(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4084431号
(P4084431)
(45)発行日　平成20年4月30日(2008.4.30)　(24)登録日　平成20年2月22日(2008.2.22)

(51)Int.Cl.　F I
G02B 5/30 (2006.01)　G02B 5/30

請求項の数 11　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願平8-157405
(22)出願日　平成8年5月30日(1996.5.30)
(65)公開番号　特開平9-90101
(43)公開日　平成9年4月4日(1997.4.4)
審査請求日　平成15年5月26日(2003.5.26)
(31)優先権主張番号　特願平7-131797
(32)優先日　平成7年5月30日(1995.5.30)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平7-205102
(32)優先日　平成7年7月20日(1995.7.20)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布２丁目２６番３０号
(74)代理人　100074675
弁理士　柳川　泰男
(72)発明者　下田　一弘
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内
審査官　柏崎　康司

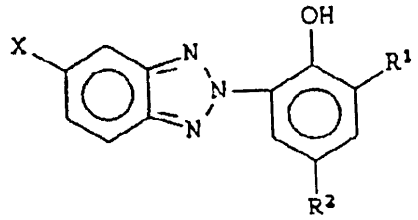
最終頁に続く

(54)【発明の名称】光学用フィルムおよびそれを用いた偏光フィルム

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
酢酸基およびプロピオン酸基を有する脂肪酸セルロースエステルからなり、該脂肪酸セルロースエステルの酢酸置換度（ＤＳａｃ）とプロピオン酸置換度（ＤＳｐｒ）との和が２．０～３．０であり、プロピオン酸置換度（ＤＳｐｒ）が０．１～０．９であり、溶液流延法により成膜され、下記（式１）で定義するレターデーション値（R_{TH}）が４０ｎｍ≧R_{TH}＞０ｎｍの範囲であることを特徴とする光学フイルム。
$R_{TH}=|\{(n_{MD}+n_{TD})/2-n_{TH}\}|\times d$　（式１）
〔n_{MD}は流延方向に平行な方向でのフイルム屈折率、n_{TD}は流延方向に垂直な方向でのフイルム屈折率、n_{TH}は厚み方向でのフイルム屈折率、ｄはフイルム厚み（ｎｍ）である。〕
【請求項２】
該脂肪酸セルロースエステルのプロピオン酸置換度（ＤＳｐｒ）が０．５～０．７であることを特徴とする請求項１記載の光学フイルム。
【請求項３】
レターデーション値（R_{TH}）が２０ｎｍ≧R_{TH}＞０ｎｍの範囲であることを特徴とする請求項１記載の光学フイルム。
【請求項４】
該脂肪酸セルロースエステルの酢酸置換度（ＤＳａｃ）が２．０～２．７であることを特徴とする請求項１記載の光学フイルム。

【請求項５】
２５℃、相対湿度６０％における平衡水分率が０．１から１．５であることを特徴とする請求項１記載の光学フイルム。
【請求項６】
該脂肪酸セルロースエステルの粘度平均重合度（ＤＰ）が２５０から４００であることを特徴とする請求項１記載の光学フイルム。
【請求項７】
該脂肪酸セルロースエステル１００重量部に対して、リン酸エステル化合物、脂肪酸エステル化合物、フタル酸エステル化合物、クエン酸エステル化合物からなる可塑剤の中の少なくとも１種を１～４０重量部含有させることを特徴とする請求項１記載の光学フイルム。
【請求項８】
表面から深さ１０μｍまでの範囲における表面層の可塑剤含有量がフイルム全体の可塑剤の平均濃度より低いことを特徴とする請求項７記載の光学フイルム。
【請求項９】
下記の一般式（Ｉ）：
【化１】

(I)



（但し、R^1は、水素原子又はフェニル基で置換されても良い炭素原子数１～５のアルキル基を表し、R^2は、フェニル基又は炭素原子数１～５のアルキル基を表し、そしてＸは水素原子又はハロゲン原子を表す。）で表される紫外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項１記載の光学フイルム。
【請求項１０】
偏光素子と該偏光素子の少なくとも一方の側に設けられる請求項１から請求項９記載のいずれかの光学フイルムとからなることを特徴とする偏光フイルム。
【請求項１１】
請求項１０記載の偏光フイルムと位相差フイルムとを積層してなることを特徴とする楕円偏光フイルム。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明が属する技術分野】
本発明は、光学用途に用いられるフイルムであって、保護フィルム、特に液晶表示装置に用いられる偏光子用保護フィルム、位相差フイルム用支持体等として有用に使用される光学用フィルムおよびそれを用いた偏光フイルム、楕円偏光フイルムに関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
近年、需要が拡大している液晶表示装置には偏光フィルムが使用されている。偏光フィルムは、ポリビニルアルコールにヨウ素、二色性染料を吸着、配向させたものを偏光素子とし、この偏光素子を保護フィルムで被覆したものである。この保護フィルムに用いる素材としては、複屈折が小さい、すなわち光学的異方性が小さい素材であることが望ましい。このため、ポリエステル、ポリカーボネート等に比べ光学的異方性が小さいセルローストリアセテートフィルムが用いられてきた。また、平面性に優れる薄膜を形成できることから溶液流延法により製膜したセルロースアセテートフィルムが用いられてきた。
【０００３】

しかし、光学的異方性が小さく、平面性に優れるセルローストリアセテートフィルムであっても、後に説明するように溶液流延法による乾燥過程でフィルム厚み方向に素材の面配向が生じるため、この寄与によるレターデーション値（R_{TH}）は、３０～７０ｎｍとなり、とりわけ、ＴＦＴ型や階調表示のＦＳＴＮ型のように高コントラストを実現した液晶表示装置の視覚特性に於いてはその影響を無視できなくなってきた。このため、液晶セルの高コントラストを実質的に損なうことなく適用できる偏光フイルム及び楕円偏光フイルムが求められている。

