

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 27 日(27.12.2012)



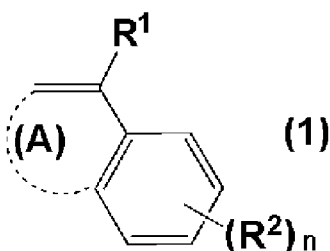
(10) 国際公開番号
WO 2012/176606 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 1/10 (2006.01) *C08L 45/00* (2006.01)
C08F 244/00 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/064227
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 31 日(31.05.2012)
- (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 2011-141240 2011 年 6 月 24 日(24.06.2011) JP
特願 2012-012483 2012 年 1 月 24 日(24.01.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士
フィルム株式会社 (FUJIFILM Corporation) [JP/JP];
〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0
号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野副 寛
(NOZOE, Yutaka) [JP/JP]; 〒2500193 神奈川県南足
柄市中沼 2 1 0 番地 富士フィルム株式会社内
Kanagawa (JP). 田村 顕夫 (TAMURA, Akio) [JP/JP];
〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
富士フィルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外 (HIDA, Toshizo et al.); 〒
1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 1 0 号 石
井ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: CELLULOSE ACYLATE FILM, AND POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: セルロースアシレートフィルム、これを用いた偏光板および液晶表示装置



(57) Abstract: [Problem] To provide a cellulose acylate film which is transparent, exhibits suitable optical properties as a polarizing plate protective film, and can effectively minimize deterioration of an internal polarizer. [Solution] This cellulose acylate film contains a cellulose acylate, and a specific polymer that contains repeating units derived from a monomer represented by general formula (1). (In the formula: R¹ represents a hydrogen atom or an aliphatic group with one to four carbons; R² represents a substituent; (A) represents a group of atoms required to form a five- or six-membered ring; and n represents an integer from zero to four.)

(57) 要約: 【課題】透明性を有し、偏光板保護フィルムとして好適な光学特性を発揮し、しかも内部の偏光子の劣化を効果的に抑制することができるセルロースアシレートフィルムを提供する。【解決手段】セルロースアシレートと、下記式(1)で表されるモノマーに由来する繰り返し単位を含む特定重合体とを含むセルロースアシレートフィルム。(式中、R¹は水素原子または炭素数1~4の脂肪族基を表す。R²は置換基を表す。(A)は5または6員環を形成するのに必要な原子群を表す。nは0~4の整数を表す。)



WO 2012/176606 A1



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

セルロースアシレートフィルム、これを用いた偏光板および液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、セルロースアシレートフィルム、これを用いた偏光板および液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 典型的な液晶表示装置は液晶層を介在させて配置した２枚の偏光板を具備する。この２枚の偏光板は、その光の偏光方向が直交するように並べられており、電圧の印加による液晶配向の変化に応じて、バックライトから発せられる光のＯＮ／ＯＦＦ（透過・遮断）を制御する機構となっている。かかる偏光板は、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）をヨウ素で架橋した素材からなる偏光子を、セルロースアシレートフィルム等の偏光板保護フィルムで挟みこんだ構成を有する。特にセルロースアシレートフィルムは、透明性に優れており、ヘイズも小さいために、偏光板保護フィルムに適合し広く用いられている。

[0003] 一方、近年、ＴＶ用途を中心に液晶表示装置の大型化・高画質化・低価格化が進み、これに対応する技術開発が求められている。今後は電子看板用途や各種の携帯デバイス等を中心に室外での使用頻度も増加することが予想される。従来よりもさらに過酷な環境下での使用に耐え、しかも高画質を実現しうる液晶表示装置の開発が求められている。かかるニーズに鑑みると、前記偏光板は、特に高温高湿環境下で使用した際に、表示ムラが発生しやすいことが指摘されている。この表示ムラは高温高湿下で偏光子が収縮することに起因する応力が偏光板保護フィルムに伝わり、偏光板を固定する額縁付近で偏光板保護フィルムの位相差が変化することが原因であると考えられている。

[0004] これに対して、製造時の析出物等の発生を抑え、保留性や透湿度を小さく

するために、アクリル樹脂をセルロースエステルフィルムに添加することが提案された（特許文献 1 参照）。また、位相差値の湿度変動を抑制する目的で、セルロース誘導体にフラノース構造もしくはピラノース構造を有する化合物を適用した例がある（特許文献 2 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2003-12859 号公報

特許文献2：国際公開第 2007/125764 号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

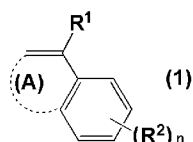
[0006] しかしながら、昨今液晶表示装置の製品開発が一層加速し、さらなる大型化及びアプリケーションの多様化が図られていく現状を勘案すると、上記特許文献 1 で開示されたものではいまだ十分に満足できるものとはいえない。とりわけ本発明者の研究を通じ、上記特許文献 1 に開示されたものでは偏光子の保質性までは考慮されておらずその抑制性が十分ではないことが分かってきた。また、フィルムの弾性率についても改良が望まれる。そこで、本発明は、透明性を有し、偏光板保護フィルムとして好適な光学特性を発揮し、しかも内部の偏光子の劣化を効果的に抑制することができるセルロースアシレートフィルムの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題は以下の手段により解決された。

(1) セルロースアシレートと、下記式 (1) で表されるモノマーに由来する繰り返し単位を含む特定重合体とを含有するセルロースアシレートフィルム。

[0008] [化1]



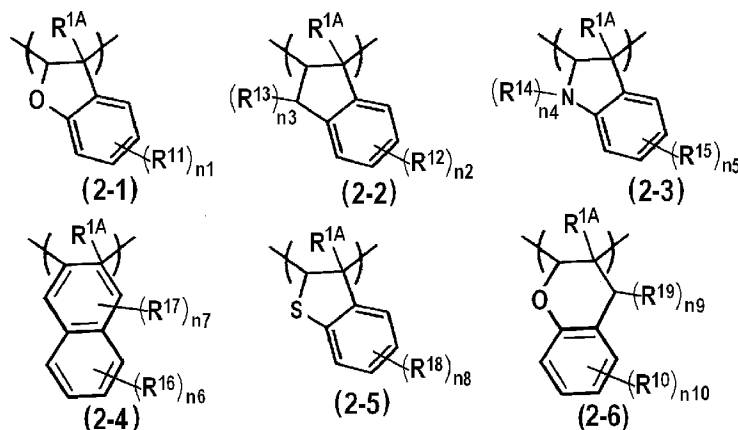
[0009] (式中、 R^1 は水素原子または炭素数1～4の脂肪族基を表す。 R^2 は置換基を表す。(A)は5または6員環を形成するのに必要な原子群を表す。 n は0～4の整数を表す。)

(2) 前記特定重合体が、前記式(1)で表されるモノマーに由来する繰り返し単位とこれとは別の繰り返し単位とを含むコポリマーである(1)記載のセルロースアシレートフィルム。

(3) 前記特定重合体において、前記式(1)中の R^1 が水素原子であり、(A)が5員環を形成するのに必要な原子群を表し、 R^2 が水素原子、メチル基、またはヒドロキシル基である(1)又は(2)に記載のセルロースアシレートフィルム。

(4) 前記式(1)で表されるモノマーに由来する繰り返し単位が、下記式(2-1)、式(2-2)、式(2-3)、式(2-4)、式(2-5)、又は式(2-6)で表される(1)～(3)のいずれか1項に記載のセルロースアシレートフィルム。

[0010] [化2]

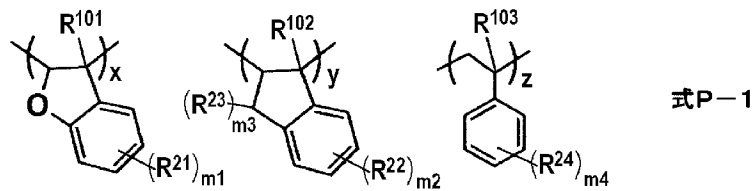


[0011] (式中 R^{10} ～ R^{19} はそれぞれ独立に置換基を表す。 n_1 、 n_2 、 n_5 、 n_6 、 n_8 、及び n_{10} はそれぞれ独立に0～4の整数を表す。 n_3 、 n_7 、及び n_9 はそれぞれ独立に0～2を表す。 n_4 及び n_9 は0又は1を表す。 R^{1A} は水素原子又は炭素数1～4の脂肪族基を表す。)

(5) 前記特定重合体が下記式(P-1)で表される3成分を繰り返し単位として含有するクマロン樹脂である(1)～(3)のいずれか1項に記載の

セルロースアシレートフィルム。

[0012] [化3]



[0013] (R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、及び R^{24} はそれぞれ独立に置換基を表す。 x はモル比で0～40を表す。 y はモル比で5～95を表す。 z はモル比で0～70を表す。 m_1 、 m_2 は0～4の整数を表す。 m_3 は0～2の整数を表す。 m_4 は0～5の整数を表す。 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} は水素原子又は炭素数1～4の脂肪族基を表す。)

(6) 前記特定重合体の重量平均分子量が、200～10,000である(1)～(5)

のいずれか1項に記載のセルロースアシレートフィルム。

(7) 前記セルロースアシレートが下記式のアシル置換度を満足するセルロースアシレートである(1)～(6)のいずれか1項に記載のセルロースアシレートフィルム。

1. $5 \leq A \leq 3.0$ (A : アシル置換度)

(8) 前記セルロースアシレートが下記式のアシル置換度を満足するセルロースアシレートである(1)～(7)のいずれか1項に記載のセルロースアシレートフィルム。

2. $0 \leq A \leq 3.0$ (B : アシル置換度)

(9) セルロースアシレート100質量部に対して前記特定重合体0.1～100質量部を配合した(1)～(8)のいずれか1項に記載のセルロースアシレートフィルム。

(10) さらに、下記式(4)で表されるジカルボン酸および下記式(5)で表されるジオールを重縮合して得られる重縮合エステル系化合物を含有する(1)～(9)のいずれか1項に記載のセルロースアシレートフィルム。

[0014]

[化4]



(式中、 L^1 は炭素数2～18の脂肪族基または炭素数6～15の芳香族基である。 L^2 は炭素数2～8の脂肪族基である。前記脂肪族基は直鎖でも分岐でもよい。)

(11) 前記重縮合エステル系化合物の数平均分子量が、500～2,000である(10)に記載のセルロースアシレートフィルム。

(12) 前記重縮合エステル系化合物の末端が封止されている(10)または(11)に記載のセルロースアシレートフィルム。

(13) さらに、単糖または2～10個の単糖単位からなる炭水化物誘導体を含む(1)～(9)のいずれか1項に記載のセルロースアシレートフィルム。

(14) 前記炭水化物誘導体がアルキル基、アリール基またはアシル基によって置換されている(13)に記載のセルロースアシレートフィルム。

(15) 前記炭水化物誘導体がアシル基によって置換されている(13)または(14)に記載のセルロースアシレートフィルム。

(16) 偏光子の両側に二枚の保護フィルムを有し、該保護フィルムのうち少なくとも一枚が(1)～(15)のいずれか1項に記載のセルロースアシレートフィルムである偏光板。

(17) 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる液晶表示装置であって、そのうち少なくとも一枚が(16)に記載の偏光板である液晶表示装置。

発明の効果

[0015] 本発明のフィルムは透明性を有し偏光板保護フィルムとして好適な光学特性を発揮し、しかも耐透湿性及びホウ素の散逸抑制性に優れ、内部の偏光子の劣化を効果的に抑制することができるという優れた効果を発揮する。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]液晶表示装置の内部構造を模式的に示した分解斜視図である。

[図2]共流延用ダイを用いて同時共流延により3層構造のセルロースアシレートフィルムを流延するときの一例を示す概略図である。

[図3]本発明の好ましい実施態様としてフィルム内部の分子の構成を模式的に示した説明図である。本発明の上記及び他の特徴及び利点は、下記の記載からより明らかになるであろう。

発明を実施するための形態

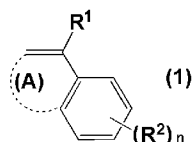
[0017] 本発明のセルロースアシレートフィルムは、(a)セルロースアシレートと、(b)下記特定重合体を含有する。特に本発明では、特定骨格の芳香環を含有する下記式(1)で表されるモノマーに由来する繰り返し単位をもつ重合体(以下、特定重合体という)が重要な役割を担う。つまり、本発明のフィルムを偏光板用保護フィルムとして採用することにより、高い透明性をはじめとした良好な光学特性を維持して、偏光子の劣化抑制を同時に高いレベルで達成することができる。この理由は未解明の点を含むが推定を含めて言えば、下記のとおりである。

すなわち、この特定重合体がブレンドされセルロースアシレートとともにフィルム化されたとき、その内部でセルロースアシレートの自由体積を前記特定重合体が埋め、弾性率を向上させ、かつ、高温多湿下であっても耐透湿性を維持する強固な疎水場がフィルム内に形成されたと考えられる(図3参照)。さらにここで重要なことは、単に水分の透過が抑えられたということだけではなく、ホウ素の拡散移動が同時に抑制されたと見られることである。つまり、水分の浸入が抑えられたことにより偏光子内のホウ素を介した架橋構造の破壊が防止されたことに加え、それと同時にホウ素の散逸が抑制されたことにより、偏光子の経時での劣化防止に寄与したと考えられる。以下、本発明についてその好ましい実施形態に基づき、詳細に説明する。

[0018] [特定重合体]

本発明のセルロースアシレートフィルムは、下記式(1)で表されるモノマーに由来する繰り返し単位を含む重合体を含有する。

[0019] [化5]

[0020] ・ R¹

式中、R¹は水素原子または炭素数1～4の脂肪族基を表す。R¹は、特に限定されないが、水素原子、メチル基、又はエチル基であることが好ましい。

[0021] ・ R²

R²は置換基を表し、置換基としては脂肪族基又は芳香族基が好ましい。

R²は、特に限定されないが、脂肪族基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が好ましく、メチル基、*t*-ブチル基が特に好ましい。芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基が好ましく、フェニル基が特に好ましい。

[0022] ・ n

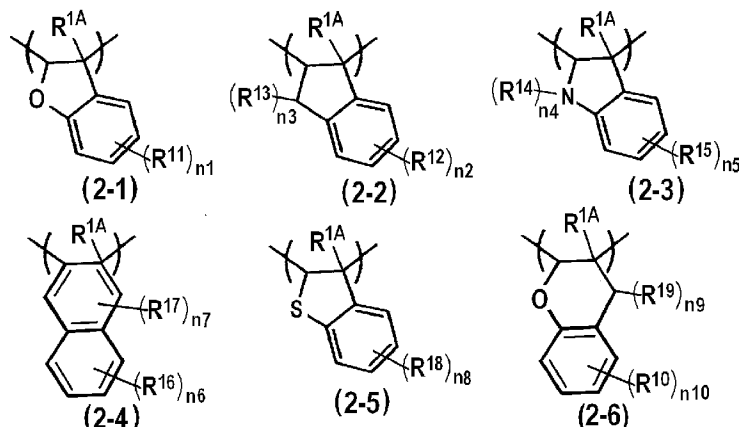
nは0～4の整数を表し、0～2が好ましく、0～1がより好ましい。なお、nが0のとき置換基R²が存在しないことになるが、化学式中、ここには水素原子があればよいことを意味する。本明細書の他の化学式においても化学構造を整合的に解釈すべきことは上記と同様である。

[0023] ・ (A)

(A)は5または6員環を形成するのに必要な原子群を表し、5または6員の芳香環を形成するのに必要な原子群であることが好ましい。本明細書において芳香環とはヘテロ原子を含まない芳香族環とヘテロ原子を有する飽和・不飽和の複素環を含む概念である。

[0024] 本発明においては、前記式(1)で表されるモノマーに由来する繰り返し単位が、下記式(2-1)、式(2-2)、式(2-3)、式(2-4)、式(2-5)、又は式(2-6)で表されることが好ましい。

[0025] [化6]

[0026] ・ $R^{10} \sim R^{19}$

式中 $R^{10} \sim R^{19}$ はそれぞれ独立に置換基を表す。置換基は特に限定されないが、下記置換基 T が挙げられ、その好ましい範囲も同義である。

[0027] ・ $n1 \sim n10$

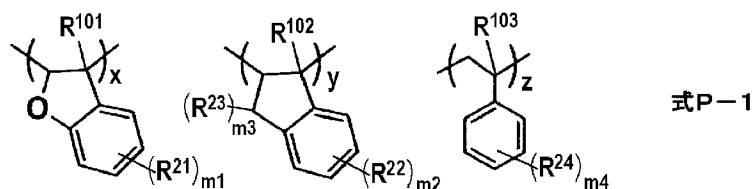
$n1$ 、 $n2$ 、 $n5$ 、 $n6$ 、 $n8$ 、及び $n10$ はそれぞれ独立に 0～4 の整数を表し、0～2 が好ましい。 $n3$ 、 $n7$ 、及び $n9$ はそれぞれ独立に 0～2 を表し、0～1 が好ましい。 $n4$ は 0 又は 1 を表し、0 が好ましい。

[0028] ・ R^{1A}

R^{1A} は水素原子または炭素数 1～4 の脂肪族基を表す。 R^{1A} は、特に限定されないが、水素原子、メチル基、又はエチル基であることが好ましい。

[0029] 本発明においては、前記特定重合体が、下記式 (P-1) で表される 3 成分を繰り返し単位として含有するクマロン樹脂であることが好ましい。ここでクマロン樹脂とは石油残渣から合成される特定の共重合比を有するものの他、クマロンーインデンスチレンのいずれか又はそのすべてからなる共重合体の総称を意味する。したがって、下記式 (P-1) で表される共重合体は、クマロン樹脂の範疇に含まれるものである。

[0030] [化7]



[0031] ・ $R^{21} \sim R^{24}$

R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} はそれぞれ独立に置換基を表す。置換基は特に限定されないが、下記置換基Tが挙げられ、その好ましい範囲も同義である。

[0032] ・ $R^{101} \sim R^{103}$

$R^{101} \sim R^{103}$ は水素原子または炭素数1～4の脂肪族基を表す。 $R^{101} \sim R^{103}$ は、特に限定されないが、水素原子、メチル基、又はエチル基であることが好ましい。

[0033] ・ x, y, z

x はモル比で0～40を表し、0～30が好ましく、0～20がより好ましい。 y はモル比で5～95を表し、10～90が好ましく、30～90がより好ましい。 z はモル比で0～70を表し、0～60が好ましく、0～50がより好ましい。 $x + y + z$ は100（モル%）でなくてもよいが、100未満のときは、その他の共重合成分があることを意味する。その他の共重合成分としては、ビニルトルエン、イソプロペニルトルエン、 α -メチルスチレン、アルキルインデン、ジシクロペンタジエンなどが挙げられる。その他の共重合成分の共重合比 t は0～30が好ましく、0～20がより好ましい。

