

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5772680号
(P5772680)

(45) 発行日 平成27年9月2日 (2015.9.2)

(24) 登録日 平成27年7月10日 (2015.7.10)

(51) Int.Cl.	F I
B 3 2 B 23/20 (2006.01)	B 3 2 B 23/20
G 0 2 B 5/30 (2006.01)	G 0 2 B 5/30
C 0 8 L 1/12 (2006.01)	C 0 8 L 1/12
C 0 8 K 5/103 (2006.01)	C 0 8 K 5/103
B 2 9 C 41/32 (2006.01)	B 2 9 C 41/32

請求項の数 14 (全 62 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-71892 (P2012-71892)	(73) 特許権者	000001270
(22) 出願日	平成24年3月27日 (2012.3.27)		コニカミノルタ株式会社
(65) 公開番号	特開2013-202829 (P2013-202829A)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(43) 公開日	平成25年10月7日 (2013.10.7)	(74) 代理人	110000671
審査請求日	平成26年9月5日 (2014.9.5)		八田国際特許業務法人
		(72) 発明者	西村 真澄
			東京都八王子市石川町2970番地 コニ
			カミノルタオプト株式会社内
		(72) 発明者	赤阪 和樹
			東京都八王子市石川町2970番地 コニ
			カミノルタオプト株式会社内
		審査官	大村 博一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セルロースアシレート積層フィルムおよびその製造方法、並びにそれを用いた偏光板および液晶表示装置

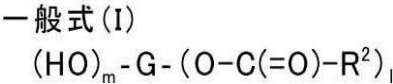
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セルロースアシレート（A）を含む一对のスキン層（A）により、セルロースアシレート（B）を含むコア層（B）が挟持されてなる3層構造を有するセルロースアシレート積層フィルムであって、

前記一对のスキン層（A）がともに下記一般式（I）：

【化1】



式中、Gは、単糖類または二糖類の残基を表し、 R^2 は、脂肪族基または芳香族基を表し、 m は、単糖類または二糖類の残基に直接結合している水酸基の数の合計であり、 l は、単糖類または二糖類の残基に直接結合している $-(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2)$ 基の数の合計であり、 $3 \leq m+l \leq 8$ であり、 $l \neq 0$ である、
で表される糖エステル化合物を含有し、

前記一对のスキン層（A）における前記糖エステル化合物の含有量がともに前記コア層（B）における前記糖エステル化合物の含有量よりも多く、

前記セルロースアシレート（A）の総アシル基置換度（DS（A））および前記セルロースアシレート（B）の総アシル基置換度（DS（B））が下記式（1）を満たす、セルロースアシレート積層フィルム。

【数 1】

$$\text{式(1): } 2.00 \leq \text{DS(A)}, \text{DS(B)} \leq 2.55$$

【請求項 2】

前記コア層 (B) が、前記糖エステル化合物を含まない、請求項 1 に記載のセルロースアシレート積層フィルム。

【請求項 3】

波長 630 nm における面内方向の位相差 $R_e(630)$ 、および波長 450 nm における面内方向の位相差 $R_e(450)$ が下記式 (2) を満たす、請求項 1 または 2 に記載のセルロースアシレート積層フィルム。

【数 2】

$$\text{式(2): } R_e(450) < R_e(630)$$

【請求項 4】

波長 589 nm における面内方向の位相差 $R_e(589)$ が下記式 (3) を満たし、かつ、波長 589 nm における膜厚方向の位相差 $R_{th}(589)$ が下記式 (4) を満たす、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積層フィルム。

【数 3】

$$\text{式(3): } 40\text{nm} \leq |R_e(589)| \leq 100\text{nm}$$

$$\text{式(4): } 100\text{nm} \leq |R_{th}(589)| \leq 300\text{nm}$$

【請求項 5】

内部ヘイズが 0.04 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のセルロースアシレート積層フィルム。

【請求項 6】

前記コア層 (B) が位相差上昇剤を含有する、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積層フィルム。

【請求項 7】

前記セルロースアシレート (A) および前記セルロースアシレート (B) におけるアシル置換基の炭素数が 2 ~ 4 である、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積層フィルム。

【請求項 8】

前記セルロースアシレート (A) および前記セルロースアシレート (B) がともにセルロースアセテートである、請求項 7 に記載のセルロースアシレート積層フィルム。

【請求項 9】

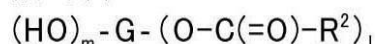
前記コア層 (B) の平均膜厚が 20 ~ 50 μm であり、前記スキン層 (A) の少なくとも一方の平均膜厚が前記コア層 (B) の平均膜厚の 0.6 % 以上 5 % 未満である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のセルロースアシレート積層フィルム。

【請求項 10】

セルロースアシレート (A) および下記一般式 (I) :

【化 2】

一般式 (I)



式中、G は、単糖類または二糖類の残基を表し、 R^2 は、脂肪族基または芳香族基を表し、m は、単糖類または二糖類の残基に直接結合している水酸基の数の合計であり、l は、単糖類または二糖類の残基に直接結合している $-(\text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{R}^2)$ 基の数の合計であり、 $3 \leq m + l \leq 8$ であり、 $l \neq 0$ である、

で表される糖エステル化合物を含むドーブ (A) と、セルロースアシレート (B) を含む前記ドーブ (A) よりも前記糖エステル化合物の含有量が少ないドーブ (B) とを調製する工程と、

調製したドーブ (A) およびドーブ (B) を、ドーブ (A) がスキン層 (A) となり、

10

20

30

40

50

ドープ（Ｂ）がコア層（Ｂ）となるように支持体上に流延してウェブを形成する工程と、形成されたウェブを支持体から剥離して延伸する工程と、を含む、セルロースアシレート積層フィルムの製造方法。

【請求項 1 1】

少なくとも一回の延伸処理が施されたウェブを乾燥した後、さらに少なくとも一回の延伸処理を施す工程をさらに含む、請求項 1 0 に記載の製造方法。

【請求項 1 2】

流延を同時共流延により行う、請求項 1 0 または 1 1 に記載の製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のセルロースアシレート積層フィルム、または請求項 1 0 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載の製造方法により製造されたセルロースアシレート積層フィルムを少なくとも 1 つ有する、偏光板。

10

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載の偏光板を備える、液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、セルロースアシレート積層フィルムおよびその製造方法、並びにそれを用いた偏光板および液晶表示装置に関する。

【背景技術】

20

【0 0 0 2】

近年、液晶表示装置のＴＶ用途が進行し、画面サイズの大型化に伴い高画質化と低価格化が益々求められている。特にＶＡモードの液晶表示装置はコントラストが高く、比較的製造の歩留まりが高いことからＴＶ用の液晶表示装置として最も一般的なものとなっている。

【0 0 0 3】

この液晶表示装置の高画質化とは「高コントラスト」「視野角特性が良い」「画面の表示ムラが小さい」という性能をいい、低価格化については材料費のコストダウンのため、位相差フィルムを「薄膜化」することが必要となる。

【0 0 0 4】

30

以上の項目を位相差フィルムの特性に言い換えると、以下の３点についての性能を満たすことが要求されているといえる：

- １．内部ヘイズが低い；
- ２．逆波長分散性を有する；
- ３．薄膜である。

【0 0 0 5】

コントラストは一般的に内部ヘイズの低さと相関していることが良く知られている。位相差フィルムの内部ヘイズが低いほど、偏光が位相差フィルムを通過する際に、散乱による偏光解消を生じないため黒表示性能が低下せず、高コントラストを達成することができる。

40

【0 0 0 6】

視野角特性は、液晶表示装置の黒表示時の画面を斜め方向から観察した際に青色や赤色に着色する現象（いわゆるカラーシフト）の発生により劣化する。カラーシフトは位相差フィルムの波長分散特性を改善することで改善できることが良く知られている。特に位相差フィルムの複屈折が長波長ほど大きい波長分散特性（逆波長分散性）を示すものがカラーシフトの改善には有利である。

【0 0 0 7】

画面の表示ムラは、液晶表示装置の黒表示時の画面を観察した際のコーナー部や画面端部における光漏れに起因する問題である。これは、位相差フィルムの一般的な構成材料であるセルロースアシレートが水分の影響を受けやすく、水分の影響により位相差フィルム

50

がカールした際に液晶表示装置のガラスがカールしてしまうことによる。特に液晶表示装置の画面サイズが大型化するとカールも大きくなる結果、コーナー部や画面端部にかかる応力が大きくなり光漏れが発生しやすくなる。したがって、位相差フィルムの厚みが薄くなれば、位相差フィルムのカールによる応力の発生も小さくなり、液晶表示装置の画面サイズが大型化してもフィルムのカールが発生しにくくなるため、この点でも位相差フィルムの薄膜化は有利である。

【0008】

セルロースエステルの中なかでも、セルロースアシレートは、アシル基置換度を変化させることにより、幅広い位相差を持つ光学フィルムに適用できることが知られている。そして、アセチル基置換度が2.0～2.55と小さい、いわゆるジアセチルセルロース(DAC)は、位相差の発現性が高く、かつ逆波長分散性を示すため、位相差上昇剤を添加しなくても、光学補償フィルム(視野角拡大フィルム)としての機能を発揮することができるものと期待されている。

10

【0009】

しかしながら、DACのようにセルロースアシレートの総アシル基置換度を低下させると、親水性が高くなることに伴って別の課題が発生する。例えば、溶液流延法によりフィルムを製膜しようとする、ドラムまたは無端ベルトからなる支持体とフィルム表面との親和性が強くなるためにフィルムを剥離させるための剥離力が大きくなり剥離時に横段状のムラが発生する場合がある。また、鹼化耐性が低下することから、偏光板作製時の鹼化工程においてフィルム表面が鹼化液に溶出してしまい、アルカリ鹼化工程を汚染するという問題もある。

20

【0010】

これらの問題の解決を図るべく、DACを用いたセルロースアシレートフィルムに糖エステル化合物を添加する技術が提案されている(特許文献1を参照)。特許文献1によれば、かような構成とすることでフィルムの内部ヘイズの上昇を抑制しつつ、セルロースアシレートの親水性の上昇に起因する問題の発生を防止できるとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2011-118339号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

ところで、セルロースアシレートフィルムの逆波長分散性はフィルムに占めるセルロースアシレート濃度が高いほど(言い換えれば、添加剤の濃度が低いほど)優れた値を示す。そして、従来、位相差フィルムとしての用途が想定されるセルロースアシレートフィルムには、可塑剤や場合によっては位相差上昇剤といった種々の添加剤が添加されることが一般的である。このため、特許文献1に記載の技術のようにさらなる添加剤の追加は、フィルムの逆波長分散性を悪化させることにつながり、結果として視野角特性(カラーシフト防止性能)を低下させることになる。

40

【0013】

本発明は、従来技術における上述したような事情に鑑みなされたものであり、DACのような低置換度セルロースアシレートを主成分とするセルロースアシレートフィルムにおいて、内部ヘイズおよび逆波長分散性の低下を最小限に抑制しつつ、高い位相差発現性を発揮させうる手段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】

【0014】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を行った。その過程で、セルロースアシレートフィルムの表層部に所定の糖エステル化合物を偏在させることを試みた。そしてかような構成により、上記課題が解決されうることを見出し、本発明を完成させるに至っ

50

た。

【0015】

すなわち、上記課題は、以下の手段によって解決される。

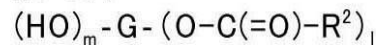
【0016】

1. セルロースアシレート (A) を含む一对のスキン層 (A) により、セルロースアシレート (B) を含むコア層 (B) が挟持されてなる3層構造を有するセルロースアシレート積層フィルムであって、前記一对のスキン層 (A) がともに下記一般式 (I) :

【0017】

【化1】

一般式(I)



10

【0018】

式中、Gは、単糖類または二糖類の残基を表し、 R^2 は、脂肪族基または芳香族基を表し、mは、単糖類または二糖類の残基に直接結合している水酸基の数の合計であり、lは、単糖類または二糖類の残基に直接結合している $-(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2)$ 基の数の合計であり、 $3 \leq m+l \leq 8$ であり、 $l \neq 0$ である、

で表される糖エステル化合物を含有し、前記一对のスキン層 (A) における前記糖エステル化合物の含有量がともに前記コア層 (B) における前記糖エステル化合物の含有量よりも多く、前記セルロースアシレート (A) の総アシル基置換度 (DS (A)) および前記セルロースアシレート (B) の総アシル基置換度 (DS (B)) が下記式 (1) を満たす、セルロースアシレート積層フィルム；

20

【0019】

【数1】

$$\text{式(1): } 2.00 \leq \text{DS(A)}, \text{DS(B)} \leq 2.55$$

【0020】

2. 前記コア層 (B) が、前記糖エステル化合物を含まない、上記1に記載のセルロースアシレート積層フィルム；

3. 波長630nmにおける面内方向の位相差 $\text{Re}(630)$ 、および波長450nmにおける面内方向の位相差 $\text{Re}(450)$ が下記式(2)を満たす、上記1または2に記載のセルロースアシレート積層フィルム；

30

【0021】

【数2】

$$\text{式(2): } \text{Re}(450) < \text{Re}(630)$$

【0022】

4. 波長589nmにおける面内方向の位相差 $\text{Re}(589)$ が下記式(3)を満たし、かつ、波長589nmにおける膜厚方向の位相差 $\text{Rth}(589)$ が下記式(4)を満たす、上記1～3のいずれか1項に記載のセルロースアシレート積層フィルム；

【0023】

【数3】

$$\text{式(3): } 40\text{nm} \leq |\text{Re}(589)| \leq 100\text{nm}$$

$$\text{式(4): } 100\text{nm} \leq |\text{Rth}(589)| \leq 300\text{nm}$$

40

【0024】

5. 内部ヘイズが0.04以下である、上記1～4のいずれか1項に記載のセルロースアシレート積層フィルム；

6. 前記コア層 (B) が位相差上昇剤を含有する、上記1～5のいずれか1項に記載のセルロースアシレート積層フィルム；

7. 前記セルロースアシレート (A) および前記セルロースアシレート (B) におけるアシル置換基の炭素数が2～4である、上記1～6のいずれか1項に記載のセルロースア

50

シレート積層フィルム；

8. 前記セルロースアシレート（A）および前記セルロースアシレート（B）がともにセルロースアセテートである、上記7に記載のセルロースアシレート積層フィルム；

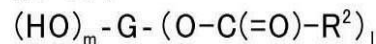
9. 前記コア層（B）の平均膜厚が20～50 μmであり、前記スキン層（A）の少なくとも一方の平均膜厚が前記コア層（B）の平均膜厚の0.6%以上5%未満である、上記1～8のいずれか1項に記載のセルロースアシレート積層フィルム；

10. セルロースアシレート（A）および下記一般式（I）：

【0025】

【化2】

一般式(I)



10

【0026】

式中、Gは、単糖類または二糖類の残基を表し、 R^2 は、脂肪族基または芳香族基を表し、mは、単糖類または二糖類の残基に直接結合している水酸基の数の合計であり、lは、単糖類または二糖類の残基に直接結合している $-(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2)-$ 基の数の合計であり、 $3 \leq m+l \leq 8$ であり、 $l \neq 0$ である、

で表される糖エステル化合物を含むドーブ（A）と、セルロースアシレート（B）を含み前記ドーブ（A）よりも前記糖エステル化合物の含有量が少ないドーブ（B）とを調製する工程と、調製したドーブ（A）およびドーブ（B）を、ドーブ（A）がスキン層（A）となり、ドーブ（B）がコア層（B）となるように支持体上に流延してウェブを形成する工程と、形成されたウェブを支持体から剥離して延伸する工程とを含む、セルロースアシレート積層フィルムの製造方法；

20

11. 少なくとも一回の延伸処理が施されたウェブを乾燥した後、さらに少なくとも一回の延伸処理を施す工程をさらに含む、上記10に記載の製造方法；

12. 流延を同時共流延により行う、上記10または11に記載の製造方法；

13. 上記1～9のいずれか1項に記載のセルロースアシレート積層フィルム、または上記10～12のいずれか1項に記載の製造方法により製造されたセルロースアシレート積層フィルムを少なくとも1つ有する、偏光板；

14. 上記13に記載の偏光板を備える、液晶表示装置。

30

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、DACのような低置換度セルロースアシレートを主成分とするセルロースアシレートフィルムにおいて、内部ヘイズおよび逆波長分散性の低下を最小限に抑制しつつ、高い位相差発現性を発揮させうる手段が提供されうる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】共流延用ダイを用いて同時共流延により3層構造のセルロースアシレート積層フィルムを流延するときの一例を示す概略図である。

【図2】実施例において、得られたフィルムの内部ヘイズを測定する方法を説明するための説明図である。

40

【図3】実施例において、得られたフィルムの内部ヘイズを測定する方法を説明するための説明図である。

【図4】実施例において、得られたフィルムの内部ヘイズを測定する方法を説明するための説明図である。

【図5】実施例において、得られたフィルムの内部ヘイズを測定する方法を説明するための説明図である。

【図6】本発明の液晶表示装置の一例の概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

50

以下、本発明のセルロースアシレート積層フィルムやその製造方法、それに用いる添加剤などについて詳細に説明する。

【0030】

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施形態に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。また、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。さらに、本明細書中において、特に断りなく「Re」および「Rth」との語を用いている場合、これらは波長590nmにおける値をそれぞれ表すものとする。

【0031】

《セルロースアシレート積層フィルム》

本発明の一形態は、セルロースアシレート積層フィルムに関する。より具体的には、セルロースアシレート（A）を含む一对のスキン層（A）により、セルロースアシレート（B）を含むコア層（B）が挟持されてなる3層構造を有するセルロースアシレート積層フィルムに関する。ただし、本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムは上記3層構造「のみからなる」ものに限られず、その他の層が上記3層構造の上下または各層間に配置されたものであってもよい。また、本明細書では、スキン層（A）に含まれるセルロースアシレートを「セルロースアシレート（A）」とも称し、コア層（B）に含まれるセルロースアシレートを「セルロースアシレート（B）」とも称する。また、一对のスキン層（A）のそれぞれに含まれるセルロースアシレート（A）の構成は、互いに同一であってもよいし異なってもよいが、同一であることが好ましい。

【0032】

そして、本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムは、以下の特徴を有する：

- ・一对のスキン層（A）がともに一般式（I）で表される糖エステル化合物を含有する；
- ・一对のスキン層（A）における上記糖エステル化合物の含有量がともにコア層（B）における当該糖エステル化合物の含有量よりも多い；
- ・セルロースアシレート（A）の総アシル基置換度（DS（A））およびセルロースアシレート（B）の総アシル基置換度（DS（B））が下記式（1）を満たす：

【0033】

【数4】

$$\text{式(1): } 2.00 \leq \text{DS(A)}, \text{DS(B)} \leq 2.55$$

【0034】

＜セルロースアシレート＞

本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムにおいて、スキン層（A）およびコア層（B）はともに、その主成分としてセルロースアシレートを含む（それぞれ、セルロースアシレート（A）およびセルロースアシレート（B））。

