

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6202009号

(P6202009)

(45) 発行日 平成29年9月27日 (2017. 9. 27)

(24) 登録日 平成29年9月8日 (2017. 9. 8)

(51) Int. Cl.	F I
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30
CO8J 5/18 (2006.01)	CO8J 5/18 CEP
GO2F 1/1335 (2006.01)	GO2F 1/1335 51O

請求項の数 3 (全 52 頁)

(21) 出願番号	特願2014-556405 (P2014-556405)	(73) 特許権者	000001270
(86) (22) 出願日	平成26年1月6日 (2014. 1. 6)		コニカミノルタ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/050018		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(87) 国際公開番号	W02014/109299	(74) 代理人	110001254
(87) 国際公開日	平成26年7月17日 (2014. 7. 17)		特許業務法人光陽国際特許事務所
審査請求日	平成28年6月24日 (2016. 6. 24)	(72) 発明者	萩原 達希
(31) 優先権主張番号	特願2013-784 (P2013-784)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
(32) 優先日	平成25年1月8日 (2013. 1. 8)		ニカミノルタ株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

審査官 最首 祐樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロースアシレートフィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

膜厚が $10 \sim 35 \mu\text{m}$ の範囲内であるセルロースアシレートフィルムを溶液流延法によって製造するセルロースアシレートフィルムの製造方法であって、

流延支持体より剥離したウェブを第1の延伸工程及び第2の延伸工程において長手方向及び幅手方向に延伸するときの、長手方向の延伸倍率、及び幅手方向の延伸倍率をそれぞれ 1.2 倍以上とし、かつ長手方向の延伸倍率と幅手方向の延伸倍率の積を $2.0 \sim 5.0$ 倍の範囲内とし、

$23^\circ\text{C} \cdot 55\text{RH}\%$ の環境下で測定したとき当該セルロースアシレートフィルムの長手方向の弾性率及び幅手方向の弾性率をともに $3.0 \sim 6.0 \text{ GPa}$ の範囲内とし、かつ当該長手方向の弾性率及び幅手方向の弾性率の差の絶対値を 2.0 GPa 以内とすることを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 2】

前記第1の延伸工程での延伸時の延伸応力が、 $1 \sim 20 \text{ MPa}$ の範囲内であり、第2の延伸工程での延伸時の延伸応力が、 $0.1 \sim 15 \text{ MPa}$ の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 3】

前記第1の延伸工程の延伸開始時のウェブ中の残留溶媒量が $5 \sim 30$ 質量% の範囲内であり、かつ延伸温度がセルロースアシレートフィルムのガラス転移温度を T_g としたときに、 $(T_g - 30) \sim (T_g + 50)^\circ\text{C}$ の範囲内であり、前記第2の延伸工程の延伸開始

10

20

時のウェブ中の残留溶媒量が1～20質量%の範囲内であり、かつ延伸温度が($T_g - 10$)～($T_g + 40$)℃の範囲内であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セルロースアシレートフィルムの製造方法に関する。より詳しくは、薄膜化されたセルロースアシレートフィルムであって、当該セルロースアシレートフィルムを光硬化性接着剤を使用して偏光子と貼合して偏光板を作製し、作製した当該偏光板を液晶セルに貼着された液晶パネルからリワークする際に、破断等の故障の発生や、ヘイズ値の上昇が起こりにくいリワーク性に優れたセルロースアシレートフィルムの製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、液晶テレビ等の液晶表示装置は薄型化する傾向にあり、それに従って偏光板保護フィルム等の部材として一般的に用いられている、セルロースアシレートフィルムも薄膜化が求められている。

【0003】

しかしながら、溶液流延法で製造したフィルムを幅手方向に高い延伸倍率で延伸して薄膜化したセルロースアシレートフィルムは、当該セルロースアシレートフィルムを光硬化性接着剤を使用して偏光子と貼合して偏光板を作製し、作製した当該偏光板を液晶セルに貼着された液晶パネルから偏光板を剥がして貼り直す作業（この作業を通常リワークという。）を行う際に、幅手方向に裂けやすいという破断の問題や、リワーク時の応力によって添加剤等のブリードアウトに起因すると推定されるヘイズの上昇等、リワーク性に問題があることが分かった。

20

【0004】

偏光板の強度を改善するためには、偏光子と偏光板保護フィルムの接着性の改善や、偏光板保護フィルムの強度の増大等の試みがなされてきた。特許文献1では透明性、寸法安定性に優れ、低吸湿性の樹脂であるアクリル樹脂とセルロースアシレート樹脂とを用い、アクリル樹脂の欠点である脆性を改善した、偏光板保護フィルムに適した光学フィルムが提案されている。しかしながら、この光学フィルムは破断点伸度や折り曲げ強度が十分でなく、リワーク性に問題を生じることがわかった。

30

【0005】

ディスプレイの薄型化・大型化に伴い、当該技術ではリワーク性が十分ではなく、更なる薄膜でリワーク性に優れたセルロースアシレートフィルムや偏光板が望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第2009/047924号

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、薄膜化されたセルロースアシレートフィルムであって、当該セルロースアシレートフィルムを光硬化性接着剤を使用して偏光子と貼合して偏光板を作製し、作製した当該偏光板を液晶セルに貼着された液晶パネルからリワークする際に、破断等の故障の発生や、ヘイズ値の上昇が起こりにくいリワーク性に優れたセルロースアシレートフィルム及び当該セルロースアシレートフィルムの製造方法を提供することである。更に当該セルロースアシレートフィルムを用いた薄膜の偏光板及び液晶表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

50

【0008】

本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、溶液流延法によって製膜され、膜厚が10～35 μmの範囲内であるセルロースアシレートフィルムであって、当該セルロースアシレートフィルムが、長手方向及び幅手方向の弾性率と当該弾性率の差の絶対値が特定の範囲の値となるときに、当該セルロースアシレートフィルムを光硬化性接着剤を使用して偏光子と貼合して偏光板を作製し、作製した当該偏光板を液晶セルに貼着された液晶パネルからリワークする際に、破断等の故障の発生や、ヘイズ値の上昇が起こりにくいことを見出した。

【0009】

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

10

【0010】

1. 膜厚が10～35 μmの範囲内であるセルロースアシレートフィルムを溶液流延法によって製造するセルロースアシレートフィルムの製造方法であって、

流延支持体より剥離したウェブを第1の延伸工程及び第2の延伸工程において長手方向及び幅手方向に延伸するとき、長手方向の延伸倍率、及び幅手方向の延伸倍率をそれぞれ1.2倍以上とし、かつ長手方向の延伸倍率と幅手方向の延伸倍率の積を2.0～5.0倍の範囲内とし、

23℃・55RH%の環境下で測定したとき当該セルロースアシレートフィルムの長手方向の弾性率及び幅手方向の弾性率をともに3.0～6.0GPaの範囲内とし、かつ当該長手方向の弾性率及び幅手方向の弾性率の差の絶対値を2.0GPa以内とすることを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法。

20

【0013】

2. 前記第1の延伸工程での延伸時の延伸応力が、1～20MPaの範囲内であり、第2の延伸工程での延伸時の延伸応力が、0.1～15MPaの範囲内であることを特徴とする第1項に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【0014】

3. 前記第1の延伸工程の延伸開始時のウェブ中の残留溶媒量が5～30質量%の範囲内であり、かつ延伸温度がセルロースアシレートフィルムのガラス転移温度をTgとしたときに、(Tg-30)～(Tg+50)℃の範囲内であり、前記第2の延伸工程の延伸開始時のウェブ中の残留溶媒量が1～20質量%の範囲内であり、かつ延伸温度が(Tg-10)～(Tg+40)℃の範囲内であることを特徴とする第1項又は第2項に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

30

【発明の効果】

【0017】

本発明の上記手段により、薄膜化されたセルロースアシレートフィルムであって、当該セルロースアシレートフィルムを光硬化性接着剤を使用して偏光子と貼合して偏光板を作製し、作製した当該偏光板を液晶セルに貼着された液晶パネルからリワークする際に、破断等の故障の発生や、ヘイズ値の上昇が起こりにくいリワーク性に優れたセルロースアシレートフィルム及び当該セルロースアシレートフィルムの製造方法を提供することができる。また、当該セルロースアシレートフィルムを用いた薄膜の偏光板及び液晶表示装置を提供することができる。

40

【0018】

本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

【0019】

前記したように偏光板及び液晶表示装置の薄型化に伴い、高品質で薄膜であるセルロースアシレートフィルムが求められているが、薄膜化していくなかで、従来方法で製膜したセルロースアシレートフィルムでは、光硬化性樹脂を接着剤として用いる偏光板加工後、リワーク時に偏光板が液晶パネル面からきれいに剥がれず、割れてしまう問題があることがわかった。

50

【0020】

検討した結果、リワーク性劣化の要因は、光硬化性接着剤によるセルロースアシレートフィルムと偏光子との接着が不均一になることが一因であり、光硬化性接着剤のフィルム中への浸透が偏ったり、光硬化時の熱によって局所的にフィルム温度が上昇してフィルムがつれたような状態になってしまうことが原因と推定される。

【0021】

前者はセルロースアシレートフィルムを薄膜化したことで、フィルム中のセルロースアシレート分子が従来の延伸操作では不均一な状態になりやすいことに起因していると推定される。

【0022】

後者は、セルロースアシレートフィルムを薄膜化したことで、微弱な力でもフィルムが変形してしまい、光硬化時のフィルムが、光照射面に対して平滑になっていないため、接着力がばらつくものと考えられる。

【0023】

さらに検討した結果、当該光硬化性接着剤のフィルム中への浸透の偏り及びフィルムの変形の問題は、セルロースアシレートフィルムの弾性率が、フィルム長手方向（MD方向）と幅手方向（TD方向）で異なることによって、リワーク時の剥離する方向や力の掛け方によって、セルロースアシレートフィルムと偏光子を接着している光硬化性樹脂層部分で偏光板が割れてしまうためと推定される。

【0024】

本発明者は検討を重ねた結果、特定の条件でフィルム長手方向（MD方向）と幅手方向（TD方向）にそれぞれに高い倍率で延伸することで、フィルム長手方向（MD方向）と幅手方向（TD方向）のそれぞれの弾性率を特定の範囲内に調整した結果、薄膜であっても、偏光板リワーク時に、破断等の故障の発生や、ヘイズ値の上昇が起りにくいリワーク性に優れたセルロースアシレートフィルムを提供できることを見出し本発明に至った。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明のセルロースアシレートフィルムを製造する装置の模式図

【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明のセルロースアシレートフィルムの製造方法は、膜厚が10～35 μ mの範囲内であるセルロースアシレートフィルムを溶液流延法によって製造するセルロースアシレートフィルムの製造方法であって、流延支持体より剥離したウェブを第1の延伸工程及び第2の延伸工程において長手方向及び幅手方向に延伸するときの、長手方向の延伸倍率、及び幅手方向の延伸倍率をそれぞれ1.2倍以上とし、かつ長手方向の延伸倍率と幅手方向の延伸倍率の積を2.0～5.0倍の範囲内とし、23℃・55RH%の環境下で測定したとき当該セルロースアシレートフィルムの長手方向の弾性率及び幅手方向の弾性率をもとに3.0～6.0GPaの範囲内とし、かつ当該長手方向の弾性率及び幅手方向の弾性率の差の絶対値を2.0GPa以内とすることを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項3までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

【0027】

本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記セルロースアシレートフィルムの、長手方向の破断点伸度と幅手方向の破断点伸度が、いずれも1～10%の範囲内であることが、光硬化性接着剤のフィルム中への浸透が偏らず、作製した当該偏光板を液晶セルに貼着された液晶パネルからリワークする際の応力を均一にして、破断等の故障の発生や、ヘイズ値の上昇を抑制する観点から好ましい。

【0028】

本発明のセルロースアシレートフィルムの製造方法は、流延支持体より剥離したウェブを第1の延伸工程及び第2の延伸工程において長手方向及び幅手方向に延伸するときの、長手方向の延伸倍率、及び幅手方向の延伸倍率をそれぞれ1.2倍以上とし、かつ長手方

10

20

30

40

50

向の延伸倍率と幅手方向の延伸倍率の積が2.0～5.0倍の範囲内とすることが所望の弾性率を得る製造方法である。

【0029】

更に、前記第1の延伸工程での延伸時の延伸応力が、1～20MPaの範囲内であり、第2の延伸工程での延伸時の延伸応力が、0.1～15MPaの範囲内であることが、フィルム中の樹脂分子の長手方向、及び幅手方向での分布を均一にし、作製した偏光板を液晶セルに貼着された液晶パネルからリワークする際のフィルムにかかる力を上記2方向で均一にできるため、好ましい。

【0030】

また、前記第1の延伸工程の延伸開始時のウェブ中の残留溶媒量が5～30質量%の範囲内であり、かつ延伸温度がセルロースアシレートフィルムのガラス転移温度を T_g としたときに、 $(T_g - 30) \sim (T_g + 50)^\circ\text{C}$ の範囲内であり、前記第2の延伸工程の延伸開始時のウェブ中の残留溶媒量が1～20質量%の範囲内であり、かつ延伸温度が $(T_g - 10) \sim (T_g + 40)^\circ\text{C}$ の範囲内とすることが、延伸時の破断を防ぎ、目的のセルロースアシレートフィルムを生産性よく製造する観点から、好ましい。

【0031】

本発明のセルロースアシレートフィルムを光硬化性樹脂を用いて偏光子の少なくとも一方の面に貼合した偏光板は、薄膜化されたセルロースアシレートフィルムであっても、偏光板リワーク時に、破断等の故障の発生や、ヘイズ値の上昇が起こりにくく、リワーク性に優れている。

【0032】

また、本発明のセルロースアシレートフィルムを貼合した偏光板は、液晶表示装置に好適に具備され得る。

【0033】

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

【0034】

＜本発明のセルロースアシレートフィルムの概要＞

本発明のセルロースアシレートフィルムは、溶液流延法によって製膜され、膜厚が10～35 μm の範囲内であるセルロースアシレートフィルムであって、23 $^\circ\text{C}$ ・55RH%の環境下で測定した当該セルロースアシレートフィルムの長手方向の弾性率及び幅手方向の弾性率がともに3.0～6.0GPaの範囲内であり、かつ当該長手方向の弾性率及び幅手方向の弾性率の差の絶対値が2.0GPa以内であることを特徴とし、かかる構成によって、偏光板リワーク時に、破断等の故障の発生や、ヘイズ値の上昇が起こりにくい、リワーク性に優れた薄膜のセルロースアシレートフィルムを提供するものである。

【0035】

以下、前記長手方向をMD方向、及び前記幅手方向をTD方向と呼称して説明する。

【0036】

本発明では、MD方向、TD方向の両方向の弾性率を測定し、ともに弾性率が3.0～6.0GPa（23 $^\circ\text{C}$ ・55RH%環境で測定）の範囲内であって、かつ当該弾性率の差の絶対値が2.0以内であることが、本発明の効果を発現する上で必要である。当該弾性率は、3.5～5.5GPaの範囲であることがより好ましい。また、当該弾性率の差の絶対値は、1.0以内であることがより好ましい。

【0037】

弾性率が3.0未満では、セルロースアシレートフィルムの腰がなくなりハンドリング時に破断や皺が発生しやすくなり、またフィルム巻き形状も中央部が馬の背状に変形しやすく劣化する。

また、6.0GPaを越える弾性率を有するセルロースアシレートフィルムを製造するのは困難であり、通常の製造条件の範囲では6.0GPaが上限と考えられる。

【0038】

弾性率の差の絶対値が2.0を越える場合は、前述の通りリワーク時の剥離する方向や力の掛け方によって、セルロースアシレートフィルムと偏光子を接着している光硬化性樹脂層部分で偏光板が割れてしまう。

【0039】

当該弾性率をこの範囲に調整するには、特に限定されるものではないが、セルロースアシレートフィルムを特定の温度、残留溶媒下で延伸する手段、特定の延伸倍率でMD方向及びTD方向へ二軸延伸する手段をとることが好ましく、さらに、延伸を本発明に好ましい方法、範囲で行うのに、セルロースアシレートとして特定のアシル基置換度及び特定の重量平均分子量の範囲の樹脂を用いる手段、及び特定の構造を有する可塑剤等の添加剤を用いる手段等の組み合わせによることが好ましい。中でも、特定温度、残留溶媒下で特定の延伸倍率でMD方向及びTD方向へ二軸延伸する手段が好ましい。

