

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 11 月 2 日 (02.11.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/115015 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 1/10 (2006.01) C08K 5/10 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
C08K 5/3435 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)

(TAKEDA, Akihiko) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市
さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセン
ター株式会社内 Tokyo (JP). 清原 一人 (KIYOHARA,
Kazuto) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町 1 番
地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内
Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/307458

(22) 国際出願日: 2006 年 4 月 7 日 (07.04.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2005-119515 2005 年 4 月 18 日 (18.04.2005) JP

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

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コ
ニカミノルタオプト株式会社 (KONICA MINOLTA
OPTO, INC.) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川
町 2 9 7 0 番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 和明 (NAKA-
MURA, Kazuaki) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さ
くら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンター
株式会社内 Tokyo (JP). 大久保 康 (OKUBO, Yasushi)
[JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町 1 番地 コニ
カミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo
(JP). 川邊 里美 (KAWABE, Satomi) [JP/JP]; 〒1918511
東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテク
ノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 竹田 昭彦

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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

(54) Title: CELLULOSE ESTER FILM, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, OPTICAL FILM, POLARIZER, AND LIQUID-CRYSTAL DISPLAY

(54) 発明の名称: セルロースエステルフィルム及びその製造方法、光学フィルム、偏光板及び液晶表示装置

(57) Abstract: A process for producing a cellulose ester film which comprises thermally melting a cellulose ester having a water content of 5.0 mass% or lower at a melting temperature (T_m) of 150-300°C and forming the melt into a film by the melt casting method to produce the cellulose ester film, characterized by adding to the cellulose ester a compound having both a phenol moiety and a hindered amine moiety in the molecule.

(57) 要約: 水分含有量 5.0 質量%以下のセルロースエステルを 150°C 以上 300°C 以下の溶融温度 (T_m) で加熱溶融し、溶融流延法によって得られるセルロースエステルフィルムの製造方法であって、前記セルロースエステルにフェノール部及びヒンダードアミン部の両方を一分子中に有する化合物を添加することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

明 細 書

セルロースエステルフィルム及びその製造方法、光学フィルム、偏光板及び液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は溶融流延によって形成されたセルロースエステルフィルム及びその製造方法、光学フィルム、該光学フィルムを偏光板保護フィルムとして用いた偏光板、及びその偏光板を用いた液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置(LCD)は低電圧、低消費電力でIC回路への直結が可能であり、そして特に薄型化が可能であることから、ワードプロセッサやパーソナルコンピュータ、テレビ、モニター、携帯情報端末等の表示装置として広く採用されている。このLCDは、基本的な構成は、例えば、液晶セルの両側に偏光板を設けたものである。

[0003] ところで偏光板は一定方向の偏波面の光だけを通すものである。従って、LCDは電界による液晶の配向の変化を可視化させる重要な役割を担っている。即ち、偏光板の性能によってLCDの性能が大きく左右される。

[0004] 偏光板の偏光子はヨウ素などを高分子フィルムに吸着・延伸したものである。即ち、二色性物質(ヨウ素)を含むHインキと呼ばれる溶液を、ポリビニルアルコールのフィルムに湿気吸着させた後、このフィルムを1軸延伸することにより、二色性物質を一方方向に配向させたものである。偏光板の保護フィルムとしては、セルロース樹脂、特にセルローストリアセテートが用いられている。

[0005] セルロースエステルフィルムは、光学的、物理的に偏光板用の保護フィルムとして有用であるため一般に広く用いられている。しかしながら、フィルムの製造方法はハロゲン系の溶媒を用いた流延製膜法による製造方法であるため、溶媒回収に要する費用は非常に大きい負担となっていた。そのためハロゲン系以外の溶媒が色々と試験されたが、満足する溶解性の得られる代替物はなかった。代替溶媒を求める以外に、冷却法等新規溶解方法も試された(例えば、特許文献1参照。)が、工業的な実現が難しく更なる検討が必要とされている。

- [0006] また、セルロースエステルにヒンダードフェノール酸化防止剤、ヒンダードアミン光安定剤、酸掃去剤をある添加量比で加えることによって、分光特性、機械特性の改善を図った技術が開示されている(例えば、特許文献2参照。)。可塑剤として多価アルコールエステル系可塑剤を用いる技術(例えば、特許文献3参照。)、更に多価アルコールエステル系可塑剤を特定の構造に限定した技術(例えば、特許文献4参照。)も公開されている。
- [0007] いずれにしても光学用セルロースエステルフィルムについては、その製造工程での溶媒使用に伴う製造負荷、設備負荷があり、また光学特性、機械特性も不十分な状態にある。
- [0008] 近年、銀塩写真用(例えば、特許文献5参照。)あるいは偏向子保護フィルム用(例えば、特許文献6参照。)として、セルロースエステルを溶融製膜する試みが行なわれているが、セルロースエステルは溶融時の粘度が非常に高い高分子であり、且つガラス転移温度も高いため、セルロースエステルを溶融してダイスから押出し、冷却ドラムまたは冷却ベルト上にキャストイングしてもレベリングし難く、押出し後に短時間で固化するため、得られるフィルムの物性特性である平面性やカール性、更には寸法安定性、光学特性であるリタレーション均一性、特にフィルム幅手方向でのリタレーション均一性が溶液流延フィルムよりも低いといった課題を有していることが判明した。
- [0009] 本発明に係る化合物は知られている(例えば、特許文献7参照。)が、これをを添加し、溶融流延でセルロースエステルフィルムを製造すると、驚くべきことに幅手方向のリタレーションが均一になることを見出した。

特許文献1:特開平10-95861号公報

特許文献2:特開2003-192920号公報

特許文献3:特開2003-12823号公報

特許文献4:特開2003-96236号公報

特許文献5:特表平6-501040号公報

特許文献6:特開2000-352620号公報

特許文献7:特公昭60-29387号公報

発明の開示

[0010] 本発明の目的は、溶媒の乾燥及び回収に伴う製造負荷、設備負荷を低減し、光学特性に優れたセルロースエステルフィルム及びその製造方法、光学フィルム、該光学フィルムを特に幅手方向のリタデーションのばらつきが少ない優れた偏光板保護フィルムとして用いた偏光板、及びその偏光板を用いた液晶表示装置を提供することにある。

[0011] 本発明の上記目的を達成するための、本発明の態様の一つは、水分含有量5.0質量%以下のセルロースエステルを150℃以上300℃以下の熔融温度(T_m)で加熱熔融し、熔融流延法によって得られるセルロースエステルフィルムの製造方法であって、前記セルロースエステルにフェノール部及びヒンダードアミン部の両方を一分子中に有する化合物を添加することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法にある。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明の上記目的は、下記構成により達成される。

(1) 水分含有量5.0質量%以下のセルロースエステルを150℃以上300℃以下の熔融温度(T_m)で加熱熔融し、熔融流延法によって得られるセルロースエステルフィルムの製造方法であって、前記セルロースエステルにフェノール部及びヒンダードアミン部の両方を一分子中に有する化合物を添加することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

(2) 前記フェノール部及びヒンダードアミン部の両方を一分子中に有する化合物は、少なくとも一つのフェノール部と少なくとも二つのヒンダードアミン部を一分子中に有する化合物であることを特徴とする前記(1)に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

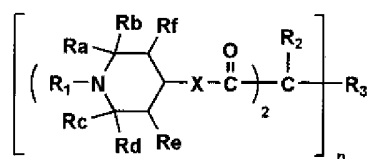
(3) 前記フェノール部及びヒンダードアミン部の両方を一分子中に有する化合物は、フェノール部が分子の末端に位置しており、ヒンダードアミン部も分子の末端に位置している化合物であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

(4) 前記フェノール部及びヒンダードアミン部の両方を一分子中に有する化合物が

下記一般式(I)で表されるヒドロキシベンジルマロン酸エステル誘導体及びその酸付加塩であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれか一項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

[0013] [化1]

一般式(I)

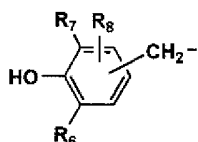


[0014] (一般式(I)中、nは1または2を表し、Ra、Rb及びRdは炭素数1～6のアルキル基を表し、Rcは炭素数1～9のアルキル基を表し、Reは水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、Rfは水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、但しRe及びRfは相互に交換可能であり、Xは—O—または—NR—基(基中、Rは水素原子、アルキル基を表す。)を表し、R₁は水素原子、—O—、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3または4のアルケニル基を表し、またはR₁がA—CO—基を表し、但しAは炭素数1～12のアルキル基を表し、R₂は下記一般式(II)(一般式(II)中、R₆及びR₇は互いに独立して炭素原子1～9のアルキル基を表し、そしてR₈は水素原子またはメチル基を表す。)で表されるヒドロキシベンジル基を表し、R₃はnが1のとき、炭素数1～20のアルキル基、または—COOR₁₂、—OCOR₁₃または—P(O)(OR₁₄)₂(基中、R₁₂は炭素数1～18のアルキル基、または下記一般式(III)(一般式(III)中、R₁、Ra、Rb、Rc、Rd、Re及びRfは一般式(I)のそれらと同義である。)で表される基を表し、R₁₃は非置換もしくは炭素数1～4のアルキル基または水酸基で置換されてもよいフェニル基を表し、そしてR₁₄は炭素数1～8のアルキル基を表す。)で表される基の1個以上で置換される炭素数1～10のアルキル基を表し、そしてR₃は更に炭素数3～18のアルケニル基、炭素数7～19のアラルキル基、フェニル基を表し、またはR₃は—OCOR₁₅(基中、R₁₅は炭素数1～4のアルキル基2個及び水酸基で置換されたフェニル基、または炭素数1～12のアルキル基を表す。)、—NHCOR₁₆(R₁₆は炭素数1～12のアルキル基を表す。)で表される基を表し、そして更に加えるにR₃はnが2のとき、

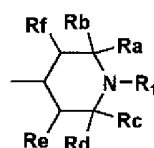
(炭素数1～20のアルキレン基を表す。)

[0015] [化2]

一般式(II)



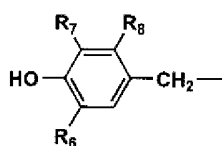
一般式(III)



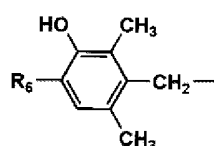
- [0016] (5) 前記一般式(I)中、Ra、Rb、Rc、Rdはメチル基を表し、Re及びRfは水素原子を表すことを特徴とする前記(4)に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- (6) 前記一般式(I)中、Xは—O—もしくは—NH—を表し、 R_1 は水素原子、—O•、炭素数1～4のアルキル基、アリル基、アセチル基を表し、 R_2 は下記一般式(IIa)もしくは一般式(IIb)(一般式(IIa)、(IIb)中、 R_6 及び R_7 は各々独立して炭素数1～4のアルキル基を表し、 R_8 は水素原子またはメチル基を表す。)で表されるヒドロキシベンジル基を表し、 R_3 はnが1のとき、炭素数1～18の非置換アルキル基、または—COOR₁₂、—O—COR₁₃もしくは—P(O)(OR₁₄)₂(各基中、 R_{12} は炭素数1～4のアルキル基または前記一般式(III)で表される基を表し、 R_{13} はフェニル基を表し、そして R_{14} は炭素数1～4のアルキル基を表す。)で表される1個もしくは2個で置換された炭素数1～4のアルキル基、炭素数3～6のアルケニル基、フェニル基、炭素数7～15のアラルキル基、または—OCOR₁₅(基中、 R_{15} は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル基または2-(3, 5-ジ-第三ブチル)-4-ヒドロキシフェニル-エチル基を表す。)、—NHCOR₁₆(基中、 R_{16} は炭素数1～12のアルキル基を表す。)を表し、そして更に加えるに R_3 はnが2のとき、炭素数1～12のアルキレン基を表すことを特徴とする前記(4)または(5)に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

[0017] [化3]

一般式(IIa)



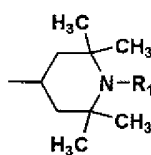
一般式(IIb)



[0018] (7) 前記一般式(I)中、nは1または2を表し、Ra、Rb、Rc、Rdはメチル基を表し、Re及びRfは水素原子を表し、Xは-O-を表し、 R_1 は水素原子、-O $\cdot$ 、炭素数1~4のアルキル基、アリル基またはアセチル基を表し、 R_2 は前記一般式(IIa)もしくは一般式(IIb)において、R6は第三ブチル基を表し、 R_7 はメチル基もしくは第三ブチル基を表し、そして R_8 は水素原子またはメチル基で表されるヒドロキシベンジル基を表し、そして R_3 は炭素数1~18の非置換アルキル基、または-COOR₁₂(基中、 R_{12} は炭素数1~4のアルキル基または下記一般式(IIIa)(一般式(IIIa)中、 R_1 は前記 R_1 と同義である。)で表される基を表す。)で表される基1個もしくは2個、または-P(O)(OR₁₄)₂(基中、 R_{14} は炭素数1~4のアルキル基を表す。)で表される基で置換される炭素数1~18のアルキル基を表すか、または R_3 はアリル、ベンジル、フェニル、炭素数1~8のアルキレン、キシリレン基を表すことを特徴とする前記(4)~(6)のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

[0019] [化4]

一般式(IIIa)



[0020] (8) 前記一般式(I)、nは1または2を表し、Ra、Rb及びRdは炭素数1~6のアルキル基を表し、Rcは炭素数1~9のアルキル基を表し、Reは水素原子または炭素数1~5のアルキル基を表し、Rfは水素原子または炭素数1~5のアルキル基を表し、但しRe及びRfは相互に交換可能であり、そして R_1 は水素原子、-O $\cdot$ 、炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~4のアルケニル基を表し、または R_1 がA-CO-基を表し、但しAは炭素数1~12のアルキル基を表し、 R_2 は前記一般式(II)で表されるヒドロキ

シベンジル基を表し、 R_3 は n が1のとき、炭素数1～20の非置換アルキル基または— $COOR_{12}$ 、— $OCOR_{13}$ または— $P(O)(OR_{14})_2$ (基中、 R_{12} は炭素数1～18のアルキル基、または前記一般式(III)で表される基を表し、 R_{13} は非置換もしくは炭素数1～4のアルキル基または水酸基で置換されていてよいフェニル基を表し、そして R_{14} は炭素数1～8のアルキル基を表す。)で表される基の1個で置換される炭素数1～10のアルキル基を表し、そして R_3 は更に炭素数3～18のアルケニル基、炭素数7～19のアラルキル基、またはフェニル基を表し、そして更に加えるに R_3 は n が2のとき、炭素数1～20のアルキレン基を表すことを特徴とする前記(4)に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

(9) 前記セルロースエステルフィルム中のセルロースエステルがセルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、及びセルロースフタレートから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記(1)～(8)のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

(10) 多価アルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系可塑剤または多価カルボン酸と1価のアルコールからなるエステル系可塑剤の少なくとも一種を含有することを特徴とする前記(1)～(9)のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

(11) 前記多価アルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系可塑剤または多価カルボン酸と1価のアルコールからなるエステル系可塑剤がアルキル多価アルコールアリールエステル、ジアルキルカルボン酸アルキルエステル系の可塑剤であることを特徴とする前記(10)に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

(12) 前記多価アルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系可塑剤または多価カルボン酸と1価のアルコールからなるエステル系可塑剤の添加量が前記セルロースエステルに対し1～30質量%であることを特徴とする前記(10)または(11)に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

(13) フェノール部及びヒンダードアミン部の両方を一分子中に有する化合物の添加量が前記セルロースエステルに対し0.01～5質量%であることを特徴とする前記(

1)～(12)のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

(14) セルロースエステルの水分含有量が3.0質量%以下であることを特徴とする前記(1)～(13)のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

(15) 前記(1)～(14)のいずれか1項に記載の製造方法で製造されたセルロースエステルフィルム。

(16) 前記(15)に記載のセルロースエステルフィルムを用いることを特徴とする光学フィルム。

(17) 前記(16)に記載の光学フィルムを偏光子の少なくとも一方の面に貼合したことを特徴とする偏光板。

(18) 前記(16)に記載の光学フィルムまたは前記(17)に記載の偏光板の少なくとも一方を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

[0021] 本発明は、熔融流涎法によって製造されるセルロースエステルフィルムがフェノール部及びヒンダードアミン部の両方を一分子中に有する化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする。

[0022] また、フェノール部及びヒンダードアミン部の両方を一分子中に有する化合物が、少なくとも一つのフェノール部と少なくとも二つのヒンダードアミン部を一分子中に有する化合物であることが好ましい。一方で、サノールLS-2626などのように、ヒンダードアミン部が分子の末端に位置していない化合物を用いてもよいが、好ましくは、フェノール部及びヒンダードアミン部の両方を一分子中に有する化合物において、フェノール部が分子の末端に位置しており、且つ、ヒンダードアミン部も分子の末端に位置していることである。本明細書においては、例えば、前記一般式(I)で規定されている化合物は全てフェノール部とヒンダードアミン部とが共に分子の末端に位置している化合物であるとみなす。更に、フェノール部及びヒンダードアミン部の両方を一分子中に有する化合物の分子量は、400～2000であることが好ましく、更に好ましくは、500～1500である。分子量が上記範囲内であると、当該分子の耐熱性が高く、セルロースエステルへの相溶性がよいため、好ましい。

[0023] セルロースエステルフィルムの製法のひとつである溶液流延法は、セルロースエステルを溶媒に溶解した溶液を流延し、溶媒を蒸発、乾燥する事によって製膜するも

のであり、この方法はフィルム内部に残存する溶媒を除去しなければならないため、乾燥ライン、乾燥エネルギー、及び蒸発した溶媒の回収及び再生装置等、製造ラインへの設備投資及び製造コストが膨大になっており、これらを削減することが重要な課題となっている。

[0024] これに対し、熔融流延法による製膜では、溶液流延としてセルロースエステルの溶液を調整するための溶媒を用いないため、前述の乾燥負荷、設備負荷が生じない。

[0025] また、未乾燥セルロースエステルを熔融流延法で製膜すると成形時に細かい発砲を生ずるため、ヘイズ、透過率、リターデーション等の光学物性が劣化する。本発明のように、水分含有量5.0質量%以下(より好ましくは3.0質量%以下)のセルロースエステルを用いて熔融流延すると、含水率の低下でヘイズ等の発生がなく光学特性が向上し、また可塑剤として用いる多価アルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系可塑剤または多価カルボン酸と1価のアルコールからなるエステル系可塑剤はセルロースエステルとの親和性が高く、そのためセルロースエステルフィルムとして光学特性、機械特性を向上させる。

[0026] また、本発明に係るフェノール部及びヒンダードアミン部を分子中に有する化合物を添加して、熔融流延法でセルロースエステルフィルムを製造すると、驚くべきことに幅手方向のリターデーションが均一となる。

[0027] 更にセルロースエステルフィルムを前述の溶液流延法で作製する場合、輝点異物が発生するが、これに対し熔融流延法にてセルロースエステルフィルムを作製した場合、この輝点異物の発生個数が低減される。

[0028] 本発明における熔融流延とは、溶媒を用いずセルロースエステルを流動性を示す温度まで加熱溶融し、その後、流動性のセルロースエステルを流延することを熔融流延として定義する。加熱溶融する成形法は更に詳細には熔融押出成形法、プレス成形法、インフレーション法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法などに分類できる。これらの中で、機械的強度及び表面精度などに優れる光学フィルムを得るためには、熔融押出し法が優れている。ここでフィルム構成材料が加熱されて、その流動性を発現させた後、ドラムまたはエンドレスベルト上に押出し製膜することが、熔融流延製膜法として本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法に含まれる。なお、セ

ルロースエステルに他の化合物を添加してもよい。化合物を添加する場合、加熱溶解したセルロースエステルに化合物を添加してもよく、セルロースエステルを加熱溶解する前に化合物を添加してもよい。

- [0029] 前記一般式(I)において、Ra、Rb及びRdは炭素数1～6の直鎖または分岐アルキル基、好ましくは、未置換の直鎖または分岐アルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、イソペンチルまたはn-ヘキシル基である。Rcは炭素数1～9の直鎖または分岐アルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、イソペンチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-ノニルまたはイソノニル基である。Re及びRfは炭素数5までのアルキル基で、但しReは好ましくはRbより炭素数を1少なく含み、そしてRe及びRfの位置は交換可能である。
- [0030] なお、本明細書で、単に「～基」と言った場合、当該「～基」は、直鎖型および分枝型を含み、さらに、置換されているもの及び未置換のものを含む。
- [0031] 好ましいRa、Rb、Rc及びRdはメチル基であり、Re及びRfは水素原子である。炭素数1～12のアルキル基である R_1 、 R_{16} 及びAは第一アルキル基、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、n-オクチル、n-デシルもしくはn-ドデシル基である。
- [0032] R_1 がアルケニル基である場合、 R_1 は例えば、アリル、メタクリルもしくはブテニルでもよい。 R_1 がA-CO-基を表す場合は、該基はAの意味によるが、カルボン酸基、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、カプロニル、カプリロイル、ラウロイルである。前記一般式(II)での定義に従って、 R_2 はパラ-もしくはメタ-ヒドロキシベンジル基である。ベンジル基にある R_6 及び R_7 は炭素数1～9の直鎖または分岐アルキル基であり、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、第三ブチル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルもしくは第三ノニル基である。 R_6 及び R_7 は、好ましくは炭素数1～4のアルキル基、特にメチルもしくは第三ブチル基である。
- [0033] nの値にとって、 R_3 は一価若しくは二価有機基である。炭素数1～20のアルキル基である R_3 は、例えば、上記 R_1 で与えたアルキル基の一つであり、そしてまた分岐アルキル基、例えば、イソプロピル、イソペンチル、2-エチルブチル、2-エチルヘキシルもしくはイソノニル基、またはより高級アルキル基、例えば、n-ヘキサデシル、n-

