

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-105924

(P2011-105924A)

(43) 公開日 平成23年6月2日 (2011. 6. 2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 1/10 (2006.01)	CO8L 1/10	2H149
CO8L 67/02 (2006.01)	CO8L 67/02	2H191
CO8G 63/181 (2006.01)	CO8G 63/181	4F071
CO8J 5/18 (2006.01)	CO8J 5/18 CEP	4J002
GO2B 5/30 (2006.01)	CO8J 5/18 CFD	4J029
審査請求 未請求 請求項の数 10 OL (全 54 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-280705 (P2009-280705)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成21年12月10日 (2009.12.10)		富士フイルム株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2009-136726 (P2009-136726)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(32) 優先日	平成21年6月5日 (2009.6.5)	(74) 代理人	100115107
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 高松 猛
(31) 優先権主張番号	特願2009-241468 (P2009-241468)	(74) 代理人	100132986
(32) 優先日	平成21年10月20日 (2009.10.20)		弁理士 矢澤 清純
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	古川 裕道
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	桜沢 守
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 セルロースエステルフィルム、光学補償フィルム、偏光板、及び液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】製造時の工程汚染による面状故障が少なく、ブリードアウトが生じにくく、生産効率が高い、優れたセルロースエステルフィルムを提供すること。前記セルロースエステルフィルムを用いた、面状が良好で、Re値及びRth値を所望の値に制御できる光学補償フィルム及び偏光板を提供する。前記偏光板を用いた表示品質の良好な液晶表示装置を提供する。

【解決手段】ジオールとジカルボン酸とから得られる重縮合体で、下記(1)及び(2)を含む重縮合体を含有する、セルロースエステルフィルム。

(1) 芳香族ジカルボン酸残基と平均炭素数4.0~5.0の脂肪族ジカルボン酸残基とを含み、下式に表される芳香族ジカルボン酸残基比率が40mol%~95mol%であるジカルボン酸残基

芳香族ジカルボン酸残基比率(mol%) = [芳香族ジカルボン酸残基(mol) / (芳香族ジカルボン酸残基(mol) + 脂肪族ジカルボン酸残基(mol))] × 100

(2) 平均炭素数2.0~3.0の脂肪族ジオール残基

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジオールとジカルボン酸とから得られる重縮合体で、下記(1)及び(2)を含む重縮合体を含有するセルロースエステルフィルム。

(1) 芳香族ジカルボン酸残基と平均炭素数 4.0 ~ 5.0 の脂肪族ジカルボン酸残基とを含み、下式に表される芳香族ジカルボン酸残基比率が 40 mol % ~ 95 mol % であるジカルボン酸残基

芳香族ジカルボン酸残基比率 (mol %) = [芳香族ジカルボン酸残基 (mol) / (芳香族ジカルボン酸残基 (mol) + 脂肪族ジカルボン酸残基 (mol))] × 100

(2) 平均炭素数 2.0 ~ 3.0 の脂肪族ジオール残基

10

【請求項 2】

前記芳香族ジカルボン酸残基がテレフタル酸残基を含む請求項 1 に記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 3】

前記重縮合体がポリエステルポリオールである請求項 1 又は 2 に記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 4】

前記重縮合体の末端が脂肪族モノカルボン酸残基である請求項 1 又は 2 に記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 5】

前記重縮合体の数平均分子量が 800 以上 2500 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のセルロースエステルフィルム。

20

【請求項 6】

前記セルロースエステルフィルムがセルロースアシレートから構成されており、該セルロースアシレートフィルムのアシル基置換度が 2.10 ~ 2.95 である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項 7】

前記セルロースエステルフィルムが延伸されて得られたものであり、該延伸倍率が、搬送方向に対して垂直な方向(幅方向)に 1 % 以上 100 % 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のセルロースエステルフィルム。

30

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のセルロースエステルフィルムを含むことを特徴とする光学補償フィルム。

【請求項 9】

偏光子の両側に保護フィルムが貼り合わせてなる偏光板において、該保護フィルムの少なくとも 1 枚が請求項 8 に記載の光学補償フィルムであることを特徴とする偏光板。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の偏光板を含むことを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、セルロースエステルフィルム、光学補償フィルム、偏光板、及び液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置において、視野角の拡大、画像着色の改良、及びコントラストの向上のため透明ポリマーフィルムを光学補償フィルムとして使用することは広く知られた技術である。最も普及している VA (Vertically Aligned) モード(垂直配向モード)、TN モード等では特に光学特性(例えば Re 値及び Rth 値)を所望の値に制御できる光学補償フィルムが求められている。

50

一方、光学補償フィルム、偏光板及び画像表示装置には、平面性や均一性の点でより優れたフィルムを製造することができ、適切な透湿度を有するセルロースエステルフィルムが広く採用されている。また、セルロースエステルフィルムは、最も一般的なポリビニルアルコール（PVA）/ヨウ素からなる偏光子とオンラインで直接貼り合わせることが可能である。そのため、セルロースエステル、特にセルロースアセテートは偏光板の保護フィルムとして広く採用されている。

【0003】

一方、光学用途に用いるセルロースエステルフィルムを製造する方法としては、溶液製膜法が広く利用されている。この場合には、製造する際には高速製膜適性を付与する目的で、可塑剤を添加することが好ましい。これは、可塑剤を添加することによって、溶液製膜時の乾燥の際に溶媒を短時間で揮発させることができるためである。

しかしながら、通常用いられている可塑剤を含むセルロースエステルフィルム等の透明ポリマーフィルムは、例えば、乾燥工程等で高温にて処理しようとするとき発煙が生じたり、揮散した油分等が製造機に付着することにより、動作の不具合が生じたり、ポリマーフィルムに汚れが付着して面状故障が発生する場合がある。このため、可塑剤を用いた透明ポリマーフィルムに対する製造条件や処理条件には自ずと制約があった。

【0004】

また、セルロースエステルフィルム等の透明ポリマーフィルムを、光学補償フィルム、光学補償フィルムの支持体、偏光板の保護フィルム、及び液晶表示装置のような光学用途に使用する場合、その光学異方性の制御は、表示装置の性能（例えば、視認性）を決定する上で非常に重要な要素となる。このため、光学発現性が高く、製造時の工程汚染を生じにくく、面上故障の生じにくいフィルムの開発が望まれている。

【0005】

特許文献1には、C4～C12のアルキレンジカルボン酸残基、C2～C12のアルキレングリコール、ベンゼンモノカルボン酸より構成される芳香族末端エステル系化合物を少なくとも1種含む延伸セルロースエステルフィルムが開示されている。また、芳香族末端エステル系化合物を用いることにより生産中の破断がしづらくなること、長期間の保管や輸送の際に張り付き故障や凹み故障が生じにくくなること、寸法安定性、平面性が向上することが記述されている。

特許文献2には、フタル酸系ポリエステルと2価アルコールより成るポリエステルを含有するセルロース誘導体樹脂組成物が開示されており、可塑性、非揮発性、非移行性の向上が記述されている。

特許文献3には炭素数の平均が2～3.5であるグリコールと炭素数の平均が4～5.5である（無水）2塩基酸とから得られるポリエステルポリオールを含有したセルロースエステルフィルムにおいて、面内レタデーションの値が30～200nmで、厚さ方向のレタデーションの値が70～400nmの範囲にあることを特徴とする延伸セルロースフィルムが開示されており、湿度安定性の向上が記述されている。

特許文献4には、素材析出防止、透湿度、寸度に優れたセルロースエステルフィルムの製造を目的とし、400～5000の質量平均分子量のポリエステル及びポリエステルエーテルを添加する技術が開示されている。

【0006】

更に、非特許文献1にはセルロースアシレートフィルムの可塑剤としてリン酸トリフェニル、リン酸ビフェニルジフェニルのようなリン酸トリエステル、フタル酸エステルなどが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第05/061595号

【特許文献2】特開昭61-276836号公報

【特許文献3】特開2006-64803号公報

10

20

30

40

50

【特許文献4】特開2007-3767号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】プラスチック材料講座、第17巻、日刊工業新聞社、「繊維素系樹脂」、121頁、(昭和46年)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、上記の特許文献1及び特許文献3に記載のセルロースエステルフィルムは、光学用途として光学補償フィルムに適応するには光学特性の発現性が不十分であり、高い光学異方性を要求するVAモード液晶表示装置への適用は困難であった。

10

また、特許文献2及び特許文献4に記載のセルロースエステルフィルムは、ポリエステル又はポリエステルポリオールとセルロースエステルの相溶性が低く、製膜時又は加熱延伸時にブリードアウトが生じる為、実用化は困難であった。

また、非特許文献1に記載の化合物においても、可塑剤の揮散による製造設備の動作の不具合やフィルムの面状故障の発生、偏光板形態での経時性能の点で満足できるものではなかった。

【0010】

本発明の目的は、製造時の工程汚染による面状故障が少なく、ブリードアウトが生じにくく、生産効率が高い、優れたセルロースエステルフィルム、光学補償フィルム及び偏光板を提供することにある。

20

本発明の他の目的は、上記セルロースエステルフィルムを用いた、面状が良好で、Re値及びRth値を所望の値に制御できる光学補償フィルムを提供することにある。

本発明のその他の目的は、上記セルロースエステルフィルムを用いた、ヘイズが低く、高温及び高温高湿環境安定性が高い光学補償フィルム及び偏光板を提供することにある。

本発明のさらなる目的は、上記セルロースエステルフィルム、光学補償フィルム及び偏光板を用いた表示品質の良好な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】

【0011】

本発明者らは鋭意検討の結果、上記課題は以下の構成によって解決されることを見出した。

30

〔1〕

ジオールとジカルボン酸とから得られる重縮合体で、下記(1)及び(2)を含む重縮合体を含有するセルロースエステルフィルム。

(1)芳香族ジカルボン酸残基と平均炭素数4.0~5.0の脂肪族ジカルボン酸残基とを含み、下式に表される芳香族ジカルボン酸残基比率が40mol%~95mol%であるジカルボン酸残基

芳香族ジカルボン酸残基比率(mol%) = [芳香族ジカルボン酸残基(mol) / (芳香族ジカルボン酸残基(mol) + 脂肪族ジカルボン酸残基(mol))] × 100

(2)平均炭素数2.0~3.0の脂肪族ジオール残基

40

〔2〕

前記芳香族ジカルボン酸残基がテレフタル酸残基を含む〔1〕に記載のセルロースエステルフィルム。

〔3〕

前記重縮合体がポリエステルポリオールである〔1〕又は〔2〕に記載のセルロースエステルフィルム。

〔4〕

前記重縮合体の末端が脂肪族モノカルボン酸残基である〔1〕又は〔2〕に記載のセルロースエステルフィルム。

〔5〕

50

前記重縮合体の数平均分子量が 800 以上 2500 以下である〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のセルロースエステルフィルム。

〔6〕

前記セルロースエステルフィルムがセルロースアシレートから構成されており、該セルロースアシレートフィルムのアシル基置換度が 2.10～2.95 である〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のセルロースアシレートフィルム。

〔7〕

前記セルロースエステルフィルムが延伸されて得られたものであり、該延伸倍率が、搬送方向に対して垂直な方向（幅方向）に 1% 以上 100% 以下である、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のセルロースエステルフィルム。

10

〔8〕

〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のセルロースエステルフィルムを含むことを特徴とする光学補償フィルム。

〔9〕

偏光子の両側に保護フィルムが貼り合わせてなる偏光板において、該保護フィルムの少なくとも 1 枚が〔8〕に記載の光学補償フィルムであることを特徴とする偏光板。

〔10〕

〔9〕に記載の偏光板を含むことを特徴とする液晶表示装置。

【発明の効果】

【0012】

20

本発明によれば製造時の工程汚染が少なく、ブリードアウトが生じにくく、生産効率が高く、面状が良好で、Re 値及び Rth 値を所望の値に制御できる、優れたセルロースエステルフィルム、光学補償フィルム及び偏光板を提供することができる。さらに本発明によればヘイズが低く、高温及び高温高湿環境安定性の高い、優れたセルロースエステルフィルム、光学補償フィルム及び偏光板を提供することができる。また、上記フィルム又は偏光板を用いた表示品質の良好な液晶表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。なお、本明細書において、数値が物性値、特性値等を表す場合に、「（数値 1）～（数値 2）」及び「（数値 1）乃至（数値 2）」という記載は「（数値 1）以上（数値 2）以下」の意味を表す。

30

【0014】

本発明のセルロースエステルフィルムは、ジオールとジカルボン酸とから得られる重縮合体で、下記（1）及び（2）を含む重縮合体を含有する。

（1）芳香族ジカルボン酸残基と平均炭素数 4.0～5.0 の脂肪族ジカルボン酸残基とを含み、下式に表される芳香族ジカルボン酸残基比率が 40mol%～95mol% であるジカルボン酸残基

芳香族ジカルボン酸残基比率（mol%）＝〔芳香族ジカルボン酸残基（mol）／（芳香族ジカルボン酸残基（mol）＋脂肪族ジカルボン酸残基（mol））〕×100

（2）平均炭素数 2.0～3.0 の脂肪族ジオール残基

40

本発明のセルロースエステルフィルムは、上記重縮合体を含有することで、所望の光学特性を発現させることができる。

【0015】

〔重縮合体〕

本発明に係る重縮合体は、前記ジオールとジカルボン酸とから、例えば混合して得られる。

（1）のジカルボン酸残基は、芳香族ジカルボン酸残基及び平均炭素数 4.0～5.0 の脂肪族ジカルボン酸残基を含み、下記に表される芳香族ジカルボン酸残基比率が 40mol%～95mol% である。

芳香族ジカルボン酸残基比率（mol%）＝〔芳香族ジカルボン酸残基（mol）／（

50

芳香族ジカルボン酸残基 (mol) + 脂肪族ジカルボン酸残基 (mol)) } × 100
 【0016】

脂肪族ジカルボン酸残基の平均炭素数は、脂肪族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とする。

また、脂肪族ジオール残基の平均炭素数は、脂肪族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% から成る場合は平均炭素数 2.5 となる。

【0017】

重縮合体の数平均分子量は 800 ~ 2500 であることが好ましく、900 ~ 1800 がより好ましく、900 ~ 1250 が更に好ましい。重縮合体の数平均分子量は 800 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、2500 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。

重縮合体の数平均分子量は GPC (Gel Permeation Chromatography) を用いて通常の方法で測定することができる。

例えば、カラム (東ソー (株) 製 TSK gel Super HZ M-H、TSK gel Super HZ 4000 及び TSK gel Super HZ 2000) の温度を 40 として、溶離液として THF を用い、流速を 0.35 ml/min とし、検出を RI、注入量を 10 µl、試料濃度を 1 g/l とし、また標準試料としてポリスチレンを用いて行ったものである。

本発明の重縮合体の数平均分子量は、上記の方法により測定した値を記載している。

本発明に係る重縮合体は、可塑剤として用いることができる。

【0018】

(芳香族ジカルボン酸残基)

芳香族ジカルボン酸残基は、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体に含まれる。

本明細書中では、残基とは、重縮合体の部分構造で、重縮合体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 HOOC - R - COOH より形成されるジカルボン酸残基は -OC - R - CO- である。

本発明に用いる重縮合体の芳香族ジカルボン酸残基比率は 40 mol% ~ 95 mol% である。45 mol% ~ 70 mol% であることが好ましく、50 mol% ~ 70 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。

