



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101277997 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 09

(21) 申请号 200680036827. 1

C08K 5/103 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 09. 29

C08L 1/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08L 67/00 (2006. 01)

294736/2005 2005. 10. 07 JP

G02B 5/30 (2006. 01)

G02F 1/1335 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2008. 04. 03

US 5594068 , 1997. 01. 14,

(86) PCT申请的申请数据

JP 特开 2001-122979 A, 2001. 05. 08,

PCT/JP2006/319445 2006. 09. 29

JP 特开 2004-177459 A, 2004. 06. 24,

(87) PCT申请的公布数据

CN 1382741 A, 2002. 12. 04,

W02007/043358 JA 2007. 04. 19

JP 特开平 5-197073 A, 1993. 08. 06,

(73) 专利权人 柯尼卡美能达精密光学株式会社

JP 特开平 11-349537 A, 1999. 12. 21,

地址 日本东京

JP 特开 2005-54100 A, 2005. 03. 03,

JP 特开 2005-134609 A, 2005. 05. 26,

(72) 发明人 川边里美 中村和明 竹田昭彦

审查员 高晓薇

清原一人 道端勇 清水邦夫

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王健

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006. 01)

B29C 47/00 (2006. 01)

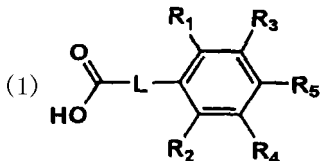
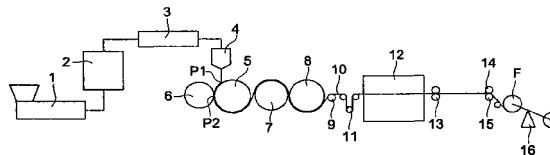
权利要求书 3 页 说明书 76 页 附图 5 页

(54) 发明名称

纤维素酯膜的制造方法、纤维素酯膜、偏振片和液晶显示装置

(57) 摘要

纤维素酯膜的制造方法, 其特征在于: 将含有下述 A ~ C 的膜形成材料加热熔融, 采用熔融流延法制造。A: 纤维素树脂、B: 下述通式 (1) 所示的有机酸与多元醇缩合而成的酯化合物、C: 脂肪族聚酯、或脂肪族 - 芳香族共聚酯。通式



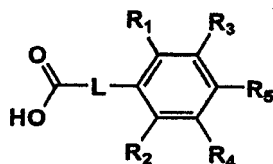
1. 纤维素酯膜的制造方法,其特征在于:将含有下述 A ~ C 的膜形成材料加热熔融,采用熔融流延法制造,其中用 B 表示的化合物和用 C 表示的化合物的合计的添加量相对于纤维素酯 100 质量份为 1 ~ 25 质量份,并且用 B 表示的化合物与用 C 表示的化合物之比为 5 : 95 ~ 95 : 5,

A :纤维素树脂

B :下述通式 (1) 所示的有机酸与多元醇缩合而成的酯化合物

C :脂肪族聚酯、或脂肪族 - 芳香族共聚酯

通式 (1)

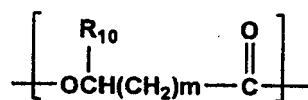


式中, $R_1 \sim R_5$ 表示氢原子或烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、环烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、酰基、羰氧基、氧羰基、氧羰氧基,它们可进一步具有取代基;L 表示连接基或结合键。

2. 权利要求 1 所述的纤维素酯膜的制造方法,其特征在于:上述连接基为取代或未取代的亚烷基、氧原子。

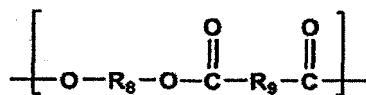
3. 权利要求 1 或 2 所述的纤维素酯膜的制造方法,其特征在于:上述脂肪族聚酯具有选自下述重复单元 (a) 和下述重复单元 (b) 的至少 1 种重复单元,

重复单元 (a)



式中, m 为 0 ~ 10 的整数; R_{10} 表示选自氢原子、 $C_1 \sim C_{12}$ 的未取代烷基、由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基、 $C_5 \sim C_{10}$ 的未取代环烷基、以及由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 的环烷基中的至少 1 种基团,

重复单元 (b)



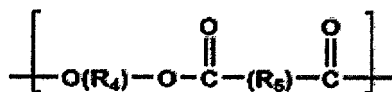
式中, R_8 表示选自 $C_2 \sim C_{12}$ 的未取代亚烷基、由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 的亚烷基、 $C_2 \sim C_{12}$ 的未取代氧基亚烷基、由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的氧基亚烷基、 $C_5 \sim C_{10}$ 的未取代亚环烷基、以及由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 的亚环烷基中的至少 1 种基团, R_9 表示选自 $C_2 \sim C_{12}$ 的未取代亚烷基、由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 的亚烷基、 $C_2 \sim C_{12}$ 的未取代氧基亚烷基、由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 的氧基亚烷基、 $C_5 \sim C_{10}$ 的未取代亚环烷基、以及由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基

中的至少 1 个取代基取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 的亚环烷基中的至少 1 种基团。

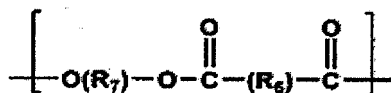
4. 权利要求 1 所述的纤维素酯膜的制造方法,其特征在於:上述脂肪族聚酯由选自 (i) 羟基酸, (ii) 二羧酸、其衍生物或 (iii) 二醇中的至少 1 种聚酯形成物制备。

5. 权利要求 1 所述的纤维素酯膜的制造方法,其特征在於:上述脂肪族-芳香族共聚酯具有下述重复单元 (c) 所示的重复单元,

重复单元 (c)



及



式中, R_4 和 R_7 各自为选自 $C_2 \sim C_{12}$ 的未取代亚烷基、由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 的亚烷基、 $C_2 \sim C_{12}$ 的未取代氧基亚烷基、由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 的氧基亚烷基、 $C_5 \sim C_{10}$ 的未取代亚环烷基、以及由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 的亚环烷基中的至少 1 种基团, R_5 为选自 $C_1 \sim C_{12}$ 的未取代亚烷基、由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 的亚烷基、 $C_2 \sim C_{12}$ 的未取代氧基亚烷基、由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 的氧基亚烷基、 $C_5 \sim C_{10}$ 的未取代亚环烷基、以及由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 的亚环烷基中的至少 1 种基团, R_6 为选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的未取代亚芳基、以及由选自 $C_1 \sim C_4$ 的烷基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_6 \sim C_{10}$ 的亚芳基中的至少 1 种基团。

6. 权利要求 1 所述的纤维素酯膜的制造方法,其特征在於:上述脂肪族-芳香族共聚酯由选自 (i) 二羧酸、其衍生物,和 (ii) 二醇中的至少 1 种聚酯形成化合物制备。

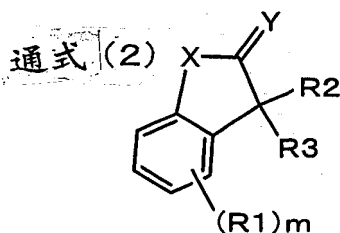
7. 权利要求 1 所述的纤维素酯膜的制造方法,其特征在於:上述多元醇为具有 2~4 个羟基的化合物。

8. 权利要求 1 所述的纤维素酯膜的制造方法,其特征在於:上述通式 (1) 所示的有机酸与多元醇缩合而成的酯化合物含有 $R_1 \sim R_5$ 中至少 1 个具有选自烷氧基、酰基、氧羰基、羰氧基和氧羰氧基中的至少 1 种基团的有机酸。

9. 权利要求 1 所述的纤维素酯膜的制造方法,其特征在於:上述膜形成材料含有至少 1 种抗氧化剂。

10. 权利要求 9 所述的纤维素酯膜的制造方法,其特征在於:上述膜形成材料含有至少 1 种受阻酚系抗氧化剂和至少 1 种磷系抗氧化剂。

11. 权利要求 10 所述的纤维素酯膜的制造方法,其特征在於:上述膜形成材料还含有至少 1 种通式 (2) 所示的化合物,



式中, X 和 Y 表示 N-R、氧原子、或硫原子, R 表示氢原子或取代基, X 与 Y 相同或不同; R₁ 表示取代基, R₂ 和 R₃ 表示氢原子或取代基, R₂ 及 R₃ 可一起表示双键结合的取代基; m 表示 0 ~ 4 的整数, m 为 2 以上时, 多个 R₁ 相同或不同; R₁、R₂ 和 R₃ 的至少 1 个可为具有聚合性基团作为部分结构的基团。

12. 权利要求 11 所述的纤维素酯膜的制造方法, 其特征在于: 上述通式 (2) 所示的化合物的 X 和 Y 为氧原子。

13. 权利要求 1 所述的纤维素酯膜的制造方法, 其特征在于: 上述膜形成材料含有由紫外线吸收单体合成的紫外线吸收性共聚聚合物。

14. 权利要求 1 所述的纤维素酯膜的制造方法, 其特征在于: 上述膜形成材料含有至少 1 种蓝色染料。

15. 纤维素酯膜, 其特征在于: 采用权利要求 1 ~ 14 中任一项所述的纤维素酯膜的制造方法制造。

16. 偏振片, 其特征在于: 具有权利要求 15 所述的纤维素酯膜。

17. 液晶显示装置, 其特征在于: 使用权利要求 16 所述的偏振片。

纤维素酯膜的制造方法、纤维素酯膜、偏振片和液晶显示装置

技术领域

[0001] 本发明关于纤维素酯膜的制造方法、纤维素酯膜、使用了其的偏振片和液晶显示装置。

背景技术

[0002] 纤维素酯膜因其高透明性 - 低双折射性 - 与起偏镜的易粘合性等, 一直以来用于照相用负型膜的支持体、保护用于液晶显示器的起偏镜的膜等。

[0003] 液晶显示器因其进深薄、轻, 近年来生产量大幅度增加, 需求提高。此外, 使用了液晶显示器的电视机利用薄且轻的特征, 可生产对于使用了阴极射线管的电视无法实现的大型电视, 与其相伴构成液晶显示器的起偏镜、起偏镜保护膜的需求也增大。

[0004] 这些纤维素酯膜迄今专门使用溶液流延法制造。所谓溶液流延法, 是将纤维素酯溶解于溶剂中, 将得到的溶液流延而得到膜形状后, 蒸发、干燥溶剂而得到膜的制膜方法。用溶液流延法制得的膜的平面性高, 能够得到无不均的高画质液晶显示器。

[0005] 然而, 溶液流延法中必须使用大量有机溶剂, 环境负荷大也成为了课题。纤维素酯膜, 由于其溶解性而使用环境负荷大的卤素系溶剂制膜, 故特别要求溶剂使用量的减少, 因此采用溶液流延制膜来增产纤维素酯膜逐渐变得困难。

[0006] 因此, 近年来进行了将纤维素酯熔融制膜用于银盐照相 (专利文献 1) 或起偏镜保护膜 (专利文献 2) 的尝试, 但判明纤维素酯为熔融时的粘度非常高的高分子, 并且是玻璃化转变温度也高的高分子, 即使将纤维素酯熔融并从模头挤出而浇铸到冷却转鼓或冷却带上也难以流平, 挤出后在短时间内固化, 因此具有所得的膜的平面性比溶液流延膜低的问题。

[0007] 为了降低纤维素酯等有机高分子的熔融粘度、玻璃化转变温度, 已知添加增塑剂是有效的。

[0008] 专利文献 1、2 中, 使用了磷酸三苯酯、亚苯基双 (磷酸二苯酯) 等磷酸系增塑剂。

[0009] 然而, 本发明的发明者们研究的结果, 判明这些磷酸系增塑剂具有因吸湿或加热而使磷酸酯分解产生磷酸, 产生的磷酸使纤维素酯降解从而使膜着色的问题。

[0010] 此外, 作为进行溶液流延时的增塑剂, 专利文献 3、4、5 中公开了乙二醇系增塑剂、或 3 元以上的醇与羧酸酯的多元醇酯。

[0011] 这些增塑剂, 化学稳定性高并且即使水解也不产生引起纤维素酯降解的强酸, 因此对于纤维素酯是优选的化合物, 但几乎为烷基酯系, 透湿度的降低效果不充分。为了得到充分的透湿度, 考虑增加增塑剂, 但仅单纯地增加增塑剂会产生向纤维素酯膜表面的析出、透明性降低等新问题。

[0012] 磷酸三苯酯或己二酸二辛酯这样的低分子量增塑剂具有产生熔融制膜时的挥发引起的模头附着污物, 平面性变差的问题, 挥发性低的增塑剂是必要的。

[0013] 作为挥发性低的增塑剂, 专利文献 6 ~ 9 中提出了聚酯系、聚氨酯系的增塑剂, 但

至今所提出的增塑剂存在与纤维素酯的相容性差,成为了透明性低的膜的问题。

[0014] 前述专利文献 1 中,为了得到采用熔融制膜而形成的纤维素酯膜,进行了 2 ~ 4 倍左右的拉伸,但纤维素酯为难以拉伸的高分子,通常如该公报中所述,室温下只能拉伸 20 ~ 40%左右,即使在高温下高生产效率地进行 2 ~ 4 倍的高倍率拉伸也是困难的。

[0015] 专利文献 1 :特表平 6-501040 号公报

[0016] 专利文献 2 :特开 2000-352620 号公报

[0017] 专利文献 3 :特开平 11-246704 号公报

[0018] 专利文献 4 :特开 2000-63560 号公报

[0019] 专利文献 5 :特开平 11-124445 号公报

[0020] 专利文献 6 :特开 2002-22956 号公报

[0021] 专利文献 7 :特开 2002-267846 号公报

[0022] 专利文献 8 :特开 2004-175971 号公报

[0023] 专利文献 9 :特开 2004-175972 号公报

发明内容

[0024] 本发明的目的在于提供采用制膜时不使用溶剂的熔融流延制造,膜的平面性、透湿度、析出得到改善,着色少,而且不易产生山脊故障等卷取不良且容易拉伸的纤维素酯膜的制造方法、纤维素酯膜、使用了该纤维素酯膜的偏振片及使用了该偏振片的液晶显示装置。

[0025] 用于达成上述目的的本发明的方案之一涉及纤维素酯膜的制造方法,其特征在于:将含有下述 A ~ C 的膜形成材料加热熔融,采用熔融流延法制造。A :纤维素树脂,B :下述通式 (1) 所示的有机酸与多元醇缩合而成的酯化合物,C :脂肪族聚酯、或脂肪族 - 芳香族共聚酯。

附图说明

[0026] 图 1 是表示实施本发明所涉及的纤维素酯膜的制造方法的装置的一个实施方案的简要流程图。

[0027] 图 2 是图 1 的制造装置的要部放大流程图。

[0028] 图 3 中图 3(a) 是流延模头的要部的外观图,图 3(b) 是流延模头的要部的截面图。

[0029] 图 4 是夹压旋转体的第 1 实施方案的截面图。

[0030] 图 5 是夹压旋转体的第 2 实施方案的与旋转轴垂直的平面的截面图。

[0031] 图 6 是夹压旋转体的第 2 实施方案的含旋转轴的平面的截面图。

[0032] 图 7 是表示液晶显示装置的简要构成图的分解斜视图。

[0033] 图 8 是表示纤维素酯原膜的保管状态的图。

具体实施方式

[0034] 本发明的上述目的由以下构成实现。

[0035] 1. 纤维素酯膜的制造方法,其特征在于:将含有下述 A ~ C 的膜形成材料加热熔融,采用熔融流延法制造。

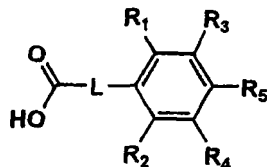
[0036] A:纤维素树脂

[0037] B:下述通式(1)所示有机酸与多元醇缩合而成的酯化合物

[0038] C:脂肪族聚酯、或脂肪族-芳香族共聚酯

[0039]

通式(1)



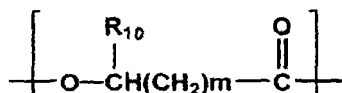
[0040] (式中, $R_1 \sim R_5$ 表示氢原子或烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、环烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、酰基、羰氧基、氧羰基、氧羰氧基, 这些基团可进一步具有取代基; L 表示连根基, 表示取代或未取代的亚烷基、氧原子、或结合键)。

[0041] 2. 前述1所述的纤维素酯膜的制造方法, 其特征在于: 前述C含有脂肪族聚酯和脂肪族-芳香族共聚酯这两者。

[0042] 3. 前述1或2所述的纤维素酯膜的制造方法, 其特征在于: 前述脂肪族聚酯具有选自下述重复单元(a)和下述重复单元(b)中的至少一种重复单元。

[0043] 重复单元(a)

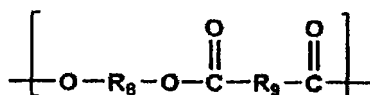
[0044]



[0045] (式中, m 表示0~10的整数, R_{10} 表示选自氢原子、 $C_1 \sim C_{12}$ 的未取代烷基、由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少1个取代基取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基、 $C_5 \sim C_{10}$ 的未取代环烷基、由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少1个取代基取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 的环烷基中的至少1种基团)。

[0046] 重复单元(b)

[0047]



[0048] (式中, R_8 表示选自 $C_2 \sim C_{12}$ 的未取代亚烷基、由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少1个取代基取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 的亚烷基、 $C_2 \sim C_{12}$ 的未取代氧基亚烷基、由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少1个取代基取代的氧基亚烷基、 $C_5 \sim C_{10}$ 的未取代亚环烷基、以及由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少1个取代基取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 的亚环烷基中的至少1种基团, R_9 表示 $C_2 \sim C_{12}$ 的未取代亚烷基、由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少1个取代基取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 的亚烷基、 $C_2 \sim C_{12}$ 的未取代氧基亚烷基、由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少1个取代基取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 的氧基亚烷基、 $C_5 \sim C_{10}$ 的未取代亚环烷基、以及由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基及 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少1个取代基取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 的亚环烷基中的至少1种基团)。

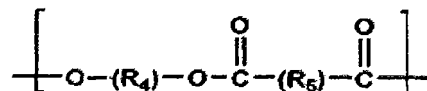
[0049] 4. 前述1~3中任一项所述的纤维素酯膜的制造方法, 其特征在于: 前述脂肪族聚酯由选自(i)羟基酸、其酯形成性衍生物, (ii)二羧酸、其衍生物或(iii)二醇中的至少

1 种聚酯形成物制备。

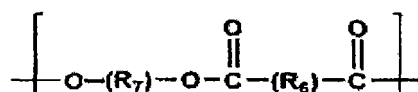
[0050] 5. 前述 1 ~ 4 中任一项所述的纤维素酯膜的制造方法,其特征在於:前述脂肪族-芳香族共聚酯具有下述重复单元(c)所示的重复单元。

[0051] 重复单元(c)

[0052]



及



[0053] (式中, R_4 和 R_7 各自表示选自 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 的未取代亚烷基、由选自 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 的芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 的亚烷基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 的未取代氧基亚烷基、由选自 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 的芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 的氧基亚烷基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 的未取代亚环烷基、以及由选自 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 的芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 的亚环烷基中的至少 1 种基团, R_5 表示选自 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 的未取代亚烷基、由选自 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 的芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 的亚烷基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 的未取代氧基亚烷基、由选自 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 的芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 的氧基亚烷基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 的未取代亚环烷基、以及由选自 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 的芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 的亚环烷基中的至少 1 种基团, R_6 表示选自 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 的未取代亚芳基、以及由选自 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 的亚芳基中的至少 1 种基团)。

[0054] 6. 前述 1 ~ 5 中任一项所述的纤维素酯膜的制造方法,其特征在於:前述脂肪族-芳香族共聚酯由选自 (i) 二羧酸、其衍生物以及 (ii) 二醇中的至少 1 种聚酯形成化合物制备。

[0055] 7. 前述 1 ~ 6 中任一项所述的纤维素酯膜的制造方法,其特征在於:前述多元醇为具有 2 ~ 4 个羟基的化合物。

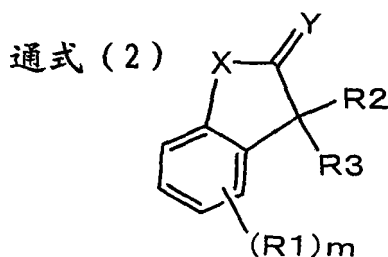
[0056] 8. 前述 1 ~ 7 中任一项所述的纤维素酯膜的制造方法,其特征在於:前述通式(1)所示的有机酸与多元醇缩合而成的酯化合物含有 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ 中的至少 1 个具有选自烷氧基、酰基、氧羰基、羰氧基和氧羰氧基中的至少 1 种基团的有机酸。

[0057] 9. 前述 1 ~ 8 中任一项所述的纤维素酯膜的制造方法,其特征在於:前述膜形成材料含有至少 1 种抗氧化剂。

[0058] 10. 前述 9 所述的纤维素酯膜的制造方法,其特征在於:前述膜形成材料含有至少 1 种受阻酚系抗氧化剂和至少 1 种磷系抗氧化剂。

[0059] 11. 前述 10 所述的纤维素酯膜的制造方法,其特征在於:前述膜形成材料还含有至少 1 种通式(2)所示的化合物。

[0060]



[0061] [式中, X 和 Y 表示 N-R (R 表示氢原子或取代基)、氧原子、或硫原子, X 和 Y 可相同也可不同; R₁ 表示取代基, R₂ 和 R₃ 表示氢原子或取代基, R₂ 和 R₃ 可一起表示双键结合的取代基; m 表示 0 ~ 4 的整数, m 为 2 以上时, 多个 R₁ 可相同也可不同; R₁、R₂ 和 R₃ 的至少 1 个可以是具有聚合性基团作为部分结构的基团]。

[0062] 12. 前述 11 所述的纤维素酯膜的制造方法, 其特征在于: 前述通式 (2) 所示的化合物的 X 及 Y 为氧原子。

[0063] 13. 前述 1 ~ 12 中任一项所述的纤维素酯膜的制造方法, 其特征在于: 前述膜形成材料含有由紫外线吸收单体合成的紫外线吸收性共聚聚合物。

[0064] 14. 前述 1 ~ 13 中任一项所述的纤维素酯膜的制造方法, 其特征在于: 前述膜形成材料含有至少 1 种青色染料。

[0065] 15. 纤维素酯膜, 其特征在于: 采用前述 1 ~ 14 中任一项所述的纤维素酯膜的制造方法制造。

[0066] 16. 偏振片, 其特征在于: 具有前述 15 所述的纤维素酯膜。

[0067] 17. 液晶显示装置, 其特征在于: 使用前述 16 所述的偏振片。

[0068] 即, 本发明是为了研究通过将纤维素树脂热熔融而制膜的方法所进行的, 本发明者们详细研究的结果, 发现通过将含有至少 1 种由有机酸与多元醇缩合而成的酯系化合物、至少 1 种脂肪族聚酯或脂肪族 - 芳香族共聚酯以及纤维素树脂的膜形成材料加热熔融, 能够改善平面性、透湿度、析出、着色。此外, 更惊人地发现, 上述膜形成材料因熔融粘度低, 故膜的拉伸性好, 得到生产效率高的纤维素酯, 从而完成了本发明。

[0069] 本发明所涉及的纤维素酯膜的制造方法、纤维素酯膜、使用了该纤维素酯膜的偏振片和使用了该偏振片的液晶显示装置, 具有采用制膜时不使用溶剂的熔融流延制造, 膜的平面性、透湿度、析出得到改善, 着色少的优异效果。此外, 具有不易产生单方故障等卷取不良的优异效果。

[0070] 以下, 对于用于实施本发明的最佳方案详细说明, 但本发明并不受它们限定。

[0071] < 有机酸与多元醇缩合而成的酯化合物的说明 >

[0072] 前述通式 (1) 中, R₁ ~ R₅ 表示氢原子或烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、环烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、酰基、羰氧基、氧羰基、氧羰氧基, 这些基团可进一步具有取代基。L 表示 2 价连接基, 表示取代或未取代的亚烷基、氧原子、或结合键。

[0073] 作为 R₁ ~ R₅ 所示的烷基, 可举出例如甲基、乙基、丙基、2-乙基己基、辛基、十二烷基、十八烷基等各基团, 但由于纤维素酯为比较亲水性的高分子, 故如果将过高级的脂肪族基作为取代基导入, 有时与纤维素酯的相容性降低, 故优选碳原子数 1 ~ 8 的烷基。此外, 这些基团可以被取代, 作为优选的取代基, 可以列举卤素原子, 例如氯原子、溴原子、氟原子等, 羟基、烷氧基、环烷氧基、苯基 (该苯基可被烷基或卤素原子等进一步取代)、芳氧基 (例

如苯氧基（其苯基可被烷基或卤素原子等进一步取代），乙酰基、丙酰基等碳原子数 2 ~ 8 的酰基，或乙酰氧基、丙酰氧基等碳原子数 2 ~ 8 的未取代的羧氧基等。

[0074] 作为 $R_1 \sim R_5$ 所示的环烷基，同样地优选碳原子数 3 ~ 8 的环烷基，具体地为环丙基、环戊基、环己基等基团。这些基团可被取代，作为优选的取代基，可以列举卤素原子，例如氯原子、溴原子、氟原子等，羟基、烷基、烷氧基、环烷氧基、芳烷基（其苯基可被烷基或卤素原子等进一步取代），乙烯基、烯丙基等链烯基，苯基（该苯基可被烷基或卤素原子等进一步取代）、苯氧基（其苯基可被烷基或卤素原子等进一步取代），乙酰基、丙酰基等碳原子数 2 ~ 8 的酰基，乙酰氧基、丙酰氧基等碳原子数 2 ~ 8 的未取代的羧氧基等。

[0075] 作为 $R_1 \sim R_5$ 所示的芳基，有苯基、萘基等基团，此外，这些基团可被取代，作为优选的取代基，可同样地举出可取代于前述环烷基上的基团。

[0076] 作为 $R_1 \sim R_5$ 所示的芳烷基，可举出苄基、苯乙基、 γ -苯基丙基等基团，此外，这些基团可被取代，作为优选的取代基，可同样地举出可取代于前述环烷基上的基团。

[0077] 作为 $R_1 \sim R_5$ 所示的烷氧基，可举出碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基，具体地为甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基、正辛氧基、异丙氧基、异丁氧基、2-乙基己氧基、或叔丁氧基等各烷氧基。此外，这些基团可被取代，作为优选的取代基，可以列举卤素原子，例如氯原子、溴原子、氟原子等，羟基、烷氧基、环烷氧基、芳烷基（其苯基上可取代烷基或卤素原子等）、链烯基、苯基（该苯基上可被烷基或卤素原子等进一步取代）、芳氧基（例如苯氧基（其苯基上可被烷基或卤素原子等进一步取代）），乙酰基、丙酰基等酰基，乙酰氧基、丙酰氧基等碳原子数 2 ~ 8 的未取代的酰氧基，苯甲酰氧基等芳基羧氧基。

[0078] 作为 $R_1 \sim R_5$ 所示的环烷氧基，其中作为未取代的环烷氧基，可以列举碳原子数 1 ~ 8 的环烷氧基，具体地可举出环丙氧基、环戊氧基、环己氧基等基团。此外，这些基团可被取代，作为优选的取代基，可同样地举出可取代于前述环烷基上的基团。

[0079] 作为 $R_1 \sim R_5$ 所示的芳氧基，可举出苯氧基，其苯基上可被烷基或卤素原子等作为可取代于前述环烷基的基团所列举的取代基取代。

[0080] 作为 $R_1 \sim R_5$ 所示芳烷氧基，可举出苄氧基、苯乙氧基等，这些取代基可进一步被取代，作为优选的取代基，可同样地举出可取代于前述环烷基的基团。

[0081] 作为 $R_1 \sim R_5$ 所示的酰基，可举出乙酰基、丙酰基等碳原子数 2 ~ 8 的未取代的酰基（作为酰基的烃基，包含烷基、链烯基、炔基），这些取代基可进一步被取代，作为优选的取代基，可同样地举出可取代于前述环烷基的基团。

[0082] 作为 $R_1 \sim R_5$ 所示的羧氧基，可举出乙酰氧基、丙酰氧基等碳原子数 2 ~ 8 的未取代的酰氧基（作为酰基的烃基，包含烷基、链烯基、炔基），还可举出苯甲酰氧基等芳基羧氧基，这些基团可进一步被与前述可取代于环烷基的基团相同的基团取代。

[0083] 作为 $R_1 \sim R_5$ 所示的氧羧基，表示甲氧基羧基、乙氧基羧基、丙氧基羧基等烷氧基羧基，以及苯氧基羧基等芳氧基羧基。这些取代基可进一步被取代，作为优选的取代基，可同样地举出可取代于前述环烷基的基团。

[0084] 此外，作为 $R_1 \sim R_5$ 所示的氧羧氧基，表示甲氧基羧基氧基等碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基羧基氧基，这些取代基可进一步被取代，作为优选的取代基，可同样地举出可取代于前述环烷基的基团。

[0085] $R_1 \sim R_5$ 中任一个之间可互相连结而形成环结构。

[0086] 此外,作为 L 所示的连结基,表示取代或未取代的亚烷基、氧原子、或直接结合,作为亚烷基,为亚甲基、亚乙基、亚丙基等基团,这些基团可进一步被作为可取代于前述 $R_1 \sim R_5$ 所示的基团上的基团所举的基团取代。

[0087] 其中,作为 L 所示的连结基,特别优选为直接结合,为芳香族羧酸。

[0088] 此外,这些本发明中,作为构成成为增塑剂的酯化合物的前述通式 (1) 所示的有机酸,优选 $R_1 \sim R_5$ 具有氢原子,更优选 $R_1 \sim R_5$ 的至少 1 个具有前述烷氧基、酰基、氧羰基、羰氧基、氧羰氧基。

[0089] 此外,优选 $R_1 \sim R_5$ 的至少 2 个,更优选 $R_1 \sim R_5$ 的至少 3 个具有前述烷氧基、酰基、氧羰基、羰氧基、氧羰氧基。

[0090] 再有,本发明中,取代多元醇的羟基的有机酸可以是一种,也可以是多种。取代多元醇的羟基的有机酸为多种时,可包含未取代的芳香族羧酸、脂肪族羧酸、脂环式羧酸,但优选由前述通式 (1) 所示的有机酸将多元醇的半数以上的羟基取代而成的多元醇酯化合物。此外,多元醇中的 OH 基可以全部酯化,也可以将一部分以 OH 基的形式残留,但优选多元醇的一半以上羟基被有机酸取代。

[0091] 本发明中,作为与前述通式 (1) 所示的有机酸反应而形成多元醇酯化合物的多元醇化合物,优选为 2 ~ 20 元的脂肪族多元醇,本发明中多元醇优选由下述通式 (IV) 表示。