[0034] ・ $m_1 \sim m_4$

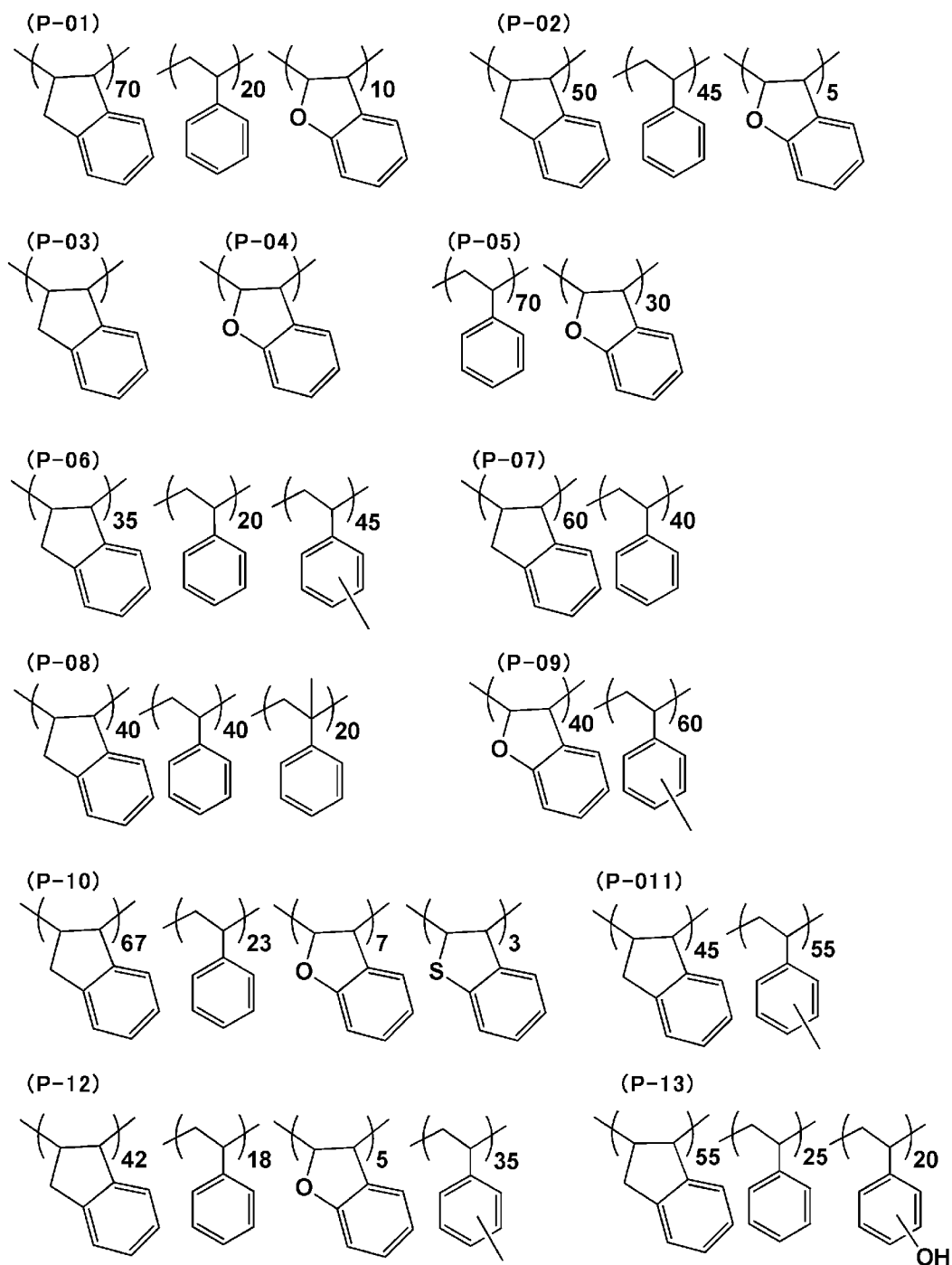
m_1 、 m_2 は0～4の整数を表し、0～2が好ましい。 m_3 は0～2の整数を表し、0が好ましい。 m_4 は0～5の整数を表し、0～3が好ましく、0～1がより好ましい。

[0035] なお、特定重合体の末端基はどのようなものであってもよく、典型的には、ビニル基に水素が付加されて重合停止された構造である。

[0036] 以下に、式(1)で表される繰り返し単位を有する特定重合体の具体例を示すが、本発明がこれに限定して解釈されるものではない。なお、下記の構造式は主要成分の繰り返し単位の化学構造とその構成比を示しており、その他の成分が含まれていてもよいことは上記のとおりである。

[0037]

[化8]



数字はモル比を表す。

[0038] (重量平均分子量)

上記特定重合体の重量平均分子量は200～10,000であることが好ましく、300～8,000であることがより好ましく、400～4,000

0であることが特に好ましい。上記分子量が前記下限値以上であると効果的にフィルムの透湿度および含水率を抑制できるという作用が期待でき、上限値以下であるとセルロースアシレートとの相溶性向上が期待でき好ましい。

分子量及び分散度は特に断らない限りGPC（ゲルろ過クロマトグラフィー）法を用いて測定した値とし、分子量はポリスチレン換算の重量平均分子量とする。GPC法に用いるカラムに充填されているゲルは芳香族化合物を繰り返し単位に持つゲルが好ましく、例えばスチレンージビニルベンゼン共重合体からなるゲルが挙げられる。カラムは2～6本連結させて用いることが好ましい。用いる溶媒は、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、N-メチルピロリジノン等のアミド系溶媒が挙げられる。測定は、溶媒の流速が0.1～2 mL/minの範囲で行うことが好ましく、0.5～1.5 mL/minの範囲で行うことが最も好ましい。この範囲内で測定を行うことで、装置に負荷がかからず、さらに効率的に測定ができる。測定温度は10～50℃で行うことが好ましく、20～40℃で行うことが最も好ましい。なお、使用するカラム及びキャリアは測定対象となる高分子化合物の物性に依りて適宜選定することができる。

[0039] （添加量）

前記特定重合体の添加量は特に限定されないが、セルロースアシレート100質量部に対して、0.1～100質量部であることが好ましく、0.5～50質量部であることがより好ましく、1.0～30質量部であることが特に好ましい。上記添加量が前記下限値以上であると効果的にフィルムの透湿度および含水率を抑制できる作用が期待でき、上限値以下であると高い透明性の維持が期待でき好ましい。上記の特定重合体は、その一種を用いても、二種以上を用いてもよい。なお、特に断らなくても、本発明のセルロースアシレートフィルムにおいて、各含有成分は、一種で用いても、二種以上で用いてもよい意味である。

[0040] 本明細書中、ポリマーまたは重合体とは、モノマーが多数重合した一般的な高分子化合物であるポリマーに加えて、モノマーが例えば数個重合した分

子量数百程度の化合物であるオリゴマーも含まれることを意味する。また、ポリマーまたは重合体というときには、特に断らない限り、コポリマーまたは共重合体を含む意味である。

[0041] なお、本明細書において「化合物」という語を末尾に付して呼ぶとき、あるいは特定の名称ないし化学式で示すときには、当該化合物そのものに加え、その塩、錯体、そのイオンを含む意味に用いる。また、所望の効果を奏する範囲で、所定の形態で修飾された誘導体を含む意味である。さらに、本明細書において置換基に関して「基」という語を末尾に付して特定の原子群を呼ぶときには、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換・無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、下記置換基 T が挙げられる。

[0042] 置換基 T としては、下記のものが挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素原子数 1～20 のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素原子数 2～20 のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素原子数 2～20 のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素原子数 3～20 のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等）、アリール基（好ましくは炭素原子数 6～26 のアリール基、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数 2～20 のヘテロ環基、例えば、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素原子数 6～26 のアリールオキシ基、例えば、フェノ

キシ、１－ナフチルオキシ、３－メチルフェノキシ、４－メトキシフェノキシ等)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素原子数２～２０のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、２－エチルヘキシルオキシカルボニル等)、アミノ基(好ましくは炭素原子数０～２０のアミノ基、例えば、アミノ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ、Ｎ－エチルアミノ、アニリノ等)、スルホンアミド基(好ましくは炭素原子数０～２０のスルホンアミド基、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルスルホンアミド、Ｎ－フェニルスルホンアミド等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素原子数１～２０のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等)、カルバモイル基(好ましくは炭素原子数１～２０のカルバモイル基、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル、Ｎ－フェニルカルバモイル等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素原子数１～２０のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、シアノ基、又はハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、シアノ基又はハロゲン原子であり、特に好ましくはアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基又はシアノ基が挙げられる。

[0043] <セルロースアシレート>

次に前記セルロースアシレートについて詳しく説明する。

前記セルロースアシレートフィルムに用いられるセルロースアシレートの原料のセルロースとしては、綿花リントや木材パルプ(広葉樹パルプ、針葉樹パルプ)などがあり、何れの原料セルロースから得られるセルロースアシレートでも使用でき、場合により混合して使用してもよい。これらの原料セルロースについての詳細な記載は、例えば、丸澤、宇田著、「プラスチック材料講座(１７) 繊維素系樹脂」日刊工業新聞社(１９７０年発行)や発明協会公開技報公技番号２００１－１７４５号(７頁～８頁)に記載のセルロ

ースを用いることができる。

[0044] 前記セルロースアシレートフィルムに用いられるセルロースアシレートのアシル基は1種類だけでもよいし、あるいは2種類以上のアシル基が使用されていてもよい。前記セルロースアシレートフィルムに用いられるセルロースアシレートは、炭素数2～4のアシル基を置換基として有することが好ましい。2種類以上のアシル基を用いるときは、そのひとつがアセチル基であることが好ましく、炭素数2～4のアシル基としてはプロピオニル基またはブチリル基が好ましい。これらのセルロースアシレートにより溶解性の好ましい溶液が作製でき、特に非塩素系有機溶媒において、良好な溶液の作製が可能となる。さらに粘度が低くろ過性のよい溶液の作成が可能となる。

[0045] まず、本発明に好ましく用いられるセルロースアシレートについて詳細に記載する。セルロースを構成する β -1, 4結合しているグルコース単位は、2位、3位および6位に遊離の水酸基を有している。セルロースアシレートは、これらの水酸基の一部または全部をアシル基によりアシル化した重合体（ポリマー）である。アシル置換度は、2位、3位および6位に位置するセルロースの水酸基がアシル化している割合（各位における100%のアシル化は置換度1）の合計を意味する。

[0046] 前記セルロースアシレートのアシル置換度（A）は、1.5以上3以下（ $1.5 \leq A \leq 3.0$ ）であることが好ましく、2.0～3.0であることがより好ましく、2.0～2.97であることがさらに好ましく、2.5以上2.97未満であることがさらに好ましく、2.70～2.95であることが特に好ましい。

[0047] 前記セルロースアシレートのアシル基としては、脂肪族基でも芳香族基でもよく特に限定されない。それらは、例えばセルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニルカルボニルエステルあるいは芳香族カルボニルエステル、芳香族アルキルカルボニルエステルなどであり、それぞれさらに置換された基を有していてもよい。これらの好ましい例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘプタノイル基、ヘキサノ

イル基、オクタノイル基、デカノイル基、ドデカノイル基、トリデカノイル基、テトラデカノイル基、ヘキサデカノイル基、オクタデカノイル基、イソブタノイル基、*tert*-ブタノイル基、シクロヘキサンカルボニル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基、シンナモイル基などを挙げることができる。これらの中でも、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ドデカノイル基、オクタデカノイル基、*tert*-ブタノイル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基、シンナモイル基などがより好ましく、特に好ましくはアセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基（アシル基が炭素原子数2～4である場合）であり、より特に好ましくはアセチル基（セルロースアシレートが、セルロースアセテートである場合）である。

[0048] セルロースのアシル化において、アシル化剤としては、酸無水物や酸クロライドを用いた場合、反応溶媒である有機溶媒としては、有機酸、例えば、酢酸、メチレンクロライド等が使用される。

[0049] 触媒としては、アシル化剤が酸無水物である場合には、硫酸のようなプロトン性触媒が好ましく用いられ、アシル化剤が酸クロライド（例えば、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ ）である場合には、塩基性化合物が用いられる。

[0050] 最も一般的なセルロースの混合脂肪酸エステル工業的合成方法は、セルロースをアセチル基および他のアシル基に対応する脂肪酸（酢酸、プロピオン酸、吉草酸等）またはそれらの酸無水物を含む混合有機酸成分でアシル化する方法である。

[0051] 前記セルロースアシレートは、例えば、特開平10-45804号公報に記載されている方法により合成できる。

[0052] 本発明のフィルムにおいては、全固形分中、セルロースアシレートを5～99質量%含むことが透湿度の観点から好ましく、20～99質量%含むことがより好ましく、50～95質量%含むことが特に好ましい。

[0053] <その他の添加剤>

前記セルロースアシレートフィルム中には、前記特定重合体以外の添加剤

として、重縮合ポリマー、レターデーション調整剤（レターデーション発現剤およびレターデーション低減剤）；フタル酸エステル、リン酸エステルなどの可塑剤；紫外線吸収剤；酸化防止剤；マット剤などの添加剤を加えることもできる。

[0054] （重縮合ポリマー）

前記セルロースアシレートフィルムは、重縮合ポリマーを含むことが、ヘイズ低減の観点から好ましい。

[0055] 前記重縮合ポリマーとしては、セルロースアシレートフィルムの添加剤として通常の高分子量添加剤を広く採用することができる。添加剤の含量は、セルロース系樹脂 100 質量部に対して、1～35 質量部であることが好ましく、4～30 質量部であることがより好ましく 10～25 質量部であることがさらに好ましい。

[0056] 前記セルロースアシレートフィルムに重縮合ポリマーとして用いられる高分子量添加剤は、その化合物中に繰り返し単位を有するものであり、数平均分子量が 700～10000 のものが好ましい。高分子量添加剤は、溶液流延法において、溶媒の揮発速度を速める機能や、残留溶媒量を低減する機能も有する。さらに、機械的性質向上、柔軟性付与、耐吸水性付与、水分透過率低減等のフィルム改質の観点で、有用な効果を示す。

[0057] ここで、本発明に用いられる重縮合ポリマーである高分子量添加剤の数平均分子量は、好ましくは数平均分子量 700～8000 であり、さらに好ましくは数平均分子量 700～5000 であり、特に好ましくは数平均分子量 1000～5000 である。

以下、本発明に用いられる重縮合ポリマーである高分子量添加剤について、その具体例を挙げながら詳細に説明するが、重縮合ポリマーである高分子量添加剤がこれらのものに限定されるわけでないことは言うまでもない。

また、前記重縮合ポリマーは、非リン酸エステル系のエステル系化合物であることが好ましい。但し、前記「非リン酸エステル系のエステル系化合物」は、リン酸エステルを含まず、エステル系である、化合物を意味する。

[0058] 重縮合ポリマーである高分子系添加剤としては、ポリエステル系ポリマー（脂肪族ポリエステル系ポリマー、芳香族ポリエステル系ポリマー等）、ポリエステル系成分と他の成分の共重合体などが挙げられ、脂肪族ポリエステル系ポリマー、芳香族ポリエステル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー（脂肪族ポリエステル系ポリマー、芳香族ポリエステル系ポリマー等）とアクリル系ポリマーの共重合体およびポリエステル系ポリマー（脂肪族ポリエステル系ポリマー、芳香族ポリエステル系ポリマー等）とスチレン系ポリマーの共重合体が好ましく、少なくとも共重合成分の1つとして芳香族環を含有するポリエステル化合物であることがより好ましい。

[0059] 前記脂肪族ポリエステル系ポリマーとしては、炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸と、炭素数2～12の脂肪族ジオール、炭素数4～20のアルキルエーテルジオールから選ばれる少なくとも1種類以上のジオールとの反応によって得られるものであり、かつ反応物の両末端は反応物のままだもよいが、さらにモノカルボン酸類やモノアルコール類またはフェノール類を反応させて、所謂末端の封止を実施してもよい。この末端封止は、特にフリーなカルボン酸類を含有させないために実施されることが、保存性などの点で有効である。本発明のポリエステル系ポリマーに使用されるジカルボン酸は、炭素数4～20の脂肪族ジカルボン酸または炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸であることが好ましい。

[0060] 本発明では、芳香族ポリエステル系ポリマーは前述のポリエステルに芳香族ジカルボン酸または芳香族ジオールのそれぞれの少なくとも一種類を組み合わせ用いられることが好ましいが、その組み合わせは特に限定されるものではなく、それぞれの成分を数種類組み合わせても問題ない。本発明においては、前述のように、特に末端がアルキル基あるいは芳香族基で封止された高分子量添加剤であることが好ましく、封止には前述の方法を使用することができる。

[0061] （レターデーション低減剤）

本発明ではレターデーション低減剤として、リン酸系であるエステル系の

化合物や、セルロースアシレートフィルムの添加剤として公知の非リン酸エステル系の化合物以外の化合物を広く採用することができる。

[0062] 高分子系レターデーション低減剤としては、リン酸系であるポリエステル系ポリマー、スチレン系ポリマーおよびアクリル系ポリマーおよびこれら等の共重合体から選択され、アクリル系ポリマーおよびスチレン系ポリマーが好ましい。また、スチレン系ポリマー、アクリル系ポリマーといった、負の固有複屈折を有するポリマーが少なくとも一種含まれることが好ましい。

[0063] 非リン酸エステル系の化合物以外の化合物である低分子量レターデーション低減剤としては、以下を挙げることができる。これらは固体でもよく油状物でもよい。すなわち、その融点や沸点において特に限定されるものではない。例えば20℃以下と20℃以上の紫外線吸収材料の混合や、同様に劣化防止剤の混合などである。さらにまた、赤外吸収染料としては例えば特開平2001-194522号公報に記載されている。またその添加する時期はセルロースアシレート溶液（ドープ）作製工程において何れで添加しても良いが、ドープ調製工程の最後の調製工程に添加剤を添加し調製する工程を加えて行ってもよい。さらにまた、各素材の添加量は機能が発現する限りにおいて特に限定されない。

[0064] 非リン酸エステル系の化合物以外の化合物である低分子量レターデーション低減剤としては、特に限定されないが、詳細は特開2007-272177号公報の[0066]～[0085]に記載されている。

[0065] 特開2007-272177号公報の[0066]～[0085]に一般式（1）として記載される化合物は、以下の方法にて作成することができる。

該公報一般式（1）の化合物は、スルホニルクロリド誘導体とアミン誘導体との縮合反応により得ることができる。

[0066] 特開2007-272177号公報一般式（2）に記載の化合物は、縮合剤（例えばジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）など）を用いた、カルボン酸類とアミン類との脱水縮合反応、またはカルボン酸クロリド誘導体