【0019】

本発明に用いる芳香族ジカルボン酸は、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。

重縮合体には混合に用いた芳香族ジカルボン酸により芳香族ジカルボン酸残基が形成される。

芳香族ジカルボン酸残基は、平均炭素数が 8.0 ~ 12.0 であることが好ましく、8.0 ~ 10.0 であることがより好ましく、8.0 であることが更に好ましい。この範囲であれば、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いため好ましい。また、光学用途として光学補償フィルムに用いるに適した異方性を十分に発現し得るセルロースエステルフィルムとすることができるため好ましい。

10

20

30

40

50

具体的には、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、更に好ましくはテレフタル酸残基を含む。

すなわち、重縮合体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、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、常温での重縮合体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。

重縮合体のジカルボン酸残基中のテレフタル酸残基の含有量は４０ｍｏｌ％～９５ｍｏｌ％であることが好ましく、４０ｍｏｌ％～７０ｍｏｌ％であることがより好ましく、４５ｍｏｌ％～６０ｍｏｌ％であることが更に好ましい。

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。また、９５ｍｏｌ％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。

【００２０】

（脂肪族ジカルボン酸残基）

脂肪族ジカルボン酸残基は、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体に含まれる。

本明細書中では、残基とは、重縮合体の部分構造で、重縮合体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 $\text{H O O C} - \text{R} - \text{C O O H}$ より形成されるジカルボン酸残基は $- \text{O C} - \text{R} - \text{C O} -$ である。

本発明で好ましく用いられ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。

重縮合体には混合に用いた脂肪族ジカルボン酸より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４．０～５．０であることが好ましく、４．０～４．９であることがより好ましく、４．０～４．８であることが更に好ましい。この範囲であれば、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いため好ましい。

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、重縮合体の形成における混合に、脂肪族ジカルボン酸は１種でも、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。

コハク酸とアジピン酸の２種の脂肪族ジカルボン酸を用いることにより、ジオール残基の平均炭素数を少なくすることができ、セルロースエステルとの相溶性の点で好ましい。

また、脂肪族ジカルボン酸残基の平均炭素数が４．０未満では合成が困難となるため、使用できない。

【００２１】

（脂肪族ジオール）

脂肪族ジオール残基は、脂肪族ジオールとジカルボン酸とから得られた重縮合体に含まれる。

本明細書中では、残基とは、重縮合体の部分構造で、重縮合体を形成している単量体の特徴を有する部分構造を表す。例えばジオール $\text{H O} - \text{R} - \text{O H}$ より形成されるジカルボン酸残基は $- \text{O} - \text{R} - \text{O} -$ である。

重縮合体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、

10

20

30

40

50

脂肪族ジオールが好ましい。

重縮合体には(2)平均炭素数が2.0以上3.0以下の脂肪族ジオール残基を含む。好ましくは平均炭素数が2.0以上2.8以下であり、より好ましくは平均炭素数が2.0以上2.5以下の脂肪族ジオール残基である。脂肪族ジオール残基の平均炭素数が3.0より大きいとセルロースエステルとの相溶性が低く、ブリードアウトが生じやすくなり、また、化合物の加熱減量が増大し、セルロースエステルウェブの乾燥時の工程汚染が原因と考えられる面状故障が発生する。また、脂肪族ジオール残基の平均炭素数が2.0未満では合成が困難となるため、使用できない。

本発明に用いられ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-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-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等があり、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。

【0022】

好ましい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。2種用いる場合は、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。

重縮合体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。

ジオール残基は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。

脂肪族ジオール残基のうち、エチレングリコール残基が20mol%~100mol%であることが好ましく、50mol%~100mol%であることがより好ましい。

【0023】

(封止)

本発明の重縮合体の両末端は封止、未封止を問わない。

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

縮合体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、該重縮合体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、残基とは、重縮合体の部分構造で、重縮合体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。好ましくは脂肪族モノカルボン酸残基であり、モノカルボン酸残基が炭素数2~22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2~3の脂肪族モノカルボン酸残基であることが更に好ましく、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。

重縮合体の両末端の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、重縮合体の加熱による減量が大きくなり、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。

即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い。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更に好ましく、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。

本発明の重縮合体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。

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。

【 0 0 2 4 】

以下の表１に本発明にかかる重縮合体の具体例を記すが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 2 5 】

【表 1】

表1

芳香族ジカルボン酸残基	脂肪族ジカルボン酸残基	ジカルボン酸残基 * 1)		芳香族ジカルボン酸 残基比率 (mol%)	脂肪族ジカルボン酸 平均残基数	脂肪族ジオール残基	ジオール残基比率 (mol%)	脂肪族ジオール 平均残基数	末端基	数平均分子量
		TPA/PA	SA/AA							
P-1	TPA/PA	SA/AA	45/5/30/20	50	4.8	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	700
P-2	TPA/PA	SA/AA	45/5/30/20	50	4.8	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	900
P-3	TPA/PA	SA/AA	45/5/30/20	50	4.8	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-4	TPA/PA	SA/AA	45/5/30/20	50	4.8	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1250
P-5	TPA/PA	SA/AA	45/5/30/20	50	4.8	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1800
P-6	TPA/PA	SA/AA	45/5/30/20	50	4.8	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	2500
P-7	TPA/PA	SA/AA	45/5/25/25	50	5.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-8	TPA/PA	SA/AA	45/5/35/15	50	4.8	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-9	TPA/PA	SA/AA	45/5/40/10	50	4.4	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-10	TPA/PA	SA	45/5/50	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-11	TPA	SA	40/60	40	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-12	TPA	SA	50/50	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-13	TPA	SA	60/40	60	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-14	TPA	SA	70/30	70	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-15	TPA	SA	60/40	60	4.0	エチレングリコール 1,2-プロパンジオール	50/50	2.5	アセチルエステル残基	1000
P-16	TPA	SA	60/40	60	4.0	1,2-プロパンジオール	100	3.0	アセチルエステル残基	1000
P-17	TPA	SA	50/50	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1250
P-18	TPA	SA	50/50	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	ジオール残基	1250
P-19	TPA	SA	50/50	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	ベンジルエステル残基	1250
P-20	PA	SA	40/60	40	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-21	PA	SA	50/50	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-22	PA	SA	70/30	70	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-23	IPA	SA	40/60	40	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-24	IPA	SA	50/50	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-25	IPA	SA	70/30	70	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-26	TPA/PA	SA	20/30/30	30	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-27	TPA/PA	SA	30/20/30	30	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-28	TPA/PA	SA	20/30/30	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-29	TPA/PA	SA	30/20/30	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-30	TPA/PA	SA	45/5/50	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1000
P-31	2,6-NPA	SA	50/50	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1250
P-32	1,5-NPA	SA	50/50	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1250
P-33	1,4-NPA	SA	50/50	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1250
P-34	2,6-NPA	SA	50/50	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1250
P-35	2,6-NPA	SA	50/50	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1250
P-36	TPA/2,6-NPA	SA	25/75/50	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1250
P-37	PA/2,6-NPA	SA	25/25/50	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1250
P-38	IPA/2,6-NPA	SA	25/25/50	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	1250
P-39	TPA	SA	50/50	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	プロパニルエステル残基	1000
P-40	TPA	SA	50/50	50	4.0	エチレングリコール	100	2.0	ブタニルエステル残基	1000
P-41	TPA	SA	50/50	50	4.0	エチレングリコール 1,3-プロパンジオール	50/50	2.5	アセチルエステル残基	1000
P-42	TPA	SA	50/50	50	4.0	1,3-プロパンジオール	100	3.0	アセチルエステル残基	1000
P-43	TPA/PA	SA/AA	45/5/40/20	50	4.8	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	800
P-44	TPA/PA	SA/AA	45/5/30/20	50	4.8	エチレングリコール	100	2.0	アセチルエステル残基	2700

* 1) PA: フタル酸, TPA: テレフタル酸, IPA: イソフタル酸, SA: コハク酸, AA: アジピン酸, 2,6-NPA: 2,6-ナフタレンジカルボン酸, 2,8-NPA: 2,8-ナフタレンジカルボン酸, 1,5-NPA: 1,5-ナフタレンジカルボン酸, 1,4-NPA: 1,4-ナフタレンジカルボン酸, 1,3-NPA: 1,3-ナフタレンジカルボン酸, 1,6-NPA: 1,6-ナフタレンジカルボン酸

* 1) PA: フタル酸, IPA: イソフタル酸, SA: コハク酸, AA: アジピン酸, 2,6-NPA: 2,6-ナフタレンジカルボン酸, 2,8-NPA: 2,8-ナフタレンジカルボン酸, 1,5-NPA: 1,5-ナフタレンジカルボン酸, 1,4-NPA: 1,4-ナフタレンジカルボン酸, 1,8-NPA: 1,8-ナフタレンジカルボン酸

表 1 に記載の重縮合体の溶解度パラメーター（SP 値（H O Y 法））を計算すると、例えば P - 3 は $22.3 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 、P - 15 は $22.1 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 、P - 41 は $22.2 \text{ (MPa)}^{1/2}$ であり、アセチル置換度 2.81、数平均分子量 88000 のセルロースアシレートの SP 値である 22.0 と近い値となった。

【0027】

本発明に係る重縮合体の合成は、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熔融縮合法か、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、本発明に係る重縮合体については、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。

【0028】

セルロースエステルフィルムにおける前記重縮合体の含有量は、セルロースエステル量に対し 0.1 乃至 30 質量%であることが好ましく、5 乃至 20 質量%であることが更に好ましく、7 乃至 15 質量%であることが最も好ましい。

【0029】

本発明の重縮合体が含有する原料の脂肪族ジオール、ジカルボン酸エステル、又はジオールエステルのセルロースエステルフィルム中の含有量は、1 質量%未満が好ましく、0.5 質量%未満がより好ましい。ジカルボン酸エステルとしては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジ（ヒドロキシエチル）、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジ（ヒドロキシエチル）、アジピン酸ジ（ヒドロキシエチル）、コハク酸ジ（ヒドロキシエチル）等が挙げられる。ジオールエステルとしては、エチレンジアセテート、プロピレンジアセテート等が挙げられる。

本発明で使用する重縮合体に含まれるジカルボン酸残基、ジオール残基、モノカルボン酸残基の各残基の種類及び比率は H - NMR を用いて通常の方法で測定することができる。通常、重クロロホルムを溶媒として用いることができる。

重縮合体の数平均分子量は GPC（Gel Permeation Chromatography）を用いて通常の方法で測定することができる。

例えば、カラム（東ソー（株）製 TSK gel Super HZM-H、TSK gel Super HZ4000 及び TSK gel Super HZ2000）の温度を 40℃として、溶離液として THF を用い、流速を 0.35 ml/min とし、検出を RI、注入量を 10 µl、試料濃度を 1 g/l とし、また標準試料としてポリスチレンを用いて行ったものである。

重縮合体の水酸基価の測定は、日本工業規格 JIS K3342（廃止）に記載の無水酢酸法を適用できる。重縮合体がポリエステルポリオールである場合は、水酸基価が 55 以上 220 以下であることが好ましく、100 以上 140 以下であることが更に好ましい。

【0030】

〔少なくとも 2 つの芳香環を有する化合物〕

本発明のセルロースエステルフィルムは、更に、少なくとも 2 つの芳香環を有する化合物を含有することが好ましい。

以下に少なくとも 2 つ以上の芳香環を有する化合物について説明する。

少なくとも 2 つ以上の芳香環を有する化合物は一樣配向した場合に光学的に正の 1 軸性を発現することが好ましい。

少なくとも 2 つ以上の芳香環を有する化合物の分子量は、300 ないし 1200 であることが好ましく、400 ないし 1000 であることがより好ましい。

本発明のセルロースエステルフィルムを光学補償フィルムとして用いる場合、光学特性

10

20

30

40

50

とくに R_e を好ましい値に制御するには、延伸が有効である。R_e の上昇はフィルム面内の屈折率異方性を大きくすることが必要であり、一つの方法が延伸によるポリマーフィルムの主鎖配向の向上である。また、屈折率異方性の大きな化合物を添加剤として用いることで、更にフィルムの屈折率異方性を上昇することが可能である。例えば上記の 2 つ以上の芳香環を有する化合物は、延伸によりポリマー主鎖が並ぶ力が伝わることで該化合物の配向性も向上し、所望の光学特性に制御することが容易となる。

【0031】

少なくとも 2 つの芳香環を有する化合物としては、例えば特開 2003-344655 号公報に記載のトリアジン化合物、特開 2002-363343 号公報に記載の棒状化合物、特開 2005-134884 及び特開 2007-119737 号公報に記載の液晶性化合物等が挙げられる。より好ましくは、上記トリアジン化合物又は棒状化合物である。

少なくとも 2 つの芳香環を有する化合物は 2 種以上を併用して用いることもできる。

【0032】

少なくとも 2 つの芳香環を有する化合物の添加量はセルロースエステルに対して質量比で 0.1 % 以上 30 % 以下が好ましく、0.5 % 以上 20 % 以下がより好ましく、1 % 以上 10 % 以下が更に好ましく、3 % 以上 7 % 以下が特に好ましい。

【0033】

次に、光学補償フィルム、偏光板などに使用することができるセルロースエステルフィルムについて詳しく説明する。

【0034】

[セルロースエステル]

本発明のセルロースエステルフィルムにおいて、セルロースエステルとしては、セルロースエステル化合物、及び、セルロースを原料として生物的或いは化学的に官能基を導入して得られるエステル置換セルロース骨格を有する化合物が挙げられる。

【0035】

前記セルロースエステルは、セルロースと酸とのエステルである。前記エステルを構成する酸としては、有機酸が好ましく、カルボン酸がより好ましく、炭素原子数が 2 ~ 22 の脂肪酸が更に好ましく、炭素原子数が 2 ~ 4 の低級脂肪酸であるセルロースアシレートが最も好ましい。

【0036】

[セルロースアシレート原料綿]

本発明に用いられるセルロースアシレート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「プラスチック材料講座（17）繊維素系樹脂」（丸澤、宇田著、日刊工業新聞社、1970年発行）や発明協会公開技報 2001-1745（7頁～8頁）に記載のセルロースを用いることができ、本発明のセルロースアシレートフィルムに対しては特に限定されるものではない。

【0037】

[セルロースアシレート置換度]

次に上述のセルロースを原料に製造される本発明において好適なセルロースアシレートについて記載する。

本発明に用いられるセルロースアシレートはセルロースの水酸基がアシル化されたもので、その置換基はアシル基の炭素数が 2 のアセチル基から炭素数が 22 のものまでいずれも用いることができる。本発明においてセルロースアシレートにおける、セルロースの水酸基への置換度については特に限定されないが、セルロースの水酸基に置換する酢酸及び／又は炭素数 3 ~ 22 の脂肪酸の結合度を測定し、計算によって置換度を得ることができる。測定方法としては、ASTM D-817-91 に準じて実施することができる。

【0038】

セルロースエステルフィルムがセルロースアシレートから構成されており、該セルロー

10

20

30

40

50

スアシレートフィルムのアシル基置換度が 2.10 ~ 2.95 であることが好ましい。2.40 ~ 2.95 であることがより好ましく、2.70 ~ 2.95 であることがより好ましく、2.80 ~ 2.95 であることが特に好ましい。

アシル置換度が 2.10 以上であれば湿度安定性、偏光板耐久性の点で十分であり、アシル置換度が 2.95 以下であれば有機溶媒への溶解性、重縮合体との相溶性に優れたセルロースエステルフィルムとすることができ好ましい。

