

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 10 月 31 日(31.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/162018 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) *C08L 5/00* (2006.01)
C08K 5/3475 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)
C08K 5/521 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
C08L 1/12 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062459
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 26 日(26.04.2013)
- (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 2012-104200 2012 年 4 月 27 日(27.04.2012) JP
特願 2012-158063 2012 年 7 月 13 日(13.07.2012) JP
特願 2013-092986 2013 年 4 月 25 日(25.04.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 久門 義明(HISAKADO Yoshiaki); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 名倉 正人(NAGURA Masato); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号

虎ノ門イーストビルディング 9 階 航栄特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2013/162018 A1

(54) Title: CELLULOSE ACYLATE FILM, POLARIZING PLATE, METHOD FOR PRODUCING POLARIZING PLATE, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: セルロースアシレートフィルム、偏光板、偏光板の製造方法、及び液晶表示装置

(57) Abstract: To provide a cellulose acylate film, which does not contain a halogen element, which has excellent water vapor permeability and wet heat durability in cases where the cellulose acylate film is bonded with a polarizer and formed into a polarizing plate, and which does not undergo whitening during the saponification process even if the cellulose acylate film is thinned. A cellulose acylate film, which contains a plasticizer and two or more kinds of ultraviolet absorbers containing no halogen element and having a specific structure, and which has a water vapor permeability of 1,000-1,700 g/m²·day at 40°C at a relative humidity of 90%.

(57) 要約: ハロゲン元素を含有せず、透湿度、及び偏光子と貼り合わせて偏光板とした際の湿熱耐久性に優れ、薄膜化してもケン化工程でフィルムが白化しないセルロースアシレートフィルムを提供すること。可塑剤と、ハロゲン元素を含有しない、2 種類以上の特定の構造の紫外線吸収剤とを含有し、40°C、相対湿度 90% での透湿度が 1000 g/m²・日～1700 g/m²・日である、セルロースアシレートフィルム。

明 細 書

発明の名称：

セルロースアシレートフィルム、偏光板、偏光板の製造方法、及び液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、セルロースアシレートフィルム、偏光板、偏光板の製造方法、及び液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置（ＬＣＤ）は紫外線が含まれた環境下で使用されるため、紫外線による偏光子、液晶セルの性能劣化が懸念される。そこでＬＣＤに用いられる光学フィルムに、紫外線吸収剤を含有させ、紫外線による偏光子、液晶セルの性能劣化を抑制している。最大吸収波長を効率的に長波化できるため、ハロゲン元素を含む紫外線吸収剤が主に用いられてきた。

近年、環境配慮設計に連動し、ハロゲン元素を含有しない（ハロゲンフリー）紫外線吸収剤を含む光学フィルムの実現が求められてきている。

例えば、特許文献１には、ハロゲン元素を含有しない紫外線吸収剤を含むセルロースアシレートフィルムが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：日本国特開２０１１－１７３９６４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ハロゲンフリーの紫外線吸収剤を用い所望の紫外線吸収能を付与するためには、光学フィルム中の紫外線吸収剤添加量を増やす必要がある。

本発明者らが、ハロゲンフリーの紫外線吸収剤の含有量を増やしたセルロースアシレートフィルムを作製し、これにより偏光板を作製したところ、ケ

ン化工程で紫外線吸収剤がブリードアウトを起こし、フィルム白化が起こることが判明した。白化によりフィルム厚み当たりのヘイズ値が上昇し、表示性能の劣化、外観が著しく悪化することがわかった。

[0005] また、近年、液晶テレビ、及びタブレット型PCや携帯電話などの中小型液晶ディスプレイの薄型化にともない、偏光板保護フィルム等の液晶表示装置に用いられる光学部材の薄膜化も要求されている。

薄膜化によりフィルムの透湿度が上昇し、偏光板の湿熱耐久性が低下してしまう。透湿度を下げすぎると偏光板加工時の水分乾燥速度が遅くなり、偏光板の生産性が低下するため、ある範囲の透湿度範囲に設計する必要がある。検討の結果、フィルムの透湿度を $1000 \sim 1700 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ とすることにより、偏光板の湿熱耐久性と偏光板の生産性を両立できることがわかった。

環境配慮設計に対応した上で、薄膜化が可能であり、実用的な紫外線吸収能、偏光子の湿熱耐久性を有する光学フィルムを実現する必要性があった。

[0006] そこで、本発明は、ハロゲン元素を含有せず、透湿度、及び偏光子と貼り合わせて偏光板とした際の湿熱耐久性、生産性に優れ、薄膜化してもケン化工程でフィルムが白化しないセルロースアシレートフィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 鋭意検討を重ねた結果、ハロゲン元素を含まない2種以上の紫外線吸収剤であり、少なくとも1種の芳香族環を2個有する紫外線吸収剤と、少なくとも1種の芳香族環を3個有する紫外線吸収剤を併用することにより所望の紫外線吸収能を実現しつつ、ケン化処理によっても表面にブリードアウトを抑制できることを見出した。これは、上記組み合わせにより、セルロースアシレートと紫外線吸収剤の相溶性を高くできるためと推定している。

更に、セルロースアシレートフィルムの透湿度を $1000 \sim 1700 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ に制御することで、湿熱処理時の偏光子性能変化を許容範囲に抑えつつ、偏光板加工時の水分乾燥を促進し偏光板作製の生産性を向上させること

ができた。

また可塑剤を含有させることで透湿度を制御することができる。これは、可塑剤がセルロースアシレート分子が持つ自由体積部分を充填する、セルロースアシレート分子が持つ水結合サイトを遮蔽する効果によるためと推定している。

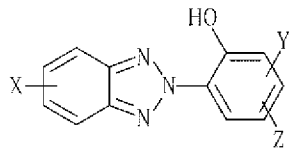
即ち、本発明は下記的手段により達成することができる。

[0008] [1]

可塑剤と、2種類以上の下記一般式(1)で表される紫外線吸収剤とを含有し、

40℃、相対湿度90%での透湿度が1000g/m²・日～1700g/m²・日である、セルロースアシレートフィルム。一般式(1)

[0009] [化1]



[0010] 一般式(1)中、Xは水素原子、アルキル基、アルコキシル基、水酸基、アミノ基又はアミド基である。これらは可能であれば更に置換基を有していてもよい。

上記紫外線吸収剤の少なくとも1種は、上記一般式(1)におけるY及びZがそれぞれ独立にアルキル基であり、Y及びZが表すアルキル基が置換基として芳香環を含有せず、

上記紫外線吸収剤の少なくとも1種は、上記一般式(1)におけるY及びZがそれぞれ独立にアルキル基であり、Y及びZが表すアルキル基が置換基として1個の芳香環を有する。

[2]

膜厚が15μm～40μmである[1]に記載のセルロースアシレートフィルム。

[3]

上記可塑剤として、トリフェニルホスフェートとビフェニルホスフェートとの混合物を含有する、〔１〕又は〔２〕に記載のセルロースアシレートフィルム。

〔４〕

ジカルボン酸とジオールからなる繰返し単位を有し、数平均分子量が７００～１００００である可塑剤を含有する、〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載のセルロースアシレートフィルム。

〔５〕

炭素数２～１２の脂肪族ジオール、炭素数４～２０のアルキルエーテルジオール、炭素数６～２０の芳香族環含有ジオールから選ばれた少なくとも１種のジオールと、少なくとも１種の炭素数８～２０の芳香族ジカルボン酸からなる可塑剤を含有する、〔４〕に記載のセルロースアシレートフィルム。

〔６〕

上記可塑剤として、糖エステル化合物を含有する、〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載のセルロースアシレートフィルム。

〔７〕

レターデーション上昇剤を含有する、〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載のセルロースアシレートフィルム。

〔８〕

〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載のセルロースアシレートフィルムを少なくとも１枚含む偏光板。

〔９〕

〔８〕に記載の偏光板を少なくとも１枚含む液晶表示装置。

〔１０〕

〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載のセルロースアシレートフィルムを少なくとも１枚と偏光子とを貼り合わせる工程を含む、偏光板の製造方法。

発明の効果

〔００１１〕 本発明によれば、ハロゲン元素を含有せず、薄膜化してもケン化工程でフ

ィルムが白化しないセルロースアシレートフィルムを提供することができる。

また、本発明のセルロースアシレートフィルムは、前記特性に加えて、透湿度及び湿熱耐久性にも優れ、優れた偏光板保護フィルムとして使用が期待される。

更に、本発明のセルロースアシレートフィルムを用いた、薄型の偏光板及び液晶表示装置を提供することもできる。特に、セルロースアシレートフィルムのレターデーションを調整することで、視野角及びコントラストに優れた液晶表示装置を提供することもできる。

発明を実施するための形態

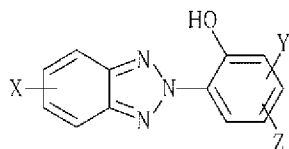
[0012] 以下、本発明を詳細に説明する。なお、本明細書において、数値が物性値、特性値等を表す場合に、「(数値1)～(数値2)」及び「(数値1)乃至(数値2)」という記載は「(数値1)以上(数値2)以下」の意味を表す。

[0013] 本発明のセルロースアシレートフィルムは、可塑剤と、2種類以上の下記一般式(1)で表される紫外線吸収剤とを含有し、

40℃、相対湿度90%での透湿度が1000g/m²・日～1700g/m²・日である。

一般式(1)

[0014] [化2]



[0015] 一般式(1)中、Xは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基又はアミド基である。これらは可能であれば更に置換基を有していてもよい。

前記紫外線吸収剤の少なくとも1種は、前記一般式(1)におけるY及びZがそれぞれ独立にアルキル基であり、Y及びZが表すアルキル基が置換基

として芳香環を含有せず、

前記紫外線吸収剤の少なくとも１種は、前記一般式（１）におけるＹ及びＺがそれぞれ独立にアルキル基であり、Ｙ及びＺが表すアルキル基が置換基として１個の芳香環を有する。

[0016] [セルロースアシレート]

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含有する。

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含み、セルロースアシレート含有率が７０～９５質量％であることが好ましく、７５～９５質量％であることがより好ましく、８０～９３質量％であることが更に好ましく、このことにより、偏光板加工性に優れた光学フィルムを製造することができる。

本発明のセルロースアシレートフィルムに用いられるセルロースアシレートは、原料のセルロースと酸とのエステルであり、炭素数２～２２程度のカルボン酸エステルであることが好ましく、炭素数６以下の低級脂肪酸エステルであることがより好ましい。本発明のセルロースアシレートにおいて、セルロースの水酸基に置換する酢酸及び／又は炭素原子数３～２２の脂肪酸の置換度の測定方法としては、ＡＳＴＭのＤ－８１７－９１に準じた方法や、ＮＭＲ法を挙げることができる。そして、炭素数２～２２程度のセルロースアシレートである場合には、繰り返し単位を有する縮合物を用い、特に炭素数２のセルロースアセテートである場合には、これに加え、繰り返し単位を有する付加物も好ましく用いることによって液晶表示装置の光ムラを改善することができる。

本発明に用いられるセルロースアシレートの原料のセルロースとしては、綿花リントや木材パルプ（広葉樹パルプ、針葉樹パルプ）などがあり、何れの原料セルロースから得られるセルロースアシレートでも使用でき、場合により混合して使用してもよい。これらの原料セルロースについての詳細な記載は、例えばプラスチック材料講座（１７）繊維素系樹脂（丸澤、宇田著、

日刊工業新聞社、1970年発行)や発明協会公開技報2001-1745(7頁～8頁)に記載のセルロースを用いることができ、本発明のセルロースアシレートフィルムに対しては特に限定されるものではない。

[0017] 本発明のセルロースアシレートにおいて、セルロースの水酸基への置換度については特に限定されないが、偏光板保護フィルム、光学フィルムの用途に用いる場合、フィルムに適度な透湿性や吸湿性を付与するため、セルロースの水酸基へのアシル置換度が2.00～3.00であることが好ましい。更には置換度が2.30～2.98であることが好ましく、2.70～2.96であることがより好ましく、2.80～2.94であることが更に好ましい。

[0018] セルロースの水酸基に置換する酢酸及び／又は炭素原子数3～22の脂肪酸のうち、炭素数2～22のアシル基としては、脂肪族基でも芳香族基でもよく特に限定されず、単一でも二種類以上の混合物でもよい。それらは、例えばセルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニルカルボニルエステルあるいは芳香族カルボニルエステル、芳香族アルキルカルボニルエステルなどであり、それぞれ更に置換された基を有していてもよい。これらの好ましいアシル基としては、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、ヘプタノイル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、トリデカノイル、テトラデカノイル、ヘキサデカノイル、オクタデカノイル、i s o -ブタノイル、t -ブタノイル、シクロヘキサンカルボニル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、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、プロピオニル、ブタノイル、ドデカノイル、オクタデカノイル、t -ブタノイル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイルなどが好ましく、アセチル、プロピオニル、ブタノイルがより好ましい。

[0019] これらの中でも、合成の容易さ、コスト、置換基分布の制御のしやすさなどの観点から、アセチル基、アセチル基とプロピル基の混合エステルが好ましく、アセチル基が特に好ましい。

[0020] 本発明で好ましく用いられるセルロースアシレートの重合度は、粘度平均重合度で180～700であり、セルロースアセテートにおいては、180～550がより好ましく、180～400が更に好ましく、180～350が特に好ましい。重合度が高すぎるとセルロースアシレートのドープ溶液の粘度が高くなり、流延によりフィルム作製が困難になる傾向がある。重合度が低すぎると作製したフィルムの強度が低下してしまう傾向がある。平均重合度は、宇田らの極限粘度法（宇田和夫、斉藤秀夫、繊維学会誌、第18巻第1号、105～120頁、1962年）により測定できる。特開平9-95538に詳細に記載されている。

[0021] また、本発明で好ましく用いられるセルロースアシレートの分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって評価され、その多分散性指数 M_w/M_n （ M_w は質量平均分子量、 M_n は数平均分子量）が小さく、分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な M_w/M_n の値としては、1.0～4.0であることが好ましく、2.0～3.5であることが更に好ましく、2.3～3.4であることが最も好ましい。

[0022] 低分子成分が除去されると、平均分子量（重合度）が高くなるが、粘度は通常のセルロースアシレートよりも低くなるため有用である。低分子成分の少ないセルロースアシレートは、通常の方法で合成したセルロースアシレートから低分子成分を除去することにより得ることができる。低分子成分の除去は、セルロースアシレートを適当な有機溶媒で洗浄することにより実施できる。なお、低分子成分の少ないセルロースアシレートを製造する場合、酢化反応における硫酸触媒量を、セルロース100質量部に対して0.5～25質量部に調整することが好ましい。硫酸触媒の量を上記範囲にすると、分子量分布の点でも好ましい（分子量分布が狭い）セルロースアシレートを合成することができる。本発明のセルロースアシレートフィルムの製造時に使用される際には、セルロースアシレートの含水率は2質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは1質量%以下であり、特に好ましくは0.7質量%以下である。一般に、セルロースアシレートは、水を含含有しており、そ

の含水率は2.5～5質量%が知られている。本発明で上記のようなセルロースアシレートの含水率にするためには、乾燥することが必要であり、その方法は目的とする含水率になれば特に限定されない。本発明のこれらのセルロースアシレートに関しては、その原料綿や合成方法は発明協会公開技報（公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）にて7頁～12頁に詳細に記載されている。

