

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-136603

(P2012-136603A)

(43) 公開日 平成24年7月19日(2012.7.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 222/14 (2006.01)</b>	CO8F 222/14	2H149
<b>GO2B 5/30 (2006.01)</b>	GO2B 5/30	2H191
<b>GO2F 1/13363 (2006.01)</b>	GO2F 1/13363	4J100

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2010-288886 (P2010-288886)	(71) 出願人	000003300
(22) 出願日	平成22年12月24日 (2010.12.24)		東ソー株式会社
			山口県周南市開成町4560番地
		(72) 発明者	藤井 靖芳
			三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株
			式会社四日市事業所内
		(72) 発明者	土井 亨
			三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株
			式会社四日市事業所内
		Fターム(参考)	2H149 AA02 AB06 DA02 DA12 DA27
			DA35 FA01Y FD05 FD06 FD22
			FD25 FD47
			2H191 FA30X FA30Z FB02 FB22 FC32
			HA09 HA15 LA11 LA13 LA22
			LA25 PA07 PA26 PA54
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フマル酸ジエステル系樹脂およびそれを用いた位相差フィルム

(57) 【要約】

【課題】 薄膜においても高い面外位相差を有し、かつ波長依存性が小さい等の光学特性に優れた位相差フィルムに適したフマル酸ジエステル系樹脂、及び位相差フィルムを提供する。

【解決手段】 フマル酸ジイソプロピル残基単位およびフマル酸ジ-tert-ブチル残基単位を含むことを特徴とするフマル酸ジエステル系樹脂、並びにそれを用いた位相差フィルム。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

フマル酸ジイソプロピル残基単位およびフマル酸ジ - t e r t - ブチル残基単位を含むことを特徴とするフマル酸ジエステル系樹脂。

## 【請求項 2】

フマル酸ジイソプロピル残基単位が 50 ~ 99 モル%で、フマル酸ジ - t e r t - ブチル残基単位が 1 ~ 50 モル%であることを特徴とする請求項 1 に記載のフマル酸ジエステル系樹脂。

## 【請求項 3】

数平均分子量が 50,000 ~ 500,000 であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のフマル酸ジエステル系樹脂。

10

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかの項に記載のフマル酸ジエステル系樹脂を含有することを特徴とする位相差フィルム。

## 【請求項 5】

フィルム面内の進相軸方向の屈折率を  $n_x$ 、それと直交するフィルム面内方向の屈折率を  $n_y$ 、フィルムの厚み方向の屈折率を  $n_z$  とした場合のそれぞれの関係が  $n_x - n_y < n_z$  であることを特徴とする請求項 4 に記載の位相差フィルム。

## 【請求項 6】

下記式 (a) にて示される波長 550 nm で測定した面外位相差 (Rth) が -50 ~ -2000 nm であることを特徴とする請求項 4 または請求項 5 に記載の位相差フィルム。

20

$$Rth = ((n_x - n_y) / 2 - n_z) \times d \quad (a)$$

(式中、d はフィルムの厚みを示す。)

## 【請求項 7】

面外位相差 (Rth) / フィルム膜厚 ( $\mu\text{m}$ ) の絶対値が 4.5 nm /  $\mu\text{m}$  以上であることを特徴とする請求項 4 ~ 請求項 6 のいずれかの項に記載の位相差フィルム。

## 【請求項 8】

波長 450 nm で測定した位相差 (R450) と波長 550 nm で測定した位相差 (R550) の比 (R450 / R550) が 1.1 以下であることを特徴とする請求項 4 ~ 請求項 7 のいずれかの項に記載の位相差フィルム。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はフマル酸ジエステル系樹脂に関するものであり、より詳しくは薄膜においても高い面外位相差を有し、かつ波長依存性が小さい等の光学特性に優れた位相差フィルムに適したフマル酸ジエステル系樹脂に関するものである。

## 【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、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おり、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、色調や補償など大きな役割を果たしている。従来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使用されており、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、複屈折の正負は下に示すように定義される。

40

## 【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できる。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  $n_x$ 、それと直交するフィルム面内方向の屈折率を  $n_y$ 、フィルムの厚み方向の屈折率を  $n_z$  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を指す。

50

## 【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の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と直交する軸方向の屈折率が小さい（進相軸：延伸方向の垂直方向）。