【0039】

セルロースの水酸基に置換する酢酸及び／又は炭素数 3 ~ 22 の脂肪酸のうち、炭素数 2 ~ 22 のアシル基としては、脂肪族基でもアリール基でもよく特に限定されず、単一でも 2 種類以上の混合物でもよい。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、芳香族カルボニルエステル、又は芳香族アルキルカルボニルエステルなどであり、それぞれ更に置換された基を有していてもよい。これらの好ましいアシル基としては、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、ヘプタノイル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、トリデカノイル、テトラデカノイル、ヘキサデカノイル、オクタデカノイル、i - ブタノイル、t - ブタノイル、シクロヘキサンカルボニル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、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、プロピオニル、ブタノイル、ドデカノイル、オクタデカノイル、t - ブタノイル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイルなどが好ましく、アセチル、プロピオニル、ブタノイルがより好ましい。更に好ましい基はアセチル、プロピオニルであり、最も好ましい基はアセチルである。

10

20

【0040】

上記のセルロースの水酸基に置換するアシル置換基のうちで、実質的にアセチル基／プロピオニル基／ブタノイル基の少なくとも 2 種類からなる場合においては、その全置換度が 2.10 ~ 2.95 であることが好ましく、より好ましいアシル置換度は 2.40 ~ 2.95 であり、更に好ましくは 2.50 ~ 2.95 である。

上記のセルロースアシレートのアシル置換基が、アセチル基のみからなる場合においては、その全置換度が 2.10 ~ 2.95 であることが好ましい。更には置換度が 2.40 ~ 2.95 であることが好ましく、2.70 ~ 2.95 であることがより好ましく、2.80 ~ 2.95 であることが特に好ましい。

30

【0041】

[セルロースアシレートの重合度]

本発明で好ましく用いられるセルロースアシレートの重合度は、粘度平均重合度で 180 ~ 700 であり、セルロースアセテートにおいては、180 ~ 550 がより好ましく、180 ~ 400 が更に好ましく、180 ~ 350 が特に好ましい。重合度が該上限値以下であれば、セルロースアシレートのドープ溶液の粘度が高くなりすぎることがなく流延によるフィルム作製が容易にできるので好ましい。重合度が該下限値以上であれば、作製したフィルムの強度が低下するなどの不都合が生じないので好ましい。粘度平均重合度は、宇田らの極限粘度法 { 宇田和夫、斉藤秀夫、「繊維学会誌」、第 18 巻第 1 号、105 ~ 120 頁 (1962 年) } により測定できる。この方法は特開平 9 - 95538 号公報にも詳細に記載されている。

40

【0042】

また、本発明で好ましく用いられるセルロースアシレートの分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって評価され、その多分散性指数 M_w / M_n (M_w は質量平均分子量、 M_n は数平均分子量) が小さく、分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な M_w / M_n の値としては、1.0 ~ 4.0 であることが好ましく、2.0 ~ 4.0 であることが更に好ましく、2.3 ~ 3.4 であることが最も好ましい。

【0043】

[セルロースエステルフィルムの製造]

本発明のセルロースエステルフィルムは、ソルベントキャスト法により製造することが

50

できる。ソルベントキャスト法では、セルロースエステルを有機溶媒に溶解した溶液（ドープ）を用いてフィルムを製造する。

次に、本発明のセルロースエステルが溶解される前記有機溶媒について記述する。

本発明においては、有機溶媒として、塩素系有機溶媒を主溶媒とする塩素系溶媒と塩素系有機溶媒を含まない非塩素系溶媒とのいずれをも用いることができる。２種類以上の有機溶媒を混合して用いても良い。

【００４４】

本発明のセルロースエステルの溶液を作製するに際しては、主溶媒として塩素系有機溶媒が好ましく用いられる。本発明においては、セルロースエステルが溶解し流延、製膜できる範囲において、その目的が達成できる限りはその塩素系有機溶媒の種類は特に限定されない。これらの塩素系有機溶媒は、好ましくはジクロロメタン、クロロホルムである。特にジクロロメタンが好ましい。また、塩素系有機溶媒以外の有機溶媒を混合することも特に問題ない。その場合は、ジクロロメタンは有機溶媒全体量中少なくとも５０質量％使用することが必要である。本発明で塩素系有機溶剤と併用される他の有機溶媒について以下に記す。すなわち、好ましい他の有機溶媒としては、炭素原子数が３～１２のエステル、ケトン、エーテル、アルコール、炭化水素などから選ばれる溶媒が好ましい。エステル、ケトン、エーテル及びアルコールは、環状構造を有していてもよい。エステル、ケトン及びエーテルの官能基（すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ 及び $-COO-$ ）のいずれかを二つ以上有する化合物も溶媒として用いることができ、たとえばアルコール性水酸基のような他の官能基を同時に有していてもよい。二種類以上の官能基を有する溶媒の場合、その炭素原子数はいずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

10

20

【００４５】

炭素原子数が３～１２のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテート及びペンチルアセテート等が挙げられる。炭素原子数が３～１２のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン及びメチルシクロヘキサノン等が挙げられる。炭素原子数が３～１２のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、１，４－ジオキサン、１，３－ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソール及びフェネトール等が挙げられる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、２－エトキシエチルアセテート、２－メトキシエタノール及び２－ブトキシエタノール等が挙げられる。

30

【００４６】

また塩素系有機溶媒と併用されるアルコールとしては、好ましくは直鎖であっても分岐を有していても環状であってもよく、その中でも飽和脂肪族炭化水素であることが好ましい。アルコールの水酸基は、第一級～第三級のいずれであってもよい。アルコールの例には、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、*t*-ブタノール、１－ペンタノール、２－メチル－２－ブタノール及びシクロヘキサノールが含まれる。なおアルコールとしては、フッ素系アルコールも用いられる。例えば、２－フルオロエタノール、２，２，２－トリフルオロエタノール、２，２，３，３－テトラフルオロ－１－プロパノールなども挙げられる。更に炭化水素は、直鎖であっても分岐を有していても環状であってもよい。芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素のいずれも用いることができる。脂肪族炭化水素は、飽和であっても不飽和であってもよい。炭化水素の例には、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン及びキシレンが含まれる。

40

その他の溶媒としては、例えば特開２００７－１４０４９７号公報に記載の溶媒を用いることができる。

【００４７】

０以上の温度（常温又は高温）で処理することからなる一般的な方法で、セルロースエステル溶液を調製することができる。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドープの調製方法及び装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場

50

合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にジクロロメタン）とアルコール（特にメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール及びシクロヘキサノール）を用いることが好ましい。

セルロースエステル量は、得られる溶液中に10乃至40質量%含まれるように調整する。セルロースエステル量は、10乃至30質量%であることが更に好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

溶液は、常温（0乃至40）でセルロースエステルと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧及び加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースエステルと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常10
温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。また常温で攪拌後に加圧および加熱、または常温で攪拌後に加圧および加熱条件下で攪拌を行うこともできる。

加熱温度は、通常は40以上であり、好ましくは60乃至200であり、更に好ましくは80乃至120、特に好ましくは90乃至115である。

【0048】

各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。20

加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。

容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。

容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

また異なる2つ以上の溶液を各々別の容器で調製し、その後に各溶液を混合させてドープを調製してもよい。各溶液ははじめに調製したドープにインライン添加することもできる。30

【0049】

（流延）

調製したセルロースエステル溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法によりセルロースエステルフィルムを製造する。ドープには前記の少なくとも2つの芳香環を有する化合物を添加することが好ましい。

ドープは、ドラム又はバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成することができる。流延前のドープは、固形分量が5乃至40%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラム又はバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ドープ40
は、表面温度が30以下のドラム又はバンド上に流延することが好ましく、特に-10～20の金属支持体温度であることが好ましい。更に特開2000-301555号、特開2000-301558号、特開平07-032391号、特開平03-193316号、特開平05-086212号、特開昭62-037113号、特開平02-276607号、特開昭55-014201号、特開平02-111511号、及び特開平02-208650号の各公報に記載の方法を本発明では用いることができる。

【0050】

（乾燥）

セルロースエステルフィルムの製造に係わる金属支持体上におけるドープの乾燥は、一般的には金属支持体（ドラム或いはバンド）の表面側、つまり金属支持体上にあるウェブ50

の表面から熱風を当てる方法、ドラム或いはバンド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バンドやドラムのドープ流延面の反対側である裏面から接触させて、伝熱によりドラム或いはバンドを加熱し表面温度をコントロールする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プ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、流延ドープ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。

ドープ膜が流延された金属支持体上の温度、金属支持体上に流延されたドープ膜に当てる乾燥風の温度及び風量を調節することによっても、セルロースエステルフィルムのR e 10
値及びR t h 値を調整することができる。特にR t h 値は金属支持体上における乾燥条件の影響を大きく受ける。金属支持体の温度を高くする、又はドープ膜に当てる乾燥風の温度を高くする、乾燥風の風量を大きくする、つまりドープ膜に与える熱量を大きくすることによりR t h 値は低くなり、逆に熱量を小さくすることによりR t h は高くなる。特に流延直後から剥ぎ取るまでの間の前半部の乾燥がR t h 値に対して大きく影響を与える。

【0051】

ソルベントキャスト法における乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭6 20
0-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。バンド又はドラム上での乾燥は空気、窒素などの不活性ガスを送風することにより行なうことができる。

【0052】

得られたフィルムをドラム又はバンドから剥ぎ取り、更に100から160 まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラム又はバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。

【0053】

本発明の溶液製膜方法において、ドープを流延する際に、2種類以上のドープを用いてフィルム化することができる。

2種類以上のドープを用いる方法として、同時積層共流延又は逐次積層共流延を行うこともできる。更に両共流延を組み合わせても良い。同時積層共流延を行う際には、フィードブロックを取り付けた流延ダイを用いても良いし、マルチマニホールド型流延ダイを用いても良い。共流延により多層からなるフィルムは、空気面側の層の厚さと支持体側の層の厚さとの少なくともいずれか一方が、フィルム全体の厚みの0.5%～30%であることが好ましい。

同時積層共流延を行う場合には、ダイスリットから支持体にドープを流延する際に、高粘度ドープが低粘度ドープにより包み込まれることが好ましい。また、外層のドープの固形分濃度が、内層のドープの固形分濃度と比較して同等以下であることが好ましく、1質量% 以上低濃度であることがより好ましく、3質量% 以上低濃度であることが更に好ましい。また、外界と接するドープのアルコールの組成比が、内部のドープのアルコールの組成比と比較して同等以上であることが好ましい。外層のドープのアルコール添加量は、内層に対して1.0～6.0倍であることが好ましく、1.0～4.0倍であることが更に好ましく、1.0～3.0倍であることが特に好ましい。

また、二個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成形したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行うことにより、フィルムを作製することもできる。例えば、特公昭44-20235号公報に記載の方法を挙げることができる。

【0054】

10

20

30

40

50

流延するセルロースエステル溶液は同一の溶液を用いてもよいし、異なるセルロースエステル溶液を用いてもよい。複数のセルロースエステル層に機能をもたせるために、その機能に応じたセルロースエステル溶液を、それぞれの流延口から押し出せばよい。更に本発明のセルロースエステル溶液は、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、紫外線吸収層、偏光層など）と同時に流延することもできる。

【0055】

従来の単層液では、必要なフィルムの厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースエステル溶液を押し出すことが必要である。その場合セルロースエステル溶液の安定性が悪くて固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良となったりして問題となることが多かった。この問題の解決方法として、複数のセルロースエステル溶液を複数の流延口から流延することにより、高粘度の溶液を同時に支持体上に押し出すことができ、平面性も良化し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースエステル溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができる。

10

【0056】

本発明のセルロースエステルフィルムの好ましい幅は1～5mであり、より好ましくは1～3mである。フィルムの好ましい巻長は300～10000mであり、より好ましくは1000～8000mであり、更に好ましくは1000～7000mである。

【0057】

（膜厚）

20

本発明のセルロースエステルフィルムの膜厚は20 μ m～180 μ mが好ましく、30 μ m～120 μ mがより好ましく、40 μ m～100 μ mが更に好ましい。膜厚が20 μ m以上であれば偏光板等に加工する際のハンドリング性や偏光板のカール抑制の点で好ましい。また、本発明のセルロースエステルフィルムの膜厚むらは、搬送方向及び幅方向のいずれも0～2%であることが好ましく、0～1.5%が更に好ましく、0～1%であることが特に好ましい。

【0058】

（添加剤）

セルロースエステルフィルムには、劣化防止剤（例、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、アミン）を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、効果の発現及びフィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト（しみ出し）の抑制の観点から、調製する溶液（ドープ）の0.01乃至1質量%であることが好ましく、0.01乃至0.2質量%であることが更に好ましい。

30

特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）、トリベンジルアミン（TBA）を挙げることができる。

【0059】

本発明のセルロースエステルフィルムには紫外線吸収剤を添加してもよい。紫外線吸収剤としては特開2006-282979号公報に記載の化合物（ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、トリアジン）が好ましく用いられる。紫外線吸収剤は2種以上を併用して用いることもできる。

40

紫外線吸収剤としてはベンゾトリアゾールが好ましく、具体的にはTINUVIN328、TINUVIN326、TINUVIN329、TINUVIN571、アデカスタブラA-31等が挙げられる。

紫外線吸収剤の使用量はセルロースエステルに対して質量比で10%以下が好ましく、3%以下が更に好ましく、2%以下0.05%以上が最も好ましい。

【0060】

（マット剤微粒子）

本発明のセルロースエステルフィルムは、マット剤として微粒子を含有することが好ま

50

しい。本発明に使用される微粒子としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成珪酸カルシウム、水和珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子は珪素を含むものが濁度が低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。二酸化珪素の微粒子は、1次平均粒子径が20nm以下であり、かつ見かけ比重が70g/L以上であるものが好ましい。1次粒子の平均径が5～16nmと小さいものがフィルムのヘイズを下げることができより好ましい。見かけ比重は90～200g/Lが好ましく、100～200g/Lが更に好ましい。見かけ比重が大きい程、高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。望ましい実施態様は、発明協会公開技報（公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）35頁～36頁に詳細に記載されており、本発明のセルロースエステルフィルムにおいても好ましく用いることができる。

10

【0061】

[延伸]

本発明のセルロースエステルフィルムは、延伸処理によりレターデーションを調整することができる。積極的に幅方向（搬送方向に対して垂直な方向）に延伸する方法は、例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、特開平4-284211号、特開平4-298310号、及び特開平11-48271号の各公報などに記載されている。フィルムの延伸は、常温又は加熱条件下で実施することができる。加熱温度は、フィルムのガラス転移温度を挟む-20～+100であることが好ましい。これは、ガラス転移温度より極端に低い温度で延伸すると、破断しやすくなり所望の光学特性を発現させることができない。また、ガラス転移温度より極端に高い温度で延伸すると、延伸により分子配向したものが熱固定される前に、延伸時の熱で緩和し配向を固定化することができず、光学特性の発現性が悪くなる。

20

【0062】

フィルムの延伸は、搬送方向あるいは幅方向だけの一軸延伸でもよく同時あるいは逐次2軸延伸でもよいが、幅方向により多く延伸することが好ましい。幅方向の延伸は1～100%の延伸が好ましく、更に好ましくは10～70%延伸で、特に好ましくは20%～60%の延伸を行う。搬送方向の延伸は1～10%の延伸が好ましく、特に好ましくは2～5%延伸を行う。