[0092] 通式 (IV) $R'-(OH)_m$

[0093] 式中, R' 表示 m 价的有机基, m 表示 2 以上的正整数,OH 基表示醇性羟基。特别优选 m 为 2 ~ 4 的范围的多元醇。

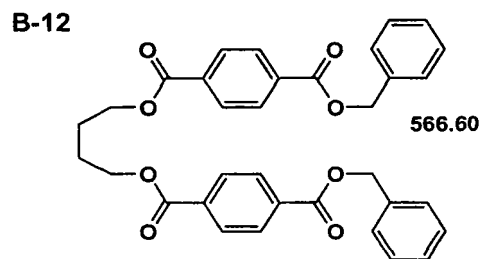
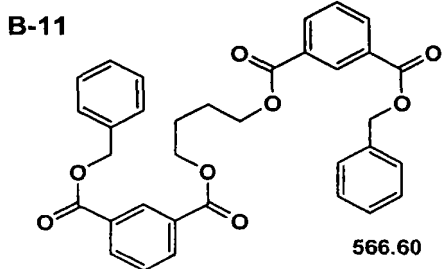
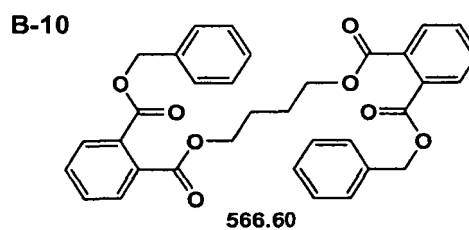
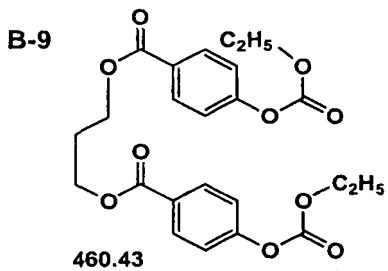
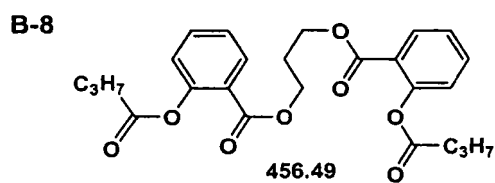
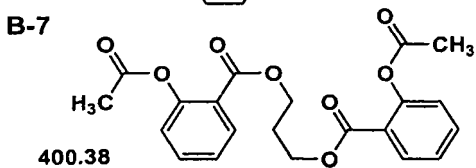
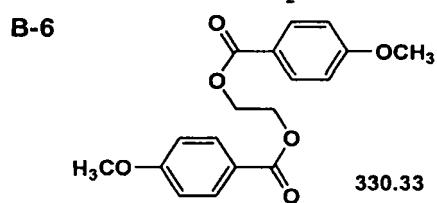
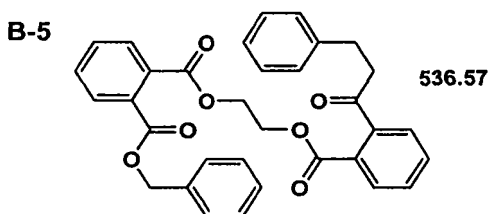
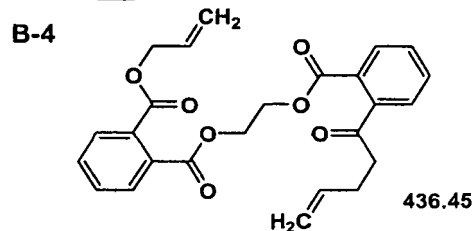
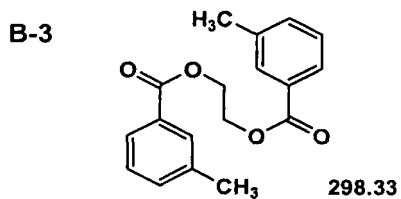
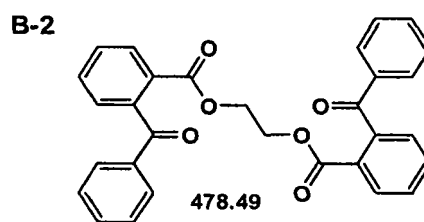
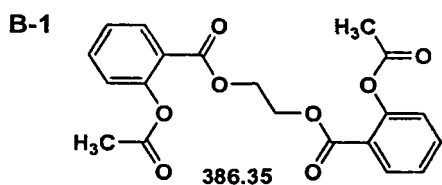
[0094] 作为优选的多元醇的例子,可举出如下物质,但本发明并不受这些限定。可以列举核糖醇、阿拉伯糖醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、一缩二丁二醇、1,2,4-丁三醇、1,5-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、1,6-己二醇、1,2,3-己三醇、1,2,6-己三醇、甘油、二甘油、赤藓醇、季戊四醇、一缩二季戊四醇、二缩三季戊四醇、半乳糖醇、葡萄糖、纤维二糖、肌醇、甘露糖醇、3-甲基戊烷-1,3,5-三醇、频哪醇、山梨糖醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、木糖醇等。特别优选二甘醇、三甘醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇。

[0095] 通式 (1) 所示的有机酸与多元醇的酯可采用公知的方法合成。实施例示出了代表性的合成例,有使前述通式 (1) 所示的有机酸与多元醇例如在酸的存在下缩合而使其酯化的方法、使有机酸预先成为酰氯或酸酐,再与多元醇反应的方法、使有机酸的苯基酯与多元醇反应的方法等,优选根据目标酯化合物来适当选择收率好的方法。

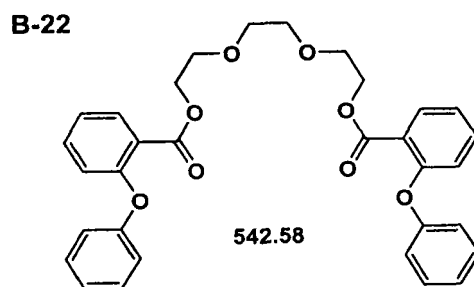
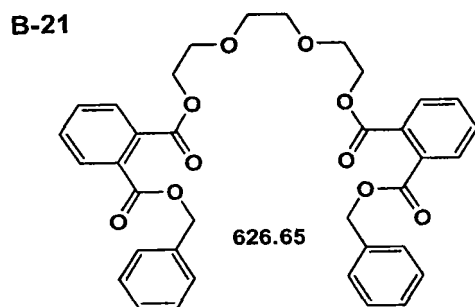
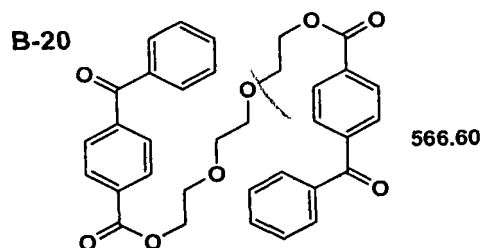
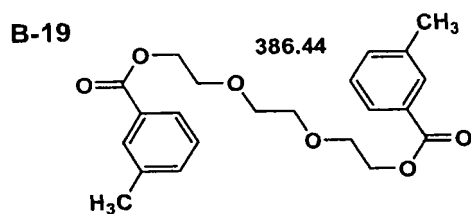
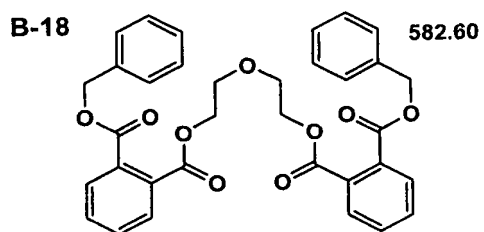
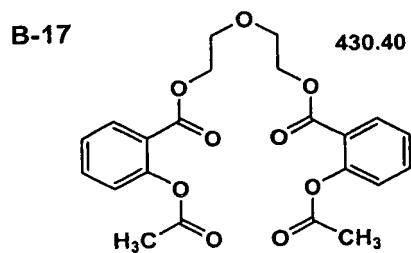
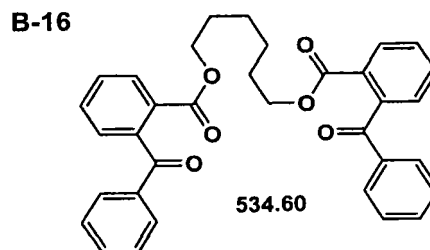
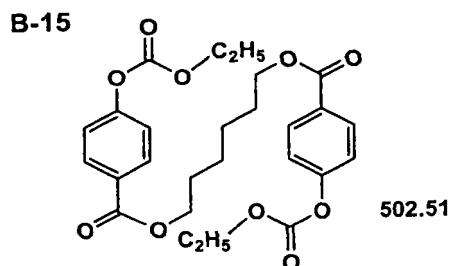
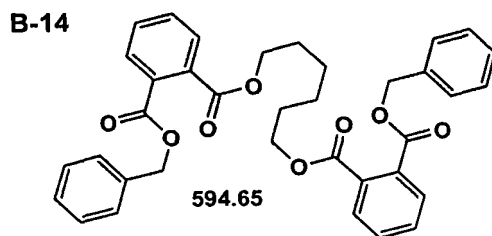
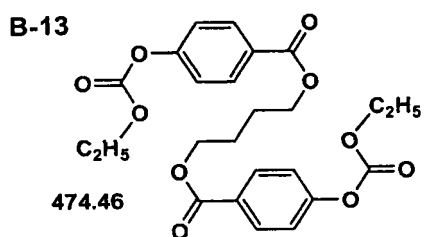
[0096] 这样得到的多元醇酯的分子量并无特别限制,但优选为 300 ~ 1500,更优选为 500 ~ 1000。分子量大会变得难挥发,因此优选,但从透湿性、与纤维素酯的相容性方面出发,优选分子量小。

[0097] 以下例示本发明所涉及的多元醇酯的具体化合物。

[0098]

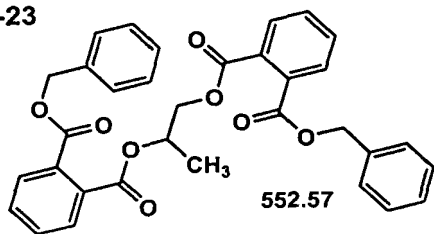


[0099]

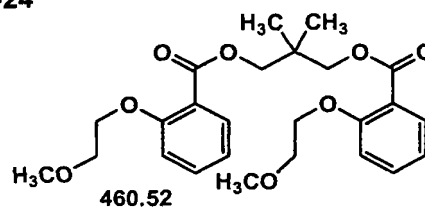


[0100]

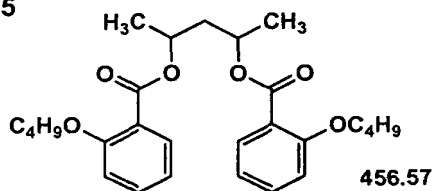
B-23



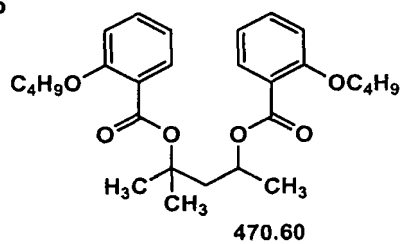
B-24



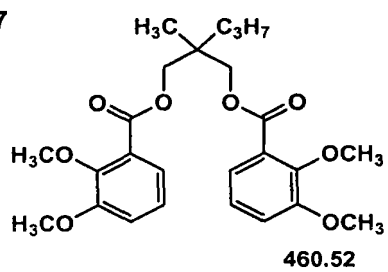
B-25



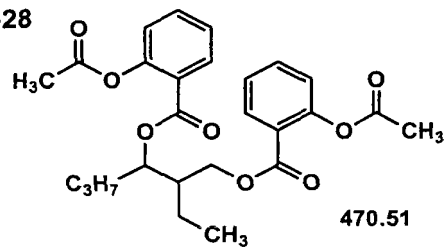
B-26



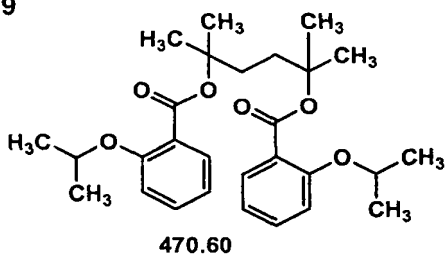
B-27



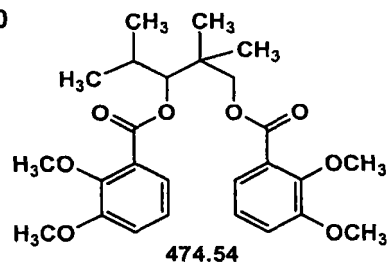
B-28



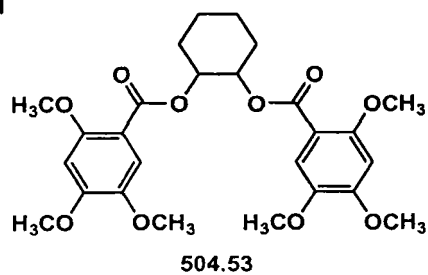
B-29



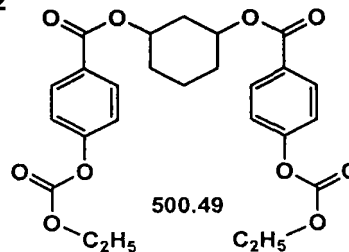
B-30



B-31

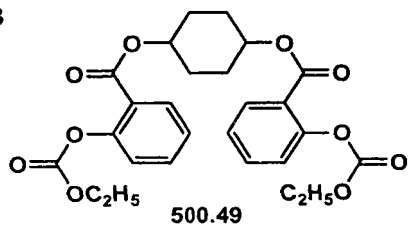


B-32

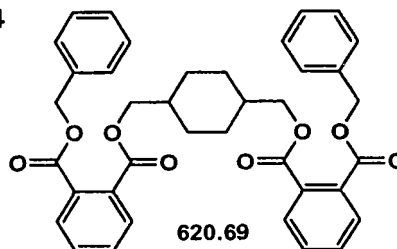


[0101]

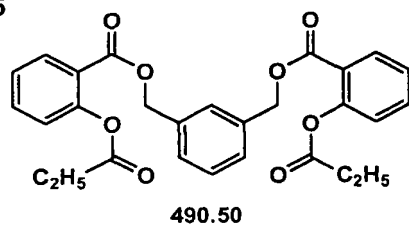
B-33



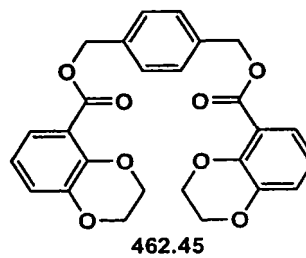
B-34



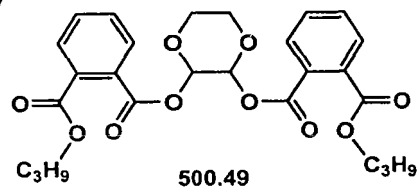
B-35



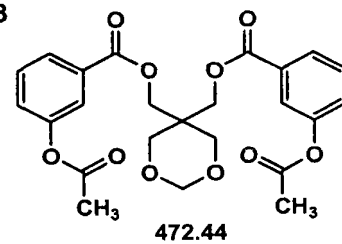
B-36



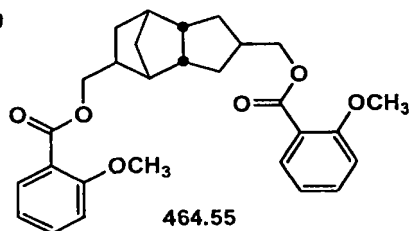
B-37



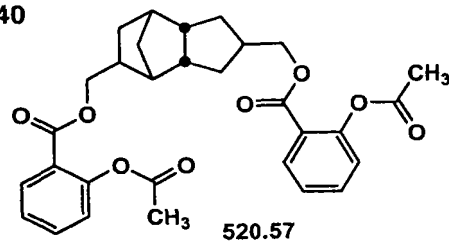
B-38



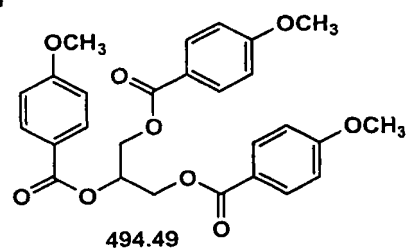
B-39



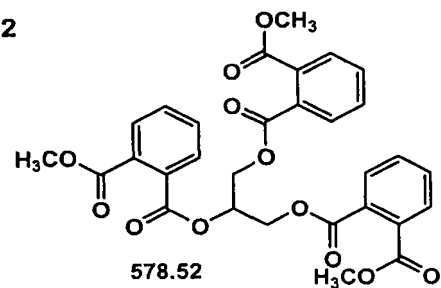
B-40



B-41

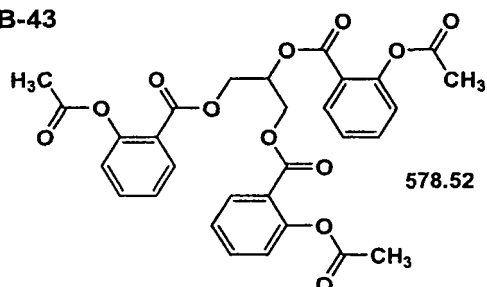


B-42

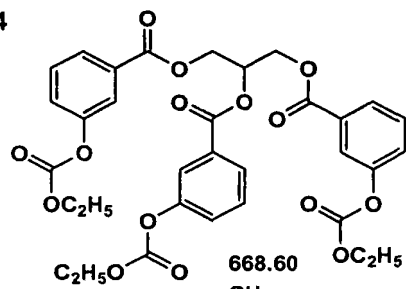


[0102]

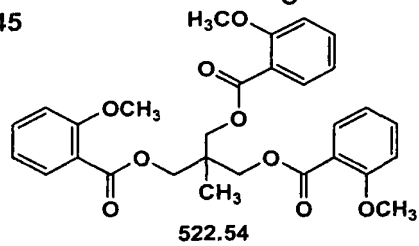
B-43



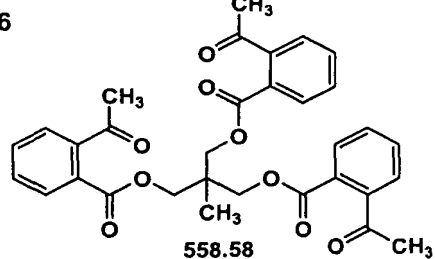
B-44



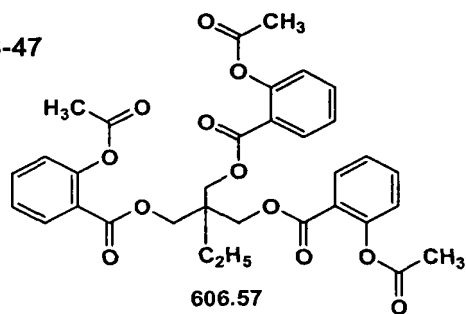
B-45



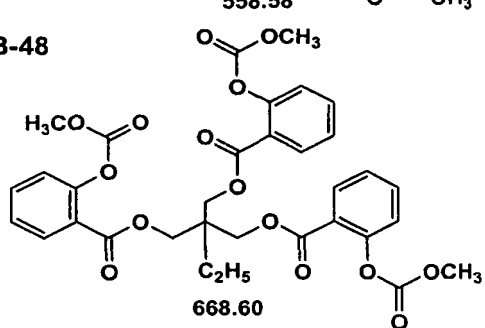
B-46



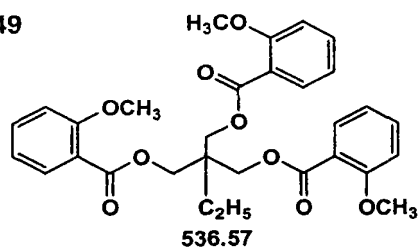
B-47



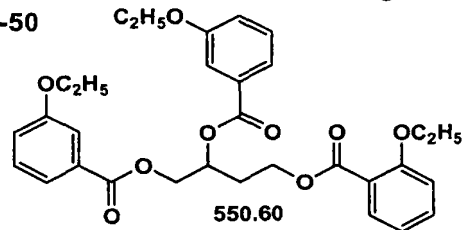
B-48



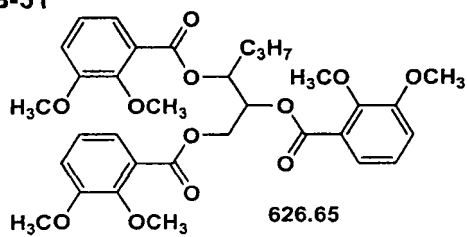
B-49



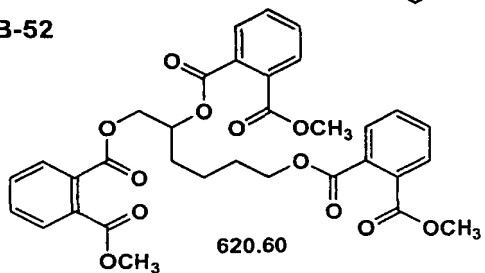
B-50



B-51

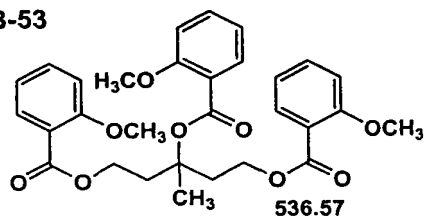


B-52

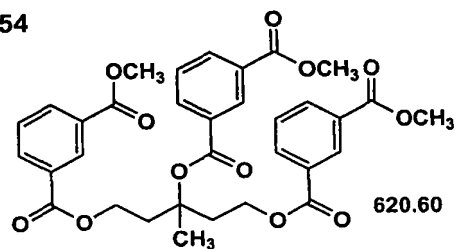


[0103]

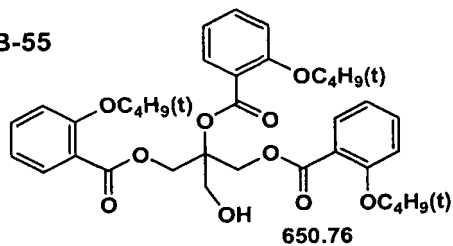
B-53



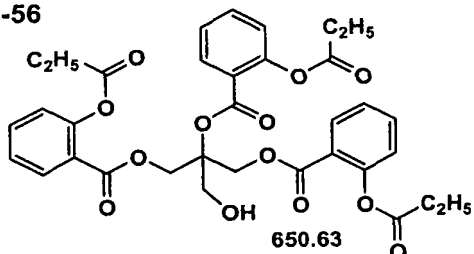
B-54



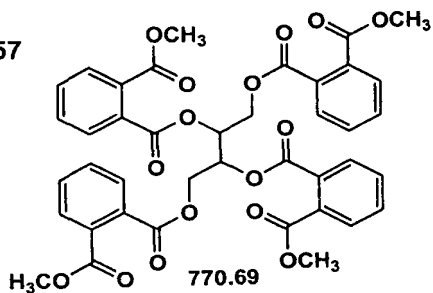
B-55



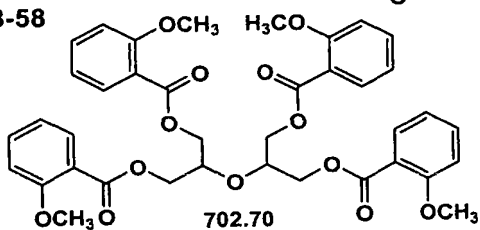
B-56



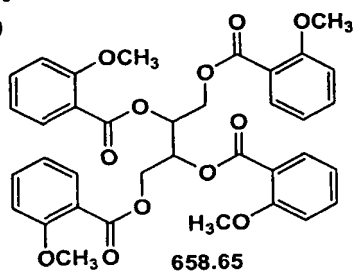
B-57



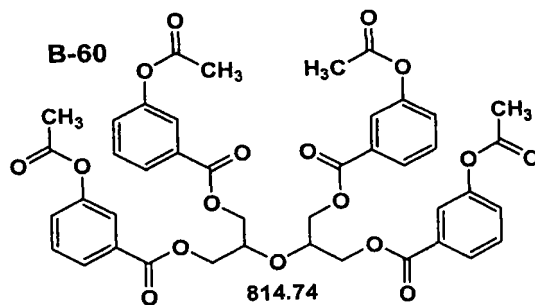
B-58



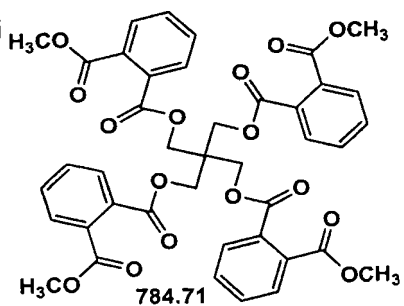
B-59



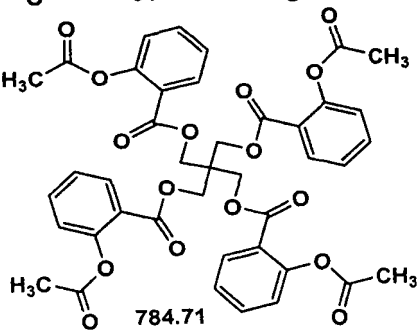
B-60



B-61

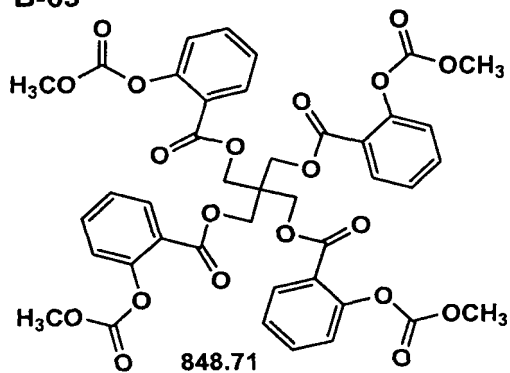


B-62

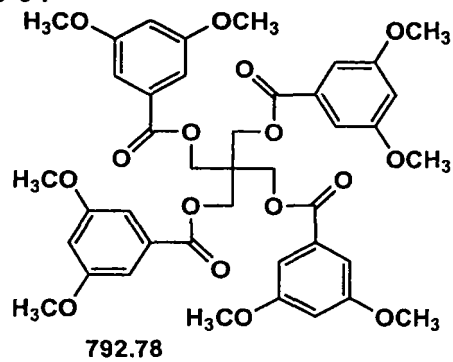


[0104]

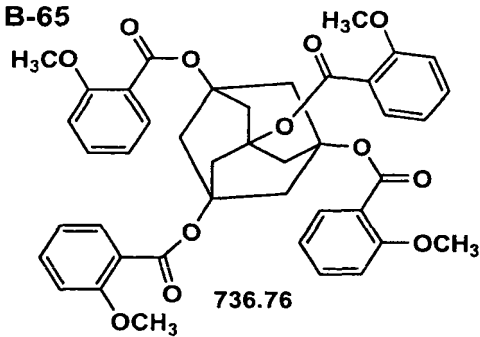
B-63



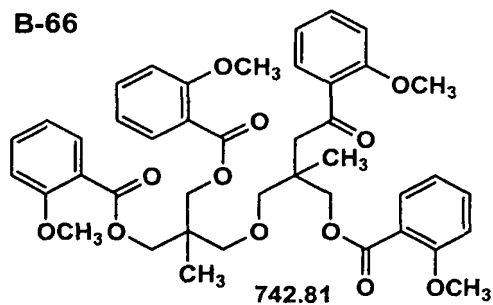
B-64



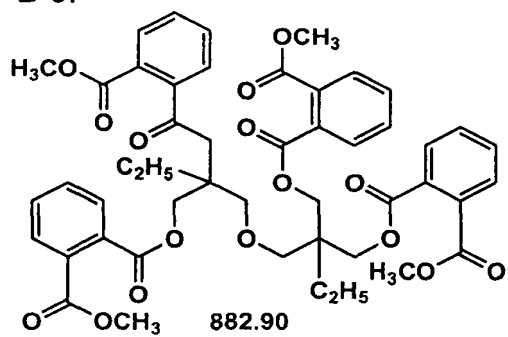
B-65



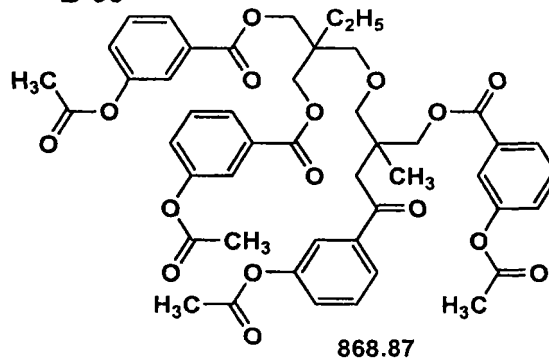
B-66



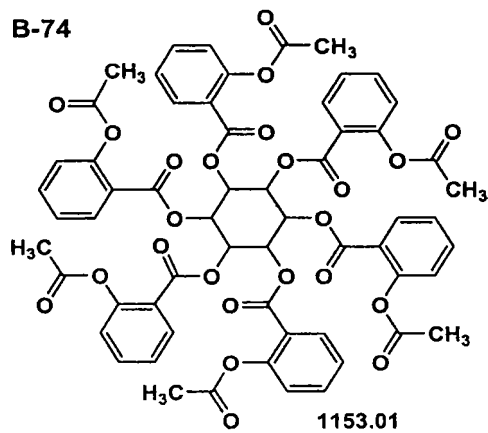
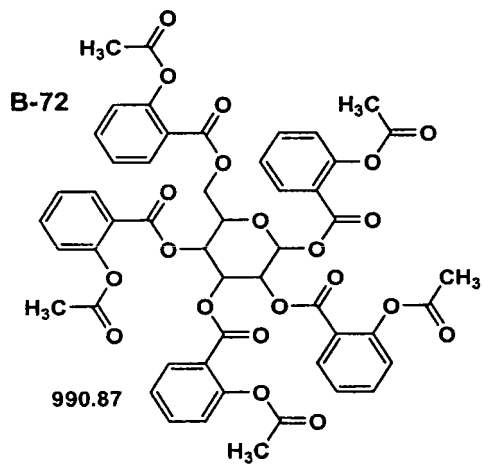
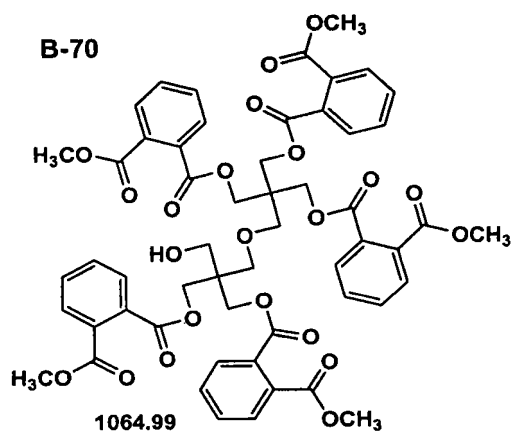
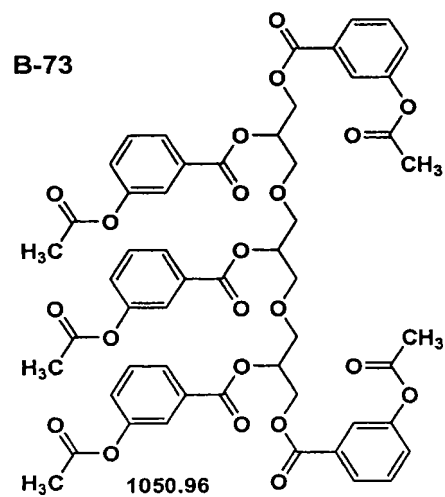
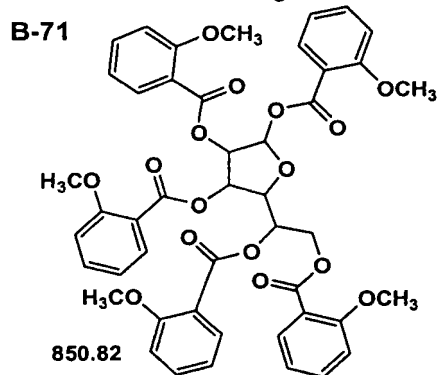
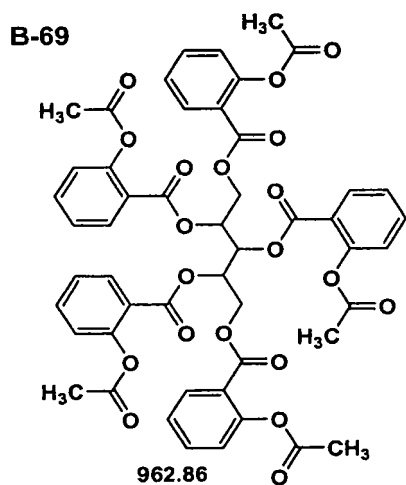
B-67



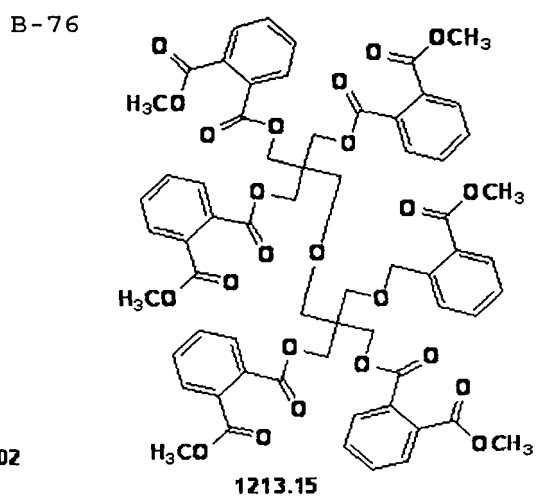
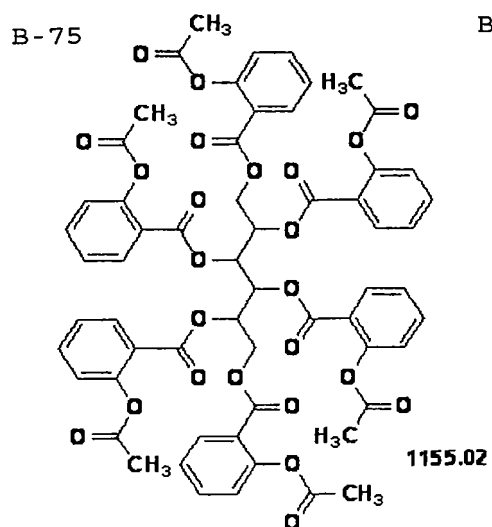
B-68



