(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 1 月 29 日(29.01.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/012407 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 1/10 (2006.01)
C07C 255/14 (2006.01)
C07C 255/19 (2006.01)
C07C 271/20 (2006.01)
C07C 275/18 (2006.01)
C07D 207/40 (2006.01)
C07D 209/48 (2006.01)
C07D 251/34 (2006.01)
C07D 295/20 (2006.01)
C08K 5/205 (2006.01)
C08K 5/21 (2006.01)
C08K 5/315 (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069823

(22) 国際出願日: 2014 年 7 月 28 日(28.07.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-156150 2013 年 7 月 26 日(26.07.2013) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉田　愛子(YOSHIDA Aiko); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 白岩　直澄(SHIRAIWA Naozumi); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 稲田　寛(INADA Hiroshi); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 桑山　靖和(KUWAYAMA Yasukazu); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 深川　伸隆(FUKAGAWA Nobutaka); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 許　応傑(XU Yingjie); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 野呂　正樹(NORO Masaki); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号　京橋日殖ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/012407 A1

(54) **Title**: CELLULOSE ACYLATE FILM, NOVEL COMPOSITION, POLARIZING PLATE, AND LIQUID-CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称 : セルロースアシレートフィルム、新規化合物、偏光板および液晶表示装置

(57) **Abstract**: The present invention pertains to a cellulose acylate film containing a compound having at least one linking group selected from the group consisting of a bivalent linking group represented by -NH-(C=O)-O- and a bivalent linking group represented by -NH-(C=O)-NR-, where R represents a hydrogen atom or a substituent group, and at least one polar group, which is a residue of a compound having a ClogP value of 0.85 or less (where an aromatic heterocycle-containing group, which is a residue of a compound having a ClogP value of 0.85 or less, is excluded from the polar group), and in which the chemical equivalent (U) determined as a value obtained by dividing the molecular weight by the number of linking groups in a single molecule is 515 or less.

(57) 要約: 本発明の一態様は、－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－で表される２価の連結基および－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ－で表され、Ｒが水素原子または置換基を表す２価の連結基からなる群から選ばれる少なくとも１つの連結基と、ＣｌｏｇＰ値が０．８５以下である化合物の残基である少なくとも１つの極性基と、を有し（但し、上記極性基からは、ＣｌｏｇＰ値が０．８５以下である化合物の残基である芳香族ヘテロ環含有基は除かれる）、かつ、分子量を、一分子中に含まれる上記連結基の個数で除した値として求められる当量Ｕが５１５以下である化合物を含有するセルロースアシレートフィルムに関する。

明　細　書

発明の名称 ：

セルロースアシレートフィルム、新規化合物、偏光板および液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、セルロースアシレートフィルム、および偏光板および液晶表示装置に関する。特に、偏光板保護フィルムとして有用なセルロースアシレートフィルム、並びにこれを含む偏光板および該偏光板を有する液晶表示装置に関する。

更に本発明は、セルロースアシレートフィルム用添加剤として有用な新規化合物に関する。

背景技術

[0002] セルロースアシレートフィルムは、液晶表示装置等の表示装置の光学補償フィルム、保護フィルム、基材フィルム等として広く用いられている。このようなセルロースアシレートフィルムの性能向上のために添加剤を加えることが、例えば特許文献１、２に提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００４－１７５９７１号公報

特許文献2：特開２００５－２７２５６６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、ＴＶ用途を中心に表示装置の大型化・薄型化が進んでおり、これに伴い表示装置を構成するセルロースアシレートフィルムに対する薄型化の要求が高まっている。この点に関し、本発明者らの研究により、薄型化した液晶表示装置では、フィルムの表面硬度が液晶表示装置の性能に特に影響することが分かった。中でも、視認者側の偏光板表面に用いられる保護フィルムの表面硬度が液晶表示装置の性能に与える影響が大きいことが判明した。

しかし、特許文献１には、この文献に記載の添加剤を添加することでセルロースアシレートフィルムの膜全体の強度を向上できると記載されているものの、表面硬度の向上については開示されていない。また、特許文献２には、膜の力学特性に関してはまったく開示されていない。

[0005] 本願発明はかかる従来技術の課題を解決することを目的としたものであって、表面硬度に優れたセルロースアシレートフィルムを提供することを目的とする。

[0006] 上記目的のもと、本発明者らが鋭意検討を行った結果、特定の構造を有する化合物をセルロースアシレートフィルム中に配合することによりセルロースアシレートフィルムの表面硬度を向上させることができ、高い表面硬度を有する薄型化されたセルロースアシレートフィルムの提供が可能となることが新たに見出された。この点について本発明者らは、後述の連結基を所定の割合で含み、かつ極性基を有する化合物は、セルロースアシレートのエステル結合やヒドロキシル基などの局所的な部位や分子鎖と相互作用し、自由体積を小さくすることにより、セルロースアシレートフィルムの表面硬度向上に寄与すると推察している。

本発明は、以上の知見に基づき完成された。

[0007] 本発明の一態様は、

－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－で表される２価の連結基および－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ－で表され、Ｒが水素原子または置換基を表す２価の連結基からなる群から選ばれる少なくとも１つの連結基と、

ＣｌｏｇＰ値が０．８５以下である化合物の残基である少なくとも１つの極性基と、

を有し、但し、上記極性基からは、ＣｌｏｇＰ値が０．８５以下である化合物の残基である芳香族ヘテロ環含有基は除かれる、かつ、

分子量を、一分子中に含まれる上記連結基の個数で除した値、即ち、

Ｕ＝［（分子量）／（一分子中に含まれる上記連結基の個数）］

として求められる当量Ｕが５１５以下である化合物を含有するセルロース

アシレートフィルム、

に関する。

[0008] なお上記極性基から除かれる芳香族ヘテロ環含有基とは、ＣｌｏｇＰ値が０．８５以下である化合物の残基であって、かつ芳香族ヘテロ環を含む基である。芳香族ヘテロ環とは、芳香環中にヘテロ原子を含む環状構造をいうものとする。一例としては、トリアジン環が挙げられる。

[0009] また、上述の－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－で表される２価の連結基または－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ－は、一態様では、上記極性基に含まれていてもよい。

[0010] 一態様では、上記化合物は、上記極性基の少なくとも１つを末端置換基として含む。

[0011] 一態様では、上記極性基は、シアノ基、環状イミド基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、アルキルアミノカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルアミノ基、およびアルキルアミノカルボニルアミノ基からなる群から選ばれる。

[0012] 一態様では、上記化合物は、下記一般式Ａで表される化合物である。

[0013] 一般式Ａ

$Q^A-L^1-X-C(=O)-NH-L^2-Q^B$

［一般式Ａ中、Ｘは－Ｏ－または－ＮＲ－を表し、Ｒは水素原子または置換基を表す；L^1およびL^2はそれぞれ独立に単結合、または、アルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、$-NR^1-$、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかもしくはこれらの２種以上の組み合わせからなる基を表す；R^1は、水素原子または置換基を表す；Q^AおよびQ^Bは、それぞれ独立に置換基を表し、Q^AおよびQ^Bの少なくとも一方は上記極性基を表すか、または上記極性基に含まれる末端基を表す；Ｘが－ＮＲ－を表し、L^1が単結合を表し、かつQ^Aが環状構造を含む場合、Q^Aに含まれる環状構造は、－ＮＲ－中のＲとともに形成された環状構造であってもよい。］

[0014] 一態様では、一般式Ａで表される化合物は、下記一般式Ａ－１で表される

化合物である。

[0015] 一般式Ａ－１

（Ｑ^{1}－Ｌ^{11}－Ａ－Ｌ^{21}）$_{m}$－Ｚ^{1}

［一般式Ａ－１中、Ｌ^{11}およびＬ^{21}は、それぞれ独立に単結合、または、アルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－ＮＲ^{1}－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかもしくはこれらの２種以上の組み合わせからなる基を表す；Ｒ^{1}は、水素原子または置換基を表す；Ｑ^{1}は、置換基を表し、Ｚ^{1}はｍ価の連結基を表し、Ａは、単結合、＊－Ｘ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－または＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表し、＊はＬ^{21}との結合位置を表し、Ｘは－Ｏ－または－ＮＲ－を表し、Ｒは水素原子または置換基を表す；ｍは、２～６の範囲の整数を表し、複数存在するＱ^{1}、Ａ、Ｌ^{11}およびＬ^{21}は、それぞれ、互いに同一でも異なっていてもよい；少なくとも１つのＡは、＊－Ｘ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－または＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表し、少なくとも１つのＱ^{1}は、上記極性基または上記極性基に含まれる末端基を表す。］

[0016] 一態様では、一般式Ａ－１中、Ｚ^{1}で表される連結基は、鎖状もしくは環状の脂肪族基または芳香族基である。

[0017] 一態様では、一般式Ａ－１中、Ｌ^{11}、Ｌ^{21}、Ｑ^{1}およびＺ^{1}の少なくとも一つに環状構造が含まれる。

[0018] 一態様では、一般式Ａ－１中、複数存在するＱ^{1}の少なくとも１つにより表される上記極性基は環状構造を有する。

[0019] 一態様では、一般式Ａ－１中、複数存在するＱ^{1}の少なくとも１つは上記極性基に含まれる末端基であり、この末端基はアルキル基である。

[0020] 一態様では、一般Ａ－１中、複数存在するＱ^{1}の少なくとも１つは上記極性基に含まれる末端基であり、この末端基であるＱ^{1}と隣り合うＬ^{11}は単結合であって、Ｑ^{1}と、＊－Ｘ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－または＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－で表されるＡとにより上記極性基が構成される。

[0021] 一態様では、一般式Ａ－１中、ｍは２または３である。

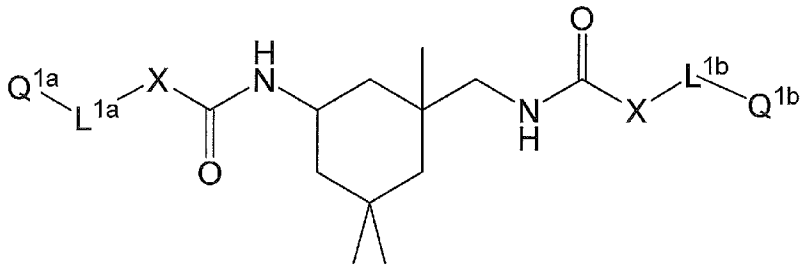
[0022] 一態様では、一般式Ａ－１中、複数存在する（Ｑ^{1}－Ｌ^{11}－Ａ－Ｌ^{21}）で表さ

れる構成単位の少なくとも１つの構成単位におけるL^{21}は単結合であり、かつ、この構成単位においてＡは＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表し、結合位置＊においてZ^{1}と結合する。

[0023] 一態様では、上記化合物は、下記一般式Ａ－４で表される化合物および下記一般式Ａ－５で表される化合物からなる群から選択される。

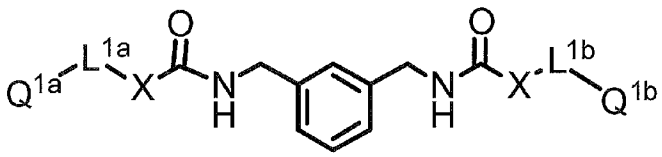
[0024] [化1]

一般式Ａ－４



[0025] [化2]

一般式Ａ－５



[0026] ［一般式Ａ－４、Ａ－５中、L^{1a}およびL^{1b}は、それぞれ独立に単結合、またはアルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかまたはこれらの２つ以上の組み合わせからなる基を表す；Ｘは、－Ｏ－または－ＮＲ－を表し、Ｒは水素原子または置換基を表す。複数存在するＸは同一であっても異なっていてもよい；Q^{1a}およびQ^{1b}は、それぞれ独立にシアノ基、ヒドロキシル基、スクシンイミド基、ヘキサヒドロフタルイミド基、メトキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルアミノカルボニルオキシ基、アルキルアミノカルボニルアミノ基、アルキル基、フェニル基、もしくはベンジル基を表すか、または隣り合うL^{1a}またはL^{1b}が単結合を表し、かつＸが－ＮＲ－を表す場合に－ＮＲ－中のＲとともに形成されたモルホリノ基を表す；ただし、Q^{1a}およびQ^{1b}の少なくとも一方は、上記極性基または上記極性基に含まれる末端基を表す。］

[0027] 一態様では、上記セルロースアシレートフィルムにおける上記化合物の含有量は、セルロースアシレート１００質量部に対して、１～５０質量部の範囲である。

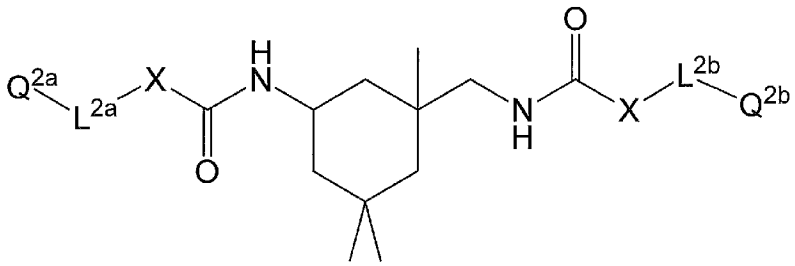
[0028] 本発明の更なる態様は、上記セルロースアシレートフィルムと偏光子とを有する偏光板に関する。

[0029] 本発明の更なる態様は、上記偏光板を有する液晶表示装置に関する。

[0030] 一態様では、上記液晶表示装置は、上記偏光板を、少なくとも、視認側に有する。

[0031] 本発明の更なる態様は、下記一般式Ａ－６で表され、かつ分子量を一分子中に含まれる上記連結基の個数で除した値として求められる当量Ｕが５１５以下である化合物に関する。

[0032] [化3]



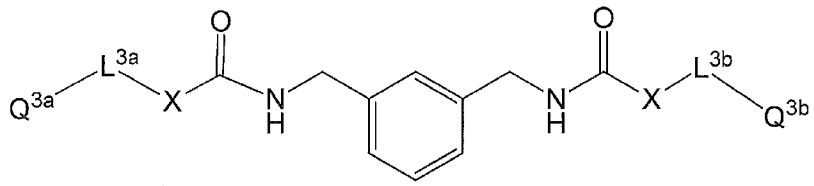
[0033] [一般式Ａ－６中、Q^{2a}およびQ^{2b}は、それぞれ独立に、シアノ基、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、１－プロポキシカルボニルアミノ基、２－プロポキシカルボニルアミノ基、メチルアミノカルボニルオキシ基、エチルアミノカルボニルオキシ基、１－プロピルアミノカルボニルオキシ基、２－プロピルアミノカルボニルオキシ基、アルキル基、フェニル基、またはベンジル基を表し、少なくとも一方はシアノ基、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、１－プロポキシカルボニルアミノ基、２－プロポキシカルボニルアミノ基、メチルアミノカルボニルオキシ基、エチルアミノカルボニルオキシ基、１－プロピルアミノカルボニルオキシ基、または２－プロピルアミノカルボニルオキシ基を表す；L^{2a}およびL^{2b}は、それぞれ独立に単結合、またはアルキレン基、アリーレン基、－Ｏ

－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかまたはこれらの２つ以上の組み合わせからなる基を表す；Ｘは、－Ｏ－または－ＮＲ[1]－を表し、Ｒ[1]は水素原子または置換基を表す；複数存在するＸは同一であっても異なっていてもよい。］

[0034] 本発明の更なる態様は、下記一般式Ａ－７で表され、かつ分子量を、一分子中に含まれる－Ｘ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＨ－で表される２価の連結基の個数で除した値として求められる当量Ｕが５１５以下である化合物に関する。

[0035] [化4]

一般式Ａ－７

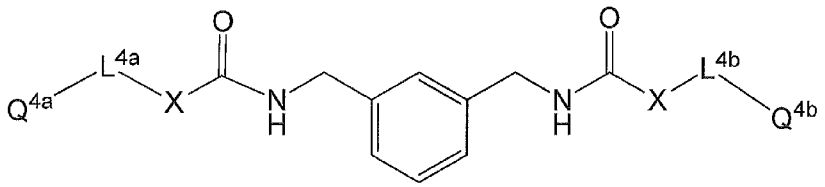


[0036] ［一般式Ａ－７中、Ｑ[3a]およびＱ[3b]は、一方がシアノ基、スクシンイミド基、またはヘキサヒドロフタルイミド基を表し、他方がアルキル基、フェニル基、またはベンジル基を表す；Ｌ[3a]およびＬ[3b]は、それぞれ独立に単結合、またはアルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかまたはこれらの２つ以上の組み合わせからなる基を表す；Ｘは、－Ｏ－または－ＮＲ－を表し、Ｒは水素原子または置換基を表す；複数存在するＸは同一であっても異なっていてもよい。］

[0037] 本発明の更なる態様は、下記一般式Ａ－８で表され、かつ分子量を、一分子中に含まれる－Ｘ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＨ－で表される２価の連結基の個数で除した値として求められる当量Ｕが５１５以下である化合物に関する。

[0038] [化5]

一般式Ａ－８



[0039] ［一般式Ａ－８中、Ｑ[4a]およびＱ[4b]は、それぞれ独立に、メトキシカルボニル

アミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、１－プロポキシカルボニルアミノ基、２－プロポキシカルボニルアミノ基、メチルアミノカルボニルオキシ基、エチルアミノカルボニルオキシ基、１－プロピルアミノカルボニルオキシ基、２－プロピルアミノカルボニルオキシ基、アルキル基、フェニル基、またはベンジル基を表し、少なくとも一方はメトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、１－プロポキシカルボニルアミノ基、２－プロポキシカルボニルアミノ基、メチルアミノカルボニルオキシ基、エチルアミノカルボニルオキシ基、１－プロピルアミノカルボニルオキシ基、または２－プロピルアミノカルボニルオキシ基を表す；L^{4a}およびL^{4b}は、それぞれ独立に、単結合、またはアルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかまたはこれらの２つ以上の組み合わせからなる基を表す；Ｘは、－Ｏ－または－ＮＲ－を表し、Ｒは水素原子または置換基を表す；複数存在するＸは同一であっても異なっていてもよい。］

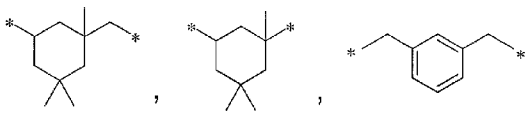
[0040] 本発明の更なる態様は、下記一般式Ａ－９で表され、かつ分子量を、一分子中に含まれる－Ｘ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＨ－で表される２価の連結基の個数で除した値として求められる当量Ｕが５１５以下である化合物に関する。

一般式Ａ－９：

$Q^{100}-(L^{100}-A^{100})_{m1}-Q^{101}$

[0041] ［一般式Ａ－９中、L^{100}は、単結合、アルキレン基、

[化6]



のいずれかを表し、＊は一般式Ａ－９で表される化合物を構成する他の構造との結合位置を表し、複数存在するL^{100}の１つ以上は単結合以外の基を表す；Q^{100}およびQ^{101}は、それぞれ独立に、アルキル基、ヒドロキシル基、またはシアノ基を表す；A^{100}は、＊－Ｘ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－または＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表し、＊はL^{100}との結合位置を表し、Ｘは－Ｏ－または－ＮＲ－

を表し、Ｒは水素原子または置換基を表す；ｍ１は２～６の範囲の整数を表す。]

発明の効果

[0042] 本発明によれば、表面硬度が高いセルロースアシレートフィルムを提供することができる。更に本発明によれば、光照射によるフィルムの黄ばみ（光着色性）が抑制され、しかも添加された化合物の揮散の少ないセルロースアシレートフィルムを提供することもできる。かかるセルロースアシレートフィルムを用いることにより、高い耐久性を有する高品質な偏光板およびこれを含む液晶表示装置の提供が可能となる。

図面の簡単な説明

[0043] [図1]本発明の一態様にかかる偏光板と液晶表示装置の位置関係の一例である。

発明を実施するための形態

[0044] 以下に、本発明について更に詳細に説明する。尚、本発明および本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。本発明および本願明細書において、アルキル基等の「基」は、特に述べない限り、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。さらに、炭素数が限定されている基の場合、その炭素数は、置換基が有する炭素数を含めた数を意味している。

[0045] 本発明において、セルロースアシレートフィルムとは、フィルム固形分総量１００質量％に対するセルロースアシレート含有率が５０質量％以上であるフィルムをいうものとする。上記セルロースアシレート含有率は、好ましくは６０質量％以上であり、より好ましくは７０質量％以上であり、さらに好ましくは８０質量％以上であり、一層好ましくは８５質量％以上である。上記セルロースアシレート含有率の上限値は、例えば９９質量％以下であるが、特に限定されるものではない。本発明のセルロースアシレートフィルムは、二層以上の組成の異なるセルロースアシレートフィルムの積層フィルムの形態であってもよく、セルロースアシレートフィルム以外のフィルムや層

との積層フィルムの形態であってもよい。上記積層フィルムを構成するセルロースアシレート以外のフィルムや層としては、特定の機能に特化した各種機能層を挙げることができる。そのような機能層の一例としては、後述のハードコート層が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0046] 本発明のセルロースアシレートフィルムは、－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－で表される２価の連結基および－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ－で表され、Ｒが水素原子または置換基を表す２価の連結基からなる群から選ばれる少なくとも１つの連結基と、ＣｌｏｇＰ値が０．８５以下である化合物の残基である少なくとも１つの極性基と、を有し、かつ、Ｕ＝［（分子量）／（一分子中に含まれる上記連結基の個数）］として求められる当量Ｕが５１５以下である化合物を含有する。

上記化合物に関し、本発明者らは、化合物中に所定量含まれる上記連結基がセルロースアシレートのエステル結合やヒドロキシル基などの局所的な部位や分子鎖と相互作用し、自由体積を小さくすることが、セルロースアシレートフィルムの表面硬度向上に寄与すると考えている。更に、上記連結基とともに化合物に含まれる極性基が、セルロースアシレートと化合物との相溶性を向上させることが、上述の相互作用を強固にすることに寄与していると推察している。かかる化合物を添加することにより、後述の実施例で示すように、高い表面硬度を有するセルロースアシレートフィルムの提供が可能になる。したがって、上記化合物は、セルロースアシレートフィルム用添加剤として有用である。なお先に記載した通り、上記極性基からは、ＣｌｏｇＰ値が０．８５以下である化合物の残基である芳香族ヘテロ環含有基は除かれるものとする。

以下、上記化合物について、更に詳細に説明する。

[0047] 上記化合物は、－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－で表される２価の連結基および－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ－で表され、Ｒが水素原子または置換基を表す２価の連結基からなる群から選ばれる連結基を、一分子中に１つ以上含む。Ｒで表される置換基としては、置換基群Ｔとして後述するものを挙げることが

できる。上記連結基は、セルロースアシレートと相互作用し得る基である。そして上記化合物は、この連結基を、Ｕ＝［（分子量）／（一分子中に含まれる上記連結基の個数）］として求められる当量Ｕが５１５以下となる割合で含む。当量Ｕの値が小さいほど、一分子あたりの上記連結基の含有率が高いことを意味する。そして当量Ｕの値が５１５以下であって、かつ上記極性基を含む化合物によれば、高い表面硬度を有するセルロースアシレートフィルムを得ることができる。当量Ｕの値は、好ましくは４５０以下であり、より好ましくは４２０以下であり、さらに好ましくは３００以下である。下限値については、特に限定されるものではないが、例えば１００以上である。

[0048] 上記化合物は、以上説明した群から選ばれる連結基を、一分子中に少なくとも１つ含み、１つ以上含むことが好ましく、１～１５つ含むことがより好ましく、１～１０つ含むことがさらに好ましく、２～８つ含むことが一層好ましい。上記群から選ばれる連結基が複数含まれる場合、それらはすべて同じであってもよく、異なっていてもよい。より一層好ましくは、一分子中に含まれる上記群から選ばれる連結基は、２～６つである。この場合、好ましい一態様では、上記化合物は、一分子中に２つの－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－で表される２価の連結基を含む。他の好ましい一態様では、上記化合物は、一分子中に１つの－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－で表される２価の連結基と１つの－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ－で表される２価の連結基を含む。

