

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年2月7日 (07.02.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/015879 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 20/30 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/063660
- (22) 国際出願日: 2007年7月9日 (09.07.2007)
- (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2006-213008 2006年8月4日 (04.08.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタオプト株式会社 (KONICA MINOLTA OPTO, INC.) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 隆嗣 (SUZUKI, Takatugu) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野

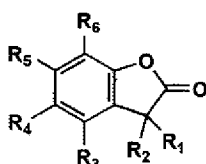
市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP).

- (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: OPTICAL FILM, METHOD FOR PRODUCING OPTICAL FILM, POLARIZING PLATE USING THE SAME, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY

(54) 発明の名称: 光学フィルム、光学フィルムの製造方法、それを用いた偏光板、及び液晶表示装置



(1)

(57) Abstract: Disclosed is an optical film having good haze properties, wherein bleedout hardly occurs and deformation problems of the raw material film such as horseback defects and projection defects do not occur even when the film is stored for a long time. Also disclosed are a method for producing such an optical film, a polarizing plate using the optical film, and a liquid crystal display using the polarizing plate. Specifically disclosed is an optical film characterized by containing at least one polymer compound derived from a compound represented by the following general formula (1). [chemical formula 1] (1) (In the formula, R₁-R₆ independently represent a hydrogen atom or a substituent, and R₁ and R₂ may combine together to form a substituent bound by a double bond. In this connection, at least one of R₁-R₆ represents a group having a polymerizable group as a partial structure.)

[続葉有]



WO 2008/015879 A1



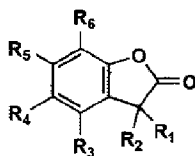
(57) 要約:

本発明の目的は、ヘイズが良好で、長期間保存してもブリードアウトが少なく、馬の背故障や凸状故障等のフィルム原反の変形故障が発生しない光学フィルム、光学フィルムの製造方法、それを用いた偏光板、及び該偏光板を用いた液晶表示装置を提供することにある。

下記一般式(1)で表される化合物から誘導される高分子化合物を少なくとも1つ含有することを特徴とする光学フィルムによって達成された。

【化1】

一般式(1)



[式中、 $R_1 \sim R_6$ は水素原子または置換基を表し、 R_1 及び R_2 は一緒になって二重結合によって結合されている置換基を表しても良い。但し、 $R_1 \sim R_6$ で表される基の少なくとも1つは重合性基を部分構造として有する基を表す。]

明 細 書

光学フィルム、光学フィルムの製造方法、それを用いた偏光板、及び液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、光学フィルム、光学フィルムの製造方法、それを用いた偏光板、及び液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、CRTディスプレイに代わる薄型ディスプレイとして、液晶表示装置（液晶ディスプレイ）、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイの台頭が目覚しい。これらの新世代のディスプレイには多くの光学フィルムが搭載されているが、薄型がゆえにそれら光学フィルムが持つ各種機能に対する性能向上の要求が年々厳しいものになってきている。従って、より性能向上が達せられた光学フィルムの登場が待ち望まれている。

[0003] 一方、ノートパソコンの薄型軽量化、大型画面化、高精細化の開発が進んでいる。それに伴って、液晶表示装置用の光学フィルムもますます薄膜化、広幅化、高品質化の要求が強くなってきている。液晶表示装置用の光学フィルムとして種々の樹脂が用いられているが、光学フィルムとしての偏光板保護フィルムには、現在、セルロースエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィンが用いられている。その中でも、セルロースエステルを用いたフィルムが圧倒的に多く使用されている。

[0004] これらのセルロースエステルフィルムは、これまで、専ら溶液流延法によって製造されてきた。溶液流延法とは、セルロースエステルを溶媒に溶解した溶液を流延してフィルム形状を得た後、溶媒を蒸発・乾燥させてフィルムを得るといった製膜方法である。溶液流延法で製膜したフィルムは平面性が高いため、これを用いてムラのない高画質な液晶ディスプレイを得ることができる。

[0005] しかし、溶液流延法は多量の有機溶媒を必要とし、環境負荷が大きいことも課題となっていた。セルロースエステルフィルムは、その溶解特性から、環境負荷の大きいハロゲン系溶媒を用いて製膜されているため、特に溶剤使用量の削減が求められて

おり、溶液流延製膜によってセルロースエステルフィルムを増産することは困難となってきた。

[0006] また、フィルム内部に残存する溶媒を除去しなければならないため、乾燥ライン、乾燥エネルギー、及び蒸発した溶媒の回収及び再生装置等、製造ラインへの設備投資及び製造コストが膨大になっており、これらを削減することも重要な課題となっている。

[0007] また、一方、セルロースエステルにヒンダードフェノール酸化防止剤、ヒンダードアミン光安定剤、酸掃去剤をある添加量比で加えることによって、分光特性、機械特性の改善を図った技術が開示されている（例えば、特許文献1参照）。また、有機材料の劣化を防止する技術として、各種安定剤を含有する安定剤組成物が知られている（例えば、特許文献2及び特許文献3参照）。しかしながら、これらの安定剤の多くは溶解性が低いために、ブリードアウトが生じやすい、フィルム上で析出しやすい、ヘイズが上昇し透明性が低下する、更に、加熱加工時の蒸散により添加量が減少し安定能が低下するとともに、製造工程が汚染されてしまう等、さまざまな問題を有していた。

[0008] いずれにしても光学用途のセルロースエステルフィルムについては、その製造工程での溶媒使用に伴う製造負荷、設備負荷があり、また光学特性、機械特性も不十分な状態にある。

[0009] 近年、銀塩写真用或いは偏光子保護フィルム用として、セルロースエステルを熔融製膜する試みが行われているが、セルロースエステルは熔融時の粘度が非常に高い高分子であり、かつ、ガラス転移温度も高いため、セルロースエステルを熔融してダイスから押し出し、冷却ドラムまたは冷却ベルト上にキャストイングしてもレベリングが難しい、光学特性、機械特性が溶液流延フィルムよりも低いといった課題を有していることが判明している（例えば、特許文献4及び特許文献5参照）。

[0010] ところで、これらのセルロースエステルフィルムは通常巻芯に巻かれてフィルム原反となり、保存、輸送されている。このため、熔融製膜されたフィルムを巻芯に巻いたフィルム原反の状態でも長期間保存すると、馬の背故障やフィルム原反の巻芯部分には巻芯転写と呼ばれる故障及び巻始めるときにフィルムにシワが発生しやすい問題があることが判明した。

[0011] 馬の背故障とは、馬の背中のようにフィルム原反がU字型に変形し、中央部付近に2～3cm程度のピッチで帯状の凸部ができる故障で、フィルムに変形が残ってしまうため、偏光板に加工すると表面が歪んで見えてしまうため問題である。今まで、馬の背故障はベース同士の動摩擦係数を低くしたり、両サイドにあるナーリング加工(エンボス加工)の高さを調節することによって発生を低減させてきた。

[0012] また、巻芯転写は、巻芯やフィルムの凹凸によるフィルム変形による故障である。

[0013] 従来の溶液流延で作製したフィルムではこれらの故障は、大きな問題にはならなかったが、熔融製膜で作製したフィルムでは、フィルムの平面性が低いため大きな問題となることが分かった。

[0014] 特に、近年、大型画面化に伴って、フィルム原反の幅は広く、巻長は長くすることが要望されている。そのため、フィルム原反は幅広となり、フィルム原反荷重は増加する傾向にあり、これらの故障がより発生しやすい状況のため、改良が望まれている。

特許文献1:特開2003-192920号公報

特許文献2:特公昭63-26771号公報

特許文献3:特開平11-222493号公報

特許文献4:特表平6-501040号公報

特許文献5:特開2000-352620号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、本発明の目的は、ヘイズが良好で、長期間保存してもブリードアウトが少なく、馬の背故障や凸状故障等のフィルム原反の変形故障が発生しない光学フィルム、光学フィルムの製造方法、それを用いた偏光板、及び該偏光板を用いた液晶表示装置を提供することにある。

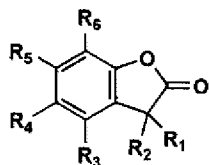
課題を解決するための手段

[0016] 本発明の上記課題は以下の構成により達成される。

[0017] 1. 下記一般式(1)で表される化合物から誘導される高分子化合物を少なくとも1つ含有することを特徴とする光学フィルム。

[0018] [化1]

一般式(1)



[0019] [式中、 $R_1 \sim R_6$ は水素原子または置換基を表し、 R_1 及び R_2 は一緒になって二重結合によって結合されている置換基を表しても良い。但し、 $R_1 \sim R_6$ で表される基の少なくとも1つは重合性基を部分構造として有する基を表す。なお、 $R_1 \sim R_6$ が置換基を表す時、該置換基は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニル基、ハロゲン原子、アルキニル基、複素環基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ホスホノ基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シロキシ基、アシルオキシ基、スルホン酸基、スルホン酸の塩、アミノカルボニルオキシ基、アミノ基、アニリノ基、イミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環チオ基、チオウレイド基、カルボキシ基、カルボン酸の塩、ヒドロキシ基、メルカプト基、またはニトロ基を表す。]

2. 前記重合性基が、不飽和エチレン系重合性基であることを特徴とする前記1に記載の光学フィルム。

[0020] 3. 前記重合性基が、アクリロイル基、メタクリロイル基、及びスチリル基からなる群より選択される基を含むことを特徴とする前記1または2に記載の光学フィルム。

[0021] 4. セルロースエステルを有してなることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の光学フィルム。

[0022] 5. 前記1～4のいずれか1項に記載の光学フィルムが、熔融流延法によって製造されることを特徴とする光学フィルムの製造方法。

[0023] 6. 前記1～4のいずれか1項に記載の光学フィルムを偏光子の少なくとも一方の面に有することを特徴とする偏光板。

[0024] 7. 前記6に記載の偏光板を液晶セルの少なくとも一方の面に用いることを特徴とす

る液晶表示装置。

発明の効果

- [0025] 本発明により、ヘイズが良好で、長期間保存してもブリードアウトが少なく、馬の背故障や凸状故障等のフィルム原反の変形故障が発生しない光学フィルム、光学フィルムの製造方法、それを用いた偏光板、及び液晶表示装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0026] [図1]本発明に係るセルロースエステルフィルムの製造方法を実施する装置の1つの実施形態を示す概略フローシートである。
- [図2]図1の製造装置の要部拡大フローシートである。
- [図3]図3(a)は流延ダイの要部の外観図、図3(b)は流延ダイの要部の断面図である。
- [図4]挟圧回転体の第1実施形態の断面図である。
- [図5]挟圧回転体の第2実施形態の回転軸に垂直な平面での断面図である。
- [図6]挟圧回転体の第2実施形態の回転軸を含む平面での断面図である。
- [図7]液晶表示装置の構成図の概略を示す分解斜視図である。
- [図8]セルロースエステルフィルム原反の保管の状態を示す図である。

符号の説明

- [0027] 1 押出し機
- 2 フィルター
- 3 スタチックミキサー
- 4 流延ダイ
- 5 回転支持体(第1冷却ロール)
- 6 挟圧回転体(タッチロール)
- 7 回転支持体(第2冷却ロール)
- 8 回転支持体(第3冷却ロール)
- 9、11、13、14、15 搬送ロール
- 10 セルロースアシレートフィルム

- 16 巻取り装置
 - 21a、21b 保護フィルム
 - 22a、22b 位相差フィルム
 - 23a、23b フィルムの遅相軸方向
 - 24a、24b 偏光子の透過軸方向
 - 25a、25b 偏光子
 - 26a、26b 偏光板
- 27 液晶セル
- 29 液晶表示装置
- 31 ダイ本体
- 32 スリット
- 41 金属スリーブ
- 42 弾性ローラ
- 43 金属製の内筒
- 44 ゴム
- 45 冷却水
- 51 外筒
- 52 内筒
- 53 空間
- 54 冷却液
- 55a、55b 回転軸
- 56a、56b 外筒支持フランジ
- 60 流体軸筒
- 61a、61b 内筒支持フランジ
- 62a、62b 中間通路
- 110 巻芯本体
- 117 支え板
- 118 架台

120 セルロースエステルフィルム原反
発明を実施するための最良の形態

[0028] 以下本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0029] 本発明は、光学フィルムにおいて、前記一般式(1)で表される化合物から誘導される高分子化合物を少なくとも1つ含有することが特徴である。

[0030] 《一般式(1)で表される化合物》

次に、詳細に本発明の一般式(1)の化合物(モノマーとも称する)について説明する。

[0031] 一般式(1)において、 $R_1 \sim R_6$ は水素原子または置換基を表す。 $R_1 \sim R_6$ で表される置換基としては特に制限はないが、例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリフルオロメチル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等)、アルキニル基(例えば、プロパルギル基等)、複素環基(例えば、ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基等)、アルキルスルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基等)、アリールスルフィニル基(例えば、フェニルスルフィニル基等)、ホスホノ基、アシル基(例えば、アセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、ブチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基

等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等)、シアノ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、複素環オキシ基、シロキシ基、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホン酸基、スルホン酸の塩、アミノカルボニルオキシ基、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基等)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ基、クロロフェニルアミノ基、トリイジノ基、アニシジノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、イミド基、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニルアミノ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基等)、複素環チオ基、チオウレイド基、カルボキシ基、カルボン酸の塩、ヒドロキシ基、メルカプト基、ニトロ基等の各基が挙げられる。これらの置換基は同様の置換基によって更に置換されていてもよい。

[0032] 一般式(1)において、 R_1 及び R_2 は一緒になって二重結合によって結合されている置換基を表しても良い。

[0033] 一般式(1)において、 $R_1 \sim R_6$ で表される基の少なくとも1つは重合性基を部分構造として有する基を表す。本発明でいう重合性基とは、不飽和エチレン系重合性基、二官能系重縮合性基又は二官能系重付加性基を意味するが、好ましくは不飽和エチレン系重合性基である。不飽和エチレン系重合性基の具体例としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド

基、シアン化ビニル基、2-シアノアクリルオキシ基、1, 2-エポキシ基、ビニルベンジル基、ビニルエーテル基などが挙げられる。また、重合性基を部分構造として有するとは、上記重合性基が直接、もしくは2価以上の連結基によって結合していることを意味し、2価以上の連結基とは、例えば、アルキレン基(例えば、メチレン、1, 2-エチレン、1, 3-プロピレン、1, 4-ブチレン、シクロヘキサン-1, 4-ジイルなど)、アルケニレン基(例えば、エテン-1, 2-ジイル、ブタジエン-1, 4-ジイルなど)、アルキニレン基(例えば、エチン-1, 2-ジイル、ブタン-1, 3-ジイン-1, 4-ジイルなど)、少なくとも一つの芳香族基を含む化合物から誘導される連結基(例えば、置換もしくは無置換のベンゼン、縮合多環炭化水素、芳香族複素環、芳香族炭化水素環集合、芳香族複素環集合など)、ヘテロ原子連結基(酸素、硫黄、窒素、ケイ素、リン原子など)が挙げられるが、好ましくは、アルキレン基、及び/または、ヘテロ原子で連結する基である。これらの連結基は更に組み合わせて複合基を形成してもよい。

[0034] 重合性基としては、不飽和エチレン系重合性基が好ましく、その中でも、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基がより好ましく、アクリロイル基、メタクリロイル基が特に好ましい。

[0035] 《一般式(1)で表される化合物から誘導される高分子化合物》

次に、詳細に本発明の一般式(1)で表される化合物から誘導される高分子化合物(ポリマーとも称する)について説明する。

[0036] 本発明に係る高分子化合物を、それが本発明の一般式(1)で表される化合物から誘導される反応によって分類した場合、付加重合体、開環重合体、重付加体、重縮合体、付加縮合体等を挙げることができるが、本発明においては、付加重合体、開環重合体が好ましく、付加重合体がより好ましい。本発明においては、付加重合体は、ビニル重合体、ジエン重合体が挙げられるが、この中でビニル重合体が好ましい。

[0037] 本発明に係る高分子化合物をその形状によって分類した場合、一次元高分子、二次元高分子、三次元高分子と分類できるが、本発明においては、一次元高分子、二次元高分子が好ましく、一次元高分子がより好ましい。

[0038] 本発明に係る前記一般式(1)で表される化合物から誘導される高分子化合物が重

合体を表すとき、前記一般式(1)で表される化合物のみの単重合体であっても、他の重合性化合物との共重合体であってもよい。また、本発明に係る高分子化合物は、単重合体、共重合体のいずれの場合も該重合体中に少なくとも2個の前記一般式(1)で表される化合物単位を有する化合物である。本発明においては共重合体が好ましい。

[0039] 共重合可能な他の重合性化合物としては、例えば、スチレン誘導体(例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルナフタレンなど)、アクリル酸エステル誘導体(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸*i*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジルなど)、メタクリル酸エステル誘導体(例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル等)、アルキルビニルエーテル(例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなど)、アルキルビニルエステル(例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、ステアリン酸ビニルなど)、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの不飽和化合物が挙げられる。好ましくは、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニルである。

[0040] 共重合可能な更に他の重合性化合物として、親水性のエチレン性不飽和化合物が挙げられる。親水性のエチレン性不飽和化合物としては、親水性で分子中に重合可能な不飽和二重結合を有するものであれば特に制限されず、例えば、アクリル酸或いはメタクリル酸等の不飽和カルボン酸、若しくはヒドロキシル基又はエーテル結合を有する、アクリル酸若しくはメタクリル酸エステル(例えば、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、2,3-ジヒドロキシー2-メチルプロピルメタクリレート、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸2-エトキシエチル、アクリル酸ジエチレングリコールエトキシレート、アクリル酸3-メトキシブ

チルなど)、アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等の(N-置換)(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルオキサゾリドン等が挙げられる。

- [0041] 親水性のエチレン性不飽和化合物としては、水酸基若しくはカルボキシル基を分子内に有する(メタ)アクリレートが好ましく、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピルが特に好ましい。
- [0042] 更に、本発明の前記一般式(1)で表される化合物は、重合性基を有する種々の機能性化合物と共重合させてもよく、例えば、特開2003-113317号公報等に記載の重合性基を有する紫外線吸収能を有する化合物と共重合させても良い。
- [0043] これらの重合性化合物は、1種、または2種以上併用して前記一般式(1)で表される化合物と共重合させることができる。
- [0044] 本発明において、前記一般式(1)で表される化合物から誘導される高分子化合物が共重合体を表すとき、3成分からなる共重合体が好ましく、該共重合体中には前記一般式(1)で表される化合物以外の共重合成分として、親水性のエチレン性不飽和化合物を少なくとも1種含有することが好ましい。共重合体中の親水性のエチレン性不飽和化合物の含有量は、5～30質量%であることが好ましく、10～20質量%あることがより好ましい。
- [0045] 本発明に係る一般式(1)で表される化合物から誘導される高分子化合物を得るための重合方法は、特に問わないが、従来公知の方法を広く採用することができ、例えば、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などが挙げられる。ラジカル重合法の開始剤としては、例えば、アゾ化合物、過酸化物等が挙げられ、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アゾビスイソブチル酸ジエステル誘導体、過酸化ベンゾイル、過酸化水素などが挙げられる。重合溶媒は特に問わないが、例えば、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒、メタノール等のアルコール系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系溶媒、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、水溶媒等が挙げられる。溶媒の選択により、均一系で重合する溶液重合、

生成したポリマーが沈澱する沈澱重合、ミセル状態で重合する乳化重合、懸濁状態で重合する懸濁重合、或いは場合によっては塊状重合を行うこともできる。

[0046] 前記一般式(1)で表される化合物、これと共重合可能な重合性化合物の使用割合は、得られる高分子化合物と他の樹脂との相溶性、光学フィルムの透明性や機械的強度に対する影響を考慮して適宜選択される。

[0047] 本発明においては、前記一般式(1)で表される化合物から誘導される高分子化合物中の前記一般式(1)で表される化合物の含有量が1～70質量%であることが好ましく、より好ましくは、5～60質量%である。本発明の高分子化合物における前記一般式(1)で表される化合物の含有量が1質量%未満の場合、所望の性能を満たそうとした場合に多量の本発明の高分子化合物を使用しなければならず、ヘイズの上昇或いは析出などにより透明性が低下し、フィルム強度を低下させる要因となる。一方、本発明の高分子化合物における前記一般式(1)で表される化合物の含有量が70質量%を超えた場合、他の高分子化合物との相溶性が低下するため、透明な光学フィルムを得ることができない。また、溶媒に対する溶解度が低くなり、フィルム作製の際の作業性、生産性が劣る。

[0048] 本発明においては、前記一般式(1)で表される化合物から誘導される高分子化合物の重量平均分子量は、通常500以上100000以下であるが、1000以上50000以下であることが好ましく、3000以上30000以下であることがより好ましく、5000以上15000以下であることが特に好ましい。

[0049] 高分子化合物の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて、以下の測定条件で行う。

[0050] 溶媒 : テトヒドロフラン
装置 : HLC-8220(東ソー(株)製)
カラム : TSKgel SuperHM-M(東ソー(株)製)
カラム温度: 40℃
試料濃度 : 0.1質量%
注入量 : 10 μ l
流量 : 0.6ml/min

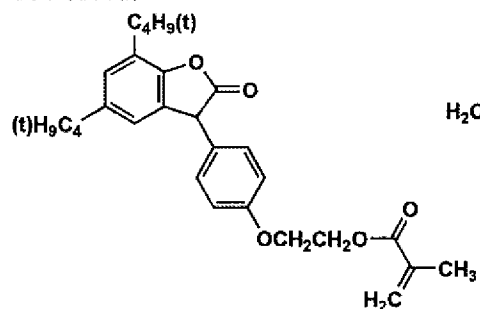
校正曲線 : 標準ポリスチレン:PS-1 (Polymer Laboratories社製) $M_w = 2,560,000 \sim 580$ 迄の9サンプルによる校正曲線を使用した。

[0051] 本発明に係る高分子化合物の添加量は、該高分子化合物中における前記一般式(1)で表される化合物の質量に換算して、後述の樹脂に対して0.01～10質量%添加することが好ましく、更に0.1～5質量%添加することが好ましく、更に0.2～2質量%添加することが好ましい。これらは2種以上を併用してもよい。

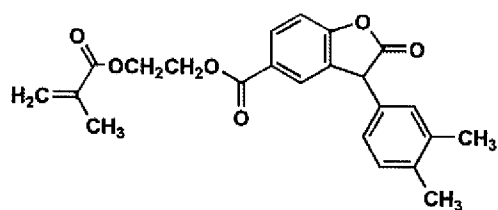
[0052] 以下に、本発明に係る前記一般式(1)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0053] [化2]