オクタデシルもしくはn-エイコシル基を表す。

- [0034] 置換された、または中断されたアルキル基として、 R_3 は、例えば、以下の基の一つである：2-フェノキシエチル、2-ベンゾイルオキシエチル、2-p-トリルオキシプロピル、シクロヘキシルオキシメチル、2, 3-ジ(フェノキシ)プロピル、2-フェニルチオエチル、2-(4-第三ブチルフェニルチオ)エチル、2-アセチルエチル、2-イソブチリルエチル、2-(ドデシルカルボニル)エチル、2-シアノエチル、シアノメチル、3-シアノプロピル、メトキシカルボニルメチル、ドデシルオキシカルボニルメチル、2-エトキシカルボニルエチル、1, 2-ジ(メトキシカルボニル)プロピル、2, 3-ジ(エトキシカルボニル)エチル、2-(ブチルアミノカルボニル)エチル、2-(シクロヘキシルカルボニル)エチル、2-(第三ブチルオキシカルボニル)エチル、2-(オクタデシルオキシカルボニル)プロピル、4-(プロポキシカルボニル)ブチル、2-アセトキシエチル、1, 2-ジアセトキシエチル、2-(イソオクタノイルオキシ)プロピル、2-(オクタデカノイルオキシ)エチル、2-(シクロペンチルカルボニルオキシ)エチル、3-ベンゾイルオキシプロピル、2-(p-第三ブチルベンゾイルオキシ)エチル、2-サリチロイルオキシエチル、2-(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)エチル、2-フェニルアセチルオキシエチル、2-(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニルオキシ)プロピル、ジエチルホスホノメチル、2-ジメチルホスホノエチル、2-(ジオクチルホスホノ)エチル、ジフェニルホスホノメチル、3-(ジアリルホスホノ)プロピル、メキシメチル、2-ブトキシエチル、2-オクタデシルオキシエチル、イソプロポキシメチル、3-ブチルチオプロピル、2-ドデシルチオエチル、2-(イソヘキシルスルフィニル)エチル、2-オクタデシルスルホニルエチル、2-エチルスルホニルプロピル、2-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イルオキシカルボニル)エチル、2-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イルアミノカルボニル)エチル、2-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イルオキシカルボニル)-2-(メトキシカルボニル)ヘキシルまたは2, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イルオキシカルボニル)ヘキシル。
- [0035] アルケニル基である R_3 は、例えば、アリル、メタクリル、2-ブテン-1-イル、3-ヘキセン-1-イル、ウンデセニルまたはオレイル基である。

- [0036] アラルキル基である R_3 は、例えば、ベンジル、2-フェニルプロピル、 β -ナフチルメチル、4-メチルベンジル、4-第三ブチルベンジルもしくは4-メチルナフチル-1-メチル基である。
- [0037] $-OCOR_{16}$ もしくは $-NHCOR_{16}$ である R_3 は、例えば、アセトキシ、プロピオキシ、ブチロキシ、オクタノイロキシ、ドデカノイロキシ、ベンゾイルオキシ、3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルオキシ、アセトアミノ、ブチルアミノもしくはデカノイルアミノ基である。
- [0038] n が2の場合、 R_3 は直接結合を表すか、または二価の有機基である。そのような基はアルキレン、例えば、メチレン、エチレンもしくは炭素数20までのポリメチレン基である。
- [0039] 一般式(I)で表される好ましい化合物は、式中 R_a ないし R_d がメチル基であり、そして R_e 及び R_f が水素原子であるか、または R_a 及び R_c はエチル基であり、 R_b 、 R_d 及び R_e はメチル基であり、そして R_f が水素原子であるものである。
- [0040] そしてまた好ましくは、式中 X は酸素またはNH基であり、 R_1 が水素原子、 $-O\cdot$ 、炭素数1~4の(好ましくは未置換の)アルキル、アリル、プロパルギル、アセチル、アクリロイルもしくはクロトノイル基を表し、 R_2 が前記一般式(IIa)及び(IIb)において、 R_6 及び R_7 は各々独立して炭素数1~4の(好ましくは未置換の)アルキル基を表し、 R_8 は水素原子またはメチル基を表し、 R_3 は n が1の場合、炭素数1~18の非置換アルキル基、または $-COOR_{12}$ 、 $-OCOR_{13}$ または $-P(O)(OR_{14})_2$ (基中、 R_{12} は炭素原子1~4のアルキル基、または前記一般式(III)を表し、 R_{13} はフェニル基を表し、 R_{14} は炭素原子1~4のアルキル基を表す。)で表される基の1つもしくは2つで置換されている炭素数1~4のアルキル基、炭素数3~6のアルケニル基、フェニル基、炭素数7~15のアラルキル基、または $-OCOR_{15}$ (基中、 R_{15} は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル基または2-(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル基)で表される基、 $-NHCOR_{16}$ (R_{16} は炭素数1~12のアルキル基を表す。)で表される基を表すか、または n が2の場合、直接結合、炭素数1~12のアルキル基を表す一般式(I)で表される化合物である。

- [0041] 特に好ましくは、前記一般式(I)中、nが1もしくは2であり、Ra、Rb、Rc及びRdがメチル基であり、そしてRe及びRfが水素原子であり、Xが酸素原子であり、そしてR₁は水素原子、 $-O\cdot$ 、炭素数1～4のアルキル基、アリル基またはアセチル基を表し、R₂は、前記一般式(IIa)、(IIb)において、R₆が第三ブチル基を表し、R₇はメチル基もしくは第三ブチル基を表し、R₈は水素原子またはメチル基を表すヒドロキシベンジル基であり、そしてR₃は $-COOR_{12}$ (基中、R₁₂は炭素数1～4のアルキル基または前記一般式(IIIa)で表される基を表す。)で表される基の1つまたは2つで置換されるか、または $-P(O)(OR_{14})_2$ (基中、R₁₄は炭素数1～4のアルキル基)で表される基で置換される炭素数1～18のアルキル基、またはアリル、ベンジル、フェニル、炭素数1～8のアルキレンもしくはキシリレンをあらわすような化合物である。
- [0042] 本発明はまた多くてもピペリジン基と当量で酸を添加して形成される、前記一般式(I)で表される化合物は塩をも含む。そのような酸は、無機酸、例えば、硫酸、塩酸、リン酸、有機カルボン酸、例えば、ギ酸、酢酸、シュウ酸、マレイン酸、安息香酸、またはサリチル酸、有機スルホン酸、例えば、m-もしくはp-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸または有機リン含有酸、例えば、ジフェニルリン酸、ジフェニルホスフィン酸である。
- [0043] 以下、前記一般式(I)で表される化合物を示すが、これらに限定されるものではない。
- [0044] [化5]

化合物1



化合物2



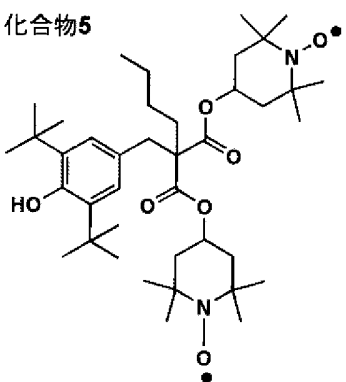
化合物3



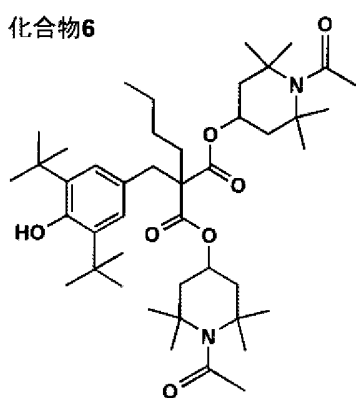
化合物4



化合物5



化合物6



[0045] [化6]

化合物7



化合物8



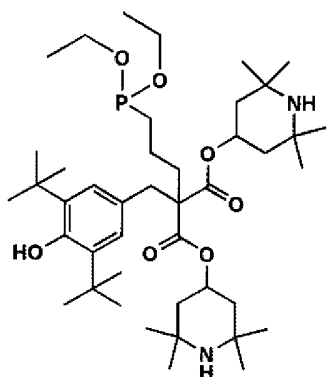
化合物9



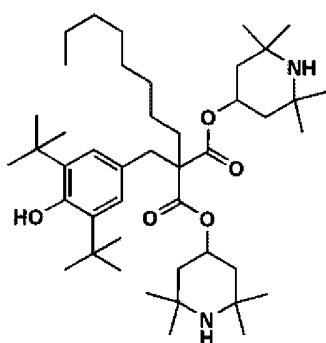
化合物10



化合物11



化合物12

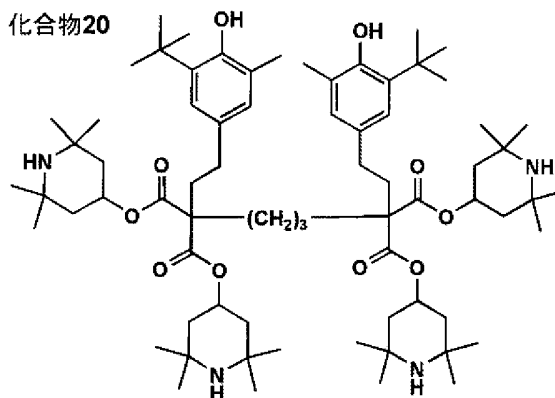


[0046] [化7]

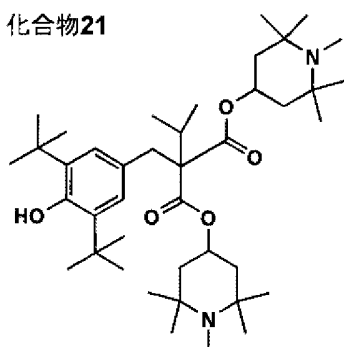
化合物19



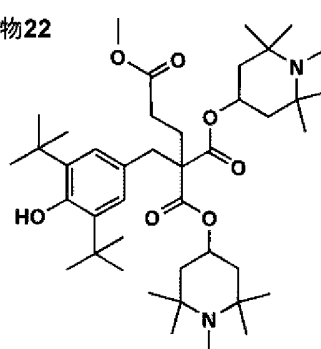
化合物20



化合物21



化合物22



化合物23

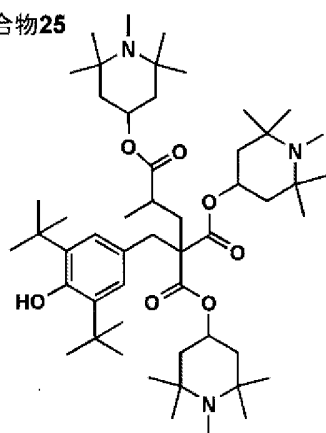


化合物24

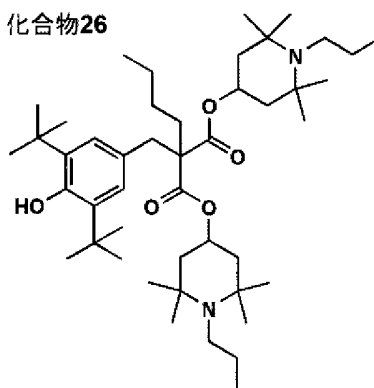


[0048] [化9]

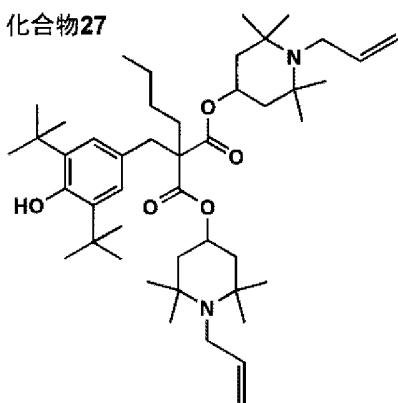
化合物25



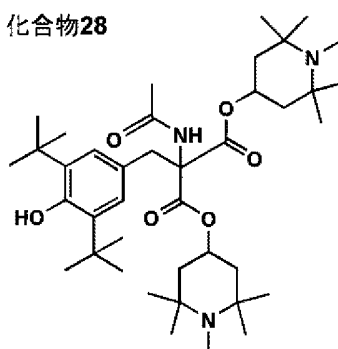
化合物26



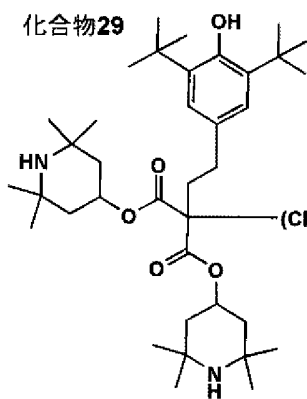
化合物27



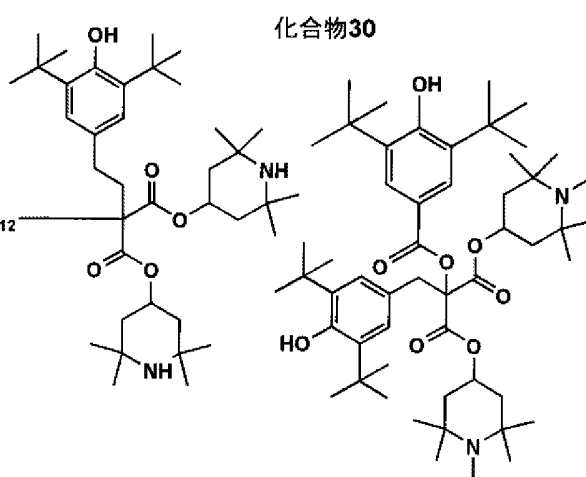
化合物28



化合物29

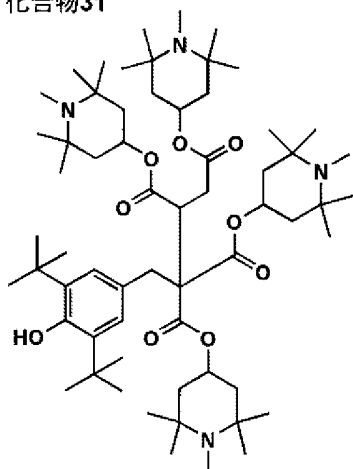


化合物30



[0049] [化10]

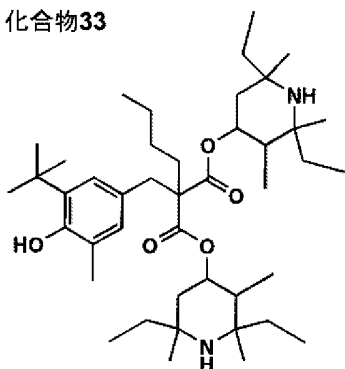
化合物31



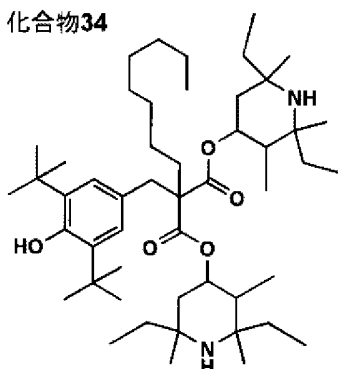
化合物32



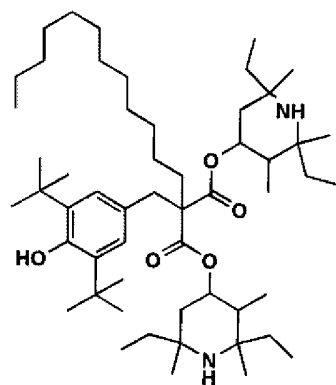
化合物33



化合物34



化合物35

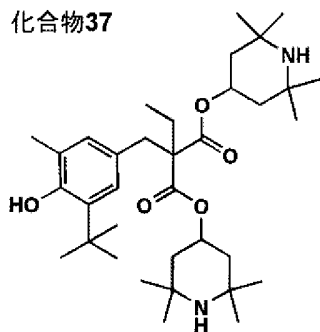


化合物36



[0050] [化11]

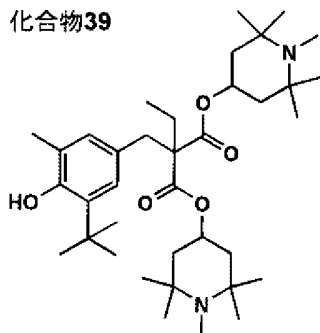
化合物37



化合物38



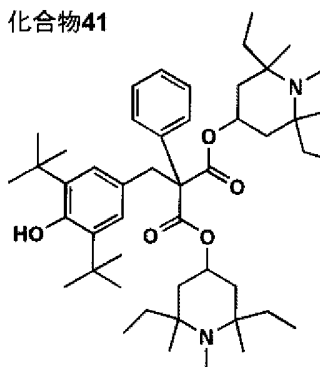
化合物39



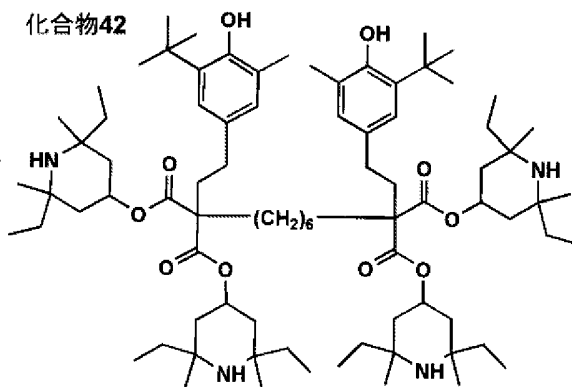
化合物40



化合物41

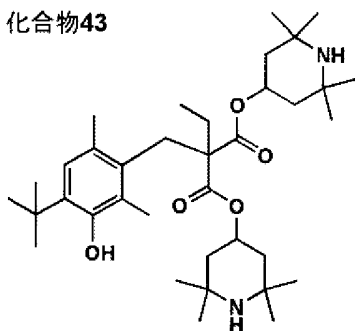


化合物42

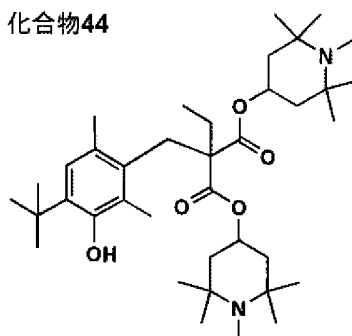


[0051] [化12]

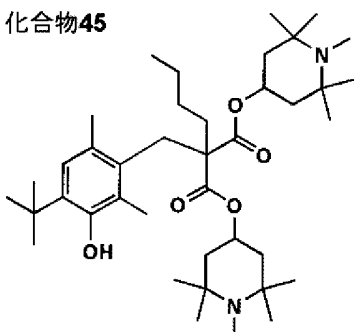
化合物43



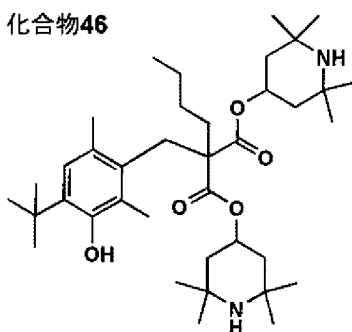
化合物44



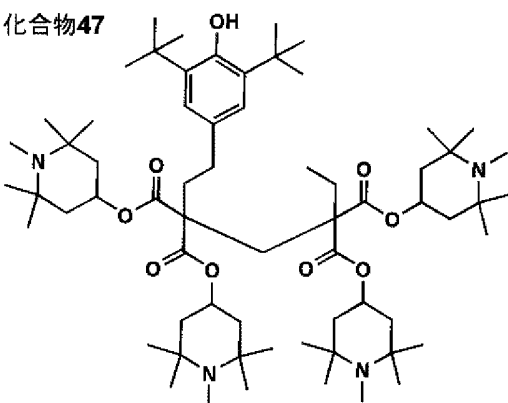
化合物45



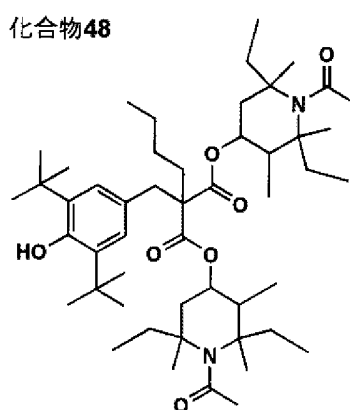
化合物46



化合物47

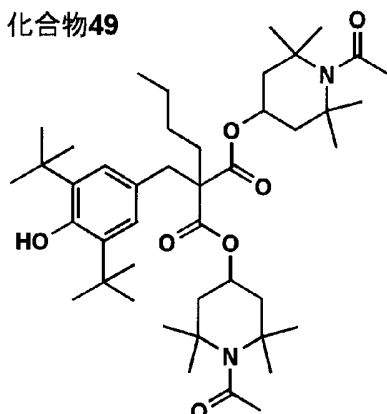


化合物48



[0052] [化13]

