

(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
2020年3月5日(05.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/045028 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 63/181 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/031358

(22) 国際出願日: 2019年8月8日(08.08.2019)

(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 2018-161499 2018年8月30日(30.08.2018) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 尾崎 知代(OZAKI Tomoyo); 〒2908585
千葉県市原市八幡海岸通1 2番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 田尻 裕輔(TAJIRI

Yusuke); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通1
2番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D
I C 株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(54) **Title:** ESTER RESIN, ANTIPLASTICIZER, CELLULOSE ESTER RESIN COMPOSITION, OPTICAL FILM AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: エステル樹脂、反可塑化剤、セルロースエステル樹脂組成物、光学フィルム及び液晶表示装置

(57) **Abstract:** The present invention provides: an ester resin which achieves a good balance among strength, heat resistance and dimensional stability if formed into a film, and which is suitable for use as an antiplasticizer for resins for optical use; a resin composition which contains this ester resin; an optical film which is obtained using this resin composition; and a liquid crystal display device which uses this optical film. Specifically, the present invention uses: an ester resin which is characterized by being represented by general formula (I) $H-(G^1-A)_n-G^1-H$; a resin composition which contains this ester resin; a film for optical use, which is obtained using this composition; and a liquid crystal display device which uses this film for optical use. (In formula (I), G^1 represents an alkylene glycol residue, an oxyalkylene glycol residue or an aryl glycol residue; A represents a dicarboxylic acid residue, with 25 mol% or more of the total number of moles of A being isophthalic acid residues; n represents the number of repeating units; the G^1 and A moieties in the repeating units may be the same as or different from each other; and the plurality of G^1 moieties may be the same as or different from each other.)

(57) 要約: フィルム状に加工した際の強度、耐熱性、寸法安定性のバランスに優れ、光学用樹脂に対しての反可塑化剤として好適に使用できるエステル樹脂、これを含む樹脂組成物と、該樹脂組成物を用いて得られる光学フィルム及びこれを用いた液晶表示装置を提供する。具体的には、一般式 $H-(G^1-A)_n-G^1-H$ (式(I)中、 G^1 はアルキレングリコール残基、オキシアルキレングリコール残基又はアリアルグリコール残基であり、Aはジカルボン酸残基であって、Aの合計モル数の25モル%以上がイソフタル酸残基であり、nは繰り返し数であり、繰り返しごとに G^1 、Aは同一でも異なってもよく、また複数ある G^1 は同一でも異なってもよい。)で表されることを特徴とするエステル樹脂、これを含む樹脂組成物、並びに該組成物を用いて得られる光学用フィルム、及び当該光学用フィルムを用いた液晶表示装置を用いる。

(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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

エステル樹脂、反可塑化剤、セルロースエステル樹脂組成物、光学フィルム及び液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、光学材料用樹脂の反可塑化剤として好適なエステル樹脂、エステル樹脂混合物及びこれらを含むセルロースエステル樹脂組成物と、該樹脂組成物を用いて得られる光学フィルム及びこれを用いた液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶ディスプレイは薄膜化が進んでおり、偏光板保護フィルムも従来の $80\mu\text{m}$ から $60\mu\text{m}$ 、更には $40\sim 25\mu\text{m}$ へと薄膜化が進んでいる。偏光板の保護フィルムには偏光子との張り合わせが容易である観点より、従来トリアセチルセルロース樹脂（以下、TAC）が多く使用されてきた。

[0003] しかしながらTACは硬脆いため、膜にしたときに強度が不足し、破損が起こりやすいといった問題が生じている。また、TACは透湿性や吸湿性が高く、透湿・吸湿による寸法変化が起こりやすいため、添加剤により透湿・吸湿を抑制する必要がある、種々添加剤が提供されてきた（例えば、特許文献1参照）。

[0004] 通常、透湿や吸湿を抑制するために添加剤を添加すると、同時に樹脂の可塑化が起こるため、得られるフィルムの強度や耐熱性などの物性と、寸法安定性を両立させることが困難である。したがって、弾性率、耐熱性および寸法安定性に優れたフィルムを提供できる添加剤の開発が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-151699号公報

発明の概要

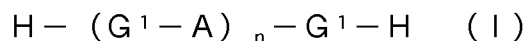
発明が解決しようとする課題

[0006] 上記実情に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、特にフィルム状に加工した際の強度、耐熱性、吸湿寸法安定性のバランスに優れ、光学用樹脂に対しての反可塑化剤として好適に使用できるエステル樹脂、エステル樹脂混合物、これを含むセルロースエステル樹脂組成物と、該樹脂組成物を用いて得られる光学フィルム及びこれを用いた液晶表示装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは鋭意検討を行った結果、エステル樹脂の原料におけるジカルボン酸成分を特定のものとすることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 即ち、本発明は、下記一般式（１）



〔式（１）中、 G^1 はアルキレングリコール残基、オキシアルキレングリコール残基又はアリールグリコール残基であり、 A はジカルボン酸残基であって、 A の合計モル数の２５モル％以上がイソフタル酸残基であり、 n は繰り返し数であり、繰り返しごとに G^1 、 A は同一でも異なってもよく、また複数ある G^1 は同一でも異なってもよい。〕

で表されることを特徴とするエステル樹脂とこれを含むエステル樹脂混合物、これらからなる反可塑化剤、セルロースエステル樹脂組成物、並びに該組成物を用いて得られる光学用フィルム、及び当該光学用フィルムを用いた液晶表示装置を提供するものである。

発明の効果

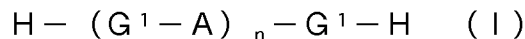
[0009] 本発明によれば、フィルム状に加工した際の強度、耐熱性、寸法安定性のバランスに優れ、光学用樹脂に対する反可塑化剤として好適に用いることができるエステル樹脂、エステル樹脂混合物を提供することができる。また、当該特定のエステル樹脂又はその混合物を用いることにより、特にセルロースエステル樹脂を含む光学フィルムにおいて、透明性を損なうことなく、弾

性率の向上と耐熱性、寸法安定性の共立が可能であり、液晶表示装置に用いる光学フィルムとして好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のエステル樹脂は、

下記一般式 (I)



