）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基）、アルキルスルホニル基（例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ペンチルスルホニル基、ヘプチルスルホニル基、オクチルスルホニル基の各基）、アミド基（例えば、アセトアミド基、ブチルアミド基、ヘキシルアミド基、ラウリルアミド基の各基）及び非芳香族性複素環基（例えば、モルホリル基、ピラジニル基）が含まれる。

[0280] なかでも、好ましい置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基及びアルキル基が挙げられる。

[0281] アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基のアルキル部分とアルキル基とは、更に置換基を有していてもよい。アルキル部分及びアルキル基の置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基、スルファモイル基、ア

ルキルスルファモイル基、ウレイド基、アルキルウレイド基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アミド基及び非芳香族性複素環基が含まれる。アルキル部分及びアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基及びアルコキシ基が好ましい。

[0282] 一般式（III）において、$L_1$は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、－Ｏ－、－ＣＯ－及びそれらの組み合わせからなる基から選ばれる二価の連結基である。

[0283] アルキレン基は、環状構造を有していてもよい。環状アルキレン基としては、シクロヘキシレンが好ましく、１，４－シクロヘキシレンが特に好ましい。鎖状アルキレン基としては、直鎖状アルキレン基の方が分岐を有するアルキレン基よりも好ましい。

[0284] アルキレン基の炭素原子数は、１～２０であることが好ましく、より好ましくは１～１５であり、更に好ましくは１～１０であり、更に好ましくは１～８であり、最も好ましくは１～６である。

[0285] アルケニレン基及びアルキニレン基は、環状構造よりも鎖状構造を有することが好ましく、分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造を有することが更に好ましい。

[0286] アルケニレン基及びアルキニレン基の炭素原子数は、好ましくは２～１０であり、より好ましくは２～８であり、更に好ましくは２～６であり、更に好ましくは２～４であり、最も好ましくは２（ビニレン基又はエチニレン基）である。

[0287] アリーレン基は、炭素原子数は６～２０であることが好ましく、より好ましくは６～１６であり、更に好ましくは６～１２である。

[0288] 一般式（III）の分子構造において、$L_1$を挟んで、$Ar_1$と$Ar_2$とが形成

する角度は、１４０度以上であることが好ましい。

[0289] 棒状化合物としては、下記式一般式（IV）で表される化合物が更に好ましい。

[0290] 一般式（IV）：$Ar_1-L_2-X-L_3-Ar_2$

上記一般式（IV）において、$Ar_1$及び$Ar_2$は、それぞれ独立に、芳香族基である。芳香族基の定義及び例は、一般式（III）の$Ar_1$及び$Ar_2$と同様である。

[0291] 一般式（IV）において、$L_2$及び$L_3$は、それぞれ独立に、アルキレン基、－Ｏ－、－ＣＯ－及びそれらの組み合わせからなる基より選ばれる二価の連結基である。

[0292] アルキレン基は、環状構造よりも鎖状構造を有することが好ましく、分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造を有することが更に好ましい。

[0293] アルキレン基の炭素原子数は、１～１０であることが好ましく、より好ましくは１～８であり、更に好ましくは１～６であり、更に好ましくは１～４であり、１又は２（メチレン基又はエチレン基）であることが最も好ましい。

[0294] $L_2$及び$L_3$は、－Ｏ－ＣＯ－又はＣＯ－Ｏ－であることが特に好ましい。

[0295] 一般式（IV）において、Ｘは、１，４－シクロヘキシレン基、ビニレン基又はエチニレン基である。

[0296] 一般式（III）又は（IV）で表される化合物の具体例としては、特開２００４－１０９６５７号公報の〔化１〕～〔化１１〕に記載の化合物が挙げられる。

[0297] 溶液の紫外線吸収スペクトルにおいて最大吸収波長（λｍａｘ）が２５０ｎｍより長波長である棒状化合物を、二種類以上併用してもよい。

[0298] 棒状化合物は、文献記載の方法を参照して合成できる。文献としては、Ｍｏｌ．Ｃｒｙｓｔ．Ｌｉｑ．Ｃｒｙｓｔ．，５３巻、２２９ページ（１９７９年）、同８９巻、９３ページ（１９８２年）、同１４５巻、１１１ページ（１９８７年）、同１７０巻、４３ページ（１９８９年）、Ｊ．Ａｍ．Ｃｈ

ｅｍ．Ｓｏｃ．，１１３巻、１３４９ページ（１９９１年）、同１１８巻、５３４６ページ（１９９６年）、同９２巻、１５８２ページ（１９７０年）、Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．，４０巻、４２０ページ（１９７５年）、Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ、４８巻１６号、３４３７ページ（１９９２年）を挙げることができる。

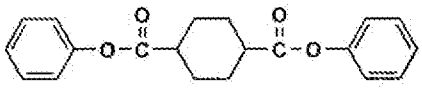
[0299] また、特開２００４－５０５１６号公報の１１～１４頁に記載の棒状芳香族化合物を、前記位相差（リターデーション）発現剤として用いてもよい。

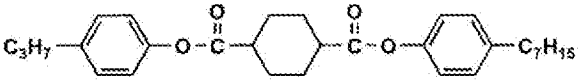
[0300] 前記セルロースエステルフィルムをソルベントキャスト法で作製する場合は、前記位相差（リターデーション）発現剤を、ドープ中に添加してもよい。添加はいずれのタイミングで行ってもよく、例えば、アルコール、メチレンクロライド、ジオキソラン等の有機溶媒に位相差（リターデーション）発現剤を溶解してから、セルロースエステル溶液（ドープ）に添加してもよいし、又は直接ドープ組成中に添加してもよい。

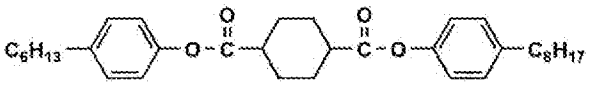
[0301] その他、前記各公報に記載されている以外の棒状化合物の好ましい化合物の具体例を以下に示す。

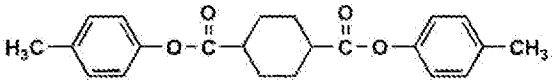
[0302]

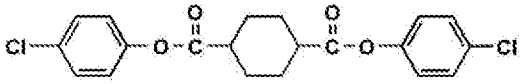
[化37]

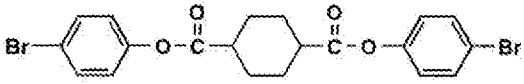
(1) 

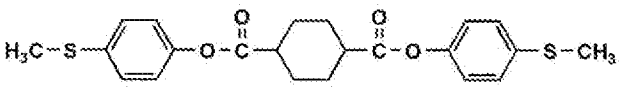
(2) 

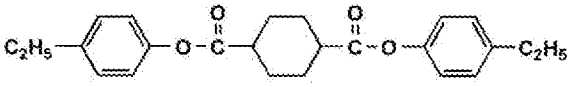
(3) 

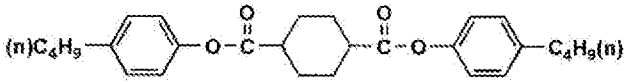
(4) 

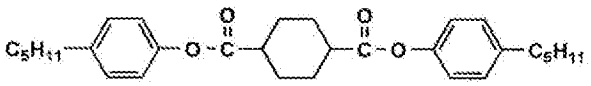
(5) 

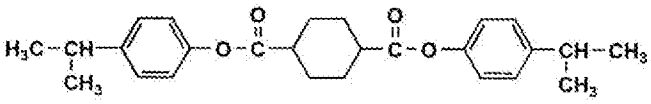
(6) 

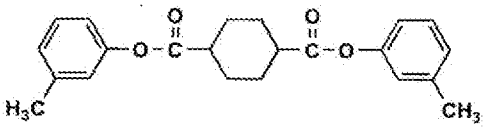
(7) 

(8) 

(9) 