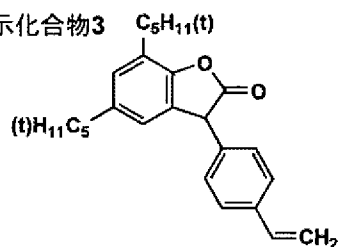
例示化合物1



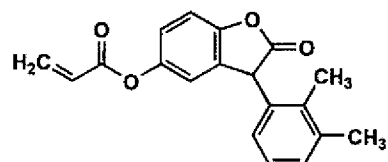
例示化合物2



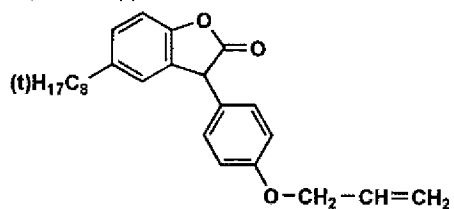
例示化合物3



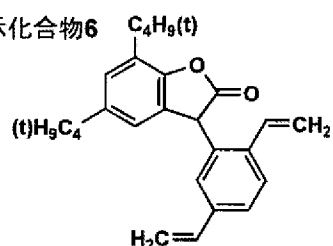
例示化合物4



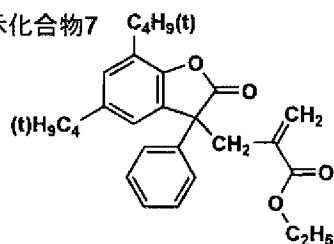
例示化合物5



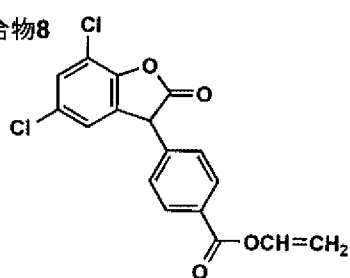
例示化合物6



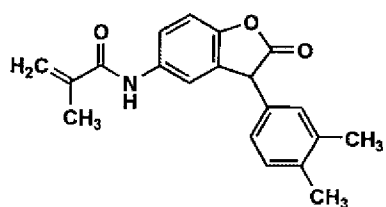
例示化合物7



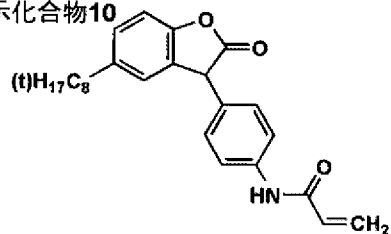
例示化合物8



例示化合物9

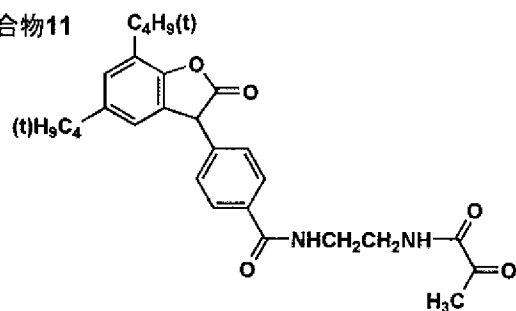


例示化合物10

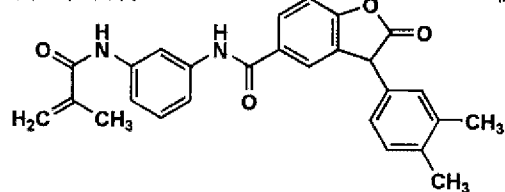


[0054] [化3]

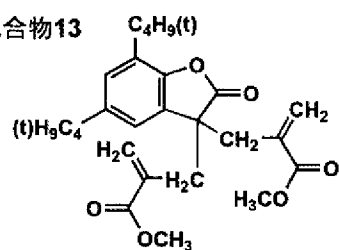
例示化合物11



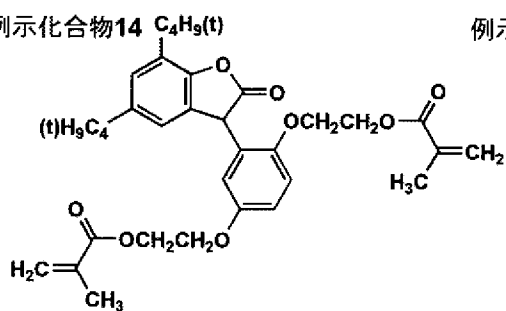
例示化合物12



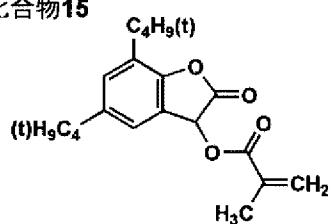
例示化合物13



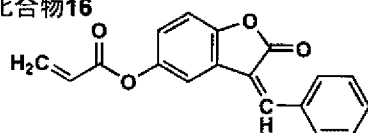
例示化合物14



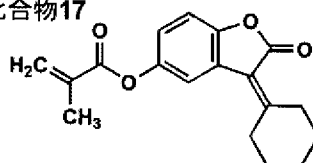
例示化合物15



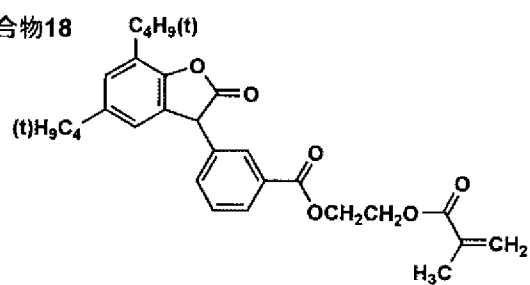
例示化合物16



例示化合物17

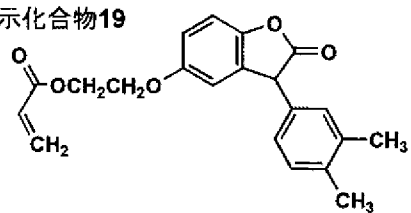


例示化合物18

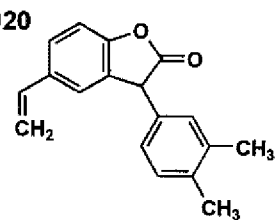


[0055] [化4]

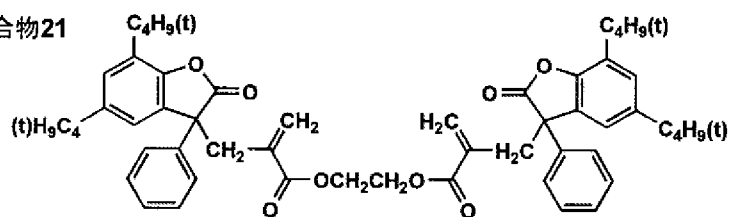
例示化合物19



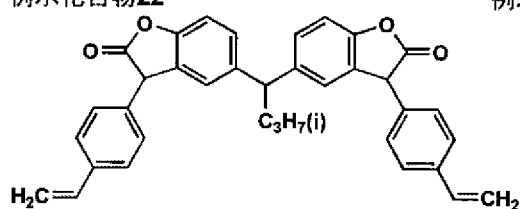
例示化合物20



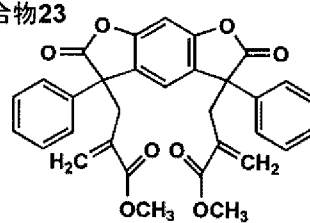
例示化合物21



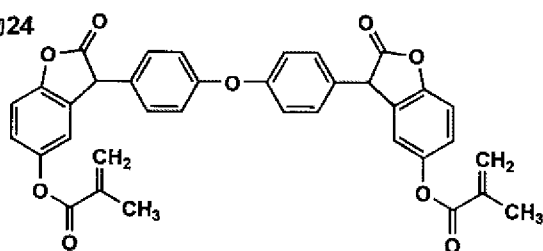
例示化合物22



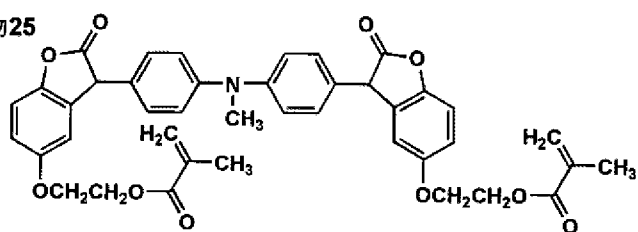
例示化合物23



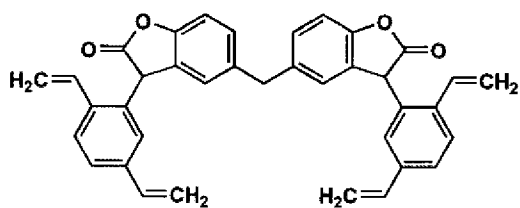
例示化合物24



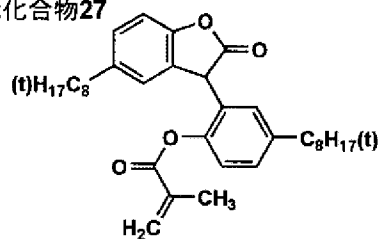
例示化合物25



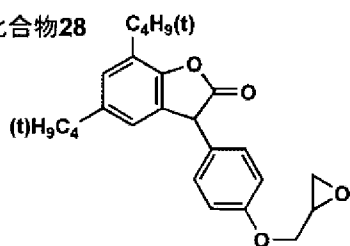
例示化合物26



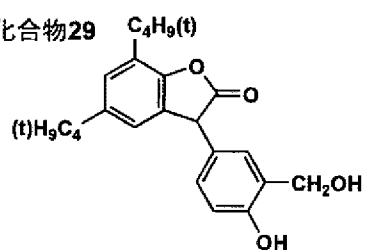
例示化合物27



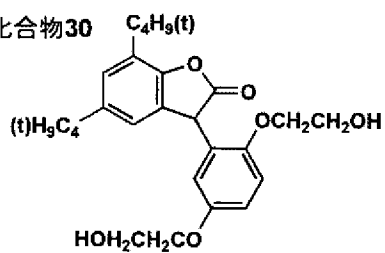
例示化合物28



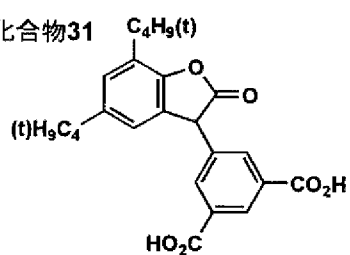
例示化合物29



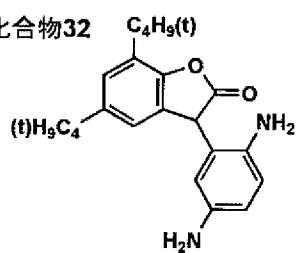
例示化合物30



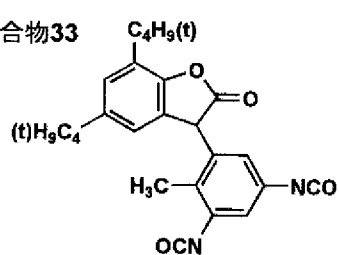
例示化合物31



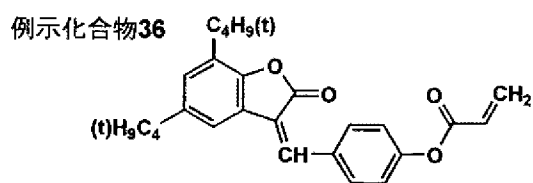
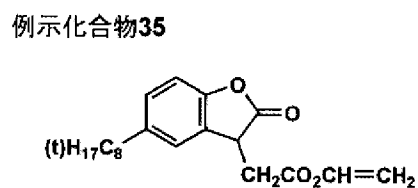
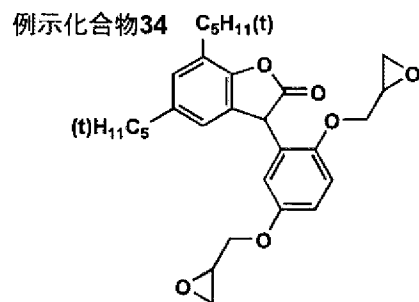
例示化合物32



例示化合物33



[0057] [化6]



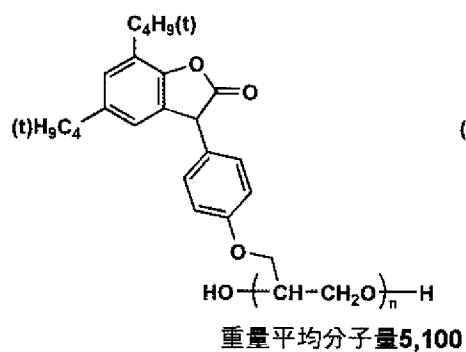
[0058] 以下の表1記載の例示化合物A～M、及び例示化合物N～Wとして、本発明に係る前記一般式(1)で表される化合物から誘導される高分子化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0059] [表1]

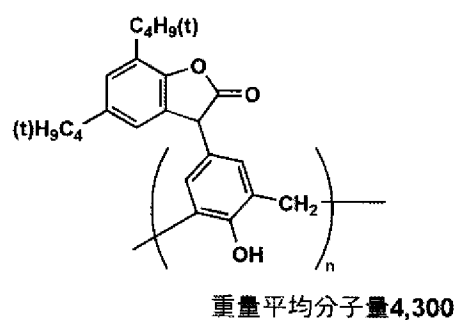
例示高分子化合物	重合性化合物／組成比％	重合性化合物／組成比	重合性化合物／組成比	重量平均分子量
A	例示化合物 1 / 35%	メタクリル酸メチル / 50%	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル / 15%	14,000
B	例示化合物 1 / 35%	メタクリル酸メチル / 50%	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル / 15%	10,000
C	例示化合物 1 / 35%	メタクリル酸メチル / 50%	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル / 15%	5,000
D	例示化合物 1 / 10%	メタクリル酸メチル / 70%	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル / 20%	10,500
E	例示化合物 1 / 10%	メタクリル酸メチル / 80%	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル / 10%	10,300
F	例示化合物 2 / 35%	メタクリル酸メチル / 50%	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル / 15%	9,800
G	例示化合物 3 / 35%	メタクリル酸メチル / 50%	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル / 15%	16,000
H	例示化合物 7 / 35%	メタクリル酸メチル / 50%	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル / 15%	11,000
I	例示化合物 9 / 35%	メタクリル酸メチル / 50%	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル / 15%	22,000
J	例示化合物 15 / 35%	メタクリル酸メチル / 50%	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル / 15%	3,000
K	例示化合物 18 / 35%	メタクリル酸メチル / 50%	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル / 15%	9,500
L	例示化合物 19 / 35%	メタクリル酸メチル / 50%	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル / 15%	15,000
M	例示化合物 1 / 40%	メタクリル酸メチル / 60%	—	9,000

[0060] [化7]

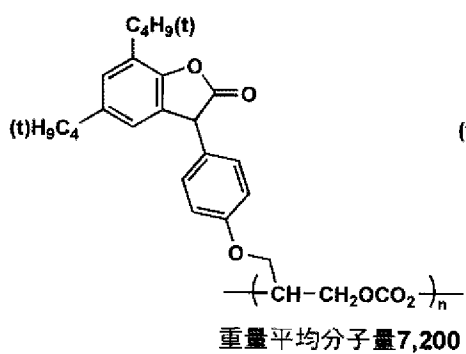
例示高分子化合物N



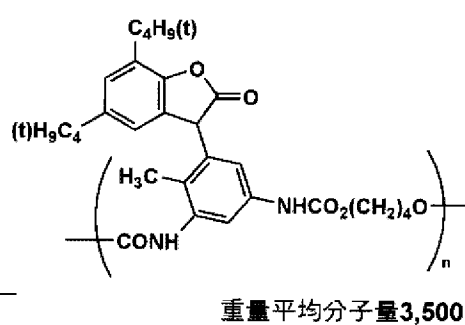
例示高分子化合物O



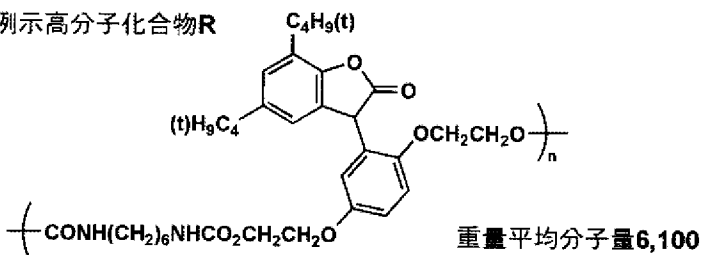
例示高分子化合物P



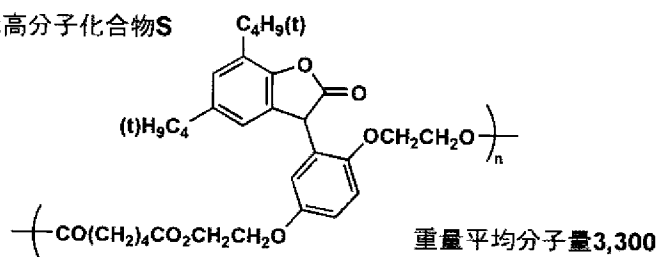
例示高分子化合物Q



例示高分子化合物R

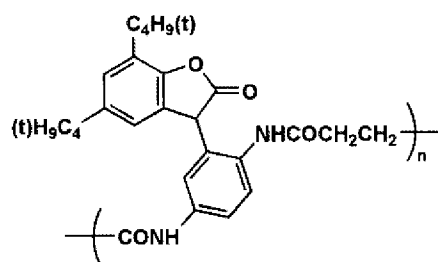


例示高分子化合物S



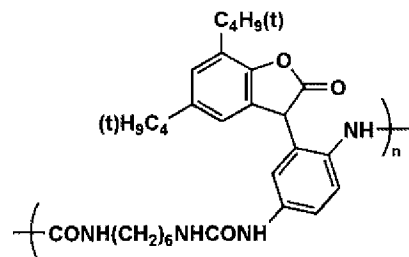
[0061] [化8]

例示高分子化合物T



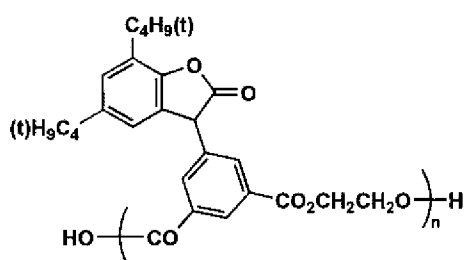
重量平均分子量5,100

例示高分子化合物U



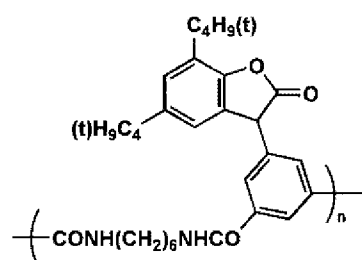
重量平均分子量1,900

例示高分子化合物V



重量平均分子量2,500

例示高分子化合物W



重量平均分子量2,300

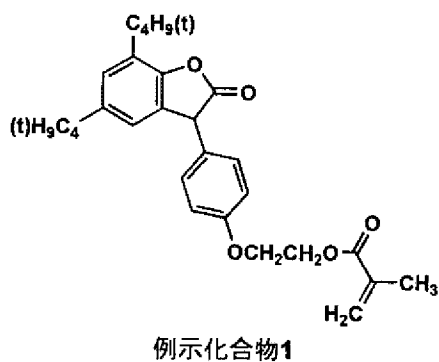
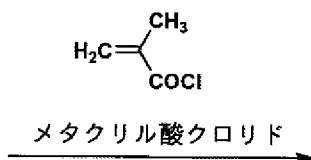
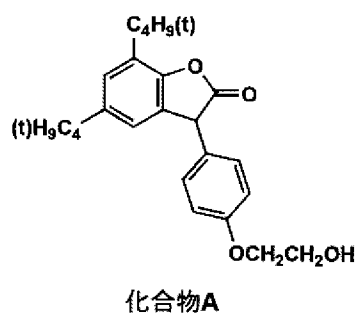
[0062] (合成例)

以下、本発明に係る前記一般式(1)で表される化合物とそれから誘導される高分子化合物の合成法を具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

[0063] 合成例1

(例示化合物1の合成)

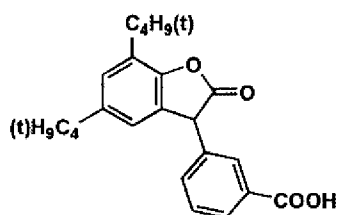
[0064] [化9]



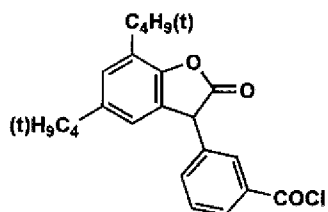
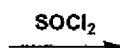
[0065] 50mlのトルエンに、3.8gの化合物A、2.4gのピリジン、及び0.01gのヒドロキノンを加えた。そこへ、室温にて攪拌しながら1.2gのメタクリル酸メチルを滴下し、滴下終了後、80℃に昇温し、3時間反応させた。反応終了後、トルエン層を、希塩酸水と重曹水でこの順に洗浄し、ロータリーエバポレーターで濃縮後、得られた残渣をアセトニトリルとエタノールの混合溶媒から再結晶し、3.8gの固体を得た。得られた固体を¹H-NMR及びMASSスペクトルで分析することにより、例示化合物1であることが確認された。

[0066] 合成例2
(例示化合物18の合成)

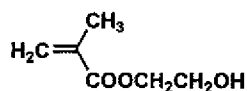
[0067] [化10]



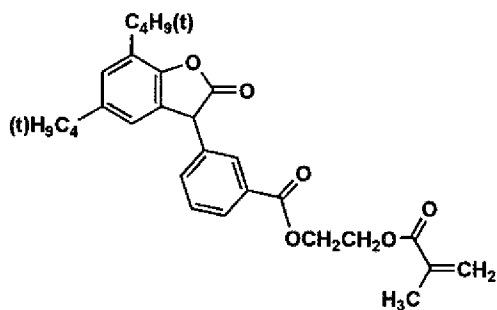
化合物B



化合物C



メタクリル酸2-ヒドロキシエチル



例示化合物18

[0068] 20mlのトルエンに、3.7gの化合物Bを加え、攪拌しながら1.13mlの塩化チオニル、及び0.20mlのN、N、-ジメチルホルムアミドを加え、60℃に加熱し1時間反応させた。反応終了後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、得られた残渣(化合物C)に40mlのトルエンを加え、加熱して残渣を溶解した。別の反応容器に、20mlのトルエン、0.01gのヒドロキノン、2.0gのメタクリル酸2-ヒドロキシエチル、及び1.28gのピリジンを加え、50℃に加熱した。そこへ、先に調製した化合物Cのトルエン溶液を滴下し、滴下終了後、80℃に昇温し、3時間反応させた。反応終了後、トルエン層を、希塩酸水と重曹水でこの順に洗浄し、ロータリーエバポレーターで濃縮後、得られた残渣をアセトニトリルとメタノールの混合溶媒から再結晶し、4.1gの固体を得た。得られた固体を¹H-NMR及びMASSスペクトルで分析することにより、

例示化合物18であることが確認された。

[0069] 合成例3

(例示高分子化合物Aの合成)

