

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-44244

(P2010-44244A)

(43) 公開日 平成22年2月25日(2010.2.25)

|                               |                 |             |
|-------------------------------|-----------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                  | F I             | テーマコード (参考) |
| <b>G02B 5/30 (2006.01)</b>    | G02B 5/30       | 2H149       |
| <b>G02F 1/1335 (2006.01)</b>  | G02F 1/1335 510 | 2H191       |
| <b>G02F 1/13363 (2006.01)</b> | G02F 1/13363    | 4F071       |
| <b>C08J 5/18 (2006.01)</b>    | C08J 5/18 CEP   |             |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 33 頁)

|           |                              |          |                                |
|-----------|------------------------------|----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-208573 (P2008-208573) | (71) 出願人 | 000002901                      |
| (22) 出願日  | 平成20年8月13日 (2008.8.13)       |          | ダイセル化学工業株式会社                   |
|           |                              |          | 大阪府大阪市北区梅田三丁目4番5号 毎日インテシオ      |
|           |                              | (74) 代理人 | 100090686                      |
|           |                              |          | 弁理士 鎌田 充生                      |
|           |                              | (74) 代理人 | 100142594                      |
|           |                              |          | 弁理士 阪中 浩                       |
|           |                              | (72) 発明者 | 梅本 浩一                          |
|           |                              |          | 兵庫県姫路市網干区新在家1239 ダイセル化学工業株式会社内 |
|           |                              | (72) 発明者 | 片山 弘                           |
|           |                              |          | 兵庫県姫路市網干区新在家1239 ダイセル化学工業株式会社内 |
|           |                              |          | 最終頁に続く                         |

(54) 【発明の名称】 位相差フィルムおよびこの位相差フィルムを用いた偏光板

(57) 【要約】

【課題】 積層することなく単一のフィルムで、位相差に関して波長が大きくなるにつれて位相差が大きくなる正の波長依存性を有する位相差フィルムを提供する。

【解決手段】 位相差フィルムは、グルカン誘導体（例えば、セルロースアセテートなどのセルロース誘導体）のヒドロキシル基にヒドロキシ酸成分（環状エステルなど）がグラフト重合した変性グルカン誘導体（変性セルロース誘導体など）で構成されており、下記式を満足する。

$$0.05 \leq \text{Re}(450\text{nm}) / \text{Re}(550\text{nm}) \leq 0.9$$

（式中、 $\text{Re}(450\text{nm})$  および  $\text{Re}(550\text{nm})$  は、それぞれ波長450nm、波長550nmでの位相差値を示す）

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

グルカン誘導体のヒドロキシル基にヒドロキシ酸成分がグラフト重合したヒドロキシ酸変性グルカン誘導体で構成され、積層することなく 1 枚のフィルムにおいて、下記式を満足する位相差フィルム。

$$0.05 \leq \text{Re}(450\text{nm}) / \text{Re}(550\text{nm}) \leq 0.9$$

(式中、 $\text{Re}(450\text{nm})$  及び  $\text{Re}(550\text{nm})$  はそれぞれ波長 450 nm 及び波長 550 nm での位相差値を示す。)

## 【請求項 2】

ヒドロキシ酸変性グルカン誘導体が、複数のヒドロキシ酸変性グルカン誘導体で構成されており、積層することなく 1 枚のフィルムにおいて、下記式を満足する請求項 1 記載の位相差フィルム。

$$0.7 \leq \text{Re}(450\text{nm}) / \text{Re}(550\text{nm}) \leq 0.9$$

(式中、 $\text{Re}(450\text{nm})$  及び  $\text{Re}(550\text{nm})$  は前記と同じ。)

## 【請求項 3】

複数のヒドロキシ酸変性グルカン誘導体が、(A) グルカン誘導体がアシル基の平均置換度 2.7～2.95 のセルロースアシレートであるヒドロキシ酸変性グルカン誘導体と、(B) グルカン誘導体がアシル基の平均置換度 2.0～2.55 セルロースアシレートであるヒドロキシ酸変性グルカン誘導体とで構成されている請求項 2 記載の位相差フィルム。

## 【請求項 4】

変性グルカン誘導体 (A) と変性グルカン誘導体 (B) との割合が、前者／後者 (重量比) = 90／10～10／90 である請求項 3 記載の位相差フィルム。

## 【請求項 5】

グルカン誘導体がセルロース  $\text{C}_{2-4}$  アシレートであり、ヒドロキシ酸成分が、ヒドロキシ  $\text{C}_{2-10}$  アルカンカルボン酸、 $\text{C}_{4-10}$  ラクトン及び  $\text{C}_{4-10}$  環状ジエステルから選択された少なくとも一種であり、グルカン誘導体のグルコース単位 1 モルに対して、ヒドロキシ酸成分がヒドロキシ酸換算で平均 0.1～4 モルの割合でグラフトしている請求項 1～4 のいずれかに記載の位相差フィルム。

## 【請求項 6】

グルカン誘導体がセルロースアセレートであり、ヒドロキシ酸成分が  $\text{C}_{4-10}$  ラクトンである請求項 1～5 のいずれかに記載の位相差フィルム。

## 【請求項 7】

全光線透過率が 85% 以上、かつヘーズが 3% 以下である請求項 1～6 のいずれかに記載の位相差フィルム。

## 【請求項 8】

1／4 波長板又は 1／2 波長板である請求項 1～7 のいずれかに記載の位相差フィルム。

## 【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれかに記載の位相差フィルムと偏光板とが積層された円偏光又は楕円偏光板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、液晶表示装置などの表示装置の光学素子として有用な位相差フィルム (又は位相差板)、特に可視光域で波長が大きくなるにつれて位相差が大きくなる波長依存性 (正の波長分散特性) を有する位相差フィルム (又は位相差板)、およびこの位相差フィルムを用いた偏光板に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

10

20

30

40

50

位相差フィルムは、高分子フィルムの屈折率が三次元方向でそれぞれに制御されたフィルムであり、一般に高分子フィルムを延伸操作などによって配向させることにより得ることができる。このような位相差フィルムの主な機能は光の偏光状態を変えることであり、例えば、直線偏光を円偏光に変換する $\lambda/4$ 板、および直線偏光の偏光振動面を $90^\circ$ 度変換する $\lambda/2$ 板などの逆分散型（逆波長分散型）位相差フィルムが知られている。すなわち、このような逆分散型位相差フィルムには、所定の波長域（例えば、波長 $\lambda$ が $400\sim 700\text{ nm}$ 程度の領域）において、位相差がより長波長側において大きくなるという特性（逆波長分散性）が必要である。

#### 【0003】

しかし、従来の位相差フィルムは、単色光に対しては、光線波長の位相差を $\lambda/4$ 又は $\lambda/2$ の位相差に調整できるが、可視光域の波長の異なる光線が混在した合成波である白色光が入射した場合、波長分散性に起因して、各波長での偏光の形態が大きく異なって偏光状態の分布が生じる。その結果、例えば、位相差が $\lambda/4$ となる位相差フィルムを作成した場合、十分な効果が得られるのは、位相差がほぼ $\lambda/4$ となるような波長領域のみであるという問題がある。また、入射した白色光が有色光に変換されるという問題もある。

#### 【0004】

このような問題を解決するために、広い波長域の光に対して均一な位相差を付与できる広帯域位相差フィルムの検討がなされている。例えば、特開平 $10-68816$ 号公報（特許文献1）には、複屈折光の位相差が $1/4$ 波長である $1/4$ 波長板と、複屈折光の位相差が $1/2$ 波長である $1/2$ 波長板とを、それらの光軸が交差した状態で貼り合わせた位相差板が開示されている。しかし、この文献のように、 $1/4$ 波長板と $1/2$ 波長板とを必要とする位相差板では、単一の層で有効な位相差板を形成できない。

#### 【0005】

単一のフィルムで広帯域位相差フィルムを形成する試みもなされている。例えば、国際公開 $W000/026705$ 号パンフレット（特許文献2）には、一軸延伸フィルムで構成されたレタデーションフィルムであって、波長 $450\text{ nm}$ でのレタデーションと $550\text{ nm}$ でのレタデーションとが所定の関係式を満足し、かつ吸水率が $1\%$ 以下であるレタデーションフィルムが開示されている。この文献には、ビスフェノール骨格とビスフェノールフルオレン骨格とを有するポリカーボネート共重合体で構成され、積層することなく一枚のフィルムで逆の波長分散性（波長依存性）を有する位相差フィルムが開示されている。しかし、位相差フィルムが疎水性の高いポリカーボネート系樹脂で構成されているため、ポリビニルアルコール系樹脂を用いた偏光板との積層には工夫が必要となる。

#### 【0006】

また、種々の優れた光学的特性を有することが知られているセルロースアシレート、位相差フィルムに用いることも知られている。例えば、特許第 $3459779$ 号公報（特許文献3）には、波長 $400\sim 700\text{ nm}$ における複屈折 $\Delta n$ が長波長ほど大きい（例えば、 $0.6 < \Delta n \cdot d(450) / \Delta n \cdot d(550) < 0.97$ 、 $1.01 < \Delta n \cdot d(650) / \Delta n \cdot d(550) < 1.35$ ）高分子配向フィルムからなる位相差板であって、該高分子配向フィルムは、該波長における平均屈折率が短波長ほど大きく、 $2.4\sim 2.9$ のアセチル化度を有するセルロースアセテートからなる高分子フィルムの配向フィルムであることを特徴とする位相差板が開示されている。また、この文献には、特にセルロースアセテートのアセチル置換度を $2.5\sim 2.8$ としたものは発明の目的を達すると記載され、アセチル化度が $2.8$ 以下では延伸方向が遅相軸となる正の光学異方性を有する位相差板となり、アセチル置換度が小さくなるほど、 $\Delta n \cdot d(450) / \Delta n \cdot d(550)$ は大きくなる傾向を示すと記載されている。

#### 【0007】

そして、この文献の実施例には、 $\Delta n \cdot d(450) / \Delta n \cdot d(550)$ の値が、アセチル化度 $2.661$ のセルロースアセテートで形成された一軸延伸フィルムにおいて $0.736$ （実施例1）、アセチル化度 $2.534$ のセルロースアセテートで形成された一軸延伸フィルムにおいて $0.894$ （実施例2）、アセチル化度 $2.727$ のセルロース

10

20

30

40

50

アセテートで形成された一軸延伸フィルムにおいて0.659（実施例3）であるフィルムが得られたことが記載されている。しかし、セルロースアセテートは、熱可塑性や柔軟性に乏しく、また吸湿性が高いため、理想的な逆波長分散型位相差フィルムを得るためには、現実的には可塑剤や疎水化剤が必要となる。そして、このような添加剤は、波長分散性に影響を与えるため、 $\Delta n \cdot d(450) / \Delta n \cdot d(550)$ の値は、逆波長分散型位相差フィルムの理想値である0.82に高精度で近づけることは難しくなる。

#### 【0008】

また、特開2002-296422号公報（特許文献4）には、アセチル基の置換度が1.4～2.85、アセチル基とプロピオニル基及び／又はブチリル基との合計置換度が2.3～2.85であるセルロースエステルを用い、所定の条件で1.15～2.0倍に延伸する位相差フィルムの製造方法が開示されている。この文献には、位相差フィルムは、波長400～700nmの範囲で、長波長ほど大きな位相差を示し、波長450nm、550nm及び650nmでの位相差をそれぞれ $R_{450}$ 、 $R_{550}$ 及び $R_{650}$ としたとき、 $0.5 < R_{450} / R_{550} < 1.0$ 、 $1.0 < R_{650} / R_{550} < 1.5$ の範囲にあることも記載されている。

#### 【0009】

さらに、国際公開WO2005/022215号パンフレット（特許文献5）には、セルロースペンタネート、セルロースヘキサネート、セルロースヘプタネートアセテートなどのセルロース誘導体で形成された位相差フィルムが開示されている。この文献には、前記位相差フィルムの複屈折と波長分散とは、下記式の関係を満たすと記載されている。

$$(R_{e750} / R_{e550}) = A1 / \Delta n + 1$$

$$(R_{e450} / R_{e550}) = A2 / \Delta n - 1$$

$(R_{e750} / R_{e550})$ は波長750nmにおける位相差値の波長550nmにおける位相差値に対する比率であり0.05～1.95の値を示す。 $(R_{e450} / R_{e550})$ は波長450nmにおける位相差値の波長550nmにおける位相差値に対する比率であり0.05～1.95の値を示す。 $\Delta n$ は位相差フィルムの波長550nmにおける複屈折であり0.001～0.06の値を示す。 $A1$ および $A2$ は定数で-0.06～0.06の値を示し、 $A1$ が正の値のとき $A2$ は負の値であり、 $A1$ が負の値のとき $A2$ は正の値になる。

#### 【0010】

そして、この文献には、置換数2.76のセルロースn-ヘキサネートより作製した膜厚77μmの位相差フィルムの位相差比、 $R_{e450} / R_{e550}$ は0.91であり、長波長ほど大きな位相差を与え、アクロマチック位相差フィルムとして用いることができると記載されている。

#### 【0011】

しかし、これらの文献のセルロースエステルでは、前記セルロースアセテートの場合と同様に、可塑剤や疎水化剤が必要となる場合があり、波長分散性を制御するのが難しくなる。特に、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートのようなセルロースエステルでは、溶融製膜や延伸によりフィルム成形する際に加熱すると、熱分解物としてプロピオン酸やブタン酸などを発生しやすく、作業性が悪化したり、健康被害をもたらす虞がある。また、セルロースn-ヘキサネートのようなセルロースエステルは、合成に必要なアシル化剤が一般的ではなく高価であるため、その使用は工業的に有利でない。

#### 【0012】

一方、複数のポリマーをブレンドすることにより、逆分散型の位相差フィルムを得ることも知られている。例えば、特開2004-325523号公報（特許文献6）には、正の屈折率異方性を有する樹脂（M1）と、負の屈折率異方性を有する樹脂（M2）と、二色性を有するレタレーション調整剤（C）とを混合してなる一枚の位相差フィルムが開示されている。しかし、この文献の位相差フィルムでは、レタレーション調整剤を必要とする。また、複数の樹脂を組み合わせるため、表面荒れが生じるなど、フィルム特性を損な

う虞がある。さらに、具体的な樹脂として使用されているシクロオレフィン樹脂やポリカーボネート樹脂は、偏光板との親和性が十分ではなく、貼り合わせが困難である。

#### 【0013】

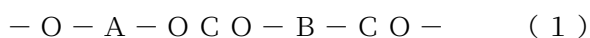
特開2007-298889号公報（特許文献7）には、特定の置換度を有するセルロースアセテート $C_3 - 4$ アシレート（A）と、この成分（A）とは異なる粘度平均重合度を有する水酸基残度0.30以上のセルロースアシレート（B）とを含有する位相差フィルムが開示されている。また、特開2007-310325号公報（特許文献8）には、特定の置換度を有するセルロースアセテート $C_3 - 4$ アシレート（A）と、この成分（A）よりもグルコース含量が大きい糖成分組成を有する水酸基残度0.30以上のセルロースアシレート（B）とを含有する位相差フィルムが開示されている。しかし、この文献の位相差フィルムでも、複数のセルロースアシレートを使用するため、表面荒れを生じる虞がある。また、セルロースアセテートプロピオネートのようなセルロースアセテート $C_3 - 4$ アシレートを使用するため、前記のように、作業性が悪化したり、健康被害をもたらす虞があり、波長依存性を制御しにくい。

