

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4721655号  
(P4721655)

(45) 発行日 平成23年7月13日(2011.7.13)

(24) 登録日 平成23年4月15日(2011.4.15)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 5/18 (2006.01)

C O 8 J 5/18 C E R

G O 2 B 5/30 (2006.01)

C O 8 J 5/18 C E Z

G O 2 B 5/30

請求項の数 7 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2004-151315 (P2004-151315)  
 (22) 出願日 平成16年5月21日(2004.5.21)  
 (65) 公開番号 特開2005-330412 (P2005-330412A)  
 (43) 公開日 平成17年12月2日(2005.12.2)  
 審査請求日 平成19年5月11日(2007.5.11)

(73) 特許権者 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 110000109  
 特許業務法人特許事務所サイクス  
 (72) 発明者 橋本 斉和  
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写  
 真フイルム株式会社内  
 (72) 発明者 大蔵 正明  
 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写  
 真フイルム株式会社内

審査官 岡▲崎▼ 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 飽和ノルボルネンフィルムおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

未延伸の飽和ノルボルネンフィルムを、0.01を越え0.3未満の縦／横比（L／W）で配置された二対のニップロールにより1.01倍～3倍に縦延伸する工程を含むことを特徴とする飽和ノルボルネンフィルムの製造方法（前記Lは前記2対のニップロールの回転中心軸間の距離を表し、前記Wは前記延伸前の飽和ノルボルネンフィルムの幅を表す）。

【請求項 2】

前記未延伸飽和ノルボルネンフィルムの幅が1～5mであることを特徴とする請求項1に記載の飽和ノルボルネンフィルムの製造方法。

【請求項 3】

テンターにより前記飽和ノルボルネンフィルムを1倍～2.5倍に横延伸することを特徴とする請求項1または2に記載の飽和ノルボルネンフィルムの製造方法。

【請求項 4】

前記未延伸の飽和ノルボルネンフィルムを、1本～10本の予熱ロールを通過させてから、前記縦延伸を行うことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の飽和ノルボルネンフィルムの製造方法。

【請求項 5】

前記予熱ロールによる予熱の温度が（Tg - 40）～（Tg + 60）であることを特徴とする請求項4に記載の飽和ノルボルネンフィルムの製造方法。

10

20

## 【請求項 6】

前記ニップロールの直径が 3 c m ~ 5 0 c mであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の飽和ノルボルネンフィルムの製造方法。

## 【請求項 7】

前記未延伸の飽和ノルボルネンフィルムを飽和ノルボルネン樹脂を溶融製膜することにより調製することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の飽和ノルボルネンフィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は経時に伴う色むらが発生しない良好な延伸飽和ノルボルネンフィルムに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から、飽和ノルボルネンシートを延伸し、面内のレターデーション ( R e )、厚み方向のレターデーション ( R t h ) を発現させた飽和ノルボルネンフィルムを、液晶表示装置の位相差板として使用し、視野角拡大を図ることが実施されている。

このような飽和ノルボルネンシートの延伸方法としては、縦 ( 長手 ) 方向に延伸する方法 ( 縦延伸 )、横 ( 幅 ) 方向に延伸する方法 ( 横延伸 )、または、同時に縦、横方向に延伸する方法 ( 同時延伸 ) が知られている。これら延伸方法の中でも、縦延伸は設備がコンパクトであるため、従来から多く用いられている。

## 【0003】

従来の縦延伸は、図 1 に示すように、通常入口側および出口側のそれぞれに位置する 2 対以上のニップロールの間で、シート 1 をそのガラス転移温度 ( T g ) 以上に加熱し、出口側のニップロール 3 の搬送速度を入口側のニップロール 2 の搬送速度よりも速くすることにより行っていた。

## 【0004】

具体的には、例えば特許文献 1 に飽和ノルボルネン系フィルムを延伸する方法が提案されている。この方法は、延伸中の温度むらを小さくすることで面内のレターデーション ( R e ) のばらつきを小さくするものである。しかし、この方法で得られた延伸フィルムを位相差板として使用すると、経時に伴って液晶表示画面に色むらが発生するという問題があった。このため、その改良が望まれていた。

## 【0005】

## 【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 4 2 1 3 0 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は上述の課題を解決することを目的とする。即ち、液晶表示装置の位相差板として採用した際に、液晶表示画面の経時に伴う色むらの発生を抑制した飽和ノルボルネンフィルムおよびその製造方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明の前記目的は以下の構成により達成された。

( 1 ) 面内のレターデーション ( R e ) の 8 0 および 1 0 0 0 時間での経時変化 ( R e )、並びに、厚み方向のレターデーション ( R t h ) の 8 0 および 1 0 0 0 時間での経時変化 ( R t h ) が、いずれも 0 % ~ 1 0 % であることを特徴とする飽和ノルボルネンフィルム。

( 2 ) 前記面内のレターデーション ( R e ) が 0 n m ~ 5 0 0 n m であり、且つ、前記厚み方向のレターデーション ( R t h ) が 3 0 n m ~ 5 0 0 n m であることを特徴とする上記 ( 1 ) に記載の飽和ノルボルネンフィルム。

10

20

30

40

50

( 3 ) 経時後の波打ちの高さが 0 mm ~ 5 mmであることを特徴とする上記 ( 1 ) または ( 2 ) に記載の飽和ノルボルネンフィルム。

【 0 0 0 8 】

( 4 ) 未延伸の飽和ノルボルネンフィルムを、 0 . 0 1 を越え 0 . 3 未満の縦 / 横比 ( L / W ) で配置された二対のニップロールにより 1 . 0 1 倍 ~ 3 倍に縦延伸する工程を含むことを特徴とする飽和ノルボルネンフィルムの製造方法 ( 前記 L は前記 2 対のニップロールの回転中心軸間の距離を表し、前記 W は前記延伸前の飽和ノルボルネンフィルムの幅を表す ) 。

( 5 ) 前記延伸工程において、テンターにより前記飽和ノルボルネンシートを 1 倍 ~ 2 . 5 倍に横延伸することを特徴とする上記 ( 4 ) に記載の飽和ノルボルネンフィルムの製造方法。

10

( 6 ) 前記延伸工程において、 1 本 ~ 1 0 本の予熱ロールを通過させた後、縦延伸することを特徴とする上記 ( 4 ) または ( 5 ) に記載の飽和ノルボルネンフィルムの製造方法。

( 7 ) 前記延伸工程において、前記縦延伸が、直径 3 c m ~ 5 0 c m のニップロールを用いて行われることを特徴とする上記 ( 4 ) ~ ( 6 ) のいずれかに記載の飽和ノルボルネンフィルムの製造方法。

( 8 ) 前記予熱ロールによる予熱の温度が ( T g - 4 0 ) ~ ( T g + 6 0 ) であることを特徴とする上記 ( 6 ) または ( 7 ) に記載の飽和ノルボルネンフィルムの製造方法。

【 0 0 0 9 】

20

( 9 ) 上記 ( 4 ) ~ ( 8 ) のいずれかに記載の飽和ノルボルネンフィルムの製造方法で製造されたことを特徴とする飽和ノルボルネンフィルム。

( 1 0 ) 基材上に少なくとも 1 層の偏光層を有する偏光板であって、前記基材が、上記 ( 1 ) ~ ( 3 ) または ( 9 ) のいずれかに記載の飽和ノルボルネンフィルムであることを特徴とする偏光板。

( 1 1 ) 上記 ( 1 ) ~ ( 3 ) または ( 9 ) のいずれかに記載の飽和ノルボルネンフィルムを基材に用いたことを特徴とする液晶表示板用光学補償フィルム。

( 1 2 ) 上記 ( 1 ) ~ ( 3 ) または ( 9 ) のいずれかに記載の飽和ノルボルネンフィルムを基材に用いたことを特徴とする反射防止フィルム。

【発明の効果】

30

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、液晶表示装置の位相差板として採用した際に、液晶表示画面の経時に伴う色むらの発生を抑制することができる飽和ノルボルネンフィルムおよびその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

以下において、本発明の飽和ノルボルネンフィルムおよびその製造方法について詳細に説明する。本明細書において「 ~ 」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。また、本発明において「 T g 」とは、特に断らない限り、飽和ノルボルネン樹脂または飽和ノルボルネンフィルムのガラス移転温度を示す。更に、本発明において「飽和ノルボルネン樹脂」とは延伸前の無定形の飽和ノルボルネンを意味し、「飽和ノルボルネンシート」とは延伸前の飽和ノルボルネンを意味し、「飽和ノルボルネンフィルム」とは、本発明の飽和ノルボルネンフィルムを含む延伸後の飽和ノルボルネンを意味する。

40

【 0 0 1 2 】

本発明者は、飽和ノルボルネンシートを延伸した飽和ノルボルネンフィルムを位相差板として液晶表示装置に組み込んだ際、経時に伴って発生する液晶表示画面の色むらの原因を解析した。その結果、これが延伸で発現させた飽和ノルボルネンフィルムの面内のレターデーション ( R e ) および厚み方向のレターデーション ( R t h ) の経時変化 ( R e , R t h ) [ 以下、これらを単に「 R e 」、「 R t h 」、「 R e 」および「 R t h

50

」と称する」に色むらが起因することが明らかになった。

本発明の飽和ノルボルネンフィルムにおいて  $R_e$  は 0 % ~ 10 % であり、より好ましくは 0 % ~ 5 % であり、さらに好ましくは 0 % ~ 2 % である。本発明の飽和ノルボルネンフィルムにおいて  $R_{th}$  は 0 % ~ 10 % であり、より好ましくは 0 % ~ 5 % であり、さらに好ましくは 0 % ~ 2 % である。本発明でいう  $R_e$ 、 $R_{th}$  の経時変化  $R_e$  および  $R_{th}$  とは、80・1000 時間経時後の  $R_e$ 、 $R_{th}$  変化であり、下記式 (3) および式 (4) で示される。尚、80・1000 時間経時は、常温で 10 年以上の経時に相当する。このような経時変化は湿熱条件下より、乾燥加熱条件下に於いて顕著に発現する。

#### 【0013】

10

式 (3) :

$$R_e \text{ 経時変化 ( } R_e : \% \text{ )} = 100 \times | R_e (F) - R_e (T) | / R_e (F)$$

式 (4) :

$$R_{th} \text{ 経時変化 ( } R_{th} : \% \text{ )} = 100 \times | R_{th} (F) - R_{th} (T) | / R_{th} (F)$$

〔式 (3) および式 (4) 中、 $R_e (F)$  および  $R_{th} (F)$  はそれぞれ 80・1000 時間経時前の  $R_e$  および  $R_{th}$  を示し、 $R_e (T)$  および  $R_{th} (T)$  はそれぞれ 80・1000 時間経時後の  $R_e$  および  $R_{th}$  を示す。〕

#### 【0014】

20

また、本発明で用いる面内のレターデーション ( $R_e$ ) [nm]、および、厚み方向のレターデーション ( $R_{th}$ ) [nm] は以下式 (5) および式 (6) で示される。

$$\text{式 (5) : } R_e = | n (MD) - n (TD) | \times T$$

$$\text{式 (6) : } R_{th} = | \{ (n (MD) + n (TD)) / 2 \} - n (TH) | \times T$$

〔式 (5) および式 (6) 中、 $n (MD)$ 、 $n (TD)$  および  $n (TH)$  は、それぞれ長手方向、幅方向および厚み方向の屈折率を示し、 $T$  は nm 単位で表した膜の厚みを示す。〕

#### 【0015】

本発明では、延伸によりフィルム中の分子を配向させて  $R_e$  および  $R_{th}$  を発現させる。該延伸は、縦延伸および横延伸の少なくとも一方を実施することにより行う。好ましくは、縦横比 ( $L/W$ ) が 0.01 を越え 0.3 未満の条件で、飽和ノルボルネンシートを 1.01 倍 ~ 3 倍に縦延伸し、必要に応じて横延伸を施す。このうち縦延伸は、従来から用いられているように、2 対以上のニップロールの間で搬送速度を変えることにより実施することができる。ただし、従来は上述の縦横比 ( $L/W$ ) が 1 前後 (0.7 ~ 1.5) になるように実施していた。これは、縦横比 ( $L/W$ ) がこの範囲を超えると、装置が長大となり、また、縦横比 ( $L/W$ ) が前記範囲以下では急激に延伸することになり、高倍延伸が達成し難いためである。

30

#### 【0016】

これに対し、本発明の飽和ノルボルネンフィルムの製造方法では、極めて小さい縦横比 ( $L/W$ ) を用いていることにより本発明の飽和ノルボルネンフィルムを好適に得ることができる。本発明の製造方法において縦横比 ( $L/W$ ) は 0.01 を越え 0.3 未満であり、好ましくは 0.03 ~ 0.25 であり、さらに好ましくは 0.05 ~ 0.2 である。このような範囲の縦横比 ( $L/W$ ) で縦延伸を行うことで、短距離即ち短時間で急激に延伸し分子配向させることができる。本発明者は、このように強く配向した分子が経時でも配向緩和しにくい性質を有しており、そのために  $R_e$  および  $R_{th}$  が経時変化し難くなることを初めて見出し、本発明の飽和ノルボルネンフィルムを開発するに至った。

40

#### 【0017】

また、このように急激に延伸配向され、配向緩和し難い飽和ノルボルネンフィルムは、経時後の平面性も良好である。飽和ノルボルネンフィルムの平面性が低下すると波打ち (フィルムを平面に置いた時、波を打ったようになり平滑でなくなる) が発生し、係る

50

波打ちが発生することも経時で色むらを発生させる要因となっていることが本発明者の検討で明らかとなった。即ち、経時に伴って飽和ノルボルネンフィルムに波打ちが発生することは局所的な寸法変動が発生したことを意味する。本発明の飽和ノルボルネンフィルムは液晶表示装置の中でガラス板に貼り付けられて使用されるのが一般的であるため寸法変化が抑制され、この結果、フィルム内に収縮、伸張応力が発生する。このような応力は光弾性に伴う  $R_e$  および  $R_{th}$  の変化を引き起こす。これにより、局所的な  $R_e$  および  $R_{th}$  変化が発生し、液晶表示画面の色むらを引き起こす。本発明ではこのような局所的な  $R_e$  および  $R_{th}$  の変化を抑制して、液晶表示画面の色むらの発生を防止することができる。