[0049] 上記群から選ばれる連結基が複数含まれる場合、これら連結基は、他の連結基を介して連結していてもよい。好ましくは、上記群から選ばれる連結基間には、他の連結基が存在する。そのような連結基としては、後述の一般式Ａ－１中のZ^1で表される連結基またはZ^1で表される連結基を含むものを挙げることができる。上記群から選ばれる連結基間に存在する連結基は、鎖状構造、分岐構造または環状構造を有することが、セルロースアシレートフィルムの表面硬度向上の点から好ましい。より好ましくは、鎖状構造もしくは環状の脂肪族基、または芳香族基を有する連結基である。環状構造は、炭素環であってもよくヘテロ環であってもよく、炭素環であることが好ましい。置

換基を有していてもよいシクロヘキサン環または置換基を有していてもよいベンゼン環であることがより好ましく、置換基を有するシクロヘキサン環または無置換のベンゼン環であることがさらに好ましい。

[0050] 上記の置換基としては、下記置換基群Ｔが挙げられる。また、特記しない限り、本発明における置換基とは、下記置換基群Ｔから選択される置換基である。上記環状構造に置換する置換基としては、炭素数１～３のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、１－プロピル基、２－プロピル基（イソプロピル基）など、好ましくは、メチル基）、炭素数１～３のアルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ基など）が挙げられる。

[0051] 置換基群Ｔ：

アルキル基（好ましくは炭素原子数１～２０、より好ましくは１～１２、特に好ましくは１～８のものであり、例えばメチル基、エチル基、１－プロピル基、２－プロピル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基、ｎ－ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル、シクロヘキシル基などが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素原子数２～２０、より好ましくは２～１２、特に好ましくは２～８であり、例えばビニル基、アリル基、２－ブテニル基、３－ペンテニル基などが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素原子数２～２０、より好ましくは２～１２、特に好ましくは２～８であり、例えばプロパルギル基、３－ペンチニル基などが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素原子数６～３０、より好ましくは６～２０、特に好ましくは６～１２であり、例えばフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素原子数０～２０、より好ましくは０～１０、特に好ましくは０～６であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基などが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素原子数１～２０、より好ましくは１～１２、特に好ましくは１～８であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素原子数６～２０、より好ましくは６～１６、

特に好ましくは６～１２であり、例えばフェニルオキシ基、２－ナフチルオキシ基などが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素原子数１～２０、より好ましくは１～１６、特に好ましくは１～１２であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基などが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数２～２０、より好ましくは２～１６、特に好ましくは２～１２であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数７～２０、より好ましくは７～１６、特に好ましくは７～１０であり、例えばフェニルオキシカルボニル基などが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素原子数２～２０、より好ましくは２～１６、特に好ましくは２～１０であり、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素原子数２～２０、より好ましくは２～１６、特に好ましくは２～１０であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素原子数２～２０、より好ましくは２～１６、特に好ましくは２～１２であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素原子数７～２０、より好ましくは７～１６、特に好ましくは７～１２であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素原子数１～２０、より好ましくは１～１６、特に好ましくは１～１２であり、例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素原子数０～２０、より好ましくは０～１６、特に好ましくは０～１２であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素原子数１～２０、より好ましくは１～１６、特に好ましくは１～１２であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる。）、アル

キルチオ基（好ましくは炭素原子数１～２０、より好ましくは１～１６、特に好ましくは１～１２であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素原子数６～２０、より好ましくは６～１６、特に好ましくは６～１２であり、例えばフェニルチオ基などが挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素原子数１～２０、より好ましくは１～１６、特に好ましくは１～１２であり、例えばメシル基、トシル基などが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素原子数１～２０、より好ましくは１～１６、特に好ましくは１～１２であり、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる。）、ウレタン基、ウレイド基（好ましくは炭素原子数１～２０、より好ましくは１～１６、特に好ましくは１～１２であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基などが挙げられる。）、リン酸アミド基（好ましくは炭素原子数１～２０、より好ましくは１～１６、特に好ましくは１～１２であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。）、ヒドロキシル基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数１～３０、より好ましくは１～１２であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基などが挙げられる。）、及びシリル基（好ましくは、炭素原子数３～４０、より好ましくは３～３０、特に好ましくは３～２４であり、例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる）。

これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が２つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

[0052] ところで、上述の特許文献１にはフィルムの靭性を向上させるための添加剤が記載されているが、本発明者らが特許文献１に記載の添加剤を検討したところ、２７５ｎｍ以上に吸収があるため、継続的な光照射に伴いフィルムの黄ばみが発生（以下、光着色性とする）することが分かった。この点を鑑みると、セルロースアシレートフィルム用添加剤として使用される化合物は、フィルムの光着色性を誘発しないことが望ましい。この点から、一態様では、上記化合物は、この化合物を添加したセルロースアシレートフィルムの光着色性が低いものであることが好ましい。本発明者らは、光着色性には、上記群から選ばれる連結基が、化合物を構成する他の構造と連結する連結基の構造が影響すると考えている。上記群から選ばれる連結基は、窒素原子または酸素原子により、化合物を構成する他の構造と連結する。この連結基がアルキレン基であることが、光着色性の抑制の観点から好ましい。アルキレン基の詳細は、一般式ＡのＬ^{1}、Ｌ^{2}で表されるアルキレン基について後述する通りである。また、光着色性の抑制の観点からは、上記群から選ばれる連結基は、窒素原子または酸素原子が芳香族環と直結しないことが好ましい。また、同一の芳香族環に、上記群から選ばれる連結基が２つ以上直結しないことが、更に好ましい。このような構造とすることで分子内の共役構造の拡張を抑えることができるため、より良好な光着色性抑制効果を得ることができる。

[0053] 上記化合物は、以上説明した群から選ばれる連結基とともに、極性基を含む。ここで極性基とは、ＣｌｏｇＰ値が０．８５以下である化合物の残基である。ここでＣｌｏｇＰにおけるＰとは、ｎ－オクタノール－水系での分配係数を表し、ｎ－オクタノールと水を用いて測定することができるが、これら分配係数は、ＣｌｏｇＰ値推算プログラム（Daylight Chemical Information Systems 社のPC Modelsに組み込まれたＣＬＯＧＰプログラム）を使用して推算値を求めることもできる。ＣｌｏｇＰ値は、化合物として算出されるものである。この計算のために、ＣｌｏｇＰを求める対象の残基を、ラジカルまたはイオンとしてではなく、完全な分子として入力する。例えば、残基

B^1、B^2については、水素原子と共に、B^1－Ｈ、B^2－Ｈ部分として決定する。実際には存在しない構造の化合物であっても、計算化学的手法または経験的方法により見積もられる値として、ＣｌｏｇＰ値を求めることができる。

[0054] 上記化合物は、ＣｌｏｇＰ値が０．８５以下である化合物の残基である極性基を１分子中に少なくとも１つ含む。このような極性基が含まれることにより上記化合物とセルロースアセテートとの相互作用が強固なものとなることが、得られるセルロースアシレートフィルムの表面硬度向上に寄与していると考えられる。一分子中に含まれる上記極性基の数は、セルロースアシレートとの相溶性を考慮すると、好ましくは１～３つであり、より好ましくは２つまたは３つである。上記化合物に複数の極性基が含まれる場合、少なくとも１つの極性基は、末端置換基として存在することが好ましい。または－ＮＲ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－のＲで表される基の置換基に、極性基が含まれていてもよい。Ｒにシアノ基が含まれる場合には、シアノ基がアルキレン基（例えば炭素数１～３のアルキレン基）を介して－ＮＲ－を構成する窒素原子と結合することが好ましい。

[0055] 上述のＣｌｏｇＰ値は、好ましくは０．５０以下であり、より好ましくは０．３０以下であり、さらに好ましくは０以下である。また、セルロースアシレートとの相溶性の点からは、極性基のＣｌｏｇＰ値は、－５．０以上であることがより好ましい。具体的には、シアノ基、環状または鎖状のイミド基（例えば、フタルイミド基、スクシンイミド基、ヘキサヒドロフタルイミド基、など）、ニトロ基、ヒドロキシル基、スルホンアミド基、カルボンアミド基、カルボキシル基、アミノ基、－（ＮＲ）ｎ１－（Ｃ＝Ｏ）－ＯＲ（ここでＲは水素原子または置換基を表し、２つのＲはそれぞれ同一でも異なっていてもよく、ｎ１は０または１を表す）で表される一価の置換基、アミノカルボニルオキシ基（－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲＲ、ここでＲは水素原子または置換基を表し、２つのＲはそれぞれ同一でも異なっていてもよい）、アミノカルボニルアミノ基（－ＮＲ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲＲ、ここでＲは水素原子または置換基を表し、複数存在するＲはそれぞれ同一でも異なっていても

よい）が挙げられる。好ましくは、シアノ基、イミド基、アルコキシカルボニル基（－（Ｃ＝Ｏ）－ＯＲ100、ここでＲ100はアルキル基を表す）、ヒドロキシル基、アルキルアミノカルボニルオキシ基（－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ－Ｒ100、ここでＲは水素原子または置換基を表し、Ｒ100はアルキル基を表す）、アルコキシカルボニルアミノ基（－ＮＲ－（Ｃ＝Ｏ）－ＯＲ100（ここでＲは水素原子または置換基を表し、Ｒ100はアルキル基を表す）、アルキルアミノカルボニルアミノ基（－ＮＲ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ－Ｒ100、ここでＲは水素原子または置換基を表し、２つのＲはそれぞれ同一でも異なっていてもよく、Ｒ100はアルキル基を表す）である。

上記イミド基としては、環状イミド基が好ましい。環状イミド基としては、スクシンイミド基、フタルイミド基、ヘキサヒドロフタルイミド基が好ましい。

また、Ｒ100で表されるアルキル基は、炭素数１～３のアルキル基は好ましい。アルキルアミノカルボニルオキシ基については、Ｒ100がメチル基であり、Ｒが水素原子であるメチルアミノカルボニルオキシ基がより好ましい。アルコキシカルボニル基としては、Ｒ100が炭素数１～３のアルキル基であるものが好ましく、Ｒ100がメチル基であるメトキシカルボニル基がより好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基としては、Ｒ100が炭素数１～３のアルキル基であるものが好ましく、Ｒ100がメチル基であるメトキシカルボニルアミノ基がより好ましい。アルキルアミノカルボニルアミノ基としては、Ｒ100が炭素数１～３のアルキル基であるものが好ましく、Ｒ100がメチル基であるメチルアミノカルボニルアミノ基がより好ましい。

[0056] 一態様では、上記化合物が、１つの末端置換基としてアルキルアミノカルボニルオキシ基およびアルキルアミノカルボニルアミノ基からなる群から選ばれる極性基を有する場合、他の末端置換基は、環状イミド基に含まれる環状構造以外の環状構造を含まないことが好ましい。

[0057] また、上記化合物は、環状構造を少なくとも１つ含むことが、得られるセルロースアシレートフィルムの表面硬度向上の観点から好ましい。硬度向上

の観点からは、環状構造が、先に説明したように上記群から選ばれる連結基の間に存在する連結基に含まれる態様、末端置換基として存在する態様が好ましい。なお末端置換基の１つとして極性基を含む場合、他の末端置換基に環状構造を含むことも、好ましい。

他の好ましい態様としては、上述の－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－で表される２価の連結基および－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ－で表される２価の連結基からなる群から選ばれる２つの連結基の間に、環状構造を含む連結基が存在する態様を挙げることができる。かかる態様においては上記極性基が環状構造を含まないことが好ましい。

または、上述の極性基が、環状構造を有することも好ましい。環状構造を有する極性基としては、上述の通り、環状イミド基が好ましい。環状の極性基は、末端置換基として存在することが好ましい。

一方、上述の極性基に該当しない環状基としては、好ましくは炭素数が６～３０の環状の脂肪族基または芳香族基を挙げることができる。上述の極性基に該当しない末端環状基は、縮合環でもよいが、単環の方が好ましい。具体的には、脂肪族環（シクロヘキサン環など）、芳香族炭素環（ベンゼン環、ナフタレン環など）、ヘテロ環（モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環など）などが挙げられ、芳香族炭素環が好ましい。具体的には、炭素数が６～３０（より好ましくは６～２０、さらに好ましくは６～１０）のアリール基が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。即ち、上述の極性基に該当しない末端環状基は、フェニル基であることが好ましい。上記フェニル基は、置換されていてもよく無置換であってもよく、無置換であることが好ましい。

なお、上述の極性基に該当しない環状基としては、－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ－で表される２価の連結基のＲで表される置換基と形成された環状基（含窒素複素環基）を挙げることもできる。こうして形成される含窒素複素環基としては、含窒素６員複素環基が好ましく、モルホリノ基がより好ましい。上記含窒素複素環基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよ

い。好ましくは無置換の含窒素複素環基である。含窒素複素環基に置換する置換基としては、上述の置換基群Ｔに例示したものを挙げることができる。

一方、連結基に含まれる環状構造については、後述の一般式Ａ－１に含まれるZ^1について記載する通りである。

[0058] ところで、上述の特許文献２にはフィルムの厚み方向のレターデーション（Ｒｔｈ）を向上させるための添加剤が記載されているが、フィルムを薄型化した場合、揮散によるフィルムの白化が生じる可能性があった。したがって、高い透明性を有するセルロースアシレートフィルムを提供する観点からは、セルロースアシレートフィルム用添加剤として使用される化合物は、揮散性が低いことが望ましい。この点に関し、一態様では、上記化合物は、低揮散性を示すことができる。より一層の揮散低減の観点から、上記化合物の分子量は、２３０以上であることが好ましく、２５０以上であることがより好ましく、３００以上であることがさらに好ましく、３５０以上であることがより一層好ましい。また、セルロースアシレートフィルムに、構造の異なる上記化合物の２種以上を混合することも好ましい。一態様では、このように２種以上の上記化合物を混合することは、揮散性低下の観点から好ましい。一方、ヘイズの上昇を防ぐためには、セルロースアシレートフィルム用添加剤として、セルロースアシレートとの相溶性が良好な化合物を用いることが好ましい。この点からは、上記化合物の分子量は、２０００以下であることが好ましく、１５００以下であることがより好ましい。

なお上記化合物が多量体である場合、分子量とは、重量平均分子量をいうものとする。本発明における平均分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によりポリスチレン換算で測定される平均分子量を言うものとする。具体的な測定条件の一例としては、以下の測定条件を挙げることができる。後述の実施例で示した平均分子量は、下記測定条件で測定した値である。

ＧＰＣ装置：ＨＬＣ－８３２０（東ソー製）：

カラム：ＴＳＫ ｇｅｌ ＳｕｐｅｒＨＺＭ－Ｈ、ＴＳＫ ｇｅｌ Ｓｕｐｅ

ｒＨＺ４０００、ＴＳＫ ｇｅｌ ＳｕｐｅｒＨＺ２０００併用、（東ソー製、４．６ｍｍＩＤ(内径)×１５．０ｃｍ）

溶離液：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

[0059] 以上説明した化合物の好ましい態様は、下記一般式Ａで表される化合物である。

[0060] 一般式Ａ

$Q^A-L^1-X-C(=O)-NH-L^2-Q^B$

[0061] 一般式Ａ中、Ｘは－Ｏ－または－ＮＲ－を表し、Ｒは水素原子または置換基を表す。L^1およびL^2はそれぞれ独立に単結合、または、アルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－ＮＲ^1－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかもしくはこれらの２種以上の組み合わせからなる基を表す。R^1は、水素原子または置換基を表す。Q^AおよびQ^Bは、それぞれ独立に置換基を表し、Q^AおよびQ^Bの少なくとも一方は上記極性基を表すか、または上記置換基に含まれる末端基を表す。Ｘが－ＮＲ－を表し、L^1が単結合を表し、かつQ^Aが環状構造を含む場合、Q^Aに含まれる環状構造は、－ＮＲ－中のＲとともに形成された環状構造であってもよい。

[0062] 一般式Ａ中、Ｘは－Ｏ－または－ＮＲ－を表す。Ｒは水素原子または置換基を表し、置換基としては上述の置換基群Ｔから選択されるものを挙げることができる。これらの中でも、置換基としては、置換されていてもよいアルキル基、アリール基が好ましく、極性基であるシアノ基により置換されたアルキル基がより好ましい。一般式Ａにおいては、上記群から選ばれる連結基、詳しくは、－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－または－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＲ－、－ＮＲ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－で表される２価の連結基が１つ以上含まれていればよい。上記群から選ばれる連結基の数については、先に記載した通りである。また、化合物中に存在する上記群から選ばれる連結基は、全て同一でも異なっていてもよい。

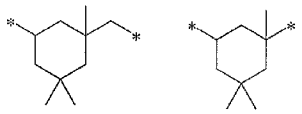
[0063] Q^AおよびQ^Bは、それぞれ独立に置換基を表し、Q^AおよびQ^Bの少なくとも一方は上述の極性基を表すか、または上述の極性基に含まれる末端基を表す

。極性基の詳細は、先に記載した通りである。一態様では、Q^AおよびQ^Bの一方が上述の極性基を表すか、または上述の極性基を含む場合、他方は環状構造を有する置換基であることが好ましい。その詳細は、先に記載した通りである。

[0064] L^1およびL^2はそれぞれ独立に単結合、または、アルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－ＮＲ^1－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかもしくはこれらの２種以上の組み合わせからなる基を表す。L^1、L^2が表すか、またはL^1、L^2に含まれるアルキレン基としては、炭素数１～２０のアルキレン基が好ましく、炭素数１～１５のアルキレン基がより好ましい。アルキレン基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。アルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基、２，２’－メチレンビス（シクロヘキシレン）基、ヘキサヒドロキシリレン基などが挙げられる。アルキレン基は、置換基を有していてもよい。アルキレン基が有していてもよい置換基としては、下記置換基群Ｔが挙げられる。これらの中でも、アルキレン基が有する置換基としては、アルキル基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、カルボニル基が好ましい。また、直鎖状または分岐状アルキレン基としては、炭素数１～８のアルキレン基がさらに好ましく、炭素数１～３のアルキレン基が一層好ましく、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基がより一層好ましい。環状アルキレン基としては、炭素数３～１５のアルキレン基がさらに好ましく、炭素数５～１０のアルキレン基が一層好ましい。シクロヘキシレン基としては、置換基を有するシクロヘキシレン基が好ましく、アルキル置換シクロヘキシレン基がより好ましい。好ましいアルキル置換シクロヘキシレン基としては、下記構造のものを例示できる。下記において、＊は、一般式Ａで表される化合物を構成する他の構造との結合位置を表す。

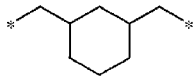
[0065]

[化7]



[0066] また、アルキル置換シクロヘキシレン基の好ましい一例としては、以下に示すヘキサヒドロキシリレン基を挙げることもできる。

[0067] [化8]



[0068] L^1、L^2が表すか、またはL^1、L^2に含まれるアリーレン基としては、炭素数５～２０のアリーレン基が好ましく、炭素数５～１５のアリーレン基がより好ましく、炭素数５～１２のアリーレン基がさらに好ましい。アリーレン基の具体例としては、フェニレン基、キシリレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、２，２’－メチレンビスフェニル基などが挙げられる。アリーレン基は、置換基を有していてもよい。アリーレン基が有していてもよい置換基としては、下記置換基群Ｔが挙げられる。これらの中でも、アリーレン基が有する置換基としては、アルキル基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、カルボニル基が好ましい。より好ましいアリーレン基としては、キシリレン基、テトラメチルキシリレン基が挙げられる。

[0069] L^1、L^2がアルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－ＮＲ^1－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかもしくはこれらの２種以上の組み合わせからなる基を表す場合、アルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかまたはこれらの２つ以上の組み合わせからなる基であることが好ましい。また、L^1、L^2で表される基は、主鎖部分の炭素数が１～１０の範囲であることが好ましく、１～５の範囲であることがより好ましい。

[0070] L^1、L^2で表される基の具体的な好ましい例としては、アルキレン基、および下記一般式（２Ａ）～（２Ｅ）で表される構造が挙げられる。

一般式（２Ａ） $-\{(CR^{21}R^{22})_{ja}-O-(C=O)\}_{jb}-*$

一般式（２Ｂ）　－｛（ＣＲ^{21}Ｒ^{22}）$_{ja}$－Ｏ｝$_{jb}$－＊

一般式（２Ｃ）　－｛（ＣＲ^{21}Ｒ^{22}）$_{ja}$－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－｝$_{jb}$－＊

一般式（２Ｄ）　－｛（ＣＲ^{21}Ｒ^{22}）$_{ja}$－ＮＲ^{1}（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ｝$_{jb}$－＊

一般式（２Ｅ）　－｛（ＣＲ^{21}Ｒ^{22}）$_{ja}$－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ^{1}－｝$_{jb}$－＊

一般式（２Ａ）～（２Ｅ）中、＊は、Ｑ^{A}またはＱ^{B}で表される置換基との結合位置を表し、Ｒ^{21}、Ｒ^{22}は、それぞれ独立に水素原子または炭素数１～３のアルキル基を表し、ｊａ、ｊｂは、それぞれ独立に１以上の整数を表し、１～３の範囲の整数であることが好ましく、Ｒ^{21}、Ｒ^{22}が複数存在する場合、複数のＲ^{21}、Ｒ^{22}は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。

[0071] 一般式（２Ａ）～（２Ｅ）において、－（ＣＲ^{21}Ｒ^{22}）－で表される構造が２つ以上含まれる場合、Ｒ^{21}およびＲ^{22}がすべて水素原子であるか、またはＲ^{21}またはＲ^{22}のうち少なくとも一方がアルキル基であることが好ましい。

[0072] －ＮＲ^{1}－におけるＲ^{1}は、水素原子または置換基を表し、置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アシル基が挙げられ、水素原子または、炭素原子数１～８のアルキル基、炭素原子数２～８のアルケニル基、炭素原子数２～８のアルキニル基、炭素原子数６～１８のアリール基（例えば、ベンゼン環およびナフタレン環の基）が好ましく、水素原子または炭素原子数１～４のアルキル基であることがより好ましい。

[0073] また、Ｑ^{A}が、下記一般式（ａ）で表される一価の置換基であるか、またはこの一価の置換基の１つ以上が連結基を介してＬ^{1}と結合する置換基であることも好ましい。

一般式（ａ）

＊－Ｌ^{1}－Ｘ^{1}－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ^{2}－Ｌ^{2}－Ｑ^{B}

[0074] または、Ｑ^{B}が、下記一般式（ｂ）で表される一価の置換基であるか、またはこの一価の置換基の１つ以上が連結基を介してＬ^{2}と結合する置換基であることも好ましい。

一般式（ｂ）

Ｑ^{A}－Ｌ^{1}－Ｘ^{1}－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ^{2}－Ｌ^{2}－＊

[0075] 上記一般式（ａ）、（ｂ）において、＊は一般式Ａで表される化合物を構成する他の構造との結合位置であり、Q^A、Q^B、L^1、L^2は、それぞれ一般式Ａと同義であり、X^1およびX^2は、一方が－ＮＨ－を表し、他方が－Ｏ－または－ＮＲ－を表し、Ｒは一般式Ａと同義である。上記連結基としては、一般式Ａ－１中のZ^1について記載するものを挙げることができる。

[0076] 即ち、一般式Ａで表される化合物は、

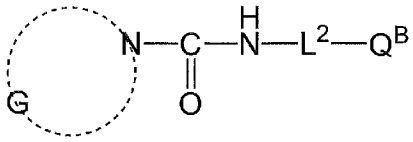
＊－L^1－Ｘ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－L^2－＊

で表される構造を、一分子中に２つ以上有することが好ましい。上記において、＊は一般式Ａで表される化合物を構成する他の構造との結合位置であり、Ｘ、L^1およびL^2は、それぞれ一般式Ａと同義である。

[0077] 上述の通り、一般式Ａにおいて、Ｘが－ＮＲ－を表し、L^1が単結合を表し、かつQ^Aが環状構造を含む場合、Q^Aに含まれる環状構造は、－ＮＲ－中のＲとともに形成された環状構造であることができる。一般式Ａで表される化合物であって、上記環状構造を有する態様は、下記一般式Ａ－ａにより表される。

[0078] [化9]