【0035】

セルロースアシレートとは、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中の2位、3位および6位の水酸基（-OH）の水素原子の一部または全部がアシル基で置換されたセルロース誘導体をいう。

【0036】

セルロースアシレートとしては、特に制限されない。例えば、セルロースの水酸基部分の水素原子が、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、ラウロイル基、ステアロイル基等の炭素数2～20の脂肪族アシル基で置換されたセルロースアシレートが挙げられる。これらのうち、炭素数2～4のアシル基を有するものが好ましく、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基がより好ましい。なお、セルロースアシレート中のアシル基は単一種であってもよいし、複数のアシル基の組み合わせであってもよい。

【0037】

具体的な好ましいセルロースアシレートとしては、セルローストリアセテート、セルロ

10

20

30

40

50

ースジアセテート、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プロピオネート等のセルロースアシレートが挙げられ、本発明においてはセルロースアセテートであることが好ましい。

【0038】

セルロースアシレートの原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ（針葉樹由来、広葉樹由来）、ケナフ等を挙げることができる。またそれらから得られたセルロースアシレートはそれぞれ任意の割合で混合使用することができる。

【0039】

本形態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3個の水酸基は、有機酸のアシル基で置換されている。同時に2種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得られる。

【0040】

具体的には、特開平10-45804号、特開2005-281645、特開2003-270442号などに記載の方法を参考にして、セルロースアシレートを合成することができる。

【0041】

市販品としては、ダイセル社L20、L30、L40、L50、イーストマンケミカル社のCa398-3、Ca398-6、Ca398-10、Ca398-30、Ca394-60S等が挙げられる。

【0042】

本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムにおいては、スキン層（A）に含まれるセルロースアシレート（A）の総アシル基置換度（DS（A））およびセルロースアシレート（B）の総アシル基置換度（DS（B））が下記式（1）を満たすことが、本発明の効果を発現させるという観点からは必須である。また、DS（A）がDS（B）よりも大きいことが好ましい。かような構成とすることで、フィルムを溶液製膜した際の支持体からのフィルムの剥離性が改善されるという利点も得られる。

【0043】

【数5】

$$\text{式(1): } 2.00 \leq \text{DS(A)}, \text{DS(B)} \leq 2.55$$

【0044】

なお、本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムは、一對の（つまり、2つの）スキン層（A）を有するが、それぞれのスキン層（A）に含まれるセルロースアシレート（A）のそれぞれの総アシル基置換度（DS（A））がともに、上記式（1）を満たすことが必要である。なお、双方の総アシル基置換度（DS（A））がともに上記式（1）を満たしている限り、双方の総アシル基置換度（DS（A））の値は互いに異なってもよい。また、本発明の効果をよりいっそう顕著に発現させるという観点からは、DS（A）およびDS（B）が下記式（5）を満たすことがより好ましい。

【0045】

【数6】

$$\text{式(5): } 2.10 \leq \text{DS(A)}, \text{DS(B)} \leq 2.45$$

【0046】

なお、セルロースアシレートの総アシル基置換度を求める最も一般的な方法は、ASTM-D-817-91（セルロースアセテートなどの試験方法）における酢化度の測定方

10

20

30

40

50

法である。

【0047】

セルロースアシレートの重量平均分子量 (Mw) は100,000~250,000が好ましく、150,000~200,000がさらに好ましい。重量平均分子量 (Mw) が100,000以上であれば、破断点伸度が十分高く確保される。一方、重量平均分子量 (Mw) が250,000以下であれば、粘度の上昇が抑えられ、良好な濾過性が得られる。なお、セルロースアシレートの重量平均分子量 (Mw) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される。測定条件は以下の通りである。

【0048】

溶剤： 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) Mw=1000000~500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。

【0049】

本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムに含まれるカルシウムおよびマグネシウムの総量 (質量ppm) と酢酸量 (質量ppm) とは下記式 (6) を満たすことが好ましい。

【0050】

【数7】

式(6): $1 \leq (\text{酢酸量 (質量ppm)}) / (\text{カルシウムおよびマグネシウムの総量 (質量ppm)}) \leq 30$

【0051】

カルシウムおよびマグネシウムは、フィルムの原料となるセルロースアシレートに含まれるが、セルロースアシレート製造過程に添加される酸触媒 (特に硫酸) を中和・安定化するため、金属酸化物、金属水酸化物、金属塩 (無機酸塩、有機酸塩) として添加されてもよい。またフィルム製膜時に金属酸化物、金属水酸化物、金属塩 (無機酸塩、有機酸塩) として添加してもよい。本発明における「カルシウムおよびマグネシウムの総量 (質量ppm)」とは、それらの合計量を指すものとする。

【0052】

また、セルロースアシレートの製造過程においては、反応溶剤やエステル化剤として無水酢酸、酢酸が用いられる。未反応の無水酢酸は反応停止剤 (水、アルコール、酢酸等) により加水分解され酢酸を生じる。本形態に係る「酢酸量 (質量ppm)」は、それらの残留酢酸や、遊離酢酸の総量を指すものとする。

【0053】

上記式 (6) に示すように、酢酸量 (質量ppm) / カルシウムおよびマグネシウムの総量 (質量ppm) は1以上30以下である。この比の値が1以上のとき、酢酸量がカルシウムおよびマグネシウムの総量以上であることを意味するが、この場合にはカルシウムおよびマグネシウム金属塩による光散乱の発生が抑制され、コントラストの低下が防止されうる。また、この比の値が30以下のとき、カルシウムおよびマグネシウムの総量に対して酢酸が過剰でないことを意味するが、この場合にはセルロースアシレートを偏光子に貼り合わせた後の酢酸による偏光子の劣化が抑制されるため、好ましい。

【0054】

なお、本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムに含まれるカルシウムおよびマ

グネシウムの総量（絶対値）は好ましくは5～130質量ppmであり、より好ましくは5～80質量ppmであり、さらに好ましくは5～50質量ppmである。また、セルロースアシレート積層フィルムに含まれる酢酸量は、好ましくは20～500質量ppmであり、より好ましくは25～250質量ppmであり、さらに好ましくは30～150質量ppmである。ここで、フィルムに含まれるカルシウムおよびマグネシウムの総量の測定には公知の方法を用いることができるが、例えば、乾燥したフィルムを完全に燃焼させた後、灰分を塩酸に溶解した前処理を行った上で原子吸光法により測定することができる。測定値は絶乾状態のフィルム1g中のカルシウムおよびマグネシウム含有量の合計として質量ppmを単位として得られる。また、フィルムに含まれる酢酸量の測定にも公知の方法を用いることができるが、例えば、フィルムをメチレンクロライドに溶解し、さらにメタノールを加えて再沈殿を行う。上澄み液をろ過し、その上澄み液をガスクロマトグラフィーにて測定することで、酢酸量を質量ppmを単位として得ることができる。

10

【0055】

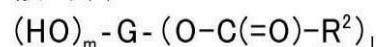
＜糖エステル化合物＞

上述したように、本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムにおいて、一對のスキン層（A）はともに、一般式（I）で表される糖エステル化合物を含む。

【0056】

【化3】

一般式（I）



20

【0057】

スキン層（A）がかような糖エステル化合物を含むことで、セルロースアシレートの加水分解が防止されることから、フィルムの耐水性が向上する。また、偏光板を構成する際の偏光子との貼合時には、フィルム表面が鹼化処理されるが、この鹼化処理時におけるセルロースアシレートの加水分解とそれに伴うアルカリ鹼化液への溶出も防止される。

【0058】

一般式（I）において、Gは、単糖類または二糖類の残基を表し、 R^2 は、脂肪族基または芳香族基を表し、mは、単糖類または二糖類の残基に直接結合している水酸基の数の合計であり、lは、単糖類または二糖類の残基に直接結合している－（O－C（＝O）－ R^2 ）基の数の合計であり、 $3 \leq m + l \leq 8$ であり、 $l \neq 0$ である。

30

【0059】

一般式（I）で表される構造を有する化合物は、水酸基の数（m）、－（O－C（＝O）－ R^2 ）基の数（l）が固定された単一種の化合物として単離することは困難であり、式中のm、l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。したがって、水酸基の数（m）、－（O－C（＝O）－ R^2 ）基の数（l）が各々変化した混合物としての性能が重要であり、本発明のセルロースアシレートフィルムの場合、ヘイズ特性に対し一般式（I）で表される構造を有し、かつm＝0の成分とm＞0の成分との混合比率が45：55～0：100である化合物が好ましい。さらに性能的、コスト的により好ましくはm＝0の成分とm＞0の成分との混合比率が10：90～0.1：99.9の範囲である。なお、上記のm＝0の成分とm＞0の成分は、常法により高速液体クロマトグラフィによって測定することが可能である。

40

【0060】

上記一般式（I）において、Gは単糖類または二糖類の残基を表す。単糖類の具体例としては、例えばアロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース、リボース、アラビノース、キシロース、リキソースなどが挙げられる。

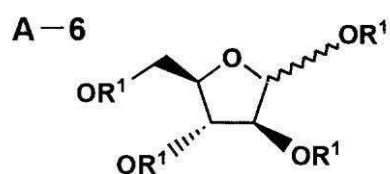
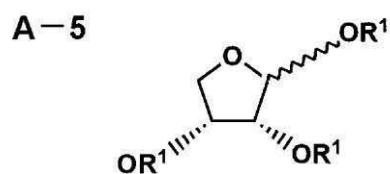
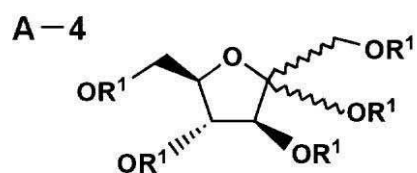
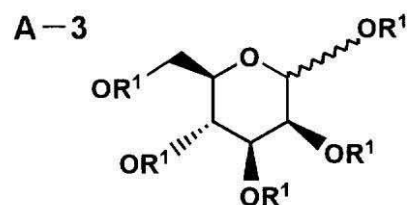
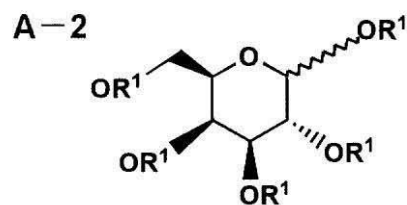
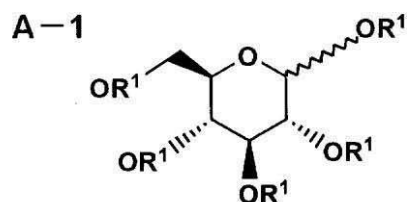
【0061】

以下に、一般式（I）で表される、単糖類残基を有する化合物の構造例を示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

50

【0062】

【化4】



【0063】

二糖類の具体例としては、たとえば、トレハロース、スクロース、マルトース、セロビオース、ゲンチオビオース、ラクトース、イソトレハロースなどが挙げられる。

【0064】

以下に、一般式（I）で表される、二糖類残基を有する化合物の構造例を示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0065】

10

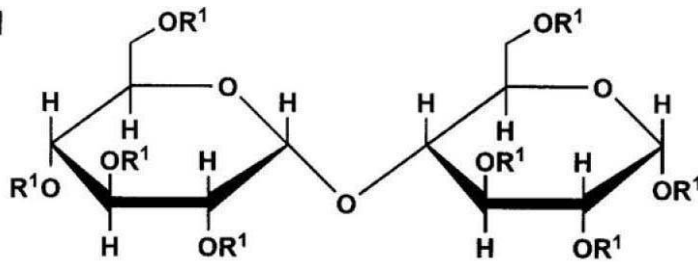
20

30

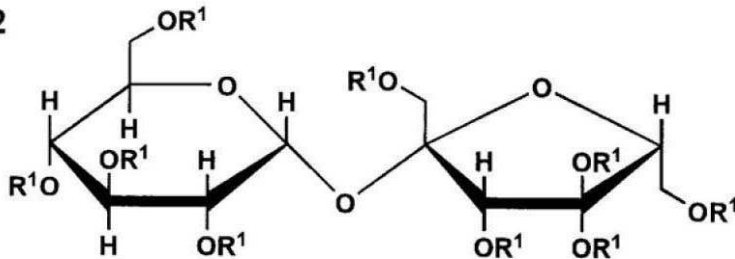
40

【化 5】

B-1

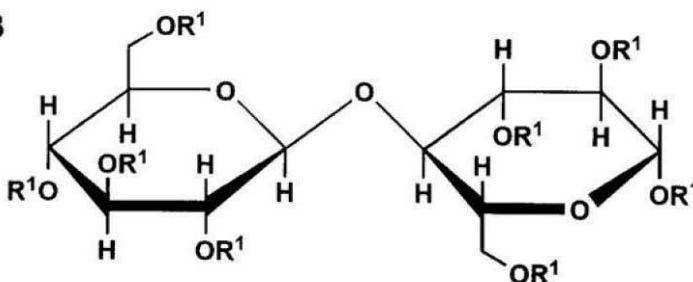


B-2



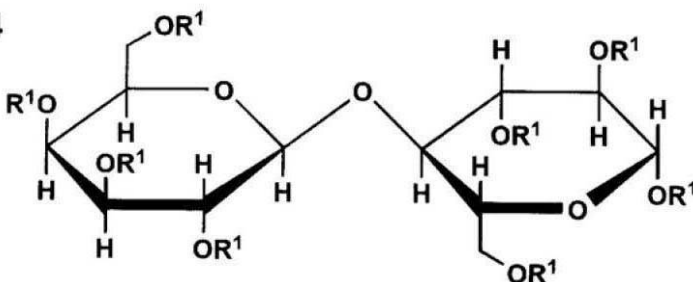
10

B-3



20

B-4



30

【0066】

一般式 (I) において、 R^2 は、脂肪族基または芳香族基を表す。ここで、脂肪族基および芳香族基はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい。

【0067】

また、一般式 (I) において、 m は、単糖類または二糖類の残基に直接結合している水酸基の数の合計であり、 l は、単糖類または二糖類の残基に直接結合している $-(O-C(=O)-R^2)$ 基の数の合計である。そして、 $3 \leq m + l \leq 8$ であることが必要であり、 $4 \leq m + l \leq 8$ であることが好ましい。また、 $l \neq 0$ である。なお、 l が 2 以上である場合、 $-(O-C(=O)-R^2)$ 基は互いに同じでもよいし異なってもよい。

40

【0068】

R^2 の定義における脂肪族基は、直鎖であっても、分岐であっても、環状であってもよく、炭素数 1~25 のものが好ましく、1~20 のものがより好ましく、2~15 のものが特に好ましい。脂肪族基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、シクロプロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*tert*-ブチル、アミル、*iso*-アミル、*tert*-アミル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、ビスシクロオクチル、アダマンチル、*n*-デシル、*tert*-オクチル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ジデシルなどが挙げられる。

【0069】

50

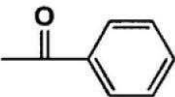
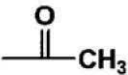
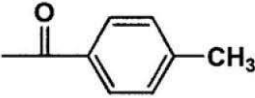
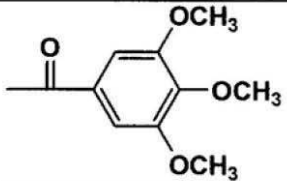
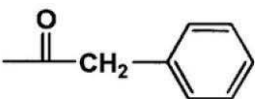
また、 R^2 の定義における芳香族基は、芳香族炭化水素基でもよいし、芳香族複素環基でもよく、より好ましくは芳香族炭化水素基である。芳香族炭化水素基としては、炭素数が6～24のものが好ましく、6～12のものがさらに好ましい。芳香族炭化水素基の具体例としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ビフェニル、ターフェニルなどが挙げられる。芳香族炭化水素基としては、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニルが特に好ましい。芳香族複素環基としては、酸素原子、窒素原子または硫黄原子のうち少なくとも1つを含むものが好ましい。複素環の具体例としては、例えば、フラン、ピロール、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデンなどが挙げられる。芳香族複素環基としては、ピリジン、トリアジン、キノリンが特に好ましい。

【0070】

次に、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、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

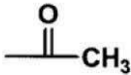
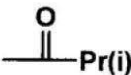
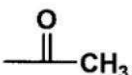
【0071】

【化6】

化合物名	糖残基	置換基 1 (OR^1 基)		置換基 2 (水酸基)	
		構造	置換度(n)	構造	置換度(m)
a 1	B-2		8	—H	0
a 2			7		1
a 3			6		2
a 4			5		3
b 1	A-1		5	—H	0
b 2			4		1
b 3			3		2
b 4			2		3
c 1	B-1		8	—H	0
c 2			7		1
c 3			6		2
c 4			5		3
d 1	A-5		3	—H	0
d 2			2		1
d 3			1		2
e 1	A-1		5	—H	0
e 2			4		1
e 3			3		2
e 4			2		3

【0072】

【化 7】

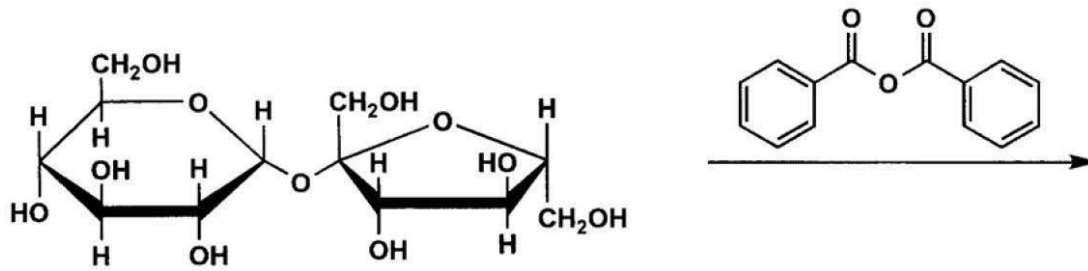
化合物名	糖残基	置換基 1 (OR ¹ 基)		置換基 2 (水酸基)	
		構造	置換度(n)	構造	置換度(m)
f 1	B-2		8	—H	0
f 2			7		1
f 3			6		2
f 4			5		3
g 1	B-2		8		0
g 2			7		1
g 3			6		2
g 4			5		3

【0073】

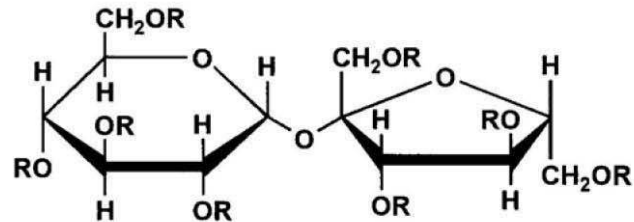
(合成例：一般式 (I) で表される化合物の合成例)

【0074】

【化 8】



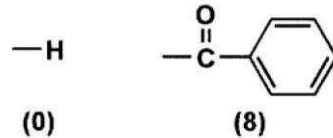
10



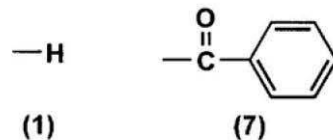
R
(置換数)