尚、本発明でいう「波打ち高さ」とは、80・1000時間経時後に水平で平滑な台の上にサンプルフィルムを広げたときに発生した波打ちの高さを全点測定し、その中の最大高さ（台からフィルムまでの最大距離）を計測したものである。このような波打ちは湿熱条件下より、乾燥加熱条件下に於いて顕著に発現する。

本発明の飽和ノルボルネンフィルムの製造方法では、前記のような急激な延伸によって強い配向を形成することで、緩和が起こり難く、経時での寸法変化が発生しにくい本発明の飽和ノルボルネンフィルムを作製することができる。この結果、波打ちが発生し難く、経時に伴う液晶表示画面の色むらが発生し難い。好ましい波打ち高さは0mm～5mmであり、より好ましくは0mm～4mm、さらに好ましくは0mm～3mmである。

#### 【0018】

一般に、上記のように急激な延伸を行おうとすると、破断し易く高倍延伸しにくい、高い  $R_e$  および  $R_{th}$  を実現し難い。これに対し本発明者は、延伸の前に充分予熱を行うことで破断し難くすることができることも見出した。即ち本発明の飽和ノルボルネンフィルムの製造方法によれば、延伸工程において延伸前に好ましくは1本～10本、より好ましくは2本～8本、さらに好ましくは2本～5本の熱ロールに飽和ノルボルネンシートを通すことで充分に予熱することができ、本発明の飽和ノルボルネンフィルムを得ることができる。

#### 【0019】

一方、このように飽和ノルボルネンシートを延伸前に充分に予熱すると、飽和ノルボルネンシートの表面に延伸のニップロールが粘着し易くなる傾向がある。係る粘着に対する対策として本発明の飽和ノルボルネンフィルムの製造方法では、好ましくは直径3cm～50cm、より好ましくは5cm～40cm、さらに好ましくは7cm～35cmの小さな直径のニップロールを用いることが好ましい。即ちこのような小さなロールを用いることで、フィルムとロールとの接触角を大きくし、接触面積を小さくすることができる。さらに、同じ速度でフィルムを搬送する場合、小さい径のロールを用いると、大きな径のロールに比べ回転速度を速くすることができ、ロールとフィルムとの接触時間を短くすることができる。これらの相乗効果により、フィルムとロールとの粘着を抑制できる。

#### 【0020】

本発明の飽和ノルボルネンフィルムの製造方法において予熱ロールによる好ましい予熱温度は( $T_g - 40$ )～( $T_g + 60$ )であり、より好ましくは( $T_g - 20$ )～( $T_g + 40$ )であり、さらに好ましくは( $T_g$ )～( $T_g + 30$ )である。また、本発明の飽和ノルボルネンフィルムの製造方法において好ましい延伸温度は( $T_g$ )～( $T_g + 60$ )であり、より好ましくは( $T_g + 2$ )～( $T_g + 40$ )であり、さらに好ましくは( $T_g + 5$ )～( $T_g + 30$ )である。更に、本発明の製造方法において縦延伸の延伸倍率は1.01倍～3倍であり、好ましくは1.05倍～2.5倍であり、さらに好ましくは1.1倍～2倍である。

このような縦延伸は、フィルム中に残留する溶剤が3質量%以下の状態で実施することが好ましく、より好ましくは2質量%以下であり、さらに好ましくは1質量%以下である。これは、残留溶剤存在下ではフィルム中の分子の配向が経時で緩和し易く  $R_e$  および  $R_{th}$  が経時変化しやすいためである。

#### 【0021】

本発明の飽和ノルボルネンフィルムの製造方法においては、上述の縦延伸に引き続き、横延伸を行うことがより好ましい。このような延伸により、 $R_{th}$ を一層大きくすることができる。横延伸は、テンターを用いて実施するのが好ましく、好ましい横延伸における延伸温度は $(T_g) \sim (T_g + 60)$ であり、より好ましくは $(T_g + 2) \sim (T_g + 40)$ であり、さらに好ましくは $(T_g + 4) \sim (T_g + 30)$ である。好ましい横延伸における延伸倍率は1倍～2.5倍であり、より好ましくは1.05倍～2.5倍であり、さらに好ましくは1.1倍～2倍である。横延伸の後に縦、横のいずれか、または縦横両方にフィルムを緩和させることも好ましい。これにより幅方向の遅相軸の分布を小さくすることができる。

#### 【0022】

このような延伸により、本発明の飽和ノルボルネンフィルムを製造することができる。本発明の飽和ノルボルネンフィルムの $R_e$ は0nm～500nmが好ましく、より好ましくは10nm～400nmであり、さらに好ましくは15nm～300nmである。また、本発明の飽和ノルボルネンフィルムの $R_{th}$ は30nm～500nmが好ましく、より好ましくは50nm～400nmであり、さらに好ましくは70nm～350nmである。

本発明においては、このうち $R_e$ 、 $R_{th}$ を満足するものがより好ましく、さらに好ましくは $R_e \times 2$ 、 $R_{th}$ を満足するものがさらに好ましい。このような高 $R_{th}$ および低 $R_e$ を実現するためには、上述のように縦延伸したものを、横（幅）方向に延伸するのが好ましい。即ち、縦方向と横方向との配向の差が面内のレターションの差（ $R_e$ ）となるが、縦方向に加えその直交方向である横方向にも延伸することで、縦横の配向の差を小さくし面配向（ $R_e$ ）を小さくできる。一方、縦に加え横にも延伸することで面積倍率が増加するため、厚みの減少に伴い厚み方向の配向が増加し、 $R_{th}$ を増加させることができる。

さらに、 $R_e$ および $R_{th}$ の幅方向、長手方向の場所（測定部位）による変動をいずれも5%以下、より好ましくは4%以下、さらに好ましくは3%以下にすることが好ましい。これらは上述の本発明のような縦横比（ $L/W$ ）の小さな延伸を行うことで達成される。即ち低い縦横比（ $L/W$ ）で急激に延伸することでフィルムに延伸むらが発現する前に延伸が終了するためである。

#### 【0023】

##### < 飽和ノルボルネン樹脂 >

上述のような延伸は下記のような飽和ノルボルネン樹脂を原料とするシートに対して実施するのが好ましい。これらは、延伸により適度な $R_e$ および $R_{th}$ 発現性を有しているのに加え、延伸むらが発現しにくいいため、本発明の飽和ノルボルネンフィルムの材料として優れている。さらに、これらの飽和ノルボルネン樹脂を原料として用いれば、特に $R_e$ および $R_{th}$ 発現性が大きい（僅かな延伸で大きな $R_e$ 、 $R_{th}$ を発現する）代わりに、経時での $R_e$ および $R_{th}$ 変化が発現し易いため、本発明の実施に好都合である。

これらの飽和ノルボルネン樹脂として、以下に記載する飽和ノルボルネン樹脂-Aや飽和ノルボルネン樹脂-Bなどを好ましく用いることができる。両者とも後述の溶液製膜法、熔融製膜法を適用できるが、飽和ノルボルネン樹脂-Aには溶液製膜法を用いるのが好ましく、飽和ノルボルネン樹脂-Bには溶液製膜法を用いるのが好ましい。

#### 【0024】

##### （飽和ノルボルネン樹脂-A）

本発明で使用するのことができる飽和ノルボルネン樹脂-Aとしては、例えば、（1）ノルボルネン系モノマーの開環重合体（共重合体を含む）に対して、必要に応じてマレイン酸付加、シクロペンタジエン付加のごときポリマー変性を行なった後に、水素添加した樹脂、（2）ノルボルネン系モノマーを付加型重合させた樹脂、（3）ノルボルネン系モノマーとエチレンや - オレフィンなどのオレフィン系モノマーとの付加型共重合させた樹脂などが挙げることができる。これらの重合および水素添加は、常法により行なうことができる。

## 【 0 0 2 5 】

前記ノルボルネン系モノマーとしては、例えば、ノルボルネン、およびそのアルキルおよび/またはアルキリデン置換体、例えば、5 - メチル - 2 - ノルボルネン、5 - ジメチル - 2 - ノルボルネン、5 - エチル - 2 - ノルボルネン、5 - ブチル - 2 - ノルボルネン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン等、並びに、これらのハロゲン等の極性基置換体；ジシクロペンタジエン、2, 3 - ジヒドロジシクロペンタジエン等；ジメタノオクタヒドロナフタレン、およびそのアルキルおよび/またはアルキリデン置換体、並びに、これらのハロゲン等の極性基置換体、例えば、6 - メチル - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a - オクタヒドロナフタレン、6 - エチル - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a - オクタヒドロナフタレン、6 - エチリデン - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a - オクタヒドロナフタレン、6 - クロロ - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a - オクタヒドロナフタレン、6 - シアノ - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a - オクタヒドロナフタレン、6 - ピリジル - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a - オクタヒドロナフタレン、6 - メトキシカルボニル - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a - オクタヒドロナフタレン等；シクロペンタジエンとテトラヒドロインデン等との付加物；シクロペンタジエンの3 ~ 4量体、例えば、4, 9 : 5, 8 - ジメタノ - 3a, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9, 9a - オクタヒドロ - 1H - ベンゾインデン、4, 11 : 5, 10 : 6, 9 - トリメタノ - 3a, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10, 10a, 11, 11a - ドデカヒドロ - 1H - シクロペンタアントラセン；等が挙げられる。

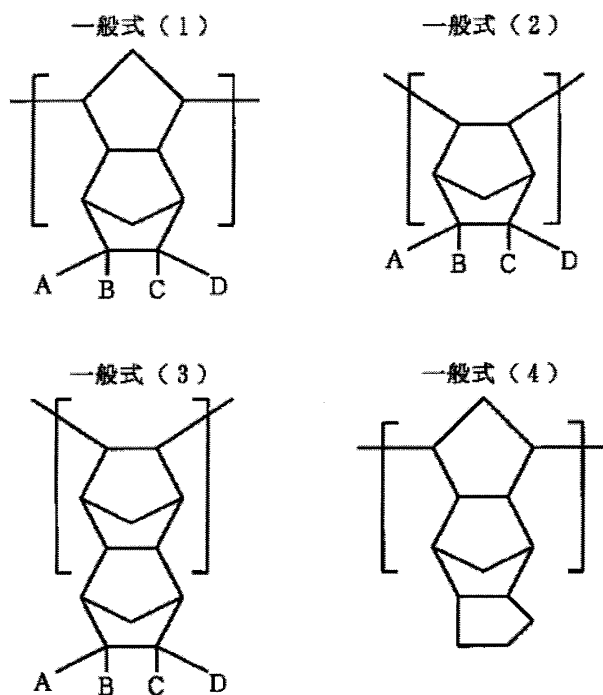
## 【 0 0 2 6 】

( 飽和ノルボルネン樹脂 - B )

また、飽和ノルボルネン樹脂 - Bとしては、下記一般式(1) ~ (4)で表わされる構造を有するものを挙げることができる。これらのうち、本発明で用いる飽和ノルボルネン樹脂として、下記一般式(1)で表される構造を有するものが特に好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

## 【 化 1 】



## 【 0 0 2 8 】

〔一般式(1) ~ (4)中、A、B、CおよびDは、水素原子または1価の有機基を示し、これらのうち少なくとも1つは極性基である。〕

## 【 0 0 2 9 】

前記一般式(1)～(4)において有機基としては、1価のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、酸性基としては、カルボン酸基、スルホン酸基等が挙げられる。また、これらの一般式で表される飽和ノルボルネン樹脂の質量平均分子量としては、通常5,000～1,000,000が好ましく、より好ましくは8,000～200,000である。

## 【 0 0 3 0 】

本発明に用いることができる飽和ノルボルネン樹脂-Bの具体例として、例えば、特開昭60-168708号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報、特開平2-133413号公報、特開昭63-145324号公報、特開昭63-264626号公報、特開平1-240517号公報、特公昭57-8815号公報に記載されている樹脂などを挙げるができる。

10

## 【 0 0 3 1 】

これらの飽和ノルボルネン樹脂(AおよびB)の中でも、ノルボルネン系モノマーの開環重合体を水素添加して得られる水添重合体が特に好ましい。

また、これらの飽和ノルボルネン樹脂(AおよびB)のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は120以上であることが好ましく、さらに好ましくは140以上である。また、前記飽和ノルボルネン樹脂(AおよびB)の飽和吸水率は1質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.8質量%以下である。前記一般式(1)～(4)で表わされる飽和ノルボルネン樹脂-Bのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)および飽和吸水率は、置換基A、B、C、Dの種類を選択することにより制御することができる。

20

## 【 0 0 3 2 】

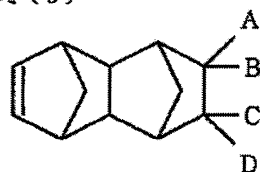
(その他の飽和ノルボルネン樹脂)

本発明で用いられる飽和ノルボルネン樹脂としては、下記一般式(5)で表わされる少なくとも1種のテトラシクロドデセン誘導体を単独で、或いは、当該テトラシクロドデセン誘導体と、これと共重合体可能な不飽和環状化合物とをメタセシス重合して得られる重合体を水素添加して得られる水添重合体を用いてもよい。

## 【 0 0 3 3 】

## 【 化 2 】

一 般 式 ( 5 )



30

〔一般式(5)中、A、B、CおよびDは、水素原子または1価の有機基を示し、これらのうち少なくとも1つは極性基である。〕

## 【 0 0 3 4 】

前記一般式(5)で表わされるテトラシクロドデセン誘導体において、A、B、CおよびDのうち少なくとも1つが極性基であることにより、他の材料との密着性、耐熱性などに優れた偏光フィルムを得ることができる。さらに、この極性基が $-(CH_2)_nCOOR$ (ここで、Rは炭素数1～20の炭化水素基、nは0～10の整数を示す。)で表わされる基であることが、最終的に得られる水添重合体(偏光フィルムの基材)が高いガラス転移温度を有するものとなるので好ましい。特に、この $-(CH_2)_nCOOR$ で表わされる極性基は、一般式(5)で表されるテトラシクロドデセン誘導体の1分子あたりに1個含有されることが吸水率を低下させる点から好ましい。尚、前記極性基においては、Rで示される炭化水素基の炭素数が多くなると、得られる水添重合体の吸湿性が小さくなる点では好ましいが、得られる水添重合体のガラス転移温度とのバランスの点からは、当該炭化水素基は、炭素数1～4の鎖状アルキル基または炭素数5以上の(多)環状アルキル基であることが好ましく、特にメチル基、エチル基、シクロヘキシル基であることが好ましい。