30

本発明において、セルロースエステルフィルムが延伸されて得られたものであり、該延伸倍率が、搬送方向に対して垂直な方向（幅方向）に1%以上100%以下であることが好ましい。

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。

製膜工程の途中で延伸を行う場合には残留溶剂量を含んだ状態で延伸を行っても良く、 $\text{残留溶剂量} = (\text{残存揮発分質量} / \text{加熱処理後フィルム質量}) \times 100\%$ が0.05～50%で好ましく延伸することができる。

製膜して巻き取った原反を延伸を行う場合には、残留溶剂量が0～5%の状態で幅方向に1～100%延伸を行うことが好ましく、更に好ましくは10～70%延伸で、特に好ましくは20%～60%延伸である。

40

【0063】

延伸処理は製膜工程の途中で行った後、製膜して巻き取った原反を更に延伸処理しても良い。

製膜工程の途中で延伸処理されたフィルムを巻き取った後で更に延伸処理する場合には、製膜工程の途中で延伸は残留溶剂量を含んだ状態で延伸を行っても良く、 $\text{残留溶剂量} = (\text{残存揮発分質量} / \text{加熱処理後フィルム質量}) \times 100\%$ が0.05～50%で延伸することが好ましく、製膜して巻き取った原反の延伸は、残留溶剂量が0～5%の状態で延伸することが好ましく、幅方向の延伸は未延伸の状態を基準として1～100%延伸を行うことが好ましく、更に好ましくは10～70%延伸で、特に好ましくは20%～60%

50

の延伸である。

【0064】

また本発明のセルロースエステルフィルムは、二軸延伸を行ってもよい。

二軸延伸には、同時二軸延伸法と逐次二軸延伸法があるが、連続製造の観点から逐次二軸延伸方法が好ましく、ドープを流延した後、バンドもしくはドラムよりフィルムを剥ぎ取り、幅方向に延伸した後、長手方向に延伸されるか、又は長手方法に延伸した後、幅方向に延伸される。

延伸での残留歪を緩和させ、寸度変化を低減させるため、また面内の遅相軸の幅方向に対するバラツキを小さくするために、横延伸後に緩和工程を設けることが好ましい。緩和工程では緩和前のフィルムの幅に対して緩和後のフィルムの幅を100～70%の範囲（緩和率0～30%）に調節することが好ましい。緩和工程における温度はフィルムの見かけ上のガラス転移温度 $T_g - 50 \sim T_g + 50$ であることが好ましい。通常の延伸ではこの最大拡幅率を経た後の緩和率ゾーンでは、テンターゾーンを通過させるまでの時間は1分より短い。

10

ここで、延伸工程におけるフィルムの見かけ上の T_g は、残留溶剤を含んだフィルムをアルミパンに封入し、示差走査熱量計（DSC）で25 から200 まで20 /分 で昇温し、吸熱曲線をもとめることにより T_g を求めた。

【0065】

〔延伸後乾燥〕

製膜工程の途中で延伸処理を行った場合、フィルムの乾燥は搬送したまま行うことができる。乾燥温度は100 ～200 であることが好ましく、より好ましくは100 ～150 であり、更に好ましくは110 ～140 であり、特に好ましくは130 ～140 である。乾燥時間は特に制限はないが、好ましくは10分から40分である。

20

最適な延伸後乾燥温度を選択することにより、製造されるセルロースエステルフィルムの残留応力が緩和されて、高温下及び高温高湿下における寸法変化、光学特性変化、遅相軸方位の変化を小さくすることができる。

【0066】

〔加熱処理〕

製膜して巻き取った原反を延伸処理した場合、延伸処理されたフィルムはその後、更に加熱処理される工程を経て製造されても良い。加熱処理する工程を経ることにより、製造されるセルロースエステルフィルムの残留応力が緩和されて、高温下及び高温高湿下における寸法変化、光学特性変化、遅相軸方位の変化が小さくなるので好ましい。加熱時の温度は特に制限はないが、100 ～200 が好ましい。

30

【0067】

〔加熱水蒸気処理〕

また、延伸処理されたフィルムは、その後、100 以上に加熱された水蒸気を吹き付けられる工程を経て製造されても良い。この水蒸気の吹付け工程を経ることにより、製造されるセルロースエステルフィルムの残留応力が緩和されて、高温下及び高温高湿下における寸法変化、光学特性変化、遅相軸方位の変化が小さくなるので好ましい。水蒸気の温度は100 以上であれば特に制限はないが、フィルムの耐熱性を考慮すると、水蒸気の温度は、200 以下となる。

40

【0068】

これら流延から後乾燥までの工程は、空気雰囲気下でもよいし窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下でもよい。本発明のセルロースエステルフィルムの製造に用いる巻き取り機は一般的に使用されているものでよく、定テンション法、定トルク法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法などの巻き取り方法で巻き取ることができる。

【0069】

〔セルロースエステルフィルムの表面処理〕

セルロースエステルフィルムは、表面処理を施すことが好ましい。具体的方法としては

50

、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理又は紫外線照射処理が挙げられる。また、特開平 7 - 3 3 3 4 3 3 号公報に記載のように、下塗り層を設けることも好ましい。

フィルムの平面性を保持する観点から、これら処理においてセルロースエステルフィルムの温度を T_g (ガラス転移温度) 以下、具体的には 150 以下とすることが好ましい。

偏光板の透明保護膜として使用する場合、偏光子との接着性の観点から、酸処理又はアルカリ処理、すなわちセルロースエステルに対する鹼化処理を実施することが特に好ましい。

表面エネルギーは 55 mN/m 以上であることが好ましく、60 mN/m 以上 75 mN/m 以下であることが更に好ましい。

【0070】

以下、アルカリ鹼化処理を例に、具体的に説明する。

セルロースエステルフィルムのアルカリ鹼化処理は、フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。

アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられ、水酸化イオン濃度は 0.1 乃至 3.0 モル/リットルの範囲にあることが好ましく、0.5 乃至 2.0 モル/リットルの範囲にあることが更に好ましい。アルカリ溶液温度は、室温乃至 90 の範囲にあることが好ましく、40 乃至 70 の範囲にあることが更に好ましい。

【0071】

固体の表面エネルギーは、「ぬれの基礎と応用」(リアライズ社 1989.12.10 発行)に記載のように接触角法、湿潤熱法、及び吸着法により求めることができる。本発明のセルロースエステルフィルムの場合、接触角法を用いることが好ましい。

具体的には、表面エネルギーが既知である 2 種の溶液をセルロースエステルフィルムに滴下し、液滴の表面とフィルム表面との交点において、液滴に引いた接線とフィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と定義し、計算によりフィルムの表面エネルギーを算出できる。

【0072】

(フィルムのレターデーション)

本明細書において、 R_e ()、 R_{th} () は各々、波長 における面内のレターデーション及び厚さ方向のレターデーションを表す。 R_e は KOBRA 21ADH (王子計測機器 (株) 製) において波長 nm の光をフィルム法線方向に入射させて測定される。 R_{th} は前記 R_e 、面内の遅相軸 (KOBRA 21ADH により判断される) を傾斜軸 (回転軸) としてフィルム法線方向に対して +40° 傾斜した方向から波長 nm の光を入射させて測定したレターデーション値、及び面内の遅相軸を傾斜軸 (回転軸) としてフィルム法線方向に対して -40° 傾斜した方向から波長 nm の光を入射させて測定したレターデーション値の計 3 つの方向で測定したレターデーション値を基に KOBRA 21ADH が算出する。ここで平均屈折率の仮定値はポリマーハンドブック (JOHN WILEY & SONS, INC)、各種光学フィルムのカatalogの値を使用することができる。平均屈折率の値が既知でないものについてはアッペ屈折計で測定することができる。主な光学フィルムの平均屈折率の値を以下に例示する: セルロースアシレート (1.48)、シクロオレフィンポリマー (1.52)、ポリカーボネート (1.59)、ポリメチルメタクリレート (1.49)、ポリスチレン (1.59) である。これら平均屈折率の仮定値と膜厚を入力することで、KOBRA 21ADH は n_x 、 n_y 、 n_z を算出する。この算出された n_x 、 n_y 、 n_z より $N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ が更に算出される。

【0073】

本発明のセルロースエステルフィルムは偏光板の保護フィルムとして用いられ、特に、様々な液晶モードに対応した光学補償フィルムとしても好ましく用いることができる。本

発明の光学補償フィルムは本発明のセルロースエステルフィルムを含む。

本発明のセルロースエステルフィルムを光学補償フィルムとして用いる場合、590 nmで測定したReは30～200 nmのものが好ましく、30～150 nmのものがより好ましく、40～100 nmのものが更に好ましい。Rthは70～400 nmのものが好ましく、100～300 nmのものがより好ましく、100～250 nmのものが更に好ましい。

【0074】

セルロースエステルフィルムのより好ましい光学特性は液晶モードによって異なる。

VAモード用としては590 nmで測定したReは30～200 nmのものが好ましく、30～150 nmのものがより好ましく、40～100 nmのものが更に好ましい。Rthは70～400 nmのものが好ましく、100～300 nmのものがより好ましく、100～250 nmのものが更に好ましい。

TNモード用としては590 nmで測定したReは0～100 nmのものが好ましく、20～90 nmのものがより好ましく、50～80 nmのものが更に好ましい。Rthは20～200 nmのものが好ましく、30～150 nmのものがより好ましく、40～120 nmのものが更に好ましい。

TNモード用では前記レターデーション値を有するセルロースエステルフィルム上に光学異方性層を塗布して光学補償フィルムとして使用できる。

【0075】

(フィルムの遅相軸方位)

本発明において、フィルムの遅相軸方位とは、フィルム面内で屈折率が最大となる方向と流延方向の成す角度を表す。フィルムの遅相軸方位は複屈折位相差測定装置(AD-200型、エトー(株)製)で測定することができる。VA用位相差フィルムの遅相軸方位は幅手方向で、流延方向に対して90°から±1°以内であることが好ましく、更に好ましくは90°±0.5°以内、より好ましくは90°±0.2°以内、特に好ましくは90°±0.1°である。

【0076】

(フィルムのヘイズ)

本発明のセルロースエステルフィルムの全ヘイズは、0.01～2.0%であることが好ましい。より好ましくは0.05～1.5%であり、0.1～1.0%であることが更に好ましい。内部ヘイズは0.01～0.5%であることが好ましく、0.01～0.2%であることがより好ましく、0.01～0.1%であることが更に好ましい。光学フィルムとしてフィルムの透明性は重要である。フィルムのヘイズはコントラストと関係し、ヘイズを減少させることでコントラストを増加させることができる。

【0077】

ヘイズの測定は、40 mm×80 mmの資料を用いて、以下の測定により全ヘイズ(H)、内部ヘイズ(Hi)、表面ヘイズ(Hs)を測定することができる。

1) フィルムの全ヘイズ(H)は、JIS K-7136に従って、ヘイズメーターNDH2000(日本電色工業(株))を用いて測定される。

2) フィルムの表面及び裏面に流動パラフィン为数滴添加し、厚さ1 mmのガラス板(マイクロスライドガラス品番S9111、MATUNAMI製)を2枚用いて裏表より挟んで、完全に2枚のガラス板と得られたフィルムを光学的に密着し、表面ヘイズを除去した状態でヘイズを測定し、別途測定したガラス板2枚の間に流動パラフィンのみを挟んで測定したヘイズを引いた値をフィルムの内部ヘイズ(Hi)として算出する。

3) 上記1)で測定した全ヘイズ(H)から上記2)で算出した内部ヘイズ(Hi)を引いた値をフィルムの表面ヘイズ(Hs)として算出する。

【0078】

(分光特性、分光透過率)

セルロースエステルフィルムの試料13 mm×40 mmを、25、60%RHで分光光度計“U-3210”(株)日立製作所にて、波長300～450 nmにおける透

10

20

30

40

50

過率を測定することができる。傾斜幅は72%の波長-5%の波長で求めることができる。限界波長は、(傾斜幅/2)+5%の波長で表し、吸収端は、透過率0.4%の波長で表すことができる。これより380nm及び350nmの透過率を評価することができる。

本発明のセルロースエステルフィルムは、偏光板の液晶セルに面した保護フィルムの対向側に用いる場合には、上記方法により測定した波長380nmにおける分光透過率が45%以上95%以下であり、かつ波長350nmにおける分光透過率が10%以下であることが好ましい。

【0079】

(ガラス転移温度)

本発明のセルロースエステルフィルムのガラス転移温度は120 以上が好ましく、更に140 以上が好ましい。

ガラス転移温度は、示差走査型熱量計(DSC)を用いて昇温速度10 /分で測定したときにフィルムのガラス転移に由来するベースラインが変化しはじめる温度と再びベースラインに戻る温度との平均値として求めることができる。

また、ガラス転移温度の測定は、以下の動的粘弾性測定装置を用いて求めることもできる。本発明のセルロースエステルフィルム試料(未延伸)5mm×30mmを、25 60%RHで2時間以上調湿した後に動的粘弾性測定装置(パイロン: DVA-225(アイティー計測制御(株)製))で、つかみ間距離20mm、昇温速度2 /分、測定温度範囲30 ~ 250 、周波数1Hzで測定し、縦軸に対数軸で貯蔵弾性率、横軸に線形軸で温度()をとった時に、貯蔵弾性率が固体領域からガラス転移領域へ移行する際に見受けられる貯蔵弾性率の急激な減少を固体領域で直線1を引き、ガラス転移領域で直線2を引いたときの直線1と直線2の交点を、昇温時に貯蔵弾性率が急激に減少しフィルムが軟化し始める温度であり、ガラス転移領域に移行し始める温度であるため、ガラス転移温度T_g(動的粘弾性)とする。

【0080】

(フィルムの平衡含水率)

本発明のセルロースエステルフィルムの平衡含水率は、偏光板の保護膜として用いる際、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーとの接着性を損なわないために、膜厚のいかに関わらず、25 、80%RHにおける平衡含水率が、0~4%であることが好ましい。0.1~3.5%であることがより好ましく、1~3%であることが特に好ましい。平衡含水率が4%以下であれば、光学補償フィルムの支持体として用いる際に、レターデーションの湿度変化による依存性が大きくなりすぎることがなく好ましい。

含水率の測定法は、本発明のセルロースエステルフィルム試料7mm×35mmを水分測定器、試料乾燥装置“CA-03”及び“VA-05”{共に三菱化学(株)製}にてカルフィッシャー法で測定した。水分量(g)を試料質量(g)で除して算出した。

【0081】

(フィルムの透湿度)

フィルムの透湿度は、JIS Z-0208をもとに、60 、95%RHの条件において測定される。

透湿度は、セルロースエステルフィルムの膜厚が厚ければ小さくなり、膜厚が薄ければ大きくなる。そこで膜厚の異なるサンプルでは、基準を80μmに設け換算する必要がある。膜厚の換算は、下記数式に従って行うことができる。

数式: 80μm換算の透湿度 = 実測の透湿度 × 実測の膜厚(μm) / 80(μm)

【0082】

透湿度の測定法は、「高分子の物性II」(高分子実験講座4 共立出版)の285頁~294頁「蒸気透過量の測定(質量法、温度計法、蒸気圧法、吸着量法)」に記載の方法を適用することができる。