20

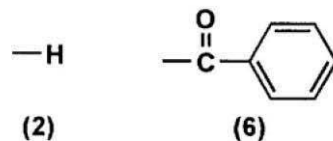
例示化合物A-1



例示化合物A-2

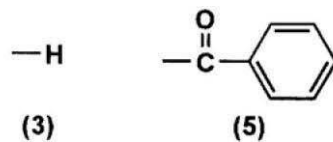


例示化合物A-3

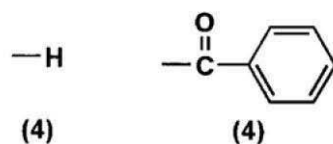


30

例示化合物A-4



例示化合物A-5



40

【0075】

攪拌装置、還流冷却器、温度計およ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 180.8 g (0.8 モル)、ピリジン 379.7 g (4.8 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。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に、コルベン内を 1.3×10 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

50

(4×10^2 Pa以下)、 60°C でトルエンを留去させ、化合物A-1、A-2、A-3、A-4およびA-5の混合物を得た。得られた混合物をHPLCおよびLC-MSで解析したところ、A-1が7質量%、A-2が58質量%、A-3が23質量%、A-4が9質量%、A-5が3質量%であった。なお、得られた混合物の一部をシリカゲル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およびA-5を得た。

【0076】

本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムの特徴の1つは、一對のスキン層(A)における所定の糖エステル化合物の含有量がともにコア層(B)における当該糖エステル化合物の含有量よりも多いという点にある。具体的には、コア層(B)における一般式(I)で表される糖エステル化合物の含有量は、スキン層(A)における当該糖エステル化合物の含有量に対して、好ましくは80%以下であり、より好ましくは50%以下であり、さらに好ましくは20%以下であり、いっそう好ましくは10%以下であり、特に好ましくは5%以下であり、最も好ましくは0%である。すなわち、コア層(B)は一般式(I)で表される糖エステル化合物を含まないことが好ましい。

【0077】

＜その他の添加剤＞

本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムは、上述したもの以外にも種々の添加剤を含みうる。以下、そのいくつかについて説明するが、これらに制限されることはない。

【0078】

(マット剤(微粒子))

本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムにおいて、スキン層(A)および／またはコア層(B)は、マット剤を含有してもよい。特に、スキン層(A)はマット剤(微粒子)を含有することが好ましい。「マット剤」とは、「微粒子」とも称され、フィルムに滑り性を付与する目的で添加される。

【0079】

マット剤(微粒子)の平均一次粒子径としては、20nm以下が好ましく、さらに好ましくは5~16nmであり、特に好ましくは5~12nmである。マット剤(微粒子)は0.1~5μmの粒径の二次粒子を形成してフィルムに含まれることが好ましく、好ましい平均二次粒子径は0.1~2μmであり、さらに好ましくは0.2~0.6μmである。これにより、フィルム表面に高さ0.1~1.0μm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。

【0080】

なお、マット剤(微粒子)の平均一次粒子径の測定は、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、平均一次粒子径とする。

【0081】

マット剤(微粒子)の見掛け比重としては、70g/リットル以上が好ましく、さらに好ましくは、90~200g/リットルであり、特に好ましくは、100~200g/リットルである。見掛け比重が大きい程、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。

【0082】

一次粒子の平均粒子径が20nm以下、見掛け比重が70g/リットル以上の二酸化珪素微粒子は、例えば、気化させた四塩化珪素と水素を混合させたものを1000~1200℃にて空気中で燃焼させることで得ることができる。また例えばアエロジル200V、アエロジルR972、アエロジルR972V(以上、日本アエロジル(株)製)の商品名で市販されており、それらを使用することができる。

【0083】

上記記載の見掛け比重は二酸化珪素微粒子を一定量メスシリンダーに採り、このときの

重さを測定し、下記式（７）に従って算出したものである。

【００８４】

【数８】

式(7):見掛け比重(g/リットル)=二酸化珪素質量(g)/二酸化珪素の容積(リットル)

【００８５】

本発明に用いられるマット剤（微粒子）の分散液を調製する方法としては、例えば以下に示すような３種類が挙げられる。

【００８６】

《調製方法Ａ》

溶剤と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを微粒子分散液とする。微粒子分散液をドーブ液に加えて攪拌する。 10

【００８７】

《調製方法Ｂ》

溶剤と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを微粒子分散液とする。別に溶剤に少量のセルロースアシレートを加え、攪拌溶解する。これに前記微粒子分散液を加えて攪拌する。これを微粒子添加液とする。微粒子添加液をインラインミキサーでドーブ液と十分混合する。

【００８８】

《調製方法Ｃ》

溶剤に少量のセルロースアシレートを加え、攪拌溶解する。これに微粒子を加えて分散機で分散を行う。これを微粒子添加液とする。微粒子添加液をインラインミキサーでドーブ液と十分混合する。 20

【００８９】

調製方法Ａは二酸化珪素微粒子の分散性に優れ、調製方法Ｃは二酸化珪素微粒子が再凝集しにくい点で優れている。中でも、上記記載の調製方法Ｂは二酸化珪素微粒子の分散性と、二酸化珪素微粒子が再凝集しにくい等、両方に優れている好ましい調製方法である。

【００９０】

《分散方法》

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質量％～３０質量％が好ましく、１０質量％～２５質量％が更に好ましく、１５～２０質量％が最も好ましい。分散濃度は高い方が、添加量に対する液濁度は低くなる傾向があり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。 30

【００９１】

使用される溶剤は低級アルコール類としては、好ましくはメチルアルコール、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剤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。

【００９２】

スキン層（Ａ）にマット剤（微粒子）が含まれる場合のその添加量は、それぞれのスキン層（Ａ）に含まれるセルロースアシレート（Ａ）１００質量部に対して、好ましくは０．０１～５．０質量部であり、より好ましくは０．０５～１．０質量部であり、さらに好ましくは０．１～０．５質量部である。添加量が多いと動摩擦係数に優れ、添加量が少ないと凝集物が少なくなる。また、コア層（Ｂ）におけるマット剤（微粒子）の含有量は、コア層（Ｂ）に含まれるセルロースアシレート（Ｂ）１００質量部に対して、好ましくは０～０．１質量部であり、より好ましくは０～０．０５質量部であり、最も好ましくは０質量部である。 40

【００９３】

分散機としては通常の分散機が使用できる。分散機は大きく分けてメディア分散機とメディアレス分散機に分けられる。二酸化珪素微粒子の分散にはメディアレス分散機がヘイズ低減性能に優れるため好ましい。メディア分散機としてはボールミル、サンドミル、ダ 50

イノミルなどが挙げられる。

【0094】

メディアレス分散機としては超音波型、遠心型、高圧型などがあるが、本発明においては高圧分散装置が好ましい。高圧分散装置は、微粒子と溶剤を混合した組成物を、細管中に高速通過させることで、高剪断や高圧状態など特殊な条件を作り出す装置である。

【0095】

高圧分散装置で処理する場合、例えば、管径1～2000μmの細管中で装置内部の最大圧力条件が9.807MPa以上であることが好ましく、さらに好ましくは19.613MPa以上である。またその際、最高到達速度が100m/秒以上に達するもの、伝熱速度が420kJ/時間以上に達するものが好ましい。

10

【0096】

上記のような高圧分散装置には、Microfluidics Corporation社製超高圧ホモジナイザ（商品名マイクロフルイダイザ）またはナノマイザ社製ナノマイザがあり、他にもマントンゴーリン型高圧分散装置、例えば、イズミフードマシナリ製ホモジナイザ、三和機械（株）製UHN-01等が挙げられる。

【0097】

また、流延によってフィルムを作製する場合には、マット剤（微粒子）を含むドープを流延支持体に直接接するように流延することが、滑り性が高く内部ヘイズが低いフィルムが得られるので好ましい。

20

【0098】

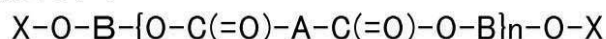
（可塑剤）

本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムは、可塑剤を含んでもよい。可塑剤としては、セルロースアシレートの可塑剤として知られる多くの化合物が好適に用いられる。可塑剤としては、例えば、下記一般式（I I）：

【0099】

【化9】

一般式(II)



【0100】

で表されるポリエステル化合物が好適な例として挙げられる。

30

【0101】

一般式（I I）において、Bは、炭素数2～6の直鎖または分岐のアルキレン基またはシクロアルキレン基を表し、Aは、炭素数6～14の芳香環、または、炭素数2～6の直鎖もしくは分岐のアルキレン基もしくはシクロアルキレン基を表し、Xは、水素原子または炭素数6～14の芳香環を含むモノカルボン酸残基を表し、nは、1以上の自然数を表す。

【0102】

一般式（I I）で表されるポリエステル化合物は、芳香環（炭素数6～14）または直鎖もしくは分岐のアルキレン基もしくはシクロアルキレン基（ともに炭素数2～6）を有するジカルボン酸と、炭素数2～6の直鎖または分岐のアルキレンジオールまたはシクロアルキレンジオールとの交互共重合により得られる交互共重合体である。芳香族ジカルボン酸と、直鎖または分岐のアルキレン基またはシクロアルキレン基を有するジカルボン酸とは、それぞれ単独で用いても、混合物として用いても構わないが、偏光板保護フィルムを構成する主成分の樹脂（例えば、セルロースエステル樹脂）との相溶性の点から、少なくとも芳香族ジカルボン酸が10%以上含まれることが好ましい。また、芳香環（炭素数6～14）を有するモノカルボン酸で両末端を封止してもよい。

40

【0103】

芳香環（炭素数6～14）を有するジカルボン酸、つまり、炭素数8～16の芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,5-ナフタ

50

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, 3-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 8-ナフタレンジカルボン酸、2, 2'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、等が挙げられる。そのなかでも好ましくは、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸である。

【0104】

直鎖または分岐のアルキレン基またはシクロアルキレン基（炭素数2～6）を有するジカルボン酸としては、例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、等が挙げられる。そのなかでも好ましくは、コハク酸、アジピン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸である。

10

【0105】

また、炭素数が2～6の直鎖または分岐のアルキレンジオールまたはシクロアルキレンジオールとしては、例えば、エタンジオール（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、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等が挙げられる。そのなかでも、好ましくはエタンジオール（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、1, 3-ブタンジオールである。

20

【0106】

なかでも、Aが置換基を有していてもよいベンゼン環、ナフタレン環またはビフェニル環であることが、可塑性付与性能に優れるという観点から好ましい。ここで、ベンゼン環、ナフタレン環またはビフェニル環が有する「置換基」とは、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、または炭素数1～6のアルコキシ基である。

【0107】

ポリエステル化合物の両末端を封止する、芳香環（炭素数6～14）を有するモノカルボン酸としては、例えば、安息香酸、オルトトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、パラターシャリブチル安息香酸、ジメチル安息香酸、パラメトキシ安息香酸が挙げられる。そのなかでも好ましくは安息香酸、パラトルイル酸、パラターシャリブチル安息香酸である。

30

【0108】

芳香族ポリエステル化合物は、常法により上述したジカルボン酸とアルキレンジオールまたはシクロアルキレンジオールとのポリエステル化反応またはエステル交換反応による熱熔融縮合法か、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容易に合成することができる。さらに、上述した芳香族モノカルボン酸を加えることで、両末端が封止されたポリエステル化合物を合成することができる。

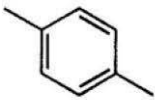
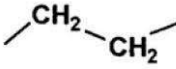
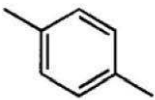
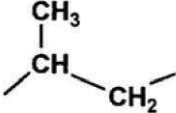
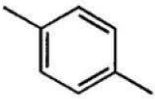
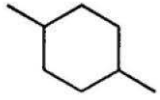
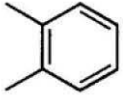
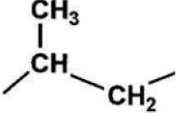
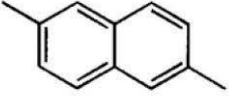
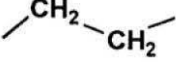
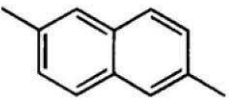
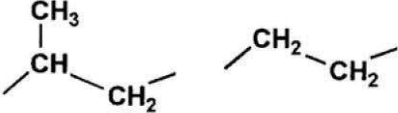
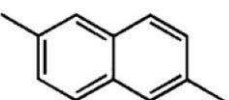
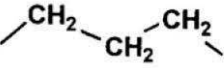
【0109】

以下に、本発明において用いられうる芳香族ポリエステル化合物を例示する。

【0110】

40

【化 1 0】

	芳香族ジカルボン酸骨格(A)	ジオール骨格(B)
PES-1		
PES-2		
PES-3		
PES-4		
PES-5		
PES-6		
PES-7		$= 75 / + 25$ 

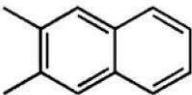
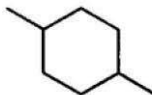
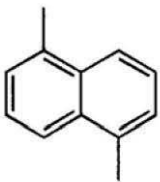
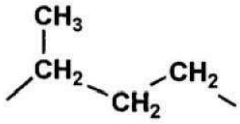
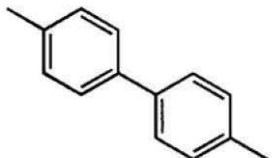
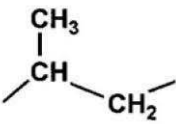
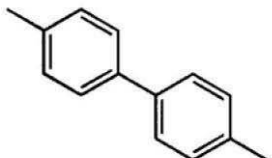
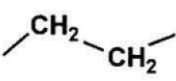
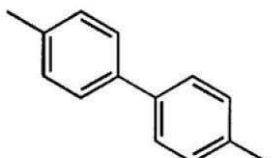
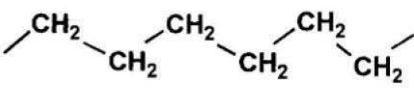
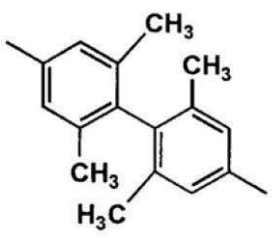
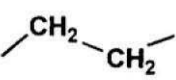
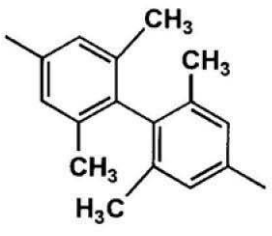
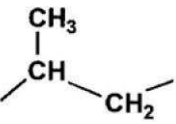
10

20

30

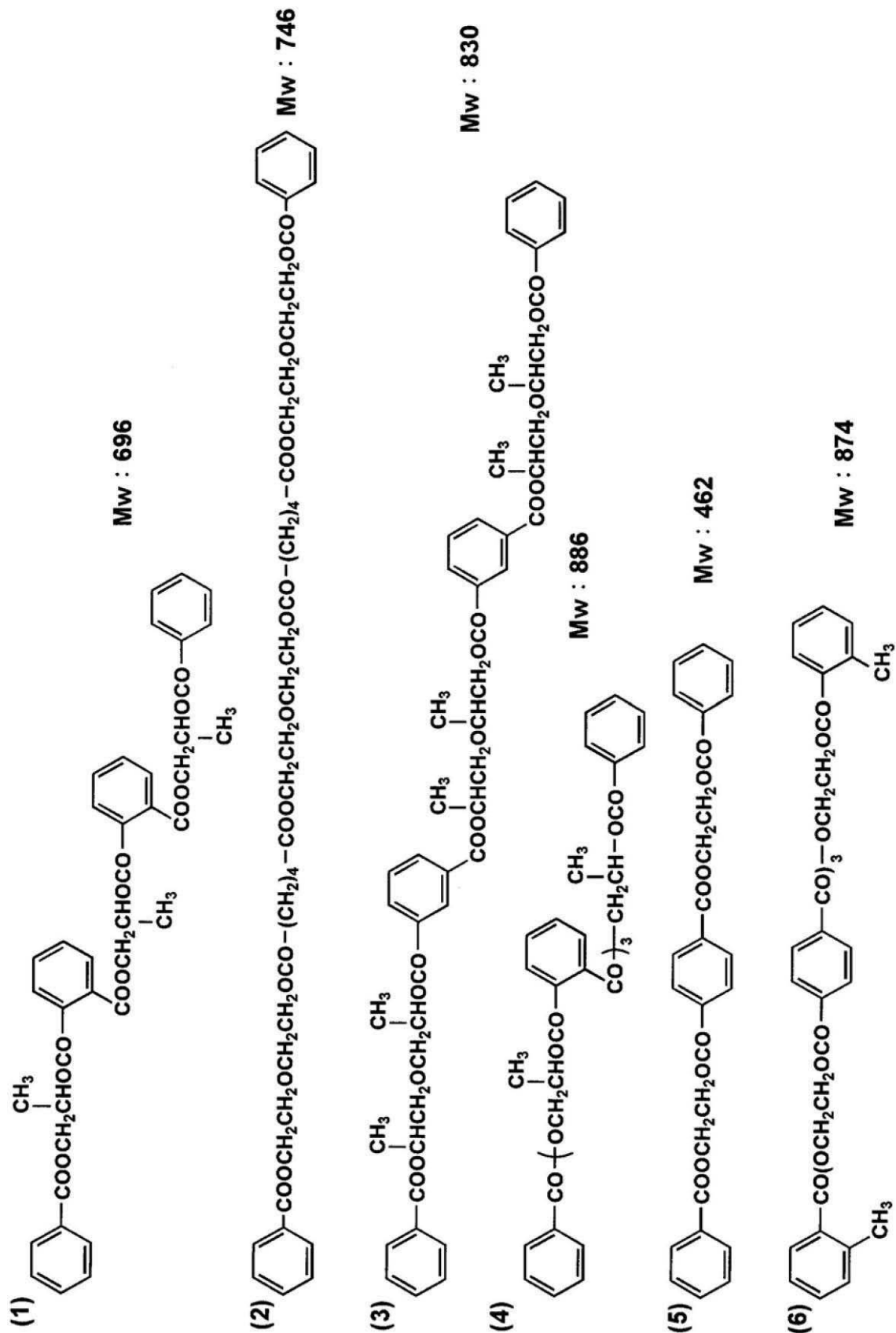
【0 1 1 1】

【化 1 1】

	芳香族ジカルボン酸骨格(A)	ジオール骨格(B)	
PES-8			
PES-9			10
PES-10			
PES-11			20
PES-12			
PES-13			30
PES-14			40

