(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5262013号
(P5262013)
(45)発行日　平成25年8月14日(2013.8.14)　(24)登録日　平成25年5月10日(2013.5.10)

(51)Int.Cl.　　F I
G02B 5/30 (2006.01)　　G02B 5/30
G02F 1/13363 (2006.01)　　G02F 1/13363
C08J 5/18 (2006.01)　　C08J 5/18 CER

請求項の数 13　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願2007-202817 (P2007-202817)
(22)出願日　平成19年8月3日 (2007.8.3)
(65)公開番号　特開2009-37110 (P2009-37110A)
(43)公開日　平成21年2月19日 (2009.2.19)
審査請求日　平成22年7月13日 (2010.7.13)

(73)特許権者　000003300
東ソー株式会社
山口県周南市開成町４５６０番地
(72)発明者　若松有紀
三重県四日市市茂福１３６番１号　２０７号室
(72)発明者　土井　亨
三重県桑名市星見ヶ丘２丁目８０２番地

審査官　竹村　真一郎

最終頁に続く

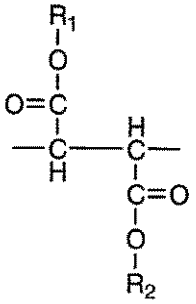
(54)【発明の名称】光学補償フィルム

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
フマル酸エステル系樹脂と可塑剤からなり、負の光学異方性を有する微粒子を含有しない未延伸フィルムであって、フィルム面内の進相軸方向の屈折率をｎｘ、それと直交するフィルム面内方向の屈折率をｎｙ、フィルム面外の垂直方向の屈折率をｎｚとした場合のそれぞれの関係がｎｘ≦ｎｙ＜ｎｚの関係にあり、波長４５０ｎｍで測定した位相差と波長５５０ｎｍで測定した位相差の比（Ｒ４５０／Ｒ５５０）が１．１以下であり、さらに、フィルムの厚みをｄとした時、下記式（１）により示されるフィルム面外位相差（Ｒｔｈ）が－３０～－２０００ｎｍであることを特徴とする光学補償フィルム。

$$Rth=\{(nx+ny)/2-nz\}\times d \qquad (1)$$

【請求項２】
フマル酸エステル系樹脂が、下記式（ａ）により示されるフマル酸ジエステル残基単位５０モル％以上からなることを特徴とする請求項１に記載の光学補償フィルム。

【化１】



（ａ）

（ここで、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$はそれぞれ独立して炭素数３～１２の分岐状アルキル基又は環状アルキル基を示す。）

【請求項３】

請求項１又は２に記載の光学補償フィルム（フィルム（Ａ））と、フィルムの３次元屈折率がフィルム面内の進相軸方向の屈折率をｎｘ、それと直交するフィルム面内方向の屈折率をｎｙ、フィルム面外の垂直方向の屈折率をｎｚとした場合に、ｎｙ＞ｎｘ≧ｎｚの関係にあり、フィルムの厚みをｄとした時、下記式（２）により示される波長５５０ｎｍで測定したフィルム面内位相差（Ｒｅ）が５０ｎｍ以上のフィルム（Ｂ）からなることを特徴とする光学補償フィルム。

Ｒｅ＝（ｎｙ－ｎｘ）×ｄ　　（２）

【請求項４】

請求項３に記載の光学補償フィルムであって、フィルムの３次元屈折率がフィルム面内の進相軸方向の屈折率をｎｘ、それと直交するフィルム面内方向の屈折率をｎｙ、フィルム面外の垂直方向の屈折率をｎｚ、フィルムの厚みをｄとした場合、下記式（３）により示される配向パラメータ（Ｎｚ）が－０．１～０．９５の範囲内であることを特徴とする光学補償フィルム。

Ｎｚ＝（ｎｙ－ｎｚ）／（ｎｙ－ｎｘ）　　（３）

【請求項５】

配向パラメータ（Ｎｚ）が０．４０～０．６０であることを特徴とする請求項３又は４に記載の光学補償フィルム。

【請求項６】

配向パラメータ（Ｎｚ）が－０．０５～０．０５であることを特徴とする請求項３～５のいずれかに記載の光学補償フィルム。

【請求項７】

上記式（２）により示されるフィルム面内位相差（Ｒｅ）が５０～１０００ｎｍであることを特徴とする請求項３～７のいずれかに記載の光学補償フィルム。

【請求項８】

フィルム（Ｂ）が正の複屈折性を有するフィルムの一軸延伸フィルムであることを特徴とする請求項３～７のいずれかに記載の光学補償フィルム。

【請求項９】

フィルム（Ｂ）がポリカーボネート樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、Ｎ－置換マレイミド樹脂であることを特徴とする請求項３～８のいずれかに記載の光学補償フィルム。

【請求項１０】

フィルム（Ａ）の厚みをｄとした時、上記式（２）により示される波長５５０ｎｍで測定したフィルム（Ａ）のフィルム面内位相差（Ｒｅ）が５０ｎｍ未満であることを特徴とする請求項３～９のいずれかに記載の光学補償フィルム。

【請求項１１】

フマル酸エステル系樹脂と可塑剤からなり、負の光学異方性を有する微粒子を含有しない未延伸フィルムと正の複屈折性を有するフィルムの一軸延伸フィルムを貼合することを特

徴とする請求項３～１０のいずれかに記載の光学補償フィルムの製造方法。
【請求項１２】
正の複屈折性を有するフィルムの一軸延伸フィルムにフマル酸エステル系樹脂と可塑剤からなる溶液を塗布することを特徴とする請求項３～１０のいずれかに記載の光学補償フィルムの製造方法。
【請求項１３】
液晶表示素子に用いることを特徴とする請求項１～１０のいずれかに記載の光学補償フィルム。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、フィルムの厚み方向の屈折率が大きく、波長依存性が小さい等の光学特性、伸度等の機械特性に優れた光学補償フィルムに関する。
【背景技術】
【０００２】
液晶ディスプレイは、マルチメディア社会における最も重要な表示デバイスとして、携帯電話からコンピューター用モニター、ノートパソコン、テレビまで幅広く使用されている。液晶ディスプレイには表示特性向上のため多くの光学フィルムが用いられている。特に位相差フィルムは、正面や斜めから見た場合のコントラスト向上、色調の補償など大きな役割を果たしている。従来の位相差フィルムとしては、ポリカーボネートや環状ポリオレフィンが用いられているが、これらの高分子はいずれも正の複屈折を有する高分子である。ここで、複屈折の正負は下記に示すように定義される。
【０００３】
延伸等で分子配向した高分子フィルムの光学異方性は、図１に示す屈折率楕円体で表すことが出来る。ここで、フィルムを延伸した場合のフィルム面内の進相軸方向の屈折率をｎｘ、それと直交するフィルム面内方向の屈折率をｎｙ、フィルム面外の垂直方向の屈折率をｎｚと示す。なお、進相軸とはフィルム面内における屈折率の低い軸方向である。
【０００４】
そして、負の複屈折とは延伸方向が進相軸方向となるものであり、正の複屈折とは延伸方向と垂直方向が進相軸方向となるものである。
【０００５】
つまり、負の複屈折を有する高分子の一軸延伸では延伸軸方向の屈折率が小さく（進相軸：延伸方向）、正の複屈折を有する高分子の一軸延伸では延伸軸方向と直交する軸方向の屈折率が小さい（進相軸：延伸方向と垂直方向）。
【０００６】
また、フィルム面内位相差（Ｒｅ）は、フィルム面内の進相軸方向と直行方向の屈折率（ｎｙ）－フィルム面内の進相軸方向の屈折率（ｎｘ）にフィルム厚みを掛けた値として表される。
【０００７】
多くの高分子は正の複屈折を有する。負の複屈折を有する高分子としてはアクリル樹脂やポリスチレンがあるが、アクリル樹脂は位相差が小さく、光学補償フィルムとしての特性は十分でない。ポリスチレンは、室温領域での光弾性係数が大きくわずかな応力で位相差が変化するなど位相差の安定性の課題、位相差の波長依存性が大きいといった光学特性上の課題、更に耐熱性が低いといった実用上の課題があり現状用いられていない。
【０００８】
ここで位相差の波長依存性とは、位相差が測定波長に依存して変化することを意味し、波長４５０ｎｍで測定した位相差（Ｒ４５０）と波長５５０ｎｍで測定した位相差（Ｒ５５０）の比Ｒ４５０／Ｒ５５０として表すことができる。一般に芳香族構造の高分子ではこのＲ４５０／Ｒ５５０が大きくなる傾向が強く、低波長領域でのコントラストや視野角特性が低下する。

