



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103709449 B

(45)授权公告日 2017. 11. 17

(21)申请号 201310445603.8

(22)申请日 2013.09.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103709449 A

(43)申请公布日 2014.04.09

(30)优先权数据
2012-215991 2012.09.28 JP

(73)专利权人 富士胶片株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 稻田宽 桑山靖和 野吕正树
深川伸隆

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
代理人 周欣 陈建全

(51)Int.Cl.

C08L 1/12(2006.01)

C08K 5/20(2006.01)

G02B 5/30(2006.01)

G02F 1/1335(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开2000-127620 A,2000.05.09,说明书第10-11段.

US 2824016 ,1958.02.18,全文.

CN 1867620 A,2006.11.22,全文.

CN 101080454 A,2007.11.28,全文.

审查员 苏晓樱

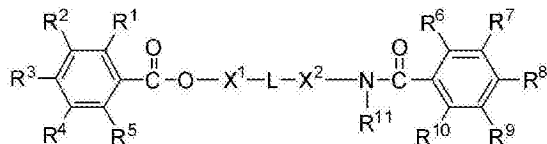
权利要求书4页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称

纤维素酯薄膜、偏振片及液晶显示装置

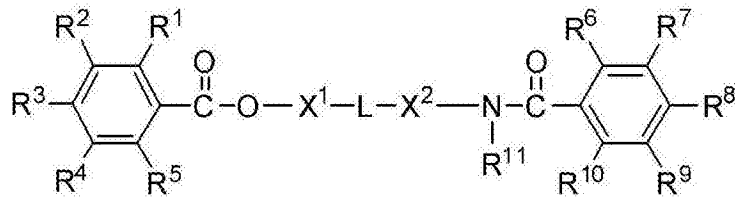
(57)摘要

本发明提供硬度高、且光耐久性优异的纤维素酯薄膜。一种纤维素酯薄膜,其含有下述通式(I)所示的化合物。通式(I)中,R¹、R²、R⁴~R⁷及R⁹~R¹¹分别表示氢原子或取代基,R³、R⁸表示氢原子或非共轭取代基,X¹及X²分别为单键或脂肪族连接基团,L表示单键、-N(R¹²)-或-C(R¹³)(R¹⁴)-,R¹²~R¹⁴分别表示氢原子或取代基。



1. 一种纤维素酯薄膜,其含有下述通式(I)所示的化合物,

通式(I)



通式(I)中, R^1 、 R^2 、 $R^4 \sim R^7$ 及 $R^9 \sim R^{11}$ 分别表示氢原子或取代基, R^3 及 R^8 分别表示氢原子或非共轭取代基, X^1 及 X^2 分别为单键或脂肪族连接基团,L表示单键、 $-N(R^{12})-$ 或 $-C(R^{13})(R^{14})-$, $R^{12} \sim R^{14}$ 分别表示氢原子或取代基。

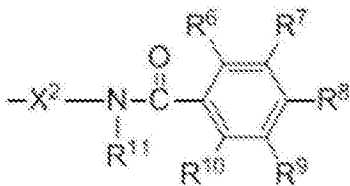
2. 根据权利要求1所述的纤维素酯薄膜,其中, R^8 选自氢原子、卤素原子、烷基及烷氧基。

3. 根据权利要求1或2所述的纤维素酯薄膜,其中, $R^1 \sim R^7$ 、 R^9 及 R^{10} 分别为氢原子或非共轭取代基。

4. 根据权利要求1或2所述的纤维素酯薄膜,其中, X^1 及 X^2 分别为单键或碳原子数为1~3的脂肪族连接基团。

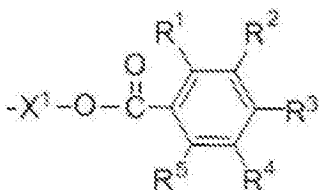
5. 根据权利要求1或2所述的纤维素酯薄膜,其中, R^{12} 选自氢原子、醇基、烷基及下述通式(IV)所示的基团, R^{13} 及 R^{14} 选自氢原子、醇基、烷基、羟基、下述通式(II)所示的基团、及下述通式(III)所示的基团,

通式(II)



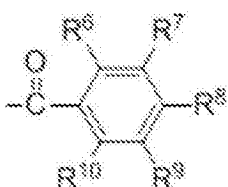
通式(II)中, R^6 、 R^7 及 $R^9 \sim R^{11}$ 分别表示氢原子或取代基, R^8 表示氢原子或非共轭取代基, X^2 表示单键或脂肪族连接基团,

通式(III)



通式(III)中, R^1 、 R^2 、 R^4 及 R^5 分别表示氢原子或取代基, R^3 表示氢原子或非共轭取代基, X^1 表示单键或脂肪族连接基团,

通式(IV)



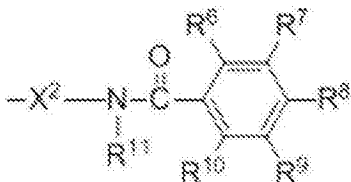
通式(IV)中, R^6 、 R^7 、 R^9 及 R^{10} 分别表示氢原子或取代基, R^8 表示氢原子或非共轭取代基。

6. 根据权利要求1或2所述的纤维素酯薄膜,其中, R^{11} 选自氢原子、醇基、烷基。

7. 根据权利要求1或2所述的纤维素酯薄膜, 其中, $R^1 \sim R^7$ 、 R^9 及 R^{10} 分别为氢原子或非共轭取代基, X^1 及 X^2 分别为单键或碳原子数为1~3的脂肪族连接基团。

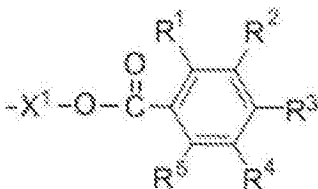
8. 根据权利要求1或2所述的纤维素酯薄膜, 其中, $R^1 \sim R^7$ 、 R^9 及 R^{10} 分别为氢原子或非共轭取代基, R^{12} 选自氢原子、醇基、烷基及下述通式(IV)所示的基团, R^{13} 及 R^{14} 选自氢原子、醇基、烷基、羟基、下述通式(II)所示的基团、及下述通式(III)所示的基团,

通式(II)



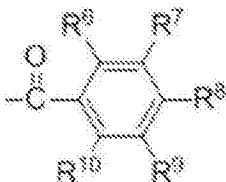
通式(II)中, R^6 、 R^7 及 $R^9 \sim R^{11}$ 分别表示氢原子或取代基, R^8 表示氢原子或非共轭取代基, X^2 表示单键或脂肪族连接基团,

通式(III)



通式(III)中, R^1 、 R^2 、 R^4 及 R^5 分别表示氢原子或取代基, R^3 表示氢原子或非共轭取代基, X^1 表示单键或脂肪族连接基团,

通式(IV)

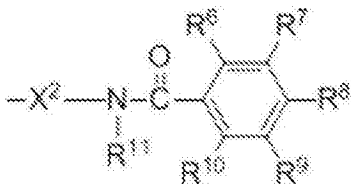


通式(IV)中, R^6 、 R^7 、 R^9 及 R^{10} 分别表示氢原子或取代基, R^8 表示氢原子或非共轭取代基。

9. 根据权利要求1或2所述的纤维素酯薄膜, 其中, $R^1 \sim R^7$ 、 R^9 及 R^{10} 分别为氢原子或非共轭取代基, R^{11} 选自氢原子、醇基、烷基。

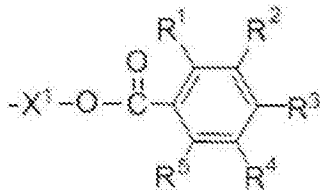
10. 根据权利要求1或2所述的纤维素酯薄膜, 其中, $R^1 \sim R^7$ 、 R^9 及 R^{10} 分别为氢原子或非共轭取代基, X^1 及 X^2 分别为单键或碳原子数为1~3的脂肪族连接基团, R^{12} 选自氢原子、醇基、烷基及下述通式(IV)所示的基团, R^{13} 及 R^{14} 选自氢原子、醇基、烷基、羟基、下述通式(II)所示的基团、及下述通式(III)所示的基团,

通式(II)



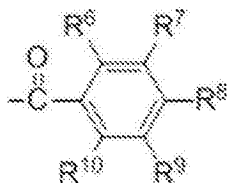
通式(II)中, R^6 、 R^7 及 $R^9 \sim R^{11}$ 分别表示氢原子或取代基, R^8 表示氢原子或非共轭取代基, X^2 表示单键或脂肪族连接基团,

通式 (III)



通式 (III) 中, R^1 、 R^2 、 R^4 及 R^5 分别表示氢原子或取代基, R^3 表示氢原子或非共轭取代基, X^1 表示单键或脂肪族连接基团,

通式 (IV)

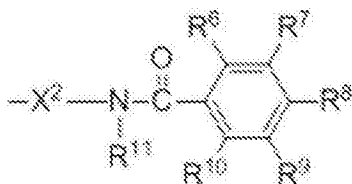


通式 (IV) 中, R^6 、 R^7 、 R^9 及 R^{10} 分别表示氢原子或取代基, R^8 表示氢原子或非共轭取代基。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维素酯薄膜, 其中, $R^1 \sim R^7$ 、 R^9 及 R^{10} 分别为氢原子或非共轭取代基, X^1 及 X^2 分别为单键或碳原子数为 1~3 的脂肪族连接基团, R^{11} 选自氢原子、醇基、烷基。

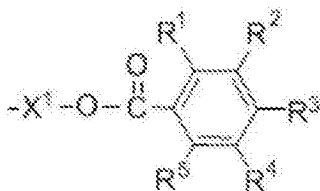
12. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维素酯薄膜, 其中, $R^1 \sim R^7$ 、 R^9 及 R^{10} 分别为氢原子或非共轭取代基, X^1 及 X^2 分别为单键或碳原子数为 1~3 的脂肪族连接基团, R^{11} 选自氢原子、醇基、烷基, R^{12} 选自氢原子、醇基、烷基及下述通式 (IV) 所示的基团, R^{13} 及 R^{14} 选自氢原子、醇基、烷基、羟基、下述通式 (II) 所示的基团、及下述通式 (III) 所示的基团,