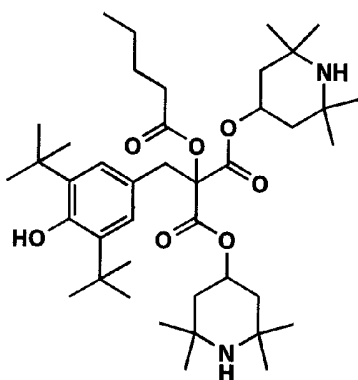
化合物49



化合物50

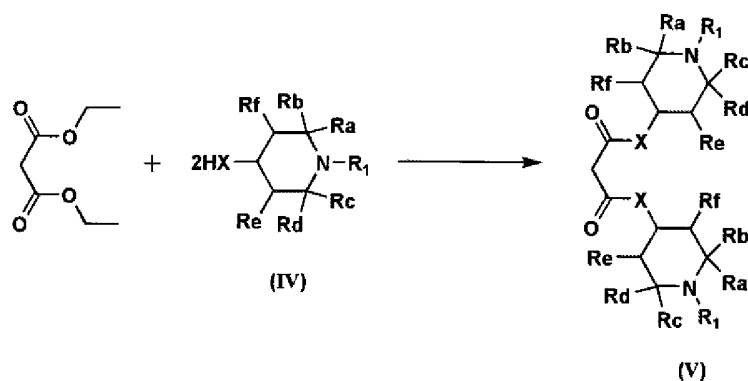


化合物51



[0053] 本発明に係る前記一般式(I)で表される化合物の合成は、下記に示すようにマロン酸低級アルキルエステル、例えば、ジエチルマロネートを(IV)で表される4-ピペリジノールまたは4-アミノピペリジンと反応させて、相当するビスピペリジニルマロン酸誘導体(V)へ変換することから始まる。なおR₁の導入は、N-アルキル化またはN-アシル化の一般的方法、例えば、アルキルハライド、アルケニルハライドまたはカルボン酸クロライドを好ましくは塩基1モル量以下の存在下で反応させる方法で行われ得る。

[0054] [化14]



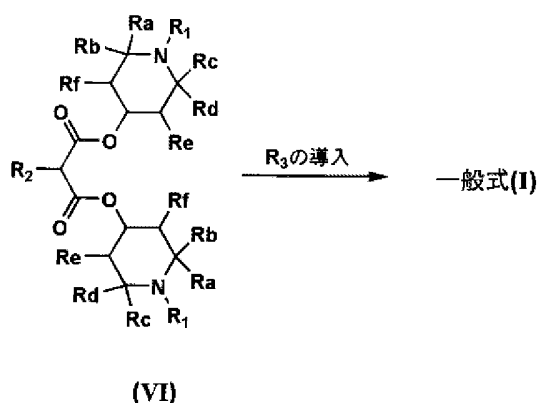
[0055] 次にヒドロキシベンジル基 R_2 の導入は、 $\text{R}_2-\text{S}-\text{CS}-\text{N}(\text{R})_2$ (R は炭素数1～5のアルキル基、または窒素原子と共に両方の R はモルホリン、ピロリジンまたはピペリジン環を表す。)で表されるヒドロキシベンジルジチオカルバメートと反応させて行う。かかるジチオカルバメートはフェノールをホルムアデヒド、二硫化炭素及び第二級アミンと反応させることで得られる。

[0056] ヒドロキシベンジル基 R_2 の他の導入は、ヒドロキシベンジルアミン $\text{R}_2-\text{N}(\text{R})_2$ と反応させることからなる。かかるアミンはフェノールを所謂マンニッヒ反応でホルムアルデヒド及び第二級アミンと反応させることによって得られる。

[0057] X が酸素原子である場合、 R_2 は最初アルカリ金属、アルカリアルコール、アルカリアミドもしくはアルカリ水素化物、または同様な塩基性アルカリ化合物の1当量と反応させて、エステル(IV)をアルカリ化合物(V)へ変換し、続いてヒドロキシベンジルハロゲン化物(R_2-Hal , $\text{Hal}:\text{Cl}$, Br もしくは I) 1モルと常法により反応させるマロン酸エステル合成の方法で導入される。

[0058] 上記3つの方法のいずれかで下記(VI)で表されるヒドロキシベンジルマロン酸誘導体を製造し、該誘導体へ R_3 が続いて導入される。

[0059] [化15]



[0060] R_3 の導入は最初に(VI)をそのアルカリ化合物へ変換し、該化合物をハロゲン化合物 $R_3 \text{ Hal}$ もしくは $R_3 \text{ Hal}_2$ と反応させることによるマロン酸エステルのC-アルキル化の従来法で行う。

[0061] 合成例:化合物31の合成

ブチルマロン酸-ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)エステル、23.3g(0.05モル)及びN-(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ジメチルアミン、13.2g(0.05モル)を、トルエン200ml中に溶解する。リチウムアミド0.25gを添加した後、混合物を4時間還流する。冷後、1%酢酸1.5mlで中和し、有機相を繰り返し水洗する。 Na_2SO_4 で乾燥後、減圧下で溶液を濃縮する。その結果、化合物31が得られる。融点:140℃。

[0062] 他の例示化合物も同様にして得られる。

[0063] 一般式(I)で表される化合物のセルロースエステルに対する添加量は添加する化合物1種あたり、セルロースエステル100質量部に対して、通常0.001~10.0質量部、好ましくは0.01~5.0質量部、更に好ましくは0.1~3.0質量部である。

[0064] (セルロースエステル)

本発明に係るセルロースエステルは、脂肪酸アシル基、置換もしくは無置換の芳香族アシル基の中から少なくともいずれかの構造を含む、セルロースの前記単独または混合酸エステルである。

[0065] 芳香族アシル基において、芳香族環がベンゼン環であるとき、ベンゼン環の置換基の例としてハロゲン原子、シアノ、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオ

キシ基、アシル基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、アラルキル基、ニトロ、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルオキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、アルキルスルホニルオキシ基及びアリールオキシスルホニル基、 $-S-R$ 、 $-NH-CO-OR$ 、 $-PH-R$ 、 $-P(-R)_2$ 、 $-PH-O-R$ 、 $-P(-R)(-O-R)$ 、 $-P(-O-R)_2$ 、 $-PH(=O)-R-P(=O)(-R)_2$ 、 $-PH(=O)-O-R$ 、 $-P(=O)(-R)(-O-R)$ 、 $-P(=O)(-O-R)_2$ 、 $-O-PH(=O)-R$ 、 $-O-P(=O)(-R)_2-O-PH(=O)-O-R$ 、 $-O-P(=O)(-R)(-O-R)$ 、 $-O-P(=O)(-O-R)_2$ 、 $-NH-PH(=O)-R$ 、 $-NH-P(=O)(-R)(-O-R)$ 、 $-NH-P(=O)(-O-R)_2$ 、 $-SiH_2-R$ 、 $-SiH(-R)_2$ 、 $-Si(-R)_3$ 、 $-O-SiH_2-R$ 、 $-O-SiH(-R)_2$ 及び $-O-Si(-R)_3$ が含まれる。上記Rは脂肪族基、芳香族基またはヘテロ環基である。置換基の数は、1個～5個であることが好ましく、1個～4個であることがより好ましく、1個～3個であることが更に好ましく、1個または二個であることが最も好ましい。置換基としては、ハロゲン原子、シアノ、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アシル基、カルボンアミド基、スルホンアミド基及びウレイド基が好ましく、ハロゲン原子、シアノ、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基及びカルボンアミド基がより好ましく、ハロゲン原子、シアノ、アルキル基、アルコキシ基及びアリールオキシ基が更に好ましく、ハロゲン原子、アルキル基及びアルコキシ基が最も好ましい。

- [0066] 上記ハロゲン原子には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が含まれる。上記アルキル基は、環状構造或いは分岐を有していてもよい。アルキル基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることがより好ましく、1～6であることが更に好ましく、1～4であることが最も好ましい。アルキル基の例には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル及び2-エチルヘキシルが含まれる。上記アルコキシ基は、環状構造或いは分岐を有していてもよい。アルコキシ基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることがより好ましく、1～6であることが更に好ましく、1～4であることが最も

好ましい。アルコキシ基は、更に別のアルコキシ基で置換されていてもよい。アルコキシ基の例には、メキシ、エトキシ、2-メキシエトキシ、2-メキシ-2-エトキシエトキシ、ブチルオキシ、ヘキシルオキシ及びオクチルオキシが含まれる。

[0067] 上記アリール基の炭素数は、6～20であることが好ましく、6～12であることが更に好ましい。アリール基の例には、フェニル及びナフチルが含まれる。上記アリールオキシ基の炭素数は、6～20であることが好ましく、6～12であることが更に好ましい。アリールオキシ基の例には、フェノキシ及びナフトキシが含まれる。上記アシル基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることが更に好ましい。アシル基の例には、ホルミル、アセチル及びベンゾイルが含まれる。上記カルボンアミド基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることが更に好ましい。カルボンアミド基の例には、アセトアミド及びベンズアミドが含まれる。上記スルホンアミド基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることが更に好ましい。スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド及びp-トルエンスルホンアミドが含まれる。上記ウレイド基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることが更に好ましい。ウレイド基の例には、(無置換)ウレイドが含まれる。

[0068] 上記アラルキル基の炭素数は、7～20であることが好ましく、7～12であることが更に好ましい。アラルキル基の例には、ベンジル、フェネチル及びナフチルメチルが含まれる。上記アルコキシカルボニル基の炭素数は、1～20であることが好ましく、2～12であることが更に好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メキシカルボニルが含まれる。上記アリールオキシカルボニル基の炭素数は、7～20であることが好ましく、7～12であることが更に好ましい。アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニルが含まれる。上記アラルキルオキシカルボニル基の炭素数は、8～20であることが好ましく、8～12であることが更に好ましい。アラルキルオキシカルボニル基の例には、ベンジルオキシカルボニルが含まれる。上記カルバモイル基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることが更に好ましい。カルバモイル基の例には、(無置換)カルバモイル及びN-メチルカルバモイルが含まれる。上記スルファモイル基の炭素数は、20以下であることが好ましく、12以下であることが更に好ましい。スルファモイル基の例には、(無置換)スルファモイル及びN-メチルス

ルファモイルが含まれる。上記アシルオキシ基の炭素数は、1～20であることが好ましく、2～12であることが更に好ましい。アシルオキシ基の例には、アセトキシ及びベンゾイルオキシが含まれる。

[0069] 上記アルケニル基の炭素数は、2～20であることが好ましく、2～12であることが更に好ましい。アルケニル基の例には、ビニル、アリル及びイソプロペニルが含まれる。上記アルキニル基の炭素数は、2～20であることが好ましく、2～12であることが更に好ましい。アルキニル基の例には、チエニルが含まれる。上記アルキルスルホニル基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることが更に好ましい。上記アリールスルホニル基の炭素数は、6～20であることが好ましく、6～12であることが更に好ましい。上記アルキルオキシスルホニル基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることが更に好ましい。上記アリールオキシスルホニル基の炭素数は、6～20であることが好ましく、6～12であることが更に好ましい。上記アルキルスルホニルオキシ基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることが更に好ましい。上記アリールオキシスルホニル基の炭素数は、6～20であることが好ましく、6～12であることが更に好ましい。

[0070] 本発明に係るセルロースエステルにおいて、セルロースの水酸基部分の水素原子が脂肪族アシル基との脂肪酸エステルであるとき、脂肪族アシル基は炭素数が2～20で、具体的にはアセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル、ヘキサノイル、オクタノイル、ラウロイル、ステアロイル等が挙げられる。

[0071] 本発明において前記脂肪族アシル基とは、更に置換基を有するものも包含する意味であり、置換基としては上述の芳香族アシル基において、芳香族環がベンゼン環であるとき、ベンゼン環の置換基として例示したものが挙げられる。

[0072] また、上記セルロースエステルのエステル化された置換基が芳香環であるとき、芳香族環に置換する置換基Xの数は0または1～5個であり、好ましくは1～3個で、特に好ましいのは1または2個である。更に芳香族環に置換する置換基の数が2個以上の時、互いに同じでも異なってもよいが、また、互いに連結して縮合多環化合物（例えば、ナフタレン、インデン、インダン、フェナントレン、キノリン、イソキノリン、クロメン、クロマン、フタラジン、アクリジン、インドール、インドリンなど）を形成してもよい。

[0073] 上記セルロースエステルにおいて置換もしくは無置換の脂肪族アシル基、置換もしくは無置換の芳香族アシル基の少なくともいずれか1種選択された構造を有する構造を有することが本発明に係るセルロースエステルに用いる構造として用いられ、これらは、セルロースの単独または混合酸エステルでもよく、2種以上のセルロースエステルを混合して用いてもよい。

[0074] 本発明に係るセルロースエステルとしては、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート及びセルロースフタレートから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0075] 混合脂肪酸エステルの置換度として、更に好ましいセルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートの低級脂肪酸エステルは炭素数2～4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をXとし、プロピオニル基またはブチリル基の置換度をYとした時、下記式(I)及び(II)を同時に満たすセルロースエステルを含むセルロース樹脂である。

[0076] 式(I) $2.6 \leq X + Y \leq 3.0$

式(II) $0 \leq X \leq 2.5$

この内特にセルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられ、中でも $1.9 \leq X \leq 2.5$ であり、 $0.1 \leq Y \leq 0.9$ であることが好ましい。上記アシル基で置換されていない部分は通常水酸基として存在しているのものである。これらは公知の方法で合成することができる。

[0077] 更に、本発明で用いられるセルロースエステルは、重量平均分子量 M_w ／数平均分子量 M_n 比が1.5～5.5のものが好ましく用いられ、特に好ましくは2.0～5.0であり、更に好ましくは2.5～5.0であり、更に好ましくは3.0～5.0のセルロースエステルが好ましく用いられる。

[0078] 本発明で用いられるセルロースエステルの原料セルロースは、木材パルプでも綿花リンターでもよく、木材パルプは針葉樹でも広葉樹でもよいが、針葉樹の方がより好ましい。製膜の際の剥離性の点からは綿花リンターが好ましく用いられる。これらから作られたセルロースエステルは適宜混合して、或いは単独で使用する事ができる。

[0079] 例えば、綿花リンター由来セルロースエステル:木材パルプ(針葉樹)由来セルロースエステル:木材パルプ(広葉樹)由来セルロースエステルの比率が100:0:0、90:10:0、85:15:0、50:50:0、20:80:0、10:90:0、0:100:0、0:0:100、80:10:10、85:0:15、40:30:30で用いることができる。

[0080] (添加剤の内包)

本発明に係る水分含有量5.0質量%以下(好ましくは3.0質量%以下)のセルロースエステルは、加熱溶融する前に1種以上の添加剤を内包している。

[0081] 本発明において、添加剤を内包しているとは、添加剤がセルロースエステル内部に包まれている状態のみならず、内部及び表面に同時に存在することも含むものである。

[0082] 添加剤を内包させる方法としては、セルロースエステルを溶媒に溶解した後、これに添加剤を溶解または微分散させ、溶媒を除去する方法が挙げられる。溶媒を除去する方法は公知の方法が適用でき、例えば、液中乾燥法、気中乾燥法、溶媒共沈法、凍結乾燥法、溶液流延法等が挙げられ、溶媒除去後のセルロースエステル及び添加剤の混合物は、粉体、顆粒、ペレット、フィルム等の形状に調製することができる。添加剤の内包は前述のようにセルロースエステル固体を溶解して行うが、セルロースエステルの合成工程において析出固化と同時に行ってもよい。

[0083] 液中乾燥法は、例えば、セルロースエステル及び添加剤を溶解した溶液にラウリル硫酸ナトリウム等の活性剤水溶液を加え、乳化分散する。次いで、常圧または減圧蒸留して溶媒を除去し、添加剤を内包したセルロースエステルの分散物を得ることができる。更に、活性剤除去のため、遠心分離やデカンテーションを行うことが好ましい。乳化法としては、各種の方法を用いる事ができ、超音波、高速回転せん断、高圧による乳化分散装置を使用する事が好ましい。

[0084] 超音波による乳化分散では、所謂バッチ式と連続式の2通りが使用可能である。バッチ式は比較的少量のサンプル作製に適し、連続式は大量のサンプル作製に適する。連続式では、例えば、UH-600SR(株式会社エスエムテーク)のような装置を用いることが可能である。このような連続式の場合、超音波の照射時間は分散室容積/流速×循環回数で求めることができる。超音波照射装置が複数ある場合は、そ

れぞれの照射時間の合計として求められる。超音波の照射時間は実際上は10000秒以下である。また、10000秒以上必要であると工程の負荷が大きく、実際上は乳化剤の再選択などにより乳化分散時間を短くする必要がある。そのため10000秒以上は必要でない。更に好ましくは10秒以上、2000秒以内である。

- [0085] 高速回転せん断による乳化分散装置としては、ディスパーミキサー、ホモミキサー、ウルトラミキサーなどが使用でき、これらの型式は乳化分散時の液粘度によって使い分けることができる。
- [0086] 高圧による乳化分散ではLAB2000(エスエムテー社製)などが使用できるが、その乳化・分散能力は試料にかけられる圧力に依存する。圧力は $10^4 \sim 5 \times 10^5$ kPaの範囲が好ましい。
- [0087] 活性剤としては、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、両性界面活性剤、高分子分散剤などを用いることができ、溶媒や目的とする乳化物の粒径に応じて決めることができる。
- [0088] 気中乾燥法は、例えば、GS310(ヤマト科学社製)のようなスプレードライヤーを用いて、セルロースエステル及び添加剤を溶解した溶液を噴霧し乾燥するものである。
- [0089] 溶媒共沈法は、セルロースエステル及び添加剤を溶解した溶液をセルロースエステル及び添加剤に対して貧溶媒であるものに添加し、析出させるものである。貧溶媒はセルロースエステルを溶解する前記溶媒と任意に混合することができる。貧溶媒は混合溶媒でも構わない。また、セルロースエステル及び添加剤の溶液中に、貧溶媒を加えても構わない。
- [0090] 析出したセルロースエステル及び添加剤の混合物は、ろ過、乾燥し分離することができる。
- [0091] セルロースエステルと添加剤の混合物において、混合物中の添加剤の粒径は $1 \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは500nm以下であり、更に好ましくは200nm以下である。添加剤の粒径が小さいほど、熔融成形物の機械特性、光学特性の分布が均一になり好ましい。
- [0092] 上記セルロースエステルと添加剤の混合物、及び加熱熔融時に添加する添加剤は、加熱熔融前または加熱熔融時に乾燥されることが望ましい。ここで乾燥とは、熔融

材料のいずれかが吸湿した水分に加え、セルロースエステルと添加剤の混合物の調製時に用いた水または溶媒、添加剤の合成時に混入している溶媒のいずれかの除去をさす。

[0093] この除去する方法は公知の乾燥方法が適用でき、加熱法、減圧法、加熱減圧法等の方法で行うことができ、空气中または不活性ガスとして窒素を選択した雰囲気下で行ってもよい。これらの公知の乾燥方法を行うとき、材料が分解しない温度領域で行うことがフィルム品質上好ましい。

[0094] 例えば、前記乾燥工程で除去した後の残存する水分または溶媒は、各々フィルム構成材料の全体の質量に対して10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.1質量%以下にすることである。このときの乾燥温度は、100℃以上乾燥する材料の T_g 以下であることが好ましい。材料同士の融着を回避する観点を含めると、乾燥温度はより好ましくは100℃以上($T_g - 5$)℃以下、更に好ましくは110℃以上($T_g - 20$)℃以下である。好ましい乾燥時間は0.5～24時間、より好ましくは1～18時間、更に好ましくは1.5～12時間である。これらの範囲よりも低いと乾燥度が低いか、または乾燥時間がかかり過ぎることがある。また乾燥する材料に T_g が存在するときには、 T_g よりも高い乾燥温度に加熱すると、材料が融着して取り扱いが困難になることがある。

[0095] 乾燥工程は2段階以上の分離してもよく、例えば、予備乾燥工程による材料の保管と、溶融製膜する直前～1週間前の間に行う直前乾燥工程を介して溶融製膜してもよい。

[0096] (添加剤)

