

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年12月20日(20.12.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/230123 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 69/78 (2006.01) C08L 1/10 (2006.01)
C07C 69/80 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
C08K 5/101 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)

市原市八幡海岸通 1 2 番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/015023

(22) 国際出願日: 2018年4月10日(10.04.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-116763 2017年6月14日(14.06.2017) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5 番 5 8 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 田尻 裕輔(TAJIRI Yusuke); 〒2908585
千葉県市原市八幡海岸通 1 2 番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 尾崎 知代(OZAKI Tomoyo); 〒2908585 千葉県

(74) 代理人: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目 7 番 2 0 号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: ESTER RESIN, ANTI-PLASTICIZER, CELLULOSE ESTER RESIN COMPOSITION, OPTICAL FILM, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: エステル樹脂、反可塑化剤、セルロースエステル樹脂組成物、光学フィルム及び液晶表示装置

(57) Abstract: Provided are: an ester resin which can be suitably used as an anti-plasticizer for an optical resin, and has excellent strength, moisture permeability, and balance of optical properties, particularly when processed into a film; a resin composition containing the ester resin; an optical film obtained using the resin composition; and a liquid crystal display device using the optical film. Specifically provided are: an ester resin characterized by being represented by B-(G-A)_n-G-B (in the formula, B is a monocarboxylic acid residue, G is an alkylene glycol residue, an oxyalkylene glycol residue, or an aryl glycol residue, A is a dicarboxylic residue, 20 mol% or more of the total number of moles of A being isophthalic acid residues, n is the number of repetitions, in each repetition, G and A may be identical or different, and B and G, of which there are a plurality, may be identical or different); a cellulose ester resin composition containing the ester resin; and an optical film and a liquid crystal display device which contain the cellulose ester resin composition.

(57) 要約: 特にフィルム状に加工した際の強度、耐透湿性、光学特性のバランスに優れ、光学用樹脂に対しての反可塑化剤として好適に使用できるエステル樹脂、これを含む樹脂組成物と、該樹脂組成物を用いて得られる光学フィルム及びこれを用いた液晶表示装置を提供する。具体的には B-(G-A)_n-G-B [式中、B はモノカルボン酸残基であり、G はアルキレングリコール残基、オキシアルキレングリコール残基又はアリールグリコール残基であり、A はジカルボン残基であって、A の合計モル数の 20 モル% 以上がイソフタル酸残基であり、n は繰り返し数であり、繰り返しごとに G、A は同一でも異なってもよく、また複数ある B、G は同一でも異なってもよい。] で表されることを特徴とするエステル樹脂、これを含むセルロースエステル樹脂組成物、該組成物を含む光学フィルム及び液晶表示装置。

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

エステル樹脂、反可塑化剤、セルロースエステル樹脂組成物、光学フィルム及び液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、光学材料用樹脂の反可塑化剤として好適なエステル樹脂、及びこれを含むセルロースエステル樹脂と、該樹脂組成物を用いて得られる光学フィルム及びこれを用いた液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶ディスプレイは薄膜化が進んでおり、偏光板保護フィルムも従来の $80\mu\text{m}$ から $60\mu\text{m}$ ～ $25\mu\text{m}$ へと薄膜化が進んでいる。偏光板の保護フィルムには偏光子との張り合わせが容易である観点より、従来トリアセチルセルロース樹脂（以下、TAC）が多く使用されてきた。

[0003] しかしながらTACは硬脆いため、膜にしたときに強度が不足し、破損が起こりやすいといった問題が生じている。また、TACは透湿性が高く、吸湿による寸法変化が起こりやすいため、添加剤により吸湿を抑制する必要がある、種々添加剤が提供されてきた（例えば、特許文献1参照）。

[0004] 通常、透湿を抑制するために添加剤を添加すると、同時に樹脂の可塑化が起こるため、得られるフィルムの強度と耐透湿性を両立させることが困難である。したがって、透湿抑制と弾性率の向上を両立できる添加剤（＝反可塑化剤）の開発が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-151699号公報

発明の概要

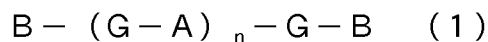
発明が解決しようとする課題

[0006] 上記実情に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、特にフィルム状に加工した際の強度、耐透湿性、光学特性のバランスに優れ、光学用樹脂に対しての反可塑化剤として好適に使用できるエステル樹脂、これを含む樹脂組成物と、該樹脂組成物を用いて得られる光学フィルム及びこれを用いた液晶表示装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは鋭意検討を行った結果、エステル樹脂における原料、特にジカルボン酸の使用割合を調整することにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 即ち、本発明は、下記一般式（１）



〔式（１）中、Bはモノカルボン酸残基であり、Gはアルキレングリコール残基、オキシアルキレングリコール残基又はアリアルグリコール残基であり、Aはジカルボン残基であって、Aの合計モル数の20モル%以上がイソフタル酸残基であり、nは繰り返し数であり、繰り返しごとにG、Aは同一でも異なってもよく、また複数あるB、Gは同一でも異なってもよい。〕

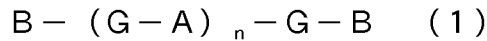
で表されることを特徴とするエステル樹脂とこれを含む樹脂組成物、並びに該組成物を用いて得られる光学用フィルム、及び当該光学用フィルムを用いた液晶表示装置を提供するものである。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、フィルム状に加工した際の強度、耐透湿性、光学特性のバランスに優れ、光学用樹脂に対する反可塑化剤として好適に用いることができるエステル樹脂を提供することができる。また、当該特定のエステル樹脂を用いることにより、特にセルロースエステル樹脂を含む光学フィルムにおいて、弾性率の向上と透湿抑制、光学特性の維持の両立が可能であり、液晶表示装置に用いる光学フィルムとして好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のエステル樹脂は下記一般式（１）



〔式（１）中、Bはモノカルボン酸残基であり、Gはアルキレングリコール残基、オキシアルキレングリコール残基又はアリールグリコール残基であり、Aはジカルボン残基であって、Aの合計モル数の20モル%以上がイソフタル酸残基であり、nは繰り返し数であり、繰り返しごとにG、Aは同一でも異なってもよく、また複数あるB、Gは同一でも異なってもよい。〕