[0023] 本発明では、セルロースアシレートは置換基、置換度、重合度、分子量分布などの観点で、単一あるいは異なる二種類以上のセルロースアシレートを混合して用いることができる。

[0024] [紫外線吸収剤]

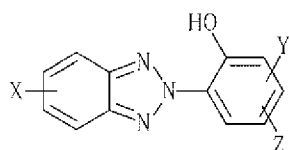
本発明で用いられる紫外線吸収剤について説明する。

本発明のセルロースアシレートフィルムは、2種類以上の紫外線吸収剤を含有する。特に2種類の紫外線吸収剤を含有することが好ましい。

前記2種類以上の紫外線吸収剤は、ハロゲン元素を含有しない化合物であり、下記一般式（1）で表される。

一般式（1）

[0025] [化3]



[0026] 一般式（1）中、Xは水素原子、アルキル基、アルコキシル基、水酸基、アミノ基又はアミド基である。これらは可能であれば更に置換基を有していてもよい。

前記紫外線吸収剤の少なくとも1種は、前記一般式（1）におけるY及びZがそれぞれ独立にアルキル基であり、Y及びZが表すアルキル基が置換基として芳香環を含有せず、

前記紫外線吸収剤の少なくとも1種は、前記一般式（1）におけるY及びZがそれぞれ独立にアルキル基であり、Y及びZが表すアルキル基が置換基

として1個の芳香環を有する。

[0027] Xは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又は水酸基が好ましい。

Xが有していてもよい置換基としては、ハロゲン元素は含まない。

[0028] 一般式(1)において、Xは水素原子、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルコキシ基を表すことが好ましく、水素原子がより好ましい。

[0029] 炭素数1～5のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基などを挙げることができる。

[0030] 炭素数1～5のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基などを挙げることができる。

[0031] 前記紫外線吸収剤の少なくとも1種は、前記一般式(1)におけるY及びZがそれぞれ独立にアルキル基であり、Y及びZが表すアルキル基が置換基として芳香環を含有せず、

前記紫外線吸収剤の少なくとも1種は、前記一般式(1)におけるY及びZがそれぞれ独立にアルキル基であり、Y及びZが表すアルキル基が置換基として1個の芳香環を有する。

一般式(1)におけるY及びZがそれぞれ独立にアルキル基であり、Y及びZが表すアルキル基が置換基として芳香環を含有しない紫外線吸収剤と、一般式(1)におけるY及びZがそれぞれ独立にアルキル基であり、Y及びZが表すアルキル基が置換基として1個の芳香環を有する紫外線吸収剤とを併用することで、ケン化処理時の白化現象が抑制できるという効果が得られる。芳香環としてはベンゼン環が好ましい。

[0032] Y及びZは、各々、炭素数2～20の置換又は無置換のアルキル基を表すことが好ましい。

[0033] 炭素数2～20の置換、無置換のアルキル基とは、直鎖であっても、分岐

であっても良い。炭素数2～20の置換、無置換のアルキル基としては、例えばエチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*tert*-オクチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、ブトキシエチル基等が挙げられる。

Y及びZが有してもよい置換基としては、ハロゲン元素は含まない。

[0034] 一般式(1)におけるY及びZがそれぞれ独立にアルキル基であり、Y及びZが表すアルキル基が置換基として芳香環を含有しない紫外線吸収剤と、一般式(1)におけるY及びZがそれぞれ独立にアルキル基であり、Y及びZが表すアルキル基が置換基として1個の芳香環を有する紫外線吸収剤との含有比は、95:5～10:90が好ましく、80:20～50:50がより好ましい。

[0035] 分光透過率の観点から、紫外線吸収剤の合計の添加量は、セルロースアシレート100質量部に対して、0.5質量部以上10質量部以下が好ましく、1質量部以上5質量部以下がより好ましい。

[0036] [可塑剤]

本発明のセルロースアシレートフィルムは、可塑剤を少なくとも1種含む。

可塑剤は、ポリマー鎖の凝集を抑制し、ヘイズや脆性の観点での性質を改善するのに寄与する。

また、可塑剤によってセルロースアシレートのフリーボリュームを埋めること、及びセルロースアシレートの水結合サイトをつぶすことで透湿度が低減されるものと考えられる。

可塑剤の含有量は、フィルム粘弾性の観点から、セルロースアシレート100質量部に対して、5質量部以上25質量部以下が好ましく、6質量部以上20質量部以下がより好ましい。

[0037] 前記可塑剤として、従来よりセルロースアシレートフィルムに用いられている種々の可塑剤を用いることができる。中でも、トリフェニルホスフェートとビフェニルジフェニルホスフェートとの混合物であることが好ましい。

[0038] [高分子量可塑剤]

可塑剤としては、高分子量可塑剤を用いてもよい。

本発明に用いられる高分子量可塑剤は、分子量が700～10000であって繰り返し単位を有することを特徴とする。ここで、高分子量可塑剤の分子量とは、平均分子量であり分子量の異なる混合物からなるものである。溶液流延において、可塑剤は溶媒の揮発速度を速めかつ残留溶媒量を低減するために必須な素材である。また、溶融製膜法によるポリマーフィルムにおいても、可塑剤は着色や膜強度劣化を防止するために有用な素材である。更に、本発明のポリマーフィルムに該高分子量可塑剤を添加することは、機械的性質向上、柔軟性付与、耐吸水性付与、水分透過率低減等のフィルム改質の観点で、有用な効果を示すものである。また本発明においては、後述する実施例で示すように、製造工程でのハンドリング特性の改良に、非常に有効である。

[0039] ここで、本発明における高分子量可塑剤は、その化合物中に繰り返し単位部分を有することを特徴とする。本発明の高分子可塑剤は、その数平均分子量が600～10000であるが、好ましくは数平均分子量600～8000であり、更に好ましくは数平均分子量700～5000であり、特に好ましくは数平均分子量700～3500である。

[0040] また、本発明の高分子量可塑剤は使用する環境温度あるいは湿度下で、液体であっても固体であっても良い。製膜方法によりその融点は区分され、溶液製膜の場合は、好ましくは融点が-100℃～150℃であり、更に好ましくは融点が-100℃～70℃であり、特に好ましくは融点が-100℃～50℃であることが好ましい。これに対して溶融製膜の場合は、好ましくは融点が-100℃～200℃であり、更に好ましくは融点が-100℃～170℃であり、特に好ましくは融点が-100℃～150℃である。

[0041] また、その色味は少ないほど良好であり特に無色であることが好ましい。熱的にはより高温において安定であることが好ましく、分解開始温度が150℃以上、更に200℃以上が好ましい。添加量は光学物性・機械物性に悪

影響がなければ良く、その配合量は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択され、本発明のポリマーフィルムにおける高分子量可塑剤の含有量は、ポリマー量に対して好ましくは1～50質量%、より好ましくは2～40質量%である。特に5～30質量%が好ましい。

以下、本発明に用いられる高分子量可塑剤について、その具体例を挙げながら詳細に説明するが、下記の記載に従った高分子量可塑剤である。

[0042] 本発明のポリマーフィルムに用いることのできる高分子量可塑剤としては、数平均分子量が700～10000であってジカルボン酸とジオールからなる繰り返し単位を有する高分子量可塑剤を含有するポリマーフィルムにおいて、高分子量可塑剤を形成する該ジカルボン酸が少なくとも1種の炭素数2～20のアルキレンジカルボン酸と少なくとも1種の炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸からなり、かつ該ジオールが炭素数2～20のジオール、炭素数4～20のアルキルエーテルジオール、炭素数6～20の芳香族環含有ジオール（以下、芳香族ジオールとも称する）から選ばれた少なくとも1種類以上のジオールからなる高分子量可塑剤である。

[0043] 以下に、本発明で用いられる高分子量可塑剤について説明する。好ましい高分子量可塑剤としては本発明の範囲であれば特に限定されない。

本発明で用いられる高分子量可塑剤は、炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸ないし芳香族ジカルボン酸と炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸の混合物と、炭素数2～12の脂肪族ジオール、炭素数4～20のアルキルエーテルジオール及び炭素数6～20の芳香族ジオールから選ばれる少なくとも1種類以上のジオールとの反応によって得られるものであり、かつ反応物の両末端は反応物のままでもよいが、更にモノカルボン酸類やモノアルコール類又はフェノール類を反応させて、所謂末端の封止を実施してもよい。この末端封止は、特にフリーなカルボン酸類を含有させないために実施されることが、保存性などの点で有効である。本発明の高分子量可塑剤に使用されるジカルボン酸は、炭素数4～20の脂肪族ジカルボン酸残基又は炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸残基であることが好ましい。

[0044] 本発明で好ましく用いられる炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸又は1，4-シクロヘキサンジカルボン酸等である。

また炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸としては、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、1，8-ナフタレンジカルボン酸、2，8-ナフタレンジカルボン酸又は2，6-ナフタレンジカルボン酸等がある。

[0045] これらの中でも好ましい脂肪族ジカルボン酸としては、マロン酸、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、1，4-シクロヘキサンジカルボン酸であり、芳香族ジカルボン酸としては、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である。特に好ましくは、脂肪族ジカルボン酸成分としてはコハク酸、グルタル酸、アジピン酸であり、芳香族ジカルボン酸としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、である。

[0046] 本発明では、前述の脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸のそれぞれの少なくとも一種類を組み合わせ用いられるが、その組み合わせは特に限定されるものではなく、それぞれの成分を数種類組み合わせても問題ない。

[0047] 次に高分子量可塑剤に利用されるジオール又は芳香族環含有ジオールについて記す。炭素数2～20の脂肪族ジオール、炭素数4～20のアルキルエーテルジオール、炭素数6～20の芳香族環含有ジオールから選ばれるものである。

[0048] まず、炭素原子2～20の脂肪族ジオールとしては、アルキルジオール又は脂環式ジオール類を挙げることができ、例えばエタンジオール、1，2-プロパンジオール、1，3-プロパンジオール、1，2-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、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-

ープロパンジオール（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、1種又は2種以上の混合物として使用される。

[0049] 好ましい脂肪族ジオールとしては、エタンジオール、1，2－プロパンジオール、1，3－プロパンジオール、1，2－ブタンジオール、1，3－ブタンジオール、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、3－メチル－1，5－ペンタンジオール、1，6－ヘキサジオール、1，4－シクロヘキサジオール、1，4－シクロヘキサジメタノールであり、特に好ましくはエタンジオール、1，2－プロパンジオール、1，3－プロパンジオール、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、1，5－ペンタンジオール、1，6－ヘキサジオール、1，4－シクロヘキサジオール、1，4－シクロヘキサジメタノールである。

[0050] 炭素数4～20のアルキルエーテルジオールとしては、好ましくは、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエチレンエーテルグリコール及びポリプロピレンエーテルグリコール並びにこれらの組み合わせが挙げられる。その平均重合度は、特に限定されないが好ましくは2～20であり、より好ましくは2～10であり、更には2～5であり、特に好ましくは2～4である。これらの例としては、典型的に有用な市販のポリエーテルグリコール類としては、カーボワックス（Carbowax）レジン、プルロニックス（Pluronic）レジン及びニアックス（Niax）レジンが挙げられる。

[0051] 炭素数6～20の芳香族ジオールとしては、特に限定されないがビスフェノールA、1,2-ヒドロキシベンゼン、1,3-ヒドロキシベンゼン、1,4-ヒドロキシベンゼン、1,4-ベンゼンジメタノール、が挙げられ、好ましくはビスフェノールA、1,4-ヒドロキシベンゼン、1,4-ベンゼンジメタノールである。

[0052] 本発明においては、特に末端がアルキル基あるいは芳香族基で封止された高分子量可塑剤であることが、好ましい。これは、末端を疎水性官能基で保護することにより、高温高湿での経時劣化に対して有効であり、エステル基の加水分解を遅延させる役割を示すことが要因となっている。

本発明のポリエステル可塑剤の両末端がカルボン酸やOH基とならないように、モノアルコール残基やモノカルボン酸残基で保護することが好ましい。

その場合、モノアルコール残基としては炭素数1～30の置換、無置換のモノアルコール残基が好ましく、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、イソペンタノール、ヘキサノール、イソヘキサノール、シクロヘキシルアルコール、オクタノール、イソオクタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ノニルアルコール、イソノニルアルコール、tert-ノニルアルコール、デカノール、ドデカノール、ドデカヘキサノール、ドデカオクタノール、アリルアルコール、オレイルアルコールなどの脂肪族アルコール、ベンジルアルコール、3-フェニルプロパノールなどの置換アルコールなどが挙げられる。

[0053] 好ましく使用され得る末端封止用アルコール残基は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、イソペンタノール、ヘキサノール、イソヘキサノール、シクロヘキシルアルコール、イソオクタノール、2-エチルヘキシルアルコール、イソノニルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコールであり、特にメタノール、エタノール、プロパノール、イソブタノール、シクロヘキシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、イソノニルアルコール、ベンジルアル

コールである。

[0054] また、モノカルボン酸残基で封止する場合は、モノカルボン酸残基として使用されるモノカルボン酸は、炭素数1～30の置換、無置換のモノカルボン酸が好ましい。これらは、脂肪族モノカルボン酸でも芳香族環含有カルボン酸でもよい。まず好ましい脂肪族モノカルボン酸について記述すると、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、カプリル酸、カプロン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸が挙げられ、芳香族環含有モノカルボン酸としては、例えば安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、p-tert-アミル安息香酸、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等があり、これらはそれぞれ1種又は2種以上を使用することができる。

[0055] かかる本発明の高分子量可塑剤の合成は、常法により上記ジカルボン酸とジオール及び／又は末端封止用のモノカルボン酸又はモノアルコール、とのポリエステル化反応又はエステル交換反応による熱溶融縮合法か、あるいはこれら酸の酸クロライドとグリコール類との界面縮合法のいずれかの方法によっても容易に合成し得るものである。これらのポリエステル系可塑剤については、村井孝一編者「可塑剤 その理論と応用」（株式会社幸書房、昭和48年3月1日初版第1版発行）に詳細な記載がある。また、特開平05-155809号、特開平05-155810号、特開平5-197073号、特開2006-259494号、特開平07-330670号、特開2006-342227号、特開2007-003679号各公報などに記載されている素材を利用することもできる。

[0056] [糖エステル化合物]

本発明のフィルムは、可塑剤として、糖エステル化合物を含有してもよい。前記糖エステル化合物をセルロースアシレートフィルムに添加することにより、光学特性の発現性を損なわず、かつ延伸工程前に熱処理を行わない場合でも全ヘイズ及び内部ヘイズを小さくすることができる。更に、本発明の

セルロースアシレートフィルムを液晶表示装置に用いることにより、正面コントラストを大幅に改良できる。

[0057] ー糖残基ー

前記糖エステル化合物とは、該化合物を構成する単糖又は多糖中の置換可能な基（例えば、水酸基、カルボキシル基）の少なくとも1つと、少なくとも1種の置換基とがエステル結合されている化合物のことを言う。すなわち、ここで言う糖エステル化合物には広義の糖誘導体類も含まれ、例えばグルコン酸のような糖残基を構造として含む化合物も含まれる。すなわち、前記糖エステル化合物には、グルコースとカルボン酸のエステル体も、グルコン酸とアルコールのエステル体も含まれる。