## 【0006】

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量が小さく、位相差フィルムとしての特性は十分ではない。ポリスチレンは、定温領域での光弾性係数が大きいために僅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、さらに耐熱性が低いという実用上の課題があり、現状用いられていない。

10

## 【0007】

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。

20

## 【0008】

負の複屈折を示す高分子の延伸フィルムではフィルムの厚み方向の屈折率が高く、従来にはない位相差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（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野特性の補償用位相差フィルムや偏光板の視野角補償フィルムとして有用であり、負の複屈折を有する位相差フィルムに対して市場の要求は強い。

## 【0009】

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フィルムを密着させ、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）。

30

## 【0010】

それ以外にも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）。

## 【0011】

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に生産性が劣る課題がある。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と比べると著しく難しくなる。さらに、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係数が大きく僅かな応力によって位相差が変化することや、波長依存性が大きいといった課題もある。

40

## 【0012】

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って負の複屈折を示す位相差フィルムであり、製造方法の簡便化や経済性の観点から、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。

## 【0013】

また、フマル酸ジエステル系樹脂からなるフィルムが提案されている（例えば特許文献6参照）。特許文献6で得られる光学補償フィルムは、ある程度の面外位相差を有しているものの、より薄膜においても高い位相差を有するフィルムが求められている。

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0014】

【特許文献1】特許2818983号公報

【特許文献2】特開平5-297223号公報

【特許文献3】特開平5-323120号公報

【特許文献4】特開平6-88909号公報

【特許文献5】特開2005-156862号公報

【特許文献6】特開2008-112141号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0015】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、薄膜においても高い位相差を有し、かつ波長依存性が小さい等の光学特性に優れた位相差フィルムに適した材料を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0016】

本発明者等は上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のフマル酸ジエステル系樹脂が上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、フマル酸ジイソプロピル残基単位およびフマル酸ジ-tert-ブチル残基単位を含むことを特徴とするフマル酸ジエステル系樹脂、並びにそれを用いた位相差フィルムである。

## 【0017】

以下、本発明について詳細に説明する。

## 【0018】

本発明のフマル酸ジエステル系樹脂は、フマル酸ジイソプロピル残基単位およびフマル酸ジ-tert-ブチル残基単位を含むものである。

## 【0019】

本発明のフマル酸ジエステル系樹脂に含まれるフマル酸ジイソプロピル残基単位とフマル酸ジ-tert-ブチル残基単位の組成は、特に限定するものではないが、位相差フィルムとしたときの位相差特性が優れるものとなることからフマル酸ジイソプロピル残基単位50~99モル%およびフマル酸ジ-tert-ブチル残基単位1~50モル%であることが好ましく、位相差フィルムとしたときの位相差特性がより優れるものとなることからフマル酸ジイソプロピル残基単位60~95モル%およびフマル酸ジ-tert-ブチル残基単位5~40モル%からなるフマル酸ジエステル系樹脂がさらに好ましい。

## 【0020】

本発明のフマル酸ジエステル系樹脂は、本発明の範囲を超えない限り、他の単量体残基単位を含有していてもよく、他の単量体残基単位としては、例えば、スチレン残基単位、  
-メチルスチレン残基単位等のスチレン類残基単位；(メタ)アクリル酸残基単位；(メタ)アクリル酸メチル残基単位、(メタ)アクリル酸エチル残基単位、(メタ)アクリル酸ブチル残基単位等の(メタ)アクリル酸エステル残基単位；酢酸ビニル残基単位、プロピオン酸ビニル残基単位等のビニルエステル類残基単位；(メタ)アクリロニトリル残基単位；メチルビニルエーテル残基単位、エチルビニルエーテル残基単位、ブチルビニルエーテル残基単位等のビニルエーテル類残基単位；N-メチルマレイミド残基単位、N-シクロヘキシルマレイミド残基単位、N-フェニルマレイミド残基単位等のN-置換マレイミド類残基単位；エチレン残基単位、プロピレン残基単位等のオレフィン類残基単位；フマル酸ジシクロヘキシル残基単位、フマル酸ビス(2-エチルヘキシル)残基単位等の前記フマル酸ジエステル残基単位以外のフマル酸ジエステル類残基単位等を例示することができ、これらの残基単位は1種でもよく2種以上含んでいてもよい。

## 【0021】

本発明のフマル酸ジエステル系樹脂は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）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は50,000～500,000であることが好ましく、溶解させたときの溶液粘度や位相差フィルムとしたときの製膜性や位相差特性や強度が優れていることから80,000～300,000がさらに好ましい。