【０００９】
負の複屈折を示す高分子の延伸フィルムはフィルムの厚み方向の屈折率が高く、従来にない光学補償フィルムとなるため、例えばスーパーツイストネマチック型液晶ディスプレイ（ＳＴＮ－ＬＣＤ）や垂直配向型液晶ディスプレイ（ＶＡ－ＬＣＤ）、面内配向型液晶ディスプレイ（ＩＰＳ－ＬＣＤ）、反射型液晶ディスプレイ（反射型ＬＣＤ）などのディスプレイの視角特性の補償用の光学補償フィルムや偏光板の視角を補償するための光学補償フィルムとして有用であり、負の複屈折を有する光学補償フィルムに対して市場の要求が強い。正の複屈折を有する高分子を用いてフィルムの厚み方向の屈折率を高めたフィルムの製造方法が提案されている。ひとつは高分子フィルムの片面または両面に熱収縮性フィルムを接着し、その積層体を加熱延伸処理して、高分子フィルムのフィルム厚み方向に収縮力をかける処理方法（例えば特許文献１～３参照。）である。また、高分子フィルムに電場を印加しながら面内に一軸延伸する方法が提案されている（例えば特許文献４参照。）。また、負の光学異方性を有する微粒子と透明性高分子からなる位相差フィルムが提案されている（例えば特許文献５参照。）。液晶性高分子フィルムを塗布し、ホメオトロピック配向させた光学補償フィルムあるいは光学補償層が提案されている（例えば特許文献６参照。）。さらに、ポリビニルナフタレンやポリビニルビフェニルなどの芳香族ポリマーを塗布した光学補償膜が提案されている（例えば特許文献７、非特許文献１参照。）。
【００１０】
さらにポリビニルカルバゾール系高分子を用いた光学フィルムが提案されている（例えば特許文献８参照。）。
【００１１】
【特許文献１】特許２８１８９８３号公報
【特許文献２】特開平０５－２９７２２３号公報
【特許文献３】特開平０５－３２３１２０号公報
【特許文献４】特開平０６－０８８９０９号公報
【特許文献５】特開２００５－１５６８６２号公報
【特許文献６】特開２００２－３３３５２４号公報
【特許文献７】特開２００６－２２１１１６号公報
【特許文献８】特開２００１－９１７４６号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１２】
しかし、特許文献１～４において提案された方法は、製造工程が非常に複雑になるため生産性に劣るといった課題がある。また位相差の均一性などの制御も従来の延伸による制御に比べると著しく難しくなる。またベースフィルムとしてポリカーボネートを使用した場合には室温での光弾性定数が大きく、わずかな応力により位相差が変化するなど位相差の安定性にも課題がある。更に位相差の波長依存性が大きいなどの課題を抱えている。
【００１３】
また、特許文献５で得られる位相差フィルムは、負の光学異方性を有する微粒子を添加することにより負の複屈折を有する位相差フィルムであり、製造方法の簡便化及び経済性の観点から、微粒子を添加する必要のない位相差フィルムが求められている。特許文献６に記載の方法では液晶性高分子を均一にホメオトロピック配向させることが難しいという課題がある。また、特許文献７、８に記載の方法では、得られる膜が割れやすいことや位相差の波長分散性が大きいといった課題がある。
【００１４】
そこで、本発明は、波長依存性が小さい等の光学特性、伸度等の機械特性に優れた光学補償フィルムを提供することを目的とするものである。
【課題を解決するための手段】
【００１５】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、特定の樹脂と可塑剤からなるフィルムの３次元屈折率が特定の関係を満足する光学補償フィルムが上記課題を満足することを見出し、本発明を完成するに至った。

【００１６】

即ち、本発明は、フマル酸エステル系樹脂と可塑剤からなるフィルムであって、フィルムの３次元屈折率がフィルム面内の進相軸方向の屈折率をｎｘ、それと直交するフィルム面内方向の屈折率をｎｙ、フィルム面外の垂直方向の屈折率をｎｚとした場合に、ｎｘ≦ｎｙ＜ｎｚの関係にあり、波長４５０ｎｍで測定した位相差と波長５５０ｎｍで測定した位相差の比（Ｒ４５０／Ｒ５５０）が１．１以下である光学補償フィルムに関するものである。

【００１７】

以下、本発明の光学補償フィルムについて詳細に説明する。

【００１８】

本発明の光学補償フィルムは、フマル酸エステル系樹脂と可塑剤からなるフィルムであって、フィルム面内の進相軸方向の屈折率をｎｘ、それと直交するフィルム面内方向の屈折率をｎｙ、フィルム面外の垂直方向の屈折率をｎｚとした場合のそれぞれの関係がｎｘ≦ｎｙ＜ｎｚの関係、特に好ましいのはｎｚ＞ｎｙ　ｎｘの関係にあり、波長４５０ｎｍで測定した位相差と波長５５０ｎｍで測定した位相差の比（Ｒ４５０／Ｒ５５０）が１．１以下であることを特徴とする光学補償フィルムである。ここで、フィルム面内の進相軸方向の屈折率ｎｘとは、フィルム面内における最も屈折率の低い軸方向の屈折率である。そして、これらｎｘ、ｎｙ及びｎｚは、例えば試料傾斜型自動複屈折計を用いることにより求めることができる。

【００１９】

なお、一般的にフィルムの３次元屈折率の制御はフィルムの延伸などにより行われるため製造工程や品質の管理が複雑になったりするが、フマル酸エステル系樹脂と可塑剤からなるフィルムは未延伸でフィルム厚み方向の屈折率が高くなるという特異な挙動を示すことを見出している。

【００２０】

また、本発明の光学補償フィルムは、フィルムの厚みをｄとした時、下記式（１）により示されるフィルム面外位相差（Ｒｔｈ）は－３０～－２０００ｎｍであることが好ましく、特に好ましくは－５０～－１０００ｎｍ、さらに好ましくは－１００～－５００ｎｍである。

【００２１】

Ｒｔｈ＝〔（ｎｘ＋ｎｙ）／２－ｎｚ〕×ｄ　　（１）

位相差の波長依存性は、波長４５０ｎｍで測定した位相差（Ｒ４５０）と波長５５０ｎｍで測定した位相差（Ｒ５５０）の比Ｒ４５０／Ｒ５５０として表すことができる。本発明の光学補償フィルムでは、該Ｒ４５０／Ｒ５５０は、１．１以下であり、好ましくは１．０８以下、特に好ましくは１．０５以下である。