10

#### 【0014】

なお、特開2007-16137号公報（特許文献9）には、少なくとも一般式（1）または（2）で表される繰り返し単位を有するセルロースエステルを主成分とすることを特徴とする光学フィルムが開示されている。

#### 【0015】



20



A、Bは、炭素数1～12の2価の炭化水素基または、水酸基で置換された炭素数1～12の2価の炭化水素基を表す。但しA、Bは同じでも異なってもよい。

#### 【0016】

この文献には、前記光学フィルムは位相差フィルムであってもよいこと、位相差フィルムの面内リターデーションにおける波長分散性は、好ましくは、 $0.7 < (R_{450} / R_{590}) < 1.0$ 、 $1.0 < (R_{650} / R_{590}) < 1.5$ 、更に好ましくは $0.7 < (R_{450} / R_{590}) < 0.95$ 、 $1.01 < (R_{650} / R_{590}) < 1.2$ であることが記載されている。しかし、位相差フィルムの波長分散特性を、逆波長分散性とする方法について何ら記載されておらず、また、セルロースエステルの波長分散性についても記載されていない。

30

【特許文献1】特開平10-68816号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】国際公開WO 00/026705号パンフレット（請求の範囲）

【特許文献3】特許第3459779号公報（特許請求の範囲、段落番号[0026]、実施例）

【特許文献4】特開2002-296422号公報（特許請求の範囲、段落番号[0076]）

【特許文献5】国際公開WO 2005/022215号パンフレット（請求の範囲、段落番号[0042]）

【特許文献6】特開2004-325523号公報（特許請求の範囲）

40

【特許文献7】特開2007-298889号公報（特許請求の範囲）

【特許文献8】特開2007-310325号公報（特許請求の範囲）

【特許文献9】特開2007-16137号公報（特許請求の範囲、段落番号[0086]）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0017】

従って、本発明の目的は、積層することなく単一のフィルムで、位相差に関して長波長で位相差が大きな正の波長依存性を有する位相差フィルムを提供することにある。

#### 【0018】

50

本発明の他の目的は、非積層形態の一枚のフィルムであっても、可視光域において波長が大きくなるにつれて位相差が大きくなり、位相のずれを確実に補償できる位相差フィルムを提供することにある。

#### 【0019】

本発明のさらに他の目的は、位相差に関して波長依存性を容易かつ精度よく制御できる位相差フィルムを提供することにある。

#### 【0020】

本発明のさらに別の目的は、前記位相差フィルムを用いた偏光板を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0021】

本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、ヒドロキシシル基を有するセルロースアシレートなどのグルカン誘導体に対してラクトンなどのヒドロキシ酸成分をグラフトした変性グルカン誘導体が、正の波長依存性（逆波長分散特性）を有していること、このような正の波長依存性の程度は、セルロースアシレートの置換度などに依存すること、このことに関連して、複数の変性グルカン誘導体を混合すると、平均置換度の異なるセルロースアシレート同士を混合した場合などにも観察されるフィルムの表面荒れや、透明性の低下を生じることなく、容易に所望の逆波長分散特性を有する位相差フィルム（例えば、波長450nm及び波長550nmでの位相差値の割合、 $Re(450nm)/Re(550nm)$ が0.82又はその付近のフィルム）を調製できることを見出し、本発明を完成した。

#### 【0022】

すなわち、本発明の位相差フィルム（又は位相差板）は、グルカン誘導体（セルロース誘導体など）のヒドロキシシル基にヒドロキシ酸成分がグラフト重合したヒドロキシ酸変性グルカン誘導体で構成されている。そして、前記位相差フィルム（又は位相差板）は、積層することなく1枚のフィルム（又は単層フィルム又は他のフィルムと組み合わせることなく一枚のフィルム）において、下記式を満足する。

#### 【0023】

$$0.05 \leq Re(450nm) / Re(550nm) \leq 0.9$$

（式中、 $Re(450nm)$ 及び $Re(550nm)$ はそれぞれ波長450nm及び波長550nmでの位相差値を示す。）

前記位相差フィルムは、複数のヒドロキシ酸変性グルカン誘導体で構成されていてもよい。すなわち、ヒドロキシ酸変性グルカン誘導体は、グルカン誘導体の種類に応じて逆波長分散特性が異なるため、ブレンドして用いると、理想値に近い逆波長分散特性を有する位相差フィルム、例えば、積層することなく1枚のフィルムにおいて、下記式を満足する前記位相差フィルムを得ることができる。

#### 【0024】

$$0.7 \leq Re(450nm) / Re(550nm) \leq 0.9$$

（式中、 $Re(450nm)$ 及び $Re(550nm)$ は前記と同じ。）

このような位相差フィルムにおいて、複数のヒドロキシ酸変性グルカン誘導体は、例えば、（A）グルカン誘導体がアシル基の平均置換度2.7～2.95のセルロースアシレートであるヒドロキシ酸変性グルカン誘導体と、（B）グルカン誘導体がアシル基の平均置換度2.0～2.55のセルロースアシレートであるヒドロキシ酸変性グルカン誘導体とで構成してもよい。変性グルカン誘導体は、相互の相溶性に優れているためか、グルカン誘導体（セルロースアシレートなど）同士のブレンドにおいて生じるような表面荒れや、透明性の低下が生じないため、ブレンドにより $Re(450nm)/Re(550nm)$ の値が、0.82に近い位相差フィルムを簡便に得ることができる。このような複数のヒドロキシ酸変性グルカン誘導体を混合する場合、変性グルカン誘導体（A）と変性グルカン誘導体（B）との割合は、例えば、前者／後者（重量比）＝90／10～10／90程度であってもよい。

## 【0025】

本発明の位相差フィルムでは、代表的には、グルカン誘導体がセルロース $C_{2-4}$ アシレートであり、ヒドロキシ酸成分が、ヒドロキシ $C_{2-10}$ アルカンカルボン酸、 $C_{4-10}$ ラクトン及び $C_{4-10}$ 環状ジエステルから選択された少なくとも一種であり、グルカン誘導体のグルコース単位1モルに対して、ヒドロキシ酸成分がヒドロキシ酸換算で平均0.1~4モルの割合でグラフトしていてもよい。特に、前記グルカン誘導体がセルロースアセテートであり、ヒドロキシ酸成分が $C_{4-10}$ ラクトンであってもよい。

## 【0026】

本発明の位相差フィルムは、各種フィルム特性においても優れ、例えば、全光線透過率は85%以上、ヘーズは3%以下であってもよい。前記のように、本発明の位相差フィルムでは、変性グルカン誘導体同士のブレンド物で構成しても、透明性を損なうことはない。

10

## 【0027】

前記位相差フィルムは、位相差に関して正の波長依存性を示すため、 $1/4$ 波長板又は $1/2$ 波長板として有効に利用できる。また、前記位相差フィルムは、偏光板との積層に適しており、位相差フィルムと偏光板との積層により円偏光又は楕円偏光板を形成できる。

## 【発明の効果】

## 【0028】

本発明では、グルカン誘導体（セルロース誘導体など）にヒドロキシ酸成分がグラフト重合しているため、積層することなく単一のフィルム（位相差フィルム）で、位相差に関して正の波長依存性を実現できる。また、非積層形態の一枚のフィルムであっても、可視光域において位相のずれを確実に補償できる。さらに、アシル基の平均置換度などにより逆波長分散性の程度を調整できるので、複数の変性グルカン誘導体をブレンドすることにより、位相差に関して波長依存性を容易かつ精度よく制御できる。しかも、このようなブレンドによっても、表面荒れや透明性の低下を生じることがなく、逆波長分散性の程度を理想値（ $Re(450nm)/Re(550nm)$ ）が約0.82に簡便にかつ精度よく近づけることができる。また、本発明の位相差フィルムは、セルロースのような成分由来の樹脂で形成されており、偏光板との親和性に優れ、貼り合わせやすいため、偏光板を好適に形成できる。

20

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0029】

位相差フィルム（又は位相差板）を構成する変性グルカン誘導体において、グルカン誘導体のヒドロキシル基（残存ヒドロキシル基）にはヒドロキシ酸成分がグラフト重合（グラフト共重合）している。すなわち、ヒドロキシ酸変性グルカン誘導体は、グルカン誘導体のヒドロキシル基にヒドロキシ酸成分がグラフト重合した化合物であり、詳細には、グルカン誘導体（ヒドロキシル基を有するグルカン誘導体）と、このグルカン誘導体のヒドロキシル基にヒドロキシ酸成分がグラフト重合して形成されたグラフト鎖とで構成されている。変性グルカン誘導体（グラフト体）は、通常、無溶媒又は溶媒中、触媒の存在下、ヒドロキシル基を有するグルカン誘導体とヒドロキシ酸成分とを反応（グラフト重合）させることにより調製できる。

40

## 【0030】

## 〔グルカン誘導体〕

グルカンとしては、特に限定されず、例えば、 $\beta-1, 4$ -グルカン、 $\alpha-1, 4$ -グルカン、 $\beta-1, 3$ -グルカン、 $\alpha-1, 6$ -グルカンなどが挙げられる。代表的なグルカンとしては、例えば、セルロース、アミロース、デンプン、レンチナン、デキストランなどの多糖類が挙げられる。グルカンは単独で又は2種以上合わせて使用できる。これらのグルカンうち、セルロース、デンプン（又はアミロース）、特にセルロースが好ましい。セルロースとしては、木材パルプ（針葉樹パルプ、広葉樹パルプ）、コットンリンターパルプなどの種々のセルロース源が使用できる。これらのパルプは、通常、ヘミセルロー

50

スなどの異成分を含有していてもよい。パルプとしては、針葉樹パルプ及びリントーパルプから選択された少なくとも一種のパルプを使用する場合が多い。高品位セルロースの $\alpha$ -セルロース含有量は、98%以上（例えば、98.5～100%、好ましくは99～100%、さらに好ましくは99.5～100%程度）であってもよい。

#### 【0031】

グルカン誘導体は、グルカンのグルコース単位の水酸基の一部が置換（エーテル化、エステル化などにより置換）されたグルカン誘導体、例えば、前記グルコース単位（又はグルコース骨格）の水酸基（グルコース単位の水酸基の2、3および6位に位置する水酸基）に、アシル基などが置換（結合）し、かつ水酸基が残存する誘導体である場合が多い。水酸基を有するグルカン誘導体は、単独で又は2種以上組み合わせてもよい。

#### 【0032】

グルカン誘導体の具体例としては、例えば、エーテル化されたグルカン（セルロースエーテル類など）、エステル化されたグルカン（セルロースエステル類など）、エーテル化及びエステル化されたグルカン（セルロースエーテルエステル類など）などが挙げられる。以下に、代表的なグルカン誘導体として、セルロース誘導体について詳述する。

#### 【0033】

セルロース誘導体としては、セルロースエーテル〔例えば、アルキルセルロース（例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ブチルセルロースなどの $C_{1-4}$ アルキルセルロース）、水酸アルキルセルロース（例えば、水酸エチルセルロース、水酸プロピルセルロースなどの水酸 $C_{2-4}$ アルキルセルロースなど）、水酸アルキルアルキルセルロース（水酸エチルメチルセルロース、水酸プロピルメチルセルロースなどの水酸 $C_{2-4}$ アルキル $C_{1-4}$ アルキルセルロースなど）、シアノアルキルセルロース（シアノエチルセルロースなど）、カルボキシアルキルセルロース（カルボキシメチルセルロースなど）など〕、セルロースエステル（アシルセルロース又はセルロースアシレート；硝酸セルロース、リン酸セルロースなどの無機酸エステル；硝酸酢酸セルロースなどの無機酸及び有機酸の混酸セルロースエステルなど）などが挙げられる。

#### 【0034】

好ましいグルカン誘導体（特にセルロース誘導体）は、セルロースアシレート（又はセルロースエステル）である。セルロースアシレートにおいて、アシル基としては、例えば、アルキルカルボニル基〔例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基などの $C_{2-10}$ アルキルカルボニル基（例えば、 $C_{2-6}$ アルキルカルボニル基、好ましくは $C_{2-4}$ アルキルカルボニル基）など〕、シクロアルキルカルボニル基（例えば、シクロヘキシルカルボニル基などの $C_{5-10}$ シクロアルキルカルボニル基など）、アリールカルボニル基（例えば、ベンゾイル基などの $C_{7-12}$ アリールカルボニル基など）などが挙げられる。セルロースのグルコース単位には、同一又は異なるアシル基が結合していてもよい。これらのアシル基のうち、 $C_{2-4}$ アルキルカルボニル基が好ましい。特に、これらのアシル基のうち、少なくともアセチル基が好ましく、例えば、グルコース単位には、アセチル基のみが結合していてもよく、アセチル基と他のアシル基（ $C_{3-4}$ アシル基など）とが結合していてもよい。

#### 【0035】

好ましいグルカン誘導体（セルロースアシレートなどのセルロース誘導体）は、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートなどのセルロース $C_{2-4}$ アシレート（セルロースジアセテートなどのセルロースアセテート）であり、特にセルロースアセテートが好ましい。

#### 【0036】

グルカン誘導体（セルロースアセテートなどのセルロースアシレートなど）において、置換基（アシル基、アルキル基など）の平均置換度は、0.5～2.99（例えば、0.5

10

20

30

40

50



7～2.95) 程度の範囲から選択でき、グルカン誘導体（特にセルロースアシレート）の平均置換度は、例えば、1～2.95（例えば、1.5～2.95）、好ましくは1.8～2.9、さらに好ましくは1.9～2.85（例えば、2.0～2.7）程度であってもよい。セルロースアシレートの平均置換度は、通常、2.0～2.9（例えば、2.25～2.9）、好ましくは2.2～2.87（例えば、2.3～2.87）、さらに好ましくは2.3～2.85（例えば、2.35～2.85）、特に2.35～2.8（例えば、2.37～2.8）程度であってもよい。

#### 【0037】

なお、変性グルカン誘導体の逆波長分散性は、後述するようにグルカン誘導体の平均置換度に大きく依存し、平均置換度が大きいほど逆波長分散性の程度が大きくなるようである。そのため、このような特性を利用し、平均置換度が異なるグルカン誘導体由来の複数の変性グルカン誘導体を組み合わせて、逆波長分散性の程度を調整できる。

#### 【0038】

グルカン誘導体（セルロースアシレートなど）において、ヒドロキシル基（残存するヒドロキシル基）の割合は、グルコース単位1モルに対して、例えば、平均0.01～2.5モル（例えば、0.05～2モル）、好ましくは0.1～1.5モル（例えば、0.12～1モル）、さらに好ましくは0.15～0.8モル（例えば、0.18～0.7モル）程度であってもよい。