【0022】

本発明のフマル酸ジエステル系樹脂の製造方法としては、例えば、フマル酸ジイソプロピルとフマル酸ジ-tert-ブチルをラジカル重合する等が挙げられる。

【0023】

ラジカル重合は、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採用可能である。

10

【0024】

ラジカル重合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シド、ラウリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-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-ジメチルパレロニトリル)、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)等のアゾ系開始剤等が挙げられる。

20

【0025】

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30～150の範囲で行うことが好ましい。

【0026】

本発明のフマル酸ジエステル系樹脂を光学フィルムとしたときに、薄膜においても高い面外位相差を有し、かつ波長依存性が小さい等の光学特性に優れることから、位相差フィルムとすることが好ましい。なお、該位相差フィルムは微粒子を添加する必要のない位相差フィルムである。

【0027】

本発明の位相差フィルムは、フィルム面内の進相軸方向の屈折率を $n_x$ 、それと直交するフィルム面内の屈折率を $n_y$ 、フィルムの厚み方向の屈折率を $n_z$ とした場合のそれぞれの関係が $n_x = n_y < n_z$ であることが好ましい。前記 $n_x = n_y < n_z$ を満たすことによりSTN-LCD、IPS-LCD、反射型LCD、半透過型LCD等の視野角補償性能に優れた位相差フィルムとなるものである。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って行われるため製造工程や品質の管理が複雑になるが、本発明の位相差フィルムは未延伸でフィルム厚み方向の屈折率が高いという特異的な挙動を示すことを見出している。

30

【0028】

また、本発明の位相差フィルムがより光学特性に優れた位相差フィルムとなることから、下記式(a)にて示される波長550nmで測定した面外位相差(Rth)が-50～-2000nmであることが好ましく、-100～-500nmであることがさらに好ましい。

40

【0029】

$$Rth = ((nx + ny) / 2 - nz) \times d \quad (a)$$

(式中、dはフィルムの厚みを示す。)

本発明の位相差フィルムは、薄膜においても高い面外位相差を有することから、面外位相差(Rth)/フィルム膜厚(μm)の絶対値で4.5nm/μm以上が好ましく、5～15nm/μmがさらに好ましい。

【0030】

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

50

mで測定した位相差(R550)の比(R450/R550)として表すことができる。本発明の位相差フィルムでは、R450/550は1.1以下が好ましく、1.08以下がさらに好ましく、1.05以下が特に好ましい。

【0031】

本発明の位相差フィルムは、液晶表示素子に用いた際に画質の特性が良好なものとなることから、光線透過率85%以上であることが好ましく、90%以上であることがさらに好ましい。また、位相差フィルムのヘーズ(曇り度)は2%以下であることが好ましく、1%以下であることがさらに好ましい。

【0032】

本発明の位相差フィルムは、フィルム成形時または位相差フィルム自体の熱安定性を高めるために酸化防止剤が含有し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または併用して用いてもよい。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、本発明の位相差フィルムを構成するフマル酸ジエステル系樹脂100重量部に対して、0.01~10重量部が好ましく、0.5~1重量部がさらに好ましい。

10

【0033】

本発明の位相差フィルムは、耐光性を高めるために紫外線吸収剤を含有してもよい。紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、トリアジン、ベンゾエート等が挙げられる。

20

【0034】

本発明の位相差フィルムは、発明の主旨を逸脱しない範囲において、その他高分子、界面活性剤、高分子電解質、導電性錯体、無機フィラー、顔料、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤等の添加剤を含有してもよい。

【0035】

本発明の位相差フィルムの製造方法としては、例えば、溶液キャスト法、熔融キャスト法等の方法が挙げられる。

【0036】

溶液キャスト法は、フマル酸ジエステル系樹脂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てフィルムを得る方法である。ドープはフマル酸ジエステル系樹脂の他、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、その他添加剤を溶媒に溶解したものでもよい。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、パーコーター法、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また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等のフィルム等がある。溶液キャスト法において、高い透明性を有し、かつ厚み精度、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、10~20000cPsが好ましく、100~10000cPsであることがさらに好ましい。また、その際に使用する溶媒としては、フマル酸ジエステル系樹脂が溶解する限り特に制限はなく、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。