で表されることを特徴とする。

[0011] 前記一般式（１）中のBは、モノカルボン酸残基であり、具体的には、アリールモノカルボン酸残基または脂肪族モノカルボン酸残基が挙げられる。ここで、「カルボン酸残基」とは、カルボキシ基中の－OH以外の基を示す。前記アリールモノカルボン酸残基としては、炭素原子数6～12のアリールモノカルボン酸残基であることが、原料入手容易性とエステル化反応の容易性、並びに後述するセルロースエステル樹脂と混合した際に、耐透湿性、弾性率、光学特性のバランスがとりやすい観点から好ましく、例えば、安息香酸、ジメチル安息香酸、トリメチル安息香酸、テトラメチル安息香酸、エチル安息香酸、プロピル安息香酸、ブチル安息香酸、クミン酸、パラターシャリブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、エトキシ安息香酸、プロポキシ安息香酸、アニス酸、ナフトエ酸等が挙げられ、単独でも2種以上を併有していてもよい。特に、本発明の効果をより発現しやすい観点より、安息香酸、パラトルイル酸、ジメチル安息香酸の残基であることが好ましく、安息香酸の残基であることがより好ましい。尚ここで炭素原子数はカルボキシ基中の炭素原子は含まないものとする。また、置換基を有していてもよい、芳香族性を有するニコチン酸、フロ酸等の残基であってもよい。

[0012] 前記脂肪族モノカルボン酸残基としては、炭素原子数1～8の脂肪族モノカルボン酸残基であることが原料入手容易性とエステル化反応の容易性、並

びに後述するセルロースエステル樹脂と混合した際に、耐透湿性、弾性率、光学特性のバランスがとりやすい観点から好ましく、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、オクチル酸等の残基が挙げられ、単独でも2種以上を併有していてもよく、特に酢酸であることが好ましい。尚ここで炭素原子数はカルボキシ基中の炭素原子は含まないものとする。

[0013] 前記一般式(1)中のGはアルキレングリコール残基、オキシアルキレングリコール残基又はアリールグリコール残基である。グリコール残基とは、水酸基から水素原子を除去した後の基を示す。

[0014] 前記アルキレングリコール残基としては、炭素原子数2～12のアルキレングリコール残基であることが、本発明の効果をより発現しやすい観点から好ましく、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール(ネオペンチルグリコール)、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール(3,3-ジメチロールペンタン)、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール(3,3-ジメチロールヘプタン)、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール等の残基が挙げられ、単独でも2種以上を併有していても良い。これらの中でも、後述するセルロースエステル樹脂と混合した際の相溶性により優れるエステル樹脂である観点から、OH基間の分岐を含まない炭素原子数が3以下であるものが好ましく、なかでもエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオールの残基であることが好ましく、エチレングリコール、1,2-ブ

ロピレングリコールの残基であることがより好ましい。

[0015] 前記オキシアルキレングリコール残基としては、炭素原子数4～12のオキシアルキレングリコール残基であることが、本発明の効果をより発現しやすい観点から好ましく、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等の残基が挙げられ、単独でも、2種以上を併有していても良い。

[0016] 前記アリールグリコール残基としては、炭素数6～18のアリールグリコール残基であることが、本発明の効果をより発現しやすい観点から好ましく、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、ビスフェノールF、ビスフェノールFのアルキレンオキシド付加物、ビフェノール、ビフェノールのアルキレンオキシド付加物等の残基が挙げられ、単独でも、2種以上を併有していても良い。

[0017] また、前記一般式(1)中のAはジカルボン酸残基であり、具体的にはアルキレンジカルボン酸残基(A1)又はアリールジカルボン酸残基(A2)が挙げられ、Aの全モル数中におけるイソフタル酸残基のモル数が20モル%以上であることを必須とする。ここで、ジカルボン酸残基とは、カルボキシ基中の-OHを除いた基を言う。

[0018] 前記一般式(1)で表されるエステル樹脂において、原料のジカルボン酸としてイソフタル酸を多く用いることにより、後述する光学用樹脂と混合した際に、当該光学用樹脂、特にセルロースエステル樹脂に対してこれを可塑化することなく、フィルム状に加工した際には、弾性率の向上、耐透湿性を付与するとともに、当該光学用樹脂が本来有する光学特性を損なうことなく、薄膜化が進む光学フィルム用途に好適に用いることができる。

[0019] 前述の効果を奏する観点から、ジカルボン酸残基におけるイソフタル酸残基のモル数が20モル%以上であることを必須とし、特にその効果がより奏される観点からは、イソフタル酸残基の含有率は、25～100モル%の範

囲であることが好ましい。

[0020] イソフタル酸残基と併有していてもよい、前記アルキレンジカルボン酸残基（A1）としては、炭素原子数2～12のアルキレンジカルボン酸残基であることが、本発明の効果をより発現しやすい観点から好ましく、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、1,2-ジカルボキシシクロヘキサン、1,2-ジカルボキシシクロヘキセン等の残基が挙げられ、単独でも、2種以上を併有していてもよい。これらの中でも、より耐透湿性に優れる光学フィルムが得られることから、コハク酸、アジピン酸、1,2-ジカルボキシシクロヘキサンの残基であることが好ましく、アジピン酸の残基が最も好ましい。

[0021] イソフタル酸残基と併有していてもよい、前記アリーレンジカルボン酸残基（A2）としては、例えば、フタル酸、テレフタル酸、1,4-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、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸等の残基が挙げられ、単独でも、2種以上を併有していてもよい。これらの中でも、より強度が高い光学フィルムが得られることから、フタル酸、テレフタル酸の残基であることが好ましく、フタル酸の残基が最も好ましい。

[0022] 本発明では、前記一般式（1）で表されるエステル樹脂であって、B、G、Aが同一のものからなり、n、すなわち繰り返し数のみが異なる化合物の混合物であっても、あるいは、一般式（1）中のB、G、Aおよびnがそれぞれ異なる化合物の混合物であってもよい。本発明では、後述する光学材料用樹脂、特にセルロースエステル樹脂と混合して得られる光学フィルムにおいて、耐透湿性と弾性率の向上を兼備させるために、一般式（1）中で表されるエステル樹脂のGPC測定における面積比率で、前記一般式（1）中のn=0成分が10～50%であり、且つnが3以上の成分の面積%とn=0成分の面積%との比（ $n \geq 3$ ）／（n=0）が3以下であることがより好ましい。

[0023] このような、 $n = 0$ 成分、いわゆるジエステル化合物を特定含有率とすることにより、光学材料用樹脂、特にセルロースエステル樹脂の隙間に好適に配置され、その結果として透湿性を抑制する効果が発現されるとともに、 n が3以上の成分の含有率を比較的少なくすることで、光学材料用樹脂との相溶性を確保し、光学フィルムとして使用できる透明性をより効果的に維持することができる。