#### 【0039】

なお、グルカン誘導体のヒドロキシル基は、グルコース単位の2位、3位および6位に存在する。このようなグルカン誘導体の6位のヒドロキシル基の割合は、例えば、ヒドロキシル基全体の30～80モル%、好ましくは35～70モル%、さらに好ましくは40～65モル%程度であってもよい。通常、グルコース単位の2位、3位および6位に存在するヒドロキシル基のうち、6位のヒドロキシル基にヒドロキシ酸成分がグラフト重合しやすいようである。一方、変性グルカン誘導体の波長分散性は、グルカン誘導体のアシル基に大きく影響され、グラフト鎖（又はグラフトしたヒドロキシ酸成分）は波長分散性にほとんど関与しない場合が多く、変性グルカン誘導体全体において波長分散性の程度をより緩和する方向に作用するようである。そのため、6位のヒドロキシル基の濃度が大きいと、変性グルカン誘導体の波長分散性の程度を調整しやすい。

#### 【0040】

さらに、グルカン誘導体の平均重合度（粘度平均重合度）は、70以上（例えば、80～800）の範囲から選択でき、100～500、好ましくは110～400、さらに好ましくは120～350程度であってもよい。

#### 【0041】

なお、ヒドロキシル基を有するグルカン誘導体（セルロースアシレートなど）は、市販品を使用してもよく、慣用の方法により合成してもよい。例えば、セルロースアシレートは、通常、セルロースを有機カルボン酸（酢酸など）により活性化処理した後、硫酸触媒を用いてアシル化剤（例えば、無水酢酸などの酸無水物）によりセルローストリアシレート（一次セルロースアシレート）を調製し、過剰量のアシル化剤（特に、無水酢酸などの酸無水物）を分解し、脱アシル化又はケン化（加水分解又は熟成）によりアシル化度を調整し、二次セルロースアシレートを生成することにより製造できる。アシル化剤としては、酢酸クロライドなどの有機酸ハライドであってもよいが、通常、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸などのC<sub>2</sub>～6アルカンカルボン酸無水物などが使用できる。

#### 【0042】

なお、一般的なセルロースアシレートの製造方法については、「木材化学（上）」（右田ら、共立出版（株）1968年発行、第180頁～第190頁）を参照できる。また、セルロースアシレートの置換度の調整方法については、特開平9-286801号公報などを参照してもよい。なお、この文献の方法によれば、6位のヒドロキシル基の割合が比較的大きいセルロースアシレートを得やすい。さらに、他のグルカン（例えば、デンプンなど）についても、セルロースアシレートの場合と同様の方法でアシル化（および脱アシ

10

20

30

40

50

ル化) できる。

#### 【0043】

##### 〔ヒドロキシ酸成分〕

ヒドロキシ酸成分としては、ヒドロキシ酸（例えば、ヒドロキシアルカンカルボン酸）、環状エステルなどが例示でき、環状エステルには、ラクトン（環状モノエステル）、及び環状ジエステルが含まれる。ヒドロキシアルカンカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸（L-乳酸、D-乳酸）、ヒドロキシプロピオン酸（ヒドロアクリル酸）、 $\alpha$ -オキシ酪酸、6-ヒドロキシヘキサン酸などのヒドロキシ $C_{2-10}$ アルカンカルボン酸（好ましくは $\alpha$ -ヒドロキシ $C_{2-6}$ アルカンカルボン酸、さらに好ましくは $\alpha$ -ヒドロキシ $C_{2-4}$ アルカンカルボン酸）などが例示できる。なお、ヒドロキシ酸は、低級アルキルエステル（例えば、 $C_{1-2}$ アルキルエステル）化されていてもよい。これらのヒドロキシ酸のうち、特に、 $\alpha$ -ヒドロキシ酸〔特に、乳酸（L-乳酸、D-乳酸、又はこれらの混合物）〕が好ましい。ヒドロキシ酸は単独で又は2種以上組み合わせてもよい。ラクトン（環状モノエステル）としては、例えば、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、ラウロラクトン、エナントラクトン、ドデカノラクトン、ステアロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -メチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ 、 $\delta$ -ジメチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、3, 3, 5-トリメチル- $\epsilon$ -カプロラクトンなどの $C_{3-20}$ ラクトン、好ましくは $C_{4-15}$ ラクトン、さらに好ましくは $C_{4-10}$ ラクトン）などが例示できる。環状ジエステルとしては、例えば、グリコリド、ラクチド（L-ラクチド、D-ラクチド又はこれらの混合物）などの $C_{4-15}$ 環状ジエステル、好ましくは $C_{4-10}$ 環状ジエステルなど）などが挙げられる。

10

20

#### 【0044】

好ましいヒドロキシ酸成分は、環状エステル、例えば、 $C_{4-10}$ ラクトン（例えば、 $\beta$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどの $C_{4-8}$ ラクトン）、 $C_{4-10}$ 環状ジエステル〔ラクチド（L-ラクチド、D-ラクチド、又はそれらの混合物）などの $C_{4-8}$ 環状ジエステル〕である。環状エステルとしては、通常、 $\epsilon$ -カプロラクトン、ラクチド（L-ラクチド、D-ラクチド、又はそれらの混合物）を用いる場合が多い。

#### 【0045】

これらのヒドロキシ酸成分は単独で又は二種以上組み合わせで使用できる。異種のヒドロキシ酸成分の組み合わせとしては、例えば、 $\epsilon$ -カプロラクトンとラクチド（L-ラクチド、D-ラクチド、又はそれらの混合物）との組合せなどが例示できる。

30

#### 【0046】

ヒドロキシ酸成分は、特に、ラクトン成分（ラクトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ酸以外のヒドロキシ酸、例えば、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどの $C_{4-10}$ ラクトンなど）であってもよい。このようなヒドロキシ酸成分を使用すると、グルカン誘導体との組み合わせにおいて、逆波長分散性を調整しやすい。また、ラクトン成分は、表面荒れを生じにくく、フィルムの保存性（又は保管性）の点でも有利である。

#### 【0047】

なお、変性グルカン誘導体の逆波長分散性は、ヒドロキシ酸成分の種類にもやや依存するようである。そのため、逆波長分散性の程度は、前記のようなグルカン誘導体の平均置換度や、後述のグラフト割合などとともに、適宜選択することにより調整できる。

40

#### 【0048】

ヒドロキシ酸成分の割合は、特に制限されず、ヒドロキシル基を有するグルカン誘導体100重量部に対して、例えば、5~1000重量部（例えば、10~400重量部）、好ましくは20~200重量部、さらに好ましくは30~150重量部（例えば、35~130重量部、特に25~80重量部）程度であってもよく、通常、50~170重量部（例えば、60~140重量部、好ましくは65~120重量部）程度であってもよい。

#### 【0049】

50

## 〔触媒〕

反応（グラフト重合反応）は、ヒドロキシ酸成分の種類（例えば、環状エステル）にもよるが、慣用の触媒〔例えば、有機酸類、無機酸類、金属（アルカリ金属、マグネシウム、亜鉛、スズ、アルミニウムなど）、金属化合物〔スズ化合物（ジブチルチンラウレート、塩化スズ）、有機アルカリ金属化合物、有機アルミニウム化合物、有機チタン化合物（チタンアルコキシドなど）、有機ジルコニウム化合物など〕など〕の存在下で行ってもよい。触媒は、単独で又は２種以上組みあわせてもよい。

## 【００５０】

特に、触媒（グラフト重合触媒）として、ヒドロキシ酸成分（環状エステルなど）のグラフト重合（特に、環状エステルを用いた開環重合反応）の触媒となる化合物であって、かつ、単独で重合を開始しない金属錯体（又は金属化合物）を使用してもよい。前記金属錯体は、環状エステルなどのヒドロキシル基を持たないモノマーと共存してもそれら２成分のみでは重合を開始せず、グルカン誘導体や系中に不純物として存在する水のような、ヒドロキシル基を有する化合物が存在して初めて重合を開始し得る。このような触媒（及び後述の特定溶媒）を使用することにより、触媒由来のヒドロキシ酸成分の単独重合体（ホモポリマー）の生成を著しく抑制できる。また、このような触媒（および後述の特定溶媒）を用いると、アシル基の置換度の低下を生じることがなく、グラフト重合後の生成物（すなわち、変性グルカン誘導体）において、原料としてのグルカン誘導体のアシル置換度を反映でき、所望のアシル置換度（およびグラフト鎖置換度）を有する変性グルカン誘導体を効率よく得ることができる。

## 【００５１】

前記重合を開始しない金属錯体（金属化合物）は、中心金属とこの中心金属に配位する配位子とで構成されており、前記金属錯体を構成する具体的な配位子（又は環状エステルに対する重合開始活性を示さない配位子又は環状エステルに対して不活性な配位子）としては、例えば、一酸化炭素、ハロゲン原子（塩素原子など）、酸素原子、炭化水素〔例えば、アルカン（ $C_{1-20}$  アルカンなど）、シクロアルカン、アレーン（ベンゼン、トルエンなど）など〕、 $\beta$ -ジケトン（アセチルアセトンなどの $\beta-C_{5-10}$  ジケトンなど）、カルボン酸〔例えば、アルカン酸（酢酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、２-エチルヘキサン酸などの $C_{1-20}$  アルカン酸）などの脂肪族カルボン酸；安息香酸などの芳香族カルボン酸など〕、炭酸、ホウ酸などに対応する配位子（例えば、ハロ、アルキル、アシルアセトナト、アシルなど）などが挙げられる。これらの配位子は、単独で又は２種以上組み合わせて中心金属に配位していてもよい。

## 【００５２】

代表的なグラフト重合触媒としては、アルコキシ基（及びヒドロキシル基）及び／又はアミノ基（第３級アミノ基以外のアミノ基）を配位子として有しない金属錯体、例えば、アルカリ金属化合物（炭酸アルカリ金属塩、酢酸ナトリウムなどのカルボン酸アルカリ金属塩など）、アルカリ土類金属化合物（例えば、炭酸アルカリ土類金属塩、酢酸カルシウムなどのカルボン酸アルカリ土類金属塩など）、亜鉛化合物（酢酸亜鉛、アセチルアセトネート亜鉛など）、アルミニウム化合物（例えば、トリアルキルアルミニウム）、ゲルマニウム化合物（例えば、酸化ゲルマニウムなど）、スズ化合物〔例えば、スズカルボキシレート（例えば、オクチル酸スズ（オクチル酸第一スズなど）などのスズ $C_{2-18}$  アルカンカルボキシレート、好ましくはスズ $C_{4-14}$  アルカンカルボキシレート）、アルキルスズカルボキシレート（例えば、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、モノブチルスズトリオクチレートなどのモノ又はジ $C_{1-12}$  アルキルスズ $C_{2-18}$  アルカンカルボキシレートなど）などのスズ（又はチン）カルボキシレート類；アルキルスズオキサイド（例えば、モノブチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどのモノ又はジアルキルスズオキサイドなど）；ハロゲン化スズ；ハロゲン化スズアセチルアセトナト；無機酸スズ（硝酸スズ、硫酸スズなど）；ポリスタノキサン（例えば、ジハロテトラアルキルジスタノキサン類、ジアシルオキシテトラアルキルジスタノキサンなどのジスタノキサン）など〕、鉛化合物（酢酸鉛など）、アンチモン化合物（三酸化アンチモンな

ど)、ビスマス化合物(酢酸ビスマスなど)などの典型金属化合物又は典型金属錯体;希土類金属化合物(例えば、酢酸ランタン、酢酸サマリウムなどのカルボン酸希土類金属塩)、チタン化合物(酢酸チタンなど)、ジルコニウム化合物(酢酸ジルコニウム、ジルコニウムアセチルアセトナートなど)、ニオブ化合物(酢酸ニオブなど)、鉄化合物(酢酸鉄、鉄アセチルアセトナートなど)などの遷移金属化合物が挙げられる。

#### 【0053】

これらの触媒のうち、特に、スズカルボキシレート類などのスズ系触媒(又はスズ化合物)が好ましい。触媒は単独で又は2種以上組み合わせてもよい。

#### 【0054】

反応(グラフト重合反応)において、前記触媒の割合(使用割合)は、前記グルカン誘導体のヒドロキシル基1モルに対して、例えば、 $10^{-7} \sim 10^{-1}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル、さらに好ましくは $10^{-6} \sim 3 \times 10^{-2}$ モル程度であってもよい。

#### 【0055】

[溶媒]

ヒドロキシ酸成分(環状エステルなど)を用いた重合反応系では、水に対する溶解度が小さな特定の溶媒(疎水性溶媒)又は水分含有量の少ない溶媒を使用すると、水の影響を極力抑え、ヒドロキシ酸成分(環状エステルなど)のホモポリマーの生成を著しく抑制できる。そこで、前記特定の触媒と特定の溶媒とを組み合わせることにより、ヒドロキシ酸成分単独の重合(すなわち、環状エステルなどのホモポリマーの生成)を抑制するのが有用である。また、溶媒の非存在下、前記特定の触媒を用いることによっても、ヒドロキシ酸成分単独の重合を抑制できる。

#### 【0056】

20℃における水に対する溶媒の溶解度(又は溶媒の水分含有量)は、10重量%以下[例えば、0(又は検出限界)~8重量%]の範囲から選択でき、例えば、7重量%以下(例えば、0.0001~6重量%程度)、好ましくは5重量%以下(例えば、0.0005~4重量%程度)、さらに好ましくは3重量%以下(例えば、0.0008~2重量%程度)、特に1重量%以下(例えば、0.001~0.8重量%程度)であってもよく、より効率よくホモポリマーの副生を抑制するためには、0.7重量%以下(例えば、0.002~0.5重量%、好ましくは0.003~0.3重量%、さらに好ましくは0.005~0.1重量%、特に0.007~0.05重量%程度)であってもよい。

#### 【0057】

水に対する溶解度が小さい溶媒としては、具体的には、例えば、脂肪族炭化水素類[例えば、アルカン(例えば、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどの直鎖状又は分岐鎖状 $C_{7-20}$ アルカンなど)、シクロアルカン(例えば、シクロヘキサンなどの $C_{4-10}$ シクロアルカン)など]、芳香族炭化水素類(例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン(o, m又はp-キシレン)、エチルベンゼンなどの $C_{6-12}$ アレーン、好ましくは $C_{6-10}$ アレーン)、脂肪族ケトン類[例えば、ジアルキルケトン(例えば、ジエチルケトン、メチルn-プロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルn-ブチルケトン、ジn-プロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトンなどの $C_{5-15}$ ジアルキルケトン、好ましくは $C_{7-10}$ ジアルキルケトン)など]、鎖状エーテル類[例えば、ジアルキルエーテル(例えば、ジn-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジn-ブチルエーテルなどの $C_{6-10}$ ジアルキルエーテルなど)、アルキルアリアルエーテル(アニソールなど)など]などの非ハロゲン系溶媒、ハロゲン系溶媒などが挙げられる。ハロゲン系溶媒としては、例えば、ハロアルカン(例えば、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ジクロロプロパンなどのハロ $C_{1-10}$ アルカン)、ハロシクロアルカン(クロロシクロヘキサンなどのハロ $C_{4-10}$ シクロアルカン)、ハロゲン系芳香族炭化水素類(クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン、クロロメチルベンゼン、クロロエチルベンゼンなどのハロ $C_{6-12}$ アレーン、好ましくはハロ $C_{6-10}$ アレーンなど)などのハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。