30

40

【0037】

この際のフマル酸ジエステル系樹脂の塗布厚は、乾燥後1~200μmが好ましく、さらに好ましくは5~100μm、特に好ましくは10~50μmである。

【0038】

また、熔融キャスト法は、フマル酸ジエステル系樹脂を押出機内で熔融し、Tダイのス

50

リットからフィルム状に押出した後、ロールやエア−などで冷却しつつ引き取る成形方法である。

【0039】

本発明の位相差フィルムは、基材のガラス基板や他の光学フィルムから剥離して用いることが可能であり、基材のガラス基板や他の光学フィルムとの積層体としても用いることができる。

【0040】

また、本発明の位相差フィルムは、偏光板と積層して円または楕円偏光板として用いることが可能であり、ポリビニルアルコール/ヨウ素等を含む偏光子と積層して偏光板とすることも可能である。さらに、本発明の位相差フィルム同士または他の位相差フィルムと積層することもできる。

10

【0041】

本発明によると、液晶ディスプレイのコントラストや視野角特性の補償フィルムや反射防止フィルムとして有用となるフィルムの厚み方向の屈折率が大きく、面内位相差が負に大きく、波長依存性が小さい等の光学特性に優れた位相差フィルムに適したフマル酸ジエステル系樹脂を提供することができる。

【発明の効果】

【0042】

本発明のフマル酸ジエステル系樹脂は、薄膜においても高い面外位相差を有し、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に優れた位相差フィルムに適したフマル酸ジエステル系樹脂であり、特に液晶表示素子用の光学補償フィルム材料として適したものである。

20

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】延伸による屈折率楕円体の変化を示す図である。

【実施例】

【0044】

以下、本発明を実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0045】

以下に実施例により得られたフマル酸ジエステル系樹脂の評価・測定方法を示す。なお、断りのない限り用いた試薬は市販品を用いた。

30

【0046】

<フマル酸ジエステル類の組成の測定>

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（<sup>1</sup>H-NMR）スペクトル分析より求めた。

【0047】

<数平均分子量>

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）装置（東ソー製、商品名HLC-8320GPC（カラムSuperHM-Hを装着））を用い、テトラヒドロフランを溶媒として40℃で測定し、標準ポリスチレン換算値として求めた。

40

【0048】

<透明性の評価>

ヘーズメーター（日本電色工業製、商品名NDH5000）を使用して、フィルムの全光線透過率およびヘーズを測定した。

【0049】

<屈折率の測定>

アッペ屈折率計（アタゴ製）を用い、JIS K 7142（1981年度版）に準拠して測定した。

【0050】

50

< フィルムの位相差および三次元屈折率 >

全自動屈折率計（王子計測機器製、商品名 K O B R A - W R ）を用いて測定した。

【 0 0 5 1 】

合成例 1

攪拌機および温度計を備えた 3 0 0 m L のオートクレーブに、エチレングリコールジメチルエーテル 6 0 m L、マレイン酸 2 0 g、硫酸 4 g を仕込んだのち 2 - メチルプロピレン 5 1 g を圧入し、攪拌しながら 4 0 °C で 2 時間反応を行った。

【 0 0 5 2 】

上記反応で得られた反応液を中和および水洗することにより得られたマレイン酸ジ - tert - ブチルのエチレングリコールジメチルエーテル溶液 8 0 m L およびピペリジン 0 . 3 g を、攪拌機、冷却器および温度計を備えた 1 5 0 m L の三口に仕込み、攪拌しながら 1 1 0 °C で 2 時間反応させた。得られた反応液を G C 分析した結果、フマル酸ジ - tert - ブチルへの異性化率は 9 9 % であった。得られた反応液の溶媒を留去したのち昇華を行い、純度 9 9 % のフマル酸ジ - tert - ブチル 2 2 g を得た。

10

【 0 0 5 3 】

その後、上記と同じ合成を 7 回を行い、純度 9 9 % のフマル酸ジ - tert - ブチル 1 5 4 g を得た。

【 0 0 5 4 】

実施例 1

容量 7 5 m L のガラスアンブルにフマル酸ジイソプロピル 6 1 g ( 0 . 3 0 5 モル)、合成例 1 で得られたフマル酸ジ - tert - ブチル 3 g ( 0 . 0 1 3 モル) および重合開始剤である tert - ブチルパーオキシピバレート 0 . 2 g ( 0 . 0 0 1 モル) を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンブルを 4 5 °C の恒温槽に入れ、4 8 時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応の終了後、アンブルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン 4 0 0 g で溶解させた。このポリマー溶液を 3 L のメタノール中に滴下して析出させた後、8 0 °C で 1 0 時間真空乾燥することにより、フマル酸ジエステル系樹脂 5 3 g を得た ( 収率 : 8 2 % ) 。