前記糖エステル化合物を構成する単糖又は多糖中の置換可能な基は、ヒドロキシル基であることが好ましい。

[0058] 前記糖エステル化合物中には、糖エステル化合物を構成する単糖又は多糖由来の構造（以下、糖残基とも言う）が含まれる。前記糖残基の単糖当たりの構造を、糖エステル化合物の構造単位と言う。前記糖エステル化合物の構造単位は、ピラノース構造単位又はフラノース構造単位を含むことが好ましく、全ての糖残基がピラノース構造単位又はフラノース構造単位であることがより好ましい。また、前記糖エステルが多糖から構成される場合は、ピラノース構造単位又はフラノース構造単位をともに含むことが好ましい。

[0059] 前記糖エステル化合物の糖残基は、5単糖由来であっても6単糖由来であってもよいが、6単糖由来であることが好ましい。

[0060] 前記糖エステル化合物中に含まれる構造単位の数、は、1～12であることが好ましく、1～6であることがより好ましく、1又は2であることが特に好ましい。

[0061] 本発明では、前記糖エステル化合物はヒドロキシル基の少なくとも1つがエステル化されたピラノース構造単位又はフラノース構造単位を1個～12個含む糖エステル化合物であることがより好ましく、ヒドロキシル基の少なくとも1つがエステル化されたピラノース構造単位又はフラノース構造単位

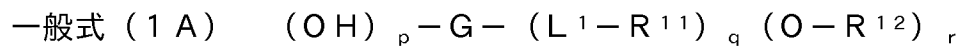
を1又は2個含む糖エステル化合物であることがより好ましい。

[0062] 前記単糖又は2～12個の単糖単位を含む糖類の例としては、例えば、エリトロース、トレオース、リボース、アラビノース、キシロース、リキソース、アロース、アルトロース、グルコース、フルクトース、マンノース、グルコース、イドース、ガラクトース、タロース、トレハロース、イソトレハロース、ネオトレハロース、トレハロサミン、コウジビオース、ニゲロース、マルトース、マルチトール、イソマルトース、ソホロース、ラミナリビオース、セロビオース、ゲンチオビオース、ラクトース、ラクトサミン、ラクチトール、ラクツロース、メリビオース、プリメベロース、ルチノース、シラビオース、スクロース、スクラロース、ツラノース、ビシアノース、セロトリオース、カコトリオース、ゲンチアノース、イソマルトトリオース、イソパノース、マルトトリオース、マンニノトリオース、メレジトース、パノース、プランテオース、ラフィノース、ソラトリオース、ウンベリフェロース、リコテトラオース、マルトテトラオース、スタキオース、マルトペンタオース、ベルバスコース、マルトヘキサオース、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、 δ -シクロデキストリン、キシリトール、ソルビトールなどを挙げることができる。

[0063] 好ましくは、リボース、アラビノース、キシロース、リキソース、グルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース、トレハロース、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、スクラロース、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、 δ -シクロデキストリン、キシリトール、ソルビトールであり、更に好ましくは、アラビノース、キシロース、グルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース、マルトース、セロビオース、スクロース、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリンであり、特に好ましくは、キシロース、グルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース、マルトース、セロビオース、スクロース、キシリトール、ソルビトールである。

[0064] 一置換基の構造—

本発明に用いられる前記糖エステル化合物は、用いられる置換基を含め、下記一般式（1 A）で表される構造を有することがより好ましい。



一般式（1 A）中、Gは糖残基を表し、L¹は－O－、－C O－、－N R¹³－のいずれか一つを表し、R¹¹は水素原子又は一価の置換基を表し、R¹²はエステル結合で結合した一価の置換基を表し、R¹³は水素原子又は一価の置換基を表す。p、q及びrはそれぞれ独立に0以上の整数を表し、p + q + rは前記Gが環状アセタール構造の無置換の糖類であると仮定した場合のヒドロキシル基の数と等しい。

[0065] 前記Gの好ましい範囲は、前記糖残基の好ましい範囲と同様である。

[0066] 前記L¹は、－O－又は－C O－であることが好ましく、－O－であることがより好ましい。前記L¹が－O－である場合は、エーテル結合又はエステル結合由来の連結基であることが特に好ましく、エステル結合由来の連結基であることがより特に好ましい。

また、前記L¹が複数ある場合は、互いに同一であっても異なってもよい。

[0067] R¹¹及びR¹²の少なくとも一方は芳香環を有することが好ましい。

[0068] 特に、前記L¹が－O－である場合（すなわち前記糖エステル化合物中のヒドロキシル基にR¹¹、R¹²が置換している場合）、前記R¹¹、R¹²及びR¹³は置換又は無置換のアシル基、置換又は無置換のアリール基、あるいは、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアミノ基の中から選択されることが好ましく、置換又は無置換のアシル基、置換又は無置換のアルキル基、あるいは置換又は無置換のアリール基であることがより好ましく、無置換のアシル基、置換又は無置換のアルキル基、あるいは、無置換のアリール基であることが特に好ましい。

また、前記R¹¹、R¹²及びR¹³がそれぞれ複数ある場合は、互いに同一であっても異なってもよい。

[0069] 前記pは0以上の整数を表し、好ましい範囲は後述する単糖ユニット当た

りのヒドロキシル基の数の好ましい範囲と同様である。

前記 r は前記 G に含まれるピラノース構造単位又はフラノース構造単位の数よりも大きい数を表すことが好ましい。

前記 q は 0 であることが好ましい。

また、 $p + q + r$ は前記 G が環状アセタール構造の無置換の糖類であると仮定した場合のヒドロキシル基の数と等しいため、前記 p 、 q 及び r の上限値は前記 G の構造に応じて一意に決定される。

[0070] 前記糖エステル化合物の置換基の好ましい例としては、アルキル基（好ましくは炭素数 1～22、より好ましくは炭素数 1～12、特に好ましくは炭素数 1～8 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、2-シアノエチル基、ベンジル基など）、アリール基（好ましくは炭素数 6～24、より好ましくは 6～18、特に好ましくは 6～12 のアリール基、例えば、フェニル基、ナフチル基）、アシル基（好ましくは炭素数 1～22、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 のアシル基、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基、トルイル基、フタリル基など）、アミド基（好ましくは炭素数 1～22、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 のアミド、例えばホルムアミド基、アセトアミド基など）、イミド基（好ましくは炭素数 4～22、より好ましくは炭素数 4～12、特に好ましくは炭素数 4～8 のアミド基、例えば、スクシイミド基、フタルイミド基など）を挙げることができる。その中でも、アルキル基又はアシル基がより好ましく、メチル基、アセチル基、ベンゾイル基がより好ましく、更にその中でもベンゾイル基が特に好ましい。

[0071] また、前記糖エステル化合物中の構造単位当たりのヒドロキシル基の数（以下、ヒドロキシル基含率とも言う）は、3 以下であることが好ましく、1 以下であることがより好ましい。ヒドロキシル基含率を前記範囲に制御することにより、高温高湿経時における糖エステル化合物の偏光子層への移動及

びPVA-ヨウ素錯体の破壊を抑制でき、高温高湿経時における偏光子性能の劣化を抑制する点から好ましい。

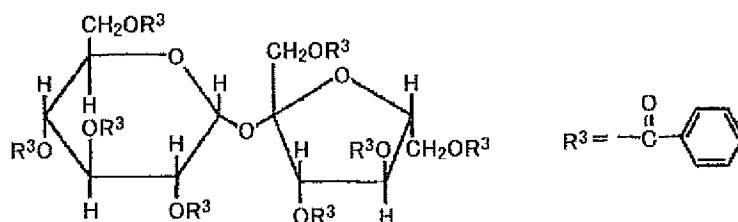
[0072] 前記糖エステル化合物の入手方法としては、市販品として（株）東京化成製、アルドリッチ製等から商業的に入手可能であり、若しくは市販の炭水化物に対して既知のエステル誘導体化法（例えば、特開平8-245678号公報に記載の方法）を行うことにより合成可能である。

[0073] 前記糖エステル化合物は、数平均分子量が、好ましくは200～3500、より好ましくは200～3000、特に好ましくは250～2000の範囲が好適である。

[0074] 以下に、本発明で好ましく用いることができる前記糖エステル化合物の具体例を挙げるが、本発明は以下の態様に限定されるものではない。

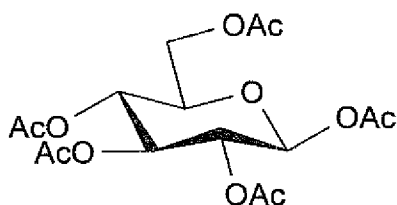
[0075] 糖エステル（1）：

[0076] [化4]



[0077] 糖エステル（2）：Acはアセチル基を表す。

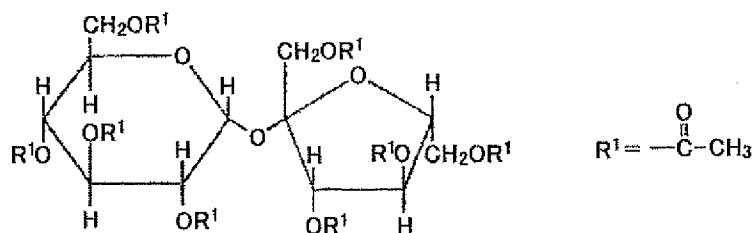
[0078] [化5]



[0079] 糖エステル（3）：

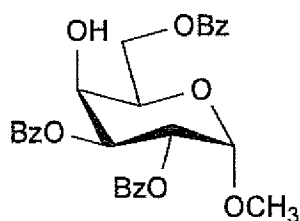
[0080]

[化6]



[0081] 糖エステル（４）：Bzは、ベンゾイル基を表す。

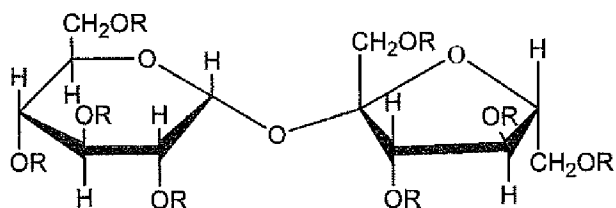
[0082] [化7]



[0083] 以下の構造式中、Rはそれぞれ独立に任意の置換基を表し、複数のRは同一であっても、異なってもよい。以下の構造において、置換基1、2はそれぞれ任意のRを表す。また、置換度は、Rが該置換基で表される数を表す。「なし」はRが水素原子であることを表す。

ClogP値とは、1-オクタノールと水への分配係数Pの常用対数logPを計算によって求めた値である。ClogP値の計算には、Daylight Chemical Information Systems社のシステム：PCModelsに組み込まれたCLOGPプログラムを用いた。

[0084] [化8]

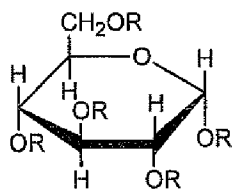


[0085]

[化9]

化合物	置換基 1		置換基 2		ClogP	分子量
	種類	置換度	種類	置換度		
101	アセチル	7	ベンジル	1	2.9	727
102	アセチル	6	ベンジル	2	4.4	775
103	アセチル	7	ベンゾイル	1	3.0	741
104	アセチル	6	ベンゾイル	2	4.5	802
105	ベンジル	2	なし	0	0.6	523
106	ベンジル	3	なし	0	2.5	613
107	ベンジル	4	なし	0	4.3	702
108	アセチル	7	フェニル アセチル	1	2.7	771
109	アセチル	6	フェニル アセチル	2	4.4	847

[0086] [化10]

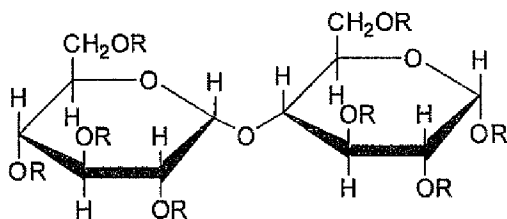


[0087]

[化11]

化合物	置換基 1		置換基 2		ClogP	分子量
	種類	置換度	種類	置換度		
201	アセチル	4	ベンゾイル	1	2.2	468
202	アセチル	3	ベンゾイル	2	3.9	514
203	アセチル	2	ベンゾイル	3	5.4	577
204	アセチル	4	ベンジル	1	2.1	454
205	アセチル	3	ベンジル	2	3.8	489
206	アセチル	2	ベンジル	3	5.4	535
207	アセチル	4	フェニル アセチル	1	2.2	466
208	アセチル	3	フェニル アセチル	2	3.8	543
209	アセチル	2	フェニル アセチル	3	5.5	619
210	フェニル アセチル	1	なし	0	-0.3	298
211	フェニル アセチル	2	なし	0	2.0	416
212	フェニル アセチル	3	なし	0	3.8	535
213	フェニル アセチル	4	なし	0	6.2	654

[0088] [化12]

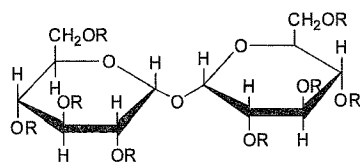


[0089]

[化13]

化合物	置換基 1		置換基 2		ClogP	分子量
	種類	置換度	種類	置換度		
301	アセチル	6	ベンゾイル	2	4.5	803
302	アセチル	6	ベンジル	2	4.2	775
303	アセチル	6	フェニル アセチル	2	4.3	831
304	ベンゾイル	2	なし	0	0.2	551
305	ベンジル	2	なし	0	0.0	522
306	フェニル アセチル	2	なし	0	0.0	579

[0090] [化14]



[0091] [化15]

化合物	置換基 1		置換基 2		ClogP	分子量
	種類	置換度	種類	置換度		
401	アセチル	6	ベンゾイル	2	4.5	803
402	アセチル	6	ベンジル	2	4.2	775
403	アセチル	6	フェニル アセチル	2	4.3	831
404	ベンゾイル	2	なし	0	0.7	551
405	ベンジル	2	なし	0	0.4	523
406	フェニル アセチル	2	なし	0	0.5	579

[0092] 前記糖エステル化合物は、セルロースアシレート100質量部に対し2質量部～30質量部含有することが好ましく、5質量部～20質量部含有することがより好ましい。

また、ポリエステル系可塑剤を糖エステル化合物と併用する場合は、ポリエステル系可塑剤の添加量（質量部）に対する糖エステル化合物の添加量（質量部）は、0.5～10倍（質量比）加えることが好ましく、0.5～8

倍（質量比）加えることがより好ましい。

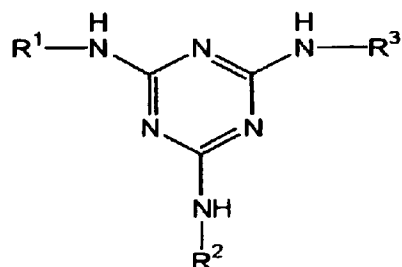
[0093] [レターデーション上昇剤]

本発明のセルロースアシレートフィルムには目的のレターデーションに応じて、レターデーション上昇剤を添加してもよい。特に、膜厚方向のレターデーション（R t h）を上昇させる添加剤を用いることで、セルロースアシレートフィルムのR t hを上昇させ、該セルロースアシレートフィルムを含む偏光板により、液晶表示装置の視野角を拡大させることができる。

[0094] レターデーション上昇剤としては、特に限定されないが、下記一般式（I）で表される化合物が特に好ましい。

一般式（I）

[0095] [化16]