## 【0058】

20℃において水に対する溶解度が10重量%を越える溶媒、例えば、親水性溶媒であっても、慣用の方法、例えば、蒸留、乾燥剤（硫酸マグネシウムなど）などを利用して水分を除去することにより反応に有効に使用できる。前記親水性溶媒としては、重合の開始剤（例えば、環状エステルの開環重合の開始剤）となる官能基（ヒドロキシル基、一級又は二級アミノ基など）を有しない溶媒であれば特に限定されず、例えば、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなど）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチルなど）、窒素含有溶媒（ニトロメタン、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドなど）、末端ヒドロキシル基が修飾されたグリコール類（例えば、メチルグリコールアセテートなどのセロソルブアセテート類、カルビトールアセテート類など）、エーテル類（テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソランなど）、スルホキシド類（ジメチルスルホキシドなど）、炭酸プロピレンなどが挙げられる。さらに、必要であれば、過剰のヒドロキシ酸成分（例えば、ラクトン、ラクチドなど）を溶媒として用いてもよい。溶媒は単独で又は2種以上組み合わせてもよい。

10

## 【0059】

溶媒の沸点は、例えば、60℃以上（例えば、70～250℃程度）、好ましくは80℃以上（例えば、85～220℃程度）、さらに好ましくは90℃以上（例えば、95～200℃程度）、特に100℃以上（例えば、105～180℃程度）であってもよい。溶媒の沸点が低いと、反応温度が制約され、重合速度が低下する。

20

## 【0060】

溶媒の割合は、溶媒の種類などにもよるが、グルカン誘導体100重量部に対して、50重量部以上（例えば、55～500重量部程度）の範囲から選択でき、例えば、60～450重量部（例えば、65～400重量部）、好ましくは60～300重量部（例えば、65～250重量部）、さらに好ましくは70～200重量部（例えば、75～190重量部）、特に80～180重量部（例えば、85～170重量部、好ましくは90～150重量部）程度であってもよい。また、溶媒の割合は、グルカン誘導体及びヒドロキシ酸成分の総量100重量部に対して、例えば、10～200重量部、好ましくは30～150重量部、さらに好ましくは40～120重量部（例えば、50～100重量部）、通常45～90重量部（例えば、50～80重量部）程度であってもよい。

30

## 【0061】

なお、グルカン誘導体とヒドロキシ酸成分との反応は、ヒドロキシ酸成分のホモポリマーの生成や副反応を抑えるため、出来る限り水分が少ない状態で行ってもよい。反応系（反応の液相系）の水分含有量は、例えば、0.5重量%以下（0（又は検出限界）～0.4重量%程度）であり、通常、0.3重量%以下〔0～0.25重量%程度〕、好ましくは0.2重量%以下（例えば、0.0001～0.18重量%程度）、さらに好ましくは0.15重量%以下（例えば、0.0005～0.12重量%程度）、特に0.1重量%以下（例えば、0.001～0.05重量%程度）であってもよい。なお、縮合反応によりグラフト化する場合には、水よりも高沸点の溶媒を用い、共沸などを利用して生成する水を除去しつつ反応を行ってもよい。反応系の水分含有量は、慣用の方法、例えば、減圧乾燥、蒸留、乾燥剤（硫酸マグネシウムなど）などを利用して各原料や溶媒から水分を除去することにより調整できる。水分含有量は、加熱式水分気化装置を備えたカールフィッシャー式電量法水分測定装置（（株）ダイヤインスツルメンツ製、CA-100）を用いて、JISK0113（2005年発行）に準拠して測定できる。

40

## 【0062】

反応（グラフト化反応）は、常温下で行ってもよいが、通常、加温又は加熱下で行われる。反応温度は、例えば、60～250℃、好ましくは80～220℃、さらに好ましくは100～180℃（例えば、105～170℃）であり、通常、110～160℃程度であってもよい。反応は、攪拌しながら空気中又は不活性雰囲気（窒素、ヘリウムなどの希ガスなど）中に行うことができ、通常、不活性雰囲気中に行うことができる。また、反

50

応は、常圧又は加圧下で行ってもよい。

#### 【0063】

グラフト反応で生成した反応生成物は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、中和、沈澱などの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製してもよい。

#### 【0064】

〔変性グルカン誘導体〕

本発明の位相差フィルムでは、セルロースエステルのようなグルカン誘導体ではなく、このようなグルカン誘導体にヒドロキシ酸成分がグラフト重合した化合物（変性グルカン誘導体）、特に、このような変性グルカン誘導体のブレンド物を使用する。変性グルカン誘導体を使用することにより、熱可塑性や柔軟性に優れ、また、波長分散性を制御しやすいフィルムを効率よく得ることができる。

#### 【0065】

変性グルカン誘導体において、グラフト鎖の平均重合度（又はグラフト鎖を構成するヒドロキシ酸成分のヒドロキシ酸換算での平均付加モル数）は、特に限定されないが、ヒドロキシ酸換算（例えば、 $\epsilon$ -カプロラクトンではヒドロキシヘキサン酸換算、ラクチドでは乳酸換算など）で、1～100（例えば、1～70）の範囲から選択でき、例えば、1～50、好ましくは1.5～30（例えば、1.8～25）、さらに好ましくは2～20（例えば、2.5～18）、特に3～15、通常1～20（好ましくは2～12、さらに好ましくは3～10）程度であってもよい。

#### 【0066】

特に、グラフト鎖が、少なくとも $\alpha$ -ヒドロキシ酸成分〔例えば、 $\alpha$ -ヒドロキシ酸及び／又は環状ジエステル（例えば、乳酸およびラクチドから選択された少なくとも1種）〕で構成されたヒドロキシ酸成分がグラフト重合して形成されたグラフト鎖である場合、グラフト鎖の平均重合度は、ヒドロキシ酸換算で、例えば、1～13、好ましくは1.5～12（例えば、2～12）、さらに好ましくは2.5～11（例えば、3～10）程度であってもよい。グラフト鎖の重合度を上記のような範囲に調整すると、グルカン誘導体（セルロースアシレートなど）の優れた特性を損なうことなく、高い耐熱性を効率よく変性グルカン誘導体に付与できる。

#### 【0067】

グラフト鎖（特にラクチドなどの $\alpha$ -ヒドロキシ酸成分のグラフト鎖）の重合度又は分子量が大きくなると、グラフト鎖部分が結晶性を有する場合がある。その場合、ヒドロキシ酸変性グルカン誘導体に、結晶化温度以上の熱履歴が作用すると、結晶化により白化などが生じやすくなる。このため、用途に応じて、グラフト鎖の重合度や分子量を比較的小さくして（例えば、平均重合度で20以下にして）もよい。

#### 【0068】

変性グルカン誘導体において、グラフト重合したヒドロキシ酸成分の割合は、例えば、グルカン誘導体の（又はグルカン誘導体を構成する）グルコース単位1モルに対して、ヒドロキシ酸換算で、平均0.0001～10モル（例えば、0.005～8モル）の範囲から選択でき、例えば、0.05～5モル（例えば、0.1～4モル）、好ましくは0.15～4モル（例えば、0.2～3.5モル）、さらに好ましくは0.3～3モル、通常0.35～3.2モル程度であってもよく、特に3モル以下（例えば、0.1～2.5モル、好ましくは0.15～2モル、さらに好ましくは0.2～1.8モル）、通常、1.2モル以下〔例えば、0.02～1.2モル（例えば、0.05～1.2モル）、好ましくは1モル以下〔例えば、0.1～1モル（例えば、0.15～0.9モル）〕、さらに好ましくは0.2～1.1モル（例えば、0.3～1モル）程度〕であってもよい。

#### 【0069】

なお、変性グルカン誘導体において、グラフト重合したヒドロキシ酸成分は、波長分散性を有しない場合が多く、変性グルカン誘導体中の割合が多いほど、変性グルカン誘導体の波長分散性を緩和する方向（ $R_e(450\text{ nm})/R_e(550\text{ nm})$ が1に近づく方向

）に作用するようである。そのため、ヒドロキシ酸成分の割合は、あまり大きすぎると、所望の波長分散性を得にくくなる場合があるため、上記のような範囲に調整することが好ましい。

#### 【0070】

なお、前記ヒドロキシ酸成分の割合（モル）とは、グラフト鎖の重合度が、1又は1より大きいか否かにかかわらず、変性グルカン誘導体（セルロースアシレートなど）のグルコース単位全体に付加（又はグラフト）したヒドロキシ酸成分の平均付加モル数を示す。このような比較的少ない割合でヒドロキシ酸成分をグラフト化させると、グルカン誘導体（例えば、セルロースアシレート）のガラス転移温度を大きく低下させることなく保持しつつ、グルカン誘導体を効率よく変性できる。

10

#### 【0071】

変性グルカン誘導体において、グラフト鎖の平均置換度（詳細には、グルカン誘導体のヒドロキシル基にヒドロキシ酸成分がグラフトしたグラフト鎖の平均置換度）は、例えば、0.01～2（例えば、0.015～1.5）、好ましくは0.02～1（例えば、0.025～0.8）、さらに好ましくは0.03～0.7（例えば、0.035～0.6）、特に0.04～0.5（例えば、0.045～0.4）、通常0.03～0.3（例えば、0.05～0.2）程度であってもよい。なお、グラフト鎖の平均置換度とは、前記アシル基などと同様に、グルコース単位の2,3および6位におけるグラフト重合により誘導体化されたヒドロキシル基のグルコース単位1モルあたりの平均モル数を意味する。

20

#### 【0072】

変性グルカン誘導体において、グラフト鎖以外の置換基（置換されたヒドロキシル基、例えば、アシル基）の平均置換度（モル数）をAとし、グラフト鎖の平均置換度（モル数）をBとしたとき、A+Bの値は、例えば、2.2～3.0、好ましくは2.3～2.98（例えば、2.35～2.97）、さらに好ましくは2.4～2.95（例えば、2.45～2.9）程度であってもよい。

#### 【0073】

また、変性グルカン誘導体において、グラフト鎖以外の置換基（置換されたヒドロキシル基、例えば、アシル基）の平均置換度（モル数）とグラフト鎖の平均置換度（モル数）との割合は、前者/後者=40/60～99.9/0.1（例えば、50/50～99.5/0.5）、好ましくは70/30～99/1（例えば、75/25～98.5/1.5）、さらに好ましくは80/20～98/2（例えば、85/15～97.5/2.5）程度であってもよい。

30

#### 【0074】

なお、変性グルカン誘導体において、ヒドロキシル基（残存ヒドロキシル基）の割合は、グルコース単位1モルに対して、例えば、平均0～1.2モルの範囲から選択でき、例えば、0.01～1モル（例えば、0.02～0.8モル）、好ましくは0.03～0.7モル、さらに好ましくは0.04～0.6モル、通常0.05～0.55モル程度であってもよい。

#### 【0075】

なお、変性グルカン誘導体において、置換又は誘導体化された基（アシル基など）やグラフト鎖の置換度、ヒドロキシル基濃度、グラフト鎖の重合度（分子量）などは、慣用の方法、例えば、核磁気共鳴スペクトル（NMR）（ $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMRなど）などを用いて測定できる。

40

#### 【0076】

なお、変性グルカン誘導体は、通常、ヒドロキシル基を有していてもよい。このようなヒドロキシル基には、グラフト鎖の末端のヒドロキシル基、グルコース単位に残存したヒドロキシル基などが挙げられる。このようなヒドロキシル基は、変性グラフト誘導体の吸湿性を抑制又は調整するなどの目的により、必要に応じて保護基により保護してもよい。

#### 【0077】

50

保護基としては、ヒドロキシル基を保護可能な非反応性基であれば特に限定されず、例えば、アルキル基〔例えば、メチル基、エチル基、2-シクロヘキシル-2-プロピル基、ヘキシル基、クロロメチル基などの置換基（ハロゲン原子など）を有していてもよい $C_{1-12}$ アルキル基（好ましくは $C_{1-6}$ アルキル基）など〕、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基などの置換基を有していてもよい $C_{5-8}$ シクロアルキル基）、芳香族炭化水素基（フェニル基などの $C_{6-12}$ アリール基、ベンジル基などのアラルキル基など）、架橋環式炭化水素基（アダマンチル基など）などの炭化水素基；オキサシクロアルキル基（例えば、5～8員オキサシクロアルキル基）；アルコキシアルキル基（例えば、 $C_{1-6}$ アルコキシ- $C_{1-6}$ アルキル基）などのアセタール系保護基；アルキルカルボニル基（アセチル、プロピオニルなどの $C_{1-10}$ アルキルカルボニル基）、シクロアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基などのアシル基などが挙げられる。保護基は、単独で又は2種以上組み合わせて、ヒドロキシル基を保護してもよい。

10

#### 【0078】

また、変性グルカン誘導体は、わずかであるが、カルボキシル基を有している場合がある。このようなカルボキシル基もまた、前記ヒドロキシル基と同様に保護（又は封止）されていてもよい。

#### 【0079】

変性グルカン誘導体において、ヒドロキシ酸成分の単独重合体の含有割合は、変性グルカン誘導体全体に対して、15重量%以下（例えば、0～12重量%程度）の範囲から選択でき、例えば、10重量%以下（例えば、0.05～9重量%程度）、好ましくは8重量%以下（例えば、0.1～7重量%程度）、さらに好ましくは5重量%以下（例えば、0.1～4.5重量%、特に0.1～3重量%程度）であってもよい。このようにヒドロキシ酸成分の遊離の単独重合体の含有量が少ないと、位相差フィルムの光学的特性（透明性、位相差性など）を向上できる。

20

#### 【0080】

なお、変性グルカン誘導体（変性セルロースアシレートなど）のガラス転移温度 $T_g$ は、例えば、70℃以上（例えば、73～220℃程度）、好ましくは75～200℃（例えば、78～190℃）、さらに好ましくは80～180℃（例えば、85～160℃）程度であってもよく、通常、90～155℃（例えば、95～150℃）程度であってもよく、100～180℃（例えば、110～175℃、特に120℃～170℃）程度であつてもよい。

30

#### 【0081】

さらに、変性グルカン誘導体の酸価は、通常、20mg KOH/g以下（例えば、0～18mg KOH/g程度）、好ましくは15mg KOH/g以下（例えば、0.1～12mg KOH/g程度）、さらに好ましくは10mg KOH/g以下（例えば、0.3～9mg KOH/g程度）、特に8mg KOH/g以下（例えば、0.5～7mg KOH/g程度）である。変性グルカン誘導体の酸価は、通常、0.2～10mg KOH/g（例えば、0.4～8mg KOH/g）、特に0.5～5mg KOH/g（例えば、0.5～3mg KOH/g）程度であってもよい。酸価が小さな変性グルカン誘導体は、耐加水分解性に優れている。酸価は、前記ヒドロキシ酸成分の単独重合体および未反応のヒドロキシ酸成分の含有量などを低減することにより小さくすることができる。酸価は、JIS K 0070（1992年発行）に準拠し、フェノールフタレインを指示薬とした中和滴定法などによって測定できる。

