

(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/158934 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 1/10 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
C08L 57/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060076
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 29 日(29.03.2016)
- (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 2015-068845 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町 3 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 浮田 静(UKITA, Shizuka). 兵頭 信幸(HYODO, Nobuyuki). 橋爪 知弘(HASHIZUME, Tomohiro).
- (74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所(GOTO & CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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.
- (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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CELLULOSE ESTER RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: セルロースエステル樹脂組成物

(57) Abstract: The present invention provides a cellulose ester resin composition characterized by containing a cellulose ester and at least one selected from the group consisting of terpene resins and aromatic petroleum resins. The cellulose ester may be cellulose acetate having a degree of acetylation of 2.1-3.0. This cellulose ester resin composition prevents bleeding (bleed-out) of structural components, decreases water absorptivity (hygroscopicity), and has excellent moldability (especially film-forming property), it being possible in particular to reduce frame failure of liquid crystal displays when this cellulose ester resin is used as a structural material of a polarizer protective film.

(57) 要約: 本発明は、セルロースエステルと、テルペン系樹脂及び芳香族系石油樹脂からなる群より選択される少なくとも一種とを含有することを特徴とするセルロースエステル樹脂組成物を提供する。上記セルロースエステルは、アセチル置換度 2.1 以上 3.0 以下のセルロースアセテートであってもよい。本発明のセルロースエステル樹脂組成物は、構成成分のブリード（ブリードアウト）が生じにくく、吸水性（吸湿性）が低減され、かつ良好な成形性（特に成膜性）を有し、特に、偏光子保護フィルムの構成材料として使用することで液晶ディスプレイの額縁故障を低減できる。

WO 2016/158934 A1

明 細 書

発明の名称：セルロースエステル樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、セルロースエステルを含む樹脂組成物（セルロースエステル樹脂組成物）に関する。より詳しくは、特に、液晶ディスプレイ用の偏光子保護フィルムの構成材料として好ましく使用できるセルロースエステル樹脂組成物に関する。本願は、2015年3月30日に日本に出願した、特願2015-068845号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、液晶ディスプレイ用の偏光子保護フィルム等の光学フィルムには、主に、セルローストリアセテートの流延フィルムが使用されてきた。しかしながら、セルローストリアセレートフィルムは、偏光子保護フィルムとして液晶ディスプレイに組み込まれた後に、液晶ディスプレイの設置環境の湿度によりディスプレイのパネルの端面から浸入した水分を吸収しやすいため、この水分を吸収した部分の光学特性が変化し、画像表示上の欠陥、詳しくは、液晶ディスプレイの黒表示中に額縁状に明るくなる光漏れ故障を生じる。この現象自体は、額縁故障として知られている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] このため、偏光子保護フィルムの吸水性（吸湿性）を低減させることが検討されている。例えば、偏光子保護フィルムのベース樹脂であるセルロースエステル樹脂に、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオールと安息香酸とを反応させて得られるエステル化合物を添加して、耐透湿性を付与する手法が提案されている（特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2010/082411号

特許文献2：特開2003-096236号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、特許文献2に開示された方法では、偏光子保護フィルムの吸水性を十分に低減させることができず、また、上記エステル化合物の添加量を増量して吸水性をより低減しようとした場合には、上記エステル化合物がブリードしてしまうという問題が生じた。
- [0006] ところで、セルロースアセテート系樹脂は、一般に可塑剤の添加無しでは良好な可とう性を有する成形物を得ることが難しく、成形性（特に成膜性）に劣る。従って、従来は可塑剤の種類と量とを選択することによって、様々な物理的特性（強靱性、柔軟性、寸法安定性、耐水性、耐油性等）の改善が試みられてきた。しかしながら、従来のセルロースアセテート系樹脂においては、可塑剤を使用した場合であっても吸湿性を十分に低減することができず、また、寸法安定性にも劣る等の問題があった。また、吸湿性をより低くするために可塑剤を多く使用すると、ブリードするという問題があった。
- [0007] 従って、本発明の目的は、構成成分のブリード（ブリードアウト）が生じにくく、吸水性（吸湿性）が低減され、かつ良好な成形性（特に成膜性）を有し、特に偏光子保護フィルムの構成材料として使用することで液晶ディスプレイの額縁故障を低減できるセルロースエステル組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、セルロースエステルと特定の添加剤とを必須成分として含む樹脂組成物（セルロースエステル樹脂組成物）が、構成成分のブリードが生じにくく、吸水性（吸湿性）が低減され、かつ良好な成形性（特に成膜性）を有し、特に偏光子保護フィルムの構成材料として使用することで液晶ディスプレイの額縁故障を低減できることを見出し、本発明を完成させた。
- [0009] すなわち、本発明は、セルロースエステルと、テルペン系樹脂及び芳香族系石油樹脂からなる群より選択される少なくとも一種とを含有することを特

徴とするセルロースエステル樹脂組成物を提供する。

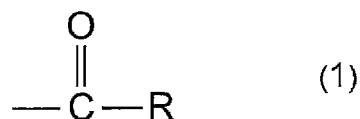
[0010] セルロースエステルは、アセチル置換度 2.1 以上 3.0 以下のセルロースアセテートであってもよい。

[0011] セルロースエステルは、アセチル置換度とプロピオニル置換度の和が 2.1 以上 3.0 以下のセルロースアセテートプロピオネートであってもよい。

[0012] セルロースエステルは、アセチル置換度とブチリル置換度の和が 2.1 以上 3.0 以下のセルロースアセテートブチレートであってもよい。

[0013] セルロースエステルは、セルロースアセテート又はセルロースアセテートアシレートであって、アセチル基の置換度 x 、下記式 (1)

[化1]



[式中、R は、炭素数 2 以上のアルキル基、不飽和結合を有するアルキル基、又は、置換若しくは無置換の芳香族基を示す。]

で表されるアシル基の置換度 y 、及び未置換度 z が、下記式 (a)、式 (b)、及び式 (c) を満たすセルロースエステルであってもよい。

$$2.1 \leq x \leq 3 \quad (a)$$

$$0 \leq y \leq 0.9 \quad (b)$$

$$z = 3 - x - y \quad (c)$$

[0014] R は炭素数 4 以上 21 以下のアルキル基であってもよい。

[0015] すなわち、本発明は以下に関する。

[1] セルロースエステルと、テルペン系樹脂及び芳香族系石油樹脂からなる群より選択される少なくとも一種とを含有することを特徴とするセルロースエステル樹脂組成物。

[0016] [2] セルロースエステルが、アセチル置換度 2.1 以上 3.0 以下のセルロースアセテートである前記 [1] に記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0017] [3] セルロースエステルが、アセチル置換度 2.4 以上 3.0 以下のセル