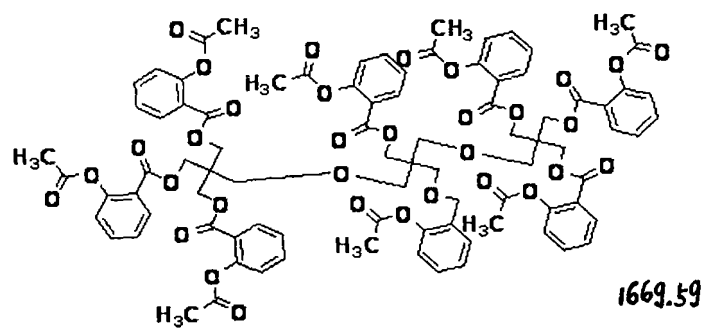
[0105]



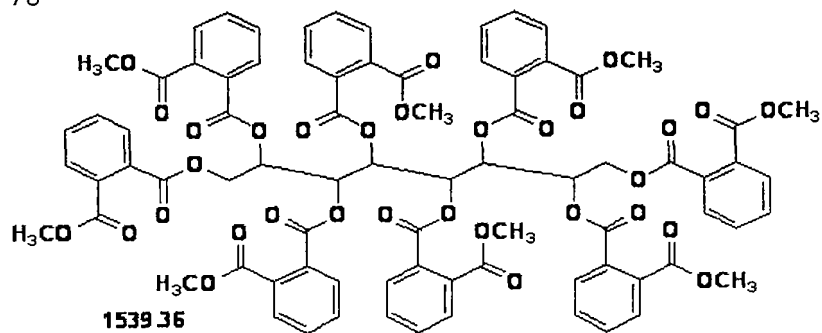
[0106]



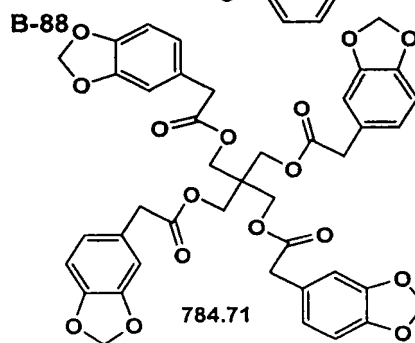
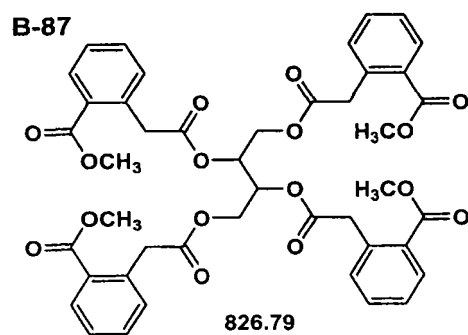
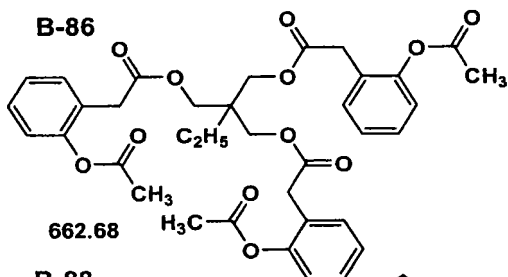
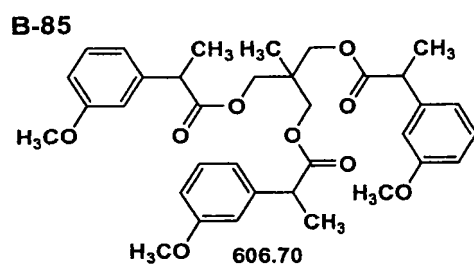
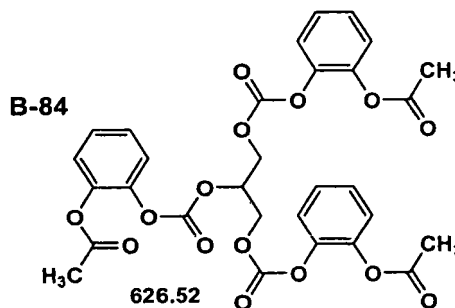
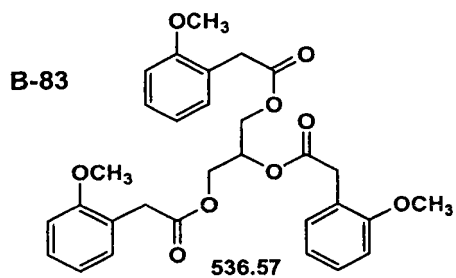
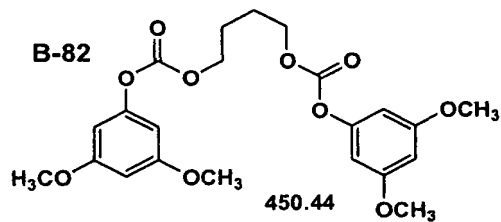
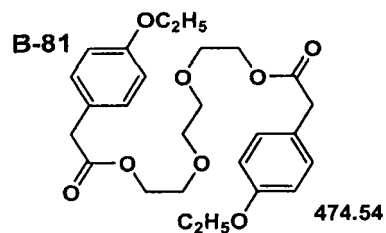
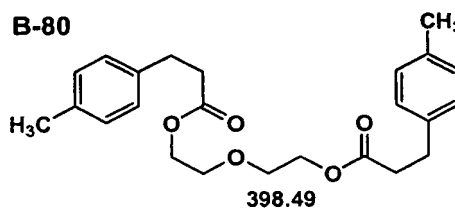
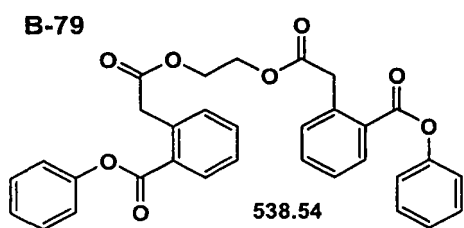
B-77



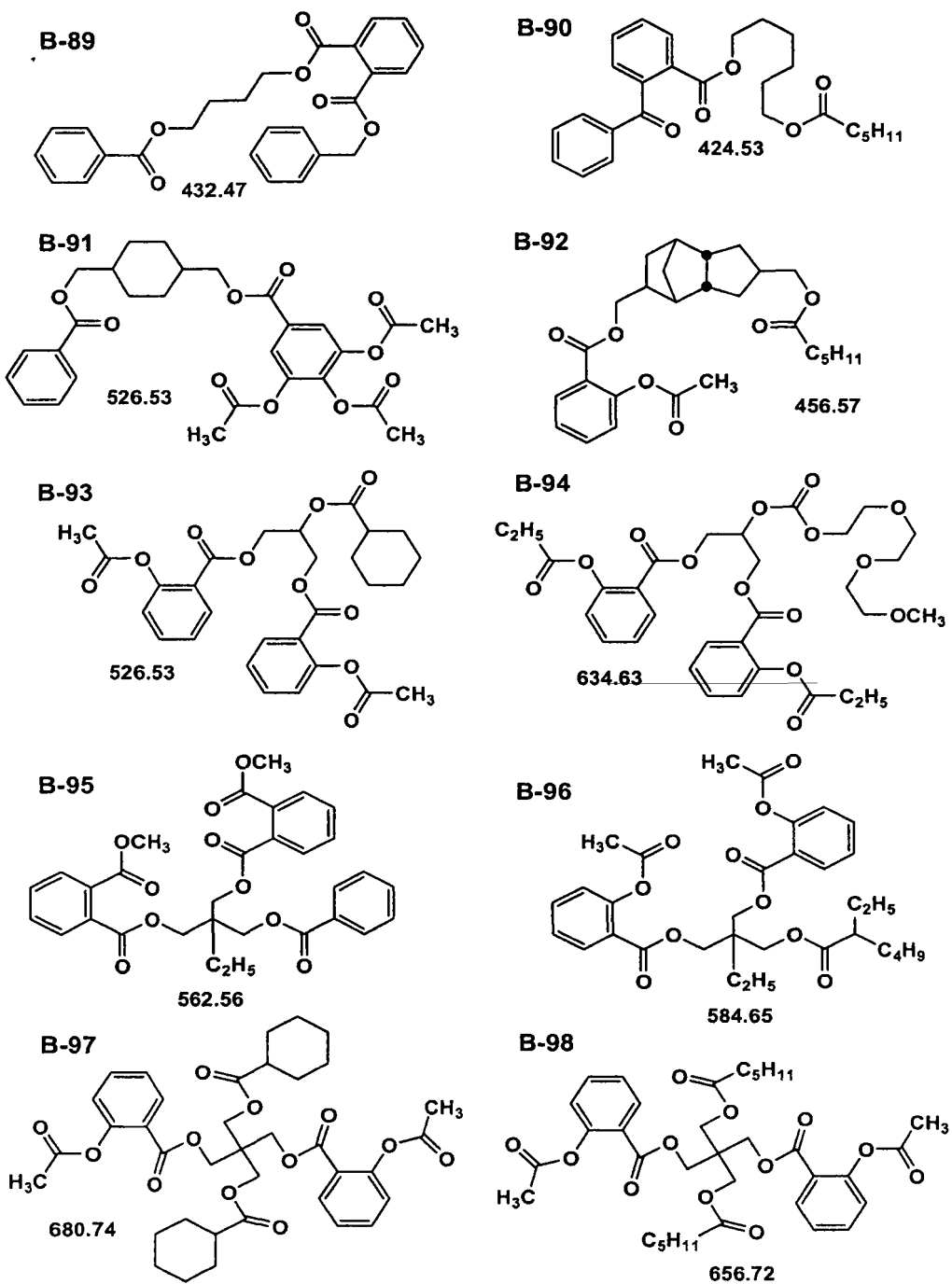
B-78



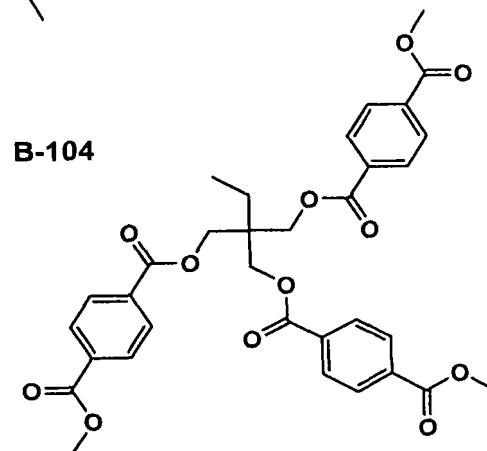
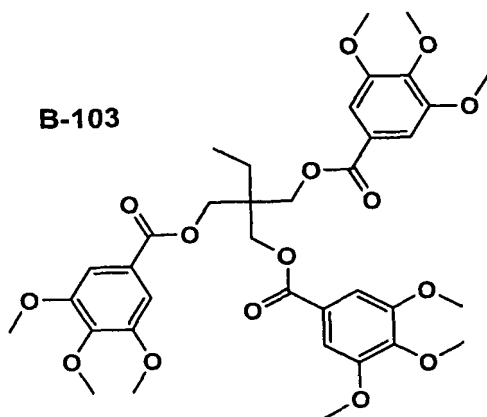
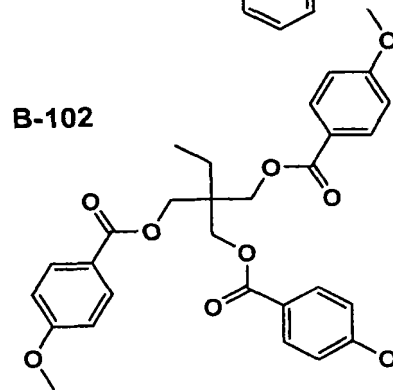
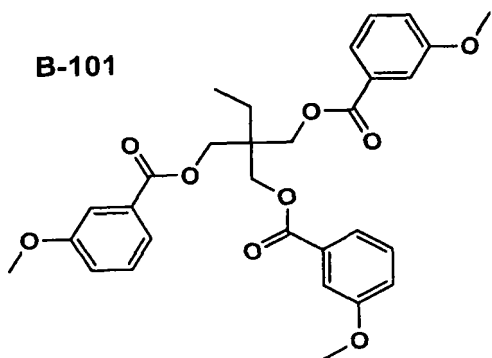
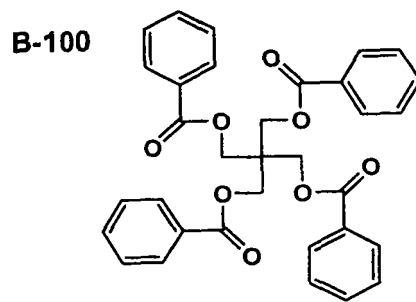
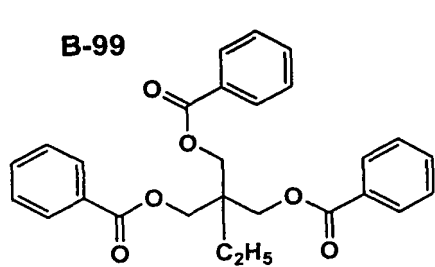
[0107]



[0108]

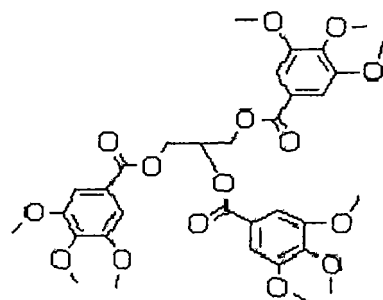


[0109]

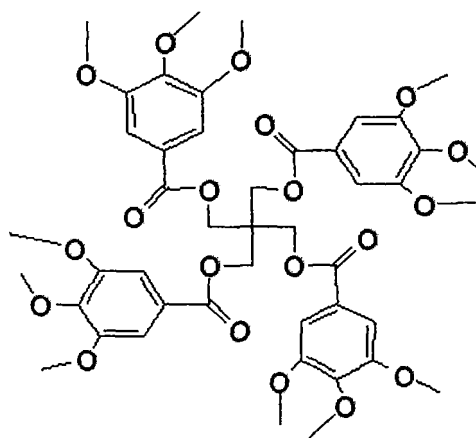


[0110]

B-105



B-106



[0111] < 脂肪族聚酯 >

[0112] 本发明中有用的脂肪族聚酯的 1 种类型优选含有选自前述重复单元 (a) 和 (b) 中的至少 1 种重复单元：

[0113] 前述重复单元 (a) 中, m 为 0 ~ 10 的整数, R_{10} 为选自氢原子、 $C_1 \sim C_{12}$ 的未取代烷基、被选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基、 $C_5 \sim C_{10}$ 的未取代环烷基、被选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 的环烷基中的至少 1 种基团。

[0114] 另一类型的重复单元为由前述重复单元 (b) 构成的聚羟基链烷酸酯。

[0115] 重复单元 (b) 中, R_8 表示选自 $C_2 \sim C_{12}$ 的未取代亚烷基、被选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 的亚烷基、 $C_2 \sim C_{12}$ 的未取代氧基亚烷基、被选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的氧基亚烷基、 $C_5 \sim C_{10}$ 的未取代亚环烷基、以及被选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 的亚环烷基中的至少 1 种基团, R_9 为选自 $C_2 \sim C_{12}$ 的未取代亚烷基、被选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 的亚烷基、 $C_2 \sim C_{12}$ 的未取代氧基亚烷基、被选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 的氧基亚烷基、 $C_5 \sim C_{10}$ 的未取代亚环烷基、以及被选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 的亚环烷基中的至少 1 种基团。

[0116] R_8 优选为 $C_2 \sim C_6$ 的取代或未取代的亚烷基、 $C_4 \sim C_8$ 的取代或未取代的氧基亚烷

基、或 $C_5 \sim C_{10}$ 的取代或未取代的亚环烷基, R_9 优选为 $C_2 \sim C_{10}$ 的取代或未取代的亚烷基、 C_2 的取代或未取代的氧基亚烷基或 $C_5 \sim C_{10}$ 的取代或未取代的亚环烷基。

[0117] 本发明中, 前述脂肪族聚酯也优选由选自 (i) 羧酸、其酯形成性衍生物, (ii) 二羧酸、其衍生物或 (iii) 二醇中的至少 1 种聚酯形成物制备。

[0118] 作为羧酸, 例如可选自 4-(羟基甲基) 环己烷甲酸、羟基三甲基乙酸、6-羟基己酸、乙醇酸、乳酸、其酯形成衍生物及其组合, 作为二羧酸, 例如可选自丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、富马酸、2,2-二甲基戊二酸、辛二酸、1,3-环戊烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、二甘醇酸、衣康酸、马来酸、2,5-降冰片烯二甲酸、其酯形成衍生物及其组合的二酸, 作为二醇, 可选自例如乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、硫代二甘醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇及其组合。

[0119] 作为优选的脂肪族聚酯的具体例, 包含聚羟基丁酸酯、聚羟基丁酸酯与聚羟基戊酸酯的共聚物、聚(戊二酸 1,6-己二醇酯)、聚(己二酸 1,6-己二醇酯)、聚(癸二酸乙二醇酯)、聚(戊二酸 1,4-丁二醇酯)、聚(己二酸 1,4-丁二醇酯)、聚(癸二酸 1,4-丁二醇酯)、聚(戊二酸乙二醇酯)、聚(琥珀酸乙二醇酯)、聚(琥珀酸 1,4-丁二醇酯) 或聚(己二酸乙二醇酯)。

[0120] <脂肪族-芳香族共聚酯>

[0121] 本发明中有用的脂肪族-芳香族共聚酯为无规共聚物, 优选为前述重复单元 (c) 所示的重复单元。

[0122] 重复单元 (c) 中, R_4 和 R_7 各自表示选自 $C_2 \sim C_{12}$ 的未取代亚烷基、被选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 的亚烷基、 $C_2 \sim C_{12}$ 的未取代氧基亚烷基、被选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 的氧基亚烷基、 $C_5 \sim C_{10}$ 的未取代亚环烷基、以及被选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 的亚环烷基中的至少 1 种基团, R_5 为选自 $C_1 \sim C_{12}$ 的未取代亚烷基、由选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 的亚烷基、 $C_2 \sim C_{12}$ 的未取代氧基亚烷基、被选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 的氧基亚烷基、 $C_5 \sim C_{10}$ 的未取代亚环烷基、以及被选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 的亚环烷基中的至少 1 种基团, R_6 为选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的未取代亚芳基、以及被选自 $C_1 \sim C_4$ 的烷基和 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基中的至少 1 个取代基取代的 $C_6 \sim C_{10}$ 的亚芳基中的至少 1 种基团。

[0123] 前述重复单元 (c) 所示的脂肪族-芳香族共聚酯由二羧酸或其衍生物与二醇的任意的聚酯形成组合制备。

[0124] 作为上述二羧酸, 例如可选自丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、富马酸、2,2-二甲基戊二酸、辛二酸、1,3-环戊烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、二甘醇酸、衣康酸、马来酸、2,5-降冰片烯二甲酸、1,4-对苯二甲酸、1,3-对苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸及其酯形成衍生物及它们的组合的焦性酸, 作为上述二醇, 例如可选自乙二醇、二甘醇、丙二醇、1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二

醇、硫代二甘醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、三甘醇、四甘醇、及其组合。

[0125] 重复单元(c)中, R_4 和 R_7 为选自 $C_2 \sim C_8$ 的取代或未取代的亚烷基或 $C_2 \sim C_8$ 的取代或未取代的氧基亚烷基中的至少1种基团, R_5 为选自 $C_2 \sim C_8$ 的取代或未取代亚烷基、或 $C_2 \sim C_4$ 的取代或未取代的氧基亚烷基中的至少1种基团, R_6 优选为选自 $C_6 \sim C_{10}$ 的取代或未取代的亚芳基的基团。更优选的脂肪族-芳香族共聚酯为: R_4 和 R_7 为 $C_2 \sim C_4$ 的取代或未取代的亚烷基, R_5 为选自 $C_2 \sim C_6$ 的取代或未取代的亚烷基、或 C_2 的取代或未取代的氧基亚烷基中的至少1种基团, R_6 为1,4-二取代 C_6 亚芳基。

[0126] 优选的化合物由用以下摩尔%所示的以下的二醇和二酸(或其聚酯形成衍生物)制备:

[0127] (1) 戊二酸(30~65%);二甘醇酸(0~10摩尔%);对苯二甲酸(25~60%);1,4-丁二醇(100摩尔%)。

[0128] (2) 琥珀酸(30~85%);二甘醇酸(0~10%);对苯二甲酸(5~60%);1,4-丁二醇(100摩尔%)。

[0129] (3) 己二酸(30~65%);二甘醇酸(0~10%);对苯二甲酸(25~60%);1,4-丁二醇(100摩尔%)。

[0130] (4) 琥珀酸(30~95%);对苯二甲酸(5~60%);乙二醇(70~100摩尔%);二甘醇(0~30摩尔%)。

[0131] (5) 琥珀酸(30~100%);二甘醇酸(0~70%);乙二醇(30~100%);1,4-丁二醇(0~70摩尔%)。

[0132] 优选含有碳数平均为2~3.5的二醇和碳数平均为4~5.5的二羧酸的脂肪族聚酯、脂肪族-芳香族共聚酯。本发明中,在不损害本发明效果的程度上,也可并用现有公知的增塑剂。例如可举出己二酸二辛酯、己二酸二环己酯、琥珀酸二苯酯、1,4-环己烷二甲酸二萘酯、丙三酸三环己酯、四氢呋喃-2,3,4,5-四甲酸四(3-甲基苯基)酯、1,2,3,4-环戊烷四甲酸四丁酯、1,3,5-环己烷三甲酸三苯酯、苯-1,3,5-四甲酸三苯酯、邻苯二甲酸系增塑剂(例如邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二(甲氧基乙酯)、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二-2-乙基己酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二环己酯、对苯二甲酸二环己酯、甲基邻苯二甲酰基甲基乙醇酸酯、乙基邻苯二甲酰基乙基乙醇酸酯、丙基邻苯二甲酰基丙基乙醇酸酯、丁基邻苯二甲酰基丁基乙醇酸酯等)、柠檬酸系增塑剂(柠檬酸乙酰基三甲酯、柠檬酸乙酰基三乙酯、柠檬酸乙酰基三丁酯等)等多元羧酸酯系增塑剂、碳水化合物酯系增塑剂等。

[0133] 对于碳水化合物酯系增塑剂进行说明。所谓碳水化合物,是指糖类以吡喃糖或呋喃糖(6元环或5元环)的形态存在的单糖类、二糖类或三糖类。作为碳水化合物的非限定性例子,可举出葡萄糖、蔗糖、乳糖、纤维二糖、甘露糖、木糖、核糖、半乳糖、阿拉伯糖、果糖、山梨糖、纤维三糖及棉子糖等。所谓碳水化合物酯,是指碳水化合物的羟基与羧酸脱水缩合而形成的酯化合物,具体地说,是指碳水化合物的脂肪族羧酸酯、或芳香族羧酸酯。作为脂肪族羧酸,例如可举出乙酸、丙酸等,作为芳香族羧酸,例如可举出苯甲酸、苯乙酸、茴香酸等。碳水化合物具有与其种类相应的羟基数,可以是羟基的一部分与羧酸反应而形成酯化合物,也可以是羟基的全部与羧酸反应而形成酯化合物。本发明中,优选羟基的全部与羧酸

反应而形成酯化合物。

[0134] 作为碳水化合物酯系增塑剂,具体可优选举出葡萄糖五乙酸酯、葡萄糖五丙酸酯、葡萄糖五丁酸酯、蔗糖八乙酸酯、蔗糖八苯甲酸酯等,其中更优选蔗糖八乙酸酯。

[0135] 此外,作为聚合物增塑剂,例如可举出脂肪族烃系聚合物、脂环式烃系聚合物、聚丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸-2-羟基乙酯的共聚物(例如共聚比1:99~99:1之间的任意比率)等丙烯酸系聚合物,聚乙烯基异丁基醚、聚N-乙烯基吡咯烷酮等乙烯基系聚合物,聚苯乙烯、聚4-羟基苯乙烯等苯乙烯系聚合物,聚环氧乙烷、聚环氧丙烷等聚醚,聚酰胺、聚氨酯、聚脲等。

[0136] 本发明的纤维素酯膜中,前述B所示的化合物(前述通式(1)所示的有机酸与多元醇缩合而成的酯化合物)与前述C所示的化合物(脂肪族聚酯或脂肪族-芳香族共聚酯)的合计添加量,相对于纤维素酯,优选含有1~25质量份。比1质量份少时,无法达到平面性改善的效果,如果比25质量份多,容易产生析出。前述B所示的化合物与前述C所示的化合物的比率优选为5:95~95:5。更优选为70:30~30:70。前述B所示的化合物的比率超过95%时,膜的着色劣化,前述C所示的化合物超过95%时,所得的膜容易变脆。将现有公知的增塑剂并用时,相对于前述B所示的化合物与前述C所示的化合物的合计量,优选为20%以下,更优选增塑剂添加量的合计相对于纤维素酯为1~25质量份。

[0137] <抗氧化剂的说明>

[0138] 本发明的纤维素酯膜优选含有抗氧化剂。通过在纤维素酯膜中配合抗氧化剂,能够在不使透明性、耐热性等降低的情况下,防止成型时的热或氧化降解等造成的成形体的着色或强度降低。

[0139] 此外,本发明中,纤维素酯在采用不良溶剂的悬浮洗涤时,优选在抗氧化剂存在下进行洗涤。所使用的抗氧化剂只要是使纤维素酯中产生的自由基惰性化,或者抑制以氧加成到纤维素酯中产生的自由基上为起因的纤维素酯降解的化合物,则可以无限制地使用。

[0140] 纤维素酯的悬浮洗涤中使用的抗氧化剂在洗涤后可残存于纤维素酯中。残存量优选0.01~2000ppm,更优选为0.05~1000ppm。进一步优选为0.1~100ppm。作为本发明中有用的抗氧化剂,只要是能够抑制膜成形材料的降解的化合物,则可以无限制地使用,作为其中有用的抗氧化剂,可举出酚系化合物、受阻胺系化合物、磷系化合物、硫系化合物、耐热加工稳定剂、氧捕捉剂等,其中特别优选酚系化合物、受阻胺系化合物、磷系化合物。

[0141] 作为抗氧化剂,更优选含有至少1种受阻酚系抗氧化剂与至少1种磷系抗氧化剂,特别优选除了受阻酚系抗氧化剂与磷系抗氧化剂以外,还具有通式(2)所示的化合物。

[0142] 对于本发明中优选使用的抗氧化剂例示如下,但并不限于此,可适当地使用通常使用的抗氧化剂。

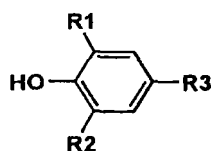
[0143] (受阻酚系抗氧化剂)

[0144] 本发明中的受阻酚系抗氧化剂为相对于酚化合物的羟基,在邻位上具有体积大的分支烷基的结构。

[0145] 受阻酚系抗氧化剂为已知的化合物,优选例如美国专利第4,839,405号说明书的第12~14栏中记载的化合物等的2,6-二烷基酚衍生物。这样的化合物包含以下通式(A)的化合物。

[0146]

通式(A)



[0147] 上式中, R1、R2 和 R3 表示进一步被取代、或未被取代的烷基取代基。

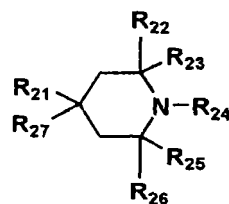
[0148] 受阻酚化合物的具体例中, 包括 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八烷基酯、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)乙酸正十八烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸正十八烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基苯甲酸正己酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基苯甲酸正十二烷基酯、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸新十二烷基酯、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十二烷基酯、 α -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)异丁酸乙酯、 α -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)异丁酸十八烷基酯、 α -(4-羟基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-(正辛硫基)乙酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸 2-(正辛硫基)乙酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸 2-(正十八烷硫基)乙酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-(正十八烷硫基)乙酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-(2-羟基乙硫基)乙酯、二乙基乙二醇双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸 2-(正十八烷硫基)乙酯、硬脂酰胺 N,N-双-[亚乙基 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、正丁基亚氨基 N,N-双-[亚乙基 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-(2-硬脂酰氧基乙硫基)乙酯、7-(3-甲基-5-叔丁基-4-羟基苯基)庚酸 2-(2-硬脂酰氧基乙硫基)乙酯、1,2-丙二醇双-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、乙二醇双-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、新戊二醇双-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、乙二醇双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸酯)、甘油-1-正十八烷酸酯-2,3-双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸酯)、季戊四醇-四-[3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]、1,1,1-三羟甲基乙烷-三-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、山梨糖醇六-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、7-(3-甲基-5-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸 2-羟基乙酯、7-(3-甲基-5-叔丁基-4-羟基苯基)庚酸 2-硬脂酰氧基乙酯、1,6-正己二醇-双[(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、季戊四醇-四(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)。前述类型的受阻酚系抗氧化剂化合物, 例如, 由 Ciba Specialty Chemicals 以“Irganox1076”和“Irganox1010”的商品名出售。

[0149] (受阻胺系化合物)

[0150] 本发明中, 作为抗氧化剂之一, 也可使用下述通式 (B) 所示的受阻胺系化合物。

[0151]

通式(B)



[0152] 通式 (B) 中, $R_{21} \sim R_{27}$ 表示氢原子或取代基。作为取代基, 并无特别限制, 可举出卤素原子 (例如氟原子、氯原子等)、烷基 (例如甲基、乙基、异丙基、羟基乙基、甲氧基甲基、三氟甲基、叔丁基等)、环烷基 (例如环戊基、环己基等)、芳烷基 (例如苄基、2-苯乙基等)、芳基 (例如苯基、萘基、对甲苯基、对氯苯基等)、烷氧基 (例如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、丁氧基等)、芳氧基 (例如苯氧基等)、氰基、酰基氨基 (例如乙酰基氨基、丙酰基氨基等)、烷基硫基 (例如甲基硫基、乙基硫基、丁基硫基等)、芳基硫基 (例如苯基硫基等)、磺酰基氨基 (例如甲磺酰基氨基、苯磺酰基氨基等)、脲基 (例如 3-甲基脲基、3,3-二甲基脲基、1,3-二甲基脲基等)、氨磺酰基氨基 (二甲基氨磺酰基氨基等)、氨基甲酰基 (例如甲基氨基甲酰基、乙基氨基甲酰基、二甲基氨基甲酰基等)、氨磺酰基 (例如乙基氨磺酰基、二甲基氨磺酰基等)、烷氧基羰基 (例如甲氧基羰基、乙氧基羰基等)、芳氧基羰基 (例如苯氧基羰基等)、磺酰基 (例如甲磺酰基、丁磺酰基、苯基磺酰基等)、酰基 (例如乙酰基、丙酰基、丁酰基等)、氨基 (甲基氨基、乙基氨基、二甲基氨基等)、氰基、羟基、硝基、亚硝基、氧化胺基 (例如氧化吡啶基)、亚氨基 (例如邻苯二甲酰亚氨基等)、二硫化物基 (例如苯二硫化物基、苯并噻唑基-2-二硫化物基等)、羧基、磺基、杂环基 (例如吡咯基、吡咯烷基、吡唑基、咪唑基、吡啶基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并噁唑基等) 等。这些取代基可进一步被取代。 R_{24} 优选氢原子、甲基, R_{27} 优选氢原子, R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} 、 R_{26} 优选甲基。

[0153] 作为受阻胺系化合物的具体例, 可举出双 (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯、双 (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 琥珀酸酯、双 (1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯、双 (N-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯、双 (N-苄氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯、双 (N-环己氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯、双 (1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2-丁基丙二酸酯、双 (1-丙烯酰基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-2,2-双 (3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2-丁基丙二酸酯、双 (1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯、4-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基) 丙酰氧基]-1-[2-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基) 丙酰氧基) 乙基]-2,2,6,6-四甲基哌啶、2-甲基-2-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 氨基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 丙酰胺、四 (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 1,2,3,4-丁烷四甲酸酯、四 (1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基) 1,2,3,4-丁烷四甲酸酯等。