一般式Ａ－ａ

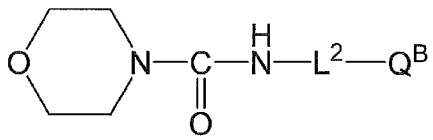


[0079] 一般式Ａ－ａ中、Ｇは、連結する窒素原子とともに環状構造を形成する原子群を表し、L^2、Q^Bは、それぞれ一般式Ａと同義である。

[0080] Ｇにより形成される環状構造（含窒素複素環）は、置換または無置換の含窒素複素環であって、置換または無置換の含窒素６員複素環であることが好ましく、置換または無置換のモルホリノ基であることがより好ましい。上述の通り、上記含窒素複素環は、無置換であることが好ましい。一般式Ａで表される化合物であって、無置換モルホリノ基を有する態様は、下記一般式Ａ－ａ１により表される。

[0081] [化10]

一般式Ａ－ａ１



[0082] 一般式Ａ－ａ１中、L^2、Q^Bは、それぞれ一般式Ａと同義である。

[0083] 一般式Ａで表される化合物の上記好ましい態様としては、下記一般式Ａ－１で表される化合物を挙げることができる。

一般式Ａ－１

$(Q^1-L^{11}-A-L^{21})_m-Z^1$

[0084] 一般式Ａ－１中、L^{11}およびL^{21}は、それぞれ独立に単結合、または、アルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－ＮＲ^1－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかもしくはこれらの２種以上の組み合わせからなる基を表す。Ｒ^{1}は、水素原子または置換基を表す。Q^1は、置換基を表し、Z^1はｍ価の連結基を表し、Ａは、単結合、＊－Ｘ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－または＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表し、＊はL^{21}との結合位置を表し、Ｘは－Ｏ－または－ＮＲ－を表し、Ｒは水素原子または置換基を表す。ｍは、２～６の範囲の整数を表し、複数存在するQ^1、Ａ、L^{11}およびL^{21}は、それぞれ、互いに同一でも異なっていてもよい。ただし、少なくとも１つのＡは、＊－Ｘ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－または＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表す。また、少なくとも１つのQ^1は、上記極性基または上記極性基に含まれる末端基を表す。

なお先に一般式Ａについて説明した通り、Ａが＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表し、Ｘが－ＮＲ－を表し、L^{11}が単結合を表し、かつQ^1が環状構造を含む場合、Q^1に含まれる環状構造は、－ＮＲ－中のＲとともに形成された環状構造であってもよい。

[0085] L^{11}、L^{21}は、それぞれ独立に一般式Ａ中のL^1、L^2と同義であり、好ましい態様等の詳細も同様である。

[0086] Q^1は置換基を表し、好ましくは、上述の極性基または上述の極性基に含まれる末端基を表す。好ましい極性基については、先に記載した通りである。

また、ｍ個のＱ[1]はいずれかが上述の極性基を表すか、または上述の極性基に含まれる末端基を表すことが好ましく、一態様では、いずれも上述の極性基を表すか、一方が上述の極性基を表し他方が上述の極性基に含まれる末端基を表すか、またはいずれもが上述の極性基に含まれる末端基を表すことが好ましく、ｍ個のＱ[1]に含まれる極性基のいずれもが、好ましいものとして記載した上述の極性基であることがより好ましい。また、他の一態様では、ｍ個のＱ[1]はいずれかが上述の極性基を表すか、または上述の極性基に含まれる末端基を表し、その他のＱ[1]は環状構造を含む置換基を表すことが好ましく、極性基が、好ましいものとして記載した上述の極性基であることが、より好ましい。上記環状構造を含む置換基の詳細は、先に記載した通りである。

また、Ｑ[1]が上述の極性基に含まれる末端基を表す場合、この末端基は、一態様では、好ましくはアルキル基である。

また、Ｑ[1]が上述の極性基に含まれる末端基を表す場合、かかる末端基Ｑ[1]と上記群から選ばれる連結基Ａとにより極性基が構成されることも好ましい。この場合、Ｌ[11]は単結合を表し、Ｑ[1]とＡは直接連結する。

[0087] 一般式Ａ－１で表される化合物は、分子中に環状構造を含むことも好ましい。一態様では、Ｑ[1]およびＺ[1]の少なくとも一方に環状構造を含むことが好ましく、少なくともＺ[1]に含むことが好ましい。Ｚ[1]に含まれ得る環状構造については、後述する。Ｑ[1]に含まれ得る環状構造については、先に記載した通りである。または、他の一態様では、Ｑ[1]およびＺ[1]に環状構造を含まず、Ｌ[11]、Ｌ[21]の一方または両方に含むことが好ましい。

即ち、一般式Ａ－１中、Ｌ[11]、Ｌ[21]、Ｑ[1]およびＺ[1]の少なくとも一つに環状構造が含まれることが好ましい。

[0088] Ａは、単結合、＊－Ｘ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、または＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表す。ただし、複数存在するＡの少なくとも１つは、＊－Ｘ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－または＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表す。Ｘは一般式Ａ中のＸと同義である。即ち、複数存在するＡの少なくとも１つは、上記群から選ばれる連結基を表す。なお一般式Ａ－１中、ｍは２～６の範囲の整数を

表すため、一般式Ａ－１で表される化合物には、（Q^1－L^{11}－Ａ－L^{21}）で表される構成単位が複数（ｍ個）存在する。複数存在する（Q^1－L^{11}－Ａ－L^{21}）で表される構成単位の少なくとも１つにおいて、L^{21}が単結合であってＡが上記群から選ばれる連結基を表す場合、Ａで表される連結基は、Z^1と直接結合する。この場合、Ａが＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表し、結合位置＊においてZ1と結合することが好ましい。上記群から選ばれる連結基の詳細については、先に記載した通りである。

[0089] Z^1は、ｍ価の連結基を表す。ｍは、２～６の範囲の整数であるため、Z^1は、２～６価の連結基である。２～３価の連結基であることが好ましく、２価の連結基であることがさらに好ましい。Z^1としては、直鎖、分岐または環状の脂肪族基および芳香族基の少なくとも１つを含む基であることが好ましく、鎖状または環状の脂肪族基および芳香族基の少なくとも１つを含む基であることがより好ましい。

Z^1は、直鎖、分岐または環状の脂肪族基および芳香族基の少なくとも１つのみからなっていてもよいし、これらの基と、酸素原子、直鎖または分岐のアルキレン基の１つ以上との組み合わせであることも好ましい。Z^1として含まれる脂肪族基は飽和脂肪族基であることが好ましい。

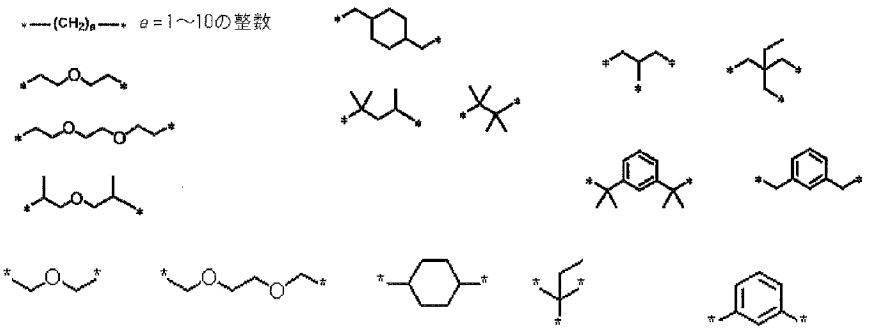
分岐または環状の脂肪族基および芳香族基の少なくとも１種を含む基とすることにより、剛直な構造となり、硬度が向上する傾向にある。Z^1を構成する炭素数は３～２０が好ましく、４～１５がより好ましい。

Z^1は、置換基を有していてもよく、置換基の具体例としては、上述の置換基群Ｔが挙げられる。Z^1が環状の脂肪族基を含む場合、環状の脂肪族基は置換基を有することが好ましい。一方、Z^1が芳香族基を含む場合、芳香族基は置換基を有さないことが好ましい。

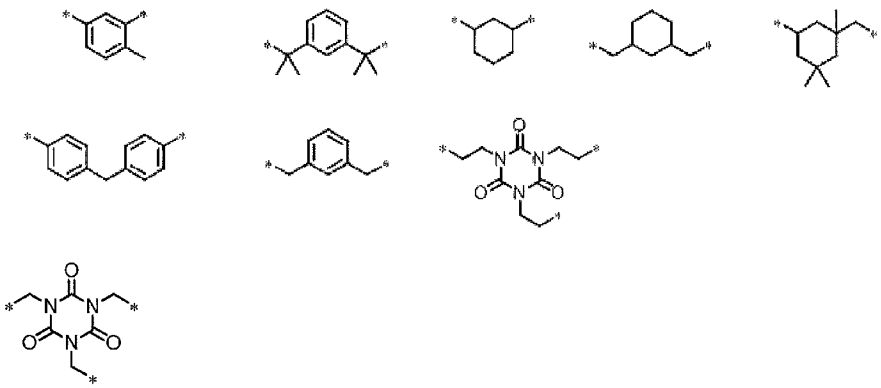
[0090] Z^1は、具体的には、以下に例示される連結基であることが好ましい。なお、＊はL^{21}に結合（L^{21}が単結合を表す場合にはＡに直結）する位置を表す。

[0091]

[化11]



[化12]



[0092] Z[1]は、一態様では、環状構造を含むことが好ましく、環状の脂肪族基および芳香族基の少なくとも１種を含む基であることがより好ましい。Z[1]に含まれる環状構造としては、置換基を有してもよいシクロヘキサン環および置換基を有してもよいベンゼン環、またはこれらが連結基（好ましくは炭素数１～３のアルキレン基）を介して結合した基が好ましい。より好ましくは、置換基を有してもよいシクロヘキシレン基または置換基を有してもよいフェニレン基、または置換基を有してもよいキシリレン基である。Z[1]に含まれる環状構造としてより一層好ましくは、炭素数１～３のアルキル基、－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－で表される２価の連結基および－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ－で表される２価の連結基からなる群から選ばれる１つ以上を置換基として有するシクロヘキサン環、または炭素数１～３のアルキル基、－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－で表される２価の連結基および－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ－で表される２価の連結基からなる群から選ばれる１つ以上を置換基として有する

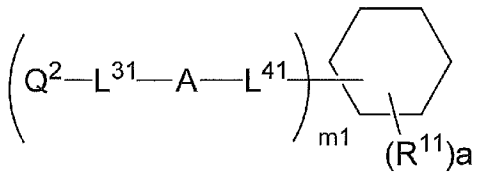
ベンゼン環である。かかる態様では、一般式Ａ－１で表される化合物の両末端基の一方または両方に環状構造を含んでいることも好ましく、含まないことも好ましい。

また、Z^1は、他の一態様では、直鎖脂肪族基が好ましく、アルキレン基であることがより好ましく、Z^1がアルキレン基であり、一般式Ａ－１で表される化合物の両末端基の少なくとも一方が環状構造を含まないことがより好ましく、Z^1がアルキレン基であり、一般式Ａ－１で表される化合物の両末端基のいずれも環状構造を含まないことがさらに好ましい。

[0093] 一般式Ａ－１で表される化合物の好ましい態様としては、下記一般式Ａ－２で表される化合物を挙げることができる。

[0094] [化13]

一般式Ａ－２



[0095] 一般式Ａ－２中、Q^2は置換基を表し、L^{31}およびL^{41}は、それぞれ独立に単結合、または、アルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－ＮＲ^1－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかもしくはこれらの２種以上の組み合わせからなる基を表す。R^1は、水素原子または置換基を表す。Ａは、単結合、＊－Ｘ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、または＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表し、＊はL^{41}との結合位置を表す。R^{11}は炭素数１～３のアルキル基を表す。ａは、０～１０の範囲の整数を表し、ａが１以上の場合、複数存在するR^{11}は、互いに同一であっても異なっていてもよい。ｍ１は、２または３を表し、複数存在するQ^2、L^{31}、L^{41}およびＡは、それぞれ、互いに同一でも異なっていてもよい。ただし少なくとも１つのＡは、＊－Ｘ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－または＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表す。複数存在するQ^2の少なくとも１つは上述の極性基を表すか、または上述の極性基に含まれる末端基を表す。Ａが＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表し、Ｘが－ＮＲ－を表し、L^{31}が単結合を表し、かつQ^2が環

状構造を含む場合、Q^2に含まれる環状構造は、－ＮＲ－中のＲとともに形成された環状構造であってもよい。

[0096] Q^2は、置換基を表し、複数存在するQ^2の少なくとも１つは上述の極性基を表す。Q^2は、一般式Ａ－１中のQ^1と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0097] L^{31}、L^{41}は、それぞれ独立に一般式Ａ－１中のL^{11}、L^{21}と同義であり、好ましい範囲も同様である。

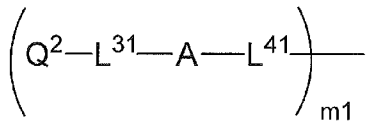
[0098] R^{11}は炭素数１～３のアルキル基を表し、メチル基、エチル基、１－プロピル基、２－プロピル基などが挙げられる。R^{11}は好ましくは、メチル基である。

[0099] ｍ１は、２または３を表し、２が好ましい。ａは、０～１０の整数を表し、０～５が好ましく、０～３がより好ましく、１～３がさらに好ましい。

[0100] 一般式（Ａ－２）中のシクロヘキサン環における２または３個の側鎖の結合位置の具体例としては下記が挙げられる。

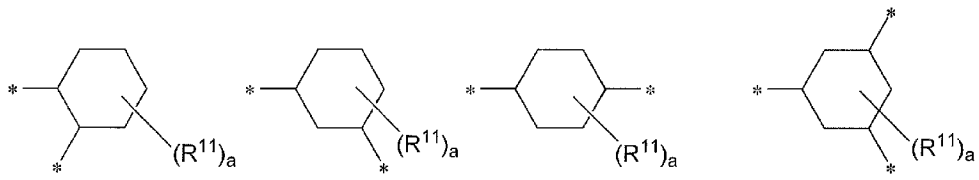
下記の＊は

[化14]



に結合する位置である。

[化15]

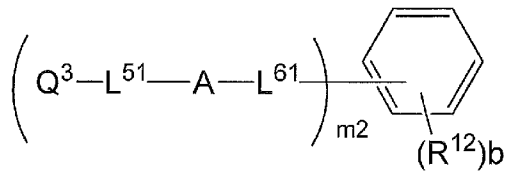


[0101] 一般式Ａ－１で表される化合物の好ましい態様としては、下記一般式（Ａ－３）で表される化合物を挙げることもできる。

[0102]

[化16]

一般式Ａ－３



[0103] 一般式Ａ－３中、Q^3は置換基を表し、L^{51}およびL^{61}は、それぞれ独立に単結合、または、アルキレン基、－Ｏ－、－ＮＲ^1－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかもしくはこれらの２種以上の組み合わせからなる基を表す。R^1は、水素原子または置換基を表す。Ａは、単結合、＊－Ｘ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、または＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表し、＊はL^{61}との結合位置を表す。R^{12}は炭素数１～３のアルキル基を表し、ｂは、０～５の範囲の整数を表す。ｂが１以上の整数の場合、複数存在するR^{12}は互いに同一でも異なっていてもよい。ｍ２は、２または３を表し、複数存在するQ^3、L^{51}、L^{61}およびＡは、それぞれ、互いに同一でも異なっていてもよい。ただし、複数存在するＡの少なくとも１つは、＊－Ｘ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－または＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表し、複数存在するQ^3の少なくとも１つは上述の極性基を表すか、または上述の極性基に含まれる末端基を表す。

[0104] Q^3は、置換基を表し、複数存在するQ^3の少なくとも１つは上述の極性基を含む。Q^3は、一般式Ａ－１中のQ^1と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0105] L^{51}、L^{61}は、それぞれ独立に一般式Ａ－１中のL^{11}、L^{21}と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0106] R^{12}は炭素数１～３のアルキル基を表し、メチル基、エチル基、１－プロピル基、２－プロピル基などが挙げられる。R^{12}は好ましくは、メチル基である。

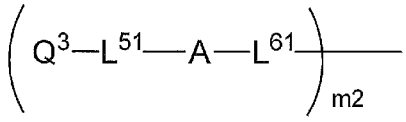
[0107] ｍ２は、２または３を表し、２が好ましい。ｂは、０～５の整数を表し、０～３がより好ましく、０が特に好ましい。

[0108] 一般式Ａ－３中のベンゼン環における２または３個の側鎖の結合位置の具

体例としては下記が挙げられる。

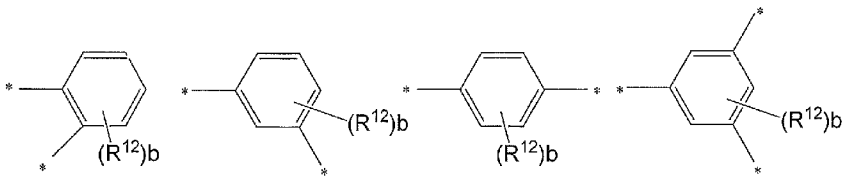
下記の＊は

[化17]



に結合する位置である。

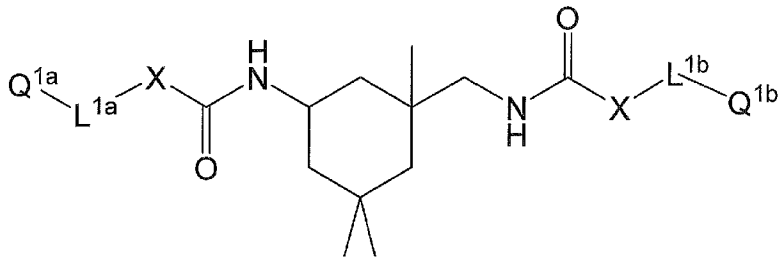
[化18]



[0109] 一般式Ａ－２で表される化合物の好ましい態様としては、下記一般式Ａ－４で表される化合物を挙げることができ、一般式Ａ－３で表される化合物の好ましい態様としては、下記一般式Ａ－５で表される化合物を挙げることができる。

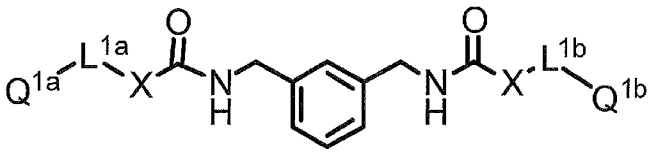
[0110] [化19]

一般式Ａ－４



[0111] [化20]

一般式（Ａ－５）



[0112] 一般式Ａ－４、Ａ－５中、L^{1a}およびL^{1b}は、それぞれ独立に単結合、また

はアルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかまたはこれらの２つ以上の組み合わせからなる基を表す。Ｘは、－Ｏ－または－ＮＲ－を表し、Ｒは水素原子または置換基を表す。複数存在するＸは同一であっても異なっていてもよい。Q^{1a}およびQ^{1b}は、それぞれ独立にシアノ基、ヒドロキシル基、スクシンイミド基、ヘキサヒドロフタルイミド基、メトキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルアミノカルボニルオキシ基、アルキルアミノカルボニルアミノ基、アルキル基、フェニル基、もしくはベンジル基を表すか、または隣り合うL^{1a}またはL^{1b}が単結合を表し、かつＸが－ＮＲ－を表す場合に－ＮＲ－中のＲとともに形成されたモルホリノ基を表す。ただし、Q^{1a}およびQ^{1b}の少なくとも一方は上述の極性基を表すか、または上述の極性基に含まれる末端基を表す。

[0113] L^{1a}およびL^{1b}は、それぞれ独立に単結合、またはアルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかまたはこれらの２つ以上の組み合わせからなる基を表す。アルキレン基については、先に一般式ＡのL^{1}、L^{2}に含まれるアルキレン基について記載した通りである。また、L^{1a}、L^{1b}で表される基は、主鎖部分の炭素数が１～１０の範囲であることが好ましく、１～５の範囲であることがより好ましい。

[0114] Q^{1a}およびQ^{1b}は、それぞれ独立にシアノ基、ヒドロキシル基、スクシンイミド基、ヘキサヒドロフタルイミド基、メトキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルアミノカルボニルオキシ基、アルキルアミノカルボニルアミノ基、アルキル基、フェニル基、もしくはベンジル基を表すか、または上述のモルホリノ基を表す。ただし、少なくとも一方は上述の極性基を表すか、または上述の極性基に含まれる末端基を表す。Q^{1a}、Q^{1b}の好ましい組み合わせとしては、下記組み合わせを挙げることができる。

（組み合わせ１）シアノ基・シアノ基

（組み合わせ２）スクシンイミド基・スクシンイミド基

（組み合わせ３）ヘキサヒドロフタルイミド基・ヘキサヒドロフタルイミド基

（組み合わせ４）シアノ基・フェニル基

（組み合わせ５）メトキシカルボニル基・フェニル基

（組み合わせ６）ヒドロキシル基・ヒドロキシル基

（組み合わせ７）モルホリノ基・シアノ基

（組み合わせ８）アルコキシカルボニルアミノ基・アルコキシカルボニルアミノ基

（組み合わせ９）アルコキシカルボニルアミノ基・アミノカルボニルオキシ基

（組み合わせ１０）アルコキシカルボニルアミノ基・アルキル基

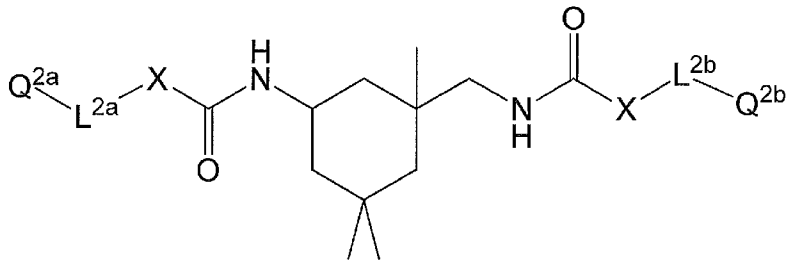
（組み合わせ１１）アミノカルボニルオキシ基・アルキル基

[0115] Ｘは、一般式Ａ－１中のＸと同義であって、好ましい範囲も同様である。

[0116] 一般式Ａ－４で表される化合物の好ましい態様の例としては、下記一般式Ａ－６で表される化合物を挙げることができ、一般式Ａ－５で表される化合物の好ましい態様の例としては、下記一般式Ａ－７で表される化合物および下記一般式Ａ－８で表される化合物を挙げることができる。

[0117] [化21]

一般式Ａ－６

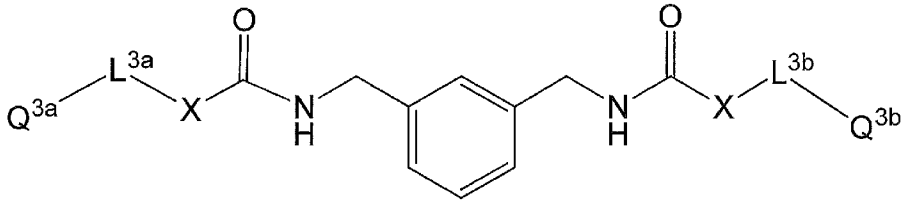


[0118] 一般式Ａ－６中、Q^{2a}およびQ^{2b}は、それぞれ独立に、シアノ基、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、１－プロポキシカルボニルアミノ基、２－プロポキシカルボニルアミノ基、メチルアミノカルボニルオキシ基、エチルアミノカルボニルオキシ基、１－プロピルアミノカルボニルオキシ基、２－プロピルアミノカルボニルオキシ基、アルキル基、フェニル基、またはベンジル基を表し、少なくとも一方はシアノ基、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、１－プロポキシカルボニ

ルアミノ基、２－プロポキシカルボニルアミノ基、メチルアミノカルボニルオキシ基、エチルアミノカルボニルオキシ基、１－プロピルアミノカルボニルオキシ基、または２－プロピルアミノカルボニルオキシ基を表す。好ましくは、Q^{2a}およびQ^{2b}がいずれもシアノ基を表す。L^{2a}およびL^{2b}は、それぞれ独立に単結合、またはアルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかまたはこれらの２つ以上の組み合わせからなる基を表す。Ｘは、－Ｏ－または－ＮＲ^{1}－を表し、R^{1}は水素原子または置換基を表す。複数存在するＸは同一であっても異なっていてもよい