ロースアセテートである前記〔１〕に記載のセルロースエステル樹脂組成物。
。

[0018] 〔４〕セルロースエステルが、アセチル置換度２．８以上３．０以下のセルロースアセテートである前記〔１〕に記載のセルロースエステル樹脂組成物。
。

[0019] 〔５〕セルロースエステルが、アセチル置換度とプロピオニル置換度の和が２．１以上３．０以下のセルロースアセテートプロピオネートである前記〔１〕に記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0020] 〔６〕セルロースエステルが、アセチル置換度とプロピオニル置換度の和が２．５以上２．９以下のセルロースアセテートプロピオネートである前記〔１〕に記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0021] 〔７〕セルロースアセテートプロピオネートにおけるアセチル置換度が０を超え２．０以下である前記〔５〕又は〔６〕に記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0022] 〔８〕セルロースアセテートプロピオネートにおけるアセチル置換度が０．１以上１．０以下である前記〔５〕又は〔６〕に記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0023] 〔９〕セルロースアセテートプロピオネートにおけるプロピオニル置換度が０．１以上２．９以下である前記〔５〕～〔８〕の何れか１つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0024] 〔１０〕セルロースアセテートプロピオネートにおけるプロピオニル置換度が２．０以上２．８以下である前記〔５〕～〔８〕の何れか１つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0025] 〔１１〕セルロースエステルが、アセチル置換度とブチリル置換度の和が２．１以上３．０以下のセルロースアセテートブチレートである前記〔１〕に記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0026] 〔１２〕セルロースエステルが、アセチル置換度とブチリル置換度の和が２．５以上２．９以下のセルロースアセテートブチレートである前記〔１〕に

記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0027] [13] セルロースアセートブチレートにおけるアセチル置換度が0.1以上2.5以下である前記[11]又は[12]に記載のセルロースエステル樹脂組成物。

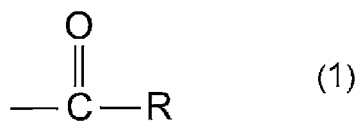
[0028] [14] セルロースアセートブチレートにおけるアセチル置換度が1.5以上2.2以下である前記[11]又は[12]に記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0029] [15] セルロースアセートブチレートにおけるブチリル置換度が0.1以上2.9以下である前記[11]～[14]の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0030] [16] セルロースアセートブチレートにおけるブチリル置換度が0.2以上1.0以下である前記[11]～[14]の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0031] [17] セルロースエステルが、セルロースアセート又はセルロースアセートアシレートであって、アセチル基の置換度 x 、下記式(1)

[化2]



[式中、Rは、炭素数2以上のアルキル基、不飽和結合を有するアルキル基、又は、置換若しくは無置換の芳香族基を示す。]

で表されるアシル基の置換度 y 、及び未置換度 z が、下記式(a)、式(b)、及び式(c)を満たすセルロースエステルである前記[1]に記載のセルロースエステル樹脂組成物。

$$2.1 \leq x \leq 3 \quad (a)$$

$$0 \leq y \leq 0.9 \quad (b)$$

$$z = 3 - x - y \quad (c)$$

[0032] [18] Rが炭素数4以上21以下のアルキル基である前記[17]に記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0033] [19] Rが炭素数4以上21以下の直鎖又は分岐鎖状アルキル基である前記[17]に記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0034] [20] Rが炭素数8以上21以下の直鎖又は分岐鎖状アルキル基である前記[17]に記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0035] [21] Rが炭素数10以上21以下の直鎖又は分岐鎖状アルキル基である前記[17]に記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0036] [22] アセチル基の置換度 x が、下記式(a1)を満たす前記[17]～[21]の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

$$2.1 \leq x \leq 2.9 \quad (a1)$$

[0037] [23] アセチル基の置換度 x が、下記式(a2)を満たす前記[17]～[21]の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

$$2.1 \leq x \leq 2.7 \quad (a2)$$

[0038] [24] Rが炭素数8以上の直鎖又は分岐鎖状アルキル基であり、アセチル基の置換度 x が、2.2以上である前記[17]～[23]の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0039] [25] Rが炭素数10以上21以下の直鎖又は分岐鎖状アルキル基であり、アセチル基の置換度 x が、下記式(a3)を満たす前記[17]～[23]の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

$$2.2 \leq x \leq 2.7 \quad (a3)$$

[0040] [26] 式(1)で表されるアシル基の置換度 y が、下記式(b1)を満たす前記[17]～[25]の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

$$0.1 \leq y \leq 0.9 \quad (b1)$$

[0041] [27] 式(1)で表されるアシル基の置換度 y が、下記式(b2)を満たす前記[17]～[25]の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

$$0.2 \leq y \leq 0.8 \quad (b2)$$

[0042] [28] セルロースエステルが、セルロースアセテート、セルロースアセテ

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ラウレート、セルロースアセテートステアレート、及びセルロースアセテートベンゾエートからなる群から選ばれる少なくとも1種である前記〔1〕～〔27〕の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0043] 〔29〕セルロースエステルの重合度が150以上400以下である前記〔1〕～〔28〕の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0044] 〔30〕セルロースエステルの重量平均分子量 (M_w) が30000以上300000以下である前記〔1〕～〔29〕の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0045] 〔31〕セルロースエステルの重量平均分子量 (M_w) が60000以上200000以下である前記〔1〕～〔29〕の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0046] 〔32〕セルロースエステルの分子量分散度 (M_w/M_n) が1.5以上4以下である前記〔1〕～〔31〕の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0047] 〔33〕セルロースエステルの分子量分散度 (M_w/M_n) が2以上3以下である前記〔1〕～〔31〕の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0048] 〔34〕セルロースエステルの含有量（配合量）が、セルロースエステル樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、40重量%以上98重量%以下である前記〔1〕～〔33〕の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0049] 〔35〕セルロースエステルの含有量（配合量）が、セルロースエステル樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、50重量%以上95重量%以下である前記〔1〕～〔33〕の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0050] 〔36〕セルロースエステルの含有量（配合量）が、セルロースエステル樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、60重量%以上90重量%以下

である前記〔１〕～〔３３〕の何れか１つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0051] 〔３７〕テルペン系樹脂が、テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、芳香族変性水添テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、及び水添テルペンフェノール樹脂からなる群から選ばれる少なくとも１種である前記〔１〕～〔３６〕の何れか１つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0052] 〔３８〕テルペン系樹脂が、芳香族変性テルペン樹脂、芳香族変性水添テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、及び水添テルペンフェノール樹脂からなる群から選ばれる少なくとも１種である前記〔１〕～〔３６〕の何れか１つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0053] 〔３９〕テルペン系樹脂が、テルペンフェノール樹脂、及び芳香族変性水添テルペン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも１種である前記〔１〕～〔３６〕の何れか１つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0054] 〔４０〕テルペン系樹脂の重量平均分子量が、５００以上２０００以下である前記〔１〕～〔３９〕の何れか１つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0055] 〔４１〕テルペン系樹脂の重量平均分子量が、６００以上１８００以下である前記〔１〕～〔３９〕の何れか１つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0056] 〔４２〕芳香族系石油樹脂が、Ｃ９系石油樹脂、Ｃ９系石油樹脂の水素添加物、及びＣ９系石油樹脂の変性物からなる群から選ばれる少なくとも１種である前記〔１〕～〔４１〕の何れか１つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

[0057] 〔４３〕芳香族系石油樹脂が、Ｃ９系石油樹脂、及びフェノール変性Ｃ９系石油樹脂（フェノール類で変性したＣ９系石油樹脂）からなる群から選ばれる少なくとも１種である前記〔１〕～〔４１〕の何れか１つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。