20

【 0 0 5 5 】

得られたフマル酸ジエステル系樹脂の数平均分子量は 1 7 3 , 0 0 0 であった。また、<sup>1</sup> H - N M R 測定により、樹脂組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位 / フマル酸ジ - tert - ブチル残基単位 = 9 6 / 4 であることを確認した。

30

【 0 0 5 6 】

実施例 2

容量 7 5 m L のガラスアンブルにフマル酸ジイソプロピル 3 3 g ( 0 . 1 6 5 モル)、合成例 1 で得られたフマル酸ジ - tert - ブチル 3 1 g ( 0 . 1 3 6 モル) および重合開始剤である tert - ブチルパーオキシピバレート 0 . 5 g ( 0 . 0 0 3 モル) を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンブルを 4 8 °C の恒温槽に入れ、2 4 時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応の終了後、アンブルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン 4 0 0 g で溶解させた。このポリマー溶液を 3 L のメタノール中に滴下して析出させた後、8 0 °C で 1 0 時間真空乾燥することにより、フマル酸ジエステル系樹脂 5 6 g を得た ( 収率 : 8 8 % ) 。

40

【 0 0 5 7 】

得られたフマル酸ジエステル系樹脂の数平均分子量は 1 7 3 , 0 0 0 であった。また、<sup>1</sup> H - N M R 測定により、樹脂組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位 / フマル酸ジ - tert - ブチル残基単位 = 5 4 / 4 6 であることを確認した。

【 0 0 5 8 】

実施例 3

容量 7 5 m L のガラスアンブルにフマル酸ジイソプロピル 4 3 g ( 0 . 2 1 5 モル)、合成例 1 で得られたフマル酸ジ - tert - ブチル 2 1 g ( 0 . 0 9 2 モル) および重合開始剤である tert - ブチルパーオキシピバレート 0 . 4 g ( 0 . 0 0 2 モル) を入れ

50

、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンブルを55の恒温槽に入れ、24時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応の終了後、アンブルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン400gで溶解させた。このポリマー溶液を3Lのメタノール中に滴下して析出させた後、80で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジエステル系樹脂55gを得た(収率:86%)。

【0059】

得られたフマル酸ジエステル系樹脂の数平均分子量は52,000であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により、樹脂組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位/フマル酸ジ-tert-ブチル残基単位=71/29であることを確認した。

【0060】

実施例4

容量75mLのガラスアンブルにフマル酸ジイソプロピル30g(0.150モル)、合成例1で得られたフマル酸ジ-tert-ブチル34g(0.150モル)および重合開始剤であるtert-ブチルパーオキシピバレート0.1g(0.0006モル)を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンブルを35の恒温槽に入れ、120時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応の終了後、アンブルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン400gで溶解させた。このポリマー溶液を3Lのメタノール中に滴下して析出させた後、80で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジエステル系樹脂42gを得た(収率:65%)。

【0061】

得られたフマル酸ジエステル系樹脂の数平均分子量は455,000であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により、樹脂組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位/フマル酸ジ-tert-ブチル残基単位=50/50であることを確認した。

【0062】

実施例5

実施例1で得られたフマル酸ジエステル系樹脂をメチルイソブチルケトンに溶解して15重量%の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延し、100で10分乾燥することにより、厚み14μmのフマル酸ジエステル系樹脂の位相差フィルムを得た。

【0063】

得られた位相差フィルムは、全光線透過率93%、ヘーズ0.3%、屈折率1.469であった。三次元屈折率は $n_x = 1.4672$ 、 $n_y = 1.4672$ 、 $n_z = 1.4726$ であり、 $n_x = n_y < n_z$ とフィルムの厚み方向の屈折率が大きい値を示した。また、面外位相差(Rth)は-76nmと負に大きく、さらに位相差の比(R450/R550)(波長依存性)は1.01と小さい値であった。また、面外位相差(Rth)/フィルム膜厚(μm)の絶対値は5.4nm/μmであった。