[0096] 一般式（I）中、R¹、R²、及びR³は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、芳香族環基又は複素環基を表す。該アルキル基、アルケニル基、芳香族環基又は複素環基は、更に置換基を有していてもよい。

[0097] まず、一般式（I）で表される化合物について詳しく説明する。

R¹、R²、及びR³は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、芳香族環基又は複素環基を表すが、芳香族環又は複素環がより好ましい。R¹、R²、R³がそれぞれ表す芳香族環は、炭素数6～20のアリール基が好ましく、炭素数6～10のアリール基がより好ましく、フェニル基又はナフチル基であることが好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。

R¹、R²、R³は更に置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルキ

ル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、アルキル置換スルファモイル基、アルケニル置換スルファモイル基、アリール置換スルファモイル基、スルオンアミド基、カルバモイル基、アルキル置換カルバモイル基、アルケニル置換カルバモイル基、アリール置換カルバモイル基、アミド基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基及びアシル基があげられる。

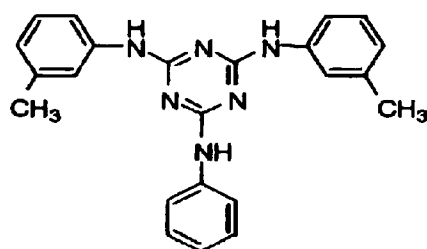
[0098] R^1 、 R^2 、 R^3 が複素環基を表す場合、複素環は芳香族性を有することが好ましい。芳香族性を有する複素環とは、一般に不飽和複素環であり、好ましくは最多の二重結合を有する複素環である。複素環は5員環、6員環又は7員環であることが好ましく、5員環又は6員環であることが更に好ましく、6員環であることが最も好ましい。複素環のヘテロ原子は、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子であることが好ましく、窒素原子であることが特に好ましい。芳香族性を有する複素環としては、ピリジン環（複素環基としては、2-ピリジル又は4-ピリジル）が特に好ましい。複素環基は、置換基を有していてもよい。複素環基の置換基の例は、上記に挙げた置換基の例と同様である。これらの置換基は、上記置換基で更に置換されていても良い。

[0099] 以下に一般式（I）で表される化合物の好ましい例を下記に示すが、これらの具体例に限定されるものではない。

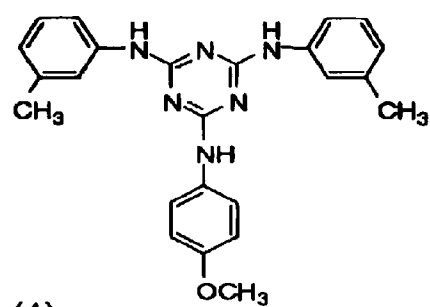
[0100]

[化17]

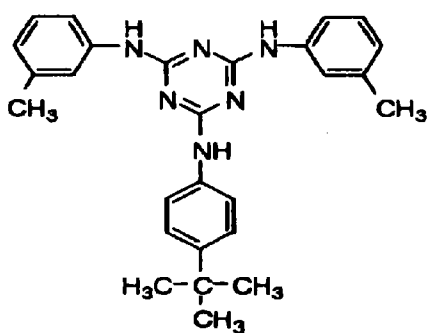
I-(1)



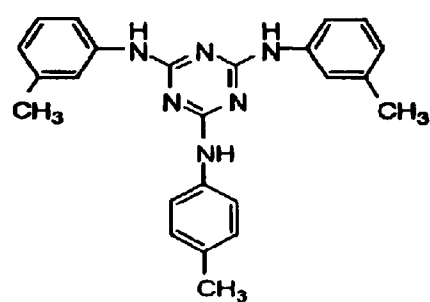
I-(2)



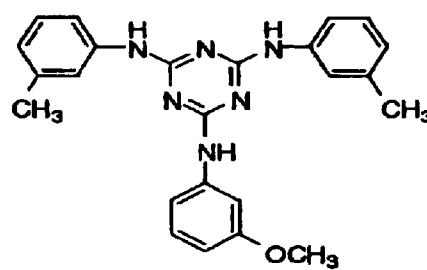
I-(3)



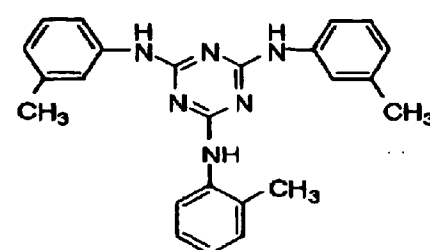
I-(4)



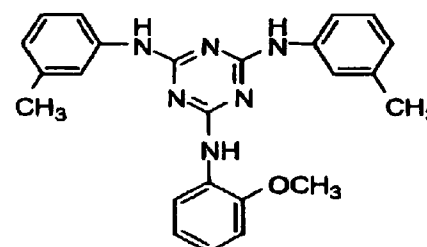
I-(5)



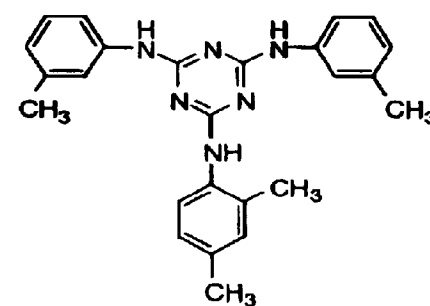
I-(6)



I-(7)



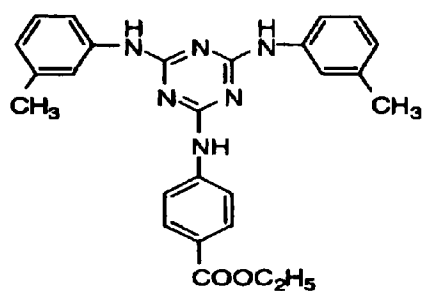
I-(8)



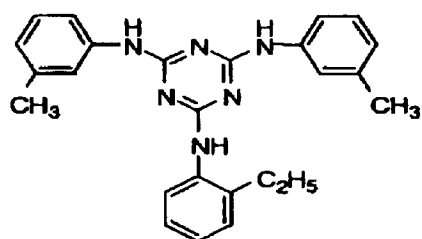
[0101]

[化18]

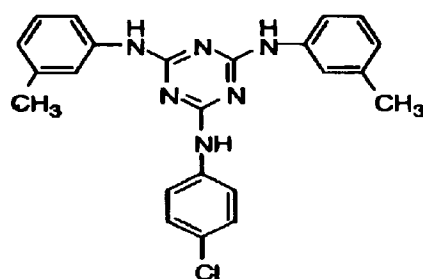
I-(9)



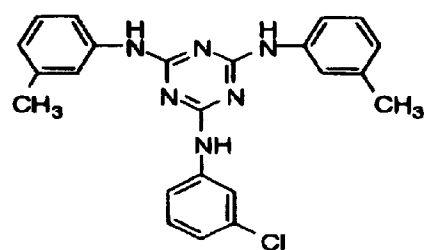
I-(10)



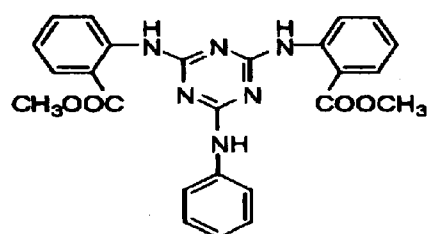
I-(11)



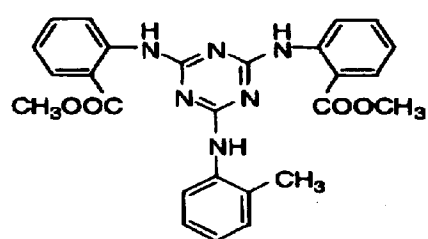
I-(12)



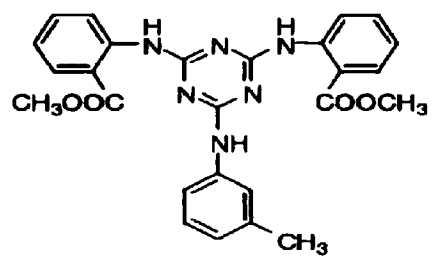
I-(13)



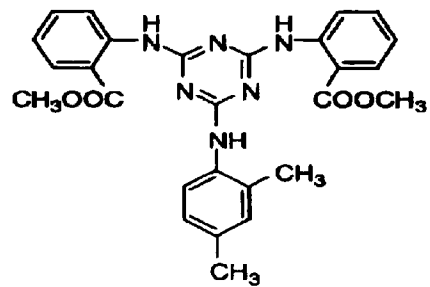
I-(14)



I-(15)



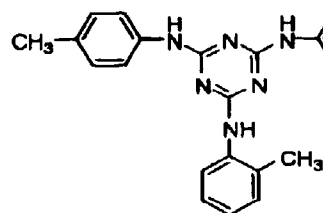
I-(16)



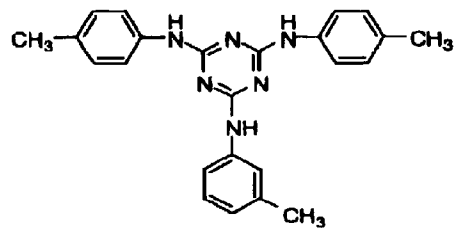
[0102]

[化19]

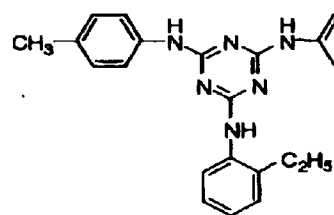
II-(1)



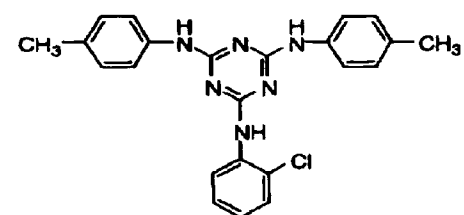
II-(2)



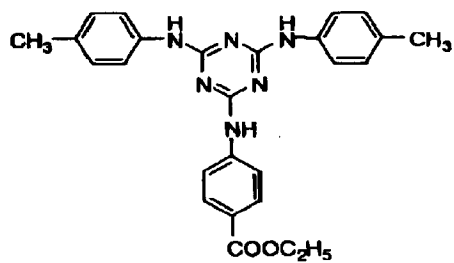
II-(3)



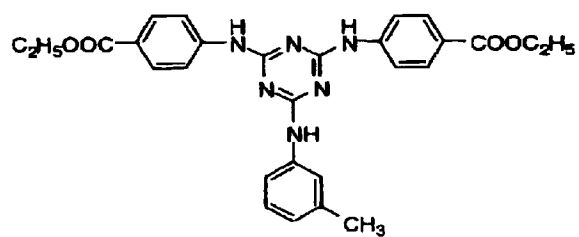
II-(4)



II-(5)



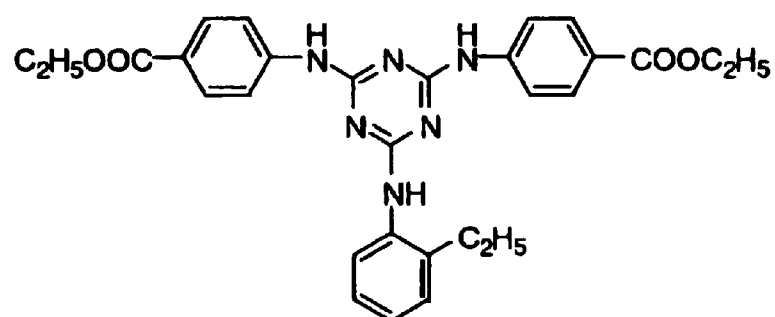
II-(6)



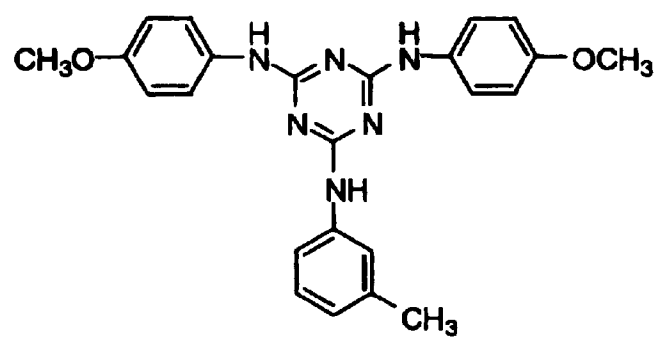
[0103]

[化20]

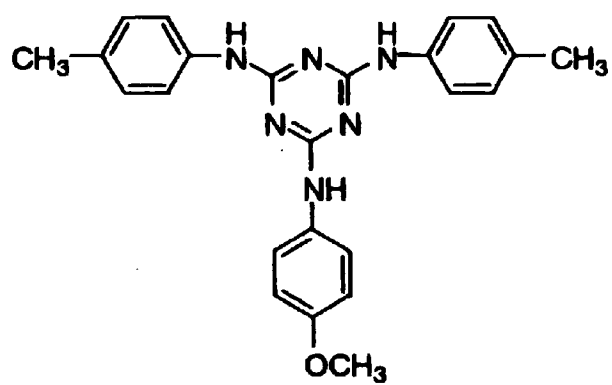
II-(7)



II-(8)



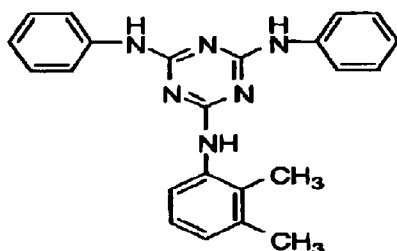
II-(9)



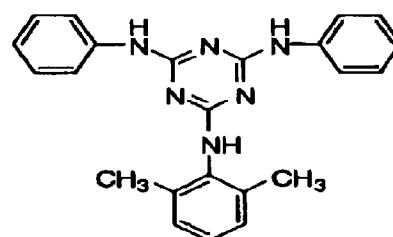
[0104]

[化21]

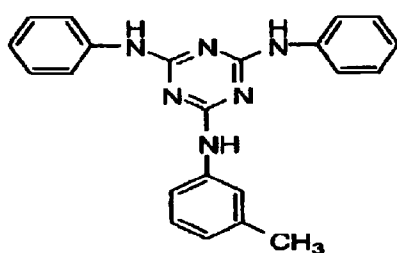
III-(1)



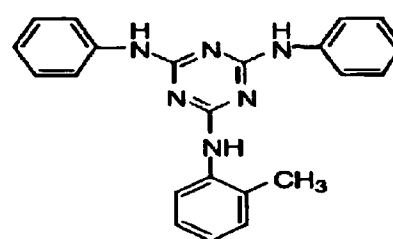
III-(2)



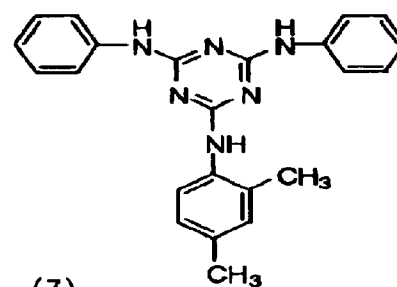
III-(3)



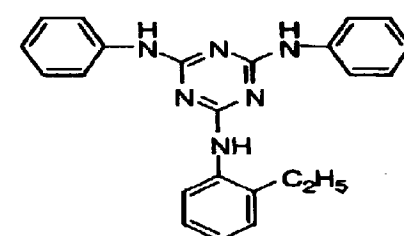
III-(4)