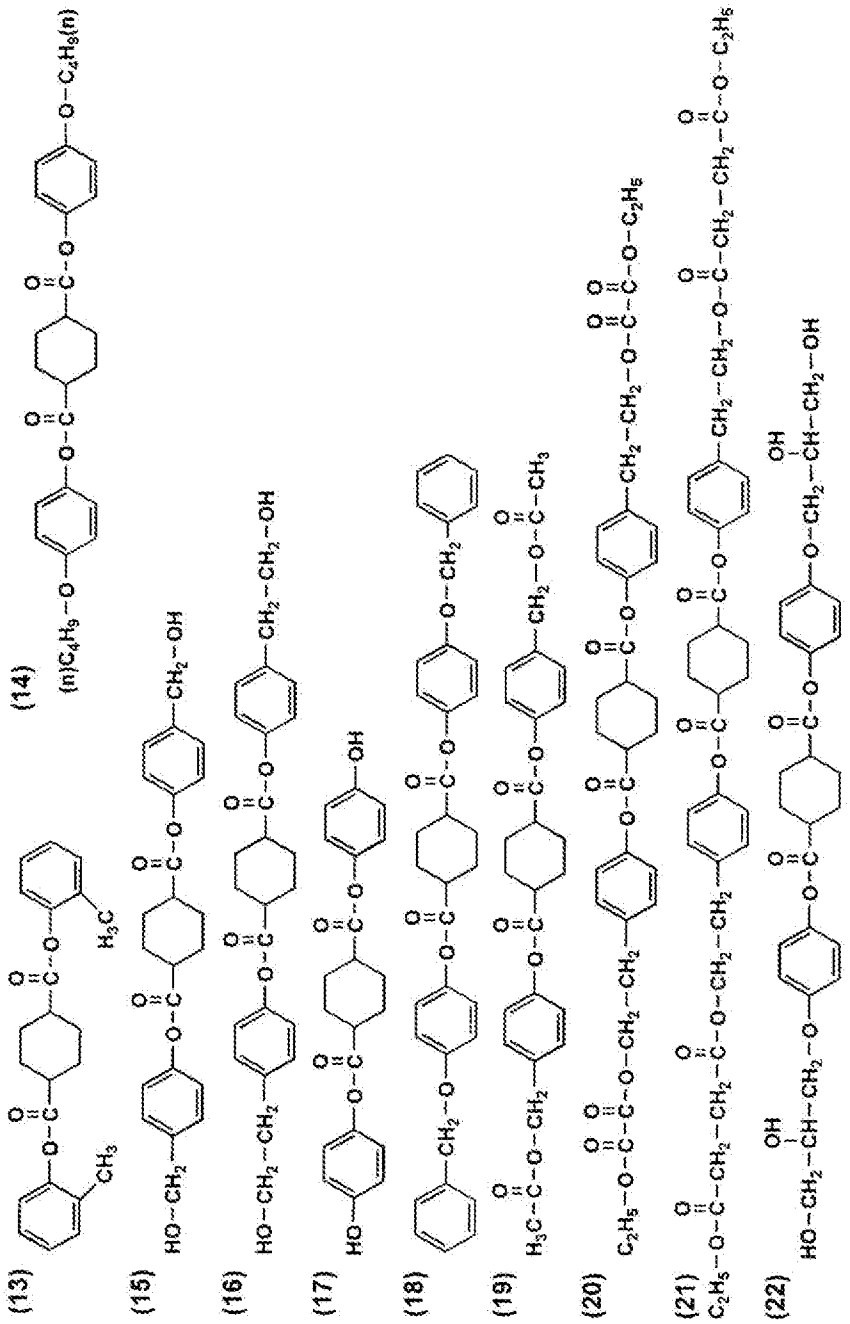
(10) 

(11) 

(12) 

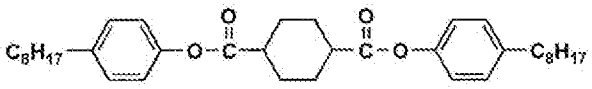
[0303]

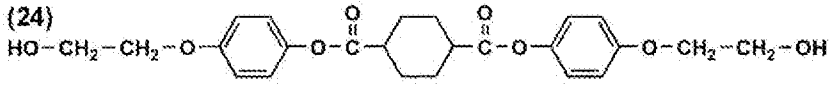
[化38]

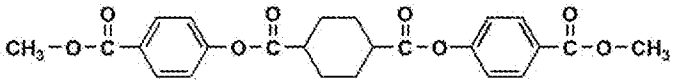


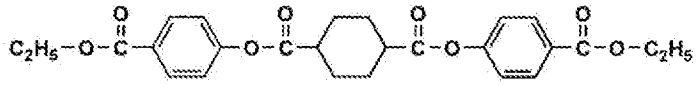
[0304]

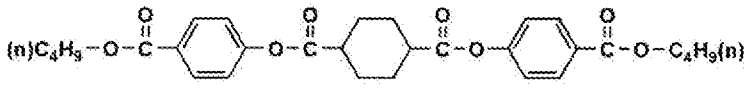
[化39]

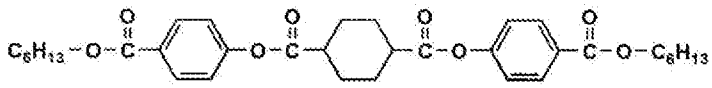
(23) 

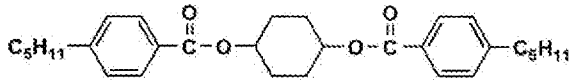
(24) 

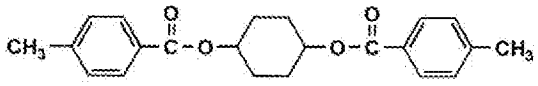
(25) 

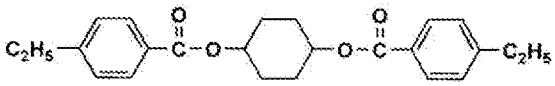
(26) 

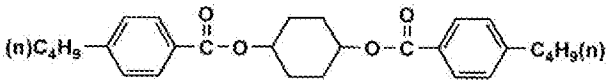
(27) 

(28) 

(29) 

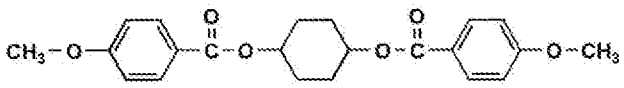
(30) 

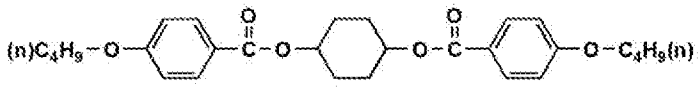
(31) 

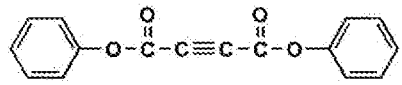
(32) 

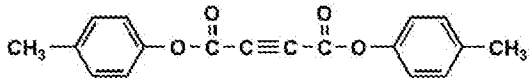
[0305]

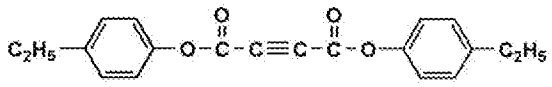
[化40]

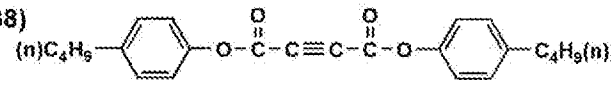
(33) 

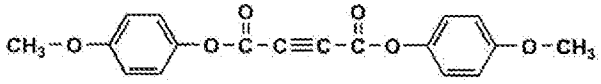
(34) 

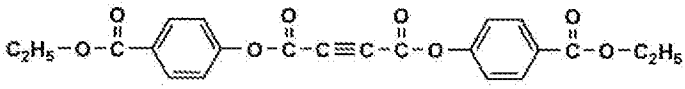
(35) 

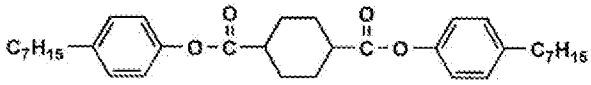
(36) 

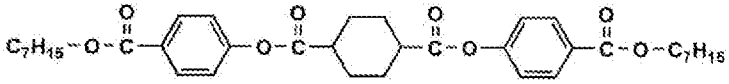
(37) 

(38) 

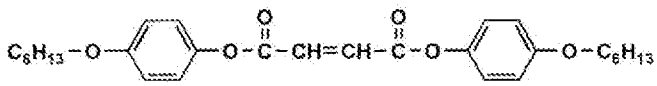
(39) 

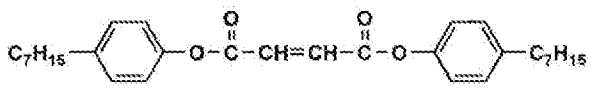
(40) 

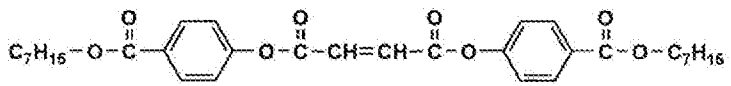
(41) 

(42) 