特開平６－５９１２２号公報には、自平面に対する法線から３０度以内の視角範囲内において８ｎｍ以下の位相差を示す透明保護フイルムを有する偏光フイルムに関する記載があるが、この目的を達成するためには応力のかからない状態での乾燥が必要であり、光弾性係数が大きいセルロースアセテートフイルムではその制御が容易でなく、製造適性は充分とはいえない。

また、セルロースアセテートフィルムは、ポリエステル、ポリカーボネート等に比べ、耐熱性、耐湿熱性が充分ではなく、屋外での使用、自動車の計器パネル等への応用には問題があった。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ＴＦＴ型や階調表示のＦＳＴＮ型のように高コントラストを実現した液晶表示装置の高コントラストを実質的に損なうことなく適用できる、耐熱性、耐湿熱性、取扱い性等に優れた光学フイルムを提供することにある。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる観点から種々検討した結果、従来のセルローストリアセテートフィルムに比べ、厚み方向レターデーション値（R_{TH}）が小さく、平衡水分率が小さく、かつ光学的異方性が小さい、平面性、耐熱性及び耐湿熱性に優れた混合脂肪酸セルロースエステルを見いだし、本発明に到達した。すなわち、

（１）酢酸基およびプロピオン酸基を有する脂肪酸セルロースエステルからなり、該脂肪酸セルロースエステルの酢酸置換度（ＤＳａｃ）とプロピオン酸置換度（ＤＳｐｒ）との和が２．０～３．０であり、プロピオン酸置換度（ＤＳｐｒ）が０．１～０．９であり、溶液流延法により成膜され、下記（式１）で定義するレターデーション値（R_{TH}）が４０ｎｍ≧R_{TH}＞０ｎｍの範囲であることを特徴とする光学フイルム。

$$R_{TH}=|\{(n_{MD}+n_{TD})/2-n_{TH}\}|\times d \quad （式１）$$

〔n_{MD}は流延方向に平行な方向でのフイルム屈折率、n_{TD}は流延方向に垂直な方向でのフイルム屈折率、n_{TH}は厚み方向でのフイルム屈折率、ｄはフイルム厚み（ｎｍ）である。〕

（２）該脂肪酸セルロースエステルのプロピオン酸置換度（ＤＳｐｒ）が０．５～０．７であることを特徴とする前記（１）記載の光学フイルム。

（３）レターデーション値（R_{TH}）が２０ｎｍ≧R_{TH}＞０ｎｍの範囲であることを特徴とする前記（１）記載の光学フイルム。

（４）該脂肪酸セルロースエステルの酢酸置換度（ＤＳａｃ）が２．０～２．７であることを特徴とする前記（１）記載の光学フイルム。

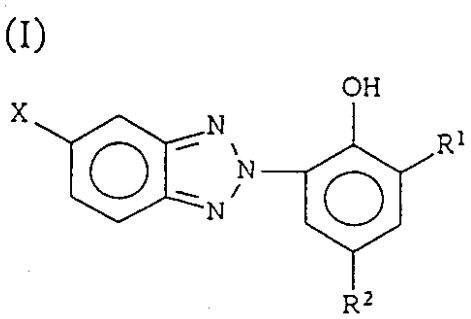
（５）２５℃、相対湿度６０％における平衡水分率が０．１から１．５であることを特徴とする前記（１）記載の光学フイルム。

（６）該脂肪酸セルロースエステルの粘度平均重合度が２５０から４００であることを特徴とする前記（１）記載の光学フイルム。

（７）該脂肪酸セルロースエステル１００重量部に対して、リン酸エステル化合物、脂肪酸エステル化合物、フタル酸エステル化合物、クエン酸エステル化合物からなる可塑剤の少なくとも１種を１～４０重量部含有させることを特徴とする前記（１）記載の光学フイルム。

（８）表面から深さ１０μｍまでの範囲における表面層の可塑剤含有量がフイルム全体の

可塑剤の平均濃度より低いことを特徴とする前記（７）記載の光学フイルム。
（９）下記の一般式（Ｉ）：
【０００６】
【化２】



【０００７】
（但し、R^1は、水素原子又はフェニル基で置換されても良い炭素原子数１～５のアルキル基を表し、R^2は、フェニル基又は炭素原子数１～５のアルキル基を表し、そしてＸは水素原子又はハロゲン原子を表す。）で表される紫外線吸収剤を含有することを特徴とする前記（１）記載の光学フイルム。
（１０） 偏光素子と該偏光素子の少なくとも一方の側に設けられる前記（１）から（９）記載のいずれかの光学フイルムとからなることを特徴とする偏光フイルム。
（１１） 前記（１０）記載の偏光フイルムと位相差フイルムとを積層してなることを特徴とする楕円偏光フイルム。
【０００８】
まず、本発明の混合脂肪酸セルロースエステルの下記（式１）で示されるレターデーション値（R_{TH}）について説明する。
$R_{TH}=\{(n_{MD}+n_{TD})/2-n_{TH}\}\times d$ （式１）
〔n_{MD}は流延方向に平行な方向でのフィルム屈折率、n_{TD}は流延方向に垂直な方向でのフィルム屈折率、n_{TH}は厚み方向でのフィルム屈折率、ｄはフィルム厚み（ｎｍ）である。〕
一般に、光学的に一軸異方性をもった物質に光が入射すると、位相速度の異なる互いに直行する直線偏光が伝搬するため、２つの屈折光が現れる。このような現象を複屈折といい、複屈折の大きさは、光学軸に平行な方向での屈折率（ｎｐ）と光学軸に垂直な方向での屈折率（ｎｖ）との差によるので、
$\Delta n=np-nv$ （式２）
を複屈折ということが多い。この複屈折（Δｎ）と厚み（ｄ）の積、
$Re=\Delta n\times d$ （式３）
をレターデーション値（Ｒｅ）といい、物質の光学異方性を表す指標として用いられる。
【０００９】
一般に、フイルムのレターデーション値としては、図１に示すようにフイルム面に対して垂直方向から測定した場合のフイルム面内で直交する２つの屈折率の差の絶対値（以下「正面複屈折」という。）に基づいて下記（式４）のように表される。以下、これを正面レターデーション値（R_{MT}）という。
$R_{MT}=|n_{MD}-n_{TD}|\times d$ （式４）
セルローストリアセテートフイルムは、この正面レターデーション値が極めて低いものとして知られ、液晶表示装置に用いる偏光板にその保護フイルムとして需要が大きい。
しかしながら、液晶表示装置の偏光板としての用途の場合、液晶表示装置の表示面に垂直な方向での光学異方性のみならず、表示面に対して任意の角度における光学異方性をも考慮する必要がある。この場合、フイルム面内で直交する２つの屈折率（n_{MD}、n_{TD}）に加えてフイルム面に垂直な方向の屈折率（n_{TH}）の寄与も考慮する必要がある。このため、