とアミン誘導体との置換反応などにより得ることができる。

[0067] 前記レターデーション低減剤は、R t h低減剤であることが好適なN z ファクターを実現する観点からより好ましい。前記レターデーション低減剤のうち、R t h低減剤としては、アクリル系ポリマーおよびスチレン系ポリマー、特開2007-272177号公報の一般式(3)～(7)の低分子化合物などを挙げることができ、その中でもアクリル系ポリマーおよびスチレン系ポリマーが好ましく、アクリル系ポリマーがより好ましい。

[0068] レターデーション低減剤は、セルロース系樹脂100質量部に対し、0.01～30質量部の割合で添加することが好ましく、0.1～20質量部の割合で添加することがより好ましく、0.1～10質量部の割合で添加することが特に好ましい。

上記添加量を上記上限値以下とすることにより、セルロース系樹脂との相溶性を向上させることができ、白化を抑制させることができる。2種類以上のレターデーション低減剤を用いる場合、その合計量が、上記範囲内であることが好ましい。

[0069] (レターデーション発現剤)

前記セルロースアシレートフィルムは、レターデーション値を発現するために、少なくとも1種のレターデーション発現剤を含有することが好ましい。前記レターデーション発現剤としては、特に制限はないが、棒状または円盤状化合物からなるものや、前記非リン酸エステル系の化合物のうちレターデーション発現性を示す化合物を挙げることができる。上記棒状または円盤状化合物としては、少なくとも二つの芳香族環を有する化合物をレターデーション発現剤として好ましく用いることができる。

棒状化合物からなるレターデーション発現剤の添加量は、セルロースアシレートを含むポリマー成分100質量部に対して0.1～30質量部であることが好ましく、0.5～20質量部であることがさらに好ましい。前記レターデーション発現剤中に含まれる円盤状化合物が、前記セルロースアシレート100質量部に対して3質量部未満であることが好ましく、2質量部未

満であることがより好ましく、1質量部未満であることが特に好ましい。

円盤状化合物はR t hレターデーション発現性において棒状化合物よりも優れているため、特に大きなR t hレターデーションを必要とする場合には好ましく使用される。2種類以上のレターデーション発現剤を併用してもよい。

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

[0070] レターデーション発現剤の詳細は公開技報2001-1745の49頁に記載されている。

[0071] (可塑剤)

本発明に用いられる可塑剤としては、セルロースアシレートの可塑剤として知られる多くの化合物も有用に使用することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステル、炭水化物誘導体等が用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート(TPP)およびトリクレジルホスフェート(TCP)が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート(DMP)、ジエチルフタレート(DEP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジフェニルフタレート(DPP)およびジエチルヘキシルフタレート(DEHP)が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル(OACTE)およびO-アセチルクエン酸トリブチル(OACTB)が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤(DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP)が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。

炭水化物誘導体としては、単糖あるいは2～10個の単糖単位を含む炭水

化物の誘導体（以下、炭水化物誘導体系可塑剤ともいう）が好ましい。

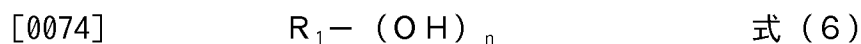
前記炭水化物誘導体系可塑剤の例には、マルトースオクタアセテート、セロビオースオクタアセテート、スクロースオクタアセテート、スクロースアセテートイソブチラート、キシローステトラプロピオネート、グルコースペンタプロピオネート、フルクトースペンタプロピオネート、マンノースペンタプロピオネート、ガラクトースペンタプロピオネート、マルトースオクタプロピオネート、セロビオースオクタプロピオネート、スクロースオクタプロピオネート、キシローステトラベンゾエート、グルコースペンタベンゾエート、フルクトースペンタベンゾエート、マンノースペンタベンゾエート、ガラクトースペンタベンゾエート、マルトースオクタベンゾエート、セロビオースオクタベンゾエート、スクロースオクタベンゾエート、キシリトールペンタベンゾエート、ソルビトールヘキサベンゾエートなどが挙げられる。ただし、本発明で用いることができる炭水化物誘導体系可塑剤は、これらに限定されるものではない。なお、これらの可塑剤は1種で使用しても良いし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0072] <疎水化剤>

本発明のセルロースアシレートフィルムは、多価アルコールエステル系疎水化剤、重縮合エステル系疎水化剤および炭水化物誘導体系疎水化剤の中から選ばれる少なくとも一つの疎水化剤を含むことが好ましい。前記疎水化剤としては、フィルムのガラス転移温度をできるだけ下げずに含水率を低減できるものが好ましい。このような疎水化剤を使用することにより高温高湿下においてセルロースアシレートフィルム中の添加剤が偏光子層へ拡散する現象を抑制でき、偏光子性能の劣化を改良することができる。以下に本発明に用いられる前記疎水化剤について説明する。

[0073] （多価アルコールエステル系疎水化剤）

本発明に用いられる多価アルコールは次の式（6）で表される。



（但し、 R_1 は n 価の有機基、 n は2以上の正の整数を表す。）

好ましい前記多価アルコール系疎水化剤の例としては、例えば以下のよう
なものを挙げることが出来るが、本発明はこれらに限定されるものではない。
アドニトール、アラビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコー
ル、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1，2-プロパ
ンジオール、1，3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプ
ロピレングリコール、1，2-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、
1，4-ブタンジオール、ジブチレングリコール、1，2，4-ブタントリ
オール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、ヘキサ
ントリオール、ガラクトール、マンニトール、3-メチルペンタン-1，3
，5-トリオール、ピナコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、
トリメチロールエタン、キシリトール等を挙げることが出来る。特に、トリ
エチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコー
ル、トリプロピレングリコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、キ
シリトールが好ましい。

[0075] 中でも前記多価アルコール系疎水化剤としては、炭素数5以上の多価アル
コールを用いた多価アルコールエステルが好ましい。特に好ましくは炭素数
5～20である。

[0076] 前記多価アルコールエステルに用いられるモノカルボン酸としては、特に
制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族
モノカルボン酸等を用いることが出来る。脂環族モノカルボン酸、芳香族モ
ノカルボン酸を用いると透湿性、保留性を向上させる点で好ましい。

[0077] 好ましい前記多価アルコールエステルに用いられるモノカルボン酸の例と
しては以下のようなものを挙げることが出来るが、本発明はこれに限定され
るものではない。

[0078] 前記脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数1～32の直鎖または側鎖を
有する脂肪酸を好ましく用いることが出来る。炭素数は1～20であること
が更に好ましく、1～10であることが特に好ましい。酢酸を含有させると
セルロース誘導体との相溶性が増すため好ましく、酢酸と他のモノカルボン

酸を混合して用いることも好ましい。

[0079] 好ましい前記脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチルーヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることが出来る。

[0080] 好ましい前記脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることが出来る。

[0081] 好ましい前記芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環にアルキル基を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上有する芳香族モノカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることが出来るが、特に安息香酸が好ましい。

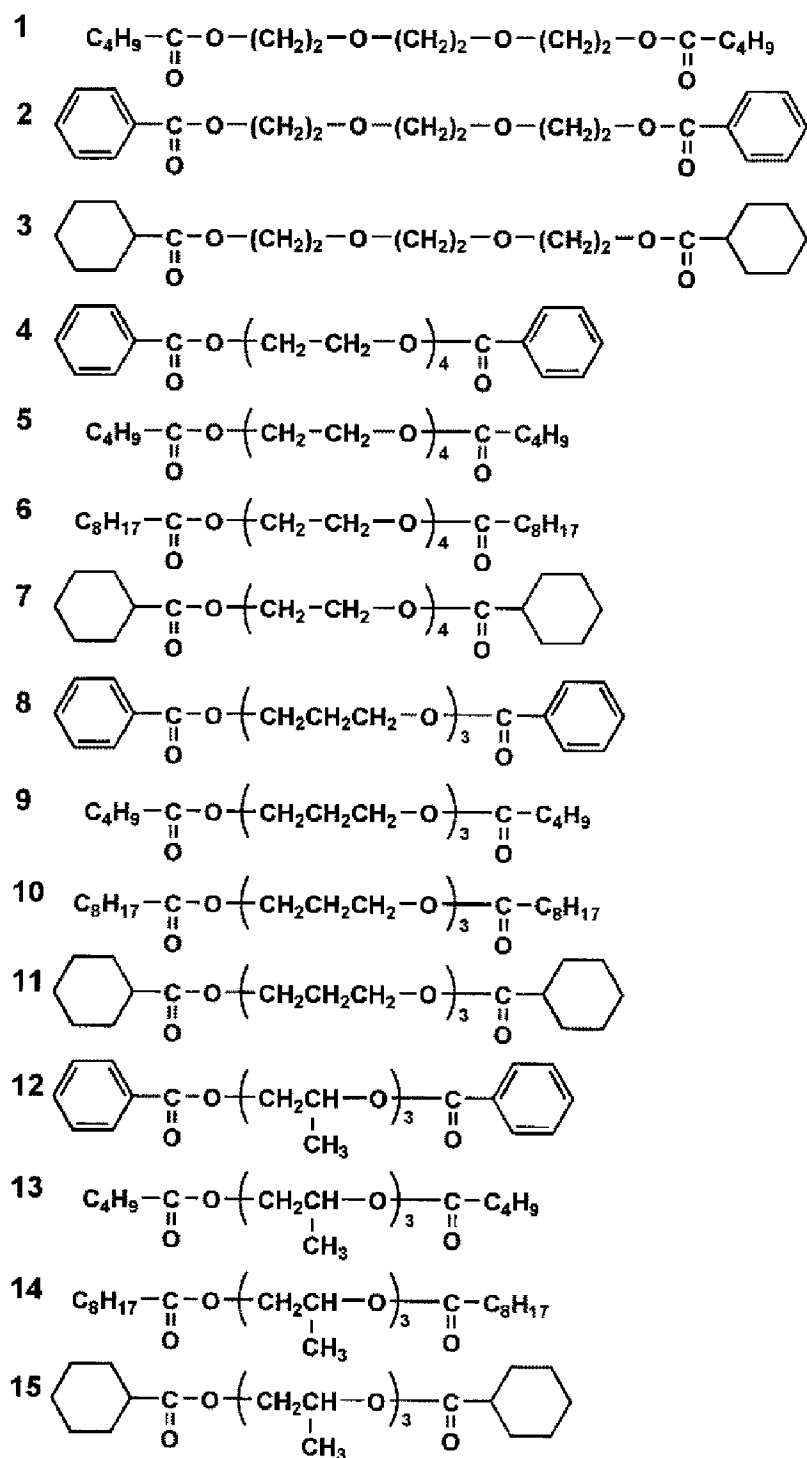
[0082] 前記多価アルコール系疎水化剤の分子量は特に制限はないが、300～3000であることが好ましく、350～1500であることが更に好ましい。分子量が大きい方が揮発し難くなるため好ましく、透湿性、セルロース誘導体との相溶性の点では小さい方が好ましい。

[0083] 前記多価アルコールエステルに用いられるカルボン酸は1種類でもよいし、2種以上の混合であってもよい。また、前記多価アルコール中のヒドロキシル基は、全てエステル化してもよいし、一部をヒドロキシル基のままで残してもよい。

[0084] 以下に、前記多価アルコールエステルの具体的化合物を示す。

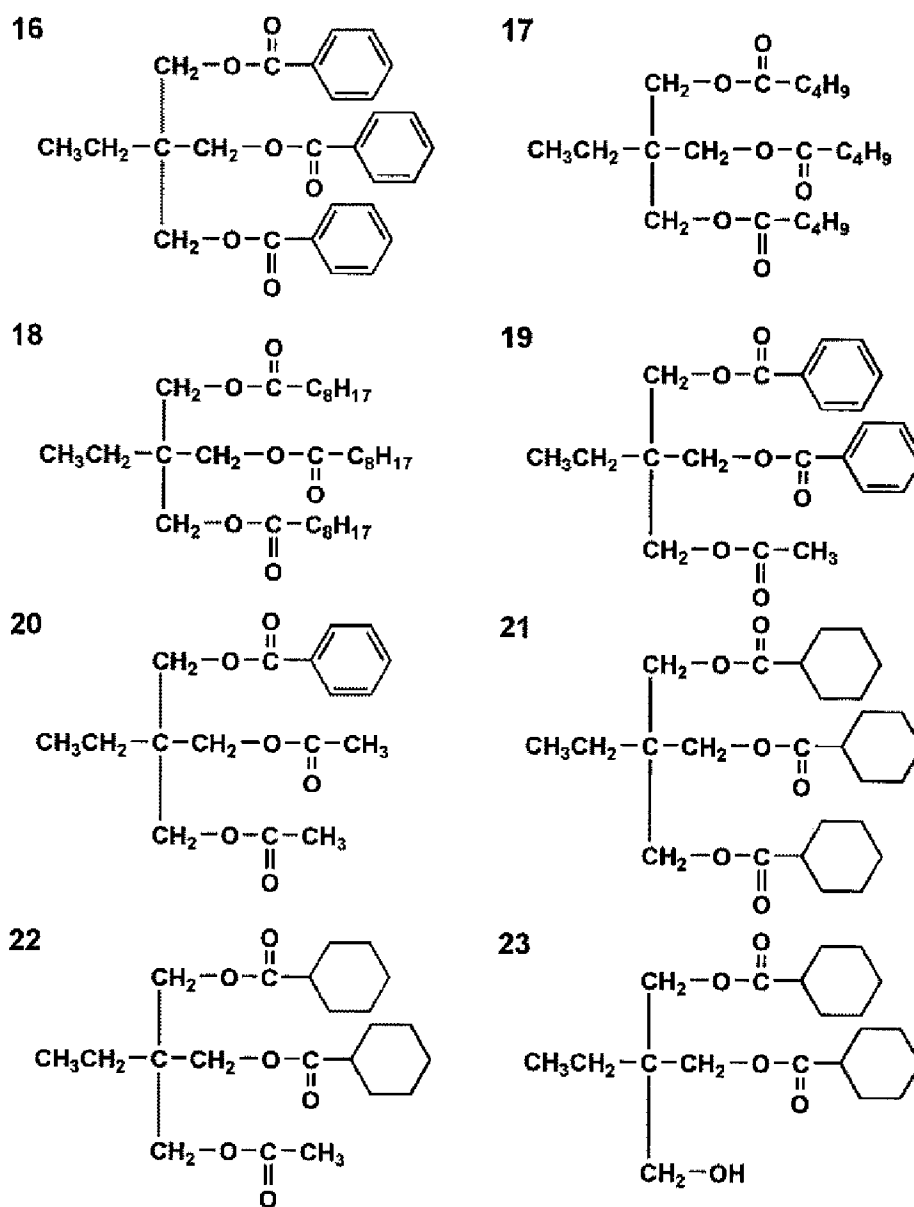
[0085]

[化9]



[0086]

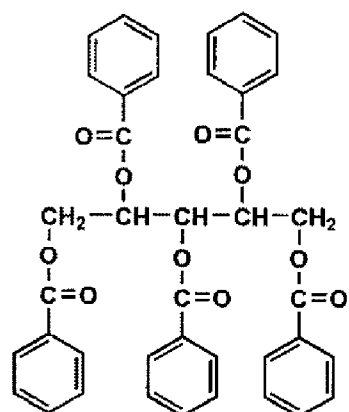
[化10]



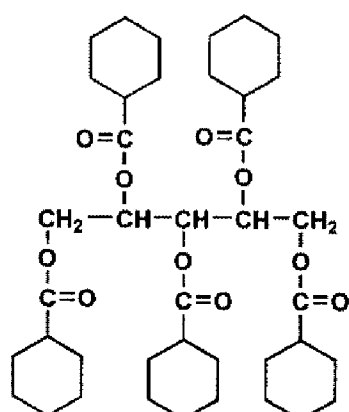
[0087]

[化11]

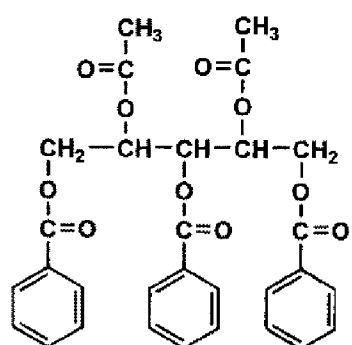
24



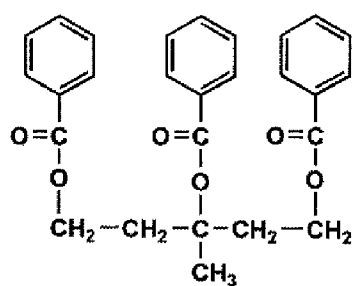
25



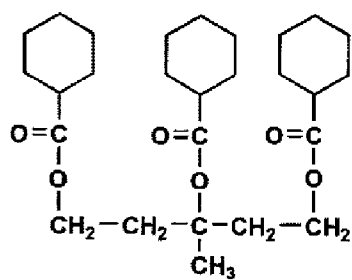
26



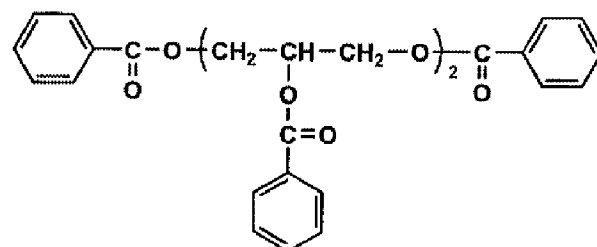
27



28



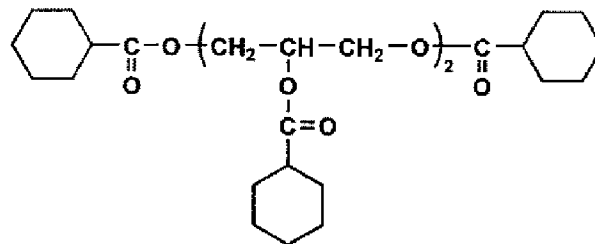
29



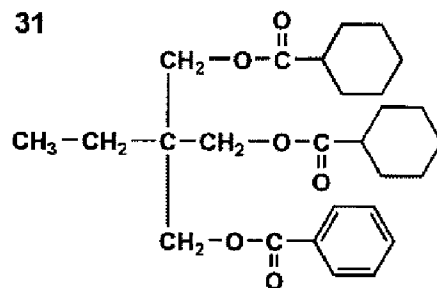
[0088]

[化12]