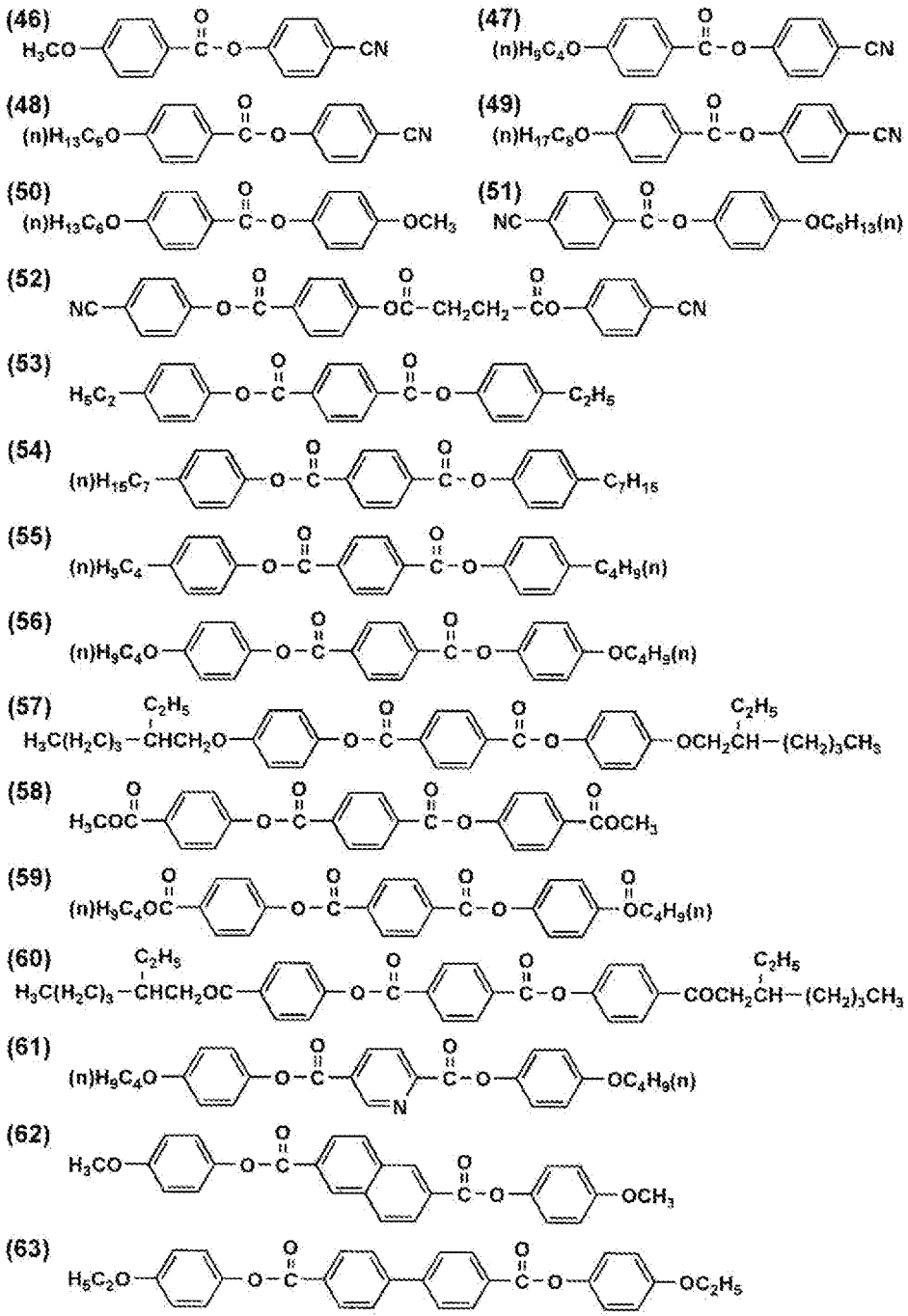
[0306] [化41]

(43) 

(44) 

(45) 

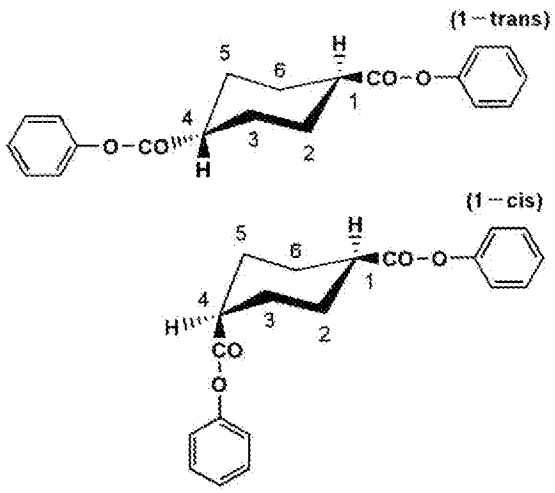
[0307] [化42]




[0308] 前記具体例（１）～（３４）、（４１）、（４２）は、シクロヘキサン環の１位と４位とに二つの不斉炭素原子を有する。ただし、具体例（１）、（４）～（３４）、（４１）、（４２）は、対称なメソ型の分子構造を有するため光学異性体（光学活性）はなく、幾何異性体（トランス型とシス型）の

み存在する。具体例（１）のトランス型（１－ｔｒａｎｓ）とシス型（１－ｃｉｓ）とを、以下に示す。

[0309] [化43]




[0310] 前述したように、棒状化合物は直線的な分子構造を有することが好ましい。そのため、トランス型の方がシス型よりも好ましい。

[0311] 具体例（２）及び（３）は、幾何異性体に加えて光学異性体（合計４種の異性体）を有する。幾何異性体については、同様にトランス型の方がシス型よりも好ましい。光学異性体については、特に優劣はなく、Ｄ、Ｌあるいはラセミ体のいずれでもよい。

[0312] 具体例（４３）～（４５）では、中心のビニレン結合にトランス型とシス型とがある。上記と同様の理由で、トランス型の方がシス型よりも好ましい。

[0313] （可塑剤）

本発明に係るセルロースエステルフィルムは、本発明の効果を得る上で必要に応じて可塑剤を含有することができる。

[0314] 可塑剤は特に限定されないが、好ましくは、多価カルボン酸エステル系可塑剤、グリコレート系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、脂肪酸エステル系可塑剤及び多価アルコールエステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、アクリル系可塑剤等から選択される。

[0315] そのうち、可塑剤を二種以上用いる場合は、少なくとも一種は多価アルコールエステル系可塑剤であることが好ましい。

[0316] 多価アルコールエステル系可塑剤は２価以上の脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステルよりなる可塑剤であり、分子内に芳香環又はシクロアルキル環を有することが好ましい。好ましくは２～２０価の脂肪族多価アルコールエステルである。

[0317] 本発明に好ましく用いられる多価アルコールは次の一般式（ａ）で表される。

[0318] 一般式（ａ） $R_1-(OH)_n$

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

[0319] 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。

[0320] アドニトール、アラビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、ジブチレングリコール、１，２，４－ブタントリオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ヘキサントリオール、ガラクチトール、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。

[0321] 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。

[0322] 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。

[0323] 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。

[0324] 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であることが更に好ましく、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。

[0325] 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－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。

[0326] 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。

[0327] 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、メトキシ基あるいはエトキシ基などのアルコキシ基を１～３個を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を２個以上有する芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。特に安息香酸が好ましい。

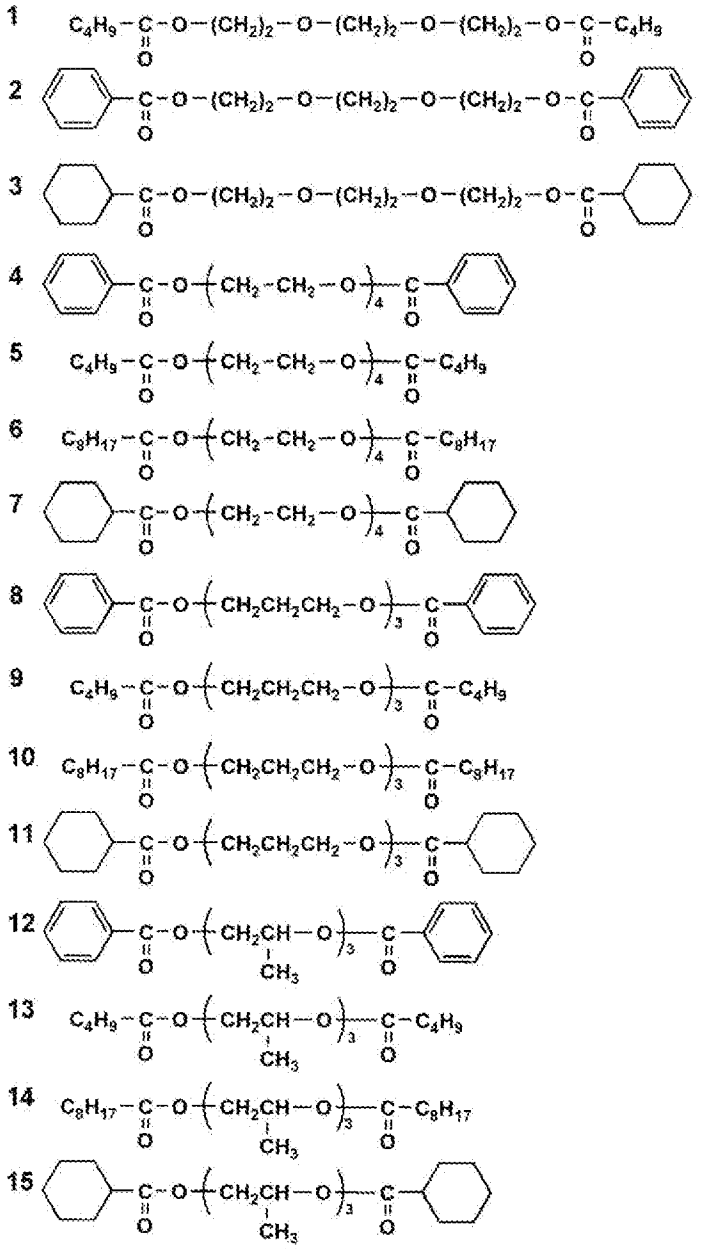
[0328] 多価アルコールエステルの分子量は特に制限はないが、３００～１５００であることが好ましく、３５０～７５０であることが更に好ましい。分子量が大きい方が揮発し難くなるため好ましく、透湿性、セルロースエステルと

の相溶性の点では小さい方が好ましい。

[0329] 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。

[0330] 以下に、多価アルコールエステルの具体的化合物を例示する。

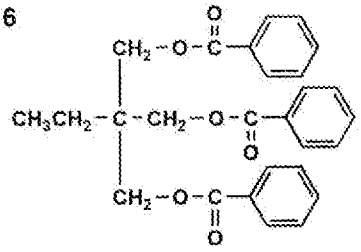
[0331] [化44]



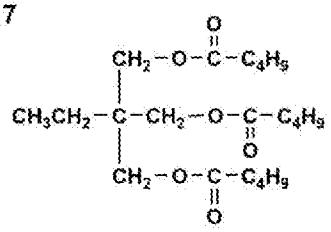
[0332]