〔式 (I) 中、 G^1 はアルキレングリコール残基、オキシアルキレングリコール残基又はアリアルグリコール残基であり、 A はジカルボン酸残基であって、 A の合計モル数の 25 モル% 以上がイソフタル酸残基であり、 n は繰り返し数であり、繰り返しごとに G^1 、 A は同一でも異なってもよく、また複数ある G^1 は同一でも異なってもよい。〕

で表されることを特徴とする。

[0011] 前記一般式 (I) 中の G^1 はアルキレングリコール残基、オキシアルキレングリコール残基又はアリアルグリコール残基である。グリコール残基とは、水酸基から水素原子を除去した後の基を示す。

[0012] 前記アルキレングリコール残基としては、炭素原子数 2 ～ 12 のアルキレングリコール残基であることが、本発明の効果をより発現しやすい観点から好ましく、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、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-ドデカンジオール等の残基が挙げられ、単

独でも2種以上を併有していても良い。これらの中でも、後述するセルロースエステル樹脂と混合した際の相溶性により優れるエステル樹脂である観点から、OH基間の分岐を含まない炭素原子数が3以下であるものが好ましく、なかでもエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオールの残基であることが好ましく、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコールの残基であることがより好ましく、1,2-プロピレングリコールの残基であることが最も好ましい。

[0013] 前記オキシアルキレングリコール残基としては、炭素原子数4～12のオキシアルキレングリコール残基であることが、本発明の効果をより発現しやすい観点から好ましく、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等の残基が挙げられ、単独でも、2種以上を併有していても良い。

[0014] 前記アリールグリコール残基としては、炭素数6～18のアリールグリコール残基であることが、本発明の効果をより発現しやすい観点から好ましく、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、ビスフェノールF、ビスフェノールFのアルキレンオキシド付加物、ビフェノール、ビフェノールのアルキレンオキシド付加物等の残基が挙げられ、単独でも、2種以上を併有していても良い。

[0015] また、前記一般式(1)中のAはジカルボン酸残基であり、具体的にはアルキレンジカルボン酸残基(A1)又はアリールジカルボン酸残基(A2)が挙げられ、Aの全モル数中におけるイソフタル酸残基のモル数が25モル%以上であることを必須とする。ここで、ジカルボン酸残基とは、カルボキシ基中の-OHを除いた基を言う。

[0016] 前記一般式(1)で表されるエステル樹脂において、原料のジカルボン酸としてイソフタル酸を多く用いることにより、後述する光学用樹脂と混合し

た際に、当該光学用樹脂、特にセルロースエステル樹脂に対してこれを可塑化することなく、フィルム状に加工した際には、弾性率の向上、耐熱性を付与するとともに、当該光学用樹脂が本来有する透明性を損なうことがなく、薄膜化が進む光学フィルム用途に好適に用いることができる。

[0017] 前述の効果を奏する観点から、ジカルボン酸残基におけるイソフタル酸残基のモル数が25モル%以上であることを必須とし、特にその効果がより奏される観点からは、イソフタル酸残基の含有率は、25～100モル%の範囲であることが好ましく、40～100%の範囲であることがより好ましく、70～90%の範囲であることが最も好ましい。

[0018] イソフタル酸残基と併有していてもよい、前記アルキレンジカルボン酸残基(A1)としては、炭素原子数2～12のアルキレンジカルボン酸残基であることが、本発明の効果をより発現しやすい観点から好ましく、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、1,2-ジカルボキシシクロヘキサン、1,2-ジカルボキシシクロヘキセン等の残基が挙げられ、単独でも、2種以上を併有していてもよい。これらの中でも、よりフィルムの透明性に優れる光学フィルムが得られることから、コハク酸、アジピン酸、1,2-ジカルボキシシクロヘキサンの残基であることが好ましく、アジピン酸の残基が最も好ましい。

[0019] イソフタル酸残基と併有していてもよい、前記アリーレンジカルボン酸残基(A2)としては、例えば、フタル酸、テレフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸等の残基が挙げられ、単独でも、2種以上を併有していてもよい。これらの中でも、より強度が高い光学フィルムが得られることから、フタル酸、テレフタル酸の残基であることが好ましく、フタル酸の残基が最も好ましい。

[0020] 本発明では、前記一般式(1)で表されるエステル樹脂であって、G¹、Aが同一のものからなり、n、すなわち繰り返し数のみが異なる化合物の混合

物であっても、あるいは、一般式（１）中の G^1 、 A および n がそれぞれ異なる化合物の混合物であってもよい。

[0021] 本発明の効果がより一層発現される観点から、一般式（１）において、 G^1 がエチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオールの残基、併有していてもよい A^1 はコハク酸、アジピン酸、１，２－ジカルボキシシクロヘキサンの残基、 A^2 はフタル酸、テレフタル酸の残基であることが好ましく、特に、 G^1 がエチレングリコール、１，２－プロピレングリコールの残基であり、併有していてもよい A^1 がアジピン酸残基、 A^2 がフタル酸の残基であることが最も好ましい。

[0022] 本発明では、後述する光学材料用樹脂、特にセルロースエステル樹脂と混合して得られる光学フィルムにおいて、フィルムの製造工程における不揮発成分を低減し、さらに吸湿寸法安定性に優れる光学フィルムを得るために、蒸留などにより、前記一般式（１）で表されるエステル樹脂において、残存グリコール量を低減することが望ましい。エステル樹脂中の残存グリコール量としては、１．５質量％以下とすることが好ましく、１．０質量％以下とすることが最も好ましい。尚、上記残存グリコール量は、ガスクロマトグラフィーにより測定することができる。

[0023] また本発明のエステル樹脂としては、その数平均分子量は相溶性とフィルム物性を両立させる観点から、３５０～２０００の範囲であることが好ましく、特に４００～１５００の範囲であることが好ましく、５００～１２００の範囲であることが最も好ましい。また、前記一般式（１）中の繰り返し数 n の平均値としては、同じく相溶性とフィルム物性を両立させる観点から、１．０～１０．０の範囲であることが好ましく、１．０～８．０の範囲であることがさらに好ましく、１．５～７．０の範囲であることが最も好ましい。尚、この数平均分子量及び n の平均値はＧＰＣ測定にて測定した値である。

[0024] 尚、本発明でのＧＰＣ測定は下記条件で実施したものである。

〔GPC測定条件〕

測定装置：東ソー株式会社製高速GPC装置「HLC-8320GPC」

カラム：東ソー株式会社製「TSK GURDCOLUMN Super HZ-L」+東ソー株式会社製「TSK gel Super HZM-M」+東ソー株式会社製「TSK gel Super HZM-M」+東ソー株式会社製「TSK gel Super HZ-2000」+東ソー株式会社製「TSK gel Super HZ-2000」