本発明のセルロースエステルフィルムは、添加剤としては、多価アルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系可塑剤、多価カルボン酸と1価のアルコールからなるエステル系可塑剤の少なくとも1種の可塑剤を含んでおり、この他に下記に示す酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル捕捉剤、金属不活性化剤、紫外線吸収剤、マツト剤、染料、顔料、更には前記以外の可塑剤などを含んでも構わない。

[0097] フィルム構成材料の酸化防止、分解して発生した酸の捕捉、光または熱によるラジカル種基の分解反応を抑制または禁止する等、解明できていない分解反応を含

めて、着色や分子量低下に代表される変質や材料の分解による揮発成分の生成を抑制するために、また透湿性、易滑性といった機能を付与するために添加剤を用いる。

- [0098] 一方、フィルム構成材料を加熱溶融すると分解反応が著しくなり、この分解反応によって着色や分子量低下に由来した該構成材料の強度劣化を伴うことがある。またフィルム構成材料の分解反応によって、好ましくない揮発成分の発生も併発することもある。
- [0099] フィルム構成材料を加熱溶融するとき、上述の添加剤が存在することは、材料の劣化や分解に基づく強度の劣化を抑制すること、または材料固有の強度を維持できる観点で優れており、本発明の光学フィルムを製造できる観点から上述の添加剤が存在することが必要である。
- [0100] また、上述の添加剤の存在は加熱溶融時において可視光領域の着色物の生成を抑制すること、または揮発成分がフィルム中に混入することによって生じる透過率やヘイズ値といった光学フィルムとして好ましくない性能を抑制または消滅できる点で優れている。
- [0101] 本発明において液晶表示画像の表示画像は、本発明の構成で光学フィルムを用いるとき1%を超えると影響を与えるため、好ましくはヘイズ値は1%未満、より好ましくは0.5%未満である。
- [0102] フィルム製造時、リターデーションを付与する工程において、該フィルム構成材料の強度の劣化を抑制すること、または材料固有の強度を維持できることにある。フィルム構成材料が著しい劣化によって脆くなると、該延伸工程において破断が生じやすくなり、リターデーション値の制御ができなくなることがあるためである。
- [0103] 上述のフィルム構成材料の保存或いは製膜工程において、空気中の酸素による劣化反応が併発することがある。この場合、上記添加剤の安定化作用とともに、空気中の酸素濃度を低減させる効果を用いることも本発明を具現化する上で併用できる。これは、公知の技術として不活性ガスとして窒素やアルゴンの使用、減圧～真空による脱気操作、及び密閉環境下による操作が挙げられ、これら3者の内少なくとも1つの方法を上記添加剤を存在させる方法と併用することができる。フィルム構成材料が空

気中の酸素と接触する確率を低減することにより、該材料の劣化が抑制でき、本発明の目的のためには好ましい。

[0104] 本発明の光学フィルムは偏光板保護フィルムとして活用するため、本発明の偏光板及び偏光板を構成する偏光子に対して経時保存性を向上させる観点からも、フィルム構成材料中に上述の添加剤が存在することが好ましい。

[0105] 本発明の偏光板を用いた液晶表示装置において、本発明の光学フィルムに上述の添加剤が存在するため、上記の変質や劣化を抑制する観点から光学フィルムの経時保存性が向上できるとともに、液晶表示装置の表示品質向上においても、光学フィルムが付与された光学的な補償設計が長期に亘って機能発現できる点で優れている。

[0106] (多価アルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系可塑剤、多価カルボン酸と1価のアルコールからなるエステル系可塑剤)

一般的に、可塑剤として知られる化合物を添加することは機械的性質向上、柔軟性を付与、耐吸水性付与、水分透過率の低減等のフィルムの改質の観点において好ましい。また本発明で行う溶融流延法においては、用いるセルロースエステル単独のガラス転移温度よりも、可塑剤の添加によりフィルム構成材料の溶融温度を低下させる目的、または同じ加熱温度においてセルロースエステルよりも可塑剤を含むフィルム構成材料の粘度が低下できる目的を含んでいる。ここで、本発明において、フィルム構成材料の溶融温度とは、該材料が加熱され流動性が発現された状態において材料が加熱された温度を意味する。

[0107] セルロースエステル単独では、ガラス転移温度よりも低いとフィルム化するための流動性は発現されない。しかしながら、セルロースエステルは、ガラス転移温度以上において熱量の吸収により弾性率或いは粘度が低下し、流動性が発現される。フィルム構成材料を溶融させるためには、添加する可塑剤がセルロースエステルのガラス転移温度よりも低い融点またはガラス転移温度をもつことが上記目的を満たすために好ましい。更に多価アルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系可塑剤、多価カルボン酸と1価のアルコールからなるエステル系可塑剤はセルロースエステルと親和性が高く、より好ましい。

- [0108] 本発明においては、多価アルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系可塑剤、多価カルボン酸と1価のアルコールからなるエステル系可塑剤の両方またはどちらか一方を用いる。
- [0109] 多価アルコールエステル系の一つであるエチレングリコールエステル系の可塑剤：具体的には、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールジブチレート等のエチレングリコールアルキルエステル系の可塑剤、エチレングリコールジシクロプロピルカルボキシレート、エチレングリコールジシクロヘキシルカルボキシレート等のエチレングリコールシクロアルキルエステル系の可塑剤、エチレングリコールジベンゾエート、エチレングリコールジ4-メチルベンゾエート等のエチレングリコールアリアルエステル系の可塑剤が挙げられる。これらアルキレート基、シクロアルキレート基、アリレート基は、同一でもあっても異なってもよく、更に置換されていてもよい。またアルキレート基、シクロアルキレート基、アリレート基のミックスでもよく、またこれら置換基同志が共有結合で結合していてもよい。更にエチレングリコール部も置換されていてもよく、エチレングリコールエステルの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にペンダントされていてもよく、また酸化防止剤、酸掃去剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていてもよい。
- [0110] 多価アルコールエステル系の一つであるグリセリンエステル系の可塑剤：具体的にはグリセリンジアセテートカプリレート、グリセリンオレートプロピオネート等のグリセリンアルキルエステル、グリセリントリシクロプロピルカルボキシレート、グリセリントリシクロヘキシルカルボキシレート等のグリセリンシクロアルキルエステル、グリセリントリベンゾエート、グリセリン4-メチルベンゾエート等のグリセリンアリアルエステル、ジグリセリントトラアセチレート、ジグリセリントトラプロピオネート、ジグリセリンアセテートトリカプリレート、ジグリセリントトラウレート、等のジグリセリンアルキルエステル、ジグリセリントトラシクロブチルカルボキシレート、ジグリセリントトラシクロペンチルカルボキシレート等のジグリセリンシクロアルキルエステル、ジグリセリントトラベンゾエート、ジグリセリン3-メチルベンゾエート等のジグリセリンアリアルエステル等が挙げられる。これらアルキレート基、シクロアルキルカルボキシレート基、アリレート基は同一でもあっても異なってもよく、更に置換されていてもよい。またアルキレート基、シクロアルキ

ルカルボキシレート基、アリレート基のミックスでもよく、またこれら置換基同志が共有結合で結合していてもよい。更にグリセリン、ジグリセリン部も置換されていてもよく、グリセリンエステル、ジグリセリンエステルの部分構造がポリマーの一部、或いは規則的にペンダントされていてもよく、また酸化防止剤、酸掃去剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていてもよい。尚、多価アルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系の可塑剤は、多価アルコールの炭素数が5以上であることが好ましい。また、多価アルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系の可塑剤は、カルボン酸部分が分子内に芳香環を有することが好ましい。且つ、分子全体で芳香環を3つ以上有することが好ましい。

[0111] その他の多価アルコールエステル系の可塑剤としては、具体的には特開2003-12823号公報の段落30～33記載の多価アルコールエステル系可塑剤が挙げられる。

[0112] これらアルキレート基、シクロアルキルカルボキシレート基、アリレート基は、同一でもあっても異なってもよく、更に置換されていてもよい。またアルキレート基、シクロアルキルカルボキシレート基、アリレート基のミックスでもよく、またこれら置換基同志が共有結合で結合していてもよい。更に多価アルコール部も置換されていてもよく、多価アルコールの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にペンダントされていてもよく、また酸化防止剤、酸掃去剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていてもよい。

[0113] 上記多価アルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系可塑剤の中では、アルキル多価アルコールアリアルエステルが好ましく、具体的には上記のエチレングリコールジベンゾエート、グリセリントリベンゾエート、ジグリセリントトラベンゾエート、特開2003-12823号公報の段落32記載例示化合物16が挙げられる。

[0114] 多価カルボン酸エステル系の一つであるジカルボン酸エステル系の可塑剤:具体的には、ジドデシルマロネート(C1)、ジオクチルアジペート(C4)、ジブチルセバケート(C8)等のアルキルジカルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、ジシクロペンチルサクシネート、ジシクロヘキシルアジペート等のアルキルジカルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、ジフェニルサクシネート、ジ4-メチルフェニルグルタレート

等のアルキルジカルボン酸アリールエステル系の可塑剤、ジヘキシルー1, 4-シクロヘキサンジカルボキシレート、ジデシルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタンー2, 3-ジカルボキシレート等のシクロアルキルジカルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、ジシクロヘキシルー1, 2-シクロブタンジカルボキシレート、ジシクロプロピルー1, 2-シクロヘキシルジカルボキシレート等のシクロアルキルジカルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、ジフェニルー1, 1-シクロプロピルジカルボキシレート、ジ2-ナフチルー1, 4-シクロヘキサンジカルボキシレート等のシクロアルキルジカルボン酸アリールエステル系の可塑剤、ジエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート等のアリールジカルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、ジシクロプロピルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等のアリールジカルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、ジフェニルフタレート、ジ4-メチルフェニルフタレート等のアリールジカルボン酸アリールエステル系の可塑剤が挙げられる。これらアルコキシ基、シクロアルコキシ基は、同一でもあっても異なってもよく、また一置換でもよく、これらの置換基は更に置換されていてもよい。アルキル基、シクロアルキル基はミックスでもよく、またこれら置換基同志が共有結合で結合していてもよい。更にフタル酸の芳香環も置換されていてもよく、ダイマー、トリマー、テトラマー等の多量体でもよい。またフタル酸エステルの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にポリマーへペンダントされていてもよく、酸化防止剤、酸掃去剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていてもよい。

[0115] 多価アルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系可塑剤、多価カルボン酸と1価のアルコールからなるエステル系可塑剤の添加量は、セルロースエステル100質量部に対して、通常0. 1～50質量部、好ましくは1～30質量部、更に好ましくは3～15質量部である。

[0116] その他の多価カルボン酸エステル系の可塑剤としては、具体的にはトリドデシルトリカルバレート、トリブチル-meso-ブタンー1, 2, 3, 4-テトラカルボキシレート等のアルキル多価カルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、トリシクロヘキシルトリカルバレート、トリシクロプロピルー2-ヒドロキシー1, 2, 3-プロパントリカルボキシレート等

のアルキル多価カルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、トリフェニル2-ヒドロキシ-1, 2, 3-プロパントリカルボキシレート、テトラ3-メチルフェニルテトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボキシレート等のアルキル多価カルボン酸アリールエステル系の可塑剤、テトラヘキシル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボキシレート、テトラブチル-1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボキシレート等のシクロアルキル多価カルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、テトラシクロプロピル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボキシレート、トリシクロヘキシル-1, 3, 5-シクロヘキシルトリカルボキシレート等のシクロアルキル多価カルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、トリフェニル-1, 3, 5-シクロヘキシルトリカルボキシレート、ヘキサ4-メチルフェニル-1, 2, 3, 4, 5, 6-シクロヘキシルヘキサカルボキシレート等のシクロアルキル多価カルボン酸アリールエステル系の可塑剤、トリドデシルベンゼン-1, 2, 4-トリカルボキシレート、テトラオクチルベンゼン-1, 2, 4, 5-テトラカルボキシレート等のアリール多価カルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、トリシクロペンチルベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、テトラシクロヘキシルベンゼン-1, 2, 3, 5-テトラカルボキシレート等のアリール多価カルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤トリフェニルベンゼン-1, 3, 5-テトラカルボキシレート、ヘキサ4-メチルフェニルベンゼン-1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサカルボキシレート等のアリール多価カルボン酸アリールエステル系の可塑剤が挙げられる。これらアルコキシ基、シクロアルコキシ基は、同一でもあっても異なってもよく、また1置換でもよく、これらの置換基は更に置換されていてもよい。アルキル基、シクロアルキル基はミックスでもよく、またこれら置換基同士が共有結合で結合していてもよい。更にフタル酸の芳香環も置換されていてよく、ダイマー、トリマー、テトラマー等の多量体でもよい。またフタル酸エステルの部分構造がポリマーの一部、或いは規則的にポリマーへペンダントされていてよく、酸化防止剤、酸掃去剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていてよい。

- [0117] 上記多価カルボン酸と1価のアルコールからなるエステル系可塑剤の中では、ジアルキルカルボン酸アルキルエステルが好ましく、具体的には上記のジオクチルアジペート、トリデシルトリカルバレートが挙げられる。

[0118] (その他の可塑剤)

本発明に用いられるその他の可塑剤としては、リン酸エステル系可塑剤、ポリマー可塑剤等が挙げられる。

[0119] リン酸エステル系の可塑剤:具体的には、トリアセチルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸アルキルエステル、トリシクロベンチルホスフェート、シクロヘキシルホスフェート等のリン酸シクロアルキルエステル、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルフエニルホスフェート、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、トリナフチルホスフェート、トリキシリルホスフェート、トリスオルトービフェニルホスフェート等のリン酸アリールエステルが挙げられる。これらの置換基は同一でもあっても異なってもよく、更に置換されていてもよい。またアルキル基、シクロアルキル基、アリール基のミックスでもよく、また置換基同志が共有結合で結合していてもよい。

[0120] またエチレンビス(ジメチルホスフェート)、ブチレンビス(ジエチルホスフェート)等のアルキレンビス(ジアルキルホスフェート)、エチレンビス(ジフェニルホスフェート)、プロピレンビス(ジナフチルホスフェート)等のアルキレンビス(ジアリールホスフェート)、フェニレンビス(ジブチルホスフェート)、ビフェニレンビス(ジオクチルホスフェート)等のアリーレンビス(ジアルキルホスフェート)、フェニレンビス(ジフェニルホスフェート)、ナフチレンビス(ジトルイルホスフェート)等のアリーレンビス(ジアリールホスフェート)等のリン酸エステルが挙げられる。これらの置換基は同一でもあっても異なってもよく、更に置換されていてもよい。またアルキル基、シクロアルキル基、アリール基のミックスでもよく、また置換基同志が共有結合で結合していてもよい。

[0121] 更にリン酸エステルの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にペンダントされていてもよく、また酸化防止剤、酸掃去剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていてもよい。上記化合物の中では、リン酸アリールエステル、アリーレンビス(ジアリールホスフェート)が好ましく、具体的にはトリフェニルホスフェート、フェニレンビス(ジフェニルホスフェート)が好ましい。

[0122] ポリマー可塑剤:具体的には、脂肪族炭化水素系ポリマー、脂環式炭化水素系ポリマー、ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル系ポリマー、ポリビニ

ルイソブチルエーテル、ポリN-ビニルピロリドン等のビニル系ポリマー、ポリスチレン、ポリ4-ヒドロキシスチレン等のスチレン系ポリマー、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア等が挙げられる。数平均分子量は1,000～500,000程度が好ましく、特に好ましくは、5,000～200,000である。1,000以下では揮発性に問題が生じ、500,000を超えると可塑化能力が低下し、セルロースエステルフィルムの機械的性質に悪影響を及ぼす。これらポリマー可塑剤は1種の繰り返し単位からなる単独重合体でも、複数の繰り返し構造体を有する共重合体でもよい。また、上記ポリマーを2種以上併用して用いてもよい。

[0123] その他の可塑剤添加量はセルロースエステル100質量部に対して、通常0.1～50質量部、好ましくは1～30質量部、更に好ましくは3～15質量部である。

[0124] 本発明では、本発明に係るフェノール部及びヒンダードアミン部を分子中に有する化合物と共に、下記の酸化防止剤、安定剤等を併用して用いることができる。

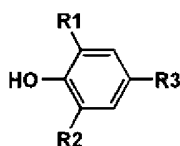
[0125] (ヒンダードフェノール酸化防止剤)

セルロースエステルフィルム中に酸化防止剤を配合することにより、透明性、耐熱性等を低下させることなく、成型時の熱や酸化劣化等による成形体の着色や強度低下を防止できる。ヒンダードフェノール酸化防止剤は、フェノール化合物の水酸基に対してオルト位置にかさ高い分岐アルキルを有する構造である。

[0126] ヒンダードフェノール酸化防止剤は既知の化合物であり、例えば、米国特許第4,839,405号明細書の第12～14欄に記載されているものなどの、2,6-ジアルキルフェノール誘導体が好ましい。このような化合物には、以下の一般式(1)のものが含まれる。

[0127] [化16]

一般式(1)



[0128] 上式中、R1、R2及びR3は、更に置換されているか、または置換されていないアルキル置換基を表す。ヒンダードフェノール化合物の具体例には、n-オクタデシル3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-オクタデシル3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-アセテート、n-オクタデシル3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、n-ヘキシル3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルベンゾエート、n-ドデシル3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルベンゾエート、ネオドデシル3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ドデシルβ(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、エチルα-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル)イソブチレート、オクタデシルα-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル)イソブチレート、オクタデシルα-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-(n-オクチルチオ)エチル3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンゾエート、2-(n-オクチルチオ)エチル3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-フェニルアセテート、2-(n-オクタデシルチオ)エチル3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート、2-(n-オクタデシルチオ)エチル3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンゾエート、2-(2-ヒドロキシエチルチオ)エチル3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ジエチルグリコールビス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-フェニル)プロピオネート、2-(n-オクタデシルチオ)エチル3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ステアルアミドN, N-ビス-[エチレン3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、n-ブチルイミノN, N-ビス-[エチレン3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2-(2-ステアロイルオキシエチルチオ)エチル3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-(2-ステアロイルオキシエチルチオ)エチル7-(3-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘプタノエート、1, 2-プロピレングリコールビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、エチレングリコールビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ネオペンチルグリコールビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオ

ネート]、エチレングリコールビス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート)、グリセリン-1-*n*-オクタデカノエート-2, 3-ビス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート)、ペンタエリトリール-テトラキス-[3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 1, 1-トリメチロールエタン-トリス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ソルビトールヘキサ-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2-ヒドロキシエチル7-(3-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-ステアロイルオキシエチル7-(3-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘプタノエート、1, 6-*n*-ヘキサンジオール-ビス[(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリトリール-テトラキス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)が含まれる。上記タイプのヒンダードフェノール系酸化防止剤化合物は、例えば、Ciba Specialty Chemicalsから、"Irganox1076"及び"Irganox1010"という商品名で市販されている。

[0129] (酸化防止剤)

セルロースエステルは、溶融製膜が行われるような高温環境下では熱だけでなく酸素によっても分解が促進されるため、本発明の光学フィルムにおいては安定化剤として酸化防止剤を含有することが好ましい。

[0130] 本発明で用いられるセルロースエステルは貧溶媒によって懸濁洗浄したものが好ましく用いられる。その際には、酸化防止剤を含有する貧溶媒を用いることが特に好ましい。使用される酸化防止剤は、セルロースエステルに発生したラジカルを不活性化する、或いはセルロースエステルに発生したラジカルに酸素が付加したことが起因のセルロースエステルの劣化を抑制する化合物であれば制限なく用いることができる。

[0131] セルロースエステルの懸濁洗浄に使用する酸化防止剤は、洗浄後セルロースエステル中に残存していても良い。残存量は0.01~2000ppmが良く、より好ましくは0.05~1000ppmである。更に好ましくは0.1~100ppmである。

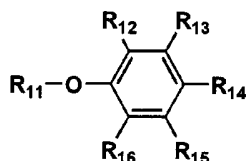
[0132] 本発明において有用な酸化防止剤としては、酸素による溶融成形材料の劣化を抑制する化合物であれば制限なく用いることができるが、中でも有用な酸化防止剤とし

ては、フェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物、リン系化合物、イオウ系化合物、耐熱加工安定剤、酸素スカベンジャー等が挙げられ、これらの中でも、特にフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物、リン系化合物が好ましい。これらの化合物を配合することにより、透明性、耐熱性等を低下させることなく、熔融成型時の熱や熱酸化劣化等による成形体の着色や強度低下を防止できる。これらの酸化防止剤は、それぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0133] フェノール系化合物は既知の化合物であり、例えば、米国特許第4, 839, 405号明細書の第12～14欄に記載されており、2, 6-ジアルキルフェノール誘導体化合物が含まれる。このような化合物のうち好ましい化合物として、下記一般式(A)で表される化合物が好ましい。

[0134] [化17]

一般式(A)