[化45]

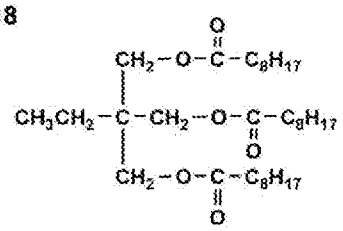
16



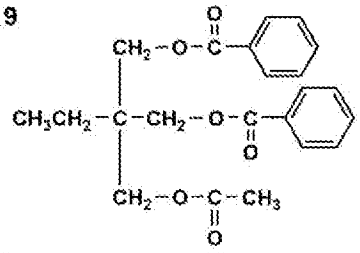
17



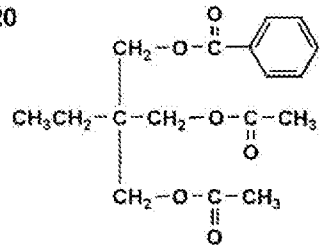
18



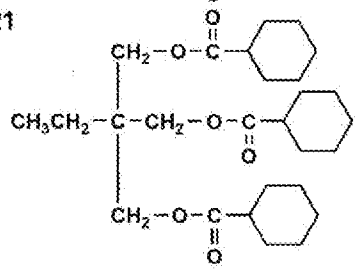
19



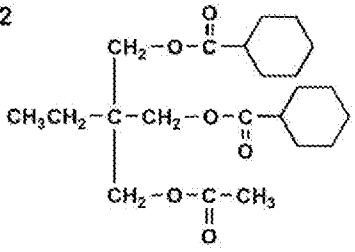
20



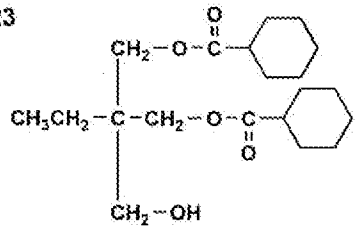
21



22



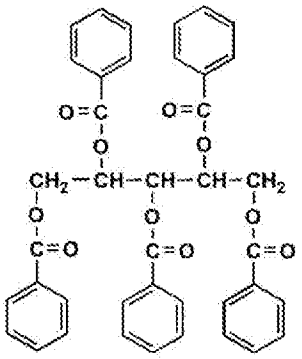
23



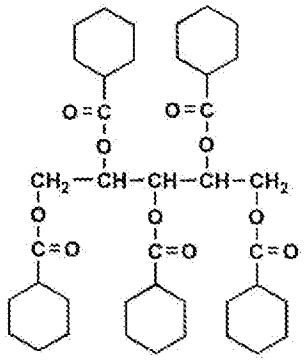
[0333]

[化46]

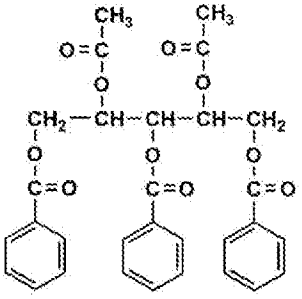
24



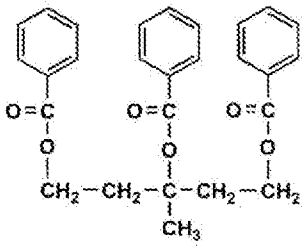
25



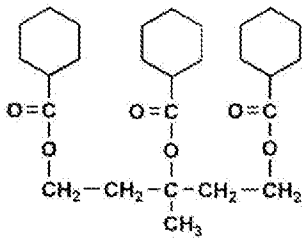
26



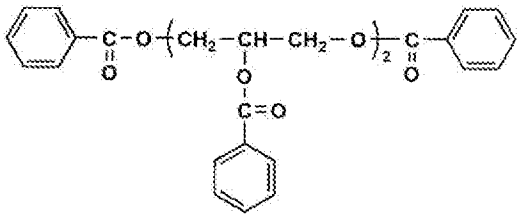
27



28



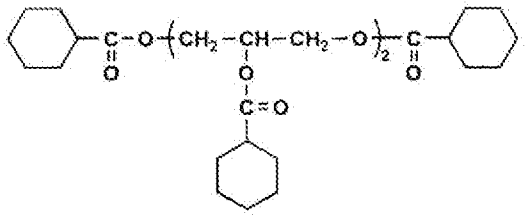
29



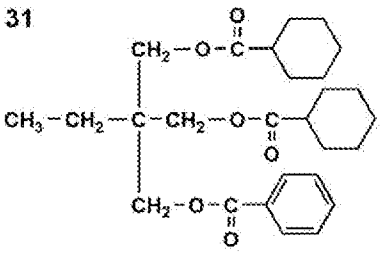
[0334]

[化47]

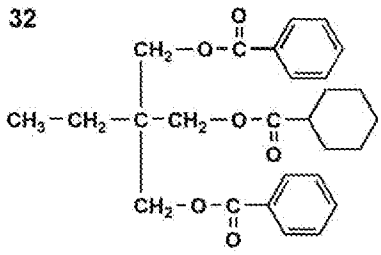
30



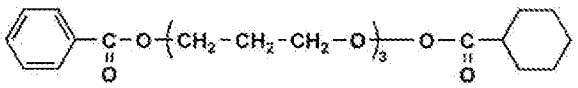
31



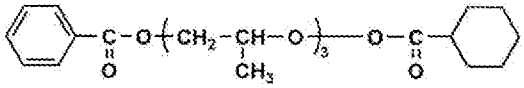
32



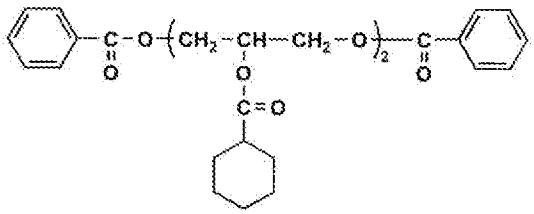
33



34



35



[0335] 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。

[0336] アルキルフタリルアルキルグリコレート類としては、例えばメチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート、ブ

チルフタリルメチルグリコレート、ブチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルオクチルグリコレート、エチルフタリルオクチルグリコレート、オクチルフタリルメチルグリコレート、オクチルフタリルエチルグリコレート等が挙げられる。

[0337] 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、ジー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。

[0338] 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。

[0339] 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。

[0340] 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。

[0341] 多価カルボン酸エステル化合物としては、２価以上、好ましくは２価～２０価の多価カルボン酸とアルコールのエステルよりなる。また、脂肪族多価カルボン酸は２～２０価であることが好ましく、芳香族多価カルボン酸、脂環式多価カルボン酸の場合は３価～２０価であることが好ましい。

[0342] 多価カルボン酸は次の一般式（ｂ）で表される。

[0343] 一般式（ｂ） $R_2(COOH)_m(OH)_n$

（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

ことができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0344] トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸のような３価以上の芳香族多価カルボン酸又はその誘導体、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸のような脂肪族多価カルボン酸、酒石酸、タルトロン酸、リンゴ酸、クエン酸のようなオキシ多価カルボン酸などを好ましく用いることができる。特にオキシ多価カルボン酸を用いることが、保留性向上などの点で好ましい。

[0345] 本発明に用いることのできる多価カルボン酸エステル化合物に用いられるアルコールとしては特に制限はなく公知のアルコール、フェノール類を用いることができる。

[0346] 例えば炭素数１～３２の直鎖又は側鎖を持った脂肪族飽和アルコール又は脂肪族不飽和アルコールを好ましく用いることができる。炭素数１～２０であることが更に好ましく、炭素数１～１０であることが特に好ましい。

[0347] また、シクロペンタノール、シクロヘキサノールなどの脂環式アルコール又はその誘導体、ベンジルアルコール、シンナミルアルコールなどの芳香族アルコール又はその誘導体なども好ましく用いることができる。

[0348] 多価カルボン酸としてオキシ多価カルボン酸を用いる場合は、オキシ多価カルボン酸のアルコール性又はフェノール性のヒドロキシ基（水酸基）を、モノカルボン酸を用いてエステル化しても良い。好ましいモノカルボン酸の例としては以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0349] 脂肪族モノカルボン酸としては炭素数１～３２の直鎖又は側鎖を持った脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数１～２０であることが更に好ましく、炭素数１～１０であることが特に好ましい。

[0350] 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－ヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステア

リン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸などの不飽和脂肪酸などを挙げることができる。

[0351] 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。

[0352] 好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸などの安息香酸のベンゼン環にアルキル基を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸などのベンゼン環を２個以上持つ芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。特に酢酸、プロピオン酸、安息香酸であることが好ましい。

[0353] 多価カルボン酸エステル化合物の分子量は特に制限はないが、分子量３００～１０００の範囲であることが好ましく、３５０～７５０の範囲であることが更に好ましい。保留性向上の点では大きい方が好ましく、透湿性、セルロースエステルとの相溶性の点では小さい方が好ましい。

[0354] 本発明に用いることのできる多価カルボン酸エステルに用いられるアルコール類は一種類でも良いし、二種以上の混合であっても良い。

[0355] 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の酸価は１ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましく、０．２ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが更に好ましい。酸価を上記範囲にすることによって、位相差（リターデーション）の環境変動も抑制されるため好ましい。

[0356] なお、酸価とは、試料１ｇ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。

[0357] 特に好ましい多価カルボン酸エステル化合物の例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0358] 例えば、トリエチルシトレート、トリブチルシトレート、アセチルトリエ