通式 (II)



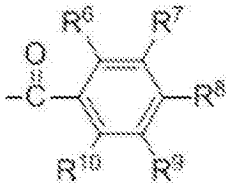
通式 (II) 中, R^6 、 R^7 及 $R^9 \sim R^{11}$ 分别表示氢原子或取代基, R^8 表示氢原子或非共轭取代基, X^2 表示单键或脂肪族连接基团,

通式 (III)



通式 (III) 中, R^1 、 R^2 、 R^4 及 R^5 分别表示氢原子或取代基, R^3 表示氢原子或非共轭取代基, X^1 表示单键或脂肪族连接基团,

通式 (IV)



通式(IV)中,R⁶、R⁷、R⁹及R¹⁰分别表示氢原子或取代基,R⁸表示氢原子或非共轭取代基。

13. 根据权利要求1或2所述的纤维素酯薄膜,其中,所述通式(I)所示的化合物的含量相对于100质量份的纤维素酯为3~15质量份。

14. 根据权利要求1或2所述的纤维素酯薄膜,其中,纤维素酯的取代基为乙酰基,全乙酰取代度为2.3~2.95。

15. 一种偏振片,其具有权利要求1~14中任1项所述的纤维素酯薄膜和起偏器。

16. 一种液晶显示装置,其具有权利要求15所述的偏振片。

17. 根据权利要求16所述的液晶显示装置,其中,所述偏振片至少设置在视觉辨认侧。

纤维素酯薄膜、偏振片及液晶显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及纤维素酯薄膜、偏振片及液晶显示装置。特别是涉及作为偏振片保护薄膜而有用的纤维素酯薄膜、以及使用了其的偏振片及具有上述偏振片的液晶显示装置。

背景技术

[0002] 近年来,以TV用途为中心,液晶显示装置的大型化和薄型化不断发展,伴随于此,作为构成部件的光学补偿薄膜(保护薄膜)也必须薄型化。一直以来,对于光学补偿薄膜,从加工性的观点出发,适当的硬度、良好的裁断性也一直受到重视,但由于薄型化,特别地要求这些性能的提高。

[0003] 为了解决上述问题,一直以来进行向纤维素酰化物薄膜中添加美国专利第2824017号、美国专利第2824016号、美国专利第2824018号、及日本特开2003-012823号公报中记载的那样的化合物作为添加剂的方法。

发明内容

[0004] 发明所要解决的问题

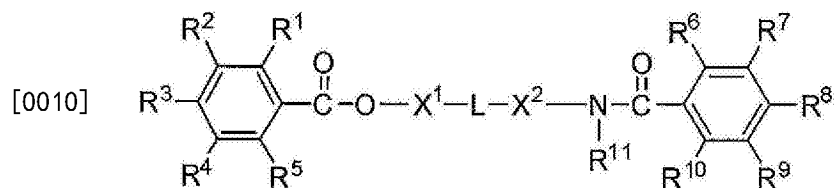
[0005] 本发明者对上述文献进行了研究,结果获知,由于美国专利第2824017号、美国专利第2824016号、美国专利第2824018号、及日本特开2003-012823号公报中记载的化合物作为所谓的增塑剂而发挥作用,所以得不到充分的硬度,进而,由于在发生分解反应的波长区域中具有吸收,所以光耐久性存在问题。这里的光耐久性,可列举出通过光照射在保护薄膜内部发生分解反应而使薄膜劣化、与起偏器的密合性降低而变得容易剥离。此外,在薄膜的情况下,为了维持与厚膜同等的硬度或裁断性,需要进一步的改良,特别是在视觉辨认者侧的偏振片表面使用的保护薄膜中,由这些性能带来的影响显著地表现。

[0006] 用于解决问题的方法

[0007] 在上述课题的基础上,本发明者进行了深入研究,结果发现,通过配合具有特定的结构的化合物,可以解决上述课题。即认为,通过使用具有酰胺键、酯键、苯基、且具有特定的骨架结构的化合物,通过这些基团与纤维素酯薄膜的局部的部位(乙酰基或羟基)形成氢键,从而纤维素酯链的运动被抑制,硬度提高。更令人吃惊地发现,所述化合物的光耐久性也提高,最终完成了本发明。具体而言,通过下述方案<1>、优选通过<2>~<10>解决了上述课题。

[0008] <1>一种纤维素酯薄膜,其中,含有下述通式(I)所示的化合物。

[0009] 通式(I)



[0011] (通式(I)中, R¹、R²、R⁴~R⁷及R⁹~R¹¹分别表示氢原子或取代基, R³及R⁸分别表示氢

原子或非共轭取代基, X^1 及 X^2 分别为单键或脂肪族连接基团, L 表示单键、 $-N(R^{12})-$ 或 $-C(R^{13})(R^{14})-$, $R^{12} \sim R^{14}$ 分别表示氢原子或取代基。)

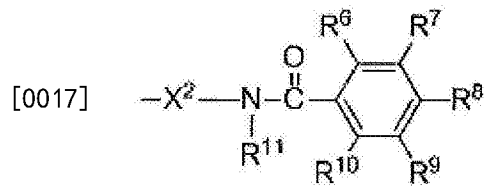
[0012] <2>根据<1>所述的纤维素酯薄膜, 其中, R^8 选自氢原子、卤素原子、烷基及烷氧基。

[0013] <3>根据<1>或<2>所述的纤维素酯薄膜, 其中, $R^1 \sim R^7$ 、 R^9 及 R^{10} 分别为氢原子或非共轭取代基。

[0014] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的纤维素酯薄膜, 其中, X^1 及 X^2 分别为单键或碳原子数为1~3的脂肪族连接基团。

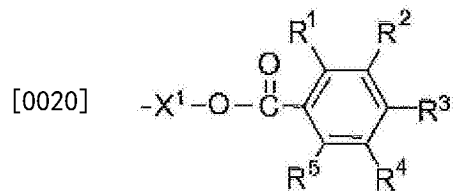
[0015] <5>根据<1>~<4>中任一项所述的纤维素酯薄膜, 其中, R^{12} 选自氢原子、醇基、烷基及下述通式(IV)所示的基团, R^{13} 及 R^{14} 选自氢原子、醇基、烷基、羟基、下述通式(II)所示的基团、及下述通式(III)所示的基团。

[0016] 通式(II)



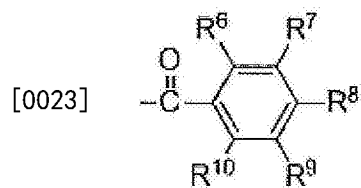
[0018] (通式(II)中, R^6 、 R^7 及 $R^9 \sim R^{11}$ 分别表示氢原子或取代基, R^8 表示氢原子或非共轭取代基, X^2 表示单键或脂肪族连接基团。)

[0019] 通式(III)



[0021] (通式(III)中, R^1 、 R^2 、 R^4 及 R^5 分别表示氢原子或取代基, R^3 表示氢原子或非共轭取代基, X^1 表示单键或脂肪族连接基团。)

[0022] 通式(IV)



[0024] (通式(IV)中, R^6 、 R^7 、 R^9 及 R^{10} 分别表示氢原子或取代基, R^8 表示氢原子或非共轭取代基。)

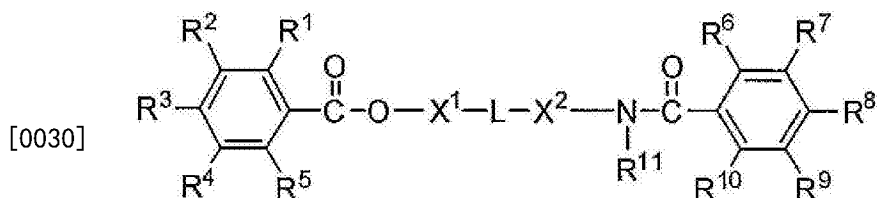
[0025] <6>根据<1>~<5>中任一项所述的纤维素酯薄膜, 其中, R^{11} 选自氢原子、醇基、烷基。

[0026] <7>一种偏振片, 其具有<1>~<6>中任一项所述的纤维素酯薄膜和起偏器。

[0027] <8>一种液晶显示装置, 其具有<7>所述的偏振片。

[0028] <9>根据<8>所述的液晶显示装置, 其中, 偏振片至少设置在视觉辨认侧。

[0029] <10>一种纤维素酯薄膜用酰胺酯系添加剂, 其中, 含有下述通式(I)所示的化合物。



通式 (I)

[0031] (通式(I)中, $R^1, R^2, R^4 \sim R^7$ 及 $R^9 \sim R^{11}$ 分别表示氢原子或取代基, R^3 及 R^8 分别表示氢原子或非共轭取代基, X^1 及 X^2 分别为单键或脂肪族连接基团, L 表示单键、 $-N(R^{12})-$ 或 $-C(R^{13})(R^{14})-$, $R^{12} \sim R^{14}$ 分别表示氢原子、或取代基。)