[0135] 式中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} は置換基を表す。置換基としては、水素原子、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子等)、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メキシメチル基、トリフルオロメチル基、*t*-ブチル基等)、シクロアルキル基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アラルキル基(例えばベンジル基、2-フェネチル基等)、アリール基(例えばフェニル基、ナフチル基、*p*-トリル基、*p*-クロロフェニル基等)、アルコキシ基(例えばメキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基等)、シアノ基、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基等)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基等)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基等)、スルホニルアミノ基(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等)、ウレイド基(例えば3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基、1, 3-ジメチルウレイド基等)、スルファモイルアミノ基(ジメ

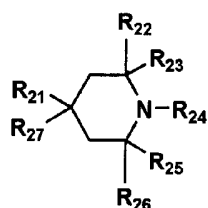
チルスルファモイルアミノ基等)、カルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基等)、スルファモイル基(例えばエチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基等)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)、アリーロキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基等)、スルホニル基(例えばメタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、フェニルスルホニル基等)、アシル基(例えばアセチル基、プロパノイル基、ブチロイル基等)、アミノ基(メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基等)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、アミノオキシド基(例えばピリジノーオキシド基)、イミド基(例えばフタルイミド基等)、ジスルフィド基(例えばベンゼンジスルフィド基、ベンゾチアゾリル-2-ジスルフィド基等)、カルボキシル基、スルホ基、ヘテロ環基(例えば、ピロール基、ピロリジル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、ベンズオキサゾリル基等)等が挙げられる。これらの置換基は更に置換されても良い。また、 R_{11} は水素原子、 R_{12} 、 R_{16} は t -ブチル基であるフェノール系化合物が好ましい。フェノール系化合物の具体例としては、 n -オクタデシル3-(3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、 n -オクタデシル3-(3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-アセテート、 n -オクタデシル3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、 n -ヘキシル3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニルベンゾエート、 n -ドデシル3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニルベンゾエート、ネオードデシル3-(3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ドデシル β (3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、エチル α -(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ- t -ブチルフェニル)イソブチレート、オクタデシル α -(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ- t -ブチルフェニル)イソブチレート、オクタデシル α -(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-(n -オクチルチオ)エチル3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシ-ベンゾエート、2-(n -オクチルチオ)エチル3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート、2-(n -オクタデシルチオ)エチル3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート、2-(n -オクタデシルチオ)エチル3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシ-ベンゾエート、

2-(2-ヒドロキシエチルチオ)エチル3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ジエチルグリコールビス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-(*n*-オクタデシルチオ)エチル3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ステアルアミドN, N-ビス-[エチレン3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、*n*-ブチルイミノN, N-ビス-[エチレン3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2-(2-ステアロイルオキシエチルチオ)エチル3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-(2-ステアロイルオキシエチルチオ)エチル7-(3-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘプタノエート、1, 2-プロピレングリコールビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、エチレングリコールビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ネオペンチルグリコールビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、エチレングリコールビス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート)、グリセリン-1-*n*-オクタデカノエート-2, 3-ビス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート)、ペンタエリトリール-テトラキス-[3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 1, 1-トリメチロールエタネートリス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ソルビトールヘキサ-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2-ヒドロキシエチル7-(3-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-ステアロイルオキシエチル7-(3-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘプタノエート、1, 6-*n*-ヘキサンジオール-ビス[(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリトリール-テトラキス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)が含まれる。上記タイプのフェノール化合物は、例えば、Ciba Specialty Chemicalsから、"Irganox1076"及び"Irganox1010"という商品名で市販されている。

[0136] ヒンダードアミン系化合物としては、下記一般式(B)で表される化合物が好ましい。

[0137] [化18]

一般式(B)



[0138] 式中、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 及び R_{27} は置換基を表す。置換基とは前記一般式(A)記載と同義の基を示す。 R_{24} は水素原子、メチル基、 R_{27} は水素原子、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} 、 R_{26} はメチル基が好ましい。

[0139] ヒンダードアミン系化合物の具体例としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)スクシネート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(N-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(N-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(N-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1-アクロイル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)2, 2-ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)デカンジオエート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート、4-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-1-[2-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、2-メチル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)プロピオンアミド、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート等が挙げられる。また、高分子タイプの化合物でも良く、具体例としては、N, N', N'', N'''-テトラキス-[4, 6-ビス-[ブチル-(N-メチル

-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ]ートリアジン-2-イル]-4
 , 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、ジブチルアミンと1, 3, 5-トリアジン・N, N'
 ' -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 6-ヘキサメチレンジアミ
 ンとN-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物、ジ
 ブチルアミンと1, 3, 5-トリアジンとN, N' -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-
 ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物、ポリ[{(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミ
 ノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジ
 ル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}、 1,
 6-ヘキサレンジアミン-N, N' -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)と
 モルフォリン-2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの重縮合物、ポリ[(6-モ
 ルフォリノ-s-トリアジン-2, 4-ジイル) {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリ
 ジル)イミノ}-ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]な
 どの、ピペリジン環がトリアジン骨格を介して複数結合した高分子量HALS;コハク酸
 ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの
 重合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピ
 ペリジノールと3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-
 テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンとの混合エステル化物などの、ピペリジン環がエ
 ステル結合を介して結合した化合物などが挙げられるが、これらに限定されるもの
 ではない。これらの中でも、ジブチルアミンと1, 3, 5-トリアジンとN, N' -ビス(2, 2
 , 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物、ポリ[{(1, 1, 3,
 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {(2, 2, 6, 6-
 テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4
 -ピペリジル)イミノ}、コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル
 -1-ピペリジンエタノールとの重合物などで、数平均分子量(Mn)が2, 000~5, 0
 00のものが好ましい。

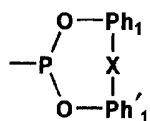
[0140] 上記タイプのヒンダードフェノール化合物は、例えば、Ciba Specialty Chemicals
 から、"Tinuvin144"及び"Tinuvin770"、旭電化工業株式会社から"ADK ST
 AB LA-52"という商品名で市販されている。また、上記化合物には、本発明の化

合物に該当するものも含まれており、本発明の化合物は酸化防止剤としても有用であることがわかる。

[0141] リン系化合物としては、下記一般式(C-1)、(C-2)、(C-3)、(C-4)、(C-5)で表される部分構造を分子内に有する化合物が好ましい。

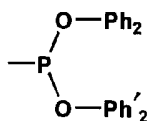
[0142] [化19]

一般式(C-1)



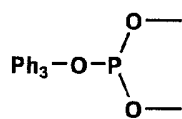
[0143] [化20]

一般式(C-2)



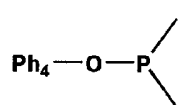
[0144] [化21]

一般式(C-3)



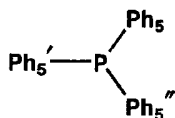
[0145] [化22]

一般式(C-4)



[0146] [化23]

一般式(C-5)



- [0147] 式中、 Ph_1 及び Ph'_1 は置換基を表す。置換基とは前記一般式(A)記載と同義の基を示す。より好ましくは、 Ph_1 及び Ph'_1 はフェニレン基を表し、該フェニレン基の水素原子はフェニル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基又は炭素数7～12のアラルキル基で置換されていてもよい。 Ph_1 及び Ph'_1 は互いに同一でもよく、異なってもよい。Xは単結合、硫黄原子又は $-\text{CHR}_6-$ 基を表す。 R_6 は水素原子、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数5～8のシクロアルキル基を表す。またこれらは前記一般式(A)記載と同義の置換基により置換されても良い。
- [0148] 式中、 Ph_2 及び Ph'_2 は置換基を表す。置換基とは前記一般式(A)記載と同義の基を示す。より好ましくは、 Ph_2 及び Ph'_2 はフェニル基又はビフェニル基を表し、該フェニル基又はビフェニル基の水素原子は炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基又は炭素数7～12のアラルキル基で置換されていてもよい。 Ph_2 及び Ph'_2 は互いに同一でもよく、異なってもよい。またこれらは前記一般式(A)記載と同義の置換基により置換されても良い。
- [0149] 式中、 Ph_3 は置換基を表す。置換基とは前記一般式(A)記載と同義の基を示す。より好ましくは、 Ph_3 はフェニル基又はビフェニル基を表し、該フェニル基又はビフェニル基の水素原子は炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基又は炭素数7～12のアラルキル基で置換されていてもよい。またこれらは前記一般式(A)記載と同義の置換基により置換されても良い。
- [0150] 式中、 Ph_4 は置換基を表す。置換基とは前記一般式(A)記載と同義の基を示す。より好ましくは、 Ph_4 は炭素数1～20のアルキル基又はフェニル基を表し、該アルキル

基又はフェニル基の水素原子は前記一般式(A)記載と同義の置換基により置換されても良い。

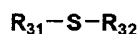
[0151] 式中、 Ph_5 、 Ph'_5 及び Ph''_5 は置換基を表す。置換基とは前記一般式(A)記載と同義の基を示す。より好ましくは、 Ph_5 、 Ph'_5 及び Ph''_5 は炭素数1～20のアルキル基又はフェニル基を表し、該アルキル基又はフェニル基の水素原子は前記一般式(A)記載と同義の置換基により置換されても良い。

[0152] リン系化合物の具体例としては、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、10-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、6-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンズ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン、トリデシルホスファイトなどのモノホスファイト系化合物; 4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジ-トリデシルホスファイト)、4, 4'-イソプロピリデン-ビス(フェニル-ジ-アルキル(C12～C15)ホスファイト)などのジホスファイト系化合物; トリフェニルホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)[1, 1-ビフェニル]-4, 4'-ジイルビスホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチル-5-メチルフェニル)[1, 1-ビフェニル]-4, 4'-ジイルビスホスホナイトなどのホスホナイト系化合物; トリフェニルホスフィナイト、2, 6-ジメチルフェニルジフェニルホスフィナイトなどのホスフィナイト系化合物; トリフェニルホスフィン、トリス(2, 6-ジメトキシフェニル)ホスフィンなどのホスフィン系化合物; などが挙げられる。上記タイプのリン系化合物は、例えば、住友化学工業株式会社から、“SumilizerGP”、旭電化工業株式会社から“ADK STAB PEP-24G”、“ADK STAB PEP-36”及び“ADK STAB 3010”、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社から“IRGAFOS P-EPQ”という商品名で市販されている。

[0153] イオウ系化合物としては、下記一般式(D)で表される化合物が好ましい。

[0154] [化24]

一般式(D)



- [0155] 式中、 R_{31} 及び R_{32} は置換基を表す。置換基とは前記一般式(A)記載と同義の基を示す。 R_{31} 及び R_{32} はアルキル基が好ましい。
- [0156] イオウ系化合物の具体例としては、ジラウリル3, 3-チオジプロピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル3, 3-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(β -ラウリル-チオ-プロピオネート)、3, 9-ビス(2-ドデシルチオエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンなどが挙げられる。上記タイプのイオウ系化合物は、例えば、住友化学工業株式会社から、“Sumilezer TPL-R”及び“Sumilezer TP-D”という商品名で市販されている。
- [0157] 酸化防止剤は、前述のセルロースエステル同様に、製造時から持ち越される、或いは保存中に発生する残留酸、無機塩、有機低分子等の不純物を除去する事が好ましく、より好ましくは純度99%以上である。残留酸、及び水としては、0.01~100ppmであることが好ましく、セルロースエステルを熔融製膜する上で、熱劣化を抑制でき、製膜安定性、フィルムの光学物性、機械物性が向上する。
- [0158] その他の酸化防止剤としては、具体的には、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート等の耐熱加工安定剤、特公平8-27508号公報記載の3, 4-ジヒドロ-2H-1-ベンゾピラン系化合物、3, 3'-スピロジクロマン系化合物、1, 1-スピロインダン系化合物、モルホリン、チオモルホリン、チオモルホリンオキシド、チオモルホリンジオキシド、ピペラジン骨格を部分構造に有する化合物、特開平3-174150号公報記載のジアルコキシベンゼン系化合物等の酸素スカベンジャー等が挙げられる。これら酸化防止剤の部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にポリマーへペンダントされていてもよく、可塑剤、酸掃去剤、紫外線吸収剤等

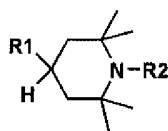
の添加剤の分子構造の一部に導入されていてもよい。

[0159] (ヒンダードアミン光安定剤)

ヒンダードアミン光安定剤は、N原子近傍にかさ高い有機基(例えば、かさ高い分岐アルキル基)を有する構造である。これは既知の化合物であり、例えば、米国特許第4,619,956号明細書の第5～11欄及び米国特許第4,839,405号明細書の第3～5欄に記載されているように、2,2,6,6-テトラアルキルピペリジン化合物、またはそれらの酸付加塩もしくはそれらと金属化合物との錯体が含まれる。このような化合物には、以下の一般式(2)のものが含まれる。

[0160] [化25]

一般式(2)



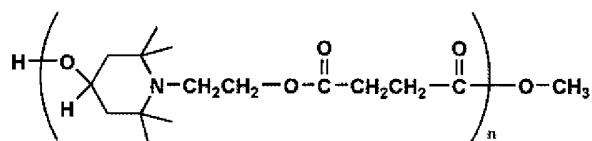
[0161] 上式中、R1及びR2は、Hまたは置換基である。ヒンダードアミン光安定剤の具体例には、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-アリル-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-ベンジル-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-(4-*t*-ブチル-2-ブテニル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-エチル-4-サリチロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-メタクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン-4-イル-β(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1-ベンジル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニルマレイネート(maleinate)、(ジ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-アジペート、(ジ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-セバケート、(ジ-1,2,3,6-テトラメチル-2,6-ジエチル-ピペリジン-4-イル)-セバケート、(ジ-1-アリル-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-4-イル)-フタレート、1-アセチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル-アセテート、トリメリット-トリ-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)エステル、1-アクリロイル-

4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ジブチル-マロン酸-ジ
 -(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-ピペリジン-4-イル)-エステル、ジベンジル-
 マロン酸-ジ-(1, 2, 3, 6-テトラメチル-2, 6-ジエチル-ピペリジン-4-イル
)-エステル、ジメチル-ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-オキシ)-
 シラン、トリス-(1-プロピル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-ホ
 スフィット、トリス-(1-プロピル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-
 ホスフェート、N, N'-ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-ヘ
 キサメチレン-1, 6-ジアミン、N, N'-ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジ
 ン-4-イル)-ヘキサメチレン-1, 6-ジアセトアミド、1-アセチル-4-(N-シ
 クロヘキシルアセトアミド)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン、4-ベンジルアミ
 ノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、N, N'-ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル
 ピペリジン-4-イル)-N, N'-ジブチル-アジパミド、N, N'-ビス-(2, 2, 6
 , 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-N, N'-ジシクロヘキシル-(2-ヒドロキ
 シプロピレン)、N, N'-ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-p
 -キシリレン-ジアミン、4-(ビス-2-ヒドロキシエチル)-アミノ-1, 2, 2, 6, 6-
 ペンタメチルピペリジン、4-メタクリルアミド-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジ
 ン、 α -シアノ- β -メチル- β -[N-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-
 イル)]-アミノ-アクリル酸メチルエステル。

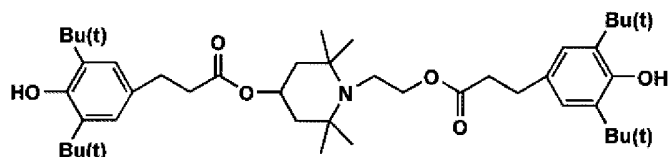
[0162] 好ましいヒンダードアミン光安定剤の例には、以下のHALS-1及びHALS-2が
 含まれる。

[0163] [化26]

HALS-1)



HALS-2)



[0164] これらのヒンダードアミン光安定剤は、それぞれ単独で或いは2種以上を組み合わせ用いることができ、またこれらヒンダードアミン系耐光安定剤と可塑剤、酸掃去剤、紫外線吸収剤等の添加剤と併用しても、添加剤の分子構造の一部に導入されていてもよい。

[0165] (酸掃去剤)

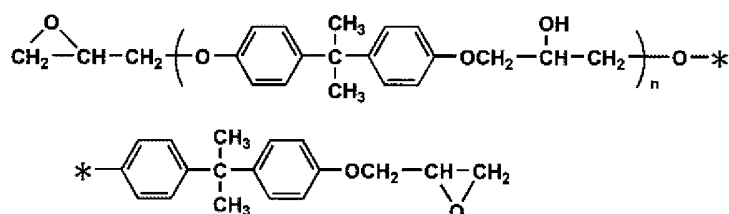
酸掃去剤とは製造時から持ち込まれるセルロースエステル中に残留する酸(プロトン酸)をトラップする役割を担う剤である。また、セルロースエステルを溶融するとポリマー中の水分と熱により側鎖の加水分解が促進し、CAPならば酢酸やプロピオン酸が生成する。酸と化学的に結合できればよく、エポキシ、3級アミン、エーテル構造等を有する化合物が挙げられるが、これに限定されるものでない。

[0166] 具体的には、米国特許第4, 137, 201号明細書に記載されている酸掃去剤としてのエポキシ化合物を含んでなるのが好ましい。このような酸掃去剤としてのエポキシ化合物は当該技術分野において既知であり、種々のポリグリコールのジグリシジルエーテル、特にポリグリコール1モル当たりに約8～40モルのエチレンオキドなどの縮合によって誘導されるポリグリコール、グリセロールのジグリシジルエーテルなど、金属エポキシ化合物(例えば、塩化ビニルポリマー組成物において、及び塩化ビニルポリマー組成物と共に、従来から利用されているもの)、エポキシ化エーテル縮合生成物、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(即ち、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルジメチルメタン)、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル(特に、2～22この炭素原子の脂肪酸の4～2個程度の炭素原子のアルキルのエステル(例えば、ブチルエポキシス

テアレート)など)、及び種々のエポキシ化長鎖脂肪酸トリグリセリドなど(例えば、エポキシ化大豆油などの組成物によって代表され、例示され得る、エポキシ化植物油及び他の不飽和天然油(これらは時としてエポキシ化天然グリセリドまたは不飽和脂肪酸と称され、これらの脂肪酸は一般に12~22個の炭素原子を含有している))が含まれる。特に好ましいのは、市販のエポキシ基含有エポキシ樹脂化合物 EPON 815c、及び一般式(3)の他のエポキシ化エーテルオリゴマー縮合生成物である。

[0167] [化27]

一般式(3)



[0168] 上式中、nは0~12に等しい。用いることができる更に可能な酸掃去剤としては、特開平5-194788号公報の段落87~105に記載されているものが含まれる。

[0169] (紫外線吸収剤)

紫外線吸収剤としては、偏光子や表示装置の紫外線に対する劣化防止の観点から、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れており、且つ液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましい。例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等を挙げることができるが、ベンゾフェノン系化合物や着色の少ないベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。また、特開平10-182621号公報、同8-337574号公報記載の紫外線吸収剤、特開平6-148430号公報記載の高分子紫外線吸収剤を用いてもよい。

[0170] 有用なベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の具体例として、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-

ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2-メチレンビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール、オクチル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートと2-エチルヘキシル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートの混合物等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0171] また、市販品として、チヌビン(TINUVIN)109、チヌビン(TINUVIN)171、チヌビン(TINUVIN)360(いずれもチバースペシャルティークミカルズ社製)を用いることもできる。

[0172] ベンゾフェノン系化合物の具体例として、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニルメタン)等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0173] 本発明においては、紫外線吸収剤は0.1~20質量%添加することが好ましく、更に0.5~10質量%添加することが好ましく、更に1~5質量%添加することが好ましい。これらは2種以上を併用してもよい。

[0174] (マツト剤)

本発明のセルロースエステルフィルムには、滑り性を付与するためにマツト剤等の微粒子を添加することができ、微粒子としては、無機化合物の微粒子または有機化合物の微粒子が挙げられる。マツト剤はできるだけ微粒子のものが好ましく、微粒子としては、例えば、二酸化ケイ素、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、カオリン、タルク、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機微粒子や架橋高分子微粒子を挙げることができる。中でも、二酸化ケイ素がフィルムのヘイズを低くで

きるので好ましい。二酸化ケイ素のような微粒子は有機物により表面処理されている場合が多いが、このようなものはフィルムのヘイズを低下できるため好ましい。

[0175] 表面処理で好ましい有機物としては、ハロシラン類、アルコキシシラン類、シラザン、シロキサンなどが挙げられる。微粒子の平均粒径が大きい方が滑り性効果は大きく、反対に平均粒径の小さい方は透明性に優れる。また、微粒子の二次粒子の平均粒径は0.05～1.0 μm の範囲である。好ましい微粒子の二次粒子の平均粒径は5～50nmが好ましく、更に好ましくは7～14nmである。これらの微粒子はセルロースエステルフィルム中では、セルロースエステルフィルム表面に0.01～1.0 μm の凹凸を生成させる為に好ましく用いられる。微粒子のセルロースエステル中の含有量はセルロースエステルに対して0.005～0.3質量%が好ましい。