40

#### 【0082】

なお、変性グルカン誘導体は、必要により種々の添加剤、例えば、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、過酸化分解剤、熱安定剤など）、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、リン酸エステル系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤など）、レタデーション調整剤（特開平2001-91743号公報に開示のレタデーション調整剤、例えば、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2,4-ジベンジルオキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系レタデーション調整剤など）、離型剤、

50



滑剤、着色剤などを含んでいてもよい。

【0083】

本発明では、変性グルカン誘導体又は位相差フィルムが、レタデーション調整剤や可塑剤を含んでいなくても、幅広い波長範囲で逆波長分散性を有する位相差フィルムが得られる。

【0084】

[位相差フィルム]

前記変性グルカン誘導体で構成された位相差フィルムは、未延伸フィルムであってもよく延伸フィルム（一軸又は二軸延伸フィルム）であってもよい。位相差フィルムは、通常、未延伸フィルム又は一軸延伸フィルムである場合が多い。延伸倍率は、レタデーション値に応じて1.05～5倍程度の範囲から適当に選択でき、例えば、1.1～4倍、好ましくは1.15～3倍、さらに好ましくは1.2～2.5倍（例えば、1.3～2.2倍）程度であってもよい。

【0085】

位相差フィルムは、積層することなく1枚のフィルムで位相のずれを補償するのに有効である。そして、前記変性グルカン誘導体は、フィルムを形成したとき、逆波長分散性（正の波長分散性、正の波長依存性）を示す。すなわち、本発明の位相差フィルムは、積層することなく1枚のフィルムにおいて、位相差に関して大きな正の波長依存性を示し、下記式を満足する。

【0086】

$$0.05 \leq R_e(450\text{ nm}) / R_e(550\text{ nm}) \leq 0.9$$

（式中、 $R_e(450\text{ nm})$ 及び $R_e(550\text{ nm})$ はそれぞれ波長450 nm及び波長550 nmでの位相差値（レタデーション値）を示す）

より具体的には、 $R_e(450\text{ nm}) / R_e(550\text{ nm}) = X$ とすると、Xの値が、0.1～0.89、好ましくは0.2～0.88、さらに好ましくは0.3～0.87（例えば、0.35～0.86）程度であってもよい。

【0087】

なお、理想的な逆波長依存性を示す位相差フィルムでは、前記Xの値が約0.82となるが、本発明では、Xの値が0.82又はその付近である位相差フィルム〔例えば、Xの値が、0.7～0.9、好ましくは0.75～0.89（例えば、0.77～0.89）、さらに好ましくは0.78～0.88（例えば、0.79～0.87）、特に0.8～0.86（例えば、0.81～0.85）、通常0.78～0.86の位相差フィルム〕を得ることも可能である。

【0088】

このようなXの値は、前記のように、変性グルカン誘導体の種類に応じて調整できる。以下に、代表的な変性グルカン誘導体の態様を挙げて説明する。

【0089】

（A）グルカン誘導体がアシル基の平均置換度2.7以上（例えば、2.7～2.95、好ましくは2.705～2.85、さらに好ましくは2.71～2.82、特に2.715～2.8程度）のセルロースアシレート（例えば、セルロースアセテートなどのセルロース $C_2 - 4$ アシレート）であるヒドロキシ酸変性グルカン誘導体。

【0090】

このような変性グルカン誘導体（A）では、Xの値が比較的小さい〔例えば、Xが、 $0.05 \leq X < 0.7$ を充足する範囲、代表的には、Xが0.1～0.65、好ましくは0.2～0.63、さらに好ましくは0.25～0.6（例えば、0.3～0.58）、特に0.35～0.55である〕位相差フィルムを得やすいようである。

【0091】

そのため、変性グルカン誘導体（A）のみで位相差フィルムを構成し、Xの値が比較的小さい位相差フィルムとすることもできるし、この変性グルカン誘導体（A）と、Xの値が比較的大きい位相差フィルムを得やすい変性グルカン誘導体、例えば、後述の変性グル

カン誘導体 (B) と組み合わせることにより、X の値が 0.82 又はその付近 [例えば、前記範囲 (X の値が 0.7 ~ 0.9 程度)] である位相差フィルムを得ることもできる。

【0092】

(B) グルカン誘導体がアシル基の平均置換度 2.55 以下 (例えば、2.0 ~ 2.55、好ましくは 2.1 ~ 2.52、さらに好ましくは 2.2 ~ 2.5、特に 2.25 ~ 2.48 程度) のセルロースアシレート (例えば、セルロースアセテートなどのセルロース C<sub>2-4</sub> アシレート) であるヒドロキシ酸変性グルカン誘導体。

【0093】

このような変性グルカン誘導体 (B) では、X の値が比較的 1 に近い [例えば、X が、0.9 < X < 1 を充足する範囲、代表的には、X が 0.9 ~ 0.99、好ましくは 0.9 ~ 0.98、さらに好ましくは 0.905 ~ 0.97 (例えば、0.91 ~ 0.96)、特に 0.91 ~ 0.95 である] 位相差フィルムを得やすいようである。

【0094】

そのため、上記変性グルカン誘導体 (B) は、単独で位相差フィルムを形成しても、本発明の位相差フィルムとならない場合が多いが、前記のように変性グルカン誘導体 (A) や後述の変性グルカン誘導体 (C) などと組み合わせ (ブレンドして) 位相差フィルムを形成することにより、X の値が 0.82 又はその付近 [例えば、前記範囲 (X の値が 0.7 ~ 0.9 程度)] である位相差フィルムを調製できる。なお、セルロースアシレートなどにおいては、平均置換度が異なる成分を混合すると、不十分な相溶性のため、表面平滑性が損なわれたりするが、前記変性グルカン誘導体では、グラフト重合したヒドロキシ酸成分がグルカン誘導体同士の相溶性を向上させるバインダーもしくは相溶化剤的な作用を示すためか、混合してもこのような特性を保持しつつフィルムを形成できる。しかも、変性グルカン誘導体同士は同様の屈折率を有しており、フィルムの透明性が低下することもない。そして、混合割合を適宜調整するだけで、前記 X の値を調整できるので、簡便に理想的な逆波長分散性を有する位相差フィルムを得ることができるため、ブレンドによる X の調整は非常に有用である。

【0095】

(C) グルカン誘導体がアシル基の平均置換度 2.55 ~ 2.7 [例えば、2.555 ~ 2.68、好ましくは 2.56 ~ 2.66、さらに好ましくは 2.57 ~ 2.65、特に 2.59 ~ 2.65 (例えば、2.6 ~ 2.64) 程度] のセルロースアシレート (例えば、セルロースアセテートなどのセルロース C<sub>2-4</sub> アシレート) であるヒドロキシ酸変性グルカン誘導体。

【0096】

このような変性グルカン誘導体 (C) では、X の値が 0.82 又はその付近 [例えば、前記範囲 (X の値が 0.7 ~ 0.9 程度)] である位相差フィルムを得やすいようである。そのため、変性グルカン誘導体 (C) は、単独でそのまま位相差フィルムを形成することにより、理想的な逆波長分散性を有する位相差フィルムが得られる。X の値をより 0.82 に近づけるためには、変性グルカン誘導体 (C) と、前記変性グルカン誘導体 (A) 及び/又は前記変性グルカン誘導体 (B) とをブレンドしてもよい。

【0097】

なお、前記変性グルカン誘導体 (A) ~ (C) において、ヒドロキシ酸成分は、特に、ラクトン成分 (ラクトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ酸以外のヒドロキシ酸、例えば、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどの C<sub>4-10</sub> ラクトンなど) である場合が多い。また、変性グルカン誘導体 (A) ~ (C) において、グラフト割合、グラフト鎖の平均置換度、平均重合度などは前記の範囲から選択できる。

【0098】

なお、変性グルカン誘導体 (A)、(B)、(C) もまた、それぞれ単独で又は 2 種以上組み合わせてもよい。例えば、複数の変性グルカン誘導体 (A) と、一種又は複数の変性グルカン誘導体 (B) とを組み合わせてもよく、一種の変性グルカン誘導体 (A) と、一種又は複数の変性グルカン誘導体 (B) とを組み合わせてもよく、複数の変性グルカン

誘導体 (C) 同士を組み合わせてもよい。

#### 【0099】

前記のように、本発明の位相差フィルムは、複数の変性グルカン誘導体を混合（ブレンド）した変性グルカン誘導体混合物で構成してもよい。混合する場合、その混合割合は、所望の X の値に応じて、また、混合する変性グルカン誘導体の種類に応じて適宜選択できる。例えば、変性グルカン誘導体 (A) と変性グルカン誘導体 (B) とを混合する場合、これらの割合は、前者／後者（重量比）＝95／5～5／95（例えば、90／10～10／90）、好ましくは80／20～20／80、さらに好ましくは75／25～25／75、特に70／30～30／70程度であってもよい。変性グルカン誘導体 (A) と変性グルカン誘導体 (C) とを混合する場合も同様の範囲であってもよい。

10

#### 【0100】

また、変性グルカン誘導体 (B) と変性グルカン誘導体 (C) とを混合する場合、これらの割合は、前者／後者（重量比）＝80／20～1／99（例えば、75／25～3／97）、好ましくは70／30～5／95、さらに好ましくは65／35～7／93、特に60／40～10／90程度であってもよい。

#### 【0101】

なお、ブレンドする変性グルカン誘導体は、特に限定されないが、通常、同種又は同一の変性グルカン誘導体であってもよい。例えば、変性グルカン誘導体の混合物は、アシル基が同じで平均置換度が異なるセルロースアシレート（例えば、セルロースアセテート）を原料とする変性グルカン誘導体の混合物であってもよく、アシル基が同種で平均置換度が異なるセルロースアシレート（例えば、セルロースアセテートと、セルロースプロピオネートやセルロースブチレートとの混合物、セルロースアセテートとセルロースアセテートプロピオネートとの混合物など）を原料とする変性グルカン誘導体の混合物であってもよい。特に、アシル基が同じで平均置換度が異なるセルロースアシレートを組み合わせる場合が多い。また、このようなブレンド物において、ヒドロキシ酸成分もまた、同一又は同種である場合（例えば、同一のラクトン同士、異なるラクトン同士である場合など）が多く、特に同一であってもよい。

20

#### 【0102】

本発明の位相差フィルムは、特に、波長450～550 nmの範囲において逆波長分散性を有するが、通常、この波長領域以外においても逆波長分散性を有している。例えば、本発明の位相差フィルムは、下記式を満足してもよい。

30

#### 【0103】

$$1.00 < Re(630\text{ nm}) / Re(550\text{ nm}) \leq 1.6$$

（式中、 $Re(550\text{ nm})$  及び  $Re(630\text{ nm})$  は、それぞれ波長550 nm及び波長630 nmでの位相差値を示す）

より具体的には、 $Re(630\text{ nm}) / Re(550\text{ nm}) = Y$  とすると、 $Y = 1.01 \sim 1.5$ 、好ましくは1.02～1.4、さらに好ましくは1.03～1.3（例えば、1.05～1.2）程度であってもよい。特に、理想的な逆波長依存性を示す位相差フィルムでは、前記 Y の値が約1.15となるが、本発明では、Y の値が1.15又はその付近である位相差フィルム〔例えば、Y の値が、1.03～1.25、好ましくは1.04～1.2（例えば、1.05～1.18）、さらに好ましくは1.06～1.17程度の位相差フィルム〕を得ることも可能である。

40

#### 【0104】

なお、フィルムのレタデーション値（面内のレタデーション値  $Re$ ）は、遅相軸方向の屈折率、進相軸方向の屈折率、および厚み方向の屈折率を測定し、これらの屈折率の値から、下記式で定義される式に基づいてそれぞれ算出できる。

#### 【0105】

$$Re = (n_x - n_y) \times d$$

（式中、 $n_x$  はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率、 $n_y$  はフィルム面内の進相軸方向の屈折率、 $d$  はフィルムの厚みを示す。）

50

本発明の位相差フィルムは、通常、可視光域において、波長が大きくなるにつれて位相差も大きくなり、波長が短くなるにつれて位相差も小さくなる。すなわち、正の波長分散特性を有している。そのため、可視光域での光線の位相のずれを補償し、鮮明な色再現性を実現するのに有効である。

#### 【0106】

位相差フィルムの厚みは特に制限されず、例えば、 $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ （例えば、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ ）、好ましくは $20 \sim 300 \mu\text{m}$ （例えば、 $30 \sim 250 \mu\text{m}$ ）、さらに好ましくは $50 \sim 200 \mu\text{m}$ （例えば、 $50 \sim 150 \mu\text{m}$ ）程度であってもよい。

#### 【0107】

なお、位相差フィルムのレタレーション値（ $R_e$ ）は、波長 $550 \text{ nm}$ において、例えば、 $1 \sim 1000$ （例えば、 $2 \sim 800$ ）程度の範囲から選択でき、通常、 $3 \sim 750$ （例えば、 $5 \sim 600$ ）、好ましくは $10 \sim 500$ （例えば、 $50 \sim 400$ ）、さらに好ましくは $75 \sim 350$ （例えば、 $100 \sim 300$ ）程度であってもよい。レタレーション値は延伸の程度により容易に調整できる。

#### 【0108】

このような位相差フィルムは、位相差に関して正の波長依存性を有しており、所定波長の光線の位相のずれを有効に補償でき、 $1/4$ 波長板又は $1/2$ 波長板として利用できる。波長 $550 \text{ nm}$ において、 $1/4$ 波長板のレタレーション値は、 $110 \sim 160 \text{ nm}$ （例えば、 $125 \sim 150 \text{ nm}$ ）程度であり、 $1/2$ 波長板のレタレーション値は、 $225 \sim 325 \text{ nm}$ （例えば、 $250 \sim 300 \text{ nm}$ ）程度である。

#### 【0109】

本発明の位相差フィルムは、各種フィルム特性においても優れており、例えば、本発明の位相差フィルムの全光線透過率は、 $80\%$ 以上（例えば、 $83 \sim 99\%$ ）、好ましくは $85\%$ 以上（例えば、 $87 \sim 98\%$ ）、さらに好ましくは $90\%$ 以上（例えば、 $91 \sim 97\%$ ）であってもよい。また、本発明の位相差フィルムのヘーズ（全ヘーズ）は、 $3\%$ 以下（例えば、 $0 \sim 2.5\%$ ）、好ましくは $2\%$ 以下（例えば、 $0.1 \sim 1.8\%$ ）、さらに好ましくは $1.5\%$ 以下（例えば、 $0.3 \sim 1.4\%$ ）であってもよい。本発明の位相差フィルムでは、特に、複数の変性グルカン誘導体で構成しても、表面荒れを生じることがなく、また、透明性を損なうこともない。