10

【0040】

〔弾性率の測定〕

弾性率の測定は、セルロースアシレートフィルムの全幅から、MD方向及びTD方向の試料片を切り出して、JIS K 7127に準じて測定を行うことができる。

【0041】

具体的には、試料を $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $50 \pm 5\% \text{RH}$ の環境下で、24時間放置した後、各試料のMD方向及びTD方向が、それぞれ長手となるように幅10mm×長さ200mmの短冊状に断裁し、次いで、ミネベア社製のTG-2KN型引っ張り試験器を用いて、チャッキング圧0.25MPa、標線間距離 $100 \pm 10 \text{mm}$ で、上記短冊状試料をセットし、引っ張り速度 $100 \pm 10 \text{mm}/\text{min}$ の速度で引っ張る。

20

【0042】

そして、得られた引張応力-歪み曲線より、弾性率算出開始点を10N、終了点を30Nとし、その間に引いた接線を外挿し、MD方向及びTD方向の弾性率を求めることができる。

【0043】

また、本発明のセルロースアシレートフィルムの、 $23^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{RH}$ の環境下で測定したMD方向の破断点伸度とTD方向の破断点伸度が、いずれも1～10%の範囲内であることが好ましい。上記範囲内であれば、当該セルロースアシレートフィルムを光硬化性接着剤を使用して偏光子と貼合して偏光板を作製し、作製した当該偏光板を液晶セルに貼着された液晶パネルからリワークする際に、破断等の故障の発生や、ヘイズ値の上昇が起こりにくく、好ましい。中でも1～8%の範囲であることがより好ましく、当該セルロースアシレートフィルムの破断点伸度の調整は、上記弾性率の調整と同じ手段を採用することができる。

30

【0044】

〔破断点伸度の測定〕

まず、セルロースアシレートフィルムを 100mm (MD方向) × 10mm (TD方向) のサイズに切り取り、サンプルフィルムを得た。このサンプルフィルムを、 $23^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{RH}$ の環境下で24時間調湿した。調湿後のサンプルフィルムを、JIS K 7127に準拠して、オリエンテック社製テンシロンRTC-1225Aを用いて、チャック間距離を50mmとし、MD方向に引っ張り、フィルムの破断点からMD方向の破断点伸度を測定する。また、光学フィルムを 10mm (MD方向) × 100mm (TD方向) のサイズに切り取り、サンプルフィルムを引っ張る方向をTD方向に変更した以外は同様にしてTD方向の破断点伸度を測定する。破断点伸度の測定は、 $23^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{RH}$ 下、引張速度 $50 \text{mm}/\text{分}$ の条件で行った。

40

【0045】

以下、本発明を要素毎に詳細に説明する。

【0046】

<セルロースアシレート>

50

本発明のセルロースアシレートフィルムは、セルロースアシレートを主成分として含有する、偏光板保護フィルムや位相差フィルム用途の光学フィルムである。主成分とは、当該セルロースアシレートフィルム中のセルロースアシレートの含有比率が55質量%以上であることをいう。好ましくは70質量%以上である。

【0047】

本発明に係るセルロースアシレートは、炭素原子数が2～4の範囲内であるアシル基を有することが好ましい。炭素原子数が2～4の範囲内であるアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、及びブタノイル基を挙げることができる。

【0048】

セルロースを構成する β -1, 4結合しているグルコース単位は、2位、3位及び6位に遊離のヒドロキシ基を有している。セルロースアシレートは、これらのヒドロキシ基の一部又は全部をアシル基によりアシル化した重合体（ポリマー）である。アシル基総置換度は、グルコース単位一つあたり、2位、3位及び6位に位置するセルロースのヒドロキシ基の全てがアシル化している割合（100%のアシル化は置換度3）を意味する。

【0049】

好ましいアシル基の例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、ドデカノイル基、トリデカノイル基、テトラデカノイル基、ヘキサデカノイル基、オクタデカノイル基、イソブタノイル基、tert-ブタノイル基、シクロヘキサンカルボニル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基、シンナモイル基などを挙げることができる。これらの中でも、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ドデカノイル基、オクタデカノイル基、tert-ブタノイル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ナフチルカルボニル基、シンナモイル基などがより好ましく、特に好ましくはアセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基（アシル基が炭素原子数2～4である場合）である。

【0050】

具体的なセルロースアシレートとしては、セルロース（ジ、トリ）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、セルロースアセテートフタレート、及びセルロースフタレートから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

【0051】

これらの中でより好ましいセルロースアシレートは、セルロース（ジ、トリ）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であり、特に好ましいセルロースアシレートはセルローストリアセテートである。

【0052】

セルローストリアセテートは、平均酢化度（結合酢酸量）54.0～62.5%の範囲のものが好ましく用いられ、更に好ましいのは、平均酢化度が58.0～62.5%の範囲のセルローストリアセテートである。

【0053】

セルロースジアセテートは、平均酢化度（結合酢酸量）51.0%～56.0%の範囲が好ましく用いられる。市販品としては、（株）ダイセル製のL20、L30、L40、L50、イーストマンケミカルジャパン（株）製のCa398-3、Ca398-6、Ca398-10、Ca398-30、Ca394-60Sが挙げられる。

【0054】

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、プロピオニル基又はブチリル基の置換度をYとした時、下記式（I）及び（II）を同時に満たすものが好ましい。

【0055】

式（I） $2.0 \leq X + Y \leq 2.95$

10

20

30

40

50

式 (II) $0 \leq X \leq 2.5$

中でも $1.9 \leq X \leq 2.5$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.9$ であることが好ましい。

【0056】

上記アシル基の置換度の測定方法は、ASTM-D817-96に準じて測定することができる。

【0057】

セルロースアシレートの重量平均分子量 M_w は、弾性率及び破断点伸度を制御する観点から、80000～300000の範囲内であることが好ましく、120000～200000の範囲内であることがより好ましい。上記範囲内であると、溶液流延製膜時に延伸による弾性率の制御が行いやすく、フィルムの破断点伸度の向上やブリードアウト耐性の向上が可能である。

10

【0058】

セルロースアシレートの数平均分子量 (M_n) は30000～150000の範囲が、得られたセルロースアシレートフィルムの機械的強度が高く好ましい。さらに40000～100000の数平均分子量のセルロースアシレートが好ましく用いられる。

【0059】

セルロースアシレートの重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) の値は、1.4～3.0の範囲であることが好ましい。

【0060】

セルロースアシレートの重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定した。

20

【0061】

測定条件は以下のとおりである。

【0062】

溶媒：メチレンクロライド

カラム：Shodex K806、K805、K803G (昭和電工 (株) 製を3本接続して使用した)

カラム温度：25℃

試料濃度：0.1質量%

検出器：RI Model 504 (GLサイエンス社製)

ポンプ：L6000 (日立製作所 (株) 製)

流量：1.0ml/min

校正曲線：標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン (東ソー (株) 製) $M_w = 1000000 \sim 500$ の13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

30

【0063】

本発明で用いられるセルロースアシレートの原料セルロースは、木材パルプでも綿花リンターでもよく、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タ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、あるいは単独で使用するすることができる。

40

【0064】

例えば、綿花リンター由来セルロースアシレート：木材パルプ (針葉樹) 由来セルロースアシレート：木材パルプ (広葉樹) 由来セルロースアシレートの比率が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。

【0065】

本発明に係るセルロースアシレートは、公知の方法により製造することができる。一般的には、原料のセルロースと所定の有機酸 (酢酸、プロピオン酸など) と酸無水物 (無水酢酸、無水プロピオン酸など)、触媒 (硫酸など) と混合して、セルロースをエステル化

50

し、セルロースのトリエステルができるまで反応を進める。トリエステルにおいてはグルコース単位の三個のヒドロキシ基は、有機酸のアシル酸で置換されている。同時に二種類の有機酸を使用すると、混合エステル型のセルロースアシレート、例えば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を作製することができる。次いで、セルロースのトリエステルを加水分解することで、所望のアシル置換度を有するセルロースアシレートを合成する。その後、濾過、沈殿、水洗、脱水、乾燥などの工程を経て、セルロースアシレートができあがる。

【0066】

本発明に係るセルロースアシレートは、20mlの純水（電気伝導度0.1 μ S/cm以下、pH6.8）に1g投入し、25℃、1hr、窒素雰囲気下にて攪拌したときのpHが6～7の範囲であり、電気伝導度が1～100 μ S/cmの範囲であることが好ましい。

10

【0067】

具体的には特開平10-45804号公報に記載の方法を参考にして合成することができる。

【0068】

<熱可塑性樹脂>

本発明では、セルロースアシレート以外の熱可塑性樹脂も含有することができる。ここで、「熱可塑性樹脂」とは、ガラス転移温度又は融点まで加熱することによって軟らかくなり、目的の形に成形できる樹脂のことをいう。

20

【0069】

本発明に用いられる熱可塑性樹脂は、製造が容易であること、光学的に透明であることが好ましい要件として挙げられる。

【0070】

本発明でいう透明とは、可視光の全光線透過率が60%以上であることをさし、好ましくは80%以上であり、特に好ましくは90%以上である。

【0071】

上記の性質を有していれば特に限定はないが、例えば、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂、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、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリカプロラクトン、ポリカーボネート系樹脂、ノルボルネン系樹脂、単環の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、及び、これらの水素化物等の環状ポリオレフィン系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリスルホン（ポリエーテルスルホンも含む）系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、ポリ乳酸、セロファン、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン系樹脂、ノルボルネン系樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルケトンイミド、ナイロン等のポリアミド系樹脂、フッ素系樹脂、ポリアリレート、熱可塑性エラストマー、シリコーン等を挙げることができる。中でも、アクリル系樹脂がフィルムの強度の向上、光学特性の調整ができるため、好ましい。

30

40

【0072】

<添加剤>

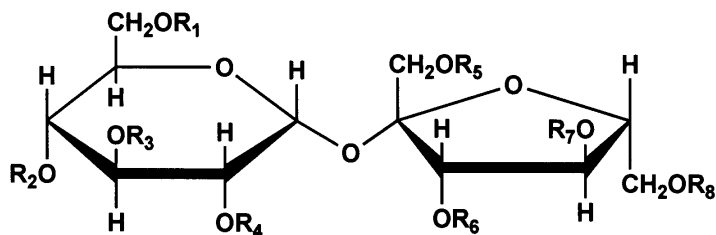
（二糖類の糖エステル）

本発明のセルロースアシレートフィルムは、下記一般式（FA）で表される総平均置換度が3.0～6.0の範囲である二糖類の糖エステル（以下、単に糖エステルともいう。）を可塑剤として用いることが、二軸延伸時の弾性率を制御し引き裂き強度を向上する観点で好ましい。

【0073】

【化 1】

一般式(FA)



(式中、 $R_1 \sim R_8$ は、各々独立に、水素原子、置換又は無置換のアルキルカルボニル基、若しくは、置換又は無置換のアリールカルボニル基を表し、 $R_1 \sim R_8$ は相互に同じであっても、異なってもよい。)

10

本発明に用いられる一般式(FA)で表される化合物の平均置換度は3.0～6.0であることが、二軸延伸処理において本発明の効果を発現しやすく有効である。

【0074】

本発明において、一般式(FA)で表される化合物の置換度とは、一般式(FA)に含まれる八つのヒドロキシ基のうち、水素以外の置換基で置換されている数を表し、すなわち、一般式(FA)の $R_1 \sim R_8$ のうち、水素以外の基を含む数を表す。したがって、 $R_1 \sim R_8$ が全て水素以外の置換基により置換された場合に、置換度は最大値の8.0となり、 $R_1 \sim R_8$ が全て水素原子である場合には、0.0となる。

20

【0075】

一般式(FA)で表される構造を有する化合物は、ヒドロキシ基の数、OR基の数が固定された単一種の化合物を合成することは困難であり、式中のヒドロキシ基の数、OR基の異なる成分が数種類混合された化合物となることが知られているため、本発明における一般式(FA)の置換度としては、平均置換度を用いることが適当であり、常法により高速液体クロマトグラフィーによって置換度分布を示すチャートの面積比から平均置換度を測定することができる。

【0076】

一般式(FA)において、 $R_1 \sim R_8$ は、置換又は無置換のアルキルカルボニル基、あるいは、置換又は無置換のアリールカルボニル基を表し、 $R_1 \sim R_8$ は、同じであっても、異なってもよい。

30

【0077】

本発明に係る糖エステルの合成原料の糖の例としては、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。

【0078】

グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、キシロース、あるいはアラビノース、ラクトース、スクロース、ニストース、1F-フラクトシルニストース、スタキオース、マルチトール、ラクチトール、ラクチュロース、セロビオース、マルトース、セロトリオース、マルトトリオース、ラフィノースあるいはケストース挙げられる。

【0079】

この他、ゲンチオビオース、ゲンチオトリオース、ゲンチオテトラオース、キシロトリオース、ガラクトシルスクロースなども挙げられる。

40

【0080】

本発明に用いられる糖エステルの合成時に用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。用いられるカルボン酸は一種類でもよいし二種以上の混合であってもよい。

【0081】

好ましい脂肪族モノカルボン酸の例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチル

50

ーヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、オクテン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

【0082】

好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。

【0083】

10

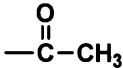
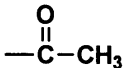
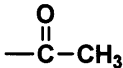
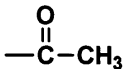
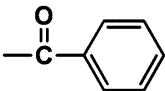
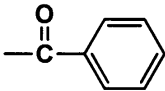
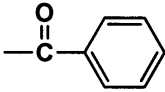
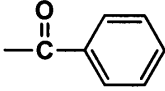
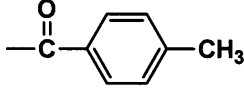
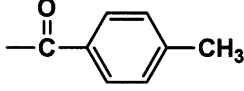
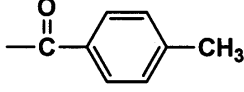
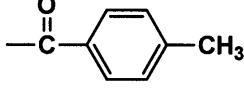
好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環に1～5個のアルキル基若しくはアルコキシ基を導入した芳香族モノカルボン酸、ケイ皮酸、ベンジル酸、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上有する芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができるが、特に安息香酸が好ましい。

【0084】

以下に、本発明に用いられる糖エステルの具体例を挙げるが、 $R_1 \sim R_8$ をのうちのいずれかを同じ置換基Rとした場合であって、本発明はこれに限定されるものではない。

【0085】

【化 2】

化合物番号	R	平均置換度
FA-1		3.3
FA-2		4.2
FA-3		5.7
FA-4		6.0
FA-5		3.5
FA-6		4.0
FA-7		5.5
FA-8		6.0
FA-9		3.2
FA-10		4.4
FA-11		5.5
FA-12		6.0

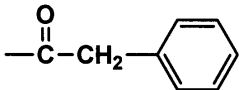
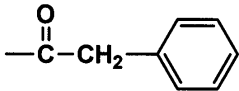
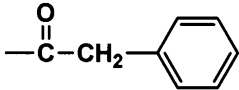
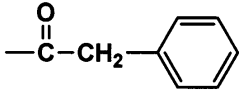
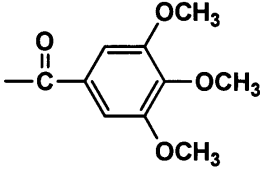
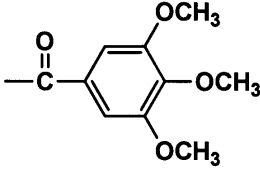
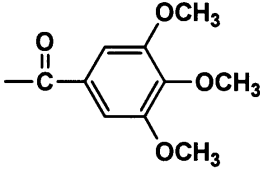
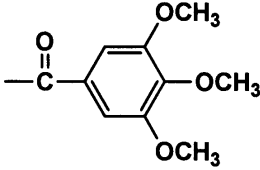
【0086】

10

20

30

【化 3】

化合物番号	R	平均置換度
FA-13		3.0
FA-14		4.0
FA-15		5.5
FA-16		6.0
FA-17		3.1
FA-18		4.7
FA-19		5.3
FA-20		6.0

【0087】

10

20

30

【化 4】

化合物番号	R	平均置換度
FA-21	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3.5
FA-22	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4.6
FA-23	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5.6
FA-24	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6.0

10

【0088】

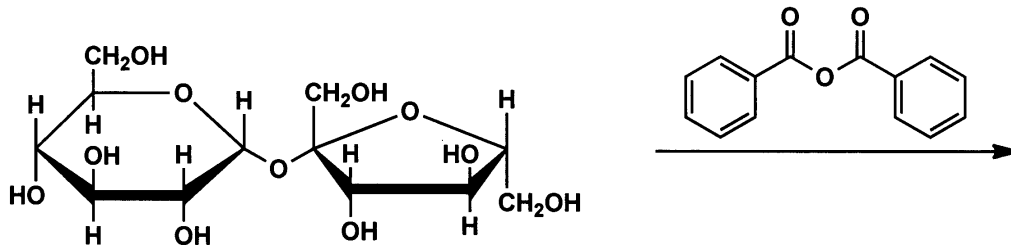
本発明に用いられる糖エステルは、二糖類にアシル化剤（エステル化剤ともいう、例えば、アセチルクロライドの酸ハロゲン化物、無水酢酸等の無水物）を反応させることによって製造することが可能であり、置換度の分布は、アシル化剤の量、添加タイミング、エステル化反応時間の調節によって成されるが、置換度違いの糖エステルの混合、あるいは純粋に単離した置換度違いの化合物を混合することにより、目的の平均置換度、及び置換度4以下の成分を調整することができる。