チルシトレート（ＡＴＥＣ）、アセチルトリブチルシトレート（ＡＴＢＣ）、ベンゾイルトリブチルシトレート、アセチルトリフェニルシトレート、アセチルトリベンジルシトレート、酒石酸ジブチル、酒石酸ジアセチルジブチル、トリメリット酸トリブチル、ピロメリット酸テトラブチル等が挙げられる。

[0359] （酸化防止剤）

本発明においては、セルロースエステル溶液に公知の酸化防止剤、例えば、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール、４，４′－チオビス－（６－ｔｅｒｔ－ブチル－３－メチルフェノール）、１，１′－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、２，２′－メチレンビス（４－エチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルヒドロキノン、ペンタエリスリチル－テトラキス［３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］などのフェノール系あるいはヒドロキノン系酸化防止剤を添加することができる。さらに、トリス（４－メトキシ－３，５－ジフェニル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、ビス（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイトなどのリン系酸化防止剤をすることが好ましい。酸化防止剤の添加量は、セルロース系樹脂１００質量部に対して、０．０５～５．０質量部を添加する。

[0360] （紫外線吸収剤）

本発明においては、セルロースエステル溶液に、偏光板又は液晶等の劣化防止の観点から、紫外線吸収剤が好ましく用いられる。紫外線吸収剤としては、波長３７０ｎｍ以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長４００ｎｍ以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。本発明に好ましく用いられる紫外線吸収剤の具体例としては、例えばヒンダードフェノール系化合物、ヒドロ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などが挙げられる。ヒンダードフェノール系化合物の例としては、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－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－ｔｅｒｔ－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－ｔｅｒｔ－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－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、トリス－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－イソシアヌレイトなどが挙げられる。ベンゾトリアゾール系化合物の例としては、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－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）、（２，４－ビス－（ｎ－オクチルチオ）－６－（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルアニリノ）－１，３，５－トリアジン、トリエチレングリコール－ビス〔３－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチル－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－ｔｅｒｔ－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－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、２－（２′－ヒドロキシ－３′，５′－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－５－クロルベンゾトリアゾール、（２－（２′－ヒドロキシ－３′，５′－ジ－ｔｅｒｔ－アミルフェニル）－５－クロルベンゾトリアゾール、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－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－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などが挙げられる。これらの紫外線防止剤の添加量は、セルロースエステルフィルム全体中に質量割合で１ｐｐｍ～１．０％が好ましく、１０～１０００ｐｐｍが更に好ましい。

[0361] （マット剤）

本発明に係るセルロースエステルフィルムには、マット剤として微粒子を加えることが好ましい。本発明に使用される微粒子としては、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、焼成珪酸カルシウム、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を挙げることができる。微粒子はケイ素を含むものが、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。二酸化珪素の微粒子は、１次平均粒子サイズが２０ｎｍ以下であり、かつ見かけ比重が７０ｇ／リットル以上であるものが好ましい。１次粒子の平均径が５～１６ｎｍと小さいものがフィルムのヘイズを下げることができより好ましい。見かけ比重は９０～２００ｇ／リットル以上が好ましく、１００～２００ｇ／リットル以上が更に好ましい。見かけ比重が大きい程、高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

[0362] これらの微粒子は、通常平均粒子サイズが０．１～３．０μｍの２次粒子を形成し、これらの微粒子はフィルム中では、１次粒子の凝集体として存在し、フィルム表面に０．１～３．０μｍの凹凸を形成させる。２次平均粒子サイズは０．２～１．５μｍが好ましく、０．４～１．２μｍが更に好ましく、０．６～１．１μｍが最も好ましい。１次、２次粒子サイズはフィルム中の粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、粒子に外接する円の直径をもって粒子サイズとした。また、場所を変えて粒子２００個を観察し、その平均値をもって平均粒子サイズとした。

[0363] 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）などの市販品を使用することができる。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。

[0364] これらの中で、アエロジル２００Ｖ、アエロジルＲ９７２Ｖが１次平均粒

子径が２０ｎｍ以下であり、かつ見かけ比重が７０ｇ／リットル以上である二酸化珪素の微粒子であり、光学フィルムの濁度を低く保ちながら、摩擦係数をさげる効果が大きいため、特に好ましい。

[0365] 本発明において、２次平均粒子径の小さな粒子を有するフィルムを得るために、微粒子の分散液を調製する際にいくつかの手法が考えられる。例えば、溶媒と微粒子を撹拌混合した微粒子分散液をあらかじめ作製し、この微粒子分散液を別途用意した少量のセルロースエステル溶液に加えて撹拌溶解し、更にメインのセルロースエステルドープ液と混合する方法がある。この方法は二酸化珪素微粒子の分散性がよく、二酸化珪素微粒子が更に再凝集しにくい点で好ましい調製方法である。ほかにも、溶媒に少量のセルロースエステルを加え、撹拌溶解した後、これに微粒子を加えて分散機で分散を行い、これを微粒子添加液とし、この微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する方法もある。本発明は、これらの方法に限定されないが、二酸化珪素微粒子を溶媒などと混合して分散するときの二酸化珪素の濃度は５～３０質量%が好ましく、１０～２５質量%が更に好ましく、１５～２０質量%が最も好ましい。分散濃度が高い方が添加量に対する液濁度は低くなり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。また、マット剤を本発明に係るセルロースエステルフィルムに添加して用いる場合の、フィルム表層におけるマット剤含有量は、フィルム表面層１００質量部に対し、球形、不定形微粒子を問わず、０．０５～１．００質量部であり、好ましくは０．０７～０．６０質量部であり、より好ましくは０．１０～０．４０質量部である。表面層における微粒子の含有量が０．０５質量部未満であると、セルロースエステルフィルム表面のすべり性・タッキング防止性を確保することが困難になり、１．００質量%を超えると透明性が悪くなる。

[0366] 使用される溶媒は低級アルコール類としては、好ましくはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。低級アルコール以外の溶媒としては特に限定されないが、セルロースエステルの製膜時に用いられる溶媒を用いること

が好ましい。

[0367] （セルロースエステルフィルムの物性）

以下、本発明に係るセルロースエステルフィルムの、光学フィルムとしての、物性等についての特徴について説明する。

[0368] 〈位相差（リターデーション）〉

位相差（リターデーション）は作製した光学フィルムから試料３５ｍｍ×３５ｍｍを切り出し、２５℃，５５％ＲＨで２時間調湿し、自動複屈折計（ＫＯＢＲＡ　ＷＲ、王子計測（株））で、５９０ｎｍにおける垂直方向から測定した値とフィルム面を傾けながら同様に測定した位相差（リターデーション）値の外挿値より各波長におけるＲｏ（５９０）、Ｒｔ（５９０）を算出した。

[0369] 本発明に係るセルロースエステルフィルムは、測定光波長５９０ｎｍにおける、下記式（Ｉ）により定義される面内位相差（リターデーション）値Ｒｏ（５９０）が３０～７０ｎｍの範囲内であり、下記式（II）により定義にされる厚さ方向の位相差（リターデーション）値Ｒｔ（５９０）が１００～２００ｎｍの範囲内であり、かつ厚さが２０～５０μｍの範囲内であることが好ましい。

[0370] 本願において、Ｒｏ（５９０）、Ｒｔ（５９０）は、それぞれ、下記式（Ｉ）～（III）によって定義される。

式（Ｉ）：Ｒｏ（５９０）＝（ｎｘ－ｎｙ）×ｄ

式（II）：Ｒｔ（５９０）＝（（ｎｘ＋ｎｙ）／２－ｎｚ）×ｄ

上式中、Ｒｏ（５９０）は測定光波長５９０ｎｍにおけるフィルム内の面内位相差（リターデーション）値を表し、Ｒｔ（５９０）は測定光波長５９０ｎｍにおけるフィルム内の厚さ方向の位相差（リターデーション）値を表す。また、ｄはフィルムの厚さ（ｎｍ）を表し、ｎｘは測定光波長５９０ｎｍにおけるフィルムの面内の最大の屈折率を表し、遅相軸方向の屈折率ともいう。ｎｙは測定光波長５９０ｎｍにおけるフィルム面内で遅相軸に直角な方向の屈折率を表し、ｎｚは測定光波長５９０ｎｍにおける厚さ方向におけ

るフィルムの屈折率を表す。

[0371] 本発明においては、炭素数が２～４の範囲内にあるアシル置換基を有し、かつアシル基置換度が２．０～２．５の範囲内であるセルロースエステル、両親媒性添加剤、加水分解防止剤、位相差調整剤を適量含有させることで、位相差（リターデーション）値を所望の値にするとともに、延伸の温度（それぞれの区画の温度の組み合わせ）、倍率、延伸する速度、延伸する順序、延伸する時のフィルムの残留溶媒量などを調整、制御することで位相差（リターデーション）値を所望の値にすることができる。

[0372] 位相差（リターデーション）をこのような範囲に調整することにより本発明フィルムを使用した液晶表示装置の視野角を広げ、正面コントラストを改善することができる。