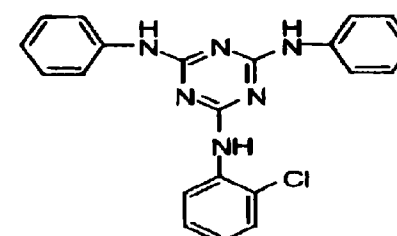
III-(5)



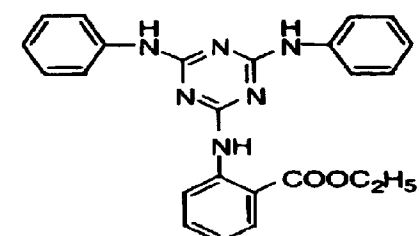
III-(6)



III-(7)



III-(8)



[0105] [レターデーション]

本発明のセルロースアシレートフィルムは、波長590nmで測定したR_e及びR_th（下記式（I）及び式（II）にて定義される）を、用途に応じて適切に調整することができ、この値はセルロースアシレートの置換基の種類や置換度、添加剤の種類や添加量、フィルムの膜厚、製膜時の工程条件

、延伸工程などにより制御することができる。

$$\text{式 (I)} \quad R_e = (n_x - n_y) \times d \text{ (nm)}$$

$$\text{式 (I I)} \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \text{ (nm)}$$

(式中、 n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率であり、 d はフィルムの厚さ (nm) である。)

この場合、面内の遅相軸の方位は特に限定されないが、面内でフィルムの弾性率が最大となる方位に対して略並行若しくは略直交であることが好ましい。

[0106] R_e 及び R_{th} は次のようにして測定できる。

本明細書において、 R_e 、 R_{th} (単位 ; nm) は次の方法に従って求めたものである。まず、フィルムを 25℃、相対湿度 60% にて 24 時間調湿後、プリズムカップラー (MODEL 2010 Prism Coupler : Metricon 製) を用い、25℃、相対湿度 60% において、532 nm の固体レーザーを用いて下記式 (2) で表される平均屈折率 (n) を求める。

$$\text{式 (2)} : \quad n = (n_{TE} \times 2 + n_{TM}) / 3$$

[式中、 n_{TE} はフィルム平面方向の偏光で測定した屈折率であり、 n_{TM} はフィルム面法線方向の偏光で測定した屈折率である。]

[0107] 本明細書において、 $R_e(\lambda \text{ nm})$ 、 $R_{th}(\lambda \text{ nm})$ は各々、波長 λ (単位 ; nm) における面内レターデーション及び厚さ方向のレターデーションを表す。 $R_e(\lambda \text{ nm})$ は KOBRA 21ADH 又は WR (王子計測機器 (株) 製) において波長 $\lambda \text{ nm}$ の光をフィルム法線方向に入射させて測定される。

測定されるフィルムが一軸又は二軸の屈折率楕円体で表されるものである場合には、以下の方法により $R_{th}(\lambda \text{ nm})$ は算出される。

$R_{th}(\lambda \text{ nm})$ は前記 $R_e(\lambda \text{ nm})$ を、面内の遅相軸 (KOBRA 21ADH 又は WR により判断される) を傾斜軸 (回転軸) として (遅相軸

がない場合にはフィルム面内の任意の方向を回転軸とする) のフィルム法線方向に対して法線方向から片側 50° まで 10° ステップで各々その傾斜した方向から波長 λ nm の光を入射させて全部で 6 点測定し、その測定されたレターデーション値と平均屈折率及び入力された膜厚値を基に K O B R A 2 1 A D H 又は W R が算出する。

上記において、 λ に関する記載が特になく、R e、R t h とのみ記載されている場合は、波長 590 nm の光を用いて測定した値のことを表す。また、法線方向から面内の遅相軸を回転軸として、ある傾斜角度にレターデーションの値がゼロとなる方向をもつフィルムの場合には、その傾斜角度より大きい傾斜角度でのレターデーション値はその符号を負に変更した後、K O B R A 2 1 A D H 又は W R が算出する。

なお、遅相軸を傾斜軸 (回転軸) として (遅相軸がない場合にはフィルム面内の任意の方向を回転軸とする)、任意の傾斜した 2 方向からレターデーション値を測定し、その値と平均屈折率及び入力された膜厚値を基に、以下の式 (3) 及び式 (4) より R t h を算出することもできる。

[0108] 式 (3)

[0109] [数1]

$$Re(\theta) = \left[nx - \frac{ny \times nz}{\sqrt{\left\{ ny \sin\left(\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{nx}\right)\right)\right\}^2 + \left\{ nz \cos\left(\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{nx}\right)\right)\right\}^2}} \right] \times \frac{d}{\cos\left\{\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{nx}\right)\right\}}$$

[0110] [式中、R e (θ) は法線方向から角度 θ 傾斜した方向におけるレターデーション値を表す。また、 n_x は面内における遅相軸方向の屈折率を表し、 n_y は面内において n_x に直交する方向の屈折率を表し、 n_z は n_x 及び n_y に直交する厚み方向の屈折率を表し、 d はフィルムの膜厚を表す。]

$$\text{式 (4)} : R t h = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

測定されるフィルムが一軸や二軸の屈折率楕円体で表現できないもの、いわゆる光学軸 (optical axis) がないフィルムの場合には、以下の

方法により $R_{th}(\lambda_{nm})$ は算出される。

$R_{th}(\lambda_{nm})$ は前記 $R_e(\lambda_{nm})$ を、面内の遅相軸 (KOBRA 21ADH 又は WR により判断される) を傾斜軸 (回転軸) としてフィルム法線方向に対して -50 度から $+50$ 度まで 10 度ステップで各々その傾斜した方向から波長 λ_{nm} の光を入射させて 11 点測定し、その測定されたレターデーション値と平均屈折率及び入力された膜厚値を基に KOBRA 21ADH 又は WR が算出する。これら平均屈折率と膜厚を入力することで、KOBRA 21ADH 又は WR は n_x 、 n_y 、 n_z を算出する。この算出された n_x 、 n_y 、 n_z より $N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ が更に算出される。

また、上記の測定において、平均屈折率は、ポリマーハンドブック (JOHN WILEY & SONS, INC)、各種光学フィルムのカタログの値を使用することもできる。平均屈折率の値が既知でないものについては、前述の方法で測定することができる。主な光学フィルムの平均屈折率の値を以下に例示する：セルロースアシレート (1.48)、シクロオレフィンポリマー (1.52)、ポリカーボネート (1.59)、ポリメチルメタクリレート (1.49)、ポリスチレン (1.59) である。

[0111] [マット剤微粒子]

本発明のセルロースアシレートフィルムには、マット剤として微粒子を加えることが好ましい。本発明に使用される微粒子としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成珪酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子はケイ素を含むものが濁度低減の観点から好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。二酸化珪素の微粒子は、 1 次平均粒子径が 20 nm 以下であり、かつ見かけ比重が 70 g/リットル 以上であるものが好ましい。 1 次粒子の平均径が $5 \sim 16\text{ nm}$ と小さいものがフィルムのヘイズを下げることができより好ましい。見かけ比重は $90 \sim 200\text{ g/リットル}$ 以上

が好ましく、100～200 g／リットル以上が更に好ましい。見かけ比重が大きい程、高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

[0112] これらの微粒子は、通常平均粒子径が0.1～3.0 μm の2次粒子を形成し、これらの微粒子はフィルム中では、1次粒子の凝集体として存在し、フィルム表面に0.1～3.0 μm の凹凸を形成させる。2次平均粒子径は0.2 μm 以上1.5 μm 以下が好ましく、0.4 μm 以上1.2 μm 以下が更に好ましく、0.6 μm 以上1.1 μm 以下が最も好ましい。1次、2次粒子径はフィルム中の粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、粒子に外接する円の直径をもって粒径とした。また、場所を変えて粒子200個を観察し、その平均値をもって平均粒子径とした。

[0113] 二酸化珪素の微粒子は、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（以上日本アエロジル（株）製）などの市販品を使用することができる。酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976及びR811（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

[0114] これらの中でアエロジル200V、アエロジルR972Vが1次平均粒子径が20 nm以下であり、かつ見かけ比重が70 g／リットル以上である二酸化珪素の微粒子であり、光学フィルムの濁度を低く保ちながら、摩擦係数をさげる効果が大きいため特に好ましい。

[0115] 本発明において2次平均粒子径の小さな粒子を有する光学フィルムを得るために、微粒子の分散液を調製する際にいくつかの手法が考えられる。例えば、溶剤と微粒子を攪拌混合した微粒子分散液をあらかじめ作成し、この微粒子分散液を別途用意した少量の溶液に加えて攪拌溶解し、更にメインのドーパ液と混合する方法がある。この方法は二酸化珪素微粒子の分散性がよく、二酸化珪素微粒子が更に再凝集しにくい点で好ましい調製方法である。ほかに、溶剤に少量のセルロースアシレートを加え、攪拌溶解した後、これ

に微粒子を加えて分散機で分散を行いこれを微粒子添加液とし、この微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する方法もある。本発明はこれらの方法に限定されないが、二酸化珪素微粒子を溶剤などと混合して分散するときの二酸化珪素の濃度は5～30質量%が好ましく、10～25質量%が更に好ましく、15～20質量%が最も好ましい。分散濃度が高い方が添加量に対する液濁度は低くなり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

最終的なドープ溶液中でのマット剤の添加量は、本発明の如く添加剤が多く柔らかいフィルムにおいては、フィルムのヘイズが許す範囲で多いほうが好ましく、1 m²あたり0.01～1.0 gが好ましく、0.03～0.3 gが更に好ましく、0.08～0.16 gが最も好ましい。また、セルロースアシレートフィルムが例えば共流延のような製膜方法で多層から形成される場合、内層への添加はせず、表層側のみに添加することが好ましく、この場合は、表層のマット剤の添加量としては0.001質量%以上0.2質量%以下が好ましく、0.01質量%以上0.1質量%以下がより好ましい。

[0116] 分散に使用される溶剤としては低級アルコール類が好ましく、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。低級アルコール以外の溶媒としては特に限定されないが、セルロースアシレートの製膜時に用いられる溶剤を用いることが好ましい。

[0117] [その他の添加剤]

セルロースアシレートフィルムには、種々の添加剤（例えば、可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、剥離剤、赤外線吸収剤、波長分散調整剤など）を加えることができ、それらは固体でもよく油状物でもよい。すなわち、その融点や沸点において特に限定されるものではない。例えば20℃以下と20℃以上の紫外線吸収材料の混合や、同様に可塑剤の混合などであり、例えば特開2001-151901号などに記載されている。更にまた、赤外吸収染料としては例えば特開2001-194522号に記載されている。また

その添加する時期はドープ作製工程において何れで添加しても良いが、ドープ調製工程の最後の調製工程に添加剤を添加し調製する工程を加えて行ってもよい。更にまた、各素材の添加量は機能が発現する限りにおいて特に限定されない。また、セルロースアシレートフィルムが多層から形成される場合、各層の添加物の種類や添加量が異なってもよい。例えば特開 2001-151902 号などに記載されているが、これらは従来から知られている技術である。これらの詳細は、発明協会公開技報（公技番号 2001-1745、2001 年 3 月 15 日発行、発明協会）にて 16 頁～22 頁に詳細に記載されている素材が好ましく用いられる。

[0118] [添加剤の添加量]

本発明のセルロースアシレートフィルムにおいては、これら他の添加剤を添加する場合、添加剤の総量は、セルロースアシレートに対して 30～200 質量%であることが好ましく、40～180 質量%であることがより好ましく、45～150 質量%であることが更に好ましい。

[0119] [セルロースアシレートフィルムの製造方法]

（ドープ溶液の有機溶媒）

本発明では、ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートを含むフィルムを製造することが好ましく、セルロースアシレートを含むポリマーを有機溶媒に溶解した溶液（ドープ）を用いてフィルムは製造される。本発明の主溶媒として好ましく用いられる有機溶媒は、セルロースアシレートを含むポリマーが溶解するものであれば特に限定されないが、炭素原子数が 3～12 のエステル、ケトン、エーテル、及び炭素原子数が 1～7 のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒が好ましい。エステル、ケトン及び、エーテルは、環状構造を有していてもよい。エステル、ケトン及びエーテルの官能基（すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ 及び $-COO-$ ）のいずれかを二つ以上有する化合物も、主溶媒として用いることができ、たとえばアルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。

[0120] 以上本発明のセルロースアシレートフィルムに対しては塩素系のハロゲン

化炭化水素を主溶媒としても良いし、発明協会公開技報 2001-1745 (12頁～16頁)に記載されているように、非塩素系溶媒を主溶媒としても良く、本発明の光学フィルムに対しては特に限定されるものではない。

[0121] その他、本発明のドープ溶液及びフィルムについての溶媒は、その溶解方法も含め以下の特許に開示されており、好ましい態様である。それらは、例えば、特開 2000-95876、特開平 12-95877、特開平 10-324774、特開平 8-152514、特開平 10-330538、特開平 9-95538、特開平 9-95557、特開平 10-235664、特開平 12-63534、特開平 11-21379、特開平 10-182853、特開平 10-278056、特開平 10-279702、特開平 10-323853、特開平 10-237186、特開平 11-60807、特開平 11-152342、特開平 11-292988、特開平 11-60752、特開平 11-60752 などに記載されている。これらの特許によると本発明のセルロースアシレートに好ましい溶媒だけでなく、その溶液物性や共存させる共存物質についても記載があり、本発明においても好ましい態様である。

[0122] (溶解工程)

本発明のドープ溶液の調製は、その溶解方法は特に限定されず、室温でもよく、更には冷却溶解法あるいは高温溶解方法、更にはこれらの組み合わせで実施される。本発明におけるドープ溶液の調製、更には溶解工程に伴う溶液濃縮、ろ過の各工程に関しては、発明協会公開技報（公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）にて22頁～25頁に詳細に記載されている製造工程が好ましく用いられる。

[0123] (流延、乾燥、巻取り工程)

次に、本発明のドープ溶液を用いたフィルムの製造方法について述べる。本発明の光学フィルムを製造する方法及び設備は、従来セルローストリアセテートフィルム製造に供する溶液流延製膜方法及び溶液流延製膜装置を用いることができる。溶解機（釜）から調製されたドープ溶液を貯蔵釜で一旦貯

蔵し、ドープに含まれている泡を脱泡して最終調製をする。ドープをドープ排出口から、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギヤポンプを通して加圧型ダイに送り、ドープを加圧型ダイの口金（スリット）からエンドレスに走行している流延部の金属支持体の上に均一に流延され、金属支持体がほぼ一周した剥離点で、生乾きのドープ膜（ウェブとも呼ぶ）を金属支持体から剥離する。得られるウェブの両端をクリップで挟み、幅保持しながらテンターで搬送して乾燥し、続いて得られたフィルムをクリップから外し、加熱装置内のロール群で機械的に搬送して巻取り機でロール状に所定の長さに巻き取る。テンターとロール群の乾燥装置との組み合わせはその目的により変わる。別の態様としては、先述の金属支持体を5℃以下に冷却したドラムとし、ドラム上にダイから押出したドープをゲル化させてから約1周した時点で剥ぎ取り、ピン状のテンターで延伸しながら搬送し、乾燥する方法など、溶剤キャスト法で製膜する様々な方法をとることが可能である。