【0083】

本発明のセルロースエステルフィルムの透湿度は、400~2000g/m²・24h

10

20

30

40

50

であることが好ましい。400～1800 g/m²・24 hであることがより好ましく、400～1600 g/m²・24 hであることが特に好ましい。透湿度が2000 g/m²・24 h以下であれば、フィルムのRe値、Rth値の湿度依存性の絶対値が0.5 nm/%RHを超えるなどの不都合が生じることがなく、好ましい。

【0084】

(フィルムの寸度変化)

本発明のセルロースエステルフィルムの寸度安定性は、60、90%RHの条件下に24時間静置した場合(高湿)の寸度変化率、及び90、5%RHの条件下に24時間静置した場合(高温)の寸度変化率が、いずれも0.5%以下であることが好ましい。

より好ましくは0.3%以下であり、更に好ましくは0.15%以下である。

10

【0085】

(フィルムの弾性率)

本発明のセルロースエステルフィルムの弾性率は、200～500 kgf/mm²であることが好ましく、より好ましくは240～470 kgf/mm²であり、更に好ましくは270～440 kgf/mm²である。具体的な測定方法としては、東洋ボールドウィン(株)製万能引っ張り試験機“STM T50BP”を用い、23、70RH%雰囲気中、引張速度10%/分で0.5%伸びにおける応力を測定し、弾性率を求めた。

【0086】

(セルロースエステルフィルムの構成)

本発明のセルロースエステルフィルムは単層構造であっても複数層から構成されていても良いが、単層構造であることが好ましい。ここで、「単層構造」のフィルムとは、複数のフィルム材が貼り合わされているものではなく、一枚のセルロースエステルフィルムを意味する。そして、複数のセルロースエステル溶液から、逐次流延方式や共流延方式を用いて一枚のセルロースエステルフィルムを製造する場合も含む。

20

【0087】

この場合、添加剤の種類や配合量、セルロースエステルの分子量分布やセルロースエステルの種類等を適宜調整することによって厚み方向に分布を有するようなセルロースエステルフィルムを得ることができる。また、それらの一枚のフィルム中に光学異方性部、防眩部、ガスバリア部、耐湿性部などの各種機能性部を有するものも含む。

【0088】

《位相差フィルム》

30

本発明のセルロースエステルフィルムは、位相差フィルムとして用いることができる。なお、「位相差フィルム」とは、一般に液晶表示装置等の表示装置に用いられ、光学異方性を有する光学材料のことを意味し、位相差板、光学補償フィルム、光学補償シートなどと同義である。液晶表示装置において、位相差フィルムは表示画面のコントラストを向上させたり、視野角特性や色味を改善したりする目的で用いられる。

本発明の透明セルロースエステルフィルムを用いることで、Re値及びRth値を自在に制御した位相差フィルムを容易に作製することができる。

【0089】

また、本発明のセルロースエステルフィルムを複数枚積層したり、本発明のセルロースエステルフィルムと本発明外のフィルムとを積層したりしてReやRthを適宜調整して位相差フィルムとして用いることもできる。フィルムの積層は、粘着剤や接着剤を用いて実施することができる。

40

【0090】

また、場合により、本発明のセルロースエステルフィルムを位相差フィルムの支持体として用い、その上に液晶等からなる光学異方性層を設けて位相差フィルムとして使用することもできる。本発明の位相差フィルムに適用される光学異方性層は、例えば、液晶性化合物を含有する組成物から形成してもよいし、複屈折を持つセルロースエステルフィルムから形成してもよいし、本発明のセルロースエステルフィルムから形成してもよい。

前記液晶性化合物としては、ディスコティック液晶性化合物又は棒状液晶性化合物が好

50

ましい。

【0091】

(ディスコティック液晶性化合物)

本発明において前記液晶性化合物として使用可能なディスコティック液晶性化合物の例には、様々な文献(例えば、C. Destrad et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981); 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節(1994); B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794 (1985); J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994))に記載の化合物が含まれる。

10

【0092】

前記光学異方性層において、ディスコティック液晶性分子は配向状態で固定されているのが好ましく、重合反応により固定されているのが最も好ましい。また、ディスコティック液晶性分子の重合については、特開平8-27284号公報に記載がある。ディスコティック液晶性分子を重合により固定するためには、ディスコティック液晶性分子の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基の間に、連結基を導入する。重合性基を有するディスコティック液晶性分子については、特開2001-4387号公報に開示されている。

20

【0093】

《偏光板》

本発明のセルロースエステルフィルム又は光学補償フィルムは、偏光板(本発明の偏光板)の保護フィルムとして用いることができる。本発明の偏光板は、偏光子の両側に保護フィルムが貼り合わせてなる偏光板において、該保護フィルムの少なくとも1枚が本発明の光学補償フィルムである。

本発明のセルロースエステルフィルムを前記偏光板保護フィルムとして用いる場合、本発明のセルロースエステルフィルムには前記表面処理(特開平6-94915号公報、同6-118232号公報にも記載)を施して親水化しておくことが好ましく、例えば、グロー放電処理、コロナ放電処理、又は、アルカリ鹸化処理などを施すことが好ましい。特に、本発明のセルロースエステルフィルムを構成するセルロースエステルがセルロースアシレートの場合には、前記表面処理としてはアルカリ鹸化処理が最も好ましく用いられる。

30

【0094】

また、前記偏光子としては、例えば、ポリビニルアルコールフィルムを沃素溶液中に浸漬して延伸したもの等を用いることができる。ポリビニルアルコールフィルムを沃素溶液中に浸漬して延伸した偏光子を用いる場合、接着剤を用いて偏光子の両面に本発明の透明セルロースエステルフィルムの表面処理面を直接貼り合わせることができる。本発明の製造方法においては、このように前記セルロースエステルフィルムが偏光子と直接貼合されていることが好ましい。前記接着剤としては、ポリビニルアルコール又はポリビニルアセタール(例えば、ポリビニルブチラール)の水溶液や、ビニル系ポリマー(例えば、ポリブチルアクリレート)のラテックスを用いることができる。特に好ましい接着剤は、完全鹸化ポリビニルアルコールの水溶液である。

40

【0095】

一般に液晶表示装置は二枚の偏光板の間に液晶セルが設けられるため、4枚の偏光板保護フィルムを有する。本発明のセルロースエステルフィルムは、4枚の偏光板保護フィルムのいずれに用いてもよいが、本発明のセルロースエステルフィルムは、液晶表示装置における偏光子と液晶層(液晶セル)の間に配置される保護フィルムとして、特に有利に用いることができる。また、前記偏光子を挟んで本発明のセルロースエステルフィルムの反対側に配置される保護フィルムには、透明ハードコート層、防眩層、反射防止層などを設

50

けることができ、特に液晶表示装置の表示側最表面の偏光板保護フィルムとして好ましく用いられる。

【 0 0 9 6 】

《 液晶表示装置 》

本発明のセルロースエステルフィルム、光学補償フィルム及び偏光板は、様々な表示モードの液晶表示装置に用いることができる。本発明の液晶表示装置は本発明の偏光板を含む。以下にこれらのフィルムが用いられる各液晶モードについて説明する。これらのモードのうち、本発明のセルロースエステルフィルム、光学補償フィルム及び偏光板は特にVAモード及びIPSモードの液晶表示装置に好ましく用いられる。これらの液晶表示装置は、透過型、反射型及び半透過型のいずれでもよい。

10

【 0 0 9 7 】

(VA型液晶表示装置)

本発明のセルロースエステルフィルムは、VAモードの液晶セルを有するVA型液晶表示装置の位相差フィルムや位相差フィルムの支持体として特に有利に用いられる。VA型液晶表示装置は、例えば特開平10-123576号公報に記載されているような配向分割された方式であっても構わない。これらの態様において本発明のセルロースエステルフィルムを用いた偏光板は視野角拡大、コントラストの良化に寄与する。

【 実施例 】

【 0 0 9 8 】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例に限定されることはない。

20

【 0 0 9 9 】

実施例及び比較例に用いた重縮合体P-1～P-19、P-43、P-44及び比較重縮合体1～14について表2及び表3に示す。

【 0 1 0 0 】

【表 2】

表2

	ジカルボン酸誘導体 *					芳香族ジカルボン酸 残基比率 (mol%)	脂肪族ジカルボン酸 平均炭素数	脂肪族ジオール残基 平均炭素数	ジオール残基比 (mol%)	末端基	数平均分子量
	芳香族ジカルボン酸誘導体	脂肪族ジカルボン酸誘導体	ジカルボン酸誘導体 (mol%)	ジカルボン酸誘導体 比率 (mol%)	ジカルボン酸誘導体 平均炭素数						
P-1	TPA/PA	SA/AA	45/5/30/20	50	4.8	50	エチレングリコール	2.0	100	アセチルエステル残基	700
P-2	TPA/PA	SA/AA	45/5/30/20	50	4.8	50	エチレングリコール	2.0	100	アセチルエステル残基	900
P-3	TPA/PA	SA/AA	45/5/30/20	50	4.8	50	エチレングリコール	2.0	100	アセチルエステル残基	1000
P-4	TPA/PA	SA/AA	45/5/30/20	50	4.8	50	エチレングリコール	2.0	100	アセチルエステル残基	1250
P-5	TPA/PA	SA/AA	45/5/30/20	50	4.8	50	エチレングリコール	2.0	100	アセチルエステル残基	1500
P-6	TPA/PA	SA/AA	45/5/30/20	50	4.8	50	エチレングリコール	2.0	100	アセチルエステル残基	2500
P-7	TPA/PA	SA/AA	45/5/35/20	50	4.6	50	エチレングリコール	2.0	100	アセチルエステル残基	1000
P-8	TPA/PA	SA/AA	45/5/35/20	50	4.6	50	エチレングリコール	2.0	100	アセチルエステル残基	1000
P-9	TPA/PA	SA/AA	45/5/40/10	50	4.4	50	エチレングリコール	2.0	100	アセチルエステル残基	1000
P-10	TPA/PA	SA	45/5/50	50	4.0	50	エチレングリコール	2.0	100	アセチルエステル残基	1000
P-11	TPA	SA	40/60	40	4.0	50	エチレングリコール	2.0	100	アセチルエステル残基	1000
P-12	TPA	SA	50/50	50	4.0	50	エチレングリコール	2.0	100	アセチルエステル残基	1000
P-13	TPA	SA	60/40	60	4.0	50	エチレングリコール	2.0	100	アセチルエステル残基	1000
P-14	TPA	SA	70/30	70	4.0	50	エチレングリコール	2.0	100	アセチルエステル残基	1000
P-15	TPA	SA	60/40	60	4.0	60	1,2-プロパンジオール	2.5	50/50	アセチルエステル残基	1000
P-16	TPA	SA	60/40	60	4.0	60	1,2-プロパンジオール	2.0	100	アセチルエステル残基	1000
P-17	TPA	SA	50/50	50	4.0	50	エチレングリコール	2.0	100	アセチルエステル残基	1250
P-18	TPA	SA	50/50	50	4.0	50	エチレングリコール	2.0	100	アセチルエステル残基	1250
P-19	TPA	SA	50/50	50	4.0	50	エチレングリコール	2.0	100	アセチルエステル残基	800
P-43	TPA/PA	SA/AA	45/5/30/20	50	4.8	50	エチレングリコール	2.0	100	アセチルエステル残基	2700
P-44	TPA/PA	SA/AA	45/5/30/20	50	4.8	50	エチレングリコール	2.0	100	アセチルエステル残基	2700

*1)PA: フタル酸, TPA: テレフタル酸, SA: コハク酸, AA: アジピン酸

〔ドープ調製〕

表 1 6 ~ 表 1 7 に記載の実施例 2、4 ~ 2 1、2 4、2 5、2 7、2 9 ~ 4 6、4 9、5 0、比較例 1 ~ 2 7 の各成分が下記ドープ 1 の割合となるように、実施例 1、2 6 の各成分が下記ドープ 2 の割合となるように、実施例 3、2 8 の各成分が下記ドープ 3 の割合となるように、加熱しながら充分に攪拌して各成分を溶解し、各実施例及び比較例のドープの調製をした。

表 1 8 に記載の実施例 5 2、5 4 ~ 7 1、7 4、7 5、比較例 2 8 ~ 3 9 の各成分が下記ドープ 4 の割合となるように、実施例 5 1 の各成分が下記ドープ 5 の割合となるように、実施例 5 3 の各成分が下記ドープ 6 の割合となるように、加熱しながら充分に攪拌して各成分を溶解し、各実施例及び比較例のドープの調製をした。

表 1 9 に記載の実施例 7 7、7 9 ~ 9 6、9 9、1 0 0、比較例 4 0 ~ 5 4 の各成分が下記ドープ 7 の割合となるように、実施例 7 6 の各成分が下記ドープ 8 の割合となるように、実施例 7 8 の各成分が下記ドープ 9 の割合となるように、加熱しながら充分に攪拌して各成分を溶解し、各実施例及び比較例のドープの調製をした。

表 1 6 ~ 表 1 9 に記載の実施例 2 2、4 7、7 2 及び 9 7 の各成分が下記ドープ 1 0 の割合となるように、加熱しながら充分に攪拌して各成分を溶解し、各実施例及び比較例のドープを調製した。

表 1 6 ~ 表 1 9 に記載の実施例 2 3、4 8、7 3 及び 9 8 の各成分が下記ドープ 1 1 の割合となるように、加熱しながら充分に攪拌して各成分を溶解し、各実施例及び比較例のドープを調製した。

【 0 1 0 3 】

【表 4】

〔ドープ 1〕

下記セルロースアシレート C - 1	100 質量部
可塑剤又は重縮合体	11.3 質量部
下記光学発現剤 A	4.3 質量部
平均粒径 16 nm のシリカ粒子 (a e r o s i l R 9 7 2 日本アエロジル (株) 製)	0.16 質量部
ジクロロメタン	429.3 質量部
メタノール	64.2 質量部

【 0 1 0 4 】

【表 5】

〔ドープ 2〕

下記セルロースアシレート C - 1	100 質量部
可塑剤又は重縮合体	7.0 質量部
下記光学発現剤 A	4.3 質量部
平均粒径 16 nm のシリカ粒子 (a e r o s i l R 9 7 2 日本アエロジル (株) 製)	0.16 質量部
ジクロロメタン	413.4 質量部
メタノール	61.8 質量部

【 0 1 0 5 】

【表 6】

〔ドープ 3〕

下記セルロースアシレート C-1	100 質量部
可塑剤又は重縮合体	15.0 質量部
下記光学発現剤 A	4.3 質量部
平均粒径 16 nm のシリカ粒子 (aerosil R972 日本アエロジル (株) 製)	0.16 質量部
ジクロロメタン	443.1 質量部
メタノール	66.2 質量部

10

【0106】

【表 7】

〔ドープ 4〕

下記セルロースアシレート C-1	100 質量部
可塑剤又は重縮合体	11.3 質量部
下記光学発現剤 A	6.7 質量部
平均粒径 16 nm のシリカ粒子 (aerosil R972 日本アエロジル (株) 製)	0.16 質量部
ジクロロメタン	438.2 質量部
メタノール	65.5 質量部

20

【0107】

【表 8】

〔ドープ 5〕

下記セルロースアシレート C-1	100 質量部
可塑剤又は重縮合体	7.0 質量部
下記光学発現剤 A	6.7 質量部
平均粒径 16 nm のシリカ粒子 (aerosil R972 日本アエロジル (株) 製)	0.16 質量部
ジクロロメタン	423.3 質量部
メタノール	63.1 質量部