40

50



## 【 0 0 3 5 】

さらに、 $-(CH_2)_nCOOR$ で表わされる基が結合した炭素原子に、更に炭素数1～10の炭化水素基が置換基として結合されている一般式(5)で表されるテトラシクロドデセン誘導体は、得られる水添重合体の吸湿性が低いものとなるので好ましい。特に、この置換基がメチル基またはエチル基である一般式(5)で表されるテトラシクロドデセン誘導体は、その合成が容易な点で好ましい。このような一般式(5)で表されるテトラシクロドデセン誘導体としては具体的に、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4,4,0,12.5,17.10]ドデカ-3-エンが好ましい。これらのテトラシクロドデセン誘導体、およびこれと共重合可能な不飽和環状化合物の混合物は、例えば特開平4-77520号公報第4頁右上欄12行～第6頁右下欄第6行に記載された方法によってメタセシス重合や水素添加することができる。

10

## 【 0 0 3 6 】

本発明で用いる飽和ノルボルネン樹脂は、クロロホルム中、30℃で測定される固有粘度( $\eta_{inh}$ )が、0.1～1.5 dl/gであることが好ましく、さらに好ましくは0.4～1.2 dl/gである。また、飽和ノルボルネン樹脂の水添重合体の水素添加率としては、60 MHz、 $^1H$ -NMRで測定した値が50%以上であることが好ましく、更に好ましくは90%以上であり、特に好ましくは98%以上である。水素添加率が高いほど、得られる飽和ノルボルネンフィルムの熱や光に対する安定性は優れたものとなる。また、飽和ノルボルネン樹脂の水添重合体中に含まれるゲル含有量が5質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1質量%以下である。

20

## 【 0 0 3 7 】

本発明で用いる飽和ノルボルネン樹脂には、公知の酸化防止剤、例えば2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-ジオキシ-3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジメチルフェニルメタン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ステアリル-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-ジオキシ-3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジエチルフェニルメタン、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-[(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]、2,4,8,10-テトラオキスピロ[5,5]ウンデカン、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト；紫外線吸収剤、例えば2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどの添加剤を添加することによって安定化することができる。また、加工性を向上させる目的で滑剤などの添加剤を添加することもできる。

30

これらの酸化防止剤等の添加剤の添加量は、飽和ノルボルネン系樹脂100質量部に対して、通常0.1質量部～3質量部程度であり、好ましくは0.2質量部～2質量部である。

40

## 【 0 0 3 8 】

さらに飽和ノルボルネン樹脂には、所望により、フェノール系やリン系などの老化防止剤、耐電防止剤、紫外線吸収剤などの各種添加剤を添加してもよい。特に、液晶は、通常、紫外線により劣化するので、ほかに紫外線防護フィルターを積層するなどの防護手段を取らない場合には、飽和ノルボルネン樹脂に紫外線吸収剤を添加することが好ましい。前記紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾル系紫外線吸収剤、アクリルニトリル系紫外線吸収剤などを用いることができ、それらの中でもベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましい。前記紫外線吸収剤の添加量は、通常10 ppm～100,000 ppm程度であり、好ましくは100 ppm～10,000 ppmである。

50

また、溶液流延法によりシート（フィルム）を作製する場合は、表面粗さを小さくするため、レベリング剤を添加することが好ましい。前記レベリング剤としては、例えば、フッ素系ノニオン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリング剤、シリコン系レベリング剤など塗料用レベリング剤を用いることができ、それらの中でも溶媒との相溶性のよいものが好ましい。前記レベリング剤の添加量は、通常5 ppm～50,000 ppm程度であり、好ましくは10 ppm～20,000 ppmである。

#### 【0039】

本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲において、開環重合可能な他のシクロオレフィン類を飽和ノルボルネン樹脂と併用することができる。このようなシクロオレフィンの具体例としては、例えば、シクロペンテン、シクロオクテン、5,6-ジヒドロジシクロペンタジエンなどのごとき反応性の二重結合を1個有する化合物が挙げられる。

#### 【0040】

これらの飽和ノルボルネン樹脂は、これらを溶融して製膜する溶融製膜、および、これらを溶媒に溶解して製膜する溶液製膜のいずれでもフィルム化することができる。

#### 【0041】

##### （溶融製膜）

溶融製膜においては、飽和ノルボルネン樹脂のペレットを熔融押出し機に入れ、100～200 で1分～10時間脱水した後、混練押出しすることで飽和ノルボルネン樹脂をシート状にすることができる。前記混練押出しには1軸或いは2軸の押出し機を使用できる。

#### 【0042】

前記溶融製膜は、飽和ノルボルネン樹脂を乾燥した後、混練押出しし、その後、キャストによって製膜する。

#### 【0043】

##### （1）乾燥

飽和ノルボルネン樹脂は粉体のまま用いてもよいが、製膜の厚み変動を少なくするためにはペレット化したものを用いるのがより好ましい。

飽和ノルボルネン樹脂は含水率を好ましくは1%以下、より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.1%以下にした後、溶融押出し機のホッパーに投入する。このときホッパーの温度は好ましくは $(T_g - 50)$ ～ $(T_g + 30)$ 、より好ましくは $(T_g - 40)$ ～ $(T_g + 10)$ 、さらに好ましくは $(T_g - 30)$ ～ $(T_g)$ にする。これによりホッパー内での水分の再吸着を抑制し、前記乾燥の効率をより発現し易くできる。さらに、ホッパー内を脱水した空気や不活性気体（例えば窒素）を吹き込むこともより好ましい。

#### 【0044】

##### （2）混練押出し

混練押出しは、好ましくは240～320、より好ましくは250～310、さらに好ましくは260～300 で混練し飽和ノルボルネン樹脂を溶融する。この際、溶融温度は一定温度で行ってもよく、いくつかに分割して制御してもよい。好ましい混練時間は2分～60分であり、より好ましくは3分～40分であり、さらに好ましくは4分～30分である。さらに、溶融押出し機内を不活性（窒素等）気流中、或いはベント付き押出し機を用い真空排気しながら混練押出しを実施するのも好ましい。

#### 【0045】

##### （3）キャスト

溶融した飽和ノルボルネン樹脂をギヤポンプに通し、押し出し機の脈動を除去した後、金属メッシュフィルター等でろ過を行い、この後ろに取り付けたT型のダイから冷却ドラム上にシート状に押し出す。押出しは単層で行ってもよく、マルチマニホールドダイやフィードブロックダイを用いて複数層押出ししてもよい。この時、ダイのリップ間隔を調整することで幅方向の厚みむらを調整することができる。

この後キャストイングドラム上に飽和ノルボルネン樹脂を押出す。この際、静電印加法、エアナイフ法、エアーチャンバー法、バキュームノズル法、タッチロール法等の方法を用い、キャストイングドラムと溶融押出ししたシートとの密着を上げることが好ましい。このような密着向上法は、溶融押出しシートの全面に実施してもよく、一部（例えば両端のみ）に実施してもよい。

キャストイングドラムの表面温度は80 ~ 170 が好ましく、より好ましくは90 ~ 160 であり、さらに好ましくは100 ~ 150 である。この後、キャストイングドラムからシートを剥ぎ取り、ニップロールを経た後巻き取る。巻き取り速度は10 m / 分 ~ 100 m / 分が好ましく、より好ましくは15 m / 分 ~ 80 m / 分であり、さらに好ましくは20 m / 分 ~ 70 m / 分である。

10

#### 【0046】

製膜幅は1 m ~ 5 mが好ましく、さらに好ましくは1.2 m ~ 4 mであり、1.3 m ~ 3 mが特に好ましい。このようにして得られた未延伸フィルム（シート）の厚みは30  $\mu$  m ~ 400  $\mu$  mが好ましく、より好ましくは40  $\mu$  m ~ 300  $\mu$  mであり、さらに好ましくは50  $\mu$  m ~ 200  $\mu$  mである。

このようにして得たシートは両端をトリミングし、巻き取ることが好ましい。トリミングされた部分は、粉碎処理された後、或いは、必要に応じて造粒処理や解重合・再重合等の処理を行った後、同じ品種のフィルム用原料としてまたは異なる品種のフィルム用原料として再利用してもよい。また、巻き取り前に、少なくとも片面にラミフィルムを付けることも、傷防止の観点から好ましい。

20

前記方法で製膜した飽和ノルボルネンフィルムの厚みむらは長手方向、幅方向いずれも0 % ~ 2 %が好ましく、より好ましくは0 % ~ 1.5 %、さらに好ましくは0 % ~ 1 %であり、これらを前記方法で延伸することで、本発明の飽和ノルボルネンフィルムを得ることができる。

#### 【0047】

##### （溶液製膜）

本発明に用いられる飽和ノルボルネン樹脂を溶媒に溶解させる際、飽和ノルボルネン樹脂の濃度は3質量% ~ 50質量%が好ましく、より好ましくは5質量% ~ 40質量%であり、さらに好ましくは10質量% ~ 35質量%である。このような室温での前記溶液の粘度は、通常は1 ~ 1,000,000 (mPa · s) であり、好ましくは10 ~ 100,000 (mPa · s) であり、さらに好ましくは100 ~ 50,000 (mPa · s) であり、特に好ましくは1,000 ~ 40,000 (mPa · s) である。

30

溶液製膜に使用する溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、1 - メトキシ - 2 - プロパノール等のセロソルブ系溶媒；ジアセトンアルコール、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、シクロヘキサノン、エチルシクロヘキサノン、1,2 - ジメチルシクロヘキサノン等のケトン系溶媒；乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル系溶媒；2,2,3,3 - テトラフルオロ - 1 - プロパノール、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン含有溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；1 - ペンタノール、1 - ブタノール等のアルコール系溶媒を挙げることができる。

40

#### 【0048】

また、前記溶媒以外でも、SP値（溶解度パラメーター）が通常10 ~ 30 (MPa<sup>1/2</sup>)、好ましくは10 ~ 25 (MPa<sup>1/2</sup>)、さらに好ましくは15 ~ 25 (MPa<sup>1/2</sup>)、特に好ましくは15 ~ 20 (MPa<sup>1/2</sup>) の範囲の溶媒を使用するのが好ましい。前記溶媒は単独で或いは2種以上併用して使用することができる。溶媒を2種以上併用する場合には、混合物としてのSP値の範囲を前記範囲内とすることが好ましい。このとき、混合物としてのSP値は、その質量比から求めることができる。例えば2種の混合物の場合は、各溶媒の質量分率をW1, W2、また、SP値をSP1, SP2とすると混合溶媒のSP値は、式：SP値 = W1 · SP1 + W2 · SP2により計算した値として求めることができる。

50

さらに飽和ノルボルネンフィルムの表面平滑性を向上させるために上述のレベリング剤を添加してもよい。

#### 【0049】

本発明の飽和ノルボルネンフィルムを溶剤キャスト法により製造する方法としては、前記溶液をダイスやコーターを使用して金属ドラム、スチールベルト、ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステルフィルム、ポリテトラフルオロエチレン製ベルトなどの基材の上に塗布し、その後溶剤を乾燥・除去して基材よりフィルムを剥離する方法が一般に挙げられる。

また、スプレー、ハケ、ロールスピンコート、ディッピングなどの手段を用いて、樹脂溶液を基材に塗布し、その後溶剤を乾燥・除去して基材よりフィルムを剥離することにより製造することもできる。尚、塗布の繰り返しにより厚みや表面平滑性等を制御してもよい。

10

また、基材としてポリエステルフィルムを使用する場合には、表面処理されたフィルムを使用してもよい。表面処理の方法としては、一般的に行われている親水化処理方法、例えばアクリル系樹脂やスルホン酸塩基含有樹脂をコーティングやラミネートにより積層する方法、或いは、コロナ放電処理等によりフィルム表面の親水性を向上させる方法等が挙げられる。

#### 【0050】

前記溶剤キャスト法の乾燥（溶剤除去）工程については、特に制限はなく一般的に用いられる方法、例えば多数のローラーを介して乾燥炉中を通過させる方法等で実施できるが、乾燥工程において溶媒の蒸発に伴い気泡が発生するとフィルムの特性を著しく低下させるので、これを避けるために、乾燥工程を2段以上の複数工程とし、各工程での温度或いは風量を制御することが好ましい。

20

また、飽和ノルボルネン樹脂中の残留溶媒量は、通常は10質量%以下、好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下、特に好ましくは0.5質量%以下である。このように残留溶剤を少なくすることで、より一層粘着跡故障を軽減でき好ましい。

本発明の飽和ノルボルネンフィルムの厚さは、10 $\mu$ m～300 $\mu$ mが好ましく、より好ましくは20 $\mu$ m～250 $\mu$ mであり、さらに好ましくは30 $\mu$ m～200 $\mu$ mである。また、厚み分布は、平均値に対して $\pm 8\%$ 以内が好ましく、より好ましくは $\pm 5\%$ 以内であり、さらに好ましくは $\pm 3\%$ 以内である。また、1cmあたりの厚みの変動は、通常は5%以下、好ましくは3%以下、さらに好ましくは1%以下、特に好ましくは0.5%以下である。

30

#### 【0051】

（飽和ノルボルネンフィルムの加工）

上述の方法で1軸または2軸に延伸した飽和ノルボルネンフィルムは単独で使用してもよく、これらと偏光板組み合わせて使用してもよく、これらの上に液晶層や屈折率を制御した層（低反射層）やハードコート層を設けて使用してもよい。これらは以下の工程により達成できる。

#### 【0052】

（i）表面処理

40

飽和ノルボルネンフィルムは表面処理を行うことによって、各機能層（例えば、下塗層およびバック層）との接着の向上させることができる。前記表面処理としては、例えばグロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、酸またはアルカリ処理を用いることができる。ここでいうグロー放電処理とは、プラズマ励起性気体存在下でフィルム表面にプラズマ処理を施す処理である。グロー放電処理は、 $10^{-3}$ Torr～20Torr（0.13～2700Pa）の低圧ガス下でおこる低温プラズマでもよく、さらにまた大気圧下でのプラズマ処理も好ましい。前記プラズマ励起性気体とは前記のような条件においてプラズマ励起される気体をいい、例えば、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、テトラフルオロメタンのようなフロン類およびそれらの混合物などが挙げられる。これらについては、詳細が発明協会公開技報（公技番号200