[0024] これらの効果がより一層発現され、また揮発による製造ライン等の汚染の抑制や、光学フィルムの透明性の維持が容易になる等の観点から、GPC測定における面積比率で前記一般式(1)中の $n = 0$ 成分が20～50%であることが好ましく、また、 n が3以上の成分の面積%と $n = 0$ 成分の面積%との比($n \geq 3$) / ($n = 0$)が0.2～1.5の範囲であることが好ましい。

[0025] 尚、本発明でのGPC測定は下記条件で実施したものである。

[GPC測定条件]

測定装置：東ソー株式会社製高速GPC装置「HLC-8320GPC」

カラム：東ソー株式会社製「TSK GURDCOLUMN Super HZ-L」+東ソー株式会社製「TSK gel Super HZM-M」+東ソー株式会社製「TSK gel Super HZM-M」+東ソー株式会社製「TSK gel Super HZ-2000」+東ソー株式会社製「TSK gel Super HZ-2000」

検出器：RI（示差屈折計）

データ処理：東ソー株式会社製「EcoSEC Data Analysis バージョン1.07」

カラム温度：40℃

展開溶媒：テトラヒドロフラン

流速：0.35 mL/分

測定試料：試料7.5mgを10mLのテトラヒドロフランに溶解し、得られた溶液をマイクロフィルターでろ過したものを測定試料とした。

試料注入量：20 μ l

標準試料：前記「HLC-8320GPC」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

[0026] (単分散ポリスチレン)

東ソー株式会社製「A-300」

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

東ソー株式会社製「F-10」

東ソー株式会社製「F-20」

東ソー株式会社製「F-40」

東ソー株式会社製「F-80」

東ソー株式会社製「F-128」

東ソー株式会社製「F-288」

[0027] (GPC解析条件)

本発明のエステル樹脂における $n=0$ 成分と n が3以上の成分の面積％は、次のようにして算出することができる。エステル樹脂のGPC測定を行って、検出されたピークに対応する各成分のポリスチレン換算分子量を求め、検出されたピーク面積の比から検出されたピークに対応する各成分の含有割合（面積分率）を算出した。

[0028] 本発明の効果がより一層発現される観点から、一般式(1)において、Bが安息香酸、酢酸の残基、Gがエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオールの残基、併有していてもよいA1はコハク酸

、アジピン酸、1,2-ジカルボキシシクロヘキサンの残基、A2はフタル酸、テレフタル酸の残基であることが好ましく、特に、Bが安息香酸の残基であり、Gがエチレングリコール、1,2-プロピレングリコールの残基であり、併有していてもよいA1がアジピン酸残基、A2がフタル酸の残基であることが最も好ましい。

[0029] また本発明のエステル樹脂としては、その重量平均分子量は相溶性とフィルム物性を両立させる観点から、350～1200の範囲であることが好ましく、特に350～800の範囲であることが好ましい。また、前記一般式(1)中の繰り返し数nの平均値としては、同じく相溶性とフィルム物性を両立させる観点から、0.2～3の範囲であることが好ましい。尚、この重量平均分子量及びnの平均値も前記GPC測定にて測定した値である。

[0030] 更に本発明のエステル樹脂の酸価としては、光学材料用樹脂との相溶性がより良好である観点から5以下であることが好ましく、1以下がより好ましい。また、同様の観点より、エステル樹脂の水酸基価は50以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましい。

[0031] 本発明のエステル樹脂は、例えば、前記の原料を、必要に応じてエステル化触媒の存在下で、例えば、180～250℃の温度範囲内で10～25時間、エステル化反応させることにより製造することができる。尚、エステル化反応の温度、時間などの条件は特に限定せず、適宜設定してよい。モノカルボン酸やジカルボン酸については、原料として酸そのものを使用してもよく、あるいは、そのエステル化物、酸塩化物、ジカルボン酸の無水物等を原料としてもよい。

[0032] 前記エステル化触媒としては、例えば、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタン系触媒；ジブチル錫オキサイド等のスズ系触媒；p-トルエンスルホン酸等の有機スルホン酸系触媒などが挙げられる。

[0033] 前記エステル化触媒の使用量は、適宜設定すればよいが、通常、原料の全量100質量部に対して、0.001～0.1質量部の範囲で使用するこ

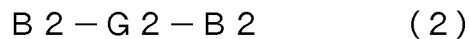
が好ましい。

[0034] 本発明のエステル樹脂の性状は、その重量平均分子量や原料の組み合わせなどの要因により異なるが、通常、常温にて液体、固体、ペースト状などである。

[0035] より具体的なエステル樹脂の製造方法としては、前述のアルキレングリコール、オキシアルキレングリコール又はアリーलगリコールと、ジカルボン酸とを用いて得られる末端に水酸基を有する化合物と、モノカルボン酸とを反応させる方法が挙げられる。ここで、前記アルキレングリコール、オキシアルキレングリコール又はアリーलगリコールとジカルボン酸とモノカルボン酸とは一括で反応系に仕込み、これらを反応させてもよく、あるいは、アルキレングリコール、オキシアルキレングリコール又はアリーलगリコールとジカルボン酸とを用いて得られる末端に水酸基を有する化合物を得た後、更に、モノカルボン酸を反応系に仕込む、逐次反応であってもよい。

[0036] 前記で得られたエステル樹脂は、本発明で規定するイソフタル酸残基の含有率が20モル%以上であれば、そのまま本発明のエステル樹脂として使用してもよく、あるいは、前記のGPC測定によって、 n の繰り返しごとの組成を求め、例えば、薄膜蒸留装置による留去法、カラム吸着法、溶媒分離抽出法などの方法により、 $n=0$ 成分の含有率、高分子量成分の含有率を調整してもよい。特に、薄膜蒸留装置によって $n=0$ 成分の含有率をGPC測定による面積比率で8%以下まで留去してから、別で用意したジエステル化合物(11)を $n=0$ 成分として添加して、GPC測定における面積比率で前記一般式(1)中の $n=0$ 成分が10~50%であり、且つ n が3以上の成分の面積%と $n=0$ 成分の面積%との比($n \geq 3$)/($n=0$)が3以下であることを満たすようなエステル樹脂とする方法であってもよい。この時エステル樹脂に用いた原料と、別で用意したジエステル化合物の原料とは同一であっても、異なってもよい。この時、混合してなるエステル樹脂中のAの合計モル数の20モル%以上がイソフタル酸残基になるよう調整する必要がある。