[0154] 此外, 可以是高分子型的化合物, 作为具体例, 可举出 N, N', N'', N'''-四-[4,6-双-[丁基-(N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基) 氨基]-三嗪-2-基]-4,7-二氮杂癸烷-1,10-二胺、二丁胺和 1,3,5-三嗪-N, N'-双 (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺和 N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 丁胺的缩聚物、二丁胺和 1,3,5-三嗪和 N, N'-双 (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 丁胺的缩聚物、聚 [{(1,1,3,3-四甲基丁基) 氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基} {(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 亚氨基} 六亚甲基 {(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 亚氨基}]、1,6-己二胺-N, N'-双 (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 和吗啉-2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的缩聚物、聚 [(6-吗啉代-s-三嗪-2,4-二基) [(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 亚氨基]-六亚甲基 [(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 亚氨基]] 等哌啶环介由三嗪骨架而多个结合而成的高分子量 HALS; 琥珀酸二甲酯和 4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物、1,2,3,4-丁烷四甲酸和 1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶醇和 3,9-双 (2-羟基-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺 [5,5] 十一烷的混合酯化物

等哌啶环介由酯键结合而成的化合物等,但并不限于这些。

[0155] 这些中,优选二丁胺和 1,3,5-三嗪和 N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁胺的缩聚物、聚[{(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基} {(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基} 六亚甲基 {(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}]、琥珀酸二甲酯和 4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物等,优选其数平分子量 (Mn) 为 2,000 ~ 5,000。

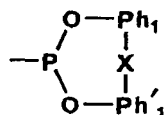
[0156] 前述类型的受阻胺化合物,例如,由 Ciba Specialty Chemicals 以“Tinuvin144”和“Tinuvin770”的商品名出售,由旭电化工业株式会社以“ADK STAB LA-52”的商品名出售。

[0157] (磷系抗氧化剂)

[0158] 作为本发明中使用的磷系抗氧化剂,优选分子内具有下述通式 (C-1)、(C-2)、(C-3)、(C-4)、(C-5) 所示部分结构的化合物。

[0159]

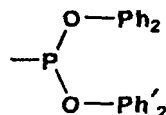
通式 (C-1)



[0160] 式中, Ph_1 和 Ph'_1 表示 2 价的取代基,优选表示亚苯基,该亚苯基的氢原子可被苯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 5 ~ 8 的环烷基、碳原子数 6 ~ 12 的烷基环烷基或碳原子数 7 ~ 12 的芳烷基取代。 Ph_1 及 Ph'_1 可彼此相同或不同。X 表示单键、硫原子或 $-CHR_6-$ 基。 R_6 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 8 的烷基或碳原子数 5 ~ 8 的环烷基。此外,它们可以被与前述通式 (B) 的 $R_{21} \sim R_{27}$ 所示取代基同义的取代基取代。

[0161]

通式 (C-2)

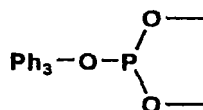


[0162] 式中, Ph_2 及 Ph'_2 表示氢原子或取代基。作为取代基,可举出卤素原子 (例如氟原子、氯原子等)、烷基 (例如甲基、乙基、异丙基、羟基乙基、甲氧基甲基、三氟甲基、叔丁基等)、环烷基 (例如环戊基、环己基等)、芳烷基 (例如苄基、2-苯乙基等)、芳基 (例如苯基、萘基、对甲苯基、对氯苯基等)、烷氧基 (例如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、丁氧基等)、芳氧基 (例如苯氧基等)、氰基、酰基氨基 (例如乙酰基氨基、丙酰基氨基等)、烷基硫基 (例如甲基硫基、乙基硫基、丁基硫基等)、芳基硫基 (例如苯基硫基等)、磺酰基氨基 (例如甲磺酰基氨基、苯磺酰基氨基等)、脲基 (例如 3-甲基脲基、3,3-二甲基脲基、1,3-二甲基脲基等)、氨基磺酰基氨基 (二甲基氨基磺酰基氨基等)、氨基甲酰基 (例如甲基氨基甲酰基、乙基氨基甲酰基、二甲基氨基甲酰基等)、氨基磺酰基 (例如乙基氨基磺酰基、二甲基氨基磺酰基等)、烷氧基羰基 (例如甲氧基羰基、乙氧基羰基等)、芳氧基羰基 (例如苯氧基羰基等)、磺酰基 (例如甲磺酰基、丁磺酰基、苯基磺酰基等)、酰基 (例如乙酰基、丙酰基、丁酰基等)、氨基 (甲基氨基、乙基氨基、二甲基氨基等)、氰基、羟基、硝基、亚硝基、氧化胺基 (例如氧化吡啶基)、

亚氨基（例如邻苯二甲酰亚氨基等）、二硫化物基（例如苯二硫化物基、苯并噻唑基-2-二硫化物基等）、羧基、磺基、杂环基（例如吡咯基、吡咯烷基、吡啶基、咪唑基、吡啶基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并噁唑基等）等。这些取代基可进一步被取代。更优选地， Ph_2 和 Ph'_2 为苯基或联苯基，该苯基或联苯基的氢原子可被碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 5~8 的环烷基、碳原子数 6~12 的烷基环烷基或碳原子数 7~12 的芳烷基取代。 Ph_2 及 Ph'_2 可彼此相同或不同。此外，它们可以被与前述 Ph_2 及 Ph'_2 所示取代基同义的取代基取代。

[0163]

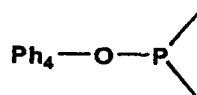
通式 (C-3)



[0164] 式中， Ph_3 表示氢原子或取代基。作为取代基，与前述 Ph_2 及 Ph'_2 所示的取代基同义。更优选地， Ph_3 表示苯基或联苯基，该苯基或联苯基的氢原子可被碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 5~8 的环烷基、碳原子数 6~12 的烷基环烷基或碳原子数 7~12 的芳烷基取代。此外，它们可以被与前述 Ph_2 及 Ph'_2 所示取代基同义的取代基取代。

[0165]

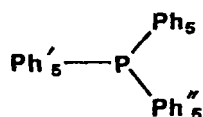
通式 (C-4)



[0166] 式中， Ph_4 表示氢原子或取代基。作为取代基，与前述 Ph_2 及 Ph'_2 所示的取代基同义。更优选地， Ph_4 表示碳原子数 1~20 的烷基或苯基，该烷基或苯基可以被与前述 Ph_2 及 Ph'_2 所示取代基同义的取代基取代。

[0167]

通式 (C-5)



[0168] 式中， Ph_5 、 Ph'_5 及 Ph''_5 表示氢原子或取代基。作为取代基，与前述 Ph_2 及 Ph'_2 所示的取代基同义。更优选地， Ph_5 、 Ph'_5 及 Ph''_5 表示碳原子数 1~20 的烷基或苯基，该烷基或苯基可以被与前述 Ph_2 及 Ph'_2 所示取代基同义的取代基取代。

[0169] 作为磷系化合物的具体例，可举出亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基异癸基酯、亚磷酸苯基二异癸基酯、亚磷酸三（壬基苯基）酯、亚磷酸三（二壬基苯基）酯、亚磷酸三（2,4-二叔丁基苯基）酯、10-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、6-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙氧基]-2,4,8,10-四叔丁基二苯并[d,f][1.3.2]二氧杂phosphopin、亚磷酸三癸酯等单亚磷酸酯系化合物；4,4'-亚丁基-双(3-甲基-6-叔丁基苯基-二-亚磷酸三癸酯)、4,4'-亚异丙基-双(苯基-二-烷基($\text{C}_{12} \sim \text{C}_{15}$)亚磷酸酯)等二亚磷酸酯系化合物；亚磷酸三苯酯、四(2,4-二叔丁基苯

基)[1,1-联苯基]-4,4'-二基双亚膦酸酯、四(2,4-二叔丁基-5-甲基苯基)[1,1-联苯基]-4,4'-二基双亚膦酸酯等亚膦酸酯系化合物；次膦酸三苯酯、2,6-二甲基苯基二苯基次膦酸酯等次膦酸酯系化合物；三苯膦、三(2,6-二甲氧基苯基)膦等膦系化合物。

[0170] 前述类型的磷系化合物,例如,由住友化学工业株式会社以“Sumilizer GP”的商品名出售,由旭电化工业株式会社以“ADK STABPEP-24G”、“ADK STAB PEP-36”和“ADK STAB 3010”的商品名出售,由Ciba Specialty Chemicals株式会社以“IRGAFOS P-EPQ”的商品名出售,由API Corporation株式会社以“GSY-P101”的商品名出售。

[0171] (硫系化合物)

[0172] 本发明中,作为抗氧化剂之一,也可使用下述通式(D)所示的硫系化合物。

[0173] 通式(D)

[0174] $R_{31}-S-R_{32}$

[0175] 通式(D)中, R_{31} 及 R_{32} 表示氢原子或取代基。作为取代基,与前述 Ph_2 及 Ph'_2 所示的取代基同义。这些取代基可被相同的取代基进一步取代。

[0176] 作为硫系化合物的具体例,可举出3,3-硫代二丙酸二月桂酯、3,3'-硫代二丙酸二肉豆蔻酯、3,3-硫代二丙酸二硬脂酯、3,3-硫代二丙酸月桂基硬脂基酯、季戊四醇-四(β -月桂基-硫代-丙酸酯)、3,9-双(2-十二烷基硫乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷等。

[0177] 前述类型的硫系化合物,例如,由住友化学工业株式会社以“Sumilizer TPL-R”和“Sumilizer TP-D”的商品名出售。

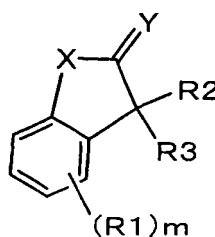
[0178] 作为耐热加工稳定剂,例如可举出2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙基]-4,6-二叔戊基苯基丙烯酸酯等。上述类型的耐热加工稳定剂由住友化学工业株式会社以“Sumilizer GM”及“Sumilizer GS”的商品名出售。

[0179] 通式(A)、(B)、(C-1)~(C-5)、(D)所示的化合物以及耐热加工稳定剂,相对于纤维素酯,优选添加0.1~10质量%,更优选添加0.2~5质量%,进一步优选添加0.2~2质量%。这些可将2种以上并用。

[0180] 此外,优选添加下述通式(2)所示的化合物。

[0181]

通式(2)



[0182] 前述通式(2)中, R_1 表示取代基。 R_1 所示的取代基并无特别限制,但与前述 Ph_2 及 Ph'_2 所示的取代基同义。这些取代基可被同样的取代基进一步取代。

[0183] 前述通式(2)中,作为 R_1 所示的取代基,优选烷基、芳基。更优选烷基,特别优选叔丁基、叔戊基、1,1,3,3-四甲基丁基、枯基等叔烷基。

[0184] 通式 (2) 中, m 表示 0 ~ 4 的整数, m 为 2 以上时, 多个 R_1 可以相同或不同。 m 优选 1 或 2。

[0185] 通式 (2) 中, R_2 及 R_3 表示氢原子或取代基。作为 R_2 及 R_3 所示取代基, 并无特别限制, 例如与前述 Ph_2 及 Ph'_2 所示的取代基同义。这些取代基可以被同样的取代基进一步取代。作为 R_2 及 R_3 所示的取代基, 优选烷基、芳基, 更优选芳基。进一步优选被烷基、卤素原子、烷氧基、羟基取代的芳基。

[0186] 通式 (2) 中, 优选 R_2 及 R_3 中一方表示氢原子, 另一方表示取代基, 更优选一方表示氢原子, 另一方表示烷基或芳基, 特别优选一方表示氢原子, 另一方表示芳基。 R_2 及 R_3 可一起表示由双键结合的取代基。通式 (2) 中, X 及 Y 表示 $N-R$ (R 表示氢原子或取代基)、氧原子或硫原子, X 与 Y 可以相同或不同。 X 及 Y 优选氧原子, 更优选 X 与 Y 同时为氧原子。作为 R 所示的取代基, 与前述 Ph_2 及 Ph'_2 所示的取代基同义。这些取代基可以被同样的取代基进一步取代。

[0187] 通式 (2) 中, $R_1 \sim R_3$ 的至少 1 个可以是具有聚合性基团作为部分结构的基团。

[0188] 本发明中所说的聚合性基团, 是指不饱和乙烯系聚合性基团、二官能系缩聚性基团或二官能系加聚性基团, 优选为不饱和乙烯系聚合性基团。作为不饱和乙烯系聚合性基团的具体例, 可举出乙烯基、烯丙基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯乙烯基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基、氰化乙烯基、2- 氰基丙烯酰氧基、1, 2- 环氧基、乙烯基苄基、乙烯基醚基等。此外, 所谓具有聚合性基团作为部分结构, 是指前述聚合性基团直接或通过 2 价以上的连结基结合, 所谓 2 价以上的连结基, 例如可举出亚烷基 (例如亚甲基、1, 2- 亚乙基、1, 3- 亚丙基、1, 4- 亚丁基、环己烷 -1, 4- 二基等)、亚烯基 (例如乙烯 -1, 2- 二基、丁二烯 -1, 4- 二基等)、亚炔基 (例如乙炔 -1, 2- 二基、丁 -1, 3- 二炔 -1, 4- 二基等)、由含有至少一个芳香族基团的化合物衍生的连结基 (例如取代或未取代的苯、稠合多环烃、芳香族杂环、芳香族烃环集合、芳香族杂环集合等)、杂原子连结基 (氧、硫、氮、硅、磷原子等), 优选为亚烷基和 / 或用杂原子连结的基团。这些连结基可进一步组合而形成复合基。

[0189] 作为聚合性基团, 优选不饱和乙烯系聚合性基团, 其中更优选例如丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯乙烯基, 特别优选丙烯酰基、甲基丙烯酰基。此外, 优选为由 $R_1 \sim R_3$ 的至少 1 个具有含聚合性基团作为部分结构的基团的化合物衍生的高分子化合物。对于由本发明的通式 (2) 所示化合物衍生的高分子化合物 (也称为聚合物) 进行说明。

[0190] 将本发明所涉及的高分子化合物根据其由本发明通式 (2) 所示化合物衍生的反应分类时, 可举出加成聚合物、开环聚合物、聚加成物、缩聚物、加成缩合物等, 但本发明中, 优选加成聚合物、开环聚合物, 更优选加成聚合物。本发明中, 加成聚合物可举出乙烯基聚合物、二烯聚合物, 其中优选乙烯基聚合物。

[0191] 将本发明所涉及的高分子化合物根据其形状分类时, 可举出一维高分子、二维高分子、三维高分子, 但本发明中优选一维高分子、二维高分子, 更优选一维高分子。

[0192] 本发明所涉及的由前述通式 (2) 所示化合物衍生的高分子化合物表示聚合物时, 可以是前述通式 (2) 所示化合物的均聚物, 也可以是与其它聚合性化合物的共聚物。此外, 本发明所涉及的高分子化合物, 在均聚物、共聚物的任一种的情况下, 均为该聚合物中具有至少 2 个前述通式 (2) 所示化合物单元的化合物。本发明中优选共聚物。

[0193] 作为可共聚的其他聚合性化合物, 例如可举出苯乙烯衍生物 (例如苯乙烯、 α - 甲

基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基萘等)、丙烯酸酯衍生物(例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸苄酯等)、甲基丙烯酸酯衍生物(例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯等)、烷基乙烯基醚(例如甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚等)、烷基乙烯基酯(例如甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等)、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸、丙烯腈、甲基丙烯腈、氯乙烯、偏氯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等不饱和化合物。优选丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯。

[0194] 作为可共聚的其他聚合性化合物,可举出亲水性的乙烯性不饱和化合物。作为亲水性的乙烯性不饱和化合物,只要是亲水性且分子中具有可聚合的不饱和双键即可,并无特别限制。例如可举出丙烯酸或甲基丙烯酸等不饱和羧酸、或具有羟基或醚键的丙烯酸或甲基丙烯酸酯(例如甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基丙酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯、甲基丙烯酸 2,3-二羟基-2-甲基丙酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、丙烯酸二甘醇乙氧基化物、丙烯酸 3-甲氧基丁酯等)、丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺等(N-取代)(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基噁唑烷酮等。

[0195] 作为亲水性的乙烯性不饱和化合物,优选分子内具有羟基或羧基的(甲基)丙烯酸酯,特别优选甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基丙酯、丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯。

[0196] 此外,前述通式(2)所示的化合物可与具有聚合性基团的各种功能性化合物进行共聚,例如可以与特开 2003-113317 号公报等中所述的具有聚合性基团的具有紫外线吸收能力的化合物进行共聚。

[0197] 这些聚合性化合物可使用 1 种或将 2 种以上并用,与前述通式(2)所示的化合物进行共聚。

[0198] 本发明中,由前述通式(2)所示的化合物衍生的高分子化合物表示共聚物时,优选包含 3 成分的共聚物,作为前述通式(2)所示的化合物以外的共聚成分,优选该共聚物中含有至少 1 种亲水性的乙烯性不饱和化合物。共聚物中的亲水性的乙烯性不饱和化合物的含量优选为 5~30 质量%,更优选为 10~20 质量%。

[0199] 用于得到由前述通式(2)所示的化合物衍生的高分子化合物的聚合方法,无特别限定,可广泛采用现有公知的方法,例如可举出自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合等。作为自由基聚合的引发剂,例如可举出偶氮化合物、过氧化物等,可列举偶氮双异丁腈(AIBN)、偶氮双异丁酸二酯衍生物、过氧化苯甲酰、过氧化氢等。聚合溶剂并无特别限定,例如可举出甲苯、氯苯等芳香族烃系溶剂,二氯乙烷、氯仿等卤代烃系溶剂,四氢呋喃、二噁烷等醚系溶剂,二甲基甲酰胺等酰胺系溶剂,甲醇等醇系溶剂,乙酸甲酯、乙酸乙酯等酯系溶剂,丙酮、环己酮、甲基乙基酮等酮系溶剂,水溶剂等。也可以根据溶剂的选择,进行在均匀体系下聚合的溶液聚合、生成的聚合物沉淀的沉淀聚合、在胶束状态下聚合的乳液聚合、在悬浮状态下聚合的悬浮聚合,或有时进行本体聚合。

[0200] 前述通式(2)所示的化合物、可与其共聚的聚合性化合物的使用比率,可考虑对

于所得高分子化合物与其他树脂的相容性、光学膜的透明性和机械强度的影响而适当选择。

[0201] 本发明中,由前述通式(2)所示化合物衍生的高分子化合物中的前述通式(2)所示化合物的含量优选为1~70质量%,更优选为5~60质量%。本发明的高分子化合物中前述通式(2)所示化合物的含量小于1质量%时,要满足所需性能时必须使用大量的本发明的化合物,因雾度上升或析出等而使透明性下降,成为使膜强度降低的原因。另一方面,本发明的高分子化合物中前述通式(2)所示化合物的含量超过70质量%时,由于与其他高分子化合物的相容性下降,因此无法得到透明的光学膜。此外,对于溶剂的溶解度降低,膜制作时的作业性、生产效率差。

[0202] 本发明中,由前述通式(2)所示的化合物衍生的高分子化合物的重均分子量通常为500~100000,优选为1000~50000,更优选为3000~30000,特别优选为5000~15000。

[0203] 高分子化合物的重均分子量,使用凝胶渗透色谱法在以下测定条件下进行测定。

[0204] 溶剂:四氢呋喃

[0205] 装置:HLC-8220(东曹(株)制)

[0206] 柱:TSKgel SuperHM-M(东曹(株)制)

[0207] 柱温度:40℃

[0208] 试料温度:0.1质量%

[0209] 注入量:10 μ l

[0210] 流量:0.6ml/min

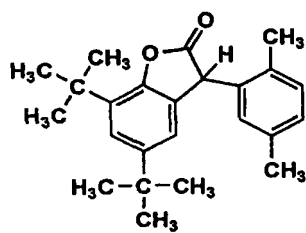
[0211] 校正曲线:使用由标准聚苯乙烯:PS-1(Polymer Laboratories社制)Mw = 2,560,000~580的9个样品得到的校正曲线。

[0212] 前述通式(2)所示化合物的添加量,相对于纤维素酯,优选添加0.01~10质量%,更优选添加0.1~5质量%,进一步优选添加0.2~2质量%。本发明所涉及的高分子化合物的添加量,换算成该高分子化合物中前述通式(2)所示化合物的质量,相对于纤维素酯,优选添加0.01~10质量%,更优选添加0.1~5质量%,进一步优选添加0.2~2质量%。这些可并用2种以上。

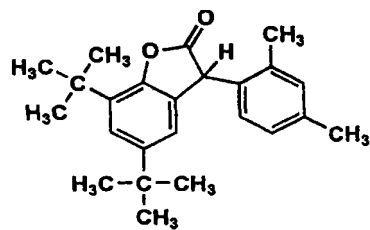
[0213] 以下举出本发明中前述通式(2)所示的化合物、由通式(2)所示化合物衍生的高分子化合物的具体例,但本发明并不受以下具体例的限定。

[0214]

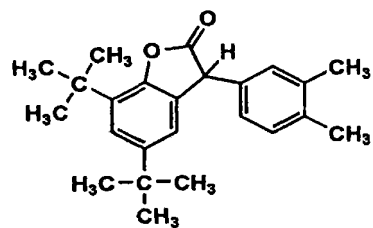
2-1



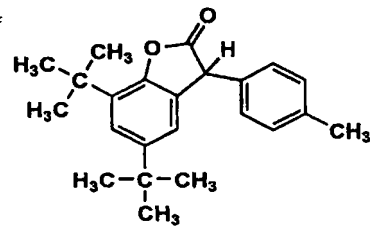
2-2



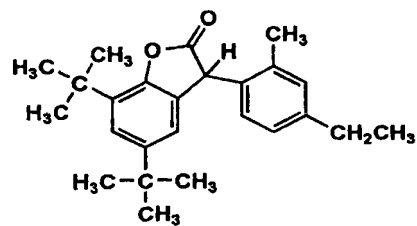
2-3



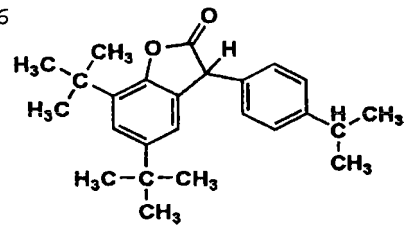
2-4



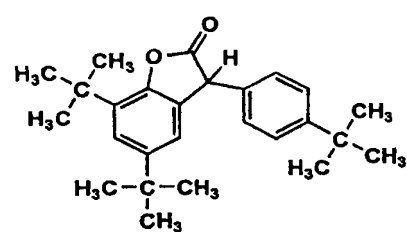
2-5



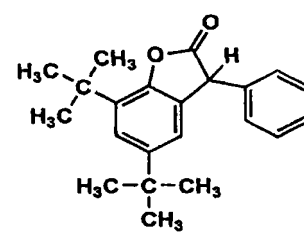
2-6



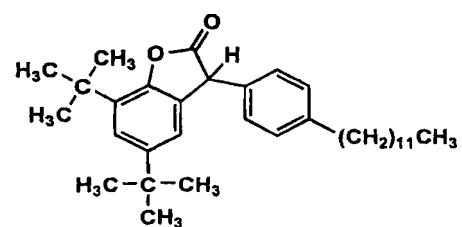
2-7



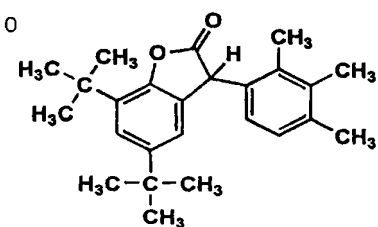
2-8



2-9

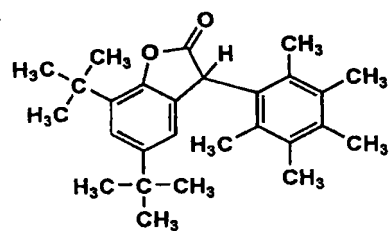


2-10

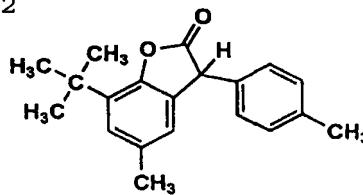


[0215]

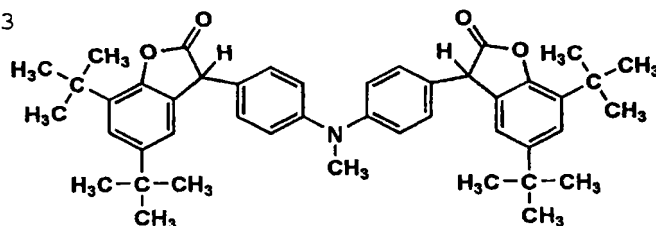
2-11



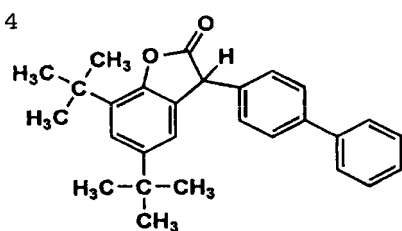
2-12



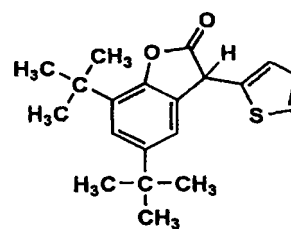
2-13



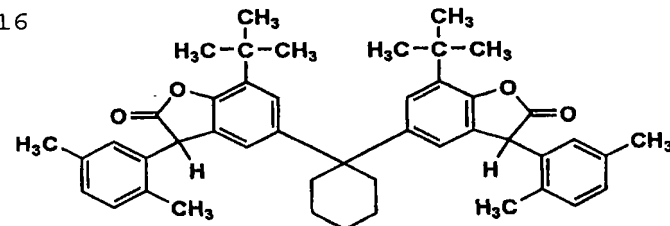
2-14



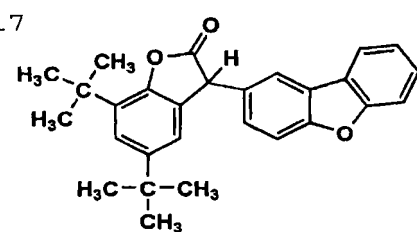
2-15



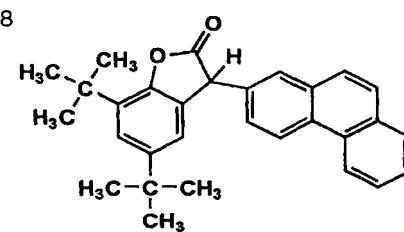
2-16



2-17

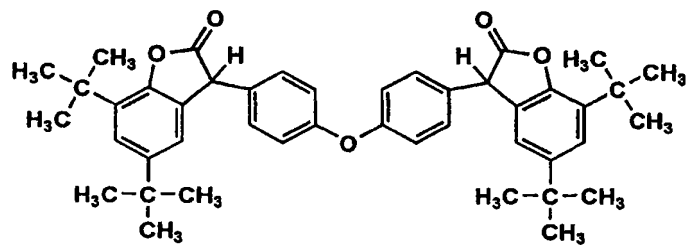


2-18

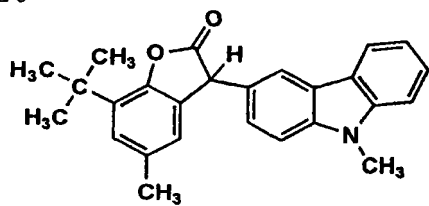


[0216]

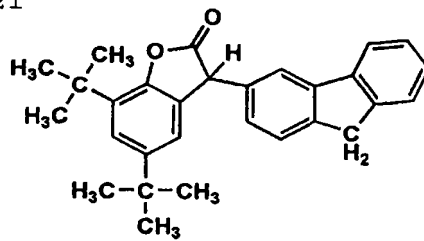
2-19



2-20

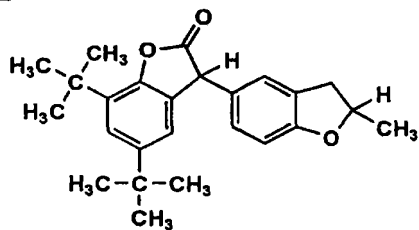


2-21

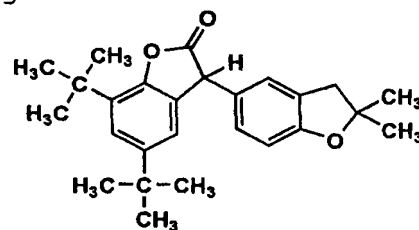


[0217]

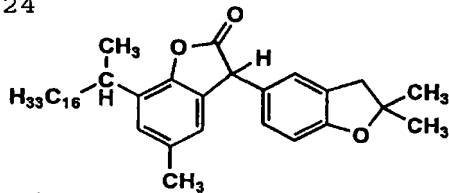
2-22



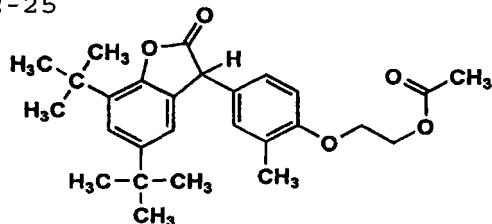
2-23



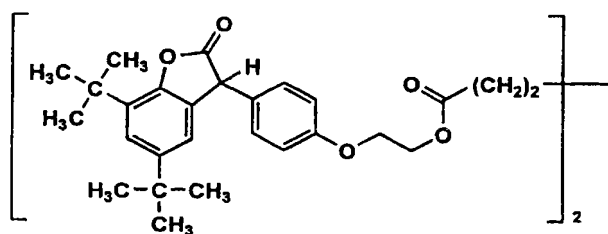
2-24



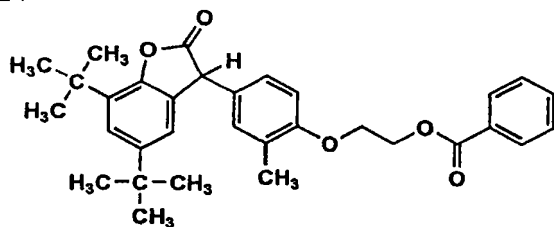
2-25



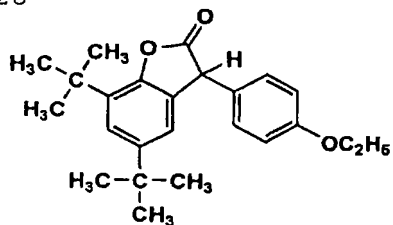
2-26



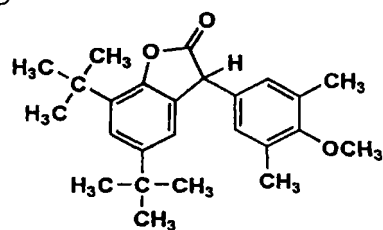
2-27



2-28

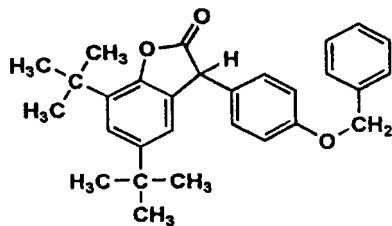


2-29

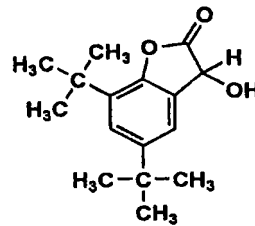


[0218]

2-30



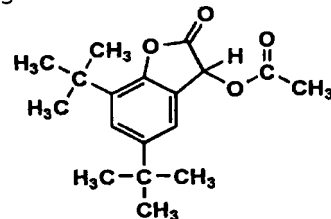
2-31



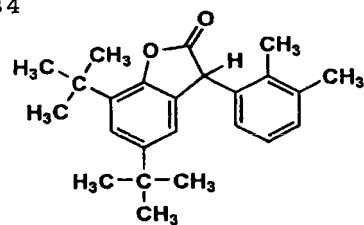
2-32



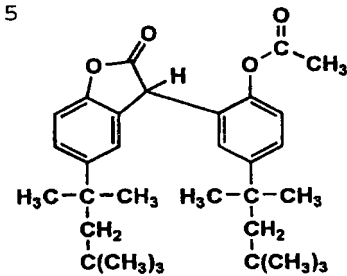
2-33



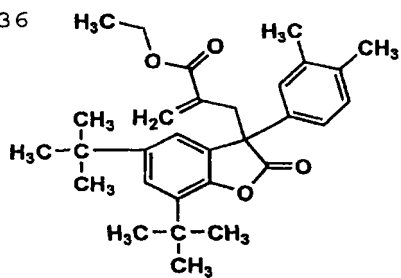
2-34



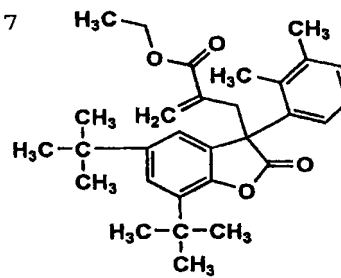
2-35



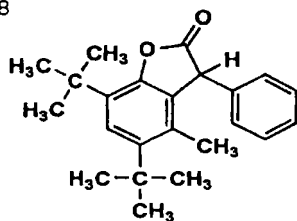
2-36



2-37

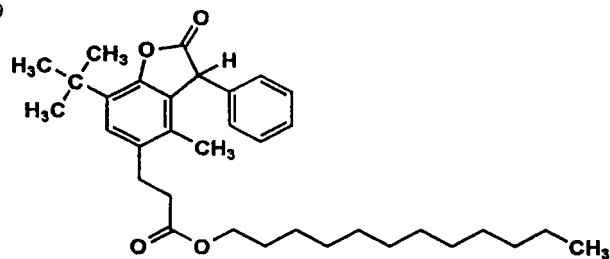


2-38

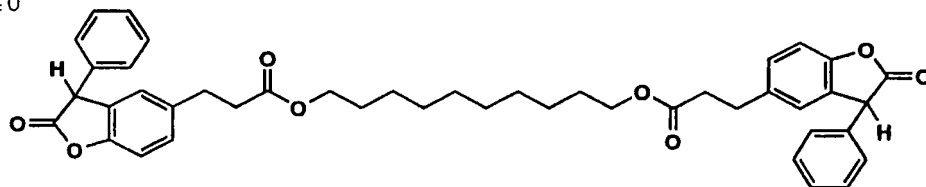


[0219]