【0 1 1 2】

【化 1 2】



【 0 1 1 3 】

10

20

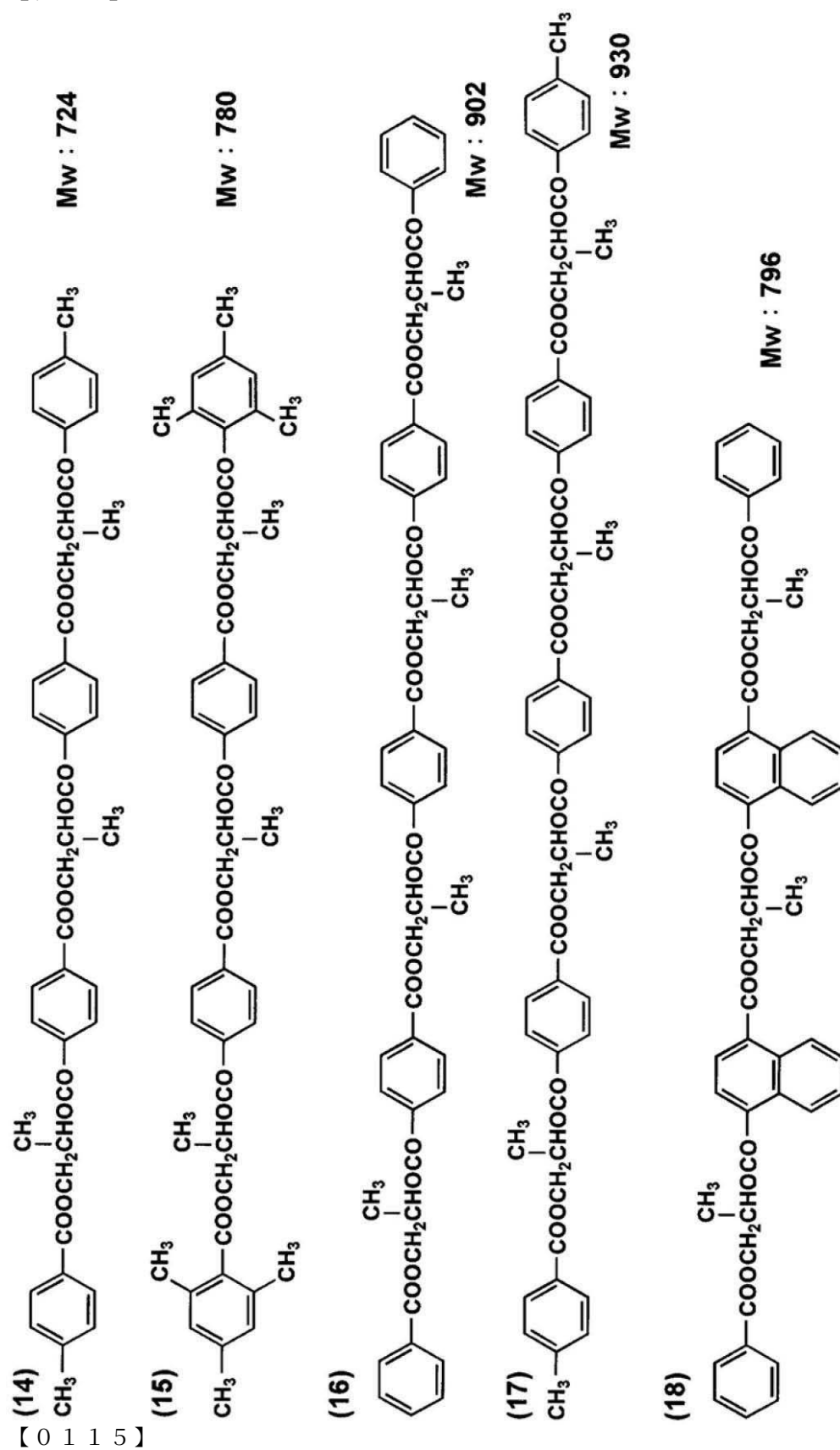
30

40

【 0 1 1 4 】



【化 1 4】



【 0 1 1 5】

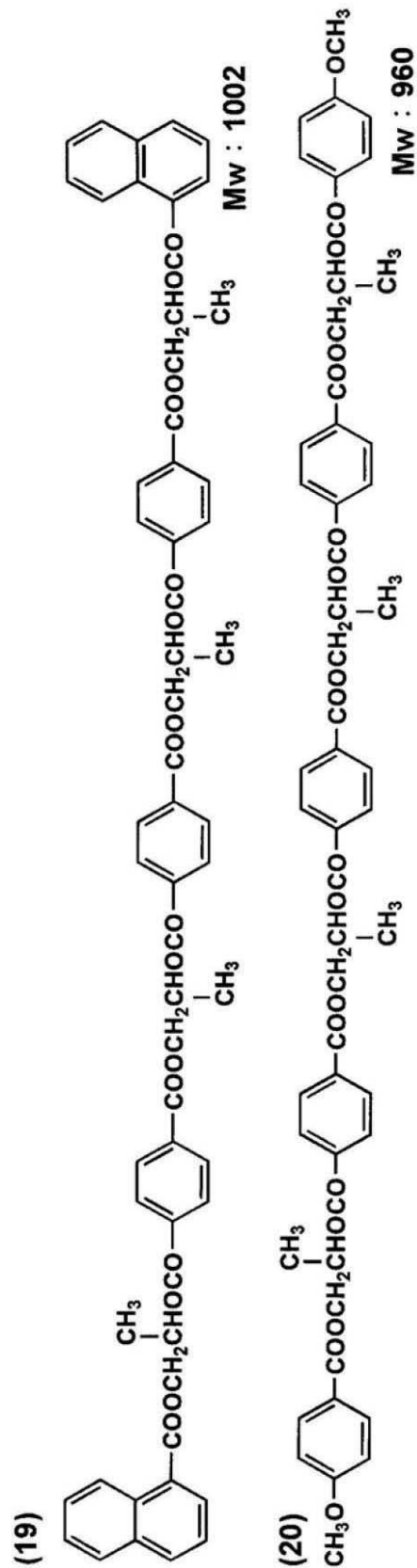
10

20

30

40

【化 1 5】



10

20

30

40

【0 1 1 6】

一般式 (I I) で表されるポリエステル化合物以外の可塑剤として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およ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。

【0 1 1 7】

50

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系可塑剤であることが好ましい。

【0118】

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、分子内に芳香環また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。

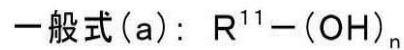
【0119】

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。

【0120】

【化16】

10



【0121】

(式中、 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、および/またはフェノール性ヒドロキシ基(水酸基)を表す。

【0122】

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、これらに限定されるものではない。

【0123】

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

【0124】

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

30

【0125】

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。

【0126】

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、これに限定されるものではない。

【0127】

40

脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数1～32の直鎖また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セテ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。

【0128】

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-エチルヘキサ酸、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

50

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。

【0129】

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、またはそれらの誘導体を挙げることができる。

【0130】

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、またはそれらの誘導体を挙げることができる。特に安息香酸が好ましい。

10

【0131】

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であることが好ましく、350～750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、セルロースアセテートとの相溶性の点では小さい方が好ましい。

【0132】

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。

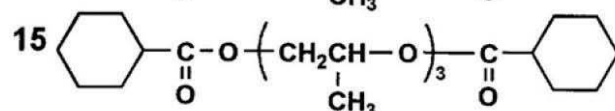
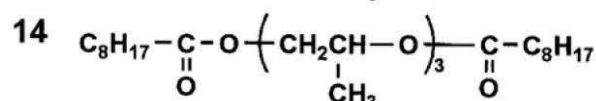
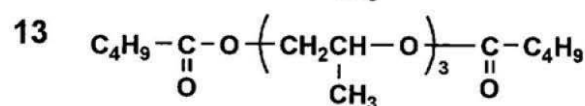
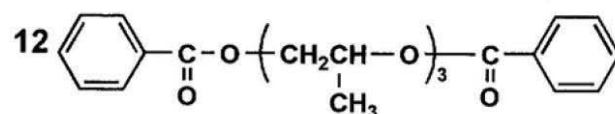
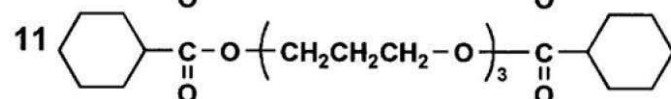
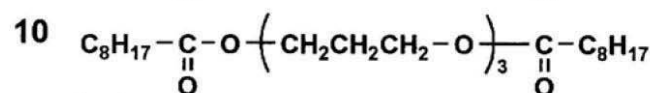
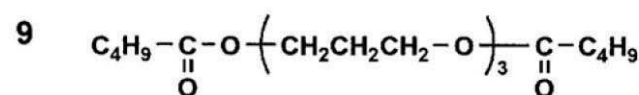
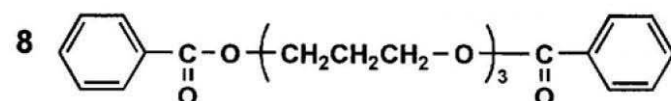
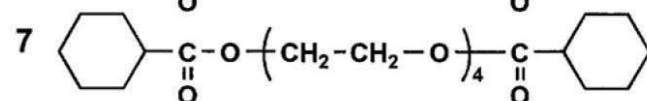
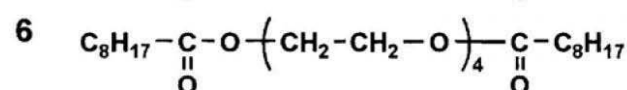
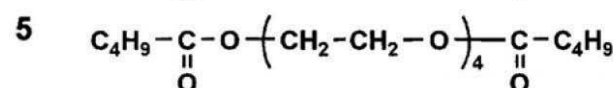
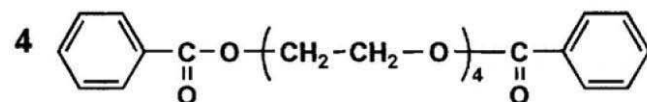
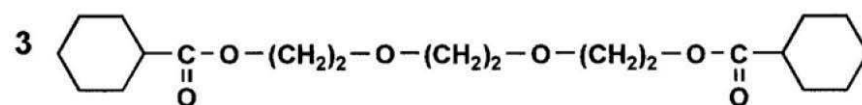
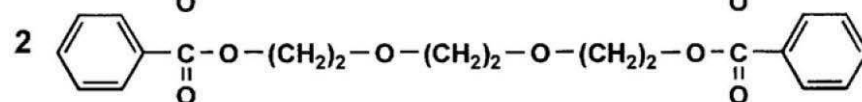
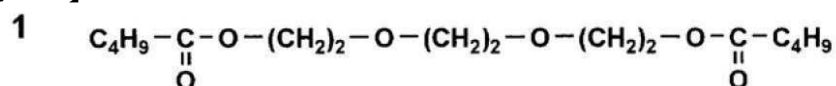
20

【0133】

以下に、多価アルコールエステルの具体的化合物を例示する。

【0134】

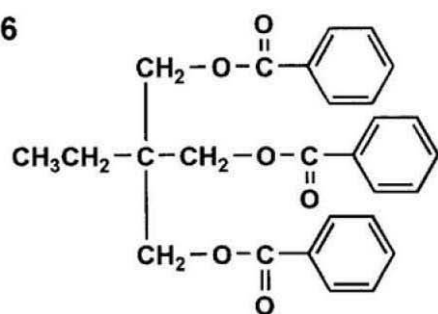
【化 1 7】



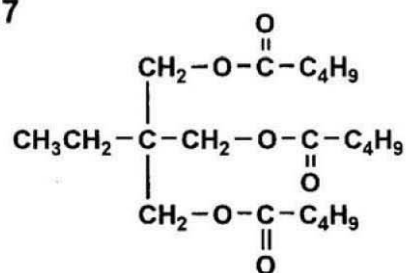
【 0 1 3 5】

【化 18】

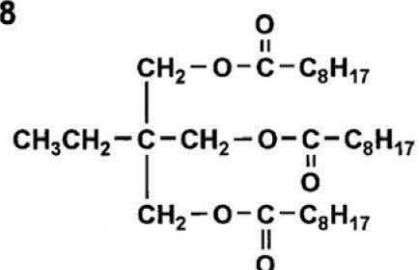
16



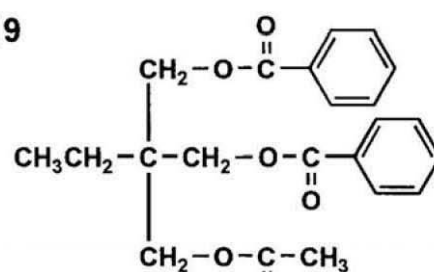
17



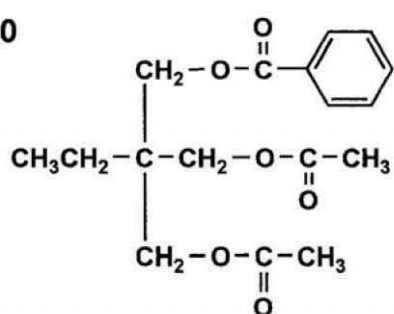
18



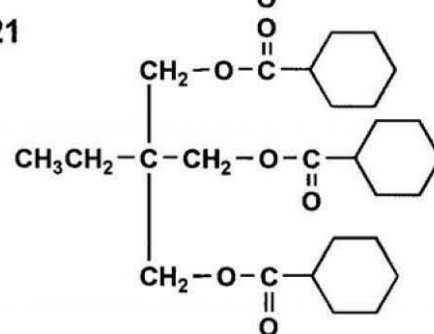
19



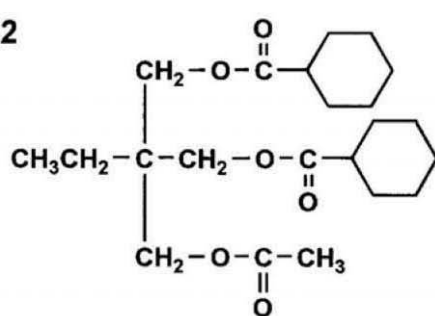
20



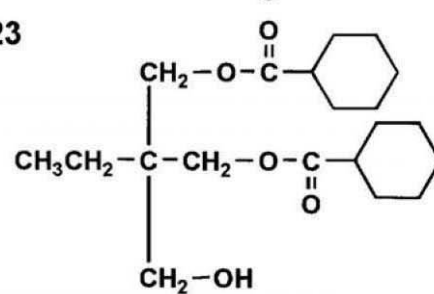
21



22



23



【0136】

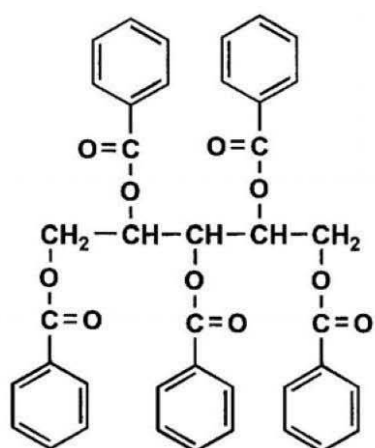
10

20

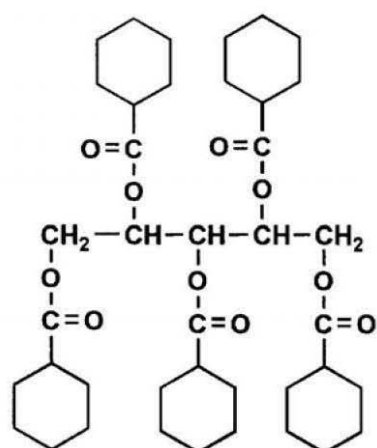
30

【化 1 9】

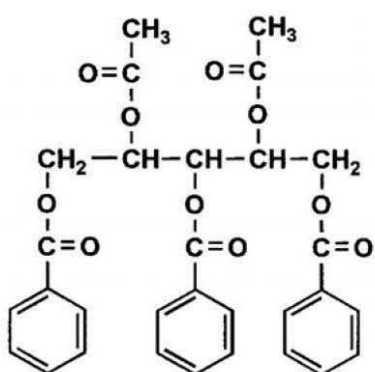
24



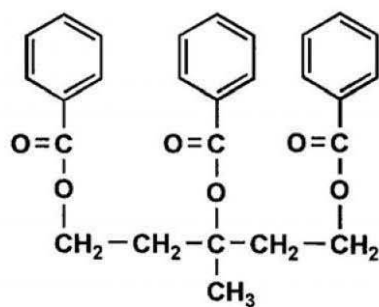
25



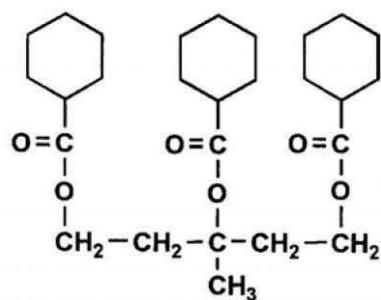
26



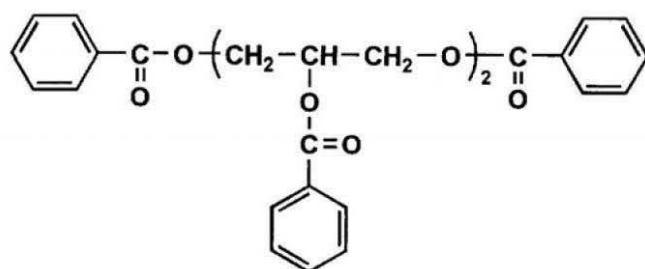
27



28



29



【 0 1 3 7 】

10

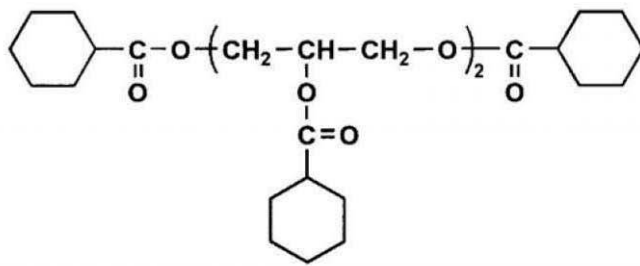
20

30

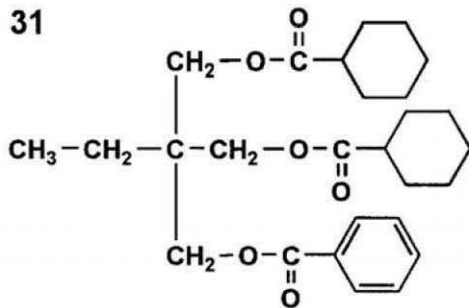
40

【化 20】

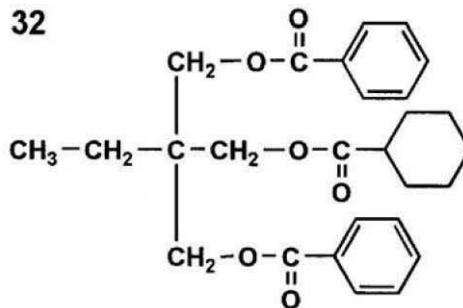
30



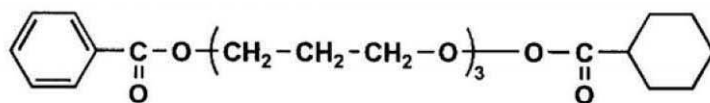
31



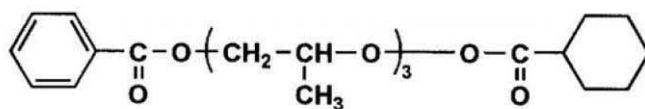
32



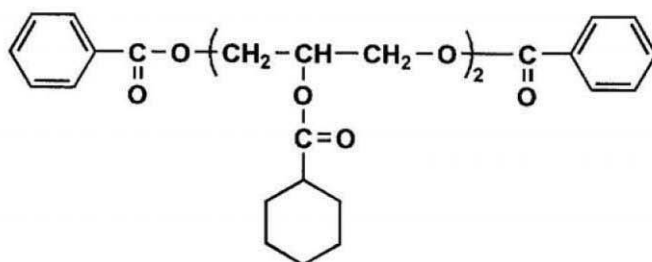
33



34



35



【0138】

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。

【0139】

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。

【0140】

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。

【0141】

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。

【0142】

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。

10

【0143】

リン酸エステル系可塑剤としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等が挙げられる。

【0144】

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

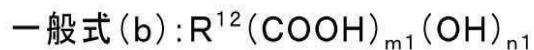
20

【0145】

多価カルボン酸は次の一般式(b)で表される。

【0146】

【化21】



【0147】

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 基はアルコール性またはフェノール性ヒドロキシ基を表す。