- [0058] [44] テルペン系樹脂及び芳香族系石油樹脂からなる群より選択される少なくとも一種の含有量（配合量）が、セルロースエステル樹脂組成物の全量（100重量％）に対して、1重量％以上60重量％以下である前記[1]～[43]の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。
- [0059] [45] テルペン系樹脂及び芳香族系石油樹脂からなる群より選択される少なくとも一種の含有量（配合量）が、セルロースエステル樹脂組成物の全量（100重量％）に対して、5重量％以上50重量％以下である前記[1]～[43]の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。
- [0060] [46] テルペン系樹脂及び芳香族系石油樹脂からなる群より選択される少なくとも一種の含有量（配合量）が、セルロースエステル樹脂組成物の全量（100重量％）に対して、15重量％以上40重量％以下である前記[1]～[43]の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。
- [0061] [47] セルロースエステルの全量100重量部に対するテルペン系樹脂及び芳香族系石油樹脂からなる群より選択される少なくとも一種の割合が、5重量部以上100重量部以下である前記[1]～[46]の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。
- [0062] [48] セルロースエステルの全量100重量部に対するテルペン系樹脂及び芳香族系石油樹脂からなる群より選択される少なくとも一種の割合が、15重量部以上80重量部以下である前記[1]～[46]の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。
- [0063] [49] セルロースエステルの全量100重量部に対するテルペン系樹脂及び芳香族系石油樹脂からなる群より選択される少なくとも一種の割合が、25重量部以上60重量部以下である前記[1]～[46]の何れか1つに記載のセルロースエステル樹脂組成物。
- [0064] [50] 前記[1]～[49]の何れかに記載のセルロースエステル樹脂組成物から形成された成形品。
- [0065] [51] 前記[1]～[49]の何れかに記載のセルロースエステル樹脂組成物から形成されたフィルム。

[0066] [52] 偏光子保護フィルムである前記[51]に記載のフィルム。

発明の効果

[0067] 本発明のセルロースエステル樹脂組成物は上記構成を有するため、構成成分のブリードが生じにくく、吸水性（吸湿性）が低減されており、良好な成形性（特に成膜性）を有する。このため、本発明のセルロースエステル樹脂組成物は特に偏光子保護フィルムの構成材料として好ましく使用でき、本発明のセルロースエステル樹脂組成物より形成した偏光子保護フィルムを用いることによって、液晶ディスプレイにおける額縁故障が低減される。

発明を実施するための形態

[0068] <セルロースエステル樹脂組成物>

本発明のセルロースエステル樹脂組成物は、セルロースエステルと、テルペン系樹脂及び芳香族系石油樹脂からなる群より選択される少なくとも一種とを必須成分として含有する組成物（樹脂組成物）である。本発明のセルロースエステル樹脂組成物は、上述の必須成分以外の成分（任意の成分）を含有していてもよい。なお、本明細書において、本発明のセルロースエステル樹脂組成物の必須成分であるセルロースエステルを「成分A」と称する場合があります。テルペン系樹脂及び芳香族系石油樹脂からなる群より選択される少なくとも一種を「成分B」と称する場合がある。

[0069] [セルロースエステル（成分A）]

本発明のセルロースエステル樹脂組成物の必須成分であるセルロースエステル（成分A）としては、公知乃至慣用のセルロースエステルを使用することができ、特に限定されないが、例えば、セルロースアセテート（酢酸セルロース）、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロース混合アシレート（例えば、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等のセルロースアセテート C_{2-30} アシレート等）等の有機酸エステル；硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロース等の無機酸エステル；硝酸酢酸セルロース等の有機酸無機酸混酸エステル等が挙げられる。なお、上記セルロースアセテートには、セルローストリアセター

ト（アセチル置換度 2.6～3）、セルロースジアセテート（アセチル置換度 2 以上 2.6 未満）、セルロースモノアセテートが含まれる。

[0070] 中でも、成分 A としては、有機酸エステル（セルロース有機酸エステル）が好ましく、特に、樹脂組成物の光学特性及び機械特性の観点から、セルロースアセテート、セルロース混合アシレート（特に、セルロースアセテートアシレート）が好ましい。

[0071] セルロースアセテートとしては、特に、成分 B との相溶性、樹脂組成物の光学特性の観点から、アセチル置換度 2.1～3.0（2.1 以上 3.0 以下）のセルロースアセテートが好ましく、より好ましくはアセチル置換度 2.4～3.0 のセルロースアセテート、さらに好ましくはアセチル置換度 2.8～3.0 のセルロースアセテートである。

[0072] なお、セルロースアセテートのアセチル置換度は、ASTM: D-817-91（セルロースアセテート等の試験方法）における酢化度の測定法に準じて求めた酢化度を次式で換算することにより求められる。これは、最も一般的なセルロースアセテートの置換度の求め方である。

$$DS = 162.14 \times AV \times 0.01 / (60.052 - 42.037 \times AV \times 0.01)$$

DS：アセチル置換度

AV：酢化度（％）

まず、乾燥したセルロースアセテート（試料）500mg を精秤し、超純水とアセトンとの混合溶媒（容量比 4：1）50ml に溶解した後、0.2N-水酸化ナトリウム水溶液 50ml を添加し、25℃で 2 時間ケン化する。次に、0.2N-塩酸 50ml を添加し、フェノールフタレインを指示薬として、0.2N-水酸化ナトリウム水溶液（0.2N-水酸化ナトリウム規定液）で、脱離した酢酸量を滴定する。また、同様の方法によりブランク試験（試料を用いない試験）を行う。そして、下記式にしたがって AV（酢化度）（％）を算出する。

$$AV (\%) = (A - B) \times F \times 1.201 / \text{試料重量 (g)}$$

A : 0.2 N-水酸化ナトリウム規定液の滴定量 (m l)

B : ブランクテストにおける 0.2 N-水酸化ナトリウム規定液の滴定量 (m l)

F : 0.2 N-水酸化ナトリウム規定液のファクター

[0073] セルロースアセテートのアセチル置換度は、上記滴定法のほか、 ^{13}C -NMR、 ^1H -NMRにより測定することもできる。

[0074] なお、アセチル置換度とは、セルロースの繰返し単位（グルコピラノース単位）あたりの水酸基（2位、3位、及び6位の水酸基）の水素原子を置換するアセチル基の数（平均値）を示す。プロピオニル置換度等のその他のアシル基の置換度も同様であり、これらその他のアシル基の置換度についてもそれぞれ、ASTM : D-817-91に準ずる方法や、 ^{13}C -NMR、 ^1H -NMRにより測定できる。

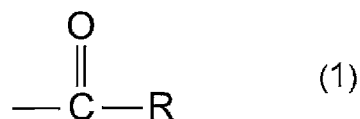
[0075] セルロース混合アシレートとしては、セルロースアセテートプロピオネートを好ましく使用できる。特に、成分Bとの相溶性、樹脂組成物の光学特性の観点から、アセチル置換度とプロピオニル置換度の和が2.1～3.0のセルロースアセテートプロピオネートが好ましく、より好ましくは上記和が2.5～2.9のセルロースアセテートプロピオネートである。セルロースアセテートプロピオネートにおけるアセチル置換度は、特に限定されないが、0を超え2.0以下が好ましく、より好ましくは0.1～1.0である。また、セルロースアセテートプロピオネートにおけるプロピオニル置換度は、特に限定されないが、0.1～2.9が好ましく、より好ましくは2.0～2.8である。アセチル置換度及びプロピオニル置換度を上記範囲に制御することにより、成分Bとの相溶性がより高くなり、樹脂組成物の光学特性がいっそう向上する傾向がある。