50mlのテトラヒドロフランに、上記合成例1で合成した3.5gの例示化合物1と5.0gのメタクリル酸メチル及び1.5gのメタクリル酸2-ヒドロキシエチルを加え、次いで、1.14gのアゾイソブチロニトリルを加えた。窒素雰囲気下で8時間加熱還流した。テトラヒドロフランを減圧留去した後、20mlのテトラヒドロフランに再溶解し、大過剰のメタノール中に滴下した。析出した沈殿物を濾取し、40℃で真空乾燥して、9.0gの白色粉末状である例示高分子化合物Aを得た。この共重合体は、標準ポリスチレンを基準とするGPC分析により、重量平均分子量は14000であることを確認した。また、NMRより上記共重合体が例示化合物1:メタクリル酸メチル:メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの組成比が略35:50:15の共重合体であることを確認した。

[0070] 合成例4

(例示高分子化合物Bの合成)

上記合成例3において、アゾイソブチロニトリルの使用量を2.28gにした以外は合成例3と全く同様にして合成し、例示高分子化合物Bを得た。この共重合体は、標準ポリスチレンを基準とするGPC分析により、重量平均分子量は10000であることを確認した。また、NMRより上記共重合体が例示化合物1:メタクリル酸メチル:メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの組成比が略35:50:15の共重合体であることを確認した。

[0071] 合成例5

(例示高分子化合物Cの合成)

50mlのトルエンに、上記合成例1で合成した3.5gの例示化合物1と5.0gのメタクリル酸メチル及び1.5gのメタクリル酸2-ヒドロキシエチルを加え、次いで、2.85gのアゾイソブチロニトリルを加えた。窒素雰囲気下で8時間、70℃で加熱した。トルエンを減圧留去した後、20mlのトルエンに再溶解し、大過剰のn-ヘキサン中に滴下した。析出した沈殿物を濾取し、40℃で真空乾燥して、9.5gの白色粉末状である例示高分子化合物Aを得た。この共重合体は、標準ポリスチレンを基準とするGPC分析により、重量平均分子量は5000であることを確認した。また、NMRより上記共

重合体が例示化合物1:メタクリル酸メチル:メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの組成比が略35:50:15の共重合体であることを確認した。

[0072] 合成例6

(例示高分子化合物Eの合成)

50mlのトルエンに、上記合成例1で合成した1.0gの例示化合物1と8.0gのメタクリル酸メチル及び1.0gのメタクリル酸2-ヒドロキシエチルを加え、次いで、1.14gのアゾイソブチロニトリルを加えた。窒素雰囲気下で8時間、70℃で加熱した。トルエンを減圧留去した後、20mlのトルエンに再溶解し、大過剰のn-ヘキサン中に滴下した。析出した沈殿物を濾取し、40℃で真空乾燥して、9.2gの白色粉末状のである例示高分子化合物Aを得た。この共重合体は、標準ポリスチレンを基準とするGPC分析により、重量平均分子量は10300であることを確認した。また、NMRより上記共重合体が例示化合物1:メタクリル酸メチル:メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの組成比が略10:80:10の共重合体であることを確認した。

[0073] 《光学フィルム》

次に、本発明の光学フィルムの詳細について説明する。

[0074] 本発明において光学フィルムとは、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ等の各種表示装置に用いられる機能フィルムのことであり、詳しくは液晶表示装置用の偏光板保護フィルム、位相差フィルム、反射防止フィルム、輝度向上フィルム、ハードコートフィルム、防眩フィルム、帯電防止フィルム、視野角拡大等の光学補償フィルム等を含む。

[0075] 本発明の光学フィルムの基材となる樹脂フィルムに用いられる樹脂としては、セルロースエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアリレート系樹脂、アクリル系樹脂、オレフィン系樹脂(ノルボルネン系樹脂、環状オレフィン系樹脂、環状共役ジエン系樹脂、ビニル脂環式炭化水素系樹脂等)等を挙げることができる。この中で、セルロースエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、環状オレフィン系樹脂が好ましく、中でもセルロースエステル系樹脂が最も好ましい。

[0076] また、これらの樹脂は併用して用いても良く、例えば、セルロースエステル系樹脂の

他、セルロースエーテル系樹脂、ビニル系樹脂（ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂等も含む）、環状オレフィン樹脂、ポリエステル系樹脂（芳香族ポリエステル、脂肪族ポリエステル、もしくはそれらを含む共重合体）、アクリル系樹脂（共重合体も含む）等を含むことができる。セルロースエステル以外の樹脂の含有量としては0.1～30質量%が好ましい。

[0077] 本発明に係る光学フィルムは、偏光板保護フィルム、位相差フィルム、光学補償フィルムに好ましく用いられ、特に、偏光板保護フィルムに好ましく用いられる。

[0078] 本発明の光学フィルムは、基材として前記一般式(1)で表される化合物から誘導される高分子化合物を含有するセルロースエステルフィルムを用いることが好ましい。

[0079] 《セルロースエステル》

次に、本発明の好ましい態様であるセルロースエステル及びセルロースエステルを有してなる光学フィルム（以下、単にセルロースエステルフィルムとも称する。）について、詳述する。

[0080] 本発明に用いられるセルロースエステルフィルムは、溶液流延法、熔融流延法により製造される。溶液流延法は、セルロースエステルを溶媒中に溶解した溶液（ドープ）を支持体上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。熔融流延法では、セルロースエステルを加熱により熔融したもの（メルト）を支持体上に流延してフィルムを形成する。熔融流延法はフィルム製造時の有機溶媒使用量を、大幅に少なくすることができるため、従来の有機溶媒を多量に使用する溶液流延法に比較して、環境適性が大幅に向上したフィルムが得られるため、本発明においては熔融流延法により、セルロースエステルフィルムを製造することが好ましい。

[0081] 本発明における熔融流延とは、溶媒を用いずにセルロースエステルを流動性を示す温度まで加熱熔融しこれを用いて製膜する方法であり、例えば流動性のセルロースエステルをダイスから押し出して製膜する方法である。なお熔融セルロースエステルを調製する過程の一部で溶媒を使用してもよいが、フィルム状に成形を行う熔融製膜プロセスにおいては溶媒を用いずに成形加工する。

[0082] 光学フィルムを構成するセルロースエステルとしては、熔融製膜可能なセルロースエステルであれば特に限定はされず、例えば芳香族カルボン酸エステル等も用いら

れるが、光学特性等の得られるフィルムの特性を鑑みると、セルロースの低級脂肪酸エステルを使用するのが好ましい。本発明においてセルロースの低級脂肪酸エステルにおける低級脂肪酸とは炭素原子数が5以下の脂肪酸を意味し、例えばセルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースピバレート等がセルロースの低級脂肪酸エステルの好ましいものとして挙げられる。炭素原子数が6以上の脂肪酸で置換されたセルロースエステルでは、溶融製膜性は良好であるものの、得られるセルロースエステルフィルムの力学特性が低く、実質的に光学フィルムとして用いることが難しいためである。力学特性と溶融製膜性の双方を両立させるために、セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレート等のように混合脂肪酸エステルを用いてもよい。なお溶液流延製膜で一般に用いられているセルロースエステルであるトリアセチルセルロースについては、分解温度よりも溶融温度の方が高いセルロースエステルであるため、溶融製膜には用いることは困難である。

[0083] 上記セルロースエステルの中でも、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートが好ましく用いられる。

[0084] 次に、本発明に用いられるセルロースエステルのアシル基の置換度について説明する。

[0085] セルロースには、1グルコース単位の2位、3位、6位に1個ずつ、計3個の水酸基があり、総置換度とは、平均して1グルコース単位にいくつのアシル基が結合しているかを示す数値である。従って、最大の置換度は3.0である。これらアシル基は、グルコース単位の2位、3位、6位に平均的に置換していてもよいし、分布をもって置換していてもよい。

[0086] 混合脂肪酸エステルの置換度として、更に好ましいセルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートの低級脂肪酸エステルは炭素原子数2～4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をXとし、プロピオニル基またはブチリル基の置換度をYとした時、下記式(I)、(II)及び(III)を同時に満たすセルロースエステルを含むセルロース樹脂である。なお、アセチル基の置換度と他のアシル基の置換度は、ASTM-D817-96に規定の方法により求めたものである。

[0087] 式(I) $2.4 \leq X + Y \leq 2.9$

式(II) $0 \leq X \leq 2.4$

式(III) $0.5 \leq Y \leq 2.9$

この内、特にセルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられ、中でも $1.2 \leq X \leq 2.1$ であり、 $0.6 \leq Y \leq 1.4$ であることが好ましい。アシル基の置換度の異なるセルロースエステルをブレンドして、セルロースエステルフィルム全体として上記範囲に入っているもよい。上記アシル基で置換されていない部分は通常水酸基として存在しているものである。これらは公知の方法で合成することができる。

[0088] 本発明に用いられるセルロースエステルは、50000～150000の数平均分子量(M_n)を有することが好ましく、55000～120000の数平均分子量を有することが更に好ましく、60000～100000の数平均分子量を有することが最も好ましい。

[0089] 更に、本発明に用いられるセルロースエステルは、重量平均分子量(M_w)／数平均分子量(M_n)比が1.3～5.5のものが好ましく用いられ、特に好ましくは1.5～5.0であり、更に好ましくは1.7～4.0であり、更に好ましくは2.0～3.5のセルロースエステルが好ましく用いられる。

[0090] なお、 M_n 及び M_w/M_n は下記の要領で、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより算出した。

[0091] 測定条件は以下の通りである。

[0092] 溶媒 : テトヒドロフラン

装置 : HLC-8220(東ソー(株)製)

カラム : TSKgel SuperHM-M(東ソー(株)製)

カラム温度: 40℃

試料濃度 : 0.1質量%

注入量 : 10 μ l

流量 : 0.6ml/min

校正曲線 : 標準ポリスチレン: PS-1 (Polymer Laboratories社製) $M_w = 2,560,000 \sim 580$ までの9サンプルによる校正曲線を使用した。

[0093] 本発明で用いられるセルロースエステルの原料セルロースは、木材パルプでも綿花

リントーでもよく、木材パルプは針葉樹でも広葉樹でもよいが、針葉樹の方がより好ましい。製膜の際の剥離性の点からは綿花リントーが好ましく用いられる。これらから作られたセルロースエステルは適宜混合して、或いは単独で使うことができる。

[0094] 例えは、綿花リントー由来セルロースエステル：木材パルプ（針葉樹）由来セルロースエステル：木材パルプ（広葉樹）由来セルロースエステルの比率が100：0：0、90：10：0、85：15：0、50：50：0、20：80：0、10：90：0、0：100：0、0：0：100、80：10：10、85：0：15、40：30：30で用いることができる。

[0095] セルロースエステルは、例えは、原料セルロースの水酸基を無水酢酸、無水プロピオン酸及び／または無水酪酸を用いて常法によりアセチル基、プロピオニル基及び／またはブチル基を上記の範囲内に置換することで得られる。このようなセルロースエステルの合成方法は、特に限定はないが、例えは、特開平10-45804号或いは特表平6-501040号に記載の方法を参考にして合成することができる。

[0096] 本発明に用いられるセルロースエステルのアルカリ土類金属含有量は、1～50ppmの範囲であることが好ましい。50ppmを超えるとリップ付着汚れが増加或いは熱延伸時や熱延伸後でのスリッティング部で破断しやすくなる。1ppm未満でも破断しやすくなるがその理由はよく分かっていない。1ppm未満にするには洗浄工程の負担が大きくなり過ぎるためその点でも好ましくない。更に1～30ppmの範囲が好ましい。ここでいうアルカリ土類金属とはCa、Mgの総含有量のことであり、X線光電子分光分析装置(XPS)を用いて測定することができる。

[0097] 本発明に用いられるセルロースエステル中の残留硫酸含有量は、硫黄元素換算で0.1～45ppmの範囲であることが好ましい。これらは塩の形で含有していると考えられる。残留硫酸含有量が45ppmを超えると熱溶融時のダイリップ部の付着物が増加するため好ましくない。また、熱延伸時や熱延伸後でのスリッティングの際に破断しやすくなるため好ましくない。少ない方が好ましいが、0.1未満とするにはセルロースエステルの洗浄工程の負担が大きくなり過ぎるため好ましくないだけでなく、逆に破断しやすくなることもあり好ましくない。これは洗浄回数が増えることが樹脂に影響を与えているのかもしれないがよく分かっていない。更に1～30ppmの範囲が好ましい。残留硫酸含有量は、ASTM-D817-96に規定の方法により測定することができる。

- [0098] 本発明に用いられるセルロースエステル中の遊離酸含有量は、1～500ppmであることが好ましい。500ppmを超えるとダイリップ部の付着物が増加し、また破断しやすくなる。洗浄で1ppm未満にすることは困難である。更に1～100ppmの範囲であることが好ましく、更に破断しにくくなる。特に1～70ppmの範囲が好ましい。遊離酸含有量はASTM-D817-96に規定の方法により測定することができる。
- [0099] 合成したセルロースエステルの洗浄を、溶液流延法に用いられる場合に比べて、更に十分に行うことによって、残留酸含有量を上記の範囲とすることができ、熔融流延法によってフィルムを製造する際に、リップ部への付着が軽減され、平面性に優れたフィルムが得られ、寸法変化、機械強度、透明性、耐透湿性、後述するRt値、Ro値が良好なフィルムを得ることができる。また、セルロースエステルの洗浄は、水に加えて、メタノール、エタノールのような貧溶媒、或いは結果として貧溶媒であれば貧溶媒と良溶媒の混合溶媒を用いることができ、残留酸以外の無機物、低分子の有機不純物を除去することができる。更に、セルロースエステルの洗浄は、ヒンダードアミン、亜リン酸エステルといった酸化防止剤の存在下で行うことが好ましく、セルロースエステルの耐熱性、製膜安定性が向上する。
- [0100] また、セルロースエステルの耐熱性、機械物性、光学物性等を向上させるため、セルロースエステルの良溶媒に溶解後、貧溶媒中に再沈殿させ、セルロースエステルの低分子量成分、その他不純物を除去することができる。この時、前述のセルロースエステルの洗浄同様に、酸化防止剤の存在下で行うことが好ましい。
- [0101] 更に、セルロースエステルの再沈殿処理の後、別のポリマー或いは低分子化合物を添加してもよい。
- [0102] また、本発明で用いられるセルロースエステルはフィルムにした時の輝点異物が少ないものであることが好ましい。輝点異物とは、2枚の偏光板を直交に配置し(クロスニコル)、この間にセルロースエステルフィルムを配置して、一方の面から光源の光を当てて、もう一方の面からセルロースエステルフィルムを観察した時に、光源の光が漏れて見える点のことである。このとき評価に用いる偏光板は輝点異物がない保護フィルムで構成されたものであることが望ましく、偏光子の保護にガラス板を使用したものが好ましく用いられる。輝点異物はセルロースエステルに含まれる未酢化もしくは

低酢化度のセルロースがその原因の1つと考えられ、輝点異物の少ないセルロースエステルを用いる(置換度の分散の小さいセルロースエステルを用いる)ことと、溶融したセルロースエステルを濾過すること、或いはセルロースエステルの合成後期の過程や沈殿物を得る過程の少なくともいずれかにおいて、一度溶液状態として同様に濾過工程を経由して輝点異物を除去することもできる。溶融樹脂は粘度が高いため、後者の方法の方が効率がよい。

[0103] フィルム膜厚が薄くなるほど単位面積当たりの輝点異物数は少なくなり、フィルムに含まれるセルロースエステルの含有量が少なくなるほど輝点異物は少なくなる傾向があるが、輝点異物は、輝点の直径0.01mm以上が200個/cm²以下であることが好ましく、100個/cm²以下であることがより好ましく、50個/cm²以下であることが更に好ましく、30個/cm²以下であることがさらに好ましく、10個/cm²以下であることが更に好ましいが、皆無であることが最も好ましい。また、0.005~0.01mm以下の輝点についても200個/cm²以下であることが好ましく、100個/cm²以下であることがより好ましく、50個/cm²以下であることがさらに好ましく、30個/cm²以下であることが更に好ましく、10個/cm²以下であることが更に好ましいが、皆無であることが最も好ましい。

[0104] 輝点異物を溶融濾過によって除去する場合、セルロースエステルを単独で溶融させたものを濾過するよりも可塑剤、劣化防止剤、酸化防止剤等を添加混合したセルロースエステル組成物を濾過することが輝点異物の除去効率が高く好ましい。もちろん、セルロースエステルの合成の際に溶媒に溶解させて濾過により低減させてもよい。紫外線吸収剤、その他の添加物も適宜混合したものを濾過することができる。濾過はセルロースエステルを含む溶融物の粘度が10000P以下で濾過されることが好ましく、5000P以下がより好ましく、1000P以下が更に好ましく、500P以下であることがさらに好ましい。濾材としては、ガラス繊維、セルロース繊維、濾紙、四フッ化エチレン樹脂等の弗素樹脂等の従来公知のものが好ましく用いられるが、特にセラミックス、金属等が好ましく用いられる。絶対濾過精度としては50μm以下のものが好ましく用いられ、30μm以下のものがより好ましく、10μm以下のものがさらに好ましく、5μm以下のものが更に好ましく用いられる。これらは適宜組み合わせて使用する

ることができる。濾材はサーフェスタ입でもデプスタ입でも用いることができるが、デプスタ입の方が比較的に詰まりにくく好ましく用いられる。

[0105] 別の実施態様では、原料のセルロースエステルは少なくとも一度溶媒に溶解させた後、溶媒を乾燥させたセルロースエステルを用いてもよい。その際には可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、酸化防止剤及びマツト剤の少なくとも1つ以上と共に溶媒に溶解させた後、乾燥させたセルロースエステルを用いる。溶媒としては、メチレンクロライド、酢酸メチル、ジオキソラン等の溶液流延法で用いられる良溶媒を用いることができ、同時にメタノール、エタノール、ブタノール等の貧溶媒を用いてもよい。溶解の過程で -20°C 以下に冷却したり、 80°C 以上に加熱したりしてもよい。このようなセルロースエステルを用いると、熔融状態にした時の各添加物を均一にしやすく、光学特性を均一にできることがある。

[0106] 本発明の光学フィルムはセルロースエステル以外的高分子成分を適宜混合したものでもよい。混合される高分子成分はセルロースエステルと相溶性に優れるものが好ましく、フィルムにした時の透過率が80%以上、更に好ましくは90%以上、更に好ましくは92%以上であることが好ましい。

[0107] 《酸化防止剤》

本発明の光学フィルムの基材となる樹脂は、熱だけでなく酸素によっても分解が促進されるため、本発明の光学フィルムにおいては安定化剤として酸化防止剤を含有することが好ましい。

[0108] 特に、熔融製膜が行われるような高温環境下では、フィルム成形材料の熱、及び酸素による分解が促進されるため、酸化防止剤を含有することが好ましい。

[0109] また、本発明において好ましい態様のセルロースエステルは、貧溶媒による懸濁洗浄時に酸化防止剤存在下で洗浄することも好ましい。使用される酸化防止剤は、セルロースエステルに発生したラジカルを不活性化する、或いはセルロースエステルに発生したラジカルに酸素が付加したことが起因のセルロースエステルの劣化を抑制する化合物であれば制限なく用いることができる。

[0110] セルロースエステルの懸濁洗浄に使用する酸化防止剤は、洗浄後セルロースエステル中に残存していてもよい。残存量は0.01~2000ppmがよく、より好ましくは0.

05～1000ppmである。更に好ましくは0.1～100ppmである。

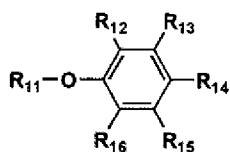
[0111] 本発明において有用な酸化防止剤としては、酸素によるフィルム成形材料の劣化を抑制する化合物であれば制限なく用いることができるが、中でも有用な酸化防止剤としては、フェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物、リン系化合物、イオウ系化合物、耐熱加工安定剤、酸素スカベンジャー等が挙げられ、これらの中でも、特にフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物、リン系化合物が好ましい。これらの化合物を配合することにより、透明性、耐熱性等を低下させることなく、熱や熱酸化劣化等による成形体の着色や強度低下を防止できる。これらの酸化防止剤は、それぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0112] (フェノール系化合物)

フェノール系化合物は既知の化合物であり、例えば、米国特許第4,839,405号明細書の第12～14欄に記載されており、2,6-ジアルキルフェノール誘導体化合物が含まれる。このような化合物のうち好ましい化合物として、下記一般式(A)で表される化合物が好ましい。

[0113] [化11]

一般式(A)



[0114] 式中、 $R_{11} \sim R_{15}$ は置換基を表す。置換基としては、水素原子、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子等)、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メキシメチル基、トリフルオロメチル基、*t*-ブチル基等)、シクロアルキル基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アラルキル基(例えばベンジル基、2-フェネチル基等)、アリール基(例えばフェニル基、ナフチル基、*p*-トリル基、*p*-クロロフェニル基等)、アルコキシ基(例えばメキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基等)、シアノ基、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基等)、アルキルチオ

基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基等)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基等)、スルホニルアミノ基(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等)、ウレイド基(例えば3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基、1, 3-ジメチルウレイド基等)、スルファモイルアミノ基(ジメチルスルファモイルアミノ基等)、カルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基等)、スルファモイル基(例えばエチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基等)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基等)、スルホニル基(例えばメタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、フェニルスルホニル基等)、アシル基(例えばアセチル基、プロパノイル基、ブチロイル基等)、アミノ基(メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基等)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、アミノオキシド基(例えばピリジン-オキシド基)、イミド基(例えばフタルイミド基等)、ジスルフィド基(例えばベンゼンジスルフィド基、ベンゾチアゾリル-2-ジスルフィド基等)、カルボキシル基、スルホ基、ヘテロ環基(例えば、ピロール基、ピロリジル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、ベンズオキサゾリル基等)等が挙げらる。これらの置換基は更に置換されてもよい。

- [0115] また、 R_{11} は水素原子、 R_{12} 、 R_{16} は t -ブチル基であるフェノール系化合物が好ましい。フェノール系化合物の具体例としては、 n -オクタデシル3-(3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、 n -オクタデシル3-(3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-アセテート、 n -オクタデシル3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、 n -ヘキシル3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニルベンゾエート、 n -ドデシル3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニルベンゾエート、ネオードデシル3-(3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ドデシル β (3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、エチル α -(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ- t -ブチルフェニル)イソブチレート、オクタデシル α -(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ- t -ブチルフェニル)イソブチレート、オクタデシル α -(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)

プロピオネート、2-(n-オクチルチオ)エチル3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-(n-オクチルチオ)エチル3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート、2-(n-オクタデシルチオ)エチル3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート、2-(n-オクタデシルチオ)エチル3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-(2-ヒドロキシエチルチオ)エチル3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ジエチルグリコールビス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-(n-オクタデシルチオ)エチル3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ステアルアミドN, N-ビス-[エチレン3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、n-ブチルイミノN, N-ビス-[エチレン3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2-(2-ステアロイルオキシエチルチオ)エチル3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-(2-ステアロイルオキシエチルチオ)エチル7-(3-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘプタノエート、1, 2-プロピレングリコールビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、エチレングリコールビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ネオペンチルグリコールビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、エチレングリコールビス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート)、グリセリン-1-n-オクタデカノエート-2, 3-ビス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート)、ペンタエリトリール-テトラキス-[3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 1, 1-トリメチロールエタノートリス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ソルビトールヘキサ-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2-ヒドロキシエチル7-(3-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-ステアロイルオキシエチル7-(3-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘプタノエート、1, 6-n-ヘキサンジオール-ビス[(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリトリール-テトラキス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)が含まれる。上記タイ