20

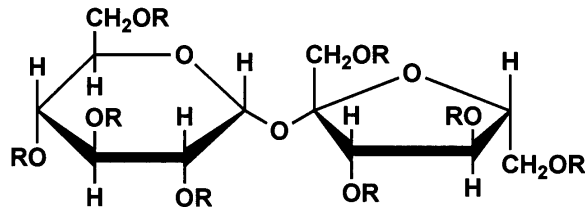
【0089】

（合成例：本発明に用いられる化合物の合成）

【化 5】



10



R
(置換数)

例示化合物A-1	—H	
	(0)	(8)
例示化合物A-2	—H	
	(1)	(7)
例示化合物A-3	—H	
	(2)	(6)
例示化合物A-4	—H	
	(3)	(5)
例示化合物A-5	—H	
	(4)	(4)

20

30

【0090】

攪拌装置、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を備えた四頭コルベンに、ショ糖 34.2 g (0.1 モル)、無水安息香酸 135.6 g (0.6 モル)、ピリジン 284.8 g (3.6 モル) を仕込み、攪拌下に窒素ガス導入管から窒素ガスをバブリングさせながら昇温し、70℃で5時間エステル化反応を行った。

40

【0091】

次に、コルベン内を 4×10^2 Pa 以下に減圧し、60℃で過剰のピリジンを留去した後、コルベン内を 1.3×10^2 Pa 以下に減圧し、120℃まで昇温させ、無水安息香酸、生成した安息香酸の大部分を留去した。そして、次にトルエン 1 L、0.5 質量%の炭酸ナトリウム水溶液 300 g を添加し、50℃で30分間攪拌後、静置して、トルエン層を分取した。最後に、分取したトルエン層に水 100 g を添加し、常温で30分間水洗後、トルエン層を分取し、減圧下 (4×10^2 Pa 以下)、60℃でトルエンを留去させ

50

、化合物 A-1、A-2、A-3、A-4 及び A-5 等の混合物である糖エステル 1 を得た。

【0092】

得られた混合物を高速液体クロマトグラフィー質量分析 (HPLC-MS) で解析したところ、A-1 が 1.2 質量%、A-2 が 13.2 質量%、A-3 が 14.2 質量%、A-4 が 35.4 質量%、A-5 等が 40.0 質量%であった。平均置換度は 5.2 であった。

【0093】

同様に、無水安息香酸 158.2 g (0.70 モル)、146.9 g (0.65 モル)、135.6 g (0.60 モル)、124.3 g (0.55 モル) と当モルのピリジンとを反応させて、表 1 記載のような成分の糖エステルを得た。

【0094】

【表 1】

成分(質量%)	無水安息香酸モル数			
	0.70	0.65	0.60	0.55
A-1	7.3	2.3	1.2	0.5
A-2	28.4	18.8	13.2	7.0
A-3	29.0	17.8	14.2	9.4
A-4	26.4	34.0	35.4	26.5
A-5 等	8.8	27.1	40.0	56.7
平均置換度	6.0	5.4	5.2	4.7

【0095】

次いで、得られた混合物の一部を、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製することで、それぞれ純度 100% の A-1、A-2、A-3、A-4 及び A-5 等を得た。

【0096】

なお、A-5 等とは、置換度 4 以下の全ての成分、つまり置換度 4、3、2、1 の化合物の混合物であることを意味する。また、平均置換度は、A-5 等を置換度 4 として計算した。

【0097】

本発明においては、ここで作製した方法により所望の平均置換度に近い糖エステル及び単離した A-1 ~ A-5 等を組み合わせ添加することにより、平均置換度を調整した。

【0098】

<HPLC-MS の測定条件>

1) LC 部

装置：日本分光 (株) 製カラムオープン (JASCO CO-965)、ディテクター (JASCO UV-970-240nm)、ポンプ (JASCO PU-980)、デガッサー (JASCO DG-980-50)

カラム：Inertsil ODS-3 粒子径 5 μ m 4.6 $\times$ 250 mm (ジェールサイエンス (株) 製)

カラム温度：40 $^{\circ}$ C

流速：1 ml/min

移動相：THF (1% 酢酸) : H₂O (50 : 50)

注入量：3 μ l

2) MS 部

装置：LCQ DECA (Thermo Quest (株) 製)

イオン化法：エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法

Spray Voltage : 5 kV

Capillary 温度：180℃ Vaporizer 温度：450℃
(ポリエステル系化合物)

本発明では上記糖エステルに加えて、可塑剤として下記一般式 (F B) で表されるポリエステル系化合物を用いることが、二軸延伸時の弾性率の制御及び引き裂き強度を向上する観点で好ましい。

【0099】

一般式 (F B) $B - (G - A)_n - G - B$

(式中、Bはヒドロキシ基又はカルボン酸残基、Gは炭素数2～12のアルキレングリコール残基又は炭素数6～12のアリールグリコール残基又は炭素数が4～12のオキシアルキレングリコール残基、Aは炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸残基又は炭素数6～12のアリールジカルボン酸残基を表し、またnは1以上の整数を表す。)

一般式 (F B) 中、Bで示されるヒドロキシ基又はカルボン酸残基と、Gで示されるアルキレングリコール残基又はオキシアルキレングリコール残基又はアリールグリコール残基、Aで示されるアルキレンジカルボン酸残基又はアリールジカルボン酸残基とから構成されるものであり、通常のエステル系化合物と同様の反応により得られる。

【0100】

一般式 (F B) で表されるポリエステル系化合物のカルボン酸成分としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、パラターシャリブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、ノルマルプロピル安息香酸、アミノ安息香酸、アセトキシ安息香酸、脂肪族酸等があり、これらはそれぞれ一種又は二種以上の混合物として使用することができる。

【0101】

一般式 (F B) で表されるポリエステル系化合物の炭素数2～12のアルキレングリコール成分としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-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, 2-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール (ネオペンチルグリコール)、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール (3, 3-ジメチロールペンタン)、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール (3, 3-ジメチロールヘプタン)、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-オクタデカンジオール等があり、これらのグリコールは、一種又は二種以上の混合物として使用される。

【0102】

特に炭素数2～12のアルキレングリコールがセルロースアシレートとの相溶性に優れているため、特に好ましい。

【0103】

また、上記一般式 (F B) で表されるポリエステル系化合物の炭素数4～12のオキシアルキレングリコール成分としては、例えば、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、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等があり、これらのグリコールは、一種又は二種以上の混合物として使用できる。

【0104】

一般式 (F B) で表されるポリエステル系化合物の炭素数4～12のアルキレンジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等があり、これらは、それぞれ一種又は二種以上の混合物として使用される。炭素数6～12のアリールジカルボン酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸等がある。

【0105】

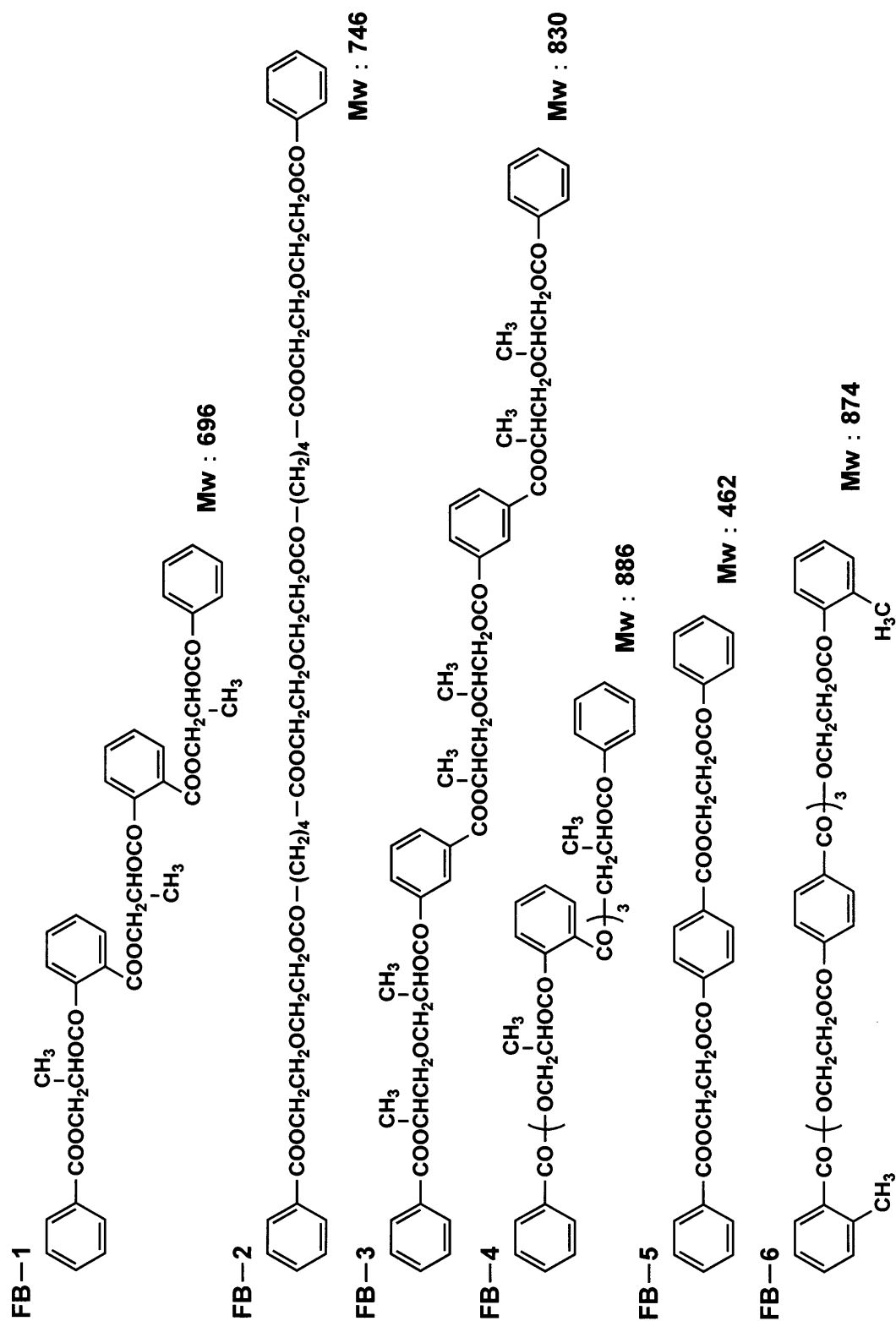
一般式（F B）で表されるポリエステル系化合物は、数平均分子量が、好ましくは300～1500、より好ましくは400～1000の範囲が好適である。また、その酸価は、0.5mg KOH/g以下、ヒドロキシ基（水酸基）価は25mg KOH/g以下、より好ましくは酸価0.3mg KOH/g以下、ヒドロキシ基（水酸基）価は15mg KOH/g以下のものである。

【0106】

以下に、本発明に用いることのできる一般式（F B）で表されるポリエステル系化合物の具体的化合物を示すが、本発明はこれに限定されない。

【0107】

【化 6】



【 0 1 0 8 】

10

20

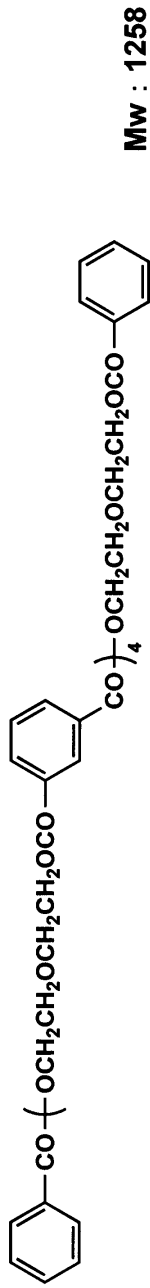
30

40

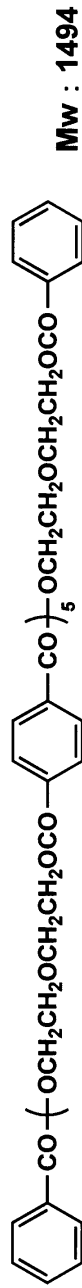
【化 7】

【 0 1 0 9 】

FB-7



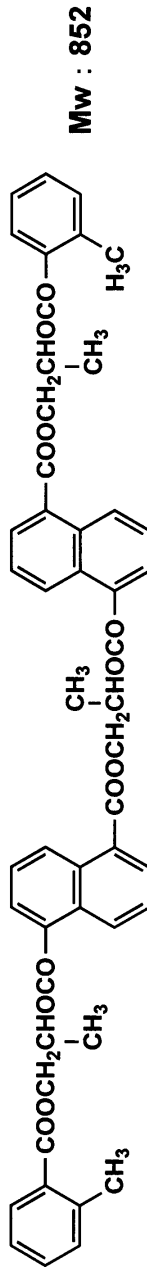
FB-8



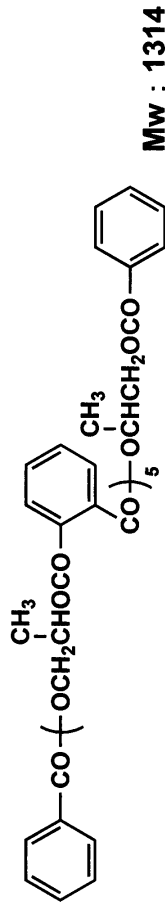
FB-9



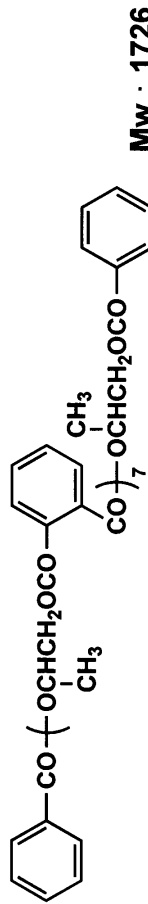
FB-10



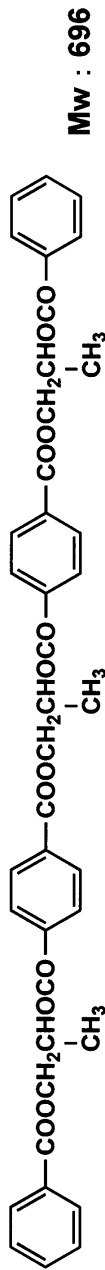
FB-11



FB-12



FB-13



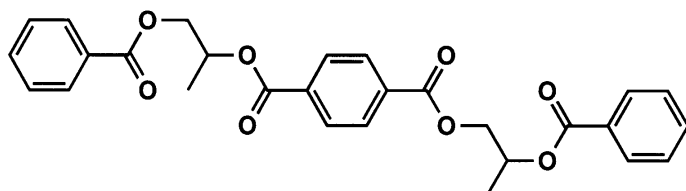
10

20

30

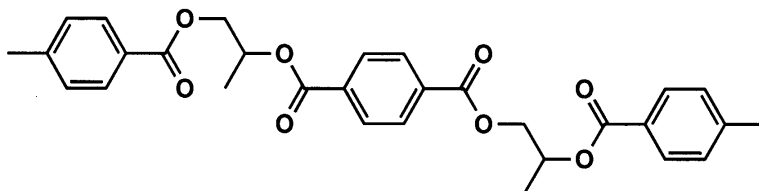
【化 8】

FB-14



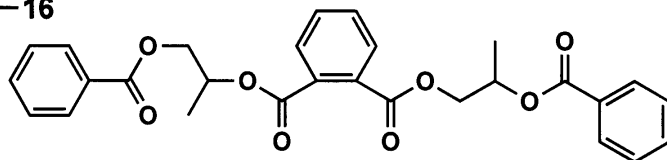
Mw : 491

FB-15



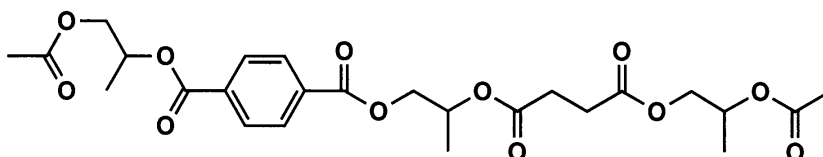
Mw : 519

FB-16



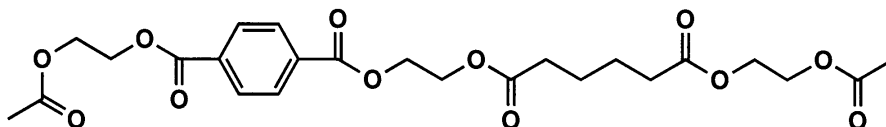
Mw : 491

FB-17



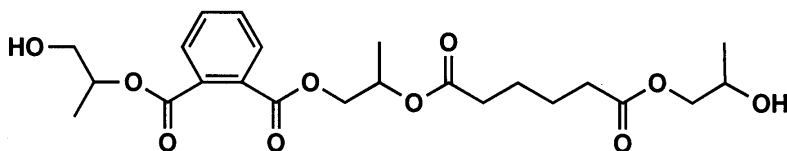
Mw : 525

FB-18



Mw : 510

FB-19



Mw : 469

【0110】

本発明のセルロースアシレートフィルムは上記糖エステル、及びポリエステル系化合物をセルロースアシレートフィルムの0.1～30質量%の範囲含むことが好ましく、特に

【0111】

(可塑剤)