検出器：RI（示差屈折計）

データ処理：東ソー株式会社製「EcoSEC Data Analysis バージョン1.07」

カラム温度：40℃

展開溶媒：テトラヒドロフラン

流速：0.35 mL/分

測定試料：試料7.5 mgを10 mLのテトラヒドロフランに溶解し、得られた溶液をマイクロフィルターでろ過したものを測定試料とした。

試料注入量：20 μ L

標準試料：前記「HLC-8320GPC」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

〔0025〕（単分散ポリスチレン）

東ソー株式会社製「A-300」

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

東ソー株式会社製「F-10」

東ソー株式会社製「F-20」

東ソー株式会社製「F-40」

東ソー株式会社製「F-80」

東ソー株式会社製「F-128」

東ソー株式会社製「F-288」

[0026] 更に本発明のエステル樹脂の酸価としては、光学材料用樹脂との相溶性がより良好である観点から5以下であることが好ましく、1以下がより好ましい。

[0027] 本発明のエステル樹脂は、例えば、前記の原料を、必要に応じてエステル化触媒の存在下で、例えば、180～250℃の温度範囲内で10～25時間、エステル化反応させることにより製造することができる。尚、エステル化反応の温度、時間などの条件は特に限定せず、適宜設定してよい。モノカルボン酸やジカルボン酸については、原料として酸そのものを使用してもよく、あるいは、そのエステル化物、酸塩化物、ジカルボン酸の無水物等を原料としてもよい。

[0028] 前記エステル化触媒としては、例えば、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタン系触媒；ジブチル錫オキサイド等のスズ系触媒；p-トルエンスルホン酸等の有機スルホン酸系触媒などが挙げられる。

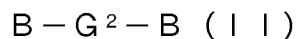
[0029] 前記エステル化触媒の使用量は、適宜設定すればよいが、通常、原料の全量100質量部に対して、0.001～0.1質量部の範囲で使用する事が好ましい。

[0030] 本発明のエステル樹脂の性状は、その数平均分子量や原料の組み合わせなどの要因により異なるが、通常、常温にて液体、固体、ペースト状などである。

[0031] より具体的なエステル樹脂の製造方法としては、前述のアルキレングリコール、オキシアルキレングリコール又はアリーलगリコールと、ジカルボン酸とを用いて得られる末端に水酸基を有する化合物と、モノカルボン酸とを

反応させる方法が挙げられる。ここで、前記アルキレングリコール、オキシアルキレングリコール又はアリールグリコールとジカルボン酸とモノカルボン酸とは一括で反応系に仕込み、これらを反応させてもよく、あるいは、アルキレングリコール、オキシアルキレングリコール又はアリールグリコールとジカルボン酸とを用いて得られる末端に水酸基を有する化合物を得た後、更に、モノカルボン酸を反応系に仕込む、逐次反応であってもよい。

[0032] 本発明では、前述のエステル樹脂を単独で用いてこれを後述するセルロースエステル樹脂等の光学材料用樹脂に添加してもよく、あるいは、下記一般式 (I I)



〔式 (I I) 中、B はアリールモノカルボン酸残基または脂肪族モノカルボン酸残基であり、 G^2 はアルキレングリコール残基、オキシアルキレングリコール残基又はアリールグリコール残基であり、複数ある B は同一でも異なってもよい。〕

で表されるジエステル化合物を併用してもよい。

[0033] 前記一般式 (I I) 中の B は、モノカルボン酸残基であり、具体的には、アリールモノカルボン酸残基または脂肪族モノカルボン酸残基が挙げられる。ここで、「カルボン酸残基」とは、カルボキシ基中の $-OH$ 以外の基を示す。前記アリールモノカルボン酸残基としては、炭素原子数 6 ~ 12 のアリールモノカルボン酸残基であることが、原料入手容易性とエステル化反応の容易性、並びに後述するセルロースエステル樹脂と混合した際に、耐透湿性、弾性率、寸法安定性のバランスがとりやすい観点から好ましく、例えば、安息香酸、ジメチル安息香酸、トリメチル安息香酸、テトラメチル安息香酸、エチル安息香酸、プロピル安息香酸、ブチル安息香酸、クミン酸、パラターシャリブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、エトキシ安息香酸、プロポキシ安息香酸、アニス酸、ナフトエ酸等が挙げられ、単独でも 2 種以上を併有していてもよい。特に、本発明の効果をより発現しやすい観点より、安息香酸、パラトルイル酸、ジメチル安息香酸

の残基であることが好ましく、安息香酸、パラトルイル酸の残基であることがより好ましい。尚ここで炭素原子数はカルボキシ基中の炭素原子は含まないものとする。また、置換基を有していてもよい、芳香族性を有するニコチン酸、フロ酸等の残基であってもよい。

[0034] 前記脂肪族モノカルボン酸残基としては、炭素原子数1～8の脂肪族モノカルボン酸残基であることが原料入手容易性とエステル化反応の容易性、並びに後述するセルロースエステル樹脂と混合した際に、耐透湿性、弾性率、寸法安定性のバランスがとりやすい観点から好ましく、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、オクチル酸等の残基が挙げられ、単独でも2種以上を併有していてもよく、特に酢酸であることが好ましい。尚ここで炭素原子数はカルボキシ基中の炭素原子は含まないものとする。

[0035] 前記一般式(11)中のG²はアルキレングリコール残基、オキシアルキレングリコール残基又はアリールグリコール残基である。グリコール残基とは、水酸基から水素原子を除去した後の基を示す。

[0036] 前記アルキレングリコール残基としては、炭素原子数2～12のアルキレングリコール残基であることが、本発明の効果をより発現しやすい観点から好ましく、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、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-ドデカンジオール等の残基が挙げられ、単

独でも2種以上を併有していても良い。これらの中でも、フィルムの強度を向上させる観点から、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、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、1,5-ペンタンジオールの残基であることが好ましい。

[0037] 前記オキシアルキレングリコール残基としては、炭素原子数4～12のオキシアルキレングリコール残基であることが、本発明の効果をより発現しやすい観点から好ましく、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等の残基が挙げられ、単独でも、2種以上を併有していても良い。