[0037] 前記製法を採用する場合に、後から添加するジエステル化合物（１１）は、下記一般式（２）で表されるものが好ましい。



（式中、B2はアリールモノカルボン酸残基または脂肪族モノカルボン酸残基であり、G2はアルキレングリコール残基、オキシアルキレングリコール残基又はアリールグリコール残基であり、複数あるB2は同一でも異なってもよい。）

[0038] 前記一般式（２）中のB2は、アリールモノカルボン酸残基又は脂肪族モノカルボン酸残基である。ここで、「カルボン酸残基」とは、カルボキシ基中の-OH以外の基を示す。前記アリールモノカルボン酸残基としては、炭素原子数6～12のアリールモノカルボン酸残基であることが、原料入手容易性とエステル化反応の容易性、並びに後述するセルロースエステル樹脂と混合した際に、耐透湿性と弾性率の向上のバランスがとりやすい観点から好ましく、例えば、安息香酸、ジメチル安息香酸、トリメチル安息香酸、テトラメチル安息香酸、エチル安息香酸、プロピル安息香酸、ブチル安息香酸、クミン酸、パラターシャリブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、エトキシ安息香酸、プロポキシ安息香酸、アニス酸、ナフトエ酸等が挙げられ、単独でも2種以上を併有していてもよい。特に、本発明の効果をより発現しやすい観点より、安息香酸、パラトルイル酸、ジメチル安息香酸の残基であることが好ましく、安息香酸の残基であることがより好ましい。尚ここで炭素原子数はカルボキシ基中の炭素原子は含まないものとする。また、置換基を有していてもよい、芳香族性を有するニコチン酸、フロ酸等の残基であってもよい。

[0039] 前記脂肪族モノカルボン酸残基としては、炭素原子数1～8の脂肪族モノカルボン酸残基であることが原料入手容易性とエステル化反応の容易性、並びに後述するセルロースエステル樹脂と混合した際に、耐透湿性と弾性率の向上のバランスがとりやすい観点から好ましく、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、オクチル酸等の残基が挙げられ、

単独でも2種以上を併有していてもよく、特に酢酸の残基であることが好ましい。尚ここで炭素原子数はカルボキシ基中の炭素原子は含まないものとする。

[0040] 前記一般式(1)中のGはアルキレングリコール残基、オキシアルキレングリコール残基又はアリールグリコール残基である。グリコール残基とは、水酸基から水素原子を除去した後の基を示す。

[0041] 前記アルキレングリコール残基としては、炭素原子数2～12のアルキレングリコール残基であることが、本発明の効果をより発現しやすい観点から好ましく、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール(ネオペンチルグリコール)、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール(3,3-ジメチロールペンタン)、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール(3,3-ジメチロールヘプタン)、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール等の残基が挙げられ、単独でも2種以上を併有していても良い。これらの中でも、フィルムの強度を向上させる観点から、1,2-プロピレングリコール、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、1,5-ペンタンジオールの残基であることが好ましい。

[0042] 前記オキシアルキレングリコール残基としては、炭素原子数4～12のオキシアルキレングリコール残基であることが、本発明の効果をより発現しやすい観点から好ましく、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピ

レングリコール等の残基が挙げられ、単独でも、2種以上を併有していても良い。

[0043] 前記アリールグリコール残基としては、炭素数6～18のアリールグリコール残基であることが、本発明の効果をより発現しやすい観点から好ましく、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、ビスフェノールF、ビスフェノールFのアルキレンオキシド付加物、ビフェノール、ビフェノールのアルキレンオキシド付加物等の残基が挙げられ、単独でも、2種以上を併有していても良い。

[0044] 本発明の効果がより一層発現される観点から、一般式(2)において、B2が安息香酸、酢酸の残基、Gが1,2-プロピレングリコール、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、1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールの残基であることが好ましい。

[0045] 前記ジエステル化合物(11)は、合成したものであっても、市販されているものであってもよく、合成する際には、前述のエステル化反応と同様の手法を用いて製造し、前記一般式(1)における $n=0$ の成分を蒸留やカラム等の操作を用いて単離する方法等、公知の手法にて得ることができ、その方法として限定されるものではない。また、 $n=0$ 成分以外の副成分が含まれていてもよく、エステル樹脂(1)と均一に混合したあとの混合物において、本発明で規定する条件を満たすことができるものであれば、ジエステル化合物(11)として、異なる原料からなる複数のものを使用してもよい。

[0046] このような方法等で得られる本発明のエステル樹脂は、これを光学材料用樹脂に配合することにより、得られるフィルムの耐透湿性、弾性率、光学特性のバランスに優れたものとすることができ、いわゆる反可塑化剤として用いることができるものであり、特に光学フィルムとして好適に用いることができる。

[0047] 前記光学材料用樹脂としては、透明性の高いものであって、且つフィルム

状に加工できるものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、（メタ）アクリル樹脂、環状オレフィン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、セルロースエステル樹脂等が挙げられる。特に本発明の効果がより一層奏される観点から、セルロースエステル樹脂を用いることが好ましい。

[0048] 光学材料用樹脂に対する本発明のエステル樹脂の配合量は、目的とする性能（耐透湿性、弾性率等）に応じて決定すればよく、例えば、光学材料用樹脂100質量部に対して0.1～50質量部の範囲であり、1～30質量部の範囲であることが好ましく、特に5～20質量部の範囲であることがより好ましい。

[0049] 前記セルロースエステル樹脂としては、例えば、綿花リンター、木材パルプ、ケナフ等から得られるセルロースの有する水酸基の一部又は全部がエステル化されたものなどが例示でき、それらの中でも、綿花リンターから得られるセルロースをエステル化して得られるセルロースエステル樹脂を使用して得られるフィルムは、後述するフィルムの製造装置を構成する金属支持体から剥離しやすく、フィルムの生産効率をより向上できるため、好ましい。

[0050] 前記セルロースエステル樹脂としては、例えば、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、硝酸セルロース等が挙げられ、偏光板用保護フィルムとして使用する場合には、セルロースアセテートを用いることが、機械的物性及び透明性に優れたフィルムを得ることができるので、好ましい。これらセルロースエステル樹脂は、単独でも2種以上を併用してもよい。

[0051] 前記セルロースアセテートとしては、重合度が250～400の範囲であることが好ましく、且つ、酢化度が54.0～62.5質量%の範囲であることが好ましく、58.0～62.5質量%の範囲であることがより好ましい。前記セルロースアセテートの重合度と酢化度がかかる範囲であれば、優れた機械的物性を有するフィルムを得ることができる。本発明では、所謂セルローストリアセテートを使用することがより好ましい。尚、本発明でいう