30

【0148】

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、これらに限定されるものではない。

【0149】

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またはその誘導体、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。

40

【0150】

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。

【0151】

例えば炭素数1～32の直鎖または側鎖を持った脂肪族飽和アルコールまた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。

【0152】

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またはその誘

50

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またはその誘導体なども好ましく用いることができる。

【0153】

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またはフェノール性のヒドロキシ基（水酸基）を、モノカルボン酸を用いてエステル化してもよい。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。

【0154】

脂肪族モノカルボン酸としては炭素数1～32の直鎖また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。

【0155】

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。

【0156】

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、またはそれらの誘導体を挙げることができる。

【0157】

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、また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。

【0158】

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、セルロース系樹脂との相溶性の点では小さい方が好ましい。

【0159】

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よい。

【0160】

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1 mg KOH/g以下であることが好ましく、0.2 mg 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。

【0161】

なお、酸価とは、試料1 g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。

【0162】

特に好ましい多価カルボン酸エステル化合物の例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0163】

例えば、トリエチルシトレート、トリブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート（ATEC）、アセチルトリブチルシトレート（ATBC）、ベンゾイルトリブチルシトレート、アセチルトリフェニルシトレート、アセチルトリベンジルシトレート、酒石酸ジブチル、酒石酸ジアセチルジブチル、トリメリット酸トリブチル、ピロメリット酸テトラブチル等が挙げられる。

【0164】

本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムのスキン層（A）またはコア層（B）に含まれる可塑剤の量について特に制限はなく、所望の可塑作用に応じて適宜決定される。ただし、スキン層（A）の双方における可塑剤の含有量は、それぞれのスキン層（A）に含まれるセルロースアシレート（A）100質量部に対して1～20質量部であることが好ましい。また、コア層（B）における可塑剤の含有量は、コア層（B）に含まれるセルロースアシレート（B）100質量部に対して1～20質量部であることが好ましい。

10

【0165】

（アクリル系化合物）

本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムは、アクリル系化合物（以下、「アクリルポリマー」とも称する）を含んでもよい。アクリル系化合物は、位相差調整剤として機能しうる。かようなアクリル系化合物（アクリルポリマー）は、延伸時のヘイズの上昇や位相差の安定性の観点からは、重量平均分子量が500以上30000以下であることが好ましい。なかでも分子内に芳香環と親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマー X_a と分子内に芳香環を有さず親水性基を有するエチレン性不飽和モノマー X_b とを共重合して得られた重量平均分子量5000以上30000以下のポリマー X 、より好ましくは、分子内に芳香環と親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマー X_a と分子内に芳香環を有さず親水性基を有するエチレン性不飽和モノマー X_b とを共重合して得られた重量平均分子量5000以上30000以下のポリマー X と、芳香環を有しないエチレン性不飽和モノマー Y_a を重合して得られた重量平均分子量500以上3000以下のポリマー Y とを含有することが好ましい。

20

【0166】

（ポリマー X ）

ポリマー X は分子内に芳香環と親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマー X_a と分子内に芳香環を有さず親水性基を有するエチレン性不飽和モノマー X_b とを共重合して得られた重量平均分子量5000以上30000以下のポリマーである。

30

【0167】

好ましくは、 X_a は分子内に芳香環と親水性基を有しない（メタ）アクリルモノマーであり、 X_b は分子内に芳香環を有さず親水性基を有する（メタ）アクリルモノマーである。

【0168】

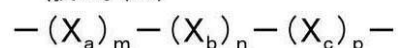
ポリマー X は、下記一般式（X）で表されるものである。

【0169】

【化22】

40

一般式（X）



【0170】

一般式（X）において、 X_a は分子内に芳香環と親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマーを表し、 X_b は分子内に芳香環を有さず親水性基を有するエチレン性不飽和モノマーを表し、 X_c は X_a 、 X_b と共重合可能なモノマー単位を表す。 m 、 n および p は、モル組成比を表す。ただし $m \neq 0$ 、 $n \neq 0$ 、 $m+n+p=100$ である。

【0171】

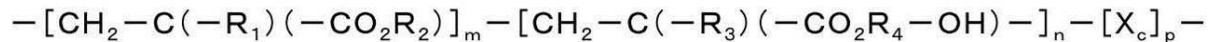
ポリマー X は、下記一般式（X-1）で表されるものであることが好ましい。

50

【0172】

【化23】

一般式(X-1)



【0173】

式中、 R_1 、 R_3 は、水素原子またはメチル基を表し、 R_2 は炭素数1～12のアルキル基または炭素数3～12のシクロアルキル基を表し、 R_4 は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ または $-\text{C}_3\text{H}_6-$ を表す。 X_c は、 X_a 、 X_b と共重合可能なモノマー単位を表す。 m 、 n および p は、モル組成比を表す。ただし $m \neq 0$ 、 $n \neq 0$ 、 $m+n+p=100$ である。

10

【0174】

ポリマーXにおいて、「親水性基」とは、水酸基、およびポリオキシアルキレン鎖（例えば、ポリオキシエチレン鎖）を有する基をいう。

【0175】

分子内に芳香環と親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマー X_a は、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル（ i 、 n ）、アクリル酸ブチル（ n 、 i 、 s 、 t ）、アクリル酸ペンチル（ n 、 i 、 s ）、アクリル酸ヘキシル（ n 、 i ）、アクリル酸ヘプチル（ n 、 i ）、アクリル酸オクチル（ n 、 i ）、アクリル酸ノニル（ n 、 i ）、アクリル酸ミリスチル（ n 、 i ）、アクリル酸（2-エチルヘキシル）、アクリル酸（ ϵ -カプロラクトン）、アクリル酸（2-ヒドロキシエチル）、アクリル酸（2-エトキシエチル）等、または上記アクリル酸エステルをメタクリル酸エステルに変えたものを挙げることができる。なかでも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル（ i 、 n ）であることが好ましい。

20

【0176】

分子内に芳香環を有さず親水性基を有するエチレン性不飽和モノマー X_b は、水酸基を有するモノマー単位として、（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、例えば、アクリル酸（2-ヒドロキシエチル）、アクリル酸（2-ヒドロキシプロピル）、アクリル酸（3-ヒドロキシプロピル）、アクリル酸（4-ヒドロキシブチル）、アクリル酸（2-ヒドロキシブチル）、またはこれらアクリル酸をメタクリル酸に置き換えたものを挙げることができ、好ましくは、（メタ）アクリル酸（2-ヒドロキシエチル）、（メタ）アクリル酸（2-ヒドロキシプロピル）、（メタ）アクリル酸（3-ヒドロキシプロピル）である。

30

【0177】

X_c としては、 X_a 、 X_b 以外のものでかつ共重合可能なエチレン性不飽和モノマーであれば特に制限はないが、芳香環を有していないものが好ましい。

【0178】

X_a と X_b とのモル組成比（ $m:n$ ）は99:1～65:35の範囲が好ましく、さらに好ましくは95:5～75:25の範囲である。 X_a と X_b とのモル組成比がこの範囲内の値であれば、セルロースアシレートとの相溶性を確保しつつフィルム厚み方向の位相差 R_t が大きくなりすぎるのを抑えることができる。また、 X_b のモル組成比がこの範囲内の値であれば、製膜時のヘイズの発現も抑えることができる。なお、 X_c のモル組成比（ p ）は0～10である。また、 X_c は複数のモノマー単位であってもよい。

40

【0179】

ポリマーXの分子量は重量平均分子量が5000以上30000以下であり、さらに好ましくは8000以上25000以下である。ポリマーXの重量平均分子量を5000以上とすることにより、ポリマーXが添加される層（スキン層（A）および／またはコア層（B））の高温高湿下における寸法変化が低減され、位相差フィルムとして用いた場合にカールが少ない等の利点が得られるため、好ましい。重量平均分子量が30000以下で

50

あれば、セルロースアシレートとの相溶性がより向上し、高温高湿下におけるブリードアウトが防止され、さらに延伸時におけるヘイズの発生も抑制される。

【0180】

ポリマーXの重量平均分子量(Mw)は、公知の分子量調節方法で調整することができる。そのような分子量調節方法としては、例えば四塩化炭素、ラウリルメルカプタン、チオグリコール酸オクチル等の連鎖移動剤を添加する方法等が挙げられる。また、重合温度は通常室温から130℃、好ましくは50℃から100℃で行われるが、この温度または重合反応時間を調整することで分子量の調節が可能である。

【0181】

なお、ポリマーXの重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される。測定条件はセルロースアシレートの重量平均分子量(Mw)の測定条件として上述した通りである。

【0182】

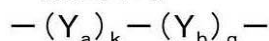
(ポリマーY)

ポリマーYは芳香環を有しないエチレン性不飽和モノマーY_aを重合して得られた重量平均分子量500以上3000以下のポリマーである。重量平均分子量500以上ではポリマーの残存モノマーが減少するため好ましい。また、重量平均分子量が3000以下であれば、膜厚方向の位相差R_{th}を低下させる性能が維持されうる。Y_aは、好ましくは芳香環を有さない(メタ)アクリルモノマーである。ポリマーYは、下記一般式(Y)で表されるものである。

【0183】

【化24】

一般式(Y)



【0184】

一般式(Y)において、Y_aは芳香環を有しないエチレン性不飽和モノマーを表し、Y_bはY_aと共重合可能なモノマー単位を表す。kおよびqは、モル組成比を表す。ただしk≠0、k+q=100である。

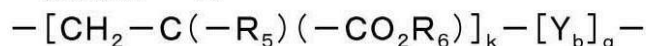
【0185】

ポリマーYは、下記一般式(Y-1)で表されるものであることが好ましい。

【0186】

【化25】

一般式(Y-1)



【0187】

一般式(Y-1)において、R⁵は水素原子またはメチル基を表し、R⁶は炭素数1~12のアルキル基または炭素数3~12のシクロアルキル基を表す。また、Y_bは、Y_aと共重合可能なモノマー単位を表す。kおよびqは、モル組成比を表す。ただしk≠0、k+q=100である。

【0188】

Y_bは、Y_aと共重合可能なエチレン性不飽和モノマーであれば特に制限はない。Y_bは複数であってもよい。qは好ましくは0~30である。

【0189】

芳香環を有しないエチレン性不飽和モノマーを重合して得られるポリマーYを構成するエチレン性不飽和モノマーY_aは、アクリル酸エステルとして、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル(i-, n-)、アクリル酸ブチル(n-, i-, s-, t-)、アクリル酸ペンチル(n-, i-, s-)、アクリル酸ヘキシル(n-, i-)、アクリル酸ヘプチル(n-, i-)、アクリル酸オクチル(n-, i-)

、アクリル酸ノニル（ $n-$ 、 $i-$ ）、アクリル酸ミリスチル（ $n-$ 、 $i-$ ）、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸（2-エチルヘキシル）、アクリル酸（ ϵ -カプロラクトン）、アクリル酸（2-ヒドロキシエチル）、アクリル酸（2-ヒドロキシプロピル）、アクリル酸（3-ヒドロキシプロピル）、アクリル酸（4-ヒドロキシブチル）、アクリル酸（2-ヒドロキシブチル）；メタクリル酸エステルとして、上記アクリル酸エステルをメタクリル酸エステルに変えたもの；不飽和酸として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸等を挙げることができる。

【0190】

Y_b は、 Y_a と共重合可能なエチレン性不飽和モノマーであれば特に制限はないが、ビニルエステルとして、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、オクチル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、桂皮酸ビニル等が好ましい。 Y_b は複数であってもよい。

【0191】

ポリマーX、Yを合成するには、通常のコモonomerでは分子量のコントロールが難しく、分子量を余り大きくしない方法でできるだけ分子量を揃えることのできる方法を用いることが望ましい。かかる重合方法としては、クメンペルオキシドや t -ブチルヒドロペルオキシドのような過酸化重合開始剤を使用する方法、重合開始剤を通常のコモonomerより多量に使用する方法、重合開始剤の他にメルカプト化合物や四塩化炭素等の連鎖移動剤を使用する方法、重合開始剤の他にベンゾキノンやジニトロベンゼンのような重合停止剤を使用する方法、さらに特開2000-128911号または特開2000-344823号公報にあるような1つのチオール基と第2級水酸基とを有する化合物、または、該化合物と有機金属化合物を併用した重合触媒を用いて塊状重合する方法等が挙げられ、いずれも本発明において好ましく用いられるが、特に、ポリマーYは、分子中にチオール基と第2級水酸基とを有する化合物を連鎖移動剤として使用する重合方法が好ましい。この場合、ポリマーYの末端には、重合触媒および連鎖移動剤に起因する水酸基、チオエーテルを有することとなる。この末端残基により、Yとセルロースアシレートとの相溶性を調整することができる。

【0192】

ポリマーXおよびポリマーYの水酸基価は、ともに30～150[mg KOH/g]であることが好ましい。これらのポリマーの水酸基価は、JIS K 0070（1992）に準拠して測定される。具体的には、この水酸基価は、試料1gをアセチル化させたとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに必要とする水酸化カリウムのmg数と定義される。具体的には試料Xg（約1g）をフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬（無水酢酸20mLにピリジンを加えて400mLにしたもの）20mLを正確に加える。フラスコの口に空気冷却管を装着し、95～100℃のグリセリン浴にて加熱する。1時間30分後、冷却し、空気冷却管から精製水1mLを加え、無水酢酸を酢酸に分解する。次に電位差滴定装置を用いて0.5mol/L水酸化カリウムエタノール溶液で滴定を行い、得られた滴定曲線の変曲点を終点とする。さらに空試験として、試料を入れないで滴定し、滴定曲線の変曲点を求める。水酸基価は、下記式（8）によって算出する。

【0193】

【数9】

$$\text{式(8): 水酸基価} = \{(B - C) \times f \times 28.05 / X\} + D$$

【0194】

式中、Bは空試験に用いた0.5mol/Lの水酸化カリウムエタノール溶液の量（mL）、Cは滴定に用いた0.5mol/Lの水酸化カリウムエタノール溶液の量（mL）、fは0.5mol/L水酸化カリウムエタノール溶液のファクター、Dは酸価、28.05は水酸化カリウムの1mol量56.11の1/2を表す。

【0195】

本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムのスキン層（A）およびコア層（B）に含まれるアクリル系化合物（アクリルポリマー）の量について特に制限はなく、所望の位相差調整効果に応じて適宜決定されうる。ただし、積層フィルムの内部ヘイズを低下させ、かつセルロースアシレート積層フィルムの耐久性を向上させるという観点から、スキン層（A）の双方におけるアクリル系化合物（アクリルポリマー）の含有量は、それぞれのスキン層（A）に含まれるセルロースアシレート（A）100質量部に対して5～15質量部であることが好ましい。また、コア層（B）におけるアクリル系化合物（アクリルポリマー）の含有量は、コア層（B）に含まれるセルロースアシレート（B）100質量部に対して5～20質量部であることが好ましい。

10

【0196】

（位相差上昇剤）

本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムは、位相差上昇剤を含んでもよい。位相差上昇剤としては、棒状化合物からなるものや、シクロアルカンまたは芳香族環といった環状構造を有する化合物からなるものが挙げられる。環状構造を有する化合物としては、円盤状化合物が好ましい。上記棒状化合物または円盤状化合物としては、少なくとも2つの芳香族環を有する化合物が好ましい。

【0197】

本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムのスキン層（A）またはコア層（B）に含まれる位相差上昇剤の量について特に制限はなく、所望の位相差上昇作用に応じて適宜決定されうる。ただし、スキン層（A）の双方における位相差上昇剤の含有量は、それぞれのスキン層（A）に含まれるセルロースアシレート（A）100質量部に対して0～10質量部であることが好ましい。また、コア層（B）における位相差上昇剤の含有量は、コア層（B）に含まれるセルロースアシレート（B）100質量部に対して0～10質量部であることが好ましい。なかでも、本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムにおいては、フィルムの薄膜化という観点からは、コア層（B）が位相差上昇剤を必須に含有することが好ましい。また、コア層（B）が位相差上昇剤を含む場合、コア層（B）に含まれる位相差上昇剤中に含まれる円盤状化合物の含有量は、コア層（B）に含まれるセルロースアシレート（B）100質量部に対して5質量部未満であることが、内部ヘイズの低下の観点からは特に好ましい。

20

30

【0198】

（剥離促進剤）

本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムは、剥離促進剤を含むことが、より剥離性を高める観点から好ましい。剥離促進剤としては、公知のものが採用でき、有機、無機の酸性化合物、界面活性剤、キレート剤等を使用することができる。なかでも、多価カルボン酸およびそのエステルが効果的であり、特に、クエン酸のエチルエステル類が効果的に使用することができる。

【0199】

本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムのスキン層（A）またはコア層（B）に含まれる剥離促進剤の量について特に制限はなく、所望の剥離促進作用に応じて適宜決定されうる。ただし、スキン層（A）の双方における剥離促進剤の含有量は、それぞれのスキン層（A）に含まれるセルロースアシレート（A）100質量部に対して0.001～1質量部であることが好ましく、0.005～0.5質量部であることがより好ましく、0.01～0.3質量部であることがさらに好ましい。剥離促進剤の含有量が上述した下限値以上の値であれば、所望の剥離促進効果を発揮することができる。また、その含有量が上述した上限値以下の値であれば、剥離促進剤のフィルムからの分離等が発生しにくいため、好ましい。また、コア層（B）における剥離促進剤の含有量についても上記と同様である。ただし、本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムにおいては、フィルムの製造時に流延ベルトと接する側（いわゆるB面側）のスキン層（A）が上述した含有量で剥離促進剤を必須に含有することが好ましい。

40

50

【0200】

(紫外線吸収剤)