[0032] 发明的效果

[0033] 根据本发明, 能够提供硬度高、光耐久性优异的纤维素酯薄膜。此外, 能够提供使用了本发明的偏振片的液晶显示装置。

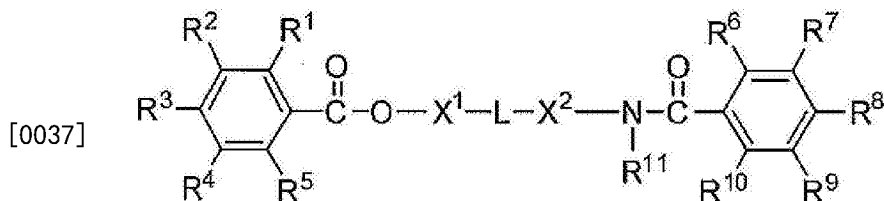
附图说明

[0034] 图1是表示本发明的偏振片与液晶显示装置的位置关系的一个例子。

具体实施方式

[0035] 以下, 对本发明的内容进行详细地说明。另外, 本申请说明书中“~”以包含其前后记载的数值作为下限值及上限值的意思使用。在本说明书中, 烷基等“基团”只要没有特别叙述, 可以具有取代基, 也可以不具有取代基。进而, 在碳原子数被限定的基团的情况下, 上述碳原子数是指包含取代基所具有的碳原子数的数目。

[0036] 本发明的纤维素酯薄膜的特征在于, 含有通式(I)所示的化合物。通过使用这样的化合物, 能够使薄膜的硬度提高, 进而能够提供光耐久性优异的薄膜。通常, 使用增塑剂等作为添加剂时, 难以兼顾适度的硬度和脆性改良(柔软性提高), 但通过通式(I)所示的化合物能够达成兼顾。



通式 (I)

[0038] (通式(I)中, $R^1, R^2, R^4 \sim R^7$ 及 $R^9 \sim R^{11}$ 分别表示氢原子或取代基, R^3 及 R^8 分别表示氢原子或非共轭取代基, X^1 及 X^2 分别为单键或脂肪族连接基团, L 表示单键、 $-N(R^{12})-$ 或 $-C(R^{13})(R^{14})-$, $R^{12} \sim R^{14}$ 分别表示氢原子或取代基。)

[0039] $R^1, R^2, R^4 \sim R^7, R^9$ 及 R^{10} 分别表示氢原子或取代基, 优选为氢原子或非共轭取代基, 更优选为氢原子、卤素原子、烷基、烷氧基, 进一步优选为氢原子、氟原子、氯原子、被氟原子和/或氯原子取代的烷基、无取代的烷基、烷氧基, 更进一步优选为氢原子、氟原子、氯原子、被氟原子和/或氯原子取代的碳原子数为1~3的烷基、无取代的碳原子数为1~5的烷基、碳原子数为1~3的烷氧基, 特别优选为氢原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基。

[0040] R^8 为氢原子或非共轭取代基。这是由于,当为共轭系取代基时,除了要求透明性的光学薄膜发生着色以外,还通过光照射在保护薄膜内部引起分解反应,在使光耐久性降低的波长区域内具有吸收带。

[0041] 因此,通式(I)所示的化合物的二氯甲烷溶液在290nm下的摩尔吸光系数优选为1500以下。

[0042] 本发明中的非共轭取代基是指不具有共轭性基团的取代基。作为共轭性基团,可列举出羰基、亚氨基、乙烯基、氰基、硝基、芳香族基团等。 R^8 优选为氢原子、卤素原子、烷基、烷氧基,更优选为氢原子、氟原子、氯原子、被氟原子和/或氯原子取代的烷基、无取代的烷基、烷氧基,更优选为氢原子、氟原子、氯原子、被氟原子和/或氯原子取代的碳原子数为1~3的烷基、无取代的碳原子数为1~5的烷基、碳原子数为1~3的烷氧基,特别优选为氢原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基。

[0043] R^{11} 表示氢原子或取代基,优选为氢原子或非共轭取代基。作为取代基的 R^{11} 更优选为氢原子、醇基、烷基,进一步优选为氢原子、碳原子数为1~3的伯醇基、碳原子数为1~5的烷基,特别优选为氢原子。

[0044] X^1 及 X^2 分别为单键或脂肪族连接基团。

[0045] 脂肪族连接基团是指必须有碳原子的非芳香族性的基团。具体而言,可例示出脂肪族烃基(例如,亚烷基、亚炔基、或亚烯基)、或由脂肪族烃基与其它基团的组合构成的基团,可例示出脂肪族烃基、或由脂肪族烃基与-O-、-C(=O)-及-S-中的至少1种的组合构成的基团。更优选为亚烷基、或由亚烷基与-O-的组合构成的基团,进一步优选为亚烷基,特别优选为无取代的亚烷基。脂肪族连接基团所具有的碳原子数优选为1~3。

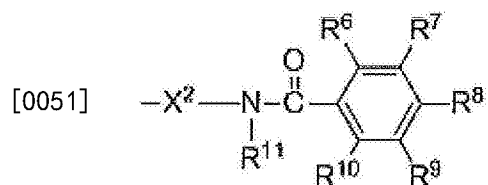
[0046] L表示单键、-N(R^{12})-或-C(R^{13})(R^{14})-, R^{12} ~ R^{14} 分别表示氢原子或取代基。

[0047] R^{12} 表示氢原子或取代基,优选为氢原子或非共轭取代基。作为取代基的 R^{12} 更优选为氢原子、醇基、烷基、下述通式(IV)所示的基团,进一步优选为氢原子、碳原子数为1~3的伯醇基、碳原子数为1~5的烷基、下述通式(IV)所示的基团,更进一步优选为下述通式(IV)所示的基团,特别优选为氢原子。

[0048] R^{13} 及 R^{14} 分别表示氢原子或取代基,优选为氢原子或非共轭取代基。

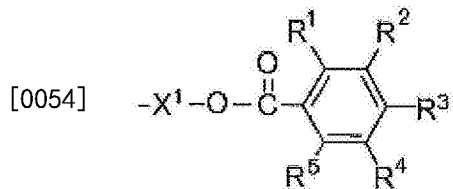
[0049] 作为取代基的 R^{13} 及 R^{14} 分别更优选为氢原子、醇基、烷基、羟基、下述通式(II)所示的基团、下述通式(III)所示的基团,进一步优选为氢原子、碳原子数为1~3的伯醇基、碳原子数为1~5的烷基、羟基、下述通式(II)所示的基团、下述通式(III)所示的基团。

[0050] 通式(II)



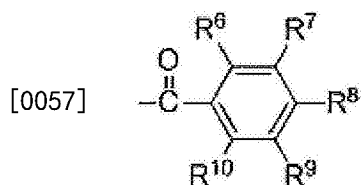
[0052] (通式(II)中, R^6 、 R^7 及 R^9 ~ R^{11} 分别表示氢原子或取代基, R^8 表示氢原子或非共轭取代基, X^2 表示单键或脂肪族连接基团。)

[0053] 通式(III)



[0055] (通式(III)中, R¹、R²、R⁴及R⁵分别表示氢原子或取代基, R³表示氢原子或非共轭取代基, X¹表示单键或脂肪族连接基团。)

[0056] 通式(IV)



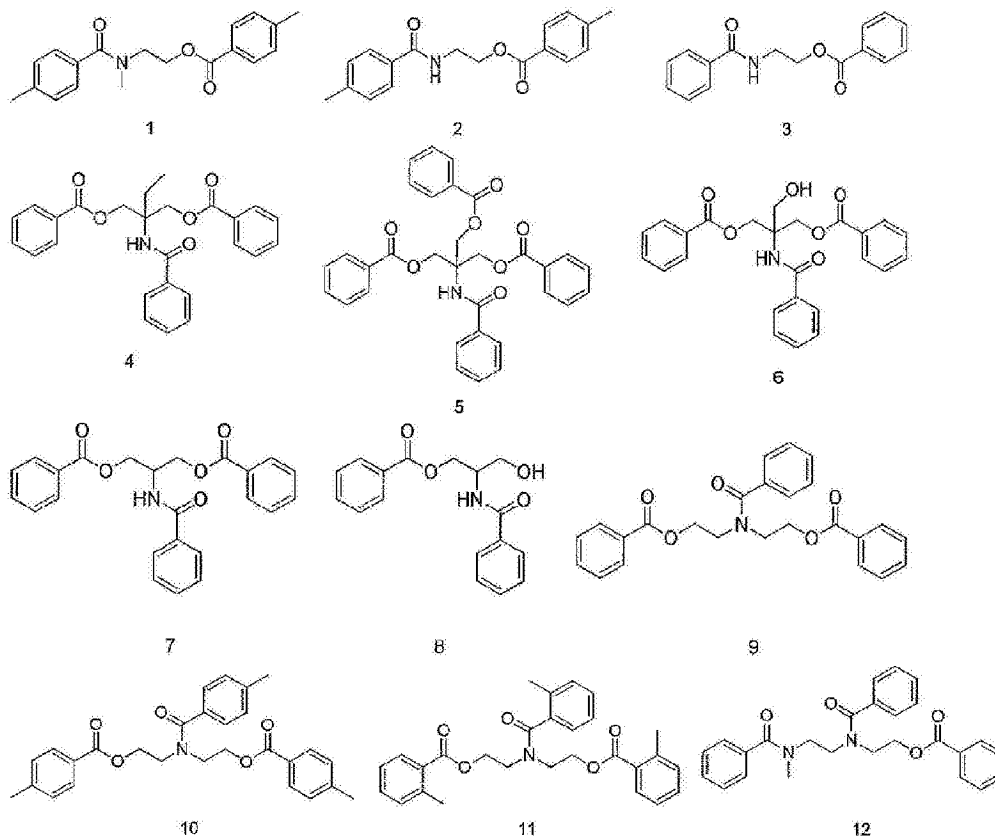
[0058] (通式(IV)中, R⁶、R⁷、R⁹及R¹⁰分别表示氢原子或取代基, R⁸表示氢原子或非共轭取代基。)