[0119] [化22]

一般式Ａ－７



[0120] 一般式Ａ－７中、Q^{3a}およびQ^{3b}は、一方がシアノ基、スクシンイミド基、またはヘキサヒドロフタルイミド基を表し、他方がアルキル基、フェニル基、またはベンジル基を表す。

好ましい一態様では、Q^{3a}およびQ^{3b}の一方がシアノ基を表し、他方がフェニル基を表す。

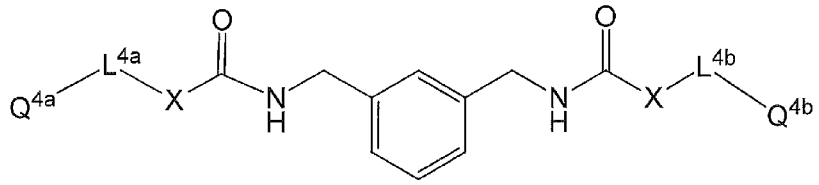
また、他の一態様では、一般式Ａ－７で表される化合物は、Q^{3a}およびQ^{3b}がともにシアノ基を含まないことが好ましい。例えば、Q^{3a}およびQ^{3b}の一方がシアノ基置換アルキル基である場合、他方はスクシンイミド基、またはヘキサヒドロフタルイミド基であることが好ましい。また、Q^{3a}およびQ^{3b}の一方がシアノ基である場合、他方はフェニル基またはベンジル基であることが好ましい。

上記アルキル基は、一態様では無置換アルキル基であり、他の一態様では置換アルキル基である。置換アルキル基としては、例えば、ベンゾイルアルキル基等のアリールカルボニルアルキル基、フェニルオキシアルキル基等のアリールオキシアルキル基等を挙げることができる。

L^{3a}およびL^{3b}は、それぞれ独立に単結合、またはアルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかまたはこれらの２つ以上の組み合わせからなる基を表す。Ｘは、－Ｏ－または－ＮＲ－を表し、Ｒは水素原子または置換基を表す；複数存在するＸは同一であっても異なっていてもよい。

[0121] [化23]

一般式Ａ－８



[0122] 一般式Ａ－８中、Q^{4a}およびQ^{4b}は、それぞれ独立に、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、１－プロポキシカルボニルアミノ基、２－プロポキシカルボニルアミノ基メチルアミノカルボニルオキシ基、エチルアミノカルボニルオキシ基、１－プロピルアミノカルボニルオキシ基、２－プロピルアミノカルボニルオキシ基アルキル基、フェニル基、またはベンジル基を表し、少なくとも一方はメトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、１－プロポキシカルボニルアミノ基、２－プロポキシカルボニルアミノ基、メチルアミノカルボニルオキシ基、エチルアミノカルボニルオキシ基、１－プロピルアミノカルボニルオキシ基、または２－プロピルアミノカルボニルオキシ基を表す。L^{4a}およびL^{4b}は、それぞれ独立に、単結合、またはアルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかまたはこれらの２つ以上の組み合わせからなる基を表す。Ｘは、－Ｏ－または－ＮＲ－を表し、Ｒは水素原子または置換基を表す。複数存在するＸは同一であっても異なっていてもよい。

[0123] 一般式Ａ－６、Ａ－７、Ａ－８中のL^{2a}、L^{2b}、L^{3a}、L^{3b}、L^{4a}、L^{4b}は、それぞれ一般式Ａ－４、Ａ－５中のL^{1a}、L^{1b}と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0124] 一般式Ａ－６、Ａ－７、Ａ－８中のＸは、一般式Ａ－１中のＸと同義であって、好ましい範囲も同様である。

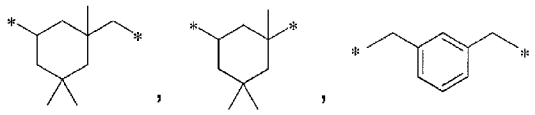
[0125] また、一般式Ａ－１で表される化合物の好ましい態様の例としては、下記一般式Ａ－９で表される化合物を挙げることもできる。

[0126] 一般式Ａ－９：

$Q^{100}-(L^{100}-A^{100})_{m1}-Q^{101}$

[0127] 一般式Ａ－９中、L^{100}は、単結合、アルキレン基、

[化24]



のいずれかを表し、＊は一般式Ａ－９で表される化合物を構成する他の構造との結合位置を表す。複数存在するL^{100}の１つ以上は単結合以外の基を表す。Q^{100}およびQ^{101}は、それぞれ独立に、アルキル基、ヒドロキシル基、またはシアノ基を表す。A^{100}は、＊－Ｘ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－または＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表し、＊はL^{100}との結合位置を表す。Ｘは－Ｏ－または－ＮＲ－を表し、Ｒは水素原子または置換基を表す。ｍ１は２～６の範囲の整数を表す。

[0128] 複数存在するL^{100}およびA^{100}は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

[0129] 一般式Ａ－９中のL^{100}で表されるアルキレン基については、一般式ＡのL^{1}、L^{2}で表されるアルキレン基について先に記載した通りである。

一般式Ａ－９中のQ^{100}、Q^{101}で表されるアルキル基は、炭素数１～３のアルキル基が好ましい。

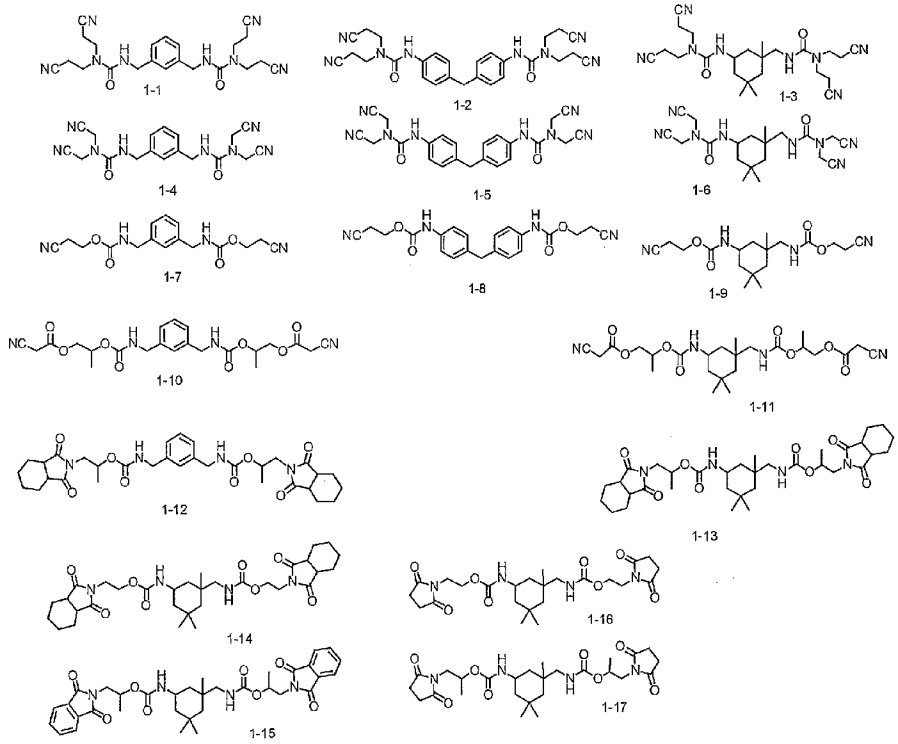
[0130] 一般式Ａ－９中のＸは、一般式Ａ－１中のＸと同義であって、好ましい範囲も同様である。

[0131] 以上説明した化合物は、Ｕ＝［（分子量）／（一分子中に含まれるＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－で表される２価の連結基および－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ－で表され、Ｒが水素原子または置換基を表す２価の連結基からなる群から

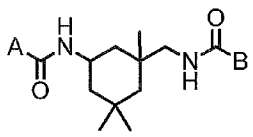
選ばれる連結基の個数）］として求められる当量Ｕが５１５以下である。当量Ｕの好ましい範囲については、先に記載した通りである。

[0132] 以下、上記化合物の中で、本発明において好ましく用いられる化合物を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0133] [化25]



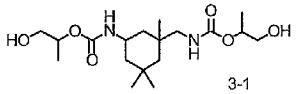
[0134] [表1]



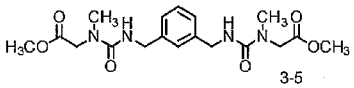
化合物番号	A	B	化合物番号	A	B
2-1-A	*-OCH_2CH_2OPh	*-$N(CH_3)CH_2COOCH_3$	2-1-B	*-$N(CH_3)CH_2COOCH_3$	*-OCH_2CH_2OPh
2-2-A	*-OCH_2CH_2OPh	*-$N(CH_2CH_2CN)_2$	2-2-B	*-$N(CH_2CH_2CN)_2$	*-OCH_2CH_2OPh
2-3-A	*-OCH_2CH_2OPh	*-$N(CH_2CN)_2$	2-3-B	*-$N(CH_2CN)_2$	*-OCH_2CH_2OPh
2-4-A	*-OCH_2CH_2CN	*-$N(CH_2CH_2CN)_2$	2-4-B	*-$N(CH_2CH_2CN)_2$	*-OCH_2CH_2CN
2-5-A	*-OCH_2CH_2CN	*-$N(CH_2CN)_2$	2-5-B	*-$N(CH_2CN)_2$	*-OCH_2CH_2CN
2-6-A	*-OCH_2CH_2OPh	*-OCH_2CH_2CN	2-6-B	*-OCH_2CH_2CN	*-OCH_2CH_2OPh

（表中、Ph：フェニル基、＊：結合位置）

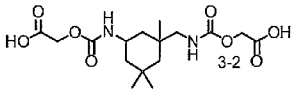
[0135] [化26-1]



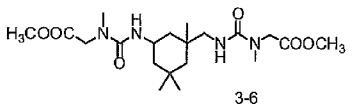
3-1



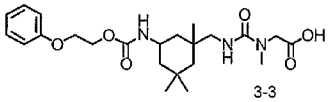
3-5



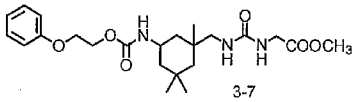
3-2



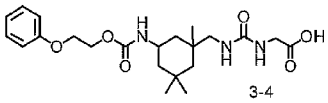
3-6



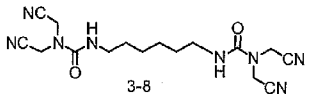
3-3



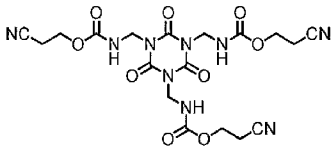
3-7



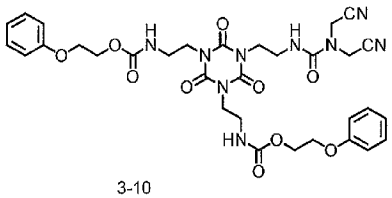
3-4



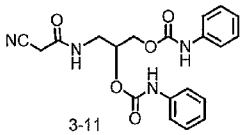
3-8



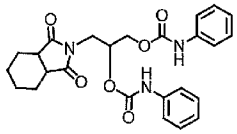
3-9



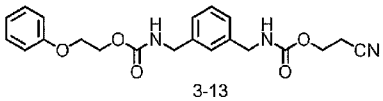
3-10



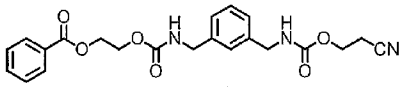
3-11



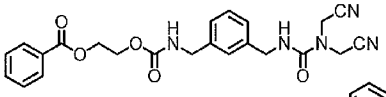
3-12



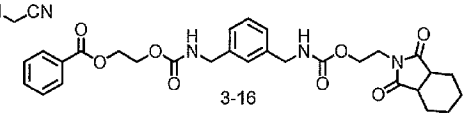
3-13



3-14

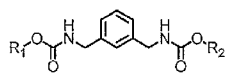


3-15

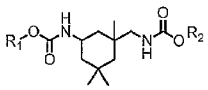


3-16

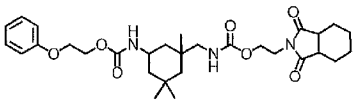
[化26-2]



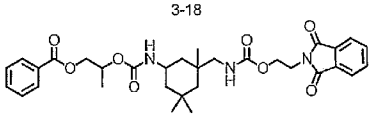
3-17 R_1, R_2 = $-CH_2CH_2OPh$, $-CH_2CH_2CN$ の混合物



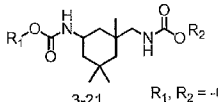
3-20 R_1, R_2 = $-CH_2CH_2OPh$, $-CH_2CH_2CN$ の混合物



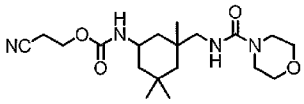
3-18



3-19



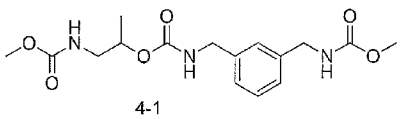
3-21 R_1, R_2 = $-CH_2CH_2OPh$, $—CH_2CH_2—$ の混合物



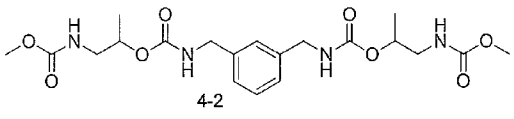
3-22

[0136]

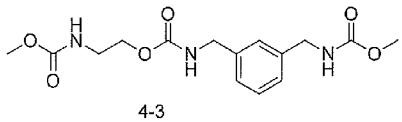
[化27]



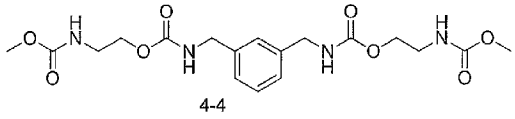
4-1



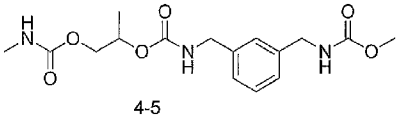
4-2



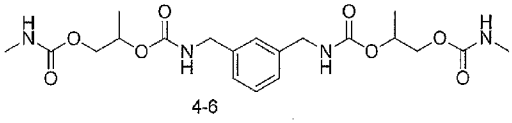
4-3



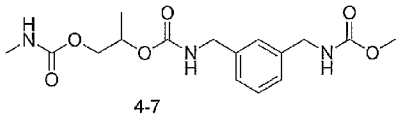
4-4



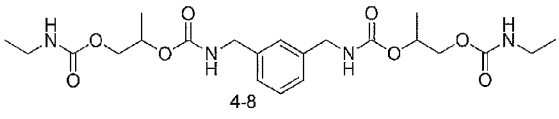
4-5



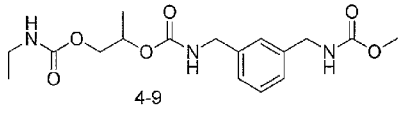
4-6



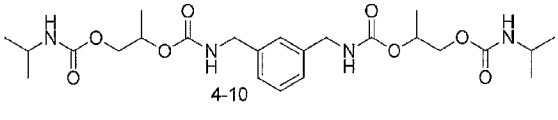
4-7



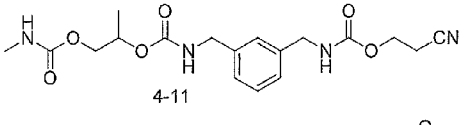
4-8



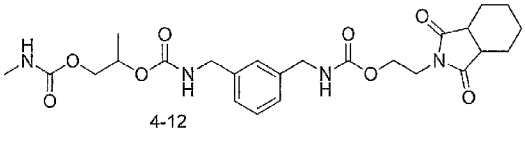
4-9



4-10



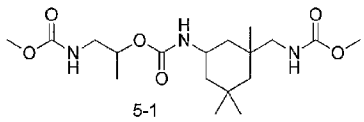
4-11



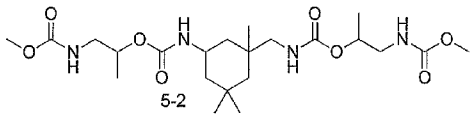
4-12

[0137]

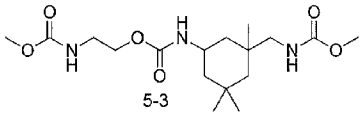
[化28]



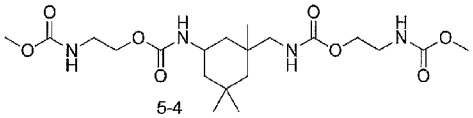
5-1



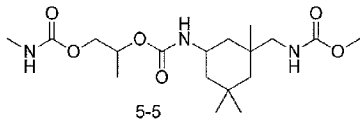
5-2



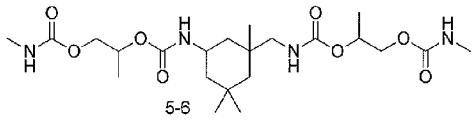
5-3



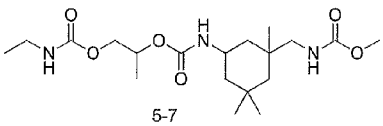
5-4



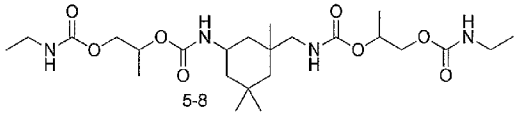
5-5



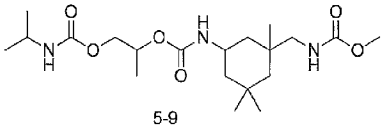
5-6



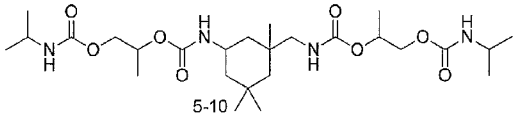
5-7



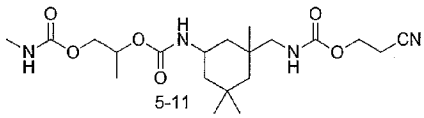
5-8



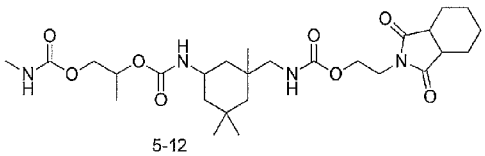
5-9



5-10



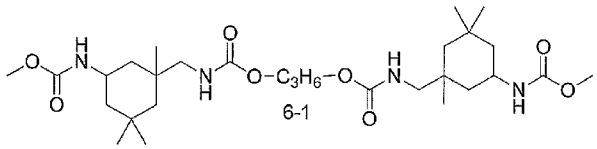
5-11



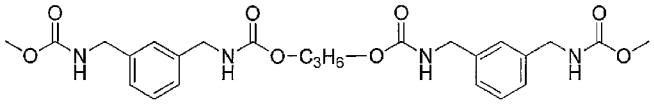
5-12

[0138]

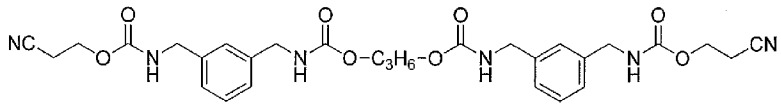
[化29]



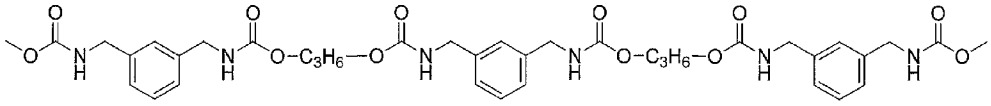
6-1



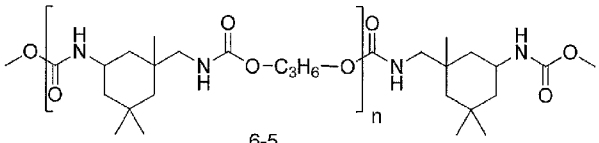
6-2



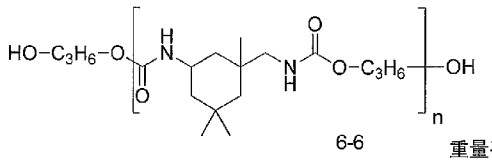
6-3



6-4



6-5 重量平均分子量(Mw)1407の混合物



6-6 重量平均分子量(Mw):1271の混合物

（例示化合物６－１～６－６において、－C_3H_6－とは、－ＣＨ（CH_3）－ＣH_2－または－CH_2－ＣＨ（CH_3）－である。）

[0139] 上記化合物は既知の方法により製造することができる。例えば、アルキルまたはアリールイソシアネートへのアルコールまたはアミンの付加反応などにより得ることができる。

アルキルまたはアリールイソシアネートへのアルコールまたはアミンの付加反応の際、触媒を用いることも好ましく、触媒として、アミン類、亜鉛、スズなどの金属有機酸塩もしくは金属キレート化合物、亜鉛、スズ、ビスマスなどの有機金属化合物などの従来公知のウレタン化触媒を使用できる。ウレタン化触媒としては、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズ

ジアセテートなどが好ましく用いられる。

なお上記化合物の合成時、－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－で表される２価の連結基を導入するための成分と、－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ－で表される２価の連結基を導入するための成分とを併用すると、上記２種の連結基の一方のみ含む構造（いわゆる対称構造）と、両方を含む構造（いわゆる非対称構造）が得られることがある。また、非対称構造として、含まれる上記連結基の数がそれぞれ異なる化合物の混合物が得られることもある。本発明では、対称構造化合物と非対称構造化合物との混合物、または含まれる上記連結基の数がそれぞれ異なる化合物の混合物の状態で、セルロースアシレートフィルム製造のために用いることも可能である。または、混合物から目的の構造の化合物を公知の方法で精製し、単品として用いることもできる。

[0140] 上記化合物の合成のためには、多価のイソシアネート（ジイソシアネート、トリイソシアネート、など）と一価のアルコールの組み合わせ、および、多価アルコールと一価のイソシアネートの組み合わせ、多価のイソシアネート（ジイソシアネート、トリイソシアネート、など）と一価のアミンの組み合わせ、多価アミンと一価のイソシアネートの組み合わせ、および、アミノアルコールと一価のイソシアネートの組み合わせのいずれも好ましく用いることができる。

[0141] 多価のイソシアネート成分の例としては、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、等の脂肪族ジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、トリレンジイイソシアネート、ｐ・ｐ’－ジフェニルメタンジイソシアネート、１，５－ナフチレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、およびｍ－キシリレンジイソシアネートなどが挙げられるが、これらに制限されるものではない。これらのうち、光着色の抑制の観点から、脂肪族ジイソシアネート、共役系が切断されているｍ－キシリレンジイソシアネートが好ましい。

一価のイソシアネート成分の例としては、フェニルイソシアネート、ベン

ジルイソシアネート、ブチルイソシアネートなどが挙げられるが、これらに制限されるものではない。

多価アルコールの例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン等を挙げることができる。

[0142] 一価のアルコールの例としては、シアノエタノール、２－ヒドロキシルエチルスクシンイミド、２－ヒドロキシルエチルフタルイミドなどが挙げられる。また、アルコール成分として、芳香環を含むことも好ましく、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、フェノキシエタノールなどが挙げられる。

[0143] 多価アミンの例としては、エチレンジアミン、キシリレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン等を挙げることができる。

[0144] 一価のアミンの例としては、イミノジアセトニトリル、イミノジプロピオニトリル、グリシン、Ｎ－メチルグリシンなどが挙げられる。また、ベンジルアミン、シクロヘキシルアミン、モルホリン、ピペリジン等を用いることもできる。

[0145] アミノアルコールの例としては、２－アミノエタノール、１－アミノ－２－プロパノールなどが挙げられる。

[0146] 上記化合物の全体の親水性の程度はＣｌｏｇＰ値として表すことができる。ＣｌｏｇＰについては、前述の通りである。上記化合物のＣｌｏｇＰとしては、－１．０～１２．０が好ましく、０．０～１０．０がより好ましく、１．０～８．０がさらに好ましい。

また、上記化合物の融点は、－５０～２５０℃であることが好ましく、－３０～２００℃であることがより好ましい。このような範囲とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される傾向にある。