#### 【0110】

##### 〔位相差フィルムの製造方法〕

位相差フィルムは、慣用の方法でフィルム又はシート成形し、得られたフィルム又はシートを延伸（又は配向処理）することなく製造してもよく、延伸（又は配向処理）することにより製造してもよい。フィルム成形には、押し出し成形、ブロー成形などの溶融成形法（溶融製膜法）を利用してもよく、流延成形法（流延製膜法）を利用してもよい。フィルム成形には、通常、流延成形法が利用される。溶融成形法では、押出機を用いて前記変性グルカン誘導体単独又は変性グルカン誘導体を含む組成物を溶融してダイのスリットからフィルム状に押出成形し、冷却することによりフィルム又はシートを調製し、このフィルム又はシートを延伸（又は配向処理）するか又は延伸することなく、位相差フィルムを得ることができる。溶融成形法ではTダイを利用して押し出し成形する場合が多い。なお、溶融製膜法では、ダイからの溶融フィルム又はシートの引き取りによりフィルム又はシートを配向させることもできる。本願明細書では、このような配向も延伸の概念に含めることができる。

#### 【0111】

流延成形法では、前記変性グルカン誘導体を含むドープを流延成形してフィルム又はシートを調製し、このフィルム又はシートを延伸（又は配向処理）するか又は延伸することなく、位相差フィルムを得ることができる。より詳細には、前記ドープは、前記変性グルカン誘導体と、この変性グルカン誘導体を可溶な溶媒とで構成でき、溶媒としては、前記例示の溶媒（塩化メチレン、トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類、炭化水素類、ケトン類、エステル類、エーテル類など）の他、アルコール類（メタノール、エタノ

ール、イソプロパノールなど)なども利用できる。ドーブ中の変性グルカン誘導体の濃度は、例えば、5～30重量%、好ましくは10～25重量%程度であってもよい。前記ドーブを、平滑面を有する剥離性支持体(金属ドラムなど)に流延し、ドーブの塗膜中の溶媒を少なくとも部分的に除去し、前記支持体から剥離することにより溶媒を含んでいてもよいフィルム又はシートを得ることができる。流延成形法では、フィルム又はシートの延伸操作は、フィルム又はシートから溶媒を除去した後で行われる。

#### 【0112】

なお、酢酸セルロース、セルロースアセテートプロピオネートなどのセルロースアシレートなどは、置換度によって溶剤溶解性が異なるため、また二成分間の親和性の問題から、キャスト製膜の溶剤乾燥過程で濃厚な溶液になっていく過程において、濃度ゆらぎが生じ、ブレンドした二成分が相分離を起こしやすく、表面荒れを生じる。しかし、変性グルカン誘導体では、グラフト重合したヒドロキシ酸成分(又はグラフト鎖)により、グルカン誘導体よりも高度に溶剤に対する溶解性が高いため複数成分間の溶解性の差を小さくしており、またヒドロキシ酸成分(又はグラフト鎖)が二成分間の親和性を向上させる相溶化剤的な効果を発揮するために、濃度ゆらぎを起こしにくく、表面荒れの無いフィルムを得ることができる。

#### 【0113】

フィルム又はシートの延伸操作は、例えば、機械方向又は縦方向(MD方向)に延伸してもよく、幅方向(TD方向)に延伸してもよく、MD方向及びTD方向に延伸してもよい。延伸は、変性グルカン誘導体のガラス転移温度以上の温度で行うことができ、通常、所定温度(ガラス転移温度+10℃)以下の温度で行うことができる。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0114】

本発明の位相差フィルムは、光線の位相差を補償するのに適しており、光学素子(光学補償フィルム、反射防止フィルムなど)として種々の光学装置に利用できる。特に、液晶や偏光板の透過により位相にずれが生じるため、液晶表示装置での位相差フィルムなどの光学補償フィルムとして有用である。より具体的には、位相差フィルムと偏光板(又は偏光フィルム、偏光子)とを積層し、円偏光又は楕円偏光板を構成してもよい。なお、1/4波長板と偏光板との積層により円偏光板を構成でき、1/2波長板と偏光板との積層により楕円偏光板を構成できる。位相差フィルムは偏光板(又は偏光フィルム)の少なくとも一方の面に積層すればよく、偏光板の両面に積層してもよい。このような積層フィルムでは、位相差フィルムがグルカン誘導体で構成されているため、位相差フィルムにより偏光板の保護フィルムとしての機能も発現できる。そのため、本発明の位相差フィルムは、偏光板用保護フィルムなどの保護フィルムとしても有用である。

#### 【実施例】

#### 【0115】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

#### 【0116】

なお、実施例において各種物性は以下のようにして測定した。

#### 【0117】

(酢酸セルロースの酢酸平均置換度、残存水酸基の置換基分布測定)

酢酸セルロースの酢酸平均置換度、残存水酸基の置換基分布の測定は、分析対象の酢酸セルロースをプロピオニル化し、置換したプロピオニル基の分布をNMRにより測定することによって行った。具体的には下記の通りである。

#### 【0118】

(プロピオニル化)

80℃で24時間、乾燥機にて乾燥を行った酢酸セルロースを50mlナス型フラスコに0.4g測り取った。そして、8mlのジクロロメタンを加え、約1時間均一になるまで攪拌混合した。均一になったことを確認した後、8mlのピリジン、プロピオニル化に

10

20

30

40

50

大過剰量である 8 m l の無水プロピオン酸、4 0 m g のジメチルアミノピリジンを加え、冷却管を取り付け、1 0 0 °C のオイルバス中で、攪拌下一時間反応を行った。反応終了後、反応溶液を 3 0 0 m l のメタノール中に攪拌を伴いつつ滴下すると、白色の全置換されたプロピオニル化酢酸セルロースが得られた。そして、<sup>1</sup>H-NMR により 2, 3 位および、6 位の残存水酸基を置換したプロピオニル基のピーク面積から、各残存水酸基の置換基分布及びアセチル平均置換度を求めた。NMR 測定条件は、以下の通りである。

#### 【0 1 1 9】

溶媒：重水素化クロロホルム

温度：4 0 °C

磁場強度：5 0 0 M H z

積算回数：1 6 回。

10

#### 【0 1 2 0】

図 1 はプロピオニル化した原料酢酸セルロースの <sup>1</sup>H-NMR スペクトルの一例である。図中、横軸の単位は p p m であり、1. 1 p p m に観測されるピーク A (5 重線) は 2, 3 位 (2 および 3 位) に置換したプロピオン酸のメチル基に由来するものである。また、6 位に置換したプロピオン酸のメチル基はピーク A の近傍である 1. 2 p p m にピーク B として観測される。さらにはグルコースユニット由来のプロトンが 3. 4 ~ 5. 2 p p m にピーク C として観測される。残存水酸基の置換基分布および酢酸平均置換度はこれら 3 つのピーク面積から算出した。

20

#### 【0 1 2 1】

すなわち、

2, および 3 位残存水酸基 = (ピーク A 面積 / 3) / (ピーク C 面積 / 7)

6 位残存水酸基 = (ピーク B 面積 / 3) / (ピーク C 面積 / 7)

酢酸平均置換度 = 3 - (2, 3 位残存水酸基) - (6 位残存水酸基)

より求めた。

#### 【0 1 2 2】

(グラフト体の一次構造測定)

得られたグラフト体を精製した後、核磁気共鳴装置 (日本電子 (株) 製、J N M A 5 0 0) により、セルロースアセテート、ε-カプロラクトンのグラフト共重合体に由来するピーク面積から各成分のモル分率を決定し、セルロースアセテートにグラフトした ε-カプロラクトンの平均モル数 (M S)、グラフトした ε-カプロラクトンの平均置換度 (D S)、グラフトした ε-カプロラクトンの平均重合度 (D P n) を決定した。NMR 測定条件は、以下の通りである。

30

#### 【0 1 2 3】

溶媒：ジメチルスルホキシド-d 6

温度：6 0 °C

磁場強度：5 0 0 M H z

積算回数：1 6 回。

#### 【0 1 2 4】

(ヘーズ)

40

フィルムを、2 3 °C、相対湿度 5 0 % の恒温、恒湿室で 4 8 時間放置し、同環境下で、濁度計 (日本電色工業 (株)、「N D H 5 0 0 0 W」) を用い、J I S K 7 1 3 6 に準じて、ヘーズを測定した。

#### 【0 1 2 5】

(全光線透過率)

フィルム (未延伸フィルム) を、2 3 °C、相対湿度 5 0 % の恒温、恒湿室で 4 8 時間放置し、濁度計 (日本電色工業 (株)、「N D H 5 0 0 0 W」) を用い、J I S K 7 3 6 1-1 に準じて、全光線透過率を測定した。

#### 【0 1 2 6】

[参考例 1]

50

## (グラフト体の合成)

攪拌機、いかり型攪拌翼を備えた反応器に酢酸セルロース（ダイセル化学工業（株）製、L-20、平均置換度2.44、2, 3位（2および3位、以下同じ）残存水酸基0.31、6位残存水酸基0.25）70重量部を加え、110℃、4時間、4 Torrで減圧乾燥した。その後、系を乾燥窒素によりバージし、還流冷却管を取り付け、事前に乾燥、蒸留したε-カプロラクトン30重量部、ジプロピルフェニルカルボジイミド（DPC）2.7重量部、事前に乾燥、蒸留したシクロヘキサノン（ANON）67重量部を加えて150℃に加熱、攪拌して酢酸セルロースを均一に溶解させた。この反応系中の水分含量は、0.03重量%であった。この混合液にモノブチルスズトリオクチレート0.25重量部を添加し、160℃で2時間攪拌しながら加熱した。その後、反応混合液を室温まで冷却し反応を終結させ反応生成物を得た。さらに、ジクロロメタン90重量部に対して反応溶液10重量部を溶解した後、大過剰のメタノール900重量部中にゆっくりと滴下し、沈殿した沈殿物（グラフト体）を濾別することによって、ε-カプロラクトンの単体重合体を除去した。さらに、60℃で5時間以上加熱乾燥し、ε-カプロラクトンがセルロースアセテートにグラフトしたグラフト体（セルロースアセテート-カプロラクトングラフト共重合体）を得た。

10

## 【0127】

そして、<sup>1</sup>H-NMRにより得られたグラフト体の一次構造を分析した。その結果、グルコース単位1モルあたりにグラフトしたε-カプロラクトンの平均モル数（MS）は0.82、グラフト鎖（グラフトしたカプロラクトン）の平均置換度（DS）は0.092、グラフト鎖のε-カプロラクトンの平均重合度（DP<sub>n</sub>）は8.9であった。

20

## 【0128】

## (フィルムの作成)

得られたグラフト体15重量部、塩化メチレン78重量部、およびメタノール15重量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら24時間かけて溶解した。このドープを加圧ろ過した後、さらに24時間静置することによりドープ中の泡を除いた。

## 【0129】

上記ドープを、ガラス板上にバーコーターを用いてドープ温度20℃で流延した。流延したガラス板を密閉し、表面を均一にする（レベリングする）ために2分間静置した。レベリング後、40℃の温風乾燥機で30分間乾燥させた後、ガラス板からフィルムを剥離した。次いでフィルムをステンレス製の枠に支持し、100℃の温風乾燥機で30分間乾燥させて膜厚105μmのフィルムを得た。フィルムの透明性を測定したところ全光線透過率92.2%、全ヘーズ0.5%、外部ヘーズ0.2%であった。

30

## 【0130】

上記未延伸フィルムを、引張り試験機（オリエンテック（株）製、「UCT-5T」）および環境ユニット（オリエンテック（株）製、「TLF-U3」）を用いて、145℃で幅方向に100%/分の速度で1.5倍延伸（自由端一軸延伸）させた。得られた延伸フィルムの厚みは100μmであり、位相差の波長分散特性を自動複屈折率計（王子計測機器（株）製、KOBRA-WPR）により、23℃、50%湿度雰囲気下において測定したところ、 $Re(550nm) = 201nm$ 、 $Re(450nm) / Re(550nm) = 0.92$ 、 $Re(630nm) / Re(550nm) = 1.03$ であった。

40

## 【0131】

## [実施例1]

## (酢酸セルロースの合成)

水分8.2重量%を含む解砕されたパルプ1520重量部に、698重量部の酢酸を均一に散布し、攪拌の後、90分間室温で放置した。約-10℃に冷却した無水酢酸3930.6重量部、酢酸5755重量部および98%硫酸115.4重量部の混合液中に上記の酢酸含浸パルプを投入し、混合した。外部冷却と外部加温とによって、反応温度を反応開始時点の0℃から70分後に37℃まで直線的に昇温し、さらに80分間、37℃を維持して酢酸セルロースを合成した。

50

## 【0132】

合成した酢酸セルロースの溶液に、30%酢酸水溶液383.7重量部を添加し、反応温度47℃で130分間保持した。酢酸に対する水の量は6.0モル%であった。その後、酢酸マグネシウムの4水和物の水溶液297gを加え、反応を停止した。

## 【0133】

得られた溶液を激しく攪拌しながら、30リットルの10%酢酸水溶液に投入し、沈殿を形成した。沈殿は、濾別し、流水洗浄し、熱水洗浄し、さらに流水洗浄と遠心脱液を行って、50℃で乾燥した。

## 【0134】

得られた原料酢酸セルロースの酢酸平均置換度は2.78、2,3位残存水酸基0.11、6位残存水酸基0.11であった。

10

## 【0135】

(グラフト体の合成)

攪拌機、いかり型攪拌翼を備えた反応器に得られた酢酸セルロース(平均置換度2.78、2,3位残存水酸基0.11、6位残存水酸基0.11)70重量部を加え、110℃、4時間、4 Torrで減圧乾燥した。その後、系を乾燥窒素によりパージし、還流冷却管を取り付け、事前に乾燥、蒸留したε-カプロラクトン30重量部、ジプロピルフェニルカルボジイミド(DPC)2.7重量部、事前に乾燥、蒸留したシクロヘキサノン(ANON)67重量部を加えて150℃に加熱、攪拌して酢酸セルロースを均一に溶解させた。この反応系中の水分含量は、0.03重量%であった。この混合液にモノブチルスズトリオクチレート0.25重量部を添加し、160℃で2時間攪拌しながら加熱した。その後、反応混合液を室温まで冷却し反応を終結させ反応生成物を得た。さらに、ジクロロメタン90重量部に対して反応溶液10重量部を溶解した後、大過剰のメタノール900重量部中にゆっくりと滴下し、沈殿した沈殿物(グラフト体)を濾別することによって、ε-カプロラクトンの単独重合体を除去した。さらに、60℃で5時間以上加熱乾燥し、ε-カプロラクトンがセルロースアセテートにグラフトしたグラフト体(セルロースアセテート-カプロラクトングラフト共重合体)を得た。

20

## 【0136】

そして、<sup>1</sup>H-NMRにより得られたグラフト体の一次構造を分析した。その結果、グルコース単位1モルあたりにグラフトしたε-カプロラクトンの平均モル数(MS)は0.67、グラフト鎖(グラフトしたカプロラクトン)の平均置換度(DS)は0.062、グラフト鎖のε-カプロラクトンの平均重合度(DPn)は11.0であった。

30

## 【0137】

(フィルムの作成)

得られたグラフト体15重量部、塩化メチレン78重量部、およびメタノール15重量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら24時間かけて溶解した。このドープを加圧ろ過した後、さらに24時間静置することによりドープ中の泡を除いた。