本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムは、紫外線吸収剤を含有することでもできる。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、さらに好ましくは2%以下である。

【0201】

本発明に用いられる紫外線吸収剤は特に限定されないが、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、トリアジン系化合物、ニッケル錯塩系化合物、無機粉体等が挙げられる。

10

【0202】

例えば、5-クロロ-2-(3,5-ジ-sec-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-(直鎖および側鎖ドデシル)-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。

【0203】

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。

20

【0204】

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。

【0205】

本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムは紫外線吸収剤を2種以上含有することが好ましい。

【0206】

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。

30

【0207】

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剤あるいはこれらの混合溶剤に紫外線吸収剤を溶解してからドープに添加するか、または直接ドープ組成中に添加してもよい。

【0208】

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。

40

【0209】

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積層フィルムの全量100質量部に対して、0.5~10質量部が好ましく、0.6~4質量部がさらに好ましい。

【0210】

(酸化防止剤)

本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムは、酸化防止剤を含有することでもできる。酸化防止剤は「劣化防止剤」とも称される添加剤であり、高湿高温の状態に液晶画像表示装置などが置かれた場合に生じるフィルムの劣化を防止する機能を有する添加剤である。

50

【0211】

酸化防止剤としては、例えば、フィルム中の残留溶剤に含まれるハロゲンやリン酸系可塑剤のリン酸等により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ため、本形態に係るフィルムにおいても好ましく添加されうるのである。

【0212】

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-tert-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-tert-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-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1, 6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3, 5-ジ-tert-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-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 2-チオエチレンビス〔3-(3, 5-ジ-tert-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-tert-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-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート等が挙げられる。

10

【0213】

特に、2, 6-ジ-tert-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-tert-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-tert-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-tert-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-tert-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。

20

【0214】

これらの酸化防止剤の含有量は、セルロースアシレート積層フィルムの全量100質量部に対して、0.0001質量～1.0質量%が好ましく、0.001～0.1質量部がさらに好ましい。

30

【0215】

＜セルロースアシレート積層フィルムの物性＞
(膜厚)

セルロースアシレート積層フィルムの膜厚について特に制限はなく、薄膜化に対する要求やそれに耐えうる物性等を考慮して適宜設定されうる。一例として、コア層(B)の平均膜厚は、好ましくは20～50μmであり、より好ましくは30～40μmである。また、スキン層(A)の少なくとも一方の平均膜厚はコア層(B)の平均膜厚の0.6%以上5%未満であることが好ましく、1～3%であることがより好ましい。この割合が0.6%以上であれば剥離性が十分確保され、スジ状のムラ、フィルムの膜厚不均一、光学特性不均一などが抑制され、5%未満であればコア層(B)の光学発現性を有効に利用することができ、積層フィルムが十分な光学特性を得ることができる。なお、スキン層(A)の膜厚(絶対値)は、好ましくは1～10μmであり、より好ましくは1～5μmである。

40

【0216】

また、セルロースアシレート積層フィルムにおける一対のコア層(A)およびスキン層(B)の平均膜厚の合計は、好ましくは10～70μmであり、より好ましくは30～60μmである。なお、コア層(A)の平均膜厚およびスキン層(B)のそれぞれの平均膜厚は、膜厚計を用いて5点以上の測定を行い、これらの測定値の相加平均値として算出される値である。

【0217】

50

(内部ヘイズ)

セルロースアシレート積層フィルムの内部ヘイズは、0.05以下であることが好ましく、より好ましくは0.03以下である。従来、CR (コントラスト) を改良させるためにはフィルムの内部ヘイズを低下させることが必要であるとされてきたが、ヘイズをフィルム内部のものと表面のものに分離した場合その改善効果が内部のものの方が大きいということがわかってきた。内部ヘイズとは、フィルムの内部の散乱因子により発生するヘイズであり、内部とは、フィルム表面から0.1 μm以上の部分である。この内部ヘイズは、フィルム屈折率±0.05の屈折率の溶剤をフィルム界面に滴下して、フィルム表面のヘイズをできるだけ無視できる状態にして、ヘイズメーターにより測定される。内部ヘイズ測定装置としてはヘイズメーター (濁度計) (型式: NDH 2000、日本電色 (株) 製) を用い、光源としては5 V 9 Wハロゲン球を用い、受光部にはシリコンフォトセル (比視感度フィルター付き) を用いる。また、測定はJIS K-7136に準拠して後述する実施例に記載の手法により行うものとする。

10

【0218】

また、セルロースアシレート積層フィルムを延伸した際にスキン層 (A) とコア層 (B) との微小な界面での相分離や界面の破壊といった問題の発生を防止し、かつ内部ヘイズをより低下させることができるという観点からは、スキン層 (A) の少なくとも一方のガラス転移温度 ($T_g(A)$) が、コア層 (B) のガラス転移温度 ($T_g(B)$) との間で下記式 (9) を満たすことが好ましく、下記式 (10) を満たすことがより好ましい。

【0219】

20

【数10】

$$\text{式(9): } |T_g(A) - T_g(B)| \leq 10^\circ\text{C}$$

$$\text{式(10): } |T_g(A) - T_g(B)| \leq 8^\circ\text{C}$$

【0220】

なお、スキン層 (A) およびコア層 (B) のそれぞれのガラス転移温度の値としては、スキン層 (A) やコア層 (B) の単層フィルムの T_g (ガラス転移温度) の値を、下記の測定装置を用いて、常温から15 °C/sの昇温速度でフィルム (膜厚50 μm) に熱を加え、表面が軟化し始める温度として測定するものとする。ここで、試料の正確な表面軟化温度を計測するために、まずキャリブレーション曲線の作成を行い、その後試料の測定を行う。キャリブレーション用サンプルとしては、ポリカプロラクトン (表面軟化温度: 55 °C)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA、表面軟化温度: 131.5 °C)、ポリエチレンテレフタレート (PET、表面軟化温度: 235 °C) の3つを用いる。測定位置を変えて2回または3回測定し、その平均値を表面軟化温度とする。

30

【0221】

装置: 局所熱解析 (Nanoscale Thermal Analysis) システム nano-TA2 (機種名および型番、アナシス・インスツルメンツ (Anasys Instruments) 社製)

測定モード: クロースコンタクトモード (5 μm角、スキャン速度; 1 Hz)

カンチレバー: AN2-200 (アナシス・インスツルメンツ社製)。

40

【0222】

セルロースアシレート積層フィルムは、生産性および搬送が容易であるという観点から、好ましくは幅1~4 mのものが用いられる。より好ましくは幅1.4~4 mのものが用いられ、特に好ましくは1.6~3 mである。

【0223】

セルロースアシレート積層フィルムの透湿度は、40 °C、90 % RHで300~1800 g/m²・24 hが好ましく、さらに400~1500 g/m²・24 hが好ましく、40~1300 g/m²・24 h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。

【0224】

50

セルロースアシレート積層フィルムの破断伸度は5～80%であることが好ましく10～50%であることがさらに好ましい。

【0225】

セルロースアシレート積層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%以上であることがさらに好ましい。

【0226】

セルロースアシレート積層フィルムの有する位相差について、波長630nmにおける面内方向の位相差 $R_e(630)$ 、および波長450nmにおける面内方向の位相差 $R_e(450)$ は、下記式(2)を満たすことが好ましい。これはセルロースアシレート積層フィルムが逆波長分散性を有することを意味し、カラーシフトの発生を防止することによる視野角特性の改善に寄与しうる。

10

【0227】

【数11】

$$\text{式(2): } R_e(450) < R_e(630)$$

【0228】

また、波長589nmにおける面内方向の位相差 $R_e(589)$ は下記式(3)を満たすことが好ましい。また、波長589nmにおける膜厚方向の位相差 $R_{th}(589)$ は下記式(4)を満たすことが好ましい。これにより、液晶表示装置（特に、VAモードの液晶表示装置および／または大型の液晶表示装置）に好適に適用されうるフィルムが得られる。

20

【0229】

【数12】

$$\text{式(3): } 40\text{nm} \leq |R_e(589)| \leq 100\text{nm}$$

$$\text{式(4): } 100\text{nm} \leq |R_{th}(589)| \leq 300\text{nm}$$

【0230】

さらに、波長630nmにおける膜厚方向の位相差 $R_{th}(630)$ 、および波長450nmにおける膜厚方向の位相差 $R_{th}(450)$ は下記式(11)を満たすことが好ましい。これはセルロースアシレート積層フィルムが逆波長分散性を有することを意味し、カラーシフトの発生を防止することによる視野角特性の改善に寄与しうる。

30

【0231】

【数13】

$$\text{式(11): } R_{th}(630) \leq R_{th}(450)$$

【0232】

また、 R_{th} の変動や分布の幅は±50%未満であることが好ましく、±30%未満であることが好ましく、±20%未満であることがより好ましい。±15%未満であることがさらに好ましく、±10%未満であることがいっそう好ましく、±5%未満であることがさらに好ましく、±1%未満であることが特に好ましい。最も好ましくは R_{th} の変動がないことである。

40

【0233】

なお、位相差値 R_e および R_{th} は下記式(12)および下記式(13)によって求めることができる。

【0234】

【数14】

$$\text{式(12): } R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{式(13): } R_{th} = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

【0235】

式(12)および式(13)において、 d はフィルムの膜厚(nm)を表し、 n_x はフ

50

ィルムの面内の最大の屈折率（遅相軸方向の屈折率ともいう）を表し、 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 はフィルムの厚み方向におけるフィルムの屈折率を表す。また、位相差値 R_e および R_{th} は自動複屈折率計を用いて測定することができる。例えば、K O B R A - 2 1 A D H（王子計測機器（株））を用いて、23℃、55%RHの環境下で、所望の測定波長（例えば、450nm、589nm、および630nm）で求めることができる。

【0236】

本形態に係るセルロースアシレート積層フィルムは、その表面に鹼化処理などの表面活性化処理を施されていないものであることが好ましい。

【0237】

《セルロースアシレート積層フィルムの製造方法》

上述した形態のセルロースアシレート積層フィルムの製造方法について特に制限はない。例えば、スキン層（A）を形成するためのドーブAおよびコア層（B）を形成するためのドーブBをそれぞれ調製し、これらを溶液流延法や熔融流延法などの流延技術を用いて逐次に製膜または同時に製膜（共流延）することで、セルロースアシレート積層フィルムの製造が可能である。本発明における好ましい製造方法は、以下の工程を含む：

- ・セルロースアシレート（A）および上記糖エステル化合物を含むドーブ（A）と、セルロースアシレート（B）を含み前記ドーブ（A）よりも前記糖エステル化合物の含有量が少ないドーブ（B）とを調製する工程；
- ・上記で調製されたドーブ（A）およびドーブ（B）を、ドーブ（A）がスキン層（A）となり、ドーブ（B）がコア層（B）となるように支持体上に流延してウェブを形成する工程；並びに、
- ・形成されたウェブを支持体から剥離して延伸する工程。

【0238】

ここで、セルロースアシレート（A）およびセルロースアシレート（B）は、上述したのと同様のものである。すなわち、セルロースアシレート（A）の総アシル基置換度（DS（A））およびセルロースアシレート（B）の総アシル基置換度（DS（B））は、下記式（1）を満たす：

【0239】

【数15】

$$\text{式(1): } 2.00 \leq \text{DS(A)}, \text{DS(B)} \leq 2.55$$

【0240】

以下では、このような製造方法を溶液流延法により実施する場合を例に挙げて、セルロースアシレート積層フィルムの製造方法を具体的に説明するが、かような形態のみにには制限されない。

【0241】

＜ドーブの調製＞

まず、セルロースアシレート、添加剤および有機溶媒を溶解釜中で攪拌しながら溶解し、ドーブを調製する。溶解方法としては特に制限はなく、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、冷却溶解法で行う方法、高圧で行う方法等種々の溶解方法が採用できる。

【0242】

本形態の製造方法では、ドーブ（A）およびドーブ（B）の少なくとも2種類のドーブを調製する。ドーブ（A）は、セルロースアシレート（A）および一般式（I）で表される糖エステル化合物を必須に含み、必要に応じてその他の添加剤を含む。一方、ドーブ（B）は、セルロースアシレート（B）を必須に含み、必要に応じてその他の添加剤を含む。

【0243】

ドーブ（A）はスキン層（A）を構成するためのものであり、ドーブ（B）はコア層（B）を構成するためのものである。フィルム構成はA／B／Aのように両スキン層を構成

10

20

30

40

50

するドープ処方が同じでもよいし、例えば $A_1 / B / A_2$ のように両スキン層のドープ処方が異なってもよい。

【0244】

ドープ(A)およびドープ(B)中への添加剤の添加方法としては、溶解釜中に添加してもよいし、溶解釜～共流延ダイまでの間で添加剤や添加剤を溶解または分散した溶液を、送液中のドープに添加してもよい。後者の場合は混合性を高めるため、スタチックミキサー等の混合手段を設けることが好ましい。

【0245】

セルロースアシレートには未酢化物等の不純物が含まれている場合があることから、上記のようにしてセルロースアシレートを有機溶媒に溶解した後、ドープを濾材で濾過することが好ましい。例えばフィルタープレス型の濾過装置を用いて、粗いフィルターから精細なフィルターへドープを通過させることで実施できる。濾過の操作はドープを循環させて繰り返し行ってもよい。用いる濾紙としては、例えば安積濾紙製のNo. 142451、No. 244、No. 260の各グレードの濾紙を積層したものが好ましい。濾過流量はゆっくりである程ゲル等の通過を防げるので好ましい。通常毎分 5 L/m^2 以下とするのが好ましい。濾過圧力は小さい程、ゲル等の通過を防げるので好ましい。通常 2 MPa 以下が好ましい。また、メタルファイバータイプのリーフディスク型フィルターも好ましく用いることができる。例えば日本精線製NF-06D2やNF12Nなどが挙げられる。フィルタープレスとリーフディスク型のフィルターは併用してもよい。

10

【0246】

濾過されたドープは、ドープタンクに送液され静置され常法により脱泡される。例えばドープを 30°C ～溶媒の沸点の温度で数時間静置することで脱泡できる。

20

【0247】

<流延>

続いて、上記で調製されたドープ(A)およびドープ(B)を、ドープ(A)がスキン層(A)となり、ドープ(B)がコア層(B)となるように支持体上に逐次流延または同時共流延する。これにより、ウェブが形成される。

【0248】

流延は、溶液流延法(ソルベントキャスト法)により実施することが好ましい。溶液流延法を利用したセルロースアシレートフィルムの製造例については、米国特許第2,336,310号、同2,367,603号、同2,492,078号、同2,492,977号、同2,492,978号、同2,607,704号、同2,739,069号および同2,739,070号の各明細書、英国特許第640731号および同736892号の各明細書、並びに特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号および同62-115035号等の公報を参考にすることができる。

30

【0249】

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

40

【0250】

本形態に係る製造方法では、ドープ(B)の 25°C における粘度が、ドープ(A)の 25°C における粘度と比較して1.1倍以上であることが、積層フィルムの幅方向分布および積層フィルムの製造適性の観点から好ましい。

【0251】

(共流延)

50

流延の手法について特に制限はなく、共流延法、逐次流延法、塗布法などの積層流延法を用いることが好ましく、特に同時共流延法を用いることが安定製造および生産コスト低減の観点からは特に好ましい。

【0252】

共流延法（重層同時流延）は、流延用支持体（バンドまたはドラム）の上に、各層（3層またはそれ以上でもよい）各々の流延用ドーブを別のスリットなどから同時に押出す流延用ギーサから押出して各層同時に流延し、適当な時期に支持体から剥ぎ取って、乾燥してウェブを形成する流延法である。図1は、共流延用ダイを用いて同時共流延により3層構造のセルロースアシレート積層フィルムを流延するときの一例を示す概略図である。図1には、共流延ギーサ3を用いて、流延用の支持体4の上にスキン層（A）用のドーブ（A）1とコア層（B）用のドーブ（B）2とを3層同時に押出して同時共流延法により流延する状態が断面図として示されている。

10

【0253】

逐次流延法は、流延用支持体の上にまず第1層（例えば、一方のスキン層（A））用の流延用ドーブを流延用ギーサから押出して、流延し、乾燥あるいは乾燥することなく、その上に第2層（例えば、コア層（B））用の流延用ドーブを流延用ギーサから押出して流延する要領で、必要なら第3層（例えば、他方のスキン層（A））以上まで逐次ドーブを流延・積層して、適当な時期に支持体から剥ぎ取って、乾燥しフィルムを形成する流延法である。

【0254】

塗布法では、一般に、コア層（B）のフィルムを溶液製膜法により成形する。そして、スキン層（A）用の塗布液を調製し、当該塗布液を得られたフィルムの両面に適当な塗布機を用いて片面ずつまたは両面同時に塗布・乾燥して積層構造のフィルムをウェブとして形成する。

20

【0255】

本形態に係る製造方法に用いられる支持体としては、無限に移送する無端の金属ベルト（バンド）または回転する金属ドラムなどがある。流延用支持体の表面は鏡面が好ましい。流延膜が接地する際の両端部（製品にならない部分）は、ウェブを支持体から剥離しやすくするために粗面化加工することが好ましい。共流延ダイとしては、共流延が可能な構造であれば制限はなく、例えばコートハンガーダイやTダイ等が好ましく用いられうる。マルチマニホールドタイプダイでもよいしフィードブロックタイプダイでもよい。使用されるダイは、支持体の上方に1基または2基以上の設置でもよい。好ましくは1基または2基である。2基以上設置する場合には、流延するドーブ量をそれぞれのダイに種々な割合に分けてもよく、複数の精密定量ギアポンプからそれぞれの割合でダイにドーブを送液してもよい。流延に用いられるドーブの温度は $-10 \sim 55^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $25 \sim 50^{\circ}\text{C}$ である。その場合、工程のすべての溶液温度が同一でもよく、または工程の各所で異なってもよい。異なる場合は、流延直前で所望の温度であればよい。

30

【0256】

流延後には、ウェブ（支持体上にドーブを流延した以降のドーブ膜）を支持体上で加熱して支持体からウェブが剥離可能になるまで溶媒を蒸発させることが好ましい。そのための手法としては、ウェブ側から風を吹かせる方法および／また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、裏面液体伝熱の方法が乾燥効率の観点からは好ましい。またそれらを組み合わせる方法も好ましい。

40

【0257】

＜剥離・乾燥・延伸＞

（剥離）

続いて、上記で形成されたウェブを支持体から剥離させる。この際、剥離する時点でのウェブの残留溶媒量があり過ぎると剥離しにくくなる虞がある。一方、支持体上で十分に乾燥させてから剥離すると、途中でウェブの一部が裂けてしまう虞もある。