30

【0108】

【表 9】

〔ドープ 6〕

下記セルロースアシレート C-1	100 質量部
可塑剤又は重縮合体	15.0 質量部
下記光学発現剤 A	6.7 質量部
平均粒径 16 nm のシリカ粒子 (aerosil R972 日本アエロジル (株) 製)	0.16 質量部
ジクロロメタン	452 質量部
メタノール	67.5 質量部

40

【0109】

【表 10】

〔ドープ7〕

下記セルロースアシレートC-1	100 質量部
可塑剤又は重縮合体	11.3 質量部
下記光学発現剤A	5.5 質量部
平均粒径16nmのシリカ粒子 (aerosil R972日本アエロジル(株)製)	0.16 質量部
ジクロロメタン	433.8 質量部
メタノール	64.8 質量部

10

【0110】

【表 11】

〔ドープ8〕

下記セルロースアシレートC-1	100 質量部
可塑剤又は重縮合体	7.0 質量部
下記光学発現剤A	5.5 質量部
平均粒径16nmのシリカ粒子 (aerosil R972日本アエロジル(株)製)	0.16 質量部
ジクロロメタン	417.9 質量部
メタノール	62.4 質量部

20

【0111】

【表 12】

〔ドープ9〕

下記セルロースアシレートC-1	100 質量部
可塑剤又は重縮合体	15.0 質量部
下記光学発現剤A	5.5 質量部
平均粒径16nmのシリカ粒子 (aerosil R972日本アエロジル(株)製)	0.16 質量部
ジクロロメタン	447.5 質量部
メタノール	66.9 質量部

30

【0112】

【表 13】

〔ドープ10〕

下記セルロースアシレートC-2	100 質量部
可塑剤又は重縮合体	18.5 質量部
平均粒径16nmのシリカ粒子 (aerosil R972日本アエロジル(株)製)	0.16 質量部
ジクロロメタン	440.1 質量部
メタノール	65.8 質量部

40

【0113】

【表 1 4】

【ドープ 1 1】

下記セルロースアシレート C-3	100 質量部
可塑剤又は重縮合体	18.5 質量部
平均粒径 16 nm のシリカ粒子 (aerosil R972 日本アエロジル(株)製)	0.16 質量部
ジクロロメタン	440.1 質量部
メタノール	65.8 質量部

10

【0 1 1 4】

【表 1 5】

セルロース アシレート	置換基/置換度	数平均分子量
C-1	アセチル基/2.81	88000
C-2	アセチル基/2.45	78000
C-3	アセチル基/1.60 プロピオニル基/0.9	80000

20

【0 1 1 5】

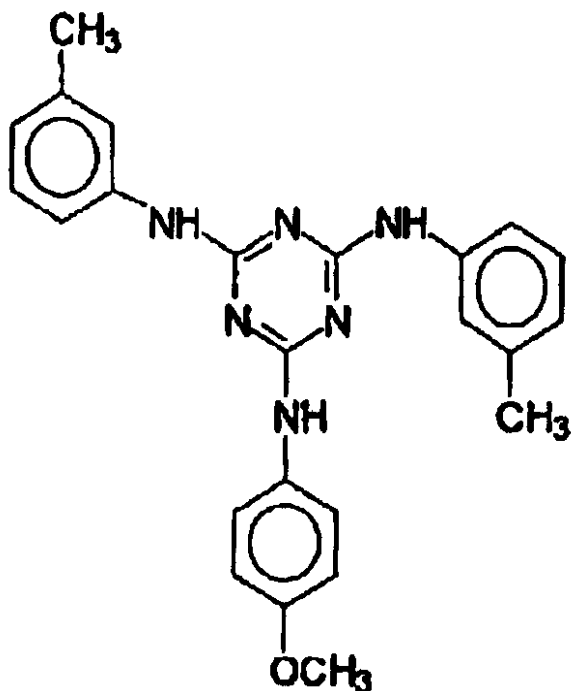
表 1 5 に記載のセルロースアシレートの数平均分子量は GPC (Gel Permeation Chromatography) を用いて測定することができる。上記の数平均分子量はクロロホルム溶液を用い、標準試料としてポリスチレンを用いて測定した。

【0 1 1 6】

【化 1】

光学発現剤 A

30



40

50

【 0 1 1 7 】

〔 実施例 1 ～ 2 5 、 比較例 1 ～ 1 5 〕

実施例 1 ～ 2 5 、 比較例 1 ～ 1 5 のドーブ液をバンド流延装置を用い、2 0 0 0 m m 幅でステンレスバンド支持体上に均一に流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶媒量が 4 0 質量 % になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離の際に張力をかけて縦 (M D) 延伸倍率が 1 . 0 2 倍となるように延伸し、ついで、延伸後に搬送しながら 1 3 0 の乾燥ゾーンで 2 0 分間搬送させ、1 5 0 0 m m 幅にスリットし、膜厚 7 0 μ m のセルロースアシレートフィルムを得た。

次に、得られたフィルムを 1 8 5 の条件でテンターを用いて 3 0 % の延伸倍率まで、6 0 % / 分の延伸速度で幅方向に延伸 (横延伸) した。出来上がったセルロースアシレートフィルムの膜厚は 5 4 μ m であった。

10

【 0 1 1 8 】

〔実施例 26 ~ 50、比較例 16 ~ 27〕

実施例 26 ~ 50、比較例 16 ~ 27 のドープ液をバンド流延装置を用い、2000 mm 幅でステンレスバンド支持体上に均一に流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶媒量が 40 質量%になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離の際に張力をかけて縦 (MD) 延伸倍率が 1.02 倍となるように延伸し、ついで、テンターで両端部を把持し、幅手 (TD) 方向の延伸倍率が 1.3 倍となるように、100 %/分の速度で幅方向に延伸 (横延伸) した。延伸開始時の残留溶剂量は 30 質量%であった。延伸後に搬送しながら 130 の乾燥ゾーンで 20 分間乾燥させ、1500 mm 幅にスリットし、膜厚 54 μ m のセルロースアシレートフィルムを得た。

【0120】

〔実施例 5 1 ~ 7 5、比較例 2 8 ~ 3 9〕

実施例 5 1 ~ 7 5、比較例 2 8 ~ 3 9 のドープ液をバンド流延装置を用い、2 0 0 0 m m 幅でステンレスバンド支持体上に均一に流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶媒量が 4 0 質量%になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離の際に張力をかけて縦 (M D) 延伸倍率が 1 . 0 2 倍となるように延伸し、ついで、テンターで両端部を把持し、幅手 (T D) 方向の延伸倍率が 1 . 2 2 倍となるように、4 5 % / 分の速度で横方向に延伸 (横延伸) した。延伸開始時の残留溶剂量は 3 0 質量%であった。延伸後に搬送しながら 1 3 0 の乾燥ゾーンで 3 5 分間乾燥させ、1 5 0 0 m m 幅にスリットし、膜厚 8 2 μ m のセルロースアシレートフィルムを得た。

【 0 1 2 2 】

【表 18】

表18

表 18

セルロースエステル	光沢発現率 *1)	可塑剤または 異種合体系 *2)	芳香族ジカルボン酸 残基比率 (mol%)	脂肪族ジカルボン酸 平均残基数	脂肪族ジカルボン酸 平均残基数	原料組成	異種合体系 数平均分子量	可塑剤または異種合体系の 加熱量	プリードアクト	Re[mm]	Re[mm]
実例51	C-1	A(6.7)	50	4.8	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	75	232
実例52	C-1	A(6.7)	50	4.8	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	60	216
実例53	C-1	A(6.7)	50	4.8	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	60	216
実例54	C-1	A(6.7)	40	4.8	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	48	170
実例55	C-1	A(6.7)	50	4.0	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	58	208
実例56	C-1	A(6.7)	50	4.0	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	60	216
実例57	C-1	A(6.7)	70	4.0	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	63	224
実例58	C-1	A(6.7)	50	4.0	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	67	240
実例59	C-1	A(6.7)	50	5.0	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	58	216
実例60	C-1	A(6.7)	50	4.8	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	58	216
実例61	C-1	A(6.7)	50	4.8	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	61	219
実例62	C-1	A(6.7)	50	4.4	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	59	218
実例63	C-1	A(6.7)	60	4.0	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	64	222
実例64	C-1	A(6.7)	60	4.0	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	56	204
実例65	C-1	A(6.7)	50	4.8	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	55	204
実例66	C-1	A(6.7)	50	4.8	2.0	アセチルエステル系	1250	○	○	60	218
実例67	C-1	A(6.7)	50	4.8	2.0	アセチルエステル系	1250	○	○	63	223
実例68	C-1	A(6.7)	50	4.8	2.0	アセチルエステル系	1250	○	○	65	226
実例69	C-1	A(6.7)	50	4.0	2.0	アセチルエステル系	1250	○	○	56	201
実例70	C-1	A(6.7)	50	4.0	2.0	アセチルエステル系	1250	○	○	62	208
実例71	C-1	A(6.7)	50	4.0	2.0	アセチルエステル系	1250	○	○	58	205
実例72	C-2	A(6.7)	50	4.8	2.0	アセチルエステル系	700	△	△	61	218
実例73	C-2	A(6.7)	50	4.8	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	64	183
実例74	C-3	A(6.7)	50	4.8	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	64	183
実例75	C-1	A(6.7)	50	4.8	2.0	アセチルエステル系	2100	○	○	60	212
比較例28	C-1	A(6.7)	-	-	-	アセチルエステル系	2100	○	○	66	238
比較例29	C-1	A(6.7)	-	-	-	-	-	×	×	55	200
比較例30	C-1	A(6.7)	0	4.0	2.0	アセチルエステル系	1250	○	○	37	145
比較例31	C-1	A(6.7)	0	4.0	2.0	アセチルエステル系	2000	○	○	38	149
比較例32	C-1	A(6.7)	0	6.0	3.0	アセチルエステル系	900	○	○	32	131
比較例33	C-1	A(6.7)	5	6.0	3.0	アセチルエステル系	1250	○	○	31	121
比較例34	C-1	A(6.7)	5	4.0	2.0	アセチルエステル系	3000	○	○	37	153
比較例35	C-1	A(6.7)	100	-	-	アセチルエステル系	900	△	△	38	155
比較例36	C-1	A(6.7)	100	-	-	アセチルエステル系	900	△	△	43	172
比較例37	C-1	A(6.7)	50	4.8	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	52	177
比較例38	C-1	A(6.7)	50	4.8	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	52	177
比較例39	C-1	A(6.7)	5	4.0	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	31	144
比較例40	C-1	A(6.7)	5	4.0	2.0	アセチルエステル系	1000	○	○	33	144

*1) 実例51～59のセルロースエステルに対する添加量 (質量部)
 *2) 比較例31～40のセルロースエステルに対する添加量 (質量部)</

*1) 活曜内は光学発現材のセルロースアセレート100質量部に対する添加量(質量部)
*2) 括弧内は可塑剤または重合結合体のセルロースアセレート100質量部に対する添加量(質量部)

*1括弧内は光学免現材のセルロースアシレート100質量部に対する添加量(質量%)

〔実施例 76 ~ 100、比較例 40 ~ 54〕

実施例 76 ~ 100、比較例 40 ~ 54 のドープ液をバンド流延装置を用い、2000 mm 幅でステンレスバンド支持体上に均一に流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶媒量が 40 質量%になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離の際に張力をかけて縦 (MD) 延伸倍率が 1.02 倍となるように延伸し、ついで、テンターで両端部を把持し、幅手 (TD) 方向の延伸倍率が 1.3 倍となるように、100 %/分の速度で幅方向に延伸 (横延伸) した。延伸開始時の残留溶剤量は 30 質量%であった。延伸後に搬送しながら 130 で 20 分間乾燥させ、1500 mm 幅にスリットし、膜厚 54 μm のセルロースアシレートフィルムを得た。

次に、得られたフィルムを 185 の条件でテンターを用いて延伸倍率が 1.2 倍となるように、40 %/分の延伸速度で幅方向に延伸 (横延伸) した。出来上がったセルロースアシレートフィルムの膜厚は 45 μm であった。

【0124】

〔共流延実施例〕

以下、同時積層共流延により作製したフィルムについて、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例に限定されることはない。

【0126】

〔ドープ調製〕

表28に記載の実施例101～105の各成分が、外層用ドープが下記ドープ12、内層用ドープが下記ドープ13の割合となるように、比較例55の成分が、外層用ドープが下記ドープ16、内層用ドープが下記ドープ17の割合となるように加熱しながら充分に攪拌して各成分を溶解し、各実施例及び比較例のドープの調製をした。

【0127】

表29に記載の実施例106～110の各成分が、外層用ドープが下記ドープ14、内層用ドープが下記ドープ15の割合となるように、比較例56の成分が、外層用ドープが下記ドープ18、内層用ドープが下記ドープ19の割合となるように加熱しながら充分に攪拌して各成分を溶解し、各実施例及び比較例のドープの調製をした。

【0128】

【表20】

〔ドープ12〕

前記セルロースアシレートC-1	100 質量部
可塑剤又は重縮合体	9.0 質量部
前記光学発現剤A	3.8 質量部
下記構造のブルーイング染料B	0.000078 質量部
平均粒径16nmのシリカ粒子 (aerosil R972日本アエロジル(株)製)	0.14 質量部
ジクロロメタン	418.9 質量部
メタノール	62.6 質量部

【0129】

【表21】

〔ドープ13〕

前記セルロースアシレートC-1	100 質量部
可塑剤又は重縮合体	9.0 質量部
前記光学発現剤A	3.8 質量部
下記構造ブルーイング染料B	0.000078 質量部
ジクロロメタン	418.4 質量部
メタノール	62.5 質量部

【0130】

10

20

30

【表 2 2】

[ドープ 1 4]

前記セルロースアシレート C-1	100 質量部
可塑剤又は重縮合体	9.0 質量部
前記光学発現剤 A	5.3 質量部
下記構造のブルーイング染料 B	0.000078 質量部
平均粒径 16 nm のシリカ粒子 (aerosil R972 日本アエロジル (株) 製)	0.14 質量部
ジクロロメタン	424.5 質量部
メタノール	63.4 質量部

10

【0 1 3 1】

【表 2 3】

[ドープ 1 5]

前記セルロースアシレート C-1	100 質量部
可塑剤又は重縮合体	9.0 質量部
前記光学発現剤 A	5.3 質量部
下記構造のブルーイング染料 B	0.000078 質量部
ジクロロメタン	423.9 質量部
メタノール	63.3 質量部

20

【0 1 3 2】

【表 2 4】

[ドープ 1 6]

前記セルロースアシレート C-1	100 質量部
可塑剤又は重縮合体	11.7 質量部
前記光学発現剤 A	4.3 質量部
下記構造のブルーイング染料 B	0.000078 質量部
平均粒径 16 nm のシリカ粒子 (aerosil R972 日本アエロジル (株) 製)	0.14 質量部
ジクロロメタン	430.8 質量部
メタノール	64.4 質量部

30

【0 1 3 3】

【表 2 5】

[ドープ 1 7]

前記セルロースアシレート C-1	100 質量部
可塑剤又は重縮合体	11.7 質量部
前記光学発現剤 A	4.3 質量部
下記構造のブルーイング染料 B	0.000078 質量部
ジクロロメタン	430.2 質量部
メタノール	64.3 質量部