本発明のセルロースアシレートフィルムは、本発明の効果を得る上で必要に応じて他の可塑剤を含有することができる。

【0112】

可塑剤は特に限定されないが、好ましくは、多価カルボン酸エステル系可塑剤、グリコレート系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、脂肪酸エステル系可塑剤及び多価アルコールエステル系可塑剤、エステル系可塑剤、アクリル系可塑剤等から選択される。

【0113】

そのうち、可塑剤を二種以上用いる場合は、少なくとも一種は多価アルコールエステル

10

20

30

40

50

系可塑剤であることが好ましい。

【0114】

多価アルコールエステル系可塑剤は2価以上の脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステルよりなる可塑剤であり、分子内に芳香環又はシクロアルキル環を有することが好ましい。好ましくは2～20価の脂肪族多価アルコールエステルである。

【0115】

本発明に好ましく用いられる多価アルコールは次の一般式(a)で表される。

【0116】

一般式(a) $R_{11}-(OH)_n$

但し、 R_{11} はn価の有機基、nは2以上の正の整数、OH基はアルコール性、及び／又はフェノール性ヒドロキシ基を表す。

10

【0117】

好ましい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。

【0118】

アドニトール、アラビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,2-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-ヘキサンジオール、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、トリメチロールエタン、キシリトール等を挙げることができる。

20

【0119】

特に、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、キシリトールが好ましい。

【0120】

多価アルコールエステルに用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸を用いると透湿性、保留性を向上させる点で好ましい。

30

【0121】

好ましいモノカルボン酸の例としては以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0122】

脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数1～32の直鎖又は側鎖を有する脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数は1～20であることが更に好ましく、1～10であることが特に好ましい。酢酸を含有させるとセルロースアシレートとの相溶性が増すため好ましく、酢酸と他のモノカルボン酸を混合して用いることも好ましい。

40

【0123】

好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチルヘキサン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

【0124】

好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキ

50

サンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げるができる。

【0125】

好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環にアルキル基、メトキシ基あるいはエトキシ基などのアルコキシ基を1～3個を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上有する芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げるができる。特に安息香酸が好ましい。

【0126】

多価アルコールエステルの分子量は特に制限はないが、300～1500の範囲であることが好ましく、350～750の範囲であることが更に好ましい。分子量が大きい方が揮発し難くなるため好ましく、透湿性、セルロースアシレートとの相溶性の点では小さい方が好ましい。

10

【0127】

多価アルコールエステルに用いられるカルボン酸は一種類でもよいし、二種以上の混合であってもよい。また、多価アルコール中のOH基は、全てエステル化してもよいし、一部をOH基のままで残してもよい。

【0128】

多価アルコールエステルの具体的化合物としては、特開2006-113239号公報段落〔0058〕～〔0061〕記載の化合物が好ましい。る。

20

【0129】

グリコレート系可塑剤は特に限定されないが、アルキルフタリルアルキルグリコレート類が好ましく用いることができる。

【0130】

アルキルフタリルアルキルグリコレート類としては、例えばメチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルメチルグリコレート、ブチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルオクチルグリコレート、エチルフタリルオクチルグリコレート、オクチルフタリルメチルグリコレート、オクチルフタリルエチルグリコレート等が挙げられる。

30

【0131】

フタル酸エステル系可塑剤としては、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、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、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジシクロヘキシルテレフタレート等が挙げられる。

【0132】

クエン酸エステル系可塑剤としては、クエン酸アセチルトリメチル、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル等が挙げられる。

40

【0133】

脂肪酸エステル系可塑剤として、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル等が挙げられる。

【0134】

多価カルボン酸エステル化合物としては、2価以上、好ましくは2価～20価の多価カルボン酸とアルコールのエステルよりなる。また、脂肪族多価カルボン酸は2～20価であることが好ましく、芳香族多価カルボン酸、脂環式多価カルボン酸の場合は3価～20価であることが好ましい。

【0135】

50

多価カルボン酸は次の一般式 (b) で表される。

【0136】

一般式 (b) $R_{12} (COOH)_{m1} (OH)_{n1}$

式中、 R_{12} は $(m1 + n1)$ 価の有機基、 $m1$ は2以上の正の整数、 $n1$ は0以上の整数、 $COOH$ 基はカルボキシ基、 OH 基はアルコール性又はフェノール性ヒドロキシ基を表す。

【0137】

好ましい多価カルボン酸の例としては、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。

【0138】

トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸のような3価以上の芳香族多価カルボン酸又はその誘導体、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸のような脂肪族多価カルボン酸、酒石酸、タルトロン酸、リンゴ酸、クエン酸のようなオキシ多価カルボン酸などを好ましく用いることができる。特にオキシ多価カルボン酸を用いることが、保留性向上などの点で好ましい。

【0139】

本発明に用いることのできる多価カルボン酸エステル化合物に用いられるアルコールとしては特に制限はなく公知のアルコール、フェノール類を用いることができる。

【0140】

例えば炭素数1～32の直鎖又は側鎖を持った脂肪族飽和アルコール又は脂肪族不飽和アルコールを好ましく用いることができる。炭素数1～20であることが更に好ましく、炭素数1～10であることが特に好ましい。

【0141】

また、シクロペンタノール、シクロヘキサノールなどの脂環式アルコール又はその誘導体、ベンジルアルコール、シンナミルアルコールなどの芳香族アルコール又はその誘導体なども好ましく用いることができる。

【0142】

多価カルボン酸としてオキシ多価カルボン酸を用いる場合は、オキシ多価カルボン酸のアルコール性又はフェノール性のヒドロキシ基を、モノカルボン酸を用いてエステル化しても良い。好ましいモノカルボン酸の例としては以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0143】

脂肪族モノカルボン酸としては炭素数1～32の直鎖又は側鎖を持った脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数1～20であることが更に好ましく、炭素数1～10であることが特に好ましい。

【0144】

好ましい脂肪族モノカルボン酸としては酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチルーヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸などの不飽和脂肪酸などを挙げることができる。

【0145】

好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。

【0146】

好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸などの安息香酸の

10

20

30

40

50

ベンゼン環にアルキル基を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸などのベンゼン環を2個以上持つ芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。特に酢酸、プロピオン酸、安息香酸であることが好ましい。

【0147】

多価カルボン酸エステル化合物の分子量は特に制限はないが、分子量300～1000の範囲であることが好ましく、350～750の範囲であることが更に好ましい。保留性向上の点では大きい方が好ましく、透湿性、セルロースアシレートとの相溶性の点では小さい方が好ましい。

【0148】

本発明に用いることのできる多価カルボン酸エステルに用いられるアルコール類は一種類でも良いし、二種以上の混合であっても良い。

【0149】

本発明に用いることのできる多価カルボン酸エステル化合物の酸価は1mg KOH/g以下であることが好ましく、0.2mg KOH/g以下であることが更に好ましい。酸価を上記範囲にすることによって、リターデーションの環境変動も抑制されるため好ましい。

【0150】

なお、酸価とは、試料1g中に含まれる酸（試料中に存在するカルボキシ基）を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数をいう。酸価はJIS K0070に準拠して測定したものである。

【0151】

（紫外線吸収剤）

本発明のセルロースアシレートフィルムは、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。紫外線吸収剤は400nm以下の紫外線を吸収することで、耐久性を向上させることを目的としており、特に波長370nmでの透過率が10%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以下、更に好ましくは2%以下である。

【0152】

本発明で好ましく用いられる紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤であり、特に好ましくはベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、である。

【0153】

例えば、5-クロロ-2-(3,5-ジセーブチル-2-ヒドロキシルフェニル)-2H-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、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2,4-ベンジルオキシベンゾフェノン等があり、また、チヌビン109、チヌビン171、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328等のチヌビン類があり、これらはいずれもBASFジャパン社製の市販品であり好ましく使用できる。

【0154】

この他、1,3,5トリアジン環を有する化合物等の円盤状化合物も紫外線吸収剤として好ましく用いられる。

【0155】

本発明のセルロースアシレートフィルムは紫外線吸収剤を二種以上含有することが好ましい。

【0156】

また、紫外線吸収剤としては高分子紫外線吸収剤も好ましく用いることができ、特に特開平6-148430号記載のポリマータイプの紫外線吸収剤が好ましく用いられる。

【0157】

紫外線吸収剤の添加方法は、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコールやメ

10

20

30

40

50

チレンクロライド、酢酸メチル、アセトン、ジオキソラン等の有機溶媒あるいはこれらの混合溶媒に紫外線吸収剤を溶解してからドープに添加するか、又は直接ドープ組成中に添加してもよい。

【0158】

無機粉体のように有機溶剤に溶解しないものは、有機溶剤とセルロースアシレート中にディゾルバーやサンドミルを使用し、分散してからドープに添加する。

【0159】

紫外線吸収剤の使用量は、紫外線吸収剤の種類、使用条件等により一様ではないが、セルロースアシレートフィルムの乾燥膜厚が10～35 μmの場合は、セルロースアシレートフィルムに対して0.5～10質量%の範囲が好ましく、0.6～4質量%の範囲が更に好ましい。

10

【0160】

(位相差上昇剤)

本発明のセルロースアシレートフィルムでは、位相差を調整するために位相差上昇剤を含有することができる。位相差上昇剤は、例えば、0.5～10質量%の範囲の割合で含有させることができ、さらには、2～6質量%の範囲の割合で含有させることが好ましい。位相差上昇剤の種類としては、特に定めるものではないが、円盤状又は棒状化合物からなるものを挙げることができる。前記円盤状又は棒状化合物としては、少なくとも二つの芳香族環を有する化合物を位相差上昇剤として好ましく用いることができる。

【0161】

20

円盤状の位相差上昇剤は、前記セルロースアシレート100質量部に対して、0.5～10質量部の範囲で使用することが好ましく、1～8質量部の範囲で使用することがより好ましく、2～6質量部の範囲で使用することがさらに好ましい。

【0162】

円盤状の位相差上昇剤としては、特開2006-113239号公報段落〔0143〕～〔0179〕に記載の化合物が好ましく使用できる。

【0163】

棒状化合物からなる位相差上昇剤の添加量は、セルロースアシレート100質量部に対して0.5～10質量部の範囲であることが好ましく、2～6質量部の範囲であることがさらに好ましい。棒状の位相差上昇剤としては、特開2006-113239号公報記載の化合物を好ましく用いることができる。

30

【0164】

更に、二種類以上の位相差上昇剤を併用してもよい。

【0165】

位相差上昇剤は、250～400 nmの波長領域に最大吸収を有することが好ましく、可視領域に実質的に吸収を有していないことが好ましい。

【0166】

(酸化防止剤)

酸化防止剤は劣化防止剤ともいわれる。高湿高温の状態に液晶画像表示装置などがおかれた場合には、セルロースアシレートフィルムの劣化が起こる場合がある。

40

【0167】

酸化防止剤は、例えば、セルロースアシレートフィルム中の残留溶媒量のハロゲンやリン酸系可塑剤のリン酸等によりセルロースアシレートフィルムが分解するのを遅らせたり、防いだりする役割を有するので、前記セルロースアシレートフィルム中に含有させるのが好ましい。

【0168】

このような酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-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〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル

50

）プロピオネート〕、1，6－ヘキサンジオールービス〔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〕、2，4－ビス－（n－オクチルチオ）－6－（4－ヒドロキシ－3，5－ジ－t－ブチルアニリノ）－1，3，5－トリアジン、2，2－チオジエチレンビス〔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〕、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，N'－ヘキサメチレンビス（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシ－ヒドロシンナミド）、1，3，5－トリメチル－2，4，6－トリス（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、トリス－（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）－イソシアヌレイト等を挙げることができる。

【0169】

10

特に、2，6－ジ－t－ブチル－p－クレゾール、ペンタエリスリチル－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〕、トリエチレングリコールービス〔3－（3－t－ブチル－5－メチル－4－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕が好ましい。また、例えば、N，N'－ビス〔3－（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロピオニル〕ヒドラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス（2，4－ジ－t－ブチルフェニル）フォスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。

【0170】

これらの化合物の添加量は、セルロースアシレートに対して質量割合で1 ppm～1.0 %の範囲が好ましく、10～1000 ppmの範囲が更に好ましい。

20

【0171】

（微粒子）

本発明のセルロースアシレートフィルムには、取扱性を向上させるため、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無機微粒子や架橋高分子などのマット剤を含有させることが好ましい。中でも二酸化ケイ素がフィルムのヘイズを小さくできるので好ましい。

【0172】

微粒子の一次平均粒子径としては、20 nm以下が好ましく、更に好ましくは、5～16 nmの範囲であり、特に好ましくは、5～12 nmの範囲である。

30

【0173】

これらの微粒子は0.1～5 μmの範囲の粒径の二次粒子を形成してセルロースアシレートフィルムに含まれることが好ましく、好ましい平均粒径は0.1～2 μmの範囲であり、更に好ましくは0.2～0.6 μmの範囲である。これにより、フィルム表面に高さ0.1～1.0 μm程度の凹凸を形成し、これによってフィルム表面に適切な滑り性を与えることができる。

【0174】

本発明に用いられる微粒子の一次平均粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡（倍率50万～200万倍）で粒子の観察を行い、粒子100個を観察し、粒子径を測定しその平均値をもって、一次平均粒子径とした。

40

【0175】

＜セルロースアシレートフィルムの製造装置＞

まず、本発明のセルロースアシレートフィルムの製造方法を実施するのに用いられるセルロースアシレートフィルムの製造装置について説明する。

【0176】

図1に示すように、本実施形態に係るセルロースアシレートフィルムの製造装置1は、流延装置101と、第1延伸装置102と、第2延伸装置103と、乾燥装置104と、巻取装置105とを備え、流延装置101で形成された流延膜（ウェブ）3を、搬送しつつ、第1延伸装置102で長手方向（MD方向）又は幅手方向（搬送方向に直交する方向

50

、TD方向)に延伸し、第2延伸装置103で同じくMD方向又はTD方向に追加延伸し、乾燥装置104で乾燥(熱処理)し、巻取装置105でセルロースアシレートフィルムとして巻き取るようになっている。第1延伸装置102と第2延伸装置103との間に乾燥装置を配置してウェブ3を乾燥させるようにしてもよい。

【0177】

ここで流延膜(ウェブ)とは、樹脂や添加剤等を溶解したドープを流延支持体上に流延、製膜し、剥離した状態のものをいう。

【0178】

[流延装置]

流延装置101は、支持体としての、表面が鏡面仕上げされた金属製の無端ベルト(無端ベルトに代えて、表面が鏡面仕上げされた金属製の円筒ドラム等でもよい。)101aと、樹脂溶液(ドープ)2を無端ベルト101a上に流延するためのダイ101bと、無端ベルト101a上に流延されたドープ2から溶媒を除去するための加熱装置101cと、無端ベルト101a上で形成されたウェブ3を無端ベルト101aから剥離するための剥離ローラー4とを備える。無端ベルト101aは、駆動ローラー101a1と従動ローラー101a2とに巻き掛けられて、図中の矢印方向に走行可能とされている。剥離ローラー4は、無端ベルト101a上にドープ2が流延される側の端部に配置されている。流延装置101は、樹脂溶液(ドープ)2を無端ベルト101a上に流延する流延工程と、無端ベルト101a上で形成されたドープ2の流延膜(ウェブ)3を無端ベルト101aから剥離する剥離工程とを行うものである。