50

1 - 1745、2001年3月15日発行、発明協会)にて30頁～32頁に詳細に記載されている。尚、近年注目されている大気圧でのプラズマ処理は、例えば10KeV～1000KeV下で20Kgy～500Kgyの照射エネルギーが用いられ、より好ましくは30KeV～500KeV下で20Kgy～300Kgyの照射エネルギーが用いられる。

これらの表面処理の中でも特に好ましくは、グロー放電処理、コロナ処理、火炎処理である。

#### 【0053】

また、機能層との接着のため本発明の飽和ノルボルネンフィルム上に下塗り層を設けることも好ましい。この下塗り層は飽和ノルボルネンフィルムに前記表面処理をした後、塗設してもよく、表面処理なしで塗設してもよい。下塗り層についての詳細は、発明協会公開技報(公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)にて32頁に記載されている。

これらの表面処理および下塗り工程は、製膜工程の最後に組み込むこともでき、単独で実施することもでき、後述の機能層付与工程の中で実施することもできる。

#### 【0054】

##### (ii) 機能層の付与

本発明の飽和ノルボルネンフィルムに、発明協会公開技報(公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)にて32頁～45頁に詳細に記載されている機能性層を組み合わせることが好ましい。中でも好ましいのが、偏光層の付与(偏光板)、光学補償層の付与(光学補償シート)、反射防止層の付与(反射防止フィルム)である。

#### 【0055】

##### (イ) 偏光層の付与(偏光板の作製)

##### (イ-1) 使用素材

現在、市販の偏光層は、延伸したポリマーを、浴槽中のヨウ素若しくは二色性色素の溶液に浸漬し、バインダー中にヨウ素、若しくは二色性色素を浸透させることで作製されるのが一般的である。偏光層は、Optiva Inc.に代表される塗布型偏光膜も利用できる。偏光層におけるヨウ素および二色性色素は、バインダー中で配向することで偏向性能を発現する。二色性色素としては、アゾ系色素、スチルベン系色素、ピラゾロン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノリン系色素、オキサジン系色素、チアジン系色素またはアントラキノン系色素が用いられる。二色性色素は、水溶性であることが好ましい。二色性色素は、親水性置換基(例、スルホ、アミノ、ヒドロキシル)を有することが好ましい。例えば、発明協会公開技法、公技番号2001-1745号、58頁(発行日2001年3月15日)に記載の化合物が挙げられる。

#### 【0056】

偏光層のバインダーは、それ自体架橋可能なポリマー或いは架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができ、これらの組み合わせを複数使用することができる。バインダーには、例えば特開平8-338913号公報明細書中段落番号[0022]記載のメタクリレート系共重合体、スチレン系共重合体、ポリオレフィン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリカーボネート等が含まれる。また、シランカップリング剤をポリマーとして用いることができる。前記バインダーとしては、水溶性ポリマー(例、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール)が好ましく、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールがさらに好ましく、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールが最も好ましい。更に、重合度が異なるポリビニルアルコールまたは変性ポリビニルアルコールを2種類併用することが特に好ましい。ポリビニルアルコールの鹸化度は、70%～100%が好ましく、80%～100%がさらに好ましい。ポリビニルアルコールの質量平均重

10

20

30

40

50

合度は、100～5000であることが好ましい。変性ポリビニルアルコールについては、特開平8-338913号公報、同9-152509号公報および同9-316127号公報の各々に記載がある。ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールは、2種以上を併用してもよい。

#### 【0057】

前記偏光層においてバインダー厚みの下限は、10  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。厚みの上限は、液晶表示装置の光漏れの観点からは、薄ければ薄い程よい。現在市販の偏光板（約30  $\mu\text{m}$ ）以下であることが好ましく、25  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、20  $\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

偏光層のバインダーは架橋していてもよい。このため、架橋性の官能基を有するポリマー、モノマーをバインダー中に混合してもよく、バインダーポリマー自身に架橋性官能基を付与してもよい。架橋は、光、熱或いはpH変化により行うことができ、架橋構造をもったバインダーを形成することができる。架橋剤については、米国再発行特許23297号明細書に記載がある。また、ホウ素化合物（例、ホウ酸、硼砂）も、架橋剤として用いることができる。バインダーの架橋剤の添加量は、バインダーに対して、0.1質量%～20質量%が好ましい。偏光素子の配向性、偏光層の耐湿熱性が良好となる。

架橋反応が終了後でも、未反応の架橋剤は1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。このようにすることで、耐候性が向上する。

#### 【0058】

##### （イ-2）偏光層の延伸

偏光層は、偏光膜を延伸するか（延伸法）、若しくはラビングした（ラビング法）後に、ヨウ素、二色性染料で染色することが好ましい。

延伸法の場合、延伸倍率は2.5倍～30.0倍が好ましく、3.0倍～10.0倍がさらに好ましい。延伸は、空気中でのドライ延伸で実施できる。また、水に浸漬した状態でのウェット延伸を実施してもよい。ドライ延伸の延伸倍率は、2.5倍～5.0倍が好ましく、ウェット延伸の延伸倍率は、3.0倍～10.0倍が好ましい。延伸はMD方向に平行に行ってもよく（平行延伸）、斜め方向におこなってもよい（斜め延伸）。これらの延伸は、1回で行っても、数回に分けて行ってもよい。数回に分けることによって、高倍率延伸でもより均一に延伸することができる。

#### 【0059】

##### a）平行延伸法

延伸に先立ち、PVAフィルムを膨潤させるのが好ましい。この際膨潤度は1.2倍～2.0倍（膨潤前と膨潤後との質量比）である。この後、ガイドロール等を介して連続搬送しつつ、水系媒体浴内や二色性物質溶解の染色浴内で、15～50、就中17～40の浴温で延伸するのが好ましい。延伸は2対のニップロールで把持し、後段のニップロールの搬送速度を前段のそれより大きくすることで達成できる。延伸倍率は、延伸後/初期状態の長さ比（以下同じ）に基づくが前記作用効果の点より好ましい延伸倍率は1.2倍～3.5倍であり、就中1.5倍～3.0倍である。この後、50～90において乾燥させて偏光層を得る。

#### 【0060】

##### b）斜め延伸法

斜め延伸法としては特開2002-86554号公報に記載の斜め方向に傾斜方向に張り出したテンターを用い延伸する方法を用いることができる。この延伸は空気中で延伸するため、事前に含水させて延伸しやすくすることが必要である。好ましい含水率は5%～100%、より好ましくは10%～100%である。

延伸時の温度は40～90が好ましく、より好ましくは50～80である。相対湿度は50%～100%が好ましく、より好ましくは70%～100%であり、さらに好ましくは80%～100%である。長手方向の進行速度は、1m/分以上が好ましく、より好ましくは3m/分以上である。

延伸の終了後、好ましくは50 ~ 100、より好ましくは60 ~ 90 で乾燥する。乾燥時間は、好ましくは0.5分 ~ 10分、より好ましくは1分 ~ 5分である。

このようにして得られた偏光層の吸収軸は10° ~ 80°が好ましく、より好ましくは30° ~ 60°であり、さらに好ましくは実質的に45°(40° ~ 50°)である。

#### 【0061】

##### (イ-3) 貼り合せ

上述の飽和ノルボルネンフィルム(基材)と、延伸して調製した偏光層とを貼り合わせ偏光板を作製することができる。張り合わせる方向は、飽和ノルボルネンフィルムの流延軸方向と偏光板の延伸軸方向とが45°になるように行うのが好ましい。

貼り合わせに用いる接着剤は特に限定されないが、PVA系樹脂(アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基等の変性PVAを含む)やホウ素化合物水溶液等が挙げられ、中でもPVA系樹脂が好ましい。接着剤層厚みは乾燥後に0.01 μm ~ 10 μmが好ましく、0.05 μm ~ 5 μmが特に好ましい。

#### 【0062】

このようにして得た偏光板の光線透過率は高い方が好ましく、偏光度も高い方が好ましい。偏光板の透過率は、波長550 nmの光において、30% ~ 50%の範囲にあることが好ましく、35% ~ 50%の範囲にあることがさらに好ましく、40% ~ 50%の範囲にあることが最も好ましい。偏光度は、波長550 nmの光において、90% ~ 100%の範囲にあることが好ましく、95% ~ 100%の範囲にあることがさらに好ましく、99% ~ 100%の範囲にあることが最も好ましい。

#### 【0063】

さらに、このようにして得た偏光板は、1/4板と積層し、円偏光を作製することができる。この場合、1/4の遅相軸と偏光板との吸収軸を45°になるように積層する。この時、1/4は特に限定されないが、より好ましくは低波長ほどレターデーションが小さくなるような波長依存性を有するものがより好ましい。さらには長手方向に対し20° ~ 70°傾いた吸収軸を有する偏光膜、および液晶性化合物からなる光学異方性層からなる1/4板を用いることが好ましい。

#### 【0064】

##### (ロ) 光学補償層の付与(液晶表示装置用光学補償シートの作製)

光学異方性層は、液晶表示装置の黒表示における液晶セル中の液晶化合物を補償するためのものであり、飽和ノルボルネンフィルムの上に配向膜を形成し、さらに光学異方性層を付与することで形成される。

#### 【0065】

##### (ロ-1) 配向膜

前記表面処理した飽和ノルボルネンフィルム上に配向膜を設けることができる。この膜は、液晶性分子の配向方向を規定する機能を有する。しかし、液晶性化合物を配向後にその配向状態を固定してしまえば、配向膜はその役割を果たしているために、本発明の構成要素としては必ずしも必須のものではない。即ち、配向状態が固定された配向膜上の光学異方性層のみを偏光子上に転写して本発明の飽和ノルボルネンフィルムを基材として用いた偏光板を作製することも可能である。

配向膜は、有機化合物(好ましくはポリマー)のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、或いはラングミュア・プロジェット法(LB膜)による有機化合物(例、トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリル酸メチル)の累積のような手段で設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与或いは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。

#### 【0066】

配向膜は、有機化合物(好ましくはポリマー)のラビング処理により形成することが好ましい。配向膜に使用するポリマーは、原則として、液晶性分子を配向させる機能のある分子構造を有する。

本発明では、液晶性分子を配向させる機能に加えて、架橋性官能基(例、二重結合)を

有する側鎖を主鎖に結合させるか、或いは、液晶性分子を配向させる機能を有する架橋性官能基を側鎖に導入することが好ましい。

【 0 0 6 7 】

配向膜に使用されるポリマーは、それ自体架橋可能なポリマー或いは架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができ、これらの組み合わせを複数使用することができる。ポリマーの例には、例えば特開平 8 - 3 3 8 9 1 3 号公報明細書中段落番号 [ 0 0 2 2 ] 記載のメタクリレート系共重合体、スチレン系共重合体、ポリオレフィン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコール、ポリ( N - メチロールアクリルアミド)、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリカーボネート等が含まれる。また、シランカップリング剤をポリマーとして用いることができる。前記ポリマーとしては、水溶性ポリマー(例、ポリ( N - メチロールアクリルアミド)、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール)が好ましく、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールがさらに好ましく、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールが最も好ましい。更に、重合度が異なるポリビニルアルコールまたは変性ポリビニルアルコールを 2 種類併用することが特に好ましい。ポリビニルアルコールの鹸化度は、70% ~ 100% が好ましく、80% ~ 100% がさらに好ましい。ポリビニルアルコールの質量平均重合度は、100 ~ 5000 であることが好ましい。

10

【 0 0 6 8 】

液晶性分子を配向させる機能を有する側鎖は、一般に疎水性基を官能基として有する。具体的な官能基の種類は、液晶性分子の種類および必要とする配向状態に応じて決定することができる。例えば、変性ポリビニルアルコールの変性基としては、共重合変性、連鎖移動変性またはブロック重合変性により導入できる。変性基の例には、親水性基(カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、アミノ基、アンモニウム基、アミド基、チオール基等)、炭素数 10 個 ~ 100 個の炭化水素基、フッ素原子置換の炭化水素基、チオエーテル基、重合性基(不飽和重合性基、エポキシ基、アジリニジル基等)、アルコキシシリル基(トリアルコキシ、ジアルコキシ、モノアルコキシ)等が挙げられる。これらの変性ポリビニルアルコール化合物の具体例としては、例えば特開 2000 - 155216 号公報明細書中の段落番号 [ 0 0 2 2 ] ~ [ 0 1 4 5 ]、同 2002 - 62426 号公報明細書中の段落番号 [ 0 0 1 8 ] ~ [ 0 0 2 2 ] に記載のもの等が挙げられる。

20

30

【 0 0 6 9 】

架橋性官能基を有する側鎖を配向膜ポリマーの主鎖に結合させるか、或いは、液晶性分子を配向させる機能を有する側鎖に架橋性官能基を導入すると、配向膜のポリマーと光学異方性層に含まれる多官能モノマーとを共重合させることができる。その結果、多官能モノマーと多官能モノマーとの間だけではなく、配向膜ポリマーと配向膜ポリマーとの間、そして多官能モノマーと配向膜ポリマーとの間も共有結合で強固に結合される。従って、架橋性官能基を配向膜ポリマーに導入することで、光学補償シートの強度を著しく改善することができる。

【 0 0 7 0 】

配向膜ポリマーの架橋性官能基は、多官能モノマーと同様に、重合性基を含むことが好ましい。具体的には、例えば特開 2000 - 155216 号公報明細書中段落番号 [ 0 0 8 0 ] ~ [ 0 1 0 0 ] 記載のもの等が挙げられる。配向膜ポリマーは、前記の架橋性官能基とは別に、架橋剤を用いて架橋させることもできる。

40

架橋剤としては、アルデヒド、N - メチロール化合物、ジオキサン誘導体、カルボキシル基を活性化することにより作用する化合物、活性ビニル化合物、活性ハロゲン化合物、イソオキサゾールおよびジアルデヒド澱粉が含まれる。2 種類以上の架橋剤を併用してもよい。具体的には、例えば特開 2002 - 62426 号公報明細書中の段落番号 [ 0 0 2 3 ] ~ [ 0 0 2 4 ] 記載の化合物等が挙げられる。前記架橋剤としては、反応活性の高いアルデヒド、特にグルタルアルデヒドが好ましい。