## 【0138】

上記ドープを、ガラス板上にバーコーターを用いてドープ温度20℃で流延した。流延したガラス板を密閉し、表面を均一にする(レベリングする)ために2分間静置した。レベリング後、40℃の温風乾燥機で30分間乾燥させた後、ガラス板からフィルムを剥離した。次いでフィルムをステンレス製の枠に支持し、100℃の温風乾燥機で30分間乾燥させて膜厚103μmのフィルムを得た。フィルムの透明性を測定したところ全光線透過率92.2%、全ヘーズ0.5%、外部ヘーズ0.2%であった。

40

## 【0139】

上記未延伸フィルムを、引張り試験機(オリエンテック(株)製、「UCT-5T」)および環境ユニット(オリエンテック(株)製、「TLF-U3」)を用いて、165℃で幅方向に100%/分の速度で1.5倍延伸(自由端一軸延伸)させた。得られた延伸フィルムの厚みは97μmであり、位相差の波長分散特性を自動複屈折率計(王子計測機器(株)製、KOBRA-WPR)により23℃、50%湿度雰囲気下において測定した

50



ところ、 $Re(550\text{ nm}) = 35\text{ nm}$ 、 $Re(450\text{ nm}) / Re(550\text{ nm}) = 0.37$ 、 $Re(630\text{ nm}) / Re(550\text{ nm}) = 1.30$ であった。

#### 【0140】

〔実施例2〕（酢酸セルロースの合成）

特開平9-286801号公報に記載の方法に準じて酢酸セルロースを合成した。すなわち、セルロース100重量部に対して硫酸7.8重量部、無水酢酸260重量部及び酢酸400重量部を加え、40℃で40分間アセチル化を行った。その後、反応物を大過剰の水によって洗浄し乾燥を行い、DMSO（ジメチルスルホキシド）1500重量部に溶解させた。これにヒドラジン1水和物27重量部とDMSO100重量部の混合物を加え、50℃で5時間、部分加水分解を行った。その後、反応物を大過剰の水により沈殿し、洗浄し、乾燥を行った。

10

#### 【0141】

次に、乾燥した反応物100重量部をピリジン3000重量部に100℃で溶解した。これに塩化トリチル8.5重量部を加え、90度に調温後、25時間攪拌し、トリチル化を行った。その後、さらに4-ジメチルアミノピリジン90重量部および無水酢酸50重量部を加え、60℃で20時間攪拌し、アセチル化を行った。その後、反応物を大過剰の水により沈殿後、1000重量部のメタノールによる洗浄を3回行った。反応物を乾燥した後、クロロホルム3000重量部に溶解した。これに30重量%臭化水素酸の酢酸溶液40重量部を加え、25℃で5分間攪拌することにより、脱トリチル化を行った。反応物を大過剰の水により沈殿後、1000重量部のメタノールによる洗浄を3回行い、乾燥することにより酢酸セルロースを得た。

20

#### 【0142】

さらに、得られた酢酸セルロース100重量部を塩化メチレン500重量部に溶解させた。これに96%酢酸水溶液1000重量部を加え、減圧により塩化メチレンを除去しながら、65℃で45分間、酢酸と水による酢酸セルロースの部分加水分解を行った。反応物を大過剰の水により沈殿、洗浄、乾燥した。

#### 【0143】

得られた原料酢酸セルロースの酢酸平均置換度は2.72、2,3位残存水酸基0.11、6位残存水酸基0.17であった。

#### 【0144】

（グラフト体の合成）

攪拌機、いかり型攪拌翼を備えた反応器に得られた酢酸セルロース（平均置換度2.72、2,3位残存水酸基0.11、6位残存水酸基0.17）70重量部を加え、110℃、4時間、4 Torrで減圧乾燥した。その後、系を乾燥窒素によりパージし、還流冷却管を取り付け、事前に乾燥、蒸留したε-カプロラクトン30重量部、ジプロピルフェニルカルボジイミド（DPC）2.7重量部、事前に乾燥、蒸留したシクロヘキサノン（ANON）67重量部を加えて150℃に加熱、攪拌して酢酸セルロースを均一に溶解させた。この反応系中の水分含量は、0.03重量%であった。この混合液にモノブチルスズトリオクチレート0.25重量部を添加し、160℃で2時間攪拌しながら加熱した。その後、反応混合液を室温まで冷却し反応を終結させ反応生成物を得た。さらに、ジクロロメタン90重量部に対して反応溶液10重量部を溶解した後、大過剰のメタノール900重量部中にゆっくりと滴下し、沈殿した沈殿物（グラフト体）を濾別することによって、ε-カプロラクトンの単独重合体を除去した。さらに、60℃で5時間以上加熱乾燥し、ε-カプロラクトンがセルロースアセテートにグラフトしたグラフト体（セルロースアセテート-カプロラクトングラフト共重合体）を得た。

40

#### 【0145】

そして、 $^1\text{H-NMR}$ により得られたグラフト体の一次構造を分析した。その結果、グルコース単位1モルあたりにグラフトしたε-カプロラクトンの平均モル数（MS）は0.76、グラフト鎖（グラフトしたカプロラクトン）の平均置換度（DS）は0.061、グラフト鎖のε-カプロラクトンの平均重合度（DPn）は12.5であった。

50

## 【0146】

(フィルムの作成)

得られたグラフト体15重量部、塩化メチレン78重量部、およびメタノール15重量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら24時間かけて溶解した。このドープを加圧ろ過した後、さらに24時間静置することによりドープ中の泡を除いた。

## 【0147】

上記ドープを、ガラス板上にバーコーターを用いてドープ温度20℃で流延した。流延したガラス板を密閉し、表面を均一にする(レベリングする)ために2分間静置した。レベリング後、40℃の温風乾燥機で30分間乾燥させた後、ガラス板からフィルムを剥離した。次いでフィルムをステンレス製の枠に支持し、100℃の温風乾燥機で30分間乾燥させて膜厚106μmのフィルムを得た。フィルムの透明性を測定したところ全光線透過率92.2%、全ヘーズ0.6%、外部ヘーズ0.2%であった。

10

## 【0148】

上記未延伸フィルムを、引張り試験機(オリエンテック(株)製、「UCT-5T」)および環境ユニット(オリエンテック(株)製、「TLF-U3」)を用いて、165℃で幅方向に100%/分の速度で1.5倍延伸(自由端一軸延伸)させた。得られた延伸フィルムの厚みは98μmであり、位相差の波長分散特性を自動複屈折率計(王子計測機器(株)製、KOBRA-WPR)により23℃、50%湿度雰囲気下において測定したところ、 $Re(550nm) = 42nm$ 、 $Re(450nm)/Re(550nm) = 0.53$ 、 $Re(630nm)/Re(550nm) = 1.22$ であった。

20

## 【0149】

[実施例3]

(フィルムの作成)

参考例1で得られたグラフト体7.5重量部、実施例1で得られたグラフト体7.5重量部、塩化メチレン78重量部、およびメタノール15重量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら24時間かけて溶解した。このドープを加圧ろ過した後、さらに24時間静置することによりドープ中の泡を除いた。

## 【0150】

上記ドープを、ガラス板上にバーコーターを用いてドープ温度20℃で流延した。流延したガラス板を密閉し、表面を均一にする(レベリングする)ために2分間静置した。レベリング後、40℃の温風乾燥機で30分間乾燥させた後、ガラス板からフィルムを剥離した。次いでフィルムをステンレス製の枠に支持し、100℃の温風乾燥機で30分間乾燥させて膜厚110μmのフィルムを得た。フィルムの透明性を測定したところ透過率92.6%、全ヘーズ0.8%、外部ヘーズ0.6%であった。

30

## 【0151】

上記未延伸フィルムを、引張り試験機(オリエンテック(株)製、「UCT-5T」)および環境ユニット(オリエンテック(株)製、「TLF-U3」)を用いて、155℃で幅方向に100%/分の速度で1.5倍延伸(自由端一軸延伸)させた。得られた延伸フィルムの厚みは106μmであり、位相差の波長分散特性を自動複屈折率計(王子計測機器(株)製、KOBRA-WPR)により23℃、50%湿度雰囲気下において測定したところ、 $Re(550nm) = 125nm$ 、 $Re(450nm)/Re(550nm) = 0.85$ 、 $Re(630nm)/Re(550nm) = 1.07$ であった。

40

## 【0152】

[実施例4]

(フィルムの作成)

実施例3で得られた未延伸フィルムを引張り試験機(オリエンテック(株)製、「UCT-5T」)および環境ユニット(オリエンテック(株)製、「TLF-U3」)を用いて、155℃で幅方向に100%/分の速度で2.0倍延伸(自由端一軸延伸)させた。得られた延伸フィルムの厚みは102μmで位相差の波長分散特性を自動複屈折率計(王子計測機器(株)製、KOBRA-WPR)により23℃、50%湿度雰囲気下において

50

測定したところ、 $\text{Re}(550\text{nm}) = 137\text{nm}$ 、 $\text{Re}(450\text{nm}) / \text{Re}(550\text{nm}) = 0.84$ 、 $\text{Re}(630\text{nm}) / \text{Re}(550\text{nm}) = 1.08$ であった。

【0153】

〔実施例5〕

（フィルムの作成）

参考例1で得られたグラフト体6重量部、実施例1で得られたグラフト体9重量部、塩化メチレン78重量部、およびメタノール15重量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら24時間かけて溶解した。このドープを加圧ろ過した後、さらに24時間静置することによりドープ中の泡を除いた。

【0154】

上記ドープを、ガラス板上にバーコーターを用いてドープ温度20℃で流延した。流延したガラス板を密閉し、表面を均一にする（レベリングする）ために2分間静置した。レベリング後、40℃の温風乾燥機で30分間乾燥させた後、ガラス板からフィルムを剥離した。次いでフィルムをステンレス製の枠に支持し、100℃の温風乾燥機で30分間乾燥させて膜厚108μmのフィルムを得た。フィルムの透明性を測定したところ全光線透過率92.7%、全ヘーズ1.0%、外部ヘーズ0.6%であった。

【0155】

上記未延伸フィルムを、引張り試験機（オリエンテック（株）製、「UCT-5T」）および環境ユニット（オリエンテック（株）製、「TLF-U3」）を用いて、155℃で幅方向に100%/分の速度で1.5倍延伸（自由端一軸延伸）させた。得られた延伸フィルムの厚みは103μmであり、位相差の波長分散特性を自動複屈折率計（王子計測機器（株）製、KOBRA-WPR）により23℃、50%湿度雰囲気下において測定したところ、 $\text{Re}(550\text{nm}) = 100\text{nm}$ 、 $\text{Re}(450\text{nm}) / \text{Re}(550\text{nm}) = 0.81$ 、 $\text{Re}(630\text{nm}) / \text{Re}(550\text{nm}) = 1.08$ であった。

【0156】

〔実施例6〕

（フィルムの作成）

実施例5で得られた未延伸フィルムを引張り試験機（オリエンテック（株）製、「UCT-5T」）および環境ユニット（オリエンテック（株）製、「TLF-U3」）を用いて、155℃で幅方向に100%/分の速度で2.0倍延伸（自由端一軸延伸）させた。得られた延伸フィルムの厚みは99μmであり、位相差の波長分散特性を自動複屈折率計（王子計測機器（株）製、KOBRA-WPR）により23℃、50%湿度雰囲気下において測定したところ、 $\text{Re}(550\text{nm}) = 122\text{nm}$ 、 $\text{Re}(450\text{nm}) / \text{Re}(550\text{nm}) = 0.79$ 、 $\text{Re}(630\text{nm}) / \text{Re}(550\text{nm}) = 1.08$ であった。

【0157】

〔実施例7〕

（フィルムの作成）

参考例1で得られたグラフト体9.75重量部、実施例1で得られたグラフト体5.25重量部、塩化メチレン78重量部、およびメタノール15重量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら24時間かけて溶解した。このドープを加圧ろ過した後、さらに24時間静置することによりドープ中の泡を除いた。

【0158】

上記ドープを、ガラス板上にバーコーターを用いてドープ温度20℃で流延した。流延したガラス板を密閉し、表面を均一にする（レベリングする）ために2分間静置した。レベリング後、40℃の温風乾燥機で30分間乾燥させた後、ガラス板からフィルムを剥離した。次いでフィルムをステンレス製の枠に支持し、100℃の温風乾燥機で30分間乾燥させて膜厚103μmのフィルムを得た。フィルムの透明性を測定したところ全光線透過率92.6%、全ヘーズ1.2%、外部ヘーズ0.6%であった。

【0159】

上記未延伸フィルムを、引張り試験機（オリエンテック（株）製、「UCT-5T」）

10

20

30

40

50

および環境ユニット（オリエンテック（株）製、「TLF-U3」）を用いて、145℃で幅方向に100%/分の速度で1.5倍延伸（自由端一軸延伸）させた。得られた延伸フィルムの厚みは94μmであり、位相差の波長分散特性を自動複屈折率計（王子計測機器（株）製、KOBRA-WPR）により23℃、50%湿度雰囲気下において測定したところ、 $Re(550nm) = 145nm$ 、 $Re(450nm)/Re(550nm) = 0.87$ 、 $Re(630nm)/Re(550nm) = 1.06$ であった。

#### 【0160】

〔参考例2〕

（フィルムの作成）

実施例1で得られた酢酸セルロース（平均置換度2.78、2,3位残存水酸基0.11、6位残存水酸基0.11）7.5重量部、酢酸セルロース（ダイセル化学工業（株）製、L-20、平均置換度2.44、2,3位残存水酸基0.31、6位残存水酸基0.25）7.5重量部、塩化メチレン78重量部、およびメタノール15重量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら24時間かけて溶解した。このドープを加圧ろ過した後、さらに24時間静置することによりドープ中の泡を除いた。

#### 【0161】

上記ドープを、ガラス板上にバーコーターを用いてドープ温度20℃で流延した。流延したガラス板を密閉し、表面を均一にする（レベリングする）ために2分間静置した。レベリング後、40℃の温風乾燥機で30分間乾燥させた後、ガラス板からフィルムを剥離した。次いでフィルムをステンレス製の枠に支持し、100℃の温風乾燥機で30分間乾燥させて膜厚98μmのフィルムを得た。フィルムの透明性を測定したところ全光線透過率92.7%、全ヘーズ2.7%、外部ヘーズ1.6%であった。フィルムは、目視で明らかに表面が荒れ、曇っていることが確認できた。

#### 【0162】

上記未延伸フィルムを、引張り試験機（オリエンテック（株）製、「UCT-5T」）および環境ユニット（オリエンテック（株）製、「TLF-U3」）を用いて、190℃で幅方向に100%/分の速度で1.5倍延伸（自由端一軸延伸）させた。得られた延伸フィルムの厚みは92μmで位相差の波長分散特性を自動複屈折率計（王子計測機器（株）製KOBRA-WPR）により23℃、50%湿度雰囲気下において測定したところ、 $Re(550nm) = 148nm$ 、 $Re(450nm)/Re(550nm) = 0.85$ 、 $Re(630nm)/Re(550nm) = 1.06$ であった。