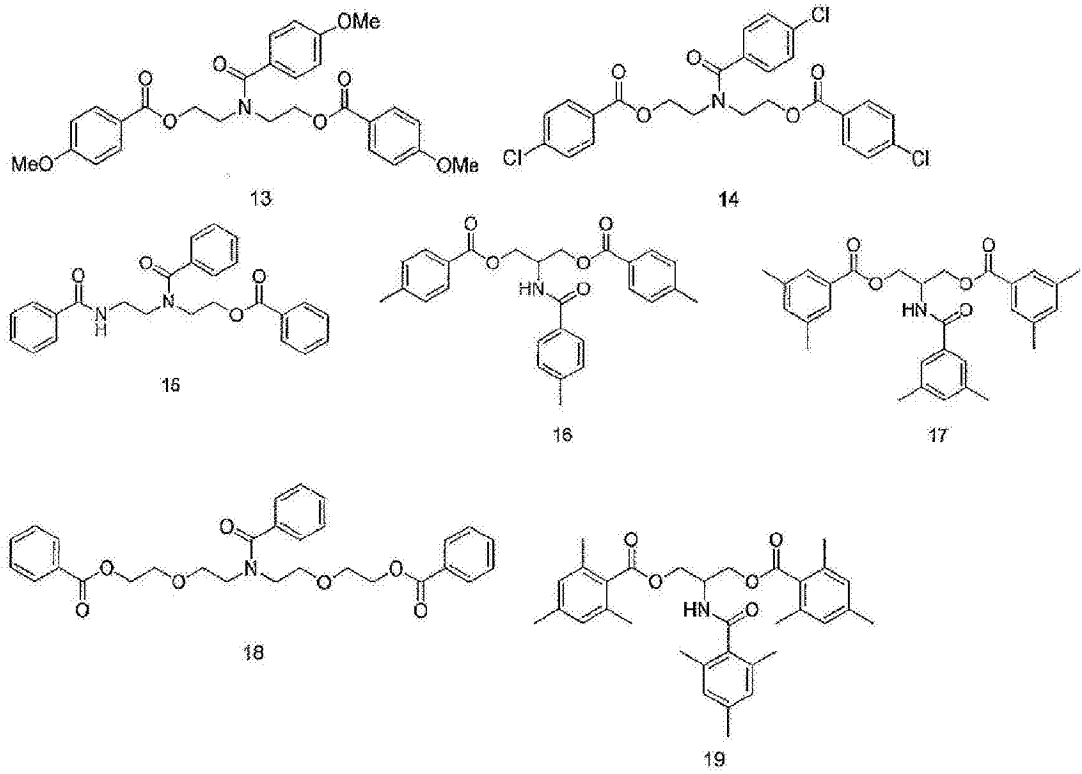
[0059] 通式(II)中的R⁶~R¹¹及X²分别与通式(I)中的R⁶~R¹¹及X²同义, 优选的范围也同义。

[0060] 通式(III)中的R¹~R⁵及X¹分别与通式(I)中的R¹~R⁵及X¹同义, 优选的范围也同义。

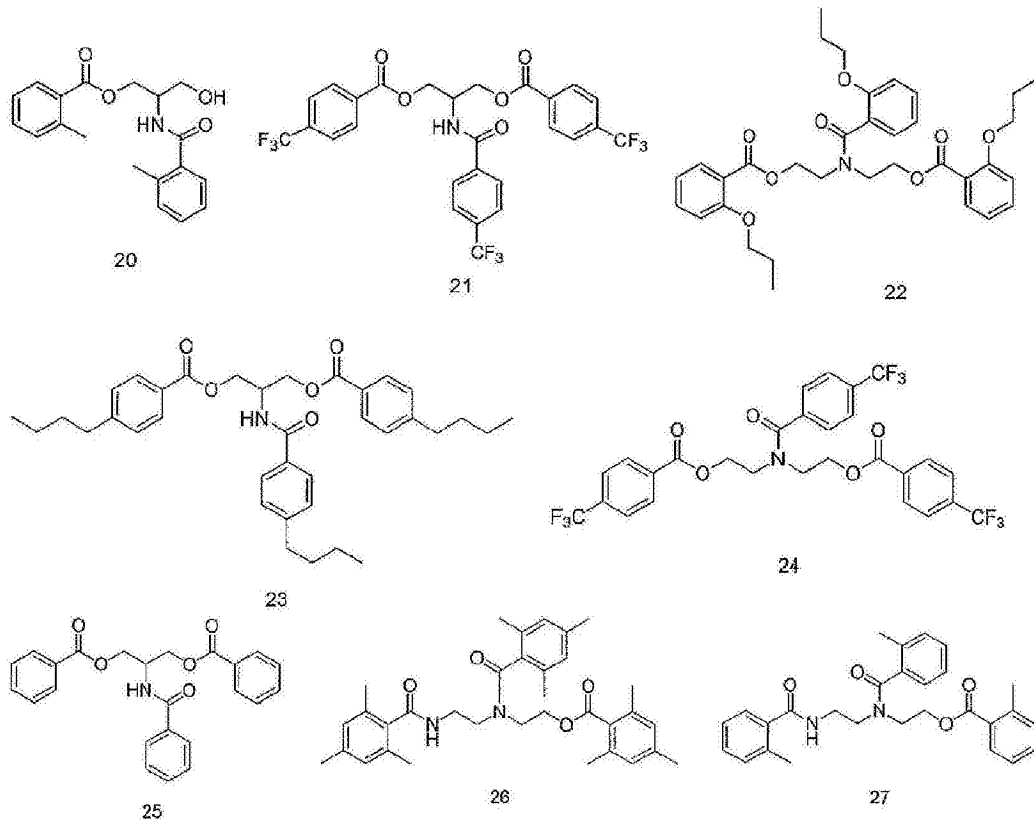
[0061] 通式(I)所示的化合物的分子量优选为250~600, 更优选为350~500。

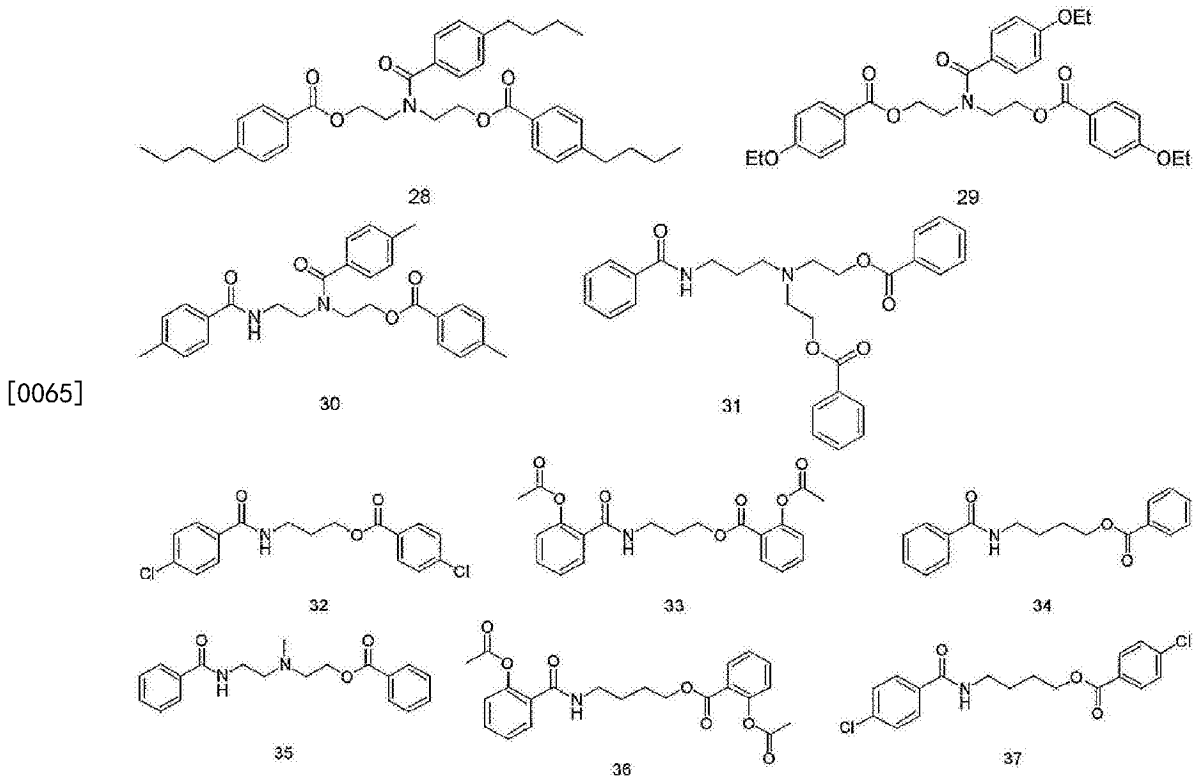
[0062] 以下例示出本发明中优选使用的通式(I)所示的化合物, 但本发明当然并不限于这些。





[0064]





[0065]

[0066] 接着,对本发明的纤维素酯薄膜中使用的薄膜基材即纤维素酯进行说明。作为纤维素酯,优选纤维素酰化物。以下,对纤维素酰化物进行说明。

[0067] (纤维素酰化物)

[0068] 纤维素酰化物的取代度意味着在纤维素的构成单元((B)1,4-糖苷键合的葡萄糖)中存在的3个羟基被酰化的比例。取代度(酰化度)可以通过测定纤维素的每个构成单元质量的键合脂肪酸量来算出。本发明中,纤维素体的取代度可以通过将纤维素体溶解到被重氢取代的二甲基亚砜等溶剂中测定 ^{13}C -NMR光谱,由酰基中的羰基碳的峰值强度比求出而算出。可以在将纤维素酰化物的残存羟基取代成与纤维素酰化物自身具有的酰基不同的其它酰基后,通过 ^{13}C -NMR测定求出。关于测定方法的详细内容,在手塚他(Carbohydrate.Res., 273(1995)83-91)中有记载。