酢化度とは、セルロースアセテートの全量に対する、該セルロースアセテートをケン化することによって生成する酢酸の質量割合である。

[0052] 前記セルロースアセテートの数平均分子量は、70,000～300,000の範囲であることが好ましく、80,000～200,000の範囲であることがより好ましい。前記セルロースアセテートの数平均分子量がこの範囲であると、優れた機械的物性を有するフィルムを容易に得ることができる。

[0053] 本発明における光学フィルムは、本発明のエステル樹脂とセルロースエステル樹脂を含むセルロースエステル樹脂組成物を用いるものであり、必要に応じてその他の各種添加剤等を含有してなる樹脂組成物を用いてもよい。

[0054] 本発明の光学フィルムを得るには、例えば、押し出し成形、キャスト成形等の手法が用いられる。具体的には、例えば、Tダイ、円形ダイ等が装着された押出機等を用いて、未延伸状態の光学フィルムを押し出し成形することができる。押し出し成形により本発明の光学フィルムを得る場合は、事前に前記エステル樹脂、セルロースエステル樹脂、その他添加剤等を溶融混練して得られる樹脂組成物を用いることもできれば、押し出し成形時に溶融混練し、そのまま押し出し成形することもできる。

[0055] 前記添加剤としては、例えば、本発明のエステル樹脂以外のその他の改質剤、熱可塑性樹脂、紫外線吸収剤、マット剤、劣化防止剤（例えば、酸化防止剤、過酸化水素分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤等）、染料などが挙げられる。

[0056] 前記その他の改質剤としては、本発明で規定するエステル樹脂以外のエステル樹脂や、トリフェニルホスフェート（TPP）、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等のリン酸エステル、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート等のフタル酸エステル、エチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリメチロールプロパントリベンゾエート、ペンタエリスリトールテトラアセテート、アセチルクエン酸トリブチ

ル等を、本発明の効果を損なわない範囲で 사용할 ことができる。

[0057] 前記熱可塑性樹脂としては、特に限定しないが、例えば、本発明のエステル樹脂以外のポリエステル樹脂、ポリエステルエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、トルエンスルホンアミド樹脂等が挙げられる。

[0058] 前記紫外線吸収剤としては、特に限定しないが、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、ベンゾフェノン化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等が挙げられる。前記紫外線吸収剤は、前記セルロースエステル樹脂 100 質量部に対して、0.01～2 質量部の範囲で用いることが好ましい。

[0059] 前記マツト剤としては、例えば、酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、リン酸カルシウム、カオリン、タルク等が挙げられる。前記マツト剤は、前記セルロースエステル樹脂 100 質量部に対して、0.1～0.3 質量部の範囲で用いることが好ましい。

[0060] 前記染料としては、本発明の目的を阻害しない範囲であれば、種類や配合量など特に限定しない。

[0061] また、前記光学フィルムは、前記成形方法の他に、例えば、前記セルロースエステル樹脂組成物を有機溶剤中に溶解して得られる樹脂溶液を、金属支持体上に流延させ、次いで、前記有機溶剤を留去し乾燥させる、いわゆる溶液流延法（ソルベントキャスト法）で成形することによって得ることもできる。

[0062] 前記溶液流延法によれば、成形途中でのフィルム中における前記セルロースエステル樹脂の配向を抑制することができるため、得られるフィルムは実質的に光学等方性を示すことができる。前記光学等方性を示すフィルムは、例えば液晶ディスプレイなどの光学材料に使用することができ、中でも偏光板用保護フィルムに有用である。また、前記方法によって得られたフィルムは、その表面に凹凸が形成されにくく、表面平滑性にも優れる。

- [0063] 前記溶液流延法は、一般に、前記セルロースエステル樹脂組成物を有機溶剤中に溶解させ、得られた樹脂溶液を金属支持体上に流延させる第1工程と、流延させた前記樹脂溶液中に含まれる有機溶剤を留去し乾燥させてフィルムを形成する第2工程、それに続く、金属支持体上に形成されたフィルムを金属支持体から剥離し加熱乾燥させる第3工程からなる。
- [0064] 前記第1工程で使用する金属支持体としては、無端ベルト状又はドラム状の金属製のものなどを例示でき、例えば、ステンレス製でその表面が鏡面仕上げの施されたものを使用することができる。
- [0065] 前記金属支持体上に樹脂溶液を流延させる際には、得られるフィルムに異物が混入することを防止するために、フィルターで濾過した樹脂溶液を使用することが好ましい。
- [0066] 前記第2工程の乾燥方法としては、特に限定しないが、例えば30～50℃の温度範囲の風を前記金属支持体の上面及び／又は下面に当てることで、流延した前記樹脂溶液中に含まれる有機溶剤の50～80質量%を蒸発させ、前記金属支持体上にフィルムを形成させる方法が挙げられる。
- [0067] 次いで、前記第3工程は、前記第2工程で形成されたフィルムを金属支持体上から剥離し、前記第2工程よりも高い温度条件下で加熱乾燥させる工程である。前記加熱乾燥方法としては、例えば100～160℃の温度条件にて段階的に温度を上昇させる方法が、良好な寸法安定性を得ることができるため、好ましい。前記温度条件にて加熱乾燥することにより、前記第2工程後のフィルム中に残存する有機溶剤をほぼ完全に除去することができる。
- [0068] 尚、前記第1工程～第3工程で、有機溶媒は回収し再使用することも可能である。
- [0069] 前記樹脂組成物を有機溶剤に混合させ溶解する際に使用できる有機溶剤としては、それらを溶解可能なものであれば特に限定しないが、例えばセルロースエステルとしてセルロースアセテートを使用する場合は、良溶媒として、例えばメチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物やジオキソラン類を使用することが好ましい。