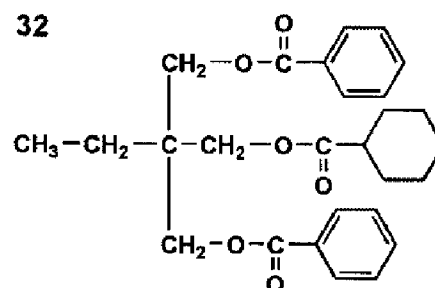
30



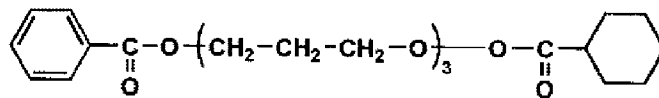
31



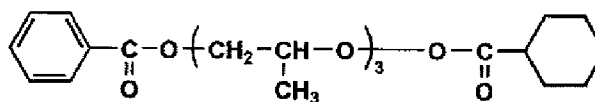
32



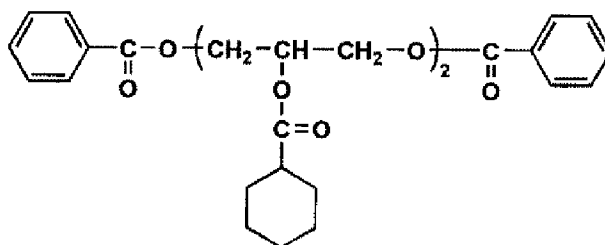
33



34



35



[0089] (重縮合エステル系疎水化剤)

前記重縮合エステル系疎水化剤は、少なくとも一種の芳香環を有するジカルボン酸（芳香族ジカルボン酸とも呼ぶ）と少なくとも一種の平均炭素数が2.5～8.0の脂肪族ジオールとから得られることが好ましい。また、芳香族ジカルボン酸と少なくとも一種の脂肪族ジカルボン酸との混合物、と少なくとも一種の平均炭素数が2.5～8.0の脂肪族ジオールとから得られ

ることも好ましい。

[0090] 前記ジカルボン酸残基の平均炭素数の計算は、ジカルボン酸残基とジオール残基で個別に行う。

前記ジカルボン酸残基の組成比（モル分率）を構成炭素数に乗じて算出した値を平均炭素数とする。例えば、アジピン酸残基とフタル酸残基が50モル%ずつから構成される場合は、平均炭素数7.0となる。

また、前記ジオール残基の場合も同様で、ジオール残基の平均炭素数は、ジオール残基の組成比（モル分率）を構成炭素数に乗じて算出した値とする。例えばエチレングリコール残基50モル%と1,2-プロパンジオール残基50モル%から構成される場合は平均炭素数2.5となる。

[0091] 前記重縮合エステルの数平均分子量は500～2000であることが好ましく、600～1500がより好ましく、700～1200がさらに好ましい。重縮合エステルの数平均分子量は600以上であれば揮発性が低くなり、セルロースエステルフィルムの延伸時の高温条件下における揮散によるフィルム故障や工程汚染を生じにくくなる。また、2000以下であればセルロースエステルとの相溶性が高くなり、製膜時及び加熱延伸時のブリードアウトが生じにくくなる。

前記重縮合エステルの数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定、評価することができる。また、末端が封止のないポリエステルポリオールの場合、重量あたりのヒドロキシル基の量（以下、水酸基価とも言う）により算出することもできる。本発明において、水酸基価は、ポリエステルポリオールをアセチル化した後、過剰の酢酸の中和に必要な水酸化カリウムの量（mg）を測定する。

[0092] 芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸との混合物をジカルボン酸成分として用いる場合は、ジカルボン酸成分の炭素数の平均が5.5～10.0のジカルボン酸であることが好ましく、より好ましくは5.6～8である。

炭素数の平均が5.5以上であれば耐久性に優れた偏光板を得ることができる。炭素数の平均が10以下であればセルロースエステルへの相溶性が優

れ、セルロースエステルフィルムの製膜過程でブリードアウトの発生を抑制することができる。

[0093] ジオールと、芳香族ジカルボン酸を含むジカルボン酸とから得られた重縮合エステルには、芳香族ジカルボン酸残基が含まれる。

本明細書中では、残基とは、重縮合エステルの部分構造で、重縮合エステルを形成している単量体の特徴を有する部分構造を表す。例えばジカルボン酸 $\text{HOOC}-\text{L}^1-\text{COOH}$ (式(4)) より形成されるジカルボン酸残基は $-\text{OC}-\text{L}^1-\text{CO}-$ である。 L^1 は炭素数 2～18 の脂肪族基または炭素数 6～15 の芳香族基である。前記脂肪族基は直鎖でも分岐でもよい。なお、式(4) のジカルボン酸は、その一種を用いてもよく、複数のものを用いてもよい。なかでも芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸の混合物であることが好ましい。

本発明に用いる重縮合エステルの芳香族ジカルボン酸残基比率は 40 mol % 以上であることが好ましく、40 mol %～95 mol % であることがより好ましい。

芳香族ジカルボン酸残基比率を 40 mol % 以上とすることで、十分な光学異方性を示すセルロースエステルフィルムが得られ、耐久性に優れた偏光板を得ることができる。また、95 mol % 以下であればセルロースエステルとの相溶性に優れ、セルロースエステルフィルムの製膜時及び加熱延伸時においてもブリードアウトを生じにくくすることができる。

[0094] 本発明に用いることができる重縮合エステル系疎水化剤の形成に用いることができる芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、2,8-ナフタレンジカルボン酸又は2,6-ナフタレンジカルボン酸等を挙げることができる。その中でもフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましく、フタル酸、テレフタル酸がより好ましく、テレフタル酸がさらに好ましい。

前記重縮合エステルには、混合に用いた芳香族ジカルボン酸に由来する芳香族ジカルボン酸残基が形成される。

すなわち、前記芳香族ジカルボン酸残基は、フタル酸残基、テレフタル酸残基、イソフタル酸残基の少なくとも1種を含むことが好ましく、より好ましくはフタル酸残基、テレフタル酸残基の少なくとも1種を含み、さらに好ましくはテレフタル酸残基を含む。

前記重縮合エステルの形成における混合に、芳香族ジカルボン酸としてテレフタル酸を用いることで、よりセルロースエステルとの相溶性に優れ、セルロースエステルフィルムの製膜時及び加熱延伸時においてもブリードアウトを生じにくいセルロースエステルフィルムとすることができる。また、前記芳香族ジカルボン酸は1種でも、2種以上を用いてもよい。2種用いる場合は、フタル酸とテレフタル酸を用いることが好ましい。

フタル酸とテレフタル酸の2種の芳香族ジカルボン酸を併用することにより、常温での重縮合エステルを軟化することができ、ハンドリングが容易になる点で好ましい。

前記重縮合エステルのジカルボン酸残基中における、テレフタル酸残基の含有量は40mol%～100mol%であることが好ましい。

テレフタル酸残基比率を40mol%以上とすることで、十分な光学異方性を示すセルロースエステルフィルムが得られる。

[0095] ジオールと、脂肪族ジカルボン酸を含むジカルボン酸とから得られた重縮合エステルには、脂肪族ジカルボン酸残基が含まれる。

本発明で好ましく用いることができる重縮合エステル系疎水化剤を形成することができる脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸又は1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。

重縮合エステルには、混合に用いた脂肪族ジカルボン酸に由来する脂肪族ジカルボン酸残基が形成される。

脂肪族ジカルボン酸残基は、平均炭素数が5.5～10.0であることが好ましく、5.5～8.0であることがより好ましく、5.5～7.0であることがさらに好ましい。脂肪族ジカルボン酸残基の平均炭素数が10.0以下であれば化合物の加熱減量が低減でき、セルロースアシレートウェブ乾燥時のブリードアウトによる工程汚染が原因と考えられる面状故障の発生を防ぐことができる。また、脂肪族ジカルボン酸残基の平均炭素数が5.5以上であれば相溶性に優れ、重縮合エステルの析出が起き難く好ましい。

前記脂肪族ジカルボン酸残基は、具体的には、コハク酸残基を含むことが好ましく、2種用いる場合は、コハク酸残基とアジピン酸残基を含むことが好ましい。

すなわち、重縮合エステルの形成における混合に、脂肪族ジカルボン酸を1種用いても、2種以上を用いてもよく、2種用いる場合は、コハク酸とアジピン酸を用いることが好ましい。重縮合エステルの形成における混合に、脂肪族ジカルボン酸を1種用いる場合は、コハク酸を用いることが好ましい。脂肪族ジカルボン酸残基の平均炭素数を所望の値に調整することができ、セルロースエステルとの相溶性の点で好ましい。

[0096] 本発明において、重縮合エステルの形成における混合には、ジカルボン酸を2種又は3種を用いることが好ましい。2種を用いる場合は脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸とを1種ずつ用いることが好ましく、3種を用いる場合は脂肪族ジカルボン酸を1種と芳香族ジカルボン酸を2種又は脂肪族ジカルボン酸を2種と芳香族ジカルボン酸を1種用いることができる。ジカルボン酸残基の平均炭素数の値を調整しやすく、かつ芳香族ジカルボン酸残基の含有量を好ましい範囲とすることができ、偏光子の耐久性を向上し得るためである。

[0097] ジオールとジカルボン酸とから得られた重縮合エステルには、ジオール残基が含まれる。

本明細書中では、ジオール $\text{HO}-\text{L}^2-\text{OH}$ （式（5））より形成されるジオール残基は $-\text{O}-\text{L}^2-\text{O}-$ である。 L^2 は炭素数2～8の脂肪族基である

。前記脂肪族基は直鎖でも分岐でもよい。なお、式（５）のジオールは、その一種を用いてもよく、複数のものを用いてもよい。 L^2 は直鎖状であることが好ましい。

重縮合エステルを形成するジオールとしては、芳香族ジオール及び脂肪族ジオールが挙げられ、本発明に用いられる前記疎水化剤に用いられる重縮合エステルは少なくとも脂肪族ジオールから形成されることが好ましい。

前記重縮合エステルは、平均炭素数が2.5～7.0の脂肪族ジオール残基を含むことが好ましく、より好ましくは平均炭素数が2.5～4.0の脂肪族ジオール残基を含む。前記脂肪族ジオール残基の平均炭素数が7.0より小さいとセルロースエステルとの相溶性が改善され、ブリードアウトが生じにくくなり、また、化合物の加熱減量が増大しにくくなり、セルロースアシレートウェブ乾燥時の工程汚染が原因と考えられる面状故障が発生し難くなる。また、脂肪族ジオール残基の平均炭素数が2.5以上であれば合成が容易である。

本発明に用いることができる重縮合エステル系疎水化剤を形成することができる脂肪族ジオールとしては、アルキルジオール又は脂環式ジオール類を好ましい例として挙げることができ、例えばエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール（3,3-ジメチロールペンタン）、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール（3,3-ジメチロールヘプタン）、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-オクタデカンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール等が好ましい。こ

れらはエチレングリコールとともに１種又は２種以上の混合物として使用されることが好ましい。

[0098] より好ましい前記脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、及び１，３－プロパンジオールの少なくとも１種であり、特に好ましくはエチレングリコール、及び１，２－プロパンジオールの少なくとも１種である。前記脂肪族ジオールを２種用いて前記重縮合エステルを形成する場合は、エチレングリコール、及び１，２－プロパンジオールを用いることが好ましい。１，２－プロパンジオール、又は１，３－プロパンジオールを用いることにより重縮合エステルの結晶化を防止することができる。

前記重縮合エステルには、混合に用いたジオールによりジオール残基が形成される。

すなわち、前記重縮合エステルは、ジオール残基としてエチレングリコール残基、１，２－プロパンジオール残基、及び１，３－プロパンジオール残基の少なくとも１種を含むことが好ましく、エチレングリコール残基又は１，２－プロパンジオール残基であることがより好ましい。

前記重縮合エステルに含まれる脂肪族ジオール残基には、エチレングリコール残基が１０ｍｏｌ％～１００ｍｏｌ％含まれることが好ましく、２０ｍｏｌ％～１００ｍｏｌ％含まれることがより好ましい。

[0099] 前記重縮合エステルの末端は、封止せずにジオールあるいはカルボン酸のままとしてもよく、さらにモノカルボン酸類又はモノアルコール類を反応させていわゆる末端の封止を実施してもよい。

封止に用いるモノカルボン酸類としては酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、安息香酸等が好ましい。封止に用いるモノアルコール類としてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等が好ましく、メタノールが最も好ましい。重縮合エステルの末端に使用するモノカルボン酸類の炭素数が７以下であると、化合物の加熱減量が大きくなり、面状故障が発生しない。

前記重縮合エステルの末端は、封止せずにジオール残基のままであることか、酢酸またはプロピオン酸又は安息香酸によって封止されていることがさらに好ましい。

前記重縮合エステルの両末端は、それぞれ、封止の実施の有無が同一であることを問わない。

縮合体の両末端が未封止の場合、重縮合エステルはポリエステルポリオールであることが好ましい。

前記重縮合エステルの態様の一つとして脂肪族ジオール残基の炭素数が2.5～8.0であり、重縮合エステルの両末端は未封止である重縮合エステルを挙げることができる。

重縮合エステルの両末端が封止されている場合、モノカルボン酸と反応させて封止することが好ましい。このとき、該重縮合エステルの両末端はモノカルボン酸残基となっている。本明細書中では、モノカルボン酸 $R-COOH$ より形成されるモノカルボン酸残基は $R-CO-$ である。重縮合エステルの両末端がモノカルボン酸で封止されている場合、前記モノカルボン酸は脂肪族モノカルボン酸残基であることが好ましく、モノカルボン酸残基が炭素数22以下の脂肪族モノカルボン酸残基であることがより好ましく、炭素数3以下の脂肪族モノカルボン酸残基であることがさらに好ましい。また、炭素数2以上の脂肪族モノカルボン酸残基であることが好ましく、炭素数2の脂肪族モノカルボン酸残基であることが特に好ましい。

前記重縮合エステルの態様の一つとして脂肪族ジオール残基の炭素数が2.5より大きく7.0以下であり、重縮合エステルの両末端がモノカルボン酸残基で封止されている重縮合エステルを挙げることができる。

重縮合エステルの両末端を封止しているモノカルボン酸残基の炭素数が3以下であると、揮発性が低下し、重縮合エステルの加熱による減量が大きくならず、工程汚染の発生や面状故障の発生を低減することが可能である。

すなわち、封止に用いるモノカルボン酸類としては脂肪族モノカルボン酸が好ましく、モノカルボン酸が炭素数2から22の脂肪族モノカルボン酸で

あることがより好ましく、炭素数2～3の脂肪族モノカルボン酸であることがさらに好ましく、炭素数2の脂肪族モノカルボン酸残基であることが特に好ましい。

例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、安息香酸及びその誘導体等が好ましく、酢酸又はプロピオン酸がより好ましく、酢酸が最も好ましい。

封止に用いるモノカルボン酸は2種以上を混合してもよい。

前記重縮合エステルの両末端は酢酸又はプロピオン酸による封止が好ましく、酢酸封止により両末端がアセチルエステル残基（アセチル残基と称する場合がある）となることが最も好ましい。

前記重縮合エステルの両末端を封止した場合は、常温での状態が固体形状となりにくく、ハンドリングが良好となり、また湿度安定性、偏光板耐久性に優れたセルロースエステルフィルムを得ることができる。

[0100] 下記表Aに前記重縮合エステルの具体例J-1～J-41を記すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0101]

[表A]

表A	ジカルボン酸				ジオール		末端
	芳香族 ジカルボン酸	脂肪族 ジカルボン酸	ジカルボン酸 (モル比)	ジオール1	ジオール2	ジオール比 (モル比)	
J-1	TPA	SA	45/55	エタンジオール	プロパンジオール	45/55	アセチルエステル基
J-2	TPA	SA	50/50	エタンジオール	プロパンジオール	45/55	アセチルエステル基
J-3	TPA	SA	55/45	エタンジオール	プロパンジオール	45/55	アセチルエステル基
J-4	TPA	SA	65/35	エタンジオール	プロパンジオール	45/55	アセチルエステル基
J-5	TPA	SA	55/45	エタンジオール	プロパンジオール	25/75	アセチルエステル基
J-6	TPA	SA	55/45	エタンジオール	プロパンジオール	10/90	アセチルエステル基
J-7	2,6-NPA	SA	50/50	エタンジオール	プロパンジオール	45/55	アセチルエステル基
J-8	2,6-NPA	SA	50/50	エタンジオール	プロパンジオール	45/55	アセチルエステル基
J-9	TPA/PA	SA	45/5/50	エタンジオール	プロパンジオール	45/55	アセチルエステル基
J-10	TPA/PA	SA	40/10/50	エタンジオール	プロパンジオール	45/55	アセチルエステル基
J-11	TPA	SA/AA	50/30/20	エタンジオール	プロパンジオール	45/55	アセチルエステル基
J-12	TPA	SA/AA	50/20/30	エタンジオール	プロパンジオール	45/55	アセチルエステル基
J-13	TPA	SA	50/50	エタンジオール	プロパンジオール	25/75	アセチルエステル基
J-14	TPA	SA	55/45	エタンジオール	プロパンジオール	45/55	アセチルエステル基
J-15	TPA	SA	55/45	エタンジオール	シクロヘキサジメタノール	45/55	アセチルエステル基
J-16	TPA	SA	45/55	エタンジオール	プロパンジオール	45/55	ヒドロキシル基
J-17	TPA	SA	50/50	エタンジオール	プロパンジオール	45/55	ヒドロキシル基
J-18	TPA	SA	55/45	エタンジオール	プロパンジオール	45/55	ヒドロキシル基
J-19	TPA	SA	65/35	エタンジオール	プロパンジオール	45/55	ヒドロキシル基
J-20	TPA	SA	55/45	エタンジオール	プロパンジオール	25/75	ヒドロキシル基
J-21	TPA	SA	55/45	エタンジオール	プロパンジオール	10/90	ヒドロキシル基
J-22	2,6-NPA	SA	50/50	エタンジオール	プロパンジオール	25/75	ヒドロキシル基
J-23	2,6-NPA	SA	50/50	エタンジオール	プロパンジオール	25/75	ヒドロキシル基
J-24	2,6-NPA	SA/AA	45/5/50	エタンジオール	プロパンジオール	25/75	ヒドロキシル基
J-25	2,6-NPA	SA/AA	40/10/50	エタンジオール	プロパンジオール	25/75	ヒドロキシル基
J-26	TPA	SA/AA	50/30/20	エタンジオール	プロパンジオール	25/75	ヒドロキシル基
J-27	TPA	SA/AA	50/20/30	エタンジオール	プロパンジオール	25/75	ヒドロキシル基
J-28	TPA	SA	50/50	エタンジオール	プロパンジオール	25/75	ヒドロキシル基
J-29	TPA	SA	55/45	エタンジオール	プロパンジオール	25/75	ヒドロキシル基
J-30	TPA	SA	55/45	エタンジオール	プロパンジオール	25/75	ヒドロキシル基
J-31	TPA	SA	55/45	エタンジオール	プロパンジオール	45/55	プロピオニルエステル基
J-32	TPA	SA	100/0	エタンジオール	プロパンジオール	50/50	ヒドロキシル基
J-33	TPA	SA	100/0	エタンジオール	プロパンジオール	40/60	アセチルエステル基
J-34	TPA	SA	50/50	エタンジオール	プロパンジオール	45/55	ベンゾイルエステル基
J-35	TPA	SA	55/45	エタンジオール	プロパンジオール	50/50	ヒドロキシル基
J-36	TPA	SA	55/45	エタンジオール	プロパンジオール	50/50	アセチルエステル基
J-37	TPA	SA	80/20	エタンジオール	プロパンジオール	50/50	ヒドロキシル基
J-38	TPA	SA	80/20	エタンジオール	プロパンジオール	50/50	アセチルエステル基
J-39	PA	AA	10/90	エタンジオール	なし	100/0	アセチルエステル基
J-40	PA	AA	25/75	エタンジオール	なし	100/0	アセチルエステル基
J-41	PA	AA	50/50	エタンジオール	なし	100/0	アセチルエステル基