【0064】

これらの結果より、得られた位相差フィルムは、負の複屈折を有し、厚み方向の屈折率が大きく、さらに面外位相差が負に大きく、波長依存性が小さく、薄膜においても高い面外位相差を有するものであった。

【0065】

実施例6

実施例2で得られたフマル酸ジエステル系樹脂をp-キシレンに溶解して10重量%の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延し、130で10分乾燥することにより、厚み16μmのフマル酸ジエステル系樹脂の位相差フィルムを得た。

【0066】

得られた位相差フィルムは、全光線透過率93%、ヘーズ0.3%、屈折率1.455であった。三次元屈折率は $n_x = 1.4533$ 、 $n_y = 1.4533$ 、 $n_z = 1.4583$ であり、 $n_x = n_y < n_z$ とフィルムの厚み方向の屈折率が大きい値を示した。また、

10

20

30

40

50

面外位相差 (R t h) は - 8 0 n m と負に大きく、さらに位相差の比 ( R 4 5 0 / R 5 5 0 ) ( 波長依存性 ) は 1 . 0 1 と小さい値であった。また、面外位相差 ( R t h ) / フィルム膜厚 ( μ m ) の絶対値は 5 . 0 n m / μ m であった。

【 0 0 6 7 】

これらの結果より、得られた位相差フィルムは、負の複屈折を有し、厚み方向の屈折率が大きく、さらに面外位相差が負に大きく、波長依存性が小さく、薄膜においても高い面外位相差を有するものであった。

【 0 0 6 8 】

実施例 7

実施例 3 で得られたフマル酸ジエステル系樹脂をメチルイソブチルケトンに溶解して 2 0 重量 % の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延し、 1 2 0 ° で 1 0 分乾燥することにより、厚み 2 0 μ m のフマル酸ジエステル系樹脂の位相差フィルムを得た。

10

【 0 0 6 9 】

得られた位相差フィルムは、全光線透過率 9 3 % 、ヘーズ 0 . 3 % 、屈折率 1 . 4 6 0 であった。三次元屈折率は  $n_x = 1 . 4 5 8 5$  、  $n_y = 1 . 4 5 8 5$  、  $n_z = 1 . 4 6 3 1$  であり、  $n_x = n_y < n_z$  とフィルムの厚み方向の屈折率が大きい値を示した。また、面外位相差 ( R t h ) は - 9 2 と負に大きく、さらに位相差の比 ( R 4 5 0 / R 5 5 0 ) ( 波長依存性 ) は 1 . 0 1 と小さい値であった。また、面外位相差 ( R t h ) / フィルム膜厚 ( μ m ) の絶対値は 4 . 6 n m / μ m であった。

20

【 0 0 7 0 】

これらの結果より、得られた位相差フィルムは、負の複屈折を有し、厚み方向の屈折率が大きく、さらに面外位相差が負に大きく、波長依存性が小さく、薄膜においても高い面外位相差を有するものであった。

【 0 0 7 1 】

実施例 8

実施例 4 で得られたフマル酸ジエステル系樹脂をメチルイソブチルケトンに溶解して 8 重量 % の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延し、 1 0 0 ° で 1 0 分乾燥することにより、厚み 1 3 μ m のフマル酸ジエステル系樹脂の位相差フィルムを得た。

30

【 0 0 7 2 】

得られた位相差フィルムは、全光線透過率 9 3 % 、ヘーズ 0 . 3 % 、屈折率 1 . 4 5 3 であった。三次元屈折率は  $n_x = 1 . 4 5 1 5$  、  $n_y = 1 . 4 5 1 5$  、  $n_z = 1 . 4 5 6 0$  であり、  $n_x = n_y < n_z$  とフィルムの厚み方向の屈折率が大きい値を示した。また、面外位相差 ( R t h ) は - 5 9 と負に大きく、さらに位相差の比 ( R 4 5 0 / R 5 5 0 ) ( 波長依存性 ) は 1 . 0 1 と小さい値であった。また、面外位相差 ( R t h ) / フィルム膜厚 ( μ m ) の絶対値は 4 . 5 n m / μ m であった。

【 0 0 7 3 】

これらの結果より、得られた位相差フィルムは、負の複屈折を有し、厚み方向の屈折率が大きく、さらに面外位相差が負に大きく、波長依存性が小さく、薄膜においても高い面外位相差を有するものであった。