フイルムの光学異方性は（式１）に示すレターデーション値（R_{TH}：以下「厚み方向レターデーション」という。）を考慮する必要がある。本発明は、（式１）に示すレターデーション値（R_{TH}）が４０ｎｍ≧R_{TH}＞０ｎｍ、好ましくは２０ｎｍ≧R_{TH}＞０ｎｍであり、しかも、（式４）に示す正面レターデーション値と（式１）に示す厚み方向レターデーション値との差の絶対値が０～２０ｎｍとフイルム全体としても光学異方性が少ない光学用フイルムを提供するものである。

図２に示す通り、溶液流延法による製膜では乾燥過程で溶媒が除かれるにつれフイルムの厚みは流延当初の１／５～１／１０となり、フイルム厚み方向に直交するポリマーの配向が進んで厚み方向の屈折率（n_{TH}）が小さくなり、結果として厚み方向の複屈折（R_{TH}）は大きくなる。比較例に示す通り、溶媒により異なるがセルローストリアセテートフイルムは２５～１６０ｎｍ、ポリカーボネートフイルムは２１６ｎｍもあるが、実施例に示すように、本発明の混合脂肪酸セルロースエステルフイルムは、おおよそ５ｎｍとセルローストリアセテートフイルムやポリカーボネートフイルムに比べて極めて低い。

この理由としては、素材本来の複屈折値、いわゆる固有複屈折値差と溶液流延による製膜過程で生じる面配向性の差の両者の寄与が考えられる。ただし、両者の寄与の程度については明かでない。

なお、本発明はプロピオン酸基を含むものについて述べているが、これは例示にすぎず、炭素数３以上のカルボン酸についても可能である。

【００１０】

次いで、本発明の混合脂肪酸セルロースエステルの置換度、すなわち、酢酸置換度（ＤＳAC）とプロピオン酸置換度（ＤＳｐｒ）について説明する。本発明の混合脂肪酸セルロースエステルは、酢酸置換度（ＤＳAC）が２．０～２．７、プロピオン酸置換度（ＤＳｐｒ）が０．１から０．９である。ここで、置換度とは、いわゆる結合脂肪酸量であり、セルロース単位重量当たりの結合脂肪酸重量の百分率をいい、ＡＳＴＭ：Ｄ－８１７－９１（セルロースアセテート等の試験方法）におけるアセチル化度の測定および計算に準じて測定および計算をしたものである。

【００１１】

本発明の混合脂肪酸セルロースエステルの全置換度、すなわち、酢酸置換度（ＤＳAC）とプロピオン酸置換度（ＤＳｐｒ）との和は、２．０～３．０の間において任意に選択できる。とりわけ、全置換度が２．８を越える範囲においては、セルローストリアセテートに比べて、レターデーション値が低いことに加えて、置換度が同等のセルローストリアセテートを常温で溶解することが困難である、アセトン、メチルアセテート等の（式５）に示す溶解度パラメーター１．９～２．０の溶媒にも常温で溶解する。このため、溶媒の選択範囲が広がり、近年、環境面、安全衛生面から問題となっている塩素系炭化水素を溶媒とせずとも溶液製膜できるという長所もある。

$$\delta = (E / v)^{1/2} \qquad \text{（式５）}$$

［δは溶解度パラメーター（$MPa^{1/2}$）であり、Ｅは蒸発エネルギー（Ｊ／ｍｏｌ）であり、ｖはモル容積（ｍｌ／ｍｏｌ、２０℃）である。］

【００１２】

次に本発明で用いる混合脂肪酸セルロースエステルは、粘度平均重合度（ＤＰ）が２５０から４００、好ましくは２９０から４００の混合脂肪酸セルロースエステルである。重合度は、溶液流延におけるポリマー溶液の粘度を制御する因子であり、製膜工程の経済性と成形されるフィルムの面状を最適なものにするため、あるいは、成形フィルムの機械的強度をあるレベル以上に保持するために、本発明の範囲にあることが必須である。

本発明における粘度平均重合度（ＤＰ）の測定方法および算出方法は次の通りである

絶乾したセルロースアセテート約０．２ｇを精秤し、メチレンクロリド：エタノール＝９：１の溶液１００ｍｌに溶解する。これをオストワルド粘度計にて２５℃で落下秒数を測定し、重合度を以下の式により求める。

$\eta_{rel} = T / T_0$　　T　：測定試料の落下秒数

$[\eta] = (\ln \eta_{rel}) / C$　　T_0 ：溶剤単独の落下秒数

$DP = [\eta] / Km$　　C　：濃度（g／リットル）

$Km : 6 \times 10^{-4}$

【００１３】

また、本発明の混合脂肪酸セルロースエステルは、綿花リンターから合成されたものでも、木材パルプから合成されたものでも、あるいは両者の混合されたものであってもよい。混合の割合を変えることにより流延後剥ぎ取り時の負荷を軽減できフィルムの面状を良化するからである。