[0373] 正面コントラスト＝（表示装置の法線方向から測定した白表示の輝度）／（表示装置の法線方向から測定した黒表示の輝度）

視野角は、液晶表示装置の観察方向を法線方向から傾けていった場合に一定レベルのコントラストを維持できる角度のことである。

[0374] ＜セルロースエステルフィルムの製造方法＞

本発明に係るセルロースエステルフィルムの製造は、溶液流延法において、セルロースエステル及び添加剤を溶剤に溶解させてドープを調製する工程、ドープをベルトあるいはドラムなどの金属支持体上に流延する工程、流延したドープをウェブとして乾燥する工程、金属支持体から剥離する工程、延伸又は幅保持する工程、更に乾燥する工程、仕上がったフィルムを巻取る工程により行われる。

[0375] 《ドープを調製する工程について》

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、更に好ましくは、１５～２５質量%である。

[0376] 有機溶媒は、炭素原子数が３～１２のエーテル、炭素原子数が３～１２のケトン、炭素原子数が３～１２のエステル及び炭素原子数が１～６のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。エーテル、ケトン及びエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトン及びエステルの官能基（すなわち、－Ｏ－、－ＣＯ－及びＣＯＯ－）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性ヒドロキシ基（水酸基）のような他の官能基を有していてもよい。

[0377] 二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

[0378] 炭素原子数が３～１２のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、１，４－ジオキサン、１，３－ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソール及びフェネトールが含まれる。

[0379] 炭素原子数が３～１２のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン及びメチルシクロヘキサノンが含まれる。

[0380] 炭素原子数が３～１２のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテート及びペンチルアセテートが含まれる。

[0381] 二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、２－エトキシエチルアセテート、２－メトキシエタノール及び２－ブトキシエタノールが含まれる。

[0382] ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、１又は２であることが好ましく、１であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、２５～７５モル%であることが好ましく、３０～７０モル%であることがより好ましく、３５～６５モル%であることが更に好ましく、４０～６０モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。これらを良溶媒という。

[0383] 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した後、溶媒が蒸発し始めてアルコールの比率が多くなることでウェブ（支持体上にセルロース誘導体の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）をゲル化させ、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たり、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誘導体の溶解を促進したりする役割もあり、反応性金属化合物のゲル化、析出、粘度上昇を抑える役割もある。

[0384] 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、プロピレングリコールモノメチルエーテ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、沸点も比較的低く、乾燥性も良いこと等からエタノールが好ましい。これらを貧溶媒という。

[0385] 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。

[0386] 回収溶剤中に、セルロースエステルに添加されている添加剤が微量含有されていることもあるが、これらが含まれていても好ましく再利用することができるし、必要であれば精製して再利用することもできる。

[0387] 上記のドープを調製する時の、セルロースエステルの溶解方法としては、一般的な方法を用いることができる。加熱と加圧を組み合わせると常圧における沸点以上に加熱できる。

[0388] 溶剤の常圧での沸点以上でかつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら攪拌溶解すると、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生を防止するため好ましい。

[0389] また、セルロースエステルを貧溶剤と混合して湿潤あるいは膨潤させた後、更に良溶剤を添加して溶解する方法も好ましく用いられる。

[0390] 加圧は窒素ガス等の不活性気体を圧入する方法や、加熱によって溶剤の蒸気圧を上昇させる方法によって行ってもよい。加熱は外部から行うことが好ましく、例えばジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。

[0391] 溶剤を添加しての加熱温度は、高い方がセルロースエステルの溶解性の観点から好ましいが、加熱温度が高過ぎると必要とされる圧力が大きくなり生産性が悪くなる。

[0392] 好ましい加熱温度は４５～１２０℃であり、６０～１１０℃がより好ましく、７０℃～１０５℃が更に好ましい。また、圧力は設定温度で溶剤が沸騰しないように調整される。

[0393] 本発明においては、冷却溶解法も好ましく用いられ、これによって酢酸メチルなどの溶媒にセルロースエステルを溶解させることができる。

[0394] 次に、このセルロースエステル溶液を濾紙等の適当な濾過材を用いて濾過する。濾過材としては、不溶物等を除去するために絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さ過ぎると濾過材の目詰まりが発生し易いという問題がある。

[0395] このため絶対濾過精度０．００８ｍｍ以下の濾材が好ましく、０．００１～０．００８ｍｍの濾材がより好ましく、０．００３～０．００６ｍｍの濾材が更に好ましい。

[0396] 濾材の材質は特に制限はなく、通常の濾材を使用することができるが、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）等のプラスチック製の濾材や、ステンレススティール等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。

[0397] 濾過により、原料のセルロースエステルに含まれていた不純物、特に輝点異物を除去、低減することが好ましい。

[0398] 輝点異物とは、二枚の偏光板をクロスニコル状態にして配置し、その間に光学フィルム等を置き、一方の偏光板の側から光を当てて、他方の偏光板の側から観察した時に反対側からの光が漏れて見える点（異物）のことであり、径が０．０１ｍｍ以上である輝点数が２００個／ｃｍ$^2$以下であることが好

ましい。

[0399] より好ましくは１００個／ｃｍ$^2$以下であり、更に好ましくは５０個／ｍ$^2$以下であり、更に好ましくは０～１０個／ｃｍ$^2$以下である。また、０．０１ｍｍ以下の輝点も少ない方が好ましい。

[0400] 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。

[0401] 好ましい温度は４５～１２０℃であり、４５～７０℃がより好ましく、４５～５５℃であることが更に好ましい。

[0402] 濾圧は小さい方が好ましい。濾圧は１．６ＭＰａ以下であることが好ましく、１．２ＭＰａ以下であることがより好ましく、１．０ＭＰａ以下であることが更に好ましい。

[0403] 《ドープの流延工程について》

流延（キャスト）工程における金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススティールベルトもしくは鋳物で表面をメッキ仕上げしたドラムが好ましく用いられる。

[0404] キャストの幅は１～４ｍとすることができる。流延工程の金属支持体の表面温度は－５０℃～溶剤の沸点未満の温度で、温度が高い方がウェブの乾燥速度が速くできるので好ましいが、余り高過ぎるとウェブが発泡したり、平面性が劣化する場合がある。

[0405] 好ましい支持体温度は０～５５℃であり、２５～５０℃が更に好ましい。あるいは、冷却することによってウェブをゲル化させて残留溶媒を多く含んだ状態でドラムから剥離することも好ましい方法である。

[0406] 金属支持体の温度を制御する方法は特に制限されないが、温風又は冷風を吹きかける方法や、温水を金属支持体の裏側に接触させる方法がある。温水を用いる方が熱の伝達が効率的に行われるため、金属支持体の温度が一定になるまでの時間が短く好ましい。温風を用いる場合は目的の温度よりも高い温度の風を使う場合がある。

[0407] セルロースエステルフィルムが良好な平面性を示すためには、金属支持体からウェブを剥離する際の残留溶媒量は１０～１５０質量%が好ましく、更に好ましくは２０～４０質量%又は６０～１３０質量%であり、特に好ましくは、２０～３０質量%又は７０～１２０質量%である。

[0408] 本発明においては、残留溶媒量は下記式で定義される。

[0409] 残留溶媒量（質量%）＝｛（Ｍ－Ｎ）／Ｎ｝×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。

[0410] 《乾燥工程について》

セルロースエステルフィルムの乾燥工程においては、ウェブを金属支持体より剥離し、更に乾燥し、残留溶媒量を１質量%以下にすることが好ましく、更に好ましくは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。

[0411] フィルム乾燥工程では一般にロール乾燥方式（上下に配置した多数のロールにウェブを交互に通し乾燥させる方式）やテンター方式でウェブを搬送させながら乾燥する方式が採られる。

[0412] 本発明に係るセルロースエステルフィルムを作製するためには、ウェブの両端をクリップ等で把持するテンター方式で幅方向（横方向）に延伸を行うことが特に好ましい。剥離張力は３００Ｎ／ｍ以下で剥離することが好ましい。

[0413] 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。

[0414] ウェブの乾燥工程における乾燥温度は４０～２００℃で段階的に高くしていくことが好ましい。

[0415] セルロースエステルフィルムの厚さ（膜厚）は、２０～５０μｍで好ましい。

[0416] 本発明に係る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。特に幅１．４～４ｍのものが好ましく用いられ、特に好ましくは１．９～２．５ｍである。この範囲にすることにより、効率的な偏光板裁断とハンドリング適性を両立させることができる。

[0417] また、本発明に係るセルロースエステルフィルムは、１ロールあたり１００ｍ～１００００ｍの長さが好ましく、１０００ｍ～１００００ｍであることがより好ましく、５０００ｍ～１００００ｍであることが特に好ましい。この範囲とすることで、ロール形態での扱いが容易であり、更に偏光板の連続プロセスに適合し歩留まりを向上させる効果がある。

[0418] セルロースエステルフィルムに下記所望の位相差（リターデーション）値Ｒｏ、Ｒｔを付与するには、セルロースエステルフィルムが本発明の構成をとり、更に搬送張力の制御、延伸操作により屈折率制御を行うことが好ましい。

[0419] 例えば、長手方向の張力を低く又は高くすることで位相差（リターデーション）値を変動させることが可能となる。

[0420] また、フィルムの長手方向（製膜方向）及びそれとフィルム面内で直交する方向、即ち幅手方向に対して、逐次又は同時に二軸延伸もしくは一軸延伸することが好ましい。

[0421] 互いに直交する二軸方向の延伸倍率は、それぞれ最終的には流延方向に０．８～１．５倍、幅方向に１．１～２．５倍の範囲とすることが好ましく、流延方向に０．８～１．０倍、幅方向に１．２～２．０倍に範囲で行うことが好ましい。