【0179】

ダイ101bから無端ベルト101a上にドープ2が流延されると、ドープ2は無端ベルト101a上でゲル化して流延膜(ウェブ)3を形成する。無端ベルト101a上で形成されたウェブ3は剥離ローラー4によって無端ベルト101aから剥離される。ここで、無端ベルト101a上でのウェブ3の厚さは、巻取装置105で巻き取られたセルロースアシレートフィルムの厚さが所定の厚さとなるように、種々の値に変更可能である。なお、無端ベルト101a上でのウェブ3の厚さは、ドープ2の流延量や無端ベルト101aの走行速度等に応じて調整される。

【0180】

加熱装置101cは、乾燥箱101c1と、乾燥箱101c1に配設された第1加熱風供給装置101dと、第2加熱風供給装置101eと、排気口101fとを備える。第1加熱風供給装置101d及び第2加熱風供給装置101eは、それぞれ、加熱風供給管101d1、101e1と、ヘッダー101d2、101e2とを備える。

【0181】

第1加熱風供給装置101d側の無端ベルト101a上のウェブ3の温度及び第2加熱風供給装置101e側の無端ベルト101a上のウェブ3の温度は、それぞれ、溶媒の蒸発に要する時間に基いて決定される無端ベルト101aの走行速度、ドープ2中における微粒子の分散度合、生産性等を考慮して、例えば、 $-5^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、 $0^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲がより好ましい。

【0182】

第1加熱風供給装置101d及び第2加熱風供給装置101eから供給される加熱風の風圧は、溶媒の蒸発の均一性、ドープ2中における微粒子の分散度合等を考慮して、例えば、 $50\text{Pa}\sim 5000\text{Pa}$ の範囲が好ましい。

【0183】

第1加熱風供給装置101d及び第2加熱風供給装置101eは、一定温度の加熱風だけを供給してもよいし、無端ベルト101aの走行方向に沿って複数の温度の加熱風を段階的に供給してもよい。

【0184】

図1に示した加熱装置101cは、ウェブ3を加熱風で加熱して溶媒を除去するものであるが、これに限らず、例えば、ウェブ3を赤外線ヒーターで加熱するもの、無端ベルト

101aの裏面に加熱風を吹き付けてウェブ3を裏面から加熱するもの等でもよい。

【0185】

無端ベルト101a上にドープ2を流延してから、無端ベルト101aからウェブ3を剥離するまでの時間は、製造されたセルロースアシレートフィルムの厚さ、溶媒の種類等に応じて異なるが、無端ベルト101aからの良好な剥離性を考慮して、例えば、0.5分～5分の範囲が好ましい。

【0186】

無端ベルト101aとしては、表面が鏡面仕上げされたものが好ましく、例えば、鋳物で表面がメッキ仕上げされた金属製の無端ベルトが好ましく用いられる。無端ベルト101aの幅は、製造しようとするセルロースアシレートフィルムの大きさに応じて異なるが、例えば、1700mm～2700mmの範囲が好ましい。そして、ドープ2を流延する幅は、無端ベルト101aの幅のうちの、例えば、80%～99%の範囲が好ましい。

【0187】

無端ベルト101a上で形成されたウェブ3を無端ベルト101aから剥離するときのウェブ3の残留溶媒量（剥離時のウェブ3の残留溶媒量）は、無端ベルト101aからのウェブ3の剥離性、剥離後のウェブ3の搬送性、延伸時のテンターによる保持性、製造されたセルロースアシレートフィルムの外観や光学特性等を考慮して、例えば、20～100質量%の範囲が好ましく、35～90質量%の範囲がより好ましく、45～80質量%の範囲がさらに好ましい。なお、剥離後に、ウェブ3を第1延伸装置102で延伸開始するときのウェブ3の残留溶媒量（第1延伸装置102による延伸開始時のウェブ3の残留溶媒量）は、延伸時のテンターによる保持性、製造されたセルロースアシレートフィルムの外観や光学特性等を考慮して、例えば、5～30質量%の範囲が好ましく、第1延伸装置までにウェブをさらに乾燥して残留溶媒量を調整することが好ましい。

【0188】

無端ベルト101aからウェブ3を剥離するときウェブ3に作用する張力（剥離張力）、及び、剥離後にウェブ3を搬送するときウェブ3に作用する張力（搬送張力）に起因して、ウェブ3は、ウェブ3の搬送方向（MD方向）に延伸される。このことを考慮して、前記剥離張力及び前記搬送張力は、例えば、50～400N/mの範囲が好ましい。

【0189】

〔第1延伸装置〕

第1延伸装置102は、乾燥風取り入れ口102bと排出口102cとを有する外箱102aと、外箱102aの中に入れられた延伸装置102dとを備える。第1延伸装置102は、無端ベルト101aから剥離されたウェブ3をMD方向又はTD方向に延伸する第1の延伸工程を行うものである。

【0190】

延伸装置102dでは、ウェブ3をMD方向又はTD方向に必要な応じて延伸することが可能となっている。なお、乾燥風取り入れ口102bと排出口102cとは、逆であってもよい。第1延伸装置102における溶媒除去手段としては加熱風を使用した場合を示しているが、溶媒除去手段としては特に限定はなく、この他に、例えば赤外線ヒーターで加熱する手段等が挙げられる。

【0191】

第1延伸装置102における乾燥は、一定の温度で乾燥してもよいし、3～4段階の温度に分けて、数段階の温度に分けて乾燥してもよい。

【0192】

第1の延伸工程におけるMD方向の延伸倍率は、式「第1の延伸工程におけるMD方向の延伸倍率＝第1の延伸工程後のウェブの搬送速度／第1の延伸工程前のウェブの搬送速度」で求められる。

【0193】

また、TD方向の延伸倍率は、式「第1の延伸工程におけるTD方向の延伸倍率＝第1の延伸工程後のウェブの幅／第1の延伸工程前のウェブの幅」で求められる。なお、ウェブ

ブの幅は、C型J I S 1級の鋼製スケールで測定した値である。

【0194】

延伸装置102dに使用するテンターは、特に限定はなく、汎用性や操作の容易さの観点から、例えば、クリップテンター、ピンテンター等が挙げられ、必要に応じて選択し使用することが可能である。また、MD方向の延伸については従来公知の方式、代表的には、ヒーター加熱方式とオープン加熱方式、を用いることができる。

【0195】

ヒーター加熱方式は、低速ローラー群と高速ローラー群の間に設置されたヒーターにより瞬時に延伸温度にまで昇温し、比較的短い延伸スパンで延伸するものである。

【0196】

延伸に伴う幅収縮は延伸スパンが短いほど小さく抑えられるため、低速ローラー群と高速ローラー群の間隔はできるだけ短いことが好ましい。低速ローラー群では、フィルムの粘着や擦り傷が発生しない範囲でなるべく延伸温度に近い温度まで予熱しておくことが好ましい。

【0197】

オープン加熱方式は、低速ローラー群と高速ローラー群の間にオープンを設置し、このオープンの中に予熱、延伸、冷却工程が含まれ、比較的長い延伸スパンで延伸するものである。

【0198】

オープン内は、フィルム通路の上下に配置されたノズルから吹出された熱風の間をノズルに接触しないように、フィルムを浮かせながら非接触で搬送しつつ延伸するフローティングが好ましい。なお、オープンの入り口より上流側、及び出口より下流側は、一般的にはフィルムを安定に搬送可能な抱き角でサクシヨンローラーやガイドローラーにより保持搬送される。

【0199】

ヒーター加熱方式は、幅収縮量を小さく抑えられ広幅フィルムの製膜に有利であること、比較的省スペースで設置できることなどの利点があり、オープン加熱方式には、位相差の幅手均一性が高いこと、擦り傷や粘着故障が出にくいことなどの利点がある。MD延伸方式は使用する材料や必要な物性などを考慮して適宜選択される。

【0200】

[第2延伸装置]

第2延伸装置103は第1延伸装置102と基本的に構造が同じである。すなわち、第2延伸装置103は、乾燥風取り入れ口103bと排出口103cとを有する外箱103aと、外箱103aの中に入れられた延伸装置103dとを備える。第2延伸装置103は、第1延伸装置102で延伸されたウェブ3を第1の延伸の延伸方向に直交する方向に追加延伸する第2の延伸工程を行うものである。延伸装置103dに使用するテンターは、特に限定はなく、汎用性や操作の容易さの観点から、例えば、クリップテンター、ピンテンター等が挙げられ、必要に応じて選択し使用することが可能である。しかし、本実施形態では、特に、第2の延伸工程では、ある程度乾燥されたウェブ3の側部を把持して延伸するためにクリップテンターを用いることが好ましい。

【0201】

延伸装置103dでは、ウェブ3をMD方向及びTD方向に必要なに応じて延伸することが可能となっている。なお、乾燥風取り入れ口103bと排出口103cとは、逆であってもよい。第2延伸装置103における溶媒除去手段としては加熱風を使用した場合を示しているが、溶媒除去手段としては特に限定はなく、この他に、例えば赤外線ヒーターで加熱する手段等が挙げられる。

【0202】

第2延伸装置103における乾燥条件は、この第2延伸装置103による延伸開始時のウェブ3の残留溶媒量に応じて好適温度が異なるが、乾燥時間、収縮ムラ、伸縮量の安定性等を考慮し、また、無理のない延伸を実現し、製造されたセルロースアシレートフィル

10

20

30

40

50

ムのボイドのない良好な乾燥性や平面性や膜厚均一性の確保及び弾性率や光学特性の確保の観点から、一定の温度で乾燥してもよいし、3～4段階の温度に分けて、数段階の温度に分けて乾燥してもよい。

【0203】

ここで、第2の延伸工程におけるTD方向の延伸倍率は、式「第2の延伸工程におけるTD方向の延伸倍率＝第2の延伸工程後のウェブの幅／第2の延伸工程前のウェブの幅」で求められる。なお、ウェブの幅は、C型JIS1級の鋼製スケールで測定した値である。

【0204】

また、第2の延伸工程におけるMD方向の延伸倍率は、式「第2の延伸工程におけるMD方向の延伸倍率＝第2の延伸工程後のウェブの搬送速度／第2の延伸工程前のウェブの搬送速度」で求められる。

【0205】

〔乾燥装置〕

乾燥装置104は、乾燥風取入口104bと排出口104cとを有する乾燥箱104aと、ウェブ3を搬送する上部の搬送ローラー104dと下部の搬送ローラー104eとを備える。乾燥装置104は、第1の延伸工程及び第2の延伸工程でMD方向及び／又はTD方向に延伸されたウェブ3を乾燥する熱処理工程を行うものである。上部の搬送ローラー104dと下部の搬送ローラー104eとは上下一組で、複数組から構成されている。第2乾燥装置104に配設される搬送ローラーの数は、乾燥条件、乾燥方法、製造されるセルロースアシレートフィルム5の長さ等により異なり適宜設定している。上部の搬送ローラー104dと下部の搬送ローラー104eとは駆動源によって回転駆動されない自由回転ローラーとなっている。また、乾燥装置104から巻取装置105までの間には、全て自由回転する搬送ローラーが用いられるわけではなく、通常、1本～数本の搬送用駆動ローラー（駆動源によって回転駆動するローラー）の設置を必要とする。基本的に、搬送用駆動ローラーは、その駆動でウェブ3を搬送するのが目的であるので、ニップやサクション（エアーの吸引）等により、ウェブ3の搬送と、駆動ローラーの回転とを同期させる機構が付いている。

【0206】

乾燥装置104では、加熱空気、赤外線等を単独で用いて乾燥してもよいし、加熱空気と赤外線とを併用して乾燥してもよい。簡便さの点から加熱空気を用いることが好ましい。なお、図1は加熱空気を使用した場合を示している。乾燥温度は、乾燥工程に入る時のウェブの残留溶媒量により、好適温度が異なるが、乾燥時間、収縮ムラ、伸縮量の安定性等を考慮し、例えば、30℃～180℃の範囲で残留溶媒量により適宜選択して決めればよい。また、一定の温度で乾燥してもよいし、3～4段階の温度に分けて、数段階の温度に分けて乾燥してもよい。

【0207】

乾燥装置104での乾燥処理後のウェブ3の残留溶媒量は、この乾燥工程（熱処理工程）の負荷、保存時の寸法安定性や伸縮率等を考慮し、0.01～0.05質量％の範囲が好ましい。なお、本実施形態では、流延装置101で形成されたウェブ3が乾燥装置104で徐々に溶媒が除去され、全残留溶媒量が例えば2質量％以下となったウェブ3をセルロースアシレートフィルムという場合がある。

【0208】

〔巻取装置〕

巻取装置105は、乾燥装置104で、所定の残留溶媒量となったセルロースアシレートフィルム5を必要量の長さに巻き芯にロール状に巻き取る。巻き取る際の温度は、巻き取り後の収縮によるスリキズ、巻き緩み等を防止するために室温まで冷却することが好ましい。使用する巻取り機は、特に限定なく使用でき、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。

【0209】

本実施形態においては、製造されたセルロースアシレートフィルム5の薄膜での用途を考慮し、更に製造されたセルロースアシレートフィルム5のカールや皺等を防止する観点から、膜厚が10～35 μm の範囲のセルロースアシレートフィルムを製造するものである。

【0210】

＜セルロースアシレートフィルムの製造方法＞

図1に示したようなセルロースアシレートフィルムの製造装置1によれば、樹脂溶液2を金属支持体101a上に流延する流延工程と、支持体101a上で形成されたウェブ3を支持体101aから剥離する剥離工程と、剥離したウェブ3をMD方向又はTD方向に延伸する第1の延伸工程と、第1の延伸工程後にウェブ3をMD方向又はTD方向に追加延伸する第2の延伸工程と、延伸したウェブ3を乾燥する熱処理工程と、乾燥したウェブ3をセルロースアシレートフィルムとして巻き取る巻取工程とを備える、溶液流延製膜法によるセルロースアシレートフィルムの製造方法が実施される。このような溶液流延製膜法によるセルロースアシレートフィルムの製造方法は、着色抑制、異物欠点の抑制、ダイライン等の光学欠点の抑制等の観点から好ましいセルロースアシレートフィルムの製造方法である。なお、第1の延伸工程と第2の延伸工程との間に乾燥工程を行ってウェブ3を乾燥させるようにしてもよい。以下、前述した内容に加えて、さらに説明する。

【0211】

〔溶解工程〕

溶解工程は、セルロースアシレートに対する良溶媒を主とする有機溶媒に、溶解釜中で、セルロースアシレート及びその他の添加剤を攪拌しながら溶解しドープを形成する工程、あるいはセルロースアシレート溶液に、場合によっては、その他の添加剤溶液を混合して主溶解液であるドープを形成する工程である。

【0212】

セルロースアシレートの溶解には、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下で行う方法、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、特開平9-95544号公報、特開平9-95557号公報、又は特開平9-95538号公報に記載の如き冷却溶解法で行う方法、特開平11-21379号公報に記載の如き高圧で行う方法等種々の溶解方法を用いることができるが、特に主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法が好ましい。

【0213】

ドープ中のセルロースアシレートは、計15～45質量%の範囲であることが好ましい。溶解中又は後のドープに添加剤を加えて溶解及び分散した後、濾材で濾過し、脱泡して送液ポンプで次工程に送る。

【0214】

濾過は捕集粒子径0.5～5 μm の範囲で、かつ濾水時間10～25sec/100mlの範囲の濾材を用いることが好ましい。

【0215】

この方法では、粒子分散時に残存する凝集物や主ドープ添加時発生する凝集物を、捕集粒子径0.5～5 μm の範囲で、かつ濾水時間10～25sec/100mlの範囲の濾材を用いることで凝集物だけ除去できる。主ドープでは粒子の濃度も添加液に比べて十分に薄いため、濾過時に凝集物同士がくっついて急激な濾圧上昇することもない。

【0216】

必要な場合は、アクリル粒子仕込釜より濾過器で大きな凝集物を除去し、ストック釜へ送液する。その後、ストック釜より主ドープ溶解釜へアクリル粒子添加液を添加する。

その後主ドープは主濾過器にて濾過され、これに紫外線吸収剤添加液等がさらにインライン添加されてもよい。

【0217】

多くの場合、主ドープには返材が10～50質量%程度含まれることがある。返材には添加剤が含まれているため、その場合には返材の添加量に合わせて添加剤の添加量をコン

10

20

30

40

50

トロールすることが好ましい。

【0218】

返材とは、セルロースアシレートフィルムを細かく粉碎した物で、セルロースアシレートフィルムを製膜するときに発生する、フィルムの両サイド部分を切り落とした物や、擦り傷等でスベックアウトしたセルロースアシレートフィルム原反が使用される。

【0219】

また、あらかじめセルロースアシレート、場合によって添加剤を混練してペレット化したものも、好ましく用いることができる。

【0220】

(ドープの溶媒)