[0102] 上記表A中の略称は、それぞれ以下の化合物を表す。PA：フタル酸、TPA：テレフタル酸、AA：アジピン酸、SA：コハク酸、2,6-NPA：2,6-ナフタレンジカルボン酸。

[0103] 前記重縮合エステルの合成は、常法によりジオールとジカルボン酸とのポ

リエステル化反応又はエステル交換反応による熱溶融縮合法か、あるいはこれら酸の酸クロライドとグリコール類との界面縮合法のいずれかの方法によっても容易に合成し得るものである。また、前記重縮合エステルについては、村井孝一編者「可塑剤 その理論と応用」（株式会社幸書房、昭和48年3月1日初版第1版発行）に詳細な記載がある。また、特開平05-155809号、特開平05-155810号、特開平5-197073号、特開2006-259494号、特開平07-330670号、特開2006-342227号、特開2007-003679号各公報などに記載されている素材を利用することもできる。

[0104] （炭水化物誘導体系可塑剤）

前記可塑剤としては、単糖あるいは2～10個の単糖単位を含む炭水化物の誘導体（以下、炭水化物誘導体系可塑剤という）が好ましい。

[0105] 前記炭水化物誘導体系可塑剤を好ましく構成する単糖または多糖は、分子中の置換可能な基（例えば、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、メルカプト基など）が置換されていることを特徴とする。置換されて形成される構造の例としては、アルキル基、アリール基、アシル基などを挙げることができる。また、置換されて形成されるエーテル構造、水酸基をアシル基によって置換されて形成されるエステル構造、アミノ基によって置換されて形成されるアミド構造やイミド構造などを挙げることができる。

前記単糖または2～10個の単糖単位を含む炭水化物の例としては、例えば、エリトロース、トレオース、リボース、アラビノース、キシロース、リキソース、アロース、アルトロース、グルコース、フルクトース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース、トレハロース、イソトレハロース、ネオトレハロース、トレハロサミン、コウジビオース、ニゲロース、マルトース、マルチトール、イソマルトース、ソホロース、ラミナリビオース、セロビオース、ゲンチオビオース、ラクトース、ラクトサミン、ラクチトール、ラクツロース、メリビオース、プリメベロース、ルチノース、シラビオース、スクロース、スクラロース、ツラノース、ビシアノース、

セロトリオース、カコトリオース、ゲンチアノース、イソマルトトリオース、イソパノース、マルトトリオース、マンニトリオース、メレジトース、パノース、プランテオース、ラフィノース、ソラトリオース、ウンベリフェロース、リコテトラオース、マルトテトラオース、スタキオース、バルトペンタオース、ベルバルコース、マルトヘキサオース、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、 δ -シクロデキストリン、キシリトール、ソルビトールなどを挙げることができる。

[0106] 好ましくは、リボース、アラビノース、キシロース、リキソース、グルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース、トレハロース、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、スクラロース、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、 δ -シクロデキストリン、キシリトール、ソルビトールであり、さらに好ましくは、アラビノース、キシロース、グルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース、マルトース、セロビオース、スクロース、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリンであり、特に好ましくは、キシロース、グルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース、マルトース、セロビオース、スクロース、キシリトール、ソルビトールである。

[0107] また、前記炭水化物誘導体系可塑剤の置換基の例としては、アルキル基（好ましくは炭素数1～22、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、2-シアノエチル基、ベンジル基など）、アリール基（好ましくは炭素数6～24、より好ましくは6～18、特に好ましくは6～12のアリール基、例えば、フェニル基、ナフチル基）、アシル基（好ましくは炭素数1～22、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8のアシル基、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基、トルイル基、フタリル基、ナフタル基など）を挙げることができる。また、アミノ基によって置換されて形成される好ましい構造とし

て、アミド構造（好ましくは炭素数 1 ～ 22、より好ましくは炭素数 2 ～ 12、特に好ましくは炭素数 2 ～ 8 のアミド、例えばホルムアミド、アセトアミドなど）、イミド構造（好ましくは炭素数 4 ～ 22、より好ましくは炭素数 4 ～ 12、特に好ましくは炭素数 4 ～ 8 のイミド、例えば、スクシイミド、フタルイミドなど）を挙げることができる。

これらの中で、さらに好ましいものはアルキル基、アリール基またはアシル基であり、特に好ましくはアシル基である。

[0108] 前記炭水化物誘導体系可塑剤の好ましい例としては、以下のものを挙げることができる。ただし、本発明で用いることができる炭水化物誘導体系可塑剤は、これらに限定されるものではない。

キシローステトラアセテート、グルコースペンタアセテート、フルクトースペンタアセテート、マンノースペンタアセテート、ガラクトースペンタアセテート、マルトースオクタアセテート、セロビオースオクタアセテート、スクロースオクタアセテート、キシリトールペンタアセテート、ソルビトールヘキサアセテート、キシローステトラプロピオネート、グルコースペンタプロピオネート、フルクトースペンタプロピオネート、マンノースペンタプロピオネート、ガラクトースペンタプロピオネート、マルトースオクタプロピオネート、セロビオースオクタプロピオネート、スクロースオクタプロピオネート、キシリトールペンタプロピオネート、ソルビトールヘキサプロピオネート、キシローステトラブチレート、グルコースペンタブチレート、フルクトースペンタブチレート、マンノースペンタブチレート、ガラクトースペンタブチレート、マルトースオクタブチレート、セロビオースオクタブチレート、スクロースオクタブチレート、キシリトールペンタブチレート、ソルビトールヘキサブチレート、キシローステトラベンゾエート、グルコースペンタベンゾエート、フルクトースペンタベンゾエート、マンノースペンタベンゾエート、ガラクトースペンタベンゾエート、マルトースオクタベンゾエート、セロビオースオクタベンゾエート、スクロースオクタベンゾエート、キシリトールペンタベンゾエート、ソルビトールヘキサベンゾエートなど

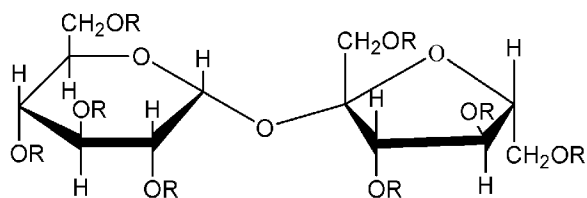
が好ましい。キシローステトラアセテート、グルコースペンタアセテート、フルクトースペンタアセテート、マンノースペンタアセテート、ガラクトースペンタアセテート、マルトースオクタアセテート、セロビオースオクタアセテート、スクロースオクタアセテート、キシリトールペンタアセテート、ソルビトールヘキサアセテート、キシローステトラプロピオネート、グルコースペンタプロピオネート、フルクトースペンタプロピオネート、マンノースペンタプロピオネート、ガラクトースペンタプロピオネート、マルトースオクタプロピオネート、セロビオースオクタプロピオネート、スクロースオクタプロピオネート、キシリトールペンタプロピオネート、ソルビトールヘキサプロピオネート、キシローステトラベンゾエート、グルコースペンタベンゾエート、フルクトースペンタベンゾエート、マンノースペンタベンゾエート、ガラクトースペンタベンゾエート、マルトースオクタベンゾエート、セロビオースオクタベンゾエート、スクロースオクタベンゾエート、キシリトールペンタベンゾエート、ソルビトールヘキサベンゾエートなどがさらに好ましい。マルトースオクタアセテート、セロビオースオクタアセテート、スクロースオクタアセテート、キシローステトラプロピオネート、グルコースペンタプロピオネート、フルクトースペンタプロピオネート、マンノースペンタプロピオネート、ガラクトースペンタプロピオネート、マルトースオクタプロピオネート、セロビオースオクタプロピオネート、スクロースオクタプロピオネート、キシローステトラベンゾエート、グルコースペンタベンゾエート、フルクトースペンタベンゾエート、マンノースペンタベンゾエート、ガラクトースペンタベンゾエート、マルトースオクタベンゾエート、セロビオースオクタベンゾエート、スクロースオクタベンゾエート、キシリトールペンタベンゾエート、ソルビトールヘキサベンゾエートなどが特に好ましい。

前記炭水化物誘導体系疎水化剤はピラノース構造あるいはフラノース構造を有することが好ましい。

[0109] 本発明に用いられる炭水化物誘導体としては以下に示す化合物が特に好ま

しい。ただし、本発明で用いることができる炭水化物誘導体は、これらに限定されるものではない。なお、以下の構造式中、Rはそれぞれ独立に任意の置換基を表し、複数のRは同一であっても、異なってもよい。

[0110] [化13]

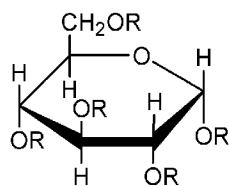


[0111] [表B]

表B

化合物	置換基 1		置換基 2		分子量
	種類	置換度	種類	置換度	
K-101	アセチル	7	ベンジル	1	727
K-102	アセチル	6	ベンジル	2	775
K-103	アセチル	7	ベンゾイル	1	741
K-104	アセチル	6	ベンゾイル	2	802
K-105	ベンジル	2	なし	0	523
K-106	ベンジル	3	なし	0	613
K-107	ベンジル	4	なし	0	702
K-108	アセチル	7	フェニル アセチル	1	771
K-109	アセチル	6	フェニル アセチル	2	847
K-110	ベンゾイル	1	なし	0	446
K-111	ベンゾイル	2	なし	0	551
K-112	ベンゾイル	3	なし	0	655
K-113	ベンゾイル	4	なし	0	759
K-114	ベンゾイル	5	なし	0	863
K-115	ベンゾイル	6	なし	0	967
K-116	ベンゾイル	7	なし	0	1071
K-117	ベンゾイル	8	なし	0	1175

[0112] [化14]

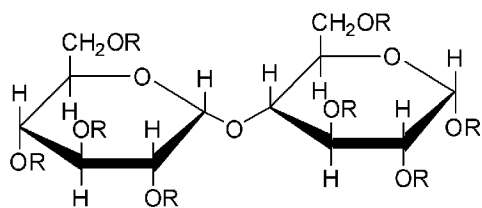


[0113] [表C]

表C

化合物	置換基 1		置換基 2		分子量
	種類	置換度	種類	置換度	
K-201	アセチル	4	ベンゾイル	1	468
K-202	アセチル	3	ベンゾイル	2	514
K-203	アセチル	2	ベンゾイル	3	577
K-204	アセチル	4	ベンジル	1	454
K-205	アセチル	3	ベンジル	2	489
K-206	アセチル	2	ベンジル	3	535
K-207	アセチル	4	フェニル アセチル	1	466
K-208	アセチル	3	フェニル アセチル	2	543
K-209	アセチル	2	フェニル アセチル	3	619
K-210	フェニル アセチル	1	なし	0	298
K-211	フェニル アセチル	2	なし	0	416
K-212	フェニル アセチル	3	なし	0	535
K-213	フェニル アセチル	4	なし	0	654
K-214	アセチル	1	ベンゾイル	4	639
K-215	アセチル	0	ベンゾイル	5	701

[0114] [化15]

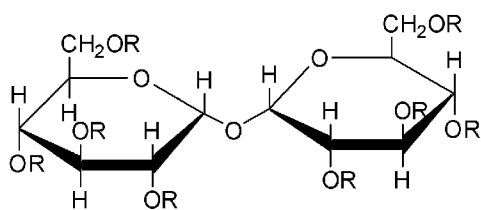


[0115] [表D]

表D

化合物	置換基 1		置換基 2		分子量
	種類	置換度	種類	置換度	
K-301	アセチル	6	ベンゾイル	2	803
K-302	アセチル	6	ベンジル	2	775
K-303	アセチル	6	フェニル アセチル	2	831
K-304	ベンゾイル	2	なし	0	551
K-305	ベンジル	2	なし	0	522
K-306	フェニル アセチル	2	なし	0	579

[0116] [化16]



[0117]

[表E]

表E

化合物	置換基 1		置換基 2		分子量
	種類	置換度	種類	置換度	
K-401	アセチル	6	ベンゾイル	2	803
K-402	アセチル	6	ベンジル	2	775
K-403	アセチル	6	フェニル アセチル	2	831
K-404	ベンゾイル	2	なし	0	551
K-405	ベンジル	2	なし	0	523
K-406	フェニル エステル	2	なし	0	579

[0118] (入手方法)

前記炭水化物誘導体の入手方法としては、市販品として（株）東京化成、アルドリッチ等から入手可能であり、もしくは市販の炭水化物に対して既知のエステル誘導体化法（例えば、特開平8-245678号公報に記載の方法）を行うことにより合成可能である。

[0119] これらの疎水化剤の添加量は、セルロースアシレート100質量部に対して1～20質量部であることが好ましい。1質量部以上であれば、偏光子耐久性改良効果が得られやすく、また20質量部以下であれば、ブリードアウトも発生しにくい。さらに好ましい添加量は2～15質量部であり、特に好ましくは5～15質量部である。

[0120] これらの疎水化剤をセルロースアシレートフィルムに添加するタイミングは、製膜される時点で添加されていれば特に限定されない。例えば、セルロースアシレートの合成時点で添加してもよいし、ドープ調製時セルロースアシレートと混合してもよい。

[0121] (酸化防止剤)

本発明においてはセルロースアシレート溶液に公知の酸化防止剤、例えば、2、6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4、4'-チオ

ビスー（6-tert-ブチル-3-メチルフェノール）、1、1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、2、2'-メチレンビス（4-エチル-6-tert-ブチルフェノール）、2、5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3、5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などのフェノール系あるいはヒドロキノン系酸化防止剤を添加することができる。さらに、トリス（4-メトキシ-3、5-ジフェニル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2、4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、ビス（2、6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2、4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイトなどのリン系酸化防止剤を添加することが好ましい。酸化防止剤の添加量は、セルロース系樹脂100質量部に対して、0.05～5.0質量部を添加することが好ましい。

[0122]（紫外線吸収剤）

本発明においてはセルロースアシレート溶液に、偏光板または液晶等の劣化防止の観点から、紫外線吸収剤を加えてもよい。紫外線吸収剤としては、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。本発明に好ましく用いられる紫外線吸収剤の具体例としては、例えばヒンダードフェノール系化合物、ヒドロキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられる。ヒンダードフェノール系化合物の例としては、2、6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3、5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、N、N'-ヘキサメチレンビス（3、5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド）、1、3、5-トリメチル-2、4、6-トリス

(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレートなどが挙げられる。ベンゾトリアゾール系化合物の例としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール)、(2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、(2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチル-アミルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]などが挙げられる。これらの紫外線防止剤の添加量は、光学フィルム全体中に質量割合で1 ppm~1. 0%が好ましく、10~1000 ppmがさらに好ましい。

[0123] (マット剤)

前記セルロースアシレートフィルムは、フィルムすべり性、および安定製造の観点からマット剤を加えてもよい。前記マット剤は、無機化合物のマット剤であっても、有機化合物のマット剤であってもよい。

前記無機化合物のマット剤の好ましい具体例としては、ケイ素を含む無機化合物(例えば、二酸化ケイ素、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など)、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化バリウム、酸化ジルコニウム、酸化ストロン

グチウム、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化スズ・アンチモン、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン及びリン酸カルシウム等が好ましく、更に好ましくはケイ素を含む無機化合物や酸化ジルコニウムであるが、セルロースアシレートフィルムの濁度を低減できるので、二酸化ケイ素が特に好ましく用いられる。前記二酸化ケイ素の微粒子としては、例えば、アエロジル R 9 7 2、R 9 7 4、R 8 1 2、2 0 0、3 0 0、R 2 0 2、O X 5 0、T T 6 0 0（以上日本アエロジル（株）製）等の商品名を有する市販品が使用できる。前記酸化ジルコニウムの微粒子としては、例えば、アエロジル R 9 7 6 及び R 8 1 1（以上日本アエロジル（株）製）等の商品名で市販されているものを使用できる。

前記有機化合物のマット剤の好ましい具体例としては、例えば、シリコーン樹脂、弗素樹脂及びアクリル樹脂等のポリマーが好ましく、中でも、シリコーン樹脂が好ましく用いられる。シリコーン樹脂の中でも、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール 1 0 3、トスパール 1 0 5、トスパール 1 0 8、トスパール 1 2 0、トスパール 1 4 5、トスパール 3 1 2 0 及びトスパール 2 4 0（以上東芝シリコーン（株）製）等の商品名を有する市販品が使用できる。

- [0124] これらのマット剤をセルロースアシレート溶液へ添加する場合は、特にその方法に限定されずいずれの方法でも所望のセルロースアシレート溶液を得ることができれば問題ない。例えば、セルロースアシレートと溶媒を混合する段階で添加物を含有させてもよいし、セルロースアシレートと溶媒で混合溶液を作製した後に、添加物を添加してもよい。更にはドープを流延する直前に添加混合してもよく、所謂直前添加方法でありその混合はスクリュース式混練をオンラインで設置して用いられる。具体的には、インラインミキサーのような静的混合機が好ましく、また、インラインミキサーとしては、例えば、スタチックミキサー SW J（東レ静止型管内混合器 H i - M i x e r）（東レエンジニアリング製）のようなものが好ましい。なお、インライン添加に関しては、濃度ムラ、粒子の凝集等をなくするために、特開 2 0 0 3 - 0

53752号公報には、セルロースアシレートフィルムの製造方法において、主原料ドープに異なる組成の添加液を混合する添加ノズル先端とインラインミキサーの始端部の距離 L が、主原料配管内径 d の5倍以下とする事で、濃度ムラ、マット粒子等の凝集をなくす発明が記載されている。さらに好ましい態様として、主原料ドープと異なる組成の添加液供給ノズルの先端開口部とインラインミキサーの始端部との間の距離（ L ）が、供給ノズル先端開口部の内径（ d ）の10倍以下とし、インラインミキサーが、静的無攪拌型管内混合器または動的攪拌型管内混合器であることが記載されている。さらに具体的には、セルロースアシレートフィルム主原料ドープ／インライン添加液の流量比は、 $10/1 \sim 500/1$ 、好ましくは $50/1 \sim 200/1$ であることが開示されている。さらに、添加剤ブリードアウトが少なく、かつ層間の剥離現象もなく、しかも滑り性が良好で透明性に優れた位相差フィルムを目的とした発明の特開2003-014933号にも、添加剤を添加する方法として、溶解釜中に添加してもよいし、溶解釜～共流延ダイまでの間で添加剤や添加剤を溶解または分散した溶液を、送液中のドープに添加してもよいが、後者の場合は混合性を高めるため、スタチックミキサー等の混合手段を設けることが好ましいことが記載されている。