【００１４】

次に、本発明の混合脂肪酸セルロースエステルフィルムの平衡水分率について説明する。これは、温度２５℃、相対湿度６０％条件下で２４時間放置した後、平衡に達した試料の水分量をカールフィッシャー法で測定し、得られた水分量（ｇ）を試料重量（ｇ）で除して算出したものである。

測定装置としては、三菱化学製水分測定装置ＣＡ－０３、同試料乾燥装置ＶＡ－０５を用いた。カールフィッシャー試薬としては、同社製ＡＫＳ、ＣＫＳを用いた。

セルローストリアセテートフイルムは、偏光膜の保護フイルムとして用いられているが、透湿性が大きいため高温多湿下に長時間さらされると吸水のために偏光能が低下し、また、フイルムがカールして光学歪を生じるという欠点を有するが、本発明の混合セルロースエステルは、平衡水分率がセルロースアセテートに比べて低く、透湿性、カール特性ともに優れるため偏光膜の保護フイルムとして使用する場合に上述の欠点を克服できる。

【００１５】

さらに、成型フィルムの機械的物性改良または溶剤乾燥速度向上のため、可塑剤、例えば、トリフェニルフォスフェート（ＴＰＰ）、トリクレジルホスフェート（ＴＣＰ）等のリン酸エステル化合物、ジメチルフタレート（ＤＭＰ）、ジエチルフタレート（ＤＥＰ）、ジブチルフタレート（ＤＢＰ）、ジオクチルフタレート（ＤＯＰ）、ジエチルヘキシルフタレート（ＤＥＨＰ）等のフタル酸エステル化合物、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル等の脂肪酸エステル化合物、クエン酸アセチルトリエチル（ＯＡＣＴＥ）、クエン酸アセチルトリブチル（ＯＡＣＴＢ）等のクエン酸エステル化合物、あるいは種々のトリメリット酸エステル化合物がある。

ただし、上記の化合物は例示列挙にすぎず、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００１６】

混合脂肪酸セルロースエステルフイルム中の可塑剤は、フイルムに良好な機械的物性を与えるために不可欠ではあるが、リン酸エステル等の可塑剤の入ったフイルムを保護フイルムとして用いた偏光フイルムを高温高湿度下で使用した場合、保護フイルムにクラックが入ったり、保護フイルムが偏光素子から剥離したり、あるいは保護フイルムが着色したりする等の問題が発生する。

このため、本発明の実施態様としては、上記可塑剤のフイルム厚み方向における濃度分布を、フイルム表面、すなわち、表面から深さ１０μｍまでの範囲、におけるの可塑剤濃度を低くし、フイルム全体としてはある程度可塑剤濃度を保持することにが好ましい。結果として、フイルム全体としては柔軟性を維持しながら耐湿熱性を向上することができる。

【００１７】

さらに、混合脂肪酸セルロースエステルは、光透過率が高く光学的異方性が少ない等の優れた性質を有しているが、紫外線を吸収する性質はないため、液晶表示装置の液晶の紫外線による劣化を防止するために、通常のセルロースアセテートフイルムと同様にフイルム中に紫外線吸収剤を添加することが好ましい。

紫外線吸収剤としては特に限定するものではないが、本発明の実施態様としては、前記の一般式（Ｉ）で示される化合物をフイルム中に０．１～１０重量％含有させることが好ま

しい。

【００１８】

前記一般式（Ｉ）を有する化合物は、紫外線防止剤としての作用のほか、フイルム表面の滑り性も向上する。滑り性が要求されるのは、偏光素子と保護フイルムとから偏光フイルムを製造する場合に、フイルムのケン化処理（親水処理）、偏光素子と保護フイルムの接着剤による接着工程、保護フイルム上へのハードコートのコーティング工程、さらにこれらの工程などを行うための搬送作業等が行われる。この場合において、表面の耐傷性が充分でないときは、作業中に保護フイルム表面に傷がつき、このような保護フイルムを用いた偏光フイルムが組み込まれた液晶表示装置は致命的な表示欠陥を示すこととなるからである。

【００１９】

ただし、滑り性を付与するために無機または有機の微粒子を含有させてもよい。無機化合物の例として、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。有機化合物（ポリマー）の例としては、シリコン樹脂、フッ素樹脂及びアクリル樹脂を挙げることができる。

【００２０】

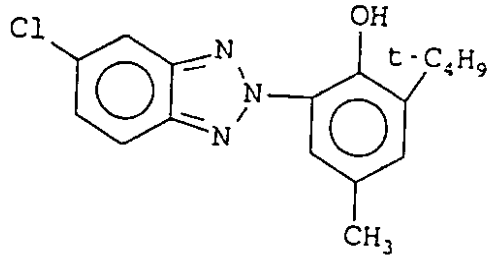
上記一般式（Ｉ）において、R^1 としては、水素原子、炭素原子数３～５もアルキル基又はα－ジメチルベンジル基が一般的であり、水素原子又は炭素原子数４又は５のアルキル基が好ましく、特に水素原子又はｔ－ブチル基が好ましく、そして水素原子が最も好ましい。R^2 としては、メチル基、炭素原子数４もしくは５のアルキル基又はオクタロイロキシエチル基が一般的であり、メチル基又は炭素原子数４もしくは５のアルキル基が好ましく、特にメチル基又はｔ－ブチル基が好ましく、そしてｔ－ブチル基が最も好ましい。Ｘとしては、水素原子又は塩素原子が好ましく、特に水素原子が好ましい。

代表的な化合物の構造式、吸収スペクトル及び融点を以下に示す。

【００２１】

【化３】

(UV-1)