本発明のセルロースアシレートフィルムを溶液流延製膜法で製造する場合のドープを形成するのに有用な溶媒は、例えば有機溶媒である。そのような有機溶媒としては、例えば、セルロースアシレート、その他の添加剤を同時に溶解するものであれば制限なく用いることができる。

【0221】

例えば、塩素系有機溶媒としては、塩化メチレン（メチレンクロライド）、非塩素系有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン等を挙げることができ、メチレンクロライド、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトンを好ましく使用し得る。

【0222】

ドープには、上記有機溶媒の他に、1~40質量%の炭素原子数1~4の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有させることが好ましい。ドープ中のアルコールの比率が高くなるとウェブがゲル化し、金属支持体からの剥離が容易になり、また、アルコールの割合が少ない時は非塩素系有機溶媒系でのセルロースアシレートの溶解を促進する役割もある。

【0223】

特に、メチレンクロライド、及び炭素原子数1~4の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有する溶媒に、アクリル樹脂と、セルロースアシレートと、アクリル粒子との三種を、少なくとも計15~45質量%溶解させたドープ組成物であることが好ましい。

炭素原子数1~4の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i s o-プロパノール、n-ブタノール、s e c-ブタノール、t e r t-ブタノールを挙げることができる。これらの内ドープの安定性、沸点も比較的 low、乾燥性もよいこと等からエタノールが好ましい。

【0224】

[流延工程]

再び図1を参照して説明する。流延工程は、ドープを、送液ポンプ（例えば、加圧型定量ギヤポンプ）を通して加圧ダイに送液し、無限に移送する無端の金属ベルト、例えばステンレスベルト、あるいは回転する金属ドラム等の金属支持体上の流延位置に、加圧ダイスリットからドープを流延する工程である。

【0225】

ダイの口金部分のスリット形状を調整でき、膜厚を均一にし易い加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイやTダイ等があり、いずれも好ましく用いられる。金属支持体の表面は鏡面となっている。製膜速度を上げるために加圧ダイを金属支持体上に2基以上設け、ドープ量を分割して重層してもよい。あるいは複数のドープを同時に流延する共流延法によって積層構造のフィルムを得ることも好ましい。

【0226】

(流延工程中の溶媒蒸発工程)

ウェブを支持体上で加熱し、溶媒を蒸発させる工程である。

【0227】

溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法及び／又は支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱方法が乾燥効率が良く好ましい。又、それらを組み合わせる方法も好ましく用いられる。流延後の支持体上のウェブを $-5\sim 70^{\circ}\text{C}$ の雰囲気下、支持体上で乾燥させることが好ましい。

【0228】

面品質、透湿性、剥離性の観点から、 $0.5\sim 5$ 分以内で該ウェブを支持体から剥離することが好ましい。

【0229】

[剥離工程]

剥離工程は、金属支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置で剥離する工程である。剥離されたウェブは次工程に送られる。

【0230】

金属支持体上の剥離位置における温度は好ましくは $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、更に好ましくは $11\sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

【0231】

なお、剥離する時点での金属支持体上でのウェブの剥離時残留溶媒量は、前述した理由に加えて、乾燥の条件の強弱、金属支持体の長さ等により $20\sim 100$ 質量%の範囲で剥離することが好ましいが、残留溶媒量がより多い時点で剥離する場合、ウェブが柔らか過ぎると剥離時平面性を損ね、剥離張力によるツレや縦スジが発生し易いため、経済速度と品質との兼ね合いで剥離時の残留溶媒量が決められる。

【0232】

ウェブの残留溶媒量は下記式で定義される。

【0233】

残留溶媒量(質量%) = $\{(\text{ウェブの加熱処理前質量} - \text{ウェブの加熱処理後質量}) / (\text{ウェブの加熱処理後質量})\} \times 100$

なお、残留溶媒量を測定する際の加熱処理とは、 115°C で1時間の加熱処理を行うことを表す。

【0234】

金属支持体とフィルムを剥離する際の剥離張力は、前述した値以外にも、通常、 $196\sim 245\text{ N/m}$ の範囲であるが、剥離の際に皺が入り易い場合、 190 N/m 以下の張力で剥離することが好ましく、更には、剥離できる最低張力 $\sim 166.6\text{ N/m}$ の範囲、次いで、最低張力 $\sim 137.2\text{ N/m}$ の範囲で剥離することが好ましいが、特に好ましくは最低張力 $\sim 100\text{ N/m}$ の範囲で剥離することである。

【0235】

本発明においては、該金属支持体上の剥離位置における温度を $-5^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲とするのが好ましく、 $0\sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲がより好ましく、 $15\sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲とするのが最も好ましい。

【0236】

[延伸工程(第1の延伸工程、第2の延伸工程)]

延伸工程(第1の延伸工程及び第1の延伸工程の後に行われる第2の延伸工程)は、剥離後、ウェブの幅方向の側部を担持具によって保持を必要とせずに行うMD方向の延伸や、ピンテンターやクリップテンター等で保持して搬送するテンター延伸装置を用いてウェブをTD方向に延伸する工程である。当該MD方向への延伸及びTD方向への延伸の順序はどちらが先でもよく、また同時でもよく、さらにそれぞれ複数回繰り返してもよい。

本発明では、流延支持体より剥離したウェブを第1の延伸工程及び第2の延伸工程によ

10

20

30

40

50

てMD方向及びTD方向に延伸するときの、MD方向の延伸倍率、及びTD方向の延伸倍率をそれぞれ1.2倍以上とし、より好ましくは1.5～2.0倍の範囲である。本発明に係る弾性率を目的の範囲にするには、当該倍率の範囲内で延伸することが好ましい。特に薄膜であって弾性率の高いフィルムを破断等がなく生産性よく製造するには、1.5倍～2.0倍の範囲内で延伸することが好ましい。

【0237】

また、MD方向の延伸倍率とTD方向の延伸倍率の積が2.0～5.0倍の範囲内とすることが、必要である。これは弾性率を、MD方向又はTD方向の一方向のみの延伸によって制御するものではなく、両方向の延伸バランスをとりながら制御を行う観点から好ましい範囲である。上記延伸倍率の積の値は、2.0～4.0倍の範囲にすることがより好ましく、本発明の効果の発現と均一な延伸処理をする観点から2.5～3.5倍の範囲にすることがさらに好ましい。

10

【0238】

また、前記第1の延伸工程での延伸時の延伸応力が、1～20MPaの範囲内であり、第2の延伸工程での延伸時の延伸応力が、0.1～15MPaの範囲内であることが、作製した偏光板を液晶セルに貼着された液晶パネルからリワークする際のフィルムにかかる力を上記2方向で均一にできるため、好ましい。

【0239】

延伸応力は残留溶媒量、延伸時の温度及び延伸倍率等によって制御される因子であり、残留溶媒量が多いほど低くなり、少ないほど高くなる。また、延伸時の温度は高温ほど低くなり、延伸倍率は高いほど高くなる。延伸ムラの発生を低減し弾性率が均一なフィルムを破断等がなく生産性よく製造する観点から、第1及び第2の延伸工程では、上記延伸応力の範囲内に、上記手段によって制御することが好ましい。

20

【0240】

前記第1の延伸工程での延伸時の延伸応力は、2～15MPaの範囲内がより好ましく、3～10MPaの範囲であることが、本発明の効果の発現と均一な延伸処理をする観点から特に好ましい。

【0241】

前記第2の延伸工程での延伸時の延伸応力は、0.5～10MPaの範囲内がより好ましく、1～8MPaの範囲であることが、本発明の効果の発現と均一な延伸処理をする観点から好ましい。

30

【0242】

上記延伸応力は、以下の方法によって測定することができる。

【0243】

〔延伸応力の評価〕

テンシロン試験機（ORIENTEC社製、RTC-1225A）を用いて、以下のよう測定を行う。

【0244】

セルロースアシレートフィルムを120mm（MD：長手方向）×10mm（TD：幅手方向）で切り出し、所定の温度に保持した恒温槽の中でチャック長50mmで50mm/minの速度でフィルムをMD方向に引っ張り、そのときの引っ張り荷重を、フィルム断面積（すなわち、フィルム幅×膜厚）で割ることでMD方向の延伸応力が求められる。同様に、10mm（MD：長手方向）×120mm（TD：幅手方向）で切り出し、フィルムをTD方向に引っ張り、TD方向の延伸応力が求められる。

40

【0245】

第1及び第2の延伸工程において、テンター延伸装置を用いる場合は、テンターによるフィルムの保持位置を左右で独立に制御できる装置を用いることが好ましい。また、平面性を改善するため意図的に異なる温度を持つ区画を作ること好ましい。また、異なる温度区画の間にそれぞれの区画が干渉を起こさないように、ニュートラルゾーンを設けることも好ましい。

50

【0246】

なお、第1及び第2の延伸工程において、延伸操作は多段階に分割して実施してもよく、MD方向とTD方向とに同時二軸延伸を行ってもよい。

【0247】

この場合、段階的とは、例えば、延伸方向の異なる延伸を順次行うことも可能であるし、同一方向の延伸を多段階に分割し、かつ異なる方向の延伸をそのいずれかの段階に加えることも可能である。即ち、第1及び第2の延伸工程のそれぞれにおいて、例えば、次のような延伸ステップも可能である。

(a) MD方向に延伸のみ

(b) TD方向に延伸のみ

(c) MD方向とTD方向とに同時延伸

(d) MD方向に延伸—その後TD方向に延伸

(e) TD方向に延伸—その後TD方向に延伸—MD方向に延伸—その後MD方向に延伸

また、同時二軸延伸には、一方向に延伸し、もう一方を、張力を緩和して収縮させる場合も含まれる。

【0248】

ウェブ3を第1延伸装置102で延伸開始するときのウェブ3の残留溶媒量（第1延伸装置102による延伸開始時のウェブ3の残留溶媒量）は、延伸時のテンターによる保持性、製造されたセルロースアシレートフィルムの外観や光学特性等を考慮して、例えば、第1の延伸開始時に5～30質量%の範囲であることが好ましく、6～25質量%の範囲であることがより好ましい。上記範囲内であれば、延伸前に過度な乾燥条件になることもなく、また延伸時に有機溶媒が蒸発して泡発生などが見られたりすることもなく、好ましい。7～20質量%の範囲であることが特に好ましい。

【0249】

第2の延伸開始時の残留溶媒量は、1～20質量%の範囲であることが好ましく、1.5～15質量%の範囲であることがより好ましく、2～10質量%の範囲であることが、特に好ましい。上記範囲内であれば、延伸によってフィルム面内で均一な弾性率を付与することができ、好ましい。

【0250】

第2の延伸後はウェブの残留溶媒量が10質量%以下になるまでテンターを掛けながら乾燥を行うことが好ましく、更に好ましくは5質量%以下である。

【0251】

延伸を行う場合の具体的な温度は、第1の延伸工程については、セルロースアシレートのガラス転移温度を T_g としたときに、 $(T_g - 30) \sim (T_g + 50)^\circ\text{C}$ の範囲内で行うことが好ましく、第2の延伸工程については、セルロースアシレートのガラス転移温度から $(T_g - 10) \sim (T_g + 40)^\circ\text{C}$ の範囲内で行うことが好ましい。

【0252】

上記温度範囲内であれば、前述の延伸応力の範囲に制御することも容易となり、所望の弾性率を均一に付与したフィルムを製造することができ、好ましい。

【0253】

延伸工程において、雰囲気幅方向の温度分布が少ないことが、フィルムの均一性を高める観点から好ましく、延伸工程での幅方向の温度分布は、 $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内が好ましく、 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内がより好ましく、 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内がさらに好ましい。

【0254】

[熱処理工程]

熱処理工程は、延伸したウェブを乾燥装置内に複数配置したローラーに交互に通して搬送しつつ乾燥（熱処理）する工程である。

【0255】

乾燥手段はウェブの両面に熱風を吹かせるのが一般的であるが、風の代わりにマイクロウェーブを当てて加熱する手段もある。余り急激な乾燥はでき上がりのフィルムの平面性

10

20

30

40

50

を損ね易い。高温による乾燥は残留溶媒量が8質量%以下くらいから行うのがよい。全体を通し、乾燥はおおむね40～250℃の範囲で行われる。特に40～160℃の範囲で乾燥させることが好ましい。

【0256】

[巻取工程]

巻取工程は、ウェブ中の残留溶媒量が2質量%以下となってからセルロースアシレートフィルムとして巻取り機により巻き取る工程であり、残留溶媒量を0.05質量%以下にすることにより寸法安定性の良好な本発明のセルロースアシレートフィルムを得ることができる。特に0.00～0.05質量%の範囲で巻き取ることが好ましい。

【0257】

巻取り方法は、一般に使用されているものを用いればよく、定トルク法、定テンション法、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があり、それらを使いわければよい。

【0258】

本発明のセルロースアシレートフィルムは、長尺フィルムであることが好ましく、具体的には、100m～5000m程度のものを示し、通常、ロール状で提供される形態のものである。また、フィルムの幅は1.3～4mであることが好ましく、1.4～2.5mであることがより好ましい。

【0259】

本発明のセルロースアシレートフィルムの膜厚は、薄膜の偏光板用保護フィルムとして使用する場合を考慮して10～35μmの範囲であるが、15～30μmであることがより好ましく、20～30μmであることが特に好ましい。

【0260】

以上のような方法によって製造されたセルロースアシレートフィルムは、低吸湿性で、透明度が高く、耐候性に優れたセルロースアシレートフィルムである。

【0261】

<セルロースアシレートフィルムの物性>

本発明のセルロースアシレートフィルムの透湿度は、40℃、90%RHで300～1800g/m²・24hの範囲が好ましく、更に400～1500g/m²・24hの範囲が好ましく、40～1300g/m²・24hの範囲が特に好ましい。透湿度はJIS Z 0208に記載の方法に従い測定することができる。

【0262】

本発明のセルロースアシレートフィルムの可視光透過率は90%以上であることが好ましく、93%以上であることが更に好ましい。

【0263】

本発明のセルロースアシレートフィルムのヘイズは1%未満であることが好ましく0～0.1%であることが特に好ましい。

【0264】

<セルロースアシレートフィルムの用途>

本発明のセルロースアシレートフィルムは、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であることが好ましい。具体的には、本発明のセルロースアシレートフィルムは、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などでありうる。典型的には、本発明のセルロースアシレートフィルムは、偏光板保護フィルム、位相差フィルム、光学補償フィルムである。

(偏光板保護フィルム)

本発明のセルロースアシレートフィルムは、偏光子の少なくとも一方の面に貼合する偏光板保護フィルムとして用いることが好ましい。

【0265】

偏光板保護フィルムのリターデーション値は、下記式で求められ、面内方向のリターデーション値 R_o は $0 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $0 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲であり、厚さ方向のリターデーション値 R_t は、 $-200 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $-100 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲である。

【0266】

式 (i) : $R_o = (n_x - n_y) \times d \text{ (nm)}$

式 (ii) : $R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \text{ (nm)}$

(式中、 R_o はフィルム内の面内リターデーション値を表し、 R_t はフィルム内の厚さ方向のリターデーション値を表す。また、 d はセルロースアシレートフィルムの厚さ (nm) を表し、 n_x はフィルムの面内の最大の屈折率を表し、遅相軸方向の屈折率ともいう。
 n_y はフィルム面内で遅相軸に直角な方向の屈折率を表し、 n_z は厚さ方向におけるフィルムの屈折率を表す。いずれも波長 590 nm における測定値である。)

上記リターデーション値は、例えば $KOBR A - 21ADH$ (王子計測機器 (株)) を用いて、 $23^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{ RH}$ の環境下で、波長が 590 nm で求めることができる。

【0267】

(光学補償フィルム)

液晶ディスプレイは、異方性を持つ液晶材料や偏光板を使用するために正面から見た場合に良好な表示が得られても、斜めから見ると表示性能が低下するという視野角の問題がある。そのため、液晶ディスプレイの性能向上のためには視野角補償板が必要である。平均的な液晶セルの屈折率分布は、セルの厚さ方向で大きく、面内方向でより小さい。そのため、視野角補償板は、この異方性を相殺しなければならない。つまり、視野角補償板は、膜厚方向の屈折率が面内方向より小さな屈折率を有すること、いわゆる負の一軸性構造を有することが有効である。本発明のセルロースアシレートフィルムは、そのような機能を有する光学補償フィルムともなりうる。

【0268】

本発明のセルロースアシレートフィルムを VA モードの液晶セルに使用する場合、セルの両側に 1 枚ずつ合計 2 枚のセルロースアシレートフィルムを使用してもよい (2 枚型)、セルの上下のいずれか一方の側にのみセルロースアシレートフィルムを使用してもよい (1 枚型)。