[0176] 二酸化ケイ素の微粒子としては、日本アエロジル(株)製のアエロジル(AEROSIL)200、200V、300、R972、R972V、R974、R202、R812、OX50、TT600等を挙げることができ、好ましくはアエロジル200V、R972、R972V、R974、R202、R812である。これらの微粒子は2種以上併用してもよい。2種以上併用する場合、任意の割合で混合して使用することができる。この場合、平均粒径や材質の異なる微粒子、例えば、アエロジル200VとR972Vを質量比で0.1:99.9～99.9:0.1の範囲で使用できる。

[0177] 上記マツト剤として用いられるフィルム中の微粒子の存在は、別の目的としてフィルムの強度向上のために用いることもできる。また、フィルム中の上記微粒子の存在は、本発明の光学フィルムを構成するセルロースエステル自身の配向性を向上することも可能である。

[0178] (リターデーション制御剤)

本発明の光学フィルムにおいて配向膜を形成して液晶層を設け、光学フィルムと液晶層由来のリターデーションを複合化して光学補償能を付与して、液晶表示品質の向上のためにこのような偏光板加工を行ってもよい。リターデーションを調節するために添加する化合物は、欧州特許第911,656A2号明細書に記載されているような、二つ以上の芳香族環を有する芳香族化合物をリターデーション制御剤として使用することもできる。また2種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。該芳香族化合物

の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。芳香族性ヘテロ環であることが特に好ましく、芳香族性ヘテロ環は一般に不飽和ヘテロ環である。中でも1, 3, 5-トリアジン環が特に好ましい。

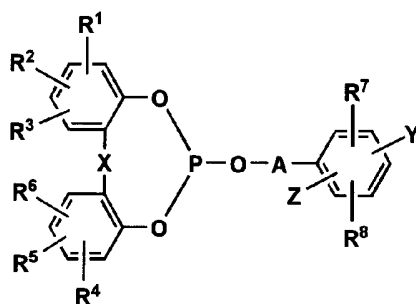
[0179] (他の添加剤)

更に、他の添加剤として、フェノール構造及び亜リン酸エステル構造の両方を一分子中に有する化合物をセルロースエステルフィルムに含有させてもよい。

[0180] なお、フェノール構造及び亜リン酸エステル構造の両方を分子中に有する化合物は下記一般式(4)で表される化合物であることが好ましい。

[0181] [化28]

一般式(4)



[0182] 本発明に係る一般式(4)で示される亜リン酸エステル類において、置換基 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基またはフェニル基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^4 は炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基であることが好ましく、 R^5 は水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基であることが好ましい。

[0183] ここで、炭素数1～8のアルキル基の代表例としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、*t*-ペンチル、*i*-オクチル、*t*-オクチル、2-エチルヘキシル等が挙げられる。また炭素数5～8のシクロアルキル基の代表例としては、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル

、シクロヘプチル、シクロオクチル等が、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基の代表例としては、例えば、1-メチルシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-メチル-4-*i*-プロピルシクロヘキシル等が挙げられる。炭素数7～12のアラルキル基の代表例としては、例えば、ベンジル、 α -メチルベンジル、 α , α -ジメチルベンジル等が挙げられる。

[0184] 中でも、 R^1 、 R^4 は t -ブチル、 t -ペンチル、 t -オクチル等の t -アルキル基、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシルであることが好ましい。 R^2 はメチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、 sec -ブチル、 t -ブチル、 t -ペンチル等の炭素数1～5のアルキル基であることが好ましく、とりわけメチル、 t -ブチル、 t -ペンチルであることが好ましい。 R^5 は水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、 sec -ブチル、 t -ブチル、 t -ペンチル等の炭素数1～5のアルキル基であることが好ましい。

[0185] R^3 、 R^6 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～8のアルキル基を表すが、炭素数1～8のアルキル基としては、例えば、前記と同様のアルキル基が挙げられる。好ましくは水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、とりわけ水素原子またはメチル基であることが好ましい。

[0186] また X は単結合、硫黄原子または $-CHR_9-$ 基(R_9 は水素原子、炭素数1～8のアルキル基または炭素数5～8のシクロアルキル基を示す。)を表す。ここで炭素数1～8のアルキル、炭素数5～8のシクロアルキルとしては、それぞれ前記と同様のアルキル基、シクロアルキル基が挙げられる。 X は単なる結合、メチレン基またはメチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、 t -ブチル等が置換したメチレン基であることが好ましい。

[0187] A は炭素数2～8のアルキレン基または $*-COR_{10}-$ 基(R_{10} は単なる結合または炭素数1～8のアルキレン基を、 $*$ は酸素側に結合していることを示す。)を表す。ここで、炭素数2～8のアルキレン基の代表例としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロピレン等が挙げられる。プロピレンが好ましく用いられる。また、 $*-COR_{10}-$ 基における $*$ はカルボニルがホスファイトの酸素と結合していることを示す。 R_{10} にお

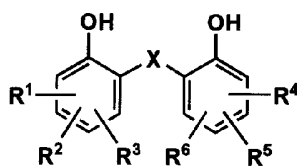
る、炭素数1～8のアルキレン基の代表例としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、2, 2-ジメチルー1, 3-プロピレン等が挙げられる。R10としては単なる結合、エチレンなどが好ましく用いられる。

[0188] Y、Zはいずれか一方がヒドロキシル基、炭素数1～8のアルコキシ基または炭素数7～12のアラルキルオキシ基を表し、もう一方が水素原子または炭素数1～8のアルキル基を表す。ここで、炭素数1～8のアルキル基としては、例えば、前記と同様のアルキル基が挙げられ、炭素数1～8のアルコキシ基としては、例えば、アルキル部分が前記の炭素数1～8のアルキルと同様のアルキルであるアルコキシ基が挙げられる。また炭素数7～12のアラルキルオキシ基としては、例えば、アラルキル部分が前記炭素数7～12のアラルキルと同様のアラルキルであるアラルキルオキシ基が挙げられる。

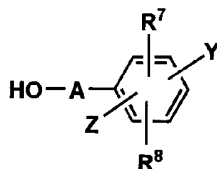
[0189] 前記一般式(4)で示される亜リン酸エステル類は、例えば、下記一般式(5)で示されるビスフェノール類と三ハロゲン化リンと下記一般式(6)で示されるヒドロキシ化合物とを反応させることにより製造することができる。

[0190] [化29]

一般式(5)



一般式(6)



[0191] 式中、R¹、R²、R³、X、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、A、Y及びZは前記と同じ意味を有する。

[0192] ビスフェノール類(5)としては、例えば、2, 2'-メチレンビス(4-メチルー6-tert-

ブチルフェノール)、2, 2' -メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、
 2, 2' -メチレンビス(4-*n*-プロピル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2' -メチ
 レンビス(4-*i*-プロピル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2' -メチレンビス(4-*n*
 -ブチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2' -メチレンビス(4-*i*-ブチル-6-*t*
 -ブチルフェノール)、2, 2' -メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2,
 2' -メチレンビス(4-*t*-ペンチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2' -メチレン
 ビス(4-ノニル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2' -メチレンビス(4-*t*-オクチル
 -6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2' -メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ペンチルフ
 エノール)、2, 2' -メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 2
 ' -メチレンビス[4-メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2, 2'
 -メチレンビス(4-メチル-6-ノニルフェノール)、2, 2' -メチレンビス(4-メチ
 ル-6-*t*-オクチルフェノール)、2, 2' -メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ペンチルフ
 エノール)、2, 2' -メチレンビス[4-ノニル-6-(α -メチルベンジル)フェノール
]、2, 2' -メチレンビス[4-ノニル-6-(α , α -ジメチルベンジル)フェノール]、
 2, 2' -エチリデンビス(4-メチル-6-ブチルフェノール)が挙げられる。

- [0193] Aが炭素数2~8のアルキレンである場合におけるヒドロキシ化合物(6)の代表例と
 しては、例えば、2-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)エタノール、2-(3-*t*-
 ペンチル-4-ヒドロキシフェニル)エタノール、2-(3-*t*-オクチル-4-ヒドロキ
 シフェニル)エタノール、2-(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)エタノール
 、2-[3-(1-メチルシクロヘキシル)-4-ヒドロキシフェニル]エタノール、2-(3
 -*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)エタノール、2-(3-*t*-ペンチ
 ル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)エタノール、2-(3-*t*-オクチル-4-ヒド
 ロキシ-5-メチルフェニル)エタノール、2-(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-
 5-メチルフェニル)エタノール、2-[3-(1-メチルシクロヘキシル)-4-ヒドロキ
 シ-5-メチルフェニル]エタノール、2-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-エチ
 ルフェニル)エタノール、2-(3-*t*-ペンチル-4-ヒドロキシ-5-エチルフェニル
)エタノール、2-(3-*t*-オクチル-4-ヒドロキシ-5-エチルフェニル)エタノール
 、2-(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-5-エチルフェニル)エタノール、2-[3

—(1-メチルシクロヘキシル)—4-ヒドロキシ—5-エチルフェニル]エタノールが挙げられる。

- [0194] Aが*—COR¹⁰—基である場合におけるヒドロキシ化合物(6)の代表例としては、例えば、3-*t*-ブチル—2-ヒドロキシ安息香酸、3-*t*-ブチル—4-ヒドロキシ安息香酸、5-*t*-ブチル—2-ヒドロキシ安息香酸、3-*t*-ペンチル—4-ヒドロキシ安息香酸、3-*t*-オクチル—4-ヒドロキシ安息香酸、3-シクロヘキシル—4-ヒドロキシ安息香酸、3-(1-メチルシクロヘキシル)—4-ヒドロキシ安息香酸、3-*t*-ブチル—2-ヒドロキシ—5-メチル安息香酸、3-*t*-ブチル—4-ヒドロキシ—5-メチル安息香酸、5-*t*-ブチル—2-ヒドロキシ—3-メチル安息香酸、3-*t*-ペンチル—4-ヒドロキシ—5-メチル安息香酸、3-*t*-オクチル—4-ヒドロキシ—5-メチル安息香酸、3-シクロヘキシル—4-ヒドロキシ—5-メチル安息香酸、3-(1-メチルシクロヘキシル)—4-ヒドロキシ—5-メチル安息香酸、3-*t*-ブチル—4-ヒドロキシ—5-エチル安息香酸、3-*t*-ペンチル—4-ヒドロキシ—5-エチル安息香酸、3-*t*-オクチル—4-ヒドロキシ—5-エチル安息香酸、3-シクロヘキシル—4-ヒドロキシ—5-エチル安息香酸が挙げられる。

- [0195] このような一般式(4)で表される化合物の具体例を以下に示す。

化合物1:6-[3-(3-*tert*-ブチル—4-ヒドロキシ—5-メチルフェニル)プロポキシ]—2, 4, 8, 10-テトラキス-*tert*-ブチルジベンゾ[d, f][1. 3. 2]ジオキサフォスフェピン

化合物2:6-[3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル—4-ヒドロキシフェニル)プロポキシ]—2, 4, 8, 10-テトラキス-*tert*-ブチルジベンゾ[d, f][1. 3. 2]ジオキサフォスフェピン

一般式(4)で表される化合物のセルロースエステルに対する添加量は添加する化合物1種あたり、セルロースエステル100質量部に対して、通常0.001~10.0質量部、好ましくは0.01~5.0質量部、更に好ましくは0.1~3.0質量部である。

- [0196] (寸法安定性)

本発明の光学フィルムは、寸法安定性が23℃55%RHに24時間放置したフィルムの寸法を基準としたとき、80℃90%RHにおける寸法の変動値が±1.0%未満であ

ることが好ましく、更に好ましくは0.5%未満であり、特に好ましくは0.1%未満である。

[0197] 本発明の光学フィルムは偏光板の保護フィルムとして用いるために、光学フィルム自身に上記の範囲以上の変動を有すると、偏光板としてのリターデーションの絶対値と配向角が当初の設定とずれるために、表示品質の向上能の減少或いは表示品質の劣化を引き起こすことがある。

[0198] (フィルム構成材料)

フィルム構成材料中の添加剤の存在は、該セルロースエステル、可塑剤、酸化防止剤、その他必要に応じて添加する紫外線吸収剤やマット剤、リターデーション制御剤等、フィルムを構成する材料の少なくとも1種以上に対して、変質や分解による揮発成分の発生を抑制または防止する観点で優れている。また添加剤自身もフィルム構成材料の熔融温度領域において、揮発成分を発生しないことが求められる。

[0199] フィルム構成材料が熔融されるとき揮発成分の含有量は1質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、好ましくは0.2質量%以下、更に好ましくは0.1質量%以下のものであることが望ましい。本発明においては、示差熱質量測定装置(セイコー電子工業社製TG/DTA200)を用いて、30℃から350℃までの加熱減量を求め、その量を揮発成分の含有量とする。

[0200] (延伸操作、屈折率制御)

本発明の光学フィルムは、延伸操作により屈折率制御を行うことができる。延伸操作としては、セルロースエステルの1方向に1.0～2.0倍及びフィルム面内にそれと直交する方向に1.01～2.5倍延伸することで好ましい範囲の屈折率に制御することができる。

[0201] 例えば、フィルムの長手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、逐次または同時に延伸することができる。このとき少なくとも1方向に対しての延伸倍率が小さ過ぎると十分な位相差が得られず、大き過ぎると延伸が困難となり破断が発生してしまう場合がある。

[0202] 例えば、熔融して流延した方向に延伸した場合、幅方向の収縮が大き過ぎると、フィルムの厚み方向の屈折率が大きくなり過ぎてしまう。この場合、フィルムの幅収縮を

抑制或いは、幅方向にも延伸することで改善できる。幅方向に延伸する場合、幅手で屈折率に分布が生じる場合がある。これは、テンター法を用いた場合にみられることがあるが、幅方向に延伸したことでフィルム中央部に収縮力が発生し、端部は固定されていることにより生じる現象で、所謂ボーイング現象と呼ばれるものと考えられる。この場合でも、該流延方向に延伸することでボーイング現象を抑制でき、幅手の位相差の分布を少なく改善できるのである。

- [0203] 更に、互いに直行する2軸方向に延伸することにより、得られるフィルムの膜厚変動が減少できる。光学フィルムの膜厚変動が大き過ぎると位相差のムラとなり、液晶ディスプレイに用いたとき着色等のムラが問題となることがある。
- [0204] セルロースエステルフィルム支持体の膜厚変動は、 $\pm 3\%$ 、更に $\pm 1\%$ の範囲とすることが好ましい。以上の様な目的において、互いに直交する2軸方向に延伸する方法は有効であり、互いに直交する2軸方向の延伸倍率は、それぞれ最終的には流延方向に1.0～2.0倍、幅方向に1.01～2.5倍の範囲とすることが好ましく、流延方向に1.01～1.5倍、幅方向に1.05～2.0倍に範囲で行うことが好ましい。
- [0205] 応力に対して、正の複屈折を得るセルロースエステルを用いる場合、幅方向に延伸することで、光学フィルムの遅相軸が幅方向に付与することができる。この場合、本発明において、表示品質の向上のためには、光学フィルムの遅相軸が、幅方向にあるほうが好ましく、(幅方向の延伸倍率) > (流延方向の延伸倍率)を満たすことが必要である。
- [0206] 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、或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。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。
- [0207] 製膜工程のこれらの幅保持或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。

[0208] 本発明の光学フィルムを偏光板保護フィルムとした場合、該保護フィルムの厚さは10～500 μm が好ましい。特に20 μm 以上、更に35 μm 以上が好ましい。また、150 μm 以下、更に120 μm 以下が好ましい。特に好ましくは25以上～90 μm が好ましい。上記領域よりも光学フィルムが厚いと偏光板加工後の偏光板が厚くなり過ぎ、ノート型パソコンやモバイル型電子機器に用いる液晶表示においては、特に薄型軽量の目的には適さない。一方、上記領域よりも薄いとリターデーションの発現が困難となること、フィルムの透湿性が高くなり偏光子に対して湿度から保護する能力が低下してしまうために好ましくない。また、セルロースエステルフィルムの厚さも、上記数値範囲を満たすことが好ましい。

[0209] 本発明の光学フィルムの遅相軸または進相軸がフィルム面内に存在し、製膜方向とのなす角を θ_1 とすると θ_1 は -1° 以上 $+1^\circ$ 以下であることが好ましく、 -0.5° 以上 $+0.5^\circ$ 以下であることがより好ましい。この θ_1 は配向角として定義でき、 θ_1 の測定は、自動複屈折計KOBRA-21ADH(王子計測機器)を用いて行うことができる。

[0210] θ_1 が各々上記関係を満たすことは、表示画像において高い輝度を得ること、光漏れを抑制また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。

[0211] (高分子材料)

本発明の光学フィルムはセルロースエステル以外的高分子材料やオリゴマーを適宜選択して混合してもよい。前述の高分子材料やオリゴマーはセルロースエステルと相溶性に優れるものが好ましく、フィルムにしたときの透過率が80%以上、更に好ましくは90%以上、更に好ましくは92%以上であることが好ましい。セルロースエステル以外的高分子材料やオリゴマーの少なくとも1種以上を混合する目的は、加熱溶解時の粘度制御やフィルム加工後のフィルム物性を向上するために行う意味を含んでいる。この場合は、上述のその他添加剤として含むことができる。

[0212] (製膜)

本発明に係るセルロースエステル及び添加剤の混合物を熱風乾燥または真空乾燥した後、溶融押出し、T型ダイよりフィルム状に押出して、静電印加法等により冷却

ドラムに密着させ、冷却固化させ、未延伸フィルムを得る。冷却ドラムの温度は90～150℃に維持されていることが好ましい。

- [0213] 熔融押出しは一軸押出し機、二軸押出し機、更に二軸押出し機の下流に一軸押出し機を連結して用いてもよいが、得られるフィルムの機械特性、光学特性の点から、一軸押出し機を用いることが好ましい。更に原料タンク、原料の投入部、押出し機内といった原料の供給、熔融工程を、窒素ガス等の不活性ガスで置換、或いは減圧することが好ましい。
- [0214] 本発明に係る前記熔融押出し時の温度は、通常150～300℃の範囲、好ましくは180～270℃、更に好ましくは200～250℃の範囲である。
- [0215] 本発明の光学フィルムを偏光板保護フィルムとして偏光板を作製した場合、該セルロースエステルフィルムは、幅手方向もしくは製膜方向に延伸製膜されたフィルムであることが特に好ましい。
- [0216] 前述の冷却ドラムから剥離され、得られた未延伸フィルムを複数のロール群及び／または赤外線ヒーター等の加熱装置を介してセルロースエステルのガラス転移温度(T_g)から $T_g + 100^\circ\text{C}$ の範囲内に加熱し、一段または多段縦延伸することが好ましい。次に、上記のようにして得られた縦方向に延伸されたセルロースエステルフィルムを、 $T_g \sim T_g - 20^\circ\text{C}$ の温度範囲内で横延伸し、次いで熱固定することが好ましい。
- [0217] 横延伸する場合、2つ以上に分割された延伸領域で温度差を1～50℃の範囲で順次昇温しながら横延伸すると、幅方向の物性の分布が低減でき好ましい。更に横延伸後、フィルムをその最終横延伸温度以下で $T_g - 40^\circ\text{C}$ 以上の範囲に0.01～5分間保持すると幅方向の物性の分布が更に低減でき好ましい。
- [0218] 熱固定は、その最終横延伸温度より高温で、 $T_g - 20^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲内で通常0.5～300秒間熱固定する。この際、2つ以上に分割された領域で温度差を1～100℃の範囲で順次昇温しながら熱固定することが好ましい。
- [0219] 熱固定されたフィルムは通常 T_g 以下まで冷却され、フィルム両端のクリップ把持部分をカットし巻き取られる。この際、最終熱固定温度以下、 T_g 以上の温度範囲内で、横方向及び／または縦方向に0.1～10%弛緩処理することが好ましい。また冷却は、最終熱固定温度から T_g までを、毎秒100℃以下の冷却速度で徐冷することが好ま

しい。冷却、弛緩処理する手段は特に限定はなく、従来公知の手段で行えるが、特に複数の温度領域で順次冷却しながらこれらの処理を行うことがフィルムの寸法安定性向上の点で好ましい。尚、冷却速度は、最終熱固定温度を T_1 、フィルムが最終熱固定温度から T_g に達するまでの時間を t としたとき、 $(T_1 - T_g) / t$ で求めた値である。

[0220] これら熱固定条件、冷却、弛緩処理条件のより最適な条件は、フィルムを構成するセルロースエステルにより異なるので、得られた二軸延伸フィルムの物性を測定し、好ましい特性を有するように適宜調整することにより決定すればよい。

[0221] (機能性層)

本発明の光学フィルム製造に際し、延伸の前及び／または後で帯電防止層、ハードコート層、反射防止層、易滑性層、易接着層、防眩層、バリアー層、光学補償層等の機能性層を塗設してもよい。特に、帯電防止層、ハードコート層、反射防止層、易接着層、防眩層及び光学補償層から選ばれる少なくとも1層を設けることが好ましい。この際、コロナ放電処理、プラズマ処理、薬液処理等の各種表面処理を必要に応じて施すことができる。