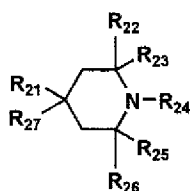
プのフェノール化合物は、例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社から、”Irganox1076”及び”Irganox1010”という商品名で市販されている。

[0116] (ヒンダードアミン系化合物)

本発明において有用な酸化防止剤の一つとして、下記一般式(B)で表されるヒンダードアミン系化合物が好ましい。

[0117] [化12]

一般式(B)



[0118] 式中、 $R_{21} \sim R_{27}$ は置換基を表す。置換基としては前記一般式(A)の $R_{11} \sim R_{15}$ で表される置換基と同義である。 R_{24} は水素原子、メチル基、 R_{27} は水素原子、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} 、 R_{26} はメチル基が好ましい。

[0119] ヒンダードアミン系化合物の具体例としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)スクシネート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(N-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(N-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(N-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1-アクロイル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)2, 2-ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)デカンジオエート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート、4-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-1-[2-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-2, 2, 6, 6-テトラメ

チルピペリジン、2-メチル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)プロピオンアミド、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート等が挙げられる。

[0120] また、高分子タイプの化合物でもよく、具体例としては、N, N', N'', N'''-テトラキス-[4, 6-ビス-[ブチル-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ]-トリアジン-2-イル]-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、ジブチルアミンと1, 3, 5-トリアジン-N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 6-ヘキサメチレンジアミンとN-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物、ジブチルアミンと1, 3, 5-トリアジンとN, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物、ポリ[{(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]ヘキサメチレン[{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}], 1, 6-ヘキサレンジアミン-N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)とモルフォリン-2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの重縮合物、ポリ[(6-モルフォリノ-s-トリアジン-2, 4-ジイル) {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]ヘキサメチレン[{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]等の、ピペリジン環がトリアジン骨格を介して複数結合した高分子量HALS;コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの重合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンとの混合エステル化物等の、ピペリジン環がエステル結合を介して結合した化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0121] これらの中でも、ジブチルアミンと1, 3, 5-トリアジンとN, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物、ポリ[{(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {(2, 2, 6, 6-テトラメ

チル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}], コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの重合物等で、数平均分子量(Mn)が2, 000~5, 000のものが好ましい。

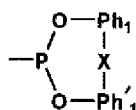
[0122] 上記タイプのヒンダードアミン化合物は、例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社から、"Tinuvin144"及び"Tinuvin770"、株式会社ADEKAから"ADK STAB LA-52"という商品名で市販されている。

[0123] (リン系化合物)

本発明において有用な酸化防止剤の一つとして、下記一般式(C-1)、(C-2)、(C-3)、(C-4)、(C-5)で表される部分構造を分子内に有する化合物が好ましい。

[0124] [化13]

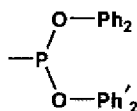
一般式(C-1)



[0125] 式中、 Ph_1 及び Ph'_1 は置換基を表す。置換基としては前記一般式(A)の $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{15}$ で表される置換基と同義である。より好ましくは、 Ph_1 及び Ph'_1 はフェニレン基を表し、該フェニレン基の水素原子はフェニル基、炭素数1~8のアルキル基、炭素数5~8のシクロアルキル基、炭素数6~12のアルキルシクロアルキル基または炭素数7~12のアラルキル基で置換されていてもよい。 Ph_1 及び Ph'_1 は互いに同一でもよく、異なってもよい。Xは単結合、硫黄原子または $-\text{CHR}_6-$ 基を表す。 R_6 は水素原子、炭素数1~8のアルキル基または炭素数5~8のシクロアルキル基を表す。また、これらは前記一般式(A)の $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{15}$ で表される置換基と同義の置換基により置換されてもよい。

[0126] [化14]

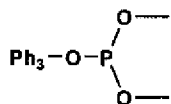
一般式(C-2)



- [0127] 式中、 Ph_2 及び Ph'_2 は置換基を表す。置換基としては前記一般式(A)の $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{15}$ で表される置換基と同義である。より好ましくは、 Ph_2 及び Ph'_2 はフェニル基またはビフェニル基を表し、該フェニル基またはビフェニル基の水素原子は炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基または炭素数7～12のアラルキル基で置換されていてもよい。 Ph_2 及び Ph'_2 は互いに同一でもよく、異なってもよい。また、これらは前記一般式(A)の $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{15}$ で表される置換基と同義の置換基により置換されてもよい。

[0128] [化15]

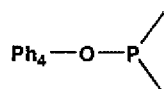
一般式(C-3)



- [0129] 式中、 Ph_3 は置換基を表す。置換基としては前記一般式(A)の $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{15}$ で表される置換基と同義である。より好ましくは、 Ph_3 はフェニル基またはビフェニル基を表し、該フェニル基またはビフェニル基の水素原子は炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基または炭素数7～12のアラルキル基で置換されていてもよい。また、これらは前記一般式(A)の $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{15}$ で表される置換基と同義の置換基により置換されてもよい。

[0130] [化16]

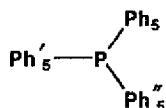
一般式(C-4)



- [0131] 式中、 Ph_4 は置換基を表す。置換基としては前記一般式(A)の $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{15}$ で表される置換基と同義である。より好ましくは、 Ph_4 は炭素数1～20のアルキル基またはフェニル基を表し、該アルキル基またはフェニル基は前記一般式(A)の $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{15}$ で表される置換基と同義の置換基により置換されてもよい。

[0132] [化17]

一般式(C-5)



- [0133] 式中、 Ph_5 、 Ph'_5 及び Ph''_5 は置換基を表す。置換基としては前記一般式(A)の $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{15}$ で表される置換基と同義である。より好ましくは、 Ph_5 、 Ph'_5 及び Ph''_5 は炭素数1～20のアルキル基またはフェニル基を表し、該アルキル基またはフェニル基は前記一般式(A)の $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{15}$ で表される置換基と同義の置換基により置換されてもよい。
- [0134] リン系化合物の具体例としては、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、10-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、6-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2, 4, 8, 10-テトラ-*t*-ブチルジベンズ[d, f][1. 3. 2]ジオキサホスフェピン、トリデシルホスファイト等のモノホスファイト系化合物; 4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル-ジ-トリデシルホスファイト)、4, 4'-イソプロピリデン-ビス(フェニル-ジ-アルキル(C1

2～C15)ホスファイト)等のジホスファイト系化合物;トリフェニルホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)[1, 1-ビフェニル]-4, 4'-ジイルビスホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチル-5-メチルフェニル)[1, 1-ビフェニル]-4, 4'-ジイルビスホスホナイト等のホスホナイト系化合物;トリフェニルホスフィナイト、2, 6-ジメチルフェニルジフェニルホスフィナイト等のホスフィナイト系化合物;トリフェニルホスフィン、トリス(2, 6-ジメトキシフェニル)ホスフィン等のホスフィン系化合物;等が挙げられる。

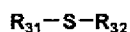
[0135] 上記タイプのリン系化合物は、例えば、住友化学株式会社から、"SumilizerGP"、株式会社ADEKAからADK STAB PEP-24G"、"ADK STAB PEP-36"及び"ADK STAB 3010"、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社から"IRG AFOS P-EPQ"、堺化学工業株式会社から"GSY-P101"という商品名で市販されている。

[0136] (イオウ系化合物)

本発明において有用な酸化防止剤の一つとして、下記一般式(D)で表されるイオウ系化合物が好ましい。

[0137] [化18]

一般式(D)



[0138] 式中、 R_{31} 及び R_{32} は置換基を表す。置換基としては前記一般式(A)の $R_{11} \sim R_{15}$ で表される置換基と同義である。

[0139] イオウ系化合物の具体例としては、ジラウリル3, 3-チオジプロピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル3, 3-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス(β -ラウリル-チオ-プロピオネート)、3, 9-ビス(2-ドデシルチオエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等が挙げられる。

[0140] 上記タイプのイオウ系化合物は、例えば、住友化学株式会社から、"Sumilezer T

PL-R”及び”Sumilezer TP-D”という商品名で市販されている。

[0141] 酸化防止剤は、前述のセルロースエステル同様に、製造時から持ち越される、或いは保存中に発生する残留酸、無機塩、有機低分子等の不純物を除去することが好ましく、より好ましくは純度99%以上である。残留酸及び水としては、0.01～100ppmであることが好ましく、セルロースエステルを溶融製膜する上で、熱劣化を抑制でき、製膜安定性、フィルムの光学物性、機械物性が向上する。

[0142] 本発明においては、これらの酸化防止剤は、樹脂に対して各々0.01～10質量%添加することが好ましく、更に0.1～5質量%添加することが好ましく、更に0.2～2質量%添加することが好ましい。これらは2種以上を併用してもよい。

[0143] 酸化防止剤の添加量が少な過ぎると溶融時に安定化作用が低いために、効果が得られず、また添加量が少な過ぎるとセルロースエステルへの相溶性の観点からフィルムとしての透明性の低下を引き起こし、またフィルムが脆くなることがあるため好ましくない。

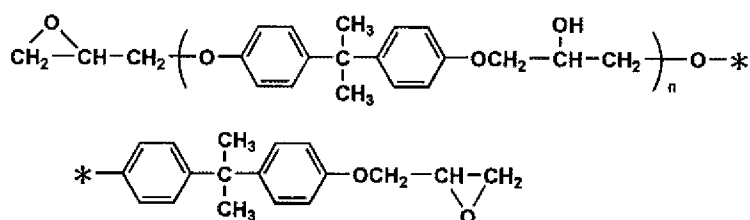
[0144] 《酸捕捉剤》

セルロースエステルは、溶融製膜が行われるような高温環境下では酸によっても分解が促進されるため、本発明の光学フィルムにおいては安定化剤として酸捕捉剤を含有することが好ましい。本発明において有用な酸捕捉剤としては、酸と反応して酸を不活性化する化合物であれば制限なく用いることができるが、中でも米国特許第4,137,201号明細書に記載されているような、エポキシ基を有する化合物が好ましい。このような酸捕捉剤としてのエポキシ化合物は当該技術分野において既知であり、種々のポリグリコールのジグリシジルエーテル、特にポリグリコール1モル当たりに約8～40モルのエチレンオキシド等の縮合によって誘導されるポリグリコール、グリセロールのジグリシジルエーテル等、金属エポキシ化合物(例えば、塩化ビニルポリマー組成物において、及び塩化ビニルポリマー組成物と共に、従来から利用されているもの)、エポキシ化エーテル縮合生成物、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(即ち、4,4'-ジヒドロキシジフェニルジメチルメタン)、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル(特に、2～22個の炭素原子の脂肪酸の4～2個程度の炭素原子のアルキルのエステル(例えば、ブチルエポキシステアレート)等)、及び種々のエポキシ化長鎖脂

肪酸トリグリセリド等(例えば、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油等)の組成物によって代表され例示され得るエポキシ化植物油及び他の不飽和天然油(これらはときとしてエポキシ化天然グリセリドまたは不飽和脂肪酸と称され、これらの脂肪酸は一般に12~22個の炭素原子を含有している)が含まれる。また、市販のエポキシ基含有エポキシド樹脂化合物として、EPON 815C、及び下記一般式(E)の他のエポキシ化エーテルオリゴマー縮合生成物も好ましく用いることができる。

[0145] [化19]

一般式(E)



[0146] 式中、nは0~12の整数である。用いることができるその他の酸捕捉剤としては、特開平5-194788号公報の段落87~105に記載されているものが含まれる。

[0147] 酸捕捉剤は0.1~10質量%添加することが好ましく、更に0.2~5質量%添加することが好ましく、更に0.5~2質量%添加することが好ましい。これらは2種以上を併用してもよい。

[0148] なお酸捕捉剤は、樹脂に対して酸掃去剤、酸捕獲剤、酸キャッチャー等と称されることもあるが、本発明においてはこれらの呼称による差異なく用いることができる。

[0149] 《紫外線吸収剤》

紫外線吸収剤は、偏光子や表示装置の紫外線に対する劣化防止の観点から、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れており、かつ液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましい。本発明に用いられる紫外線吸収剤としては、例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物、トリアジン系化合物等を挙げることができるが、ベンゾフェノン系化合物や着色の少ないベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物

が好ましい。また、特開平10-182621号、同8-337574号公報記載の紫外線吸収剤、特開平6-148430号、特開2003-113317号公報記載の高分子紫外線吸収剤を用いてもよい。

[0150] ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の具体例として、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)-フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(1-メチル-1-フェニルエチル)-5'-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール、オクチル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートと2-エチルヘキシル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートの混合物等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0151] また、市販品として、チヌビン(TINUVIN)171、チヌビン(TINUVIN)900、チヌビン(TINUVIN)928、チヌビン(TINUVIN)360(いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、LA31(株式会社ADEKA社製)、RUVA-100(大塚化学製)が挙げられる。

[0152] ベンゾフェノン系化合物の具体例として、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニルメタン)等

を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

- [0153] 本発明においては、紫外線吸収剤は樹脂に対して0.1～5質量%添加することが好ましく、更に0.2～3質量%添加することが好ましく、更に0.5～2質量%添加することが好ましい。これらは2種以上を併用してもよい。
- [0154] またベンゾトリアゾール構造やトリアジン構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にポリマーへペンダントされていてよく、可塑剤、酸化防止剤、酸掃去剤等の他の添加剤の分子構造の一部に導入されていてよい。
- [0155] 従来公知の紫外線吸収性ポリマーとしては、特に限定されないが、例えば、RUVA-93(大塚化学製)を単独重合させたポリマー及びRUVA-93と他のモノマーとを共重合させたポリマー等が挙げられる。具体的には、RUVA-93とメチルメタクリレートとを3:7の比(質量比)で共重合させたPUVA-30M、5:5の比(質量比)で共重合させたPUVA-50M等が挙げられる。更に、特開2003-113317号公報に記載のポリマー等が挙げられる。
- [0156] 《可塑剤》
本発明に係る光学フィルムの製造においては、フィルム成形材料中に少なくとも1種の可塑剤を添加することが好ましい。
- [0157] 可塑剤とは、一般的には高分子中に添加することによって脆弱性を改良したり、柔軟性を付与したりする効果のある添加剤であるが、例えば、本発明における好ましい態様のセルロースエステルの場合、単独での熔融温度よりも熔融温度を低下させるため、また同じ加熱温度においてセルロース樹脂単独よりも可塑剤を含むフィルム構成材料の熔融粘度を低下させるために、可塑剤を添加する。また、セルロースエステルの親水性を改善し、セルロースエステルフィルムの透湿度改善するためにも添加されるため透湿防止剤としての機能を有する。
- [0158] ここで、フィルム構成材料の熔融温度とは、該材料が加熱され流動性が発現された状態の温度を意味する。セルロースエステルを熔融流動させるためには、少なくともガラス転移温度よりも高い温度に加熱する必要がある。ガラス転移温度以上においては、熱量の吸収により弾性率或いは粘度が低下し、流動性が発現される。しかしセルロースエステルでは高温下では熔融と同時に熱分解によってセルロースエステル

の分子量の低下が発生し、得られるフィルムの力学特性等に悪影響を及ぼすことがあるため、なるべく低い温度でセルロースエステルを溶融させる必要がある。フィルム構成材料の溶融温度を低下させるためには、セルロースエステルのガラス転移温度よりも低い融点またはガラス転移温度をもつ可塑剤を添加することで達成することができる。

[0159] 本発明に係るセルロースエステルフィルムは、可塑剤を好ましくは1～25質量%含有することを特徴とするセルロースエステルフィルムである。1質量%よりも少ないと平面性改善の効果が認められず、25質量%よりも多いとブリードアウトが発生しやすくなり、フィルムの経時安定性が低下するために好ましくない。より好ましくは可塑剤を3～20質量%含有するセルロースエステルフィルムであり、更に好ましくは5～15質量%含有するセルロースエステルフィルムである。

[0160] 本発明においては、多価アルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系可塑剤、多価カルボン酸と1価のアルコールからなるエステル系可塑剤はセルロースエステルと親和性が高く、好ましい。

[0161] 本発明において好ましく用いられるエステル系可塑剤の原料である多価アルコールの例としては、例えば以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。アドニトール、アラビトール、エチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、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, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジブチレングリコール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ヘキサントリオール、ガラクトール、マンニトール、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール、ピナコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、キシリトール等を挙げることができる。特に、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンが好ましい。

[0162] 多価アルコールエステル系の一つであるエチレングリコールエステル系の可塑剤としては、具体的には、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールジブチレ

ート等のエチレングリコールアルキルエステル系の可塑剤、エチレングリコールジシクロプロピルカルボキシレート、エチレングリコールジシクロヘキシルカルボキシレート等のエチレングリコールシクロアルキルエステル系の可塑剤、エチレングリコールジベンゾエート、エチレングリコールジ4-メチルベンゾエート等のエチレングリコールアリールエステル系の可塑剤が挙げられる。これらアルキレート基、シクロアルキレート基、アリレート基は、同一でもあっても異なってもよく、更に置換されていてもよい。またアルキレート基、シクロアルキレート基、アリレート基のミックスでもよく、またこれら置換基同志が共有結合で結合していてもよい。更にエチレングリコール部も置換されていてもよく、エチレングリコールエステルの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にペンダントされていてもよく、また酸化防止剤、酸掃去剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていてもよい。

- [0163] 多価アルコールエステル系の一つであるグリセリンエステル系の可塑剤としては、具体的にはトリアセチン、トリブチリン、グリセリンジアセテートカプリレート、グリセリンオレートプロピオネート等のグリセリンアルキルエステル、グリセリントリシクロプロピルカルボキシレート、グリセリントリシクロヘキシルカルボキシレート等のグリセリンシクロアルキルエステル、グリセリントリベンゾエート、グリセリン4-メチルベンゾエート等のグリセリンアリールエステル、ジグリセリントトラアセチレート、ジグリセリントトラプロピオネート、ジグリセリンアセテートトリカプリレート、ジグリセリントトララウレート、等のジグリセリンアルキルエステル、ジグリセリントトラシクロブチルカルボキシレート、ジグリセリントトラシクロペンチルカルボキシレート等のジグリセリンシクロアルキルエステル、ジグリセリントトラベンゾエート、ジグリセリン3-メチルベンゾエート等のジグリセリンアリールエステル等が挙げられる。これらアルキレート基、シクロアルキルカルボキシレート基、アリレート基は同一でもあっても異なってもよく、更に置換されていてもよい。またアルキレート基、シクロアルキルカルボキシレート基、アリレート基のミックスでもよく、またこれら置換基同志が共有結合で結合していてもよい。更にグリセリン、ジグリセリン部も置換されていてもよく、グリセリンエステル、ジグリセリンエステルの部分構造がポリマーの一部、或いは規則的にペンダントされていてもよく、また酸化防止剤、酸掃去剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていても

よい。

[0164] その他の多価アルコールエステル系の可塑剤としては、具体的には特開2003-12823号公報の段落30～33記載の多価アルコールエステル系可塑剤が挙げられる。

。

[0165] これらアルキレート基、シクロアルキルカルボキシレート基、アリレート基は、同一でもあっても異なってもよく、更に置換されていてもよい。またアルキレート基、シクロアルキルカルボキシレート基、アリレート基のミックスでもよく、またこれら置換基同士が共有結合で結合していてもよい。更に多価アルコール部も置換されていてもよく、多価アルコールの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にペンダントされていてもよく、また酸化防止剤、酸掃去剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていてもよい。

[0166] 上記多価アルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系可塑剤の中では、アルキル多価アルコールアリアルエステルが好ましく、具体的には上記のエチレングリコールジベンゾエート、グリセリントリベンゾエート、ジグリセリントトラベンゾエート、特開2003-12823号公報の段落31記載例示化合物16が挙げられる。

[0167] 多価カルボン酸エステル系の一つであるジカルボン酸エステル系の可塑剤としては、具体的には、ジドデシルマロネート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート等のアルキルジカルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、ジシクロペンチルサクシネート、ジシクロヘキシルアジペート等のアルキルジカルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、ジフェニルサクシネート、ジ4-メチルフェニルグルタレート等のアルキルジカルボン酸アリアルエステル系の可塑剤、ジヘキシル-1, 4-シクロヘキサジカルボキシレート、ジデシルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボキシレート等のシクロアルキルジカルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、ジシクロヘキシル-1, 2-シクロブタンジカルボキシレート、ジシクロプロピル-1, 2-シクロヘキシルジカルボキシレート等のシクロアルキルジカルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、ジフェニル-1, 1-シクロプロピルジカルボキシレート、ジ2-ナフチル-1, 4-シクロヘキサジカルボキシレート等のシクロアルキルジカルボン酸アリアルエステル系の可塑剤、ジエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブ

チルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート等のアリアルジカルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、ジシクロプロピルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等のアリアルジカルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、ジフェニルフタレート、ジ-4-メチルフェニルフタレート等のアリアルジカルボン酸アリアルエステル系の可塑剤が挙げられる。これらアルコキシ基、シクロアルコキシ基は、同一でもあっても異なってもよく、また一置換でもよく、これらの置換基は更に置換されていてもよい。アルキル基、シクロアルキル基はミックスでもよく、またこれら置換基同志が共有結合で結合していてもよい。更にフタル酸の芳香環も置換されていてもよく、ダイマー、トリマー、テトラマー等の多量体でもよい。またフタル酸エステルの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にポリマーへペンダントされていてもよく、酸化防止剤、酸掃去剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていてもよい。

[0168] その他の多価カルボン酸エステル系の可塑剤としては、具体的にはトリドデシルトリカルバレート、トリブチル-*meso*-ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボキシレート等のアルキル多価カルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、トリシクロヘキシルトリカルバレート、トリシクロプロピル-2-ヒドロキシ-1, 2, 3-プロパントリカルボキシレート等のアルキル多価カルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、トリフェニル2-ヒドロキシ-1, 2, 3-プロパントリカルボキシレート、テトラ3-メチルフェニルテトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボキシレート等のアルキル多価カルボン酸アリアルエステル系の可塑剤、テトラヘキシル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボキシレート、テトラブチル-1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボキシレート等のシクロアルキル多価カルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、テトラシクロプロピル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボキシレート、トリシクロヘキシル-1, 3, 5-シクロヘキシルトリカルボキシレート等のシクロアルキル多価カルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤、トリフェニル-1, 3, 5-シクロヘキシルトリカルボキシレート、ヘキサ4-メチルフェニル-1, 2, 3, 4, 5, 6-シクロヘキシルヘキサカルボキシレート等のシクロアルキル多価カルボン酸アリアルエステル系の可塑剤、トリドデシルベンゼン-1, 2, 4-トリカルボキシレート、テトラオクチルベンゼン-1, 2, 4, 5-テトラカルボキシレート等のアリアル多価カルボン酸アルキルエステル系の可塑剤、トリシクロペンチル

ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、テトラシクロヘキシルベンゼン-1, 2, 3, 5-テトラカルボキシレート等のアリアル多価カルボン酸シクロアルキルエステル系の可塑剤トリフェニルベンゼン-1, 3, 5-テトラカルボキシレート、ヘキサ4-メチルフェニルベンゼン-1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサカルボキシレート等のアリアル多価カルボン酸アリアルエステル系の可塑剤が挙げられる。これらアルコキシ基、シクロアルコキシ基は、同一でもあっても異なってもよく、また1置換でもよく、これらの置換基は更に置換されていてもよい。アルキル基、シクロアルキル基はミックスでもよく、またこれら置換基同志が共有結合で結合していてもよい。更にフタル酸の芳香環も置換されていてよく、ダイマー、トリマー、テトラマー等の多量体でもよい。またフタル酸エステルの部分構造がポリマーの一部、或いは規則的にポリマーへペンダントされていてもよく、酸化防止剤、酸掃去剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていてもよい。

[0169] 上記多価カルボン酸と1価のアルコールからなるエステル系可塑剤の中では、アルキルジカルボン酸アルキルエステルが好ましく、具体的には上記のジオクチルアジペートが挙げられる。

[0170] 本発明に用いられるその他の可塑剤としては、燐酸エステル系可塑剤、炭水化物エステル系可塑剤、ポリマー可塑剤等が挙げられる。

[0171] 燐酸エステル系の可塑剤としては、具体的には、トリアセチルホスフェート、トリブチルホスフェート等の燐酸アルキルエステル、トリシクロベンチルホスフェート、シクロヘキシルホスフェート等の燐酸シクロアルキルエステル、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルフエニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリナフチルホスフェート、トリキシリルホスフェート、トリスオルト-ビフェニルホスフェート等の燐酸アリアルエステルが挙げられる。これらの置換基は同一でもあっても異なってもよく、更に置換されていてもよい。またアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基のミックスでもよく、また置換基同志が共有結合で結合していてもよい。

[0172] また、エチレンビス(ジメチルホスフェート)、ブチレンビス(ジエチルホスフェート)等のアルキレンビス(ジアルキルホスフェート)、エチレンビス(ジフェニルホスフェート)、

プロピレンビス(ジナフチルホスフェート)等のアルキレンビス(ジアリールホスフェート)、フェニレンビス(ジブチルホスフェート)、ビフェニレンビス(ジオクチルホスフェート)等のアリーレンビス(ジアルキルホスフェート)、フェニレンビス(ジフェニルホスフェート)、ナフチレンビス(ジトルイルホスフェート)等のアリーレンビス(ジアリールホスフェート)等のリン酸エステルが挙げられる。これらの置換基は同一であっても異なってもよく、更に置換されていてもよい。またアルキル基、シクロアルキル基、アリール基のミックスでもよく、また置換基同士が共有結合で結合していてもよい。

[0173] 更にリン酸エステルの部分構造が、ポリマーの一部、或いは規則的にペンダントされていてもよく、また酸化防止剤、酸掃去剤、紫外線吸収剤等の添加剤の分子構造の一部に導入されていてもよい。上記化合物の中では、リン酸アリールエステル、アリーレンビス(ジアリールホスフェート)が好ましく、具体的にはトリフェニルホスフェート、フェニレンビス(ジフェニルホスフェート)が好ましい。

[0174] 次に、炭水化物エステル系可塑剤について説明する。炭水化物とは、糖類がピラノースまたはフラノース(6員環または5員環)の形態で存在する単糖類、二糖類または三糖類を意味する。炭水化物の非限定的例としては、グルコース、サッカロース、ラクトース、セロビオース、マンノース、キシロース、リボース、ガラクトース、アラビノース、フルクトース、ソルボース、セロトリオース及びラフィノース等が挙げられる。炭水化物エステルとは、炭水化物の水酸基とカルボン酸が脱水縮合してエステル化合物を形成したものを指し、詳しくは、炭水化物の脂肪族カルボン酸エステル、或いは芳香族カルボン酸エステルを意味する。脂肪族カルボン酸として、例えば酢酸、プロピオン酸等を挙げることができ、芳香族カルボン酸として、例えば安息香酸、トルイル酸、アニス酸等を挙げることができる。炭水化物は、その種類に応じた水酸基の数を有するが、水酸基の一部とカルボン酸が反応してエステル化合物を形成しても、水酸基の全部とカルボン酸が反応してエステル化合物を形成してもよい。本発明においては、水酸基の全部とカルボン酸が反応してエステル化合物を形成するのが好ましい。

[0175] 炭水化物エステル系可塑剤として、具体的には、グルコースペンタアセテート、グルコースペンタプロピオネート、グルコースペンタブチレート、サッカロースオクタアセテート、サッカロースオクタベンゾエート等を好ましく挙げることができ、この内、サッカロ

ースオクタアセテート、サッカロースオクタベンゾエートがより好ましく、サッカロースオクタベンゾエートが特に好ましい。

これらの化合物の一例を下記に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0176] モノペットSB:第一工業製薬社製

モノペットSOA:第一工業製薬社製

ポリマー可塑剤としては、具体的には、脂肪族炭化水素系ポリマー、脂環式炭化水素系ポリマー、ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルとメタクリル酸-2-ヒドロキシエチルとの共重合体(例えば、共重合比1:99~99:1の間の任意の比率)等のアクリル系ポリマー、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリN-ビニルピロリドン等のビニル系ポリマー、ポリスチレン、ポリ4-ヒドロキシスチレン等のスチレン系ポリマー、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア等が挙げられる。数平均分子量は1000~500000程度が好ましく、特に好ましくは、5000~200000である。1000以下では揮発性に問題が生じ、500000を超えると可塑化能力が低下し、セルロースエステルフィルム of 機械的性質に悪影響を及ぼす。これらポリマー可塑剤は1種の繰り返し単位からなる単独重合体でも、複数の繰り返し構造体を有する共重合体でもよい。また、上記ポリマーを2種以上併用して用いてもよい。

[0177] その他の可塑剤の添加量はセルロースエステル100質量部に対して、通常0.1~50質量部、好ましくは1~30質量部、更に好ましくは3~15質量部である。

[0178] 本発明に係るセルロースエステルフィルムにおいて、多価アルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系可塑剤、多価カルボン酸と1価のアルコールからなるエステル系可塑剤を1~25質量%含有することが好ましいが、それ以外の可塑剤と併用してもよい。

[0179] 本発明に係るセルロースエステルフィルムにおいて、多価アルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系可塑剤が更に好ましく、3価以上のアルコールと1価のカルボン酸からなるエステル系可塑剤がセルロースエステルに対する相溶性が高く、高

添加率で添加することができる特徴があるため、他の可塑剤や添加剤を併用してもブリードアウトを発生することがなく、必要に応じて他種の可塑剤や添加剤を容易に併用することができるので最も好ましい。

[0180] なお、本発明に係るセルロースエステルフィルムは、着色すると光学用途として影響を与えるため、好ましくは黄色度(イエローインデックス、YI)が3.0以下、より好ましくは1.0以下である。黄色度はJIS-K7103に基づいて測定することができる。

[0181] 《マツト剤》

本発明に係る光学フィルムは、滑り性や光学的、機械的機能を付与するためにマツト剤を添加することができる。マツト剤としては、無機化合物の微粒子または有機化合物の微粒子が挙げられる。

[0182] マツト剤の形状は、球状、棒状、針状、層状、平板状等の形状のものが好ましく用いられる。マツト剤としては、例えば、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の金属の酸化物、リン酸塩、ケイ酸塩、炭酸塩等の無機微粒子や架橋高分子微粒子を挙げることができる。中でも、二酸化ケイ素がフィルムのヘイズを低くできるので好ましい。これらの微粒子は有機物により表面処理されていることが、フィルムのヘイズを低下させるため好ましい。

[0183] 表面処理は、ハロシラン類、アルコキシシラン類、シラザン、シロキサン等で行うことが好ましい。微粒子の平均粒径が大きい方が滑り性効果は大きく、反対に平均粒径の小さい方は透明性に優れる。また、微粒子の一次粒子の平均粒径は0.01~1.0 μm の範囲である。好ましい微粒子の一次粒子の平均粒径は5~50nmが好ましく、更に好ましくは、7~14nmである。これらの微粒子は、セルロースエステルフィルム表面に0.01~1.0 μm の凹凸を生成させるために好ましく用いられる。

[0184] 二酸化ケイ素の微粒子としては、日本アエロジル(株)製のアエロジル(AEROSIL)200、200V、300、R972、R972V、R974、R202、R812、OX50、TT600、NAX50等、日本触媒(株)製のKE-P10、KE-P30、KE-P100、KE-P150等を挙げることができ、好ましくはアエロジル200V、R972V、NAX50、KE-P30、KE

—P100である。これらの微粒子は2種以上併用してもよい。

[0185] 2種以上併用する場合、任意の割合で混合して使用することができる。平均粒径や材質の異なる微粒子、例えば、アエロジル200VとR972Vを質量比で0.1:99.9～99.9:0.1の範囲で使用できる。

[0186] これらのマツト剤の添加方法は混練する等によって行うことが好ましい。また、別の形態として予め溶媒に分散したマツト剤と樹脂及び／または可塑剤及び／または酸化防止剤及び／または紫外線吸収剤を混合分散させた後、溶媒を揮発または沈殿させた固形物を得て、これを樹脂溶融物の製造過程で用いることが、マツト剤が樹脂中で均一に分散できる観点から好ましい。

[0187] 上記マツト剤は、フィルムの機械的、電気的、光学的特性改善のために添加することもできる。

[0188] なお、これらの微粒子を添加するほど、得られるフィルムの滑り性は向上するが、添加するほどヘイズが上昇するため、含有量は好ましくは樹脂に対して0.001～5質量%が好ましく、より好ましくは0.005～1質量%であり、更に好ましくは0.01～0.5質量%である。

[0189] なお、本発明に係る光学フィルムとしては、ヘイズ値が1.0%を超えると光学用材料として影響を与えるため、好ましくはヘイズ値は1.0%未満、より好ましくは0.5%未満である。ヘイズ値はJIS-K7136に基づいて測定することができる。

[0190] フィルム構成材料は溶融及び製膜工程において、揮発成分が少ないまたは発生しないことが求められる。これは加熱溶融時に発泡して、フィルム内部の欠陥やフィルム表面の平面性劣化を削減または回避するためである。

[0191] フィルム構成材料が溶融されるとき揮発成分の含有量は、1質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、更に好ましくは0.2質量%以下、さらにより好ましくは0.1質量%以下であることが望まれる。本発明においては、示差熱重量測定装置(セイコー電子工業社製TG/DTA200)を用いて、30℃から250℃までの加熱減量を求め、その量を揮発成分の含有量としている。

[0192] 用いるフィルム構成材料は、前記水分や前記溶媒等に代表される揮発成分を、製膜する前に、または加熱時に除去することが好ましい。除去する方法は、公知の乾燥

方法が適用でき、加熱法、減圧法、加熱減圧法等の方法で行うことができ、空気中または不活性ガスとして窒素を選択した雰囲気下で行ってもよい。これらの公知の乾燥方法を行うとき、フィルム構成材料が分解しない温度領域で行うことがフィルムの品質上好ましい。

- [0193] 製膜前に乾燥することにより、揮発成分の発生を削減することができ、樹脂単独、または樹脂とフィルム構成材料の内、樹脂以外の少なくとも1種以上の混合物または相溶物に分割して乾燥することもできる。乾燥温度は70℃以上が好ましい。乾燥する材料にガラス転移温度を有する物が存在するときには、そのガラス転移温度よりも高い乾燥温度に加熱すると、材料が融着して取り扱いが困難になることがあるので、乾燥温度は、ガラス転移温度以下であることが好ましい。複数の物質がガラス転移温度を有する場合は、ガラス転移温度が低い方のガラス転移温度を基準とする。より好ましくは70℃以上、(ガラス転移温度－5)℃以下、更に好ましくは110℃以上、(ガラス転移温度－20)℃以下である。乾燥時間は、好ましくは0.5～24時間、より好ましくは1～18時間、更に好ましくは1.5～12時間である。乾燥温度が低くなり過ぎると揮発成分の除去率が低くなり、また乾燥するのに時間にかかり過ぎることになる。また、乾燥工程は2段階以上にわけてもよく、例えば、乾燥工程が、材料の保管のための予備乾燥工程と、製膜する直前～1週間前の間に行う直前乾燥工程を含むものであってもよい。

[0194] 《溶融流延法》

本発明の好ましい態様であるセルロースエステルを有してなる光学フィルムは、前述のように溶融流延によって製造することが好ましい。溶液流延法において用いられる溶媒(例えば塩化メチレン等)を用いずに、加熱溶融する溶融流延による成形法は、更に詳細には、溶融押出成形法、プレス成形法、インフレーション法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法等に分類できる。これらの中で、機械的強度及び表面精度等に優れる偏光板保護フィルムを得るためには、溶融押し出し法が優れている。

- [0195] 以下、溶融押し出し法を例にとり、本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法について説明する。

[0196] 図1は、本発明に係るセルロースエステルフィルムの製造方法を実施する装置の全体構成を示す概略フローシートであり、図2は、流延ダイから冷却ロール部分の拡大図である。

[0197] 図1と図2において、本発明によるセルロースエステルフィルムの製造方法は、セルロース樹脂等のフィルム材料を混合した後、押出し機1を用いて、流延ダイ4から第1冷却ロール5上に熔融押し出し、第1冷却ロール5に外接させるとともに、更に、第2冷却ロール7、第3冷却ロール8の合計3本の冷却ロールに順に外接させて、冷却固化してフィルム10とする。次いで、剥離ロール9によって剥離したフィルム10を、次いで延伸装置12によりフィルムの両端部を把持して幅方向に延伸した後、巻取り装置16により巻き取る。また、平面性を矯正するために熔融フィルムを第1冷却ロール5表面に挟圧するタッチロール6が設けられている。このタッチロール6は表面が弾性を有し、第1冷却ロール5との間でニップを形成している。タッチロール6についての詳細は後述する。

[0198] 本発明によるセルロースエステルフィルムの製造方法において、熔融押し出しの条件は、他のポリエステル等の熱可塑性樹脂に用いられる条件と同様にして行うことができる。材料は予め乾燥させておくことが好ましい。真空または減圧乾燥機や除湿熱風乾燥機等で水分を1000ppm以下、好ましくは200ppm以下に乾燥させることが望ましい。

[0199] 例えば、熱風や真空または減圧下で乾燥したセルロースエステル系樹脂を押出し機1を用いて、押し出し温度200～300℃程度で熔融し、リーフディスクタイプのフィルター2等で濾過し、異物を除去する。

[0200] 供給ホッパー(図示略)から押出し機1へ導入する際は、真空下または減圧下や不活性ガス雰囲気下にして、酸化分解等を防止することが好ましい。

[0201] 可塑剤等の添加剤を予め混合しない場合は、それらを押出し機の途中で練り込んでもよい。均一に添加するために、スタチックミキサー3等の混合装置を用いることが好ましい。

[0202] 本発明において、セルロースエステル系樹脂と、その他必要により添加される安定化剤等の添加剤は、熔融する前に混合しておくことが好ましく、セルロースエステル

系樹脂と添加剤を加熱前に混合することが更に好ましい。混合は、混合機等により行ってもよく、また、前記したようにセルロース樹脂調製過程において混合してもよい。混合機を使用する場合は、V型混合機、円錐スクリー型混合機、水平円筒型混合機等、ヘンシェルミキサー、リボンミキサー一般的な混合機を用いることができる。

[0203] 上記のようにフィルム構成材料を混合した後に、その混合物を押出し機1を用いて直接熔融して製膜するようにしてもよいが、一旦、フィルム構成材料をペレット化した後、該ペレットを押出し機1で熔融して製膜するようにしてもよい。また、フィルム構成材料が、融点の異なる複数の材料を含む場合には、融点の低い材料のみが熔融する温度で一旦、いわゆるおこし状の半熔融物を作製し、半熔融物を押出し機1に投入して製膜することも可能である。フィルム構成材料に熱分解しやすい材料が含まれる場合には、熔融回数を減らす目的で、ペレットを作製せずに直接製膜する方法や、上記のようなおこし状の半熔融物を作ってから製膜する方法が好ましい。

[0204] 押出し機1は、市場で入手可能な種々の押出し機を使用可能であるが、熔融混練押出し機が好ましく、単軸押出し機でも2軸押出し機でもよい。フィルム構成材料からペレットを作製せずに、直接製膜を行う場合、適当な混練度が必要であるため2軸押出し機を用いることが好ましいが、単軸押出し機でも、スクリーの形状をマドック型、ユニメルト型、ダルメージ等の混練型のスクリーに変更することにより、適度の混練が得られるので、使用可能である。フィルム構成材料として、一旦、ペレットやおこし状の半熔融物を使用する場合は、単軸押出し機でも2軸押出し機でも使用可能である。

[0205] 押出し機1内及び押し出した後の冷却工程は、窒素ガス等の不活性ガスで置換するか、或いは減圧することにより、酸素の濃度を下げることが好ましい。

[0206] 押出し機1内のフィルム構成材料の熔融温度は、フィルム構成材料の粘度や吐出量、製造するシートの厚み等によって好ましい条件が異なるが、一般的には、フィルムのガラス転移温度 T_g に対して、 T_g 以上、 $T_g + 100^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $T_g + 10^\circ\text{C}$ 以上、 $T_g + 90^\circ\text{C}$ 以下である。押し出し時の熔融粘度は、 $10 \sim 100000$ ポイズ、好ましくは $100 \sim 10000$ ポイズである。また、押出し機1内でのフィルム構成材料の滞留時間は短い方が好ましく、5分以内、好ましくは3分以内、より好ましくは2分以内であ

る。滞留時間は、押出し機1の種類、押し出す条件にも左右されるが、材料の供給量やL/D、スクリー回転数、スクリーの溝の深さ等を調整することにより短縮することが可能である。

[0207] 押出し機1のスクリーの形状や回転数等は、フィルム構成材料の粘度や吐出量等により適宜選択される。本発明において押出し機1でのせん断速度は、1/秒～10000/秒、好ましくは5/秒～1000/秒、より好ましくは10/秒～100/秒である。

[0208] 本発明に使用できる押出し機1としては、一般的にプラスチック成形機として入手可能である。

[0209] 押出し機1から押し出されたフィルム構成材料は、流延ダイ4に送られ、流延ダイ4のスリットからフィルム状に押し出される。流延ダイ4はシートやフィルムを製造するために用いられるものであれば特に限定はされない。流延ダイ4の材質としては、ハードクロム、炭化クロム、窒化クロム、炭化チタン、炭窒化チタン、窒化チタン、超鋼、セラミック(タングステンカーバイド、酸化アルミ、酸化クロム)等を溶射もしくはメッキし、表面加工としてバフ、#1000番手以降の砥石を用いるラッピング、#1000番手以上のダイヤモンド砥石を用いる平面切削(切削方向は樹脂の流れ方向に垂直な方向)、電解研磨、電解複合研磨等の加工を施したもの等が挙げられる。流延ダイ4のリップ部の好ましい材質は、流延ダイ4と同様である。またリップ部の表面精度は0.5S以下が好ましく、0.2S以下がより好ましい。

[0210] この流延ダイ4のスリットは、そのギャップが調整可能のように構成されている。これを図3に示す。流延ダイ4のスリット32を形成する一対のリップのうち、一方は剛性の低い変形しやすいフレキシブルリップ33であり、他方は固定リップ34である。そして、多数のヒートボルト35が流延ダイ4の幅方向すなわちスリット32の長さ方向に一定ピッチで配列されている。各ヒートボルト35には、埋め込み電気ヒータ37と冷却媒体通路とを具えたブロック36が設けられ、各ヒートボルト35が各ブロック36を縦に貫通している。ヒートボルト35の基部はダイ本体31に固定され、先端はフレキシブルリップ33の外面に当接している。そしてブロック36を常時空冷しながら、埋め込み電気ヒータ37の入力を増減してブロック36の温度を上下させ、これによりヒートボルト35を熱伸縮させて、フレキシブルリップ33を変位させてフィルムの厚さを調整する。ダイ後流の

所要箇所に厚さ計を設け、これによって検出されたウェブ厚さ情報を制御装置にフィードバックし、この厚さ情報を制御装置で設定厚み情報と比較し、同装置から来る補正制御量の信号によってヒートボルトの発熱体の電力またはオン率を制御するようにすることもできる。ヒートボルトは、好ましくは、長さ20～40cm、直径7～14mmを有し、複数、例えば数十本のヒートボルトが、好ましくはピッチ20～40mmで配列されている。ヒートボルトの代わりに、手動で軸方向に前後動させることによりスリットギャップを調節するボルトを主体とするギャップ調節部材を設けてもよい。ギャップ調節部材によって調節されたスリットギャップは、通常200～1000 μm 、好ましくは300～800 μm 、より好ましくは400～600 μm である。

[0211] 第1～第3冷却ロールは、肉厚が20～30mm程度のシームレスな鋼管製で、表面が鏡面に仕上げられている。その内部には、冷却液を流す配管が配置されており、配管を流れる冷却液によってロール上のフィルムから熱を吸収できるように構成されている。この第1乃至第3冷却ロールの内、第1冷却ロール5が本発明の回転支持体に相当する。

[0212] 一方、第1冷却ロール5に当接するタッチロール6は、表面が弾性を有し、第1冷却ロール5への押圧力によって第1冷却ロール5の表面に沿って変形し、第1ロール5との間にニップを形成する。すなわち、タッチロール6が本発明の挟圧回転体に相当する。

[0213] 図4に、タッチロール6の一実施形態(以下、タッチロールA)の概略断面を示す。図に示すように、タッチロールAは、可撓性の金属スリーブ41の内部に弾性ローラ42を配したものである。

[0214] 金属スリーブ41は厚さ0.3mmのステンレス製であり、可撓性を有する。金属スリーブ41が薄過ぎると強度が不足し、逆に厚過ぎると弾性が不足する。これらのことから、金属スリーブ41の厚さとしては、0.1～1.5mmが好ましい。弾性ローラ42は、軸受を介して回転自在な金属製の内筒43の表面にゴム44を設けてロール状としたものである。そして、タッチロールAが第1冷却ロール5に向けて押圧されると、弾性ローラ42が金属スリーブ41を第1冷却ロール5に押しつけ、金属スリーブ41及び弾性ローラ42は第1冷却ロール5の形状になじんだ形状に対応しつつ変形し、第1冷却ロー