[0076] また、セルロース混合アシレートとしては、セルロースアセテートブチレートも好ましく使用できる。特に、成分Bとの相溶性、樹脂組成物の光学特性の観点から、アセチル置換度とブチリル置換度の和が2.1～3.0のセルロースアセテートブチレートが好ましく、より好ましくは上記和が2.5

～2.9のセルロースアセテートブチレートである。セルロースアセテートブチレートにおけるアセチル置換度は、特に限定されないが、0.1～2.5が好ましく、より好ましくは1.5～2.2である。また、セルロースアセテートブチレートにおけるブチリル置換度は、特に限定されないが、0.1～2.9が好ましく、より好ましくは0.2～1.0である。アセチル置換度及びブチリル置換度を上記範囲に制御することにより、成分Bとの相溶性がより高くなり、樹脂組成物の光学特性がいっそう向上する傾向がある。

[0077] また、成分Aとしては、セルロースアセテート又はセルロースアセテートアシレートであって、アセチル基の置換度（アセチル置換度） x 、下記式（1）で表されるアシル基の置換度 y 、及び未置換度 z （セルロースの繰返し単位あたりの未置換の水酸基の平均値）が、下記式（a）、式（b）、及び式（c）を満たすセルロースエステルを好ましく使用できる。

[化3]



$$2.1 \leq x \leq 3 \quad (a)$$

$$0 \leq y \leq 0.9 \quad (b)$$

$$z = 3 - x - y \quad (c)$$

[0078] 式（1）中、Rは、炭素数2以上のアルキル基、不飽和結合を有するアルキル基、又は、置換若しくは無置換の芳香族基を示す。炭素数2以上のアルキル基は、直鎖、分岐鎖、環状のいずれであってもよく、例えば、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、イソブチル基、 n -ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、 n -ヘキシル基、2-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2-メチルペンタン-3-イル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基、ラウリル基、ミリスチル基、セチル基、ステアリル基等の直鎖又は分岐鎖状アルキル基（例えば、炭

素数 2～30 の直鎖又は分岐鎖状アルキル基等) ; シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基等の環状アルキル基 (例えば、炭素数 3～20 の環状アルキル基等) 等が挙げられる。上述の不飽和結合を有するアルキル基としては、上述のアルキル基の鎖中に二重結合等の不飽和結合を少なくとも 1 個有する基が挙げられ、例えば、アルケニル基 (例えば、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、ノナニル基、デセニル基等)、アルカジエニル基 (例えば、1, 3-ブタジエニル基、2, 4-ブタジエニル基、2, 3-ジメチルー 1, 3-ブタジエニル基等)、アルカトリエニル基等が挙げられる。上述の芳香族基としては、アリール基 (例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基等の炭素数 6～14 のアリール基等)、アラルキル基 (例えば、ベンジル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルプロピル基、3-ナフチルプロピル基等の炭素数 7～12 のアラルキル基等) の芳香族炭化水素基 ; フリル基、チエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基等が挙げられる。なお、上述の芳香環基が有していてもよい置換基としては、例えば、炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、アルキレンジオキシ基、アミノ基、置換アミノ基、ヒドラジノ基、シアノ基、ニトロ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシ基、スルホニルアミノ基、スルホ基、リン酸アミド基、置換シリル基等が挙げられる。なお、上記芳香族基における置換基の置換位置は、特に限定されないが、例えば、芳香環 (芳香族炭化水素環、芳香族複素環) を構成する炭素原子に結合した水素原子と置換するものであってもよい。

[0079] 特に、式 (1) における R としては、成分 B との相溶性、樹脂組成物の光学特性及び機械特性、吸水性の観点から、炭素数 4～21 のアルキル基が好

ましく、より好ましくは炭素数4～21の直鎖又は分岐鎖状アルキル基である。特に吸水性の低減を重視する場合には、炭素数8～21の直鎖又は分岐鎖状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数10～21の直鎖又は分岐鎖状アルキル基である。

[0080] 上記式(1)で表される基を有するセルロースエステルは、式(1)で表される基を一種のみ有するものであってもよいし、式(1)で表される基を二種以上有するものであってもよい。

[0081] 上記式(a)は、アセチル置換度(x)が2.1～3であることを示す。上記セルロースエステルが式(1)で表される基(アシル基)を有する場合、xは、2.1～2.9が好ましく、より好ましくは2.1～2.7である。特に、式(1)におけるRが炭素数8以上の直鎖又は分岐鎖状アルキル基(例えば、炭素数10～21の直鎖又は分岐鎖状アルキル基)の場合には、xは、樹脂組成物の光学特性の観点で、2.2以上(例えば、2.2～2.7)であることが好ましい。

[0082] 上記式(b)は、式(1)で表される基の置換度(y)が0～0.9であることを示す。上記セルロースエステルが式(1)で表される基を有する場合、yは、0.1～0.9が好ましく、より好ましくは0.2～0.8である。

[0083] 上記セルロースエステル(セルロースアセテート又はセルロースアセテートアシレート)としては、より具体的には、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ラウレート、セルロースアセテートステアレート、セルロースアセテートベンゾエート等が挙げられる。

[0084] 成分Aの重合度(あるいは、粘度平均重合度)は、特に限定されないが、成分Bとの相溶性の観点で、150～400が好ましい。成分Aの重合度は、サイズ排除クロマトグラフィー分析(GPC-光散乱法)により求められる。

[0085] 成分Aの重量平均分子量(M_w)は、特に限定されないが、樹脂組成物の

成形性（例えば、成膜性等）及び機械特性等の点から、30000～300000が好ましく、より好ましくは60000～200000である。また、成分Aの分子量分散度（ M_w/M_n ）は、特に限定されないが、1.5～4が好ましく、より好ましくは2～3である。成分Aの重量平均分子量（ M_w ）、数平均分子量（ M_n ）、及び分子量分散度（ M_w/M_n ）は、高速液体クロマトグラフィーを用いて公知の方法で求められる。

[0086] 本発明のセルロースエステル樹脂組成物において成分Aは、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。また、成分Aは、周知慣用の方法により製造して得ることもできるし、市販品を入手することも可能である。

[0087] 本発明のセルロースエステル樹脂組成物における成分Aの含有量（配合量）は、特に限定されないが、セルロースエステル樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、40～98重量%が好ましく、より好ましくは50～95重量%、さらに好ましくは60～90重量%である。成分Aの含有量を40重量%以上とすることにより、樹脂組成物の光学特性及び機械特性がより向上する傾向がある。一方、成分Aの含有量を98重量%以下とすることにより、樹脂組成物の吸水性がより低減し、成形性（特に成膜性）がより向上する傾向がある。

[0088] [テルペン系樹脂及び芳香族系石油樹脂からなる群より選択される少なくとも一種（成分B）]

本発明のセルロースエステル樹脂組成物における成分Bは、上述のように、テルペン系樹脂及び芳香族系石油樹脂からなる群より選択される少なくとも一種の成分である。成分Bは、成分Aとの相溶性が良好であり、ブリードを生じさせることなく、樹脂組成物の吸水性（吸湿性）を効率的に低減させることができ、さらに、その成形性（特に成膜性）を効率的に向上させることができる。