融点の測定方法としては、特に制限はなく、公知の方法の中から適宜選択することができるが、例えば、微量融点測定装置などを用いて測定する方法が挙げられる。

[0147] （セルロースアシレート）

セルロースアシレートの置換度は、セルロースの構成単位（（β）１，４－グリコシド結合しているグルコース）に存在している、３つのヒドロキシル基がアシル化されている割合を意味する。置換度（アシル化度）は、セルロースの構成単位質量当りの結合脂肪酸量を測定して算出することができる。本発明において、セルロース体の置換度はセルロース体を重水素置換されたジメチルスルフォキシド等の溶剤に溶解して^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルを測定し、アシル基中のカルボニル炭素のピーク強度比から求めることにより算出することができる。セルロースアシレートの残存ヒドロキシル基をセルロースアシレート自身が有するアシル基とは異なる他のアシル基に置換したのち、^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定により求めることができる。測定方法の詳細については、手塚他（Ｃａｒｂｏｈｙｄｒａｔｅ．Ｒｅｓ．，２７３（１９９５）８３－９１）に記載がある。

[0148] 本発明で使用するセルロースアシレートの置換度は、１．５以上３．０以下であることが好ましく、２．００～２．９７であることがより好ましく、２．５０以上２．９７未満であることがさらに好ましく、２．７０～２．９５であることが特に好ましい。

[0149] また、セルロースアシレートのアシル基としてアセチル基のみを用いたセルロースアセテートにおいては、置換度は、上記化合物による表面硬度改善効果が大きい点で、２．０以上３．０以下であることが好ましく、２．３～３．０であることがより好ましく、２．６０～３．０であることがさらに好ましく、２．６～２．９７であることがさらに好ましく、２．７０～２．９５で特に好ましい。

本発明に用いることができるセルロースアシレートのアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基が特に好ましく、アセチル基がよ

り特に好ましい。

[0150] ２種類以上のアシル基からなる混合脂肪酸エステルも本発明においてセルロースアシレートとして好ましく用いることができる。この場合も、アシル基としてはアセチル基と炭素数が３～４のアシル基が好ましい。また、混合脂肪酸エステルを用いる場合、アシル基としてアセチル基を含む場合の置換度は２．５未満が好ましく、１．９未満がさらに好ましい。一方、炭素数が３～４のアシル基を含む場合の置換度は０．１～１．５であることが好ましく、０．２～１．２であることがより好ましく、０．５～１．１であることが特に好ましい。

本発明においては、置換基および／または置換度の異なる２種のセルロースアシレートを併用、混合して用いてもよいし、後述の共流延法などにより、異なるセルロースアシレートからなる複数層からなるフィルムを形成してもよい。

[0151] さらに特開２００８－２０８９６号公報の段落００２３～００３８に記載の脂肪酸アシル基と置換もしくは無置換の芳香族アシル基とを有する混合酸エステルも本発明に好まく用いることができる。

[0152] 本発明で用いられるセルロースアシレートは、２５０～８００の質量平均重合度を有することが好ましく、３００～６００の質量平均重合度を有することがさらに好ましい。また本発明で用いられるセルロースアシレートは、４００００～２３００００の数平均分子量を有することが好ましく、６００００～２３００００の数平均分子量を有することがさらに好ましく、７５０００～２００００の数平均分子量を有することが最も好ましい。

[0153] 本発明で用いられるセルロースアシレートは、アシル化剤として酸無水物や酸塩化物を用いて合成できる。上記アシル化剤が酸無水物である場合は、反応溶媒として有機酸（例えば、酢酸）や塩化メチレンが使用される。また、触媒として、硫酸のようなプロトン性触媒を用いることができる。アシル化剤が酸塩化物である場合は、触媒として塩基性化合物を用いることができる。工業的に最も一般的な合成方法では、セルロースをアセチル基および他

のアシル基に対応する有機酸（酢酸、プロピオン酸、酪酸）またはそれらの酸無水物（無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸）を含む混合有機酸成分でエステル化してセルロースアシレートを合成する。

[0154] 以上の方法においては、綿花リンターや木材パルプのようなセルロースは、酢酸のような有機酸で活性化処理した後、硫酸触媒の存在下で、上記のような有機酸成分の混合液を用いてエステル化する場合が多い。有機酸無水物成分は、一般にセルロース中に存在するヒドロキシル基の量に対して過剰量で使用する。このエステル化処理では、エステル化反応に加えてセルロース主鎖（β）１，４－グリコシド結合）の加水分解反応（解重合反応）が進行する。主鎖の加水分解反応が進むとセルロースアシレートの重合度が低下し、製造するセルロースアシレートフィルムの物性が低下する。そのため、反応温度のような反応条件は、得られるセルロースアシレートの重合度や分子量を考慮して決定することが好ましい。

[0155] 添加量

一般式Ａで表される化合物の添加量は特に限定されないが、セルロースアシレート１００質量部に対して、１～５０質量部であることが好ましく、２～３０質量部であることがより好ましく、２～２０質量部であることがさらに好ましく、４～１５質量部であることが特に好ましい。なお、上記化合物は２種以上添加してもよい。２種類以上添加する場合も、添加量の具体例および好ましい範囲は、上記と同一である。

[0156] 本発明のセルロースアシレートフィルムは、セルロースアシレートおよび上記化合物に加え、他の添加剤を含んでいても良い。これらの添加剤としては、公知の可塑剤、有機酸、色素、ポリマー、レターデーション調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、マット剤などが例示される。これらの記載は、特開２０１２－１５５２８７号公報の段落番号００６２～００９７の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。これらの合計配合量はセルロースアシレートの５０質量％以下であることが好ましく、３０質量％以下であることがより好ましい。

[0157] ＜セルロースアシレートフィルムの製造方法＞

本発明のセルロースアシレートフィルムの製造方法は、特に限定されるものではないが、溶融製膜法または溶液製膜法（ソルベントキャスト法）により製造することが好ましく、溶液製膜法（ソルベントキャスト法）による製造がより好ましい。ソルベントキャスト法を利用したセルロースアシレートフィルムの製造例については、米国特許第２，３３６，３１０号、同第２，３６７，６０３号、同第２，４９２，０７８号、同第２，４９２，９７７号、同第２，４９２，９７８号、同第２，６０７，７０４号、同第２，７３９，０６９号および同第２，７３９，０７０号の各明細書、英国特許第６４０７３１号および同第７３６８９２号の各明細書、並びに特公昭４５－４５５４号、同４９－５６１４号、特開昭６０－１７６８３４号、同６０－２０３４３０号および同６２－１１５０３５号等の各公報を参考にすることができる。また、セルロースアシレートフィルムは、延伸処理が施されていてもよい。延伸処理の方法および条件については、例えば、特開昭６２－１１５０３５号、特開平４－１５２１２５号、同４－２８４２１１号、同４－２９８３１０号、同１１－４８２７１号等の各公報を参考にすることができる。

[0158] （流延方法）

溶液の流延方法としては、調製されたドープを加圧ダイから金属支持体上に均一に押し出す方法、一旦金属支持体上に流延されたドープをブレードで膜厚を調節するドクターブレードによる方法、逆回転するロールで調節するリバースロールコーターによる方法等があり、加圧ダイによる方法が好ましい。加圧ダイにはコートハンガータイプやＴダイタイプ等があるが、いずれも好ましく用いることができる。また、ここで挙げた方法以外にも、従来知られているセルロースアシレート溶液を流延製膜する種々の方法で実施することができ、用いる溶媒の沸点等の違いを考慮して各条件を設定することができる。

[0159] ・共流延

セルロースアシレートフィルムの形成においては、共流延法、逐次流延法

、塗布法などの積層流延法を用いることが好ましく、特に同時共流延法を用いることが、安定製造および生産コスト低減の観点から特に好ましい。

共流延法および逐次流延法により製造する場合には、先ず、各層用のセルロースアセテート溶液（ドープ）を調製する。共流延法（重層同時流延）は、流延用支持体（バンドまたはドラム）の上に、各層（３層あるいはそれ以上でもよい）各々の流延用ドープを別のスリットなどから同時に押出す流延用ギーサからドープを押出して、各層同時に流延し、適当な時期に支持体から剥ぎ取って、乾燥しフィルムを成形する流延法である。共流延ギーサを用い、流延用支持体の上に表層用ドープとコア層用ドープを３層同時に押出して流延することができる。

[0160] 逐次流延法は、流延用支持体の上に先ず第１層用の流延用ドープを流延用ギーサから押出して、流延し、乾燥あるいは乾燥することなく、その上に第２層用の流延用ドープを流延用ギーサから押出して流延する要領で、必要なら第３層以上まで逐次ドープを流延・積層して、適当な時期に支持体から剥ぎ取って乾燥し、セルロースアシレートフィルムを成形する流延法である。塗布法は、一般的には、コア層を溶液製膜法によりフィルム状に成形し、表層に塗布する塗布液を調製し、適当な塗布機を用いて、コア層の片面ずつまたは両面同時に塗布液を塗布・乾燥して積層構造のセルロースアシレートフィルムを成形する方法である。

上述の化合物をこれらの層のいずれか一層以上またはすべての層に含有させることにより、高い表面硬度を有するセルロースアシレートフィルムを得ることができる。

[0161]（延伸処理）

セルロースアシレートフィルムの製造方法では、製膜された延伸する工程を含むことが好ましい。セルロースアシレートフィルムの延伸方向はセルロースアシレートフィルム搬送方向（ＭＤ方向）と搬送方向に直交する方向（ＴＤ方向）のいずれでも好ましいが、セルロースアシレートフィルム搬送方向に直交する方向（ＴＤ方向）であることが、後に続く該セルロースアシレ

ートフィルムを用いた偏光板加工プロセスの観点から特に好ましい。

[0162] ＴＤ方向に延伸する方法は、例えば、特開昭６２－１１５０３５号、特開平４－１５２１２５号、同４－２８４２１１号、同４－２９８３１０号、同１１－４８２７１号などの各公報に記載されている。ＭＤ方向の延伸の場合、例えば、セルロースアシレートフィルムの搬送ローラーの速度を調節して、セルロースアシレートフィルムの剥ぎ取り速度よりもセルロースアシレートフィルムの巻き取り速度の方を速くするとセルロースアシレートフィルムは延伸される。ＴＤ方向の延伸の場合、セルロースアシレートフィルムの巾をテンターで保持しながら搬送して、テンターの巾を徐々に広げることによってもセルロースアシレートフィルムを延伸できる。セルロースアシレートフィルムの乾燥後に、延伸機を用いて延伸すること（好ましくはロング延伸機を用いる一軸延伸）もできる。

[0163] セルロースアシレートフィルムを偏光子の保護膜として使用する場合には、偏光板を斜めから見たときの光漏れを抑制するため、偏光子の透過軸とセルロースアシレートフィルムの面内の遅相軸を平行に配置する必要がある。連続的に製造されるロールフィルム状の偏光子の透過軸は、一般的に、ロールフィルムの幅方向に平行であるので、上記ロールフィルム状の偏光子とロールフィルム状のセルロースアシレートフィルムからなる保護膜を連続的に貼り合せるためには、ロールフィルム状の保護膜の面内遅相軸は、セルロースアシレートフィルムの幅方向に平行であることが必要となる。従ってＴＤ方向により多く延伸することが好ましい。また延伸処理は、製膜工程の途中で行ってもよいし、製膜して巻き取った原反を延伸処理してもよい。

[0164] ＴＤ方向の延伸は５～１００％の延伸が好ましく、より好ましくは５～８０％、特に好ましくは５～４０％延伸を行う。なお、未延伸とは延伸が０％であることを意味する。延伸処理は製膜工程の途中で行ってもよいし、製膜して巻き取った原反を延伸処理してもよい。前者の場合には残留溶剤量を含んだ状態で延伸を行ってもよく、残留溶剤量＝（残存揮発分質量／加熱処理後フィルム質量）×１００％が０．０５～５０％で好ましく延伸することが

できる。残留溶剤量が０．０５～５％の状態で５～８０％延伸を行うことが特に好ましい。

上述の化合物を含有したセルロースアシレートフィルムに延伸処理を施すことで、フィルムの表面硬度をさらに高めることができる。

[0165] ＜セルロースアシレートフィルムの物性＞

表面硬度：

本発明のセルロースアシレートフィルムは、上述の化合物を含有することにより、高い表面硬度を有することができる。セルロースアシレートフィルムの表面硬度は、一般式Ａで表される化合物の種類または含有量によって調整できる。セルロースアシレートフィルムの表面硬度の指標としては、ヌープ硬度を用いることができる。ヌープ硬度は、後述の実施例に示す方法によって測定することができる。

[0166] 弾性率：

セルロースアシレートフィルムは実用上十分な弾性率を示す。弾性率の範囲は特に限定されないが、製造適性およびハンドリング性という観点から１．０～６．０ＧＰａであることが好ましく、２．０～５．０ＧＰａであることがより好ましい。上述の化合物は、セルロースアシレートフィルム中に添加されることにより、セルロースアシレートフィルムを疎水化することで弾性率を向上させる作用があり、その点も本発明における利点である。

[0167] 光弾性係数：

セルロースアシレートフィルムの光弾性係数の絶対値は、好ましくは８．０×１０$^{-12}$m^2／Ｎ以下、より好ましくは６×１０$^{-12}$m^2／Ｎ以下、さらに好ましくは５×１０$^{-12}$m^2／Ｎ以下である。セルロースアシレートフィルムの光弾性係数を小さくすることにより、本発明のセルロースアシレートフィルムを偏光板保護フィルムとして液晶表示装置に組み込んだ際に、高温高湿下におけるムラ発生を抑制できる。光弾性係数は、特に断らない限り、以下の方法により測定し算出するものとする。

光弾性率の下限値は特に限定されないが、０．１×１０$^{-12}$m^2／Ｎ以上であ

ることが実際的である。

[0168] 弾性係数の測定としては、セルロースアシレートフィルムを３．５ｃｍ×１２ｃｍに切り出し、荷重無し、２５０ｇ、５００ｇ、１０００ｇ、１５００ｇのそれぞれの荷重におけるＲｅをエリプソメーター（Ｍ１５０、日本分光（株））で測定し、応力に対するＲｅ変化の直線の傾きから算出することにより光弾性係数を測定する。

[0169] 含水率：

セルロースアシレートフィルムの含水率は一定温湿度における平衡含水率を測定することにより評価することができる。平衡含水率は上記温湿度に２４時間放置した後に、平衡に達した試料の水分量をカールフィッシャー法で測定し、水分量（ｇ）を試料質量（ｇ）で除して算出したものである。

セルロースアシレートフィルムの２５℃相対湿度８０％における含水率は５質量％以下であることが好ましく、４質量％以下がさらに好ましく、３質量％未満がさらに好ましい。セルロースアシレートフィルムの含水率を小さくすることにより、本発明のセルロースアシレートフィルムを偏光板保護フィルムとして液晶表示装置に組み込んだ際に、高温高湿下における液晶表示装置の表示ムラを発生しにくくすることができる。含水率の下限値は特に限定されないが、０．１質量％以上であることが実際的である。

[0170] 透湿度：

セルロースアシレートフィルムの透湿度は、ＪＩＳ　Ｚ０２０８の透湿度試験（カップ法）に準じ、温度４０℃、相対湿度９０％ＲＨの雰囲気中、試料を２４時間に通過する水蒸気の質量を測定し、試料面積１m^2あたりの値に換算することにより評価することができる。

セルロースアシレートフィルムの透湿度は、５００～２０００ｇ／m^2・ｄａｙであることが好ましく、９００～１３００ｇ／m^2・ｄａｙであることがより好ましく、１０００～１２００ｇ／m^2・ｄａｙであることが特に好ましい。

[0171] ヘイズ：

セルロースアシレートフィルムは、ヘイズが１％以下であることが好ましく、０．７％以下であることがより好ましく、０．５％以下であることが特に好ましい。ヘイズを上記上限値以下とすることにより、セルロースアシレートフィルムの透明性がより高くなり、光学フィルムとしてより用いやすくなるという利点がある。ヘイズは、特に断らない限り、下記方法により測定し算出するものとする。ヘイズの下限値は特に限定されないが、０．００１％以上であることが実際的である。

ヘイズは、セルロースアシレートフィルム４０ｍｍ×８０ｍｍを、２５℃、相対湿度６０％の環境下で、ヘイズメーター（ＨＧＭ－２ＤＰ、スガ試験機）を用いて、ＪＩＳ　Ｋ７１３６に従って測定する。

[0172] 膜厚：

セルロースアシレートフィルムの平均膜厚は、用途に応じ適宜定めることができるが、例えば、１０～１００μｍである。セルロースアシレートフィルムの平均膜厚は、ウェブ状のフィルムを作製する際のハンドリング性向上の観点から、１５μｍ以上であることが好ましく、２０μｍ以上であることがより好ましい。また、湿度変化に対応しやすく、光学特性を維持しやすいという観点からは、１００μｍ以下であることが好ましく、８０μｍ以下であることがより好ましく、７０μｍ以下であることがさらに好ましい。

また、セルロースアシレートフィルムが３層以上の積層構造を有する場合、コア層の膜厚は３～７０μｍが好ましく、５～６０μｍがより好ましく、スキン層Ａおよびスキン層Ｂの膜厚は、ともに０．５～２０μｍがより好ましく、０．５～１０μｍが特に好ましく、０．５～３μｍが最も好ましい。コア層とは、３層構造で中心部に位置する層のことをいい、スキン層とは３層構造で外側に位置する層のことをいう。

[0173] 幅：

セルロースアシレートフィルムは、幅が７００～３０００ｍｍであることが好ましく、１０００～２８００ｍｍであることがより好ましく、１３００～２５００ｍｍであることが特に好ましい。

[0174] （鹸化処理）

上記セルロースアシレートフィルムはアルカリ鹸化処理することによりポリビニルアルコールのような偏光子の材料との密着性を付与し、偏光板保護フィルムとして用いることができる。

鹸化の方法については、特開２００７－８６７４８号公報の段落０２１１と段落０２１２に記載される方法を用いることができる。

[0175] 例えば、セルロースアシレートフィルムに対するアルカリ鹸化処理は、フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。上記アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられ、水酸化イオンの濃度は０．１～５．０ｍｏｌ／Ｌの範囲にあることが好ましく、０．５～４．０ｍｏｌ／Ｌの範囲にあることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温～９０℃の範囲にあることが好ましく、４０～７０℃の範囲にあることがさらに好ましい。

[0176] アルカリ鹸化処理の代わりに、特開平６－９４９１５号公報、特開平６－１１８２３２号公報に記載されているような易接着加工を施してもよい。

[0177] ［偏光板］

本発明の偏光板は、上述のセルロースアシレートフィルムと偏光子とを有する。

一態様では、本発明のセルロースアシレートフィルムは保護フィルムとして偏光板に含まれる。この態様にかかる偏光板は、偏光子とその両面を保護する二枚の偏光板保護フィルム（透明フィルム）とを含み、本発明のセルロースアシレートフィルムを少なくとも一方の偏光板保護フィルムとして有する。

本発明のセルロースアシレートフィルムは、特に、上側偏光板１０の視認側の保護フィルムとして好ましく用いられる。図１は、本発明の偏光板と液晶表示装置の位置関係の一態様を示した一例であって、１は本発明のセルロースアシレートフィルムを、２は偏光子を、３は位相差フィルムを、４は液

晶セルをそれぞれ示している。また、図１の上側が視認側になる。

[0178] 図１に例示するとおり、本発明のセルロースアシレートフィルムが用いられない側の偏光板保護フィルムとしては、位相差フィルム３が好ましく用いられるが、かかる位相差フィルムとしては、セルロースアシレートフィルムに各種添加剤を配合したり、延伸して所望の位相差を発現させた位相差フィルムや、支持体の表面に液晶組成物からなる光学異方性層を有する位相差フィルムが例示される。具体的には、特開２００８－２６２１６１号公報の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0179] また、偏光子としては、例えば、ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素溶液中に浸漬して延伸したもの等を用いることができる。ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素溶液中に浸漬して延伸した偏光子を用いる場合、接着剤を用いて偏光子の少なくとも一方の面に本発明のセルロースアシレートフィルムの表面処理面を直接貼り合わせることができる。上記接着剤としては、ポリビニルアルコールまたはポリビニルアセタール（例えば、ポリビニルブチラール）の水溶液や、ビニル系ポリマー（例えば、ポリブチルアクリレート）のラテックス、活性エネルギー線の照射または加熱により硬化するエポキシ化合物を含有する硬化性接着剤組成物を用いることができる。特に好ましい接着剤は、完全鹸化ポリビニルアルコールの水溶液である。

[0180] 本発明における偏光板保護フィルムの上記偏光子への貼り合せ方は、偏光子の透過軸と上記偏光板保護フィルムの遅相軸が直交、平行、または４５°となるように貼り合せることが好ましい。遅相軸の測定は、公知の種々の方法で測定することができ、例えば、複屈折計（ＫＯＢＲＡ ＤＨ、王子計測機器（株）製）を用いて行うことができる。 ここで、本発明において角度に関する記載については、本発明が属する技術分野において許容される誤差の範囲を含むものとする。例えば、平行、直交に関する厳密な角度から±１０°未満の範囲内であることを意味し、厳密な角度との誤差は、５°以下が好ましく、３°以下がより好ましい。

偏光子の透過軸と偏光板保護フィルムの遅相軸についての平行とは、偏光

板保護フィルムの主屈折率ｎｘの方向と偏光板の透過軸の方向とが±１０°の角度で交わっていることを意味する。この角度は、５°以内が好ましく、より好ましくは３°以内、さらに好ましくは１°以内、最も好ましくは０．５°以内である。

また、偏光子の透過軸と偏光板保護フィルムの遅相軸についての直交とは、偏光板保護フィルムの主屈折率ｎｘの方向と偏光子の透過軸の方向とが９０°±１０°の角度で交わっていることを意味する。この角度は、９０°±５°が好ましく、より好ましくは９０°±３°、さらに好ましくは９０°±１°、最も好ましくは９０°±０．５°である。ずれが１°以内であれば、偏光板クロスニコル下での偏光度性能が低下しにくく、光抜けが生じにくく好ましい。

[0181] ＜偏光板の機能化＞

本発明の偏光板には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、ディスプレイの視認性向上のための反射防止フィルム、輝度向上フィルムや、ハードコート層、前方散乱層、アンチグレア（防眩）層等の機能層を有する光学フィルムと複合した機能化偏光板としても好ましく使用される。これらの詳細は、特開２０１２－０８２２３５号公報の段落０２２９～０２４２、段落０２４９～０２５０、特開２０１２－２１５８１２公報の段落００８６～０１０３の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0182] ＜ハードコート層＞

セルロースアシレートフィルム上に所望により設けられるハードコート層は、本発明の偏光板に硬度や耐傷性を付与するための層である。例えば、塗布組成物をセルロースアシレートフィルム上に塗布し、硬化させることによって、セルロースアシレートフィルム上にハードコート層を形成することができる。ハードコート層にフィラーや添加剤を加えることで、機械的、電気的、光学的な物理的な性能や撥水・撥油性などの化学的な性能をハードコート層自体に付与することもできる。ハードコート層の厚みは０．１～６μｍの範囲であることが好ましく、３～６μｍの範囲であることがさらに好まし

い。このような範囲の薄いハードコート層を有することで、脆性やカール抑制などの物性改善、軽量化および製造コスト低減がなされたハードコート層を含む偏光板を得ることができる。

[0183] ハードコート層は、硬化性組成物を硬化することで形成することが好ましい。硬化性組成物は液状の塗布組成物として調製されることが好ましい。塗布組成物の一例は、マトリックス形成バインダー用モノマーまたはオリゴマー、ポリマー類および有機溶媒を含有する。この塗布組成物を塗布後に硬化することでハードコート層を形成することができる。硬化には、架橋反応、または重合反応を利用することができる。これらの詳細は、特開２０１２－２１５８１２号公報の段落００８８～０１０１の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0184] ハードコート層の形成に特に好適な硬化性組成物は、後述する実施例にて用いられるように、（メタ）アクリレート系化合物を含有する組成物である。