[0069] 可用于本发明的纤维素酰化物的全酰基取代度优选为2.0~2.97,更优选为2.2~2.95,特别优选为2.3~2.95。本发明中使用的通式(I)所示的化合物特别是在与这样的全酰基取代度的范围的纤维素酰化物并用时硬度改善效果高。特别是若纤维素酰化物的全酰基取代度为2.5~2.95,则存在硬度进一步提高的倾向,所以优选。虽然机理不清楚,但认为是由于,通过使用这样的纤维素酰化物,纤维素酰化物中存在的羟基彼此的相互作用减小,本发明中的通式(I)所示的化合物可以更有效地与纤维素酰化物相互作用。

[0070] 作为可用于本发明的纤维素酰化物的酰基,特别优选乙酰基、丙酰基、丁酰基,更特别优选乙酰基。

[0071] 由2种以上的酰基构成的混合脂肪酸酯也可以在本发明中作为纤维素酰化物优选使用。这种情况下,作为酰基,也优选乙酰基和碳原子数为3~4的酰基。此外,在使用混合脂肪酸酯时,乙酰基的取代度优选低于2.5,进一步优选低于1.9。另一方面,碳原子数为3~4的酰基的取代度优选为0.1~1.5,更优选为0.2~1.2,特别优选为0.5~1.1。

[0072] 本发明中,可以将取代基和/或取代度不同的2种纤维素酰化物并用、混合来使用,也可以通过后述的共流延法等,形成由不同的纤维素酰化物形成的多层所构成的薄膜。

[0073] 进而,日本特开2008-20896号公报的段落0023~0038中记载的具有脂肪酸酰基和取代或无取代的芳香族酰基的混合酸酯也可以优选用于本发明。

[0074] 本发明中使用的纤维素酰化物优选具有250~800的质均聚合度,进一步优选具有300~600的质均聚合度。此外,本发明中使用的纤维素酰化物优选具有70000~230000的数均分子量,进一步优选具有75000~230000的数均分子量,最优选具有78000~120000的数均分子量。

[0075] 本发明中使用的纤维素酰化物可以使用酸酐或酰氯作为酰化剂来合成。上述酰化剂为酸酐时,作为反应溶剂,使用有机酸(例如,醋酸)或二氯甲烷。此外,作为催化剂,可以使用硫酸那样的质子性催化剂。酰化剂为酰氯时,作为催化剂,可以使用碱性化合物。在工业上最一般的合成方法中,将纤维素用包含与乙酰基及其它酰基对应的有机酸(醋酸、丙酸、丁酸)或它们的酸酐(醋酸酐、丙酸酐、丁酸酐)的混合有机酸成分进行酯化来合成纤维素酯。

[0076] 在上述方法中,棉短绒或木材纸浆那样的纤维素大多在用醋酸那样的有机酸进行活化处理后,在硫酸催化剂的存在下,使用上述那样的有机酸成分的混合液进行酯化。有机酸酐成分一般相对于纤维素中存在的羟基的量以过剩量使用。在该酯化处理中,除了进行酯化反应以外,还进行纤维素主链(β 1,4-糖苷键)的水解反应(解聚反应)。若进行主链的水解反应则纤维素酯的聚合度降低,制造的纤维素酯薄膜的物性降低。因此,反应温度那样的反应条件优选考虑所得到的纤维素酯的聚合度、分子量来决定。

[0077] 含量

[0078] 上述通式(I)所示的化合物的含量没有特别限定,但相对于100质量份纤维素酯,优选为3~50质量份,更优选为3~15质量份,特别优选为5~10质量份。

[0079] 本发明的纤维素酯薄膜中,除了纤维素酯及通式(I)所示的化合物以外,也可以含有其它的添加剂。作为这些添加剂,可例示出公知的增塑剂、有机酸、色素、聚合物、延迟调整剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、消光剂等。它们的记载可以参考日本特开2012-155287号公报的段落号0062~0097的记载,它们的内容被编入本申请说明书中。它们的合计配合量优选为纤维素酯的50质量%以下,更优选为30质量%以下。

[0080] 本发明的纤维素酯薄膜的制造方法没有特别限定,但优选通过熔融制膜法或溶液制膜法来制造。

[0081] 更优选利用溶液制膜法的制造。

[0082] 熔融制膜法及溶液制膜法均可以与通常进行的方法同样地制造本发明的纤维素酯薄膜。例如,关于熔融制膜,可以参照日本特开2006-348123号公报来制造,关于溶液制膜,可以参照日本特开2006-241433号公报来制造。

[0083] 对通过溶液制膜法制造本发明的纤维素酯薄膜的方法的一个例子进行说明。

[0084] 溶液制膜法是调制将纤维素酯溶解到有机溶剂中而得到的溶液(胶浆),并将上述溶液流延到支撑体表面来制造薄膜。

[0085] 上述有机溶剂优选包含选自碳原子数为3~12的醚、碳原子数为3~12的酮、碳原子数为3~12的酯及碳原子数为1~6的卤代烃中的溶剂。

[0086] 上述醚、酮及酯也可以具有环状结构。此外,具有2个以上的上述醚、酮及酯的官能团(即,-O-、-CO-及-COO-)中的任一者的化合物也可以作为上述有机溶剂使用。上述有机溶剂也可以具有醇性羟基那样的其它官能团。在具有2种以上的官能团的有机溶剂的情况下,其碳原子数优选为具有任一官能团的溶剂的上述优选的碳原子数范围内。

[0087] 上述碳原子数为3~12的醚类的例子中,包含二异丙醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、1,3-二氧杂戊环、四氢呋喃、茴香醚及苯乙醚。

[0088] 上述碳原子数为3~12的酮类的例子中,包含丙酮、甲乙酮、二乙酮、二异丁酮、环己酮及甲基环己酮。

[0089] 上述碳原子数为3~12的酯类的例子中,包含甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸戊酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯及醋酸戊酯。

[0090] 此外,具有2种以上的官能团的有机溶剂的例子中,包含醋酸-2-乙氧基乙酯、2-甲氧基乙醇及2-丁氧基乙醇。

[0091] 碳原子数为1~6的卤代烃的碳原子数优选为1或2,最优选为1。卤代烃的卤素优选为氯。卤代烃的氢原子被卤素取代的比例优选为25~75摩尔%,更优选为30~70摩尔%,进一步优选为35~65摩尔%,最优选为40~60摩尔%。二氯甲烷为代表性的卤代烃。

[0092] 此外,也可以将2种以上的有机溶剂混合使用。

[0093] 纤维素酯溶液(胶浆)可以通过包括在0℃以上的温度(常温或高温)下进行处理步骤的一般的方法来调制。纤维素酯溶液的调制可以使用通常的溶剂流延法中的胶浆的调制方法及装置来实施。另外,在一般的方法的情况下,作为有机溶剂,优选使用卤代烃(特别是二氯甲烷)。

[0094] 纤维素酯溶液中的纤维素酯的量按照在所得到的溶液中包含10~40质量%的方式进行调整。纤维素酯的量进一步优选为10~30质量%。有机溶剂(主溶剂)中,还可以添加后述的任意的添加剂。

[0095] 纤维素酯溶液可以通过在常温(0~40℃)下将纤维素酯和有机溶剂搅拌来进行调制。高浓度的溶液也可以在加压及加热条件下进行搅拌。具体而言,将纤维素酯和有机溶剂加入加压容器中并密闭,在加压下边加热至溶剂的常压中的沸点以上且溶剂不沸腾的范围的温度边进行搅拌。加热温度通常为40℃以上,优选为60~200℃,进一步优选为80~110℃。

[0096] 各成分可以预先进行粗混合后加入容器中。此外,也可以依次投入容器中。容器必须按照能够搅拌的方式构成。可以注入氮气等不活泼性气体对容器进行加压。此外,也可以利用因加热引起的溶剂的蒸气压的上升。或者,也可以将容器密闭后,在压力下添加各成分。

[0097] 在加热的情况下,优选从容器的外部进行加热。可以使用例如夹套型的加热装置。此外,也可以通过在容器的外部设置板式加热器,安设管道并使液体循环从而对容器整体进行加热。

[0098] 搅拌优选在容器内部设置搅拌桨并使用其来进行。搅拌桨优选长度为达到容器的壁附近的搅拌桨。为了更新容器的壁上的液膜,优选在搅拌桨的末端设置刮取翼。

[0099] 也可以在容器中设置压力计、温度计等测试仪器类。在容器内将各成分溶解到溶剂中。所调制的胶浆在冷却后从容器中取出、或取出后使用换热器等进行冷却。

[0100] 也可以通过冷却溶解法调制纤维素酯溶液。关于冷却溶解法的详细内容,可以使用日本特开2007-86748号公报的段落0115~段落0122中记载的技术。

[0101] 由所调制的纤维素酯溶液(胶浆)通过溶剂流延法制造纤维素酯薄膜。优选在胶浆中添加延迟显现剂。胶浆在鼓或带上流延,使溶剂蒸发而形成薄膜。流延前的胶浆优选按照固体分量达到18~35%的方式调整浓度。鼓或带的表面优选为精加工成镜面状态。胶浆优选在表面温度为10℃以下的鼓或带上流延。

[0102] 关于溶剂流延法中的干燥方法,在美国专利第2,336,310号、美国专利2,367,603号、美国专利2,492,078号、美国专利2,492,977号、美国专利2,492,978号、美国专利2,607,704号、美国专利2,739,069号及美国专利2,739,070号的各说明书、英国专利第640731号及英国专利736892号的各说明书、及日本特公昭45-4554号、日本特公昭49-5614号、日本特开昭60-176834号、日本特开昭60-203430号及日本特开昭62-115035号的各公报中有记载。在带或鼓上的干燥可以通过送入空气、氮气等不活泼性气体来进行。