ルとの間にニップを形成する。金属スリーブ41の内部で弾性ローラ42との間に形成される空間には、冷却水45が流される。

[0215] 図5、図6は挟圧回転体の別の実施形態であるタッチロールBを示している。タッチロールBは、可撓性を有する、シームレスなステンレス鋼管製(厚さ4mm)の外筒51と、この外筒51の内側に同一軸心状に配置された高剛性の金属内筒52とから概略構成されている。外筒51と内筒52との間の空間53には、冷却液54が流される。詳しくは、タッチロールBは、両端の回転軸55a、55bに外筒支持フランジ56a、56bが取付けられ、これら両外筒支持フランジ56a、56bの外周部間に薄肉金属外筒51が取付けられている。また、一方の回転軸55aの軸心部に形成されて流体戻り通路57を形成する流体排出孔58内に、流体供給管59が同一軸心状に配設され、この流体供給管59が薄肉金属外筒51内の軸心部に配置された流体軸筒60に接続固定されている。この流体軸筒60の両端部に内筒支持フランジ61a、61bがそれぞれ取り付けられ、これら内筒支持フランジ61a、61bの外周部間から他端側外筒支持フランジ56bにわたって約15～20mm程度の肉厚を有する金属内筒52が取付けられている。そしてこの金属内筒52と薄肉金属外筒51との間に、例えば10mm程度の冷却液の流送空間53が形成され、また金属内筒52に両端部近傍には、流送空間53と内筒支持フランジ61a、61b外側の中間通路62a、62bとを連通する流出口52a及び流入口52bがそれぞれ形成されている。

[0216] また、外筒51は、ゴム弾性に近い柔軟性と可撓性、復元性をもたせるために、弾性力学の薄肉円筒理論が適用できる範囲内で薄肉化が図られている。この薄肉円筒理論で評価される可撓性は、肉厚 t /ロール半径 r で表されており、 t/r が小さいほど可撓性が高まる。このタッチロールBでは $t/r \leq 0.03$ の場合に可撓性が最適の条件となる。通常、一般的に使用されているタッチロールは、ロール径 $R=200 \sim 500\text{mm}$ (ロール半径 $r=R/2$)、ロール有効幅 $L=500 \sim 1600\text{mm}$ で、 $r/L < 1$ で横長の形状である。そして図6に示すように、例えばロール径 $R=300\text{mm}$ 、ロール有効幅 $L=1200\text{mm}$ の場合、肉厚 t の適正範囲は $150 \times 0.03 = 4.5\text{mm}$ 以下であるが、溶融シート幅を1300mmに対して平均線圧を98N/cmで挟圧する場合、同一形状のゴムロールと比較して、外筒51の肉厚を3mmとすることで相当ばね定数も等しく、外筒

51と冷却ロールとのニップのロール回転方向のニップ幅 k も約9mmで、このゴムロールのニップ幅約12mmとほぼ近い値を示し、同じような条件下で挟圧できることが分かる。なお、このニップ幅 k におけるたわみ量は0.05～0.1mm程度である。

[0217] ここで、 $t/r \leq 0.03$ としたが、一般的なロール径 $R=200 \sim 500\text{mm}$ の場合では、特に $2\text{mm} \leq t \leq 5\text{mm}$ の範囲とすると、可撓性も十分に得られ、また機械加工による薄肉化も容易に実施でき、極めて実用的な範囲となる。肉厚が2mm以下では加工時の弾性変形で高精度な加工ができない。

[0218] この $2\text{mm} \leq t \leq 5\text{mm}$ の換算値は、一般的なロール径に対して $0.008 \leq t/r \leq 0.05$ となるが、実用にあたっては $t/r \approx 0.03$ の条件下でロール径に比例して肉厚も大きくするとよい。例えばロール径: $R=200$ では $t=2 \sim 3\text{mm}$ 、ロール径: $R=500$ では $t=4 \sim 5\text{mm}$ の範囲で選択する。

[0219] このタッチロールA、Bは不図示の付勢手段により第1冷却ロールに向けて付勢される。その付勢手段の付勢力を F 、ニップにおけるフィルムの、第1冷却ロール5の回転軸に沿った方向の幅 W を除した値 F/W (線圧)は、 $9.8 \sim 147\text{N/cm}$ に設定される。本実施の形態によれば、タッチロールA、Bと第1冷却ロール5との間にニップが形成され、当該ニップをフィルムが通過する間に平面性を矯正すればよい。従って、タッチロールが剛体で構成され、第1冷却ロールとの間にニップが形成されない場合と比べて、小さい線圧で長時間かけてフィルムを挟圧するので、平面性をより確実に矯正することができる。すなわち、線圧が 9.8N/cm よりも小さいと、ダイラインを十分に解消することができなくなる。逆に、線圧が 147N/cm よりも大きいと、フィルムがニップを通過しにくくなり、フィルムの厚さにかえてムラができてしまう。

[0220] また、タッチロールA、Bの表面を金属で構成することにより、タッチロールの表面がゴムである場合よりもタッチロールA、Bの表面を平滑にすることができるので、平滑性の高いフィルムを得ることができる。なお、弾性ローラ42の弾性体44の材質としては、エチレンプロピレンゴム、ネオプレンゴム、シリコンゴム等を用いることができる。

[0221] さて、タッチロール6によってダイラインを良好に解消するためには、タッチロール6がフィルムを挟圧するときのフィルムの粘度が適切な範囲であることが重要となる。また、セルロースエステルは温度による粘度の変化が比較的大きいことが知られている

。従って、タッチロール6がセルロースエステルフィルムを挟圧するときの粘度を適切な範囲に設定するためには、タッチロール6がセルロースフィルムを挟圧するときのフィルムの温度を適切な範囲に設定することが重要となる。そして本発明者は、セルロースエステルフィルムのガラス転移温度を T_g としたとき、フィルムがタッチロール6に挟圧される直前のフィルムの温度 T を、 $T_g < T < T_g + 110^\circ\text{C}$ を満たすように設定すればよいことを見出した。フィルム温度 T が T_g よりも低いとフィルムの粘度が高過ぎて、ダイラインを矯正できなくなる。逆に、フィルムの温度 T が $T_g + 110^\circ\text{C}$ よりも高いと、フィルム表面とロールが均一に接着せず、やはりダイラインを矯正することができない。好ましくは $T_g + 10^\circ\text{C} < T < T_g + 90^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $T_g + 20^\circ\text{C} < T < T_g + 70^\circ\text{C}$ である。タッチロール6がセルロースエステルフィルムを挟圧するときのフィルムの温度を適切な範囲に設定するには、流延ダイ4から押し出された溶融物が第1冷却ロール5に接触する位置P1から第1冷却ロール5とタッチロール6とのニップの、第1冷却ロール5の回転方向に沿った長さ L を調整すればよい。

[0222] 本発明において、第1ロール5、第2ロール6に好ましい材質は、炭素鋼、ステンレス鋼、樹脂、等が挙げられる。また、表面精度は高くすることが好ましく表面粗さとして0.3S以下、より好ましくは0.01S以下とする。

[0223] 本発明においては、流延ダイ4の開口部(リップ)から第1ロール5までの部分を70kPa以下に減圧させることにより、上記、ダイラインの矯正効果がより大きく発現することを発見した。好ましくは減圧は50～70kPaである。流延ダイ4の開口部(リップ)から第1ロール5までの部分の圧力を70kPa以下に保つ方法としては、特に制限はないが、流延ダイ4からロール周辺を耐圧部材で覆い、減圧する等の方法がある。このとき、吸引装置は、装置自体が昇華物の付着場所にならないようヒーターで加熱する等の処置を施すことが好ましい。本発明では、吸引圧が小さ過ぎると昇華物を効果的に吸引できないため、適当な吸引圧とする必要がある。

[0224] 本発明において、Tダイ4から溶融状態のフィルム状のセルロースエステル系樹脂を、第1ロール(第1冷却ロール)5、第2冷却ロール7、及び第3冷却ロール8に順次密着させて搬送しながら冷却固化させ、未延伸のセルロースエステル系樹脂フィルム10を得る。

- [0225] 図1に示す本発明の実施形態では、第3冷却ロール8から剥離ロール9によって剥離した冷却固化された未延伸のフィルム10は、ダンサーロール(フィルム張力調整ロール)11を経て延伸機12に導き、そこでフィルム10を横方向(幅方向)に延伸する。この延伸により、フィルム中の分子が配向される。
- [0226] フィルムを幅方向に延伸する方法は、公知のテンター等を好ましく用いることができる。特に延伸方向を幅方向とすることで、偏光フィルムとの積層がロール形態で実施できるので好ましい。幅方向に延伸することで、セルロースエステル系樹脂フィルムからなるセルロースエステルフィルムの遅相軸は幅方向になる。
- [0227] 一方、偏光フィルムの透過軸も、通常、幅方向である。偏光フィルムの透過軸と光学フィルムの遅相軸とが平行になるように積層した偏光板を液晶表示装置に組み込むことで、液晶表示装置の表示コントラストを高くすることができるとともに、良好な視野角が得られるのである。
- [0228] フィルム構成材料のガラス転移温度 T_g はフィルムを構成する材料種及び構成する材料の比率を異ならしめることにより制御できる。セルロースエステルフィルムとして位相差フィルムを作製する場合、 T_g は 120°C 以上、好ましくは 135°C 以上とすることが好ましい。液晶表示装置においては、画像の表示状態において、装置自身の温度上昇、例えば光源由来の温度上昇によってフィルムの温度環境が変化する。このときフィルムの使用環境温度よりもフィルムの T_g が低いと、延伸によってフィルム内部に固定された分子の配向状態に由来するリタレーション値及びフィルムとしての寸法形状に大きな変化を与えることとなる。フィルムの T_g が高過ぎると、フィルム構成材料をフィルム化するとき温度が高くなるために加熱するエネルギー消費が高くなり、またフィルム化するときの材料自身の分解、それによる着色が生じることがあり、従って、 T_g は 250°C 以下が好ましい。
- [0229] また延伸工程には公知の熱固定条件、冷却、緩和処理を行ってもよく、目的とする光学フィルムに要求される特性を有するように適宜調整すればよい。
- [0230] 位相フィルムの物性と液晶表示装置の視野角拡大のための位相フィルムの機能付与するために、上記延伸工程、熱固定処理は適宜選択して行われている。このような延伸工程、熱固定処理を含む場合、加熱加圧工程は、それらの延伸工程、熱固定

処理の前に行うようにする。

[0231] セルロースエステルフィルムとして位相差フィルムを製造し、更に偏光板保護フィルムの機能を複合させる場合、屈折率制御を行う必要が生じるが、その屈折率制御は延伸操作により行うことが可能であり、また延伸操作が好ましい方法である。以下、その延伸方法について説明する。

[0232] 位相差フィルムの延伸工程において、セルロース樹脂の1方向に1.0～2.0倍及びフィルム面内にそれと直交する方向に1.01～2.5倍延伸することで、必要とされるリタデーション R_o 及び R_t を制御することができる。ここで、 R_o とは面内リタデーションを示し、 R_t とは厚み方向リタデーションを示す。

[0233] リタデーション R_o 、 R_t は下記式により求められる。

[0234] 式(i) $R_o = (n_x - n_y) \times d$

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

(式中、 n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率(屈折率は23℃、55%RHの環境下、波長590nmで測定)、 d はフィルムの厚さ(nm)を表す。)

光学フィルムの屈折率は、アッペ屈折率計(4T)を用いて、フィルムの厚さは市販のマイクロメーターを用いて、リタデーション値は、自動複屈折計KOBRA-21ADH(王子計測機器(株)製)等を用いて、各々測定することが出来る。

[0235] 延伸は、例えばフィルムの長手方向及びそれとフィルム面内で直交する方向、即ち幅方向に対して、逐次または同時に行うことができる。このとき少なくとも1方向に対しての延伸倍率が小さ過ぎると十分な位相差が得られず、大き過ぎると延伸が困難となりフィルム破断が発生してしまう場合がある。

[0236] 例えば熔融流延方向に延伸した場合、幅方向の収縮が大き過ぎると、 n_z の値が大きくなり過ぎてしまう。この場合、フィルムの幅収縮を抑制、或いは幅方向にも延伸することで改善できる。幅方向に延伸する場合、幅方向で屈折率に分布が生じることがある。この分布は、テンター法を用いた場合に現れることがあり、フィルムを幅方向に延伸したことで、フィルム中央部に収縮力が発生し、端部は固定されていることにより生じる現象で、いわゆるボーイング現象と呼ばれるものと考えられる。この場合でも、

流延方向に延伸することで、ボーイング現象を抑制でき、幅方向の位相差の分布を少なくできる。

[0237] 互いに直行する2軸方向に延伸することにより、得られるフィルムの膜厚変動が減少できる。位相差フィルムの膜厚変動が大き過ぎると位相差のムラとなり、液晶ディスプレイに用いたとき着色等のムラが問題となることがある。

[0238] セルロースエステルフィルムの膜厚変動は、 $\pm 3\%$ 、更に $\pm 1\%$ の範囲とすることが好ましい。以上のような目的において、互いに直交する2軸方向に延伸する方法は有効であり、互いに直交する2軸方向の延伸倍率は、それぞれ最終的には流延方向に1.0～2.0倍、幅方向に1.01～2.5倍の範囲とすることが好ましく、流延方向に1.01～1.5倍、幅方向に1.05～2.0倍に範囲で行うことが必要とされるリタレーション値を得るために好ましい。

[0239] 長手方向に偏光子の吸収軸が存在する場合、幅方向に偏光子の透過軸が一致することになる。長尺状の偏光板を得るためには、位相差フィルムは、幅方向に遅相軸を得るように延伸することが好ましい。

[0240] 応力に対して、正の複屈折を得るセルロースエステルを用いる場合、上述の構成から、幅方向に延伸することで、位相差フィルムの遅相軸が幅方向に付与することができる。この場合、表示品質の向上のためには、位相差フィルムの遅相軸が、幅方向にあるほうが好ましく、目的とするリタレーション値を得るためには、

式、(幅方向の延伸倍率) > (流延方向の延伸倍率)

の条件を満たすことが必要である。

[0241] 延伸後、フィルムの端部をスリッター13により製品となる幅にスリットして裁ち落とし、エンボスリング14及びバックロール15よりなるナール加工装置によりナール加工(エンボッシング加工)をフィルム両端部に施し、巻取り機16によって巻き取ることにより、セルロースエステルフィルム(元巻き)F中の貼り付きや、すり傷の発生を防止する。ナール加工の方法は、凸凹のパターンを側面に有する金属リングを加熱や加圧により加工することができる。なお、フィルム両端部のクリップの把持部分は通常、変形しており、フィルム製品として使用できないので、切除されて、原料として再利用される。

- [0242] 次に、フィルムの巻取り工程は、円筒形巻きフィルムの外周面とこれの直前の移動式搬送ロールの外周面との間の最短距離を一定に保持しながらフィルムを巻取りロールに巻き取るものである。かつ巻取りロールの手前には、フィルムの表面電位を除去または低減する除電ブロー等の手段が設けられている。
- [0243] 本発明に係る光学フィルムの製造に係わる巻取り機は一般的に使用されているものでよく、定テンション法、定トルク法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法等の巻取り方法で巻き取ることができる。なお、偏光板保護フィルムの巻取り時の初期巻取り張力が90.2～300.8N/mであるのが好ましい。
- [0244] 本発明の方法におけるフィルムの巻取り工程では、温度20～30℃、湿度20～60%RHの環境条件にて、フィルムを巻き取ることが好ましい。このように、フィルムの巻取り工程での温度及び湿度を規定することにより、厚み方向リタデーション(Rt)の湿度変化の耐性が向上する。
- [0245] 巻取り工程における温度が20℃未満であれば、シワが発生し、フィルム巻品質劣化のため実用に耐えないので、好ましくない。フィルムの巻取り工程における温度が30℃を超えると、やはりシワが発生し、フィルム巻品質劣化のため実用に耐えないので、好ましくない。
- [0246] また、フィルムの巻取り工程における湿度が20%RH未満であれば、帯電しやすく、フィルム巻品質劣化のため実用に耐えないので、好ましくない。フィルムの巻取り工程における湿度が60%RHを超えると、巻品質、貼り付き故障、搬送性が劣化するので、好ましくない。
- [0247] 偏光板保護フィルムをロール状に巻き取る際の、巻きコアとしては、円筒上のコアであれば、どのような材質のものであってもよいが、好ましくは中空プラスチックコアであり、プラスチック材料としては加熱処理温度にも耐える耐熱性プラスチックであればどのようなものであってもよく、フェノール樹脂、キシレン樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。またガラス繊維等の充填材により強化した熱硬化性樹脂が好ましい。例えば、中空プラスチックコア:FRP製の外径6インチ(以下、インチは2.54cmを表す。)、内径5インチの巻きコアが用いられる。

- [0248] これらの巻きコアへの巻き数は、100巻き以上であることが好ましく、500巻き以上であることが更に好ましく、巻き厚は5cm以上であることが好ましく、フィルム基材の幅は80cm以上であることが好ましく、1m以上であることが特に好ましい。
- [0249] 本発明に係る光学フィルムの膜の厚さは、使用目的によって異なるが、仕上がりフィルムとして、10～500 μm が好ましい。特に、下限は20 μm 以上、好ましくは35 μm 以上である。上限は150 μm 以下、好ましくは120 μm 以下である。特に好ましい範囲は25～90 μm である。位相差フィルムが偏光板保護フィルムを兼ねる場合、フィルムが厚いと、偏光板加工後の偏光板が厚くなり過ぎ、ノート型パソコンやモバイル型電子機器に用いる液晶表示においては、特に薄型軽量の目的に適さない。一方、フィルムが薄いと、位相差フィルムとしてのリタレーションの発現が困難となり、加えてフィルムの透湿性が高くなり、偏光子を湿度から保護する能力が低下してしまうために好ましくない。
- [0250] 位相差フィルムの遅相軸または進相軸がフィルム面内に存在し、製膜方向とのなす角度を θ_1 とすると、 θ_1 は $-1 \sim +1^\circ$ 、好ましくは $-0.5 \sim +0.5^\circ$ となるようにする。
- [0251] この θ_1 は配向角として定義でき、 θ_1 の測定は、自動複屈折計KOBRA-21ADH(王子計測機器社製)を用いて行うことができる。
- [0252] θ_1 が各々上記関係を満たすことは、表示画像において高い輝度を得ること、光漏れを抑制または防止することに寄与し、カラー液晶表示装置においては忠実な色再現に寄与する。
- [0253] 位相差フィルムがマルチドメイン化されたVAモードに用いられるとき、位相差フィルムの配置は、位相差フィルムの進相軸が θ_1 として上記領域に配置することで、表示画質の向上に寄与し、偏光板及び液晶表示装置としてMVAモードとしたとき、例えば図7に示す構成をとることができる。
- [0254] 図7において、21a、21bは保護フィルム、22a、22bは位相差フィルム、25a、25bは偏光子、23a、23bはフィルムの遅相軸方向、24a、24bは偏光子の透過軸方向、26a、26bは偏光板、27は液晶セル、29は液晶表示装置を示している。
- [0255] セルロースエステルフィルムの面内方向のリタレーションRo分布は、5%以下に調

整することが好ましく、より好ましくは2%以下であり、特に好ましくは、1.5%以下である。また、フィルムの厚み方向のリタレーション R_t 分布を10%以下に調整することが好ましいが、更に好ましくは、2%以下であり、特に好ましくは、1.5%以下である。

[0256] 位相差フィルムにおいて、リタレーション値の分布変動が小さい方が好ましく、液晶表示装置に位相差フィルムを含む偏光板を用いるとき、該リタレーション分布変動が小さいことが色ムラ等を防止する観点で好ましい。

[0257] 位相差フィルムを、VAモードまたはTNモードの液晶セルの表示品質の向上に適したリタレーション値を有するように調整し、特にVAモードとして上記のマルチドメインに分割してMVAモードに好ましく用いられるようにするには、面内リタレーション R_o を30nmよりも大きく、95nm以下に、かつ厚み方向リタレーション R_t を70nmよりも大きく、400nm以下の値に調整することが求められる。

[0258] 上記の面内リタレーション R_o は、2枚の偏光板がクロスニコルに配置され、偏光板の間に液晶セルが配置された、例えば図7に示す構成であるときに、表示面の法線方向から観察するときを基準にしてクロスニコル状態にあるとき、表示面の法線から斜めに観察したとき、偏光板のクロスニコル状態からのずれが生じ、これが要因となる光漏れを、主に補償する。厚さ方向のリタレーションは、上記TNモードやVAモード、特にMVAモードにおいて液晶セルが黒表示状態であるときに、同様に斜めから見たときに認められる液晶セルの複屈折を主に補償するために寄与する。

[0259] 図7に示すように、液晶表示装置において、液晶セルの上下に偏光板が二枚配置された構成である場合、図中の22a及び22bは、厚み方向リタレーション R_t の配分を選択することができ、上記範囲を満たしかつ厚み方向リタレーション R_t の両者の合計値が140nmよりも大きくかつ500nm以下にすることが好ましい。このとき22a及び22bの面内リタレーション R_o 、厚み方向リタレーション R_t が両者同じであることが、工業的な偏光板の生産性向上において好ましい。特に好ましくは面内リタレーション R_o が35nmよりも大きくかつ65nm以下であり、かつ厚み方向リタレーション R_t が90nmよりも大きく180nm以下で、図7の構成でMVAモードの液晶セルに適用することである。

[0260] 液晶表示装置において、一方の偏光板に例えば市販の偏光板保護フィルムとして

面内リタレーション $R_o=0\sim 4\text{nm}$ 及び厚み方向リタレーション $R_t=20\sim 50\text{nm}$ で厚さ $35\sim 85\mu\text{m}$ のTACフィルムが、例えば図7の22bの位置で使用されている場合、他方の偏光板に配置される偏光フィルム、例えば、図7の22aに配置する位相差フィルムは、面内リタレーション R_o が 30nm よりも大きく 95nm 以下であり、かつ厚み方向リタレーション R_t が 140nm よりも大きく 400nm 以下であるものを使用するようにする。表示品質が向上し、かつフィルムの生産面からも好ましい。

[0261] 《偏光板》

本発明に係る光学フィルムを偏光板保護フィルムとして用いる場合、偏光板の作製方法は特に限定されず、一般的な方法で作製することができる。本発明の光学フィルムの裏面側をアルカリ鹼化処理し、処理した光学フィルムを、ヨウ素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光膜の少なくとも一方の面に、完全鹼化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせることが好ましい。もう一方の面にも本発明の光学フィルムを用いても、別の偏光板保護フィルムを用いてもよい。本発明の光学フィルムに対して、もう一方の面に用いられる偏光板保護フィルムは市販のセルロースエステルフィルムを用いることが出来る。例えば、市販のセルロースエステルフィルムとして、KC8UX2M、KC4UX、KC5UX、KC4UY、KC8UY、KC12UR、KC8UCR-3、KC8UCR-4、KC4FR-1、KC8UY-HA、KC8UX-RHA(以上、コニカミノルタオプト(株)製)等が好ましく用いられる。或いは更にディスコチック液晶、棒状液晶、コレステリック液晶などの液晶化合物を配向させて形成した光学異方層を有している光学補償フィルムを兼ねる偏光板保護フィルムを用いることも好ましい。例えば、特開2003-98348記載の方法で光学異方性層を形成することが出来る。本発明の光学フィルムと組み合わせて使用することによって、平面性に優れ、安定した視野角拡大効果を有する偏光板を得ることが出来る。或いは、セルロースエステルフィルム以外の環状オレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート等のフィルムをもう一方の面の偏光板保護フィルムとして用いてもよい。