[0222] また、本発明にセルロースエステルフィルムにおいて、セルロースエステルの種類、或いは添加剤の種類は含有量の異なる層を共押出して、積層構造を有するセルロースエステルフィルムとしても良い。

[0223] 例えば、スキン層／コア層／スキン層といった構成のセルロースエステルフィルムを作ることが出来る。例えば、マツト剤等の微粒子は、スキン層に多く、またはスキン層のみに入れることが出来る。また、スキン層には、けん化が容易なジアセチルセルロースによる溶融押出し層を形成しても良い。ジアセチルセルロースの溶融押出しは、公知の方法に従って達成することが出来る。また、スキン層に低揮発性の可塑剤及び／または紫外線吸収剤を含ませ、コア層に可塑性に優れた可塑剤、或いは紫外線吸収性に優れた紫外線吸収剤を添加することも出来る。スキン層とコア層のガラス転移温度が異なってもよく、スキン層のガラス転移温度よりコア層のガラス転移温度を低くしてもよい。また、溶融流延時のセルロースエステルを含む溶融物の粘度もスキン層とコア層で異なってもよく、スキン層の粘度>コア層の粘度でも、コア層

の粘度 $\geq$ スキン層の粘度でもよいが、薄い方の層(通常スキン層)の粘度が高いほうが、均一な膜厚の積層体を得ることが出来る。

[0224] (偏光板)

液晶表示装置に本発明のセルロースエステルフィルムを偏光板保護フィルムとして偏光板を形成し用いる場合、少なくとも一方の面の偏光板が本発明の偏光板であることが好ましく、両面が本発明の偏光板であることがより好ましい。

[0225] なお、従来の偏光板保護フィルムとしては、コニカミノルタタックKC8UX、KC4UX、KC5UX、KC8UY、KC4UY、KC8UCR-3、KC8UCR-4、KC12UR、KC8UXW-H、KC8UYW-HA、KC8UX-RHA(コニカミノルタオプト(株)製)等のセルロースエステルフィルムが用いられる。

[0226] 本発明の偏光板の作製方法は特に限定されず、一般的な方法で作製することが出来る。得られた偏光板保護フィルムをアルカリ処理し、ポリビニルアルコールフィルムを沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の両面に完全鹼化ポリビニルアルコール水溶液を用いて、偏光子の両面に偏光板保護フィルムを貼り合わせる事が出来る。この方法は、少なくとも片面に本発明の偏光板保護フィルムを偏光子に直接貼合できる点で好ましい。

[0227] また、上記アルカリ処理の代わりに特開平6-94915号、同6-118232号に記載されているような易接着加工を施して偏光板加工を行ってもよい。

[0228] 偏光板は偏光子及びその両面を保護する保護フィルムで構成されており、更に該偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合して構成することが出来る。プロテクトフィルム及びセパレートフィルムは偏光板出荷時、輸送時等において偏光板を保護する目的で用いられる。この場合、プロテクトフィルムは、偏光板の表面を保護する目的で貼合され、偏光板を液晶セルへ貼合する面の反対面側に用いられる。また、セパレートフィルムは粘着層をカバーする目的で用いられる。

[0229] (液晶表示装置)

液晶表示装置には通常2枚の偏光板の間に液晶を含む基板が配置されているが、本発明の光学フィルムを適用した偏光子保護フィルムは寸法安定性が高いため、ど

の部位に配置しても優れた表示性が得られる。液晶表示装置の表示側最表面の偏光子保護フィルムには、クリアハードコート層、防眩層、反射防止層等が設けられた偏光子保護フィルムをこの部分に用いることが好ましい。また光学補償層を設けた偏光子保護フィルムや、延伸操作等によりそれ自身に適切な光学補償能を付与した偏光子保護フィルムの場合には、液晶セルと接する部位に配置することで、優れた表示性が得られる。特にマルチドメイン型の液晶表示装置、より好ましくは複屈折モードによってマルチドメイン型の液晶表示装置に使用することが本発明の効果をより発揮することが出来る。

- [0230] マルチドメイン化とは、1画素を構成する液晶セルを更に複数に分割する方式であり、視野角依存性の改善・画像表示の対称性の向上にも適しており、種々の方式が報告されている「置田、山内：液晶，6(3)，303(2002)」。「山田、山原：液晶，7(2)，184(2003)」にも示されており、これらに限定される訳ではない。
- [0231] 表示セルの表示品質は、人の観察において左右対称であることが好ましい。従って、表示セルが液晶表示セルである場合、実質的に観察側の対称性を優先してドメインをマルチ化することが出来る。ドメインの分割は、公知の方法を採用することが出来る、2分割法、より好ましくは4分割法によって、公知の液晶モードの性質を考慮して決定出来る。
- [0232] 本発明の偏光板は垂直配向モードに代表されるMVA(Multi-domain Vertical Alignment)モード、特に4分割されたMVAモード、電極配置によってマルチドメイン化された公知のPVA(Patterned Vertical Alignment)モード、電極配置とカイラル能を融合したCPA(Continuous Pinwheel Alignment)モードに効果的に用いることが出来る。また、OCB(Optical Compensated Bend)モードへの適合においても光学的に二軸性を有するフィルムの提案が開示されており「T. Miya shita, T. Uchida:J. SID, 3(1), 29(1995)」、本発明の偏光板によって表示品質において、本発明の効果を発現することも出来る。本発明の偏光板を用いることによって本発明の効果が発現出来れば、液晶モード、偏光板の配置は限定されるものではない。

- [0233] 該液晶表示装置はカラー化及び動画表示用の装置としても高性能であるため、本発明の光学フィルムを用いた液晶表示装置、特に大型の液晶表示装置の表示品質は、眼が疲れにくく忠実な動画像表示が可能となる。

実施例

- [0234] 以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。尚、以下の「部」は「質量部」を表す。

[0235] 実施例1

[セルロースエステルフィルムの製造]

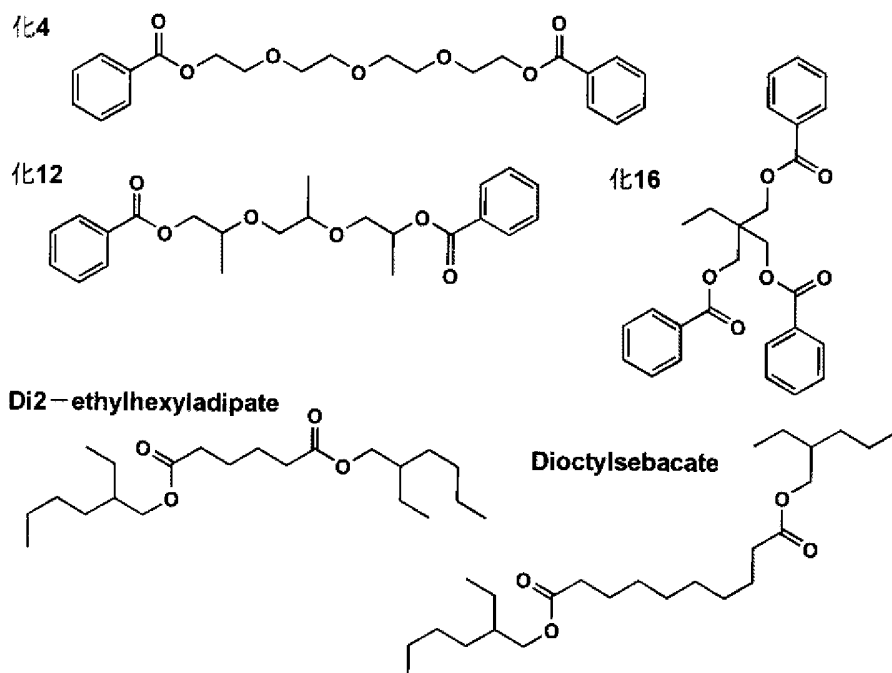
セルロースエステルC-1(イーストマンケミカル社製、CAP-482-20)を、空气中、常圧下で130℃、2時間乾燥し、室温まで放冷した。このセルロースエステルに化4、本発明化合物30をセルロースエステル100質量部に対してそれぞれ1.0質量部、0.5質量部添加し、この混合物を230℃の熔融温度に加熱熔融した後、T型ダイより熔融押出成形し、更に160℃において、1.2×1.2の延伸比で延伸した。その結果、膜厚80 μ mのフィルム(試料1-1)を得た。セルロースエステルの水分量はエー・アンド・デイ社製の加熱乾燥式水分計、MOISTURE ANALYZER MX-50により測定した。

- [0236] また、セルロースエステル種、含水率、添加剤種、添加量を表1記載のように変更した以外は、全く同じ方法で本発明試料1-2～5、1-8～20、比較試料1-6、7のセルロースエステルフィルム(いずれも膜厚80 μ m)を作製した。

- [0237] [表1]

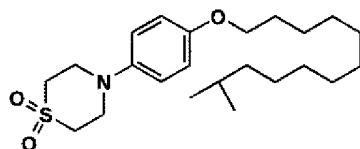
試料 No.	セルロース エステル	水分量 質量%	可塑剤	添加量 (質量部)	化合物	添加量 (質量部)	備考
1-1	C-1	1.0	化4	1	30	0.5	本発明
1-2	C-1	1.0	化4	5	30	0.5	本発明
1-3	C-1	1.0	化4	30	30	0.5	本発明
1-4	C-1	1.0	化4	0.5	30	0.5	本発明
1-5	C-1	1.0	化4	50	30	0.5	本発明
1-6	C-1	1.0	化4	5	比較化合物1	0.5	比較例
1-7	C-1	1.0	比較化合物2	5	比較化合物1	0.5	比較例
1-8	C-1	1.0	化12	5	15	0.01	本発明
1-9	C-1	1.0	化12	5	15	0.5	本発明
1-10	C-1	1.0	化12	5	15	5	本発明
1-11	C-1	1.0	化12	5	15	0.005	本発明
1-12	C-1	1.0	化12	5	15	10	本発明
1-13	C-1	1.0	化16	5	15	0.5	本発明
1-14	C-1	3.0	化16	5	15	0.5	本発明
1-15	C-1	5.0	化16	5	15	0.5	本発明
1-16	C-1	1.0	ジ2-エチルヘキシルアジペート	8	19	0.25	本発明
1-17	C-1	1.0	ジオクチルセバケート	8	19	0.25	本発明
1-18	C-2	1.0	化12	8	7	0.5	本発明
1-19	C-2	1.0	化16	8	34	0.5	本発明
1-20	C-2	1.0	ジオクチルセバケート	8	40	0.5	本発明

[0238] [化30]



[0239] [化31]

比較化合物1



[0240] C-1:セルロースアセテートプロピオネート CAP482-20(イーストマンケミカル社製)

C-2:セルロースアセテートブチレート CAB171-15(イーストマンケミカル社製)

比較化合物2:PINECRYSTAL KR85(水素添加ロジン、荒川化学工業社製)

以上のように作製した本発明試料1-1~5、1-8~20、比較試料1-6、7について、以下に記載した様な評価を行なった。その結果を表2に示す。

[0241] [評価]

(リターデーションの変動係数(CV))

得られたセルロースエステルフィルム試料の幅手方向に1cm間隔でリターデーションを測定し、下記式より、得られたリターデーションの変動係数(CV)を算出した。測

定には自動複屈折計KOBURA・21ADH(王子計測器(株)製)を用いて、23℃、5%RHの環境下で、波長が590nmにおいて、試料の幅手方向に1cm間隔で3次元複屈折率測定を行い測定値を次式に代入して求めた。

[0242] 面内リターデーション $R_o = (n_x - n_y) \times d$

厚み方向リターデーション $R_t = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$

ここにおいて、 d はフィルムの厚み(nm)、屈折率 n_x (フィルムの面内の最大の屈折率、遅相軸方向の屈折率ともいう)、 n_y (フィルム面内で遅相軸に直角な方向の屈折率)、 n_z (厚み方向におけるフィルムの屈折率)である。得られた面内及び厚み方向のリターデーションをそれぞれ $(n-1)$ 法による標準偏差を求めた。リターデーション分布は以下で示される変動係数(CV)を求め、指標とした。実際の測定にあたっては、 n としては130~140に設定した。

[0243] 変動係数(CV) = 標準偏差 / リターデーション平均値

◎:ばらつき(CV)が1.5%未満

○:ばらつき(CV)が1.5%以上5%未満

△:ばらつき(CV)が5%以上、10%未満

×:ばらつき(CV)が10%以上

(ヘイズ)

ヘイズ計(1001DP型、日本電色工業(株)製)を用いて測定した結果から、試料の厚さが80 μ mの場合のヘイズの値に換算して表示した。評価は、ヘイズが0.5%未満を◎、0.5~1.0%未満を○、1.0~1.5%未満を△、1.5~2.0%未満を×、2.0%以上を××とした。

[0244] (輝点異物)

直交状態(クロスニコル)に二枚の偏光板を配置して透過光を遮断し、二枚の偏光板の間に各試料を置く。偏光板はガラス製保護板のものを使用した。片側から光を照射し、反対側から光学顕微鏡(50倍)で1cm²当たりの直径0.01mm以上の輝点の数をカウントした。評価は、輝点数が0~30個を◎、31~50個を○、51~80個を△、81~100個を×、101個以上を××とした。

[0245] [表2]

試料No.	変動係数 (CV)	ヘイズ	揮点異物	備 考
1-1	○	○	○	本発明
1-2	◎	◎	○	本発明
1-3	○	○	○	本発明
1-4	△	△	△	本発明
1-5	△	○	△	本発明
1-6	×	×	××	比較例
1-7	×	××	×	比較例
1-8	○	○	○	本発明
1-9	◎	○	◎	本発明
1-10	○	○	○	本発明
1-11	△	△	○	本発明
1-12	△	△	△	本発明
1-13	◎	◎	◎	本発明
1-14	○	○	○	本発明
1-15	△	△	△	本発明
1-16	○	◎	○	本発明
1-17	○	◎	○	本発明
1-18	◎	○	○	本発明
1-19	○	◎	◎	本発明
1-20	○	◎	◎	本発明

[0246] 以上のように本発明試料1-1～5、1-8～20は、比較試料1-6、7と比較してリターデーション変動、ヘイズが良く、光学的に優れていることが明らかとなった。

[0247] [塗設用組成物の調製]

(帯電防止層塗布組成物(1))

ポリメチルメタアクリレート(重量平均分子量55万、Tg:90℃) 0.5部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 60部

メチルエチルケトン 16部

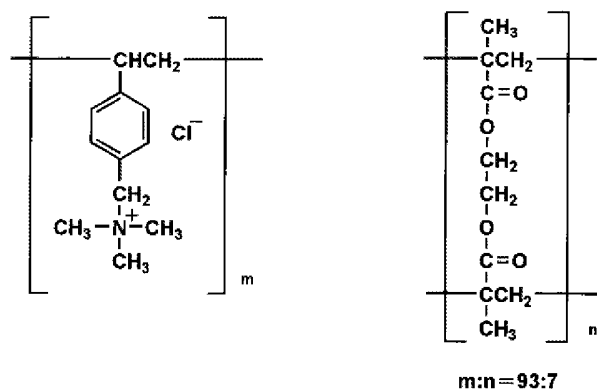
乳酸エチル 5部

メタノール 8部

導電性ポリマー樹脂P-1(0.1～0.3 μ m粒子) 0.5部

[0248] [化32]

導電性ポリマー樹脂P-1



[0249] (ハードコート層塗布組成物(2))

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	60部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体	20部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分	20部
ジエトキシベンゾフェノン光反応開始剤	6部
シリコーン系界面活性剤	1部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	75部
メチルエチルケトン	75部

(カール防止層塗布組成物(3))

アセトン	35部
酢酸エチル	45部
イソプロピルアルコール	5部
ジアセチルセルロース	0.5部
超微粒子シリカ2%アセトン分散液(アエロジル:200V)(日本アエロジル(株)製)	0.1部

下記に従って、機能付与した偏光板保護フィルムを作製した。

[0250] [偏光板保護フィルム]

延伸比率を縦1.2×横2.0とした以外は、試料1-1と同様にして作製した光学フィルム試料1-21の片面に、カール防止層塗布組成物(3)をウェット膜厚13 μ mとなるようにグラビアコートし、乾燥温度80 $\pm$ 5 $^{\circ}$ Cにて乾燥させた。これを光学フィルム試

料1-21Aとする。このセルロースエステルフィルムのもう1方の面に帯電防止層塗布組成物(1)を28℃、82%RHの環境下でウェット膜厚で7 μ mとなるようにフィルムの搬送速度30m/minで塗布幅1mで塗布し、次いで80 $\pm$ 5℃に設定された乾燥部で乾燥して乾燥膜厚で約0.2 μ mの樹脂層を設け、帯電防止層付きセルロースエステルフィルムを得た。これを光学フィルム試料1-21Bとする。

[0251] 更にこの帯電防止層の上にハードコート層塗布組成物(2)をウェット膜厚で13 μ mとなるように塗設し、乾燥温度90℃にて乾燥させた後、紫外線を150mJ/cm²となるように照射して、乾燥膜厚で5 μ mのクリアハードコート層を設けた。これを光学フィルム試料1-21Cとする。

[0252] 得られた光学フィルム試料1-21A、試料1-21B、試料1-21Cは共にブラッシングを起こすこともなく、乾燥後の亀裂の発生も認められず、塗布性は良好であった。

[0253] 本発明試料1-21で用いられた試料1-1を、1-2~1-5、1-8~1-20に変更した以外は、全く上記方法と同様にして、光学フィルム本発明試料1-22A、B、C~25A、B、C、1-28A、B、C~40A、B、Cを作製した結果、何れも良好な塗布性が確認された。

[0254] 比較として、光学フィルム試料1-26を用い同様の方法で塗布を行った。

[0255] カール防止層塗布組成物(3)を塗布したものを試料1-26A、更に帯電防止層塗布組成物(1)を塗布したものを試料1-26B、更にこの帯電防止層の上にハードコート層塗布組成物(2)を塗布したものを試料1-26Cとした。

[0256] その結果、高湿度環境で塗布したとき、試料1-26Aでブラッシングが起こった。また、試料1-26Bでは乾燥後微細な亀裂が認められることがあり、試料1-26Cでは乾燥後微細な亀裂が明確に認められた。

[0257] 比較試料1-26を比較試料1-27に変更した以外は全く上記方法と同様にして、光学フィルム比較試料1-27A、B、Cを作製した。

[0258] 〔偏光板の作製〕

厚さ120 μ mのポリビニルアルコールフィルムを純水100質量部に対して、沃素1質量部、沃化カリウム2質量部、ホウ酸4質量部を含む水溶液に浸漬し、50℃で4倍

に延伸し偏光子を作製した。

[0259] 本発明試料1-1～5、1-8～20、比較試料1-6、7を、40℃の2.5M水酸化ナトリウム水溶液で60秒間アルカリ処理し、更に水洗乾燥して表面をアルカリ処理した。

[0260] 前記偏光子の両面に、本発明試料1-1～5、1-8～20、比較試料1-6、7のアルカリ処理面を、完全鹼化型ポリビニルアルコール5%水溶液を接着剤として両面から貼合し、保護フィルムが形成された本発明偏光板1-1～5、1-8～20、比較偏光板1-6、7を作製した。

[0261] 本発明偏光板1-1～5、1-8～20は、比較偏光板1-6、7と比較して光学的、物理的に優れ、良好な偏光度を有する偏光板であった。

[0262] [液晶表示装置としての評価]

15型TFT型カラー液晶ディスプレイLA-1529HM(NEC製)の偏光板を剥がし、上記で作製した各々の偏光板を液晶セルのサイズに合わせて断裁した。液晶セルを挟むようにして、前記作製した偏光板2枚を偏光板の偏光軸がもとと変わらないように互いに直交すレーを作製し、セルロースエステルフィルムの偏光板としての特性を評価したところ、本発明偏光板1-1～5、1-8～20は、比較偏光板1-6、7と比較してはコントラストも高く、優れた表示性を示した。これにより、液晶ディスプレイなどの画像表示装置用の偏光板として優れていることが確認された。

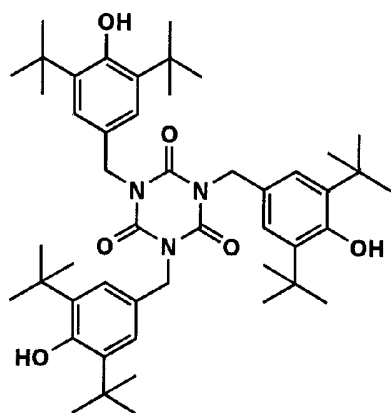
[0263] 実施例2

実施例1と同様にして、表3に記載のセルロースエステル種、含水率、添加剤種、添加量でセルロースエステルフィルムを作製し、それについて表4に示すように同様の評価を行った。