【００２２】

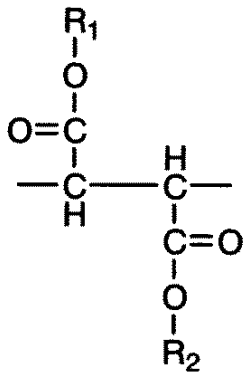
また、光学補償フィルムの厚みは、５～４００μｍであることが好ましく、特に好ましくは１０～１５０μｍであり、更に好ましくは２０～１００μｍの範囲である。

【００２３】

本発明で用いるフマル酸エステル系樹脂としては、フマル酸エステルの重合体が挙げられ、その中でも一般式（ａ）により示されるフマル酸ジエステル残基単位５０モル％以上からなるフマル酸ジエステル系樹脂が好ましい。

【００２４】

【化１】



（ａ）

（ここで、Ｒ１、Ｒ２はそれぞれ独立して炭素数３～１２の分岐状アルキル基又は環状アルキル基を示す。）

ここで、フマル酸ジエステル残基単位のエステル置換基であるＲ１、Ｒ２は、それぞれ独立して、炭素数３～１２の分岐状アルキル基又は環状アルキル基であり、フッ素，塩素などのハロゲン基；エーテル基；エステル基若しくはアミノ基で置換されていても良く、例えばイソプロピル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｓ－ペンチル基、ｔ－ペンチル基、ｓ－ヘキシル基、ｔ－ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、特に耐熱性、機械特性に優れた光学補償フィルムとなることからイソプロピル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等であることが好ましく、さらに耐熱性、機械特性のバランスに優れた光学補償フィルムとなることからイソプロピル基が好ましい。

【００２５】

一般式（ａ）により示されるフマル酸ジエステル残基単位としては、具体的にはフマル酸ジイソプロピル残基、フマル酸ジ－ｓ－ブチル残基、フマル酸ジ－ｔ－ブチル残基、フマル酸ジ－ｓ－ペンチル残基、フマル酸ジ－ｔ－ペンチル残基、フマル酸ジ－ｓ－ヘキシル残基、フマル酸ジ－ｔ－ヘキシル残基、フマル酸ジシクロプロピル残基、フマル酸ジシクロペンチル残基、フマル酸ジシクロヘキシル残基等が挙げられ、フマル酸ジイソプロピル残基、フマル酸ジ－ｓ－ブチル残基、フマル酸ジ－ｔ－ブチル残基、フマル酸ジシクロペンチル残基、フマル酸ジシクロヘキシル残基等が好ましく、特にフマル酸ジイソプロピル残基が好ましい。

【００２６】

本発明に用いるフマル酸エステル系樹脂として好ましく用いられる、一般式（ａ）により示されるフマル酸ジエステル残基単位５０モル％以上から成るフマル酸エステル系樹脂としては、一般式（ａ）により示されるフマル酸ジエステル残基単位５０モル％以上、フマル酸ジエステル類と共重合可能な単量体からなる残基単位５０モル％以下からなる樹脂であり、フマル酸ジエステル類と共重合可能な単量体からなる残基単位としては、例えばスチレン残基、α－メチルスチレン残基等のスチレン類残基；アクリル酸残基；アクリル酸メチル残基、アクリル酸エチル残基、アクリル酸ブチル残基、アクリル酸３－エチル－３－オキセタニルメチル残基、アクリル酸テトラヒドロフルフリル残基等のアクリル酸エステル類残基；メタクリル酸残基；メタクリル酸メチル残基、メタクリル酸エチル残基、メタクリル酸ブチル残基、メタクリル酸３－エチル－３－オキセタニルメチル残基、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル残基等のメタクリル酸エステル類残基；酢酸ビニル残基、プロピオン酸ビニル残基等のビニルエステル類残基；アクリロニトリル残基；メタクリロニトリル残基；エチレン残基、プロピレン残基等のオレフィン類残基；等の１種又は２種以上を挙げることができ、その中でもアクリル酸３－エチル－３－オキセタニルメチル残基、メタクリル酸３－エチル－３－オキセタニルメチル残基が好ましく、特にアクリル酸３－エチル－３－オキセタニルメチル残基が好ましい。これらの中でも、一般式（ａ）により示されるフマル酸ジエステル残基単位が７０モル％以上であることが好ましく、特

に耐熱性及び機械特性に優れた光学補償フィルムとなることからフマル酸ジエステル残基単位が８０モル％以上であることが好ましく、さらに９０モル％以上であることが好ましい。

【００２７】

本発明で用いるフマル酸エステル系樹脂としては、ゲル・パーミエイション・クロマトグラフィー（以下、ＧＰＣと記す。）により測定した溶出曲線より得られる標準ポリスチレン換算の数平均分子量（Ｍｎ）が1×10^{4}以上のものであることが好ましく、特に機械特性に優れ、製膜時の成形加工性に優れた光学補償フィルムとなることから2×10^{4}以上2×10^{5}以下であることが好ましい。

【００２８】

本発明の光学補償フィルムを構成するフマル酸エステル系樹脂の製造方法としては、該フマル酸エステル系樹脂が得られる限りにおいて如何なる方法により製造してもよく、例えばフマル酸ジエステル類、場合によってはフマル酸ジエステル類と共重合可能な単量体を併用しラジカル重合あるいはラジカル共重合を行うことにより製造することができる。この際のフマル酸ジエステル類としては、例えばフマル酸ジイソプロピル、フマル酸ジ－ｓ－ブチル、フマル酸ジ－ｔ－ブチル、フマル酸ジ－ｓ－ペンチル、フマル酸ジ－ｔ－ペンチル、フマル酸ジ－ｓ－ヘキシル、フマル酸ジ－ｔ－ヘキシル、フマル酸ジシクロプロピル、フマル酸ジシクロペンチル、フマル酸ジシクロヘキシル等が挙げられ、フマル酸ジエステルと共重合可能な単量体としては、例えばスチレン、α－メチルスチレン等のスチレン類；アクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸３－エチル－３－オキセタニルメチル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸３－エチル－３－オキセタニルメチル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル等のメタクリル酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；等の１種又は２種以上を挙げることができ、その中でもアクリル酸３－エチル－３－オキセタニルメチル、メタクリル酸３－エチル－３－オキセタニルメチルが好ましく、特にアクリル酸３－エチル－３－オキセタニルメチルが好ましい。

【００２９】

また、用いるラジカル重合法としては、公知の重合方法で行うことが可能であり、例えば塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、沈殿重合法、乳化重合法等のいずれもが採用可能である。

【００３０】

ラジカル重合法を行う際の重合開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシアセテート、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート等の有機過酸化物；２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（２－ブチロニトリル）、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル－２，２’－アゾビスイソブチレート、１，１’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）等のアゾ系開始剤が挙げられる。

【００３１】

そして、溶液重合法、懸濁重合法、沈殿重合法、乳化重合法において使用可能な溶媒として特に制限はなく、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族溶媒；メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；シクロヘキサン；ジオキサン；テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）；アセトン；メチルエチルケトン；ジメチルホルムアミド；酢酸イソプロピル；水等が挙げられ、これらの混合溶媒も挙げられる。