[0038] 前記アリールグリコール残基としては、炭素数6～18のアリールグリコール残基であることが、本発明の効果をより発現しやすい観点から好ましく、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、ビスフェノールF、ビスフェノールFのアルキレンオキシド付加物、ビフェノール、ビフェノールのアルキレンオキシド付加物等の残基が挙げられ、単独でも、2種以上を併有していても良い。

[0039] 本発明の効果がより一層発現される観点から、一般式(11)において、Bが安息香酸、パラトルイル酸の残基、G²がエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコールまたはジプロピレングリコールの残基であることが好ましい。

[0040] 前記ジエステル化合物(11)は、合成したものであっても、市販されているものであってもよく、合成する際には、反応条件(触媒、温度、時間等)は、例えば、本発明で用いるエステル樹脂(1)の合成で用いる条件を用いることができる。

[0041] 本発明のエステル樹脂混合物は、前記エステル樹脂(1)とジエステル化

合物（１１）とを、質量比〔エステル樹脂／ジエステル化合物〕で１００／０～５０／５０となる範囲で含有することが、後述する光学用樹脂の反可塑化剤として好適に使用できる点から好ましい。

[0042] このような、ジエステル化合物（１１）を含むと、光学材料用樹脂、特にセルロースエステル樹脂の隙間に好適に配置され、その結果として耐透湿性、弾性率、寸法安定性を向上させる効果がよりいっそう発現されるとともに、光学材料用樹脂との相溶性を確保し、光学フィルムとして使用できる透明性をより効果的に維持することができる。

[0043] これらの効果がより一層発現され、また揮発による製造ライン等の汚染の抑制や、光学フィルムの透明性の維持が容易になる等の観点から、前記エステル樹脂（１）とジエステル化合物（１１）の合計質量中のエステル樹脂（１）の割合は、５０～１００質量％であることが好ましく、６０～９５質量％であることがさらに好ましく、６５～９０質量％であることが最も好ましい。

[0044] 本発明のエステル樹脂混合物は、前記エステル樹脂（１）とジエステル化合物（１１）のみからなるものであっても良いし、エステル樹脂（１）以外のポリエステルやジエステル化合物（１１）以外のジエステル化合物を含んでいても良い。また、エステル樹脂（１）やジエステル化合物（１１）以外のいわゆる光学用樹脂の改質剤として知られているものを含んでいても良いし、エステル樹脂（１）やジエステル化合物（１１）の製造に用いた原料の未反応物を含んでいても良い。

[0045] このような方法等で得られる本発明のエステル樹脂あるいはエステル樹脂混合物は、これを光学材料用樹脂に配合することにより、得られるフィルムの弾性率、耐熱性、寸法安定性のバランスに優れたものとすることができ、いわゆる反可塑化剤として用いることができるものであり、得られるフィルムは特に光学フィルムとして好適である。

[0046] 前記光学材料用樹脂としては、透明性の高いものであって、且つフィルム状に加工できるものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、（メ

タ) アクリル樹脂、環状オレフィン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、セルロースエステル樹脂等が挙げられる。特に本発明の効果がより一層奏される観点から、セルロースエステル樹脂を用いることが好ましい。

[0047] 光学材料用樹脂に対する本発明のエステル樹脂、エステル樹脂混合物の配合量は、目的とする性能（弾性率、耐熱性等）に応じて決定すればよく、例えば、光学材料用樹脂 100 質量部に対して 0.1～50 質量部の範囲であり、1～30 質量部の範囲であることが好ましく、特に 3～20 質量部の範囲であることがより好ましい。

[0048] 前記セルロースエステル樹脂としては、例えば、綿花リンター、木材パルプ、ケナフ等から得られるセルロースの有する水酸基の一部又は全部がエステル化されたものなどが例示できる。

[0049] 前記セルロースエステル樹脂としては、例えば、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、硝酸セルロース等が挙げられ、偏光板用保護フィルムとして使用する場合には、セルロースアセテートを用いることが、機械的物性及び透明性に優れたフィルムを得ることができるので、好ましい。これらセルロースエステル樹脂は、単独でも 2 種以上を併用してもよい。

[0050] 前記セルロースアセテートとしては、重合度が 250～400 の範囲であることが好ましく、且つ、酢化度が 54.0～62.5 質量% の範囲であることが好ましく、58.0～62.5 質量% の範囲であることがより好ましい。前記セルロースアセテートの重合度と酢化度がかかる範囲であれば、優れた機械的物性を有するフィルムを得ることができる。本発明では、所謂セルローストリアセテートを使用することがより好ましい。尚、本発明でいう酢化度とは、セルロースアセテートの全量に対する、該セルロースアセテートをケン化することによって生成する酢酸の質量割合である。

[0051] 前記セルロースアセテートの数平均分子量は、70,000～300,000 の範囲であることが好ましく、80,000～200,000 の範囲で

あることがより好ましい。前記セルロースアセテートの数平均分子量がこの範囲であると、優れた機械的物性を有するフィルムを容易に得ることができる。

[0052] 本発明における光学フィルムは、本発明のエステル樹脂又はエステル樹脂混合物とセルロースエステル樹脂等の光学材料用樹脂を含む樹脂組成物を用いるものであり、必要に応じてその他の各種添加剤等を含有してなる樹脂組成物を用いてもよい。

[0053] 本発明の光学フィルムを得るには、例えば、押し出し成形、キャスト成形等の手法が用いられる。具体的には、例えば、Ｔダイ、円形ダイ等が装着された押出機等を用いて、未延伸状態の光学フィルムを押し出し成形することができる。押し出し成形により本発明の光学フィルムを得る場合は、事前に前記エステル樹脂、エステル樹脂混合物、セルロースエステル樹脂等の光学材料用樹脂、その他添加剤等を熔融混練して得られる樹脂組成物を用いることもできれば、押し出し成形時に熔融混練し、そのまま押し出し成形することもできる。

[0054] 前記添加剤としては、例えば、本発明のエステル樹脂、ジエステル化合物以外のその他の改質剤、熱可塑性樹脂、紫外線吸収剤、マツト剤、安定剤、劣化防止剤（例えば、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤等）、染料などが挙げられる。