[0103] 此外,也可以将所得到的薄膜从鼓或带上剥取,进而用100℃~160℃为止的依次改变温度的高温风进行干燥,使残留溶剂蒸发。以上的方法在日本特公平5-17844号公报中有记载。根据该方法,能够缩短从流延到剥取为止的时间。为了实施该方法,在流延时的鼓或带的表面温度下胶浆必须凝胶化。

[0104] 在纤维素酯薄膜的制造方法中,优选包括制膜的拉伸的工序。纤维素酯薄膜的拉伸方向优选为纤维素酯薄膜传送方向(MD方向)和与传送方向正交的方向(TD方向)中的任一者,但从后面紧接着的使用该纤维素酯薄膜的偏振片加工工艺的观点出发,特别优选为与纤维素酯薄膜传送方向正交的方向(TD方向)。

[0105] 沿TD方向进行拉伸的方法记载在例如日本特开昭62-115035号、日本特开平4-152125号、日本特开平4-284211号、日本特开平4-298310号、日本特开平11-48271号等各公报中。在MD方向的拉伸的情况下,例如若调节纤维素酯薄膜的传送辊的速度,与纤维素酯薄膜的剥取速度相比加快纤维素酯薄膜的卷取速度,则纤维素酯薄膜被拉伸。在TD方向的拉伸的情况下,通过边用拉幅机保持纤维素酯薄膜的宽度边进行传送,慢慢地扩展拉幅机的宽度,也可以将纤维素酯薄膜拉伸。也可以在纤维素酯薄膜的干燥后,使用拉伸机进行拉伸(优选为使用长拉伸机的单轴拉伸)。

[0106] 在使用纤维素酯薄膜作为起偏器的保护膜的情况下,为了抑制从斜向看偏振片时的漏光,必须将起偏器的透射轴与纤维素酯薄膜的面内的慢轴平行地配置。由于连续地制造的卷膜状的起偏器的透射轴一般与卷膜的宽度方向平行,所以为了将上述卷膜状的起偏器与由卷膜状的纤维素酯薄膜构成的保护膜连续地贴合,卷膜状的保护膜的面内慢轴必须与纤维素酯薄膜的宽度方向平行。因此优选沿TD方向较多地进行拉伸。此外,拉伸处理可以在制膜工序的途中进行,也可以对制膜并卷取后的坯料进行拉伸处理。

[0107] TD方向的拉伸优选5~100%的拉伸,更优选进行5~80%、特别优选进行5~40%拉伸。另外,未拉伸是指拉伸为0%。拉伸处理可以在制膜工序的途中进行,也可以对制膜并卷取后的坯料进行拉伸处理。前者的情况下,可以在含有残留溶剂量量的状态下进行拉伸,可以优选在残留溶剂量=(残存挥发成分质量/加热处理后薄膜质量)×100%为0.05~50%下进行拉伸。特别优选在残留溶剂量为0.05~5%的状态下进行5~80%拉伸。

[0108] 通过对含有通式(I)所示的化合物的纤维素酯薄膜实施拉伸处理,能够进一步提

高薄膜的表面硬度。

[0109] 也可以使用所调制的纤维素酯溶液(胶浆)进行2层以上的流延而进行薄膜化。这种情况下,优选通过溶剂流延法来制作纤维素酯薄膜。胶浆在鼓或带上流延,使溶剂蒸发而形成薄膜。流延前的胶浆优选按照固体分量达到10~40质量%的范围的方式调整浓度。鼓或带的表面优选精加工成镜面状态。

[0110] 将2层以上的多个纤维素酯溶液流延时,可以将多个纤维素酯溶液进行流延,也可以边由在支撑体的行进方向上空出间隔而设置的多个流延口分别流延包含纤维素酯的溶液并使其层叠边制作薄膜。它们可以使用例如日本特开昭61-158414号、日本特开平1-122419号、及日本特开平11-198285号的各公报中记载的方法。此外,也可以通过从2个流延口流延纤维素酯溶液,进行薄膜化。其可以使用例如日本特公昭60-27562号、日本特开昭61-94724号、日本特开昭61-947245号、日本特开昭61-104813号、日本特开昭61-158413号、及日本特开平6-134933号的各公报中记载的方法。进而也可以使用日本特开昭56-162617号公报中记载的将高粘度纤维素酯溶液的流体用低粘度的纤维素酯溶液包住、并将该高粘度和低粘度的纤维素酯溶液同时挤出的纤维素酯薄膜的流延方法。

[0111] 此外,也可以使用2个流延口,将通过第一流延口在支撑体上成形的薄膜剥取,在与支撑体面接触的一侧进行第二流延,由此来制作薄膜。可列举出例如日本特公昭44-20235号公报中记载的方法。

[0112] 进行流延的纤维素酯溶液可以使用同一溶液,也可以使用2种以上不同的纤维素酯溶液。为了使多个纤维素酯层具有功能,只要将对应于该功能的纤维素酯溶液从各流延口挤出即可。进而,本发明中的纤维素酯溶液也可以与其它的功能层(例如,粘接层、染料层、防静电层、防光晕层、紫外线吸收层、偏振层等)同时进行流延。

[0113] 如上所述得到的上述纤维素酯薄膜的长度优选以每1卷100~10000m进行卷取,更优选为500~7000m,进一步优选为1000~6000m。卷取时,优选至少对一端赋予滚花,滚花的宽度优选为3mm~50mm,更优选为5mm~30mm,高度优选为0.5~500 μ m,更优选为1~200 μ m。其可以单边受压也可以双边受压。

[0114] 作为大画面用液晶显示装置用的光学补偿薄膜使用时,优选例如将薄膜宽度设为1470mm以上进行成形。此外,本发明的偏振片保护薄膜中,不仅包含切断成能够直接插入到液晶显示装置中的大小的薄膜片的方式的薄膜,还包含通过连续生产制作成长条状并以卷状卷起的方式的薄膜。后者的方式的偏振片保护薄膜在该状态下被保管和传送等,在实际插入到液晶显示装置中时或与起偏器等贴合时,切断成所期望的大小来使用。此外,在与由同样地制作成长条状的聚乙烯基醇薄膜等构成的起偏器等以长条状的状态贴合后实际插入到液晶显示装置中时,切断成所期望的大小来使用。作为以卷状卷起的光学补偿薄膜的一个方式,可列举出以卷长为2500m以上的卷状卷起的方式。

[0115] <纤维素酯薄膜的物性>

[0116] 表面硬度:

[0117] 本发明的纤维素酯薄膜通过含有上述的化合物,可以具有高的表面硬度。纤维素酯薄膜的表面硬度可以通过通式(D)所示的化合物的种类或含量来调整。作为纤维素酯薄膜的表面硬度的指标,可以使用努氏硬度。努氏硬度可以通过后述的制造例中所示的方法进行测定。

[0118] 撕裂强度:

[0119] 纤维素酯薄膜的撕裂强度表示其基于JIS K-7128-2:1998的撕裂试验方法(Elmendorf撕裂法)换算成60 μm 的值。从在后述的膜厚(20~100 μm)中也能够充分地保持膜的强度的方面考虑,撕裂强度为2g以上是优选的。更优选为5~25g,进一步优选为6~25g。此外,以60 μm 换算计,优选为8g以上,更优选为8~15g。具体而言,可以将试样片51mm \times 64mm在25 $^{\circ}\text{C}$ 、65%RH的条件下进行2小时调湿后使用轻载荷撕裂强度试验机来测定。

[0120] 弹性模量:

[0121] 纤维素酯薄膜显示实用上充分的弹性模量。弹性模量的范围没有特别限定,但从制造适性及处理性那样的观点出发,优选为1.0~6.0GPa,更优选为2.0~5.0GPa。通过将上述的化合物添加到纤维素酯薄膜中,具有由于将纤维素酯薄膜疏水化而提高弹性模量的作用,这一点也是本发明中的优点。

[0122] 光弹性系数:

[0123] 纤维素酯薄膜的光弹性系数的绝对值优选为 $8.0 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ 以下,更优选为 $6 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ 以下,进一步优选为 $5 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ 以下。通过减小纤维素酯薄膜的光弹性系数,能够在将本发明的纤维素酯薄膜作为偏振片保护薄膜插入到液晶显示装置中时,抑制高温高湿下的不均产生。光弹性系数只要没有特别指定,就设为通过以下的方法测定并算出的值。

[0124] 光弹性系数的下限值没有特别限定,但实际上为 $0.1 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ 以上。

[0125] 作为弹性系数的测定,将纤维素酯薄膜切成3.5cm \times 12cm,用椭圆偏振仪(M150、日本分光(株))测定无载荷、250g、500g、1000g、1500g各载荷下的 R_e ,由 R_e 相对于应力的变化的直线的斜率算出,由此测定光弹性系数。

[0126] 含水率:

[0127] 纤维素酯薄膜的含水率可以通过测定一定温湿度下的平衡含水率来进行评价。平衡含水率是在上述温湿度下放置24小时后,用卡尔费休法测定达到了平衡的试样的水分量,将水分量(g)除以试样质量(g)而算出的值。

[0128] 纤维素酯薄膜的25 $^{\circ}\text{C}$ 相对湿度80%下的含水率优选为5质量%以下,进一步优选为4质量%以下,进一步优选为低于3质量%。通过减小纤维素酯薄膜的含水率,可以在将本发明的纤维素酯薄膜作为偏振片保护薄膜插入到液晶显示装置中时,抑制高温高湿下的液晶显示装置的显示不均的产生。含水率的下限值没有特别限定,但实际上为0.1质量%以上。

[0129] 透湿度:

[0130] 纤维素酯薄膜的透湿度可以通过根据JIS Z0208的透湿度试验(杯式法),在温度40 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度90%RH的气氛中,测定24小时中通过试样的水蒸气的质量,换算成每1 m^2 试样面积的值来进行评价。