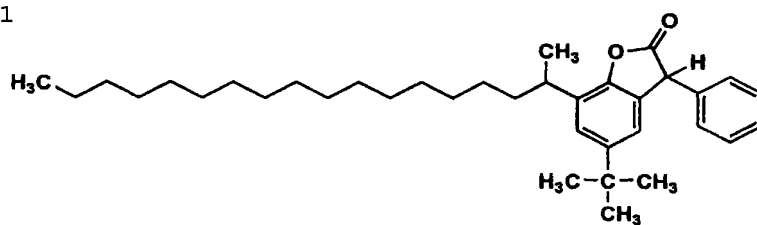
2-39



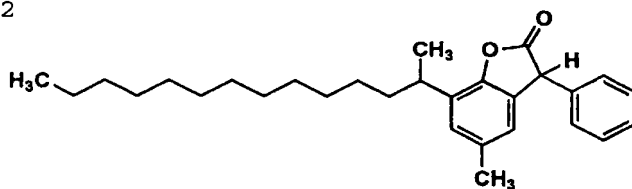
2-40



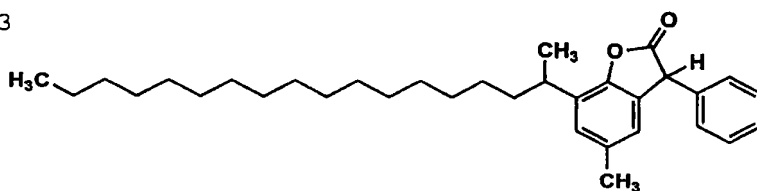
2-41



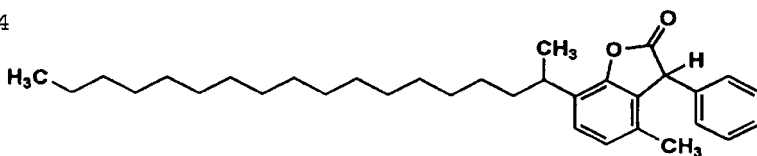
2-42



2-43

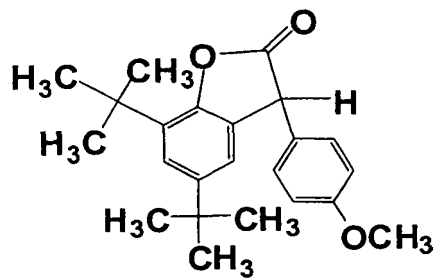


2-44

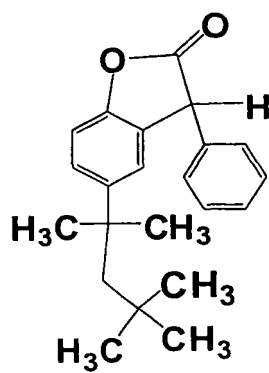


[0220]

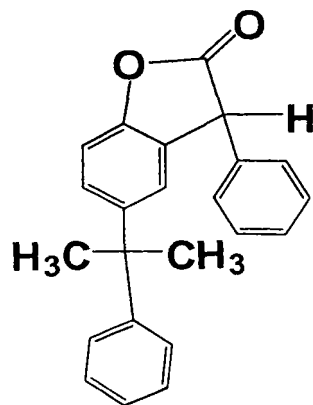
2-45



2-46

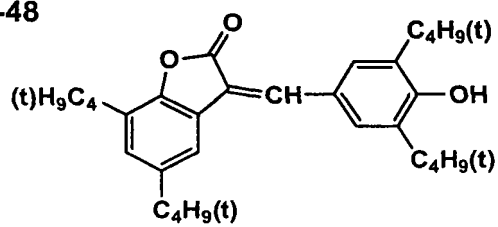


2-47

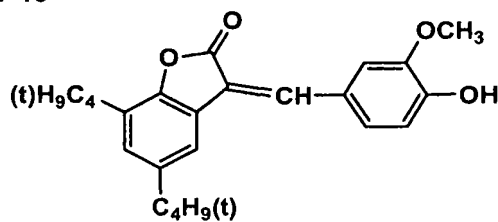


[0221]

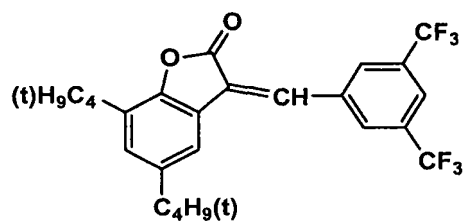
2-48



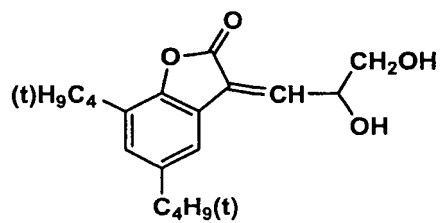
2-49



2-50

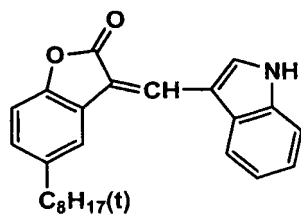


2-51

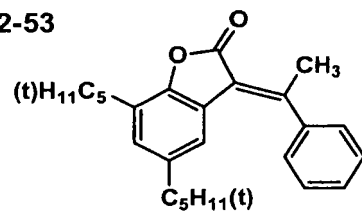


[0222]

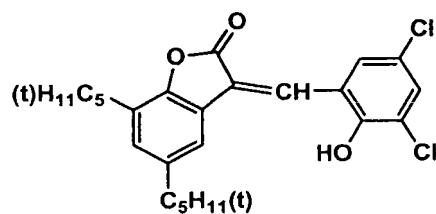
2-52



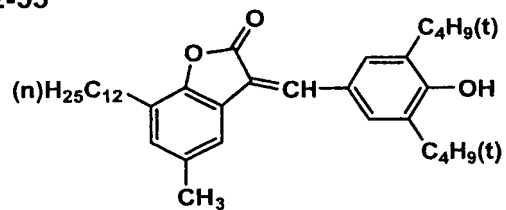
2-53



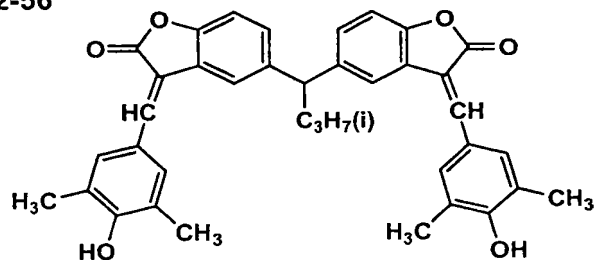
2-54



2-55

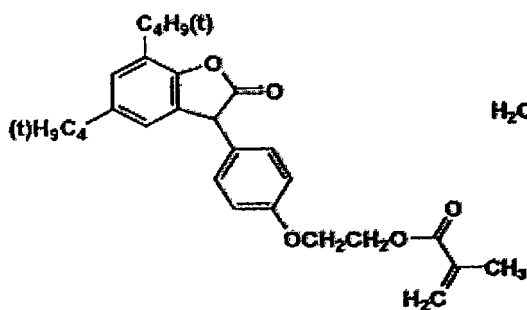


2-56

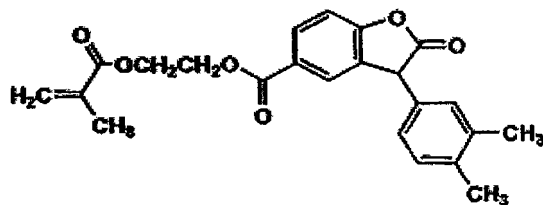


[0223]

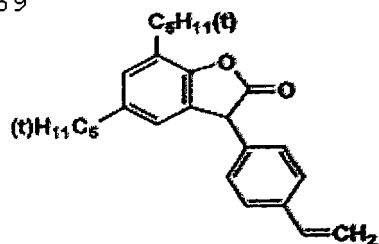
2-57



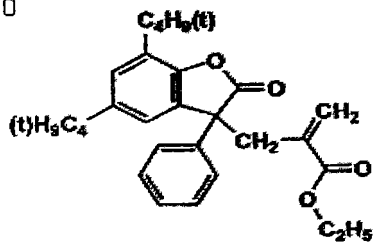
2-58



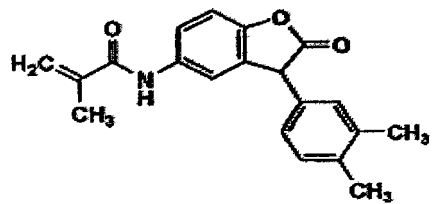
2-59



2-60

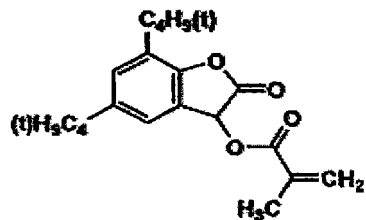


2-61

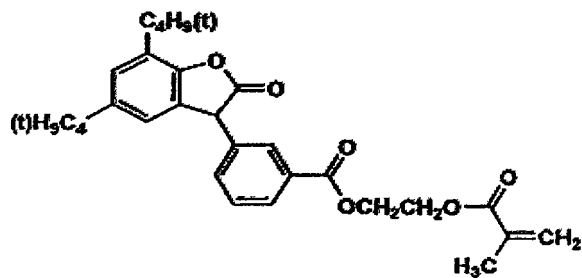


[0224]

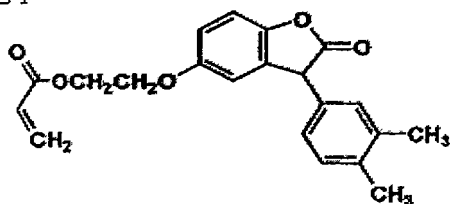
2-62



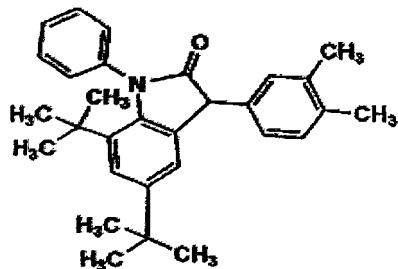
2-63



2-64

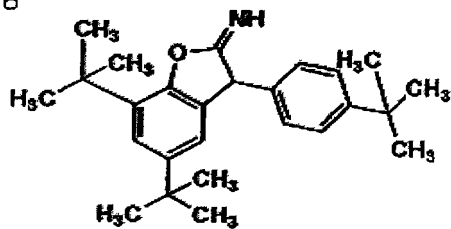


2-65

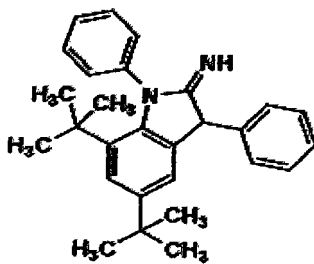


[0225]

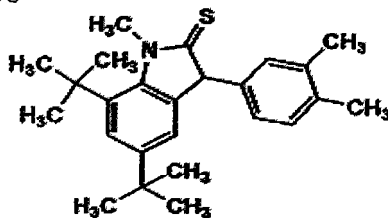
2-66



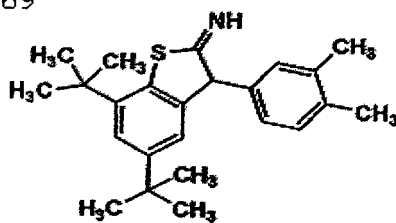
2-67



2-68

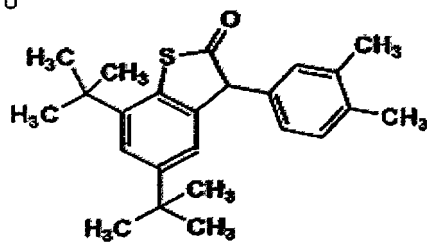


2-69

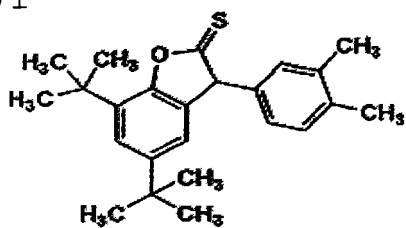


[0226]

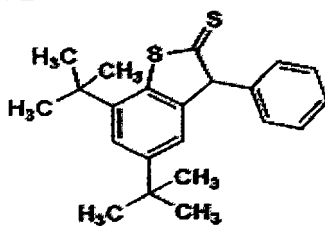
2-70



2-71



2-72



[0227] 以下示出由通式(2)所示化合物衍生的高分子化合物的具体例子。

[0228]

[表 1]

例示高分子化合物	聚合性化合物/组成比 (%)	聚合性化合物/组成比 (%)	聚合性化合物/组成比 (%)	重均分子量
A	2-57/35%	甲基丙烯酸甲酯/50%	甲基丙烯酸 2-羟基乙酯/15%	14,000
B	2-57/35%	甲基丙烯酸甲酯/50%	甲基丙烯酸 2-羟基乙酯/15%	10,000
C	2-57/35%	甲基丙烯酸甲酯/50%	甲基丙烯酸 2-羟基乙酯/15%	5,000
D	2-57/10%	甲基丙烯酸甲酯/70%	甲基丙烯酸 2-羟基乙酯/20%	10,500
E	2-57/10%	甲基丙烯酸甲酯/80%	甲基丙烯酸 2-羟基乙酯/10%	10,300
F	2-58/35%	甲基丙烯酸甲酯/50%	甲基丙烯酸 2-羟基乙酯/15%	9,800
G	2-59/35%	甲基丙烯酸甲酯/50%	甲基丙烯酸 2-羟基乙酯/15%	16,000
H	2-60/35%	甲基丙烯酸甲酯/50%	甲基丙烯酸 2-羟基乙酯/15%	11,000
I	2-61/35%	甲基丙烯酸甲酯/50%	甲基丙烯酸 2-羟基乙酯/15%	22,000
J	2-62/35%	甲基丙烯酸甲酯/50%	甲基丙烯酸 2-羟基乙酯/15%	3,000
K	2-63/35%	甲基丙烯酸甲酯/50%	甲基丙烯酸 2-羟基乙酯/15%	9,500
L	2-64/35%	甲基丙烯酸甲酯/50%	甲基丙烯酸 2-羟基乙酯/15%	15,000
M	2-57/40%	甲基丙烯酸甲酯/60%	-	9,000

[0229] (酸扫去剂)

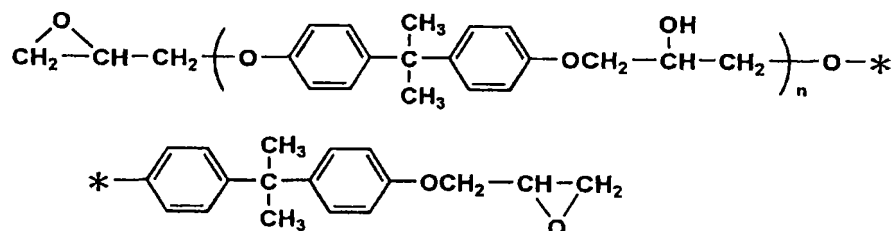
[0230] 酸扫去剂起捕集从制造时起带入的纤维素酯中残留的酸(质子酸)的作用。此

外,将纤维素酯熔融时,由于聚合物中的水分和加热而促进侧链的水解,如果是 CAP 则生成乙酸、丙酸。可举出能够与酸化学结合,具有环氧基、叔胺、醚结构等的化合物,但并不限于此。

[0231] 具体地,优选含有美国专利第 4, 137, 201 号说明书所述的作为酸扫去剂的环氧化合物。作为该酸扫去剂的化合物在该技术领域中为已知,各种聚乙二醇的二缩水甘油醚,特别是由每 1 摩尔聚乙二醇与约 8 ~ 40 摩尔的环氧乙烷等缩合所衍生的聚乙二醇、甘油的二缩水甘油醚等、金属环氧化合物(例如,氯化乙烯聚合物组合物中,以及与氯化乙烯聚合物组合物一起目前为止已被利用者)、环氧化醚缩合生成物、双酚 A 的二缩水甘油醚(即,4, 4'-二羟基二苯基二甲基甲烷)、环氧化不饱和脂肪酸酯(特别是其碳原子为 2 ~ 22 的脂肪酸的 4 ~ 2 个左右的碳原子的烷基酯(例如,环氧硬脂酸丁酯)等)、及各种环氧化长链脂肪酸甘油三酯等(例如,环氧化大豆油等的组合物为代表所列举的环氧化植物油及其它不饱和天然油(有时将它们称为环氧化天然甘油酯或不饱和脂肪酸,这些脂肪酸一般含有 12 ~ 22 个碳原子)。特别优选市售的含环氧基的环氧化物树脂化合物 EPON 815c、及通式 (7) 的其它环氧化醚寡聚物缩合生成物。

[0232]

通式 (7)



[0233] 上式中, n 为 0 ~ 12。作为能使用的其他可能的酸扫去剂,包含特开平 5-194788 号公报的段落序号 87 ~ 105 中所述者。

[0234] < 紫外线吸收剂 >

[0235] 本发明的纤维素酯中,为了防止于屋外使用时液晶或偏振片的劣化,可添加紫外线吸收剂。

[0236] 紫外线吸收剂优选使用吸收波长 370nm 以下的紫外线的性能优异,且波长 400nm 以上的可见光吸收尽可能少者。特别是波长 370nm 下的透过率为 10% 以下是必要的,优选为 5% 以下,更优选为 2% 以下。作为本发明能使用的紫外线吸收剂,例如可举出羟基二苯甲酮系化合物、苯并三唑系化合物、水杨酸酯系化合物、二苯甲酮系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物、镍络合物盐系化合物等,优选着色少的苯并三唑系化合物。

[0237] 本发明中,优选挥发性低的紫外线吸收剂。

[0238] 作为苯并三唑系紫外线吸收剂的具体例,可举出 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-(3",4",5",6"-四氢邻苯二甲酰亚胺甲基)-5'-甲基苯基)苯并三唑、2,2-亚甲基双(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2H-苯并三唑-2-基)苯酚)、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-(2-辛基氧基羰基乙

基)-苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-(1-甲基-1-苯基乙基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯基)苯并三唑、2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-(直链及侧链十二烷基)-4-甲基苯酚、辛基-3-[3-叔丁基-4-羟基-5-(氯-2H-苯并三唑-2-基)苯基]丙酸酯和2-乙基己基-3-[3-叔丁基-4-羟基-5-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)苯基]丙酸酯的混合物等,但不限定于此。

[0239] 此外,作为市售品可举出 TINUVIN 109、TINUVIN 171、TINUVIN 900、TINUVIN 928、TINUVIN 360(均为汽巴化学公司制)、LA31(旭电化公司制)、RUVA-100(大塚化学制)。

[0240] 作为二苯甲酮系化合物的具体例,可举出2,4-二羟基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-5-磺基二苯甲酮、双(2-甲氧基-4-羟基-5-苯甲酰基苯基甲烷)等,但不限定于这些。

[0241] 本发明中,优选含有难由上述单体的紫外线吸收剂引起析出等的高分子紫外线吸收剂。作为本发明中有用的高分子紫外线吸收剂,优选含有特开平6-148430号公报中所述的高分子紫外线吸收剂、或由特开2003-113317号公报中所述的紫外线吸收性单体合成的紫外线吸收性共聚物聚合物。

[0242] 作为能用于本发明的市售品的紫外线吸收剂单体,可举出1-(2-苯并三唑)-2-羟基-5-(2-乙烯基氧基羰基乙基)苯、大塚化学公司制的反应型紫外线吸收剂RUVA-93的1-(2-苯并三唑)-2-羟基-5-(2-甲基丙烯酰基氧基乙基)苯或其类似品。优选使用将它们单独或共聚而成的聚合物或共聚物,但不限于这些。

[0243] 将用于本发明的紫外线吸收剂及紫外线吸收性聚合物向纤维素膜的添加方法,可以使其含于膜中,也可以涂布于膜上。用于本发明的紫外线吸收剂及紫外线吸收性聚合物的添加量依据化合物种类、使用条件而不同,在紫外线吸收剂的情况下,每1m²的膜优选0.2~3.0g,更优选0.4~2.0g,特别优选0.5~1.5g。紫外线吸收性聚合物的情况下,每1m²的膜优选0.6~9.0g,更优选1.2~6.0g,特别优选1.5~3.0g。

[0244] <青色染料的说明>

[0245] 青色染料,作为具体波长,优选在450~700nm具有吸收者,更优选550-700nm。该波长范围能降低黄色调,并且能够维持高透明性。作为青色染料,可举出蒽醌系染料、蒽系染料、偶氮染料、三苯基甲烷染料、醌亚胺染料等青色染料。

[0246] 特别优选蒽醌系染料、蒽系染料。

[0247] 优选使用特开2004-347679号中所述的染料。

[0248] 特别优选的具体化合物为(S-15)1-甲基氨基-4-对甲苯基氨基-蒽醌、(S-16)N,N'-双-(2,6-二乙基-4-甲基-苯基)-9,0-二氢-蒽-1,4-二胺。

[0249] <纤维素酯树脂(以下也简称为纤维素树脂)>

[0250] 本发明所涉及的纤维素酯树脂为含有脂肪酸酰基、取代或未取代的芳香族酰基中至少任一个的结构的前述单独或混合酸酯。

[0251] 本发明的纤维素树脂优选为纤维素的2位、3位、6位的羟基与脂肪族羧酸或芳香族羧酸经酯键结合的纤维素酯。

[0252] 纤维素的羟基部分的氢原子为与脂肪族酰基的脂肪酸酯时,脂肪族酰基的碳原子数为2~20,具体可举出乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、三甲基乙酰基、己酰基、辛酰基、月桂酰基、硬脂酰基等。

[0253] 本发明中前述脂肪族酰基还包含具有取代基者,作为取代基,可以列举上述芳香族酰基中芳香族环为苯环时作为苯环的取代基所举的基团。

[0254] 此外,前述纤维素树脂的酯化的取代基为芳香族时,在芳香族环上取代的取代基数为 0 或 1~5 个,优选为 1~3 个,特别优选为 1 或 2 个。此外,在芳香族环上取代的取代基数为 2 个以上时,可彼此相同或不同,此外,可彼此连结形成稠合多环化合物(例如萘、茛、茛满、菲、喹啉、异喹啉、氧萘、色满、酞嗪、吡啶、吡啶、吡啶满等)。

[0255] 芳香族酰基中,芳香族环为苯环时,作为苯环的取代基的例子,包含卤素原子、氰基、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、酰基、羧酰胺基、磺酰胺基、脲基、芳烷基、硝基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳烷氧基羰基、氨基甲酰基、氨基磺酰基、酰氧基、烯基、炔基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、烷基磺酰基氧基及芳氧基磺酰基、 $-S-R$ 、 $-NH-CO-O-R$ 、 $-PH-R$ 、 $-P(-R)_2$ 、 $-PH-O-R$ 、 $-P(-R)(-O-R)$ 、 $-P(-O-R)_2$ 、 $-PH(=O)-R-P(=O)(-R)_2$ 、 $-PH(=O)-O-R$ 、 $-P(=O)(-R)(-O-R)$ 、 $-P(=O)(-O-R)_2$ 、 $-O-PH(=O)-R$ 、 $-O-P(=O)(-R)_2-O-PH(=O)-O-R$ 、 $-O-P(=O)(-R)(-O-R)$ 、 $-O-P(=O)(-O-R)_2$ 、 $-NH-PH(=O)-R$ 、 $-NH-P(=O)(-R)(-O-R)$ 、 $-NH-P(=O)(-O-R)_2$ 、 $-SiH_2-R$ 、 $-SiH(-R)_2$ 、 $-Si(-R)_3$ 、 $-O-SiH_2-R$ 、 $-O-SiH(-R)_2$ 及 $-O-Si(-R)_3$ 。上述 R 为脂肪族基、芳香族基或杂环基。取代基数优选为 1~5 个,更优选为 1~4 个,进一步优选为 1~3 个,最优选为 1 个或 2 个。作为取代基,优选卤素原子、氰基、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、酰基、羧酰胺基、磺酰胺基及脲基,更优选卤素原子、氰基、烷基、烷氧基、芳氧基、酰基及羧酰胺基,进一步优选为卤素原子、氰基、烷基、烷氧基及芳氧基,最优选卤素原子、烷基及烷氧基。

[0256] 上述卤素原子包含氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。上述烷基可具有环状结构或分支。烷基的碳原子数优选为 1~20,更优选为 1~12,进一步优选为 1~6,最优选为 1~4。烷基的例子包含甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、己基、环己基、辛基及 2-乙基己基。上述烷氧基可具有环状结构或分支。烷氧基的碳原子数优选为 1~20,更优选为 1~12,进一步优选为 1~6,最优选为 1~4。烷氧基可再由其它烷氧基取代。烷氧基的例子包含甲氧基、乙氧基、2-甲氧基乙氧基、2-甲氧基-2-乙氧基乙氧基、丁氧基、己氧基及辛氧基。

[0257] 上述芳基的碳原子数优选为 6~20,更优选为 6~12。芳基的例子包含苯基及萘基。上述芳氧基的碳原子数优选为 6~20,更优选为 6~12。芳氧基的例子包含苯氧基及萘氧基。上述酰基的碳原子数优选为 1~20,更优选为 1~12。酰基的例子包含甲酰基、乙酰基及苯甲酰基。上述羧酰胺基的碳原子数优选为 1~20,更优选为 1~12。羧酰胺基的例子包含乙酰胺基及苯甲酰胺基。上述磺酰胺基的碳原子数优选为 1~20,更优选为 1~12。磺酰胺基的例子包含甲磺酰胺基、苯磺酰胺基及对甲苯磺酰胺基。上述脲基的碳原子数优选为 1~20,更优选为 1~12。脲基的例子包含(未取代)脲基。

[0258] 上述芳烷基的碳原子数优选为 7~20,更优选为 7~12。芳烷基的例子包含苄基、苯乙基及萘甲基。上述烷氧基羰基的碳原子数优选为 1~20,更优选为 2~12。烷氧基羰基的例子包含甲氧基羰基。上述芳氧基羰基的碳原子数优选为 7~20,更优选为 7~12。芳氧基羰基的例子包含苯氧基羰基。上述芳烷氧基羰基的碳原子数优选为 8~20,更优选为 8~12。芳烷氧基羰基的例子包含苄氧基羰基。上述氨基甲酰基的碳原子数优选为 1~20,更优选为 1~12。氨基甲酰基的例子包含(未取代)氨基甲酰基及 N-甲基氨基甲

酰基。上述氨磺酰基的碳原子数优选为 20 以下,更优选为 12 以下。氨磺酰基的例子包含(未取代)氨磺酰基及 N-甲基氨磺酰基。上述酰氧基的碳原子数优选为 1~20,更优选为 2~12。酰氧基的例子包含乙酰氧基及苯甲酰氧基。

[0259] 上述烯基的碳原子数优选为 2~20,更优选为 2~12。烯基的例子包含乙烯基、烯丙基及异丙烯基。上述炔基的碳原子数优选为 2~20,更优选为 2~12。炔基的例子包含噻吩基。上述烷基磺酰基的碳原子数优选为 1~20,更优选为 1~12。上述芳基磺酰基的碳原子数优选为 6~20,更优选为 6~12。上述烷氧基磺酰基的碳原子数优选为 1~20,更优选为 1~12。上述芳氧基磺酰基的碳原子数优选为 6~20,更优选为 6~12。上述烷基磺酰基氧基的碳原子数优选为 1~20,更优选为 1~12。上述芳氧基磺酰基的碳原子数优选为 6~20,更优选为 6~12。

[0260] 本发明所涉及的纤维素酯树脂中,纤维素的羟基部分的氢原子为与脂肪族酰基的脂肪酸酯时,脂肪族酰基的碳原子数为 2~20,具体可举出乙酰基、丙烯基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、三甲基乙酰、己酰基、辛酰基、月桂酰基、硬脂酰基等。

[0261] 本发明中前述脂肪族酰基包含还具有取代基者,作为取代基可举出前述芳香族酰基中,芳香族环为苯环时,作为苯环的取代基所例举者。

[0262] 此外,上述纤维素酯树脂的酯化的取代基为芳香环时,在芳香族环上取代的取代基 X 数为 0 或 1~5 个,优选为 1~3 个,特别优选为 1 或 2 个。此外,在芳香族环上取代的取代基数为 2 个以上时,彼此可相同或不同,此外可相互连结形成稠合多环化合物(例如萘、茛、茛满、菲、喹啉、异喹啉、氧萘、色满、酞嗪、吡啶、吡啶、吡啶满等)。

[0263] 本发明中使用的纤维素树脂优选是选自纤维素乙酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素丁酸酯、纤维素乙酸酯丙酸酯、纤维素乙酸酯丁酸酯、纤维素乙酸酯苯二甲酸酯和纤维素苯二甲酸酯中的至少一种。

[0264] 这些中特别优选的纤维素树脂,可以列举纤维素乙酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素丁酸酯、纤维素乙酸酯丙酸酯或纤维素乙酸酯丁酸酯。

[0265] 本发明所使用的纤维素树脂的酰基的总取代度优选为 2.4~2.9。未达 2.4 时会因经时或环境条件而容易使相位差变动,若超过 2.9,容易因热拉伸而断裂。优选地,乙酰基的取代度为 0~2.4,碳原子数 3 以上的酰基取代度的合计为 0.5~2.9,更优选地,乙酰基的取代度为 1.2~2.1,碳原子数 3 以上的酰基的取代度的合计为 0.6~1.4。更优选地,碳原子数 3~22 的酰基为上述取代度范围,特别优选地,作为碳原子数 3~22 的酰基,为碳原子数 3 的丙酰基或碳原子数 4 的丁酰基,这些为前述范围。

[0266] 这样的纤维素树脂,例如可将纤维素的羟基使用乙酸酐、丙酸酐及/或丁酸酐依据常法,将乙酰基、丙酰基及/或丁基在前述范围内进行取代而得到。这样的纤维素酯的合成方法并无特别限定,例如可参考特开平 10-45804 号或特表平 6-501040 号所述的方法进行合成。

[0267] 乙酰基、丙酰基、丁基等酰基的取代度依据 ASTM-D817-96 进行测定。

[0268] 本发明所使用的纤维素树脂,使用重均分子量 M_w /数均分子量 M_n 比为 1.0~5.5 者,特别优选为 1.4~5.0,更优选为 2.0~3.0。此外, M_w 为 10 万~50 万,其中优选 12 万~25 万者。

[0269] 纤维素树脂的平均分子量、分子量分布可使用前述胶体渗透色谱法采用公知方法

进行测定。

[0270] 本发明中使用的纤维素树脂的原料纤维素可为木浆或棉籽绒,木浆可为针叶树或阔叶树,但更优选针叶树。由制膜时的剥离性的观点出发,优选使用棉籽绒。由这些制成的纤维素树脂可适当地混合,或单独使用。特别优选将取代度不同的纤维素树脂混合使用。

[0271] (消光剂)