【0258】

50

製膜速度を上げる方法（残留溶媒量ができるだけ多いうちに剥離するため製膜速度を上げることができる）として、残留溶媒量が多くとも剥離できるゲル流延法（ゲルキャストイング）がある。この方法としては、ドープ中にセルロースアシレートに対する貧溶媒を加えて、ドープ流延後、ゲル化する方法、支持体の温度を低めてゲル化する方法等がある。また、ドープ中に金属塩を加える方法もある。支持体上でゲル化させてウェブを強くすることによって、剥離を早め、製膜速度を上げることができるのである。残留溶媒量が多い時点で剥離する場合には、ウェブが柔らか過ぎると剥離時平面性が損なわれたり、剥離張力によるツレや縦スジが発生しやすくなったりすることから、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。

【0259】

ウェブを支持体から剥離する際のウェブ温度については特に制限はないが、好ましくは10～40℃であり、より好ましくは11～30℃である。また、剥離位置におけるウェブの残留溶媒量を10～120質量%とした時点でウェブを剥離することが好ましい。ウェブの剥離時の残留溶媒量をこの範囲にするには、流延後の支持体の表面温度を制御し、ウェブからの有機溶媒の蒸発を効率的に行えるように上記温度範囲にする方法が好ましく用いることができる。支持体温度を制御するには、伝熱効率のよい伝熱方法を使用するのがよい。例えば、液体による裏面伝熱方法が好ましい。ベルト（支持体）マシンにおいて、移送するベルトが下側にきた地点の温度制御には、緩やかな風でベルト温度を調節することができる。支持体の温度は、加熱手段を分割することによって、部分的に支持体温度を変えることができ、流延用支持体の流延位置、乾燥部、剥離位置等異なる温度とすることができる。

【0260】

（乾燥）

以上のようにして支持体から剥離したウェブは必要により所望の残留溶媒量となるまで乾燥機等により乾燥される。乾燥方法は例えばウェブを千鳥状に配置したロールに交互に通して搬送する乾燥装置、またはクリップでウェブの両端をクリップして搬送するテンター装置を用いて実施できる。これらを併用してもよい。

【0261】

乾燥の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。あまり急激な乾燥は完成したフィルムの平面性を損ねやすい。全体を通して、乾燥温度は通常40～250℃であり、70～180℃が好ましい。使用する溶媒によって、乾燥温度、乾燥風量および乾燥時間が異なり、使用溶媒の種類、組合せに応じて乾燥条件を適宜選べばよい。

【0262】

支持体面から剥離した後の乾燥工程では、溶媒の蒸発によってウェブは幅方向に収縮しようとする。高い温度で急激に乾燥するほど収縮が大きくなる。この収縮を可能な限り抑制しながら乾燥することが、完成したフィルムの平面性を良好にする上で好ましい。この観点から、例えば、特開昭62-46625号公報に示されているような乾燥全工程または一部の工程を幅方向にクリップでウェブの幅両端を保持しつつ乾燥させる方法（テンター方式）が好ましい。この後、必要によりウェブの幅両端部をスリッターで裁ち落とし、延伸工程へ導入する。

【0263】

（延伸）

次いで、ウェブを延伸する。延伸処理の方法および条件については、例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、同4-284211号、同4-298310号、同11-48271号等の各公報を参考にすることができる。

【0264】

本形態に係る製造方法は、上記で得られた剥離後のウェブを、残留溶媒量が5質量%以上の状態で延伸することが好ましい。好ましくは残留溶媒量が10～70質量%、より好ましくは12～35質量%の状態で、ウェブを延伸する。複数の延伸処理が行われる場合

には、少なくとも1つ（例えば、最初）の延伸処理がこの条件を満たしていればよいが、より好ましくはすべての延伸処理がこの条件を満たすように行われる。上述したように、本発明に係るセルロースアシレート積層フィルムには波長分散特性が付与されていることが好ましいが、延伸処理によってこのような光学性能を付与することが可能となり、さらにセルロースアシレート積層フィルムに所望の位相差（リターデーション）を付与することが可能である。ウェブの延伸方向はフィルム搬送方向（長手方向；MD方向）、および搬送方向に直交する方向（幅方向；TD方向）のいずれでも好ましいが、フィルム搬送方向に直交する方向（幅方向）であることが、後に続く該フィルムを用いた偏光板加工プロセスの観点から特に好ましい。

【0265】

10

幅方向に延伸する方法は、例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、同4-284211号、同4-298310号、同11-48271号などの各公報に記載されている。一方、長手方向の延伸の場合、例えば、フィルムの搬送ローラーの速度を調節して、フィルムの剥ぎ取り速度よりもフィルムの巻き取り速度の方を速くするとフィルムは延伸される。幅方向の延伸の場合、フィルムの幅をテンターで保持しながら搬送して、テンターの幅を徐々に広げることによってもフィルムを延伸できる。フィルムの乾燥後に、延伸機を用いて延伸（好ましくはロング延伸機を用いる一軸延伸）してもよい。

【0266】

20

本形態に係る製造方法において、ウェブを延伸する際の温度（延伸温度）には特に制限はない。ただし、「コア層のT_g-30」℃以上の延伸温度で延伸を行うことが好ましい。このような延伸温度で延伸を行うことにより、内部ヘイズの低減という効果が得られる。そして、延伸温度は、好ましくは「コア層のT_g-20」℃以上であり、より好ましくは「コア層のT_g-10」℃以上である。複数の延伸処理が行われる場合には、少なくとも1つ（例えば、最初）の延伸処理がこの条件を満たしていればよい。

【0267】

延伸倍率は、5～200%が好ましく、10～100%がさらに好ましく、20～50%が特に好ましい。複数の延伸処理が行われる場合には、少なくとも1つ（例えば、最初）の延伸処理がこの条件を満たしていればよいが、より好ましくはすべての延伸処理がこの条件を満たすように行われる。

30

【0268】

製造されるセルロースアシレート積層フィルムを偏光子の保護膜として使用する場合には、偏光板を斜めから見たときの光漏れを抑制するため、偏光子の透過軸とセルロースアシレート積層フィルムの面内の遅相軸とを平行に配置する必要がある。連続的に製造されるロールフィルム状の偏光子の透過軸は、一般的にロールフィルムの幅方向に平行であるので、前記ロールフィルム状の偏光子とロールフィルム状のセルロースアシレート積層フィルムからなる保護膜とを連続的に貼り合わせるためには、ロールフィルム状の保護膜（本発明に係るセルロースアシレート積層フィルム）の面内遅相軸を、フィルムの幅方向に平行にすることが必要となる。したがって、かような観点からは幅方向により多く延伸することが好ましい。また、延伸処理は製膜工程の途中で行ってもよいし、製膜して巻き取った原反を延伸処理してもよいが、本形態に係る製造方法では残留溶媒量が所定値以上の状態で延伸を行うため、製膜工程の途中で延伸することが好ましい。

40

【0269】

（乾燥・再延伸）

本形態に係る製造方法の好ましい実施形態では、少なくとも一回の延伸処理が施されたウェブを乾燥した後、さらに少なくとも一回の延伸処理が施される。この際、後に行われる延伸処理の延伸温度は、「コア層のT_g-10」℃以上であることが好ましく、より好ましくは「コア層のT_g-5」℃以上である。このような構成とすることで、得られるセルロースアシレート積層フィルムの位相差発現性をよりいっそう向上させることができる。なお、乾燥の手法・条件については上述した通りであるため、ここでは詳細な説明を省

50

略する。

【0270】

得られるフィルムの膜厚や、フィルムを構成する各層（スキン層（A）およびコア層（B））の膜厚については、これらが所望の値となるように、ドーブの固形分濃度、ダイの口金のスリット間隙、ダイからの押出し圧力、支持体速度等を調節すればよい。

【0271】

（巻き取り）

以上のようにして得られた、セルロースアシレート積層フィルムは、1ロール当たりの長さが100～10000mとなるようにロールに巻き取るのが好ましく、より好ましくは500～7000mであり、さらに好ましくは1000～6000mである。巻き取る際、少なくとも片端にナーリングを付与するのが好ましく、ナーリングの幅は3mm～50mmが好ましく、より好ましくは5mm～30mmである。また、ナーリングの高さは0.5～500μmが好ましく、より好ましくは1～200μmである。これは片押しであっても両押しであってもよい。

10

【0272】

一般的に、大画面表示装置では斜め方向のコントラストの低下および色味付きが顕著となるので、本発明に係るセルロースアシレート積層フィルムは、特に大画面液晶表示装置に用いるのに適している。大画面液晶表示装置用の位相差フィルムとして用いる場合は、例えば、フィルム幅を1470mm以上とするのが好ましい。また、本発明のフィルムには、液晶表示装置にそのまま組み込むことが可能な大きさに切断されたフィルム片の形状のもののみならず、連続生産により長尺状に作製され、ロール状に巻き上げられた形状のフィルムも含まれる。後者の形状の位相差フィルムは、その状態で保管・搬送等され、実際に液晶表示装置に組み込む際や偏光子等と貼り合わされる際に、所望の大きさに切断されて用いられる。また、同様に長尺状に作製されたポリビニルアルコールフィルム等からなる偏光子等と、長尺状のまま貼り合わされた後に、実際に液晶表示装置に組み込む際に所望の大きさに切断されて用いられる。ロール状に巻き上げられた位相差フィルムの一形態としては、ロール長が2500m以上のロール状に巻き上げられた形態が挙げられる。

20

【0273】

また、延伸後にロール状に巻き取られた後、ハードコート層や反射防止層等の機能性薄膜が設けられてもよい。加工や出荷がなされるまでの間、汚れや静電気によるゴミ付着等から製品を保護するために通常、包装加工がなされる。

30

【0274】

この包装材料については、上記目的が果たせれば特に限定されないが、フィルムからの残留溶媒の揮発を妨げないものが好ましい。具体的には、ポリエチレン、ポリエステル、ポリプロピレン、ナイロン、ポリスチレン、紙、各種不織布等が挙げられる。繊維がメッシュクロス状になったものは、より好ましく用いられる。

【0275】

《偏光板》

また、本発明の他の形態によれば、本発明のフィルムを少なくとも1つ有する偏光板も提供される。

40

【0276】

本形態に係る偏光板は、偏光子と、当該偏光子の片面に配置された本発明に係るセルロースアシレート積層フィルムとを有するものである。かような構成とすることにより、本発明に係るセルロースアシレート積層フィルムは、偏光板において偏光子を保護するための保護フィルムとして機能する。

【0277】

本発明に係るセルロースアシレート積層フィルムについて上述したのと同様に、本形態に係る偏光板の形状も、液晶表示装置にそのまま組み込むことが可能な大きさに切断されたフィルム片の形状の偏光板のみならず、連続生産により長尺状に作製され、ロール状に巻き上げられた形状（例えば、ロール長2500m以上や3900m以上の形態）の偏光

50

板も含まれる。大画面液晶表示装置用とするためには、上述した通り、偏光板の幅を1470mm以上とすることが好ましい。

【0278】

偏光板の具体的な構成については、特に制限はなく公知の構成を採用できるが、例えば、特開2008-262161号公報の図6に記載の構成を採用することができる。以下、偏光板の構成の一例について、簡単に説明する。

【0279】

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、これには、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

【0280】

偏光子は、ポリビニルアルコール水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を行ったものが用いられうる。偏光子の膜厚は5~30μmが好ましく、特に10~20μmであることが好ましい。

【0281】

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。中でも、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、偏光性能および耐久性に優れているうえに、色斑が少なく、大画面液晶表示装置に特に好ましく用いられる。

20

【0282】

偏光板を製造する際には、ヨウ素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の少なくとも一方の面に、本発明のセルロースアシレート積層フィルムを完全鹼化型ポリビニルアルコール水溶液（いわゆる、水糊）により貼り合わせることが好ましい。

【0283】

この際、本発明に係るセルロースアシレート積層フィルムの2つの主表面の間で純水接触角の値が異なる場合（好ましくは、これらの差が20~40°である場合）には、当該純水接触角の値が小さい（つまり、より親水性が高い）方の主表面と、偏光子の一方の主表面とが貼合されることが好ましい。かような構成とすることで、偏光子と偏光板保護フィルムとを水糊を用いて貼合する際に、フィルムの表面に対する鹼化処理を省略することができるのである。

30

【0284】

なお、上述したように、偏光板を構成する偏光子の一方の面には本発明に係るセルロースアシレート積層フィルムが配置（貼合）されているが、偏光子の他方の面には、本発明に係るセルロースアシレート積層フィルムを用いてもよいし、他の光学フィルムを貼合することも好ましい。かような他の光学フィルムとしては、例えば、市販のセルロースアシレートフィルム（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オプト（株）製）が好ましく用いられる。他の偏光板保護フィルムの場合は、あらかじめ鹼化処理等の表面活性化処理を行う必要がある。

40

【0285】

偏光子と、本発明に係るセルロースアシレート積層フィルムおよび必要に応じて他の光学フィルムとの貼合は、通常、接着剤を用いて行われる。この際に用いられうる接着剤としては、PVA系の接着剤やウレタン系の接着剤などが挙げられるが、中でもPVA系の

50

接着剤が好ましく用いられる。

【0286】

表示装置の表面側に用いられる偏光板の視認側に配置されるフィルムには、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。

【0287】

《液晶表示装置》

上記形態により提供される偏光板は、液晶表示装置に用いることができる。本形態に係る液晶表示装置は、本発明により提供される、優れた耐久性を有するセルロースアシレート積層フィルムを備えた偏光板を用いていることから、同様に耐久性に優れたものである。

10

【0288】

偏光板における偏光板保護フィルムの露出表面と、液晶セルの少なくとも一方の表面との貼合は、従来公知の手法により行われうる。場合によっては、接着層を介して貼合されてもよい。

【0289】

液晶表示装置のモード（駆動方式）についても特に制限はなく、STN、TN、OCB、HAN、VA（MVA、PVA）、IPS、OCBなどの各種モード（駆動方式）の液晶表示装置が用いられうる。好ましくは、VA（MVA、PVA）型液晶表示装置である。これらの液晶表示装置に本発明により提供される偏光板を用いることで、特に30型以上の大画面の液晶表示装置であっても、環境変動が少なく、色ムラ、正面コントラストなど視認性に優れた液晶表示装置を得ることができる。

20

【実施例】

【0290】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、物質とその割合、操作等は本発明の趣旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の技術的範囲は以下の具体例に制限されるものではない。

【0291】

《フィルムの作製》

（セルロースアシレートの調製）

特開平10-45804号公報、同08-231761号公報に記載の方法で、セルロースアシレートを合成し、その置換度を測定した。具体的には、触媒として硫酸（セルロース100質量部に対し7.8質量部）を添加し、アシル置換基の原料となるカルボン酸を添加し40℃でアシル化反応を行った。このとき、カルボン酸の種類、量を調整することでアシル基の種類、置換度を調整した。またアシル化後に40℃で熟成を行った。さらにこのセルロースアシレートの低分子量成分をアセトンで洗浄し除去した。

30

【0292】

（スキン層用セルロースアシレート溶液（ドープ（A））の調製）

下記の組成物をミキシングタンクに投入し攪拌することにより各成分を溶解して、フィルム101を作製するためのスキン層用セルロースアシレート溶液（ドープ（A））を調製した。

40

- | | |
|--------------------------------|----------|
| ・セルロースアセテート（置換度2.00；Mw=190000） | 100.0質量部 |
| ・糖エステル化合物（1） | 10.0質量部 |
| ・シリカ微粒子 R972（日本エアロジル製） | 0.15質量部 |
| ・メチレンクロライド | 395.0質量部 |
| ・エタノール | 59.0質量部 |

なお、糖エステル化合物（1）は、上述した二糖類残基B-2におけるR¹がベンゾイル基（置換度6.5）および水素原子（置換度1.5）で置換された化合物である。

【0293】

下記の表1に示すようにセルロースアシレートの置換度、添加剤の種類および量を変更

50

した以外は上記と同様にして、フィルム102～109、123および125～127を作製するためのスキン層用セルロースアシレート溶液（ドープ（A））を調製した（フィルム124はコア層（B）からなる単層とし、スキン層（A）は形成しなかった）。なお、ドープ（A）の調製において用いた糖エステル化合物（2）～（4）は、それぞれ、上述した二糖類残基B-2におけるR¹がアセチル基（置換度5）および水素原子（置換度3）で置換された化合物（糖エステル化合物（2））、上述した単糖類残基A-1におけるR¹がフェニルアセチル基（置換度3）および水素原子（置換度2）で置換された化合物（糖エステル化合物（3））、並びに上述した二糖類残基B-2におけるR¹がベンゾイル基（置換度5.5）および水素原子（置換度2.5）で置換された化合物（糖エステル化合物（4））である。また、ポリエステル化合物（1）は、テレフタル酸／コハク酸／プロピレングリコール／エチレングリコール共重合体（共重合比〔モル％〕＝27.5／22.5／25／25、Mw：1100、Mn：900、Mw／Mn＝1.2）である。

10

【0294】

【表 1】

フィルム No.	スキン層(A)					備考
	セルロースアシレート置換度	添加剤1		シリカ	膜厚 (μ m)	
		化合物	添加量 (質量%)			
101	2.00	糖エステル化合物(1)	11	0.15	4	本発明
102	2.45	糖エステル化合物(1)	11	0.15	4	本発明
103	2.55	糖エステル化合物(1)	11	0.15	4	本発明
104	2.45	糖エステル化合物(1)	11	0.15	4	本発明
105	2.45	糖エステル化合物(2)	11	0.15	4	本発明
106	2.45	糖エステル化合物(3)	11	0.15	4	本発明
107	2.45	糖エステル化合物(1)	11	0.15	4	本発明
108	2.45	糖エステル化合物(1)	11	0.15	4	本発明
109	2.45	糖エステル化合物(1)	11	0.15	4	本発明
123	2.79	ポリエステル化合物(1)	11	0.15	4	比較例
124	—					比較例
125	2.65	ポリエステル化合物(1)	11	0.15	4	比較例
126	2.45	ポリエステル化合物(1)	11	0.15	4	比較例
127	2.79	糖エステル化合物(4)	11	0.15	4	比較例

【0295】

(コア層用セルロースアシレート溶液(ドープ(B))の調製)

下記の組成物をミキシングタンクに投入し攪拌することにより各成分を溶解して、フィルム101を作製するためのコア層用セルロースアシレート溶液(ドープ(B))を調製した。

- ・セルロースアセテート(置換度2.00; Mw=190000) 100.0質量部
- ・ポリエステル化合物(1) 15.0質量部
- ・メチレンクロライド 365.5質量部
- ・エタノール 54.6質量部

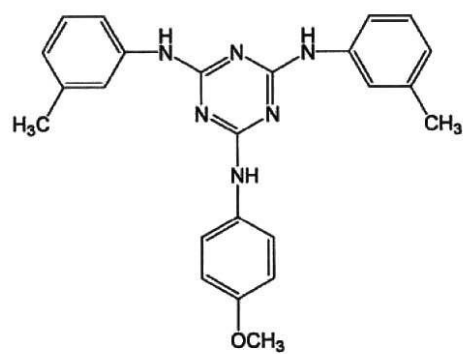
下記の表2に示すようにセルロースアシレートの置換度、添加剤の種類および量を変更した以外は上記と同様にして、フィルム102~109、123~127を作製するためのコア層用セルロースアシレート溶液(ドープ(B))を調製した。なお、ドープ(B)の調製において用いた位相差上昇剤(1)および(2)は、それぞれ以下の化学式を有す