【００３２】

また、ラジカル重合を行う際の重合温度は、重合開始剤の分解温度に応じて適宜設定す

ることができ、一般的には４０～１５０℃の範囲で行うことが好ましい。

【００３３】

本発明の光学補償フィルムに用いる可塑剤としては、特に制限はなく、例えば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、ジヘキシルフタレート、ジノルマルオクチルフタレート、２－エチルヘキシルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジカプリルフタレート、ジノニルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジデシルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジベンジルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、オクチルデシルフタレート、ブチルオクチルフタレート、オクチルベンジルフタレート、ノルマルヘキシルノルマルデシルフタレート、ノルマルオクチルノルマルデシルフタレート、ジ－２－エチルヘキシルイソフタレート、ジ－２－エチルヘキシルテレフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤；トリクレジルホスフェート、トリ（２－エチルヘキシルホスフェート）、トリキシレニルホスフェート、ビスフェノールＡビス（ジフェニルホスフェート）、トリフェニルホスフェート、２－エチルヘキシルジフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリス（ブトキシエチル）ホスフェート等のリン酸エステル系可塑剤；ジ－２－エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ノルマルオクチル－ノルマルデシルアジペート、ノルマルヘプチル－ノルマルノニルアジペート、ジイソオクチルアジペート、ジイソノルマルオクチルアジペート、ジノルマルオクチルアジペート、ジデシルアジペート等のアジピン酸エステル系可塑剤；ジブチルセバケート、ジ－２－エチルヘキシルセバケート、ジイソオクチルセバケート、ブチルベンジルセバケート等のセバチン酸エステル系可塑剤；ジ－２－エチルヘキシルアゼレート、ジヘキシルアゼレート、ジイソオクチルアゼレート等のアゼライン酸エステル系可塑剤；クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、クエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリ（２－エチルヘキシル）等のクエン酸エステル系可塑剤；メチルフタリルエチルグリコレート、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等のグリコール酸エステル系可塑剤；トリブチルトリメリテート、トリ－ノルマルヘキシルトリメリテート、トリ（２－エチルヘキシル）トリメリテート、トリ－ノルマルオクチルトリメリテート、トリ－イソクチルトリメリテート、トリ－イソデシルトリメリテート等のトリメリット酸エステル系可塑剤；トリ（２－エチルヘキシル）ピロメリテート、テトラブチルピロメリテート、テトラ－ノルマルヘキシルピロメリテート、テトラ（２－エチルヘキシル）ピロメリテート、テトラ－ノルマルオクチルピロメリテート、テトラ－イソクチルピロメリテート、テトラ－イソデシルピロメリテート等のピロメリット酸エステル系可塑剤；メチルアセチルリシノレート、ブチルアセチルリシノレート等のリシリノール酸エステル系可塑剤；ポリプロピレンアジペート、ポリプロピレンセバケートおよびこれらの変型ポリエステル等のポリエステル系可塑剤；エポキシ化大豆油、エポキシブチルステアレート、エポキシ（２－エチルヘキシル）ステアレート、エポキシ化あまに油、２－エチルヘキシルエポキシトーレート等のエポキシ系可塑剤；グリセリルトリアセテート、２－エチルヘキシルアセテート等の酢酸エステル系可塑剤などが挙げられ、これらの中でもフマル酸エステル系樹脂との相溶性、耐熱性及びフィルムの表面性等から、リン酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸エステル系可塑剤を用いることが好ましく、相溶性の観点から特にリン酸エステル系可塑剤が好ましく、さらにトリクレジルホスフェート、トリ（２－エチルヘキシル）ホスフェート、トリキシレニルホスフェート、ビスフェノールＡビス（ジフェニルホスフェート）が好ましい。これらは必要に応じて１種または２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００３４】

本発明の光学補償フィルムにおけるフマル酸エステル系樹脂と可塑剤の配合割合は、フィルム伸度等の機械特性を向上できることからフマル酸エステル系樹脂１００重量部に対して可塑剤が０．１～４０重量部が好ましく、特に１～２０重量部が好ましく、更に３～

１０重量部が好ましい。

【００３５】

また、フマル酸エステル系樹脂と可塑剤の配合方法としては、特に制限はなく、例えばフマル酸エステル系樹脂を可溶な溶媒に溶解した溶液に可塑剤を添加することにより行なうことができる。その際のフマル酸エステル系樹脂の可溶な溶媒としては、特に制限はなく、例えば芳香族溶媒としてベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、キュメン、クロロベンゼン等、非芳香族溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、１，３－ジオキソラン等のエーテル系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒の中でも、芳香族溶媒と非芳香族溶媒の混合物が好ましく、特にトルエンとメチルエチルケトンの混合物が好ましい。

【００３６】

本発明のフマル酸エステル系樹脂と可塑剤からなるフィルム（フィルム（Ａ））に、さらにフィルムの３次元屈折率がフィルム面内の進相軸方向の屈折率をｎｘ、それと直交するフィルム面内方向の屈折率をｎｙ、フィルム面外の垂直方向の屈折率をｎｚとした場合に、ｎｙ＞ｎｘ≧ｎｚの関係にあり、フィルムの厚みをｄとした時、下記式（２）により示される波長５５０ｎｍで測定したフィルム面内位相差（Ｒｅ）が５０ｎｍ以上のフィルム（Ｂ）からなる光学補償フィルム（フィルム（Ｃ））であってもよい。

【００３７】

$$Re=(ny-nx)\times d \qquad (2)$$

なお、前記フィルム（Ｂ）は、例えば正の複屈折性を有するポリマーを一軸延伸等することにより、３次元屈折率がｎｙ＞ｎｘ≧ｎｚの関係にあるフィルムを得ることができる。

【００３８】

また、フィルム（Ｂ）のポリマーとしては、正の複屈折性を有するポリマーであれば特に制限はなく、その中でも耐熱性や透明性などの点から好ましい例としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、環状オレフィン樹脂、Ｎ－置換マレイミド系樹脂が挙げられる。また、フィルム（Ｂ）のフィルム面内位相差（Ｒｅ）は、５０ｎｍ以上が好ましく、特に好ましくは１００ｎｍ以上、さらに好ましくは１２０ｎｍ以上である。

【００３９】

また、フィルム（Ｃ）においては、フィルムの３次元屈折率がフィルム面内の進相軸方向の屈折率をｎｘ、それと直交するフィルム面内方向の屈折率をｎｙ、フィルム面外の垂直方向の屈折率をｎｚ、フィルムの厚みをｄとした場合、下記式（３）により示される配向パラメータ（Ｎｚ）が－０．１～０．９５が好ましく、特にＳＴＮ－ＬＣＤ、ＩＰＳ－ＬＣＤ、反射型ＬＣＤ、半透過型ＬＣＤの視野角補償にはＮｚが０．４０～０．６０が好ましく、さらに０．４５～０．５５が好ましく、偏光板の視野角補償には、Ｎｚが－０．１０～０．１０が好ましく、特に－０．０５～０．０５が好ましく、さらに０～０．０５が好ましい。

【００４０】

$$Nz=(ny-nz)/(ny-nx) \qquad (3)$$

さらに、フィルム（Ｃ）においては、前記式（２）により示されるフィルム面内位相差（Ｒｅ）は、５０～１０００ｎｍが好ましく、特に好ましくは１００～５００ｎｍであり、さらに１／４波長板では１３０～１４０ｎｍが好ましく、１／２波長板では２７０～２８０ｎｍが好ましい。

【００４１】

本発明のフマル酸エステル系樹脂と可塑剤からなる光学補償フィルムの製造方法としては、特に制限はなく、例えば溶液キャスト法、溶融キャスト法等の方法により製造することができる。