架橋剤の添加量は、ポリマーに対して 0 . 1 質量% ~ 20 質量% が好ましく、0 . 5 質

50



量%～15質量%がさらに好ましい。配向膜に残存する未反応の架橋剤の量は、1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。このように調節することで、配向膜を液晶表示装置に長期使用、或いは高温高湿の雰囲気下に長期間放置しても、レチキュレーション発生のない十分な耐久性が得られる。

配向膜は、基本的に、配向膜形成材料である前記ポリマー、架橋剤を含む透明支持体上に塗布した後、加熱乾燥（架橋させ）し、ラビング処理することにより形成することができる。架橋反応は、上述のように、透明支持体上に塗布した後、任意の時期にうことができる。ポリビニルアルコールのような水溶性ポリマーを配向膜形成材料として用いる場合には、塗布液は消泡作用のある有機溶媒（例、メタノール）と水との混合溶媒とすることが好ましい。その比率は質量比で水：メタノールが0：100～99：1が好ましく、0：100～91：9であることがさらに好ましい。これにより、泡の発生が抑えられ、配向膜、さらには光学異方層の層表面の欠陥が著しく減少する。

#### 【0071】

配向膜の塗布方法は、スピンコーティング法、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、ロッドコーティング法またはロールコーティング法が好ましい。特にロッドコーティング法が好ましい。また、乾燥後の膜厚は0.1 $\mu$ m～10 $\mu$ mが好ましい。加熱乾燥は、20～110で行なうことができる。十分な架橋を形成するためには加熱乾燥温度が60～100であることが好ましく、特に80～100が好ましい。乾燥時間は1分～36時間で行なうことができるが、好ましくは1分～30分である。pHも、使用する架橋剤に最適な値に設定することが好ましく、グルタルアルデヒドを使用した場合は、pH4.5～5.5で、特に5が好ましい。

配向膜は、本発明の飽和ノルボルネンフィルム上若しくは該フィルム状に塗布された下塗層上に設けられる。配向膜は、前記のようにポリマー層を架橋したのち、表面をラビング処理することにより得ることができる。

前記ラビング処理は、LCDの液晶配向処理工程として広く採用されている処理方法を適用することができる。即ち、配向膜の表面を、紙やガーゼ、フェルト、ゴム或いはナイロン、ポリエステル繊維などを用いて一定方向に擦ることにより、配向を得る方法を用いることができる。一般的には、長さおよび太さが均一な繊維を平均的に植毛した布などを用いて数回程度ラビングを行うことにより実施される。

工業的に実施する場合、搬送している配向膜のついたフィルムに対し、回転するラビングロールを接触させることで達成するが、ラビングロールの真円度、円筒度、振れ（偏芯）はいずれも30 $\mu$ m以下であることが好ましい。ラビングロールへのフィルムのラップ角度は、0.1°～90°が好ましい。ただし、特開平8-160430号公報に記載されているように、360°以上巻き付けることで、安定なラビング処理を得ることもできる。フィルムの搬送速度は1m/min～100m/minが好ましい。ラビング角は0°～60°の範囲で適切なラビング角度を選択することが好ましい。液晶表示装置に使用する場合は、40～50°が好ましい。45°が特に好ましい。

このようにして得た配向膜の膜厚は、0.1 $\mu$ m～10 $\mu$ mの範囲にあることが好ましい。

#### 【0072】

次に、配向膜の上に光学異方性層の液晶性分子を配向させる。その後、必要に応じて、配向膜ポリマーと光学異方性層に含まれる多官能モノマーとを反応させるか、或いは、架橋剤を用いて配向膜ポリマーを架橋させる。

光学異方性層に用いる液晶性分子には、棒状液晶性分子および円盤状液晶性分子が含まれる。棒状液晶性分子および円盤状液晶性分子は、高分子液晶でも低分子液晶でもよく、さらに、低分子液晶が架橋され液晶性を示さなくなったものも含まれる。

#### 【0073】

（ロ-2）棒状液晶性分子

棒状液晶性分子としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフ

10

20

30

40

50

ェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。

尚、棒状液晶性分子には、金属錯体も含まれる。また、棒状液晶性分子を繰り返し単位中に含む液晶ポリマーも、棒状液晶性分子として用いることができる。言い換えると、棒状液晶性分子は、(液晶)ポリマーと結合していてもよい。

棒状液晶性分子については、季刊化学総説第22巻液晶の化学(1994)日本化学会編の第4章、第7章および第11章、および液晶デバイスハンドブック日本学術振興会第142委員会編の第3章に記載がある。

棒状液晶性分子の複屈折率は、0.001~0.7の範囲にあることが好ましい。

棒状液晶性分子は、その配向状態を固定するために、重合性基を有することが好ましい。重合性基は、ラジカル重合性不飽和基或はカチオン重合性基が好ましく、具体的には、例えば特開2002-62427号公報明細書中の段落番号[0064]~[0086]記載の重合性基、重合性液晶化合物が挙げられる。

【0074】

(ロ-3)円盤状液晶性分子

円盤状(ディスクティック)液晶性分子には、C. Des tr a d eらの研究報告、M o l . C r y s t . 71巻、111頁(1981年)に記載されているベンゼン誘導体、C. Des tr a d eらの研究報告、M o l . C r y s t . 122巻、141頁(1985年)、P h y s i c s l e t t , A , 78巻、82頁(1990)に記載されているトルキセン誘導体、B. K o h n eらの研究報告、A n g e w . C h e m . 96巻、70頁(1984年)に記載されたシクロヘキサン誘導体およびJ. M. L e h nらの研究報告、J. C h e m . C o m m u n . , 1794頁(1985年)、J. Z h a n gらの研究報告、J. A m . C h e m . S o c . 116巻、2655頁(1994年)に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルが含まれる。

円盤状液晶性分子としては、分子中心の母核に対して、直鎖のアルキル基、アルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基が母核の側鎖として放射線状に置換した構造である液晶性を示す化合物も含まれる。前記円盤状液晶性分子は、分子または分子の集合体が、回転対称性を有し、一定の配向を付与できる化合物であることが好ましい。円盤状液晶性分子から形成する光学異方性層は、最終的に光学異方性層に含まれる化合物が円盤状液晶性分子である必要はなく、例えば、低分子の円盤状液晶性分子が熱や光で反応する基を有しており、結果的に熱、光で反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失った化合物も含まれる。円盤状液晶性分子の好ましい例は、特開平8-50206号公報に記載されている。また、円盤状液晶性分子の重合については、特開平8-27284号公報に記載がある。

円盤状液晶性分子を重合により固定するためには、円盤状液晶性分子の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。円盤状コアと重合性基とは、連結基を介して結合する化合物が好ましく、これにより重合反応においても配向状態を保つことができる。例えば、特開2000-155216号公報明細書中の段落番号[0151]~「0168」記載の化合物等が挙げられる。

【0075】

ハイブリッド配向では、円盤状液晶性分子の長軸(円盤面)と偏光膜の面との角度が、光学異方性層の深さ方向でかつ偏光膜の面からの距離の増加と共に増加または減少している。前記角度は、距離の増加と共に減少することが好ましい。さらに、前記角度の変化としては、連続的增加、連続的減少、間欠的增加、間欠的減少、連続的增加と連続的減少とを含む変化、或いは、増加および減少を含む間欠的变化が可能である。間欠的变化は、厚さ方向の途中で傾斜角が変化しない領域を含んでいる。前記角度は、角度が変化しない領域を含んでいても、全体として増加または減少していればよい。さらに、角度は連続的に変化することが好ましい。

10

20

30

40

50

配向膜側の円盤状液晶性分子の長軸の平均方向は、一般に円盤状液晶性分子或いは配向膜の材料を選択することにより、またはラビング処理方法の選択することにより、調整することができる。また、表面側（空気側）の円盤状液晶性分子の長軸（円盤面）方向は、一般に円盤状液晶性分子或いは円盤状液晶性分子と共に使用する添加剤の種類を選択することにより調整することができる。円盤状液晶性分子と共に使用する添加剤の例としては、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマーおよびポリマーなどを挙げることができる。長軸の配向方向の変化の程度も、前記と同様に、液晶性分子と添加剤との選択により調整できる。

#### 【0076】

##### （ロ - 4）光学異方性層の他の組成物

前記の液晶性分子と共に、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマー等を併用して、塗工膜の均一性、膜の強度、液晶分子の配向性等を向上させることができる。これらは液晶性分子と相溶性を有し、液晶性分子の傾斜角の変化を与えられるか、或いは配向を阻害しないことが好ましい。

前記重合性モノマーとしては、ラジカル重合性若しくはカチオン重合性の化合物が挙げられる。好ましくは、多官能性ラジカル重合性モノマーであり、前記の重合性基含有の液晶化合物と共重合性のものが更に好ましい。前記重合性モノマーとしては、例えば、特開2002-296423号公報明細書中の段落番号[0018]～[0020]記載のものが挙げられる。前記化合物の添加量は、円盤状液晶性分子に対して一般に1質量%～50質量%の範囲にあり、5質量%～30質量%の範囲にあることが好ましい。

前記界面活性剤としては、従来公知の化合物が挙げられるが、特にフッ素系化合物が好ましい。具体的には、例えば特開2001-330725号公報明細書中の段落番号[0028]～[0056]記載の化合物が挙げられる。

円盤状液晶性分子とともに使用するポリマーは、円盤状液晶性分子に傾斜角の変化を与えられることが好ましい。

このようなポリマーの例としては、セルロースエステルを挙げることができる。セルロースエステルの好ましい例としては、特開2000-155216号公報明細書中の段落番号[0178]記載のものが挙げられる。液晶性分子の配向を阻害しないように、前記ポリマーの添加量は、液晶性分子に対して0.1質量%～10質量%の範囲にあることが好ましく、0.1質量%～8質量%の範囲にあることがより好ましい。

円盤状液晶性分子のディスコティックネマティック液晶相 - 固相転移温度は、70 ～ 300 が好ましく、70 ～ 170 がさらに好ましい。

#### 【0077】

##### （ロ - 5）光学異方性層の形成

光学異方性層は、液晶性分子および必要に応じて後述の重合性開始剤や任意の成分を含む塗布液を、配向膜の上に塗布することで形成できる。

塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド（例、N, N - ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、ベンゼン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1, 2 - ジメトキシエタン）が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。2種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

塗布液の塗布は、公知の方法（例、ワイヤーバーコーティング法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法）により実施できる。

光学異方性層の厚さは、0.1 μm ～ 20 μmであることが好ましく、0.5 μm ～ 15 μmであることがさらに好ましく、1 μm ～ 10 μmであることが最も好ましい。

#### 【0078】

##### （ロ - 6）液晶性分子の配向状態の固定

配向させた液晶性分子を、配向状態を維持して固定することができる。固定化は、重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。前記重合反応としては、光重合反応が好ましい。

前記光重合開始剤の例には、  
- カルボニル化合物（米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許2448828号明細書記載）、  
- 炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許3549367号明細書記載）、アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載）およびオキサジアゾール化合物（米国特許4212970号明細書記載）が含まれる。

10

光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01質量%~20質量%の範囲にあることが好ましく、0.5質量%~5質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

液晶性分子の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。

照射エネルギーは、 $20\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 50\text{ J} / \text{cm}^2$ の範囲にあることが好ましく、 $20\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 5000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲にあることがより好ましく、 $100\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 800\text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲にあることがさらに好ましい。また、光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。

また、保護層を、光学異方性層の上に設けてもよい。

20

#### 【0079】

この光学補償フィルムと偏光層とを組み合わせることも好ましい。具体的には、前記のような光学異方性層用塗布液を偏光層の表面に塗布することにより光学異方性層を形成する。その結果、偏光層と光学異方性層との間にポリマーフィルムを使用することなく、偏光層の寸度変化にともなう応力（歪み×断面積×弾性率）が小さい薄い偏光板が作製できる。本発明の飽和ノルボルネンフィルムを含む偏光板を大型の液晶表示装置に取り付けると、光漏れなどの問題を生じることなく、表示品位の高い画像を表示することができる。

偏光層と光学補償層との傾斜角度は、LCDを構成する液晶セルの両側に貼り合わされる2枚の偏光層の透過軸と液晶セルの縦または横方向とのなす角度にあわせるように延伸することが好ましい。通常の傾斜角度は45°である。しかし、最近では、透過型、反射型および半透過型LCDにおいて必ずしも45°でない装置が開発されており、延伸方向はLCDの設計にあわせて任意に調整できることが好ましい。

30

#### 【0080】

##### （ロ-7）液晶表示装置

上述のような光学補償フィルムが用いられる各液晶モードについて説明する。

##### TNモード液晶表示装置：

TNモード液晶表示装置は、カラーTF-T液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。TNモードの黒表示における液晶セル中の配向状態は、セル中央部で棒状液晶性分子が立ち上がり、セルの基板近傍では棒状液晶性分子が寝た配向状態にある。

40

#### 【0081】

##### OCBモード液晶表示装置：

OCBモード液晶表示装置は、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に（対称的に）配向させるベンド配向モードの液晶セルである。ベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置は、米国特許4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB（Optically Compensatory Bend）液晶モードとも呼ばれる。

OCBモードの液晶セルもTNモード同様、黒表示においては、液晶セル中の配向状態

50

は、セル中央部で棒状液晶性分子が立ち上がり、セルの基板近傍では棒状液晶性分子が寝た配向状態にある。

#### 【0082】

V Aモード液晶表示装置：

V Aモード液晶表示装置は電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向しているのが特徴であり、V Aモードの液晶セルには、(1)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に、実質的に水平に配向させる狭義のV Aモードの液晶セル(特開平2-176625号公報記載)に加えて、(2)視野角拡大のため、V Aモードをマルチドメイン化した(M V Aモードの)液晶セル(S I D 9 7、D i g e s t o f t e c h . P a p e r s ( 予稿集) 2 8 ( 1 9 9 7 ) 8 4 5 記載)、(3)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード(n - A S Mモード)の液晶セル(日本液晶討論会の予稿集58~59(1998)記載)および(4)S U R V A I V A Lモードの液晶セル(L C D インターナショナル98で発表)が含まれる。