- [0070] また、前記良溶媒と共に、例えばメタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、シクロヘキサン、シクロヘキサノン等の貧溶媒を併用することが、フィルムの生産効率を向上させるうえで好ましい。
- [0071] 前記良溶媒と貧溶媒との混合割合は、良溶媒／貧溶媒＝75／25～95／5質量比の範囲であることが好ましい。
- [0072] 前記樹脂溶液中のセルロースエステル樹脂の濃度は、10～50質量％が好ましく、15～35質量％がより好ましい。
- [0073] 本発明においては、例えば、前記の方法で得られる未延伸状態の光学フィルムを必要に応じて、機械的流れ方向に縦一軸延伸、機械的流れ方向に直行する方向に横一軸延伸することで延伸された光学フィルムを得ることができる。また、ロール延伸とテンター延伸の逐次2軸延伸法、テンター延伸による同時2軸延伸法、チューブラー延伸による2軸延伸法等によって延伸することにより2軸延伸された延伸フィルムを得ることができる。延伸倍率は少なくともどちらか一方に0.1％以上1000％以下であることが好ましく、0.2％以上600％以下であることがさらに好ましく、0.3％以上300％以下であることがとりわけ好ましい。この範囲に設計することにより、複屈折、耐熱性、強度の観点で好ましい延伸された光学フィルムが得られる。
- [0074] 本発明の光学フィルムは、耐透湿性、透明性に優れ、且つ弾性率に優れていることから、例えば、液晶表示装置の光学フィルムに使用できる。前記液晶表示装置の光学フィルムとしては、例えば、偏光板用保護フィルム、位相差フィルム、反射フィルム、視野角向上フィルム、防眩フィルム、無反射フィルム、帯電防止フィルム、カラーフィルター等が挙げられ、それらの中でも、偏光板用保護フィルムとして好ましく使用する事ができる。
- [0075] 前記光学フィルムの膜厚は、20～120 μm の範囲であることが好ましく、25～100 μm の範囲であることがより好ましく、25～80 μm の範囲であることが特に好ましい。前記光学フィルムを偏光板用保護フィルムとして用いる場合には、膜厚が25～80 μm の範囲であれば、液晶表示装

置の薄型化を図る際に好適であり、且つ十分なフィルム強度、R t h 安定性、耐透湿性などの優れた性能を維持することができる。

[0076] 本発明の光学フィルムは、弾性率がエステル樹脂を配合しない場合よりも高くなることを特徴とする。一般的にセルロースエステル樹脂に対してはその加工性を高めることを目的として配合されるポリエステル樹脂は「可塑剤」と称されることもあるが、本発明のエステル樹脂は可塑化効果よりも光学材料用樹脂に強度を向上させることができる観点から、反可塑化剤として使用するものである点において、従来とは異なる性能を有するものである。

[0077] また、前記偏光板用保護フィルムは、高温多湿下でのブリードを生ずることなく、所望のR t hに調整することも可能であることから、用途に応じて様々な液晶表示方式に広範囲に使用することができる。

[0078] 前記液晶表示方式としては、例えばIPS（インープラン スイッチング：In-Plane Switching）、TN（ツイステッド ネマチック：Twisted Nematic）、VA（バーティカリー アラインド：Vertically Aligned）、OCB（オプティカリー コンペンセートリー ベンド：Optically Compensatory Bend）等が例示できる。

[0079] 本発明に係る光学フィルムは、光学材料として、液晶表示装置、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ、リアプロジェクションテレビ等のディスプレイに用いられる偏光板保護フィルム、1／4波長板、1／2波長板、視野角制御フィルム、液晶光学補償フィルム等の位相差フィルム、ディスプレイ前面板等に好適に用いることができる。また、本発明の樹脂組成物は、その他にも、光通信システム、光交換システム、光計測システムの分野において、導波路、レンズ、光ファイバー、光ファイバーの基材、被覆材料、LEDのレンズ、レンズカバーなどにも用いることができる。

実施例

[0080] 以下、本発明を実施例に基づき更に具体的に説明する。例中の部及び％は

断りがない限り質量基準である。

[0081] 実施例 1

2 リットル 3 つ口フラスコに、グリコール成分として 1, 2-プロピレングリコール（以下「PG」と略す）412 g、ジカルボン酸成分としてイソフタル酸（以下「IPA」と略す）374 g、モノカルボン酸成分として安息香酸（以下「BzA」と略す）611 g 及び触媒であるテトライソプロピルチタネート（以下「TIP T」と略す）0.08 g を仕込み、窒素導入管より窒素気流下、段階的に 230℃ まで昇温した。230℃ で 8 時間縮合反応させ、酸価が 1.0 以下になったことを確認した。減圧下、195℃ にて過剰のグリコールを除去することで本発明のエステル樹脂（1）を得た。得られたエステル樹脂（1）は、常温で淡黄色液体であり、酸価が 0.12、水酸基価 10.0 であり、重量平均分子量は 590 であった。GPC 測定における $n=0$ 成分は、29 面積%、 $(n \geq 3) / (n=0)$ は 1.0 であった。

[0082] 実施例 2

グリコール成分として PG 412 g、ジカルボン酸成分として IPA 280 g、アジピン酸（以下「AA」と略す）82 g、モノカルボン酸成分として BzA 611 g 及び TIP T 0.08 g を用いて実施例 1 と同様にして合成することでエステル樹脂（2）を得た。得られたエステル樹脂（2）は、常温で淡黄色液体であり、酸価が 0.07、水酸基価 0.0 であり、重量平均分子量は 780 であった。GPC 測定における $n=0$ 成分は、24 面積%、 $(n \geq 3) / (n=0)$ は 1.1 であった。

[0083] 実施例 3

グリコール成分として PG 412 g、ジカルボン酸成分として IPA 187 g、AA 164 g、モノカルボン酸成分として BzA 611 g 及び TIP T 0.08 g を用いて実施例 1 と同様にして合成することでエステル樹脂（3）を得た。得られたエステル樹脂（3）は、常温で淡黄色液体であり、酸価が 0.05、水酸基価 1.1 であり、重量平均分子量は 670 であった。

GPC測定における $n=0$ 成分は、25面積%、 $(n \geq 3) / (n=0)$ は1.1であった。

[0084] 実施例4

グリコール成分としてPG412g、ジカルボン酸成分としてIPA94g、AA245g、モノカルボン酸成分としてBzA611g及びTIPTO.08gを用いて実施例1と同様にして合成することでエステル樹脂(4)を得た。得られたエステル樹脂(4)は、常温で淡黄色液体であり、酸価が0.08、水酸基価5.4であり、重量平均分子量は620であった。GPC測定における $n=0$ 成分は、31面積%、 $(n \geq 3) / (n=0)$ は0.7であった。

[0085] 実施例5

グリコール成分として1,3-プロパンジオール(以下「13PD」と略す)412g、ジカルボン酸成分としてIPA280g、AA82g、モノカルボン酸成分としてBzA611g及びTIPTO.08gを用いて実施例1と同様にして合成することでエステル樹脂(5)を得た。得られたエステル樹脂(5)は、常温で淡黄色液体であり、酸価が0.11、水酸基価8.9であり、重量平均分子量は640であった。GPC測定における $n=0$ 成分は、29面積%、 $(n \geq 3) / (n=0)$ は0.8であった。