[0422] 延伸温度は１２０℃～２００℃が好ましく、更に好ましくは１２０℃～１８０℃であり、更に好ましくは１２０℃～１６０℃で延伸するのが好ましい。

[0423] フィルム中の残留溶媒は２０～０％が好ましく、更に好ましくは１５～０％で延伸するのが好ましい。

[0424] ウェブを延伸する方法には特に限定はない。例えば、複数のロールに周速差をつけ、その間でロール周速差を利用して縦方向に延伸する方法、ウェブ

の両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を進行方向に広げて縦方向に延伸する方法、同様に横方向に広げて横方向に延伸する方法、あるいは縦横同時に広げて縦横両方向に延伸する方法などが挙げられる。もちろんこれ等の方法は、組み合わせて用いてもよい。

[0425] また、所謂テンター法の場合、リニアドライブ方式でクリップ部分を駆動すると滑らかな延伸を行うことができ、破断等の危険性が減少できるので好ましい。

[0426] 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。

[0427] 本発明に係る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θ１とするとθ１は－１°以上＋１°以下であることが好ましく、－０．５°以上＋０．５°以下であることがより好ましく、－０．１°以上＋０．１°以下であることが更に好ましい。

[0428] このθ１は配向角として定義でき、θ１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。θ１が各々上記関係を満たすことは、表示画像において高い輝度を得ること、光漏れを抑制又は防止することに寄与でき、カラー液晶表示装置においては忠実な色再現を得ることに寄与できる。

[0429] ＜液晶表示装置＞

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

[0430] 本発明に係るセルロースエステルフィルム、及び偏光板はＳＴＮ、ＴＮ、ＯＣＢ、ＨＡＮ、ＶＡ（ＭＶＡ、ＰＶＡ）、ＩＰＳ、ＯＣＢなどの各種駆動方式の液晶表示装置に用いることができる。

[0431] 好ましくはＶＡ（ＭＶＡ，ＰＶＡ）型液晶表示装置である。

[0432] 特に画面が３０型以上の大画面の液晶表示装置であっても、環境変動が少なく、光漏れが低減された、色味むら、正面コントラストなど視認性に優れ液晶表示装置を得ることができる。

## 実施例

[0433] 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。

[0434] 実施例１

（セルロースエステルフィルム１０１の作製）

〈微粒子分散液〉

微粒子（アエロジル　Ｒ８１２　　日本アエロジル（株）製）

１１質量部

エタノール　８９質量部

以上をディゾルバーで５０分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。

[0435] 〈微粒子添加液〉

メチレンクロライドを入れた溶解タンクに表１に記載のセルロースエステルＣＥ－１を添加し、加熱して完全に溶解させた後、これを安積濾紙（株）製の安積濾紙Ｎｏ．２４４を使用して濾過した。濾過後のセルロースエステル溶液を充分に撹拌しながら、ここに微粒子分散液をゆっくりと添加した。更に、二次粒子の粒径が所定の大きさとなるようにアトライターにて分散を行った。これを日本精線（株）製のファインメットＮＦで濾過し、微粒子添加液を調製した。

[0436] メチレンクロライド　９９質量部

セルロースエステルＣＥ－１　４質量部

微粒子分散液　１１質量部

セルロースエステルＣＥ－１を用い、下記組成の主ドープ液を調製した。

[0437] 先ず、加圧溶解タンクにメチレンクロライドとエタノールを添加した。溶剤の入った加圧溶解タンクにセルロースエステルＣＥ－１を撹拌しながら投入した。これを加熱し、撹拌しながら、完全に溶解し、更に加水分解防止剤、位相差調整剤を添加、溶解させた。これを安積濾紙（株）製の安積濾紙Ｎｏ．２４４を使用して濾過し、主ドープ液を調製した。

[0438] 主ドープ液１００質量部に微粒子添加液を２質量部加えて、インラインミキサー（東レ静止型管内混合機　Ｈｉ－Ｍｉｘｅｒ、ＳＷＪ）で十分に混合し、次いでベルト流延装置を用い、幅２ｍの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上で、残留溶媒量が１１０％になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスバンド支持体から剥離した。剥離の際に張力をかけて縦（ＭＤ）延伸倍率が１．０２倍となるように延伸し、次いで、テンターでウェブ両端部を把持し、幅手（ＴＤ）方向の延伸倍率が１．２５倍となるように延伸した延伸開始時の残留溶媒は３０％であった。延伸後、その幅を維持したまま数秒間保持し、幅方向の張力を緩和させた後幅保持を解放し、更に１２５℃に設定された第３乾燥ゾーンで３０分間搬送させて乾燥を行い、幅１．９６ｍ、かつ端部に幅１ｃｍ、高さ８μｍのナーリングを有する膜厚４０μｍの本発明に係るセルロースエステルフィルム１０１を作製した。

[0439] 〈主ドープ液の組成〉

| | |
|---|---|
| メチレンクロライド | ３００質量部 |
| エタノール | ３０質量部 |
| セルロースエステルＣＥ－１ | １００質量部 |
| 両親媒性添加剤（表６参照） | ０．１質量部 |
| 加水分解防止剤（Ａ－８、平均置換度５．５） | １０質量部 |
| 位相差調整剤（Ｂ－１６） | ２．５質量部 |

（セルロースエステルフィルム１０２～１０９の作製）

表６に示されるセルロースエステル、及び両親媒性添加剤、加水分解防止剤、位相差調整剤を表６に記載のように変更した以外は、上記と同様にしてセルロースエステルフィルム１０２～１０９を作製した。

[0440] なお、表中の下記略称の化合物は以下の通りである。

[0441] ＴＰＰ：トリフェニルフォスフェート

ＢＤＰ：ビフェニルジフェニルフォスフェート

ＥＰＥＧ：エチルフタリルエチルグリコレート

[0442] [表6]

| セルロースエステルフィルム | セルロースエステル樹脂 | | | | 両親媒性添加剤 | | 加水分解防止剤 | | 位相差調整剤 | | 膜厚 | フィルム | | 備考 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | No. | 置換度 | | | 種類 | 量（質量部） | 種類※ | 量（質量部） | 種類 | 量（質量部） | (μm) | ロール長（m） | 幅（m） | |
| | | ac | pro | total | | | | | | | | | | |
| 101 | CE－1 | 2.40 | 0.00 | 2.40 | クエン酸アセチルトリエチル | 0.10 | A－8（5.5） | 10.0 | B－16 | 2.5 | 40 | 5200 | 1.96 | 本発明 |
| 102 | CE－1 | 2.40 | 0.00 | 2.40 | ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム | 0.50 | A－8（5.5） | 8.0 | B－16 | 2.5 | 40 | 5200 | 2.30 | 本発明 |
| 103 | CE－1 | 2.40 | 0.00 | 2.40 | ポリエチレングリコール | 0.10 | A－9（6.0） | 10.0 | B－19 | 2.5 | 40 | 5200 | 1.96 | 本発明 |
| 104 | CE－1 | 2.40 | 0.00 | 2.40 | ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸カリウム | 0.20 | A－9（6.0） | 8.0 | B－16 | 2.5 | 40 | 7800 | 2.50 | 本発明 |
| 105 | CE－1 | 2.40 | 0.00 | 2.40 | クエン酸アセチルトリブチル | 1.00 | A－5（6.5） | 10.0 | B－14 | 2.5 | 40 | 7800 | 1.96 | 本発明 |
| 106 | CE－1 | 2.40 | 0.00 | 2.40 | クエン酸エチルエステル（モノエステル50%、ジエステル50%） | 0.03 | TPP | 14.0 | BDP | 6.0 | 60 | 3900 | 1.33 | 比較例 |
| 107 | CE－2 | 1.94 | 0.75 | 2.69 | レオドールSP－L10 | 0.10 | TPP | 8.5 | EPEG | 2.0 | 50 | 3900 | 1.33 | 比較例 |
| 108 | CE－3 | 2.76 | 0.00 | 2.76 | クエン酸エチルエステル（モノエステル30%、ジエステル70%） | 0.05 | TPP | 8.0 | BDP | 4.0 | 92 | 3900 | 1.33 | 比較例 |
| 109 | CE－4 | 1.90 | 0.00 | 1.90 | クエン酸エチルエステル（モノエステル50%、ジエステル50%） | 0.03 | TPP | 8.0 | BDP | 4.0 | 60 | 3900 | 1.33 | 比較例 |

※：（ ）内は置換度

[0443] 実施例２

＜偏光板の作製＞

得られたセルロースエステルフィルム１０１～１０９を用い、下記方法により偏光板を作製した。

[0444] 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１１

０℃、延伸倍率５倍）した。これをヨウ素０．０７５ｇ、ヨウ化カリウム５ｇ、水１００ｇからなる水溶液に６０秒間浸漬し、次いでヨウ化カリウム６ｇ、ホウ酸７．５ｇ、水１００ｇ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。

[0445] 次いで、下記工程１～６に従って偏光子と前記セルロースエステルフィルム１０１～１０９と、裏面側には市販のセルロースエステルフィルム（コニカミノルタタックＫＣ８ＵＹ、コニカミノルタオプト（株）製）を偏光板保護フィルムとして貼り合わせて偏光板を作製した。

[0446] 工程１：セルロースエステルフィルム１０１～１０９を５０℃の２モル／ｌの水酸化カリウム溶液に３０秒間浸漬し、次いで水洗し乾燥して表面を鹸化したセルロースエステルフィルムを得た。