【0269】

本発明のセルロースアシレートフィルムは、上記式で表される面内方向のリターデーション値 R_o が $23^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{ RH}$ の環境下で、測定波長が 590 nm において $40 \sim 150 \text{ nm}$ の範囲内であることが好ましく、 $50 \sim 130 \text{ nm}$ の範囲内がさらに好ましい。厚さ方向のリターデーション値 R_t は $23^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{ RH}$ の環境下で、測定波長が 590 nm において $70 \sim 350 \text{ nm}$ の範囲内であることが好ましく、 $170 \sim 270 \text{ nm}$ の範囲内がさらに好ましい。

【0270】

本発明のセルロースアシレートフィルムは、フィルム面内に遅相軸又は進相軸を有し、遅相軸又は進相軸と製膜方向の軸とのなす角度 θ_1 は、 -1° 以上 $+1^\circ$ 以下であることが好ましく、 -0.5° 以上 $+0.5^\circ$ 以下であることがより好ましい。 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 $KOBR A - 21ADH$ (王子計測機器) を用いて行うことができる。 θ_1 が上記関係を満たすセルロースアシレートフィルムは、それを含む液晶表示装置の表示画像の輝度を高め、光漏れを抑制又は防止し、カラー液晶表示装置においては忠実に色を再現させる。

【0271】

<偏光板>

本発明の偏光板は、活性エネルギー線硬化性接着剤を用いて偏光子の一方の面に、本発明のセルロースアシレートフィルムを貼り合わせるにより製造することができる。

【0272】

なお、偏光板を構成する偏光子の他方の面には、本発明のセルロースアシレートフィル

ムを用いてもよいし、他のセルロースアシレートフィルムを貼合することも好ましい。このような他のセルロースアシレートフィルムとしては、例えば、市販のセルロースエステルフィルム（例えば、コニカミノルタタック KC8UX、KC5UX、KC8UCR3、KC8UCR4、KC8UCR5、KC8UY、KC4UY、KC4UE、KC8UE、KC8UY-HA、KC8UX-RHA、KC8UXW-RHA-C、KC8UXW-RHA-NC、KC4UXW-RHA-NC、以上コニカミノルタ（株）製）が好ましく用いられる。

【0273】

<偏光子>

偏光板の主たる構成要素である偏光子は、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子は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムである。ポリビニルアルコール系偏光フィルムには、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。

10

【0274】

偏光子としては、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偏光子が用いられ得る。偏光子の膜厚は5～30 μmの範囲が好ましく、特に薄膜化の観点から10～20 μmの範囲であることが好ましい。

【0275】

また、特開2003-248123号公報、特開2003-342322号公報等に記載のエチレン単位の含有量1～4モル%、重合度2000～4000、ケン化度99.0～99.99モル%のエチレン変性ポリビニルアルコールも好ましく用いられる。なかでも、熱水切断温度が66～73℃であるエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムが好ましく用いられる。このエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムを用いた偏光子は、偏光性能及び耐久性能に優れているうえに、色斑が少なく、大型液晶表示装置に特に好ましく用いられる。

20

【0276】

<光硬化性接着剤>

本発明のセルロースアシレートフィルムと偏光子との貼り合わせは、特に限定はないが、完全鹼化型のポリビニルアルコール系接着剤や、光硬化性接着剤などを用いて行うことができる。得られる接着剤層の弾性率が高く、偏光板の変形を抑制しやすい点などから、光硬化性接着剤を用いることが好ましい。

30

【0277】

光硬化性接着剤の好ましい例としては、特開2011-028234号公報に開示されているような、(α)カチオン重合性化合物、(β)光カチオン重合開始剤、(γ)380nmより長い波長の光に極大吸収を示す光増感剤、及び(δ)ナフタレン系光増感助剤の各成分を含有する光硬化性接着剤組成物が挙げられる。ただし、これ以外の光硬化性接着剤が用いられてもよい。

【0278】

以下、光硬化性接着剤を用いた偏光板の製造方法の一例を説明する。偏光板は、(1)セルロースアシレートフィルムの偏光子を接着する面を易接着処理する前処理工程、(2)偏光子とセルロースアシレートフィルムとの接着面のうち少なくとも一方に、下記の光硬化性接着剤を塗布する接着剤塗布工程、(3)得られた接着剤層を介して偏光子とセルロースアシレートフィルムとを貼り合わせる貼合工程、及び(4)接着剤層を介して偏光子とセルロースアシレートフィルムとが貼り合わされた状態で接着剤層を硬化させる硬化工程、を含む製造方法によって製造することができる。(1)の前処理工程は、必要に応じて実施すればよい。

40

【0279】

(前処理工程)

前処理工程では、セルロースアシレートフィルムの偏光子との接着面に易接着処理を行

50

う。偏光子の両面にそれぞれセルロースアシレートフィルムを接着させる場合は、それぞれのセルロースアシレートフィルムの偏光子との接着面に易接着処理を行う。易接着処理としては、コロナ処理、プラズマ処理等が挙げられる。

【0280】

(接着剤塗布工程)

接着剤塗布工程では、偏光子とセルロースアシレートフィルムとの接着面のうち少なくとも一方に、上記光硬化性接着剤を塗布する。偏光子又はセルロースアシレートフィルムの表面に直接光硬化性接着剤を塗布する場合、その塗布方法に特別な限定はない。例えば、ドクターブレード、ワイヤーバー、ダイコーター、カンマコーター、グラビアコーター等、種々の塗工方式が利用できる。また、偏光子とセルロースアシレートフィルムの間に

10

【0281】

(貼合工程)

こうして光硬化性接着剤を塗布した後、貼合工程に供される。この貼合工程では、例えば、先の塗布工程で偏光子の表面に光硬化性接着剤を塗布した場合、そこにセルロースアシレートフィルムが重ね合わされる。先の塗布工程でセルロースアシレートフィルムの表面に光硬化性接着剤を塗布した場合は、そこに偏光子が重ね合わされる。また、偏光子とセルロースアシレートフィルムの間に光硬化性接着剤を流延させた場合は、その状態で偏光子とセルロースアシレートフィルムとが重ね合わされる。偏光子の両面にセルロースアシレートフィルムを接着する場合であって、両面とも光硬化性接着剤を用いる場合は、偏光子の両面にそれぞれ、光硬化性接着剤を介してセルロースアシレートフィルムが重ね合わされる。そして通常は、この状態で両面（偏光子の片面にセルロースアシレートフィルムを重ね合わせた場合は、偏光子側とセルロースアシレートフィルム側、また偏光子の両面にセルロースアシレートフィルムを重ね合わせた場合は、その両面のセルロースアシレートフィルム側）からロール等で挟んで加圧することになる。ロールの材質は、金属やゴム等を用いることが可能である。両面に配置されるロールは、同じ材質であってもよいし、異なる材質であってもよい。

20

【0282】

(硬化工程)

硬化工程では、未硬化の光硬化性接着剤に活性エネルギー線を照射して、エポキシ化合物やオキセタン化合物を含む接着剤層を硬化させる。それにより、光硬化性接着剤を介して重ね合わせた偏光子とセルロースアシレートフィルムとを接着させる。偏光子の片面にセルロースアシレートフィルムを貼合する場合、活性エネルギー線は、偏光子側又はセルロースアシレートフィルム側のいずれから照射してもよい。また、偏光子の両面にセルロースアシレートフィルムを貼合する場合、偏光子の両面にそれぞれ光硬化性接着剤を介してセルロースアシレートフィルムを重ね合わせた状態で、いずれか一方のセルロースアシレートフィルム側から活性エネルギー線を照射し、両面の光硬化性接着剤を同時に硬化させるのが有利である。

30

【0283】

活性エネルギー線としては、可視光線、紫外線、X線、電子線等を用いることができ、取扱いが容易で硬化速度も十分であることから、一般的には、電子線又は紫外線が好ましく用いられる。

40

【0284】

電子線の照射条件は、前記接着剤を硬化しうる条件であれば、任意の適切な条件を採用できる。例えば、電子線照射は、加速電圧が好ましくは5～300kVの範囲内であり、さらに好ましくは10～250kVの範囲内である。加速電圧が5kV未満の場合、電子線が接着剤まで届かず硬化不足となるおそれがあり、加速電圧が300kVを超えると、試料を通る浸透力が強すぎて電子線が跳ね返り、セルロースアシレートフィルムや偏光子にダメージを与えるおそれがある。照射線量としては、5～100kGyの範囲内、さら

50

に好ましくは10～75 kGyの範囲内である。照射線量が5 kGy未満の場合は、接着剤が硬化不足となり、100 kGyを超えると、セルロースアシレートフィルムや偏光子にダメージを与え、機械的強度の低下や黄変を生じ、所定の光学特性を得ることができない。

【0285】

紫外線の照射条件は、前記接着剤を硬化しうる条件であれば、任意の適切な条件を採用できる。紫外線の照射量は積算光量で50～1500 mJ/cm²の範囲内であることが好ましく、100～500 mJ/cm²の範囲内であるのがさらに好ましい。

【0286】

以上のようにして得られた偏光板において、接着剤層の厚さは、特に限定されないが、通常0.01～10 μmの範囲内であり、好ましくは0.5～5 μmの範囲内である。

10

【0287】

<液晶表示装置>

本発明の液晶表示装置は、本発明のセルロースアシレートフィルムを有する偏光板を具備する。具体的には、液晶セルの少なくとも一方に配置された偏光板に、本発明のセルロースアシレートフィルムが含まれ、当該偏光板の液晶セル側のフィルムが、本発明のセルロースアシレートフィルムであることによって、偏光板リワーク性及びリワーク時の耐ヘイズ性が向上する。

【0288】

本発明の液晶表示装置において、液晶セルの一方又は両方の面に、当該偏光板が粘着層を介して貼り合わされていることが好ましい。

20

【0289】

本発明の液晶表示装置の表面側に用いられる偏光板保護フィルムには、防眩層あるいはクリアハードコート層のほか、反射防止層、帯電防止層、防汚層、バックコート層を有することが好ましい。

【0290】

本発明のセルロースアシレートフィルムや偏光板は、STN、TN、OCB、HAN、VA(MVA、PVA)、IPS、OCBなどの各種駆動方式の液晶表示装置に用いることができる。特にVA(MVA、PVA)型液晶表示装置に用いられることが好ましい。特に、30型以上の大画面の液晶表示装置に用いられても、光漏れによる黒表示時の着色を低減し、正面コントラストなど視認性を高めうる。このように、本発明の液晶表示装置は種々の視認性に優れる。

30

【実施例】

【0291】

以下、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。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

【0292】

実施例1

<実施例に用いたセルロースアシレート>

40

セルロースアシレート1：アセチル基置換度（アシル基の総置換度）2.85、重量平均分子量Mw=152000、数平均分子量Mn=90000、Mw/Mn=1.7、Tg=169℃

セルロースアシレート2：アセチル基置換度（アシル基の総置換度）2.45、重量平均分子量Mw=151000、数平均分子量Mn=100000、Mw/Mn=1.5、Tg=168℃

<セルロースアシレートフィルム101の作製>

<インライン添加液の調製>

10質量部のアエロジル972V（日本アエロジル社製、一次粒子の平均径16 nm、見掛け比重90 g/リットル）と、90質量部のメタノールとをディゾルバーで30分間

50

攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散させて、微粒子分散液を得た。

【0293】

得られた微粒子分散液に、88質量部のジクロロメタンを攪拌しながら投入し、ディゾルバーで30分間攪拌混合して、希釈した。得られた溶液をアドバンテック東洋社製ポリプロピレンwindカートリッジフィルターTCW-PPS-1Nで濾過して、微粒子分散希釈液を得た。

【0294】

15質量部のチヌビン928（BASFジャパン社製）と、100質量部のジクロロメタンとを密閉容器に投入し、加熱攪拌して完全に溶解させた後、ろ過した。得られた溶液に、36質量部の前記微粒子分散希釈液を攪拌しながら加えて30分間さらに攪拌した後、6質量部のセルロースアシレート1（アセチル基置換度2.85、 $M_w = 152000$ 、 $M_n = 90000$ 、 $M_w/M_n = 1.7$ ）を攪拌しながら加えて60分間さらに攪拌した。得られた溶液を、日本精練（株）製ファインメットNFで濾過して、インライン添加液を得た。濾材は、公称濾過精度20 μm のものを用了。

【0295】

〈ドーブの調製〉

下記成分を密閉容器に投入し、加熱及び攪拌しながら完全に溶解させた。得られた溶液を安積濾紙（株）製の安積濾紙No. 24で濾過して、主ドーブを得た。

【0296】

（主ドーブの組成）

セルロースアセテート1（アセチル基置換度2.85、アセチル基置換度2.9、 $M_w = 152000$ 、 $M_n = 90000$ 、 $M_w/M_n = 1.7$ ）

100質量部

添加剤1：一般式（FA）で表される化合物（例示化合物FA-8）

8質量部

添加剤2：一般式（FB）で表される化合物（例示化合物FB-15）

7質量部

ジクロロメタン

430質量部

メタノール

40質量部

100質量部の主ドーブと、2.5質量部のインライン添加液とを、インラインミキサー（東レ静止型管内混合機 Hi-Mixer、SWJ）で十分に混合してドーブを得た。

【0297】

得られたドーブを、図1で示すベルト流延装置を用いてステンレスバンド支持体上に、ドーブ温度35℃、幅1.6mの条件で均一に流延させた。ステンレスバンド支持体上で、得られたドーブ膜中の溶剤を、残留溶剤量が100%になるまで蒸発させてウェブを得た後、ステンレスバンド支持体からウェブを剥離した。得られたウェブを、35℃でさらに乾燥させた後、幅1.4mとなるようにスリットした。

【0298】

その後、図1で示す第1延伸装置102によって、MD方向に190℃で2.0倍の延伸倍率で延伸した。その際の延伸開始時のウェブの残留溶媒量は20%であった。

【0299】

次いで、図1で示す第2延伸装置103によって、TD方向に190℃で1.5倍の延伸倍率で延伸した。その際の延伸開始時のウェブの残留溶媒量は5%であった。

【0300】

その後、得られたフィルムを、乾燥装置内を多数のローラーで搬送させながら125℃で15分間乾燥させた後、2.0m幅にスリットし、幅方向両端部に、凸部の高さが10 μm のエンボス部を形成し、幅2.0m、長さ4000m、膜厚30 μm の長尺状のセルロースアシレートフィルムを作製した。

【0301】

＜セルロースアシレートフィルム102～122の作製＞

セルロースアシレートフィルム101の作製において、表2に記載のように、セルロースアシレート種類、MD方向の延伸時の温度及びTD方向の延伸時の温度、及び膜厚を変化させた以外は同様にして、セルロースアシレートフィルム102～122を作製した。

【0302】

＜評価＞

＜弾性率の測定＞

作製したセルロースアシレートフィルムのMD方向及びTD方向の弾性率を以下の方法で測定し、その差の絶対値を求めた。

【0303】

〔弾性率の測定方法〕

弾性率の測定は、セルロースアシレートフィルムの全幅から、MD方向及びTD方向の試料片を切り出して、JIS K 7127に準じて測定した。

【0304】

試料を $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $50 \pm 5\% \text{RH}$ の環境下で、24時間放置した後、各試料のMD方向及びTD方向が、それぞれ長手となるように幅10mm×長さ200mmの短冊状に断裁し、次いで、ミネベア社製のTG-2KN型引っ張り試験器を用いて、チャッキング圧0.25MPa、標線間距離 $100 \pm 10\text{mm}$ で、上記短冊状試料をセットし、引っ張り速度 $100 \pm 10\text{mm/min}$ の速度で引っ張る。

【0305】

そして、得られた引張応力-歪み曲線より、弾性率算出開始点を10N、終了点を30Nとし、その間に引いた接線を外挿し、MD方向及びTD方向の弾性率を求めた。

【0306】

＜破断点伸度の測定＞

作製したセルロースアシレートフィルムのMD方向及びTD方向の破断点伸度を下記方法によって測定した。

【0307】

〔破断点伸度の測定方法〕

セルロースアシレートフィルムを100mm(MD方向)×10mm(TD方向)のサイズに切り取り、サンプルフィルムを得た。このサンプルフィルムを、 $23^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{RH}$ の環境下で24時間調湿した。調湿後のサンプルフィルムを、JIS K 7127に準拠して、オリエンテック社製テンシロンRTC-1225Aを用いて、チャック間距離を50mmとし、MD方向に引っ張り、フィルムの破断点からMD方向の破断点伸度を測定した。また、光学フィルムを10mm(MD方向)×100mm(TD方向)のサイズに切り取り、サンプルフィルムを引っ張る方向をTD方向に変更した以外は同様にしてTD方向の破断点伸度を測定した。破断点伸度の測定は、 $23^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{RH}$ 下、引張速度50mm/分の条件で行った。