[0089] （テルペン系樹脂）

上記テルペン系樹脂としては、公知乃至慣用のテルペン系樹脂を使用する

ことができ、特に限定されないが、例えば、テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、芳香族変性水添テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、水添テルペンフェノール樹脂等が挙げられる。

[0090] 上記テルペン樹脂としては、例えば、モノテルペン（例えば、 α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテン、リモネン、カンフェン等）、セスキテルペン（例えば、ファルネセン、セドレン等）、ジテルペン（例えば、アビエチン酸等）、セステルテルペン、トリテルペン、テトラテルペン等のテルペン類の重合物が挙げられる。なお、上記テルペン樹脂は、テルペン類の単独重合物（単独重合体）、共重合物（共重合体）のいずれであってもよい。上記テルペン樹脂としては、例えば、商品名「YSレジンPX」（ヤスハラケミカル（株）製）等の市販品を入手可能である。

[0091] 上記水添テルペン樹脂としては、例えば、上述のテルペン樹脂を水素添加（水添）して得られるものが挙げられる。上記水添テルペン樹脂における水素添加の程度（水添率）は、特に限定されず、適宜選択可能である。上記水添テルペン樹脂としては、例えば、商品名「クリアロンP」（ヤスハラケミカル（株）製）等の市販品を入手可能である。

[0092] 上記芳香族変性テルペン樹脂としては、例えば、テルペン類と、芳香族ビニル化合物（例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルフェノール、インデン等）とを共重合させて得られるものが挙げられる。上記芳香族変性テルペン樹脂のモノマー成分としてのテルペン類、芳香族ビニル化合物は、それぞれ、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。上記芳香族変性テルペン樹脂としては、例えば、商品名「YSレジンTO」、「YSレジンTR」（以上、ヤスハラケミカル（株）製）等の市販品を入手可能である。

[0093] 上記芳香族変性水添テルペン樹脂としては、例えば、上述の芳香族変性テルペン樹脂を水素添加（水添）して得られるものが挙げられる。上記芳香族変性水添テルペン樹脂における水素添加の程度（水添率）は、特に限定されず、適宜選択可能である。上記芳香族変性水添テルペン樹脂としては、例え

ば、商品名「クリアロンM」、「クリアロンK」（以上、ヤスハラケミカル（株）製）等の市販品を入手可能である。

[0094] 上記テルペンフェノール樹脂としては、例えば、テルペン類とフェノール類（例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン、メトキシフェノール、ブromoフェノール、ビスフェノールA、ナフトール、メチルナフトール、ジヒドロキシナフタレン等）とを共重合させて得られるものが挙げられる。上記テルペンフェノール樹脂のモノマー成分としてのテルペン類、フェノール類は、それぞれ、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。上記テルペンフェノール樹脂としては、例えば、商品名「YSポリスターU」、「YSポリスターT」、「YSポリスターS」、「YSポリスターG」、「YSポリスターN」、「YSポリスターTH」（以上、ヤスハラケミカル（株）製）等の市販品を入手可能である。

[0095] 上記水添テルペンフェノール樹脂としては、例えば、上述のテルペンフェノール樹脂を水素添加（水添）して得られるものが挙げられる。上記水添テルペンフェノール樹脂における水素添加の程度（水添率）は、特に限定されず、適宜選択可能である。上記水添テルペンフェノール樹脂としては、例えば、商品名「YSポリスターUH」（ヤスハラケミカル（株）製）等の市販品を入手可能である。

[0096] 中でも、テルペン系樹脂としては、成分A（特に、好ましいものとして上述した成分A）との相溶性の観点で、芳香族変性テルペン樹脂、芳香族変性水添テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、水添テルペンフェノール樹脂が好ましく、より好ましくはテルペンフェノール樹脂、芳香族変性水添テルペン樹脂である。

[0097] 上記テルペン系樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、500～2000が好ましく、より好ましくは600～1800である。重量平均分子量を上記範囲とすることにより、樹脂組成物からのブリードがいっそう抑制され、また、樹脂組成物の光学特性（例えば、透明性）がより向上する傾

向がある。なお、上記重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより測定される標準ポリスチレン換算の分子量から算出される。

[0098] 本発明のセルロースエステル樹脂組成物においてテルペン系樹脂は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0099] (芳香族系石油樹脂)

上記芳香族系石油樹脂は、分解油留分のうちC9留分（例えば、ビニルトルエン、インデン等）を主要なモノマーとして重合（単独重合又は共重合）して得られる樹脂（「C9系石油樹脂」と称する場合もある）、当該樹脂を水素添加したもの、又は上記樹脂の変性物である。上記C9系石油樹脂としては、例えば、C5留分（例えば、ペンタン、イソプレン、シクロペンタジエン等）とC9留分との共重合樹脂も使用できる。上記C9系石油樹脂としては、例えば、商品名「ペトロジン」（三井化学（株）製）、商品名「ペトライト」（ミクニ化学（株）製）、商品名「日石ネオポリマー」（JX日鉱日石エネルギー（株）製）、商品名「ペトコール」、「ペトロタック」（以上、東ソー（株）製）等の市販品が入手可能である。

[0100] 上述のように、上記芳香族系石油樹脂としては、上記C9系石油樹脂を水素添加（水添）して得られる水添石油樹脂も使用できる。上記水添石油樹脂における水素添加の程度（水添率）は、特に限定されず、適宜選択可能である。上記水添石油樹脂としては、例えば、商品名「アルコンP」、「アルコンM」（以上、脂環族飽和炭化水素樹脂、荒川化学（株）製）等の市販品が入手可能である。

[0101] また、上記芳香族系石油樹脂としては、上記C9系石油樹脂を変性したもの（変性石油樹脂）も使用できる。上記変性石油樹脂としては、例えば、不飽和脂環式化合物で変性したC9系石油樹脂、水酸基を有する化合物で変性したC9系石油樹脂、不飽和カルボン酸化合物で変性したC9系石油樹脂等が挙げられる。

- [0102] 上記不飽和脂環式化合物としては、例えば、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、シクロペンタジエン／メチルシクロペンタジエン共二量化物等が挙げられる。C 9 系石油樹脂の変性に用いる不飽和脂環式化合物の量は特に限定されず、適宜選択可能である。不飽和脂環式化合物で変性したC 9 系石油樹脂としては、例えば、商品名「日石ネオポリマー 1 3 0 S」（ジシクロペンタジエン変性C 9 系石油樹脂、J X日鉱日石エネルギー（株）製）等の市販品が入手可能である。
- [0103] 上記水酸基を有する化合物としては、例えば、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、2-メチル-2-プロパノール、シクロヘキサノール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、グリセリン等）やフェノール類（例えば、上述のフェノール類等）等が挙げられる。C 9 系石油樹脂の変性に用いる水酸基を有する化合物の量は特に限定されず、適宜選択可能である。水酸基を有する化合物で変性したC 9 系石油樹脂としては、例えば、商品名「日石ネオポリマー E - 1 3 0」（J X日鉱日石エネルギー（株）製）等の市販品が入手可能である。
- [0104] 上記不飽和カルボン酸化合物としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、アクリル酸、メタクリル酸、シトラコン酸等が挙げられる。C 9 系石油樹脂の変性に用いる不飽和カルボン酸化合物の量は特に限定されず、適宜選択可能である。不飽和カルボン酸化合物で変性したC 9 系石油樹脂としては、例えば、商品名「ネオポリマー 1 6 0」（J X日鉱日石エネルギー（株）製）等の市販品が入手可能である。
- [0105] 中でも、芳香族系石油樹脂としては、成分 A（特に、好ましいものとして上述した成分 A）との相溶性の観点で、C 9 系石油樹脂、フェノール変性C 9 系石油樹脂（フェノール類で変性したC 9 系石油樹脂）が好ましい。
- [0106] 本発明のセルロースエステル樹脂組成物において芳香族系石油樹脂は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることも

もできる。

[0107] なお、本発明のセルロースエステル樹脂組成物は、成分Bとして、テルペン系樹脂と芳香族系石油樹脂のいずれか一方のみを有していてもよいし、テルペン系樹脂と芳香族系石油樹脂との両方を有していてもよい。

[0108] 本発明のセルロースエステル樹脂組成物における成分Bの含有量（配合量）は、特に限定されないが、セルロースエステル樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、1～60重量%が好ましく、より好ましくは5～50重量%、さらに好ましくは15～40重量%である。成分Bの含有量を1重量%以上とすることにより、樹脂組成物の吸水性（吸湿性）がいっそう低減し、成形性（特に成膜性）がより向上する傾向がある。一方、成分Bの含有量を60重量%以下とすることにより、樹脂組成物の光学特性及び機械物性がより向上する傾向がある。

[0109] 本発明のセルロースエステル樹脂組成物に含まれる成分Aの全量100重量部に対する成分Bの割合は、特に限定されないが、5～100重量部が好ましく、より好ましくは15～80重量部、さらに好ましくは25～60重量部である。成分Bの割合を5重量部以上とすることにより、樹脂組成物の吸水性（吸湿性）がいっそう低減し、成形性（特に成膜性）がより向上する傾向がある。一方、成分Bの含有量を100重量部以下とすることにより、樹脂組成物の光学特性及び機械物性がより向上する傾向がある。

[0110] 本発明のセルロースエステル樹脂組成物（100重量%）における成分Aと成分Bの総量の割合は、樹脂組成物の光学特性及び機械特性の観点で、特に限定されないが、70重量%以上（例えば、70～100重量%）が好ましく、より好ましくは80重量%以上（例えば、80～98重量%）、さらに好ましくは90重量%以上である。

[0111] [その他の成分]

本発明のセルロースエステル樹脂組成物は、上述の成分A及び成分B以外のその他の成分を含んでいてもよい。その他の成分としては、例えば、可塑剤、無機粉体、熱安定剤、劣化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、溶剤等の慣

用の添加剤が挙げられる。これらその他の成分のそれぞれの含有量は、特に限定されないが、セルロースエステル樹脂組成物の全量（１００重量％）に対して、１０重量％以下（例えば、０．１～１０重量％）が好ましく、より好ましくは５重量％以下（例えば、０．５～５重量％）である。

[0112] 本発明のセルロースエステル樹脂組成物は、周知慣用の製造方法により製造することができ、例えば、成分Ａ、成分Ｂ、及び必要に応じてその他の成分を、必要に応じて加熱しながら、湿式又は乾式で混合することにより製造できる。より詳しくは、例えば、上述の成分Ａ及び成分Ｂ等を溶剤存在下で混合し（例えば、溶液や分散液等の形態で混合し）、さらに必要に応じて溶剤を除去することによって、本発明のセルロースエステル樹脂組成物を製造できる。溶剤としては、成分Ａや成分Ｂの種類等に応じて公知乃至慣用の溶媒から適宜選択でき、特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、メチルｔ-ブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の鎖状又は環状エーテル；Ｎ，Ｎ-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、Ｎ-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。また、例えば、上述の成分Ａ及び成分Ｂ等を、二軸押出機、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、ニーダー等を用いて混合（例えば、熔融混合）することによっても、本発明のセルロースエステル樹脂組成物を製造できる。

[0113] 本発明のセルロースエステル樹脂組成物の含水率（平衡含水率）は、特に限定されないが、１．８重量％未満（例えば、０重量％以上、１．８重量％未満）が好ましく、より好ましくは１．０重量％未満、さらに好ましくは０．２重量％未満である。含水率を１．８重量％未満とすることにより、例えば、偏光子保護フィルムの構成材料として使用した場合の液晶ディスプレイの額縁故障がいっそう低減される傾向がある。なお、上記含水率は、実施例

に記載の方法により測定される値である。

[0114] 本発明のセルロースエステル樹脂組成物の用途は特に限定されず、例えば、各種成形品として使用できる。本発明のセルロースエステル樹脂組成物の成形品は、例えば、OA・家電機器分野、電気・電子分野、通信機器分野、サニタリー分野、自動車等の輸送車両分野、家具・建材等の住宅関連分野、雑貨分野等の各パーツ、ハウジング、ケーシング、筐体等の各種用途に使用できる。上記成形品の形状や形態は、特に限定されず、フィルム状（シート状を含む）、板状、繊維状等のいずれであってもよい。成形方法も特に限定されず、公知乃至慣用の方法が適用可能である。

[0115] 本発明のセルロースエステル樹脂組成物をフィルム状の成形品とすることにより、例えば、光学フィルム（特に、偏光子保護フィルム）として好ましく使用できる。上記光学フィルム（特に、偏光子保護フィルム）の厚みは、特に限定されず、例えば、0.1～2000 μ mの範囲から適宜選択可能である。上記光学フィルムは、例えば、ソルベントキャスト法（流延法）により製造できる。上記光学フィルムを偏光子保護フィルムとして使用して偏光板（偏光子と偏光子保護フィルムとを少なくとも有する偏光板）が得られる。当該偏光板を用いて製造される液晶ディスプレイは、上記偏光子保護フィルムの構成材料として本発明のセルロースエステル樹脂組成物を用いているため、額縁故障の発生が低減され、優れた品質を有する。

実施例

[0116] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、表1における「－」は、当該成分の配合を行わなかったことを意味する。

[0117] 実施例では、下記のセルロースエステルを使用した。

（1）アセチル置換度が2.9のセルロースアセテート：（株）ダイセル製、LT-55

（2）アセチル置換度が2.5のセルロースアセテート：従来公知の方法により合成したもの

- (3) アセチル置換度が2.4のセルロースアセテート：(株)ダイセル製、L-50
- (4) アセチル置換度が2.2のセルロースアセテート：(株)ダイセル製、LM-80
- (5) セルロースアセテートプロピオネート：イーストマン社製、CAP-482-0.5
- (6) セルロースアセテートブチレート：イーストマン社製、CAB-171-15
- (7) セルロースアセテートラウレート（アセチル置換度2.4、ラウリル置換度0.6）：合成例1により合成したもの
- (8) セルロースアセテートベンゾエート（アセチル置換度2.4、ベンゾイル置換度0.6）：合成例2により合成したもの
- (9) セルロースアセテートステアレート（アセチル置換度2.4、ステアリル置換度0.6）：合成例3により合成したもの
- (10) セルロースアセテートステアレート（アセチル置換度2.2、ステアリル置換度0.7）：合成例4により合成したもの

[0118] 合成例1

[セルロースアセテートラウレート（アセチル置換度2.4、ラウリル置換度0.6）の合成]