[0055] 前記その他の改質剤としては、本発明で規定するエステル樹脂、ジエステル化合物以外のエステル樹脂や、トリフェニルホスフェート（ＴＰＰ）、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート等のリン酸エステル、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、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フタル酸エステル、エチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリメチロールプロパントリベンゾエート、ペンタエリスリトールテトラアセテート、アセチルクエン酸トリブチル等を、本発明の効果を損なわない範囲で使うことができる。

- [0056] 前記熱可塑性樹脂としては、特に限定しないが、例えば、本発明のエステル樹脂以外のポリエステル樹脂、ポリエステルエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、トルエンスルホンアミド樹脂等が挙げられる。
- [0057] 前記紫外線吸収剤としては、特に限定しないが、例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等が挙げられる。前記紫外線吸収剤は、前記セルロースエステル樹脂 100 質量部に対して、0.01～2 質量部の範囲で用いることが好ましい。
- [0058] 前記マット剤としては、例えば、酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、リン酸カルシウム、カオリン、タルク等が挙げられる。前記マット剤は、前記セルロースエステル樹脂 100 質量部に対して、0.1～0.3 質量部の範囲で用いることが好ましい。
- [0059] 前記安定剤としては、例えば、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、脂肪酸金属塩等が挙げられる。前記安定剤は、前記セルロースエステル樹脂 100 質量部に対して、50～5000 ppm の範囲で用いることが好ましい。
- [0060] 前記染料としては、本発明の目的を阻害しない範囲であれば、種類や配合量など特に限定しない。
- [0061] また、前記光学フィルムは、前記成形方法の他に、例えば、前記セルロースエステル樹脂組成物等の光学材料用樹脂を有機溶剤中に溶解して得られる樹脂溶液を、金属支持体上に流延させ、次いで、前記有機溶剤を留去し乾燥させる、いわゆる溶液流延法（ソルベントキャスト法）で成形することによって得ることもできる。
- [0062] 前記溶液流延法によれば、成形途中でのフィルム中における前記セルロースエステル樹脂等の光学材料用樹脂の配向を抑制することができるため、得られるフィルムは実質的に光学等方性を示すことができる。前記光学等方性

を示すフィルムは、例えば液晶ディスプレイなどの光学材料に使用することができ、中でも偏光板用保護フィルムに有用である。また、前記方法によって得られたフィルムは、その表面に凹凸が形成されにくく、表面平滑性にも優れる。

[0063] 前記溶液流延法は、一般に、前記樹脂組成物を有機溶剤中に溶解させ、得られた樹脂溶液を金属支持体上に流延させる第1工程と、流延させた前記樹脂溶液中に含まれる有機溶剤を留去し乾燥させてフィルムを形成する第2工程、それに続く、金属支持体上に形成されたフィルムを金属支持体から剥離し加熱乾燥させる第3工程からなる。

[0064] 前記第1工程で使用する金属支持体としては、無端ベルト状又はドラム状の金属製のものなどを例示でき、例えば、ステンレス製でその表面が鏡面仕上げの施されたものを使用することができる。

[0065] 前記金属支持体上に樹脂溶液を流延させる際には、得られるフィルムに異物が混入することを防止するために、フィルターで濾過した樹脂溶液を使用することが好ましい。

[0066] 前記第2工程の乾燥方法としては、特に限定しないが、例えば30～50℃の温度範囲の風を前記金属支持体の上面及び／又は下面に当てることで、流延した前記樹脂溶液中に含まれる有機溶剤の50～80質量%を蒸発させ、前記金属支持体上にフィルムを形成させる方法が挙げられる。

[0067] 次いで、前記第3工程は、前記第2工程で形成されたフィルムを金属支持体上から剥離し、前記第2工程よりも高い温度条件下で加熱乾燥させる工程である。前記加熱乾燥方法としては、例えば100～160℃の温度条件にて段階的に温度を上昇させる方法が、良好な寸法安定性を得ることができるため、好ましい。前記温度条件にて加熱乾燥することにより、前記第2工程後のフィルム中に残存する有機溶剤をほぼ完全に除去することができる。

[0068] 尚、前記第1工程～第3工程で、有機溶媒は回収し再使用することも可能である。

[0069] 前記樹脂組成物を有機溶剤に混合させ溶解する際に使用できる有機溶剤と

しては、それらを溶解可能なものであれば特に限定しないが、例えば光学材料用樹脂としてセルロースアセテートを使用する場合は、良溶媒として、例えばメチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物やジオキソラン類を使用することが好ましい。

[0070] また、前記良溶媒と共に、例えばメタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、シクロヘキサン、シクロヘキサノン等の貧溶媒を併用することが、フィルムの生産効率を向上させるうえで好ましい。

[0071] 前記良溶媒と貧溶媒との混合割合は、良溶媒／貧溶媒＝75／25～95／5質量比の範囲であることが好ましい。

[0072] 前記樹脂溶液中の光学材料用樹脂の濃度は、10～50質量％が好ましく、15～35質量％がより好ましい。

[0073] 本発明においては、例えば、前記の方法で得られる未延伸状態の光学フィルムを必要に応じて、機械的流れ方向に縦一軸延伸、機械的流れ方向に直行する方向に横一軸延伸することで延伸された光学フィルムを得ることができる。また、ロール延伸とテンター延伸の逐次2軸延伸法、テンター延伸による同時2軸延伸法、チューブラー延伸による2軸延伸法等によって延伸することにより2軸延伸された延伸フィルムを得ることができる。延伸倍率は少なくともどちらか一方に0.1％以上300％以下であることが好ましく、0.2％以上250％以下であることがさらに好ましく、0.3％以上200％以下であることが最も好ましい。この範囲に設計することにより、複屈折、耐熱性、強度の観点で好ましい延伸された光学フィルムが得られる。

[0074] 本発明の光学フィルムは、弾性率、耐熱性、耐透湿性、且つ寸法安定性に優れていることから、例えば、液晶表示装置の光学フィルムに使用できる。前記液晶表示装置の光学フィルムとしては、例えば、偏光板用保護フィルム、位相差フィルム、反射フィルム、視野角向上フィルム、防眩フィルム、無反射フィルム、帯電防止フィルム、カラーフィルター等が挙げられ、それらの中でも、偏光板用保護フィルムとして好ましく使用する事ができる。

[0075] 前記光学フィルムの膜厚は、20～120 μ mの範囲であることが好まし

く、 $25 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましく、 $25 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲であることが特に好ましい。前記光学フィルムを偏光板用保護フィルムとして用いる場合には、膜厚が $25 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲であれば、液晶表示装置の薄型化を図る際に好適であり、且つ十分なフィルム強度、R t h安定性、耐透湿性などの優れた性能を維持することができる。