[0125] 前記セルロースアシレートフィルムにおいて、前記マット剤は、多量に添加しなければフィルムのヘイズが大きくなり、実際にLCDに使用した場合、コントラストの低下、輝点の発生等の不都合が生じにくい。また、少なすぎなければ上記のキシミ、耐擦傷性を実現することができる。これらの観点から0.05～1.0質量%の割合で含めることが特に好ましい。

[0126] <セルロースアシレートフィルムの構成と物性>

（フィルムの層構造）

前記セルロースアシレートフィルムは、単層であっても、2層以上の積層体であってもよい。

前記セルロースアシレートフィルムが2層以上の積層体である場合は、2層構造または3層構造であることがより好ましく、3層構造であることが好

ましい。3層構造の場合は、本発明のフィルムが溶液製膜で製造する際に前記金属支持体と接する層（以下、支持体面や、スキンB層とも言う）と、前記金属支持体とは逆側の空気界面の層（以下、空気面や、スキンA層とも言う）と、その間に挟まれた1層のコア層（以下、基層とも言う）を有することが好ましい。すなわち、本発明のフィルムはスキンB層／コア層／スキンA層の3層構造であることが好ましい。

なお、前記スキンA層とスキンB層を総称して、スキン層（または表層）とも言う。

[0127] 前記セルロースアシレートフィルムは、各層中におけるセルロースアシレートのアシル基置換度は均一であっても、複数のセルロースアシレートを一つの層に混在させてもよいが、各層中におけるセルロースアシレートのアシル基置換度は全て一定であることが光学特性の調整の観点から好ましい。また、前記セルロースアシレートフィルムが3層構造であるとき、両面の表面層に含まれるセルロースアシレートは同じアシル置換度のセルロースアシレートを用いることが、製造コストの観点から好ましい。

（弾性率）

本発明のフィルムは実用上十分な弾性率を示す。弾性率の範囲は特に限定されないが、製造適性およびハンドリング性という観点から1.0 GPa～5.0 GPaであることが好ましく、2.0 GPa～4.5 GPaであることがより好ましい。前記式（1）で表される特定の芳香環を有する重合体は、セルロースアシレート中に添加されることにより、その弾性率を向上させる作用があり、その点も本発明における利点である。

[0128] （光弾性係数）

本発明のフィルムの光弾性係数の絶対値は $8.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下が好ましい。より好ましくは $6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下であり、さらに好ましくは $5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下である。樹脂フィルムの光弾性係数を小さくすることにより、該樹脂フィルムを偏光板保護フィルムとして液晶表示装置に組み込んだ際に、高温高湿下におけるムラ発生を抑制できる。光弾性係数は、

特に断らない限り、以下の方法により測定し算出するものとする。光弾性率の下限値は特に限定されないが、 $0.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以上であることが实际的である。

フィルムを $3.5 \text{ cm} \times 12 \text{ cm}$ に切り出し、荷重無し、 250 g 、 500 g 、 1000 g 、 1500 g のそれぞれの荷重における R_e をエリプソメーター（M150 [商品名]、日本分光（株））で測定し、応力に対する R_e 変化の直線の傾きから算出することにより光弾性係数を測定する。

[0129] （含水率）

樹脂フィルムの含水率は一定温湿度における平衡含水率を測定することにより評価することができる。平衡含水率は前記温湿度に24時間放置した後に、平衡に達した試料の水分量をカールフィッシャー法で測定し、水分量（g）を試料質量（g）で除して算出したものである。

本発明の樹脂フィルムの 25°C 相対湿度80%における含水率は5質量%以下であることが好ましく、4質量%以下がさらに好ましく、3質量%未満がさらに好ましい。フィルムの含水率を小さくすることにより、樹脂フィルムを偏光板保護フィルムとして液晶表示装置に組み込んだ際に、高温高湿下における液晶表示装置の表示ムラを発生しにくくすることができる。含水率の下限値は特に限定されないが、0.1質量%以上であることが实际的である。

[0130] （透湿度）

樹脂フィルムの透湿度は、JIS Z0208の透湿度試験（カップ法）に準じ、

温度 60°C 、湿度95%RHの雰囲気中、面積 1 m^2 の試料を24時間に通過する水蒸気の重量を測定することにより評価することができる。

本発明の樹脂フィルムの透湿度は、 $500 \sim 2000 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ であることが好ましく、 $900 \sim 1300 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ であることがより好ましく、 $1000 \sim 1200 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ であることが特に好ましい。

[0131] （ヘイズ）

前記セルロースアシレートフィルムは、ヘイズが１％以下であることが好ましく、０．７％以下であることがより好ましく、０．５％以下であることが特に好ましい。ヘイズを上記上限値以下とすることにより、フィルムの透明性がより高くなり、光学フィルムとしてより用いやすくなるという利点がある。ヘイズは、特に断らない限り、後記実施例で採用した方法により測定し算出するものとする。ヘイズの下限値は特に限定されないが、０．００１％以上であることが实际的である。

[0132] (膜厚)

前記セルロースアシレートフィルムは平均膜厚が３０～１００μmであることが好ましく、３０～８０μmであることがより好ましく、３０～７０μmであることがさらに好ましい。３０μm以上とすることにより、ウェブ状のフィルムを作製する際のハンドリング性が向上し好ましい。また、７０μm以下とすることにより、湿度変化に対応しやすく、光学特性を維持しやすい。

また、前記セルロースアシレートフィルムが３層以上の積層構造を有する場合、前記コア層の膜厚は３０～７０μmであることが好ましく、３０～６０μmであることがより好ましい。本発明のフィルムが３層以上の積層構造を有する場合、フィルム両面の表層（スキンＡ層およびスキンＢ層）の膜厚がともに０．５～２０μmであることがより好ましく、０．５～１０μmであることが特に好ましく、０．５～３μmであることがより特に好ましい。

[0133] (フィルム幅)

前記セルロースアシレートフィルムは、フィルム幅が７００～３０００mmであることが好ましく、１０００～２８００mmであることがより好ましく、１３００～２５００mmであることが特に好ましい。

[0134] <セルロースアシレートフィルムの製造方法>

以下、本発明に用いられるセルロースアシレートフィルムの製造方法について詳細に説明する。

[0135] 前記セルロースアシレートフィルムは、ソルベントキャスト法により製造

されることが好ましい。ソルベントキャスト法を利用したセルロースアシレートフィルムの製造例については、米国特許第2,336,310号、同2,367,603号、同2,492,078号、同2,492,977号、同2,492,978号、同2,607,704号、同2,739,069号及び同2,739,070号の各明細書、英国特許第640731号及び同736892号の各明細書、並びに特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号及び同62-115035号等の公報を参考にすることができる。また、前記セルロースアシレートフィルムは、延伸処理を施されていてもよい。延伸処理の方法及び条件については、例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、同4-284211号、同4-298310号、同11-48271号等の各公報を参考にすることができる。

[0136] (流延方法)

溶液の流延方法としては、調製されたドープを加圧ダイから金属支持体上に均一に押し出す方法、一旦金属支持体上に流延されたドープをブレードで膜厚を調節するドクターブレードによる方法、逆回転するロールで調節するリバースロールコーターによる方法等があるが、加圧ダイによる方法が好ましい。加圧ダイにはコートハンガータイプやTダイタイプ等があるが、いずれも好ましく用いることができる。またここで挙げた方法以外にも、従来知られているセルローストリアセテート溶液を流延製膜する種々の方法で実施することができ、用いる溶媒の沸点等の違いを考慮して各条件を設定することにより、それぞれの公報に記載の内容と同様の効果が得られる。

[0137] ・ 共流延

前記セルロースアシレートフィルムの形成においては共流延法、逐次流延法、塗布法などの積層流延法を用いることが好ましく、特に同時共流延法を用いることが、安定製造および生産コスト低減の観点から特に好ましい。

共流延法および逐次流延法により製造する場合には、先ず、各層用のセルロースアセテート溶液（ドープ）を調製する。共流延法（重層同時流延）は

、流延用支持体（バンドまたはドラム）の上に、各層（3層あるいはそれ以上でも良い）各々の流延用ドーブを別のスリットなどから同時に押出す流延用ギーサからドーブを押出して、各層同時に流延し、適当な時期に支持体から剥ぎ取って、乾燥しフィルムを成形する流延法である。図2に、共流延ギーサ3を用い、流延用支持体4の上に表層用ドーブ1とコア層用ドーブ2を3層同時に押出して流延する状態を断面図で示した。

[0138] 逐次流延法は、流延用支持体の上に先ず第1層用の流延用ドーブを流延用ギーサから押出して、流延し、乾燥あるいは乾燥することなく、その上に第2層用の流延用ドーブを流延用ギーサから押出して流延する要領で、必要なら第3層以上まで逐次ドーブを流延・積層して、適当な時期に支持体から剥ぎ取って、乾燥しフィルムを成形する流延法である。塗布法は、一般的には、コア層のフィルムを溶液製膜法によりフィルムに成形し、表層に塗布する塗布液を調製し、適当な塗布機を用いて、片面ずつまたは両面同時にフィルムに塗布液を塗布・乾燥して積層構造のフィルムを成形する方法である。

[0139] 前記セルロースアシレートフィルムを製造するのに使用される、エンドレスに走行する金属支持体としては、表面がクロムメッキによって鏡面仕上げされたドラムや表面研磨によって鏡面仕上げされたステンレスベルト（バンドといってもよい）が用いられる。使用される加圧ダイは、金属支持体の上方に1基又は2基以上の設置でもよい。好ましくは1基又は2基である。2基以上設置する場合には、流延するドーブ量をそれぞれのダイに種々な割合にわけてもよく、複数の精密定量ギアポンプからそれぞれの割合でダイにドーブを送液してもよい。流延に用いられるドーブ（樹脂溶液）の温度は−10〜55℃が好ましく、より好ましくは25〜50℃である。その場合、工程のすべての溶液温度が同一でもよく、又は工程の各所で異なってもよい。異なる場合は、流延直前で所望の温度であればよい。

また、前記金属支持体の材質については特に制限はないが、SUS製（例えば、SUS 316）であることがより好ましい。

[0140] （剥離）

前記セルロースアシレートフィルムの製造方法は、前記ドープ膜を前記金属支持体から剥ぎ取る工程を含むことが好ましい。前記セルロースアシレートフィルムの製造方法における剥離の方法については特に制限はなく、公知の方法を用いた場合に剥離性を改善することができる。

[0141] (延伸処理)

前記セルロースアシレートフィルムの製造方法では、製膜された延伸する工程を含むことが好ましい。前記セルロースアシレートフィルムの延伸方向はフィルム搬送方向と搬送方向に直交する方向（横方向）のいずれでも好ましいが、フィルム搬送方向に直交する方向（横方向）であることが、後に続く該フィルムを用いた偏光板加工プロセスの観点から特に好ましい。

[0142] 横方向に延伸する方法は、例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、同4-284211号、同4-298310号、同11-48271号などの各公報に記載されている。長手方向の延伸の場合、例えば、フィルムの搬送ローラーの速度を調節して、フィルムの剥ぎ取り速度よりもフィルムの巻き取り速度の方を速くするとフィルムは延伸される。横方向の延伸の場合、フィルムの巾をテンターで保持しながら搬送して、テンターの巾を徐々に広げることによってもフィルムを延伸できる。フィルムの乾燥後に、延伸機を用いて延伸すること（好ましくはロング延伸機を用いる一軸延伸）もできる。

[0143] 前記セルロースアシレートフィルムを偏光子の保護膜として使用する場合には、偏光板を斜めから見たときの光漏れを抑制するため、偏光子の透過軸と本発明の樹脂フィルムの面内の遅相軸を平行に配置する必要がある。連続的に製造されるロールフィルム状の偏光子の透過軸は、一般的に、ロールフィルムの幅方向に平行であるので、前記ロールフィルム状の偏光子とロールフィルム状の前記セルロースアシレートフィルムからなる保護膜を連続的に貼り合わせるためには、ロールフィルム状の保護膜の面内遅相軸は、フィルムの幅方向に平行であることが必要となる。従って幅方向により多く延伸することが好ましい。また延伸処理は、製膜工程の途中で行ってもよいし、製膜

して巻き取った原反を延伸処理してもよい。

- [0144] 横方向の延伸は5～100%の延伸が好ましく、より好ましくは5～80%、特に好ましくは5～40%延伸を行う。また、延伸処理は製膜工程の途中で行ってもよいし、製膜して巻き取った原反を延伸処理してもよい。前者の場合には残留溶剂量を含んだ状態で延伸を行ってもよく、残留溶剂量＝（残存揮発分質量／加熱処理後フィルム質量）×100%が0.05～50%で好ましく延伸することができる。残留溶剂量が0.05～5%の状態では5～80%延伸を行うことが特に好ましい。

- [0145] （乾燥）

前記セルロースアシレートフィルムの製造方法では、前記セルロースアシレートフィルムを乾燥する工程と、乾燥後の本発明の樹脂フィルムを $T_g - 10^\circ\text{C}$ 以上の温度で延伸する工程とを含むことが、レターデーション発現性の観点から好ましい。

- [0146] 前記セルロースアシレートフィルムの製造に係わる、金属支持体上におけるドーブの乾燥は、一般的には、金属支持体（ドラム又はベルト）の表面側、つまり金属支持体上にあるウェブの表面から熱風を当てる方法、ドラム又はベルトの裏面から熱風を当てる方法、温度コントロールした液体をベルトやドラムのドーブ流延面の反対側である裏面から接触させて、伝熱によりドラム又はベルトを加熱し表面温度をコントロールする裏面液体伝熱方法などがあるが、裏面液体伝熱方式が好ましい。流延される前の金属支持体の表面温度は、ドーブに用いられている溶媒の沸点以下であれば何度でもよい。しかし乾燥を促進するためには、また金属支持体上での流動性を失わせるためには、使用される溶媒の内の最も沸点の低い溶媒の沸点より1～10℃低い温度に設定することが好ましい。なお流延ドーブを冷却して乾燥することなく剥ぎ取る場合はこの限りではない。

- [0147] フィルム厚さの調整は、所望の厚さになるように、ドーブ中に含まれる固形分濃度、ダイの口金のスリット間隙、ダイからの押し出し圧力、金属支持体速度等を調節すればよい。

[0148] 以上のようにして得られた、前記セルロースアシレートフィルムの長さは、1ロール当たり100～10000mで巻き取るのが好ましく、より好ましくは500～7000mであり、さらに好ましくは1000～6000mである。巻き取る際、少なくとも片端にナーリングを付与するのが好ましく、ナーリングの幅は3mm～50mmが好ましく、より好ましくは5mm～30mm、高さは0.5～500 μ mが好ましく、より好ましくは1～200 μ mである。これは片押しであっても両押しであってもよい。

[0149] 一般的に、大画面表示装置において、斜め方向のコントラストの低下及び色味付きが顕著となるので、前記セルロースアシレートフィルムは、特に大画面液晶表示装置に用いるのに適している。大画面用液晶表示装置用の光学補償フィルムとして用いる場合は、例えば、フィルム幅を1470mm以上として成形するのが好ましい。また、本発明の偏光板保護フィルムには、液晶表示装置にそのまま組み込むことが可能な大きさに切断されたフィルム片の態様のフィルムのみならず、連続生産により、長尺状に作製され、ロール状に巻き上げられた態様のフィルムも含まれる。後者の態様の偏光板保護フィルムは、その状態で保管・搬送等され、実際に液晶表示装置に組み込む際や偏光子等と貼り合わされる際に、所望の大きさに切断されて用いられる。また、同様に長尺状に作製されたポリビニルアルコールフィルム等からなる偏光子等と、長尺状のまま貼り合わされた後に、実際に液晶表示装置に組み込む際に、所望の大きさに切断されて用いられる。ロール状に巻き上げられた光学補償フィルムの一態様としては、ロール長が2500m以上のロール状に巻き上げられた態様が挙げられる。

[0150] [偏光板]

また、本発明は、本発明の偏光板保護フィルムを少なくとも一枚用いる偏光板にも関する。

本発明の偏光板は、偏光子と、該偏光子の片面に本発明のフィルムを有することが好ましい。偏光子には、ヨウ素系偏光子、二色性染料を用いる染料系偏光子やポリエーテル系偏光子がある。ヨウ素系偏光子および染料系偏光子は

、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。本発明のセルロースアシレートフィルムを偏光板保護膜として用いる場合、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できる。得られたセルロースアシレート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ケン化ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリ処理の代わりに特開平6-94915号公報、特開平6-118232号公報に記載されているような易接着加工を施してもよい。保護膜処理面と偏光子を貼り合わせるのに使用される接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル等ポリビニルアルコール系接着剤や、ブチルアクリレート等のビニル系ラテックス等が挙げられる。偏光板は偏光子およびその両面を保護する保護膜で構成されており、さらに該偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合して構成される。プロテクトフィルムおよびセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護する目的で用いられる。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、偏光板を液晶板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液晶板へ貼合する接着層をカバーする目的で用いられ、偏光板を液晶板へ貼合する面側に用いられる。

[0151] 本発明のセルロースアシレートフィルムの偏光子への貼り合せ方は、偏光子の透過軸と本発明のセルロースアシレートフィルムの遅相軸が実質的に平行となるように貼り合わせることが好ましい。本発明の液晶表示装置において、偏光板の透過軸と本発明のセルロースアシレートフィルムの遅相軸が、実質的に平行であることが好ましい。ここで、実質的に平行であるとは、本発明のセルロースアシレートフィルムの主屈折率 n_x の方向と偏光板の透過軸の方向とは、そのずれが 5° 以内であることをいい、 1° 以内、好ましくは 0.5° 以内であることが好ましい。ずれが 1° より大きいと、偏光板クロスニコル下での偏光度性能が低下して光抜けが生じて好ましくない。

[0152] 本発明の偏光板の態様は、液晶表示装置にそのまま組み込むことが可能な大きさに切断されたフィルム片の態様の偏光板のみならず、連続生産により、長尺状に作製され、ロール状に巻き上げられた態様（例えば、ロール長2500m以上や3900m以上の態様）の偏光板も含まれる。大画面液晶表示装置用とするためには、偏光板の幅は1470mm以上とすることが好ましい。本発明の偏光板の具体的な構成については、特に制限はなく公知の構成を採用できるが、例えば、特開2008-262161号公報の図6に記載の構成を採用することができる。

[0153] [液晶表示装置]

本発明は、本発明の偏光板保護フィルムまたは本発明の偏光板を有する液晶表示装置にも関する。

本発明の液晶表示装置は液晶セルと該液晶セルの両側に配置された一対の偏光板を有する液晶表示装置であって、前記偏光板の少なくとも一方が本発明の偏光板であるIPS、OCBまたはVAモードの液晶表示装置であることが好ましい。典型的な液晶表示装置の内部構成を図1に示した。本発明の液晶表示装置の具体的な構成としては特に制限はなく公知の構成を採用できる。また、特開2008-262161号公報の図2に記載の構成も好ましく採用することができる。