[0124] 本発明のセルロースアシレートフィルムは、一定以上の幅を有していることが好ましいため、製膜過程（具体的にはテンターゾーン）で幅方向に延伸してもよい。一方、フィルムの寸法変化率を抑制するために、残留歪みを溜めないことが重要であり、そのために、残留溶媒量が3～250質量%の状態幅方向に延伸することが好ましい。残留溶媒量が非常に多い状態で延伸すれば、セルロースアシレートの如く、後述の結晶化温度を有するポリマーを含むウェブにおいても、延伸に伴う結晶化を抑制し、ポリマーの緩和を優先的に起こすことができるため、残留歪みを溜めずに幅を広げることができる。該残留溶媒量は、5～150質量%であることが好ましく、7～100質量%であることがより好ましく、10～70質量%であることが更に好ましい。このような残留溶媒量を達成するために、例えば、乾燥風を弱めたり、金属支持体温度を低下させたり、製膜速度を上げたり、膜厚を厚くしたり、後述するように共流延したりすることが有効である。

[0125] そして、このような残留溶媒量で延伸を行った後の工程においては、残留

溶媒量の低下に伴ってポリマーの緩和速度が遅くなるため、残留歪みを溜めないためには、ウェブに張力をかけないことが重要である。したがって、この工程ではテンター幅を縮幅させることが重要であり、0.5%以上縮幅させることが好ましく、0.7~50%であることが好ましく、1.0~20%であることがより好ましく、1.5~10%であることが更に好ましく、2~5%であることが更にまた好ましい。縮幅率が大きすぎるとウェブに皺が発生したり、テンターから外れたりすることがあるため、50%以下であることがより好ましい。

また、テンター幅の縮幅方法について、次に述べる考え方を適用することもできる。すなわち、テンター幅の縮幅率(W_t)とウェブの自由収縮率(W_w)との比(W_t/W_w)を適切な範囲に調整する考え方であり、この比を0.7~1.3、好ましくは0.8~1.2、より好ましくは0.9~1.1、更に好ましくは0.95~1.0とする。なお、ウェブの自由収縮率は、オフライン実験(実際の自由収縮量を観察する)で見積もることができる。

[0126] 次に、ウェブの残留溶媒量が0.01~30質量%の状態で、($T_g - 20$) ~ ($T_c + 20$) °Cの範囲の中から設定される温度(T_1)に加熱することが好ましい。該 T_1 は($T_g - 10$) ~ T_c °Cであることが好ましく、 T_g ~ ($T_c - 5$) °Cであることがより好ましく、($T_g + 5$) ~ ($T_c - 10$) °Cであることが更に好ましい。この工程では、加熱によって熱緩和を促し、フィルムの寸法変化率を低減させるが、温度が高すぎると、液晶表示装置を斜めから観察した際に視認される円形状の光ムラの改良効果が薄れたり、場合によっては添加剤がブリードアウトしたりすることがあるため、 T_1 はこのように設定されることが好ましい。

[0127] なお、本発明のセルロースアシレートフィルムの製造方法においては、ウェブ中の残留溶媒量を調整するために、共流延法によって流延してもよい。その場合、少なくとも固形分濃度の異なる二種類以上のドーブを同時又は逐次でダイの口金から押出すことによって複数層の流延を行うことが好ましい。

。特に、冷却した金属支持体上にドープを押出し、ゲル化させて剥ぎ取る製膜方法においては、一定以上のウェブ強度が必要であるため固形分濃度を上昇させることが好ましい。一方、フィルムの寸法変化率を低減するために、特に添加剤を多量に含むウェブにおいては、より残留溶媒量が多い（固形分濃度が低い）状態でテンター内に搬送することが好ましい。これらを両立する手段として、固形分濃度の異なる層を共流延し、高濃度の層でウェブ強度を確保し、低濃度の層で固形分濃度を確保する方法が有効である。したがって、固形分濃度の高い層を形成するドープ溶液の濃度と、別の層を形成するドープ溶液の固形分濃度との濃度差は、1質量%以上であることが好ましく、2～20質量%であることがより好ましく、3～10質量%であることが更に好ましい。固形分濃度差の上限は、特に制限されないが、20質量%を超えるとフィルムの面状が悪化することがあるため、これ以下であることがより好ましい。また、各層の厚みを調整することで固形分濃度を調整することも好ましい。

なお、共流延する場合には、例えば、層数の調整が容易なフィードブロック法や、各層の厚み精度に優れるマルチマニホールド法を用いることができ、本発明においては、フィードブロック法をより好ましく用いることができる。

本発明の光学フィルムの主な用途である、電子ディスプレイ用の光学部材である機能性偏光板保護フィルムやハロゲン化銀写真感光材料に用いる溶液流延製膜方法においては、溶液流延製膜装置の他に、下引層、帯電防止層、ハレーション防止層、保護層等のフィルムへの表面加工のために、塗布装置が付加されることが多い。これらについては、発明協会公開技報（公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）にて25頁～30頁に詳細に記載されており、流延（共流延を含む）、金属支持体、乾燥、剥離などに分類され、本発明において好ましく用いることができる。

主流のほかに両面にそれぞれ積層して3層構造のフィルムを成形する場合、主流から形成される層を中間層と称し、支持体面側の層を支持体面と称し

、反対側の面をエア一面と称する。

支持体面側層、エア面側層の添加剤量は中間層の添加材量に比べて3 phr以上であることが好ましい。3～150 phrであることがより好ましく、3～50 phrであることが更に好ましく、5～30 phrがもっとも好ましい。支持体面、及びエア一面側の層厚は、1～30 μm であることが好ましく、3～20 μm であることがより好ましく、5～15 μm であることが更に好ましい。

[0128] [熱処理工程]

本発明のセルロースアシレートフィルムの製造方法においては、必要に応じて、前記光学フィルムを、更に熱処理する工程を適用することもできる。このとき、熱処理温度は、前述の温度制約の範囲内で実施することが好ましい。熱処理工程の効果は特に限定されることはないが、フィルムの種類に応じた温度と張力制御した熱処理とすることで、含有されるセルロースアシレート分子の配向や結晶化を変化させ、例えば、湿度膨張係数を変化させることができると考えられる。

[0129] [フィルムの厚さ]

本発明の、セルロースアシレートフィルムの厚さは、薄膜のフィルムとする観点から、15 μm ～40 μm が好ましく、20 μm ～35 μm が更に好ましい。

[0130] [フィルムのヘイズ]

本発明のセルロースアシレートフィルムのヘイズは、小さいほうが好ましく、0.01～2.0%であることが好ましい。より好ましくは1.0%以下、更に好ましくは0.5%以下である。但し、これらの好ましい範囲よりも高いヘイズ値であっても、本発明のフィルムのヘイズは、表面形状に起因する表面ヘイズ成分が支配的であるため、例えば接着剤を用いて偏光膜と接着させたり、粘着剤を塗工したりして、表面形状を変化させると消滅し、液晶表示装置の表示特性に及ぼす影響はない。しかし、圧力がかかった部分とそうでない部分とで視認されるヘイズムラは、光学フィルム用途のフィルム

外観としては問題がある。そのため、本発明のフィルムのヘイズ分布として評価されるヘイズムラは、0.5%以下であることが好ましく、0.3%以下であることがより好ましく、0.1%以下であることが更に好ましく、0.05%以下であることが最も好ましい。ヘイズの測定は、本発明の光学フィルム試料40mm×80mmを、25℃、60%RHでヘイズメーター（HGM-2DP、スガ試験機）などを用いて、JIS K-6714に従って測定することができる。

[0131] [ガラス転移温度（T_g）と結晶化温度（T_c）]

本発明においてガラス転移温度（T_g）とは、本発明のウェブやフィルムを構成するポリマーの運動性が大きく変化する境界温度である。本発明においては、示差走査熱量測定装置（DSC）の密閉型測定パンにウェブやフィルムを20mg入れ、これを窒素気流中で10℃/分で-100℃から120℃まで昇温し、ベースラインが低温側から偏奇し始める温度をT_gとし、更に昇温を続け、230℃まで昇温する過程で観測された発熱ピークの開始温度をT_cとする。

[0132] [分光特性、分光透過率]

光学フィルムの試料13mm×40mmを、25℃、60%RHで分光光度計“U-3210”{（株）日立製作所}にて、波長300～450nmにおける透過率を測定することができる。傾斜幅は72%の波長-5%の波長で求めることができる。限界波長は、（傾斜幅/2）+5%の波長で表し、吸収端は、透過率0.4%の波長で表すことができる。これより380nm及び350nmの透過率を評価することができる。

本発明の光学フィルムは、偏光板の液晶セルに面した保護フィルムに用いる場合には、上記方法により測定した波長380nmにおける分光透過率が10%以上30%以下であり、かつ波長350nmにおける分光透過率が10%以下であることが好ましい。

[0133] [フィルムの透湿度]

透湿度とは、JIS Z0208の透湿度試験（カップ法）に準じて、温

度40℃、相対湿度90%の雰囲気中、面積1m²の試料を24時間に通過する水蒸気の重量のことを言う。

本発明のフィルムは、前記透湿度が1000～1700g/m²・dayであることが好ましく、1050～1400g/m²・dayであることが特に好ましい。

[0134] [表面処理]

セルロースアシレートフィルムは、場合により表面処理を行うことによって、光学フィルムと各機能層（例えば、下塗層及びバック層）との接着の向上を達成することができる。例えばグロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、酸又はアルカリ処理を用いることができる。ここでいうグロー放電処理とは、10⁻³～20Torrの低圧ガス下でおこる低温プラズマでもよく、更にまた大気圧下でのプラズマ処理も好ましい。プラズマ励起性気体とは上記のような条件においてプラズマ励起される気体をいい、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、テトラフルオロメタンの様なフロン類及びそれらの混合物などがあげられる。これらについては、詳細が発明協会公開技報（公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）にて30頁～32頁に詳細に記載されており、本発明において好ましく用いることができる。

[0135] [機能層]

本発明のセルロースアシレートフィルムは、その用途として、例えば、光学用途と写真感光材料に適用される。特に光学用途が液晶表示装置であることが好ましく、液晶表示装置が、二枚の電極基板の間に液晶を担持してなる液晶セル、その両側に配置された二枚の偏光素子、及び該液晶セルと該偏光素子との間に少なくとも一枚の光学補償シートを配置した構成であることが更に好ましい。これらの液晶表示装置としては、TN、IPS、FLC、AFLC、OCB、STN、ECB、VA及びHANが好ましい。

その際に前述の光学用途に本発明の光学フィルムを用いるに際し、各種の機能層を付与することが実施される。それらは、例えば、帯電防止層、硬化

樹脂層（透明ハードコート層）、反射防止層、易接着層、防眩層、光学補償層、配向層、液晶層などである。これらの機能層及びその材料としては、界面活性剤、滑り剤、マット剤、帯電防止層、ハードコート層などが挙げられ、発明協会公開技報（公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）にて32頁～45頁に詳細に記載されており、本発明において好ましく用いることができる。

[0136] 《位相差フィルム》

本発明のセルロースアシレートフィルムは、位相差フィルムとして用いることができる。なお、「位相差フィルム」とは、一般に液晶表示装置等の表示装置に用いられ、光学異方性を有する光学材料のことを意味し、位相差板、光学補償フィルム、光学補償シートなどと同義である。液晶表示装置において、位相差フィルムは表示画面のコントラストを向上させたり、視野角特性や色味を改善したりする目的で用いられる。

本発明の光学フィルムを用いることで、レターデーションが自在に制御され、偏光膜との密着性に優れた位相差フィルムを作製することができる。

[0137] また、本発明の光学フィルムを複数枚積層したり、本発明の光学フィルムと本発明外のフィルムとを積層したりして R_e や R_{th} を適宜調整して位相差フィルムとして用いることもできる。フィルムの積層は、粘着剤や接着剤を用いて実施することができる。

[0138] また、場合により、本発明の光学フィルムを位相差フィルムの支持体として用い、その上に液晶等からなる光学異方性層を設けて位相差フィルムとして使用することもできる。本発明の位相差フィルムに適用される光学異方性層は、例えば、液晶性化合物を含有する組成物から形成してもよいし、複屈折を持つポリマーフィルムから形成してもよいし、本発明の光学フィルムから形成してもよい。

前記液晶性化合物としては、ディスコティック液晶性化合物又は棒状液晶性化合物が好ましい。

[0139] [ディスコティック液晶性化合物]

本発明において前記液晶性化合物として使用可能なディスコティック液晶性化合物の例には、様々な文献（例えば、C. Destrad et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981); 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節 (1994); B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794 (1985); J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994)) に記載の化合物が含まれる。

[0140] 前記光学異方性層において、ディスコティック液晶性分子は配向状態で固定されているのが好ましく、重合反応により固定されているのが最も好ましい。また、ディスコティック液晶性分子の重合については、特開平8-27284公報に記載がある。ディスコティック液晶性分子を重合により固定するためには、ディスコティック液晶性分子の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。重合性基を有するディスコティック液晶性分子については、特開2001-4387号公報に開示されている。

[0141] [棒状液晶性化合物]

本発明において前記液晶性化合物として使用可能な棒状液晶性化合物の例には、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類及びアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が含まれる。また、前記棒状液晶性化合物としては、以上のような低分子液晶性化合物だけではなく、高分子液晶性化合物も用いることができる。

[0142] 前記光学異方性層において、棒状液晶性分子は配向状態で固定されているのが好ましく、重合反応により固定されているのが最も好ましい。本発明に使用可能な重合性棒状液晶性化合物の例は、例えば、Makromol. Chem., 190巻、2255頁（1989年）、Advanced Materials 5巻、107頁（1993年）、米国特許第4,683,327号明細書、同5,622,648号明細書、同5,770,107号明細書、国際公開第95/22586号パンフレット、同95/24455号パンフレット、同97/00600号パンフレット、同98/23580号パンフレット、同98/52905号パンフレット、特開平1-272551号公報、同6-16616号公報、同7-110469号公報、同11-80081号公報、及び特開2001-328973号公報等に記載の化合物が含まれる。

[0143] 《偏光板》

本発明の偏光板は、本発明の光学フィルム又は本発明の位相差フィルムを少なくとも一枚含有する。

本発明の光学フィルム又は位相差フィルムは、偏光板（本発明の偏光板）の保護フィルムとして用いることができる。本発明の偏光板は、偏光膜とその両面を保護する二枚の偏光板保護フィルム（光学フィルム）からなり、本発明の光学フィルム又は位相差フィルムは少なくとも一方の偏光板保護フィルムとして用いることが特に好ましい。

本発明の光学フィルムを前記偏光板保護フィルムとして用いる場合、本発明の光学フィルムには前記表面処理（特開平6-94915号公報、同6-118232号公報にも記載）を施して親水化しておくことが好ましく、例えば、グロー放電処理、コロナ放電処理、又は、アルカリ鹼化処理などを施すことが好ましい。前記表面処理としてはアルカリ鹼化処理が最も好ましく用いられる。

[0144] また、前記偏光膜としては、例えば、ポリビニルアルコールフィルムを沃素溶液中に浸漬して延伸したもの等を用いることができる。ポリビニルアル

コールフィルムを沃素溶液中に浸漬して延伸した偏光膜を用いる場合、接着剤を用いて偏光膜の両面に本発明の光学フィルムの表面処理面を直接貼り合わせる事ができる。本発明の製造方法においては、このように前記光学フィルムが偏光膜と直接貼合されていることが好ましい。前記接着剤としては、ポリビニルアルコール又はポリビニルアセタール（例えば、ポリビニルブチラール）の水溶液や、ビニル系ポリマー（例えば、ポリブチルアクリレート）のラテックスを用いることができる。特に好ましい接着剤は、完全鹼化ポリビニルアルコールの水溶液である。