[0262] 上記アルカリ処理の代わりに特開平6-94915号公報、同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偏光板加工を行ってもよい。

[0263] 偏光板の主たる構成要素である偏光膜とは、一定方向の偏波面の光だけを通す素

子であり、現在知られている代表的な偏光膜は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムで、これはポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと二色性染料を染色させたものがある。偏光膜は、ポリビニルアルコール水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を行ったものが用いられている。偏光膜の膜厚は5～40 μm 、好ましくは5～30 μm であり、特に好ましくは5～20 μm である。該偏光膜の面上に、本発明のセルロースエステルフィルムの片面を貼り合わせて偏光板を形成する。好ましくは完全鹼化ポリビニルアルコール等を主成分とする水系の接着剤によって貼り合わせる。

[0264] 偏光膜は一軸方向(通常は長手方向)に延伸されているため、偏光板を高温高湿の環境下に置くと延伸方向(通常は長手方向)は縮み、延伸と垂直方向(通常は幅方向)には伸びる。偏光板保護用フィルムの膜厚が薄くなるほど偏光板の伸縮率は大きくなり、特に偏光膜の延伸方向の収縮量が大きい。通常、偏光膜の延伸方向は偏光板保護用フィルムの流延方向(MD方向)と貼り合わせるため、偏光板保護用フィルムを薄膜化する場合は、特に流延方向の伸縮率を抑えることが重要である。本発明の光学フィルムは極めて寸法安定に優れる為、このような偏光板保護フィルムとして好適に使用される。

[0265] 即ち60℃、90%RHの条件での耐久性試験によっても波打ち状のむらが増加することはなく、裏面側に光学補償フィルムを有する偏光板であっても、耐久性試験後に視野角特性が変動することなく良好な視認性を提供することが出来る。

[0266] 偏光板は偏光子及びその両面を保護する保護フィルムで構成されており、更に該偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合して構成することが出来る。プロテクトフィルム及びセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護する目的で用いられる。この場合、プロテクトフィルムは、偏光板の表面を保護する目的で貼合され、偏光板を液晶板へ貼合する面の反対面側に用いられる。また、セパレートフィルムは液晶板へ貼合する接着層をカバーする目的で用いられ、偏光板を液晶セルへ貼合する面側に用いられる。

[0267] 《液晶表示装置》

本発明の光学フィルムを用いた偏光板保護フィルム(位相差フィルムを兼ねる場合

も含む)を含む偏光板は、通常の偏光板と比較して高い表示品質を発現させることができ、特にマルチドメイン型の液晶表示装置、より好ましくは複屈折モードによってマルチドメイン型の液晶表示装置への使用に適している。

[0268] 本発明の偏光板は、MVA (Multi-domain Vertical Alignment) モード、PVA (Patterned Vertical Alignment) モード、CPA (Continuous Pinwheel Alignment) モード、OCB (Optical Compensated Bend) モード、IPS (In Plane Switching) モード等に用いることができ、特定の液晶モード、偏光板の配置に限定されるものではない。

[0269] 液晶表示装置はカラー化及び動画表示用の装置としても応用されつつあり、本発明により表示品質が改良され、コントラストの改善や偏光板の耐性が向上したことにより、疲れにくく忠実な動画表示が可能となる。

[0270] 位相差フィルムを含む偏光板を少なくとも含む液晶表示装置においては、本発明の光学フィルムとしての偏光板保護フィルムを含む偏光板を、液晶セルに対して、一枚配置するか、或いは液晶セルの両側に二枚配置する。このとき偏光板に含まれる偏光板保護フィルム側が液晶表示装置の液晶セルに面するように用いることで表示品質の向上に寄与できる。図7においては22a及び22bのフィルムが液晶表示装置の液晶セルに面することになる。

[0271] このような構成において、本発明の光学フィルムとしての偏光板保護フィルムは、液晶セルを光学的に補償することができる。本発明の偏光板を液晶表示装置に用いる場合は、液晶表示装置の偏光板の内の少なくとも一つの偏光板を、本発明の偏光板とすればよい。本発明の偏光板を用いることで、表示品質が向上し、視野角特性に優れた液晶表示装置が提供できる。

[0272] 本発明の偏光板において、偏光子からみて本発明の光学フィルムとしての偏光板保護フィルムとは反対側の面には、セルロース誘導体の偏光板保護フィルムが用いられ、汎用のTACフィルム等を用いることができる。液晶セルから遠い側に位置する偏光板保護フィルムは、表示装置の品質を向上する上で、他の機能性層を配置することも可能である。

[0273] 例えば、反射防止、防眩、耐キズ、ゴミ付着防止、輝度向上のためにディスプレイと

しての公知の機能層を構成物として含むフィルムや、または本発明の偏光板表面に貼付してもよいがこれらに限定されるものではない。

- [0274] 一般に位相差フィルムでは、上述のリタデーション R_o または R_t の変動が少ないことが安定した光学特性を得るために求められている。特に複屈折モードの液晶表示装置は、これらの変動が画像のムラを引き起こす原因となることがある。
- [0275] 本発明に従い溶融流延製膜法により製造される長尺状偏光板保護フィルムは、セルロースエステルを主体として構成されるため、セルロースエステル固有のケン化を活用してアルカリ処理工程を活用することができる。これは、偏光子を構成する樹脂がポリビニルアルコールであるとき、従来の偏光板保護フィルムと同様に完全ケン化ポリビニルアルコール水溶液を用いて偏光板保護フィルムと貼合することができる。このために本発明は、従来の偏光板加工方法が適用できる点で優れており、特に長尺状であるロール偏光板が得られる点で優れている。
- [0276] 本発明により得られる製造的効果は、特に100m以上の長尺の巻物においてより顕著となり、1500m、2500m、5000mとより長尺化する程、偏光板製造の製造的効果を得る。
- [0277] 例えば、偏光板保護フィルム製造において、ロール長さは、生産性と運搬性を考慮すると、10～5000m、好ましくは50～4500mであり、このときのフィルムの幅は、偏光子の幅や製造ラインに適した幅を選択することができる。0.5～4.0m、好ましくは0.6～3.0mの幅でフィルムを製造してロール状に巻き取り、偏光板加工に供してもよく、また、目的の倍幅以上のフィルムを製造してロールに巻き取った後、断裁して目的の幅のロールを得て、このようなロールを偏光板加工に用いるようにしてもよい。
- [0278] 偏光板保護フィルム製造に際し、延伸の前及び／または後で帯電防止層、ハードコート層、易滑性層、接着層、防眩層、バリアー層等の機能性層を塗設してもよい。この際、コロナ放電処理、プラズマ処理、薬液処理等の各種表面処理を必要に応じて施すことができる。
- [0279] 製膜工程において、カットされたフィルム両端のクリップ把持部分は、粉碎処理された後、或いは必要に応じて造粒処理を行った後、同じ品種のフィルム用原料としてまたは異なる品種のフィルム用原料として再利用してもよい。

[0280] 前述の可塑剤、紫外線吸収剤、マツト剤等の添加物濃度が異なるセルロースエステルを含む組成物を共押し出しして、積層構造のセルロースエステルフィルムを作製することもできる。例えば、スキン層／コア層／スキン層といった構成のセルロースエステルフィルムを作ることができる。例えば、マツト剤は、スキン層に多く、またはスキン層のみに入れることができる。可塑剤、紫外線吸収剤はスキン層よりもコア層に多く入れることができ、コア層のみに入れてもよい。また、コア層とスキン層で可塑剤、紫外線吸収剤の種類を変更することもでき、例えば、スキン層に低揮発性の可塑剤及び／または紫外線吸収剤を含ませ、コア層に可塑性に優れた可塑剤、或いは紫外線吸収性に優れた紫外線吸収剤を添加することもできる。スキン層とコア層のガラス転移温度が異なってもよく、スキン層のガラス転移温度よりコア層のガラス転移温度が低いことが好ましい。このとき、スキンとコアの両者のガラス転移温度を測定し、これらの体積分率より算出した平均値を上記ガラス転移温度T_gと定義して同様に扱うこともできる。また、溶融流延時のセルロースエステルを含む溶融物の粘度もスキン層とコア層で異なってもよく、スキン層の粘度>コア層の粘度でも、コア層の粘度 $\geq$ スキン層の粘度でもよい。

[0281] 本発明に係るセルロースエステルフィルムは、寸度安定性が、23℃、55%RHに24時間放置したフィルムの寸法を基準としたとき、80℃、90%RHにおける寸法の変動値が $\pm 2.0\%$ 未満であり、好ましくは 1.0% 未満であり、更に好ましくは 0.5% 未満である。

[0282] 本発明に係るセルロースエステルフィルムを位相差フィルムとして偏光板保護フィルムに用いる際に、位相差フィルム自身が上記の範囲内の変動であると、偏光板としてのリタデーションの絶対値と配向角が当初の設定がずれないために、表示品質の向上能の減少或いは表示品質の劣化を引き起こすことがないため好ましい。

実施例

[0283] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0284] 実施例1

〔セルロースエステルを有してなる光学フィルム(以下、単にセルロースエステルフィ

ルムと称する)1の作製]

下記のように、セルロースエステルと各種添加剤を用いて熔融流延によりセルロースエステルフィルム1を作製した。

- [0285] セルロースエステルC-1(後述参照) 100質量部
TMPTB(後述参照) 10質量部
IRGANOX-1010(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) 0.5質量部
テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチル-5-メチルフェニル)[1,1-ビフェニル]-4,4'-ジイルビスホスホナイト 0.25質量部
例示高分子化合物A 0.9質量部
Tinuvin928(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) 1.8質量部
セルロースエステルを70℃、3時間減圧下で乾燥を行い室温まで冷却した後、添加剤を混合した。
- [0286] 以上の混合物を2軸式押出し機を用いて230℃で熔融混合しペレット化した。なお、このペレットのガラス転移温度T_gは136℃であった。
- [0287] このペレットを用いて窒素雰囲気下、250℃にて熔融して流延ダイ4から第1冷却ロール5上に押し出し、第1冷却ロール5とタッチロール6との間にフィルムを挟圧して成形した。また押出し機1中間部のホッパー開口部から、滑り剤としてシリカ粒子 アエロジル200V(日本アエロジル社製)を、0.5質量部となるよう添加した。
- [0288] 流延ダイ4のギャップの幅がフィルムの幅方向端部から30mm以内では0.5mm、その他の場所では1mmとなるようにヒートボルトを調整した。タッチロールとしては、タッチロールAを使用し、その内部に冷却水として80℃の水を流した。
- [0289] 流延ダイ4から押し出された樹脂が第1冷却ロール5に接触する位置P1から第1冷却ロール5とタッチロール6とのニップの第1冷却ロール5回転方向上流端の位置P2までの、第1冷却ロール5の周面に沿った長さLを20mmに設定した。その後、タッチロール6を第1冷却ロール5から離間させ、第1冷却ロール5とタッチロール6とのニップに挟圧される直前の熔融部の温度Tを測定した。本実施例において、第1冷却ロール5とタッチロール6とのニップに挟圧される直前の熔融部の温度Tは、ニップ上流端P2よりも更に1mm上流側の位置で、温度計(安立計器株式会社製HA-200E)

により測定した。本実施例では測定の結果、温度 T は 141°C であった。タッチロール6の第1冷却ロール5に対する線圧は $14.7\text{N}/\text{cm}$ とした。更に、テンターに導入し、巾方向に 160°C で1.3倍延伸した後、巾方向に3%緩和しながら 30°C まで冷却し、その後クリップから開放し、クリップ把持部を裁ち落とし、フィルム両端に幅 10mm 、高さ $5\mu\text{m}$ のナーリング加工を施し、巻き取り張力 $220\text{N}/\text{m}$ 、テーパー40%で巻芯に巻き取った。なお、フィルムは、厚さが $80\mu\text{m}$ となるように、押し出し量及び引き取り速度を調整し、仕上がりのフィルム幅は、 1430mm 幅になるようにスリットし、巻き取った。巻芯の大きさは、内径 152mm 、外径 $165\sim 180\text{mm}$ 、長さ 1550mm であった。この巻芯母材として、エポキシ樹脂をガラス繊維、カーボン繊維に含浸させたプリプレグ樹脂を用いた。巻芯表面にはエポキシ導電性樹脂をコーティングし、表面を研磨して、表面粗さ R_a は $0.3\mu\text{m}$ に仕上げた。なお、巻長は 2500m とした。この本発明のフィルム原反試料をセルロースエステルフィルム1とする。

[0290] [セルロースエステルフィルム2～24の作製]

セルロースエステルフィルム1の作製において、セルロースエステルの種類、或いは例示高分子化合物Aに代わる添加剤を表2のように変更した以外は同様にして、セルロースエステルフィルム2～24を作製した。なお、使用したセルロースエステルC-1に代わるセルロースエステルの添加量は、セルロースエステルC-1と同じ質量部とし、また、使用した例示高分子化合物Aに代わる添加剤の添加量は、セルロースエステルフィルム2～15、24に関しては例示高分子化合物Aと同じ質量部とし、セルロースエステルフィルム16～23に関しては0.3質量部とした。

[0291] C-1:セルロースアセテートプロピオネート(アセチル基置換度1.4、プロピオニル基置換度1.3、分子量 $M_n=86,000$ 、 $M_w/M_n=2.5$)

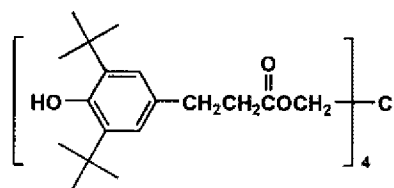
C-2:セルロースアセテートプロピオネート(アセチル基置換度1.3、プロピオニル基置換度1.2、分子量 $M_n=66,000$ 、 $M_w/M_n=3.0$)

C-3:セルロースアセテートプロピオネート(アセチル基置換度1.7、プロピオニル基置換度1.0、分子量 $M_n=73,000$ 、 $M_w/M_n=2.9$)

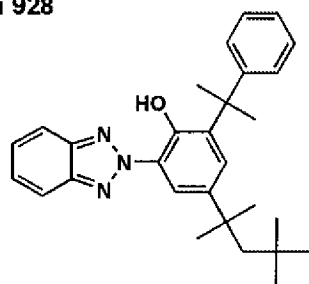
C-4:セルロースアセテートプロピオネート(アセチル基置換度2.0、プロピオニル基置換度0.7、分子量 $M_n=91,000$ 、 $M_w/M_n=2.4$)

[0292] [化20]

IRGANOX-1010

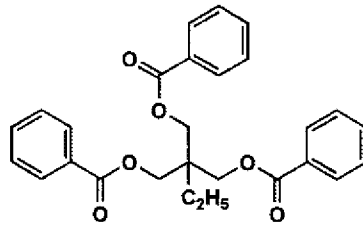


Ti 928

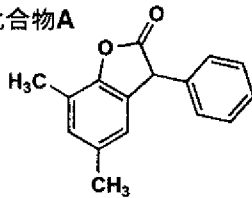


[0293] [化21]

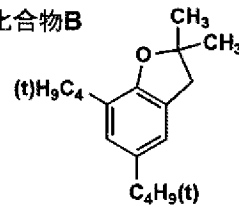
TMPTB



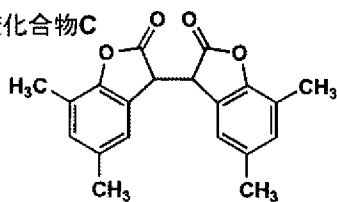
比較化合物A



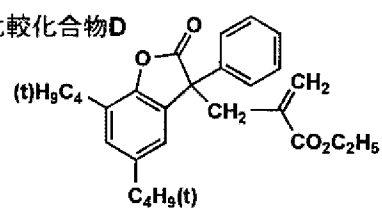
比較化合物B



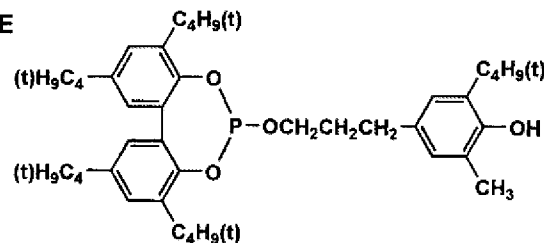
比較化合物C



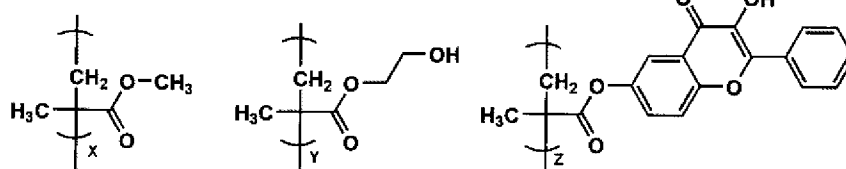
比較化合物D



比較化合物E



比較化合物F



X:Y:Z=50:15:35の共重合体
重量平均分子量8,000

[0294] 得られたセルロースエステルフィルム原反試料に対して、下記方法で評価を行った。評価の結果を表2に示す。また、原反試料から一部セルロースエステルフィルムを切り出し、下記方法でブリードアウト、及びヘイズの評価を行った。

[0295] (馬の背故障、巻芯転写)

巻き取ったセルロースエステルフィルム原反試料をポリエチレンシートで2重に包み

、図8(a)、(b)、(c)に示すような保存方法で、25℃、50%の条件下で30日間保存した。その後、箱から取り出し、ポリエチレンシートを開け、フィルム原反試料表面に点灯している蛍光灯の管を反射させて映し、その歪み或いは細かい乱れを観察し、馬の背故障を下記レベルにランク分けした。

[0296] A: 蛍光灯が真っすぐに見える

B: 蛍光灯が部分的に曲がって見える

C: 蛍光灯がまだらに映って見える

また、保存後のフィルム原反試料を巻き返して、50 μ m以上の点状の変形、または幅手方向の帯状の変形がはっきり見える巻芯転写が、巻芯部分より何mまで発生しているかを測定し、下記レベルにランク分けを行った。

[0297] A: 巻芯部分より15m未満

B: 巻芯部分より15～30m未満

C: 巻芯部分より30～50m未満

D: 巻芯部分より50m以上

(巻始めシワ)

巻芯に原反フィルムを巻き取る作業を行い、巻始めでシワが発生して不良となった場合は巻芯から原反フィルムを取り外して、再度巻き取る作業を行った。この時の不良回数をカウントした。この作業を10回行平均値を求め、下記レベルにランク分けを行った。

[0298] A: 0回以上1回未満

B: 1回以上3回未満

C: 3回以上5回未満

D: 5回以上

(ブリードアウト)

セルロースエステルフィルムを、80℃、90%RHの高温高湿雰囲気下で1000時間放置後、セルロースエステルフィルム表面のブリードアウト(結晶析出)の有無を目視観察を行い、下記基準に従って評価を行った。

[0299] A: 表面にブリードアウトの発生が全く認められない

B:表面で、部分的なブリードアウトが僅かに認められる

C:表面で、全面に亘りブリードアウトが僅かに認められる

D:表面で、全面に亘り明確なブリードアウトが認められる

(ヘイズ)

ヘイズ計(1001DP型、日本電色工業(株)製)を用いて測定した結果から、試料の厚さが80 μ mの場合のヘイズの値に換算し、下記基準に従って評価を行った。

[0300] A:ヘイズが0.5%未満

B:ヘイズが0.5~1.0%未満表

C:ヘイズが1.0~1.5%未満

D:ヘイズが1.5%以上

[0301] [表2]

セルロース エステル フィルムNo.	セルロース エステル	添加剤	馬の背 故障	巻き始めの シワ	巻芯 転写	ブリード アウト	ヘイズ	備 考
1	C-1	例示高分子化合物A	A	A	A	A	A	本発明
2	C-1	例示高分子化合物B	A	A	A	A	A	本発明
3	C-1	例示高分子化合物C	A	A	A	A	A	本発明
4	C-1	例示高分子化合物D	A	A	A	A	A	本発明
5	C-1	例示高分子化合物E	A	A	A	A	A	本発明
6	C-1	例示高分子化合物F	A	A	A	A	A	本発明
7	C-1	例示高分子化合物G	A	A	A	B	A	本発明
8	C-1	例示高分子化合物H	A	A	A	A	A	本発明
9	C-1	例示高分子化合物I	A	A	A	B	A	本発明
10	C-1	例示高分子化合物J	A	A	B	A	B	本発明
11	C-1	例示高分子化合物K	A	A	A	A	A	本発明
12	C-1	例示高分子化合物L	A	A	A	A	A	本発明
13	C-2	例示高分子化合物A	A	A	A	A	A	本発明
14	C-3	例示高分子化合物A	A	A	A	A	A	本発明
15	C-4	例示高分子化合物A	A	A	A	A	A	本発明
16	C-1	例示高分子化合物N	A	B	B	A	B	本発明
17	C-1	例示高分子化合物S	A	B	B	B	B	本発明
18	C-1	例示高分子化合物V	A	B	B	B	B	本発明
19	C-1	比較化合物A	C	D	D	D	D	比較例
20	C-1	比較化合物B	C	D	D	D	D	比較例
21	C-1	比較化合物C	C	D	D	D	D	比較例
22	C-1	比較化合物D	C	C	D	D	C	比較例
23	C-1	比較化合物E	C	D	D	D	D	比較例
24	C-1	比較化合物F	C	C	D	C	C	比較例

[0302] 表2より、本発明に係る(1)で表される化合物から誘導される高分子化合物を含有するセルロースエステルフィルム原反試料1~18は、比較例のセルロースエステルフ

フィルム原反試料19～24に対して、長期間保存しても馬の背故障、巻芯転写が少なく、巻始めシワ等のフィルム原反の変形故障が発生しにくいセルロースエステルフィルムであることが分かる。また、原反から切り出したセルロースエステルフィルム自身も、比較例に対し、UV吸収性能、ブリードアウト、ヘイズ特性で優れていることが分かる。

[0303] 実施例2

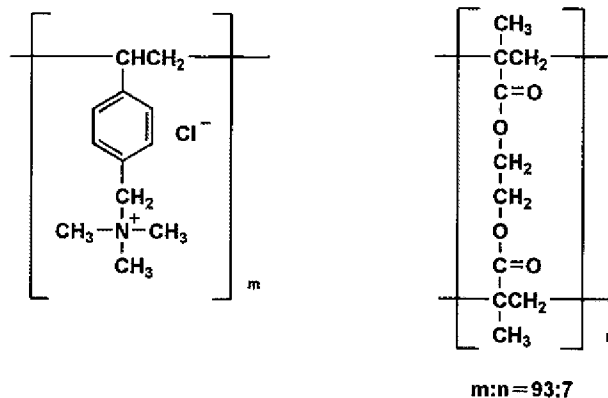
下記の組成物を調製した。

[0304] (帯電防止層塗布組成物(1))