[0154] 上述のように本発明によれば、偏光子の劣化を効果的に抑制・防止することができる。このような効果を発現する機構について、図3にフィルム内部の分子構造を模式化して示した。ここで示したように、本発明のフィルムにおいては、セルロースアシレート分子鎖52に対して、その間隙に形成された自由体積部分に前記特定重合体51が挿入された樹脂構造をとっていると考えられる。このフィルム層が前記図2の偏光板21Bでいうと保護フィルム31aとなる。そして、その内部には偏光子32が装備されているが、上記特定重合体51により疎水化された保護フィルム31aにより、水(H₂O)の透過が妨げられ、偏光子32への水の浸入を防止している。それにより、偏光子の内部でPVA53の分子鎖を架橋するBO₄構造の分解が防止さ

れている。また、多少分解されたB（ホウ素）があっても、その散逸を効果的に抑制し、経時での偏光子の劣化の防止を達成していると考えられる。なお、図3及び上記の説明により、本発明が限定的に解釈されるものではない。

実施例

[0155] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、これにより本発明が限定して解釈されるものではない。

[0156] （合成例1）

クマロン樹脂「V-120S（商品名、日塗化学（株）製）」30gをアセトン70gに溶解させた。溶液をメタノール500mLに注ぎ、沈殿物を吸引ろ過にて取り除き、ろ液を分取した。分取後の溶液を減圧下留去し、重合体（P-ex1）8.2gを得た。

[0157] （合成例2～4）

合成例1の（P-ex1）の合成において、V-120Sの代わりに、H-100（商品名、日塗化学（株）製）、G-90（商品名、日塗化学（株）製）へと変更したこと以外は、合成例1と同様にして、重合体（P-ex2）～（P-ex4）を得た。

[0158] （P-ex1）～（P-ex4）の組成は、インデン、スチレン、クマロンを主な構成成分とし、下表に、（P-ex1）～（P-ex4）の組成の例を示す。表中の数字は、モル比を表す。なお、表中の「その他」は、石油留分に由来する成分を表し、具体的には、フェノール、クレゾール、キシレノール等のタール酸が例示される。

[0159] [表F]

表F				
	インデン	スチレン	クマロン	その他
P-ex1	68	19	7	6
P-ex2	72	10	7	11
P-ex3	66	22	7	5
P-ex4	77	9	7	7

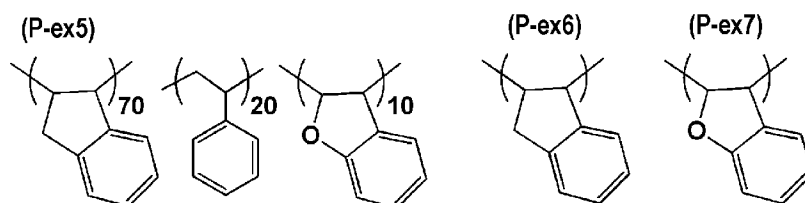
[0160] （合成例5）

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた300ミリリットル三口フラスコに、メチルエチルケトン20.0gを仕込んで、80℃まで昇温した。次いで、インデン28.5g、スチレン7.3g、クマロン4.2g、メチルエチルケトン20.0g、及び「V-601」（和光純薬（株）製）16.0gからなる混合溶液を、3時間で滴下が完了するように等速で滴下した。滴下完了後、1時間攪拌後、（1）「V-601」2.0g、メチルエチルケトン2.0gからなる溶液を加え、2時間攪拌を行った。続いて、（1）の工程を2回繰り返し、さらに6時間攪拌を続けた後、1リットルのメタノールに注いで乾燥し、重合体（P-ex5）38.5gを得た。該ポリマーの重量平均分子量（Mw）は770（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算で算出、使用カラムはTSK gel Super HZM-H、TSK gel Super HZ 4000、TSK gel Super HZ 200（東ソー社製））であった。キャリアには、テトラヒドロフランを用いた。

[0161]（合成例6～7）

合成例6の（P-ex5）の合成において、インデン／スチレン／クマロンの代わりに、インデンならびにクマロンに変更したこと以外は合成例1と同様にして、下記例示化合物（P-ex6）～（P-ex7）を得た。なお、（P-ex5）の構成単位の数字はモル比を表す。（本明細書記載の各構造式に関しても同様である。）

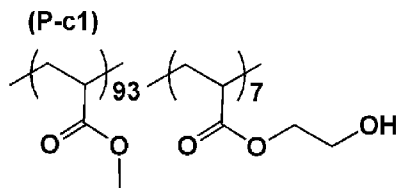
[0162] [化17]



[0163]（比較合成例1）

特開2003-12859号公報の段落番号[0187]に記載の合成方法に従って、下記例示化合物（P-c1）を得た。

[0164] [化18]

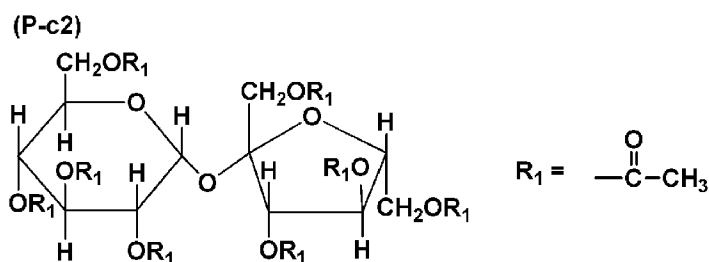


[0165] (比較合成例 2)

国際公開 2007-125764 号パンフレットの段落番号 [0056]

に記載の合成方法に従って、下記例示化合物 (P-c2) を得た。

[0166] [化19]



[0167] [実施例 1・比較例 1]

(1) セルロースアシレートフィルムの製膜

<セルロースアシレートの調製>

アセチル置換度 2.87 のセルロースアシレートを調製した。このとき、触媒として硫酸（セルロース 100 質量部に対し 7.8 質量部）を添加し、アシル置換基の原料となるカルボン酸を添加し 40℃ でアシル化反応を行った。またアシル化後に 40℃ で熟成を行った。さらにこのセルロースアシレートの低分子量成分をアセトンで洗浄し除去した。

[0168] <表層用ドープの調製>

(セルロースアシレート溶液の調製)

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して各成分を溶解し、セルロースアシレート溶液を調製した。

セルロースアシレート溶液の組成

アセチル置換度 2.87、重合度 370 のセルロースアセテート

100.0 質量部

第一工業化学社製モノペット（登録商標）SB（可塑剤 1）9.0 質量部

イーストマン・ケミカル社製 SAIB100（可塑剤 2）3.0 質量部

メチレンクロライド（第 1 溶媒）353.9 質量部

メタノール（第 2 溶媒）89.6 質量部

n-ブタノール（第 3 溶媒）4.5 質量部

可塑剤 1 はスクロースベンゾエート、可塑剤 2 はスクロースアセテートイソブチレートである。

[0169]（マット剤溶液の調製）

下記の組成物を分散機に投入し、攪拌して各成分を溶解し、マット剤溶液を調製した。

マット剤溶液の組成

平均粒子サイズ 20 nm のシリカ粒子（AEROSIL R972、

日本アエロジル（株）製）2.0 質量部

メチレンクロライド（第 1 溶媒）69.3 質量部

メタノール（第 2 溶媒）17.5 質量部

n-ブタノール（第 3 溶媒）0.9 質量部

前記セルロースアシレート溶液 0.9 質量部

[0170]（紫外線吸収剤溶液の調製）

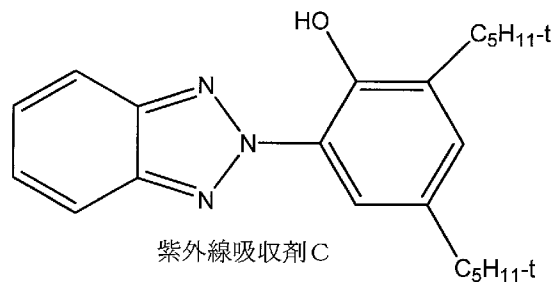
下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、紫外線吸収剤溶液 3 を調製した。

[0171] -----

紫外線吸収剤溶液の組成

下記紫外線吸収剤 C	20.0 質量部
メチレンクロライド (第 1 溶媒)	61.0 質量部
メタノール (第 2 溶媒)	15.4 質量部
n-ブタノール (第 3 溶媒)	0.8 質量部
前記セルロースアシレート溶液	12.8 質量部

[0172] [化20]



[0173] 上記マツト剤溶液の 1.3 質量部と、紫外線吸収剤溶液の 3.4 質量部をそれぞれ濾過後にインラインミキサーを用いて混合し、さらにセルロースアシレート溶液を 95.3 質量部加えて、インラインミキサーを用いて混合し、表層用溶液を調製した。

[0174] <基層用ドープの調製>

(セルロースアシレート溶液の調製)

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して各成分を溶解し、基層用ドープを調製した。

アセチル置換度 2.87、重合度 370 のセルロースアセテート	100.0 質量部
第一工業化学社製モノペット (登録商標) SB (可塑剤 1)	9.0 質量部
イーストマン・ケミカル社製 SAIB100 (可塑剤 2)	3.0 質量部

本発明の重合体 (P-e x 1)	4. 0 質量部
前記紫外線吸収剤 C	2. 0 質量部
メチレンクロライド (第 1 溶媒)	297. 7 質量部
メタノール (第 2 溶媒)	75. 4 質量部
n-ブタノール (第 3 溶媒)	3. 8 質量部

可塑剤 1 はスクロースベンゾエート、可塑剤 2 はスクロースアセテートイソブチレートである。

[0175] <流延>

ドラム流延装置を用い、前記調製したドーブ (基層用ドーブ) と、その両側に表層用ドーブとを 3 層同時にステンレス製の流延支持体 (支持体温度 -9°C) に流延口から均一に流延した。各層のドーブ中の残留溶媒量が略 70 質量%の状態では剥ぎ取り、フィルムの幅方向の両端をピンテンターで固定し、残留溶媒量が 3~5 質量%の状態では、横方向に 1. 28 倍延伸しつつ乾燥した。その後、熱処理装置のロール間を搬送することにより、さらに乾燥し、実施例のセルロースアシレートフィルム 101 を得た。得られたセルロースアシレートフィルム 101 の厚みは $60\ \mu\text{m}$ 、幅は $1480\ \text{mm}$ であった。

[0176] 上記フィルム 101 において、ポリマー (P-e x 1) の代わりに、化合物の種類および添加量を表 1 に記載したとおりに変更した以外は同様にして、実施例 102~115 および比較例 c11~c13 の偏光板保護フィルムを製造した。各フィルムに対する下記項目に関する評価結果を表 1 に示す。

[0177] 上記フィルム 109 において、可塑剤 1 および 2 の代わりに、前記重縮合エステル系可塑剤 (J-39) 10. 0 質量部に変更した以外は同様にして、実施例 116 のセルロースアシレートフィルムを製造した。

[0178] 上記フィルム 116 において、H-100 の代わりに、化合物の種類および添加量を表 1 に記載したとおりに変更した以外は同様にして、実施例 117~119 および比較例 c14 のセルロースアシレートフィルムを製造した。

。各フィルムに対する下記項目に関する評価結果を表1に示す。

[0179] [評価]

[0180] (透湿度の測定)

J I S Z 0 2 0 8 の透湿度試験（カップ法）に準じて、温度 6 0 °C、湿度 9 5 % R H の雰囲気中、面積 1 m² の試料を 2 4 時間に通過する水蒸気の重量を測定した。

A : 透湿度が 1 2 0 0 g / m² · d a y 未満である。

B : 透湿度が 1 2 0 0 ~ 1 3 0 0 g / m² · d a y である。

C : 透湿度が 1 3 0 0 g / m² · d a y を超える。

[0181] (偏光板耐久性の評価)

上記で作製した各実施例及び比較例の偏光板について、波長 4 1 0 n m に
おける偏光子の直交透過率を本明細書に記載した方法で測定した。

その後、8 0 °C、相対湿度 9 0 % の環境下で 3 3 6 時間保存した後について同様の手法で直交透過率を測定した。経時前後の直交透過率の変化を求め、これを偏光子耐久性として上記表 6 にその結果を記載した。なお、調湿なしの環境下での相対湿度は、0 % ~ 2 0 % の範囲であった。

A : 0 . 6 % 未満である。

B : 0 . 6 ~ 1 . 0 % である。

C : 1 . 0 % を超える。

[0182] (偏光子中のホウ酸含量減少率の測定)

< 経時前の偏光子中のホウ酸含量定量 >

偏光板を 1 c m × 1 c m に打ち抜き、硝酸 3 c c を添加後、マイクロウェーブにて最高温度 2 3 0 °C で灰化处理をおこなった。水を加えて全量を 5 0 g とした後、P e r k i m E l m e r 社製 I C P - O E S (O p t i m a 7 3 0 0 D V) を用いてホウ素量を測定した。

< 8 0 °C 9 0 % 3 3 6 h r 経時後のホウ酸含量定量 >

経時後の偏光板から偏光板保護フィルムを剥離し、偏光子のみを取り出した。これに経時前と同様の処理をおこなうことにより偏光子中のホウ素量を

定量した。

以下の式により 80℃、相対湿度 90%、336 時間経時前後におけるホウ酸含量減少率 (%) を算出した。

$$\{1 - (\text{経時後のホウ素含量}) / (\text{経時前のホウ素含量})\} \times 100$$

A : 50%未満である

B : 50～60%である。

C : 60%を超える。

[0183] (ヘイズの測定)

フィルム試料 40 mm × 80 mm を、25℃相対湿度 60%の環境下で、ヘイズメーター (HGM-2DP、スガ試験機) で、JIS K-6714 に従って測定した。

A : ヘイズが 1%以下である。

B : ヘイズが 1%を超え、5%以下である。

C : ヘイズが 5%を超える。

[0184]

[表1]

No.	(共)重合体A			可塑剤	評価				備考
	種類	Mw ^{a)}	添加量 ^{b)}		ホウ酸含量	耐久性	透湿度	ヘイズ	
101	P-ex1	550	4	1,2	A	A	A	A	本発明
102	P-ex2	460	4	1,2	A	A	A	A	本発明
103	P-ex3	520	4	1,2	A	A	A	A	本発明
104	P-ex4	490	4	1,2	A	A	A	A	本発明
105	P-ex2	460	2	1,2	A	A	A	A	本発明
106	P-ex2	460	1	1,2	A	A	B	A	本発明
107	P-ex2	460	8	1,2	A	A	A	A	本発明
108	V-120S ^{c)}	900	4	1,2	A	A	A	B	本発明
109	H-100 ^{c)}	670	4	1,2	A	A	A	A	本発明
110	G-90 ^{c)}	770	2	1,2	A	A	A	B	本発明
111	G-100N ^{c)}	730	2	1,2	A	A	A	B	本発明
112	P-ex5	770	4	1,2	A	A	A	A	本発明
113	P-ex6	920	8	1,2	A	A	A	A	本発明
114	P-ex7	1000	25	1,2	A	A	A	B	本発明
115	P-ex3	520	0.05	1,2	B	B	B	A	本発明
116	H-100 ^{c)}	670	4	J-39	A	A	A	A	本発明
117	P-ex2	460	4	J-39	A	A	A	A	本発明
118	P-ex2	460	2	J-39	A	A	A	A	本発明
119	V-120S ^{c)}	900	4	J-39	A	A	A	B	本発明
c11	P-c1	5000	4	1,2	C	C	B	C	比較例
c12	P-c2	680	4	1,2	C	C	C	A	比較例
c13	なし	—	—	1,2	C	C	C	A	比較例
c14	なし	—	—	J-39	C	C	C	A	比較例

a) Mw: 重量平均分子量

b) セルロースアシレート100質量部に対する質量部(基層における)を表す。

c) いずれも日産化学株式会社製クマロン樹脂の製品名を表す。

[0185] 上記表1の結果から、式(1)で表される構造単位を有する構成単位を含む重合体を含有する本発明の樹脂フィルム(実施例)は、透湿度が低く、経時での偏光子の劣化を効果的に抑制しうるものであり、しかも良好なヘイズ値を達成しうるがわかった。

比較例のフィルムc11, c12は、セルロースアシレート系のフィルムであるが、本発明の重合体を含有しない態様であり、本発明のフィルムと比較して、ホウ酸含量減少率、直交透過率変化が劣るものであった。フィルムc11はヘイズも劣っており、フィルム12の方はヘイズは良好であるものの透湿度が劣った。比較例のフィルムc13はセルロースアシレートにブレンドする重合体を用いなかった例であるが、本発明のフィルムと比較して、ホウ酸含量減少率、直交透過率変化、透湿度のいずれの項目においても劣るものであった。

[0186] [実施例 2・比較例 2]

(2) 偏光板の作製

〔偏光板保護フィルムの鹼化処理〕

作製した実施例 1 の偏光板保護フィルムを、2.3 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液に、55℃で3分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、30℃で0.05 mol/L の硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに100℃の温風で乾燥した。このようにして、実施例 1 の偏光板保護フィルムについて表面の鹼化処理を行った。なお、偏光子は前記〔偏光板〕の項で説明したような常用されているものを用いた。

[0187] [偏光板の作製]

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光子を作製した。

鹼化処理した実施例 1 の偏光板保護フィルム 101 を、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光子の片側に貼り付けた。市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタック TD80UF、富士フィルム（株）製）に同様の鹼化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、作成した実施例 1 の偏光板保護フィルムを貼り付けてある側とは反対側の偏光子の面に鹼化処理後のセルローストリアセテートフィルムを貼り付けた。

この際、偏光子の透過軸と作成した実施例 1 の偏光板保護フィルムの遅相軸とは直交するように配置した。また、偏光子の透過軸と市販のセルローストリアセテートフィルムの遅相軸についても、直交するように配置した。

このようにして実施例の偏光板 201 を作製した。

[0188] フィルム 102～103 の偏光板保護フィルムおよび比較例のフィルム c11～c13 の偏光板保護フィルムについても、それぞれ上記と同様にして鹼化処理と偏光板の作製を行い、各実施例および比較例の偏光板 202～203、c21～c23 を作製した。

[0189] [実施例 3・比較例 3]

〔液晶表示装置の作製〕

市販の液晶テレビ（SONY（株）のブラビアJ5000）の視認者側の偏光板をはがし、実施例1の偏光板保護フィルム101を用いた本発明の偏光板201を、実施例の偏光板保護フィルムが液晶セル側となるように（図1のフィルム31b）、粘着剤を介して貼り付けた。視認者側の偏光板の透過軸が上下方向に配置とした。このときの状態は図1に示した模式図のとおりであり、ここで作製した液晶表示装置は、図面下側から、光源26、導光板25、第1偏光板21A（偏光子32、偏光フィルム31a, 31b）、配向膜と透明電極とを有するアレイ基板24、液晶層23、配向膜と透明電極とを有するカラーフィルタ基板22、偏光板21Bを具備する。そして、上記のとおり第2偏光板21Bの保護フィルム31bが本実施例・比較例のものに交換されている。このとき、保護フィルムの延伸方向と偏光板の偏光方向Rとが一致するように配置された。