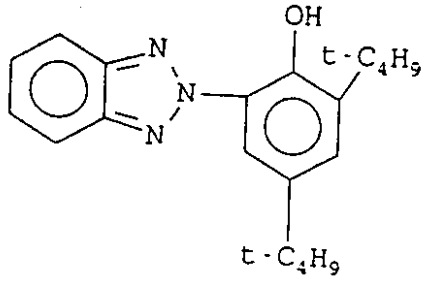
【００２２】

λmax ＝３５０ｎｍ（メタノール）、融点＝１３７～１４℃

【００２３】

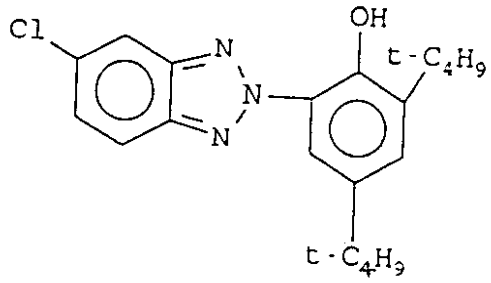
【化４】

(UV-2)



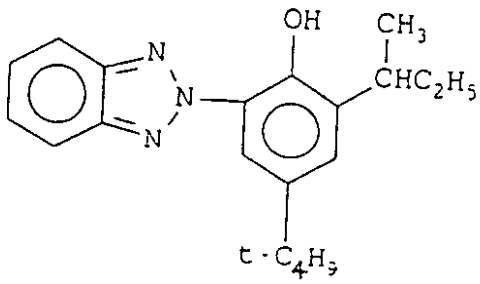
【００２４】
λmax ＝３３９ｎｍ（メタノール）、融点＝１５４℃
【００２５】
【化５】

(UV-3)



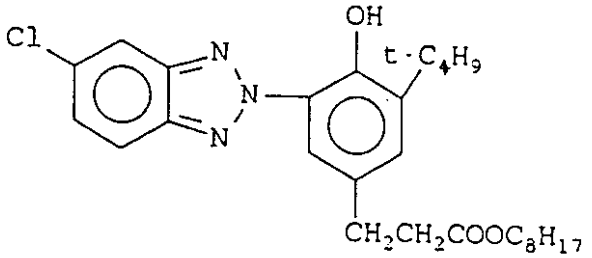
【００２６】
λmax ＝３４８ｎｍ，ε＝１．６９ｘ１０^4（メタノール）、融点＝１５８．５℃
【００２７】
【化６】

(UV-4)



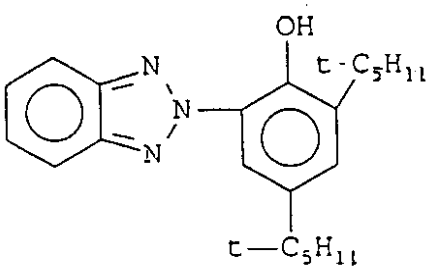
【００２８】
λmax ＝３４１ｎｍ，ε＝１．６０ｘ１０^4（メタノール）、融点＝８０～８４℃
【００２９】
【化７】

(UV-5)



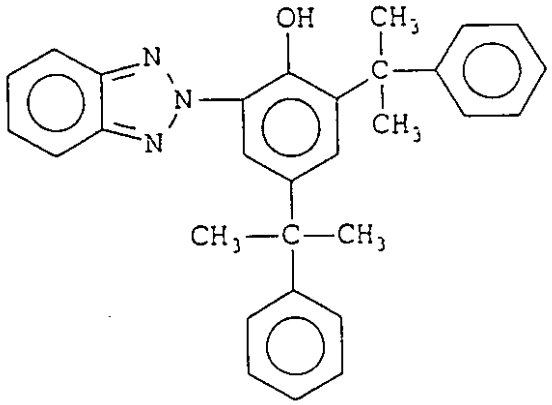
【００３０】
λmax ＝３４６ｎｍ，ε＝１．４９ｘ１０^4（メタノール）、油状
【００３１】
【化８】

(UV-6)



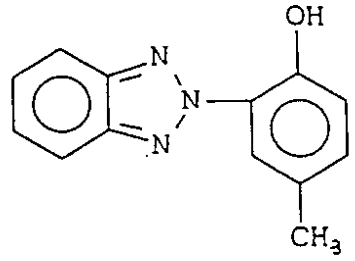
【００３２】
λmax ＝３４４ｎｍ，ε＝１．５６ｘ１０^4（メタノール）
【００３３】
【化９】

(UV-7)



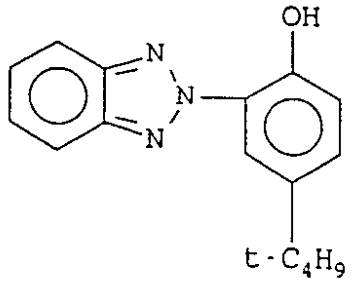
【００３４】
λmax ＝３４６ｎｍ，ε＝３．４７ｘ１０^4（メタノール）、
融点＝１３７～１４１℃
【００３５】
【化１０】

(UV-8)



【００３６】
融点＝１３１～１３３℃
【００３７】
【化１１】

(UV-9)