【００４２】
溶液キャスト法は、フマル酸エステル系樹脂と可塑剤を溶媒に溶解した溶液（以下、ドープと称する。）を支持基板上に流延した後、加熱等により溶媒を除去しフィルムを得る方法である。その際ドープを支持基板上に流延する方法としては、例えばＴダイ法、ドクターブレード法、バーコーター法、ロールコーター法、リップコーター法等が用いられる。特に、工業的にはダイからドープをベルト状又はドラム状の支持基板に連続的に押し出す方法が最も一般的である。用いられる支持基板としては、例えばガラス基板；ステンレスやフェロタイプ等の金属基板；ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、トリアセチルセルロース（ＴＡＣ）等のセルロース樹脂等のプラスチック基板などがある。このようにして得られたフマル酸エステル系樹脂と可塑剤からなるフィルムは、支持基板から剥離して使用することもできるし、また、支持基板としてガラス基板、プラスチック基板を用いた場合は、剥離しないで積層体としてそのまま使用することもできる。溶液キャスト法において、高い透明性を有し、且つ厚み精度、表面平滑性に優れたフィルムを製膜する際には、ドープの溶液粘度は極めて重要な因子であり、７００～３００００ｃｐｓが好ましく、特に１０００～１００００ｃｐｓであることが好ましい。また、溶融キャスト法は、フマル酸エステル系樹脂と可塑剤を押出機内で溶融し、Ｔダイのスリットからフィルム状に押出した後、ロールやエアーなどで冷却しつつ引き取る成形法である。

【００４３】
本発明の光学補償フィルムに好ましく用いられる光学補償フィルム（フィルム（Ａ））とフィルム（Ｂ）からなる光学補償フィルムの製造方法としては、特に制限はなく、例えばフマル酸エステル系樹脂と可塑剤からなる未延伸フィルムと正の複屈折性を有するフィルムの一軸延伸フィルムを貼合する方法（以下、製造方法１とする）、フマル酸エステル系樹脂と可塑剤からなる溶液を正の複屈折性を有するフィルムの一軸延伸フィルムに塗布する方法（以下、製造方法２とする）等により製造することができる。

【００４４】
製造方法１、２における正の複屈折を有するフィルムは、例えばポリカーボネート樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、環状オレフィン樹脂、Ｎ－置換マレイミド系樹脂等からなるフィルムが挙げられる。この正の複屈折を有するフィルムを、一軸延伸により、例えば温度１５０～２００℃、延伸速度１０～３０ｍｍ／ｍｉｎ．、延伸倍率３０～７０％の条件により延伸し、正の複屈折性を有するフィルムの一軸延伸フィルムを製造することができる。

【００４５】
製造方法１では、正の複屈折性を有するフィルムの一軸延伸フィルムを、フマル酸エステル系樹脂と可塑剤からなる未延伸フィルムに貼合することにより光学補償フィルムを製造することができる。この際の貼合方法としては、例えばロールトゥロールの連続プロセスで製造可能であり、公知の接着剤を用いて貼合することができる。

【００４６】
製造方法２では、正の複屈折性を有するフィルムの一軸延伸フィルムに、フマル酸エステル系樹脂と可塑剤からなる溶液を塗布することにより光学補償フィルムを製造することができる。その際の塗布方法は、フマル酸エステル系樹脂と可塑剤を溶媒に溶解した溶液（塗布溶液）をフィルム上に塗布後、加熱等により溶媒を除去する方法である。その際の塗布方法としては、例えばドクターブレード法、バーコーター法、グラビアコーター法、スロットダイコーター法、リップコーター法、コンマコーター法等が用いられる。工業的には薄膜塗布はグラビアコーター法、厚膜塗布はコンマコーター法が一般的である。溶液塗布において、高い透明性を有し、且つ厚み精度、表面平滑性に優れた塗布をするには、塗布溶液粘度は極めて重要な因子であり、１０～１００００ｃｐｓが好ましく、特に１０～５０００ｃｐｓであることが好ましい。また、フィルム（Ｂ）の表面をあらかじめ易接着処理することも可能である。

【００４７】
なお、塗布溶液とは、フマル酸エステル系樹脂と可塑剤を溶媒に溶解させた溶液であり

、用いる溶媒としては、特に制限は無く、例えば芳香族溶媒としてベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、キュメン、クロロベンゼン等、非芳香族溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、１，３－ジオキソラン等のエーテル系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒の中でも、芳香族溶媒と非芳香族溶媒の混合物が好ましく、特にトルエンとメチルエチルケトンの混合物が好ましい。

【００４８】

また、本発明の光学補償フィルム同士又は他の光学補償フィルムと積層することもできる。

【００４９】

本発明の光学補償フィルムの熱安定性を高めるために酸化防止剤が配合されていることが好ましい。該酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、その他酸化防止剤が挙げられ、これら酸化防止剤はそれぞれ単独又は併用して用いても良い。そして、相乗的に酸化防止作用が向上することからヒンダードフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤を併用して用いることが好ましく、その際には例えばヒンダードフェノール系酸化防止剤１００重量部に対してリン系酸化防止剤を１００～５００重量部で混合して使用することが特に好ましい。また、酸化防止剤の添加量としては、本発明の光学補償フィルムを構成するフマル酸エステル系樹脂１００重量部に対して０．０１～１０重量部が好ましく、特に０．５～１重量部が好ましい。

【００５０】

さらに、紫外線吸収剤として、例えばベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、トリアジン、ベンゾエートなどの紫外線吸収剤を必要に応じて配合していてもよい。

【００５１】

本発明の光学補償フィルムは、発明の主旨を越えない範囲で、その他ポリマー、界面活性剤、高分子電解質、導電性錯体、無機フィラー、顔料、染料、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤等が配合されたものであってもよい。

【００５２】

本発明の光学補償フィルムは、偏光板と積層して円あるいは楕円偏光板として用いることもできる。また、液晶表示素子の視野角改良フィルムや色補償フィルムなどの光学補償フィルムとして有用であり、円偏光板は反射防止フィルムとして用いることも可能である。さらに、液晶ディスプレイに用いられる輝度向上フィルムの視角特性を改良する光学補償フィルムとしても使用できる。

【発明の効果】

【００５３】

本発明によると、液晶ディスプレイのコントラストや視角特性の改良に有用なフィルム厚み方向の屈折率が大きく、波長依存性が小さい等の光学特性に優れ、また各種加工工程に耐えうる伸度等の機械特性を持ち合わせた光学補償フィルムを提供することができる。

【実施例】

【００５４】

以下に本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によりなんら制限されるものではない。なお、断りのない限り用いた試薬は市販品を用いた。

【００５５】

～フマル酸エステル系樹脂の組成～

核磁気共鳴測定装置（日本電子製、商品名ＪＮＭ－ＧＸ２７０）を用い、プロトン核磁気共鳴分光（^{1}Ｈ－ＮＭＲ）スペクトル分析より求めた。

【００５６】

～数平均分子量の測定～

カラム（東ソー株式会社製、商品名ＴＳＫ－ＧＥＬ　GMH_{HR}－Ｈ）を装着したゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）（東ソー株式会社製、商品名ＨＬＣ

－８０２０）を用い、カラム温度４０℃、流量１．０ｍｌ／分の条件下で、ＴＨＦを溶媒とし標準ポリスチレン換算値として求めた。

～フィルムの光線透過率およびヘーズの測定～

作製したフィルムの光線透過率およびヘーズは、ヘーズメーター（日本電色工業製、商品名ＮＤＨ２０００）を使用し、光線透過率の測定はＪＩＳ　Ｋ　７３６１－１（１９９７年版）に、ヘーズの測定はＪＩＳ　Ｋ　７１３６（２０００年版）に、それぞれ準拠して測定した。