【0308】

＜リワーク性の評価＞

作製したセルロースアシレートフィルムを用いて、偏光板を作製し、以下のリワーク性の評価を行った。

【0309】

〔偏光板の作製〕

(1) 偏光子の調製

厚さ30μmのポリビニルアルコールフィルムを、 35°C の水で膨潤させた。得られたフィルムを、ヨウ素0.075g、ヨウ化カリウム5g及び水100gからなる水溶液に60秒間浸漬し、さらにヨウ化カリウム3g、ホウ酸7.5g及び水100gからなる 45°C の水溶液に浸漬した。得られたフィルムを、延伸温度 55°C 、延伸倍率5倍の条件でMD方向に一軸延伸した。この一軸延伸フィルムを、水洗した後、乾燥させて、厚さ10μmの偏光子を得た。

10

20

30

40

50

【0310】

(2) 光硬化性接着剤の調製

下記成分を混合した後、脱泡して、光硬化性接着剤を調製した。なお、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートは、50%プロピレンカーボネート溶液として配合し、下記にはトリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートの固形分量を表示した。

【0311】

(光硬化性接着剤の組成)

3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート 45 質量部 10

エポリドGT-301 (ダイセル化学社製の脂環式エポキシ樹脂) 40 質量部

1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル 15 質量部

トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート 2.3 質量部

9, 10-ジブトキシアントラセン 0.1 質量部

1, 4-ジエトキシナフタレン 2.0 質量部

(3) 偏光板の作製

上記作製したセルロースアシレートフィルム上に、上記調製した光硬化性接着剤を、マイクログラビアコーターを用いて乾燥厚みが5 μ mになるように塗布して、光硬化性接着剤層を形成した。塗布は、グラビアローラー#300、回転速度140%/ライン速の条件で行った。 20

【0312】

同様に、保護フィルムとしてコニカミノルタタックKC4UY (コニカミノル(株)製) 上に、上記調製した光硬化性接着剤を、乾燥厚み5 μ mとなるように塗布して光硬化性接着剤層を形成した。

【0313】

上記作製した偏光子の一方の面に、光硬化性接着剤層が形成されたアシレートフィルムを配置し、他方の面に、光硬化性接着剤層が形成された保護フィルムを配置して、アシレートフィルム/光硬化性接着剤層/偏光子/光硬化性接着剤層/保護フィルムの積層物を 30
得た。得られた積層物を、ローラー機で長尺方向を合わせるようにして、ロールトゥーロールで貼り合わせた。

【0314】

貼り合わせた積層物の両面側から、電子線を照射して、光硬化性接着剤層を硬化させて偏光板201を得た。ライン速度は20m/min、加速電圧は250kV、照射線量は20kGyとした。

【0315】

以上のようにして、セルロースアシレートフィルム101~122を用いた偏光板101~122を作製した。

【0316】

〔リワーク性の評価〕

偏光板101~122について、それぞれ100mm×100mmの大きさにカットして、基材レス両面テープLUCIACS CS9621T (日東電工(株)製)を用いてガラス板に貼着された。23℃・55%で24時間エージングを行った後、偏光板を、手でガラス板より剥がして、その時のフィルムの状態を下記のように評価した。

【0317】

◎ : フィルムが千切れずにきれいに剥がせる

○ : フィルムが時々千切れるがきれいに剥がせる

○△ : フィルムが時々千切れるがなんとか剥がせる

△ : フィルムが時々千切れ、なんとか剥がせるが、剥がした箇所にヘイズ状の白むら 50

が出る

× : フィルムがすぐ千切れてしまい、剥がすことができない

【表 2】

セルロース アシレート フィルム No.	セルロース アシレート	MD延伸		TD延伸		弾性率(GPa)			破断点伸度(%)		膜厚 (μm)	リワーク 性	備考
		延伸倍率 (倍)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	延伸倍率 (倍)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	MD方向	TD方向	(MD-TD) 差の 絶対値	MD方向	TD方向			
101	1	2.0	190	1.5	190	4.1	2.2	1.9	7	13	30	×	比較例
102	1	2.0	190	1.5	180	4.0	3.1	0.9	8	9	30	○	本発明
103	1	2.0	190	1.5	170	3.9	4.2	0.3	8	8	30	◎	本発明
104	1	2.0	190	1.5	170	1.3	1.9	0.6	4	3	5	×	比較例
105	1	2.0	190	1.5	170	3.1	3.3	0.2	3	4	10	○	本発明
106	1	2.0	190	1.5	170	4.8	5.2	0.4	7	8	35	◎	本発明
107	1	2.0	190	1.5	160	4.2	5.1	0.9	7	7	30	◎	本発明
108	1	2.0	190	1.5	150	4.0	5.8	1.8	6	6	30	○	本発明
109	1	2.0	210	1.5	170	2.2	4.2	2.0	15	8	30	×	比較例
110	1	2.0	200	1.5	170	3.1	3.9	0.8	10	7	30	○	本発明
111	1	2.0	180	1.5	170	4.9	4.0	0.9	5	8	30	◎	本発明
112	1	2.0	170	1.5	170	5.8	4.1	1.7	4	8	30	○	本発明
113	1	2.0	180	1.5	160	5.1	4.8	0.3	6	7	30	◎	本発明
114	1	2.0	180	1.5	180	5.0	3.2	1.8	5	8	30	○	本発明
115	1	2.0	200	1.5	160	3.2	4.9	1.7	10	7	30	○	本発明
116	1	2.0	210	1.5	160	2.9	5.0	2.1	12	6	30	×	比較例
117	1	2.0	210	1.5	150	2.8	5.3	2.5	13	4	30	×	比較例
118	1	2.0	210	1.5	190	2.1	2.2	0.1	12	13	30	×	比較例
119	1	2.0	170	1.5	150	5.6	5.8	0.2	4	5	30	○	本発明
120	2	2.0	170	1.5	150	4.2	4.4	0.2	5	4	30	◎	本発明
121	2	2.0	180	1.5	150	3.3	4.1	0.8	6	5	30	○	本発明
122	2	2.0	170	1.5	160	4.3	3.7	0.6	5	5	30	○	本発明

【0318】

表 2 の結果より、本発明に係る MD 方向及び TD 方向の弾性率、当該弾性率の差の絶対値及び膜厚を満たす本発明のセルロースアシレートフィルムは、偏光板のリワーク性に優

10

20

30

40

50

れていることが分かった。

【0319】

また、MD方向及びTD方向の破断点伸度が、好ましい範囲にある本発明のセルロースアシレートフィルムはリワーク性がより優れている結果であった。

【0320】

本発明のセルロースアシレートフィルムに対して、弾性率の低い比較例のセルロースアシレートフィルム101、110及び118、膜厚が本発明の範囲外であるセルロースアシレートフィルム104、MD方向の弾性率とTD方向の弾性率の差の絶対値が本発明の範囲外であるセルロースアシレートフィルム116及び117は、いずれもリワーク性に劣る結果であった。

10

【0321】

実施例2

実施例1のセルロースアシレートフィルム103の作製において、表3記載のようにMD方向の延伸倍率と延伸温度、TD方向の延伸倍率と延伸温度を変化させた以外は同様にして、セルロースアシレートフィルム201～214を作製した。

【0322】

作製したセルロースアシレートフィルム201～214を用いて、実施例1で行った弾性率の測定及びリワーク性の評価に加えて、下記延伸応力の測定を行った。

【0323】

〈延伸応力の測定〉

20

作製したセルロースアシレートフィルムのMD方向及びTD方向の延伸応力を下記測定で求めた。当該MD方向の延伸は第1の延伸工程であり、及び当該TD方向の延伸が第2の延伸工程である。

【0324】

〔延伸応力の測定方法〕

テンシロン試験機（ORIENTEC社製、RTC-1225A）を用いて、以下のような測定を行った。

【0325】

セルロースアシレートフィルムを120mm（MD：長手方向）×10mm（TD：幅手方向）で切り出し、所定の温度に保持した恒温槽の中でチャック長50mmで50mm/minの速度でフィルムをMD方向に引っ張り、そのときの引っ張り荷重を、フィルム断面積（すなわち、フィルム幅×膜厚）で割ることでMD方向の延伸応力を求めた。同様に、10mm（MD：長手方向）×120mm（TD：幅手方向）で切り出し、フィルムをTD方向に引っ張り、TD方向の延伸応力を求めた。

30

【0326】

セルロースアシレートフィルム201～214の構成、上記MD方向及びTD方向の弾性率、延伸応力及びリワーク性の評価結果を表3に示す。

【0327】

【表 3】

セルロース アシレート フィルム No.	MD延伸			TD延伸			延伸倍率 の積	弾性率 (GPa)			リワーク 性	備考
	延伸倍率 (倍)	温度 (°C)	延伸応力 (MPa)	延伸倍率 (倍)	温度 (°C)	延伸応力 (MPa)		MD方向	TD方向	(MD-TD) 差の 絶対値		
201	2.0	190	8	2.0	170	6	4.0	4.5	4.5	0	◎	本発明
202	2.0	210	1.5	2.0	170	5	4.0	3.1	4.1	1.0	○	本発明
203	2.0	190	7	2.0	190	0.2	4.0	4.4	3.2	1.2	○△	本発明
204	2.0	170	11	2.0	170	5	4.0	5.3	4.1	1.2	○	本発明
205	2.0	190	8	1.5	170	4	3.0	3.9	4.2	0.3	◎	本発明
206	2.0	170	11	1.5	180	1.5	3.0	5.8	4.1	1.7	○△	本発明
207	1.5	190	6	1.5	170	4	2.25	4.1	4.0	0.1	◎	本発明
208	1.5	210	1	1.5	170	4	2.25	3.1	4.2	1.1	○△	本発明
209	1.5	190	5.5	1.5	190	0.3	2.25	4.6	3.2	1.4	○△	本発明
210	1.5	170	8.5	1.5	180	1.5	2.25	4.4	4.5	0.1	◎	本発明
211	1.5	190	6	1.2	170	0.5	1.8	5.2	3.2	2.0	○△	参考例
212	1.5	190	6	2.2	170	7.5	3.3	3.6	5.4	1.8	○	本発明
213	2.0	190	8	1.2	170	1	2.4	4.6	3.0	1.6	○△	本発明
214	2.0	190	8	2.2	170	7.5	4.4	4.5	5.2	0.7	◎	本発明

【0328】

表3の結果より、本発明に係るMD方向及びTD方向の弾性率、当該弾性率の差の絶対値を満たす本発明のセルロースアシレートフィルムは、偏光板のリワーク性に優れていることが明らかである。

【0329】

10

20

30

40

50

また、延伸応力、延伸倍率の積、MD方向及びTD方向の弾性率の差の絶対値等が好ましい範囲にあるセルロースアシレートフィルムは、リワーク性がより優れていた。

【0330】

実施例3

実施例1のセルロースアシレートフィルム103の作製において、表4記載のように第1の延伸工程であるMD方向の延伸倍率、延伸温度及び延伸開始時の残留溶媒量、及び第2の延伸工程であるTD方向の延伸倍率、延伸温度及び延伸開始時の残留溶媒量を変化させた以外は同様にして、セルロースアシレートフィルム301～311を作製した。延伸開始時の残留溶媒量は、前工程で乾燥温度条件を調整して変化させた。

【0331】

10

同様にして、第1の延伸工程をTD方向の延伸にし、第2の延伸工程をMD方向の延伸にしたセルロースアシレートフィルム312～316を作製した。

【0332】

作製したセルロースアシレートフィルム301～316を用いて、実施例1で行った弾性率の測定及びリワーク性の評価に加えて、実施例3で行った延伸応力の測定を行った。

【0333】

なお、ウェブの残留溶媒量は下記式で求めた。

【0334】

残留溶媒量(%) = { (ウェブの加熱処理前質量 - ウェブの加熱処理後質量) / (ウェブの加熱処理後質量) } × 100

20

なお、残留溶媒量を測定する際の加熱処理とは、115℃で1時間の加熱処理を行った。

【0335】

セルロースアシレートフィルム301～316の構成、上記MD方向及びTD方向の弾性率、延伸応力及びリワーク性の評価結果を表4に示す。

【0336】

【表 4】

セルロース アシレート フィルム No.	延伸方向		MD延伸				TD延伸				弾性率 (GPa)			リワーク 性	備考
	第1の 延伸工程	第2の 延伸工程	延伸 倍率 (倍)	温度 (°C)	残留 溶媒量 (質量%)	延伸 応力 (MPa)	延伸 倍率 (倍)	温度 (°C)	残留 溶媒量 (質量%)	延伸 応力 (MPa)	MD 方向	TD 方向	(MD-TD) 差の 絶対値		
301	MD	TD	2.0	190	20	8	1.5	170	5	4	3.9	4.2	0.3	◎	本発明
302	MD	TD	2.0	170	25	8	1.5	170	5	4	4.0	4.0	0	◎	本発明
303	MD	TD	2.0	210	10	8	1.5	170	5	4	3.3	4.0	0.7	○	本発明
304	MD	TD	2.0	190	20	8	1.5	165	8	4	4.0	4.0	0	◎	本発明
305	MD	TD	2.0	190	20	8	1.5	175	3	4	4.0	4.0	0	◎	本発明
306	MD	TD	2.0	190	20	8	1.5	170	2	8	4.0	4.5	0.5	◎	本発明
307	MD	TD	2.0	170	25	8	1.5	165	5	8	4.0	4.5	0.5	○	本発明
308	MD	TD	2.0	190	25	5	1.5	170	5	4	3.0	4.0	1.0	○	本発明
309	MD	TD	2.0	210	20	5	1.5	170	5	4	3.0	4.0	1.0	○	本発明
310	MD	TD	2.0	190	25	5	1.5	165	5	8	3.0	4.5	1.5	○△	本発明
311	MD	TD	2.0	210	20	5	1.5	170	2	8	3.0	4.5	1.5	○△	本発明
312	TD	MD	2.0	170	5	5	1.5	190	20	7	4.0	4.0	0	◎	本発明
313	TD	MD	2.0	170	5	5	1.5	170	25	7	4.0	4.0	0	○	本発明
314	TD	MD	2.0	170	5	5	1.5	190	25	4	4.0	3.5	0.5	○	本発明
315	TD	MD	2.0	170	2	7	1.5	190	20	7	5.0	4.0	1.0	◎	本発明
316	TD	MD	2.0	170	2	7	1.5	190	25	4	5.0	3.5	1.5	○	本発明

【0337】

表4の結果より、本発明に係るMD方向及びTD方向の弾性率、当該弾性率の差の絶対値を満たす本発明のセルロースアシレートフィルムは、偏光板のリワーク性に優れていることが明らかである。

【0338】

また、延伸温度、延伸開始時の残留溶媒量、弾性率、及び弾性率の差の絶対値等が好ましい範囲にあるセルロースアシレートフィルムは、リワーク性がより優れていた。

【産業上の利用の可能性】

【0339】

本発明の薄膜化されたセルロースアシレートフィルムは、光硬化性接着剤を使用して偏光子と貼合して偏光板を作製し、当該偏光板を液晶セルに貼着された液晶パネルからリワークする際に、破断等の故障の発生や、ヘイズ値の上昇が起こりにくいことから、偏光板及び液晶表示装置の部材として好適に使用できる。

【符号の説明】

10

【0340】

1 セルロースアシレートフィルムの製造装置

2 ドープ（樹脂溶液）

3 ウェブ（流延膜）

4 剥離ローラー

5 セルロースアシレートフィルム

101 流延装置

101a 金属支持体（無端ベルト）

101b ダイ

101c 加熱装置

20

101d 第1加熱風供給装置

101e 第2加熱風供給装置

101f 排気口

102 第1延伸装置

102d 延伸装置

103 第2延伸装置

103d 延伸装置

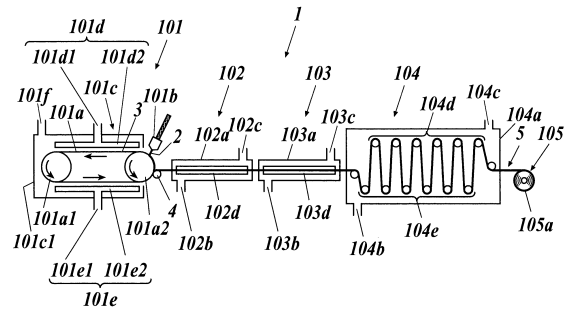
104 乾燥装置

105 巻取装置

105a 巻き取られたロール状のセルロースアシレートフィルム

30

【図 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-326244 (JP, A)
特開2010-001383 (JP, A)
国際公開第2012/165361 (WO, A1)
国際公開第2012/176614 (WO, A1)
国際公開第2011/114764 (WO, A1)
国際公開第2011/136014 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B	5/30
C08J	5/18
G02F	1/1335