[0131] 纤维素酯薄膜的透湿度优选为500~2000 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$,更优选为900~1300 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$,特别优选为1000~1200 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 。

[0132] 雾度:

[0133] 纤维素酯薄膜的雾度优选为1%以下,更优选为0.7%以下,特别优选为0.5%以下。通过将雾度设为上述上限值以下,存在纤维素酯薄膜的透明性变得更高、更容易作为光学薄膜使用那样的优点。雾度只要没有特别指定,就设为通过下述方法测定并算出的值。雾度的下限值没有特别限定,但实际上为0.001%以上。

[0134] 关于雾度,将纤维素酯薄膜40mm×80mm在25℃、相对湿度60%的环境下,使用雾度计(HGM-2DP、Suga Test Instruments),根据JIS K7136进行测定。

[0135] 膜厚:

[0136] 纤维素酯薄膜的平均膜厚可以根据用途适当规定,但例如为20~100 μm 。纤维素酯薄膜的平均膜厚优选为10~100 μm ,更优选为15~80 μm ,进一步优选为20~70 μm 。通过设为20 μm 以上,制作料片(web)状的薄膜时的处理性提高,所以优选。此外,通过设为70 μm 以下,容易应对湿度变化,容易维持光学特性。

[0137] 此外,当纤维素酯薄膜具有3层以上的层叠结构时,芯层的膜厚优选为3~70 μm ,更优选为5~60 μm ,表皮层A及表皮层B的膜厚均更优选为0.5~20 μm ,特别优选为0.5~10 μm ,最优选为0.5~3 μm 。芯层是指3层结构中位于中心部的层,表皮层是指3层结构中位于外侧的层。

[0138] (皂化处理)

[0139] 上述纤维素酯薄膜可以通过进行碱皂化处理赋予与聚乙烯基醇那样的起偏器的材料的密合性,作为偏振片保护薄膜使用。

[0140] 关于皂化的方法,可以使用日本特开2007-86748号公报的段落0211和段落0212中记载的方法。

[0141] 例如,对于纤维素酯薄膜的碱皂化处理,优选以在将薄膜表面浸渍到碱溶液中后,用酸性溶液进行中和、水洗并干燥的循环来进行。作为上述碱溶液,可列举出氢氧化钾溶液、氢氧化钠溶液,氢氧根离子的浓度优选在0.1~5.0mol/L的范围,进一步优选在0.5~4.0mol/L的范围。碱溶液温度优选在室温~90℃的范围,进一步优选在40~70℃的范围。

[0142] 也可以实施日本特开平6-94915号公报、日本特开平6-118232号公报中记载的那样的易粘接加工来代替碱皂化处理。

[0143] [偏振片]

[0144] 接着,对使用本发明的纤维素酯薄膜作为偏振片的保护薄膜的方式进行说明。本发明的偏振片的一个例子由起偏器和保护其两个面的二片偏振片保护薄膜(透明薄膜)构成,具有本发明的纤维素酯薄膜作为至少一侧的偏振片保护薄膜。

[0145] 本发明的纤维素酯特别优选作为上侧偏振片10的视觉辨认侧的保护薄膜使用。图1是表示本发明的偏振片与液晶显示装置的位置关系的一个例子,1表示本发明的纤维素酯薄膜,2表示起偏器,3表示相位差薄膜,4表示液晶单元。相位差薄膜也可以是其它的保护薄膜。此外,图1的上侧成为视觉辨认侧。

[0146] 如图1中例示的那样,作为没有使用本发明的纤维素酯薄膜的一侧的偏振片保护薄膜,优选使用相位差薄膜3,但作为所述相位差薄膜,可例示出在纤维素酯薄膜中配合各种添加剂或进行拉伸而显现所期望的相位差的相位差薄膜、或在支撑体的表面具有由液晶组合物构成的光学各向异性层的相位差薄膜。具体而言,可以参考日本特开2008-262161号公报的记载,它们的内容被编入本申请说明书中。

[0147] 此外,作为起偏器,可以使用例如将聚乙烯基醇薄膜浸渍到碘溶液中进行拉伸而成的起偏器等。使用将聚乙烯基醇薄膜浸渍到碘溶液中进行拉伸而成的起偏器时,可以使用粘接剂在起偏器的两表面直接贴合本发明的纤维素酯薄膜的表面处理面。作为上述粘接剂,可以使用聚乙烯基醇或聚乙烯醇缩醛(例如,聚乙烯醇缩丁醛)的水溶液、或乙烯基系聚

合物(例如,聚丙烯酸丁酯)的胶乳。特别优选的粘接剂为完全皂化聚乙烯基醇的水溶液。

[0148] 本发明的偏振片保护薄膜的与上述起偏器贴合的方式优选按照起偏器的透射轴与上述偏振片保护薄膜的慢轴实质上达到平行的方式贴合。

[0149] 其中,实质上平行是指偏振片保护薄膜的主折射率 n_x 的方向与偏振片的透射轴的方向其错位为 5° 以内,优选为 1° 以内,优选为 0.5° 以内。若错位为 1° 以内,则偏振片正交尼科尔棱镜下的偏光度性能降低,漏光被抑制,所以优选。

[0150] <偏振片的功能化>

[0151] 对于本发明的偏振片,在不脱离本发明的主旨的范围内,也优选作为与用于提高显示器的视觉辨认性的防反射薄膜、亮度提高薄膜、或具有硬涂层、前方散射层、防眩光(防眩)层等功能层的光学薄膜复合而成的功能化偏振片使用。它们的详细情况可以参考日本特开2012-082235号公报的段落0229~0250的记载,它们的内容被编入本申请说明书中。

[0152] <液晶显示装置>

[0153] 本发明的液晶显示装置的特征在于,包含至少1片本发明的偏振片。液晶显示装置的详细情况可以参考日本特开2012-082235号公报的段落0251~0260的记载,它们的内容被编入本申请说明书中。

[0154] 实施例

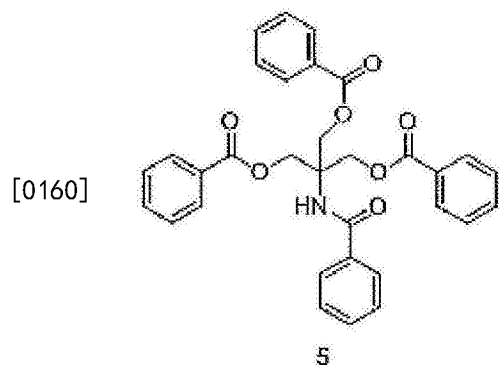
[0155] 以下列举出实施例对本发明进一步具体地进行说明。以下的实施例中所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理步骤等只要不脱离本发明的主旨,就可以进行适当变更。因此,本发明的范围并不限定于以下所示的具体例子。

[0156] <合成例1-化合物5的合成>

[0157] (化合物5的合成)

[0158] 将三(羟甲基)氨基甲烷(25g)和吡啶(68.6g)在乙腈(400mL)中冰冷搅拌,滴下苯甲酰氯(121.8g)后,在 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 下反应3小时。将反应液冷却至室温后,用醋酸乙酯300mL和碳酸氢钠水溶液400mL进行分液操作,用硫酸镁干燥后,用蒸发器蒸馏除去溶剂。将该粗产物用硅胶柱色谱法纯化,得到白色固体(87g)。所合成的化合物的鉴定使用 $^1\text{H-NMR}$ 进行。

[0159] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz、d-DMSO): δ 4.95 (s, 6H)、 δ 7.4-8.0 (m, 20H)、 δ 8.5 (s, 1H)



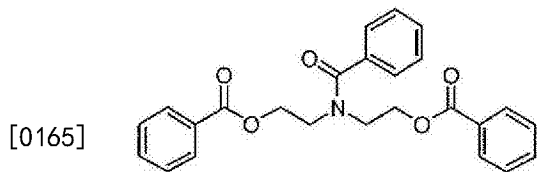
[0161] <合成例2-化合物9的合成>

[0162] (化合物9的合成)

[0163] 将二乙醇胺(20g)和吡啶(49.6g)在乙腈(300mL)中冰冷搅拌,滴下苯甲酰氯(88.2g)后,在 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 下反应3小时。将反应液冷却至室温后,用醋酸乙酯300mL和碳酸氢钠水溶液400mL进行分液操作,用硫酸镁干燥后,使用蒸发器蒸馏除去溶剂。将该粗产物用

硅胶柱色谱法纯化,得到无色液体 (54g)。所合成的化合物的鉴定使用¹H-NMR进行。

[0164] ¹H-NMR (300MHz、CDCl₃): δ3.7-4.1 (m、4H)、4.3-4.8 (m、4H)、δ7.3-7.6 (m、11H)、δ7.9-8.1 (m、4H)



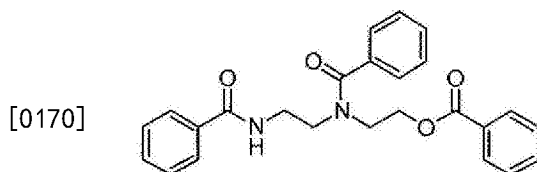
9

[0166] <合成例3-化合物15的合成>

[0167] (化合物15的合成)

[0168] 将2-(2-氨基乙基氨基)乙醇 (20g) 和吡啶 (50.1g) 在乙腈 (300mL) 中冰冷搅拌,滴下苯甲酰氯 (89g) 后,在30~40℃下反应3小时。将反应液冷却至室温后,用醋酸乙酯300mL和碳酸氢钠水溶液400mL进行分液操作,用硫酸镁干燥后,使用蒸发仪蒸馏除去溶剂。将该粗产物用硅胶柱色谱法纯化,得到白色固体 (48g)。所合成的化合物的鉴定使用¹H-NMR进行。