[0076] 本発明の光学フィルムは、弾性率がエステル樹脂を配合しない場合よりも高くなることを特徴とする。一般的にセルロースエステル樹脂に対してはその加工性を高めることを目的として配合されるポリエステル樹脂は「可塑剤」と称されることもあるが、本発明のエステル樹脂は可塑化効果よりも光学材料用樹脂に強度を向上させることができる観点から、反可塑化剤として使用するものである点において、従来とは異なる性能を有するものである。

[0077] また、前記偏光板用保護フィルムは、高温多湿下でのブリードを生ずることなく、所望の位相差に調整することも可能であることから、用途に応じて様々な液晶表示方式に広範囲に使用することができる。

[0078] 前記液晶表示方式としては、例えばIPS（インープラン スイッチング：In-Plane Switching）、TN（ツイステッド ネマチック：Twisted Nematic）、VA（バーティカリー アラインド：Vertically Aligned）、OCB（オプティカリー コンペンセートリー ベンド：Optically Compensatory Bend）等が例示できる。

[0079] 本発明に係る光学フィルムは、光学材料として、液晶表示装置、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ、リアプロジェクションテレビ等のディスプレイに用いられる偏光板保護フィルム、 $1/4$ 波長板、 $1/2$ 波長板、視野角制御フィルム、液晶光学補償フィルム等の位相差フィルム、ディスプレイ前面板等に好適に用いることができる。また、本発明の樹脂組成物は、その他にも、光通信システム、光交換システム、光計測システムの分野において、導波路、レンズ、光ファイバー、光ファイバーの基材、被覆材料、LEDのレンズ、レンズカバーなど

にも用いることができる。

実施例

[0080] 以下、本発明を実施例に基づき更に具体的に説明する。例中の部及び％は断りがない限り質量基準である。

[0081] 実施例 1

1 リットル 4 つ口フラスコに、グリコール成分として 1, 2-プロピレングリコール（以下「PG」と略す）346 g、ジカルボン酸成分としてイソフタル酸（以下「IPA」と略す）376 g、アジピン酸（以下「AA」と略す）110 g 及び触媒であるテトライソプロピルチタネート（以下「TIP T」と略す）0.05 g を仕込み、窒素導入管より窒素気流下、段階的に 230℃ まで昇温した。230℃ で 8 時間縮合反応させ、酸価が 1.0 以下になったことを確認した。減圧下、150℃ にて過剰のグリコールを除去することで本発明のエステル樹脂（1）を得た。得られたエステル樹脂（1）は、常温で淡黄色液体であり、酸価が 0.25、水酸基価 135 であり、数平均分子量は 920、残存 PG 量は 0.2 質量％であった。

[0082] 実施例 2

1 リットル 4 つ口フラスコに、グリコール成分として PG 352 g、ジカルボン酸成分として IPA 257 g、AA 226 g 及び触媒である TIP T 0.05 g を仕込み、窒素導入管より窒素気流下、段階的に 230℃ まで昇温した。230℃ で 8 時間縮合反応させ、酸価が 1.0 以下になったことを確認した。減圧下、150℃ にて過剰のグリコールを除去することで本発明のエステル樹脂（2）を得た。得られたエステル樹脂（2）は、常温で淡黄色液体であり、酸価が 0.27、水酸基価 135 であり、数平均分子量は 950、残存 PG 量は 0.2 質量％であった。

[0083] 比較例 1

3 リットル 4 つ口フラスコに、グリコール成分として PG 922 g、ジカルボン酸成分として無水フタル酸（以下「PA」と略記する。）を 944 g、AA 310 g 及び触媒である TIP T 0.13 g を仕込み、窒素導

入管より窒素気流下、段階的に220℃まで昇温した。220℃で8時間縮合反応させ、酸価が1以下になった時点で、反応生成物を濾過して取り出し、エステル樹脂(1')を得た。得られたエステル樹脂(1')は、常温で淡黄色液体であり、酸価が0.50、水酸基価163であり、数平均分子量は790、残存PG量は3.0質量%であった。

[0084] 比較例2

エステル樹脂(1')を減圧下、150℃にて過剰のグリコールを除去することでエステル樹脂(2')を得た。得られたエステル樹脂(2')は、常温で淡黄色液体であり、酸価が0.18、水酸基価147であり、数平均分子量は800、残存PG量は0.5質量%であった。

[0085] 実施例3～4、比較例3～4

＜セルロースエステル光学フィルムの調整＞

トリアセチルセルロース樹脂(株式会社ダイセル製「LT-35」)100部、エステル樹脂(1)～(2)、エステル樹脂(1')～(2')100部を、メチレンクロライド810部及びメタノール90部からなる混合溶剤に加えて溶解し、セルロースエステル樹脂組成物であるドープ液を調製した。これらのドープ液をガラス板上に厚さ0.8mmまたは0.5mmとなるように流延し、室温で16時間乾燥させた後、50℃で30分、さらに120℃で30分乾燥させることで、光学フィルム(60μmまたは40μm)を得た。得られたフィルムについて、下記に従い物性を測定し、その結果を表1に示した。

[0086] ＜光学フィルムの弾性率測定＞

装置：(株)島津製作所製オートグラフAG-IS

試験片：150mm×10mm、厚み40μmの短冊形

チャック間：100mm

試験速度：10mm/min

弾性率が大きい程、硬いフィルムであることを表す。

[0087] ＜弾性率の評価方法＞

×：弾性率が4600MPa以下である。

○：弾性率が4600MPaよりも高く、4650MPa以下である。

◎：弾性率が4650MPaよりも高い。

[0088] ＜光学フィルムの耐熱性測定＞

装置：TA Instruments社製 RSA-III 引張モード

昇温速度：3℃/min

周波数：1Hz

負荷歪：0.1%

試験片膜厚：60μm

tanδのピークトップをT_gとし、T_gが高いほど耐熱性に優れることを示す。

[0089] ＜耐熱性の評価方法＞

×：T_gが182℃以下である。

○：T_gが182℃よりも高い。

[0090] ＜光学フィルムの寸法安定性測定＞

装置：日立ハイテック社製 SLINT TMA/SS6100+湿度制御ユニット

測定温度：40℃一定

相対湿度：0%～80%

測定荷重：50mN

試験片膜厚：60μm

相対湿度を0%から80%にしたときの寸法変化率を測定した。変化率が小さいほど、寸法安定性に優れることを示す。

[0091] ＜寸法安定性の評価方法＞

×：寸法変化率が0.45%よりも大きい。

○：寸法変化率が0.40%以上、0.45%以下である。

◎：寸法変化率が0.40%よりも小さい。

[0092] <H A Z E>

H A Z E 値は、濁度計（日本電色工業株式会社製「N D H 5 0 0 0」）を用いて、J I S K 7 1 0 5 に準じて測定した。得られる値が 0 % に近い程、透明であること表示。