攪拌機及び冷却管を備えた3L丸底フラスコに、ピリジン1600gを入れ、攪拌を開始した。ここに、(株)ダイセル製の酢酸セルロース〔商品名L-50、アセチル置換度2.4の酢酸セルロースを105℃で2時間乾燥し、水分量を0.5重量%以下としたもの〕275g(1.04mol)を加え、シリコーン油浴で60℃まで昇温し、溶解するまで攪拌した。攪拌を継続しながら、ラウリン酸クロリド〔東京化成工業(株)製、商品コードD0972〕260g(1.19mol)を60分かけて滴下した後、80℃に昇温し、4時間攪拌を継続した。その後、得られた反応混合物にメタノールを加え、沈澱を形成させた。脱液したウェットケーキを60℃のエタノー

ルで洗浄し、セルロースアセテートラウレートを得た。

[0119] 合成例 2

[セルロースアセテートベンゾエート（アセチル置換度 2.4、ベンゾイル置換度 0.6）の合成]

攪拌機及び冷却管を備えた 3 L 丸底フラスコに、ピリジン 1600 g を入れ、攪拌を開始した。ここに、（株）ダイセル製の酢酸セルロース〔商品名 L-50、アセチル置換度 2.4 の酢酸セルロースを 105℃で 2 時間乾燥し、水分量を 0.5 重量%以下としたもの〕275 g（1.04 mol）を加え、シリコーン油浴で 60℃まで昇温し、溶解するまで攪拌した。攪拌を継続しながら、塩化ベンゾイル〔東京化成工業（株）製、商品コード B0105〕167 g（1.19 mol）を 60 分かけて滴下した後、80℃に昇温し、4 時間攪拌を継続した。その後、得られた反応混合物にメタノールを加え、沈澱を形成させた。脱液したウェットケーキを 60℃のエタノールで洗浄し、セルロースアセテートベンゾエートを得た。

[0120] 合成例 3

[セルロースアセテートステアレート（アセチル置換度 2.4、ステアリル置換度 0.6）の合成]

攪拌機及び冷却管を備えた 3 L 丸底フラスコに、ピリジン 1600 g を入れ、攪拌を開始した。ここに、（株）ダイセル製の酢酸セルロース〔商品名 L-50、アセチル置換度 2.4 の酢酸セルロースを 105℃で 2 時間乾燥し、水分量を 0.5 重量%以下としたもの〕275 g（1.04 mol）を加え、シリコーン油浴で 60℃まで昇温し、溶解するまで攪拌した。攪拌を継続しながら、ステアリン酸クロリド〔東京化成工業（株）製、商品コード S0404〕360 g（1.19 mol）を 60 分かけて滴下した後、80℃に昇温し、4 時間攪拌を継続した。その後、得られた反応混合物にメタノールを加え、沈澱を形成させた。脱液したウェットケーキを 60℃のエタノールで洗浄し、セルロースアセテートステアレート 370 g を得た。

[0121] 合成例 4

[セルロースアセテートステアレート（アセチル置換度 2.2、ステアリル置換度 0.7）の合成]

攪拌機及び冷却管を備えた 3 L 丸底フラスコに、ピリジン 1600 g を入れ、攪拌を開始した。ここに、（株）ダイセル製の酢酸セルロース〔商品名 LM-80、アセチル置換度 2.2 の酢酸セルロースを 105℃で 2 時間乾燥し、水分量を 0.5 重量%以下としたもの〕265 g（1.04 mol）を加え、シリコーン油浴で 60℃まで昇温し、溶解するまで攪拌した。攪拌を継続しながら、ステアリン酸クロリド〔東京化成工業（株）製、商品コード S0404〕243 g（0.80 mol）を 60 分かけて滴下した後、80℃に昇温し、4 時間攪拌を継続した。その後、得られた反応混合物にメタノールを加え、沈澱を形成させた。脱液したウェットケーキを 60℃のエタノールで洗浄し、セルロースアセテートステアレート 395 g を得た。

[0122] 実施例 1～13、比較例 1～9

セルロースエステルと添加剤とを含有する樹脂組成物（セルロースエステル樹脂組成物）を用いて、一般的なソルベントキャスト法で樹脂シート（フィルム）を作製した。具体的な操作は以下の通りである。

まず、表 1 に示す組成で、セルロースエステル 100 重量部と添加剤（表 1 に記載の量）とを 500 重量部の塩化メチレンに溶解させ、ドープを調製した。このドープをガラス板上に流し、バーコーターで流延した。40℃で 30 分乾燥させ、ガラス板からシートを剥離し、80℃でさらに 30 分乾燥させ、厚さ 400 μm の樹脂シートを得た。

[0123] 実施例では、下記の添加剤を使用した。

添加剤 1：テルペンフェノール樹脂、ヤスハラケミカル（株）製、YS ポリスター K140

添加剤 2：芳香族変性水添テルペン樹脂、ヤスハラケミカル（株）製、クリアロン M125

添加剤 3：C9 系石油樹脂、東ソー（株）製、ペトコール 130

添加剤 4：フェノール変性 C9 系石油樹脂、JX 日鉱日石エネルギー（株）

製、日石ネオポリマー 130S

添加剤 5 : トリフェニルホスフェート

添加剤 6 : ジブチルフタレート

[0124] [評価]

実施例及び比較例で得た樹脂シートを試料として用い、以下の評価を行った。

[0125] (ブリードの評価)

試料を幅手方向 50 mm × 長手方向 150 mm のサイズに断裁し、23℃、55%RH の恒温恒湿槽に 24 時間保管した後、60℃、90%RH の恒温恒湿槽に保管した。14 日後、28 日後の時点での試料（樹脂シート）の表面を観察し、以下の基準に従ってブリードアウト性を評価した。結果を表 1 に示す。

○（ブリードが生じにくい）：28 日後でも試料表面に粉体、油分等が発生していない

△（ブリードが生じやすい）：14 日後では試料表面に粉体、油分等が発生していないが、28 日後に試料表面に粉体、油分等が発生している

×（ブリードが非常に生じやすい）：14 日後に試料表面に粉体、油分等が発生している

[0126] (含水率の測定方法)

23℃、50%RH の環境条件下で調湿した試料について、40℃、5 kPa 以下の条件で 3 時間真空乾燥を行い、重量（W0）を測定した。

次いで、上記試料を 40℃、90%RH の恒温恒湿槽に 48 時間保管した後、重量（W1）を測定した。そして、下記計算式により試料の平衡含水率（含水率）を算出した。結果を表 1 に示す。

$$\text{平衡含水率 (\%)} = \{ (W1 - W0) / W0 \} \times 100$$

[0127]

[表1]