また、その他の実施例の保護フィルム及び偏光板、比較例の偏光板保護フィルム及び偏光板を用いた以外は同様にして、実施例及び比較例の液晶表示装置302～303, c31～c33を作製した。

このようにして作製した液晶表示装置を60℃相対湿度90%の環境下に24時間放置した後に表示ムラを確認したところ、本発明の液晶表示装置は、各比較例の偏光板保護フィルムを使用した液晶表示装置に対して、ムラが生じない、もしくはムラの発生面積が小さく好ましかった。

[0190] [実施例4・比較例4]

上記重合体P-e x 1について、上記式P-1で示した置換基を下記のように変えた以外、同様にしてフィルムの作製を行った。これに対して上記各項目の測定評価を行った結果を下記に示す。

[0191]

[表2]

表2

	R ²¹	m1	R ²²	m2	R ²³	m3	R ²⁴	m4	R ¹⁰¹	R ¹⁰²	R ¹⁰³
P-ex1a	H	0	H	0	H	0	H	0	H	H	CH ₃
P-ex1b	H	0	H	0	H	0	CH ₃	1	H	H	CH ₃
P-ex1c	H	0	H	0	H	0	CH ₃	1	H	H	H
P-ex1d	H	0	H	0	H	0	CH ₃	2	H	H	H
P-ex1e	H	0	H	0	H	0	CH ₃	3	H	H	H
P-ex1f	H	0	CH ₃	1	H	0	H	0	H	H	H
P-ex1g	H	0	H	0	H	0	OH	1	H	H	H
P-ex1h	CH ₃	1	H	0	H	0	H	0	H	H	H
P-ex1i	H	0	H	0	CH ₃	1	H	0	H	H	H

[0192] [表3]

表3

	ホウ酸含量減少率	直交透過率変化	透湿度
P-ex1a	A	A	A
P-ex1b	A	A	A
P-ex1c	A	A	A
P-ex1d	A	A	A
P-ex1e	A	A	A
P-ex1f	A	A	A
P-ex1g	A	A	A
P-ex1h	A	A	A
P-ex1i	A	A	A

[0193] 以上の結果より、本発明によれば、任意の置換基が導入されたものにおいても、特定の芳香環骨格を有する重合体を用いることで、低透湿度を示し、偏光子に対する良好な耐劣化性が発揮されることが分かる。

[0194] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであるとする。

[0195] 本願は、2011年6月24日に日本国で特許出願された特願2011-141240および2012年1月24日に日本国で特許出願された特願2012-012483に基づく優先権を主張するものであり、これらはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

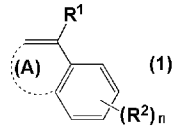
符号の説明

- [0196] 1 表層用ドーブ
2 コア層用ドーブ
3 共流延ギーサ
4 流延用支持体
2 1 A、2 1 B 偏光板
2 2 カラーフィルタ基板
2 3 液晶層
2 4 アレイ基板
2 5 導光板
3 1 a、3 1 b セルロースアシレートフィルム（保護フィルム）
3 2 偏光子

請求の範囲

[請求項1] セルロースアシレートと、下記式（１）で表されるモノマーに由来する繰り返し単位を含む特定重合体とを含有するセルロースアシレートフィルム。

[化1]



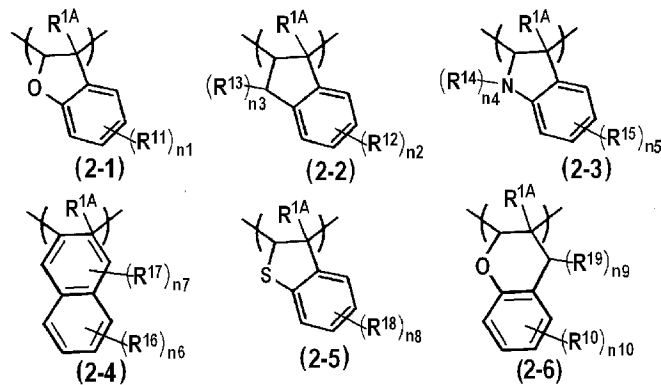
（式中、 R^1 は水素原子または炭素数１～４の脂肪族基を表す。 R^2 は置換基を表す。（Ａ）は５または６員環を形成するのに必要な原子群を表す。 n は０～４の整数を表す。）

[請求項2] 前記特定重合体が、前記式（１）で表されるモノマーに由来する繰り返し単位とこれとは別の繰り返し単位とを含むコポリマーである請求項１記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項3] 前記特定重合体において、前記式（１）中の R^1 が水素原子であり、（Ａ）が５員環を形成するのに必要な原子群を表し、 R^2 が水素原子、メチル基、またはヒドロキシル基である請求項１又は２に記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項4] 前記式（１）で表されるモノマーに由来する繰り返し単位が、下記式（２－１）、式（２－２）、式（２－３）、式（２－４）、式（２－５）、又は式（２－６）で表される請求項１～３のいずれか１項に記載のセルロースアシレートフィルム。

[化2]

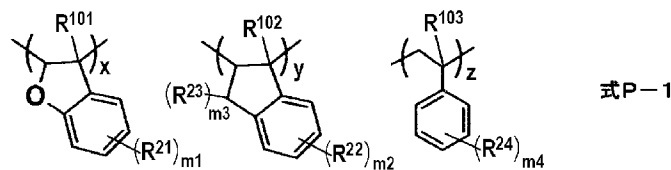


(式中 $R^{10} \sim R^{19}$ はそれぞれ独立に置換基を表す。 n_1 、 n_2 、 n_5 、 n_6 、 n_8 、及び n_{10} はそれぞれ独立に0～4の整数を表す。 n_3 、 n_7 、及び n_9 はそれぞれ独立に0～2を表す。 n_4 は0又は1を表す。 R^{1A} は水素原子又は炭素数1～4の脂肪族基を表す。)

[請求項5]

前記特定重合体が下記式(P-1)で表される3成分を繰り返し単位として含有するクマロン樹脂である請求項1～3のいずれか1項に記載のセルロースアシレートフィルム。

[化3]



式P-1

(R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、及び R^{24} はそれぞれ独立に置換基を表す。 x はモル比で0～40を表す。 y はモル比で5～95を表す。 z はモル比で0～70を表す。 m_1 、 m_2 は0～4の整数を表す。 m_3 は0～2の整数を表す。 m_4 は0～5の整数を表す。 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} は水素原子又は炭素数1～4の脂肪族基を表す。)

[請求項6]

前記特定重合体の重量平均分子量が、200～10,000である請求項1～5のいずれか1項に記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項7]

前記セルロースアシレートが下記式のアシル置換度を満足するセル

ロースアシレートである請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のセルロースアシレートフィルム。

$$1. \quad 5 \leq A \leq 3.0 \quad (A: \text{アシル置換度})$$

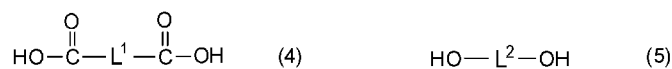
[請求項 8] 前記セルロースアシレートが下記式のアシル置換度を満足するセルロースアシレートである請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のセルロースアシレートフィルム。

$$2. \quad 0 \leq AB \leq 3.0 \quad (A: \text{アシル置換度})$$

[請求項 9] セルロースアシレート 100 質量部に対して前記特定重合体 0.1 ～ 100 質量部を配合した請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項 10] さらに、下記式 (4) で表されるジカルボン酸化合物および下記式 (5) で表されるジオール化合物を重縮合して得られる重縮合エステル系化合物を含有する請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のセルロースアシレートフィルム。

[化 4]



(式中、 L^1 は炭素数 2 ～ 18 の脂肪族基または炭素数 6 ～ 15 の芳香族基である。 L^2 は炭素数 2 ～ 8 の脂肪族基である。前記脂肪族基は直鎖でも分岐でもよい。)

[請求項 11] 前記重縮合エステル系化合物の数平均分子量が、500 ～ 2,000 である請求項 10 に記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項 12] 前記重縮合エステル系化合物の末端が封止されている請求項 10 または 11 に記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項 13] さらに、単糖または 2 ～ 10 個の単糖単位からなる炭水化物誘導体を含有する請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項 14] 前記炭水化物誘導体がアルキル基、アリール基またはアシル基によ

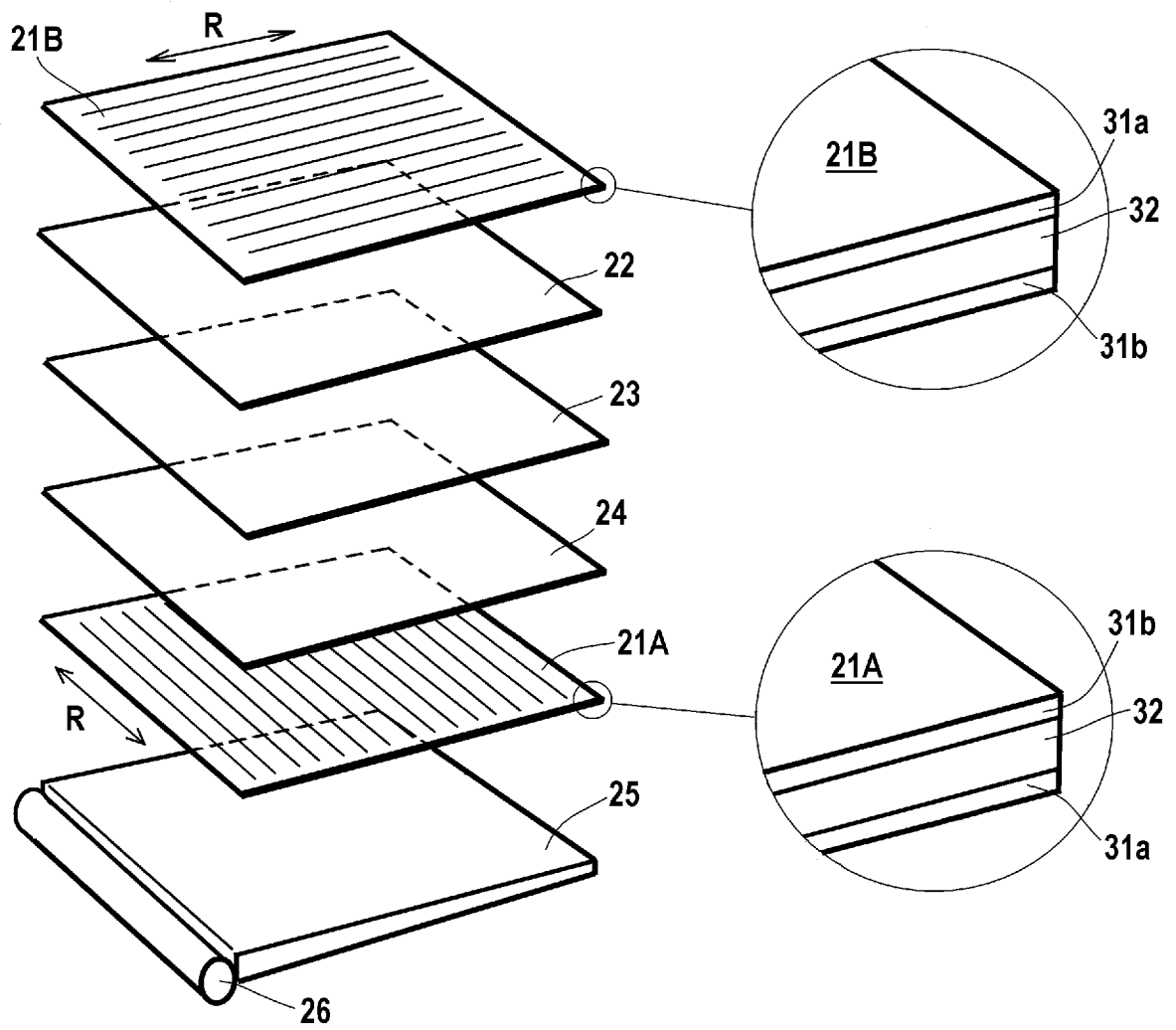
って置換されている請求項 1 3 記載のセルロースアシレートフィルム。
。

[請求項15] 前記炭水化物誘導体がアシル基によって置換されている請求項 1 3 または 1 4 に記載のセルロースアシレートフィルム。

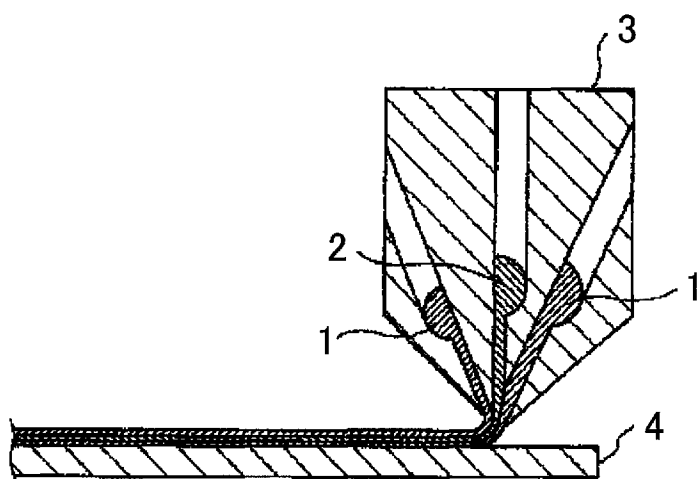
[請求項16] 偏光子の両側に二枚の保護フィルムを有し、該保護フィルムのうち少なくとも一枚が請求項 1 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載のセルロースアシレートフィルムである偏光板。

[請求項17] 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる液晶表示装置であって、そのうち少なくとも一枚が請求項 1 6 に記載の偏光板である液晶表示装置。

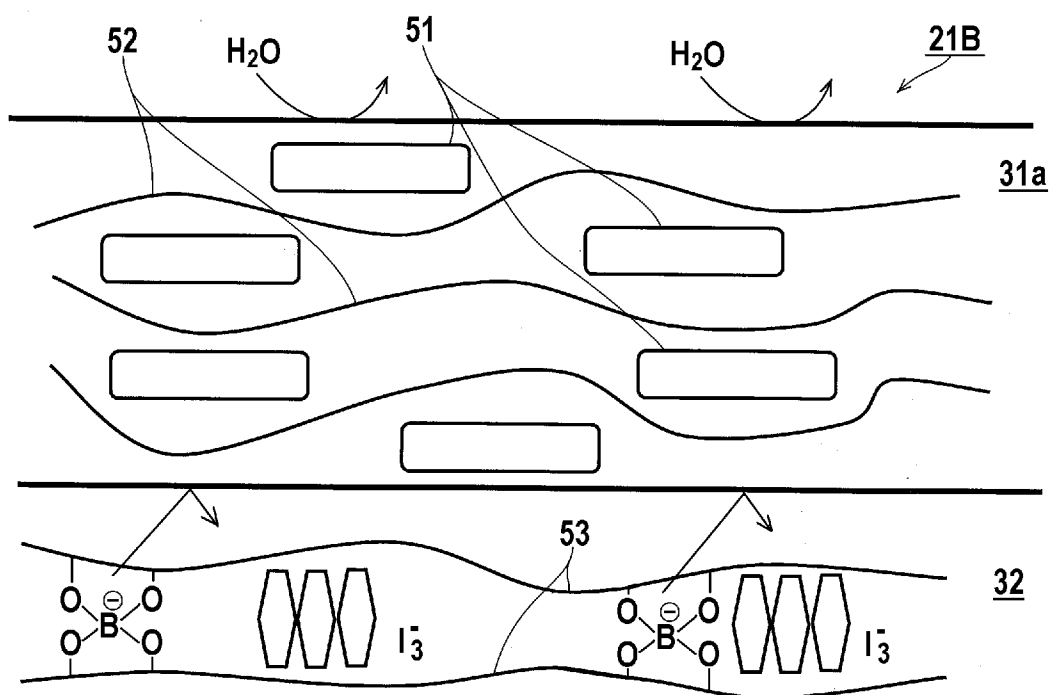
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L1/10(2006.01)i, C08F244/00(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L45/00(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L1/00-1/32, C08F244/00, C08J5/18, C08L45/00-45/02, G02B5/00-5/32, G02F1/00-1/39

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	WO 2009/96071 A1 (Konica Minolta Opto, Inc.), 06 August 2009 (06.08.2009), entire text & US 2010/0291376 A1 & CN 101925640 A & KR 10-2010-0105689 A	1-17
A	WO 2009/133815 A1 (Konica Minolta Opto, Inc.), 05 November 2009 (05.11.2009), entire text & US 2011/0033640 A1 & CN 102015248 A & KR 10-2010-0135861 A	1-17
A	WO 2009/130969 A1 (Konica Minolta Opto, Inc.), 29 October 2009 (29.10.2009), entire text (Family: none)	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 July, 2012 (03.07.12)

Date of mailing of the international search report
10 July, 2012 (10.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064227

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-234059 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 15 October 2009 (15.10.2009), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 2009-241256 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 22 October 2009 (22.10.2009), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 2006-39024 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 09 February 2006 (09.02.2006), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 49-107322 A (BASF AG.), 11 October 1974 (11.10.1974), entire text & GB 1450862 A & DE 2304265 A1 & FR 2215422 A & CH 561719 A & IT 1008774 A	1-17

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)i, C08F244/00(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L45/00(2006.01)i,
G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L1/00-1/32, C08F244/00, C08J5/18, C08L45/00-45/02, G02B5/00-5/32, G02F1/00-1/39

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/96071 A1（コニカミノルタオプト株式会社）2009.08.06, 文献全体 & US 2010/0291376 A1 & CN 101925640 A & KR 10-2010-0105689 A	1-17
A	WO 2009/133815 A1（コニカミノルタオプト株式会社）2009.11.05, 文献全体 & US 2011/0033640 A1 & CN 102015248 A & KR 10-2010-0135861 A	1-17

☒ 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 3 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 7 . 2 0 1 2

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）

岡▲崎▼ 忠

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

4 J

4 5 1 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/130969 A1 (コニカミノルタオプト株式会社) 2009. 10. 29, 文献全体 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2009-234059 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2009. 10. 15, 文献全体 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2009-241256 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2009. 10. 22, 文献全体 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2006-39024 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2006. 02. 09, 文献全体 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 49-107322 A (バスフ・アクチャエンゲゼルシャフト) 1974. 10. 11, 文献全体 & GB 1450862 A & DE 2304265 A1 & FR 2215422 A & CH 561719 A & IT 1008774 A	1-17