40

【0 1 3 4】

【表 2 6】

[ドープ 1 8]

前記セルロースアシレート C-1	100 質量部
可塑剤又は重縮合体	11.7 質量部
前記光学発現剤 A	6.7 質量部
下記構造のブルーイング染料 B	0.000078 質量部
平均粒径 16 nm のシリカ粒子 (aerosil R972 日本アエロジル(株)製)	0.14 質量部
ジクロロメタン	439.7 質量部
メタノール	65.7 質量部

10

【0 1 3 5】

【表 2 7】

[ドープ 1 9]

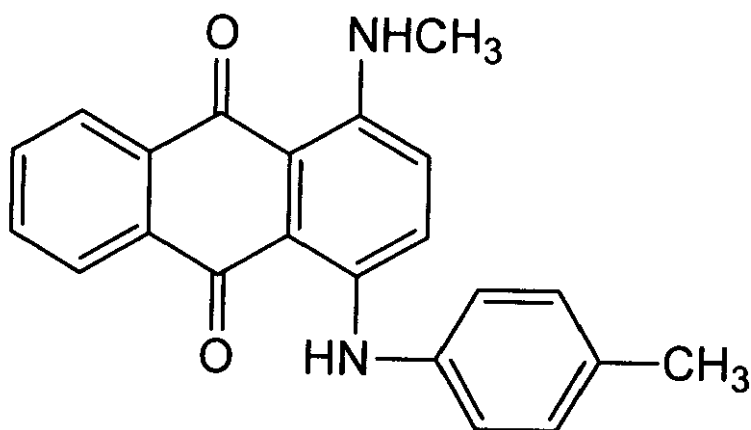
前記セルロースアシレート C-1	100 質量部
可塑剤又は重縮合体	11.7 質量部
前記光学発現剤 A	6.7 質量部
下記構造のブルーイング染料 B	0.000078 質量部
ジクロロメタン	439.1 質量部
メタノール	65.6 質量部

20

【0 1 3 6】

【化 2】

ブルーイング染料 B



30

40

【0 1 3 7】

〔実施例 101 ~ 105、比較例 55〕

実施例 101 ~ 105、比較例 55 の外層及び内層ドープ液をバンド流延装置を用い、支持体面側外層、内層、空気界面側外層の 3 層構造となるように、2000 mm 幅でステンレスバンド支持体上に均一に同時積層共流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶媒量が 40 質量%になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離の際に張力をかけて縦(MD)延伸倍率が 1.02 倍となるように延伸し、ついで、テンターで両端部を把持し、幅手(TD)方向の延伸倍率が 1.3 倍となるように、10

50

0 % / 分の速度で幅方向に延伸（横延伸）した。延伸開始時の残留溶剂量は30質量%であった。実施例101、比較例55は延伸後に搬送しながら115の乾燥ゾーンで20分間乾燥させた。実施例102、実施例105は延伸後に搬送しながら130の乾燥ゾーンで20分間乾燥させた。実施例103は延伸後に搬送しながら135の乾燥ゾーンで20分間乾燥させた、実施例104は延伸後に搬送しながら140の乾燥ゾーンで20分間乾燥させた。乾燥後に1340mm幅にスリットし、膜厚54 μ mで、各層の膜厚比が支持体面側外層：内層：空気界面側外層＝3：94：3のセルロースアシレートフィルムを得た。

【0138】

【表 2 8】

表28

	セルロール エスデル	光学発現剤 *1)	可塑剤 または 重合体 *2)	可塑剤または 重合体の 加熱減量	ブリード アウト	Re[nm]	Rth[nm]	ヘイズ[%]	内部ヘイズ[%]	フィルム 遅相軸方位 変化[°]	△Re[nm] (60°C90%24h)	△Rth[nm] (60°C90%24h)	△Re[nm] (80°C24h)	△Rth[nm] (80°C24h)
実施例101	C-1	A(3.8)	P-3(9.0)	○	◎	46	123	0.28	0.04	0.48	2.8	9.4	0.8	3.7
実施例102	C-1	A(3.8)	P-3(9.0)	○	◎	45	120	0.35	0.05	0.18	2.5	8.0	0.5	1.6
実施例103	C-1	A(3.8)	P-3(9.0)	○	◎	44	119	0.36	0.05	0.09	2.4	7.6	0.5	1.3
実施例104	C-1	A(3.8)	P-3(9.0)	○	◎	43	119	0.35	0.06	0.02	2.1	6.0	0.4	1.0
実施例105	C-1	A(3.8)	P-15(9.0)	○	◎	45	121	0.37	0.06	0.16	2.2	7.0	0.5	1.3
比較例55	C-1	A(4.3)	トリフェニルホス フェート /ピフェニルジフェ ニルホスフェート (6.8/4.9)	x	◎	45	121	0.56	0.15	0.54	2.4	8.2	0.6	2.4

* 1)括弧内は光学発現剤のセルロースアシレート100質量部に対する添加量(質量部)
* 2)括弧内は可塑剤または重合体のセルロースアシレート100質量部に対する添加量(質量部)

〔実施例 106 ~ 110、比較例 56〕

実施例 106 ~ 110、比較例 56 の外層及び内層ドープ液をバンド流延装置を用い、支持体面側外層、内層、空気界面側外層の 3 層構造となるように、2000 mm 幅でステンレスバンド支持体上に均一に同時積層共流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶媒量が 40 質量%になるまで溶媒を蒸発させ、ステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離の際に張力をかけて縦 (MD) 延伸倍率が 1.02 倍となるように延伸し、ついで、テンターで両端部を把持し、幅手 (TD) 方向の延伸倍率が 1.22 倍となるように、45 %/分の速度で横方向に延伸 (横延伸) した。延伸開始時の残留溶剂量は 30 質量%であった。実施例 106、比較例 56 は延伸後に搬送しながら 115 の乾燥ゾーンで 35 分間乾燥させた。実施例 107、実施例 110 は延伸後に搬送しながら 130 の乾燥ゾーンで 35 分間乾燥させた。実施例 108 は延伸後に搬送しながら 135 の乾燥ゾーンで 35 分間乾燥させた、実施例 109 は延伸後に搬送しながら 140 の乾燥ゾーンで 35 分間乾燥させた。乾燥後に 1340 mm 幅にスリットし、膜厚 82 μ m で、各層の膜厚比が支持体面側外層：内層：空気界面側外層 = 3：94：3 のセルロースアシレートフィルムを得た。

【0140】

10

20

30

40

50

【表 2 9】

表 29

	セルロール エステル	光学発現剤 *1)	可塑性または 重合体 *2)	可塑性または 重合体の 加熱減量	ブリード アウト	Re[nm]	Rth[nm]	ヘイズ[%]	内部ヘイズ[%]	フィルム 遅相軸方位 変化[°]	△Re[nm] (60°C90%24h)	△Rth[nm] (60°C90%24h)	△Re[nm] (80°C24h)	△Rth[nm] (80°C24h)
実施例106	C-1	A(5.3)	P-3(9.0)	○	◎	56	203	0.35	0.02	0.44	4.3	20.3	1.6	7.4
実施例107	C-1	A(5.3)	P-3(9.0)	○	◎	56	202	0.34	0.03	0.16	3.9	17.3	1.0	3.2
実施例108	C-1	A(5.3)	P-3(9.0)	○	◎	55	201	0.36	0.02	0.06	3.7	16.5	0.9	2.7
実施例109	C-1	A(5.3)	P-3(9.0)	○	◎	54	201	0.33	0.03	0.02	3.2	13.0	0.8	2.1
実施例110	C-1	A(5.3)	P-15(9.0)	○	◎	55	201	0.40	0.06	0.15	3.4	15.2	0.8	2.8
比較例56	C-1	A(6.7)	トリフェニルホス フェート /ビフェニルジフェ ニルホスフェート (6.8/4.9)	×	◎	54	200	0.50	0.11	0.50	3.7	18.5	1.2	5.0

* 1)括弧内は光学発現剤のセルロースアジレート100質量部に対する添加量(質量部)
* 2)括弧内は可塑性または重合体のセルロースアジレート100質量部に対する添加量(質量部)

〔重縮合体又は可塑剤の過熱減量％〕

実施例及び比較例に使用した重縮合体及び低分子可塑剤（トリフェニルホスフェート／ビフェニルジフェニルホスフェート）の加熱減量を熱天秤法で測定した。室温から20/minで昇温し、140 到達後10分間保持した。含有水分蒸発後に60分間経時させ、加熱減量を測定し質量減少率を算出した。重縮合体、可塑剤の質量減少率を下記の評価基準に従い表16～19、28～29に示した。値が大きいとセルロースエステルウェブの乾燥時に化合物が揮散し製造工程が汚染され、面状故障の原因となる場合がある。

- ：0％以上0.25％未満
- ：0.25％以上0.5％未満
- ：0.5％以上0.75％未満
- ：0.75％以上1％未満
- × ：1％以上

10

【0142】

（ブリードアウト（面状故障））

得られたセルロースエステルフィルム試料をロール状に巻き取り、この元巻きから100mm×100mmのサイズを幅方向に10点裁断してブリードアウトの観察を目視で行い、10点の平均ブリードアウト程度を確認した。

- ：ブリードアウトは観察されない。
- ：フィルム面積の5％未満でブリードアウトが観察された。
- ：フィルム面積の5％以上20％未満でブリードアウトが観察された。
- ：フィルム面積の20％以上50％未満でブリードアウトが観察された。
- × ：フィルム面積の50％以上でブリードアウトが観察された。

20

【0143】

（レターデーションの測定）

Re、及びRthは前記方法により自動複屈折計（KOBRA-21ADH、王子計測機器（株）製）を用い、測定波長590nm、25 60％RHで測定した。測定結果を表16～19及び28～29に示す。

【0144】

従来の低分子可塑剤を用いた場合、Re、Rthは好ましい値に調整可能であるが、加熱減量が大きく面状故障の点で不十分であった。

30

本発明にかかる重縮合体に依れば面状故障による得率を損なうことなく、高いRe、Rth有し位相差フィルムに好適なセルロースエステルフィルムを得ることができる。

【0145】

（高温環境経時による光学特性変化の測定）

得られたフィルムを、粘着剤を用いてガラス板に貼付けた後、Re、Rthを測定した。その後フィルムを80 で24時間経時させた後にRe、Rthを測定した。上記フィルムの高温環境経時前のRe、Rthを基準として変化量を計算し、Re、Rthとした。これらの結果を表28～29に示した。

【0146】

（高温高湿環境経時による光学特性変化の測定）

40

得られたフィルムを、粘着剤を用いてガラス板に貼付けた後、Re、Rthを測定した。その後60、相対湿度90％で24時間経時させた後にRe、Rthを測定した。上記フィルムの高温高湿環境経時前のRe、Rthを基準として変化量を計算し、Re、Rthとした。これらの結果を表28～29に示した。

【0147】

（高温高湿環境経時によるフィルム遅相軸方位変化の測定）

ケン化、偏光板加工における高温高湿環境でフィルム遅相軸方位変化が生じると、好ましい特性を有する偏光板の作製が困難となる。したがって、位相差フィルムは高温高湿環境でのフィルム遅相軸方位変化がより小さいことが求められる。

フィルムの中心を0mmとして、フィルム幅方向-500mm、フィルム幅方向+50

50

0 mmの位置よりフィルムをサンプリングし、複屈折位相差測定装置（A D - 2 0 0 型、エトー（株）製）でフィルム遅相軸方位を測定した。その後80、相対湿度90%で1時間経過後にフィルム遅相軸方位を測定した。流延方向位置が上記と異なる他の2箇所でも同様にサンプリングと測定を行った。

流延方向位置3箇所それぞれ、フィルム幅方向-500 mmでサンプリングしたフィルムについて、湿熱環境経時後の遅相軸方位から湿熱環境経時前の遅相軸方位を差し引いた差分値を計算し、同様にフィルム幅方向+500 mmでサンプリングしたフィルムについて、湿熱環境経時後の遅相軸方位から湿熱環境経時前の遅相軸方位を差し引いた差分値を計算した。

次に流延方向位置3箇所それぞれ、フィルム幅方向位置+500 mmでサンプリングしたフィルムの湿熱環境経時前後での遅相軸方位差分値より、フィルム幅方向位置-500 mmでサンプリングしたフィルムの湿熱環境経時前後での遅相軸方位差分値を差し引いた値を算出し、この値を各流延方向位置における遅相軸方位変化とした。

更に流延方向位置3箇所における遅相軸変化の平均を算出して、この絶対値をフィルム遅相軸方位変化とした。

これらの結果を表28～29に示した。

80、相対湿度90%環境下で1時間経時させた前後におけるフィルム遅相軸方位変化は、好ましくは0.5°以下、より好ましくは0.3°以下、更に好ましくは0.2°以下、特に好ましくは0.1°以下である。

【0148】

本発明の重縮合体を含有するセルロースエステルフィルムは加熱減量が小さく工程汚染を少なくでき、ブリードアウトを生じ難い。また、所望の光学特性を得ることができ、光学補償フィルムとして優れている。

実施例1～3をそれぞれ比較すると、重縮合体の含有量を増加させることで、レターションの値を下げることができ、光学特性の制御が可能であることがわかる。また、重縮合体の含有量を増加させてもブリードアウトが生じず、面状性能に優れることがわかる。

重縮合体の芳香族ジカルボン酸残基がなく脂肪族ジカルボン酸残基のみ含む比較例2～5、13は、光学特性の点でVA用位相差フィルムに適していない。

実施例2と比較例10、15を比較すると、脂肪族ジカルボン酸残基の平均炭素数において本発明の範囲外となる比較例10、15のセルロースアシレートフィルムは、ブリードアウトが比較例10でフィルム全面に、比較例15でフィルム面積の50%以上で生じた。

実施例18～20を比較すると、末端がアセチルエステル残基、ジオール残基（未封止）である実施例18、19は、ベンゾイルエステル残基である実施例20と比較して加熱減量が小さく、末端がジオール残基、アセチルエステル残基の重縮合体は、揮散が生じづらいことがわかる。

また、実施例18～20でそれぞれ使用されている重縮合体P-17～P-19は、常温状態がそれぞれワックス状、固体、ワックス状であった。末端を封止することで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な重縮合体を得ることができる。

末端封止のエステル誘導体及び脂肪族ジオールの平均炭素数が3以下の場合には、重縮合体の合成工程における減圧等で低分子成分を除去することが可能である。したがって、これらの構造では化合物の加熱減量が小さく工程汚染を低減することが可能である。

共流延を用いたフィルム作製においても、本発明の重縮合体を使用することにより、製造時の工程汚染が少なく、ブリードアウトが生じにくく、生産効率が高く、面状が良好で、所望の光学特性を有するセルロースエステルフィルムを得ることができる。

実施例101～105と比較例55、又は実施例106～110と比較例56を比較すると、本発明の重縮合体を用いた実施例101～105、実施例106～110はそれぞれ比較例55、比較例56よりもヘイズ、内部ヘイズが小さい。本発明の重縮合体はセルロースアシレートとの相溶性が高く、相分離が生じづらいためにブリードアウトが生じ難

いだけではなく、更にヘイズ、内部ヘイズが小さいフィルムを作製することが可能である。

実施例 101 ~ 104、又は実施例 106 ~ 109 を比較すると、延伸後の後乾燥温度が 115 である実施例 101、実施例 106 よりも、後乾燥温度が高い実施例 102 ~ 104、実施例 107 ~ 109 のほうが高温及び高温高湿環境経時前後のフィルム遅相軸方位変化と光学特性変化 (R_e 、 R_{th}) が小さいことが分かる。