ポリメチルメタアクリレート(重量平均分子量55万、Tg:90℃)	0.5部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	60部
メチルエチルケトン	16部
乳酸エチル	5部
メタノール	8部
導電性ポリマー樹脂P-1(0.1～0.3 μm粒子)	0.5部

[0305] [化22]

導電性ポリマー樹脂P-1



[0306] (ハードコート層塗布組成物(2))

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	60部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体	20部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分	20部
ジエトキシベンゾフェノン光反応開始剤	6部

シリコーン系界面活性剤	1部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	75部
メチルエチルケトン	75部
(カール防止層塗布組成物(3))	
アセトン	35部
酢酸エチル	45部
イソプロピルアルコール	5部
ジアセチルセルロース	0.5部
超微粒子シリカ2%アセトン分散液(アエロジル:200V、日本アエロジル(株)製)	0.1部

下記に従って、機能付与した偏光板保護フィルムを作製した。

[0307] (偏光板保護フィルム)

実施例1で作製した本発明のセルロースエステルフィルム原反試料1をポリエチレンシートで2重に包み、図8に示すような保存方法で25℃、50%RHの条件下で30日間、この後、40℃、80%RHの条件下で保存した。その後、それぞれポリエチレンシートを外して、それぞれの原反試料から巻き出したセルロースエステルフィルムの片面に、カール防止層塗布組成物(3)をウェット膜厚13 μ mとなるようにグラビアコートし、乾燥温度80 $\pm$ 5℃にて乾燥させた。これを試料1Aとする。

[0308] このセルロースエステルフィルムのもう1方の面に帯電防止層塗布組成物(1)を28℃、82%RHの環境下でウェット膜厚で7 μ mとなるようにフィルムの搬送速度30m/minで塗布幅1mで塗布し、次いで80 $\pm$ 5℃に設定された乾燥部で乾燥して乾燥膜厚で約0.2 μ mの樹脂層を設け、帯電防止層付きセルロースエステルフィルムを得た。これを試料1Bとする。

[0309] 更に、この帯電防止層の上にハードコート層塗布組成物(2)をウェット膜厚で13 μ mとなるように塗設し、乾燥温度90℃にて乾燥させた後、紫外線を150mJ/m²となるように照射して、乾燥膜厚で5 μ mのクリアハードコート層を設けた。これを試料1Cとする。

[0310] 得られた本発明のセルロースエステルフィルム試料1A、試料1B、試料1Cはともに

ブラッシングを起こすこともなく、乾燥後の亀裂の発生も認められず、塗布性は良好であった。

[0311] セルロースエステルフィルム原反試料1に代えて、本発明のセルロースエステルフィルム原反試料2～18に変更した以外は同様の方法で塗布を行った。その結果、何れも良好な塗布性が確認された。

[0312] 比較として、比較のセルロースエステルフィルム原反試料19について、上記と同様な方法で塗布を行った。

[0313] カール防止層塗布組成物(3)を塗布したものを試料19A、更に帯電防止層塗布組成物(1)を塗布したものを試料19B、更にこの帯電防止層の上にハードコート層塗布組成物(2)を塗布したものを試料19Cとした。

[0314] その結果、高湿度環境で塗布したとき、試料19Aでブラッシングが起こった。また、試料19Bでは乾燥後微細な亀裂が認められることがあり、試料19Cでは乾燥後微細な亀裂が明確に認められた。

[0315] (偏光板の作製と評価)

厚さ120 μ mのポリビニルアルコールフィルムを沃素1質量部、沃化カリウム2質量部、ホウ酸4質量部を含む水溶液に浸漬し50℃で4倍に延伸し偏光子を作製した。

[0316] 実施例1で作製した本発明のセルロースエステルフィルム原反試料1～18及び比較のセルロースエステルフィルム原反試料19をポリエチレンシートで2重に包み、図8に示すような保存方法で25℃、50%RHの条件下で30日間、この後、40℃、80%RHの条件下で保存した。その後、それぞれポリエチレンシートを外して、それぞれの原反試料から巻き出したセルロースエステルフィルムを40℃の2.5mol/L水酸化ナトリウム水溶液で60秒間アルカリ処理し、更に水洗乾燥して表面をアルカリ処理した。

[0317] 前記偏光子の両面に、本発明の試料1～18、及び比較の試料の19のアルカリ処理面を、完全鹼化型ポリビニルアルコール5%水溶液を接着剤として両面から貼合し、保護フィルムが形成された本発明の偏光板1～18、及び比較の偏光板の19を作製した。

[0318] 得られた本発明の偏光板1～18は比較の偏光板の19に対して、平面性、物理的

に優れている保護フィルムで両面が保護されているため、非常に良好な偏光板の特性を有するという顕著に優れた効果を奏する。

[0319] (液晶表示装置としての特性評価)

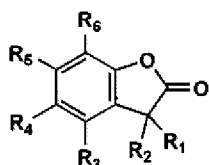
VA型液晶表示装置である、富士通製15型液晶ディスプレイVL-1530Sの偏光板を剥がし、上記で作製した各々の偏光板を液晶セルのサイズに合わせて断裁した。液晶セルを挟むようにして、前記作製した偏光板2枚を偏光板の偏光軸が元と変わらないように互いに直交するように貼り付け、15型VA型カラー液晶ディスプレイを作製し、セルロースエステルフィルムの偏光板としての特性を評価したところ、本発明の偏光板1～18を用いた液晶表示装置は、比較の偏光板19を用いた液晶表示装置に対してコントラストも高く、優れた表示性を示した。これにより、液晶ディスプレイ等の画像表示装置用の偏光板として優れていることが確認された。

請求の範囲

- [1] 下記一般式(1)で表される化合物から誘導される高分子化合物を少なくとも1つ含有することを特徴とする光学フィルム。

[化1]

一般式(1)

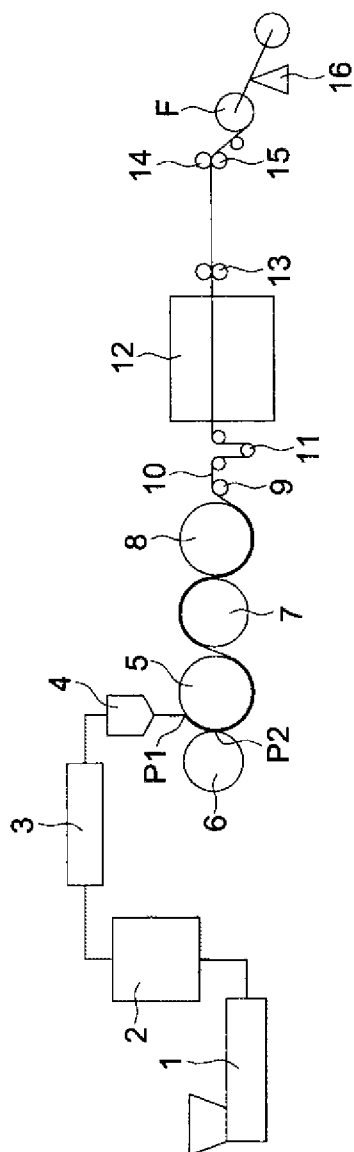


[式中、 $R_1 \sim R_6$ は水素原子または置換基を表し、 R_1 及び R_2 は一緒になって二重結合によって結合されている置換基を表しても良い。但し、 $R_1 \sim R_6$ で表される基の少なくとも1つは重合性基を部分構造として有する基を表す。なお、 $R_1 \sim R_6$ が置換基を表す時、該置換基は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニル基、ハロゲン原子、アルキニル基、複素環基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ホスホノ基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シロキシ基、アシルオキシ基、スルホン酸基、スルホン酸の塩、アミノカルボニルオキシ基、アミノ基、アニリノ基、イミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環チオ基、チオウレイド基、カルボキシ基、カルボン酸の塩、ヒドロキシ基、メルカプト基、またはニトロ基を表す。]

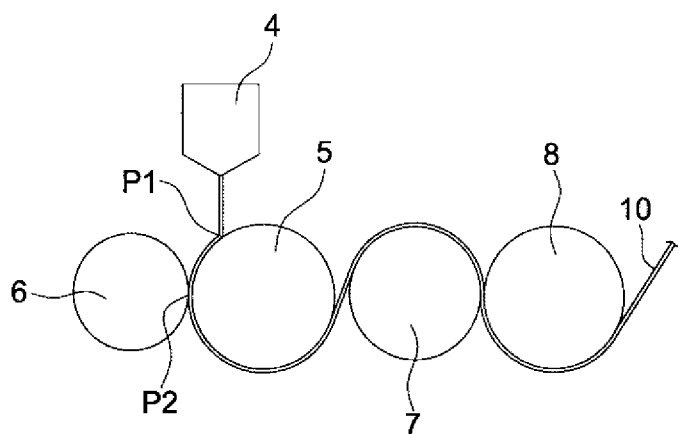
- [2] 前記重合性基が、不飽和エチレン系重合性基であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の光学フィルム。
- [3] 前記重合性基が、アクリロイル基、メタクリロイル基、及びスチリル基からなる群より選択される基を含むことを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の光学フィルム。
- [4] セルロースエステルを有してなることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の光学フィルム。

- [5] 請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の光学フィルムが、熔融流延法によって製造されることを特徴とする光学フィルムの製造方法。
- [6] 請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の光学フィルムを偏光子の少なくとも一方の面に有することを特徴とする偏光板。
- [7] 請求の範囲第6項に記載の偏光板を液晶セルの少なくとも一方の面に用いることを特徴とする液晶表示装置。

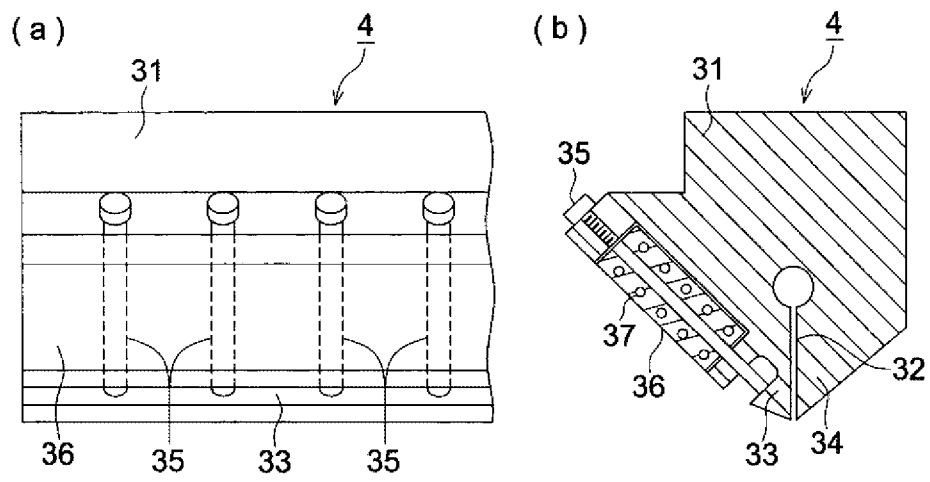
[図1]



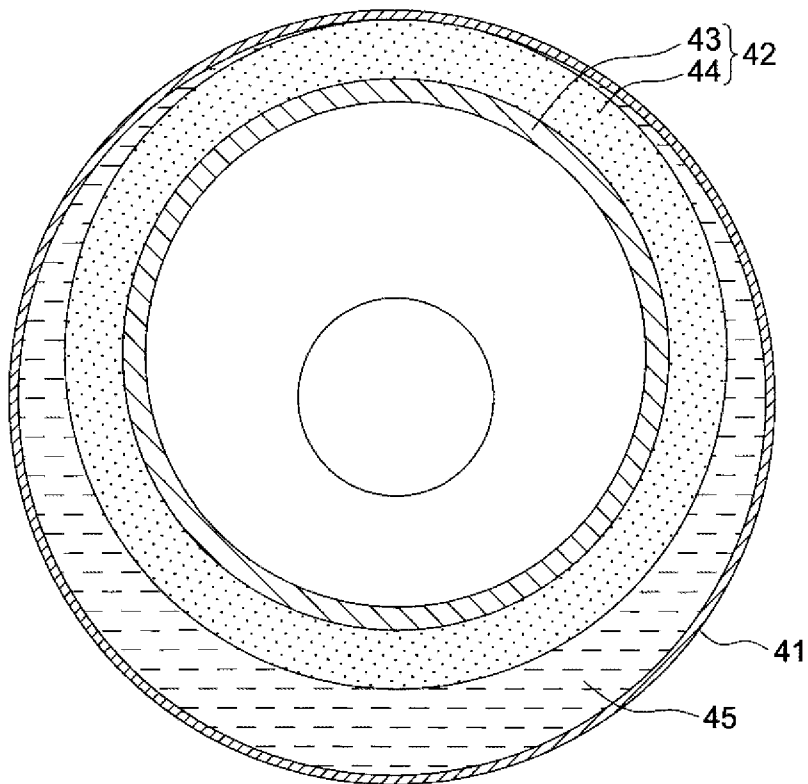
[図2]



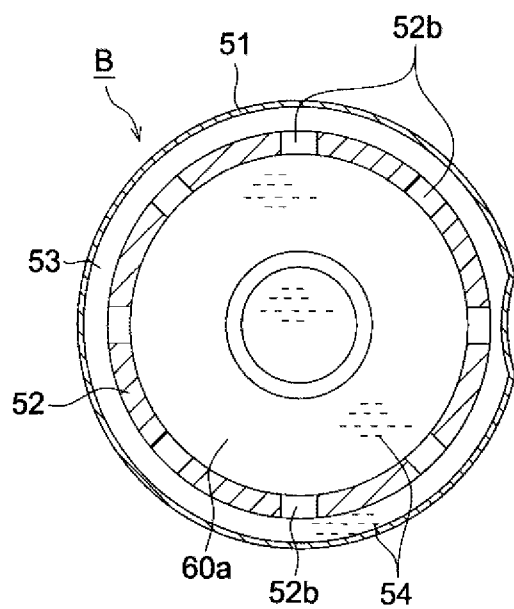
[図3]



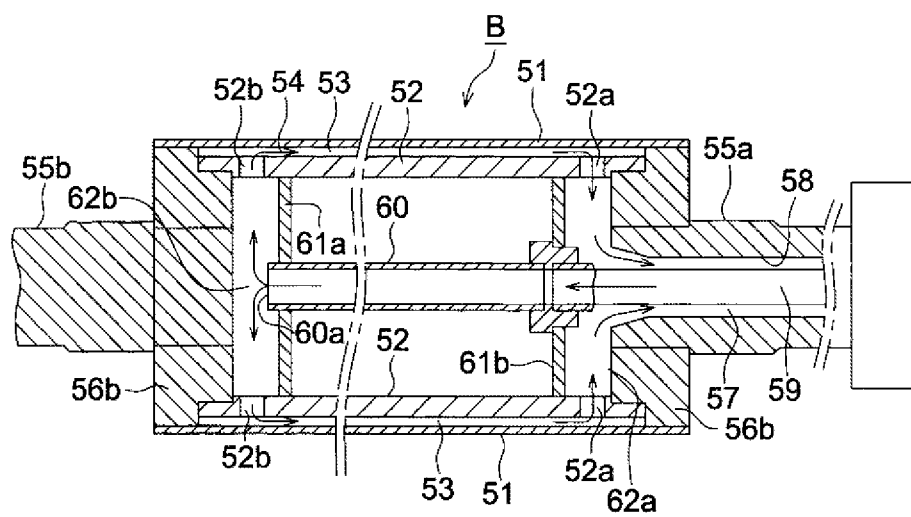
[図4]



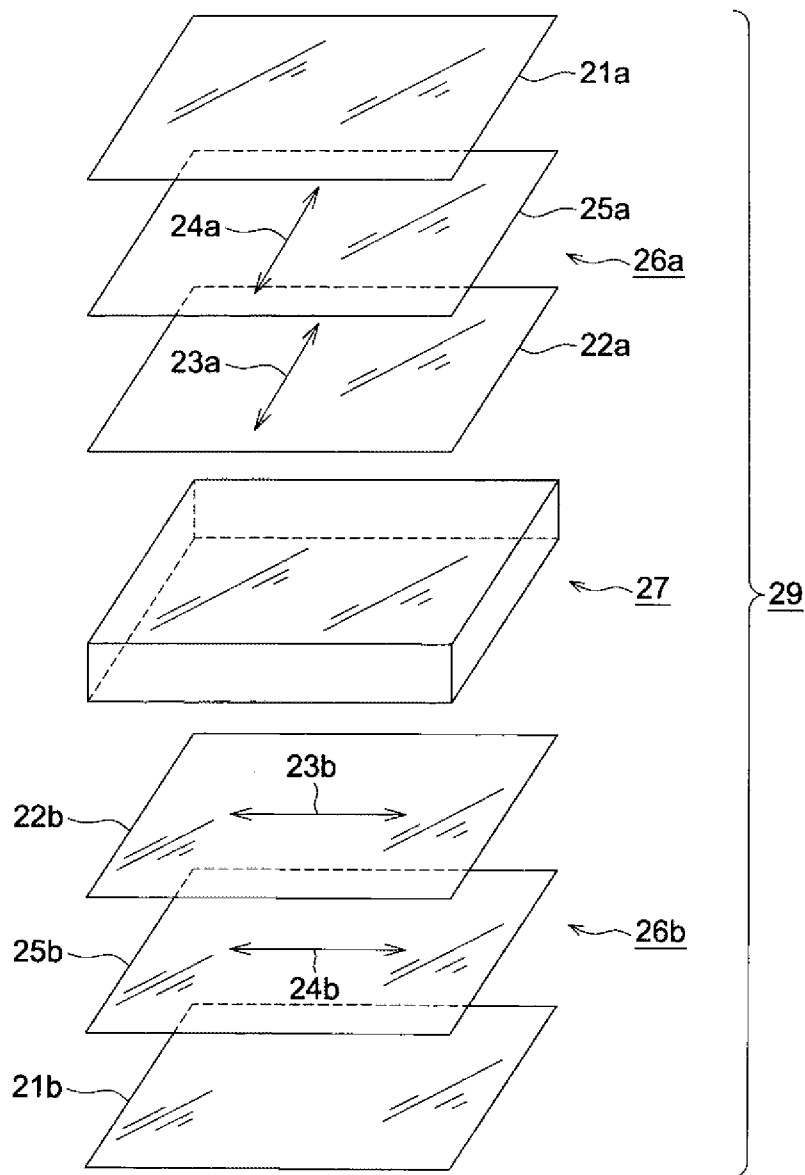
[図5]



[図6]

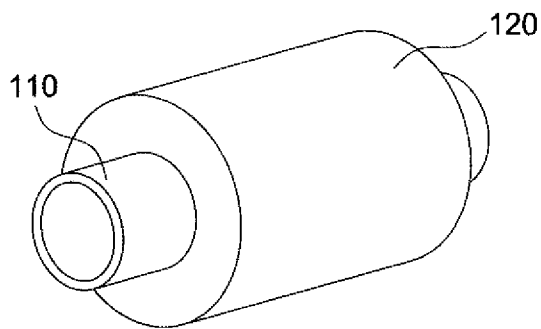


[図7]

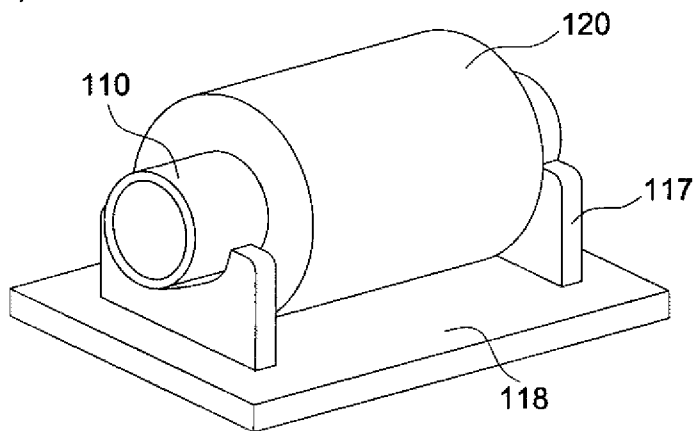


[図8]

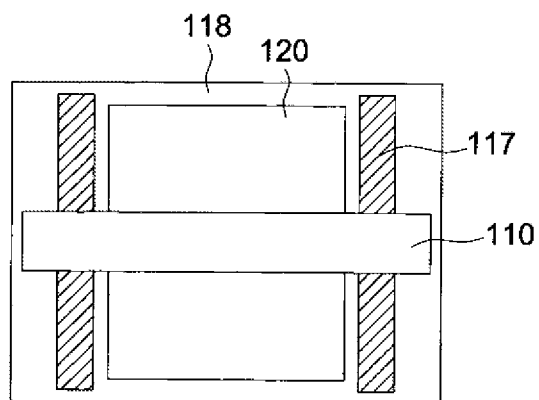
(a)



(b)



(c)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F20/30(2006.01) i, G02B5/30(2006.01) i, G02F1/1335(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F20/30, G02B5/30, G02F1/1335

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 6-41109 A (CIBA-Geigy AG.), 15 February, 1994 (15.02.94), Par. Nos. [0064], [0159] & US 5369159 A1 & GB 2267491 A & DE 4316611 A & FR 2691468 A & BE 1007037 A & IT 93500990 A & CA 2096326 A & CZ 9300917 A & NL 9300801 A & SK 0049393 A	1-7
A	JP 2000-143946 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), Par. Nos. [0033], [0142] (Family: none)	1-7

☒ 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
26 September, 2007 (26.09.07)

Date of mailing of the international search report
09 October, 2007 (09.10.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063660

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 2002-121399 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 23 April, 2002 (23.04.02), Par. Nos. [0021], [0037] (Family: none)	1-7
A	JP 2000-352620 A (Konica Corp.), 19 December, 2000 (19.12.00), Par. No. [0007] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F20/30(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F20/30, G02B5/30, G02F1/1335

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 請求の範囲の番号
A	JP 6-41109 A（チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト） 1994. 02. 15, 段落【0064】、【0159】 & US 5369159 A1 & GB 2267491 A & DE 4316611 A & FR 2691468 A & BE 1007037 A & IT 93500990 A & CA 2096326 A & CZ 9300917 A & NL 9300801 A & SK 0049393 A	1-7
A	JP 2000-143946 A（日本ゼオン株式会社）2000. 05. 26, 段落【0033】、【0142】（ファミリーなし）	1-7

☒ 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

2 6 . 0 9 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

0 9 . 1 0 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

井上 信

2 0

3 9 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

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 請求の範囲の番号
A	JP 2002-121399 A (積水化学工業株式会社) 2002. 04. 23, 段落【0021】、【0037】(ファミリーなし)	1-7
A	JP 2000-352620 A (コニカ株式会社) 2000. 12. 19, 段落【0007】(ファミリーなし)	1-7