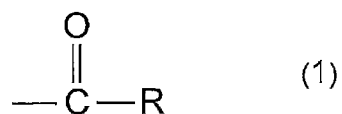
(表1)	セルロースエステル(配合量:100重量部)				添加剤(配合量:重量部)					評価	
	アセチル置換度	その他置換基	その他置換基の置換度	添加剤1 (テルペンフェノール 樹脂)	添加剤2 (芳香族変性水 添剤ベンゼン樹脂)	添加剤3 (C9系石油樹脂 系)	添加剤4 (フェノール変性C9 系石油樹脂)	添加剤5 (トリフェニルホス フェート)	添加剤6 (ジブチルフルー ト)	ブリード	シートの含水率 (%)
実施例1	2.9	-	-	35	-	-	-	-	-	○	0.4
実施例2	2.9	-	-	15	20	-	-	-	-	○	0.4
実施例3	2.9	-	-	-	-	30	-	-	-	○	0.3
実施例4	2.9	-	-	-	-	-	50	-	-	○	0.2
比較例1	2.9	-	-	-	-	-	-	50	-	△	0.8
比較例2	2.9	-	-	-	-	-	-	-	50	×	1.1
実施例5	2.5	-	-	30	-	-	-	-	-	○	0.6
比較例3	2.5	-	-	-	-	-	-	45	-	△	1.0
比較例4	2.5	-	-	-	-	-	-	-	45	×	1.5
実施例6	2.2	-	-	-	-	-	25	-	-	○	1.6
比較例5	2.2	-	-	-	-	-	-	25	-	△	2.7
実施例7	0.2	プロピオン基	2.5	-	-	-	45	-	-	○	0.8
比較例6	0.2	プロピオン基	2.5	-	-	-	-	-	45	△	1.9
実施例8	2.0	ブチル基	0.7	-	35	-	-	-	-	○	0.4
比較例7	2.0	ブチル基	0.7	-	-	-	-	35	-	○	1.0
実施例9	2.4	ラウリル基	0.6	30	-	-	-	-	-	○	0.1
実施例10	2.4	ステアロイル基	0.6	-	-	-	45	-	-	○	0.02
実施例11	2.4	ステアロイル基	0.6	-	30	-	-	-	-	○	0.06
実施例12	2.2	ステアロイル基	0.7	-	-	30	-	-	-	○	0.01
比較例8	2.4	ステアロイル基	0.6	-	-	-	-	45	-	×	0.2
比較例9	2.4	ステアロイル基	0.6	-	-	-	-	-	45	×	0.2
実施例13	2.4	ベンジル基	0.6	-	-	-	50	-	-	○	0.1

[0128] 実施例で得られた樹脂組成物は、いずれも良好な成形性（特に成膜性）を有しており、また、構成成分（特に、成分B）のブリードが生じず、吸水性（吸湿性）が低減されたものであった。

一方、成分Bの代わりに他の添加剤（可塑剤）を用いた場合（比較例）は、可塑剤のブリードを生じない特性と低吸水性とが両立されなかった。

請求の範囲

- [請求項1] セルロースエステルと、テルペン系樹脂及び芳香族系石油樹脂からなる群より選択される少なくとも一種とを含有す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2] セルロースエステルが、アセチル置換度 2.1 以上 3.0 以下のセルロースアセテートである請求項 1 に記載のセルロースエステル樹脂組成物。
- [請求項3] セルロースエステルが、アセチル置換度とプロピオニル置換度の和が 2.1 以上 3.0 以下のセルロースアセテートプロピオネートである請求項 1 に記載のセルロースエステル樹脂組成物。
- [請求項4] セルロースエステルが、アセチル置換度とブチリル置換度の和が 2.1 以上 3.0 以下のセルロースアセテートブチレートである請求項 1 に記載のセルロースエステル樹脂組成物。
- [請求項5] セルロースエステルが、セルロースアセテート又はセルロースアセテートアシレートであって、アセチル基の置換度 x 、下記式 (1)
- [化1]



[式中、R は、炭素数 2 以上のアルキル基、不飽和結合を有するアルキル基、又は、置換若しくは無置換の芳香族基を示す。]

で表されるアシル基の置換度 y 、及び未置換度 z が、下記式 (a)、式 (b)、及び式 (c) を満たすセルロースエステルである請求項 1 に記載のセルロースエステル樹脂組成物。

$$2.1 \leq x \leq 3 \quad (a)$$

$$0 \leq y \leq 0.9 \quad (b)$$

$$z = 3 - x - y \quad (c)$$

- [請求項6] R が炭素数 4 以上 21 以下のアルキル基である請求項 5 に記載のセ

ルロースエステル樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L1/10(2006.01)i, C08L57/02(2006.01)i, C08L65/00(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)

C08L1/10, C08L57/02, C08L65/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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	WO 2013/047831 A1 (Fujifilm Corp.), 04 April 2013 (04.04.2013), claims; paragraphs [0030] to [0041]; examples & US 2014/0205770 A1 claims; paragraphs [0037] to [0048]; examples	1-6
X	JP 2012-073510 A (Fujifilm Corp.), 12 April 2012 (12.04.2012), claims; paragraphs [0058], [0066] to [0069]; examples (Family: none)	1-6
X	JP 2004-250608 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 09 September 2004 (09.09.2004), claims; paragraphs [0018], [0024]; examples (Family: none)	1-6

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 April 2016 (14.04.16)

Date of mailing of the international search report
05 July 2016 (05.07.16)

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/JP2016/060076

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 57-174366 A (Kazuo SAOTOME), 27 October 1982 (27.10.1982), claims; examples (Family: none)	1-6
Y	JP 2013-529725 A (Eastman Chemical Co.), 22 July 2013 (22.07.2013), claims; paragraphs [0010] to [0014], [0049]; examples & US 2011/0319531 A1 claims; paragraphs [0011] to [0013], [0071]; examples & WO 2012/006133 A1 & EP 2588518 A1	1-6
Y	JP 2013-095810 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 20 May 2013 (20.05.2013), claims; paragraph [0008]; examples; paragraph [0038] (Family: none)	1-6
Y	JP 2005-288948 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), claims; paragraph [0012]; examples (Family: none)	1-6
Y	JP 2005-349769 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 22 December 2005 (22.12.2005), claims; paragraph [0028]; examples (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L1/10(2006.01)i, C08L57/02(2006.01)i, C08L65/00(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. C08L1/10, C08L57/02, C08L65/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

CAplus/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	WO 2013/047831 A1（富士フイルム株式会社）2013.04.04, 特許請求の範囲、[0030]-[0041]、実施例 & US 2014/0205770 A1, claims、[0037]-[0048]、examples	1-6
X	JP 2012-073510 A（富士フイルム株式会社）2012.04.12, 特許請求の範囲、[0058]、[0066]-[0069]、実施例 （ファミリーなし）	1-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.04.2016

国際調査報告の発送日

05.07.2016

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）

安田 周史

4 J

3445

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
X	JP 2004-250608 A (東洋インキ製造株式会社) 2004. 09. 09, 特許請求の範囲、[0018]、[0024]、実施例 (ファミリーなし)	1 - 6
X	JP 57-174366 A (早乙女 和雄) 1982. 10. 27, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 6
Y	JP 2013-529725 A (イースマン ケミカル カンパニー) 2013. 07. 22, 特許請求の範囲、[0010]-[0014]、[0049]、実施例 & US 2011/0319531 A1, claims、[0011]-[0013]、[0071]、examples & WO 2012/006133 A1 & EP 2588518 A1	1 - 6
Y	JP 2013-095810 A (三菱製紙株式会社) 2013. 05. 20, 特許請求の範囲、[0008]、実施例、[0038] (ファミリーなし)	1 - 6
Y	JP 2005-288948 A (ダイセル化学工業株式会社) 2005. 10. 20, 特許請求の範囲、[0012]、実施例 (ファミリーなし)	1 - 6
Y	JP 2005-349769 A (ダイセル化学工業株式会社) 2005. 12. 22, 特許請求の範囲、[0028]、実施例 (ファミリーなし)	1 - 6