[0185] 硬化性組成物は、塗布液として調製されることが好ましい。該塗布液は、上述の成分を有機溶媒に溶解および／または分散することで、調製することができる。

[0186] （ハードコート層の性質）

セルロースアシレートフィルム上に形成されるハードコート層は、セルロースアシレートフィルムと高い密着性を有していることが好ましい。上述の化合物を含むセルロースアシレートフィルム上に上記の好適な硬化性組成物で形成されたハードコート層は、その硬化性組成物が上述の化合物と相俟って、セルロースアシレートフィルムとの高い密着性を示すことができる。本発明の偏光板は、このようなセルロースアシレートフィルムとハードコート層とを有することで、光照射等によってもセルロースアシレートフィルムとハードコート層との密着性を維持することができるため、優れた光耐久性を示すことができる。

[0187] ハードコート層は、耐擦傷性に優れることが好ましい。具体的には、耐擦

傷性の指標となる鉛筆硬度試験を実施した場合に、３Ｈ以上を達成することが好ましい。

[0188] ＜液晶表示装置＞

本発明の液晶表示装置は、本発明の偏光板を少なくとも１枚含む。液晶表示装置の詳細は、特開２０１２－０８２２３５号公報の段落０２５１～０２６０の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

実施例

[0189] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

すべての合成した化合物の同定は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ）、ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ－ＭＳ（Matrix -Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectrometry）、およびＬＣ／ＭＳ（Liquid Chromatography/Mass Spectrometry）の１つ以上を用いて行った。また、融点は、微量融点測定装置（ヤナコ製、ＭＰ－５００Ｄ）を用いて測定した。

以下に記載の化合物番号は、先に示した例示化合物の番号である。

[0190] ＜合成例１＞

（化合物１－９の合成）

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた２Ｌの三ツ口フラスコに１０７ｇ（１．５mol）のシアノエタノール、２００ｍｇのｎ－ジブチルスズジアセテートおよび７５０ｍＬの酢酸エチルを量り取り、氷冷下、１６７ｇ（０．７５mol）のイソホロンジイソシアネートの１００ｍＬ酢酸エチル溶液を３０分かけて三ツ口フラスコに滴下した。その後、５０℃で４時間反応させた。反応混合物を濃縮しシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶媒　酢酸エチル／ｎ－ヘキサン）により精製して白色固体として、化合物１－９を１８９ｇ得た（収率７０％）。

ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ－ＭＳ：Ｍ＋Ｎａ；３８７

[0191] ＜合成例２＞

（化合物２－２－Ａと２－２－Ｂの混合物の合成）

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた三ツ口フラスコに、４４．４ｇ（０．２０mol）のイソホロンジイソシアネートと、１５０ｍＬのＴＨＦを量り取り、室温で２４．６ｇ（０．２５mol）のイミノジプロピオニトリルの５０ｍＬ　ＴＨＦ溶液を１０℃以下で滴下した。その後、６０℃で４時間攪拌したのちに、１０ｍｇのｎ－ジブチルスズジアセテートおよび２７．６ｇ（０．２０mol）のフェノキシエタノールを室温にて滴下し、さらに６０℃で４時間反応させた。反応終了後、溶媒を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶媒　酢酸エチル／ｎ－ヘキサン／メタノール）により精製して、化合物２－２－Ａと２－２－Ｂの混合物をガラス状固体として３４ｇ得た（収率３５％）。

ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ－ＭＳ　Ｍ＋Ｎａ：　５０７

[0192] ＜合成例３＞

化合物１－９の合成におけるシアノエタノールを、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）スクシンイミド、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）ヘキサヒドロキシフタルイミド、イミノジプロピオニトリル、イミノジアセトニトリルに変えること以外は合成例１と同様にして、化合物１－１６、１－１４、１－３、１－６を合成した。

[0193] ＜合成例４＞

化合物１－９の合成におけるイソホロンジイソシアネートを、キシリレンジイソシアネートに変えること以外は合成例１と同様にして、化合物１－７を合成した。

[0194] ＜合成例５＞

化合物２－２－Ａと２－２－Ｂの混合物の合成におけるイミノジプロピオニトリルを、イミノジアセトニトリル、メチルグリシンに変えること以外は合成例２と同様にして、化合物２－３－Ａと２－３－Ｂの混合物、および化合物３－７を合成した。

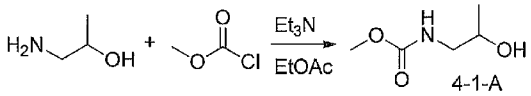
[0195] ＜合成例６＞

原料となる、ジイソシアネート、アルコール、アミンを適宜変えること以外は上記合成例１～５のいずれかと同様にして、化合物１－１１、化合物２－５－Ａと２－５－Ｂの混合物、化合物２－６－Ａと２－６－Ｂの混合物、化合物３－１、化合物３－９、化合物３－１３、化合物３－２０、化合物３－２１、化合物３－２２も合成した。

[0196] ＜合成例７＞

（化合物４－１－Ａの合成）

[0197] [化30]



4-1-A

（Et:エチル基）

[0198] メカニカルスターラー、温度計、滴下ロートをつけた三ツ口フラスコに、７９．５ｇ（１．０６ｍｏｌ）の１－アミノ－２－プロパノール、８０．３ｇ（０．７９ｍｏｌ）のトリエチルアミン、７００ｍｌの酢酸エチルを量り取り、０℃に冷却し、５０ｇ（０．５３ｍｏｌ）のクロロギ酸メチルと５０ｍｌの酢酸エチル混合溶液を滴下した。３０分間撹拌したのちに、４００ｍｌの水と７５ｍｌの濃塩酸を添加し、分液を行った後、２００ｍｌの水を添加し再度分液を行った。有機層を硫酸ナトリウムで脱水処理、ろ過、溶媒濃縮を行い、化合物４－１－Ａを５２．９ｇ得た（収率７５％）。

[0199] （化合物４－１の合成）

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた三ツ口フラスコに、２１．３ｇ（０．１１ｍｏｌ）のメタキシリレンジイソシアネート、０．３６ｇのジブチルスズジラウレート、１１５ｍｌの酢酸エチルを量り取り、０℃に冷却し、１８．１ｇ（０．１４ｍｏｌ）の化合物４－１－Ａを滴下した。室温で３時間撹拌したのちに、２．９ｇのメタノールを添加し、４時間撹拌した。

反応終了後、析出した白色固体をろ過し、シリカゲルカラムクロマトグラフ

ィー（溶媒　酢酸エチル／ｎ－ヘキサン／メタノール）により精製して、白色固体として化合物４－１を２６．３ｇ得た（収率６６％）。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）　δ１．２（ｄ，Ｊ＝７．５Ｈｚ，３Ｈ）、３．５－３．２（ｂｒ，２Ｈ）、３．６（ｓ，３Ｈ）、３．７（ｓ，３Ｈ）、４．４（ｍ，４Ｈ）、５．１－４．８（ｂｒ，４Ｈ）、７．２（ｍ，３Ｈ）、７．３（ｍ，１Ｈ）

ＬＣ／ＭＳ（ＥＳＩ（＋））：　３７６．４[Ｍ＋Ｎａ]

[0200]（化合物４－２の合成）

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた三ツ口フラスコに、３０．１ｇ（０．２３ｍｏｌ）の化合物４－１－Ａ、０．３６ｇのジブチルスズジラウレート、１１５ｍｌの酢酸エチルを量り取り、０℃に冷却し、２１．３ｇ（０．１１ｍｏｌ）のメタキシリレンジイソシアネート、を滴下した。室温で４時間撹拌したのちに、２．０ｇのメタノールを添加し、１時間撹拌した。

反応終了後、析出した白色固体をろ過し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶媒　酢酸エチル／ｎ－ヘキサン／メタノール）により精製して、白色固体として化合物４－２を４６．５ｇ得た（収率９３％）。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）　δ１．２（ｄ，Ｊ＝７．５Ｈｚ，６Ｈ）、３．５－３．２（ｂｒ，４Ｈ）、３．６（ｓ，６Ｈ）、４．３（ｍ，４Ｈ）、５．１－４．９（ｂｒ，４Ｈ）、７．２（ｍ，３Ｈ）、７．３（ｍ，１Ｈ）

ＬＣ／ＭＳ（ＥＳＩ（＋））：　３５５．３[Ｍ＋Ｈ]

[0201]＜合成例８＞

（化合物４－３の合成）

化合物４－１－Ａの合成における１－アミノ－２－プロパノールを、１－アミノエタノールに変えること以外は合成例７における化合物４－１の合成と同様にして、化合物４－３を合成した。

[0202]（化合物４－４の合成）

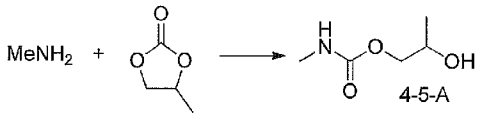
化合物４－１－Ａの合成における１－アミノ－２－プロパノールを、１－

アミノエタノールに変えること以外は合成例７における化合物４－２の合成と同様にして、化合物４－４を合成した。

[0203] ＜合成例９＞

（化合物４－５－Ａの合成）

[0204] [化31]



(Me：メチル基)

[0205] メカニカルスターラー、温度計、滴下ロートをつけた三ツ口フラスコに、５１．０ｇ（０．５０ｍｏｌ）の炭酸プロピレンを量り取り、室温で撹拌しながら６１ｍｌ（０．６０ｍｏｌ）のメチルアミン[４０％メタノール溶液]を滴下した。室温で３時間撹拌したのちに、過剰のメチルアミンを除くため減圧濃縮を行い、無色液体として化合物４－５－Ａを６５．９ｇ得た（収率９９％）。

[0206] （化合物４－５の合成）

化合物４－１の合成における原料化合物４－１－Ａを化合物４－５－Ａに変えること以外は合成例７と同様にして、化合物４－５を合成した。

[0207] （化合物４－６の合成）

化合物４－２の合成における原料化合物４－１－Ａを化合物４－５－Ａに変えること以外は合成例７と同様にして、化合物４－６を合成した（収率６４％）。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６） δ１．２（ｍ，６Ｈ）、２．６（ｓ，６Ｈ）、４．０（ｍ，４Ｈ），４．１（ｄ，Ｊ＝６．３Ｈｚ，４Ｈ）、４．８（ｍ、２Ｈ）、７．０（ｓ，１Ｈ）、７．１（ｍ，４Ｈ）、７．２（ｍ，１Ｈ）、７．８－７．７（ｂｒ，２Ｈ）

ＬＣ／ＭＳ（ＥＳＩ（＋））： ４７７．４[Ｍ＋Ｎａ]

[0208] ＜合成例１０＞

（化合物４－７の合成）

化合物４－５－Ａの合成におけるメチルアミンをエチルアミンに変えること以外は合成例９の化合物４－５の合成と同様にして、化合物４－７を合成した。

[0209] （化合物４－８の合成）

化合物４－５－Ａの合成におけるメチルアミンをエチルアミンに変えること以外は合成例９の化合物４－６の合成と同様にして、化合物４－８を合成した。

[0210] （化合物４－９の合成）

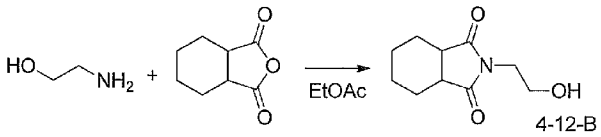
化合物４－５－Ａの合成におけるメチルアミンをイソプロピルアミンに変えること以外は合成例９の化合物４－５の合成と同様にして、化合物４－９を合成した。

[0211] （化合物４－１０）

化合物４－５－Ａの合成におけるメチルアミンをイソプロピルアミンに変えること以外は合成例９の化合物４－６の合成と同様にして、化合物４－１０を合成した。

[0212] （化合物４－１２－Ｂの合成）

[0213] [化32]



[0214] メカニカルスターラー、温度計、滴下ロートをつけた三ツ口フラスコに、５０．０ｇ（０．３２ｍｏｌ）のｃｉｓ－１，２－シクロヘキサンジカルボン酸無水物、３３０ｍＬのトルエンを量り取り、１９．８ｇ（０．３２ｍｏｌ）の２－アミノエタノールを滴下した。１３０℃で３時間撹拌したのちに、室温に冷却した。２００ｍＬの酢酸エチルと２００ｍＬの１規定塩酸を添加し分液を行った後、さらに１Ｌの水と０．５Ｌの飽和食塩水を添加し再度分液を行った。有機層を硫酸ナトリウムで脱水処理、ろ過、溶媒濃縮を行い、化合物４－１２－Ｂを６２．９ｇ得た（収率９８％）。

[0215] ＜合成例１１＞

（化合物４－１１の合成）

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた三ツ口フラスコに、２１．３ｇ（０．１１ｍｏｌ）のメタキシリレンジイソシアネート、０．３６ｇのジブチルスズジラウレート、１１５ｍｌの酢酸エチルを量り取り、０℃に冷却し、１８．６ｇ（０．１４ｍｏｌ）の化合物４－５－Ａを滴下した。室温で３時間撹拌したのちに、７．８ｇ（０．１１ｍｏｌ）のシアノエタノールを添加し、４時間撹拌した。

反応終了後、析出した白色固体をろ過し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶媒　酢酸エチル／ｎ－ヘキサン／メタノール）により精製して、白色固体として化合物４－１１を２９．３ｇ得た（収率６８％）。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６）　δ１．２（ｍ，３Ｈ）、２．６（ｓ，３Ｈ）、２．８（ｍ，２Ｈ）、４．２－４．０（ｍ，８Ｈ），４．８（ｍ，１Ｈ）、７．１－７．０（ｍ，４Ｈ）、７．３－７．２（ｍ，２Ｈ）、７．８－７．７（ｂｒ，１Ｈ）

[0216] （化合物４－１２の合成）

化合物４－１１の合成におけるシアノエタノールを、化合物４－１２－Ｂに変えること以外は同様にして、化合物４－１２を合成した。

[0217] ＜合成例１２＞

（化合物５－１の合成）

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた三ツ口フラスコに、４９．８ｇ（０．２２ｍｏｌ）のイソホロンジイソシアネート、０．７１ｇのジブチルスズジラウレート、２２５ｍｌの酢酸エチルを量り取り、０℃に冷却し、３５．８ｇ（０．２７ｍｏｌ）の化合物４－１－Ａを滴下した。４５℃で３時間撹拌したのちに、５．７ｇのメタノールを添加し、４時間撹拌した。反応終了後、反応混合物を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶媒　酢酸エチル／ｎ－ヘキサン／メタノール）により精製して、ガラス状固体として化合物５－１を２６．９ｇ得た（収率３１％）。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６）　δ１．１－０．８（ｂｒ，１６Ｈ）、１．５－１．３（ｂｒ，２Ｈ）、２．７（ｍ，２Ｈ）、３．１（ｍ，２Ｈ）、３．５（ｂｒ，７Ｈ）、４．６（Ｈｅｘ，Ｊ＝６．３Ｈｚ，１Ｈ）、７．２－６．７（ｂｒ，３Ｈ）

ＬＣ／ＭＳ（ＥＳＩ（＋））：　４１０．４[Ｍ＋Ｎａ]

[0218] （化合物５－２の合成）

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた三ツ口フラスコに、５８．２ｇ（０．４４ｍｏｌ）の化合物４－１－Ａ、０．３６ｇのジブチルスズジラウレート、１１５ｍｌの酢酸エチルを量り取り、０℃に冷却し、４９．８ｇ（０．２２ｍｏｌ）のイソホロンジイソシアネートを滴下した。６０℃で６時間撹拌したのちに、２．０ｇのメタノールを添加し、１時間撹拌した。

反応終了後、反応混合物を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶媒　酢酸エチル／ｎ－ヘキサン／メタノール）により精製して、ガラス状固体として化合物５－２を９７．５ｇ得た（収率８９％）。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６）　δ１．１－０．８（ｂｒ，１９Ｈ）、１．５－１．３（ｂｒ，２Ｈ）、２．７（ｍ，２Ｈ）、３．１（ｍ，４Ｈ）、３．５（ｂｒ，７Ｈ）、４．６（Ｈｅｘ，Ｊ＝６．３Ｈｚ，２Ｈ）、７．２－６．７（ｂｒ，４Ｈ）

ＬＣ／ＭＳ（ＥＳＩ（＋））：　４８９．４[Ｍ＋Ｈ]

[0219] ＜合成例１３＞

化合物５－１、５－２の合成における１－アミノ－２－プロパノールを、１－アミノエタノールに変えること以外は合成例１２と同様にして、化合物５－３、５－４を合成した。

[0220] ＜合成例１４＞

（化合物５－５の合成）

化合物５－１の合成における化合物４－１－Ａを化合物４－５－Ａに変えること以外は合成例１２と同様にして、化合物５－５を合成した。

[0221] （化合物５－６の合成）

化合物５－２の合成における化合物４－１－Ａを化合物４－５－Ａに変えること以外は合成例１２と同様にして、化合物５－６を合成した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６）　δ１．２－０．８（ｂｒ，１９Ｈ）、１．５－１．４（ｂｒ，２Ｈ）、２．５（ｍ，６Ｈ）、２．８－２．６（ｂｒ，２Ｈ）、３．７－３．５（ｂｒ，１Ｈ）、４．０－３．９（ｂｒ，４Ｈ）、４．９－４．７（ｂｒ，２Ｈ）、７．３－６．８（ｂｒ，４Ｈ）

ＬＣ／ＭＳ（ＥＳＩ（＋））：　５１１．４[Ｍ＋Ｎａ]

[0222] ＜合成例１５＞

化合物４－５－Ａの合成におけるメチルアミンをエチルアミン、イソプロピルアミンに変えること以外は合成例１４と同様にして、化合物５－７、５－８、５－９、５－１０を合成した。

[0223] ＜合成例１６＞

（化合物５－１１の合成）

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた三ツ口フラスコに、２４．５ｇ（０．１１ｍｏｌ）のイソホロンジイソシアネート、０．３６ｇのジブチルスズジラウレート、１１５ｍｌの酢酸エチルを量り取り、０℃に冷却し、１８．６ｇ（０．１４ｍｏｌ）の化合物４－５－Ａを滴下した。室温で３時間撹拌したのちに、７．８ｇ（０．１１ｍｏｌ）のシアノエタノールを添加し、４時間撹拌した。

反応終了後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶媒　酢酸エチル／ｎ－ヘキサン／メタノール）により精製して、化合物５－１１を３０．５ｇ得た（収率６５％）。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６）　δ１．２－０．８（ｂｒ，１６Ｈ）、１．５－１．４（ｂｒ，２Ｈ）、２．５（ｍ，３Ｈ）、２．８－２．６（ｍ，４Ｈ）、３．７－３．６（ｂｒ，１Ｈ）、４．１－３．９（ｍ，４Ｈ）、４．９－４．７（ｂｒ，１Ｈ）、７．３－６．８（ｂｒ，３Ｈ）

[0224] （化合物５－１２の合成）

化合物５－１１の合成におけるシアノエタノールを、化合物４－１２－Ｂに変えること以外同様にして、化合物５－１２を合成した。

[0225] ＜合成例１７＞

（化合物６－１の合成）

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた三ツ口フラスコに、８８．９ｇ（０．４０ｍｏｌ）のイソホロンジイソシアネート、１．３ｇのジブチルスズジラウレート、５００ｍｌの酢酸エチルを量り取り、０℃に冷却し、１５．４ｇ（０．４８ｍｏｌ）のメタノールと３０ｍＬの酢酸エチル混合溶液を滴下した。０℃で１．５時間撹拌したのち、６０℃に昇温し、６．１ｇ（０．０８ｍｏｌ）の１，２－プロパンジオールと３０ｍＬの酢酸エチル混合溶液を添加し、４時間撹拌した。反応終了後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶媒　酢酸エチル／ｎ－ヘキサン）により精製して、化合物６－１をガラス状固体として１２．５ｇ得た（収率１０％）。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６）　δ１．２－０．８（ｂｒ，３３Ｈ）、１．７－１．３（ｂｒ，５Ｈ）、２．７（ｍ，３Ｈ），３．７－３．４（ｂｒ，８Ｈ）、４．０（ｍ，１Ｈ）、４．８（ｓ，１Ｈ）、７・２－６．８（ｂｒ，４Ｈ）

[0226] ＜合成例１８＞

化合物６－１の合成におけるイソホロンジイソシアネートをメタキシリレンジイソシアネートに変えること以外は合成例１７と同様にして、化合物６－２を合成した。（収率１４％）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６）　δ１．２－１．０（ｂｒ，３Ｈ）、３．５（ｓ，６Ｈ）、４．２－４．０（ｂｒ，１０Ｈ）、４．９（ｍ，１Ｈ）、７．３－７．１（ｂｒ，８Ｈ）、７．８－７．６（ｍ，４Ｈ）

[0227] ＜合成例１９＞

化合物６－１の合成におけるイソホロンジイソシアネート、メタノールをメタキシリレンジイソシアネート、２－シアノエタノールに変えること以外は合成例１７と同様にして、化合物６－３を合成した。（収率５％）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６）　δ１．３－１．０（ｂｒ，３Ｈ）、２．８（ｔ，４Ｈ）、４．３－４．０（ｂｒ，１９Ｈ）、４．９（ｍ，１Ｈ）、７．３－７．１（ｂｒ，８Ｈ）、８．０－７．６（ｂｒ，４Ｈ）

＜合成例２０＞

（化合物６－４－Ａの合成）

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた三ツ口フラスコに、１１４．１ｇ（１．５０ｍｏｌ）の１，２－プロパンジオール、０．９ｍＬ（１．５ｍｍｏｌ）のジブチルスズジラウレート、５００ｍｌの酢酸エチルを量り取り、０℃に冷却し、５６．５ｇ（０．３０ｍｏｌ）のメタキシリレンジイソシアネートと１００ｍＬの酢酸エチル混合溶液を滴下した。０℃で１．５時間撹拌したのち室温（２５℃）下に放置し室温に戻した。

反応液を２００ｍＬの水で洗浄した後、２００ｍＬの水と１００ｍＬの飽和食塩水で２回洗浄した。これを硫酸マグネシウムで乾燥させ、濃縮し、化合物６－４－Ａを無色液体として８３．５ｇ得た（収率８２％）。

[0228] （化合物６－４の合成）

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた三ツ口フラスコに、５６．５ｇ（０．３０ｍｏｌ）のメタキシリレンジイソシアネート、０．９ｍＬ（１．５ｍｍｏｌ）のジブチルスズジラウレート、３００ｍｌの酢酸エチルを量り取り、０℃に冷却し、１１．５ｇ（０．３６ｍｏｌ）のメタノールと３０ｍＬの酢酸エチル混合溶液を滴下した。０℃で１．５時間撹拌したのち、６０℃に昇温し、３３．６ｇ（０．０６ｍｏｌ）の化合物６－４－Ａと１３０ｍＬの酢酸エチルの混合溶液を２回に分けて添加し、４時間撹拌した。反応終了後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶媒　酢酸エチル／ｎ－ヘキサン）により精製して、化合物６－４を白色固体として１２．１ｇ得た（収率５％）。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６）　δ１．３－１．０（ｂｒ，６Ｈ）、３．６（ｓ，６Ｈ）、４．３－４．０（ｂｒ，１７Ｈ）、４．９（ｍ，２Ｈ）、７．３－７．１（ｂｒ，１２Ｈ）、８．０－７．６（ｂｒ，６Ｈ）

[0229] ＜合成例２１＞

（化合物６－５の合成）

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた三ツ口フラスコに、６６．７ｇ（０．３０ｍｏｌ）のイソホロンジイソシアネート、０．８４ｇのネオスタンＵ－６００（日東化成株式会社製）、１７０ｍｌの酢酸エチルを量り取り、０℃に冷却し、１１．４ｇ（０．１５ｍｏｌ）の１，２－プロパンジオールと３０ｍＬの酢酸エチル混合溶液を滴下した。滴下終了後、６０℃に昇温し、６時間撹拌した。０℃に冷却し、１４．４ｇ（０．４５ｍｏｌ）のメタノールを滴下した。滴下終了後、４０℃に昇温し、３時間撹拌した。反応液を１．５Ｌのヘキサン中に移し、沈殿した固体をろ過、１Ｌのヘキサンで洗浄、乾燥をして、化合物６－５を７３．２ｇ得た（収率９４％）。