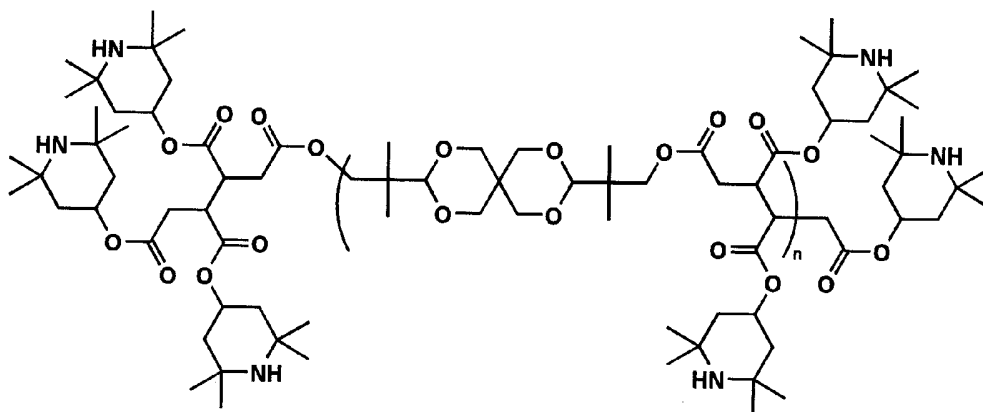
[0264] なお、比較化合物3、比較化合物4は以下の化合物である。

[0265] [化33]

比較化合物3



比較化合物4



[0266] [表3]

試料 No.	セルロース エステル	水分量 質量%	可塑剤	添加量 (質量部)	化合物	添加量 (質量部)	備考
2-1	C-1	1.0	化4	1	10	0.5	本発明
2-2	C-1	1.0	化4	5	10	0.5	本発明
2-3	C-1	1.0	化4	30	10	0.5	本発明
2-4	C-1	1.0	化4	0.5	10	0.5	本発明
2-5	C-1	1.0	化4	50	10	0.5	本発明
2-6	C-1	1.0	化4	5	比較化合物1	0.5	比較例
2-7	C-1	1.0	比較化合物2	5	比較化合物1	0.5	比較例
2-8	C-1	1.0	化4	5	比較化合物3/比較化合物4	0.5/0.5	比較例
2-9	C-1	1.0	化12	5	23	0.01	本発明
2-10	C-1	1.0	化12	5	23	0.5	本発明
2-11	C-1	1.0	化12	5	23	5	本発明
2-12	C-1	1.0	化12	5	23	0.005	本発明
2-13	C-1	1.0	化12	5	23	10	本発明
2-14	C-1	1.0	化16	5	6	0.5	本発明
2-15	C-1	3.0	化16	5	6	0.5	本発明
2-16	C-1	5.0	化16	5	6	0.5	本発明
2-17	C-1	1.0	ジ2-エチルヘキシルアジペート	8	27	0.25	本発明
2-18	C-1	1.0	ジオクチルセバケート	8	27	0.25	本発明
2-19	C-2	1.0	化12	8	5	0.5	本発明
2-20	C-2	1.0	化16	8	9	0.5	本発明
2-21	C-2	1.0	ジ2-エチルヘキシルアジペート	8	11	0.5	本発明
2-22	C-2	1.0	ジオクチルセバケート	8	28	0.5	本発明
2-23	C-2	1.0	ジオクチルセバケート	8	41	0.5	本発明
2-24	C-2	1.0	ジオクチルセバケート	8	46	0.5	本発明
2-25	C-2	1.0	ジオクチルセバケート	8	50	0.5	本発明

[0267] [表4]

試料No.	変動係数 (CV)	ヘイズ	揮点異物	備 考
2-1	○	○	○	本発明
2-2	◎	◎	○	本発明
2-3	○	◎	○	本発明
2-4	△	△	△	本発明
2-5	△	○	○	本発明
2-6	×	××	××	比較例
2-7	×	×	×	比較例
2-8	×	××	×	比較例
2-9	○	○	○	本発明
2-10	◎	○	◎	本発明
2-11	○	○	○	本発明
2-12	△	○	△	本発明
2-13	△	△	△	本発明
2-14	◎	◎	○	本発明
2-15	○	○	○	本発明
2-16	△	△	△	本発明
2-17	◎	○	○	本発明
2-18	○	◎	○	本発明
2-19	○	○	○	本発明
2-20	○	◎	◎	本発明
2-21	○	○	◎	本発明
2-22	○	○	○	本発明
2-23	○	◎	◎	本発明
2-24	○	○	◎	本発明
2-25	◎	○	○	本発明

[0268] 以上のように本発明試料2-1～5、2-8～24は、比較試料2-6、7と比較してリターデーション変動、ヘイズが良く、光学的に優れていることが明らかとなった。

[0269] また偏光板保護フィルム、偏光板、液晶表示装置を作製したが、実施例1と同様の結果であった。

[0270] 実施例3

実施例1と同様にして、表5に記載のセルロースエステル種、含水率、添加剤種、添加量でセルロースエステルフィルムを作製し、それについて表6に示すように同様の評価を行った。

[0271] [表5]

試料 No.	セルロース エステル	水分量 質量%	可塑剤	添加量 (質量部)	化合物	添加量 (質量部)	備 考
3-1	C-1	1.0	化 4	5	1	0.1	本発明
3-2	C-2	1.0	化 12	5	1	0.1	本発明
3-3	C-3	1.0	化 16	5	1	0.1	本発明
3-4	C-4	1.0	ジ 2-エチルヘキシルアジペート	8	1	0.1	本発明
3-5	C-4	1.0	ジオクチルセバケート	8	1	0.1	本発明
3-6	C-3	1.0	化 16	5	15	0.1	本発明
3-7	C-3	1.0	ジオクチルセバケート	8	19	0.1	本発明

[0272] C-3:セルロースアセテートプロピオネート(アセチル基置換度1.9、プロピオニル基置換度0.8、分子量Mn=70,000、分子量Mw=220,000、Mw/Mn=3)

C-4:セルローストリアセテート

[0273] [表6]

試料 No.	変動係数 (CV)	ヘイズ	揮点異物	備 考
3-1	○	○	◎	本発明
3-2	◎	○	○	本発明
3-3	◎	◎	◎	本発明
3-4	○	○	◎	本発明
3-5	○	○	◎	本発明
3-6	○	◎	◎	本発明
3-7	◎	◎	○	本発明

[0274] 以上のように本発明試料3-1~7はリターデーション変動、ヘイズが良く、光学的に優れていることが明らかとなった。

[0275] また偏光板保護フィルム、偏光板、液晶表示装置を作製したが、実施例1と同様の結果であった。

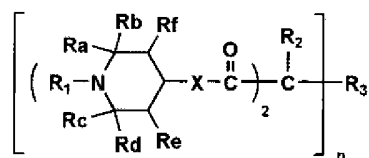
産業上の利用可能性

[0276] 本発明によって、溶媒の乾燥及び回収に伴う製造負荷、設備負荷を低減し、光学特性に優れたセルロースエステルフィルム及びその製造方法、光学フィルム、該光学フィルムを特に幅手方向のリタデーションのばらつきが少ない優れた偏光板保護フィルムとして用いた偏光板、及びその偏光板を用いた液晶表示装置を提供することができた。

請求の範囲

- [1] 水分含有量5.0質量%以下のセルロースエステルを150℃以上300℃以下の熔融温度(T_m)で加熱熔融し、熔融流延法によって得られるセルロースエステルフィルムの製造方法であって、前記セルロースエステルにフェノール部及びヒンダードアミン部の両方を一分子中に有する化合物を添加することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [2] 前記フェノール部及びヒンダードアミン部の両方を一分子中に有する化合物は、少なくとも一つのフェノール部と少なくとも二つのヒンダードアミン部を一分子中に有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [3] 前記フェノール部及びヒンダードアミン部の両方を一分子中に有する化合物は、フェノール部が分子の末端に位置しており、ヒンダードアミン部も分子の末端に位置している化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [4] 前記フェノール部及びヒンダードアミン部の両方を一分子中に有する化合物が下記一般式(I)で表されるヒドロキシベンジルマロン酸エステル誘導体及びその酸付加塩であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [化1]

一般式(I)

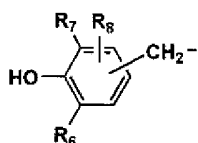


〔一般式(I)中、nは1または2を表し、Ra、Rb及びRdは炭素数1～6のアルキル基を表し、Rcは炭素数1～9のアルキル基を表し、Reは水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、Rfは水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、但しRe及びRfは相互に交換可能であり、Xは—O—または—NR—基(基中、Rは水素原子、

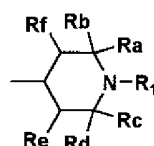
アルキル基を表す。)を表し、 R_1 は水素原子、 $-O\cdot$ 、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3または4のアルケニル基を表し、または R_1 が $A-CO-$ 基を表し、但しAは炭素数1～12のアルキル基を表し、 R_2 は下記一般式(II) (一般式(II)中、 R_6 及び R_7 は互いに独立して炭素原子1～9のアルキル基を表し、そして R_8 は水素原子またはメチル基を表す。)で表されるヒドロキシベンジル基を表し、 R_3 はnが1のとき、炭素数1～20のアルキル基、または、 $-COOR_{12}$ 、 $-OCOR_{13}$ または $-P(O)(OR_{14})_2$ (基中、 R_{12} は炭素数1～18のアルキル基、または下記一般式(III) (一般式(III)中、 R_1 、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 及び R_f は一般式(I)のそれらと同義である。)で表される基を表し、 R_{13} は非置換もしくは炭素数1～4のアルキル基または水酸基で置換されてもよいフェニル基を表し、そして R_{14} は炭素数1～8のアルキル基を表す。)で表される基の1個以上で置換される炭素数1～10のアルキル基を表し、そして R_3 は更に炭素数3～18のアルケニル基、炭素数7～19のアラルキル基、フェニル基を表し、または R_3 は $-OCOR_{15}$ (基中、 R_{15} は炭素数1～4のアルキル基2個及び水酸基で置換されたフェニル基、または炭素数1～12のアルキル基を表す。)、 $-NHCOR_{16}$ (R_{16} は炭素数1～12のアルキル基を表す。)で表される基を表し、そして更に加えるに R_3 はnが2のとき、炭素数1～20のアルキレン基を表す。]

[化2]

一般式(II)



一般式(III)

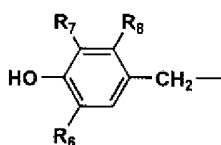


- [5] 前記一般式(I)中、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d はメチル基を表し、 R_e 及び R_f は水素原子を表すことを特徴とする請求の範囲第4項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

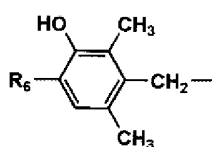
- [6] 前記一般式(I)中、Xは—O—もしくは—NH—を表し、 R_1 は水素原子、—O•、炭素数1~4のアルキル基、アリル基、アセチル基を表し、 R_2 は下記一般式(IIa)もしくは一般式(IIb) (一般式(IIa)、(IIb)中、 R_6 及び R_7 は各々独立して炭素数1~4のアルキル基を表し、 R_8 は水素原子またはメチル基を表す。)で表されるヒドロキシベンジル基を表し、 R_3 はnが1のとき、炭素数1~18の非置換アルキル基、または—COOR₁₂、—O—COR₁₃もしくは—P(O)(OR₁₄)₂ (各基中、 R_{12} は炭素数1~4のアルキル基または前記一般式(III)で表される基を表し、 R_{13} はフェニル基を表し、そして R_{14} は炭素数1~4のアルキル基を表す。)で表される1個もしくは2個で置換された炭素数1~4のアルキル基、炭素数3~6のアルケニル基、フェニル基、炭素数7~15のアラルキル基、または—OCOR₁₅ (基中、 R_{15} は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル基または2-(3, 5-ジ-第三ブチル)-4-ヒドロキシフェニル-エチル基を表す。)、—NHCOR₁₆ (基中、 R_{16} は炭素数1~12のアルキル基を表す。)を表し、そして更に加えるに R_3 はnが2のとき、炭素数1~12のアルキレン基を表すことを特徴とする請求の範囲第4項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

[化3]

一般式(IIa)



一般式(IIb)

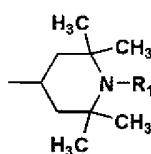


- [7] 前記一般式(I)中、nは1または2を表し、Ra、Rb、Rc、Rdはメチル基を表し、Re及びRfは水素原子を表し、Xは—O—を表し、 R_1 は水素原子、—O•、炭素数1~4のアルキル基、アリル基またはアセチル基を表し、 R_2 は前記一般式(IIa)もしくは一般式(IIb)において、 R_6 は第三ブチル基を表し、 R_7 はメチル基もしくは第三ブチル基を表し、そして R_8 は水素原子またはメチル基で表されるヒドロキシベンジル基を表し、そして R_3 は炭素数1~18の非置換アルキル基、または—COOR₁₂ (基中、 R_{12} は炭素数1~4のアルキル基または下記一般式(IIIa) (一般式(IIIa)中、 R_1 は前

記 R_1 と同義である。)で表される基を表す。)で表される基1個もしくは2個、または—P(O)(OR₁₄)₂(基中、R₁₄は炭素数1～4のアルキル基を表す。)で表される基で置換される炭素数1～18のアルキル基を表すか、またはR₃はアリル、ベンジル、フェニル、炭素数1～8のアルキレン、キシリレン基を表すことを特徴とする請求の範囲第4項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

[化4]

一般式(IIIa)



- [8] 前記一般式(I)、nは1または2を表し、Ra、Rb及びRdは炭素数1～6のアルキル基を表し、Rcは炭素数1～9のアルキル基を表し、Reは水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、Rfは水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、但しRe及びRfは相互に交換可能であり、そしてR₁は水素原子、—O•、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～4のアルケニル基を表し、またはR₁がA—CO—基を表し、但しAは炭素数1～12のアルキル基を表し、R₂は前記一般式(II)で表されるヒドロキシベンジル基を表し、R₃はnが1のとき、炭素数1～20の非置換アルキル基または—COOR₁₂、—OCOR₁₃または—P(O)(OR₁₄)₂(基中、R₁₂は炭素数1～18のアルキル基、または前記一般式(III)で表される基を表し、R₁₃は非置換もしくは炭素数1～4のアルキル基または水酸基で置換されていてよいフェニル基を表し、そしてR₁₄は炭素数1～8のアルキル基を表す。)で表される基の1個で置換される炭素数1～10のアルキル基を表し、そしてR₃は更に炭素数3～18のアルケニル基、炭素数7～19のアラルキル基、またはフェニル基を表し、そして更に加えるにR₃はnが2のとき、炭素数1～20のアルキレン基を表すことを特徴とする請求の範囲第4項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [9] 前記セルロースエステルフィルム中のセルロースエステルがセルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネ

ート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、及びセルロースフタレートから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

- [10] 多価アルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系可塑剤または多価カルボン酸と1価のアルコールからなるエステル系可塑剤の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [11] 前記多価アルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系可塑剤または多価カルボン酸と1価のアルコールからなるエステル系可塑剤がアルキル多価アルコールアリエルエステル、ジアルキルカルボン酸アルキルエステル系の可塑剤であることを特徴とする請求の範囲第10項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [12] 前記多価アルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系可塑剤または多価カルボン酸と1価のアルコールからなるエステル系可塑剤の添加量が前記セルロースエステルに対し1～30質量%であることを特徴とする請求の範囲第10項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [13] フェノール部及びヒンダードアミン部の両方を一分子中に有する化合物の添加量が前記セルロースエステルに対し0.01～5質量%であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [14] セルロースエステルの水分含有量が3.0質量%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。
- [15] 請求の範囲第1項に記載の製造方法で製造されたことを特徴とするセルロースエステルフィルム。
- [16] 請求の範囲第15項に記載のセルロースエステルフィルムを用いることを特徴とする光学フィルム。
- [17] 請求の範囲第16項に記載の光学フィルムを偏光子の少なくとも一方の面に貼合したことを特徴とする偏光板。
- [18] 請求の範囲第16項に記載の光学フィルムまたは請求の範囲第16項に記載の光学フィルムを偏光子の少なくとも一方の面に貼合したことを特徴とする偏光板の少なくとも一方を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/307458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L1/10 (2006.01), **C08J5/18** (2006.01), **C08K5/3435** (2006.01), **C08K5/10** (2006.01), **G02B5/30** (2006.01), **G02F1/1335** (2006.01)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J5/18, C08K5/10-5/12, 5/3435, C08L1/10-1/14, 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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-192920 A (Eastman Kodak Co.), 09 July, 2003 (09.07.03), Claims; Par. Nos. [0008] to [0011], [0019] to [0022], [0045] to [0053] & EP 1300438 A1 & US 6767937 B2	1-18
Y	JP 2000-352620 A (Konica Corp.), 19 December, 2000 (19.12.00), Claims; Par. Nos. [0007], [0036] to [0047], [0079] to [0088], [0104] (Family: none)	1-18
Y	JP 2004-83657 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 March, 2004 (18.03.04), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	1-18

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

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

Date of the actual completion of the international search
06 June, 2006 (06.06.06)

Date of mailing of the international search report
20 June, 2006 (20.06.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/307458

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-187825 A (Konica Corp.), 10 July, 2001 (10.07.01), Claims; Par. Nos. [0001], [0053] to [0057] (Family: none)	1-18
Y A	JP 2003-12823 A (Konica Corp.), 15 January, 2003 (15.01.03), Full text & US 2003037703 A1	10-12 1-9,13-18
Y A	JP 2003-270442 A (Konica Corp.), 25 September, 2003 (25.09.03), Claims; Par. Nos. [0081] to [0087] & US 2003156235 A1	10-12 1-9,13-18
P,X P,A	JP 2006-77067 A (Konika Minoruta Opusto Kabushiki Kaisha), 23 March, 2006 (23.03.06), Claims; Par. Nos. [0031] to [0052], [0065] to [0067], [0080] to [0097], [0108] to [0112] (Family: none)	1,9-18 2-8
A	WO 1999/067226 A1 (Cytec Technology Corp.), 29 December, 1999 (29.12.99), Claims 1, 13, 16, 25, 26 & EP 1089984 A1	1-18
A	JP 52-71476 A (CIBA-Geigy AG.), 14 June, 1977 (14.06.77), Full text & US 4198334 A	1-18
A	JP 5-194789 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 03 August, 1993 (03.08.93), Claims; Par. Nos. [0001], [0002] to [0008], [0021], [0024] (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L1/10 (2006. 01), C08J5/18 (2006. 01), C08K5/3435 (2006. 01), C08K5/10 (2006. 01),
G02B5/30 (2006. 01), G02F1/1335 (2006. 01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08J 5/18, C08K 5/10-5/12, 5/3435, C08L 1/10-1/14, G02B 5/30, G02F 1/1335

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 3 - 1 9 2 9 2 0 A (イーストマン コダック カ ンパニー) 2 0 0 3 . 0 7 . 0 9 , 特許請求の範囲, 【0 0 0 8】～ 【0 0 1 1】, 【0 0 1 9】～【0 0 2 2】, 【0 0 4 5】～【0 0 5 3】 & E P 1 3 0 0 4 3 8 A 1 & U S 6 7 6 7 9 3 7 B 2	1 - 1 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

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

国際調査を完了した日

0 6 . 0 6 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 6 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 5 5 3

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 請求の範囲の番号
Y	J P 2000-352620 A (コニカ株式会社) 2000. 12. 19, 特許請求の範囲, 【0007】, 【0036】 ～【0047】, 【0079】～【0088】, 【0104】 (ファミリーなし)	1-18
Y	J P 2004-83657 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 03. 18, 特許請求の範囲, 【0016】 (ファミリーなし)	1-18
Y	J P 2001-187825 A (コニカ株式会社) 2001. 07. 10, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0053】 ～【0057】 (ファミリーなし)	1-18
Y A	J P 2003-12823 A (コニカ株式会社) 2003. 01. 15, 全文 & US 2003037703 A1	10-12 1-9, 13-18
Y A	J P 2003-270442 A (コニカ株式会社) 2003. 09. 25, 特許請求の範囲, 【0081】～【0087】 & US 2003156235 A1	10-12 1-9, 13-18
PX PA	J P 2006-77067 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2006. 03. 23, 特許請求の範囲, 【0031】～【0052】, 【0065】～【0067】, 【0080】～【0097】, 【0108】 ～【0112】 (ファミリーなし)	1, 9-18 2-8
A	WO 1999/067226 A1 (サイテク・テクノロジー・ コーポレーション) 1999. 12. 29, 請求項1, 請求項13, 請求項16, 請求項25, 請求項26 & EP 1089984 A1	1-18
A	J P 52-71476 A (チバ・ガイギー アクチエンゲゼル シャフト) 1977. 06. 14, 全文 & US 4198334 A	1-18
A	J P 5-194789 A (富士写真フイルム株式会社) 1993. 08. 03, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0002】 ～【0008】, 【0021】, 【0024】 (ファミリーなし)	1-18