#### 【0163】

〔参考例3〕

（フィルムの作成）

酢酸セルロース（ダイセル化学工業（株）製、L-20、平均置換度2.44、2,3位残存水酸基0.31、6位残存水酸基0.25）6重量部、実施例1で得られたグラフト体9重量部、塩化メチレン78重量部、およびメタノール15重量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら24時間かけて溶解した。このドープを加圧ろ過した後、さらに24時間静置することによりドープ中の泡を除いた。

#### 【0164】

上記ドープを、ガラス板上にバーコーターを用いてドープ温度20℃で流延した。流延したガラス板を密閉し、表面を均一にする（レベリングする）ために2分間静置した。レベリング後、40℃の温風乾燥機で30分間乾燥させた後、ガラス板からフィルムを剥離した。次いでフィルムをステンレス製の枠に支持し、100℃の温風乾燥機で30分間乾燥させて膜厚107μmのフィルムを得た。フィルムの透明性を測定したところ全光線透過率92.1%、全ヘーズ5.4%、外部ヘーズ1.8%であった。フィルムは、目視で明らかに表面が荒れ、曇っていることが確認できた。

#### 【0165】

上記未延伸フィルムを、引張り試験機（オリエンテック（株）製、「UCT-5T」）および環境ユニット（オリエンテック（株）製、「TLF-U3」）を用いて、160℃

で幅方向に100%/分の速度で1.5倍延伸(自由端一軸延伸)させた。得られた延伸フィルムの厚みは100 $\mu$ mで位相差の波長分散特性を自動複屈折率計(王子計測機器(株)製KOBRA-WPR)により23 $^{\circ}$ C、50%湿度雰囲気下において測定したところ、 $Re(550nm) = 67nm$ 、 $Re(450nm) / Re(550nm) = 0.71$ 、 $Re(630nm) / Re(550nm) = 1.12$ であった。

#### 【0166】

[参考例4]

(フィルムの作成)

セルロースアセテートプロピオネート(イーストマンケミカル社製、CAP482-20、酢酸平均置換度0.1、プロピオン酸平均置換度2.6)7.5重量部、実施例1で得られたグラフト体7.5量部、塩化メチレン78重量部、およびメタノール15重量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら24時間かけて溶解した。このドープを加圧ろ過した後、さらに24時間静置することによりドープ中の泡を除いた。

#### 【0167】

上記ドープを、ガラス板上にバーコーターを用いてドープ温度20 $^{\circ}$ Cで流延した。流延したガラス板を密閉し、表面を均一にする(レベリングする)ために2分間静置した。レベリング後、40 $^{\circ}$ Cの温風乾燥機で30分間乾燥させた後、ガラス板からフィルムを剥離した。次いでフィルムをステンレス製の枠に支持し、100 $^{\circ}$ Cの温風乾燥機で30分間乾燥させて膜厚106 $\mu$ mのフィルムを得た。フィルムの透明性を測定したところ全光線透過率90.8%、全ヘーズ23.2%、外部ヘーズ17.6%であった。フィルムは、目視で明らかに表面が荒れ、曇っていることが確認できた。

#### 【0168】

上記未延伸フィルムを、引張り試験機(オリエンテック(株)製、「UCT-5T」)および環境ユニット(オリエンテック(株)製、「TLF-U3」)を用いて、160 $^{\circ}$ Cで幅方向に100%/分の速度で1.5倍延伸(自由端一軸延伸)させた。得られた延伸フィルムの厚みは100 $\mu$ mで位相差の波長分散特性を自動複屈折率計(王子計測機器(株)製KOBRA-WPR)により23 $^{\circ}$ C、50%湿度雰囲気下において測定したところ、 $Re(550nm) = 48nm$ 、 $Re(450nm) / Re(550nm) = 0.73$ 、 $Re(630nm) / Re(550nm) = 1.12$ であった。

#### 【0169】

[実施例8] (酢酸セルロースの合成)

セルロース100重量部に対して硫酸7.8重量部、-10 $^{\circ}$ Cに冷却した無水酢酸260重量部および、酢酸400重量部を加え、40 $^{\circ}$ Cで40分間アセチル化を行った。その後、反応物を大過剰の水により沈殿、乾燥を行い、DMSO1500重量部に溶解させた。これに、ヒドラジン1水和物27重量部とジメチルスルホキシド(DMSO)100重量部の混合物を加え、50 $^{\circ}$ Cで5時間、部分加水分解を行った。その後、反応物を大過剰の水により沈殿、洗浄し、乾燥を行った。

#### 【0170】

次に、乾燥した反応物100重量部をピリジン3000重量部に100 $^{\circ}$ Cで溶解した。これに塩化トリチル8.5重量部を加え、90 $^{\circ}$ Cに調温後、25時間攪拌下、トリチル化を行った。その後、さらに4-ジメチルアミノピリジン90重量部および無水酢酸50重量部を加え、60 $^{\circ}$ Cで20時間攪拌下、アセチル化を行った。その後、反応物を大過剰の水により沈殿後、1000重量部のメタノールによる洗浄を3回行った。反応物を乾燥後、クロロホルム3000重量部に溶解した。これに30重量%臭化水素酸の酢酸溶液40重量部を加え、25 $^{\circ}$ Cで5分間攪拌することにより、脱トリチル化を行った。反応物を大過剰の水により沈殿後、1000重量部のメタノールによる洗浄を3回行い、乾燥することにより、酢酸セルロースを得た。

#### 【0171】

さらに、得られた酢酸セルロース100重量部を塩化メチレン500重量部に溶解させた。これに96%酢酸水溶液1000重量部を加え、減圧により塩化メチレンを除去しな

がら、65℃で115分間、酢酸と水による酢酸セルロースの部分加水分解を行った。反応物を大過剰の水により、沈殿、洗浄、乾燥した。得られた原料酢酸セルロースの酢酸平均置換度は2.62、2, 3位残存水酸基0.17、6位残存水酸基0.21であった。

#### 【0172】

(グラフト体の合成)

攪拌機、いかり型攪拌翼を備えた反応器に得られた酢酸セルロース(平均置換度2.62、2, 3位残存水酸基0.17、6位残存水酸基0.21)70重量部を加え、110℃、4時間、4 Torrで減圧乾燥した。その後、系を乾燥窒素によりパージし、還流冷却管を取り付け、事前に乾燥、蒸留したε-カプロラクトン30重量部、ジプロピルフェニルカルボジイミド(DPC)2.7重量部、事前に乾燥、蒸留したシクロヘキサノン(ANON)67重量部を加えて150℃に加熱、攪拌して酢酸セルロースを均一に溶解させた。この反応系中の水分含量は、0.03重量%であった。この混合液にモノブチルスズトリオクチレート0.25重量部を添加し、160℃で2時間攪拌しながら加熱した。その後、反応混合液を室温まで冷却し反応を終結させ反応生成物を得た。さらに、ジクロロメタン90重量部に対して反応溶液10重量部を溶解した後、大過剰のメタノール900重量部中にゆっくりと滴下し、沈殿した沈殿物(グラフト体)を濾別することによって、ε-カプロラクトンの単独重合体を除去した。さらに、60℃で5時間以上加熱乾燥し、ε-カプロラクトンがセルロースアセテートにグラフトしたグラフト体(セルロースアセテート-カプロラクトングラフト共重合体)を得た。

#### 【0173】

そして、<sup>1</sup>H-NMRにより得られたグラフト体の一次構造を分析した。その結果、グルコース単位1モルあたりにグラフトしたε-カプロラクトンの平均モル数(MS)は0.69、グラフト鎖(グラフトしたカプロラクトン)の平均置換度(DS)は0.092、グラフト鎖のε-カプロラクトンの平均重合度(DPn)は7.5であった。

#### 【0174】

(フィルムの作成)

得られたグラフト体15重量部、塩化メチレン78重量部、およびメタノール15重量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら24時間かけて溶解した。このドープを加圧ろ過した後、さらに24時間静置することによりドープ中の泡を除いた。

#### 【0175】

上記ドープを、ガラス板上にバーコーターを用いてドープ温度20℃で流延した。流延したガラス板を密閉し、表面を均一にする(レベリングする)ために2分間静置した。レベリング後、40℃の温風乾燥機で30分間乾燥させた後、ガラス板からフィルムを剥離した。次いでフィルムをステンレス製の枠に支持し、100℃の温風乾燥機で30分間乾燥させて膜厚145μmのフィルムを得た。フィルムの透明性を測定したところ全光線透過率92.6%、全ヘーズ0.4%、外部ヘーズ0.2%であった。

#### 【0176】

上記未延伸フィルムを、引張り試験機(オリエンテック(株)製、「UCT-5T」)および環境ユニット(オリエンテック(株)製、「TLF-U3」)を用いて、165℃で幅方向に100%/分の速度で1.5倍延伸(自由端一軸延伸)させた。得られた延伸フィルムの厚みは138μmであり、位相差の波長分散特性を自動複屈折率計(王子計測機器(株)製、KOBRA-WPR)により23℃、50%湿度雰囲気下において測定したところ、 $Re(550nm) = 137nm$ 、 $Re(450nm) / Re(550nm) = 0.81$ 、 $Re(630nm) / Re(550nm) = 1.08$ であった。

#### 【0177】

[実施例9]

(酢酸セルロースの合成)

攪拌機、いかり型攪拌翼、冷却管を備えた反応器に、90℃、24時間予備乾燥を行った水分含量0.1重量%の酢酸セルロース(ダイセル化学工業(株)製、L-20、平均置換度2.44、2, 3位残存水酸基0.31、6位残存水酸基0.25)70重量部、

ピリジン740重量部を加え、乾燥窒素雰囲気下、攪拌下、100℃、2時間で均一化を行った。均一になったことを確認した後、4-ジメチルアミノピリジン4重量部、無水酢酸5.8重量部を加え、攪拌下、100℃、1時間反応を行った。その後、反応混合液を室温まで冷却し反応溶液を得た。さらに、ジクロロメタン90重量部に対して反応溶液10重量部を溶解した後、大過剰のメタノール900重量部中にゆっくりと滴下し原料酢酸セルロースを得た。

#### 【0178】

得られた原料酢酸セルロースの酢酸平均置換度は2.58、2,3位残存水酸基0.26、6位残存水酸基0.16であった。

#### 【0179】

(グラフト体の合成)

攪拌機、いかり型攪拌翼を備えた反応器に得られた酢酸セルロース(平均置換度2.58、2,3位残存水酸基0.26、6位残存水酸基0.16)70重量部を加え、110℃、4時間、4 Torrで減圧乾燥した。その後、系を乾燥窒素によりパージし、還流冷却管を取り付け、事前に乾燥、蒸留したε-カプロラクトン30重量部、ジプロピルフェニルカルボジイミド(DPC)2.7重量部、事前に乾燥、蒸留したシクロヘキサノン(ANON)67重量部を加えて150℃に加熱、攪拌して酢酸セルロースを均一に溶解させた。この反応系中の水分含量は、0.03重量%であった。この混合液にモノブチルスズトリオクチレート0.25重量部を添加し、160℃で2時間攪拌しながら加熱した。その後、反応混合液を室温まで冷却し反応を終結させ反応生成物を得た。さらに、ジクロロメタン90重量部に対して反応溶液10重量部を溶解した後、大過剰のメタノール900重量部中にゆっくりと滴下し、沈殿した沈殿物(グラフト体)を濾別することによって、ε-カプロラクトンの単独重合体を除去した。さらに、60℃で5時間以上加熱乾燥し、ε-カプロラクトンがセルロースアセテートにグラフトしたグラフト体(セルロースアセテート-カプロラクトングラフト共重合体)を得た。

#### 【0180】

そして、<sup>1</sup>H-NMRにより得られたグラフト体の一次構造を分析した。その結果、グルコース単位1モルあたりにグラフトしたε-カプロラクトンの平均モル数(MS)は0.82、グラフト鎖(グラフトしたカプロラクトン)の平均置換度(DS)は0.071、グラフト鎖のε-カプロラクトンの平均重合度(DP<sub>n</sub>)は11.5であった。

#### 【0181】

(フィルムの作成)

得られたグラフト体15重量部、塩化メチレン78重量部、およびメタノール15重量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら24時間かけて溶解した。このドープを加圧ろ過した後、さらに24時間静置することによりドープ中の泡を除いた。

#### 【0182】

上記ドープを、ガラス板上にバーコーターを用いてドープ温度20℃で流延した。流延したガラス板を密閉し、表面を均一にする(レベリングする)ために2分間静置した。レベリング後、40℃の温風乾燥機で30分間乾燥させた後、ガラス板からフィルムを剥離した。次いでフィルムをステンレス製の枠に支持し、100℃の温風乾燥機で30分間乾燥させて膜厚115μmのフィルムを得た。フィルムの透明性を測定したところ全光線透過率92.7%、全ヘーズ0.5%、外部ヘーズ0.2%であった。

#### 【0183】

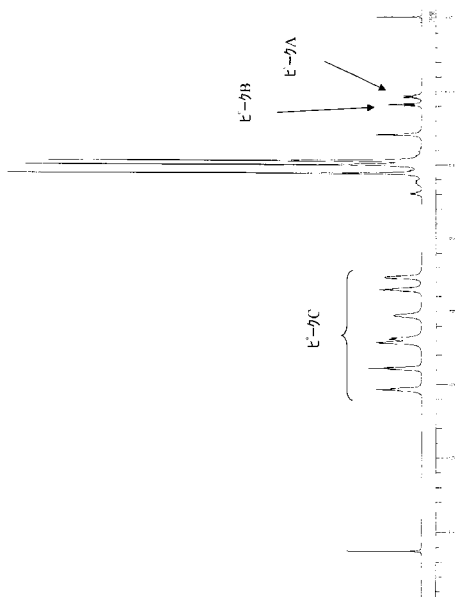
上記未延伸フィルムを、引張り試験機(オリエンテック(株)製、「UCT-5T」)および環境ユニット(オリエンテック(株)製、「TLF-U3」)を用いて、145℃で幅方向に100%/分の速度で1.5倍延伸(自由端一軸延伸)させた。得られた延伸フィルムの厚みは110μmであり、位相差の波長分散特性を自動複屈折率計(王子計測機器(株)製、KOBRA-WPR)により23℃、50%湿度雰囲気下において測定したところ、 $Re(550nm) = 137nm$ 、 $Re(450nm)/Re(550nm) = 0.88$ 、 $Re(630nm)/Re(550nm) = 1.05$ であった。

【図面の簡単な説明】

【0184】

【図1】図1はプロピオニル化した原料酢酸セルロースの $^1\text{H}$ -NMRスペクトル（横軸の単位：ppm）である。

【図1】





---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H149 AA02 AB06 BA02 DA02 DA04 DA05 DA12 EA03 EA04 FA02Y  
FD05 FD09 FD12 FD24 FD25  
2H191 FA22X FA22Z FA30X FA30Z FA94X FA94Z FB02 FB22 FC07 FC32  
FD07 GA22 LA13 LA15 PA42 PA44  
4F071 AA09 AA77 AF29 AF30 AH16 BB02 BC01