10

#### 【0083】

I P Sモード液晶表示装置：

I P Sモード液晶表示装置は、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に面内に水平に配向しているのが特徴であり、これが電圧印加の有無で液晶の配向方向を変えることでスイッチングするのが特徴である。具体的には特開2004-365941号公報、特開2004-12731号公報、特開2004-215620号公報、特開2002-221726号公報、特開2002-55341号公報、特開2003-195333号公報の各々に記載のものなどを使用できる。

20

その他液晶表示装置：

E C BモードおよびS T Nモードの液晶表示装置に対しては、前記と同様の考え方で光学的に補償することができる。

#### 【0084】

(ハ)反射防止層の付与(反射防止フィルムの作製)

反射防止層は、一般に、防汚性層でもある低屈折率層、および低屈折率層より高い屈折率を有する少なくとも一層の層(即ち、高屈折率層、中屈折率層)とを本発明の飽和ノルボルネンフィルムである基材上に設けて成る。

30

屈折率の異なる無機化合物(金属酸化物等)の透明薄膜を積層させた多層膜の形成方法としては、化学蒸着(C V D)法や物理蒸着(P V D)法、金属アルコキシド等の金属化合物のゾルゲル方法でコロイド状金属酸化物粒子皮膜を形成後に後処理(紫外線照射：特開平9-157855号公報、プラズマ処理：特開2002-327310号公報)して薄膜を形成する方法が挙げられる。

一方、生産性が高い反射防止層として、無機粒子をマトリックスに分散されてなる薄膜を積層塗布してなる反射防止層が各種提案されている。

また、前記反射防止層としては、上述したような塗布によって形成される反射防止フィルム上に最上層表面が微細な凹凸の形状を有する防眩性を付与した反射防止層から成る反射防止フィルムも挙げられる。

40

本発明の飽和ノルボルネンフィルムは前記いずれの方式にも適用できるが、特に好ましいのが塗布による方式(塗布型)である。

#### 【0085】

(ハ-1)塗布型反射防止フィルムの層構成

本発明の飽和ノルボルネンフィルムである基材上に少なくとも中屈折率層、高屈折率層および低屈折率層(最外層)の順序の層構成から成る反射防止層は、以下の関係式を満足する屈折率を有する様に設計される。

関係式：高屈折率層の屈折率>中屈折率層の屈折率>透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率

また、透明支持体(本発明の飽和ノルボルネンフィルム)と中屈折率層との間に、ハー

50

ドコート層を設けてもよい。さらに反射防止層は、中屈折率ハードコート層、高屈折率層および低屈折率層からなってもよい。

前記反射防止フィルムについては、例えば、特開平 8 - 1 2 2 5 0 4 号公報、同 8 - 1 1 0 4 0 1 号公報、同 1 0 - 3 0 0 9 0 2 号公報、特開 2 0 0 2 - 2 4 3 9 0 6 号公報、特開 2 0 0 0 - 1 1 1 7 0 6 号公報等が挙げられる。

また、上述の各層に他の機能を付与させてもよく、例えば、防汚性の低屈折率層、帯電防止性の高屈折率層としたもの（例、特開平 1 0 - 2 0 6 6 0 3 号公報、特開 2 0 0 2 - 2 4 3 9 0 6 号公報等）等が挙げられる。

反射防止層のヘイズは、5 % 以下であることが好ましく、3 % 以下がさらに好ましい。また、膜の強度は、J I S K 5 4 0 0 に従う鉛筆硬度試験で H 以上であることが好ましく、2 H 以上であることがさらに好ましく、3 H 以上であることが最も好ましい。

#### 【 0 0 8 6 】

##### （ハ - 2）高屈折率層および中屈折率層

反射防止膜の高い屈折率を有する層（高屈折率層）は、平均粒子サイズ 1 0 0 n m 以下の高屈折率の無機化合物超微粒子およびマトリックスバインダーを少なくとも含有する硬化性膜から成る。

高屈折率の無機化合物超微粒子としては、屈折率 1 . 6 5 以上の無機化合物が挙げられ、好ましくは屈折率 1 . 9 以上のものが挙げられる。高屈折率の無機化合物超微粒子としては、例えば、T i、Z n、S b、S n、Z r、C e、T a、L a、I n 等の酸化物、これらの金属原子を含む複合酸化物等が挙げられる。

このような超微粒子とするには、粒子表面が表面処理剤で処理されること（例えば、シランカップリング剤等：特開平 1 1 - 2 9 5 5 0 3 号公報、同 1 1 - 1 5 3 7 0 3 号公報、特開 2 0 0 0 - 9 9 0 8 号公報、アニオン性化合物或いは有機金属カップリング剤（特開 2 0 0 1 - 3 1 0 4 3 2 号公報等）、高屈折率粒子をコアとしたコアシェル構造とすること（特開 2 0 0 1 - 1 6 6 1 0 4 号公報等）、特定の分散剤との併用（例、特開平 1 1 - 1 5 3 7 0 3 号公報、特許番号 U S 6 2 1 0 8 5 8 B 1、特開 2 0 0 2 - 2 7 7 6 0 6 9 号公報等）等が挙げられる。

マトリックスを形成する材料としては、従来公知の熱可塑性樹脂、硬化性樹脂皮膜等が挙げられる。

さらに、マトリックスを形成する材料としては、ラジカル重合性および/またはカチオン重合性の重合性基を少なくとも 2 個以上有する多官能性化合物含有組成物、加水分解性基を含有する有機金属化合物およびその部分縮合体組成物から選ばれる少なくとも 1 種の組成物が好ましい。例えば、特開 2 0 0 0 - 4 7 0 0 4 号公報、同 2 0 0 1 - 3 1 5 2 4 2 号公報、同 2 0 0 1 - 3 1 8 7 1 号公報、同 2 0 0 1 - 2 9 6 4 0 1 号公報等に記載の化合物が挙げられる。

また、金属アルコキドの加水分解縮合物から得られるコロイド状金属酸化物と金属アルコキド組成物とから得られる硬化性膜も好ましい。該硬化性膜は、例えば、特開 2 0 0 1 - 2 9 3 8 1 8 号公報等に記載されている。

高屈折率層の屈折率は、一般に 1 . 7 0 ~ 2 . 2 0 である。高屈折率層の厚さは、5 n m ~ 1 0 μ m であることが好ましく、1 0 n m ~ 1 μ m であることがさらに好ましい。

中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1 . 5 0 ~ 1 . 7 0 であることが好ましい。

#### 【 0 0 8 7 】

##### （ハ - 3）低屈折率層

低屈折率層は、高屈折率層の上に順次積層して成る。低屈折率層の屈折率は 1 . 2 0 ~ 1 . 5 5 である。好ましくは 1 . 3 0 ~ 1 . 5 0 である。

前記低屈折率層は、耐擦傷性および防汚性を有する最外層として構築することが好ましい。耐擦傷性を大きく向上させる手段としては表面への滑り性の付与が有効であり、従来公知のシリコン化合物によるシリコンの導入、含フッ素化合物によるフッ素の導入等から成る薄膜層の手段を適用できる。

含フッ素化合物の屈折率は1.35～1.50であることが好ましく、より好ましくは1.36～1.47である。また、含フッ素化合物はフッ素原子を35質量%～80質量%の範囲で含む架橋性若しくは重合性の官能基を含む化合物が好ましい。

前記含フッ素化合物としては、例えば、特開平9-222503号公報明細書段落番号[0018]～[0026]、同11-38202号公報明細書段落番号[0019]～[0030]、特開2001-40284号公報明細書段落番号[0027]～[0028]、特開2000-284102号公報等に記載の化合物が挙げられる。

#### 【0088】

シリコン化合物としてはポリシロキサン構造を有する化合物であり、高分子鎖中に硬化性官能基若しくは重合性官能基を含有して、膜中で橋かけ構造を有するものが好ましい。例えば、反応性シリコン（例、サイラプレーン（チッソ（株）製等）、両末端にシラノール基含有のポリシロキサン（特開平11-258403号公報等）等が挙げられる。

架橋性基若しくは重合性基を有する含フッ素および/またはシロキサンのポリマーの架橋または重合反応は、重合開始剤や増感剤等を含有する最外層を形成するための塗布組成物を塗布と同時または塗布後に光照射や加熱することにより実施することが好ましい。

また、低屈折率層としては、シランカップリング剤等の有機金属化合物と特定のフッ素含有炭化水素基含有のシランカップリング剤とを触媒共存下において縮合反応で硬化するゾルゲル硬化膜も好ましい。

これらシランカップリング剤としては、例えば、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物またはその部分加水分解縮合物（特開昭58-142958号公報、同58-147483号公報、同58-147484号公報、特開平9-157582号公報、同11-106704号公報記載等記載の化合物）、フッ素含有長鎖基である（ポリ）パーフルオロアルキルエーテル基を含有するシリル化合物（特開2000-117902号公報、同2001-48590号公報、同2002-53804号公報記載の化合物等）等が挙げられる。

低屈折率層は、前記以外の添加剤として充填剤（例えば、二酸化珪素（シリカ）、含フッ素粒子（フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム）等の一次粒子平均径が1nm～150nmの低屈折率無機化合物、特開平11-3820公報明細書の段落番号[0020]～[0038]に記載の有機微粒子等）、シランカップリング剤、滑り剤、界面活性剤等を含有することができる。

低屈折率層が最外層の下層に位置する場合、低屈折率層は気相法（真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等）により形成されてもよい。安価に製造できる点で、塗布法が好ましい。

低屈折率層の膜厚は、30nm～200nmであることが好ましく、50nm～150nmであることがさらに好ましく、60nm～120nmであることが最も好ましい。

#### 【0089】

##### （ハ-4）ハードコート層

ハードコート層は、反射防止フィルムに物理強度を付与するために、本発明の飽和ノルボルネンフィルムである基材の表面に設けることができる。特に、ハードコート層は、基材と前記高屈折率層との間に設けることが好ましい。

ハードコート層は、光および/または熱の硬化性化合物の架橋反応、或いは、重合反応により形成されることが好ましい。硬化性化合物の硬化性官能基としては、光重合性官能基が好ましく、また、加水分解性官能基含有の有機金属化合物は有機アルコキシシリル化合物が好ましい。

これらの化合物の具体例としては、高屈折率層で例示したと同様のものが挙げられる。ハードコート層の具体的な構成組成物としては、例えば、特開2002-144913号公報、同2000-9908号公報、国際公開WO0/46617号公報等記載のものが挙げられる。

また、上述の高屈折率層はハードコート層を兼ねることができる。このような場合、高屈折率層で記載した手法を用いて微粒子を微細に分散してハードコート層に含有させて形

10

20

30

40

50

成することが好ましい。

ハードコート層は、平均粒子サイズ  $0.2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  の粒子を含有させて防眩機能（アンチグレア機能）を付与した防眩層（後述）を兼ねることもできる。

ハードコート層の膜厚は用途により適切に設計することができる。ハードコート層の膜厚は、 $0.2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  であることが好ましく、より好ましくは  $0.5 \mu\text{m} \sim 7 \mu\text{m}$  である。

ハードコート層の強度は、JIS K 5400 に従う鉛筆硬度試験で、H 以上であることが好ましく、2H 以上であることがさらに好ましく、3H 以上であることが最も好ましい。また、JIS K 5400 に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

10

#### 【0090】

##### （ハ - 5）前方散乱層

前方散乱層は、液晶表示装置に適用した場合に、上下左右方向に視角を傾斜させたときの視野角改良効果を付与するために設けることができる。また、前記ハードコート層中に屈折率の異なる微粒子を分散することで、ハードコート機能と兼ねることもできる。

前記前方散乱層としては、例えば、前方散乱係数を特定化した特開 11 - 38208 号公報、透明樹脂と微粒子との相対屈折率を特定範囲とした特開 2000 - 199809 号公報、ヘイズ値を 40% 以上と規定した特開 2002 - 107512 号公報等に記載のものが挙げられる。

#### 【0091】

20

##### （ハ - 6）その他の層

前記の層以外に、プライマー層、帯電防止層、下塗り層や保護層等を本発明の飽和ノルボルネンフィルム上に設けてもよい。

##### （ハ - 7）塗布方法

反射防止フィルムの各層は、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート、マイクログラビア法やエクストルージョンコート法（米国特許 2681294 号明細書）により、塗布により形成することができる。

##### （ハ - 8）アンチグレア機能

反射防止フィルムは、外光を散乱させるアンチグレア機能を有していてもよい。アンチグレア機能は、反射防止膜の表面に凹凸を形成することにより得られる。反射防止フィルムがアンチグレア機能を有する場合、反射防止フィルムのヘイズは、3% ~ 30% であることが好ましく、5% ~ 20% であることがさらに好ましく、7% ~ 20% であることが最も好ましい。

30

反射防止フィルム表面に凹凸を形成する方法は、これらの表面形状を十分に保持できる方法であればいずれの方法でも適用できる。例えば、低屈折率層中に微粒子を使用して膜表面に凹凸を形成する方法（例えば、特開 2000 - 271878 号公報等）、低屈折率層の下層（高屈折率層、中屈折率層またはハードコート層）に比較的大きな粒子（粒子サイズ  $0.05 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ ）を少量（0.1 質量% ~ 50 質量%）添加して表面凹凸膜を形成し、その上にこれらの形状を維持して低屈折率層を設ける方法（例えば、特開 2000 - 281410 号公報、同 2000 - 95893 号公報、同 2001 - 100004 号公報、同 2001 - 281407 号公報等）、最上層（防汚性層）を塗設後の表面に物理的に凹凸形状を転写する方法（例えば、エンボス加工方法として、特開昭 63 - 278839 号公報、特開平 11 - 183710 号公報、特開 2000 - 275401 号公報等記載）等が挙げられる。