重量平均分子量（Ｍｗ：１４０７）

[0230] ＜合成例２２＞

（化合物６－６の合成）

メカニカルスターラー、温度計、冷却管、滴下ロートをつけた三ツ口フラスコに、２２．８ｇ（０．３０ｍｏｌ）の１，２－プロパンジオール、１．１ｇのネオスタンＵ－６００（日東化成株式会社製）、２００ｍｌの酢酸エチルを量り取り、０℃に冷却し、４４．４ｇ（０．２０ｍｏｌ）のイソホロンジイソシアネートと１０ｍＬの酢酸エチル混合溶液を滴下した。滴下終了後、６０℃に昇温し、６時間撹拌した。反応液を１．５Ｌのヘキサン中に移し、沈殿した固体をろ過、１Ｌのヘキサンで洗浄、乾燥をして、化合物６－６を５９．４ｇ得た（収率９０％）。

重量平均分子量（Ｍｗ：１２７１）

[0231] ＜例１＞

＜セルロースアシレートフィルムの製膜＞

（セルロースアシレート溶液の調製）

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して各成分を溶解し、セ

ルロースアシレート溶液を調製した。

[0232] ―――――――――――――――――――――――――――――――――――――

セルロースアシレート溶液の組成

―――――――――――――――――――――――――――――――――――――

アセチル置換度２．８７、重合度３７０のセルロースアシレート	１００．０質量部
下記表２に記載の化合物	１０．０質量部
メチレンクロライド（第１溶媒）	３５３．９質量部
メタノール（第２溶媒）	８９．６質量部
ｎ－ブタノール（第３溶媒）	４．５質量部

―――――――――――――――――――――――――――――――――――――

[0233] ドラム流延装置を用い、上記調製したセルロースアシレート溶液を流延した。ドープ中の残留溶媒量が略７０質量％の状態で剥ぎ取り、残留溶媒量が３～５質量％の状態で乾燥した。その後、熱処理装置のロール間を搬送することにより、更に乾燥し、例１のセルロースアシレートフィルムを得た。

[0234] ＜セルロースアシレートフィルムの表面硬度の測定＞

フィッシャーインスツルメンツ（株）社製“フッシャースコープＨ１００Ｖｐ型硬度計”を用い、圧子の短軸の向きをセルロースアシレートフィルム製膜時の搬送方向（長手方向；鉛筆硬度試験での試験方向）に対して平行に配置したヌープ圧子により、ガラス基板に固定したサンプル表面を負荷時間１０ｓｅｃ、クリープ時間５ｓｅｃ、除荷時間１０ｓｅｃ、最大荷重５０ｍＮの条件で測定した。押し込み深さから求められる圧子とサンプルとの接触面積と最大荷重の関係より硬度を算出し、この５点の平均値を表面硬度とした。

また、フィッシャーインスツルメンツ（株）社製“フッシャースコープＨ１００Ｖｐ型硬度計”を用い、ＪＩＳ　Ｚ　２２５１の方法に準じてガラス基板に固定したサンプル表面を負荷時間１０ｓｅｃ、クリープ時間５ｓｅｃ、除荷時間１０ｓｅｃ、押し込み荷重５０ｍＮの条件で測定し、押し込み深

さから求められる圧子とサンプルとの接触面積と最大荷重の関係より硬度を算出した。なお、JIS Z 2251はISO4545を基に作成した日本工業規格である。

さらに、同じ押し込み位置においてヌープ圧子を１０°ずつ回転させて測定される合計１８方位等角度回転させて測定して全方位のヌープ硬度の測定を行ない、最小値を求めたところ、上記のヌープ圧子の短軸の向きをセルロースアシレートフィルム製膜時の搬送方向（長手方向；鉛筆硬度試験での試験方向）に対して平行に配置して測定した表面硬度と一致した。

単位は、Ｎ／ｍｍ^{2}で表し、下記の基準に沿って評価した結果を表中に記載した。

Ａ＋＋：ヌープ硬度２３０Ｎ／ｍｍ^{2}以上

Ａ＋：ヌープ硬度２２０Ｎ／ｍｍ^{2}以上２３０Ｎ／ｍｍ^{2}未満

Ａ：ヌープ硬度２１０Ｎ／ｍｍ^{2}以上２２０Ｎ／ｍｍ^{2}未満

Ｂ：ヌープ硬度２００Ｎ／ｍｍ^{2}以上２１０Ｎ／ｍｍ^{2}未満

Ｃ：ヌープ硬度１９０Ｎ／ｍｍ^{2}以上２００Ｎ／ｍｍ^{2}未満

Ｄ：ヌープ硬度１９０Ｎ／ｍｍ^{2}未満

[0235] ＜光着色抑制の評価法＞

上記で得られた各セルロースアシレートフィルムにスーパーキセノンウェザーメーター（スガ試験機（株）製ＳＸ７５）を用い、９６時間光照射を行い、照射前後での色相ｂ＊の変化より、光着色の有無を評価した。評価は下記の基準に沿って行い、結果を表中に記載した。

フィルム色相ｂ＊は、島津製作所の分光光度計ＵＶ３１５０を用いて、色相ｂ＊を求めた。色相ｂ＊の値がマイナス側に大きくなると透過光は青味が増し、プラス側に大きくなると黄色味が増す。

Ａ：照射前後でのｂ＊の変化幅が０．１以下

Ｂ：照射前後でのｂ＊の変化幅が０．１を超え０．２５以下

Ｃ：照射前後でのｂ＊の変化幅が０．２５を超え０．４０以下

Ｄ：照射前後でのｂ＊の変化幅が０．４０を超える

[0236] ＜揮散性の評価法＞

ＴＧ／ＤＴＡ測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製ＴＧ／ＤＴＡ７２００）を用い、表２に示す化合物を室温から１４０℃に昇温し、１４０℃１時間保持時の化合物の重量変化を測定し下記の条件で判断した。

測定によって得られた変化量が０．１％以下の場合は「なし」、それ以上変化した場合は「あり」として表中に記載した。

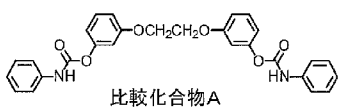
[0237] [表2]

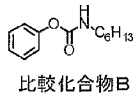
フィルム No.	添加剤 種類、量 化合物番号	添加量 (wt%*)	フィルム性能 ヌープ硬度		光着色	揮散性	添加剤 構造 分子量	上記群から選ばれる連結基の数	当量U	備考
101	1-7	10	211	A	A	なし	330	2	165	実施例
102	1-9	10	232	A++	A	なし	364	2	182	実施例
103	1-11	10	224	A+	A	なし	509	2	255	実施例
104	1-14	10	220	A+	A	なし	617	2	309	実施例
105	1-16	10	229	A+	A	なし	509	2	255	実施例
106	2-2-A 2-2-B	10	230	A++	A	なし	484	2	242	実施例
107	2-3-A 2-3-B	10	224	A+	A	なし	456	2	228	実施例
108	2-5-A 2-5-B	10	220	A+	A	なし	388	2	194	実施例
109	2-6-A 2-6-B	10	229	A+	A	なし	432	2	216	実施例
110	3-1	10	212	A	A	なし	375	2	188	実施例
111	3-7	10	215	A	A	なし	450	2	225	実施例
112	比較化合物A	10	204	B	D	なし	484	2	242	比較例
113	比較化合物B	10	201	B	C	あり	221	1	221	比較例
114	比較化合物C	10	※				340	2	170	比較例
115	なし	0	180	D	A	－	－	－	－	比較例
116	4-6	10	215	A	A	なし	426	4	107	実施例
117	4-10	10	211	A	A	なし	483	4	121	実施例
118	5-1	10	220	A+	A	なし	387	3	129	実施例
119	5-2	10	224	A+	A	なし	489	4	122	実施例
120	5-4	10	221	A+	A	なし	373	4	93	実施例
121	5-6	10	229	A+	A	なし	489	4	122	実施例
122	6-1	10	219	A	A	なし	585	4	146	実施例
123	6-2	10	227	A+	A	なし	516	4	129	実施例
124	6-3	10	229	A+	A	なし	595	4	149	実施例
125	6-5	10	212	A	A	なし	1407	9.5	148	実施例

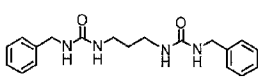
※比較化合物Ｃを加えて作製したセルロースアセテート溶液は完溶せず、フィルムを作製することができなかった。

＊ｗｔ％はセルロースアシレート１００質量％に対する添加剤の質量％である。２種の添加剤が記載されているフィルムでは、合成例で得た混合物を用いた。

[0238] [化33]


比較化合物A


比較化合物B


比較化合物C

[0239] 比較化合物Ａは特開２００５－２７２５６６に記載の化合物Ａ－２３、比較化合物Ｂは同Ａ－３２、比較化合物Ｃは特開２００２－３２２２９４に記載の化合物に記載の化合物（５３）である。

[0240] ヌープ硬度は、フィルムの表面硬度を表す指標である。実施例で用いた化合物は、いずれも比較化合物Ａ、Ｂよりも、高い表面硬度を示すフィルムの形成を可能としている。実施例で用いた化合物が、極性基とともに上記群から選ばれる連結基を含むことが、セルロースアシレートの分子鎖の動きを抑制し、表面硬度向上に寄与したと考えられる。より詳しくは、上記群から選択される連結基中のプロトン位置が効果的に、セルロースアシレートのエステル結合や水酸基に作用して水素結合を形成することが、セルロースアシレートの分子鎖の動きを抑制することに寄与したと推察される。一方、比較化合物Ａ、Ｂが、実施例で用いた化合物と比べてセルロースアシレートフィルムの表面硬度向上効果に乏しかった理由は、これら比較例化合物が、極性基（ＣｌｏｇＰが０．８５以下である化合物の残基）を含まないことが原因と推察される。

[0241] また、表２に示すように、実施例のフィルムでは、いずれも光着色が十分に抑制されていた。光着色の抑制には、上記群から選ばれる連結基の酸素原子または窒素原子に隣接する置換基の寄与が大きいと考えられる。本発明者は、実施例のフィルムにおいて光着色が抑制された理由は、上記群から選ばれる連結基の酸素原子または窒素原子に芳香環が直結していないことにあると考えている。

これに対し、比較化合物Ａを含む比較例のフィルムにおいて光着色の抑制に関する評価結果がＤであった理由は、上記群から選ばれる連結基の酸素原子、窒素原子とも、ベンゼン環に直結していることが理由と考えられる。

[0242] 更に、表２に示す結果から、実施例のフィルムに添加した化合物は、揮散性が少ないため、透明性に優れたセルロースアシレートフィルムを製造可能であることが確認できる。これに対し、比較化合物Ｂは揮散性に劣るものであった。実施例のフィルムに添加した化合物と比較化合物Ｂとの揮散性の違

いは、主に分子量の違いによるものと、本発明者は推察している。

[0243] 一方、比較化合物Ｃは、セルロースアシレートとの相溶性に劣るため、フィルム作製に至らなかった。これは、比較化合物Ｃが極性基を持たないことが主な要因と考えられる。また、比較化合物Ｃのように－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＨ－で表される２価の連結基を分子中に２つ以上含む化合物はセルロースアシレートとの相溶性に劣る傾向があるため、本発明においてセルロースアシレートフィルムに添加する化合物は、一分子中に－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＨ－で表される２価の連結基を持たないか、または１つのみ有することが好ましい。

[0244] 上記の結果から実施例のフィルムは、表面硬度が高く、かつ光着色が少ないセルロースアシレートフィルムであること、さらに実施例のフィルムに添加した上記化合物は揮散が少ないことが確認できる。

[0245] ＜例１－２＞

各添加剤の種類と添加量とを下表のとおりに変更した以外は、例１と同様にして、セルロースアシレートフィルムを作製した。

各特性の評価は例１と同様にして行った。

[0246] [表3]

フィルム			フィルム性能				備考
No.	化合物番号	添加量 (wt%*)	ヌープ硬度		光着色	揮散性	
201	1-9	5	210	A	A	なし	実施例
202	1-9	20	246	A++	A	なし	実施例
203	2-6-A 2-6-B	5	210	A	A	なし	実施例
204	2-6-A 2-6-B	7.5	224	A+	A	なし	実施例

＊ｗｔ％はセルロースアシレート１００質量％に対する添加剤の質量％である。２種の添加剤が記載されているフィルムでは、合成例で得た混合物を用いた。

[0247] 表３より明らかなとおり、上記化合物は添加量を増加させることでよりフィルムの表面硬度を向上させることが可能である。また、低添加量（フイルム２０１、２０３）においても、比較化合物や無添加のフィルムと比較すると大きな表面硬度向上が見られており、幅広い範囲の添加量で用いることが

可能であることを示している。

[0248] ＜例２＞

例１と同様にして、セルロースアシレートの置換度、各添加剤の種類とを下表のとおりに変更した以外は、例１と同様にして、セルロースアシレートフィルムを作製した。

各特性の評価は例１と同様にして行った。

それぞれのフィルムのヌープ硬度の値について添加剤を加えずに作製したフィルムのヌープ硬度の値と比較して、下記の基準で評価した。

Ａ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．１５倍以上

Ｂ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．０５倍以上１．１５倍未満

Ｃ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．００倍以上１．０５倍未満

Ｄ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．００倍未満

[0249] [表4]

フィルム No.	セルロースアシレート	添加剤		膜厚	フィルム性能			備考
	アセチル置換度	化合物番号	添加量(wt%*)	(μm)	ヌープ硬度	光着色	揮散性	
301	2.42	1-9	10	52	A	A	なし	実施例
302	2.42	1-14	10	60	B	A	なし	実施例
303	2.77	2-3-A 2-3-B	10	63	A	A	なし	実施例
304	2.93	1-9	10	55	A	B	なし	実施例
305	2.93	1-14	10	57	B	A	なし	実施例
306	2.93	2-3-A 2-3-B	10	56	A	A	なし	実施例
307	2.87	3-9	10	62	A	A	なし	実施例
308	2.87	3-13	10	61	A	A	なし	実施例
309	2.87	3-20	10	59	A	A	なし	実施例
310	2.87	3-21	10	63	A	A	なし	実施例
311	2.87	3-22	10	62	A	A	なし	実施例

＊ｗｔ％はセルロースアシレート１００質量％に対する添加剤の質量％である。２種の添加剤が記載されているフィルムでは、合成例で得た混合物を用いた。

[0250] 表４に記載のとおり、上記化合物では、セルロースアシレートの置換度によらず、好ましい表面硬度を発現できることがわかった。

[0251] ＜例３＞

例１と同様にして、セルロースアシレートの種類、各添加剤の種類、セルロースアシレートフィルムの膜厚を下表のとおりに変更した以外は、例１と同様にして、セルロースアシレートフィルムを作製した。

各特性の評価は例１と同様にして行った。ただし、表面硬度の評価に際しては、下記のとおり、膜厚４０μｍ以下のフィルムについては、押し込み荷重を２０ｍＮに変更して測定した。

[0252] ＜セルロースアシレートフィルムの表面硬度の評価＞

上記で得られたセルロースアシレートフィルムを、押し込み荷重を上記のように変更する以外は例１に記載の方法と同様にして、表面硬度を測定した。単位は、Ｎ／ｍｍ^{2}で表した。

それぞれのフィルムのヌープ硬度の値について添加剤を加えずに作製したフィルムのヌープ硬度の値と比較して、下記の基準で評価した。

Ａ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．１５倍以上

Ｂ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．０５倍以上１．１５倍未満

Ｃ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．００倍以上１．０５倍未満

Ｄ：添加剤を加えなかった場合のヌープ硬度の値の１．００倍未満

[0253] [表5]

フィルムNo.	セルロースアシレート	添加剤		膜厚	フィルム性能			備考
	アセチル置換度	化合物番号	添加量(wt%	(μm)	ヌープ硬度	光着色	揮散性	
401	2.86	1-9	12	28	A	A	なし	実施例
402	2.86	1-14	12	29	A	A	なし	実施例
403	2.86	2-3-A 2-3-B	12	24	A	A	なし	実施例
404	2.86	1-9	12	42	B	A	なし	実施例

＊ｗｔ％はセルロースアシレート１００質量％に対する添加剤の質量％である。２種の添加剤が記載されているフィルムでは、合成例で得た混合物を用いた。

[0254] 表５に記載のとおり、上記化合物を含むフィルムでは、薄膜化した際にも好ましい表面硬度を発現できることがわかった。

[0255] ＜例４＞

[0256] ＜＜ハードコート層付き光学フィルムの作製＞＞

上記例１および例２で作製した各セルロースアシレートからなる単層の光学フィルムの表面に下記の硬化組成物のハードコート層溶液を塗布し、紫外線を照射して硬化させ、厚み６μｍのハードコート層を形成したハードコート層付き光学フィルムをそれぞれ作製した。

[0257] ―――――――――――――――――――――――――――――――――――――

ハードコート層溶液の硬化組成物

―――――――――――――――――――――――――――――――――――――

モノマー　ペンタエリスリトールトリアクリレート／

ペンタエリスリトールテトラアクリレート（混合質量比３／２）

５３．５質量部

光重合開始剤　１．５質量部

Ｉｒｇａｃｕｒｅ（日本登録商標）ＴＭ９０７（ＢＡＳＦ（株）製）

酢酸エチル　４５質量部

―――――――――――――――――――――――――――――――――――――

[0258] （鉛筆硬度評価）

各ハードコート付きセルロースアシレートフィルムを、２５℃、相対湿度６０％の条件で２時間調湿した後、ＪＩＳ－Ｓ６００６が規定する試験用鉛筆を用いて、ＪＩＳ－Ｋ５４００が規定する鉛筆硬度評価法に従い、５００ｇのおもりを用いて各硬度の鉛筆でハードコート層表面を５回繰り返し引っ掻き、傷が１本までの硬度を測定した。なお、ＪＩＳ－Ｋ５４００で定義される傷は塗膜の破れ、塗膜のすり傷であり、塗膜のへこみは対象としないと記載されているが、本評価では、塗膜のへこみも含めて傷と判断した。実用上は、３Ｈ以上が好ましく、数値が高いほど、高硬度なため好ましい。その結果、未添加のフィルムＮｏ．１１５では２Ｈの評価であったのに対して、実施例のフィルムＮｏ．１０２、１０４、１０６、１０７、２０１、２０２はいずれも３Ｈと高評価であることがわかった。

[0259] ＜例５＞

＜偏光板の作製＞

偏光板保護フィルムの鹸化処理

例１で得られた各セルロースアシレートフィルムを、２．３ｍｏｌ／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液に、５５℃で３分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、３０℃で０．０５ｍｏｌ／Ｌの硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに１００℃の温風で乾燥した。このようにして、セルロースアシレートフィルムについて表面の鹸化処理を行った。

[0260] 偏光板の作製

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着、配向させて偏光子を作製した

鹸化処理したセルロースアシレートフィルムを、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光子の片側に貼り付けた。市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタック（日本登録商標）ＴＤ８０ＵＦ、富士フイルム（株）製）に同様の鹸化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、上記で作製した各セルロースアシレートフィルムを貼り付けてある側とは反対側の偏光子の面に鹸化処理後の市販のセルローストリアセテートフィルムを貼り付けた。

この際、偏光子の透過軸と得られたセルロースアシレートフィルムの遅相軸とは平行するように配置した。また、偏光子の透過軸と市販のセルローストリアセテートフィルムの遅相軸については、直交するように配置した。

このようにして各偏光板を作製した。

[0261] ＜偏光板耐久性の評価＞

偏光板耐久性試験は偏光板をガラスに粘着剤を介して貼り付けた形態で次のように行った。

ガラスの上に偏光板を、例１で得られた実施例のセルロースアシレートフィルムが空気界面側になるように貼り付けたサンプル（約５ｃｍ×５ｃｍ）を２つ作製した。単板直交透過率測定では、このサンプルの、例１で得られ

た実施例のセルロースアシレートフィルム側を光源に向けてセットして測定した。測定は、日本分光（株）製の自動偏光フィルム測定装置ＶＡＰ－７０７０を用いて３８０ｎｍ～７８０ｎｍの範囲で測定し、４１０ｎｍにおける測定値を採用した。２つのサンプルをそれぞれ測定し、その平均値を偏光板の直交透過率とした。その後、８０℃、相対湿度９０％ＲＨの環境下で各偏光板を１２０時間経時保存した後に同様の方法で直交透過率を測定した。経時前後の直交透過率の変化を求め、これを偏光板耐久性として評価した。なお、調湿なしの環境下での相対湿度は、０～２０％ＲＨの範囲であった。

添加剤を含まないフィルムＮｏ．１１５に対して、例１の実施例のフィルムＮｏ．１０２およびＮｏ．１０４では、経時前後の直交透過率の変化は小さくなっており、添加した化合物が、偏光板耐久性を向上させていることがわかった。

[0262] ＜例６＞

＜液晶表示装置の作製＞

市販の液晶テレビ（ＳＯＮＹ（株）のブラビア（日本登録商標）Ｊ５０００）の視認側の偏光板をはがし、上記実施例で作製した各偏光板を、上記各実施例の偏光板保護フィルムが液晶セル側と反対側となるように、粘着剤を介して、観察者側に一枚ずつ貼り付けて液晶表示装置を得た。

符号の説明

[0263] １　セルロースアシレートフィルム

２　偏光子

３　位相差フィルム

４　液晶セル

１０　上側偏光板

請求の範囲

[請求項1] －ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－で表される２価の連結基および－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ－で表され、Ｒが水素原子または置換基を表す２価の連結基からなる群から選ばれる少なくとも１つの連結基と、

ＣｌｏｇＰ値が０．８５以下である化合物の残基である少なくとも１つの極性基と、

を有し、但し、前記極性基からは、ＣｌｏｇＰ値が０．８５以下である化合物の残基である芳香族ヘテロ環含有基は除かれる、かつ、

分子量を、一分子中に含まれる前記連結基の個数で除した値として求められる当量Ｕが５１５以下である化合物を含有するセルロースアシレートフィルム。

[請求項2] 前記化合物は、前記極性基の少なくとも１つを末端置換基として含む請求項１に記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項3] 前記極性基は、シアノ基、環状イミド基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、

アルキルアミノカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルアミノ基、およびアルキルアミノカルボニルアミノ基からなる群から選ばれる、請求項２に記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項4] 前記化合物は、下記一般式Ａで表される化合物である請求項１～３のいずれか１項に記載のセルロースアシレートフィルム；

一般式Ａ

$Q^A-L^1-X-C(=O)-NH-L^2-Q^B$

一般式Ａ中、Ｘは－Ｏ－または－ＮＲ－を表し、Ｒは水素原子または置換基を表す；L^1およびL^2はそれぞれ独立に単結合、または、アルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、$-NR^1-$、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかもしくはこれらの２種以上の組み合わせからなる基を表す；R^1は、水素原子または置換基を表す；Q^AおよびQ^Bは、それぞれ独立に置換基を表し、Q^AおよびQ^Bの少なくとも一方は前記極性基

を表すか、または前記極性基に含まれる末端基を表す；Ｘが－ＮＲ－を表し、Ｌ[1]が単結合を表し、かつＱ[A]が環状構造を含む場合、Ｑ[A]に含まれる環状構造は、－ＮＲ－中のＲとともに形成された環状構造であってもよい。

[請求項5] 一般式Ａで表される化合物は、下記一般式Ａ－１で表される化合物である請求項４に記載のセルロースアシレートフィルム；

一般式Ａ－１

（Ｑ[1]－Ｌ[11]－Ａ－Ｌ[21]）[m]－Ｚ[1]

一般式Ａ－１中、Ｌ[11]およびＬ[21]は、それぞれ独立に単結合、または、アルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－ＮＲ[1]－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかもしくはこれらの２種以上の組み合わせからなる基を表す；Ｒ[1]は、水素原子または置換基を表す；Ｑ[1]は、置換基を表し、Ｚ[1]はｍ価の連結基を表し、Ａは、単結合、＊－Ｘ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－または＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表し、＊はＬ[21]との結合位置を表し、Ｘは－Ｏ－または－ＮＲ－を表し、Ｒは水素原子または置換基を表す；ｍは、２～６の範囲の整数を表し、複数存在するＱ[1]、Ａ、Ｌ[11]およびＬ[21]は、それぞれ、互いに同一でも異なっていてもよい；少なくとも１つのＡは、＊－Ｘ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－または＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表し、少なくとも１つのＱ[1]は、前記極性基または前記極性基に含まれる末端基を表す。