【００３８】
λmax ＝３３７ｎｍ，ε＝１．６０ｘ１０^4（メタノール）、
融点＝９５～１００℃
【００３９】
上記紫外線吸収剤を含有する本発明のフイルムは、波長４００ｎｍの光の透過率として６５％以上を示すことが好ましい。さらに、８０％以上示すことが好ましい。また、波長３７０ｎｍの光の透過率が３％以下、さらには１％以下であることが好ましい。
さらに、成型フィルムの保存性改良のための劣化防止剤をフイルム中に含有することが好ましい。詳しくは特開平５－１９７０７３号公報に記載された過酸化物分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤である。
【００４０】
本発明における流延製膜方法について、実施態様に沿って説明するが、必ずしも以下の記載に限定されるものではない。
本発明の混合脂肪酸セルロースエステルをメチレンクロリド、クロロホルムその他の塩素系炭化水素、アセトン、メチルエチルケトンその他のケトン類、酢酸メチル、ギ酸エチルその他のエステル類、１，４－ジオキサン、１，３－ジオキソランその他のエーテル類、メタノール、エタノールその他の低級アルコール類を任意に混合した溶媒を用いて溶解する。さらに、該混合脂肪酸セルロースエステルと可塑剤、紫外線吸収剤、滑り剤、劣化防止剤等の固形分とを合わせた重量がドープ中に１８から３５ｗｔ％になるように調製し、鏡面状態に仕上げた支持体、例えば、ドラムまたはバンド上に流延し、一部乾燥してはぎ取る方法をとることができる。この方法は、一般的な流延方法であり、米国特許第２４９２０７８号、同第２７３９０７０号、同第２７３９０６９号、同第２４９２９７７号、同第２３３６３１０号、同第２３６７６０３号、同第２４９２９７８号、同第２６０７７０４号、英国特許第６４０７３１号、同第７３６８９２号、特公昭４５－４５５４号、同４

９－５６１４号、特開昭６２－１１５０３５号、同６０－１７６８３４号、同６０－２０３４３０号等に詳細に記載されている。
また、本発明における成型フィルムの膜厚は、５から５００μｍ、好ましくは２０から２００μｍであり、さらに好ましくは６０から１２０μｍである。透明性、フイルム強度との関係からこの範囲が好ましい。
【００４１】
【実施例】
本発明を実施例を挙げて説明するが、これに限定されるものではない。
実施例
表１は、本発明の実施例および比較例で用いた素材のセルロース置換度、粘度平均重合度及び素材に対する溶媒と可塑剤との組成比を示したものである。ここで、ＣＡＰとは、本発明の混合脂肪酸セルロースエステルをいい、酢酸置換度が２．２～２．３、プロピオン酸置換度が０．５～０．７である。ＣＴＡとは、セルローストリアセテートをいい、酢酸置換度２．８７と２．８１の２品種がある。溶媒および可塑剤にカッコ書きで付記した数値は、素材１００重量部に対するこれらの混合割合を示すものである。
【００４２】
【表１】

表１

	素材	置換度	重合度	溶　　媒	可塑剤
実施例１	CAP	2.2/0.7	335	ｱｾﾄﾝ(570)	DEP(18)
実施例２	CAP	2.2/0.7	335	ﾒﾁﾚﾝｸﾛﾘﾄﾞ (465) MeOH(85) n-BuOH(17)	DEP(18)
実施例３	CAP	2.2/0.7	300	ﾒﾁﾙｱｾﾃｰﾄ(570)	DEP(18)
実施例４	CAP	2.2/0.6	355	ｱｾﾄﾝ(570)	DEP(10)
実施例５	CAP	2.3/0.5	350	ｱｾﾄﾝ(570)	DEP(10)
比較例１	CTA	2.87	300	ﾒﾁﾚﾝｸﾛﾘﾄﾞ (465) MeOH(85) n-BuOH(17)	DEP(18)
比較例２	CTA	2.81	340	ﾒﾁﾚﾝｸﾛﾘﾄﾞ (465) MeOH(85) n-BuOH(17)	DEP(18)
比較例３	ﾎﾟﾘｶｰﾎﾞﾈｰﾄ			ﾒﾁﾚﾝｸﾛﾘﾄﾞ (417)	

【００４３】

表２は、表１の実施例、比較例に基づいて製膜したフイルムのレターデーション値、および平衡水分率を示す。ここで、R_{MT}は、フイルム正面レターデーション値、R_{TH}は、フイルム厚み方向のレターデーション値をそれぞれ示す。レターデーション値は、エリプソメーター（島津製作所のＡＥＰ－１００）により測定した。フイルム厚み方向のレターデーション値はレターデーション値の角度依存性の測定値から計算によりn_{TH}を求めることにより決定した。

【００４４】

【表２】

表２

	膜　厚（μｍ）	Ｒｅ値（ｎｍ）		平衡水分率（％）
		R_{MT}	R_{TH}	
実施例１	103	4.4	4.8	1.2
実施例２	106	3.6	5.7	1.0
実施例３	89	1.3	13.0	1.1
実施例４	93	5.3	16.9	1.2
実施例５	92	4.2	18.2	1.2
比較例１	100	1.6	28.0	1.5
比較例２	101	0.8	25.3	2.0
比較例３	112	16.8	215.9	

【００４５】

表３は、本発明の混合脂肪酸セルロースエステルを偏光フィルムの保護フィルムとして使用する場合の性能と可塑剤濃度との関係を実施例及び比較例に基づき表したものである。素材としては、実施例２に記載のＣＡＰを用いた。溶媒、可塑剤のカッコ書きで付記した数値は、素材１００重量部に対するこれらの混合割合を示す。

乾燥工程後の熱処理条件とは、上述の方法に基づき製膜した膜厚８０μｍのＣＡＰフィルムを可塑剤を揮発させるために行う処理をいう。

【００４６】

【表３】

表３

	素材	溶媒	可塑剤	乾燥工程後熱処理条件	可塑剤濃度（wt%）表面層 フィルム全体	加工適性	耐湿熱性	総合評価
実施例６	CAP	ﾒﾁﾚﾝｸﾛﾘﾄﾞ(360) ﾒﾀﾉｰﾙ(40) ﾌﾞﾀﾉｰﾙ(20)	TPP(15)	150℃，10mi	6.2/6.0　11.0	B	A	良
実施例７	CAP	同　上	同　上	150℃，15mi	5.3/5.0　14.0	A	A	優
比較例４	CAP	同　上	同　上	処理なし	14.0/13.8　12.1	B	D	不可
比較例５	CAP	同　上	同　上	140℃，3mi	10.5/10.2　12.2	B	C	不可
比較例６	CAP	同　上	TPP(7)	処理なし	7.2/7.0　6.4	C	A	不可