40

【 0 0 7 4 】

合成例 2

容量 7 5 m L のガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル 6 4 g ( 0 . 3 2 モル ) および重合開始剤である t e r t - ブチルパーオキシピバレート 0 . 5 2 g ( 0 . 0 0 3 モル ) を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 5 0 の恒温槽に入れ、 2 4 時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応の終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン 4 0 0 g で溶解させた。このポリマー溶液を 3 L のメタノール中に滴下して析出させた後、 8 0 ° で 1 0 時間真空乾燥することにより、フマル酸ジエステル系樹脂 5 7 g を得た ( 収率 : 8 9 % ) 。

50

## 【0075】

得られたフマル酸ジエステル系樹脂の数平均分子量は115,000であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により、樹脂組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位/フマル酸ジ-tert-ブチル残基単位=100/0であることを確認した。

## 【0076】

## 合成例3

容量75mLのガラスアンプルにフマル酸ジ-tert-ブチル60g(0.263モル)および重合開始剤である2,2'-アゾビスシクロヘキサニルカルボニトリル0.4g(0.002モル)を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを80の恒温槽に入れ、24時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応の終了後、アンプルから重合体を取り出し、テトラヒドロフラン400gで溶解させた。このポリマー溶液を3Lのメタノール中に滴下して析出させた後、80で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジエステル系樹脂48gを得た(収率:80%)。

10

## 【0077】

得られたフマル酸ジエステル系樹脂の数平均分子量は48,000であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により、樹脂組成はフマル酸ジイソプロピル残基単位/フマル酸ジ-tert-ブチル残基単位=0/100であることを確認した。

## 【0078】

## 比較例1

合成例2で得られたフマル酸ジエステル系樹脂をメチルイソブチルケトンに溶解して20重量%の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延し、100で10分乾燥することにより、厚み13μmのフマル酸ジエステル系樹脂の位相差フィルムを得た。

20

## 【0079】

得られた位相差フィルムは、全光線透過率93%、ヘーズ0.3%、屈折率1.470であった。三次元屈折率は $n_x = 1.4689$ 、 $n_y = 1.4689$ 、 $n_z = 1.4723$ であり、 $n_x = n_y < n_z$ とフィルムの厚み方向の屈折率が大きいものであったが、面外位相差(Rth)は-44nmと負に小さく、面外位相差(Rth)/フィルム膜厚(μm)の絶対値も3.4nm/μmと小さかった。

30

## 【0080】

## 比較例2

合成例3で得られたフマル酸ジエステル系樹脂をテトラヒドロフランに溶解して20重量%の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延し、120で10分乾燥することにより、厚み14μmのフマル酸ジエステル系樹脂の位相差フィルムを得た。

## 【0081】

得られた位相差フィルムは、全光線透過率93%、ヘーズ0.3%、屈折率1.437であった。三次元屈折率は $n_x = 1.4364$ 、 $n_y = 1.4364$ 、 $n_z = 1.4381$ であり、 $n_x = n_y < n_z$ とフィルムの厚み方向の屈折率が大きいものであったが、面外位相差(Rth)は-24nmと負に小さく、面外位相差(Rth)/フィルム膜厚(μm)の絶対値も1.7nm/μmと小さかった。

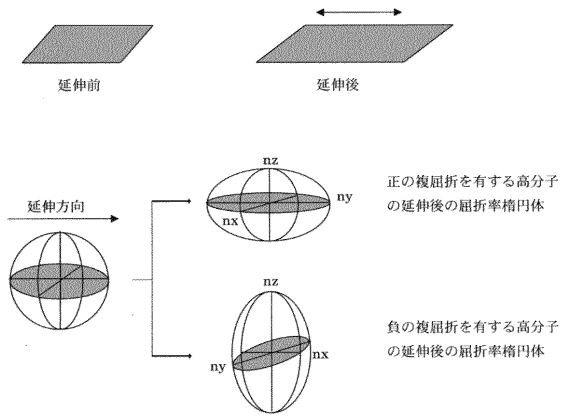
40

## 【符号の説明】

## 【0082】

- $n_x$  ; フィルム面内の進相軸方向の屈折率
- $n_y$  ;  $n_x$ と直交するフィルム面内方向の屈折率
- $n_z$  ; フィルムの厚み方向の屈折率

【 図 1 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J100 AL34P AL34Q CA04 DA01 FA03 FA18 JA32