[0169] ¹H-NMR (300MHz、CDCl₃): δ3.7-3.9 (m、4H)、3.9-4.0 (m、2H)、4.4-4.5 (m、2H)、δ7.2-7.6 (m、12H)、δ7.8 (m、2H)、δ7.9 (m、2H)



15

[0171] 关于其它的化合物,也以氨基醇为原料使用同样的方法来合成。

[0172] <制造例1-纤维素酯薄膜的制膜>

[0173] (纤维素酯溶液的调制)

[0174] 将下述的组合物投入到混合罐中,搅拌而将各成分溶解,调制纤维素酰化物溶液。

[0175]

纤维素酯溶液的组成

乙酰基取代度为 2.43、聚合度为 340 的纤维素醋酸酯	100.0 质量份
下述表中记载的通式 (I) 所示的化合物	10.0 质量份
二氯甲烷 (第 1 溶剂)	402.0 质量份
甲醇 (第 2 溶剂)	60.0 质量份

[0176] 将纤维素酯溶液使用带流延机进行流延,在100℃下干燥至残留溶剂含量为40%

后,剥取薄膜。所剥取的薄膜进一步在140℃的气氛温度下干燥20分钟。所制造的纤维素酯薄膜的膜厚为60μm。

[0177] <表面硬度的评价>

[0178] 将上述得到的纤维素酯薄膜在压入载荷50mN下通过使用了努氏压头的纳米压痕法测定努氏硬度作为表面硬度的指标。单位用N/mm²表示。

[0179] <光耐久性(密合性)评价方法>

[0180] 进行依据JIS K5600的划格试验。具体而言,在上述制作的薄膜的表面涂布硬涂层,通过紫外线照射固化后,在薄膜上刻有刻痕前照射24小时Xe。在Xe的照射后的样品表面上以1mm间隔纵横刻入11根刻痕而制作了100个1mm见方的格子。在其上贴附玻璃纸带及玛拉胶带,迅速地剥离并对剥离的部位通过目视观察进行密合评价。Xe的照射中使用Suga Test Instruments株式会社制的Super Xenon Weather Meter SX75。

[0181] 光耐久性A:剥离部位为0~40块。

[0182] 光耐久性B:剥离部位为41~70块。

[0183] 光耐久性C:剥离部位为71块以上。

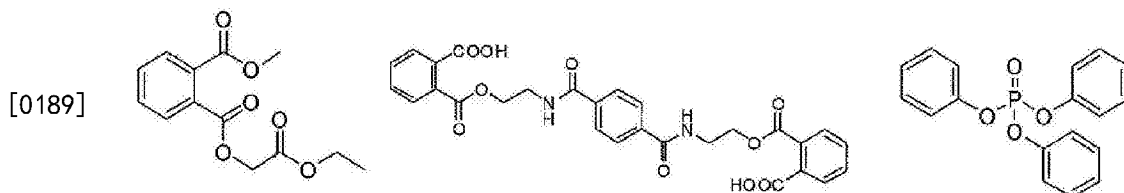
[0184] <撕裂强度评价法>

[0185] 纤维素酯薄膜的撕裂强度表示其基于JIS K-7128-2:1998的撕裂试验方法(Elmendorf撕裂法)换算成60μm的值。将试样片51mm×64mm在25℃、65%RH的条件下调湿2小时后使用轻载荷撕裂强度试验机进行测定。

[0186] [表1]

	添加剂		薄膜特性		
	添加剂	添加量 (wt%)	努氏硬度 (N/mm ²)	光耐久性	撕裂强度 (g)
实施例 1	化合物 37	10	193	A	9.6
实施例 2	化合物 36	10	194	A	9.6
实施例 3	化合物 5	10	210	A	9.7
实施例 4	化合物 6	10	212	A	9.8
实施例 5	化合物 7	10	219	A	9.8
实施例 6	化合物 9	10	204	A	9.9
实施例 7	化合物 12	10	210	A	9.8
实施例 8	化合物 15	10	221	A	9.8
实施例 9	化合物 34	10	200	A	9.9
实施例 10	化合物 15	12	216	A	9.9
实施例 11	化合物 15	4	213	A	9.7
比较例 1	比较化合物 1	10	185	C	9.9
比较例 2	比较化合物 2	10	192	C	9.5
比较例 3	比较化合物 3	10	184	A	10.5
比较例 4	比较化合物 4	10	190	C	9.1

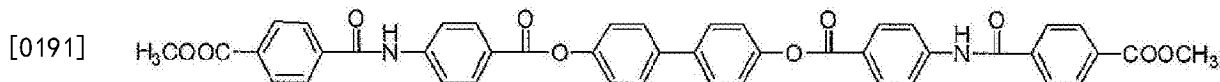
[0188] 比较例中使用的化合物如下。



[0190] 比较化合物1

比较化合物2

比较化合物3



[0192] 比较化合物4

[0193] 实施例8的努氏硬度最优异。由这些结果可以认为,具有苯基的本发明的化合物不仅容易进入纤维素酯的分子链内的间隙中,而且酰胺键中的质子部位或酯键有效地与乙酰基、羟基作用而形成氢键,抑制纤维素酯的分子链的运动。进而可知,本发明的化合物即使照射光,也能够维持高的密合性。

[0194] 认为比较例4中由于通过在苯环上直接键合有酰胺键的共轭结构,在保护薄膜发生分解反应的波长区域中具有吸收,所以与实施例1~3相比光耐久性差。

[0195] 此外可知,在撕裂强度中,本发明的纤维素酯薄膜也显示高的值,有可能兼顾硬度和脆性改良。TPP在撕裂强度中显示优异的值,但不能像本发明那样兼顾硬度的改良。

[0196] 由上述的结果可知,为了进行硬度和脆性改良,进而为了提高光耐久性,本发明是有效的。

[0197] <制造例2-纤维素酯薄膜的制膜>

[0198] 代替制造例1中使用的乙酰基取代度为2.43、聚合度为340的纤维素酯,使用乙酰基取代度为2.87、聚合度为370的纤维素酯,与制造例1同样地制作纤维素酯薄膜。所制造的纤维素酯薄膜的膜厚为60 μ m。

[0199] 将通过与制造例1同样的方法评价的结果示于下述表中。

[0200] [表2]

	添加剂		薄膜特性		
	添加剂	添加量* (wt%)	努氏硬度 (N/mm ²)	光耐久性	撕裂强度 (g)
[0201] 实施例 12	化合物 5	10	217	A	8.7
实施例 13	化合物 7	10	226	A	8.8
实施例 14	化合物 9	10	211	A	8.9
实施例 15	化合物 15	10	227	A	8.8

[0202] *添加量表示相对于100质量份纤维素酯的添加量。

[0203] 在实施例12~15中,除了改善光耐久性以外,努氏硬度进一步上升。可以认为是由于使用高取代度的纤维素酯,所以纤维素酯中存在的羟基彼此的相互作用减弱,从而本发明的通式(I)所示的化合物更有效地与纤维素酯发生相互作用。其结果可知,即使在使用高取代度的纤维素酯的情况下,本发明的通式(I)所示的化合物对于硬度和脆性改良也是有效的。

[0204] <偏振片的制作>

[0205] 纤维素酯薄膜的皂化处理

[0206] 将上述制造例1、2中得到的各纤维素酯薄膜在2.3mol/L的氢氧化钠水溶液中、在55℃下浸渍3分钟。在室温的水洗浴槽中洗涤,在30℃下使用0.05mol/L的硫酸中和。再次在室温的水洗浴槽中洗涤,进一步用100℃的温风干燥。这样操作,对纤维素酯薄膜进行了表面的皂化处理。

[0207] 偏振片的制作

[0208] 在经拉伸的聚乙烯基醇薄膜上吸附碘而制作起偏器。

[0209] 将经皂化处理的纤维素酯薄膜使用聚乙烯基醇系粘接剂贴附在起偏器的一侧。对市售的纤维素三醋酸酯薄膜(FUJITAC TD80UF、富士胶片株式会社制)进行同样的皂化处理,使用聚乙烯基醇系粘接剂,在与贴附有上述制作的各纤维素酯薄膜的一侧成相反侧的起偏器的表面上贴附皂化处理后的纤维素三醋酸酯薄膜。

[0210] 此时,按照起偏器的透射轴与所得到的纤维素酯薄膜的慢轴正交的方式配置。此外,对于起偏器的透射轴与市售的纤维素三醋酸酯薄膜的慢轴,也按照正交的方式配置。

[0211] 这样操作制作了偏振片。

[0212] <液晶显示装置的制作>

[0213] 将市售的液晶电视(SONY株式会社的BRAVIA J5000)的视觉辨认侧的偏振片剥离,作为本发明的偏振片,将上述实施例中制作的各偏振片按照上述各实施例的纤维素酯薄膜与液晶单元侧成为相反侧的方式介由粘合剂在观察者侧各贴附一片,得到液晶显示装置。

[0214] 符号的说明

[0215] 1 本发明的纤维素酯薄膜

[0216] 2 起偏器

[0217] 3 相位差薄膜

[0218] 4 液晶单元

[0219] 10 上侧偏振片

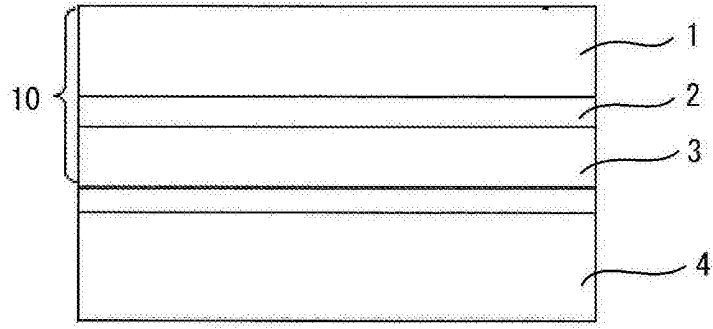


图1