[0447] 工程２：前記偏光子を固形分２質量%のポリビニルアルコール接着剤槽中に１～２秒浸漬した。

[0448] 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で処理したセルロースエステルフィルムの上にのせ、更に裏面側セルロースエステルフィルムをのせて配置した。

[0449] 工程４：工程３で積層したセルロースエステルフィルム１０１～１０９と偏光子と裏面側セルロースエステルフィルムを圧力２０～３０Ｎ／ｃｍ$^2$、搬送スピードは約２ｍ／分で貼合した。

[0450] 工程５：８０℃の乾燥機中に工程４で作製した偏光子とセルロースエステルフィルムと裏面側セルロースエステルフィルムとを貼り合わせた試料を２分間乾燥し、偏光板を作製した。

[0451] 工程６：本発明に係るセルロースエステルフィルムの表面には、厚さ３８μｍのポリエチレンテレフタレートからなるセパレートフィルム９の上に厚さ２５μｍのアクリル系粘着剤層が形成されたシート状粘着剤で貼合し、偏光子保護フィルム側にはプロテクトフィルム（“ＡＳ３－３０４”、藤森工業（株）製）を貼合して、ロール状偏光板を作製した。

[0452] ＜液晶表示装置の作製＞

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

[0453] ＶＡモード型液晶表示装置（ＳＯＮＹ製ＢＲＡＶＩＡＶ１、４０インチ型）の予め貼合されていた両面の偏光板を剥がして、上記作製したロール状偏光板の表面側から１ｍの位置から切り出した、枚葉状偏光板１０１－１とロールの中心から１ｍの位置から切り出した、枚葉状偏光板１０１－２を本発明に係るセルロースエステルフィルム側が、液晶セルのガラス面になるように両面に貼合した。

[0454] その際、予め貼合されていた偏光板と同一の方向に吸収軸が向くように行い、液晶表示装置を各々作製した。

[0455] この液晶表示装置について表示均一性について下記の方法により評価した。なお、セルロースエステルフィルム１０２～１０９についても採取位置の異なるフィルム（それぞれ「１と２」と呼ぶ。）を切り出して、同様に評価した。

[0456] 《液晶表示装置の評価》

２３℃、５５％ＲＨの環境下において、バックライトを１２時間連続点灯し、全面黒表示状態を暗室にて目視で観察して、セルロースエステルフィルム１０１～１０９を用いた枚葉状偏光板の表示均一性を評価した。

[0457] 〔表示均一性〕

黒表示時の表示均一性を目視で下記基準により評価した。

○：１と２の黒輝度がほぼ同じ

△：１と２の黒輝度にややムラがみられる

×：１と２の黒輝度に大きな差がみられる

なお、△以上であれば、使用上問題はない。

[0458] 以上の評価結果を表７に示す。

[0459]

[表7]

| セルロースエステルフィルム | 液晶表示装置の均一性 | 備　考 |
|---|---|---|
| 101 | ○ | 本発明 |
| 102 | ○ | 本発明 |
| 103 | ○ | 本発明 |
| 104 | ○ | 本発明 |
| 105 | ○ | 本発明 |
| 106 | × | 比較例 |
| 107 | × | 比較例 |
| 108 | × | 比較例 |
| 109 | × | 比較例 |

[0460] 表７に示した結果から、本発明に係るセルロースエステルフィルムを用いた偏光板、液晶表示装置は優れた表示均一性を有することが分かる。

## 符号の説明

[0461] １　偏光子

２　偏光子保護フィルム

３　位相差フィルム

４　プロテクトフィルム

５　セパレートフィルム

６　粘着剤層

７　偏光板

８　ロール状偏光板ロール又は枚葉状偏光板

# 請求の範囲

[請求項1] ポリビニルアルコール系樹脂を含有する偏光子の少なくとも片面に、セルロースエステル、両親媒性添加剤、加水分解防止剤、及び位相差調整剤を含有するセルロースエステルフィルムが備えられたロール状偏光板であって、下記要件（１）～（４）を満たすことを特徴とするロール状偏光板。

（１）前記セルロースエステルが、炭素数が２～４の範囲内にあるアシル置換基を有し、かつアシル基置換度が２．０～２．５の範囲内である。

（２）前記セルロースエステルフィルム中の前記両親媒性添加剤の含有量が、０．１～５質量%の範囲内である。

（３）前記ロール状偏光板の一方の面には、粘着剤層が設けられ、かつ当該粘着剤層の表面にセパレートフィルムが貼合されている。

（４）前記ロール状偏光板の他方の面には、剥離可能なプロテクトフィルムが貼合されている。

[請求項2] 前記両親媒性添加剤が、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、クエン酸エステルからなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項１に記載のロール状偏光板。

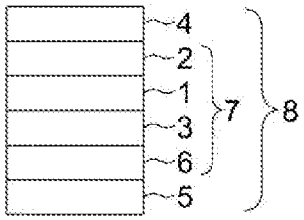
[請求項3] 前記セルロースエステルフィルムが、前記加水分解防止剤として、糖エステル化合物を含有し、かつ、位相差調整剤として、芳香族ポリエステル系化合物を含有していることを特徴とする請求項１又は請求項２に記載のロール状偏光板。

[請求項4] 前記セルロースエステルフィルムの長さが５０００～１００００ｍの範囲内であり、かつ当該セルロースエステルフィルムの幅が１．９～２．５ｍの範囲内で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ロール状偏光板。

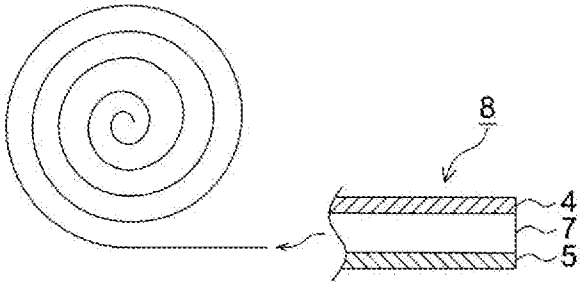
[請求項5] 請求項１から請求項３までのいずれか一項に記載のロール状偏光板が断裁されて形成されたことを特徴とする枚葉状偏光板。

[請求項6] 請求項５に記載の枚葉状偏光板が備えられたことを特徴とする液晶表示装置。

[図1]




[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2011/061632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*G02B5/30*(2006.01)i, *G02F1/1335*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02B5/30, G02F1/1335

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

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2011 |
| 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. |
|---|---|---|
| Y | JP 2006-334842 A (Fujifilm Holdings Corp.), 14 December 2006 (14.12.2006), paragraphs [0001], [0013], [0081], [0088], [0089], [0091], [0218], [0228] & US 2010/0188619 A & WO 2006/129822 A1 & KR 10-2008-0012327 A & CN 101184600 A | 1-6 |
| Y | JP 2009-271510 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 19 November 2009 (19.11.2009), paragraphs [0001], [0014] to [0018], [0122], [0123], [0168], [0185], [0187], [0267], [0269] (Family: none) | 1-6 |

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| | |
|---|---|
| Date of the actual completion of the international search<br>22 June, 2011 (22.06.11) | Date of mailing of the international search report<br>05 July, 2011 (05.07.11) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2011/061632

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | WO 2007/102327 A1 (Konica Minolta Opto, Inc.), 13 September 2007 (13.09.2007), claims 1, 6; paragraph [0015] & US 2007/0211336 A1 & WO 2007/102327 A1 & TW 200745167 A | 1-6 |
| Y | JP 2007-326265 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 20 December 2007 (20.12.2007), claims 1, 2, 4; paragraph [0242] (Family: none) | 1-6 |
| Y | JP 2007-293295 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 08 November 2007 (08.11.2007), paragraphs [0001], [0047], [0093], [0138] to [0140], [0207] (Family: none) | 1-6 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０６１６３２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/30, G02F1/1335

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１１年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１１年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１１年 |

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| Y | JP 2006-334842 A（富士フイルムホールディングス株式会社）2006.12.14, 【０００１】,【００１３】,【００８１】,【００８８】,【００８９】,【００９１】,【０２１８】,【０２２８】 & US 2010/0188619 A & WO 2006/129822 A1 & KR 10-2008-0012327 A & CN 101184600 A | 1-6 |
| Y | JP 2009-271510 A（コニカミノルタオプト株式会社）2009.11.19, 【０００１】, 【００１４】-【００１８】, 【０１２２】,【０１２３】, 【０１６８】, 【０１８５】, 【０１８７】,【０２６７】, | 1-6 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ２２．０６．２０１１ | ０５．０７．２０１１ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｏ　４７５０
吉田　邦久
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| | 【０２６９】（ファミリーなし） | |
| Y | WO 2007/102327 A1（コニカミノルタオプト株式会社）2007.09.13, 請求項 1,請求項 6,[0015] & US 2007/0211336 A1 & WO 2007/102327 A1 & TW 200745167 A | 1-6 |
| Y | JP 2007-326265 A（コニカミノルタオプト株式会社）2007.12.20, 【請求項１】,【請求項２】,【請求項４】,【０２４２】（ファミリーなし） | 1-6 |
| Y | JP 2007-293295 A（コニカミノルタオプト株式会社）2007.11.08, 【０００１】,【００４７】,【００９３】,【０１３８】-【０１４０】,【０２０７】（ファミリーなし） | 1-6 |