【００４７】
得られたＣＡＰフィルムを打ち抜きして二枚のフィルムを作製し、これらの片面にポリウレタン系接着剤を塗布して、ポリビニルアルコールと二色性染料とからなる偏光素子（３０μｍ）の両面に接着することにより偏光フィルムを作製した。
【００４８】
以上の方法で得られた実施例６，７と比較例４～６のＣＡＰフィルム及び偏光フィルムについて以下の方法によりその特性を評価した。

１）フィルム中の可塑剤濃度（表面層及び膜全体）
各例で得られたＣＡＰフィルムについて、フィルムの表面から深さ１０μｍまでの表面層を削って０．５ｇを採取し、フィルムのもう一方の表面についても同様に試料を採取し、さらにフィルムを厚さ方向に切断して膜全体の試料として０．５ｇを採取した。上記試料０．５ｇをそれぞれクロロホルム４０ｍｌに溶解し、２μｌをガスクロマトグラフィーの気化室注入し、得られたガスクロマトグラムから可塑剤濃度を決定した。
【００４９】
上記ガスクロマトグラフィーによる測定条件は下記の通りである。
使用機種：ＧＣ－１５Ａ（（株）島津製作所製）
カラム：シリコンＯＶ、２％、１．６ｍ、３φ、２６０℃
キャリアガス：窒素５０ｍｌ／ｍｉｎ
検出器：ＦＩＤ、水素０．６ｋｇ／ｃｍ^2、空気０．５ｋｇ／ｃｍ^2
気化室：２８０℃
【００５０】
２）加工適性
各例で得られたＣＡＰフィルムをスリット加工（切断）を行い、その時発生する切り屑の量を観察した。また、スリットしたフィルムの切り口の凹凸の程度を顕微鏡で観察し、下記のように評価した。
Ａ：切り屑の発生がほとんどなく、切り口が滑らかであった。
Ｂ：切り屑が少し発生し、切り口が多少ノコギリ状であった。
Ｃ：切り屑が多く、切り口がノコギリ状であった。
【００５１】
３）耐湿熱性
得られた偏光フィルムを１００ｍｍｘ１００ｍｍの大きさに切断し、アクリル系接着剤を用いてガラス板に接着し、８５℃、９０％ＲＨの雰囲気下に５００時間放置した後、偏光フィルムの割れ、保護フィルムの剥離、着色等について観察し、
下記のように評価した。
Ａ：割れ、剥離、着色のいずれの発生もなかった。
Ｂ：割れが数カ所発生し、若干の着色があった。
Ｃ：割れ、剥離、着色の発生があった。
【００５２】
以上の結果から明らかなように、実施例６及び７で得られた本発明の偏光フィルムは、加工適性及び耐湿熱性の両方において良好であった。一方、比較例５で得られた偏光フィルムの保護フィルムについては、深さ５μｍまでの表面層の可塑剤濃度も測定したところ７．５及び７．３重量％との低い値が得られたにもかかわらず、劣った耐湿熱性を示しており、本発明の可塑剤濃度を満足する表面層としては１０μｍの深さまで必要であることがわかる。さらに、比較例６に示すように、可塑剤濃度が１０重量％未満と低い保護フィルムを用いた偏光フィルムでは、可塑剤濃度が低いため耐湿熱性は良好であるが、加工適性に問題がある。
【００５３】
【表４】

表４

	素材	溶媒	可塑剤	紫外線吸収剤 その他添加剤	光透過率（%） 可視全域	光透過率（%） ４００ｎｍ	動摩擦係数
実施例８	CAP	ﾒﾁﾚﾝｸﾛﾘﾄﾞ(330) ﾒﾀﾉｰﾙ(50) ﾌﾞﾀﾉｰﾙ(10)	TPP(12)	UV-9(0.3)	92.5	84.8	0.50
実施例９	CAP	同上	同上	UV-6(0.4)	92.5	80.3	0.60
実施例１０	CAP	同上	同上	UV-9(0.2) UV-3(0.1)	92.5	66.8	0.55
実施例１１	CAP	同上	同上	UV-9(0.3) ｱｴﾛｼﾞﾙ972	92.5	90.1	0.50
比較例７	CAP	同上	同上	2,2'-ｼﾞﾋﾄﾞﾛｷｼ 4,4'-ｼﾞﾒﾄｷｼｰ ﾍﾞﾝｿﾞﾌｪﾉﾝ(0.3)	91.7	60.2	
比較例８	CAP	同上	同上	ｱｴﾛｼﾞﾙ200			0.51
比較例９	CAP	同上	同上	添加なし			0.70

【００５４】

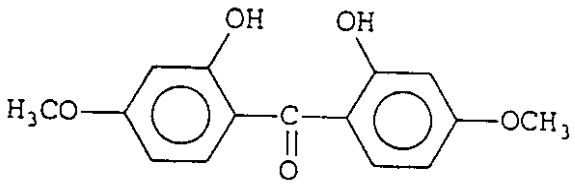
表４は、本発明の混合脂肪酸セルロースエステルを偏光フィルムの保護フィルムとして使用する場合の性能、すなわち光透過率（可視領域、４００ｎｍ）と動摩擦係数を実施例及び比較例に基づき表したものである。

素材としては、実施例２に記載のＣＡＰを用いた。溶媒、可塑剤、紫外線吸収剤その他の添加剤のカッコ書きで付記した数値は、素材１００重量部に対するこれらの混合割合を示す。紫外線吸収剤は上述の化合物例の記載されたものである。実施例１１記載のアエロジル９７２は、二酸化珪素の微粒子（商品名：アエロジルＲ９７２Ｄ、一次粒子の平均孔径：０．０１６μｍ；日本アエロジル（株）製）を、比較例８記載のアエロジル２００は、