【００５７】

～フィルム強度の測定～

１０ｍｍ×１００ｍｍ（ＳＳＫ　１８７４－１）に打ち抜いた試験片を、テンシロン型引張試験機（株式会社オリエンテック製、商品名ＵＴＭ－２．５Ｔ）にて速度５ｍｍ／分で引張り、最大点伸度及び最大点応力を求めた。

【００５８】

～屈折率の測定方法～

アッベ屈折率計（アタゴ製）を用い、ＪＩＳ　Ｋ　７１４２（１９８１年版）に準拠して測定を行った。

【００５９】

～３次元屈折率の測定、フィルム面外位相差、フィルム面内位相差及び配向パラメータの計算～

試料傾斜型自動複屈折計（王子計測機器（株）製、商品名ＫＯＢＲＡ－ＷＲ）を用いて仰角を変えて３次元屈折率を測定した。さらに、３次元屈折率よりフィルム面外位相差（Ｒｔｈ）、フィルム面内位相差（Ｒｅ）及び配向パラメータ（Ｎｚ）を計算した。

【００６０】

～正負の複屈折～

正負の複屈折はフィルムの３次元屈折率から判定した。

【００６１】

合成例１（フマル酸エステル系樹脂の合成）

攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を備えた３０Ｌのオートクレーブに、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（信越化学製、商品名メトローズ６０ＳＨ－５０）４８ｇ、蒸留水１５６０１ｇ、フマル酸ジイソプロピル８１６１ｇ、アクリル酸３－エチル－３－オキセタニルメチル２４０ｇおよび重合開始剤であるｔ－ブチルパーオキシピバレート４５ｇを入れ、窒素バブリングを１時間行なった後、２００ｒｐｍで攪拌しながら４９℃で２４時間保持することによりラジカル懸濁重合を行なった。室温まで冷却し、生成したポリマー粒子を含む懸濁液を遠心分離した。得られたポリマー粒子を蒸留水で２回およびメタノールで２回洗浄後、８０℃で減圧乾燥した（収率：８０％）。

【００６２】

得られたポリマー粒子の数平均分子量は１４２，０００であった。^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定により、ポリマー粒子はフマル酸ジイソプロピル残基単位／アクリル酸３－エチル－３－オキセタニルメチル残基単位＝９６／４（モル％）であるフマル酸ジイソプロピル共重合体であることを確認した。

【００６３】

合成例２（正の複屈折を有するフィルムの合成）

ポリカーボネート（帝人（株）製、商品名パンライトＬ１２２５）２５重量％、塩化メチレンを７５重量％とした塩化メチレン溶液を調整し、該塩化メチレン溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延し、溶媒を揮発させて固化、剥離させることによりフィルムを得た。得られた剥離後のフィルムを更に１００℃にて４時間、１１０℃から１３０℃にかけて１０℃間隔にてそれぞれ１時間乾燥し、その後、真空乾燥機にて１２０℃で４時間乾燥して約９０μｍの厚みを有するフィルム（以下、フィルム（１）と称す。）を得た。

【００６４】

得られたフィルム（１）は、光線透過率９０．０％、ヘーズ０．６％、フィルムの３次元屈折率はｎｘ＝１．５８３０、ｎｙ＝１．５８３０、ｎｚ＝１．５８３０であった。得られたフィルム面内位相差（Ｒｅ）およびフィルム面外位相差（Ｒｔｈ）は０ｎｍであった。

【００６５】

また、得られたフィルム（１）を一片５０ｍｍの正方形に裁断し、二軸延伸装置（井元製作所製）により温度１７０℃、延伸速度１０ｍｍ／ｍｉｎ．の条件にて自由幅一軸延伸を施し＋３３％延伸した。延伸したフィルム（フィルム１（ａ）と称す。）は、正の複屈折性を示した。得られたフィルム１（ａ）の３次元屈折率はｎｘ＝１．５８２６、ｎｙ＝１．５８３９、ｎｚ＝１．５８２５（ｎｙ＞ｎｘ＞ｎｚ）であり、フィルム面内位相差（Ｒｅ）は１１３ｎｍであった。

【００６６】

実施例１

合成例１で得られたフマル酸エステル系樹脂をトルエン・メチルエチルケトン混合溶液（トルエン／メチルエチルケトン＝５０重量％／５０重量％）に溶解して２０％溶液とし、さらにフマル酸エステル系樹脂１００重量部に対し、可塑剤としてトリクレジルホスフェート５重量部を添加した後、Ｔダイ法により溶液流延装置の支持基板に流延し、８０℃および１３０℃で各々４分間乾燥した後、幅２５０ｍｍ、厚み３０μｍのフィルムを得た。得られたフィルムの物性を表１に示す。

【００６７】

また３次元屈折率の結果（ｎｘ＝１．４７２９、ｎｙ＝１．４７３０、ｎｚ＝１．４７６７）より、得られたフィルムはｎｘ　ｎｙ＜ｎｚとフィルムの厚み方向の屈折率が大きく、厚み方向に大きな負の位相差を発現した。さらに、位相差の比（Ｒ４５０／Ｒ５５０）（波長依存性）は１．０１と低いものであった。

【００６８】

これらの結果から、得られたフィルムは負の複屈折を有し、厚み方向の屈折率が大きく、波長依存性が小さいことから光学補償フィルムに適したものであり、さらに伸度に優れたものであった。

【００６９】

実施例２

トリクレジルホスフェートの添加量を１０重量部とした以外は、実施例１と同様の方法により幅２５０ｎｍ、厚み３０ｎｍのフィルムを得、物性を評価した。その結果を表１に示す。

【００７０】

また、３次元屈折率の結果（ｎｘ＝１．４７６６、ｎｙ＝１．４７６６、ｎｚ＝１．４８０２）より、得られたフィルムはｎｘ＝ｎｙ＜ｎｚとフィルムの厚み方向の屈折率が大きく、厚み方向に大きな負の位相差を発現した。さらに、位相差の比（Ｒ４５０／Ｒ５５０）（波長依存性）は１．０１と低いものであった。

【００７１】

これらの結果から、得られたフィルムは負の複屈折を有し、厚み方向の屈折率が大きく、波長依存性が小さいことから光学補償フィルムに適したものであり、さらに伸度に優れたものであった。

【００７２】

実施例３

可塑剤をトリ（２－エチルヘキシル）ホスフェートに変更した以外は、実施例１と同様の方法により幅２５０ｍｍ、厚み３０μｍのフィルムを得、物性を評価した。その結果を表１に示す。

【００７３】

また３次元屈折率の結果（ｎｘ＝１．４６７３、ｎｙ＝１．４６７３、ｎｚ＝１．４７１２）より、得られたフィルムはｎｘ＝ｎｙ＜ｎｚとフィルムの厚み方向の屈折率が大き

く、厚み方向に大きな負の位相差を発現した。さらに、位相差の比（Ｒ４５０／Ｒ５５０）（波長依存性）は１．０１と低いものであった。

【００７４】

これらの結果から、得られたフィルムは負の複屈折を有し、厚み方向の屈折率が大きく、波長依存性が小さいことから光学補償フィルムに適したものであり、さらに伸度に優れたものであった。

【００７５】

実施例４

トリ（２－エチルヘキシル）ホスフェートの添加量を１０重量部とした以外は、実施例３と同様の方法により幅２５０ｎｍ、厚み３０ｎｍのフィルムを得、物性を評価した。その結果を表１に示す。

【００７６】

また、３次元屈折率の結果（ｎｘ＝１．４６６１、ｎｙ＝１．４６６１、ｎｚ＝１．４６９７）より、得られたフィルムはｎｘ＝ｎｙ＜ｎｚとフィルムの厚み方向の屈折率が大きく、厚み方向に大きな負の位相差を発現した。さらに、位相差の比（Ｒ４５０／Ｒ５５０）（波長依存性）は１．０１と低いものであった。