40

#### 【0092】

##### （測定方法）

以下に本発明で使用した測定法について記載する。

##### 1. Re、Rth の経時変化

##### （1）経時前測定

50



サンプルフィルムを 25 ・相対湿度 60 % の条件下で 3 時間以上調湿後、自動複屈折計 ( K O B R A - 2 1 A D H / P R : 王子計測器 ( 株 ) 製 ) を用いて、25 ・相対湿度 60 % において、サンプルフィルム表面に対し垂直方向、および、フィルム面法線から  $\pm 40^\circ$  傾斜させた方向から波長 550 nm におけるレターデーション値を測定する。垂直方向から面内のレターデーション ( R e )、垂直方向、フィルム面法線から  $\pm 40^\circ$  方向の測定値から厚み方向のレターデーション ( R t h ) を算出する。これらを R e ( F ) および R t h ( F ) とする。

#### 【 0 0 9 3 】

##### ( 2 ) 経時後測定

自然経時 10 年以上に相当する条件として、80 ・相対湿度 10 % 以下・1000 時間経時させた後、25 ・相対湿度 60 % の条件下に 3 時間以上調湿後、25 ・相対湿度 60 % 中で経時前測定と同様に、R e , R t h を測定する。これらを R e ( T ) および R t h ( T ) とする。

#### 【 0 0 9 4 】

( 3 ) これらの値から、下記式に従い、R e , R t h の経時変化を求めることができる。

R e の経時変化 ( % : R e ) =  $100 \times | R e ( F ) - R e ( T ) | / R e ( F )$

R t h の経時変化 ( % : R t h ) =  $100 \times | R t h ( F ) - R t h ( T ) | / R t h ( F )$

#### 【 0 0 9 5 】

##### 2 . 波打ち高さ

( 1 ) サンプルフィルムを製膜方向と平行に 50 cm 角に裁断する。これを 80 ・相対湿度 10 % 以下で 1000 時間経時させる。

( 2 ) 80 ・相対湿度 10 % 以下で 1000 時間経時後、水平で平滑な台の上にサンプルフィルムを広げ、25 ・相対湿度 60 % で 12 時間経時させた後、波打ちにより台から浮き上がった高さを、全ての波打ちしたところでノギスを用いて計測する。

( 3 ) 全計測点のうち、最大高さ ( 台からフィルムまでの最大距離 ) を波打ち高さと呼ぶ。

#### 【 0 0 9 6 】

##### 3 . 縦横比 ( L / W )

縦横比 ( L / W ) は、延伸に用いるニップロールの間隔 ( L : 2 対のニップロールの回転中心軸間の距離 ) を延伸前の飽和ノルボルネンフィルムの幅 ( W ) で割った値 ( L / W ) である。尚、3 対以上のニップロールがある場合は、もっとも大きい L / W の値を縦横比 ( L / W ) とした。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 9 7 】

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。尚、実施例において特に限定のない限り、「部」および「%」は質量基準である。

#### 【 0 0 9 8 】

##### 1 . 飽和ノルボルネン樹脂

##### ( 1 ) 飽和ノルボル樹脂 - A

6 - メチル - 1 , 4 , 5 , 8 - ジメタノ - 1 , 4 , 4 a , 5 , 6 , 7 , 8 , 8 a - オクタヒドロナフタレンに、重合触媒としてトリエチルアルミニウムの 15 % シクロヘキサン溶液 10 部、トリエチルアミン 5 部、および四塩化チタンの 20 % シクロヘキサン溶液 10 部を添加して、シクロヘキサン中で開環重合した。得られた開環重合体をニッケル触媒で水素添加してポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をイソプロピルアルコール中で凝固させ、乾燥し、粉末状の樹脂を得た。この樹脂の数平均分子量は 40 , 000 であり、水素添加率は 99 . 8 % 以上であり、T g は 139 であつた。

#### 【 0 0 9 9 】

## (2) 飽和ノルボル樹脂 - B

8 - メチル - 8 - メトキシカルボニルテトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1 2 . 5 . 1 7 . 1 0 ] - 3 - ドデセン ( 特定単量体 B ) 1 0 0 部と、5 - ( 4 - ビフェニルカルボニルオキシ ) ピシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン ( 特定単量体 A ) 1 5 0 部と、1 - ヘキセン ( 分子量調節剤 ) 1 8 部と、トルエン 7 5 0 部とを窒素置換した反応容器に仕込み、この溶液を 6 0 に加熱した。次いで、反応容器内の溶液に、重合触媒としてトリエチルアルミニウム ( 1 . 5 モル / l ) のトルエン溶液 0 . 6 2 部と、t - ブタノールおよびメタノールで変性した六塩化タングステン ( t - ブタノール : メタノール : タングステン = 0 . 3 5 モル : 0 . 3 モル : 1 モル ) のトルエン溶液 ( 濃度 0 . 0 5 モル / l ) 3 . 7 部とを添加し、この系を 8 0 で 3 時間加熱攪拌することにより開環重合反応させて開環重合体溶液を得た。この重合反応における重合転化率は 9 7 % であり、得られた開環重合体について、3 0 のクロロホルム中で測定した固有粘度 (  $\eta_{inh}$  ) は 0 . 6 5 dl / g であった。

10

このようにして得られた開環重合体溶液 4 , 0 0 0 部をオートクレーブに仕込み、この開環重合体溶液に、 $RuHCl(CO)[P(C_6H_5)_3]_3$  0 . 4 8 部を添加し、水素ガス圧 1 0 0 k g / c m<sup>2</sup>、反応温度 1 6 5 の条件下で、3 時間加熱攪拌して水素添加反応を行った。得られた反応溶液 ( 水素添加重合体溶液 ) を冷却した後、水素ガスを放圧した。この反応溶液を大量のメタノール中に注いで凝固物を分離回収し、これを乾燥して、水素添加重合体 ( 特定の環状ポリオレフィン系樹脂 ) を得た。このようにして得られた水素添加重合体について 4 0 0 M H z、<sup>1</sup>H - NMR を用いてオレフィン性不飽和結合の水素添加率を測定したところ 9 9 . 9 % であった。この T g は 1 1 0 であり、GPC 法 ( 溶媒 : テトラヒドロフラン ) によりポリスチレン換算の数平均分子量 ( M<sub>n</sub> ) および質量平均分子量 ( M<sub>w</sub> ) を測定したところ、数平均分子量 ( M<sub>n</sub> ) は 3 9 , 0 0 0、質量平均分子量 ( M<sub>w</sub> ) は 1 2 6 , 0 0 0、分子量分布 ( M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub> ) は 3 . 2 3 であった。

20

## 【 0 1 0 0 】

## 2 . 製膜

## ( 1 ) 溶融製膜

前記飽和ノルボルネン樹脂 - A を直径 3 mm、長さ 5 mm の円柱状のペレットに成形した。これを 1 1 0 の真空乾燥機で乾燥し、含水率を 0 . 1 % 以下とした後、( T g - 1 0 ) になるように調整したホッパーに投入した。

30

溶融粘度が 5 0 0 0 P a · s となるように溶融温度を調整し、この温度で 5 分間かけて 1 軸混練機を用い溶融した後、溶融温度より 1 0 高く設定した T - ダイから ( T g - 5 ) に設定したキャストリングドラム上に流延し固化しフィルムとした。この時、各水準静電印加法 ( 1 0 k V のワイヤーをメルトのキャストリングドラムへの着地点から 1 0 c m のところに設置 ) を用いた。固化したメルトを剥ぎ取り、巻き取った。尚、巻き取り直前に両端 ( 全幅の各 3 % ) をトリミングした後、両端に幅 1 0 mm、高さ 5 0 μ m の厚みだし加工 ( ナーリング ) をつけた。各水準とも、幅は 1 . 5 m で 3 0 m / 分で 3 0 0 0 m 巻き取った。

## 【 0 1 0 1 】

## ( 2 ) 溶液製膜

40

前記飽和ノルボルネン樹脂 - B をトルエンに 3 0 % 濃度になるように攪拌しながら投入した。投入が終わると攪拌を停止し、2 5 で 3 時間膨潤させスラリーを作製した。これを再度攪拌し、完全に溶解した ( この溶液をドープと呼ぶ ) 。この溶液の室温での粘度は 3 0 , 0 0 0 m P a · s であった。これを、絶対濾過精度 0 . 0 1 mm の濾紙 ( 東洋濾紙 ( 株 ) 製、# 6 3 ) でろ過し、さらに絶対濾過精度 2 . 5 μ m の濾紙 ( ポール社製、F H 0 2 5 ) にて濾過した。

上述のドープを 3 5 に加温し、2 5 に設定したバンド長 6 0 m の鏡面ステンレス支持体上に流延した。使用したギーサーは、特開平 1 1 - 3 1 4 2 3 3 号公報に記載の形態に類似するものを用いた。尚流延スピードは 6 0 m / 分でその流延幅は 2 5 0 c m とした。

50

残留溶剤が100%で剥ぎ取った後、130 で乾燥した後、下記表2に示す残留溶剤となったところで巻き取り、飽和ノルボルネンフィルムを得た。得られたフィルムは両端を3cmトリミングした後、両端から2mm~10mmの部分に高さ100μmのナリーングを付与し、3000mロール状に巻き取った。

【0102】

### 3. 延伸

前記溶融製膜で得た飽和ノルボルネンフィルムは表1記載の条件で、溶液製膜で得た飽和ノルボルネンフィルムを表2に記載の条件でそれぞれ延伸した。また延伸温度はいずれも各水準の樹脂のTgに対し、何 高いか、低いかをそれぞれ+、-の温度で各表に「対Tg」として示した。また、縦延伸、横延伸は同じ温度で実施した。このようにして延伸した本発明の飽和ノルボルネンフィルムは、全幅、長手方向、いずれもRe, Rthの変動値(全幅を10等分し長手方向1m間隔で10回測定(合計100点)の最大値と最小値との差を平均値で割り、百分率で示したもの)は、Re, Rthいずれも2%以下であった。

このようにして得た延伸フィルムの経時前(フレッシュ)のRe, Rth、および80で1000時間経時後のRe, Rthの経時変化率、80で1000時間経時後の波打ち高さを表1および2に示した。併せてニップロールで発現する粘着跡を以下の方法で評価し、表1, 2に記載した。

【0103】

《粘着跡評価》

延伸後のサンプルフィルムを黒色の平坦な布の上に置き、タングステンランプの下で反射光で目視観察した。表面に確認される数mm程度の「ハ」字状(鳥の足形状)の模様を20m<sup>2</sup>の範囲で観察し、その個数を数え、1m<sup>2</sup>あたりの平均値として表した(「ハ」字状の粘着跡は、フィルムが延伸ロールに接触したとき粘着し、これからフィルムが離れる際、粘着点を起点とし、放射状にフィルム表面が剥ぎ取られることで発生するものである)。

【0104】

### 4. 偏光板の作製

#### (1) 表面処理

いずれの水準も、表面の水との接触角が60°になるように、フィルム表面にコロナ処理を行った。

#### (2) 偏光層の形成

特開平2001-141926号公報の実施例1に従い、2対のニップロール間に周速差を与え、長手方向に延伸したで厚み20μmの偏光層を形成した。この時、製膜および延伸直後のものと、80で1000時間経時後のものを作製した。尚、特開平2002-86554号公報の実施例1のように延伸軸が斜め45°となるように延伸した偏光層も同様に作製したが、以降の評価結果は上述のものと同様な結果が得られた。

【0105】

#### (3) 貼り合わせ

このようにして得た偏光層を、前記から得られた延伸飽和ノルボルネンフィルム(位相差板)と鹼化処理した偏光板保護フィルム(商品名:フジタック)との間に挟み込んだ。この際、位相差板と偏光層との接着は、位相差板が飽和ノルボルネンフィルムの場合はエポキシ系接着剤を用い、位相差板がこれ以外の場合はPVA((株)クラレ製PVA-117H)3%水溶液を接着剤として用いて貼り合せた。またフジタックと偏光層との間は上述のPVA水溶液を接着剤として貼り合わせた。貼り合わせ方向は、偏光軸と位相差板の長手方向とが45°となるようにした。このようにして得た偏光板は位相差板を液晶側に、フジタックを外側(目視側)になるようにして、特開2000-154261号公報の図2~9に記載の20インチVA型液晶表示装置液晶表示装置に取り付けた。これをフレッシュ品の偏光板を用いたものと、経時品の偏光板を用いたものを比較し、目視評価し色むらの発生領域の全面積に占める割合を表1および2に記載した。本発明を実施したもの

10

20

30

40

50

は良好な性能が得られた。

【 0 1 0 6 】

5 . 光学補償フィルムの作製

特開平 1 1 - 3 1 6 3 7 8 号公報の実施例 1 の液晶層を塗布したセルロースアセテートフィルムの代わりに、本発明の延伸飽和ノルボルネンフィルムを使用した。この時製膜、延伸直後のもの（フレッシュ品）を用いた場合と 8 0 ・ 1 0 0 0 時間経時させたもの（経時品）を用いたものとで作製し、両者を比較して色むらの発生している領域を目視評価し、全面積に占める割合を表 1 および 2 に示した。各表からわかるように本発明を用いたものは良好な光学補償フィルムを作製できた。

特開平 7 - 3 3 3 4 3 3 号公報の実施例 1 の液晶層を塗布したセルロースアセテートフィルムに代えて、本発明の延伸飽和ノルボルネンフィルムに変更し光学補償フィルタフィルムを作製したもので同様に良好な光学補償フィルムを作製できた。一方、本発明の範囲外のは、光学特性が低下した。特に、特開 2 0 0 1 - 4 2 1 3 0 号公報の実施例 1 に準じたもの（表 1 の比較例 1 - 3 ）は、特にその低下が著しかった。

【 0 1 0 7 】

6 . 低反射フィルムの作製

上述から得られた本発明の延伸飽和ノルボルネンフィルムを発明協会公開技報（公技番号 2 0 0 1 - 1 7 4 5 ）の実施例 4 7 に従い低反射フィルムを作製したところ、良好な光学性能が得られた。

【 0 1 0 8 】

7 . 液晶表示装置の作製

上述から得られた偏光板を、特開平 1 0 - 4 8 4 2 0 号公報の実施例 1 に記載の液晶表示装置、特開平 9 - 2 6 5 7 2 号公報の実施例 1 に記載のディスコティック液晶分子を含む光学的異方性層、ポリビニルアルコールを塗布した配向膜、特開 2 0 0 0 - 1 5 4 2 6 1 号公報の図 2 ～ 9 に記載の 2 0 インチ V A 型液晶表示装置、特開 2 0 0 0 - 1 5 4 2 6 1 号公報の図 1 0 ～ 1 5 に記載の 2 0 インチ O C B 型液晶表示装置、特開 2 0 0 4 - 1 2 7 3 1 号公報の図 1 1 に記載の I P S 型液晶表示装置に用いた。さらに、上述から得られた低反射フィルムをこれらの液晶表示装置の最表層に貼り評価を行ったところ、経時で色むらの発生しない、良好な液晶表示装置を得た。