後乾燥温度を高くすることで、セルロースエステルフィルムの残留応力が緩和されて、高温下及び高温高湿下における寸法変化、光学特性変化、フィルム遅相軸方位変化が小さくなる。本発明の重縮合体は加熱減量が小さく工程汚染が生じ難く、より高温の後乾燥条件選択が可能であり、環境安定性の高いフィルムの連続作製が可能である。

10

【0149】

(偏光板の作製)

1) フィルムの鹼化

得られたフィルム及び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) を、55 に保った 1.5 mol/L の NaOH 水溶液 (鹼化液) に 2 分間浸漬した後、フィルムを水洗し、その後、25 の 0.05 mol/L の硫酸水溶液に 30 秒浸漬した後、さらに水洗浴を 30 秒流水下に通して、フィルムを中性の状態にした。そして、エアナイフによる水切りを 3 回繰り返し、水を落とした後に 70 の乾燥ゾーンに 15 秒間滞留させて乾燥し、鹼化処理したフィルムを作製した。

20

【0150】

2) 偏光子の作製

特開 2001 - 141926 号公報の実施例 1 に従い、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厚み 20 μm の偏光子を作製した。

【0151】

3) 貼り合わせ

ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光子の片側に得られたフィルムを、もう片側に市販のセルローストリアセテートフィルムを貼り付け、70 で 10 分以上乾燥した。実施例 1 のフィルムを用いて、上記方法により偏光板を作製し、偏光板 201 とした。同様にして実施例 2 ~ 110 のフィルムを用いて、偏光板 202 ~ 310 を作製した。

30

【0152】

(実施例 226 : 偏光板の作製と VA モード液晶表示装置への実装実験)

(偏光板の作製)

実施例 26 のセルロースアシレートフィルムと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) に前記鹼化処理と同様に鹼化処理を行った。更にポリビニルアルコール系接着剤を用いて、前記で作製した偏光子を 2 つのフィルムで挟み込み、70 で 10 分以上乾燥して偏光板 226 を作製した。

偏光子の透過軸と実施例 26 のセルロースアシレートフィルムの遅相軸とが平行になるように配置した。偏光子の透過軸と市販のセルローストリアシレートフィルムの遅相軸とは直交するように配置した。

40

【0153】

(液晶セルの作製)

液晶セルは、基板間のセルギャップを 3.6 μm とし、負の誘電率異方性を有する液晶材料 (「MLC6608」、メルク社製) を基板間に滴下注入して封入し、基板間に液晶層を形成して作製した。液晶層のレターデーション (即ち、液晶層の厚さ d (μm) と屈折率異方性 n との積 $n \cdot d$) を 300 nm とした。なお、液晶材料は垂直配向するように配向させた。

【0154】

(VA パネルへの実装)

上記の垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置の上側偏光板と、下側偏光板 (バックライト側) に上記偏光板 226 を、該実施例 26 のセルロースアシレートフィルムが液

50

晶セル側となるように設置した。上側偏光板及び下側偏光板は粘着剤を介して液晶セルに貼りつけた。上側偏光板の透過軸が上下方向に、そして下側偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

液晶セルに 55 Hz の矩形波電圧を印加した。白表示 5 V、黒表示 0 V のノーマリーブラックモードとした。黒表示の方位角 45 度、極角 60 度方向視野角における黒表示透過率 (%) 及び、方位角 45 度極角 60 度と方位角 180 度極角 60 度との色ずれを求めた。

また、透過率の比 (白表示 / 黒表示) をコントラスト比として、測定機 (EZ-Contrast 160D、ELDIM 社製) を用いて、黒表示 (L1) から白表示 (L8) までの 8 段階で視野角 (コントラスト比が 10 以上で黒側の階調反転のない極角範囲) を測定した。

作製した液晶表示装置を観察した結果、本発明のフィルムを用いた液晶パネルは正面方向及び視野角方向のいずれにおいても、ニュートラルな黒表示が実現できていた。

また、視野角 (コントラスト比が 10 以上で黒側の階調反転のない極角範囲) は上下左右で極角 80° 以上であり、黒表示時の色ずれも 0.02 未満であり良好な結果を得た。

【0155】

(実施例 307: 偏光板の作製と VA モード液晶表示装置への実装実験)

(偏光板の作製)

実施例 107 のセルロースアシレートフィルムと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) に前記鹼化処理と同様に鹼化処理を行った。更にポリビニルアルコール系接着剤を用いて、前記で作製した偏光子を 2 つのフィルムで挟み込み、70℃ で 10 分以上乾燥して偏光板 307 を作製した。

偏光子の透過軸と実施例 107 のセルロースアシレートフィルムの遅相軸とが平行になるように配置した。偏光子の透過軸と市販のセルローストリアシレートフィルムの遅相軸とは直交するように配置した。

【0156】

(液晶セルの作製)

液晶セルは、基板間のセルギャップを 3.6 μm とし、負の誘電率異方性を有する液晶材料 (「MLC6608」、メルク社製) を基板間に滴下注入して封入し、基板間に液晶層を形成して作製した。液晶層のレーダーシェン (即ち、液晶層の厚さ d (μm) と屈折率異方性 n との積 $n \cdot d$) を 300 nm とした。なお、液晶材料は垂直配向するように配向させた。

【0157】

(VA パネルへの実装)

上記の垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置の上側偏光板には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) で偏光子の両面を挟み込んだ構成であり、偏光子の透過軸と市販のセルローストリアシレートフィルムの遅相軸とは直交するように配置した偏光板を、下側偏光板 (バックライト側) に上記偏光板 307 を、該実施例 107 のセルロースアシレートフィルムが液晶セル側となるように設置した。上側偏光板及び下側偏光板は粘着剤を介して液晶セルに貼りつけた。上側偏光板の透過軸が上下方向に、そして下側偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

液晶セルに 55 Hz の矩形波電圧を印加した。白表示 5 V、黒表示 0 V のノーマリーブラックモードとした。黒表示の方位角 45 度、極角 60 度方向視野角における黒表示透過率 (%) 及び、方位角 45 度極角 60 度と方位角 180 度極角 60 度との色ずれを求めた。

また、透過率の比 (白表示 / 黒表示) をコントラスト比として、測定機 (EZ-Contrast 160D、ELDIM 社製) を用いて、黒表示 (L1) から白表示 (L8) までの 8 段階で視野角 (コントラスト比が 10 以上で黒側の階調反転のない極角範囲) を測定した。

10

20

30

40

50

作製した液晶表示装置を観察した結果、本発明のフィルムを用いた液晶パネルは正面方向及び視野角方向のいずれにおいても、ニュートラルな黒表示が実現できていた。

また、視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない極角範囲）は上下左右で極角80°以上であり、黒表示時の色ずれも0.02未満であり良好な結果を得た。

【0158】

〔複数の溶液を混合させるドープ調製方法の実施例〕

（セルロースアシレート溶液）

下記組成物をミキシングタンクに投入し、過熱しながら攪拌して各成分を溶解して各成分を十分に溶解し、セルロースアシレート溶液を調製した。

【0159】

10

【表30】

前記セルロースアシレートC-1	100 質量部
重縮合体P-3	9.0 質量部
前記構造のブルーイング染料B	0.000078 質量部
ジクロロメタン	404.3 質量部
メタノール	60.4 質量部

【0160】

20

（マット剤分散液）

上記方法で作製したセルロースアシレート溶液を含む下記組成物を分散機に投入し、マット剤分散液を調製した。

【0161】

【表31】

平均粒径16nmのシリカ粒子 （aerosil R972日本アエロジル（株）製）	2.0 質量部
ジクロロメタン	72.2 質量部
メタノール	10.8 質量部
セルロースアシレート溶液	10.5 質量部

30

【0162】

（光学発現剤A溶液）

上記方法で作製したセルロースアシレート溶液を含む下記組成物をミキシングタンクに投入し、過熱しながら攪拌して溶解し、光学発現剤A溶液を調製した。

【0163】

【表32】

前記光学発現剤A	20.0 質量部
ジクロロメタン	58.2 質量部
メタノール	8.7 質量部
セルロースアシレート溶液	13.2 質量部

40

【0164】

（外層用ドープ）

前記セルロースアシレートC-1を100質量部に対して、重縮合体P-3が9.0質量部、前記光学発現剤Aが5.3質量部、平均粒径16nmのシリカ粒子（aerosil

50

1 R 9 7 2 日本アエロジル（株）製）が 0 . 1 4 質量部、前記ブルーイング染料 B が 0 . 0 0 0 0 7 8 質量部となるようにセルロースアシレート溶液、マツト剤分散液、光学発現剤 A 溶液を混合し、共流延の外層用ドーブ 1 1 1 とした。このドーブのセルロースアシレート C - 1 に対する各添加剤の添加量は、実施例 1 0 7 の外層用ドーブ（前記ドーブ 1 4 ）と同じとした。

【 0 1 6 5 】

（内層用ドーブ）

前記セルロースアシレート C - 1 を 1 0 0 質量部に対して、重縮合体 P - 3 が 9 . 0 質量部、前記光学発現剤 A が 5 . 3 質量部、前記ブルーイング染料 B が 0 . 0 0 0 0 7 8 質量部となるようにセルロースアシレート溶液、光学発現剤 A 溶液を混合し、共流延の内層用ドーブ 1 1 1 とした。このドーブのセルロースアシレート C - 1 に対する各添加剤の添加量は、実施例 1 0 7 の内層用ドーブ（前記ドーブ 1 5 ）と同じとした。

10

【 0 1 6 6 】

外層用ドーブ 1 1 1 と内層用ドーブ 1 1 1 を用いて、実施例 1 0 7 と同様の方法でセルロースアシレートフィルムを作製したところ、膜厚 8 2 μm で、各層の膜厚比が支持体面側外層：内層：空気界面側外層 = 3 : 9 4 : 3 である実施例 1 1 1 のセルロースアシレートフィルムを得た。

【 0 1 6 7 】

実施例 1 1 1 のセルロースアシレートフィルムについて、実施例 1 0 1 ~ 1 1 0 及び比較例 5 5、5 6 と同様にフィルムの特性評価を行ったところ、実施例 1 1 1 のセルロースアシレートフィルムは、ドーブの調製方法のみ異なる実施例 1 0 7 と同等の性能を示した。

20

さらに実施例 1 1 1 のセルロースアシレートフィルムを用いて、前記実施例 3 0 7 と同様の方法で偏光板 3 1 1 を作製し、V A モード液晶表示装置への実装を行った。表示性能は、実施例 1 0 7 のセルロースアシレートフィルムを用いた実施例 3 0 7 と同等で、良好な結果を示した。

以上より、本発明のセルロースエステルフィルムに使用するドーブは、予め各添加剤の溶液を調製し、その後に各溶液を混合することより調製することも可能であり、そのように調製したドーブからも良好な性能なセルロースエステルフィルムが得られることが分かる。

【 0 1 6 8 】

30

[ドーブ溶解時の加熱温度効果の実施例]

実施例 1 1 0 の内層及び外層ドーブと同処方のドーブを、攪拌しそれぞれ 8 5 、 9 0 、 9 5 、 1 1 5 で加熱し、各成分を十分に溶解させて調製した。これらのドーブを用いて実施例 1 1 0 と同様の方法でセルロースアシレートフィルムを作製したところ、膜厚 8 2 μm で、各層の膜厚比が支持体面側外層：内層：空気界面側外層 = 3 : 9 4 : 3 のセルロースアシレートフィルムを得た。ドーブ加熱溶解温度が 8 5 、 9 0 、 9 5 、 1 1 5 のフィルムをそれぞれ実施例 1 1 2 ~ 1 1 5 とした。

【 0 1 6 9 】

実施例 1 1 2 ~ 1 1 5 のセルロースアシレートフィルムについて、前記と同様の方法でブリードアウト、ヘイズ、内部ヘイズを測定し、表 3 3 に記載した。

40

【 0 1 7 0 】

【表 3 3】

実施例	ドーブ加熱溶解温度(°C)	ブリードアウト	ヘイズ[%]	内部ヘイズ[%]
112	85	◎	0.39	0.07
113	90	◎	0.32	0.03
114	95	◎	0.33	0.03
115	115	◎	0.31	0.03

50

【 0 1 7 1 】

実施例 1 1 2 ~ 1 1 5 をそれぞれ比較すると、ヘイズ、内部ヘイズはドープ加熱温度が 8 5 の実施例 1 1 2 と比較してドープ加熱温度が 9 0 の実施例 1 1 3、ドープ加熱温度が 9 5 の実施例 1 1 4、ドープ加熱温度が 1 1 5 の実施例 1 1 5 はヘイズ、内部ヘイズが小さい。ドープ加熱溶解温度を高温とすることで本発明の重縮合体や他の添加剤とセルロースアシレートの相溶性がさらに良化してより相分離が生じ難くなり、特に 9 0 以上とすることでヘイズ、内部ヘイズが十分に小さなフィルムを作製することが可能である。つまり、本発明のセルロースエステルフィルムはドープの加熱溶解温度を最適化することで、ヘイズ及び内部ヘイズを更に低下させることができる。

【 0 1 7 2 】

10

〔実施例 3 1 2 ~ 3 1 5 : 偏光板の作製と V A モード液晶表示装置への実装実験〕

実施例 3 0 7 と同様の方法で実施例 1 1 2 ~ 1 1 5 のフィルムより偏光板 3 1 2 ~ 3 1 5 を作製し、V A パネルへの実装を行った。

このパネルについて測定器 (B M 5 A、T O P C O N 社製) を用いて、暗室において、パネル法線方向の黒表示および白表示の輝度値を測定し、正面コントラスト (白輝度 / 黒輝度) を算出した。このとき、測定器とパネル間の距離は 7 0 0 m m に設定した。

実施例 3 1 3 ~ 3 1 5 の正面コントラストは、実施例 3 1 2 と比較して 3 % 高くなり、ドープ加熱溶解温度を高温とし、9 0 以上とすることでさらに良好な結果が得られた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
G 0 2 F	1/13363	(2006.01)	G 0 2 B	5/30
G 0 2 F	1/1335	(2006.01)	G 0 2 F	1/13363
			G 0 2 F	1/1335 5 1 0

F ターム(参考) 2H149 AA02 AA06 AB01 AB02 AB26 BA02 BA13 CA02 EA12 EA22
 FA02X FA03W FA63 FD22 FD24 FD25
 2H191 FA22X FA22Z FA30X FA30Z FA40X FA94X FA94Z FA95X FA95Z FB02
 FB05 FB22 FB23 FC08 FC09 FC32 FC35 FC37 FD35 GA22
 GA23 HA06 HA11 LA13 LA15 LA22 LA25 PA86
 4F071 AA09 AA44 AA46 AB26 AC15 AC19 AD02 AE04 AE09 AE22
 AF30 AF35 AH19 BA02 BB02 BB07 BC01
 4J002 AB021 CF032 CF052 CF082 EU180 FD010 FD050 FD200 GP00
 4J029 AA03 AB02 AB07 AC02 AD01 AE04 BA03 BA04 BA08 CA04
 CA06 CB04A CB05A CB06A CC05A CC06A FB03 FB07 HA01 HA02
 HB01 HB02 HB05