【００７７】

これらの結果から、得られたフィルムは負の複屈折を有し、厚み方向の屈折率が大きく、波長依存性が小さいことから光学補償フィルムに適したものであり、さらに伸度に優れたものであった。

【００７８】

実施例５

可塑剤をトリキシレニルホスフェートに変更した以外は、実施例１と同様の方法により幅２５０ｍｍ、厚み３０μｍのフィルムを得、物性を評価した。その結果を表１に示す。

【００７９】

また３次元屈折率の結果（ｎｘ＝１．４７２６、ｎｙ＝１．４７２７、ｎｚ＝、１．４７６４）より、得られたフィルムはｎｘ　ｎｙ＜ｎｚとフィルムの厚み方向の屈折率が大きく、厚み方向に大きな負の位相差を発現した。さらに、位相差の比（Ｒ４５０／Ｒ５５０）（波長依存性）は１．０１と低いものであった。

【００８０】

これらの結果から、得られたフィルムは負の複屈折を有し、厚み方向の屈折率が大きく、波長依存性が小さいことから光学補償フィルムに適したものであり、さらに伸度に優れたものであった。

【００８１】

実施例６

トリキシレニルホスフェートの添加量を１０重量部とした以外は、実施例５と同様の方法により幅２５０ｎｍ、厚み３０ｎｍのフィルムを得、物性を評価した。その結果を表１に示す。

【００８２】

また、３次元屈折率の結果（ｎｘ＝１．４７６７、ｎｙ＝１．４７６７、ｎｚ＝１．４８０３）より、得られたフィルムはｎｘ＝ｎｙ＜ｎｚとフィルムの厚み方向の屈折率が大きく、厚み方向に大きな負の位相差を発現した。さらに、位相差の比（Ｒ４５０／Ｒ５５０）（波長依存性）は１．０１と低いものであった。

【００８３】

これらの結果から、得られたフィルムは負の複屈折を有し、厚み方向の屈折率が大きく、波長依存性が小さいことから光学補償フィルムに適したものであり、さらに伸度に優れたものであった。

【００８４】

実施例７

可塑剤をビスフェノールＡビス（ジフェニルホスフェート）に変更した以外は、実施例

１と同様の方法により幅２５０ｍｍ、厚み３０μｍのフィルムを得、物性を評価した。その結果を表１に示す。

【００８５】

また3次元屈折率の結果（ｎｘ＝１．４７４２、ｎｙ＝１．４７４３、ｎｚ＝、１．４７８０）より、得られたフィルムはｎｘ　ｎｙ＜ｎｚとフィルムの厚み方向の屈折率が大きく、厚み方向に大きな負の位相差を発現した。さらに、位相差の比（Ｒ４５０／Ｒ５５０）（波長依存性）は１．０１と低いものであった。

【００８６】

これらの結果から、得られたフィルムは負の複屈折を有し、厚み方向の屈折率が大きく、波長依存性が小さいことから光学補償フィルムに適したものであり、さらに伸度に優れたものであった。

【００８７】

実施例８

可塑剤をトリブチルトリメリテートに変更した以外は、実施例１と同様の方法により幅２５０ｍｍ、厚み３０μｍのフィルムを得、物性を評価した。その結果を表１に示す。

【００８８】

また3次元屈折率の結果（ｎｘ＝１．４７１１、ｎｙ＝１．４７１１、ｎｚ＝、１．４７５１）より、得られたフィルムはｎｘ＝ｎｙ＜ｎｚとフィルムの厚み方向の屈折率が大きく、厚み方向に大きな負の位相差を発現した。さらに、位相差の比（Ｒ４５０／Ｒ５５０）（波長依存性）は１．０１と低いものであった。

【００８９】

これらの結果から、得られたフィルムは負の複屈折を有し、厚み方向の屈折率が大きく、波長依存性が小さいことから光学補償フィルムに適したものであり、さらに伸度に優れたものであった。

【００９０】

実施例９

トリブチルトリメリテートの添加量を１０重量部とした以外は、実施例８と同様の方法により幅２５０ｎｍ、厚み３０ｎｍのフィルムを得、物性を評価した。その結果を表１に示す。

【００９１】

また3次元屈折率の結果（ｎｘ＝１．４７３７、ｎｙ＝１．４７３７、ｎｚ＝、１．４７７０）より、得られたフィルムはｎｘ＝ｎｙ＜ｎｚとフィルムの厚み方向の屈折率が大きく、厚み方向に大きな負の位相差を発現した。さらに、位相差の比（Ｒ４５０／Ｒ５５０）（波長依存性）は１．０１と低いものであった。

【００９２】

これらの結果から、得られたフィルムは負の複屈折を有し、厚み方向の屈折率が大きく、波長依存性が小さいことから光学補償フィルムに適したものであり、さらに伸度に優れたものであった。

【００９３】

実施例１０

可塑剤をトリ（２－エチルヘキシル）トリメリテートに変更した以外は、実施例１と同様の方法により幅２５０ｍｍ、厚み３０μｍのフィルムを得、物性を評価した。その結果を表１に示す。

【００９４】

また3次元屈折率の結果（ｎｘ＝１．４６９４、ｎｙ＝１．４６９５、ｎｚ＝、１．４７３３）より、得られたフィルムはｎｘ　ｎｙ＜ｎｚとフィルムの厚み方向の屈折率が大きく、厚み方向に大きな負の位相差を発現した。さらに、位相差の比（Ｒ４５０／Ｒ５５０）（波長依存性）は１．０１と低いものであった。

【００９５】

これらの結果から、得られたフィルムは負の複屈折を有し、厚み方向の屈折率が大きく

、波長依存性が小さいことから光学補償フィルムに適したものであり、さらに伸度に優れたものであった。

【００９６】

実施例１１

トリ（２－エチルヘキシル）トリメリテートの添加量を１０重量部とした以外は、実施例１０と同様の方法により幅２５０ｎｍ、厚み３０ｎｍのフィルムを得、物性を評価した。その結果を表１に示す。

【００９７】

また3次元屈折率の結果（ｎｘ＝１．４７０１、ｎｙ＝１．４７０２、ｎｚ＝、１．４７３６）より、得られたフィルムはｎｘ　ｎｙ＜ｎｚとフィルムの厚み方向の屈折率が大きく、厚み方向に大きな負の位相差を発現した。さらに、位相差の比（Ｒ４５０／Ｒ５５０）（波長依存性）は１．０１と低いものであった。

【００９８】

これらの結果から、得られたフィルムは負の複屈折を有し、厚み方向の屈折率が大きく、波長依存性が小さいことから光学補償フィルムに適したものであり、さらに伸度に優れたものであった。

【００９９】

実施例１２

可塑剤をトリ（２－エチルヘキシル）ピロメリテートに変更した以外は、実施例１と同様の方法により幅２５０ｍｍ、厚み３０μｍのフィルムを得、物性を評価した。その結果を表１に示す。

【０１００】

また3次元屈折率の結果（ｎｘ＝１．４６９３、ｎｙ＝１．４６９３、ｎｚ＝１．４７３０）より、得られたフィルムはｎｘ＝ｎｙ＜ｎｚとフィルムの厚み方向の屈折率が大きく、厚み方向に大きな負の位相差を発現した。さらに、位相差の比（Ｒ４５０／Ｒ５５０）（波長依存性）は１．０１と低いものであった。