【 0 1 0 9 】

【表 1】

|         | 製膜方式 | 延伸法       |                              |          |                  |     |                              |     |     |            |          | 延伸フィルムの評価  |          |     |    |                | 偏光板表示ムラ (%) | 光学補償フィルムの表示ムラ (%) |                         |
|---------|------|-----------|------------------------------|----------|------------------|-----|------------------------------|-----|-----|------------|----------|------------|----------|-----|----|----------------|-------------|-------------------|-------------------------|
|         |      | 縦延伸       |                              |          |                  |     | 横延伸                          |     |     |            |          | Re         |          | Rth |    | 経時後の波打ち高さ (mm) |             |                   | 粘着跡 (個/m <sup>2</sup> ) |
|         |      | 縦横比 (L/W) | 予熱温度 (対T <sub>g</sub> ) (°C) | ロール数 (本) | 縦延伸ニップロール直径 (cm) | 倍率  | 延伸温度 (対T <sub>g</sub> ) (°C) | 倍率  | 横延伸 | フレッシュ (nm) | 経時変化 (%) | フレッシュ (nm) | 経時変化 (%) |     |    |                |             |                   |                         |
|         |      |           |                              |          |                  |     |                              |     |     |            |          |            |          |     |    |                |             |                   |                         |
| 実施例1-1  | 溶融   | 0.02      | +10                          | 3        | 10               | 1.2 | +10                          | 1.5 | 60  | 3          | 290      | 4          | 2        | 0   | 7  | 9              |             |                   |                         |
| 実施例1-2  | 溶融   | 0.1       | +10                          | 3        | 10               | 1.2 | +10                          | 1.5 | 70  | 0          | 280      | 0          | 0        | 0   | 0  | 0              |             |                   |                         |
| 実施例1-3  | 溶融   | 0.28      | +10                          | 3        | 10               | 1.2 | +10                          | 1.5 | 80  | 8          | 285      | 9          | 4        | 0   | 9  | 9              |             |                   |                         |
| 比較例1-1  | 溶融   | 0.008     | +10                          | 3        | 10               | 1.2 | +10                          | 1.5 | 75  | 28         | 270      | 24         | 8        | 0   | 35 | 32             |             |                   |                         |
| 比較例1-2  | 溶融   | 0.32      | +10                          | 3        | 10               | 1.2 | +10                          | 1.5 | 65  | 24         | 255      | 22         | 10       | 0   | 45 | 43             |             |                   |                         |
| 実施例1-4  | 溶融   | 0.05      | -30                          | 5        | 15               | 1.1 | +55                          | 1   | 10  | 3          | 40       | 3          | 1        | 0   | 4  | 5              |             |                   |                         |
| 実施例1-5  | 溶融   | 0.05      | 0                            | 5        | 15               | 1.1 | +55                          | 1   | 5   | 0          | 45       | 0          | 0        | 0   | 0  | 0              |             |                   |                         |
| 実施例1-6  | 溶融   | 0.05      | +50                          | 5        | 15               | 1.1 | +55                          | 1   | 10  | 3          | 35       | 3          | 1        | 0   | 4  | 4              |             |                   |                         |
| 実施例1-7  | 溶融   | 0.05      | -50                          | 5        | 15               | 1.1 | +55                          | 1   | 5   | 8          | 35       | 9          | 2        | 0   | 9  | 9              |             |                   |                         |
| 実施例1-8  | 溶融   | 0.05      | +70                          | 5        | 15               | 1.1 | +55                          | 1   | 5   | 4          | 45       | 8          | 2        | 7   | 7  | 7              |             |                   |                         |
| 実施例1-9  | 溶融   | 0.15      | -10                          | 1        | 30               | 1.5 | +25                          | 2.3 | 190 | 3          | 370      | 3          | 1        | 0   | 3  | 6              |             |                   |                         |
| 実施例1-10 | 溶融   | 0.15      | -10                          | 5        | 30               | 1.5 | +25                          | 2.3 | 180 | 0          | 360      | 0          | 0        | 0   | 0  | 0              |             |                   |                         |
| 実施例1-11 | 溶融   | 0.15      | -10                          | 10       | 30               | 1.5 | +25                          | 2.3 | 210 | 3          | 350      | 5          | 1        | 0   | 4  | 5              |             |                   |                         |
| 実施例1-12 | 溶融   | 0.15      | -10                          | 0        | 30               | 1.5 | +25                          | 2.3 | 170 | 6          | 375      | 7          | 2        | 0   | 9  | 9              |             |                   |                         |
| 実施例1-13 | 溶融   | 0.15      | -10                          | 12       | 30               | 1.5 | +25                          | 2.3 | 200 | 4          | 385      | 5          | 2        | 7   | 7  | 8              |             |                   |                         |
| 実施例1-14 | 溶融   | 0.25      | +30                          | 8        | 4                | 2.8 | +5                           | 1.7 | 490 | 0          | 480      | 0          | 1        | 0   | 0  | 0              |             |                   |                         |
| 実施例1-15 | 溶融   | 0.25      | +30                          | 8        | 24               | 2.8 | +5                           | 1.7 | 480 | 0          | 495      | 0          | 0        | 0   | 0  | 0              |             |                   |                         |
| 実施例1-16 | 溶融   | 0.25      | +30                          | 8        | 48               | 2.8 | +5                           | 1.7 | 470 | 0          | 475      | 0          | 1        | 0   | 0  | 0              |             |                   |                         |
| 実施例1-17 | 溶融   | 0.25      | +30                          | 8        | 2                | 2.8 | +5                           | 1.7 | 470 | 6          | 480      | 6          | 2        | 0   | 8  | 9              |             |                   |                         |
| 実施例1-18 | 溶融   | 0.25      | +30                          | 8        | 52               | 2.8 | +5                           | 1.7 | 480 | 5          | 460      | 4          | 2        | 10  | 7  | 7              |             |                   |                         |
| 比較例1-3  | 溶融   | 1.5       | なし                           | 0        | 80               | 2.5 | +10                          | 1   | 580 | 29         | 370      | 29         | 11       | 55  | 62 | 63             |             |                   |                         |
| 実施例1-19 | 溶融   | 0.1       | +10                          | 3        | 20               | 2.5 | +10                          | 1   | 450 | 0          | 420      | 0          | 0        | 0   | 0  | 0              |             |                   |                         |

【表 2】

|         | 製膜法 |               | 延伸法          |                           |             |           |                           |                             | 延伸フィルムの評価                 |               |             |               |             |                           | 偏光板<br>表示ムラ<br>(%) | 光学補償<br>フィルムの<br>表示ムラ<br>(%) |              |
|---------|-----|---------------|--------------|---------------------------|-------------|-----------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------------------|--------------------|------------------------------|--------------|
|         | 方式  | 残留溶剤<br>(質量%) | 縦延伸          |                           |             | 横延伸<br>倍率 | 延伸<br>温度<br>(対Tg)<br>(°C) | 縦延伸<br>ニップロール<br>直径<br>(cm) | 延伸<br>温度<br>(対Tg)<br>(°C) | Re            |             | Rth           |             | 経時後<br>の波打<br>ち高さ<br>(mm) |                    |                              | 粘着跡<br>(個/㎡) |
|         |     |               | 縦横比<br>(L/W) | 予熱<br>温度<br>(対Tg)<br>(°C) | ロール数<br>(本) |           |                           |                             |                           | フラッシュ<br>(nm) | 経時変化<br>(%) | フラッシュ<br>(nm) | 経時変化<br>(%) |                           |                    |                              |              |
| 実施例2-1  | 溶液  | 0             | 0.02         | +10                       | 2           | 10        | 1.1                       | 1.4                         | +10                       | 50            | 4           | 275           | 5           | 2                         | 0                  | 7                            | 8            |
| 実施例2-2  | 溶液  | 0             | 0.1          | +10                       | 2           | 10        | 1.1                       | 1.4                         | +10                       | 60            | 0           | 265           | 0           | 0                         | 0                  | 0                            | 0            |
| 実施例2-3  | 溶液  | 0             | 0.28         | +10                       | 2           | 10        | 1.1                       | 1.4                         | +10                       | 65            | 7           | 280           | 8           | 4                         | 0                  | 9                            | 9            |
| 比較例2-1  | 溶液  | 0             | 0.008        | +10                       | 2           | 10        | 1.1                       | 1.4                         | +10                       | 70            | 26          | 240           | 21          | 8                         | 0                  | 33                           | 31           |
| 比較例2-2  | 溶液  | 0             | 0.32         | +10                       | 2           | 10        | 1.1                       | 1.4                         | +10                       | 60            | 20          | 245           | 19          | 11                        | 0                  | 32                           | 30           |
| 実施例2-4  | 溶液  | 2.5           | 0.1          | -30                       | 7           | 20        | 1.2                       | 1.1                         | +55                       | 15            | 3           | 50            | 3           | 1                         | 0                  | 4                            | 6            |
| 実施例2-5  | 溶液  | 2.5           | 0.1          | 0                         | 7           | 20        | 1.2                       | 1.1                         | +55                       | 10            | 0           | 40            | 0           | 0                         | 0                  | 0                            | 0            |
| 実施例2-6  | 溶液  | 2.5           | 0.1          | +50                       | 7           | 20        | 1.2                       | 1.1                         | +55                       | 15            | 3           | 45            | 2           | 1                         | 0                  | 4                            | 4            |
| 実施例2-7  | 溶液  | 2.5           | 0.1          | -50                       | 7           | 20        | 1.2                       | 1.1                         | +55                       | 5             | 7           | 35            | 8           | 2                         | 0                  | 10                           | 10           |
| 実施例2-8  | 溶液  | 2.5           | 0.1          | +70                       | 7           | 20        | 1.2                       | 1.1                         | +55                       | 10            | 4           | 45            | 5           | 2                         | 5                  | 6                            | 7            |
| 実施例2-9  | 溶液  | 3.5           | 0.1          | 0                         | 7           | 20        | 1.2                       | 1.1                         | +55                       | 20            | 8           | 55            | 7           | 1                         | 7                  | 9                            | 9            |
| 実施例2-10 | 溶液  | 0.1           | 0.2          | 0                         | 1           | 35        | 2.9                       | 2.5                         | +25                       | 190           | 3           | 480           | 2           | 1                         | 0                  | 4                            | 5            |
| 実施例2-11 | 溶液  | 0.1           | 0.2          | 0                         | 5           | 35        | 2.9                       | 2.5                         | +25                       | 180           | 0           | 495           | 0           | 0                         | 0                  | 0                            | 0            |
| 実施例2-12 | 溶液  | 0.1           | 0.2          | 0                         | 10          | 35        | 2.9                       | 2.5                         | +25                       | 210           | 3           | 475           | 4           | 1                         | 0                  | 5                            | 3            |
| 実施例2-13 | 溶液  | 0.1           | 0.2          | 0                         | 0           | 35        | 2.9                       | 2.5                         | +25                       | 170           | 6           | 480           | 6           | 2                         | 0                  | 8                            | 9            |
| 実施例2-14 | 溶液  | 0.1           | 0.2          | 0                         | 12          | 35        | 2.9                       | 2.5                         | +25                       | 200           | 4           | 460           | 4           | 2                         | 5                  | 6                            | 7            |
| 実施例2-15 | 溶液  | 0.5           | 0.15         | +20                       | 5           | 4         | 2.5                       | 1.1                         | +5                        | 480           | 0           | 150           | 0           | 1                         | 0                  | 0                            | 0            |
| 実施例2-16 | 溶液  | 0.5           | 0.15         | +20                       | 5           | 24        | 2.5                       | 1.1                         | +5                        | 470           | 0           | 165           | 0           | 0                         | 0                  | 0                            | 0            |
| 実施例2-17 | 溶液  | 0.5           | 0.15         | +20                       | 5           | 48        | 2.5                       | 1.1                         | +5                        | 460           | 0           | 190           | 0           | 1                         | 0                  | 0                            | 0            |
| 実施例2-18 | 溶液  | 0.5           | 0.15         | +20                       | 5           | 2         | 2.5                       | 1.1                         | +5                        | 450           | 5           | 170           | 5           | 2                         | 0                  | 7                            | 8            |
| 実施例2-19 | 溶液  | 0.5           | 0.15         | +20                       | 5           | 52        | 2.5                       | 1.1                         | +5                        | 480           | 4           | 185           | 4           | 2                         | 9                  | 6                            | 7            |

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 1 1 1 】

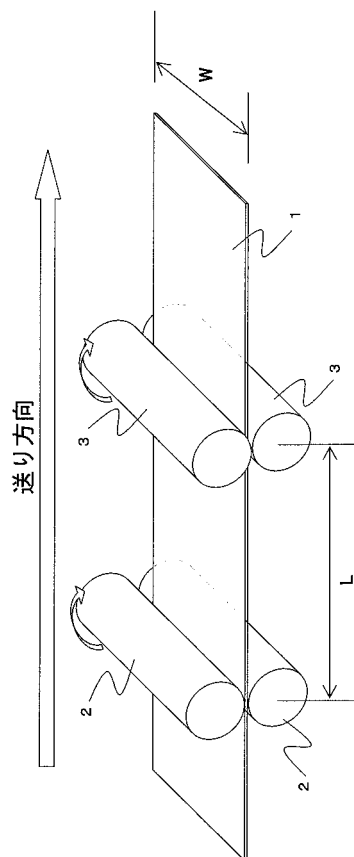
【 図 1 】 本発明における縦横比を説明するための概略図である。

【 符号の説明 】

【 0 1 1 2 】

- 1 飽和ノルボルネンシート  
2 , 3 ニップロール

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 6 - 0 5 9 1 2 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 1 9 0 3 8 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 2 6 4 0 2 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 3 2 6 2 7 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 J            5 / 1 8  
G 0 2 B           5 / 0 0 - 5 / 3 2