[0093] <透明性の評価方法>

×：H A Z E 値が 1. 0 % よりも大きい。

○：H A Z E 値が 1. 0 % 以下である。

[0094] <光学フィルムの透湿度測定>

J I S Z 0 2 0 8 に記載の方法に従い、測定した。測定条件は、温度 4 0 °C、相対湿度 9 0 % で行なった。得られる値が小さい程、耐透湿性に優れることを表示。

[0095] <耐透湿性の評価方法>

×：透湿度が 6 0 0 g / m² · 2 4 h よりも大きい。

○：透湿度が 6 0 0 g / m² · 2 4 h 以下である。

[0096] <不揮発性の評価>

フィルムを 8 5 °C、相対湿度 9 0 % の環境下（湿熱環境下）に 1 2 0 時間晒した時の質量変化量を測定。得られる値が小さい程、不揮発性に優れることを示す。

[0097] <不揮発性の評価方法>

×：湿熱減量が 1. 5 % よりも大きい。

○：湿熱減量が 1. 5 % 以下である。

[0098]

[表1]

	実施例3	実施例4	比較例3	比較例4
エステル樹脂 (I)	1	2	1'	2'
弾性率 (MPa)	4670 ◎	4610 ○	4450 ×	4470 ×
T _g (°C)	184 ○	184 ○	180 ×	182 ×
吸湿寸法変化率	0.43 ○	0.45 ○	0.47 ×	0.45 ○
HAZE (%)	0.3 ○	0.3 ○	0.4 ○	0.3 ○
透湿度 (g/m ² ・)	590 ○	600 ○	620 ×	600 ○
湿熱減量 (%)	0.0 ○	0.0 ○	1.8 ×	0.4 ○

[0099] エステル樹脂 (I) のジカルボン酸成分にイソフタル酸を用いることで、弾性率とT_gが向上した。また、エステル樹脂 (I) の残存グリコール量を低減させることで、吸湿寸法変化が抑制されると共に、耐透湿性や湿熱環境下における不揮発性が向上した。

[0100] 合成例 1

3リットル4つ口フラスコに、モノカルボン酸成分としてパラトルイル酸 1, 906 g、グリコール成分としてPG 639 g 及び触媒であるTiPTO, 153 gとを仕込んだ後、220℃まで昇温し11時間反応させた。反応後、200℃で未反応のグリコールを減圧留去した。その後減圧を解除し降温して、反応生成物を濾過して取り出し、透明黄色液状のジエステル化合物 (a) を得た。ジエステル化合物 (a) の数平均分子量 (M_n) は310、酸価は0.10、水酸基価は4であった。

[0101] 合成例 2

2リットル4つ口フラスコに、モノカルボン酸成分として安息香酸（以下「BzA」と略す。）900 g、グリコール成分としてPG 294 g、ジプロピレングリコール50 g 及び触媒であるTiPTO, 62 gとを仕込んだ後、220℃まで昇温し11時間反応させた。反応後、200℃で未反応のグリコールを減圧留去した。未反応アルコールの流出がなくなった後、減圧

を解除し降温して、反応生成物を濾過して取り出し、透明黄色液状のジエステル化合物（b）を得た。ジエステル化合物（b）の数平均分子量（M_n）は300、酸価は0.07、水酸基価は7であった。

[0102] 合成例3

2リットル4つ口フラスコに、モノカルボン酸成分としてBzA952g、グリコール成分としてPG124g、ジエチレングリコール281g及び触媒であるTiPTO.68gとを仕込んだ後、220℃まで昇温し11時間反応させた。反応後、200℃で未反応のグリコールを減圧留去した。未反応アルコールの流出がなくなった後、減圧を解除し降温して、反応生成物を濾過して取り出し、透明黄色液状のジエステル化合物（c）を得た。ジエステル化合物（c）の数平均分子量（M_n）は350、酸価は0.05、水酸基価は3であった。

[0103] 実施例5～11、比較例5～7

<セルロースエステル光学フィルムの調整>

トリアセチルセルロース樹脂（株式会社ダイセル製「LT-35」）100部、エステル樹脂（1）～（2）、エステル樹脂（1'）～（2'）とジエステル化合物（a）～（c）を表2～3に示す割合で合わせて10部、メチレンクロライド810部及びメタノール90部からなる混合溶剤に加えて溶解し、セルロースエステル樹脂組成物であるドープ液を調製した。これらのドープ液をガラス板上に厚さ0.8mmまたは0.5mmとなるように流延し、室温で16時間乾燥させた後、50℃で30分、さらに120℃で30分乾燥させることで、本発明の光学フィルム（60μmまたは40μm）を得た。得られたフィルムについて、上記に従い物性を測定し、その結果を表2～3に示した。

[0104]

[表2]

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
エステル樹脂 (I)	1	1	1	2	1	1	1
ジエステル化合物(II)	a	a	a	a	b	b	c
I / II (質量比)	9/1	7/3	6/4	7/3	7/3	9/1	9/1
弾性率 (MPa)	4770 ◎	4800 ◎	4750 ◎	4660 ◎	4760 ◎	4790 ◎	4760 ◎
吸湿寸法変化 率	0.39 ◎	0.39 ◎	0.38 ◎	0.40 ○	0.39 ◎	0.41 ○	0.41 ○
HAZE (%)	0.4 ○	0.3 ○	0.4 ○	0.3 ○	0.3 ○	0.4 ○	0.4 ○
透湿度 (g/m ² ・24h)	580 ○	560 ○	530 ○	560 ○	560 ○	570 ○	570 ○

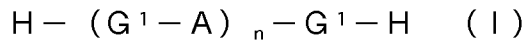
[0105] [表3]