偏光膜と保護フィルムである光学フィルムとの貼合工程において、保護フィルムは加熱に伴う偏光膜の収縮を抑制する働きをするが、2枚の保護フィルム同士の寸法変化に差が生じると、偏光板にカールが発生する。この寸法変化の差の原因としては、保護フィルムの寸法変化率、弾性率や膜厚の違いを挙げることができ、特に張力をかけることのできない搬送方向と直交する方向のカールは、偏光板加工性を左右する重要な因子となる。したがって、本発明の光学フィルムにおいて弾性率が最大となる方向が搬送方向と一致している場合には、それと直交する方向の寸法変化率を低下させることが好ましく、本発明の光学フィルムにおいて弾性率が最大となる方向が搬送方向と直交する方向である場合には、その方向の寸法変化率を低下させることが好ましい。また、偏光膜の収縮自体を抑制してカールを低減させる方法として、偏光板貼合後の乾燥ゾーンにおける加熱温度を低下させることも有効である。

[0145] 一般に液晶表示装置は二枚の偏光板の間に液晶セルが設けられるため、4枚の偏光板保護フィルムを有する。本発明の光学フィルムは、4枚の偏光板保護フィルムのいずれに用いてもよいが、本発明の光学フィルムは、液晶表示装置における偏光膜と液晶層（液晶セル）との間に配置される保護フィルムとして、特に有利に用いることができる。また、前記偏光膜を挟んで本発明の光学フィルムの反対側に配置される保護フィルムには、透明ハードコート層、防眩層、反射防止層などを設けることができ、特に液晶表示装置の表

示側最表面の偏光板保護フィルムとして好ましく用いられる。

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される。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。又、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、偏光板を液晶板へ貼合する面側に用いられる。

液晶表示装置には通常2枚の偏光板の間に液晶を含む基板が配置されているが、本発明の光学フィルムを適用した偏光板保護フィルムはどの部位に配置しても優れた表示性が得られる。特に液晶表示装置の表示側最表面の偏光板保護フィルムには透明ハードコート層、防眩層、反射防止層等が設けられるため、該偏光板保護フィルムをこの部分に用いることが特に好ましい。

[0146] 《液晶表示装置》

本発明のセルロースアシレートフィルム及び偏光板は、様々な表示モードの液晶表示装置に用いることができる。以下にこれらのフィルムが用いられる各液晶モードについて説明する。これらのモードのうち、本発明の光学フィルム、位相差フィルム及び偏光板は、全てのモードにおいて好ましく用いることができるが、特にVAモード及びIPSモードの液晶表示装置に好ましく用いられる。これらの液晶表示装置は、透過型、反射型及び半透過型のいずれでもよい。

[0147] (TN型液晶表示装置)

本発明の光学フィルムは、TNモードの液晶セルを有するTN型液晶表示装置の位相差フィルムの支持体として好ましく用いられる。TNモードの液晶セルとTN型液晶表示装置とについては、古くからよく知られている。TN型液晶表示装置に用いる位相差フィルムについては、特開平3-9325号、特開平6-148429号、特開平8-50206号及び特開平9-2

6572号の各公報の他、モリ（Mori）他の論文（Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36（1997）p. 143や、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36（1997）p. 1068）に記載がある。これらの態様において本発明の光学フィルムを用いた偏光板は視野角拡大、コントラストの良化に寄与する。特に視野角拡大の観点で、波長590nmにおける $R_{th} > 10\text{ nm}$ が好ましいが、更に450～650nmの領域において、 R_{th} が25nm以上であることが、特に好ましい。

[0148] （STN型液晶表示装置）

本発明の光学フィルムは、STNモードの液晶セルを有するSTN型液晶表示装置の位相差フィルムの支持体として用いてもよい。一般的にSTN型液晶表示装置では、液晶セル中の棒状液晶性分子が90～360度の範囲にねじられており、棒状液晶性分子の屈折率異方性（ Δn ）とセルギャップ（ d ）との積（ $\Delta n d$ ）が300～1500nmの範囲にある。STN型液晶表示装置に用いる位相差フィルムについては、特開2000-105316号公報に記載がある。

[0149] （VA型液晶表示装置）

本発明の光学フィルムは、VAモードの液晶セルを有するVA型液晶表示装置の位相差フィルムや位相差フィルムの支持体として特に有利に用いられる。VA型液晶表示装置は、例えば特開平10-123576号公報に記載されているような配向分割された方式であっても構わない。これらの態様において本発明の光学フィルムを用いた偏光板は視野角拡大、コントラストの良化に寄与する。

[0150] （IPS型液晶表示装置及びECB型液晶表示装置）

本発明の光学フィルムは、IPSモード及びECBモードの液晶セルを有するIPS型液晶表示装置及びECB型液晶表示装置の位相差フィルムや位相差フィルムの支持体、又は偏光板の保護フィルムとして特に有利に用いられる。これらのモードは黒表示時に液晶材料が略平行に配向する態様であり、電圧無印加状態で液晶分子を基板面に対して平行配向させて、黒表示する

。これらの態様において本発明の光学フィルムを用いた偏光板は視野角拡大、コントラストの良化に寄与する。

また、 $|R_{th}| < 25$ が好ましいが、更に $450 \sim 650 \text{ nm}$ の領域において、 R_{th} が 0 nm 以下であることが、色味の変化が小さく、特に好ましい。

[0151] この態様においては、液晶セルの上下の前記偏光板の保護フィルムのうち、液晶セルと偏光板との間に配置された保護フィルム（セル側の保護フィルム）に本発明の光学フィルムを用いた偏光板を液晶セルの上下に用いることが好ましい。また、更に好ましくは、偏光板の保護フィルムと液晶セルの間に光学異方性層のレタデーションの値を、液晶層の $\Delta n \cdot d$ の値の2倍以下に設定した光学異方性層を片側に配置するのが好ましい。

[0152] （OCB型液晶表示装置及びHAN型液晶表示装置）

本発明の光学フィルムは、OCBモードの液晶セルを有するOCB型液晶表示装置或いはHANモードの液晶セルを有するHAN型液晶表示装置の位相差フィルムの支持体としても有利に用いられる。OCB型液晶表示装置或いはHAN型液晶表示装置に用いる位相差フィルムには、レタデーションの絶対値が最小となる方向が位相差フィルムの面内にも法線方向にも存在しないことが好ましい。OCB型液晶表示装置或いはHAN型液晶表示装置に用いる位相差フィルムの光学的性質も、光学的異方性層の光学的性質、支持体の光学的性質及び光学的異方性層と支持体との配置により決定される。OCB型液晶表示装置或いはHAN型液晶表示装置に用いる位相差フィルムについては、特開平9-197397号公報に記載がある。また、モリ（Mori）他の論文（Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38（1999）p. 2837）に記載がある。

[0153] （反射型液晶表示装置）

本発明の光学フィルムは、TN型、STN型、HAN型、GH（Guest-Host）型の反射型液晶表示装置の位相差フィルムとしても有利に用いられる。これらの表示モードは古くからよく知られている。TN型反射型

液晶表示装置については、特開平10-123478号、国際公開第98/48320号パンフレット、特許第3022477号公報に記載がある。反射型液晶表示装置に用いる位相差フィルムについては、国際公開第00/65384号パンフレットに記載がある。

[0154] (その他の液晶表示装置)

本発明の光学フィルムは、ASM (Axially Symmetric Aligned Microcell) モードの液晶セルを有するASM型液晶表示装置の位相差フィルムの支持体としても有利に用いられる。ASMモードの液晶セルは、セルの厚さが位置調整可能な樹脂スペーサーにより維持されているとの特徴がある。その他の性質は、TNモードの液晶セルと同様である。ASMモードの液晶セルとASM型液晶表示装置とについては、クメ (Kume) 他の論文 (Kume et al., SID 98 Digest 1089 (1998)) に記載がある。

更に、本発明の光学フィルムは、3D立体映像表示を表示することができる映像表示パネルで好ましく用いられる位相差フィルムや、位相差フィルムの支持体として用いることもできる。具体的には、本発明の光学フィルムの全面に $\lambda/4$ 層を形成させたり、例えばライン状に交互に複屈折率が異なるパターン化された位相差層を形成させたりすることができる。本発明の光学フィルムは、従来のセルロースアシレートフィルムと比較して、湿度変化に対する寸法変化率が小さいため、特に後者において好ましく用いることができる。

[0155] (ハードコートフィルム、防眩フィルム、反射防止フィルム)

本発明の光学フィルムは、ハードコートフィルム、防眩フィルム、反射防止フィルムへ適用することができる。LCD、PDP、CRT、EL等のフラットパネルディスプレイの視認性を向上する目的で、本発明の光学フィルムの片面又は両面にハードコート層、防眩層、反射防止層の何れかあるいは全てを付与することができる。このような防眩フィルム、反射防止フィルムとしての望ましい実施態様は、発明協会公開技報 (公技番号2001-17

45、2001年3月15日発行、発明協会)の54頁～57頁に詳細に記載されており、本発明の光学フィルムを好ましく用いることができる。

実施例

[0156] 以下に実施例を挙げて本発明の特徴を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0157] (セルロースアシレートドープの作製)

下記表1に記載した組成物をミキシングタンクに投入し攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。なお、いずれの溶液も、溶剤組成は次の通りであり、セルロースアセテートの濃度が17質量%となるよう濃度を調整してセルロースアシレートドープを調液した。

表1において、可塑剤、紫外線吸収剤(1)、紫外線吸収剤(2)、及びRth上昇剤(3)の添加量は、いずれもセルロースアセテート100質量部に対する質量部である。

メチレンクロライド(第1溶媒)	92質量部
-----------------	-------

メタノール(第2溶剤)	8質量部
-------------	------

更に、下記のマット剤分散液を、前記セルロースアシレートドープ100質量部に対して3.6質量部加えた。

[0158] (マット剤分散液)

シリカ粒子分散液(平均粒径16nm)	0.7質量部
--------------------	--------

メチレンクロライド(第1溶媒)	75.5質量部
-----------------	---------

メタノール(第2溶剤)	6.5質量部
-------------	--------

上記ドープ	17.3質量部
-------	---------

[0159] (セルロースアシレートフィルムの作製)

前記セルロースアシレートドープを流延口から20℃のドラム上に流延した。溶剤含有率略20質量%の状態で剥ぎ取り、フィルムの幅方向の両端をテンタークリップで固定しつつ乾燥した。その後、熱処理装置のロール間を

搬送することにより、更に乾燥し、表 1 に記載の膜厚のセルロースアシレートフィルムを作製した。

[0160] 比較例試料 19 と 25 は、塩素原子を含む紫外線吸収剤 UV-4 を用いているため、環境負荷が大きい。

[0161]

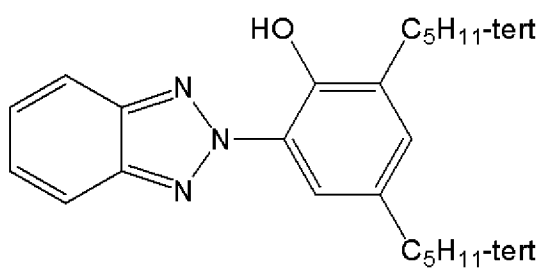
[表1]

表1

#	セルロース アシレート アセチル 置換度	可塑剤		紫外線吸収剤(1)		紫外線吸収剤(2)		Rth上昇剤(3)		膜厚 (μm)	ケン化 白化	透湿度 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$	Rth (nm)	湿熱 耐久性	備考
		種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量						
1	2.88	P-1	12	UV-1	1.8	UV-2	0.8	—	—	25	A	1240	19	A	実施例
2	2.88	P-1	12	UV-1	1.3	UV-2	1.3	—	—	25	A	1240	18	A	実施例
3	2.88	P-1	12	UV-1	0.8	UV-2	1.8	—	—	25	A	1240	17	A	実施例
4	2.88	P-2	12	UV-1	1.8	UV-2	0.8	—	—	25	A	1240	19	A	実施例
5	2.88	P-4	12	UV-1	1.8	UV-2	0.8	—	—	25	A	1406	31	B	実施例
6	2.88	P-3	12	UV-1	1.8	UV-2	0.8	—	—	25	A	1029	6	A	実施例
7	2.88	P-1	12	UV-2	1.8	UV-3	0.8	—	—	25	A	1240	19	A	実施例
8	2.88	P-1	8	UV-1	1.8	UV-2	0.8	—	—	25	A	1343	21	A	実施例
9	2.88	P-1	6	UV-1	1.8	UV-2	0.8	—	—	25	A	1446	22	B	実施例
10	2.88	P-2	6	UV-1	1.8	UV-2	0.8	—	—	25	A	1446	24	B	実施例
11	2.88	P-4	6	UV-1	1.8	UV-2	0.8	—	—	25	A	1640	27	B	実施例
12	2.88	P-3	6	UV-1	1.8	UV-2	0.8	—	—	25	A	1200	10	B	実施例
13	2.88	P-1	12	UV-1	1.8	UV-2	0.8	L-1	3.0	25	A	1160	35	A	実施例
14	2.88	P-1	12	UV-1	3.6	UV-2	1.5	L-1	3.0	25	A	1040	35	A	実施例
15	2.88	P-1	12	UV-1	3.6	UV-2	1.5	L-2	3.0	25	A	1040	35	A	実施例
16	2.88	P-2	12	UV-1	3.6	UV-2	1.5	L-1	3.0	25	A	1040	35	A	実施例
17	2.88	P-4	12	UV-1	3.6	UV-2	1.5	L-1	1.0	25	A	1300	35	A	実施例
18	2.88	P-1	12	UV-1	3.6	UV-2	1.5	L-1	5.0	25	A	1010	45	A	実施例
19	2.88	P-1	12	UV-1	1.9	UV-4	0.5	—	—	25	A	1240	20	A	比較例
20	2.88	P-1	12	UV-1	2.6	—	—	—	—	25	B	1240	20	A	比較例
21	2.88	P-1	12	UV-5	2.6	—	—	—	—	25	B	1240	20	A	比較例
22	2.88	P-1	4	UV-1	1.8	UV-2	0.8	—	—	25	A	2000	22	C	比較例
23	2.88	P-1	12	UV-1	1.8	UV-2	0.8	—	—	35	A	886	27	A	比較例
24	2.88	P-1	12	UV-1	1.8	UV-2	0.8	—	—	13	A	2385	10	C	比較例
25	2.88	P-1	6	UV-1	1.8	UV-4	0.8	—	—	40	A	1014	30	A	比較例
26	2.88	P-1	12	UV-1	3.6	UV-2	1.5	—	—	25	A	1240	21	A	実施例
27	2.88	P-1	12	UV-1	2.6	UV-2	2.6	—	—	25	A	1240	20	A	実施例
28	2.88	P-1	12	UV-1	1.5	UV-2	3.6	—	—	25	A	1240	20	A	実施例