二酸化珪素の微粒子（商品名：アエロジル２００、一次粒子の平均孔径：０．０１２μｍ；日本アエロジル（株）製）を、それぞれ分散機にて分散液（該微粒子０．５重量部、メチレンクロリド８０重量部、メタノール２０重量部）中での平均孔径が０．３μｍになるように調製した。また、２，２’－ジヒドロキシ－４，４’－ジメトキシベンゾフェノンは、下記の構造式を有するものである。

【００５５】

【化１２】



【００５６】

なお、フィルムの膜厚は、８０μｍである。上記で得られたＣＡＰフィルムについて下記の方法によりその特性を評価した。

【００５７】

１）分光特性

実施例８，１０及び比較例７で得られたＣＡＰフィルムについて、分光光度計（Ｕ－３４００、（株）日立製作所製）を用いて、波長範囲３００ｎｍ～４５０ｎｍにおける透過率を測定した。

この結果を図３に示す。この分光特性のグラフから、短波長領域では共に透過率は０％であるが、可視領域に入る４００ｎｍでは実施例８のＣＡＰフィルムでは８４．８％であるが、比較例７のＣＡＰフィルムでは６０．２％であり、比較例７は可視光線をかなり吸収していることは明らかである。

２）光透過率

透明度測定機（（株）ＫＯＴＡＫＩ製作所製）を用いて、得られたＣＡＰフィルムの可視光線の透過率を測定した。

３）波長４００ｎｍの光透過率

分光光度計（Ｕ－３４００、（株）日立製作所製）を用いて、得られたＣＡＰフィルムの波長４００ｎｍの光透過率を測定した。

４）動摩擦係数

１００ｍｍｘ２００ｍｍのフィルム上に７５ｍｍｘ１００ｍｍのフィルムを載せ、これを固定した台の上に載せ、さらにフィルム上にフォームラバーで覆われた２００ｇのおもりを載せる。おもりを水平方向に引っ張り、動きだした時の力（Ｆ）を測定し、下記式より動摩擦係数（μ）を求めた。

Ｆ＝μ×Ｗ　（Ｗ：おもりの重さ（ｋｇｆ））

【００５８】

以上の結果から明らかなように、実施例８～１１で得られた本発明の混合脂肪酸セルロースエステルフィルムは、可視光線の光透過率が高く、かつ４００ｎｍの透過率が高いので透明性に優れたフィルムということができる。さらに、動摩擦係数も従来の滑り剤を用いた比較例７と差がなく、耐傷性についても向上していることがわかる。

【００５９】

【発明の効果】

本発明の酢酸基とプロピオン酸基とを有する脂肪酸セルロースエステルフイルムにより、厚み方向の複屈折（R_{TH}）が小さい光学的異方性が極めて少ない光学用フイルムが得られる。また、平衡水分率が小さく、フィルム表面の可塑剤含有量がフィルム層全体より少ないので、偏光膜の保護フイルムとして用いた場合に耐湿熱性、カールにより生じる光学歪の少ない偏光フィルムが得られる。

また、上記一般式（Ｉ）で表される紫外線吸収剤を使用した場合は、透明性及び滑り性に優れた偏光フィルが得られる。

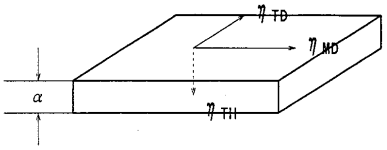
【図面の簡単な説明】

【図１】フイルムの屈折率相互の関係とフイルム厚みについて示す。

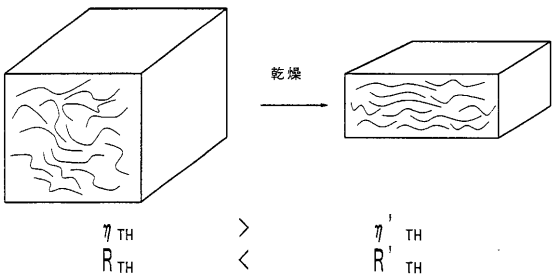
【図２】溶液流延法による乾燥工程によるフイルム厚みの変化とそれに伴うポリマーの面配向の変化を模式的に示し、n_{TH}とR_{TH}とを比較した。

【図３】実施例８、実施例１０及び比較例７で得られたフィルムの、３００ｎｍ～４５０ｎｍの波長範囲における透過率（分光曲線）を示す。

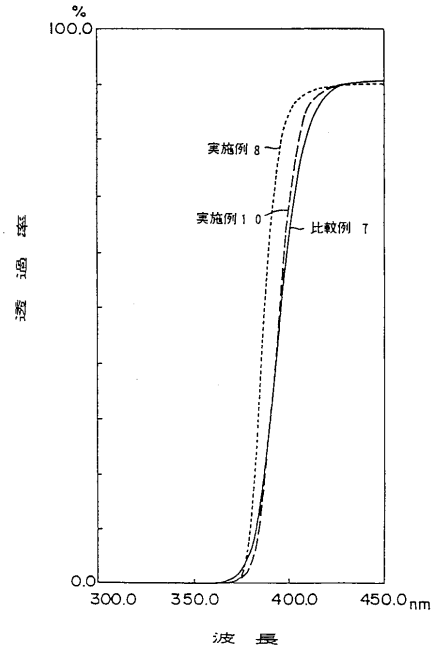
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０７－１１２４４６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０２０３１７（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１３０２２６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０１１０５６（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３２３７８５（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０２９６１９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２７８３２４（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２５８０６５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２４３４０７（ＪＰ，Ａ）
特表平０６－５０１０４０（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２３１７６１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G02B 1/04
G02B 5/00-5/32
G02F 1/13-1/19