	比較例5	比較例6	比較例7
エステル樹脂 (I)	1'	2'	1'
ジエステル化合物(II)	a	a	b
I / II (質量比)	7/3	7/3	7/3
弾性率 (MPa)	4340 ×	4590 ×	4550 ×
吸湿寸法変化 率	0.40 ○	0.38 ◎	0.42 ○
HAZE (%)	0.3 ○	0.3 ○	0.3 ○
透湿度 (g/m ² ・24h)	570 ○	560 ○	580 ○

[0106] ジエステル化合物 (I I) の添加により、弾性率、寸法安定性、耐透湿性が大幅に向上した。いずれも H A Z E 値が低く、光学フィルムとして十分な透明性を有している。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式 (I)



〔式 (I) 中、 G^1 はアルキレングリコール残基、オキシアルキレングリコール残基又はアリールグリコール残基であり、 A はジカルボン酸残基であって、 A の合計モル数の25モル%以上がイソフタル酸残基であり、 n は繰り返し数であり、繰り返しごとに G^1 、 A は同一でも異なってもよく、また複数ある G^1 は同一でも異なってもよい。〕

で表されることを特徴とするエステル樹脂。

[請求項2] 前記一般式 (I) 中の G^1 が炭素原子数2～12のアルキレングリコール残基、炭素原子数4～12のオキシアルキレングリコール残基又は炭素数6～18のアリールグリコール残基であり、 n の平均値が1.0～10.0である請求項1記載のエステル樹脂。

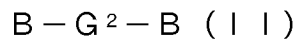
[請求項3] 前記エステル樹脂の数平均分子量が350～2000の範囲である請求項1又は2記載のエステル樹脂。

[請求項4] 前記一般式 (I) 中の G^1 がエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール及び2-メチル-1,3-プロパンジオールからなる群から選ばれる1種以上の残基であり、 A がコハク酸、アジピン酸、ジカルボキシシクロヘキサン、フタル酸、テレフタル酸及びイソフタル酸からなる群から選ばれる1種以上の残基であって、且つ A の合計モル数の25モル%以上がイソフタル酸残基である請求項1～3の何れか1項記載のエステル樹脂。

[請求項5] 前記一般式 (I) 中の A の合計モル数の40～100モル%がイソフタル酸残基である請求項1～4の何れか1項記載のエステル樹脂。

[請求項6] 前記エステル樹脂中の残存グリコール量が1.5質量%以下である請求項1～5のいずれか1項記載のエステル樹脂。

[請求項7] 請求項1～6の何れか1項記載のエステル樹脂と、下記一般式(Ⅰ)



〔式(Ⅰ)中、Bはアリールモノカルボン酸残基または脂肪族モノカルボン酸残基であり、 G^2 はアルキレングリコール残基、オキシアルキレングリコール残基又はアリールグリコール残基であり、複数あるBは同一でも異なってもよい。〕

で表されるジエステル化合物を含有することを特徴とするエステル樹脂混合物。

[請求項8] 前記ジエステル化合物が、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコールまたはジプロピレングリコールと、安息香酸またはパラトルイル酸とのジエステルである請求項7記載のエステル樹脂混合物。

[請求項9] 前記エステル樹脂と、前記ジエステル化合物とを質量比〔エステル樹脂／ジエステル化合物〕で95／5～50／50となる範囲で含有する請求項7又は8記載のエステル樹脂混合物。

[請求項10] 請求項1～6のいずれか1項記載のエステル樹脂又は請求項7～9の何れか1項記載のエステル樹脂混合物からなることを特徴とする光学材料用樹脂の反可塑化剤。

[請求項11] 請求項10記載の反可塑化剤とセルロースエステル樹脂とを含有してなるセルロースエステル樹脂組成物であり、セルロースエステル樹脂100質量部に対して、前記反可塑化剤を1～30質量部含んでなることを特徴とするセルロースエステル樹脂組成物。

[請求項12] 請求項11記載のセルロースエステル樹脂組成物を含有することを特徴とする光学フィルム。

[請求項13] 偏光板保護用である請求項12記載の光学フィルム。

[請求項14] 請求項12又は13の光学フィルムを有することを特徴とする液晶

表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/031358

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08G63/181 (2006.01) i, C08K5/10 (2006.01) i, C08L67/02 (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)

Int. Cl. C08G63/181, C08K5/10, C08L67/02, G02B5/30, G02F1/1335

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019
Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-501926 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS & CO.)	1-6
A	20 January 2005, claims, examples & US 2002/0120094 A1, claims, examples & WO 2002/070451 A1 & EP 1363870 A1 & CA 2433029 A1	7-14
A	WO 2010/087219 A1 (ADEKA CORPORATION) 05 August 2010, & US 2011/0277664 A1 & EP 2392613 A1 & KR 10-2011-0113753 A	1-14
A	JP 2012-177017 A (DIC CORPORATION) 13 September 2012 (Family: none)	1-14
A	JP 2012-41435 A (FUJIFILM CORPORATION) 01 March 2012, & WO 2012/023561 A1	1-14



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
30.08.2019

Date of mailing of the international search report
10.09.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2019/031358
--

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2018/230122 A1 (DIC CORPORATION) 20 December 2018, & TW 201905029 A	1-14
P, A	WO 2018/230123 A1 (DIC CORPORATION) 20 December 2018, & TW 201905078 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G63/181(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L67/02(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 (IPC))

Int.Cl. C08G63/181, C08K5/10, C08L67/02, G02B5/30, G02F1/1335

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2005-501926 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2005.01.20, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2002/0120094 A1, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 2002/070451 A1 & EP 1363870 A1 & CA 2433029 A1	1-6 7-14
A	WO 2010/087219 A1 (株式会社ADEKA) 2010.08.05, & US 2011/0277664 A1 & EP 2392613 A1 & KR 10-2011-0113753 A	1-14
A	JP 2012-177017 A (DIC株式会社) 2012.09.13, (ファミリーなし)	1-14

☑ 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

30.08.2019

国際調査報告の発送日

10.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松元 洋

4 J

4166

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	JP 2012-41435 A (富士フイルム株式会社) 2012.03.01, & WO 2012/023561 A1	1-14
P, A	WO 2018/230122 A1 (D I C株式会社) 2018.12.20, & TW 201905029 A	1-14
P, A	WO 2018/230123 A1 (D I C株式会社) 2018.12.20, & TW 201905078 A	1-14