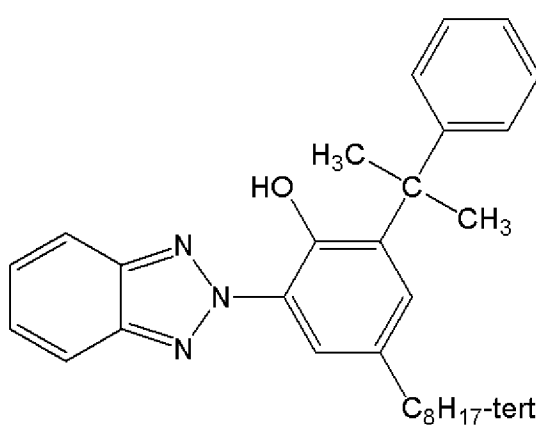
[0162] 紫外線吸収剤

[0163] [化22]



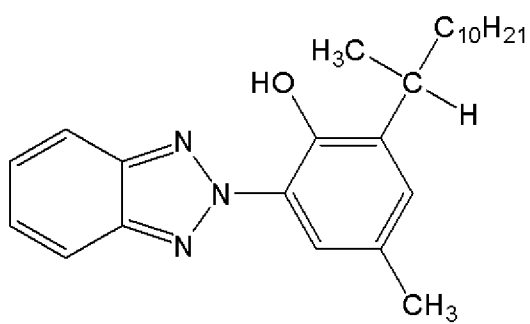
UV-1

[0164] [化23]



UV-2

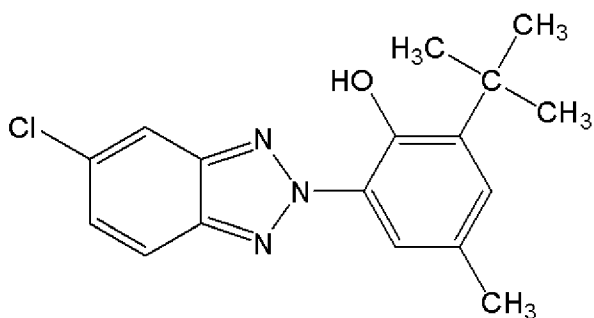
[0165] [化24]



UV-3

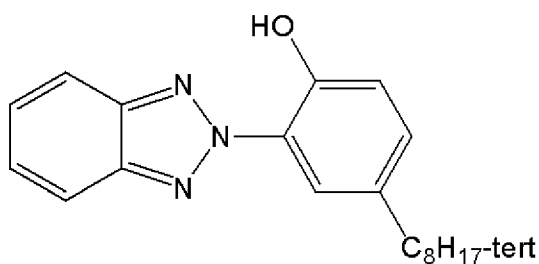
[0166]

[化25]



UV-4

[0167] [化26]



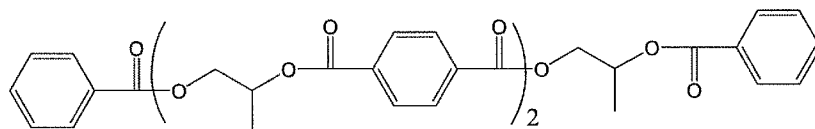
UV-5

[0168] P-1は、トリフェニルホスフェート（TPP）／ビフェニルジフェニルホスフェート（BDP）＝2／1（質量比）の混合物である。

P-2は、テレフタル酸／アジピン酸／エタンジオール＝1／1／2（モル比）で得られた縮合物の両末端の酢酸エステル体であり、数平均分子量は、1200である。

[0169] P-3は、下記芳香族エステル化合物である。

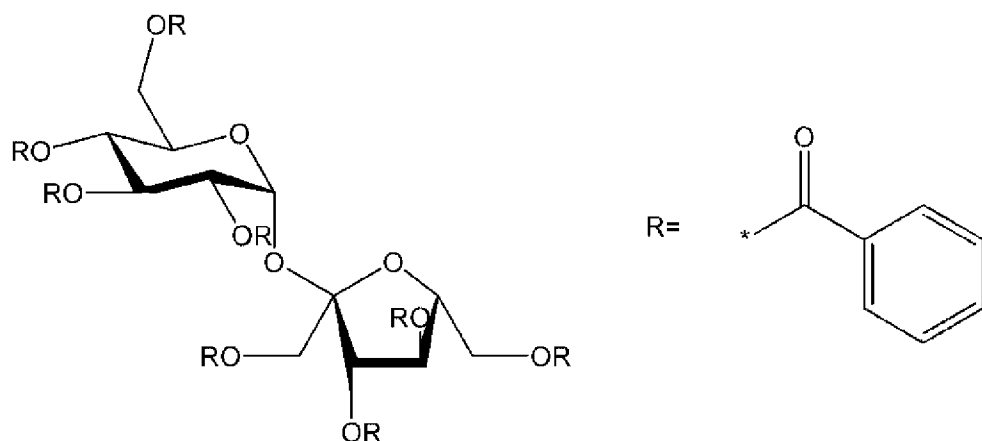
[0170] [化27]



[0171] P-4は、下記糖エステル化合物であり、Rの平均置換度は6である。

[0172]

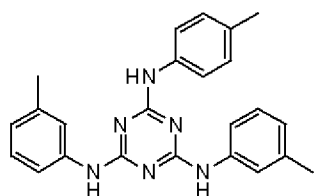
[化28]



[0173] レターデーション上昇剤

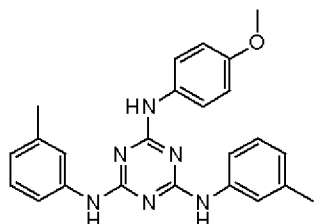
[0174] [化29]

L-1



[0175] [化30]

L-2



[0176] 前記セルロースアシレートフィルム#25は中小型LCD用途としては膜厚が厚かった。

[0177] (透過率測定)

分光光度計UV3150 (SHIMADZU社製)を用い、前記セルロースアシレートフィルムを測定し、波長380nmにおける透過率が22%以下であることを確認した。

[0178] (ケン化白化評価)

前記セルロースアシレートフィルムを4.0規定で調液した水酸化カリウ

ム溶液に 25℃で 12 時間浸漬し、室温の水洗浴槽中で洗浄し、30℃で 0.1 規定の硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、更に 120℃の温風で乾燥した。乾燥したフィルムを 25℃60%RH の環境で 2 時間放置した後、目視にて白化レベルを観察した。

A：白化なし

B：ブリードアウト

[0179] (透湿度の測定)

JIS Z0208 の透湿度試験（カップ法）に準じて、温度 40℃、相対湿度 90% の雰囲気中、面積 1 m² のセルロースアシレートフィルム試料を 24 時間に通過する水蒸気の重量を透湿度として測定した。

[0180] (R_{t h} の測定)

本文記載の方法で、測定波長 590 nm における膜厚方向のレターデーション (R_{t h}) を測定した。

[0181] (偏光板の作製)

実施例で得た本発明のセルロースアシレートフィルムを 4.0 規定の水酸化カリウム溶液に 50℃で 30 秒間浸漬し、室温の水洗浴槽中で洗浄し、30℃で 0.1 規定の硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、更に 120℃の温風で乾燥した。

続いて、厚さ 80 μm のロール状ポリビニルアルコールをヨウ素水溶液中で連続して 5 倍に延伸し、乾燥して偏光膜を得た。ポリビニルアルコール（クラレ製 PVA-117H）3% 水溶液を接着剤として、アルカリケン化処理した市販のセルロースアセテートフィルム（フジタック TD60UL；富士フィルム（株）製）を 1 枚用意して、偏光膜を間にして貼り合わせ、両面がセルロースアシレートフィルムによって保護された偏光板を得た。この際両側のセルロースアシレートフィルムの MD 方向が偏光膜の延伸方向と平行になるように貼り付けた。

[0182] 偏光板作製の際、#23 のセルロースアシレートフィルムを使用した偏光板は、#1 のセルロースアシレートフィルムを使用した偏光板と同等の含水

率になるまでに略 1. 2 倍の乾燥時間を要し、偏光板の生産性を低下させた。

[0183] (偏光板湿熱耐久性評価)

前記偏光板を厚さ 0. 7 5 m m のガラス板にフジタックがガラス板側となるように粘着剤で貼り合せ、評価サンプルを作製した。作製した偏光板を分光光度計 V A P 7 0 7 0 (日本分光 (株) 社製) にて、ガラス板を受光部側となるようにセットし、波長 4 1 0 n m の直交透過率を測定した。その後、6 0 ° C 9 0 % 5 0 0 時間の湿熱処理を施し、再度 V A P 7 0 7 0 で直交透過率を測定した。湿熱処理した偏光板の直交透過率から、初期に測定した偏光板の直交透過率の差分を以下のようにレベル分けした。

透過率差分	レベル
0. 3 % 以下	A
0. 3 % より大、かつ 0. 5 % 以下	B
0. 5 % より大	C

[0184] < T N モード液晶表示装置の作製 >

T N 型液晶セルを使用した液晶表示装置 (A S 5 7 5 0 A C E R 社製) に設けられている一对の偏光板 (上側偏光板、及び下側偏光板) を剥がし、代わりに前記 # 1 のセルロースアシレートフィルムを使用して作製した偏光板を、 # 1 のセルロースアシレートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、視認側 (観察者側) 及びバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。このとき、バックライト側の偏光板 (上側偏光板) の透過軸と、観察者側の偏光板 (下側偏光板) の透過軸とが直交するように各偏光板を配置した。

同様に、前記 # 1 3 のセルロースアシレートフィルムを使用して作製した偏光板を、 # 1 3 のセルロースアシレートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、視認側 (観察者側) 及びバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。このとき、バックライト側の偏光板 (上側偏光板) の透過軸と、観察者側の偏光板 (下側偏光板) の透過軸とが直交するように各偏光板を配置した。

[0185] <表示性能評価>

次に、25℃60%RHに制御された部屋で1週間放置した前記液晶表示装置を測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L0）から白表示（L7）までの8段階で色味、輝度、コントラストを評価した。

[0186] <評価結果>

表示装置の左右におけるコントラストを測定したところ、#13のセルローズアシレートフィルムを用いた偏光板を有する液晶表示装置が#1のセルローズアシレートフィルムを用いた偏光板を有する液晶表示装置に対して良好な結果を示した。

産業上の利用可能性

[0187] 本発明によれば、ハロゲン元素を含有せず、薄膜化してもケン化工程でフィルムが白化しないセルローズアシレートフィルムを提供することができる。

また、本発明のセルローズアシレートフィルムは、前記特性に加えて、透湿度及び湿熱耐久性にも優れ、優れた偏光板保護フィルムとして使用が期待される。

更に、本発明のセルローズアシレートフィルムを用いた、薄型の偏光板及び液晶表示装置を提供することもできる。特に、セルローズアシレートフィルムのレターデーションを調整することで、視野角及びコントラストに優れた液晶表示装置を提供することもできる。

[0188] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2012年4月27日出願の日本特許出願（特願2012-104200）、2012年7月13日出願の日本特許出願（特願2012-158063）、及び2013年4月25日出願の日本特許出願（特願2013-092986）に基づくものであり、その内容はここに参照として取

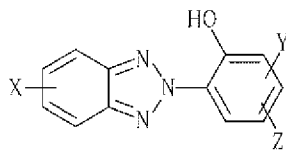
り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 可塑剤と、2種類以上の下記一般式（1）で表される紫外線吸収剤とを含有し、

40℃、相対湿度90％での透湿度が1000g/m²・日～1700g/m²・日である、セルロースアシレートフィルム。一般式（1）

[化1]



一般式（1）中、Xは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基又はアミド基である。これらは可能であれば更に置換基を有していてもよい。

前記紫外線吸収剤の少なくとも1種は、前記一般式（1）におけるY及びZがそれぞれ独立にアルキル基であり、Y及びZが表すアルキル基が置換基として芳香環を含有せず、

前記紫外線吸収剤の少なくとも1種は、前記一般式（1）におけるY及びZがそれぞれ独立にアルキル基であり、Y及びZが表すアルキル基が置換基として1個の芳香環を有する。

[請求項2] 膜厚が15μm～40μmである請求項1に記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項3] 前記可塑剤として、トリフェニルホスフェートとビフェニルホスフェートとの混合物を含有する、請求項1又は2に記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項4] ジカルボン酸とジオールからなる繰り返し単位を有し、数平均分子量が700～10000である可塑剤を含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項5] 炭素数2～12の脂肪族ジオール、炭素数4～20のアルキルエー

テルジオール、炭素数 6 ～ 20 の芳香族環含有ジオールから選ばれた少なくとも 1 種のジオールと、少なくとも 1 種の炭素数 8 ～ 20 の芳香族ジカルボン酸からなる可塑剤を含有する、請求項 4 に記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項6] 前記可塑剤として、糖エステル化合物を含有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項7] レターデーション上昇剤を含有する、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のセルロースアシレートフィルム。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のセルロースアシレートフィルムを少なくとも 1 枚含む偏光板。

[請求項9] 請求項 8 に記載の偏光板を少なくとも 1 枚含む液晶表示装置。

[請求項10] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のセルロースアシレートフィルムを少なくとも 1 枚と偏光子とを貼り合わせる工程を含む、偏光板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/18(2006.01)i, C08K5/3475(2006.01)i, C08K5/521(2006.01)i, C08L1/12(2006.01)i, C08L5/00(2006.01)i, C08L67/02(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)

C08J5/18, C08K5/3475, C08K5/521, C08L1/12, C08L5/00, C08L67/02, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
X Y A	JP 2010-31132 A (Fujifilm Corp.), 12 February 2010 (12.02.2010), claims; paragraphs [0013] to [0027], [0061], [0063], [0084] to [0086], [0103], [0106], [0138] to [0158] (Family: none)	1, 2, 4, 5, 8-10 7 3, 6
Y	JP 2011-173964 A (Fujifilm Corp.), 08 September 2011 (08.09.2011), paragraphs [0175] to [0178] (Family: none)	7
A	JP 2007-326972 A (Fujifilm Corp.), 20 December 2007 (20.12.2007), entire text (Family: none)	1-10

☒ 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
08 July, 2013 (08.07.13)

Date of mailing of the international search report
16 July, 2013 (16.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062459

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/010421 A1 (Konica Minolta Opto, Inc.), 24 January 2008 (24.01.2008), entire text & US 2009/0246416 A1 & EP 2045632 A1 & CN 101490585 A & KR 10-2009-0033225 A & TW 200931079 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i, C08K5/3475(2006.01)i, C08K5/521(2006.01)i, C08L1/12(2006.01)i, C08L5/00(2006.01)i, C08L67/02(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. C08J5/18, C08K5/3475, C08K5/521, C08L1/12, C08L5/00, C08L67/02, 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 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-31132 A (富士フイルム株式会社) 2010.02.12, 特許請求の範囲, 【0013】 - 【0027】, 【0061】, Y	1, 2, 4, 5, 8-10
	【0063】, 【0084】 - 【0086】, 【0103】, 【0106】, A	7
	【0138】 - 【0158】 (ファミリーなし)	3, 6
Y	JP 2011-173964 A (富士フイルム株式会社) 2011.09.08, 【0175】 - 【0178】 (ファミリーなし)	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

0 8 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 7 . 2 0 1 3

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)

上坊寺 宏枝

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

4 S

9 8 3 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-326972 A (富士フイルム株式会社) 2007. 12. 20, 文献全体 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2008/010421 A1 (コニカミノルタオプト株式会社) 2008. 01. 24, 文献全体 & US 2009/0246416 A1 & EP 2045632 A1 & CN 101490585 A & KR 10-2009-0033225 A & TW 200931079 A	1-10