る化合物である。

【0296】

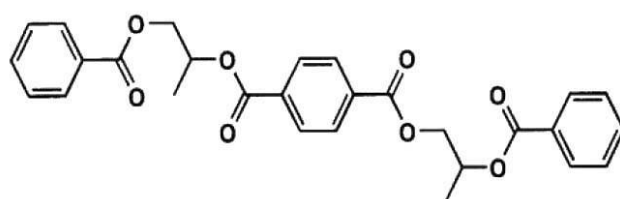
【化26】

位相差上昇剤(1)



10

位相差上昇剤(2)



20

【0297】

【表 2】

フィルム No.	コア層(B)						備考
	セルロースアシ レート 置換度	添加剤1		添加剤2		膜厚 (μm)	
		化合物	添加量 (質量%)	化合物	添加量 (質量%)		
101	2.00	ポリエステル化合物(1)	7			56	本発明
102	2.45	ポリエステル化合物(1)	7			56	本発明
103	2.55	ポリエステル化合物(1)	7			56	本発明
104	2.45	ポリエステル化合物(1)	7			56	本発明
105	2.45	ポリエステル化合物(1)	7			56	本発明
106	2.45	ポリエステル化合物(1)	7			56	本発明
107	2.45	ポリエステル化合物(1)	5	位相差上昇剤(1)	1.5	43	本発明
108	2.45	ポリエステル化合物(1)	5	位相差上昇剤(1)	1.5	43	本発明
109	2.45	ポリエステル化合物(1)	5	糖エステル化合物(4)	2	56	本発明
123	2.45	ポリエステル化合物(1)	7			56	比較例
124	2.40	位相差上昇剤(2)	2	糖エステル化合物(1)	10	40	比較例
125	2.65	ポリエステル化合物(1)	7			56	比較例
126	2.45	ポリエステル化合物(1)	7			56	比較例
127	2.45	ポリエステル化合物(1)	7			56	比較例

【0298】

(セルロースアシレート積層フィルムの作製)

上記で調製したスキン層用セルロースアシレート溶液(ドープ(A))を上記表1に記載の膜厚のスキン層(A)になるように、また、上記で調製したコア層用セルロースアシレート溶液(ドープ(B))を上記表1に記載の膜厚のコア層(B)になるように、図1

10

20

30

40

50

に示すような共流延ダイを用いて、無限に移行する無端のステンレスベルト上に同時共流延した。得られたウェブをベルトから剥離してクリップに挟み、ウェブの残留溶媒量が20～5%の状態のときに下記の表3に示した条件でテンターを用いて1回目の横延伸を行った。その後、フィルムからクリップを外して130℃で20分間乾燥させた後、さらに下記の表3に示した条件でテンターを用いて2回目の横延伸を行った。なお、フィルム124については2回目の横延伸を行わなかった。

【0299】

なお、残留溶媒量は下記の式(14)に従って求めた。

【0300】

【数16】

$$\text{式(14): 残留溶媒量(質量\%)} = \{(M - N) / N\} \times 100$$

【0301】

ここで、Mはウェブの任意時点での質量、NはMを測定したウェブを120℃で2時間乾燥させたときの質量である。

【0302】

【表3】

フィルム No.	延伸処理 1回目		延伸処理 2回目		備考
	温度(℃)	倍率(%)	温度(℃)	倍率(%)	
101	150	8	185	20	本発明
102	140	8	180	20	本発明
103	140	8	180	20	本発明
104	140	8	180	20	本発明
105	140	8	180	20	本発明
106	140	8	180	20	本発明
107	140	8	180	20	本発明
108	140	8	180	20	本発明
109	140	8	180	20	本発明
123	140	8	180	20	比較例
124	160	30	—		比較例
125	145	8	185	20	比較例
126	140	8	180	20	比較例
127	140	8	180	20	比較例

【0303】

《フィルムの評価》

実施例および比較例で得られたそれぞれのフィルムの特性について、以下の測定および評価を実施した。結果を下記の表4に示す。

【0304】

(位相差)

上記で作製したフィルムの位相差値ReおよびRthを、下記式(12)および下記式(13)によって求めた。

【0305】

【数17】

$$\text{式(12): } Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{式(13): } Rth = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

【0306】

式(12)および式(13)において、 d はフィルムの膜厚(nm)を表し、 n_x はフィルムの面内の最大の屈折率(遅相軸方向の屈折率ともいう)を表し、 n_y はフィルム面で遅相軸に直角な方向の屈折率を表し、 n_z はフィルムの厚み方向におけるフィルムの屈折率を表す。また、位相差値 R_e および R_{th} は自動複屈折率計としてKOBRA-21ADH(王子計測機器(株))を用い、23℃、55%RHの環境下で、測定波長450nm、589nm、および630nmで測定した。

【0307】

これらの測定結果に基づき、下記の表4には、 $R_e(589)$ および $R_{th}(589)$ の値、並びに、逆波長分散性の指標として $R_e(450)/R_e(630)$ の値を記載する。

10

【0308】

(内部ヘイズ)

上記で作製したフィルムを、23℃55%RHの環境にて5時間以上調湿した後、下記の方法により内部ヘイズを評価した。

【0309】

まず、フィルム以外の測定器具のブランクヘイズ1を測定する。

【0310】

1. きれいにしたスライドガラスの上にグリセリンを一滴(0.05mL)たらす。このとき液滴に気泡が入らないように注意する。ガラスは見た目がきれいでも汚れていることがあるので必ず洗剤で洗浄したものを使用する(図2参照)。

20

【0311】

2. その上にカバーガラスを載せる。カバーガラスは押さえなくてもグリセリンは広がる。

【0312】

3. ヘイズメーターにセットしブランクヘイズ1を測定する。

【0313】

次いで以下の手順で、試料を含めたヘイズ2を測定する。

【0314】

4. スライドガラス上にグリセリン(0.05mL)を滴下する(図2参照)。

【0315】

5. その上に測定する試料フィルムを気泡が入らないように乗せる(図3参照)。

30

【0316】

6. 試料フィルム上にグリセリン(0.05mL)を滴下する(図4参照)。

【0317】

7. その上にカバーガラスを載せる(図5参照)。

【0318】

8. 上記のように作成した積層体(上から、カバーガラス/グリセリン/試料フィルム/グリセリン/スライドガラス)をヘイズメーターにセットしヘイズ2を測定する。

【0319】

9. $(\text{ヘイズ2}) - (\text{ヘイズ1}) = (\text{フィルムの内部ヘイズ})$ を算出する。

40

【0320】

なお、上記の測定において使用したガラスおよびグリセリンは以下の通りである。

【0321】

ガラス: MICRO SLIDE GLASS S9213 MATSUNAMI

グリセリン: 関東化学製 鹿特級(純度>99.0%) 屈折率1.47

【0322】

【表 4】

フィルム No.	Re(589)	Rth(589)	Re(450)/ Re(630)	内部ヘイズ	備考
101	63	145	0.93	0.03	本発明
102	55	120	0.92	0.03	本発明
103	50	118	0.92	0.03	本発明
104	50	120	0.92	0.02	本発明
105	50	120	0.92	0.02	本発明
106	55	120	0.92	0.03	本発明
107	55	125	0.94	0.04	本発明
108	55	126	0.94	0.02	本発明
109	50	120	0.94	0.03	本発明
123	55	120	0.94	0.05	比較例
124	50	125	0.98	0.02	比較例
125	40	75	0.92	0.02	比較例
126	50	120	0.94	0.02	比較例
127	55	120	0.94	0.06	比較例

【0323】

《偏光板の作製》

上記で作製した各実施例および比較例のセルロースアシレート積層フィルムの表面をアルカリ鹼化処理した。具体的には、1. 5 N水酸化ナトリウム水溶液に55℃にて2分間浸漬し、室温の水洗浴槽中で洗浄し、30℃で0.1 N硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに100℃の温風で乾燥した。続いて、膜厚80 μmのロール状ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素水溶液中で連続して5倍に延伸し、乾燥して厚さ20 μmの偏光子を得た。ポリビニルアルコール（クラレ製PVA-117H）3質量%水溶液を接着剤として、上記でアルカリ鹼化処理した各実施例および比較例のセルロースアシレート積層フィルムと、同様のアルカリ鹼化処理したコニカミノルタタック KC8UX（コニカミノルタオプト（株）製）を用意し、これらの鹼化した面が偏光子側となるようにして偏光子を間に挟んで貼り合わせ、各実施例および比較例のセルロースアシレート積層フィルム、偏光子、KC8UXがこの順に貼合されてなる偏光板をそれぞれ得た。この際、各セルロースアシレート積層フィルムのMD方向およびKC8UXの遅相軸が、偏光子の吸収軸と平行になるように貼合した。

【0324】

《液晶表示装置の作製》

上記で作製した各実施例および比較例の偏光板を用いて、図6に示す構成のように、上記で作製した偏光板を液晶セルの視認側へ、実施例・比較例のセルロースアシレート積層フィルム12が液晶セル13側に配置されるように粘着剤を用いて貼り合わせた。一方、液晶セルの反対側には、光学異方性フィルム（富士フイルム社製の「フジタックTD80UL」）14、偏光子15、偏光子保護フィルム（コニカミノルタオプト社製の「コニカミノルタタック KC8UX」）16の3層からなる偏光板を、フジタックTD80ULが液晶セル13側に配置されるように粘着剤で貼り合わせた。この際、上下の偏光板の吸収軸が直交するように貼り合わせた。

【0325】

《液晶表示装置の評価》

上記で作製したVAモードの液晶表示装置について、種々の特性評価を行った。結果を下記の表5に示す。

【0326】

＜パネルの色味視野角評価＞

パネルの色味視野角評価として、図 6 における偏光子 1 1 側にバックライトを設置し、各々について測定機（E Z - C o n t r a s t X L 8 8、E L D I M 社製）を用いて、暗室内で黒表示時および白表示時の輝度および色度を測定し、黒表示における正面コントラスト比（C R）およびカラーシフトを算出した。

【0 3 2 7】

（正面コントラスト比（C R））

正面コントラスト比（C R）の測定結果を、以下の基準に従って評価した：

◎：C R が 3 0 0 0 以上であり、実用上好ましい；

○：C R が 2 0 0 0 以上 3 0 0 0 未満であり、実用上問題ない；

△：C R が 1 5 0 0 以上 2 0 0 0 未満であるが、実用に耐えうる；

×：C R が 1 5 0 0 未満であり、実用上問題がある。

10

【0 3 2 8】

（視野角（極角方向のカラーシフト））

黒表示時において、液晶セルの法線方向から一対の偏光板の透過軸の中心線方向（方位角 4 5 度）に視角を倒した場合の色度の変化 $\Delta x \theta$ 、 $\Delta y \theta$ を、極角 0 ～ 8 0 度の間で測定した。ここで、 $\Delta x \theta = x \theta - x \theta 0$ 、 $\Delta y \theta = y \theta - y \theta 0$ であり、 $(x \theta 0, y \theta 0)$ は黒表示における液晶セル法線方向で測定した色度であり、 $(x \theta, y \theta)$ は黒表示における液晶セル法線方向から一対の偏光板の透過軸の中心線方向に極角 θ 度まで視角を倒した方向で測定した色度である。

20

【0 3 2 9】

カラーシフトの測定結果を、以下の基準に従って評価した：

◎： $\Delta x \theta$ 、 $\Delta y \theta$ がともに 0. 0 2 以下である；

○： $\Delta x \theta$ 、 $\Delta y \theta$ がともに 0. 0 3 以下である；

△： $\Delta x \theta$ 、 $\Delta y \theta$ がともに 0. 0 5 以下である；

×： $\Delta x \theta$ 、 $\Delta y \theta$ がともに 0. 1 より大である。

【0 3 3 0】

なお、極角方向のカラーシフトは、常に下記式（1 5）および（1 6）を満たすことが好ましい。

【0 3 3 1】

【数 1 8】

$$\text{式(15): } 0 \leq \Delta x \theta \leq 0. 1$$

$$\text{式(16): } 0 \leq \Delta y \theta \leq 0. 1$$

30

【0 3 3 2】

【表 5】

フィルム No.	正面CR	視野角特性	備考
101	○	○	本発明
102	○	○	本発明
103	○	○	本発明
104	◎	○	本発明
105	◎	○	本発明
106	○	○	本発明
107	◎	○	本発明
108	◎	◎	本発明
109	○	○	本発明
123	×	○	比較例
124	○	△	比較例
125	×	△	比較例
126	×	△	比較例
127	×	○	比較例

【0333】

表4および表5に示す結果から、本発明の実施例のセルロースアシレート積層フィルムはいずれも内部ヘイズが低く、逆波長分散性を有し、薄膜でも位相差発現性が良好であった。また、これに起因して、正面コントラスト比（CR）および視野角特性がともに優れる結果となった。

【0334】

一方、スキン層（A）におけるセルロースアシレートの置換度が本発明の範囲よりも大きいフィルム123および127では、スキン層（A）のセルロースアシレートがコア層（B）に混入して相溶不良を起こす結果、内部ヘイズが上昇し、その結果として正面CRが悪化した。また、コア層（B）の単層からなるフィルム124では、フィルム全体に位相差上昇剤および糖エステル化合物が分散していることで逆波長分散性が低下し、視野角特性が悪化する結果となった。さらに、スキン層（A）およびコア層（B）におけるセルロースアシレートの置換度がいずれも本発明の範囲よりも大きいフィルム125では、十分な位相差が得られなかったため、正面CRおよび視野角特性はともに十分な特性を示さなかった。また、フィルム126は、糖エステル化合物を含有していないことから鹼化耐性が不十分となり、正面CRおよび視野角特性がともに悪化する結果となった。

【0335】

以上より、本発明の構成とすることで、DACのような低置換度セルロースアシレートを主成分とするセルロースアシレートフィルムにおいても、内部ヘイズおよび逆波長分散性の低下を最小限に抑制しつつ、高い位相差を発現させることができることが示された。

【符号の説明】

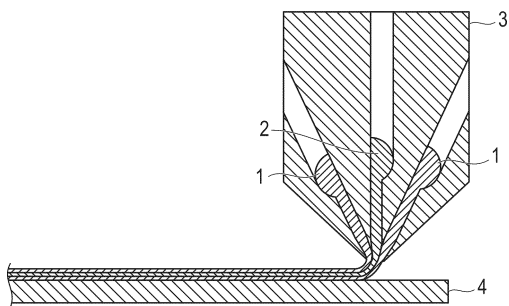
【0336】

- 1 ドープ（A）
- 2 ドープ（B）
- 3 共流延ギーサ
- 4 支持体
- 10 偏光子保護フィルム（コニカミノルタタック KC8UX）
- 11 偏光子
- 12 各実施例および比較例のセルロースアシレート積層フィルム
- 13 液晶セル
- 14 光学異方性フィルム（フジタック TD80UL）

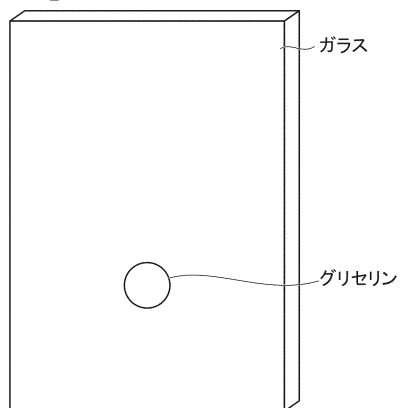
1 5 偏光子

1 6 偏光子保護フィルム（コニカミノルタタック KC 8 U X）

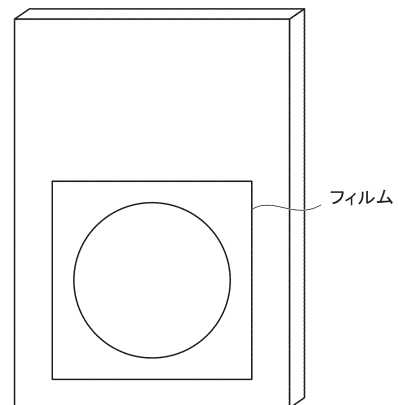
【図 1】



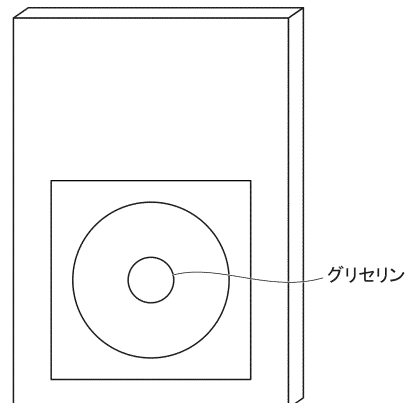
【図 2】



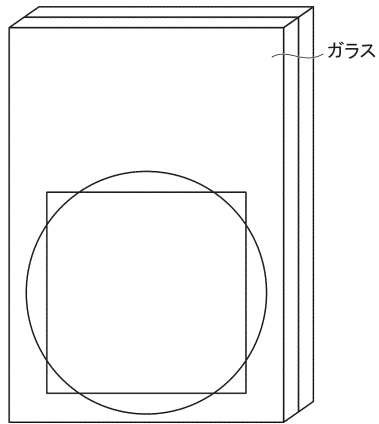
【図 3】



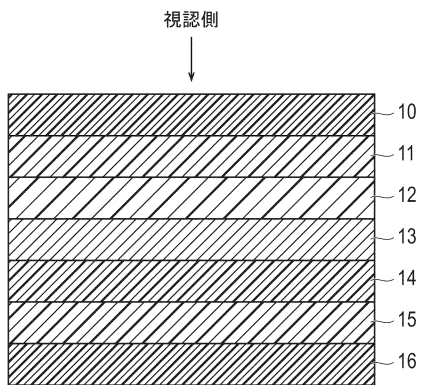
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 2 9 C	55/08	(2006.01)	B 2 9 C	55/08	
G 0 2 F	1/1335	(2006.01)	G 0 2 F	1/1335	5 1 0
G 0 2 F	1/13363	(2006.01)	G 0 2 F	1/13363	
B 2 9 K	1/00	(2006.01)	B 2 9 K	1:00	
B 2 9 L	7/00	(2006.01)	B 2 9 L	7:00	
B 2 9 L	9/00	(2006.01)	B 2 9 L	9:00	

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2011/0255037 (US, A1)
 国際公開第2012/026199 (WO, A1)
 国際公開第2012/014571 (WO, A2)
 特開2012-031313 (JP, A)
 国際公開第2012/026245 (WO, A1)
 特開2012-056995 (JP, A)
 特開2011-118339 (JP, A)
 特開2012-215689 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1/00-43/00
 C 0 8 J 5/00- 5/02 ; 5/12- 5/22
 B 2 9 C 41/00-41/52
 B 2 9 C 55/00-55/30
 G 0 2 B 5/30