[請求項6] 一般式Ａ－１中、Ｚ[1]で表される連結基は、鎖状もしくは環状の脂肪族基または芳香族基である請求項５に記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項7] 一般式Ａ－１中、Ｌ[11]、Ｌ[21]、Ｑ[1]およびＺ[1]の少なくとも一つに環状構造を含む、請求項５または６に記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項8] 一般式Ａ－１中、複数存在するＱ[1]の少なくとも１つにより表される前記極性基は環状構造を有する請求項５～７のいずれか１項に記載の

セルロースアシレートフィルム。

[請求項9] 一般式Ａ－１中、複数存在するＱ[1]の少なくとも１つは前記極性基に含まれる末端基であり、該末端基はアルキル基である請求項５～８のいずれか１項に記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項10] 一般Ａ－１中、複数存在するＱ[1]の少なくとも１つは前記極性基に含まれる末端基であり、該末端基であるＱ[1]と隣り合うＬ[11]は単結合であってＱ[1]と、＊－Ｘ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－または＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－で表されるＡとにより前記極性基が構成される、請求項５～９のいずれか１項に記載のセルロースアシレートフィルム。

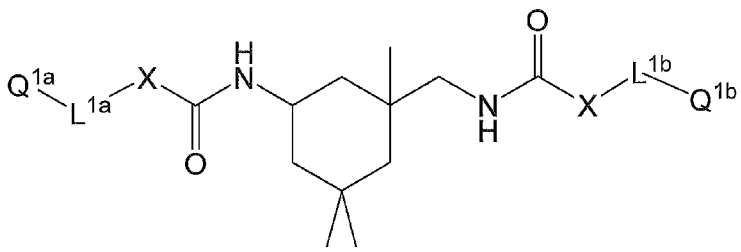
[請求項11] 一般式Ａ－１中、ｍは２または３である請求項５～１０のいずれか１項に記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項12] 一般式Ａ－１中、複数存在する（Ｑ[1]－Ｌ[11]－Ａ－Ｌ[21]）で表される構成単位の少なくとも１つの構成単位におけるＬ[21]は単結合であり、かつ該構成単位においてＡは＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表し、結合位置＊においてＺ[1]と結合する請求項５～１１のいずれか１項に記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項13] 前記化合物は、下記一般式Ａ－４で表される化合物および下記一般式Ａ－５で表される化合物からなる群から選択される請求項１～１２のいずれか１項に記載のセルロースアシレートフィルム；

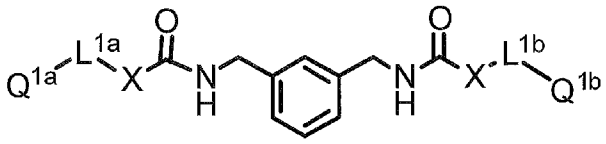
[化1]

一般式Ａ－４



[化2]

一般式Ａ－５



一般式Ａ－４、Ａ－５中、Ｌ[1a]およびＬ[1b]は、それぞれ独立に単結合、またはアルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかまたはこれらの２つ以上の組み合わせからなる基を表す；Ｘは、－Ｏ－または－ＮＲ－を表し、Ｒは水素原子または置換基を表す。複数存在するＸは同一であっても異なっていてもよい；Ｑ[1a]およびＱ[1b]は、それぞれ独立にシアノ基、ヒドロキシル基、スクシンイミド基、ヘキサヒドロフタルイミド基、メトキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルアミノカルボニルオキシ基、アルキルアミノカルボニルアミノ基、アルキル基、フェニル基、もしくはベンジル基を表すか、または隣り合うＬ[1a]またはＬ[1b]が単結合を表し、かつＸが－ＮＲ－を表す場合に－ＮＲ－中のＲとともに形成されたモルホリノ基を表す；ただし、Ｑ[1a]およびＱ[1b]の少なくとも一方は、前記極性基または前記極性基に含まれる末端基を表す。

[請求項14] 前記化合物の含有量が、セルロースアシレート１００質量部に対して、１～５０質量部の範囲である請求項１～１３のいずれか１項に記載のセルロースアシレートフィルム。

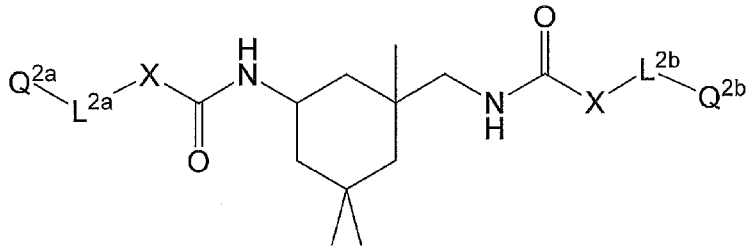
[請求項15] 請求項１～１４のいずれか１項に記載のセルロースアシレートフィルムと偏光子とを有する偏光板。

[請求項16] 請求項１５に記載の偏光板を有する液晶表示装置。

[請求項17] 前記偏光板を、少なくとも、視認側に有する請求項１６に記載の液晶表示装置。

[請求項18] 下記一般式Ａ－６：

[化3]



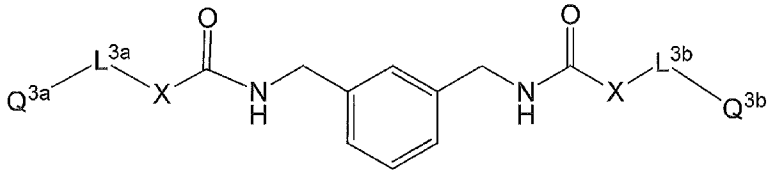
一般式Ａ－６中、Q^{2a}およびQ^{2b}は、それぞれ独立に、シアノ基、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、１－プロポキシカルボニルアミノ基、２－プロポキシカルボニルアミノ基、メチルアミノカルボニルオキシ基、エチルアミノカルボニルオキシ基、１－プロピルアミノカルボニルオキシ基、２－プロピルアミノカルボニルオキシ基、アルキル基、フェニル基、またはベンジル基を表し、少なくとも一方はシアノ基、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、１－プロポキシカルボニルアミノ基、２－プロポキシカルボニルアミノ基、メチルアミノカルボニルオキシ基、エチルアミノカルボニルオキシ基、１－プロピルアミノカルボニルオキシ基、または２－プロピルアミノカルボニルオキシ基を表す；L^{2a}およびL^{2b}は、それぞれ独立に単結合、またはアルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかまたはこれらの２つ以上の組み合わせからなる基を表す；Ｘは、－Ｏ－または－ＮＲ^{1}－を表し、Ｒ^{1}は水素原子または置換基を表す；複数存在するＸは同一であっても異なっていてもよい；

で表され、かつ

分子量を一分子中に含まれる前記連結基の個数で除した値として求められる当量Ｕが５１５以下である化合物。

[請求項19] 下記一般式Ａ－７：

[化4]



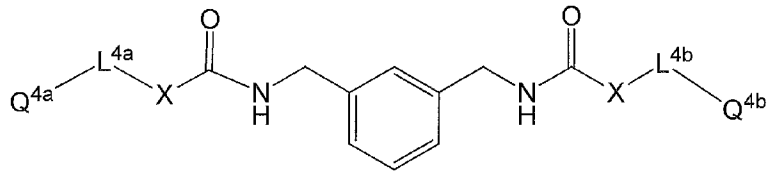
一般式Ａ－７中、Q^{3a}およびQ^{3b}は、一方がシアノ基、スクシンイミド基、またはヘキサヒドロフタルイミド基を表し、他方がアルキル基、フェニル基、またはベンジル基を表す；L^{3a}およびL^{3b}は、それぞれ独立に単結合、またはアルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかまたはこれらの２つ以上の組み合わせからなる基を表す；Ｘは、－Ｏ－または－ＮＲ－を表し、Ｒは水素原子または置換基を表す；複数存在するＸは同一であっても異なっていてもよい；

で表され、かつ

分子量を、一分子中に含まれる－Ｘ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＨ－で表される２価の連結基の個数で除した値として求められる当量Ｕが５１５以下である化合物。

[請求項20] 下記一般式Ａ－８：

[化5]



一般式Ａ－８中、Q^{4a}およびQ^{4b}は、それぞれ独立に、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、１－プロポキシカルボニルアミノ基、２－プロポキシカルボニルアミノ基、メチルアミノカルボニルオキシ基、エチルアミノカルボニルオキシ基、１－プロピルアミノカルボニルオキシ基、２－プロピルアミノカルボニルオキシ基、アルキル基、フェニル基、またはベンジル基を表し、少なくとも

一方はメトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、１－プロポキシカルボニルアミノ基、２－プロポキシカルボニルアミノ基、メチルアミノカルボニルオキシ基、エチルアミノカルボニルオキシ基、１－プロピルアミノカルボニルオキシ基、または２－プロピルアミノカルボニルオキシ基を表す；L^{4a}およびL^{4b}は、それぞれ独立に、単結合、またはアルキレン基、アリーレン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－のいずれかまたはこれらの２つ以上の組み合わせからなる基を表す；Ｘは、－Ｏ－または－ＮＲ－を表し、Ｒは水素原子または置換基を表す；複数存在するＸは同一であっても異なっていてもよい；で表され、かつ

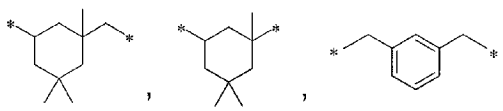
分子量を、一分子中に含まれる－Ｘ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＨ－で表される２価の連結基の個数で除した値として求められる当量Ｕが５１５以下である化合物。

[請求項21] 下記一般式Ａ－９：

$Q^{100}-(L^{100}-A^{100})_{m1}-Q^{101}$

一般式Ａ－９中、L^{100}は、単結合、アルキレン基、

[化6]

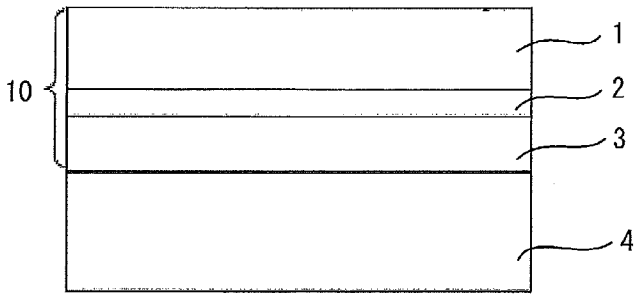


のいずれかを表し、＊は一般式Ａ－９で表される化合物を構成する他の構造との結合位置を表し、複数存在するL^{100}の１つ以上は単結合以外の基を表す；Q^{100}およびQ^{101}は、それぞれ独立に、アルキル基、ヒドロキシル基、またはシアノ基を表す；A^{100}は、＊－Ｘ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－または＊－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－を表し、＊はL^{100}との結合位置を表し、Ｘは－Ｏ－または－ＮＲ－を表し、Ｒは水素原子または置換基を表す；$m1$は２～６の範囲の整数を表す；

で表され、かつ

分子量を、一分子中に含まれる－Ｘ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＨ－で表される２価の連結基の個数で除した値として求められる当量Ｕが５１５以下である化合物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/069823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
See extra sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L1/10, C07C255/14, C07C255/19, C07C271/20, C07C275/18, C07D207/40, C07D209/48, C07D251/34, C07D295/20, C08K5/205, C08K5/21, C08K5/315, G02B5/30

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-272566 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 October 2005 (06.10.2005), (Family: none)	1-17
A	JP 2011-527761 A (SK Energy Co., Ltd.), 04 November 2011 (04.11.2011), & US 2011/0108780 A1 & EP 2297234 A2 & WO 2010/005242 A2 & KR 10-2010-0006837 A & TW 201006876 A	1-17
A	JP 2004-175971 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 24 June 2004 (24.06.2004), (Family: none)	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 October, 2014 (08.10.14)	21 October, 2014 (21.10.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/069823

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-076000 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 25 April 2013 (25.04.2013), (Family: none)	1-17
A	JP 2003-508512 A (Guilford Pharmaceuticals Inc.), 04 March 2003 (04.03.2003), & US 6677376 B1 & US 2003/0232815 A1 & EP 1214293 A1 & WO 2001/017953 A1 & AU 7353300 A & CA 2383086 A & MX PA02002578 A	1-17
A	JP 2004-026742 A (Nitto Denko Corp.), 29 January 2004 (29.01.2004), (Family: none)	1-17
A	JP 2009-258410 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 05 November 2009 (05.11.2009), (Family: none)	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/069823

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C08L1/10(2006.01)i, *C07C255/14*(2006.01)i, *C07C255/19*(2006.01)i, *C07C271/20*(2006.01)i, *C07C275/18*(2006.01)i, *C07D207/40*(2006.01)i, *C07D209/48*(2006.01)i, *C07D251/34*(2006.01)i, *C07D295/20*(2006.01)i, *C08K5/205*(2006.01)i, *C08K5/21*(2006.01)i, *C08K5/315*(2006.01)i, *G02B5/30*(2006.01)i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/069823

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-17

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

With respect to unity:

Claim 1, claim 18, claim 19, claim 20 and claim 21 share a common technical feature [a compound having at least one linking group selected from the group consisting of a bivalent linking group represented by the formula: -NH-(C=O)-O- and a bivalent linking group represented by the formula: -NH-(C=O)-NR- wherein R represents a hydrogen atom or a substituent, and also having at least one polar group that is a residue of a compound having a ClogP value of 0.85 or less, wherein a group containing an aromatic hetero ring, which is a residue of a compound having a ClogP value of 0.85 or less, is excluded from the polar group and the equivalent (U), which is determined as a value produced by dividing the molecular weight by the number of the linking groups contained per molecule, is 515 or less].

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the documents D1-D5.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature among these inventions.

Accordingly, claims are classified into five inventions each of which has a special technical feature indicated below.

(Invention 1) claims 1-17

[A cellulose acylate film containing a compound having at least one linking group selected from the group consisting of a bivalent linking group represented by the formula: -NH-(C=O)-O- and a bivalent linking group represented by the formula: -NH-(C=O)-NR- wherein R represents a hydrogen atom or a substituent, and also having at least one polar group that is a residue of a compound having a ClogP value of 0.85 or less, wherein a group containing an aromatic hetero ring, which is a residue of a compound having a ClogP value of 0.85 or less, is excluded from the polar group and the equivalent (U), which is determined as a value produced by dividing the molecular weight by the number of the linking groups contained per molecule, is 515 or less].

(Invention 2) claim 18 [the compound represented by general formula A-6]

(Invention 3) claim 19 [the compound represented by general formula A-7]

(Invention 4) claim 20 [the compound represented by general formula A-8]

(Invention 5) claim 21 [the compound represented by general formula A-9]

Claims 18-21 are not relevant to inventions which involve all of the matters to define the invention in claim 1 and which have a same category.

Further, as a result of the search which has been carried out with respect to claims classified into Invention 1, claims 18-21 are not relevant to inventions on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment.

Document D1: JP 2005-272566 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 October 2005 (06.10.2005)

Document D2: JP 2013-076000 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 25 April 2013 (25.04.2013)

Document D3: JP 2003-508512 A (Guilford Pharmaceuticals Inc.), 04 March 2003 (04.03.2003)

(Continued to next extra sheet)

Document D4: JP 2004-026742 A (Nitto Denko Corp.), 29 January 2004 (29.01.2004)

Document D5: JP 2009-258410 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 05 November 2009 (05.11.2009)

Subject in claims 1-17 to be covered by this search:

The invention described in claim 1 relates to a cellulose acylate film containing any one of compounds [each having at least one linking group selected from the group consisting of a bivalent linking group represented by the formula: -NH-(C=O)-O- and a bivalent linking group represented by the formula: -NH-(C=O)-NR- wherein R represents a hydrogen atom or a substituent, and also having at least one polar group that is a residue of a compound having a ClogP value of 0.85 or less, wherein a group containing an aromatic hetero ring, which is a residue of a compound having a ClogP value of 0.85 or less, is excluded from the polar group and the equivalent (U), which is determined as a value produced by dividing the molecular weight by the number of the linking groups contained per molecule, is 515 or less]. However, in the description, it is only disclosed that a cellulose acylate film containing a specific compound such as any one of compounds Nos. 1 to 7 has excellent hardness and the like, and it is unclear as to what types of compounds can satisfy the above-mentioned requirements and can have excellent hardness and the like specifically as the [compound having at least one linking group selected from the group consisting of a bivalent linking group represented by the formula: -NH-(C=O)-O- and a bivalent linking group represented by the formula: -NH-(C=O)-NR- wherein R represents a hydrogen atom or a substituent, and also having at least one polar group that is a residue of a compound having a ClogP value of 0.85 or less, wherein a group containing an aromatic hetero ring, which is a residue of a compound having a ClogP value of 0.85 or less, is excluded from the polar group and the equivalent (U), which is determined as a value produced by dividing the molecular weight by the number of the linking groups contained per molecule, is 515 or less], other than the above-mentioned specific compounds.

Consequently, the inventions of claims 1-17 lack the disclosure within the meaning of PCT Article 5 in the description of the present international application, and also lack the support by the description within the meaning of PCT Article 6.

As stated above, the inventions described in claims 1 to 17 are not disclosed satisfactorily. Therefore, the search report was prepared on "a cellulose acylate film containing any one of the specific compounds (examples) included within the scope of the compound represented by general formula A-4 and the scope of the compound represented by general formula A-5".

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６９８２３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　特別ページ参照

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L1/10, C07C255/14, C07C255/19, C07C271/20, C07C275/18, C07D207/40, C07D209/48, C07D251/34, C07D295/20, C08K5/205, C08K5/21, C08K5/315, G02B5/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2005-272566 A (富士写真フイルム株式会社) 2005.10.06, (ファミリーなし)	１－１７
A	JP 2011-527761 A (ｴｽｹｰ ｴﾅｼﾞｰ ｶﾝﾊﾟﾆｰ ﾘﾐﾃｯﾄﾞ) 2011.11.04, & US 2011/0108780 A1 & EP 2297234 A2 & WO 2010/005242 A2 & KR 10-2010-0006837 A & TW 201006876 A	１－１７
A	JP 2004-175971 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2004.06.24, (ファミリーなし)	１－１７

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０８．１０．２０１４	国際調査報告の発送日 ２１．１０．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３４４５ 安田　周史 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 2013-076000 A（大日本印刷株式会社）2013.04.25, （ファミリーなし）	１－１７
Ａ	JP 2003-508512 A （ｷﾞﾙﾌｫｰﾄﾞ ﾌｧｰﾏｼｭｳﾃｨｶﾙｽﾞ ｲﾝｺｰﾎﾟﾚｲﾃｯﾄﾞ）2003.03.04, & US 6677376 B1 & US 2003/0232815 A1 & EP 1214293 A1 & WO 2001/017953 A1 & AU 7353300 A & CA 2383086 A & MX PA02002578 A	１－１７
Ａ	JP 2004-026742 A（日東電工株式会社）2004.01.29, （ファミリーなし）	１－１７
Ａ	JP 2009-258410 A（コニカミノルタエムジー株式会社）2009.11.05, （ファミリーなし）	１－１７

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６９８２３

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☑ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項１－１７

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

発明の属する分野の分類
C08L1/10(2006.01)i, C07C255/14(2006.01)i, C07C255/19(2006.01)i,
C07C271/20(2006.01)i, C07C275/18(2006.01)i, C07D207/40(2006.01)i,
C07D209/48(2006.01)i, C07D251/34(2006.01)i, C07D295/20(2006.01)i,
C08K5/205(2006.01)i, C08K5/21(2006.01)i, C08K5/315(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i

＜単一性について＞

請求項１、請求項１８、請求項１９、請求項２０、請求項２１は、[－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－で表される２価の連結基および－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ－で表され、Ｒが水素原子または置換基を表す２価の連結基からなる群から選ばれる少なくとも１つの連結基と、ＣｌｏｇＰ値が０．８５以下である化合物の残基である少なくとも１つの極性基と、を有し、但し、前記極性基からは、ＣｌｏｇＰ値が０．８５以下である化合物の残基である芳香族ヘテロ環含有基は除かれる、かつ、分子量を、一分子中に含まれる前記連結基の個数で除した値として求められる当量Ｕが５１５以下である化合物]という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献Ｄ１－Ｄ５の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。そして、請求の範囲は、各々下記の特別な技術的特徴を有する５の発明に区分される。

（発明１）請求項１－１７

［－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－で表される２価の連結基および－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ－で表され、Ｒが水素原子または置換基を表す２価の連結基からなる群から選ばれる少なくとも１つの連結基と、ＣｌｏｇＰ値が０．８５以下である化合物の残基である少なくとも１つの極性基と、を有し、但し、前記極性基からは、ＣｌｏｇＰ値が０．８５以下である化合物の残基である芳香族ヘテロ環含有基は除かれる、かつ、分子量を、一分子中に含まれる前記連結基の個数で除した値として求められる当量Ｕが５１５以下である化合物を含有するセルロースアシレートフィルム]。

（発明２）請求項１８

［一般式Ａ－６で表される化合物]。

（発明３）請求項１９

［一般式Ａ－７で表される化合物]。

（発明４）請求項２０

［一般式Ａ－８で表される化合物]。

（発明５）請求項２１

［一般式Ａ－９で表される化合物]。

請求項１８－２１は、請求項１の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。そして、請求項１８－２１は、発明１に区分された請求項について調査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく調査を行うことが可能である発明でもない。

文献Ｄ１：JP 2005-272566 A（富士写真フイルム株式会社）2005.10.06
文献Ｄ２：JP 2013-076000 A（大日本印刷株式会社）2013.04.25
文献Ｄ３：JP 2003-508512 A（ｷﾞﾙﾌｫｰﾄﾞ ﾌｧｰﾏｼｭｳﾃｨｶﾙｽﾞ ｲﾝｺｰﾎﾟﾚｲﾃｯﾄﾞ）2003.03.04
文献Ｄ４：JP 2004-026742 A（日東電工株式会社）2004.01.29
文献Ｄ５：JP 2009-258410 A（コニカミノルタエムジー株式会社）2009.11.05

＜請求項１－１７の調査対象について＞

請求項１に係る発明は、[－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－で表される２価の連結基および－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ－で表され、Ｒが水素原子または置換基を表す２価の連結基からなる群から選ばれる少なくとも１つの連結基と、ＣｌｏｇＰ値が０．８５以下である化合物の残基である少なくとも１つの極性基と、を有し、但し、前記極性基からは、ＣｌｏｇＰ値が０．８５以下である化合物の残基である芳香族ヘテロ環含有基は除かれる、かつ、分子量を、一分子中に含まれる前記連結基の個数で除した値として求められる当量Ｕが５１５以下である]あらゆる化合物を含有するセルロースアシレートフィルムに関するものであるが、明細書には、化合物番号１－７等の特定の化合物を含有するセルロースアシレートフィルムが硬度等に優れることが開示されるにとどまり、[－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－で表される２価の連結基および－ＮＨ－（Ｃ＝Ｏ）－ＮＲ－で表され、Ｒが水素原子または置換基を表す２価の連結基からなる群から選ばれる少なくとも１つの連結基と、ＣｌｏｇＰ値が０．８５以下である化合物の残基である少なくとも１つの極性基と、を有し、但し、前記極性基からは、ＣｌｏｇＰ値が０．８５以下である化合物の残基である芳香族ヘテロ環含有基は除かれる、かつ、分子量を、一分子中に含まれる前記連結基の個数で除した値として求められる当量Ｕが５１５以下である化合物]として、上記特定の化合物以外に、具体的にどのような化合物が上記条件を満たし、硬度等に優れるものとなるのかが明らかでない。

したがって、請求項１－１７に係る発明について、本国際出願の明細書には、ＰＣＴ第５条の意味での開示を欠き、また、ＰＣＴ第６条の意味での明細書による裏付けを欠いている。

そして、請求項１－１７に係る発明は、上記の通り発明が十分に開示されたものではないため、調査報告は、「一般式Ａ－４で表される化合物、一般式Ａ－５で表される化合物に含まれる具体的化合物（実施例）を含有するセルロースアシレートフィルム」について作成した。