[0086] 実施例6

グリコール成分として2-メチル-1,3-プロパンジオール(以下「2MPD」と略す)488g、ジカルボン酸成分としてIPA280g、AA82g、モノカルボン酸成分としてBzA611g及びTIPTO.08gを用いて実施例1と同様にして合成することでエステル樹脂用(6)を得た。得られたエステル樹脂(6)は、常温で淡黄色液体であり、酸価が0.11、水酸基価12.6であり、重量平均分子量は560であった。GPC測定における $n=0$ 成分は、40面積%、 $(n \geq 3) / (n=0)$ は0.4であった。

[0087] 比較例1

2リットル3つ口フラスコに、グリコール成分としてPG437g、ジカルボン酸成分としてフタル酸（以下「PA」と略す）180g、AA178g、モノカルボン酸成分としてBzA659g及びTIPTO.09gを仕込み、窒素導入管より窒素気流下、段階的に220℃まで昇温した。220℃で13時間縮合反応させ、酸価が1.0以下になったことを確認した。減圧下、195℃にて過剰のグリコールを除去することで比較対照用のエステル樹脂（1'）を得た。得られたエステル樹脂（1'）は、常温で淡黄色液体であり、酸価が0.09、水酸基価1.2であり、重量平均分子量は640であった。

[0088] 比較例2

グリコール成分としてPG313g、AA262g、BzA436g及びTIPTO.10gを用いて比較例1と同様にして合成することで比較対象用ポリエステル樹脂（2'）を得た。得られた比較対象用ポリエステル樹脂（2'）は、常温で淡黄色液体であり、酸価は0.50、水酸基価12.6で、重量平均分子量は610であった。

[0089] 比較例3

グリコール成分としてPG460g、テレフタル酸ジメチル466g、BzA586g及びTIPTO.09gを用いて比較例1と同様にして合成することで比較対象用ポリエステル樹脂（3'）を得た。得られた比較対象用ポリエステル樹脂（3'）は、常温で淡黄色粘調液体であり、酸価は0.24、水酸基価5.4で、重量平均分子量は650であった。

[0090] 実施例7～12、比較例4～7

＜セルロースエステル光学フィルムの調整＞

トリアセチルセルロース樹脂（株式会社ダイセル製「LT-35」）100部、エステル樹脂（1）～（6）、エステル樹脂（1'）～（3'）10部を、メチレンクロライド810部及びメタノール90部からなる混合溶剤に加えて溶解し、セルロースエステル樹脂組成物であるドープ液を調製した。比較例7はエステル樹脂を配合せず、トリアセチルセルロース樹脂のみを

混合溶剤に溶解させて、ドープ液とした。これらのドープ液をガラス板上に厚さ 0.8 mm または 0.5 mm となるように流延し、室温で 16 時間乾燥させた後、50℃で 30 分、さらに 120℃で 30 分乾燥させることで、本発明の光学フィルム（60 μm または 40 μm）を得た。得られたフィルムについて、下記に従い物性を測定し、その結果を表 1 に示した。

[0091] <光学フィルムの弾性率測定>

装置：（株）島津製作所製オートグラフ A G - I S

試験片：150 mm × 10 mm，厚み 40 μm の短冊形

チャック間：100 mm

試験速度：10 mm / min

弾性率が大きい程、硬いフィルムであることを表す。

[0092] <光学フィルムの位相差 R t h 測定>

光学フィルムを 23℃で相対湿度が 55% の環境下、複屈折測定装置（K O B R A - W R，王子計測器(株)製）を用いて波長 590 nm における R t h 値を測定した。

[0093] <光学フィルムの透湿度測定>

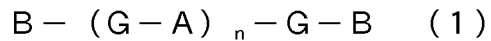
J I S Z 0208 に記載の方法に従い、測定した。測定条件は、温度 40℃、相対湿度 90% で行なった。得られる値が小さい程、耐透湿性に優れることを表す。

[0094] [表1]

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
エステル樹脂	1	2	3	4	5	6	1'	2'	3'	なし
弾性率 (GPa)	4.95	4.77	4.69	4.57	4.67	4.58	4.35	4.14	4.59	4.16
弾性率向上率(%)	19	15	13	10	12	10	5	-1	10	0
Rth (nm)	29	24	23	18	41	43	21	14	69	28
透湿度 (g/m ² /24h)	550	540	555	555	540	540	540	555	550	980

請求の範囲

【請求項1】 下記一般式（1）



〔式（1）中、Bはモノカルボン酸残基であり、Gはアルキレングリコール残基、オキシアルキレングリコール残基又はアリールグリコール残基であり、Aはジカルボン残基であって、Aの合計モル数の20モル%以上がイソフタル酸残基であり、nは繰り返し数であり、繰り返しごとにG、Aは同一でも異なってもよく、また複数あるB、Gは同一でも異なってもよい。〕

で表されることを特徴とするエステル樹脂。

【請求項2】 GPC測定における面積比率で前記一般式（1）中の $n=0$ 成分が10～50%であり、且つnが3以上の成分の面積%と $n=0$ 成分の面積%との比（ $n \geq 3$ ）／（ $n=0$ ）が3以下である請求項1記載のエステル樹脂。

【請求項3】 前記一般式（1）中のBが、炭素原子数6～12のアリールモノカルボン酸残基又は炭素原子数1～8の脂肪族モノカルボン酸残基であり、Gが炭素原子数2～12のアルキレングリコール残基、炭素原子数4～12のオキシアルキレングリコール残基又は炭素数6～18のアリールグリコール残基であり、nの平均値が0.2～3である請求項1又は2記載のエステル樹脂。

【請求項4】 前記エステル樹脂の重量平均分子量が350～1200の範囲である請求項1～3の何れか1項記載のエステル樹脂。

【請求項5】 前記一般式（1）中のBが酢酸、安息香酸、パラトルイル酸及びジメチル安息香酸からなる群から選ばれる1種以上の残基であり、Gがエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール及び2-メチルペンチルグリコールからなる群から選ばれる1種以上の残基であり、Aがコハク酸、アジピン酸、ジカルボキシシクロヘキサン、フタル酸、テレフタル

酸及びイソフタル酸からなる群から選ばれる１種以上の残基であって、且つＡの合計モル数の２０モル％以上がイソフタル酸である請求項１～４の何れか１項記載のエステル樹脂。

[請求項６] 前記一般式（１）中のＡの合計モル数の２５～１００モル％がイソフタル酸である請求項１～５の何れか１項記載のエステル樹脂。

[請求項７] 光学材料用樹脂の反可塑化剤である請求項１～６のいずれか１記載のエステル樹脂。

[請求項８] 請求項１～６の何れか１項記載のエステル樹脂とセルロースエステル樹脂とを含有することを特徴とするセルロースエステル樹脂組成物。

[請求項９] 請求項８記載のセルロースエステル樹脂組成物を含有することを特徴とする光学フィルム。

[請求項１０] 偏光板保護用である請求項９記載の光学フィルム。

[請求項１１] 請求項９又は１０の光学フィルムを有することを特徴とする液晶表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/015023