[0272] 本发明的纤维素酯膜中,为了赋予润滑性可添加消光剂等微粒,作为微粒,可举出无机化合物的微粒或有机化合物的微粒。消光剂优选尽可能为微粒,作为微粒,例如可举出二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、碳酸钙、高岭土、滑石、烧成硅酸钙、水合硅酸钙、硅酸铝、硅酸镁、磷酸钙等无机微粒或交联高分子微粒。其中由于二氧化硅能降低膜的雾度而优选。二氧化硅这样的微粒常常用有机物进行表面处理,但此可降低膜的雾度而优选。

[0273] 作为表面处理中优选的有机物,可举出卤代硅烷类、烷氧基硅烷类、硅氮烷、硅氧烷等。微粒的平均粒径大时其润滑性效果大,相反地平均粒径小时透明性优异。此外,微粒的一次粒子的平均粒径为 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 范围。优选的微粒的一次粒子的平均粒径为 $5 \sim 50\text{nm}$,更优选为 $7 \sim 14\text{nm}$ 。这些微粒在纤维素酯膜中,优选用于在纤维素酯膜表面上生成 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的凹凸。

[0274] 微粒在纤维素酯中的含量,相对于纤维素酯优选为 $0.001 \sim 5$ 质量%,更优选为 $0.005 \sim 1$ 质量%,进一步优选为 $0.01 \sim 0.5$ 质量%。

[0275] 作为二氧化硅的微粒,可举出日本 AEROSIL(株)制的 AEROSIL 200、200V、300、R972、R972V、R974、R202、R812、OX50、TT600 等、NAX50 等,日本触媒(株)制的 KE-P10、KE-P30、KE-P100、KE-P150 等,优选为 AEROSIL 200V、R972、R972V、R974、R202、R812、NAX50、KE-P30、KE-P100。这些微粒可将 2 种以上并用。将 2 种以上并用时,可以以任意比例混合使用。此时,可以在质量比为 $0.1 : 99.9 \sim 99.9 : 0.1$ 的范围内使用平均粒径、材质不同的微粒,例如 AEROSIL 200V 与 R972V。

[0276] 作为上述消光剂所使用的膜中的微粒的存在,作为另一目的,也用于提高膜的强度。此外,膜中前述微粒子的存在亦可提高构成本发明光学膜的纤维素酯本身的定向性。

[0277] (光程差控制剂)

[0278] 本发明的光学膜中,形成取向膜设置液晶层,将光学膜与来自液晶层的光程差复合而赋予光学补偿能,为提高液晶显示品质,可进行如此偏振片加工。欲调节光程差所添加的化合物,可使用作为光程差控制剂的欧洲专利第 911,656A2 号说明书所述的具有 2 个以上芳香族环的芳香族化合物。此外,可并用 2 种类以上的芳香族化合物。该芳香族化合物的芳香族环中除芳香族烃环外,也含有芳香族杂环。特别优选为芳香族杂环,芳香族杂环一般为不饱和杂环。其中特别优选 1,3,5-三嗪环。

[0279] (高分子材料)

[0280] 本发明的光学膜也可适当选择并混合纤维素酯以外的高分子材料或寡聚物。前述高分子材料或寡聚物优选与纤维素酯的相容性好者,作成膜时的透过率优选为 80% 以上,更优选为 90% 以上,进一步优选为 92% 以上。混合纤维素酯以外的高分子材料或寡聚物的至少 1 种以上的目的是为了提提高加热熔融时的粘度控制或膜加工后的膜物性而进行的。此时,可含有前述等其他添加剂。

[0281] 《熔融流延法》

[0282] 本发明的纤维素酯膜优选如前述通过熔融流延而制造。无须使用溶液流延法中所使用的溶剂（例如二氯甲烷等），通过加热熔融的熔融流延的成形法，更详细来说，可分为熔融挤出成形法、加压成形法、吹塑法、注射成形法、吹塑成形法、拉伸成形法等。其中，为了得到机械强度及表面精度等优良的偏振片保护膜，熔融挤出法优异。

[0283] 以下，以熔融挤出法作为例子，对于本发明的纤维素酯膜的制造方法做说明。

[0284] 图 1 表示实施本发明的纤维素酯膜的制造方法的装置的全体构成概略流程图，图 2 表示由流延模头至冷却辊部分的扩大图。

[0285] 图 1 与图 2 中，本发明的纤维素酯膜的制造方法为，混合纤维素树脂等膜材料后，使用挤出机 1，由流延模头 4 熔融挤出到第 1 冷却辊 5 上，外接于第 1 冷却辊 5 的同时，再以第 2 冷却辊 7、第 3 冷却辊 8 的合计 3 个冷却辊的顺序进行外接，进行冷却固化形成膜 10。其次，将通过剥离辊 9 而剥离了的膜 10，再通过拉伸装置 12 挟持膜两端部，在宽方向上拉伸后，通过卷取装置 16 卷取。另外，为了矫正平面性，设有在第 1 冷却辊 5 表面上挟持压住熔融膜的接触辊 6。该接触辊 6 的表面具有弹性，在与第 1 冷却辊 5 之间形成辊隙。对于接触辊 6 在后面详细叙述。

[0286] 本发明纤维素酯膜的制造方法中，熔融挤出的条件可与其它聚酯等的热塑性树脂中使用的条件相同而进行。优选将材料预先干燥。希望用真空或减压干燥机、除湿热风干燥机等使水分干燥至 1000ppm 以下，优选为 200ppm 以下。

[0287] 例如，使用挤出机 1，挤出温度 200 ~ 300℃ 左右下，在热风、真空或减压下将干燥了的纤维素酯系树脂熔融，浮雕圆盘型过滤器 2 等进行过滤将异物除去。

[0288] 由供给贮槽（图示略）导入到挤出机 1 时，优选在真空下或减压下、惰性气体环境下，防止氧化分解等。

[0289] 在未预先混合增塑剂等的添加剂时，也可在挤出机的过程中将它们混炼。为了均匀地添加，优选使用固定混合机 3 等的混合装置。

[0290] 本发明中，纤维素酯系树脂与其它根据需要添加的稳定化剂等的添加剂优选在熔融前进行混合，更优选将纤维素酯系树脂与添加剂在加热前混合者。混合也可通过混合机等进行，另外，也可如前述在纤维素树脂调制过程中混合。使用混合机时，可使用 V 型混合机、圆锥螺旋型混合机、水平圆筒型混合机等、亨舍尔搅拌机、叶状混合机的一般混合机。

[0291] 如前述将膜构成材料混合后，也可使用挤出机 1 将该混合物直接熔融后制膜，但一旦将膜构成材料经粒料化后，也可用挤出机 1 将该粒料熔融而制膜。另外，膜构成材料含有熔点不同的多种材料时，也可在只有熔点较低的材料熔融的温度下，制作出所谓粘稠状半熔融物，将半熔融物投入到挤出机 1 而制膜。膜构成材料中含有容易热分解的材料时，以减少熔融次数为目的，优选不制作粒料而直接制膜的方法、如前述制成粘稠状半熔融物后再制膜的方法。

[0292] 挤出机 1 可使用在市场上能够获得的各种挤出机，但优选熔融混炼挤出机，单轴挤出机也可以，双轴挤出机也可以。在由膜构成材料不制作粒料而直接进行制膜时，由于需要适当的混炼度，因此优选使用双轴挤出机，即使单轴挤出机，通过将螺旋形状变为 madoc 型、Unimelt 型、dalmage 等的混炼型螺旋，可得到适度的混炼，因此可使用。作为膜构成材料，一旦使用粒料或粘稠状的半熔融物时，也可使用单轴挤出机或双轴挤出机。

[0293] 挤出机 1 内及挤出后的冷却步骤中，优选用氮气等的惰性气体取代、或通过减压，

降低氧浓度。

[0294] 挤出机 1 内的膜构成材料的熔融温度因膜构成材料的粘度或出料量、制造的片厚度等, 优选的条件不同, 但, 一般对于膜的玻璃化转变温度 T_g , 为 T_g 以上、 $T_g+100^\circ\text{C}$ 以下, 优选 $T_g+10^\circ\text{C}$ 以上、 $T_g+90^\circ\text{C}$ 以下。挤出时的熔融粘度为 $10 \sim 100000$ 泊, 优选为 $100 \sim 10000$ 泊。另外, 挤出机 1 内的膜构成材料光程差时间优选较短, 5 分钟以内, 优选为 3 分钟以内, 更优选 2 分钟以内。光程差时间也受到挤出机 1 的种类、挤出条件左右, 但可通过调整材料的供给量、 L/D 、螺旋旋转数、螺旋的沟的深度等而短缩。

[0295] 挤出机 1 的螺旋形状、旋转数等可依据膜构成材料的粘度或出料量等而做适宜选择。在本发明中, 挤出机 1 的剪切速度为 $1/\text{秒} \sim 10000/\text{秒}$, 优选 $5/\text{秒} \sim 1000/\text{秒}$, 更优选 $10/\text{秒} \sim 100/\text{秒}$ 。

[0296] 作为可在本发明中使用的挤出机 1, 通常可作为塑料成形机而获得。

[0297] 由挤出机 1 挤出的膜构成材料被送至流延模头 4, 自流延模头 4 的隙缝挤出成膜状。只要流延模头 4 是可适用于制造薄片或膜的模即可, 并无特别限定。作为流延模头 4 的材质, 可对硬铬、碳化铬、氮化铬、碳化钛、碳氮化钛、氮化钛、超铜 (super copper)、陶瓷 (碳化钨、氧化铝、氧化铬) 等进行溶射或镀敷, 作为表面加工可例举施以抛光, 使用 #1000 以下的磨石的研磨、使用 #1000 支 (纱单位) 以上的钻石磨石的平面切削 (切削方向与树脂的流向呈垂直方向)、电解研磨、电解复合研磨等的加工等。流延模头 4 的切口部的优选材质与流延模头 4 相同。另外, 切口部的表面精度优选 0.5S 以下, 更优选 0.2S 以下。

[0298] 该流延塑模 4 的隙缝以可调整其间隙的方式构成。其示于图 3。形成流延模头 4 的隙缝 32 的一对切口中, 一方为刚性低且容易变形的挠性切口 33, 另一方为固定切口 34。而且多个加热瓶 35 在流延模头 4 的宽方向, 即隙缝 32 长度方向上以一定螺距被排列。各加热瓶 5 中设有具备埋入电加热器 37 与冷却介质通路的阻碍物 (block) 36, 各加热瓶 35 将各阻碍物 36 成纵行贯通。加热瓶 35 的基部固定在塑模本体 31 中, 先端衔接挠性切口 33 的外面。而且通常一边空气冷却阻碍物 36, 一边增减埋入的电加热器 37 的输入功率而使阻碍物 36 的温度上下, 由此使加热瓶 35 热伸缩, 使挠性切口 33 改变位置, 调整膜的厚度。在模后流的所需要的设置上设置厚度计, 由此将检测出的网厚度信息再返回控制装置, 用控制装置将该厚度信息与设定厚度信息做比较, 通过来自同装置的修正控制量的信号, 也可控制加热瓶的发热体的电力或 on rate。加热瓶优选具有长度 $20 \sim 40\text{cm}$, 直径 $7 \sim 14\text{mm}$ 的多个、例如数十瓶的加热瓶, 但优选排列成螺距 (pitch) $20 \sim 40\text{mm}$ 。也可取代加热瓶, 设置以通过手动在轴方向上前后移动来调节隙缝间隙的瓶子作为主体的间隙调节构件。通过间隙调节构件而调节的隙缝间隙, 通常为 $200 \sim 1000 \mu\text{m}$, 优选为 $300 \sim 800 \mu\text{m}$, 更优选 $400 \sim 600 \mu\text{m}$ 。

[0299] 第 1 ~ 第 3 冷却辊为壁厚为 $20 \sim 30\text{mm}$ 左右的无缝钢管制, 表面精加工成镜面。其内部构成为, 配置流入冷却液的配管, 通过流入到配管的冷却液可从辊上的膜吸热。该第 1 至第 3 冷却辊内, 第 1 冷却辊 5 相当于本发明的旋转支持体。

[0300] 另一方面, 衔接于第 1 冷却辊 5 的接触辊 6, 表面具有弹性, 通过对第 1 冷却辊 5 的压力, 可沿着第 1 冷却辊 5 的表面变形, 在与第 1 辊 5 之间形成辊隙。即, 接触辊 6 相当于本发明的挟压旋转体。

[0301] 图 4 表示接触辊 6 的一实施形态 (以下为接触辊 A) 的概略截面图。如图所示, 接

触辊 A 在挠性金属套管 41 的内部配置弹性辊 42。

[0302] 金属套管 41 为厚度 0.3mm 的不锈钢制。具有挠性。金属套管 41 太薄则强度不足,相反若过厚则弹性不足。由此,作为金属套管 41 的厚度,优选 0.1 ~ 1.5mm。弹性辊 42 为,介由轴承在自由旋转的金属制内筒 43 的表面上设有橡胶 44 而形成辊状。而且,如果将接触辊 A 向第 1 冷却辊 5 加压,弹性辊 42 将金属套管 41 往第 1 冷却辊 5 挤,金属套管 41 及弹性辊 42 一边对应于适应于第 1 冷却辊 5 的形状的形状一边变形,在与第 1 冷却辊之间形成辊隙。金属套管 41 的内部在与弹性辊 42 之间所形成的空间中流入冷却水 45。

[0303] 图 5、图 6 表示作为挟压旋转体的其它实施形态的接触辊 B。接触辊 B 为概要地由具有挠性,无缝不锈钢管制(厚度 4mm)的外筒 51 与该外筒 51 的内侧配置同单轴心状的高刚性金属内筒 52 构成。在外筒 51 与内筒 52 之间的空间 53 中流入冷却液 54。更详细为,接触辊 B 为,在两端的旋转轴 55a、55b 中设有外筒支持凸缘 56a、56b,在这两外筒支持凸缘 56a、56b 的外周部间设有薄壁金属外筒 51。另外,在一方的旋转轴 55a 的轴心部上所形成的形成流体回归通路 57 的流体排出孔 58 内,流体供给管 59 以同单轴心状进行配置,该流体供给管 59 连续固定在流体轴筒 60 上,所述流体轴筒 60 配置在薄层金属外筒 51 内的轴心部上。在该流体轴筒 60 的两端部上分别设有内筒支持凸缘 61a、61b,从这些内管支持凸缘 61a、61b 的外周部间经由其它端侧外筒支持凸缘 56b 而设置具有约 15 ~ 20mm 左右壁厚的金属内筒 52。而且,在该金属内筒 52 与薄壁金属外筒 51 之间形成例如 10mm 左右的冷却液的流送空间 53,另外,在金属内筒 52 的两端部附近分别形成连通流送空间 53 与内筒支持凸缘 61a、61b 外侧的中间通路 62a、62b 的流出口 52a 及流入口 52b。

[0304] 另外,外筒 51 具有与橡胶弹性相近的柔软性与挠性、复原性,因此在弹性力学的薄壁圆筒理论的范围可适用的范围内实现薄壁化。可用该薄层圆筒理论进行评价的挠性用壁厚 t / 辊半径 r 表示, t/r 越小挠性越高。该接触辊 B 中,在 $t/r \leq 0.03$ 时为性的最适条件。通常一般所使用的接触辊为,辊径 $R = 200 \sim 500\text{mm}$ (辊半径 $r = R/2$),辊有效宽 $L = 500 \sim 1600\text{mm}$, $r/L < 1$,为横长形状。而且,如图 6 所示,例如辊径 $R = 300\text{mm}$,辊有效宽 $L = 1200\text{mm}$ 时,壁厚 t 的合适范围为 $150 \times 0.03 = 4.5\text{mm}$ 以下,但对于 1300mm 熔融薄片的宽以平均线压 98N/cm 夹压时,与同一形状的橡胶辊比较,通过外筒 51 的壁厚为 3mm,相当弹簧常数也相等,外筒 51 与冷却辊的辊隙的辊旋转方向的辊隙宽 k 也约 9mm,该橡胶辊的辊隙宽与 12mm 相近的值,可以相同条件下进行挟压。予以说明的是,该辊隙宽 k 中的挠量为 0.05 ~ 0.1mm 左右。

[0305] 其中,虽然可使 $t/r \leq 0.03$,但一般在辊径 $R = 200 \sim 500\text{mm}$ 时,特别是 $2\text{mm} \leq t \leq 5\text{mm}$ 的范围,可得到充分的挠性,另外,也可容易地实施通过机械加工的薄壁化,成为极其实用的范围。如果在壁厚为 2mm 以下,则由于加工时的弹性变形,不能进行高精度加工。

[0306] 该 $2\text{mm} \leq t \leq 5\text{mm}$ 的换算值对于一般辊径为 $0.008 \leq t/r \leq 0.05$,但在实用中在 $t/r \approx 0.03$ 的条件下与辊径成比例也可使壁厚增大。例如辊径 : $R = 200$ 时 $t = 2 \sim 3\text{mm}$ 、辊径 : $R = 500$ 时 $t = 4 \sim 5\text{mm}$ 的范围下做选择。

[0307] 该接触辊 A、B 藉由未图示的增能手段(an energization means)对第 1 冷却辊增能。将该增能手段的增能力 F ,除以在辊隙中的膜的沿着第 1 冷却辊 5 的旋转轴方向的宽 W 而得的值 F/W (线压)设定为 9.8 ~ 147N/cm。根据本实施的形态,接触辊 A、B 与第 1 冷

却辊 5 之间形成辊隙,可将该辊隙在通过膜间矫正平面性。因此,接触辊由刚体构成,于在与第 1 冷却辊之间没有形成辊隙的情况相比,在较小线压下经长时间对膜进行挟压,因此可更确实地进行对平面性进行矫正。即,线压比 9.8N/cm 还小,无法充分地解除模痕 (die line)。相反地若线压比 147N/cm 大,膜难以通过辊隙,膜的厚度反而产生不均。

[0308] 另外,通过用金属构成接触辊 A、B 的表面,与接触辊表面为橡胶的情况相比,可使该接触辊 A、B 的表面更为平滑,因此可得到平滑性高的膜。予以说明的是,作为弹性辊 42 的弹性体 44 的材质,可使用乙烯丙烯橡胶、氯丁橡胶、硅橡胶等。

[0309] 另外,为了良好地解除由于接触辊 6 产生的模痕,接触辊 6 挟压膜时的膜粘度为适当的范围是重要的。另外,已知纤维素酯的粘度随温度而会有较大的变化。因此,为了将接触辊 6 的挟压纤维素酯膜时的粘度设定在适当范围,将接触辊 6 的挟压纤维素膜时的膜温度设定于适当范围是重要的。而且,本发明者发现将纤维素酯膜的玻璃化转变温度作为 T_g 时,在膜就要挟压到接触辊 6 之前的膜温度 T 可设定为 $T_g < T < T_g + 110^\circ\text{C}$ 。若膜温度 T 比 T_g 低时,膜粘度过高,不能矫正模痕。相反地,膜温度 T 若高于 $T_g + 110^\circ\text{C}$ 时,膜表面与辊无法均匀地粘接,依旧不能矫正模痕。优选为 $T_g + 10^\circ\text{C} < T < T_g + 90^\circ\text{C}$,更优选为 $T_g + 20^\circ\text{C} < T < T_g + 70^\circ\text{C}$ 。为了将接触辊 6 挟持纤维素酯膜时的膜温度设定于适当范围,可调整由流延模头 4 挤出的熔融物从与第 1 冷却辊 5 接触的位置 P1 至第 1 冷却辊 5 与接触辊 6 的辊隙的、沿着第 1 冷却辊 5 的旋转方向的长度 L 。

[0310] 本发明中,第 1 辊 5、第 2 辊 6 的优选材质可举出碳钢、不锈钢、树脂等。另外,优选提高表面精度,作为表面粗糙度为 0.3S 以下,优选 0.01S 以下。

[0311] 本发明中,发现通过将流延模头 4 的开口部(切口)至第 1 辊 5 的部分减压至 70kPa 以下,可更大地实现前述模痕的矫正效果。优选减压为 50 ~ 70kPa。作为将从流延模头 4 的开口部(切口)至第 1 辊 5 的部分的压力保持在 70kPa 以下的方法,并无特别限定,但可举出从流延模头 4 开始将辊周围用耐压构件覆盖、进行减压的方法等。此时,吸引装置优选实施用装置自身不位于升华物付着的地方的加热器而进行加热等的处理。本发明中,吸引压过小时无法有效地吸引升华物,因此需要形成适当的吸引压。

[0312] 本发明中,从 T 模 4 将熔融状态的膜状纤维素酯系树脂,以第 1 辊(第 1 冷却辊)5、第 2 冷却辊 7、及第 3 冷却辊 8 的顺序进行密合,一边搬送一边使其冷却固化,得到未拉伸的纤维素酯系树脂膜 10。

[0313] 在图 1 所示本发明的实施形态中,从第 3 冷却辊 8 通过剥离辊 9 而剥离了的冷却固化了的未拉伸膜 10,经由切粒辊(膜张力调整辊)11 导入到拉伸机 12,因此该膜 10 在横向(宽方向)上拉伸。通过该拉伸,膜中的分子被取向。

[0314] 将在宽方向上拉伸膜的方法,优选可使用公知的拉幅器等。特别是通过使拉伸方向为宽方向,与偏光膜的层合可以以辊的形态下实施,因此优选。通过在宽方向上拉伸,由纤维素酯系树脂膜所成的纤维素酯膜的滞相轴为宽方向。

[0315] 另一方面,偏光膜的透过轴通常也为宽方向。通过将以偏光膜的透过轴与光学膜的滞相轴呈平行进行层合而成的偏振片装入到液晶显示装置中,可提高液晶显示装置的显示对比度,同时可得到良好的视角。

[0316] 膜构成材料的玻璃化转变温度 T_g 可通过改变构成膜的材料种类及构成材料的比率而进行控制。在作为纤维素酯膜制造相位差膜时, T_g 为 120°C 以上,优选 135°C 以上。液

晶显示装置中,图象显示状态中,因装置本身的温度上升,例如来自光源的温度上升导致膜的温度环境变化。此时如果膜的 T_g 比膜的使用环境温度低,由于拉伸,对由在膜内部固定了的分子取向状态引起的光程差值及作为膜的尺寸形状赋予大的变化。如果膜的 T_g 过高,膜构成材料进行膜化时的温度变高,因此加热的能量消耗变高高,另外膜化时的材料自身的分解,有时由其产生着色。因此, T_g 优选为 250°C 以下。

[0317] 另外,拉伸步骤中也可进行公知热固定条件、冷却、缓和处理,进行适宜地调整以使得具有目的的光学膜所被要求的特性。

[0318] 为了赋予使用于相位膜的物性与液晶显示装置的视角扩大的相位膜以功能,可适宜地选择、进行前述拉伸步骤、热固定处理。含有这样的拉伸步骤、热固定处理时,加热加压步骤可在这些拉伸步骤、热固定处理的前进。

[0319] 制造作为纤维素酯膜的相位差膜,且复合偏振片保护膜的功能时,必须进行折射率的控制,该折射率控制可藉由拉伸操作进行,且拉伸操作为较佳方法。以下对该拉伸方法做说明。

[0320] 相位差膜的拉伸步骤中,通过在纤维素树脂的 1 方向以 $1.0 \sim 2.0$ 倍以及在膜面内与其成直交方向以 $1.01 \sim 2.5$ 倍拉伸,可控制必要的光程差 R_o 及 R_t 。此处, R_o 显示面内光程差值, R_t 表示厚度方向的光程差值。

[0321] 光程差值 R_o 、 R_t 由下述式求得。

[0322] 式 (i) $R_o = (n_x - n_y) \times d$

[0323] 式 (ii) $R_t = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$

[0324] (式中, n_x 表示膜面内的滞相轴方向的折射率, n_y 表示膜面内进相轴方向的折射率, n_z 表示膜厚度方向的折射率(折射率为 23°C 、 $55\% \text{RH}$ 的环境下,波长 590nm 下所测得的值), d 表示膜厚度 (nm)。

[0325] 光学膜的折射率为使用阿贝折射率计 (4T),膜厚度使用市售的测微计,光程差值则使用自动双折射计 KOBRA-21ADH(王子计测机器(股)制)等进行测定。

[0326] 拉伸可如下进行,即对于例如膜的长方向及与其在膜面内直交的方向,即宽方向,逐次或同时进行。此时对于至少 1 方向的拉伸倍率过小时,无法得到充分的相位差,过大时难以拉伸,有时产生膜断裂。

[0327] 例如在熔融流延方向上拉伸时,宽方向的收缩过大时, n_z 的值变得过大。此时可通过抑制膜的宽度收缩、或在宽方向也进行拉伸而进行改善。在宽方向上拉伸时,在宽方向上产生折射率分布。可认为,该分布在使用拉幅器法时出现,通过在宽方向上拉伸膜,在膜中央部产生收缩力,端部通过被固定而产生的现象,所谓的被称之为弯曲现象 (bowing phenomenon)。即使在这种情况下,通过在流延方向上拉伸,可抑制弯曲现象,可使宽方向的相位差分布变少。

[0328] 通过在相互直交的双轴方向上拉伸,可减少所得膜的膜厚变动。相位差膜的膜厚变动过大时,相位差会变得不均,使用于液晶显示器时会产生着色等不均的问题。

[0329] 纤维素酯膜的膜厚变动优选 $\pm 3\%$,更优选 $\pm 1\%$ 的范围。在以上的目的中,在相互直交的双轴方向上进行拉伸的方法有效,相互直交的双轴方向的拉伸倍率优选分别在最终的流延方向上为 $1.0 \sim 2.0$ 倍,在宽方向上为 $1.01 \sim 2.5$ 倍的范围,为了得到以在流延方向上为 $1.01 \sim 1.5$ 倍、在宽方向上为 $1.05 \sim 2.0$ 倍的范围进行所需要的光程差值,更优

选。

[0330] 在长方向上存在起偏镜的吸收轴时,在宽方向上起偏镜的透过轴一致。为了得到长状的偏振片,相位差膜优选以在宽方向上得到滞相轴的方式进行拉伸。

[0331] 对于应力,在使用得到正的双折射的纤维素酯时,由前述构成通过在宽方向上进行拉伸,相位差膜的滞相轴可在宽方向赋予。此时,为了提高显示品质,相位差膜的滞相轴由于位于宽方向上,为了得到目的的光程差值,

[0332] 必须满足

[0333] 式:(宽方向的拉伸倍率) $>$ (流延方向的拉伸倍率)的条件。

[0334] 拉伸后,通过剪切器 13 对膜的端部以形成制品的宽度剪切成隙缝后,通过由浮雕环 14 及背辊 15 形成的浮雕加工装置对膜两端部施以浮雕加工(emboss 加工),通过采用卷取装置 16 进行卷取,可防止纤维素酯膜(元卷取)F 中的贴合、擦伤的产生。浮雕加工的方法可通过对在侧面具有凸凹的图案的金属环进行加热、加压而进行加工。予以说明的是,膜两端部的夹子把持部分通常变形,无法作为膜制品使用,因此可切除、作为原料再利用。

[0335] 其次,膜的卷取步骤为:将圆筒形卷取膜的膜外周面和就在其之前的移动式搬送辊的外周面之间的最短距离保持一定,同时将膜卷取到卷取辊。而且,就在卷取辊之前,设有将膜的表面电位除去或减低的除电吹气等手段。

[0336] 本发明光学膜的制造所相关的卷取机可使用一般所使用的卷取机,可通过定张力法、定转距法、锥度张力法、内部应力一定的程序张力控制法等卷取方法进行卷取。予以说明的是,偏振片保护膜的卷取时的初期卷取张力优选为 90.2 ~ 300.8N/m。

[0337] 本发明方法中的膜卷取步骤中,优选在温度 20 ~ 30℃,湿度 20 ~ 60% RH 的环境下卷取膜。这样,通过规定膜卷取步骤的温度及湿度,提高厚度方向光程差(Rt)的湿度变化的耐性。

[0338] 卷取步骤中的温度不到 20℃时,会产生皱褶,因膜卷品质的劣化而无法经受实用,因此不优选。膜的卷取步骤中的温度若超过 30℃时,依旧会产生皱褶,因膜卷品质的劣化而无法经受实用,因此不优选。

[0339] 另外,膜的卷取步骤中的湿度若不到 20% RH,容易带电因膜卷品质的劣化而无法经受实用,因此不优选。膜的卷取步骤的湿度若超过 60% RH 时,会有卷品质、贴合故障、搬送性劣化,因此不优选。

[0340] 作为将纤维素酯膜卷取成辊状时的卷芯,只要是圆筒上的芯,任意材质者皆可,优选中空塑料芯,作为塑料材料,只要是对加热处理温度具有耐性的耐热性塑料,什么样的材料都可以,可举出苯酚树脂、二甲苯树脂、三聚氰胺树脂、聚酯树脂、环氧树脂等的树脂。另外,优选通过玻璃纤维等的填充材料而强化了的热固化树脂。例如,可使用中空塑料芯:FRP 制的外径 6 英寸(以下,英寸表示 2.54cm),内径 5 英寸的卷芯。

[0341] 这些卷芯的卷数优选 100 卷以上,更优选 500 卷以上,卷厚优选 5cm 以上,膜基材的宽度优选 80cm 以上,特别优选 1m 以上。

[0342] 本发明的纤维素酯膜的膜厚度依使用目的而不同,作为加工膜,优选以 10 ~ 500 μ m。特别是下限为 20 μ m 以上,优选 35 μ m 以上。上限为 150 μ m 以下,优选 120 μ m 以下。特别优选的范围为 25 ~ 90 μ m。相位差膜兼具偏振片保护膜时,如果膜厚,偏振片加工后的偏振片变得过厚,在使用于笔记型计算机或便携式电子机器的液晶显示中,特别无法

适用于薄型轻量的目的。另一方面,如果膜薄,作为相位差膜的光程差难以实现,反而膜的透湿性变高,保护起偏镜免受湿度的能力降低,因此不优选。

[0343] 相位差膜的滞相轴或进相轴存在于膜面内,如果将与制膜方向所成的角度作为 θ_1 , θ_1 为 $-1 \sim +1^\circ$,优选为 $-0.5 \sim +0.5^\circ$ 。

[0344] 该 θ_1 可以作为取向角进行定义, θ_1 的测定可使用自动双折射计KOBRA-21ADH(王子计测机器公司制)进行。

[0345] θ_1 满足各前述各关系,在显示图象中得到高亮度,有助于抑制或防止光漏,在彩色液晶显示装置中有助于忠实的颜色再现。

[0346] 在多重区域化了的VA模式中使用相位差膜时,相位差膜的配置为,通过相位差膜的进相轴作为 θ_1 而配置在前述区域,可有助于显示画质,作为偏振片及液晶显示装置为MVA模式时,可形成例如图7所示的构成。

[0347] 图7中,21a、21b为保护膜,22a、22b为相位差膜,25a、25b为起偏镜,23a、23b为膜的滞相轴方向,24a、24b为起偏镜的透过轴方向,26a、26b为偏振片,27为液晶胞,29为液晶显示装置。

[0348] 纤维素酯膜的面内方向的光程差 R_0 分布优选调整为5%以下,更优选为2%以下,特别优选为1.5%以下。另外,膜的厚度方向的光程差 R_t 分布优选调整为10%以下,更优选为2%以下,特别优选为1.5%以下。

[0349] 相位差膜中,光程差值的分布变动优选为较小,在液晶显示装置中使用含有相位差膜的偏振片时,从该光程差分布变动较小可防止色不均等观点来看优选。

[0350] 将相位差膜调整为具有适合于提高VA模式或TN模式的液晶胞的显示品质的光程差值,特别是作为VA模式分割成前述多重区域而优选适用于MVA模式,要求将面内光程差 R_0 调整为比30nm还大、在95nm以下,且将厚度方向光程差 R_t 调整为比70nm大、400nm以下的值。

[0351] 前述面内光程差 R_0 为2片偏振片配置在正交尼科尔(crossedNicol)中,在偏振片之间配置液晶胞。在例如如图7所示的构成时,以从显示面的法线方向进行观察时作为基准,在处于正交尼科尔状态时,从显示面的法线进行倾斜观察时,产生与偏振片的正交尼科尔状态的偏差,对作为其主要原因的光漏进行主要补偿。厚度方向的光程差于前述TN模式或VA模式,特别为MVA模式中液晶胞为显示黑状态时,同样有助于主要对于从斜面所见到的液晶胞的双折射进行补偿。

[0352] 如图7所示,在液晶显示装置中,在液晶胞的上下配置2片偏振片的构成时,图中的22a及22b可选择厚度方向光程差 R_t 的分配,满足前述范围,且厚度方向光程差 R_t 的两者合计值优选比140nm还大,且为500nm以下。此时22a及22b的面内光程差 R_0 ,厚度方向光程差 R_t 的两者相同,在提高工业性偏振片的生产率中优选。特别优选面内光程差 R_0 比35nm还大,且为65nm以下,且厚度方向光程差 R_t 为大于90nm,且为180nm以下时,适用于如图7构成的MVA模式的液晶胞。