【０１０１】

これらの結果から、得られたフィルムは負の複屈折を有し、厚み方向の屈折率が大きく、波長依存性が小さいことから光学補償フィルムに適したものであり、さらに伸度に優れたものであった。

【０１０２】

実施例１３

合成例２で得られたフィルム１（ａ）上に実施例１で作成したフィルムを貼合して、厚み１１３μｍフィルムを得た。該フィルムの３次元屈折率はｎｘ＝１．５４９４、ｎｙ＝１．５５０４、ｎｚ＝１．５５０２であり、フィルム面内位相差（Ｒｅ）は１１３ｎｍ、配向パラメータ（Ｎｚ）は０．２０であった。

【０１０３】

これらの結果から、得られたフィルムは、光学補償フィルムに適したものであった。

【０１０４】

実施例１４

合成例２で得られたフィルム１（ａ）上に実施例４で作成したフィルムを貼合して、厚み１１３μｍフィルムを得た。該フィルムの３次元屈折率はｎｘ＝１．５４９４、ｎｙ＝１．５５０４、ｎｚ＝１．５５０２であり、フィルム面内位相差（Ｒｅ）は１１３ｎｍ、配向パラメータ（Ｎｚ）は０．２０であった。

【０１０５】

これらの結果から、得られたフィルムは、光学補償フィルムに適したものであった。

【０１０６】

比較例１

窒素雰囲気下、小型ディスパーを用いて、塩化メチレン４９．６ｇにポリ（２－ビニルナフタレン）（アルドリッチ製、重量平均分子量：１７．５万）９．０ｇを加え、２５０

０ｒｐｍで１時間、室温で溶解した。得られたポリマー溶液を２５μｍフィルターを用いてろ過した。次に、このポリマー溶液をバーコーター法にて、厚さ１８８μｍのＰＥＴフィルム上に塗布した後、窒素気流下で一晩風乾してＰＥＴ基板上にポリ（２－ビニルナフタレン）のフィルムを作製した。

【０１０７】

このポリ（２－ビニルナフタレン）フィルムの一部をＰＥＴ基板から剥離し、膜厚及び光学特性を測定した。乾燥後の膜厚は、５８μｍであった。なお、剥離の際、フィルムが脆く一部破損した。

【０１０８】

得られたフィルムの３次元屈折率はｎｘ＝１．６５５７、ｎｙ＝１．６５５８、ｎｚ＝１．６５７８であった。フィルム面外位相差（Ｒｔｈ）は－１２０．２ｎｍ、位相差の比（Ｒ４５０／Ｒ５５０）（波長依存性）は１．１２であった。

【０１０９】

これらの結果から、得られたフィルムはｎｚ＞ｎｙ≧ｎｘの関係にあるものの、波長依存性が大きいことから光学補償フィルムに適したものではなかった。

【０１１０】

比較例２

小型ディスパーを用いて、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）にポリ（９－ビニルカルバゾール）（アルドリッチ製、重量平均分子量：約１１０万）１３．２ｇを加え、６０００ｒｐｍで１時間、室温で溶解した。得られたポリマー溶液を２５μｍフィルターを用いてろ過した。次に、このポリマー溶液をバーコーター法にて、厚さ１８８μｍのＰＥＴフィルム上に塗布した後、６０℃で１時間、１００℃で１５分熱風乾燥することで、ＰＥＴ基板上にポリ（９－ビニルカルバゾール）フィルムを作製した。

【０１１１】

このポリ（９－ビニルカルバゾール）フィルム一部をＰＥＴ基板から剥離し、膜厚及び光学特性を測定した。乾燥後の膜厚は、３３μｍであった。なお、剥離の際、フィルムが脆く一部破損した。

【０１１２】

得られたフィルムの３次元屈折率はｎｘ＝１．６８１９、ｎｙ＝１．６８２０、ｎｚ＝１．６９２６であった。フィルム面外位相差（Ｒｔｈ）は－３５０．０ｎｍ、位相差の比（Ｒ４５０／Ｒ５５０）（波長依存性）は１．１４であった。

【０１１３】

これらの結果から、得られたフィルムはｎｚ＞ｎｙ≧ｎｘの関係にあるものの、波長依存性が大きいことから光学補償フィルムに適したものではなかった。

【０１１４】

【表１】

	可塑剤		最大点伸度 (%)	最大点応力 (MPa)	ヘーズ (%)	光線透過率 (%)	面外位相差 (Rth) (nm)
	種	添加量 (重量部)					
実施例1	トリクレジルホスフェート	5	10	39	0.6	94	−113.4
実施例2	トリクレジルホスフェート	10	50.1	27	0.5	94	−107.7
実施例3	トリ(2−エチルヘキシル)ホスフェート	5	9.3	36	0.7	94	−117
実施例4	トリ(2−エチルヘキシル)ホスフェート	10	62.6	24	0.5	94	−108.6
実施例5	トリキシレニルホスフェート	5	8.1	40	0.5	94	−111.9
実施例6	トリキシレニルホスフェート	10	63.1	26	0.7	94	−108.3
実施例7	ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)	5	7	43	1	94	−112.5
実施例8	トリブチルトリメリテート	5	8.5	37	0.4	94	−118.8
実施例9	トリブチルトリメリテート	10	82.1	24	0.5	93	−102.6
実施例10	トリ(2−エチルヘキシル)トリメリテート	5	8.6	38	0.9	94	−114.9
実施例11	トリ(2−エチルヘキシル)トリメリテート	10	18	32	1.4	94	−104.4
実施例12	トリ(2−エチルヘキシル)ピロメリテート	5	8.8	38	0.6	94	−107.7

【図面の簡単な説明】

【０１１５】

【図１】延伸による屈折率楕円体の変化ｎｘ；フィルム面内の進相軸方向の屈折率を示す。ｎｙ；ｎｘと直交するフィルム面内方向の屈折率を示す。ｎｚ；フィルム面外の垂直方向の屈折率を示す。

【図１】

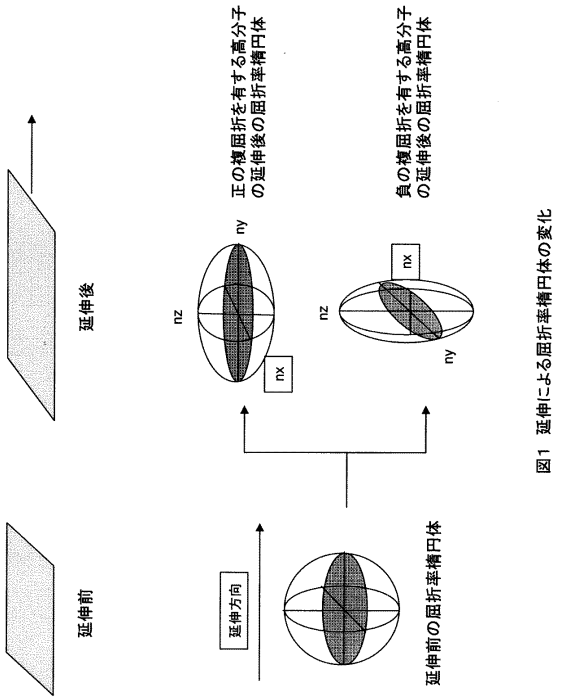


図1 延伸による屈折率楕円体の変化

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００５－０９７５４４（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－１５６８６２（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－１７７７８１（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２４９３１８（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－０８４７００（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－０５３４１１（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１６２７４８（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－１５６８６４（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２６７８６４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０２Ｂ　　５／３０
Ｃ０８Ｊ　　５／１８
Ｇ０２Ｆ　　１／１３３５－１／１３３６３