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C07C69/78 (2006.01) i, C07C69/80 (2006.01) i, C08K5/101 (2006.01) i,
C08L1/10 (2006.01) i, G02B5/30 (2006.01) i, G02F1/1335 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C07C69/78, C07C69/80, C08K5/101, C08L1/10, G02B5/30, G02F1/1335

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u>	JP 2008-069225 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) 27 March 2008, claims, paragraph [0084], examples 1-5 (Family: none)	1, 5, 8-11 <u>8-11</u>
X <u>Y</u>	JP 2014-149325 A (KONICA MINOLTA, INC.) 21 August 2014, claims, examples, tables 3-5 (Family: none)	1, 5, 8-11 <u>2, 3, 5, 6, 8-11</u>
X <u>Y</u>	WO 2015/046360 A1 (DIC CORP.) 02 April 2015, claims, table 1 & US 2016/0223714 A1, claims, table 1 & CN 105593299 A	1, 8-11 <u>8-11</u>



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24.05.2018

Date of mailing of the international search report
05.06.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/015023

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u>	WO 2006/121026 A1 (KONICA MINOLTA OPTO, INC.) 16 November 2006, claims, paragraphs [0037]-[0039], examples, tables 1-3 & US 2006/0257591 A1, claims, paragraphs [0040], [0041], examples, tables 1-3 & JP 2013-032529 A	1, 3, 4, 8-11 <u>2, 3, 5, 6, 8-11</u>
X <u>Y</u>	JP 2011-246538 A (KONICA MINOLTA OPTO, INC.) 08 December 2011, claims, paragraph [0109], examples, tables 1-3 (Family: none)	1, 3, 4, 8-11 <u>2, 3, 5, 6, 8-11</u>
X <u>Y</u>	宮川あずさ, 低分子逆可塑化剤を用いた非晶性高分子の改質, 北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科博士論文, March 2016, in particular, pp. 14-15, pp. 43-50 (MIYAGAWA, Azusa. Modification of amorphous polymers by the addition of antiplasticizers. Japan Advanced Institute of Science and Technology, JAIST Repository)	1, 3-7 <u>8-11</u>
A	WO 2016/158790 A1 (ADEKA CORP.) 06 October 2016, claims, paragraph [0024], table 1 & CN 107428923 A & KR 10-2017-0133436 A & TW 201700571 A	1-11
A	JP 2016-204495 A (DIC CORP.) 08 December 2016, claims (Family: none)	1-11
P, A	JP 2018-048250 A (DIC CORP.) 29 March 2018, claims, examples (Family: none)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/015023

In general formula (1), the structures B and G are only indicated as a carboxylic acid residue, an alkylene glycol residue, an oxyalkylene glycol residue, or an aryl glycol residue, and therefore the ester resin of claim 1 would include a wide variety of substances. Of the claimed structures, only a small number of combinations are disclosed in the sense of PCT Article 5. Configurations with a very large number n of repetitions are also not disclosed, and therefore there is not adequate support in the sense of PCT Article 6.

Accordingly, no search was conducted for the entirety of the inventions in claims 1-11. The search conducted was centered on what is disclosed in and supported by the description, namely, ester compounds in which the structure B is benzoic acid and the number n of repetitions is relatively low, or a mixture thereof.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C69/78(2006.01)i, C07C69/80(2006.01)i, C08K5/101(2006.01)i, C08L1/10(2006.01)i,
G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C69/78, C07C69/80, C08K5/101, C08L1/10, G02B5/30, G02F1/1335

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y —	JP 2008-069225 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2008.03.27, 特許請求の範囲, 段落 0084, 実施例 1-5 (ファミリーなし)	1, 5, 8-11 <u>8-11</u>
X Y —	JP 2014-149325 A (コニカミノルタ株式会社) 2014.08.21, 特許請求の範囲, 実施例, 表 3-5 (ファミリーなし)	1, 5, 8-11 <u>2, 3, 5, 6, 8-11</u>

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.05.2018

国際調査報告の発送日

05.06.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 雅雄

4H

3493

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y —	WO 2015/046360 A1 (D I C株式会社) 2015.04.02, 特許請求の範囲, 表 1 & US 2016/0223714 A1, 特許請求の範囲, 表 1 & CN 105593299 A	1, 8-11 <u>8-11</u>
X Y —	WO 2006/121026 A1 (コニカミノルタオプト株式会社) 2006.11.16, 特許請求の範囲, 段落 0037-0039, 実施例, 表 1-3 & US 2006/0257591 A1, 特許請求の範囲, 段落 0040-0041, 実施例, 表 1-3 & JP 2013-032529 A	1, 3, 4, 8-11 <u>2, 3, 5, 6, 8-11</u>
X Y —	JP 2011-246538 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2011.12.08, 特許請求の範囲, 段落 0109, 実施例, 表 1-3 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 8-11 <u>2, 3, 5, 6, 8-11</u>
X Y —	宮川あずさ, 低分子逆可塑化剤を用いた非晶性高分子の改質, 北陸 先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科博士論文, 2016.03, 特に、第 14-15 頁、第 43-50 頁	1, 3-7 <u>8-11</u>
A	WO 2016/158790 A1 (株式会社ADEKA) 2016.10.06, 特許請求の範囲, 段落 0024, 表 1 & CN 107428923 A & KR 10-2017-0133436 A & TW 201700571 A	1-11
A	JP 2016-204495 A (D I C株式会社) 2016.12.08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
P, A	JP 2018-048250 A (D I C株式会社) 2018.03.29, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-11

一般式(1)には、構造B、Gも、カルボン酸残基、アルキレングリコール残基、オキシアルキレングリコール、アリーलगリコール残基とされるのみであるため、請求項1のエステル樹脂には非常に多くのものが含まれている。一方、PCT第5条の意味において開示されているのは、クレームされた構造のうち、ごくわずかな組み合わせに過ぎないし、繰り返し数nが大きなものも開示はないから、PCT第6条の意味で十分に裏付けられていない。

よって、請求項1-11に係る発明全体についての調査は行っていない。調査は、明細書に開示され、裏付けられている部分、すなわち、構造Bが安息香酸であり、繰り返し数nが比較的小さなエステル化合物またはその混合物を中心に行った。