[0353] 液晶显示装置中,一方的偏振片上以例如图7的22b的位置使用例如作为市售的偏振片保护膜,面内光程差 $R_0 = 0 \sim 4\text{nm}$ 及厚度方向光程差 $R_t = 20 \sim 50\text{nm}$ 、厚度 $35 \sim 85 \mu\text{m}$ 的TAC膜时,在其他的偏振片上配置的偏光膜,例如,在图7的22a上配置的相位差膜,使用面内光程差 R_0 比30nm还大、95nm以下,且厚度方向光程差 R_t 比140nm还大、400nm

以下的膜。从提高显示品质、而且膜的生产面考虑优选。

[0354] 《偏振片》

[0355] 本发明的纤维素酯膜作为偏振片保护膜使用时,偏振片的制作方法并无特别为限定,可以一般方法制作出。对本发明的纤维素酯膜的里侧进行皂化处理,将处理了的纤维素酯膜浸渍于碘溶液中拉伸所制作的偏光膜的至少一面上,优选使用完全皂化型聚乙烯醇水溶液进行贴合。另一面也可使用本发明的纤维素酯膜,或也可使用其他的偏振片保护膜。对于本发明的纤维素酯膜,使用于另一面的偏振片保护膜可使用市售的纤维素酯膜。例如作为市售的纤维素酯膜,优选使用 KC8UX2M、KC4UX、KC5UX、KC4UY、KC8UY、KC12UR、KC8UCR-3、KC8UCR-4、KC4FR-1、KC8UY-HA、KC8UX-RHA(以上为ウニカミノルタオプト(株)制)等。或也可优选使用兼具有光学补偿膜的偏振片保护膜,上述光学补偿膜具有对盘状液晶、棒状液晶、胆甾型液晶等液晶化合物进行取向而形成的光学异方层。例如,可通过特开2003-98348所述的方法形成光学各向异性层。通过与本发明的纤维素酯膜组合使用,可得到平面性优良、具有稳定的视角扩大效果的偏振片。或也可将纤维素酯膜以外的环状烯烃树脂、丙烯酸树脂、聚酯、聚碳酸酯等膜作为另一面的偏振片保护膜使用。

[0356] 也可代替前述碱处理,实施特开平6-94915号公报、同6-118232号公报所述的易粘接加工而进行偏振片加工。

[0357] 作为偏振片的主要构成要素的偏光膜,是只通过一定方向的偏波面的光的元件,现在已知的代表性偏光膜为聚乙烯醇系偏光膜,其为将聚乙烯醇系膜以碘染色和以二色性染料进行染色而成的膜。偏光膜可使用,将聚乙烯醇水溶液制膜,将此进行单轴拉伸后染色、或经染色后进行单轴拉伸,优选以硼化合物进行耐久性处理而成的膜。偏光膜的膜厚为 $5 \sim 40 \mu\text{m}$,优选 $5 \sim 30 \mu\text{m}$,特别优选 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 。在该偏光膜的面上,贴合本发明的纤维素酯膜单面而形成偏振片。优选通过以完全皂化的聚乙烯醇等作为主成分的水系粘接剂进行贴合。

[0358] 偏光膜在单轴方向(通常为长方向)上拉伸,因此将偏振片放置于高温高湿环境下时拉伸方向(通常为长方向)紧缩,与拉伸呈垂直的方向(通常为宽方向)拉伸。偏振片保护用膜的膜厚越薄,偏振片的伸缩率越大,特别为偏光膜的拉伸方向的收缩量大。通常,偏光膜的拉伸方向与偏振片保护用膜的流延方向(MD方向)贴合,因此对偏振片保护用膜进行薄膜化时,抑制流延方向的伸缩率是特别重要的。本发明纤维素酯膜尺寸稳定极其优异,因此可合适地作为这样的偏振片保护膜使用。

[0359] 即,即使通过 60°C 、90% RH的条件下的耐久性试验,波状斑点也不增加,即使在里侧具有光学补偿膜的偏振片,耐久性试验后视角特性不变动,可提供良好的的可见性。

[0360] 偏振片为起偏镜及保护其两面的保护膜所构成,且该偏振片的一面上贴合保护膜、在相反面上贴合剥离膜而构成。保护膜及剥离膜为在偏振片出厂时、制品检查时等以保护偏振片的目的而使用。此时,保护膜是以保护偏振片表面为目的而贴合,在将偏振片贴合于液晶板的面的反面上使用。另外,剥离膜为对液晶板的粘接层进行覆盖的目的而使用,在将偏振片贴合于液晶胞的面上而使用。

[0361] 《液晶显示装置》

[0362] 含有使用了本发明纤维素酯膜的偏振片保护膜(包含兼具有位相差膜的情况)偏振片,与一般偏振片比较,可实现较高显示品质,特别为多重区域型的液晶显示装置,通过

更优选的双折射模式,适合使用于多重区域型的液晶显示装置。

[0363] 本发明的偏振片可使用 MVA(Multi-domein Vertical Alignment) 模式、PVA(Patterned Vertical Alignment) 模式、CPA(ContinuousPinwheel Alignment) 模式、OCB(Optical Compensated Bend) 模式等,并非仅限于特定的液晶模式、偏振片的配置。

[0364] 液晶显示装置也可作为彩色化及动画显示用的装置应用,通过本发明可改善显示品质,通过对比度的改善、偏振片的耐性,可以不易疲劳地进行忠实的动画图象显示。

[0365] 在至少含有具有相位差膜的偏振片的液晶显示装置中,对含有使用了本发明的纤维素酯膜的偏振片保护膜的偏振片,相对于液晶胞,配置一片,或在液晶胞的两侧配置二片。此时在偏振片中含有的偏振片保护膜侧以面向液晶显示装置的液晶胞而使用,由此可有助于显示品质的提高。在图 7 中,22a 及 22b 的膜面对液晶显示装置的液晶胞。

[0366] 在这样的构成中,使用了本发明纤维素酯膜的偏光版保护膜,可光学地补偿液晶胞。将本发明偏振片使用于液晶显示装置时,可将液晶显示装置的偏振片内的至少 1 个偏振片作为本发明的偏振片。通过使用本发明的偏振片,显示品质提高,可提供视角特性优良的液晶显示装置。

[0367] 本发明偏振片中,由起偏镜来看,使用了本发明的纤维素酯膜的偏振片保护膜,在相反侧的面上,使用纤维素衍生物的偏振片保护膜,可使用常用的 TAC 膜等。位于距离液晶胞的较远侧的偏振片保护膜,除了提高显示装置的品质,也可配置其它功能性层。

[0368] 例如,为了防止反射、防眩、耐擦伤、防尘附着、提高亮度,含有作为显示器的公知功能层作为构成物的膜、也可贴合在本发明偏振片表面上,但并未限于此。

[0369] 相位差膜,为了得到稳定的光学特性,一般要求前述光程差 R_o 或 R_t 的变动少。特别为双折射模式的液晶显示装置,这些变动有时成为引起图象不均的原因。

[0370] 依据本发明通过熔融流延制膜法所制造的长状的纤维素酯膜是以纤维素酯作为主体而构成,因此可活用纤维素酯固有的凝胶化,可活用碱处理步骤。其在构成起偏镜的树脂为聚乙烯醇时,可与过去的偏振片保护膜同样,使用完全凝胶化聚乙烯醇水溶液与偏振片保护膜贴合。因此本发明在过去偏振片加工方法可适用方面优异,特别是在可得到长状的辊偏振片方面优异。

[0371] 经本发明所得的制造的效果,特别为 100m 以上的长的卷物中更为显著,比 1500m、2500m、5000m 更长的长尺化下得到偏振片制造的制造效果。

[0372] 例如,纤维素酯膜制造中,辊长度若考虑到生产率与搬运性时,为 10 ~ 5000m,优选 50 ~ 4500m,此时的膜宽度,可选择起偏镜的宽度、适合于制造路线的宽度。也可以 0.5 ~ 4.0m、优选 0.6 ~ 3.0m 的宽度制造膜,卷取成辊状,再提供到偏振片加工。另外,也可制造目的的倍数宽度以上的膜,卷取成辊后,进行剪裁,得到目的宽度的辊,将这样的辊用于偏振片加工。

[0373] 偏振片保护膜制造时,在拉伸前及 / 或后也可涂布防静电层、硬涂层、易滑性层、粘接层、防眩层、障碍层等功能性层。此时根据需要实施电晕放电处理、等离子体处理、药液处理等各种表面处理。

[0374] 制膜步骤中,经剪断的膜两端的夹子把持部分,粉碎处理后、或根据需要进行造粒处理后,也可作为相同种类的膜用原料或不同种类的膜用原料进行再利用。

[0375] 也可对含有前述增塑剂、紫外线吸收剂、消光剂等添加物浓度不同的纤维素酯

的组合物进行共挤出,制作层合结构的纤维素酯膜。例如可做成表皮层/中央层/表皮层这样构成的纤维素酯膜。例如,消光剂在表皮层较多,或只加入到表皮层中。增塑剂、紫外线吸收剂与表皮层相比,加入中央层较多,或也可只加入到中央层。另外,在中央层与表皮层可改变增塑剂、紫外线吸收剂的种类。例如,也可使表皮层含有低挥发性的增塑剂及/或紫外线吸收剂,在中央层可添加可塑性优良的增塑剂、或紫外线吸收性优良的紫外线吸收剂。表皮层与中央层的玻璃化转变温度也可不同,优选中央层的玻璃化转变温度比表皮层的玻璃化转变温度低。此时,也可测定表皮与中央这两者的玻璃化转变温度,对从它们的体积分率算出的平均值定义为前述玻璃化转变温度 T_g 进行同样处理。另外,含有熔融流延时的纤维素酯的熔融物的粘度也可与表皮层与中央层不同,表皮层的粘度 $>$ 中央层的粘度也可以,中央层的粘度表皮层的粘度也可以。

[0376] 本发明的纤维素酯膜的尺寸稳定性,在以 23°C 、 55% RH 下放置 24 小时的膜的尺寸为基准时, 80°C 、 90% RH 的尺寸变动值为不到 $\pm 2.0\%$,优选为不到 1.0% ,更优选不到 0.5% 。

[0377] 将本发明的纤维素酯膜作为相位差膜而用于偏振片保护膜中时,如果相位差膜本身为前述范围内的变动,为了和作为偏振片的光程差绝对值的取向角不偏离当初的设定,减少显示品质的提高能或者不引起显示品质的劣化,因此优选。

[0378] 以下对用于实施本发明的最佳方式进行详细说明,但本发明并不限于这些。应予说明,以下的“份”表示“质量份”。

[0379] 首先对于使用的原材料进行说明。

[0380] (合成例 1) 纤维素酯树脂 1 的合成

[0381] 将特表平 6-501040 号公报的例 B 作为参考进行合成。

[0382] 制作出下述的混合液 A ~ E。

[0383] A:丙酸:浓硫酸 = 5 : 3(质量比)

[0384] B:乙酸:纯水 = 3 : 1(质量比)

[0385] C:乙酸:纯水 = 1 : 1(质量比)

[0386] D:乙酸:纯水:碳酸镁 = 12 : 11 : 1(质量比)

[0387] E:在纯水 14.6kg 中溶解了碳酸钾 0.5 摩尔、柠檬酸 1.0 摩尔而成的水溶液

[0388] 在具备机械式搅拌机的反应容器中添加由棉花精制的纤维素 100 质量份、乙酸 317 质量份、丙酸 67 质量份,在 55°C 下进行 30 分钟搅拌。将反应容器的温度降至 30°C 后,添加 2.3 质量份的溶液 A,搅拌 30 分钟。将反应容器的温度冷却至 -20°C 后,添加乙酸酐 100 质量份和丙酸酐 250 质量份,搅拌 1 小时。将反应容器的温度升温至 10°C 后,添加 4.5 质量份的溶液 A,升温至 60°C 后搅拌 3 小时。再添加 533 质量份的溶液 B,搅拌 17 小时。再添加 333 质量份的溶液 C、730 质量份的溶液 D,搅拌 15 分钟。过滤不溶物后,边搅拌溶液边添加水直至沉淀物生成结束,然后对生成的白色沉淀进行过滤。用纯水对所得的白色固体进行洗涤直至洗涤液为中性。向该湿润生成物中添加 1.8 质量份的溶液 E,然后在真空下、 70°C 下干燥 3 小时,得到纤维素乙酸酯丙酸酯。

[0389] 根据 ASTM-D817-96 算出所得的纤维素乙酸酯丙酸酯的取代度,基于乙酰基的取代度为 1.9,基于丙酰基的取代度为 0.7。此外,在下述条件下测定 GPC,结果重均分子量为 20 万。

- [0390] [GPC 测定条件]
- [0391] 溶剂:四氢呋喃
- [0392] 装置:HLC-8220(东曹(株)制)
- [0393] 柱:TSKgel SuperHM-M(东曹(株)制)
- [0394] 柱温度:40℃
- [0395] 试料温度:0.1 质量%
- [0396] 注入量:10 μl
- [0397] 流量:0.6ml/min
- [0398] 校正曲线:使用由标准聚苯乙烯:PS-1(Polymer Laboratories 社制)Mw = 2,560,000 ~ 580 的 9 个样品得到的校正曲线
- [0399] (合成例 2) 比较例的化合物季戊四醇四新戊酸酯(PETP)的合成
- [0400] 合成专利文献 5 中作为 PL2 用于实施例的季戊四醇四新戊酸酯。
- [0401] 对于 34 质量份的季戊四醇、101 质量份的三乙胺和 2000 质量份的乙酸乙酯的溶液,在室温下用 30 分钟将 121 质量份的新戊酰氯滴下,直接继续搅拌 1 小时。过滤生成的白色沉淀后,加入纯水进行洗涤,分取出有机相后将有机溶剂减压馏去,得到 89 质量份(收率 75%)的白色结晶。再有,该化合物的分子量为 473。
- [0402] (合成例 3) 实施例的化合物(B-7)的合成
- [0403] 将 76 质量份的 1,3-丙二醇、535 质量份的水杨酸苯酯和 1 质量份的碳酸钾混合,在 1.33×10^4 Pa 下 155℃ 下加热 3 小时,馏去 188 质量份的苯酚。使反应容器回复至常压后,冷却至 100℃,添加 0.5 质量份的浓硫酸、225 质量份的乙酸酐,在 100℃ 下搅拌 1 小时。反应结束后,添加 1000 质量份的甲苯并进行冰冷,生成白色的结晶。将生成的白色结晶过滤,用纯水洗涤 2 次后,真空下 30℃ 下进行减压干燥,得到 224 质量份的白色结晶(收率 56%)。再有,该化合物的分子量为 400。
- [0404] (合成例 4) 实施例的化合物(B-10)的合成
- [0405] 参考 Chem. Abstr. 72 号 123088f 页进行合成。
- [0406] 边对保持于 100℃ 的 148 质量份的邻苯二甲酸酐、101 质量份的三乙胺的混合溶液,边用 30 分钟将 45 质量份的 1,4-丁二醇滴入,再搅拌 30 分钟后,用 30 分钟添加 190 质量份的氯化苯,升温至 150℃ 后进行 3 小时搅拌。反应结束后冷却至室温并过滤沉淀物,然后加入乙酸乙酯-纯水并洗涤后,分取有机相并馏去乙酸乙酯,得到 510 质量份(收率 90%)的淡黄色液体。再有,该化合物的分子量为 567。
- [0407] (合成例 5) 实施例的化合物(B-42)的合成
- [0408] 将 180 质量份的邻苯二甲酸单甲酯、甲苯 180 质量份、1 质量份的二甲基甲酰胺、130 质量份的亚硫酸二氯,在 60℃ 下搅拌 30 分钟。反应结束后进行冷却,得到淡黄色的液体。
- [0409] 对于 31 质量份的甘油、101 质量份的三乙胺和 200 质量份的乙酸乙酯的溶液,在室温下用 30 分钟将上述反应中得到的淡黄色液体滴入,直接继续搅拌 1 小时。过滤生成的白色沉淀后,加入纯水并洗涤后,分取有机相并将有机溶剂减压馏去,得到 116 质量份(收率 60%)的白色结晶。再有,该化合物的分子量为 579。
- [0410] (合成例 6) 实施例的化合物(B-47)的合成

[0411] 边搅拌保持于 80℃ 的 45 质量份的 2-乙基-2-羟基甲基-1,3-丙二醇、190 质量份的吡啶和 450 质量份的乙酸乙酯的混合溶液,边用 30 分钟将 330 质量份的乙酰基水杨酰氯滴入,再进行 3 小时搅拌。反应结束后冷却至室温并过滤沉淀物后,加入乙酸乙酯-纯水并进行洗涤,分取有机相并减压馏去乙酸乙酯,得到目的化合物。再有,该化合物的分子量为 606。

[0412] (合成例 7) 实施例的化合物 (B-49) 的合成

[0413] 边搅拌保持于 80℃ 的 45 质量份的 2-乙基-2-羟基甲基-1,3-丙二醇、190 质量份的吡啶和 450 质量份的乙酸乙酯的混合溶液,边用 30 分钟将 290 质量份的邻甲苯甲酰氯滴入,再搅拌 3 小时。反应结束后冷却至室温并过滤沉淀物后,加入乙酸乙酯-纯水并进行洗涤,分取有机相并减压馏去乙酸乙酯,得到目的化合物。再有,该化合物的分子量为 537。

[0414] (合成例 8) 实施例的化合物 (B-62) 的合成

[0415] 将 136 质量份的季戊四醇、1070 质量份的水杨酸苯酯和 2 质量份的碳酸钾,在 1.333×10^{-2} MPa 下 155℃ 下加热 3 小时,馏去 375 质量份的苯酚。使反应容器回复至常压后冷却至 100℃,添加 1 质量份的浓硫酸、450 质量份的乙酸酐,在 100℃ 下搅拌 1 小时。反应结束后,添加 2000 质量份的甲苯并冰冷,生成白色结晶。将生成的白色结晶过滤,用纯水洗 2 次后,真空下 30℃ 下进行减压干燥,得到白色结晶 667 质量份(收率 85%)。再有,该化合物的分子量为 785。

[0416] (合成例 9) 实施例的化合物 (B-99) 的合成

[0417] 边搅拌保持于 100℃ 的 45 质量份的三羟甲基丙烷、101 质量份的三乙胺的混合溶液,边用 30 分钟将 71 质量份的苯甲酰氯滴入,再搅拌 30 分钟。反应结束后冷却至室温并过滤沉淀物后,加入乙酸乙酯-纯水并进行洗涤,分取有机相并减压馏去乙酸乙酯,得到 126 质量份(收率 85%)的白色结晶。再有,该化合物的分子量为 446。

[0418] (合成例 10) 实施例的化合物 (B-101) 的合成

[0419] 合成例 7 中,代替邻甲苯甲酰氯而使用间甲苯甲酰氯,得到目的化合物。再有,该化合物的分子量为 537。

[0420] (合成例 11) 实施例的化合物 (B-102) 的合成

[0421] 合成例 7 中,代替邻甲苯甲酰氯而使用对甲苯甲酰氯,得到目的化合物。再有,该化合物的分子量为 537。

[0422] (合成例 12) 实施例的化合物 (B-103) 的合成

[0423] 合成例 7 中,代替邻甲苯甲酰氯而使用 3,4,5-三甲氧基苯甲酰氯 390 质量份,得到目的化合物。再有,该化合物的分子量为 717。

[0424] (合成例 13) 实施例的化合物 (B-104) 的合成

[0425] 合成例 6 中,代替乙酰基水杨酰氯而使用对苯二甲酸单甲酯,得到目的化合物。再有,该化合物的分子量为 621。

[0426] (合成例 14) 实施例的化合物 (B-105) 的合成

[0427] 边搅拌保持于 10℃ 的 37 质量份的甘油、111 质量份的吡啶和 500 质量份的甲苯的混合溶液,边用 30 分钟滴入将 277 质量份的 3,4,5-三甲氧基苯甲酰氯溶解于甲苯 500 质量份而得到的溶液,然后加热至 110℃,搅拌 5 小时。反应结束后,冷却至室温并过滤沉淀物后,加入 1 摩尔/L 的 HCl 水溶液并进行洗涤,再加入 1% Na_2CO_3 水溶液并洗涤后,分取有机

相并减压馏去甲苯后,进行精制而得到 224 质量份(收率 83%)的白色结晶。再有,该化合物的分子量为 675。

[0428] (合成例 15) 实施例的化合物 (B-106) 的合成

[0429] 边搅拌保持于 80°C 的 45 质量份的季戊四醇、190 质量份的吡啶和 450 质量份的乙酸乙酯的混合溶液,边用 30 分钟将 310 质量份的 3,4,5-三甲氧基苯甲酰氯滴入,再搅拌 3 小时。反应结束后冷却至室温并过滤沉淀物后,加入乙酸乙酯-纯水并洗涤,分取有机相并减压馏去乙酸乙酯,得到目的化合物。再有,该化合物的分子量为 913。

[0430] (合成例 16) 实施例的化合物 (C-1) 的合成

[0431] 在安装有冷凝器的反应器中,投入 236 质量份的乙二醇、683 质量份的 1,4-丁二醇、1180 质量份的琥珀酸和 0.03 质量份的钛酸四丁酯,进行 140°C 下 2 小时、220°C 下 2 小时、取下冷凝器再进行 220°C 下 20 小时的脱水缩合反应,得到数均分子量 2000 的脂肪族聚酯化合物 C-1。使用于此的二醇的碳原子数平均为 3.33,二羧酸的碳原子数平均为 4。

[0432] (合成例 15) 实施例的化合物 (C-2) 的合成

[0433] 在安装有冷凝器的反应器中,投入 699 质量份的乙二醇、1180 质量份的琥珀酸和 0.03 质量份的钛酸四丁酯,进行与合成例 1 相同的操作,得到数均分子量 2000 的脂肪族聚酯化合物 C-2。使用于此的二醇的碳原子数平均为 2,二羧酸的碳原子数平均为 4。

[0434] (合成例 17) 实施例的化合物 (C-3) 的合成

[0435] 在安装有冷凝器的反应器中,投入 702 质量份的乙二醇、885 质量份的琥珀酸、365 质量份的己二酸和 0.03 质量份的钛酸四丁酯,进行与合成例 1 相同的操作,得到数均分子量 2000 的脂肪族聚酯化合物 C-3。使用于此的二醇的碳原子数平均为 2,二羧酸的碳原子数平均为 4.5。

[0436] (合成例 18) 实施例的化合物 (C-4) 的合成

[0437] 在安装有冷凝器的反应器中,投入 631 质量份的乙二醇、101 质量份的 1,4-丁二醇、1062 质量份的琥珀酸、146 质量份的己二酸和 0.03 质量份的钛酸四丁酯,进行与合成例 1 相同的操作,得到数均分子量 2000 的脂肪族聚酯化合物 C-4。使用于此的二醇的碳原子数平均为 2.2,二羧酸的碳原子数平均为 4.2。

[0438] (合成例 19) 实施例的化合物 (C-5) 的合成

[0439] 在安装有冷凝器的反应器中,投入 226 质量份的乙二醇、656 质量份的 1,4-丁二醇、1180 质量份的琥珀酸和 0.03 质量份的钛酸四丁酯,进行与合成例 1 相同的操作,得到数均分子量 4000 的脂肪族聚酯化合物 C-5。使用于此的二醇的碳原子数平均为 3.33,二羧酸的碳原子数平均为 4。

[0440] (合成例 20) 实施例的化合物 (C-6) 的合成

[0441] 在安装有冷凝器的反应器中,投入 249 质量份的乙二醇、721 质量份的 1,4-丁二醇、1180 质量份的琥珀酸和 0.03 质量份的钛酸四丁酯,进行与合成例 1 相同的操作,得到数均分子量 1200 的脂肪族聚酯化合物 C-6。使用于此的二醇的碳原子数平均为 3.33,二羧酸的碳原子数平均为 4。

[0442] (合成例 21) 实施例的化合物 (C-7) 的合成

[0443] 在安装有冷凝器的反应器中,投入 648 质量份的乙二醇、58 质量份的二甘醇、1121 质量份的琥珀酸、83 质量份的对苯二甲酸和 0.03 质量份的钛酸四丁酯,进行与合成例 1 相

同的操作,得到数均分子量 1500 的脂肪族-芳香族共聚酯化合物 C-7。使用于此的二醇的碳原子数平均为 2.1,二羧酸的碳原子数平均为 4。

[0444] 上述化合物 C-1 ~ C-7 具有如表 2 所示的上述重复单元 (c) 中的 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 。

[0445] [表 2]

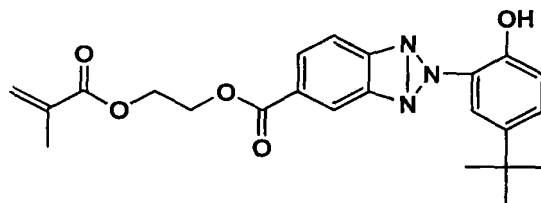
[0446]

化合物	重复单元 (c) 中的取代基					数均分子量
	R_4 及/或 R_7	二醇的平均碳原子数	R_5	二羧酸的平均碳原子数	R_6	
C-1	$-C_2H_4-$ $-C_4H_8-$	3.33	$-C_2H_4-$	4	-	2000
C-2	$-C_2H_4-$	2	$-C_2H_4-$	4	-	2000
C-3	$-C_2H_4-$	2	$-C_2H_4-$ $-C_4H_8-$	4.5	-	2000
C-4	$-C_2H_4-$ $-C_4H_8-$	2.2	$-C_2H_4-$ $-C_4H_8-$	4.2	-	2000
C-5	$-C_2H_4-$ $-C_4H_8-$	3.33	$-C_2H_4-$	4	-	4000
C-6	$-C_2H_4-$ $-C_4H_8-$	3.33	$-C_2H_4-$	4	-	1200
C-7	$-C_2H_4-$ $-C_2H_4-O-C_2H_4-$	2.1	$-C_2H_4-$	4	亚苯基	1500

[0447] (合成例 23) 实施例的化合物 (化合物 P-1、P-2) 的合成

[0448] 根据特开 2006-64803 所述的合成法,合成高分子紫外线吸收剂 P-1、P-2。应予以说明,P-1 表示 2(2'-羟基-5'-叔丁基-苯基)-5-羧酸-(2-甲基丙烯酰氧基)乙基酯-2H-苯并三唑,P-2 表示 2(2'-羟基-5'-叔丁基-苯基)-5-羧酸-(2-甲基丙烯酰氧基)乙基酯-2H-苯并三唑:甲基丙烯酸甲酯:甲基丙烯酸羟基乙酯=40:50:10(数均分子量:4500)的化合物。P-1 的结构式如下所示。

[0449]



[0450] [实施例]

[0451] 以下举出实施例对本发明具体说明,但本发明的实施方式并不限于此。

[0452] 实施例 1

[0453] 将 100 质量份的纤维素酯树脂 1 在空气中、常压下、130℃ 下进行 2 小时干燥,冷却至室温。向该纤维素酯树脂中添加 5 质量份的作为本发明化合物的 B-99 和 5 质量份的化合物 C-1、以及 0.5 质量份的 Irganox1010 和 0.25 质量份的 GSY-P101,使用双螺杆挤出机在 230℃ 下进行熔融混合并造粒。将该粒料于在氮气氛下、熔融温度 250℃ 下熔融并由 T 型模头挤出,从流延模头 4 挤出到第 1 冷却辊 5 上,在第 1 冷却辊 5 与接触辊 6 之间将膜夹压

而成形。将从流延模头 4 挤出的树脂与第 1 冷却辊 5 接触的位置 P1 至第 1 冷却辊 5 和接触辊 6 的辊隙的第 1 冷却辊 5 旋转方向上游端的位置 P2 的、沿第 1 冷却辊 5 的周面的长度 L 设定为 20mm。然后,使接触辊 6 从第 1 冷却辊 5 分离,测定刚被第 1 冷却辊 5 与接触辊 6 的辊隙夹压前的熔融部温度 T。本实施例中,刚被第 1 冷却辊 5 与接触辊 6 的辊隙夹压前的熔融部温度 T,在距离辊隙上游端 P2 又 1mm 上游侧的位置,通过温度计(安立计器株式会社制 HA-200E)测定。本实施例中测定结果:温度 T 为 141℃。接触辊 6 对第 1 冷却辊 5 的线压为 14.7N/cm。

[0454] 再有,调整挤出量和牵引速度以使膜的厚度为 80 μm,加工后的膜宽为 1800mm,卷长为 3200m。此外,膜两端施以宽 10mm、高 5 μm 的压花加工。以卷取张力 220N/m、锥度 40% 卷取到卷芯上。

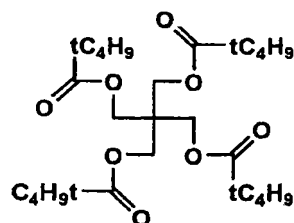
[0455] 卷芯使用尺寸为内径 152mm、外径 180mm、长度 1.92m 的物品。作为该卷芯母材,使用将环氧树脂浸渍于玻璃纤维、碳树脂而成的预浸料坯树脂。在卷芯表面涂布环氧导电性树脂,研磨表面而将表面粗糙度 Ra 加工为 0.3 微米。将该膜的原试料作为本发明的纤维素酯膜 1-1。

[0456] 其次,除了使添加的化合物、抗氧化剂为表 3 和表 4 所述的化合物、添加量以外,采用完全相同的方法制作本发明试料 1-2 ~ 1-17、比较试料 1-18 ~ 1-24。

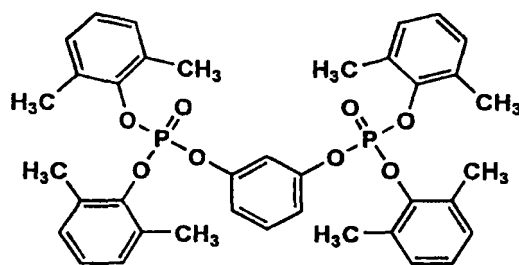
[0457] TPP 为磷酸三苯酯的简称,由 Aldrich 购得。此外,FP500 由旭电化购得。Irganox 1010 由汽巴特种化学品(株)购得,GSY-P101 由 API Corporation(株)购得。对于所得的膜进行下述的评价。

[0458] 增塑剂的比较化合物

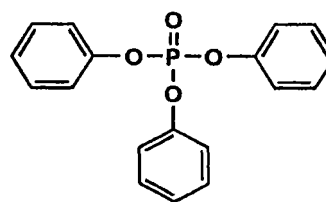
[0459]



PETP



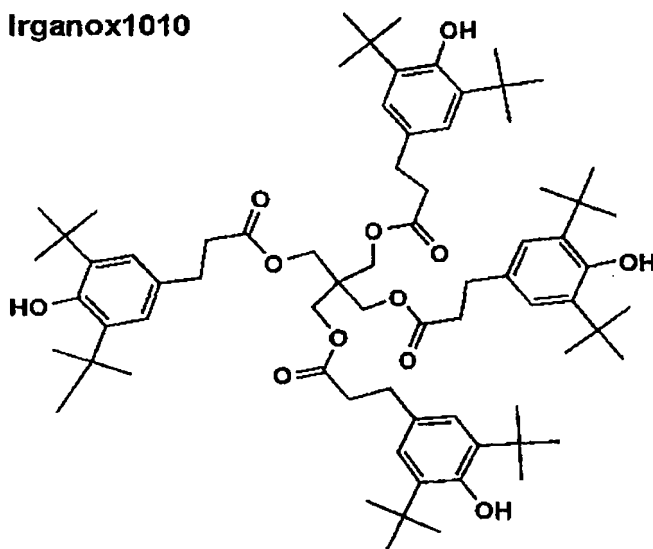
FP500



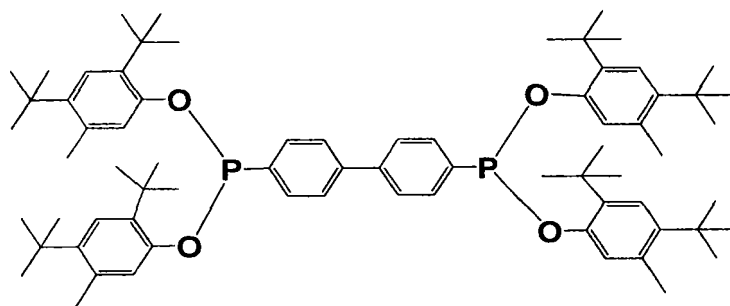
TPP

[0460]

Irganox1010



GSY-P101



[0461] [表 3]

[0462]

试料 No.	化合 物	添加量 (质量 份)	化合 物	添加量 (质量 份)	抗氧化剂	添加量 (质量 份)	抗氧化剂	添加量 (质量 份)	备注
1-1	B-99	5	C-1	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-2	B-99	5	C-2	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-3	B-47	5	C-2	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-4	B-47	8	C-2	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-5	B-49	5	C-2	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-6	B-49	8	C-2	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-7	B-62	5	C-3	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-8	B-10	5	C-4	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-9	B-7	5	C-5	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-10	B-42	8	C-6	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-11	B-43	8	C-2	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-12	B-62	5	C-7	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-13	B-101	8	C-7	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-14	B-102	8	C-7	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-15	B-103	8	C-7	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-16	B-41	8	C-7	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明

[0463] [表 4]

[0464]

试料 No.	化合 物	添加量 (质量 份)	化合 物	添加量 (质量 份)	抗氧化剂	添加量 (质量 份)	抗氧化剂	添加量 (质量份)	备注
1-17	B-99	8	C-7	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-18	B-99	10	-	-	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-19	-	-	C-1	10	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-20	TPP	10	-	-	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-21	TPP	5	C-2	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-22	FP500	5	C-2	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-23	TPP	5	C-2	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明
1-24	PETP	5	C-1	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	本发明

[0465] 《透湿度测定》

[0466] 依据 JIS-Z-0208 所述的方法,测定透湿度。再有,测定时的条件为 40℃、90% RH。用将试料 1-20 的值作为 100 的相对值表示。值越小则透湿度越低,则越佳。

[0467] 《析出性评价》

[0468] 将试料在 80℃、90% RH 的环境下放置 2 周后,用 23℃、55% RH 调湿后,对膜进行

用擦布擦拭的试验和麦克笔渗入试验。膜表面使用擦布擦拭后有残留者为×,以麦克笔于膜上记入后产生渗透者为×,两者均未见到为○。某一方稍有发生时为△。

[0469] 《黄色度 (YI) 测定》

[0470] 使用日立高技术社制分光光度计 U-3310,测定所得的纤维素酯膜的吸收光谱,算出三刺激值 X、Y、Z。由该三刺激值 X、Y、Z,根据 JIS-K7103 算出黄色度 YI,以下述标准评定等级。

[0471] ◎ :小于 0.8

[0472] ○ :0.8 ~ 1.0

[0473] △ :1.0 ~ 小于 1.3

[0474] × :1.3 以上

[0475] 《平面性评价》

[0476] 在开始熔融制膜后经过 1 小时的时间点进行取样,切取长度 100cm× 宽度 40cm 的样品。

[0477] 在平坦的桌子上贴黑纸,在其上放置上述的试料膜,使斜上方配置的 3 个荧光灯照射膜,以荧光灯的弯曲情况对平面性进行评价,以下述标准评定等级。

[0478] ◎ :见到 3 个荧光灯都笔直。

[0479] ○ :有时见到荧光灯稍有弯曲。

[0480] △ :见到荧光灯弯曲。

[0481] × :见到荧光灯大幅度弯曲。

[0482] 《拉伸性的评价》

[0483] 准备 10 片切成 10cm×10cm 的膜试料,进行双轴拉伸。首先,进行 20% MD(制膜时的流延方向)拉伸,再进行 20% TD(与制膜时的流延方向垂直的方向)拉伸。在(最终拉伸倍率为 44% = 1.44 倍)拉伸温度为 120℃,拉伸速度为 100%每分下进行。

[0484] 对 10 片膜进行这样的拉伸操作,对于无断裂而能双轴拉伸的膜的片数进行评价。

[0485] ◎ :10 片均能拉伸。

[0486] ○ :8 片以上能拉伸。

[0487] △ :5 片以上能拉伸。

[0488] × :只有不到 5 片能拉伸。

[0489] 将以上结果示于表 5。

[0490] [表 5]

[0491]

试料 No.	透湿度	析出	YI	平面性	拉伸性	备注
1-1	85	○	○	◎	○	本发明
1-2	85	○	○	◎	○	本发明
1-3	85	○	○	◎	◎	本发明
1-4	75	○	○	◎	◎	本发明

1-5	85	○	◎	◎	◎	本发明
1-6	75	○	◎	◎	◎	本发明
1-7	95	○	○	◎	○	本发明
1-8	90	○	○	◎	○	本发明
1-9	90	○	○	◎	○	本发明
1-10	75	○	○	◎	◎	本发明
1-11	77	○	○	◎	◎	本发明
1-12	90	○	○	◎	◎	本发明
1-13	77	○	◎	◎	◎	本发明
1-14	77	○	◎	◎	◎	本发明
1-15	73	○	◎	◎	◎	本发明
1-16	77	○	◎	◎	◎	本发明
1-17	80	○	○	◎	◎	本发明
1-18	90	×	×	△	△	比较例
1-19	120	×	×	△	△	比较例
1-20	100	×	△	×	×	比较例
1-21	110	△	△	△	△	比较例
1-22	110	×	△	×	×	比较例
1-23	110	△	×	△	△	比较例
1-24	120	○	×	△	△	比较例

[0492] 如上可知,本发明的试料 1-1 ~ 1-17 与比较试料 1-18 ~ 1-24 相比,透湿度、析出、YI、平面性、拉伸性好,光学性优异。

[0493] 将上述实施例 1 中使用的纤维素酯树脂 1 变为下述的纤维素酯树脂 CA-2 ~ CA-4,进行相同实验,结果得到与表 5 所述结果相同的结果。

[0494] CA-2:纤维素乙酸酯丙酸酯(乙酰基取代度 1.4、丙酰基取代度 1.3、分子量 $M_w = 22$ 万、 $M_w/M_n = 2.5$)

[0495] CA-3:纤维素乙酸酯丙酸酯(乙酰基取代度 1.3、丙酰基取代度 1.2、分子量 $M_w =$

18 万、 $M_w/M_n = 3.0$)

[0496] CA-4:纤维素乙酸酯丙酸酯(乙酰基取代度 1.7、丙酰基取代度 1.0、分子量 $M_w = 21$ 万、 $M_w/M_n = 2.9$)

[0497] 接着,除了如下述表 6 和表 7 所示对本发明的试料 1-1 的抗氧化剂的种类和添加量、通式 (2) 所示的化合物的种类和添加量进行改变以外,同样地制作本发明试料 1-25 ~ 1-49。

[0498] 如下所述对得到的本发明试料 1-25 ~ 1-49 进行评价。

[0499] (卷取开始的褶皱)

[0500] 在卷芯上进行原膜的卷取作业,卷取开始产生褶皱时,由卷芯将原膜取下,再次进行卷取作业。计算此时的再次卷取次数。此作业进行 10 次后求得平均值,将等级分为以下水平。

[0501] A:未达 1 次

[0502] B:1 次以上未达 3 次

[0503] C:3 次以上未达 5 次

[0504] D:5 次以上

[0505] (山脊故障、卷芯转印)

[0506] 将经卷取的原膜试料用聚乙烯片材包装为双层,采用图 8 的 a)、b)、c) 所示保存方法在 28°C、55% RH 条件下保存 30 天。然后,由箱中取出,打开聚乙烯片材,反射并映出在原膜试料表面上点灯的荧光灯的管,观察其变形或微小紊乱,将山脊故障分级为下述水平。再有,图 8 中,110 为卷芯主体,117 为支持板,118 为架台,120 为纤维素酯原膜。

[0507] A:见到荧光灯笔直

[0508] B:见到荧光灯部分弯曲

[0509] C:见到荧光灯呈斑点

[0510] 此外,重新卷取保存后的原膜试料,由卷芯部分至几米,测定产生 50 μm 以上的点状变形、或宽度方向的带状变形可明显见到的卷芯转印的长度,分级为下述水平。

[0511] A:由卷芯部分未达 15m

[0512] B:由卷芯部分 15 ~ 未达 30m

[0513] C:由卷芯部分 30 ~ 未达 50m

[0514] D:由卷芯部分 50m 以上

[0515]

[表 6]

试样 No.	抗氧化剂	添加量 (质量份)	抗氧化剂	添加量 (质量份)	通式(2)所示化合物	添加量 (质量份)	卷取开始的褶皱	山脊故障	卷芯转印	备注
1-1	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	-	-	B	A	C	本发明
1-25	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-3	0.3	A	A	A	本发明
1-26	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-8	0.3	A	A	A	本发明
1-27	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-28	0.3	B	A	A	本发明
1-28	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-35	0.3	A	A	A	本发明
1-29	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-38	0.3	A	A	A	本发明
1-30	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-45	0.3	A	A	A	本发明
1-31	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-46	0.3	A	A	A	本发明
1-32	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-47	0.3	A	A	A	本发明
1-33	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-48	0.3	B	A	B	本发明
1-34	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-49	0.3	B	A	B	本发明
1-35	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-54	0.3	B	A	B	本发明
1-36	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-55	0.3	B	A	B	本发明
1-37	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-56	0.3	B	A	B	本发明
1-38	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-57	0.3	B	A	A	本发明
1-39	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-58	0.3	B	A	A	本发明
1-40	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-60	0.3	B	A	B	本发明

[0516]

[表 7]

试料 No.	抗氧化剂	添加量 (质量份)	抗气化剂	添加量 (质量份)	通式(2) 所示化合物	添加量 (质量份)	卷取开始的 褶皱	山脊故障	卷芯转印	备注
1-41	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-65	0.3	B	A	B	本发明
1-42	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-66	0.3	B	A	B	本发明
1-43	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-70	0.3	B	A	B	本发明
1-44	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	2-71	0.3	B	A	B	本发明
1-45	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	B	0.9	A	A	B	本发明
1-46	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	C	0.9	A	A	B	本发明
1-47	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	D	0.9	A	A	B	本发明
1-48	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	F	0.9	A	A	B	本发明
1-49	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.25	M	0.9	B	A	B	本发明

[0517] 如前述可知,本发明中除了受阻酚系抗氧化剂和磷酸系抗氧化剂以外,使用了通式(2)所示化合物时,得到卷取开始的褶皱、山脊故障和卷芯转印等卷取性优异的膜。

[0518] [偏振片的制作]

[0519] 将厚 120 μm 的聚乙烯醇膜浸渍于含有碘 1 质量份、碘化钾 2 质量份、硼酸 4 质量份的水溶液中,在 50°C 下拉伸 4 倍而得到起偏镜。

[0520] 将本发明试料 1-1 ~ 1-17、比较试料 1-18 ~ 1-24 在 40°C 的 2.5M 氢氧化钠水溶液中进行 60 秒碱处理,再经水洗干燥后对表面进行碱处理。

[0521] 在前述起偏镜的两面,将本发明试料 1-1 ~ 1-17、比较试料 1-18 ~ 1-24 的碱处理面,以完全皂化型聚乙烯醇 5% 水溶液作为粘合剂从两面贴合,制造出形成了保护膜的本发明偏振片 1-1 ~ 1-17、比较试料 1-18 ~ 1-24。本发明偏振片 1-1 ~ 1-17 与比较试料 1-18 ~ 1-24 相比,是光学性及物理性优异,且具有良好的偏光度的偏振片。

[0522] [作为液晶显示装置的评价]

[0523] 剥下 15 型 TFT 型彩色液晶显示器 LA-1529HM (NEC 制) 的偏振片,将上述制作的各偏振片按液晶单元的尺寸进行剪裁。夹着液晶单元,将前述制作的 2 片偏振片在偏振片的偏光轴与原始状态相比无变化下彼此垂直贴合,制造出 15 型 TFT 型彩色液晶显示器,对作为纤维素酯膜的偏振片的特性进行评价,结果本发明偏振片 1-1 ~ 1-17 与比较偏振片 1-18 ~ 1-24 比较,对比度高,显示出优异的显示性。因此确认其可作为优异的液晶显示器等图像显示装置用的偏振片。

[0524] 实施例 2

[0525] 与实施例 1 相同,以图 8 所述的添加剂种类、添加剂量制作出纤维素酯膜,将其作为本发明的试料 2-1 ~ 2-8、比较试料 2-9 ~ 2-11。与实施例 1 相同,进行透湿度、析出、YI、平面性、拉伸性的评价。

[0526] 将结果示于表 9。再有,透湿度用以 2-10 的值为 100 的相对值表示。值越小则透湿度越低,则越佳。

[0527]

[表 8]

试料 No.	化合物	添加量 (质量份)	化合物	添加量 (质量份)	抗氧化剂	添加量 (质量份)	抗氧化剂	添加量 (质量份)	UV 剂	添加量 (质量份)	青色 染料	添加量 (质量份)	备注
2-1	B-99	5	C-2	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.5	P-2	2	S-16	0.0005	本发明
2-2	B-47	8	C-2	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.5	P-2	2	S-16	0.0005	本发明
2-3	B-49	8	C-2	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.5	P-2	2	S-16	0.0005	本发明
2-4	B-62	8	C-2	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.5	P-2	2	S-16	0.0005	本发明
2-5	B-47	8	C-7	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.5	P-1	2	S-16	0.0005	本发明
2-6	B-99	5	C-7	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.5	P-2	2	S-15	0.0005	本发明
2-7	B-103	8	C-7	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.5	P-2	2	S-15	0.0005	本发明
2-8	B-41	8	C-7	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.5	P-2	2	S-16	0.0005	本发明
2-9	B-99	10	-	-	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.5	P-1	2	S-14	0.0005	比较例
2-10	TPP	10	-	-	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.5	P-2	2	S-16	0.0005	比较例
2-11	TPP	5	C-2	5	Irganox1010	0.5	GSY-P101	0.5	P-2	2	S-16	0.0005	比较例

[0528] [表 9]

[0529]

试料 No.	透湿度	析出	YI	平面性	拉伸性	备注
2-1	87	○	○	◎	○	本发明
2-2	75	○	○	◎	◎	本发明
2-3	75	○	◎	◎	○	本发明
2-4	80	○	◎	◎	○	本发明
2-5	78	○	○	◎	◎	本发明
2-6	87	○	○	◎	◎	本发明
2-7	72	○	◎	◎	◎	本发明
2-8	72	○	◎	◎	◎	本发明
2-9	90	×	△	×	×	比较例
2-10	100	×	△	×	×	比较例
2-11	110	△	△	△	△	比较例

[0530] 本发明的试料 2-1 ~ 2-8 与比较试料 2-9 ~ 2-11 相比,透湿度、析出、YI、平面性、拉伸性好,光学性优异。此外,采用与实施例 1 相同方法制作出偏振片,进行作为液晶显示装置的评价。

[0531] 使用本发明的试料所制作的液晶显示装置与比较试料相比,其对比度高,显示优异的显示性。由此确认可作为优异的液晶显示器等图像显示装置用的偏振片。

[0532] 产业上的利用可能性

[0533] 本发明纤维素酯膜的制造方法、纤维素酯膜、使用了该纤维素酯膜的偏振片及使用了该偏振片的液晶显示装置,采用制膜时未使用溶剂的熔融流延制造,膜的平面性、透湿度、析出得到改善,着色少,具有优异的效果。

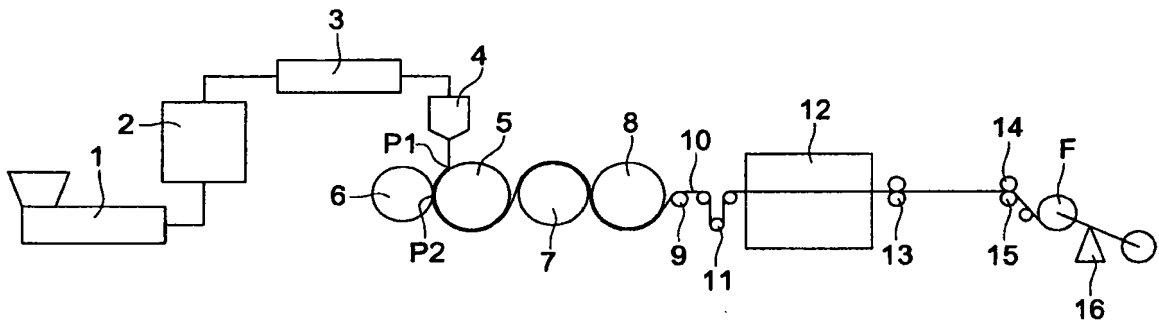


图 1

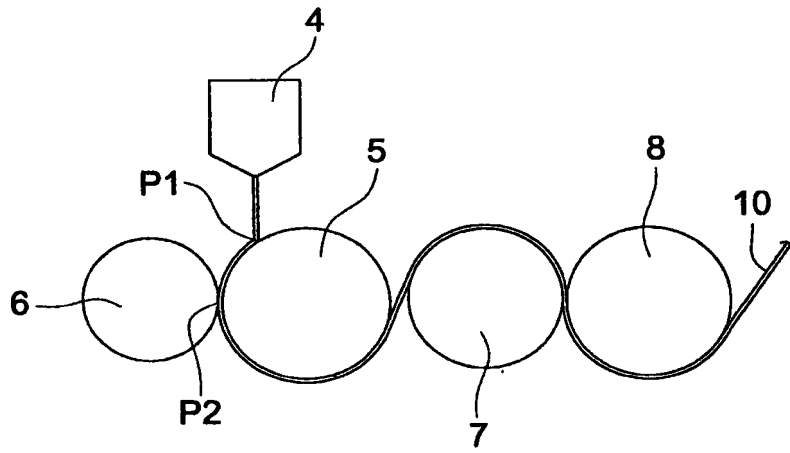


图 2

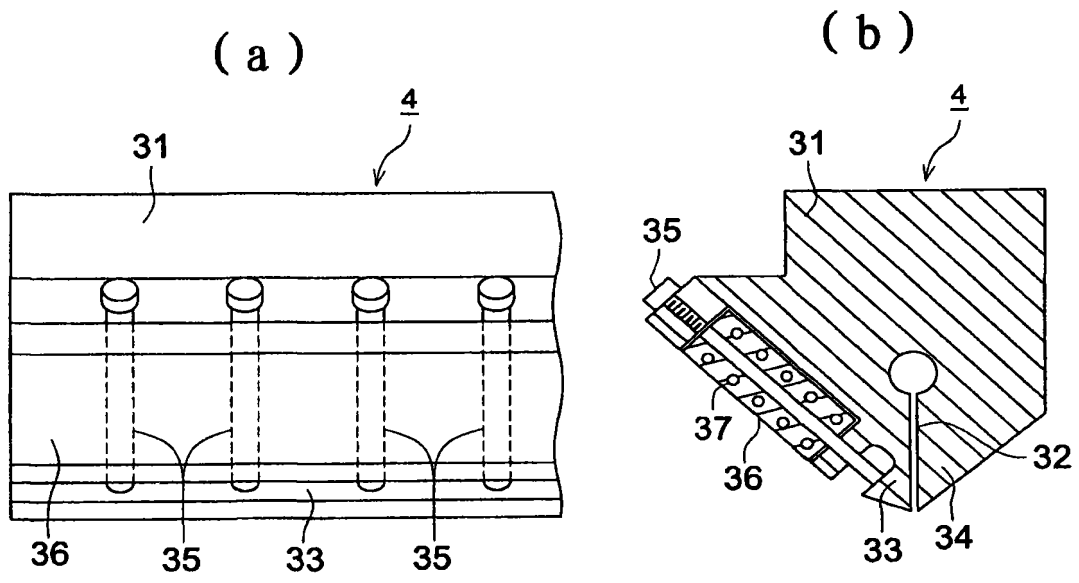


图 3

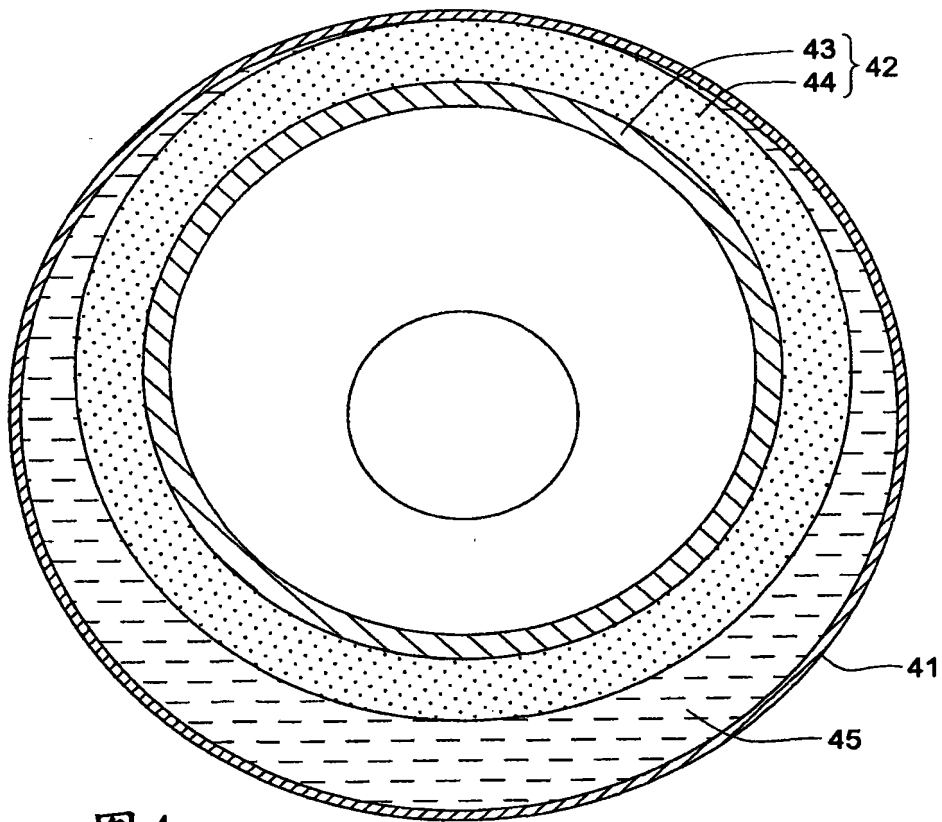


图 4

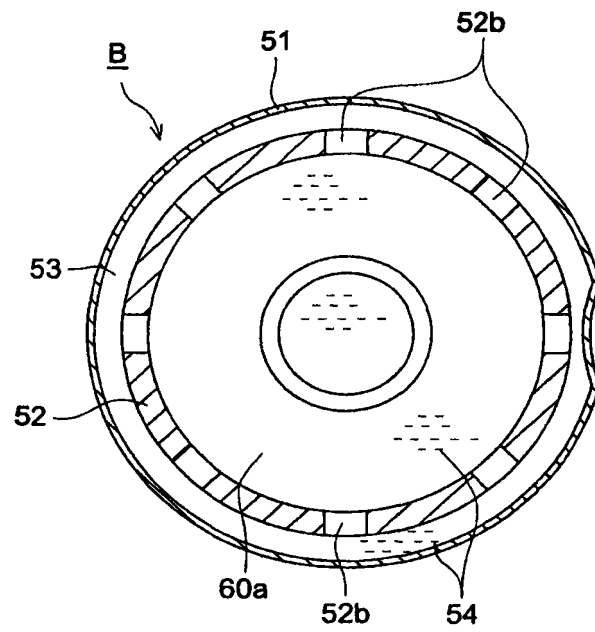


图 5

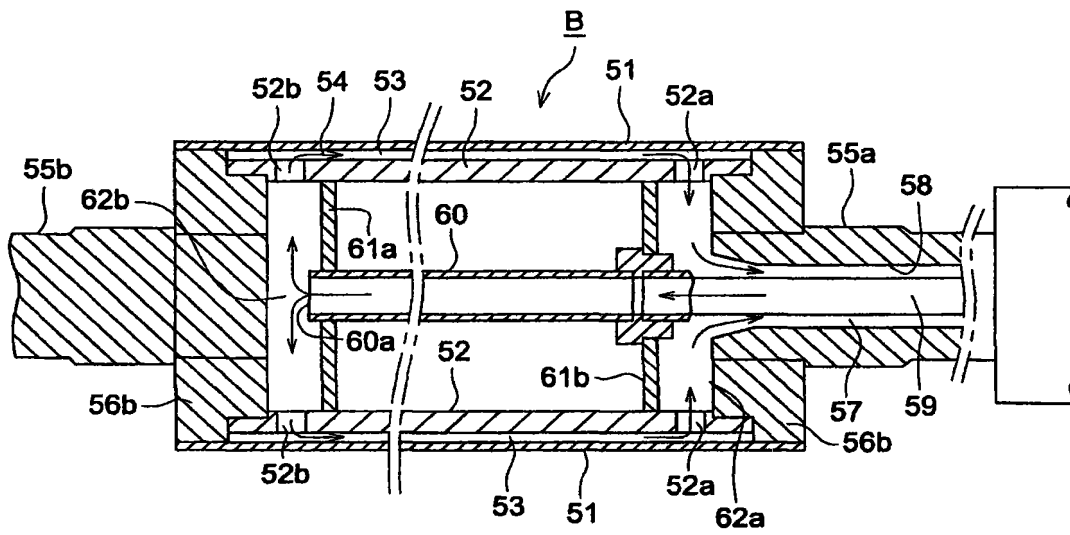


图 6

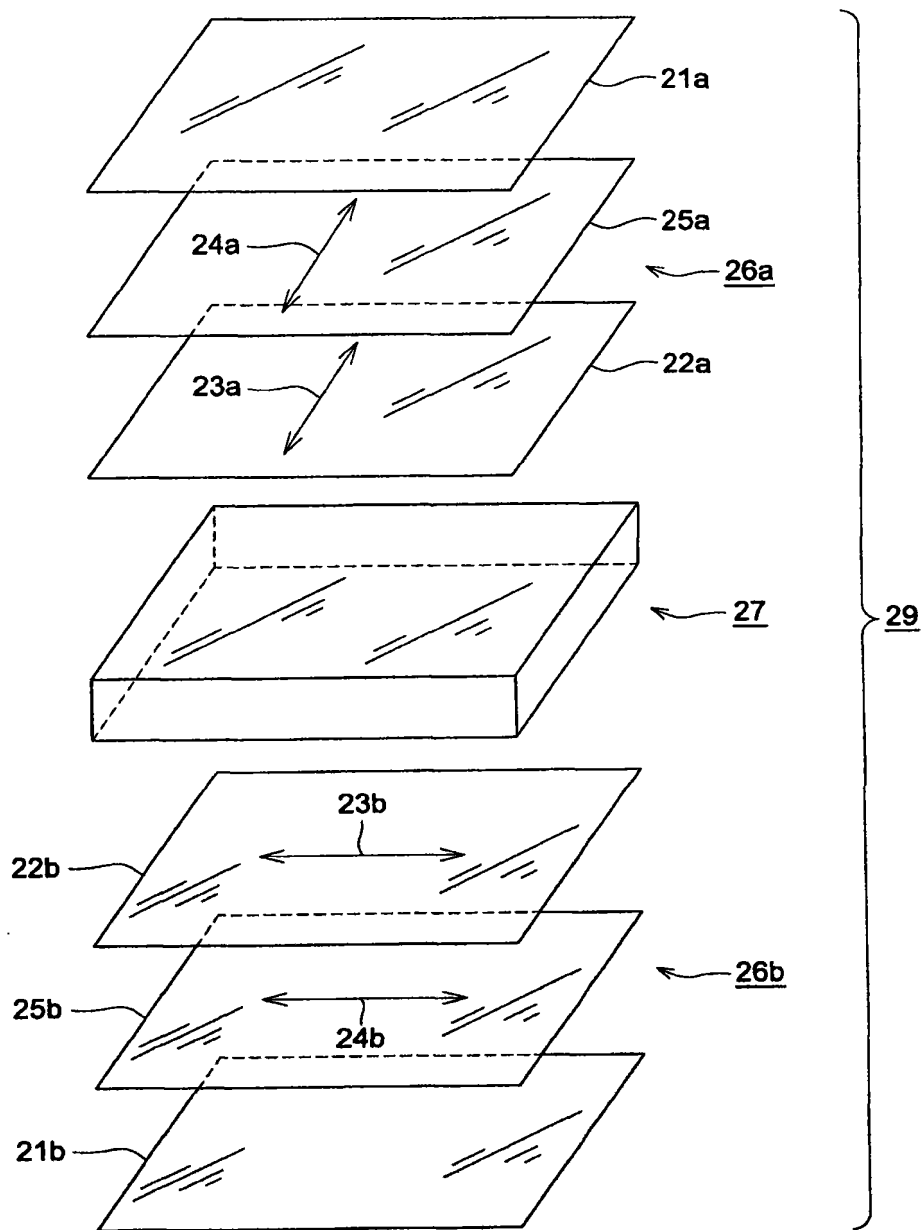


图 7

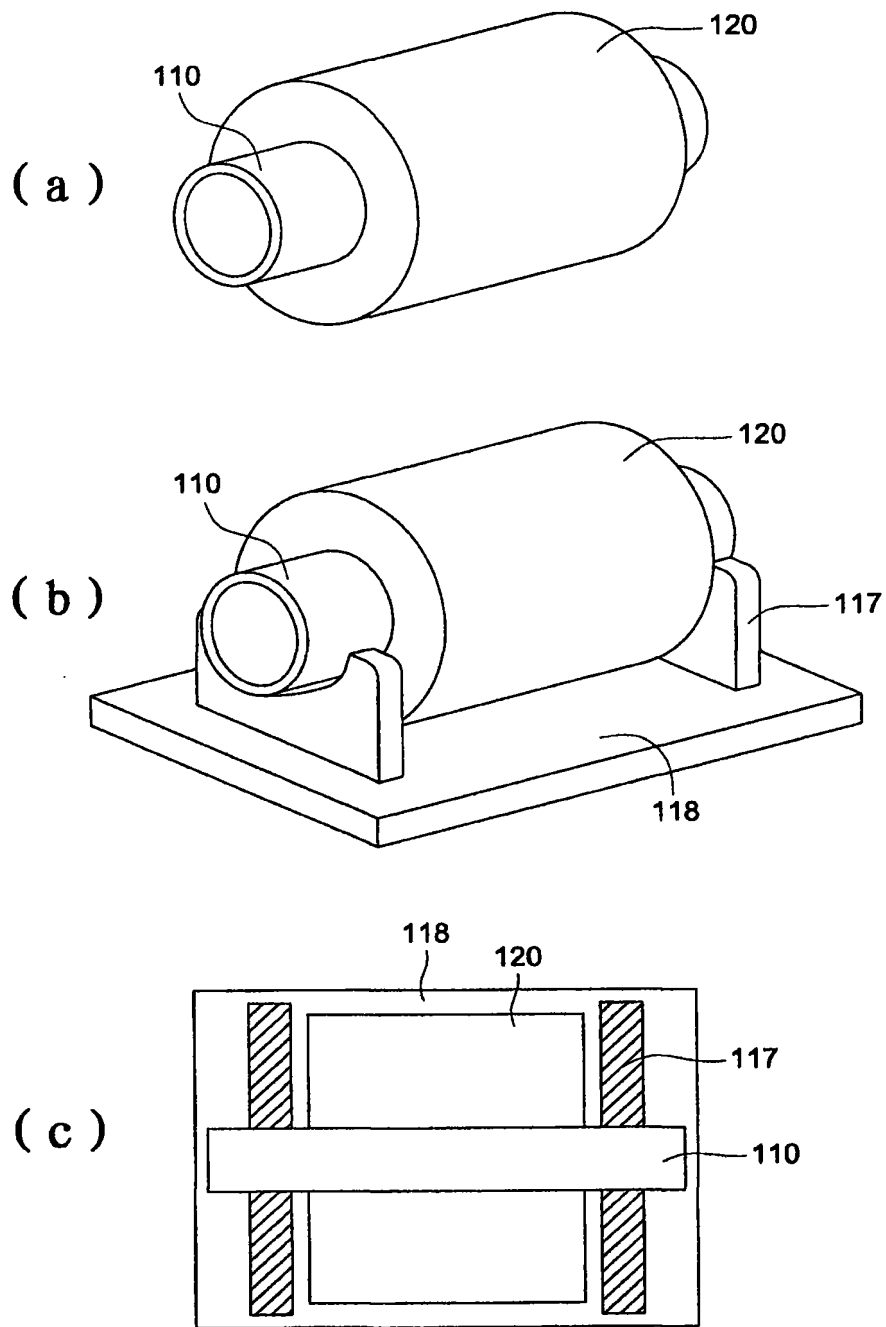


图8