

(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2012-256061

(P2012-256061A)

(43) 公開日 平成24年12月27日(2012.12.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02B 5/30 (2006.01)	G02B 5/30	2H149
H05B 33/02 (2006.01)	H05B 33/02	2H191
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	3K107
G02F 1/13363 (2006.01)	G02F 1/13363	4F071
C08J 5/18 (2006.01)	C08J 5/18 C F D	4J029
審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 24 頁) 最終頁に続く		

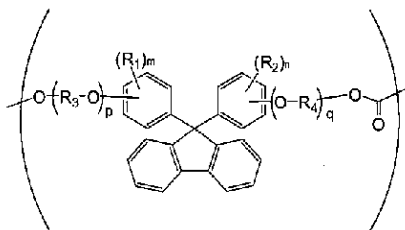
(21) 出願番号	特願2012-168435 (P2012-168435)	(71) 出願人	000215888
(22) 出願日	平成24年7月30日 (2012. 7. 30)		帝人化成株式会社
(62) 分割の表示	特願2012-21755 (P2012-21755) の分割	(74) 代理人	100169085 東京部千代田区霞が関三丁目2番1号
原出願日	平成20年12月5日 (2008. 12. 5)		弁理士 為山 太郎
		(72) 発明者	本吉 哲也 東京部千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人化成株式会社内
		(72) 発明者	安藤 正寿 東京部千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人化成株式会社内
		(72) 発明者	西嶋 明子 東京部千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人化成株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 位相差フィルムの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

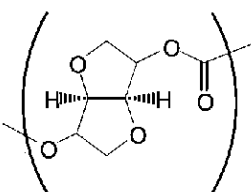
【課題】 光弾性が低く、熔融加工性に優れたポリカーボネート共重合体樹脂からなる逆波長分散性を有する位相差フィルムの製造方法を提供する。

【解決手段】 下記式



10

および下記式



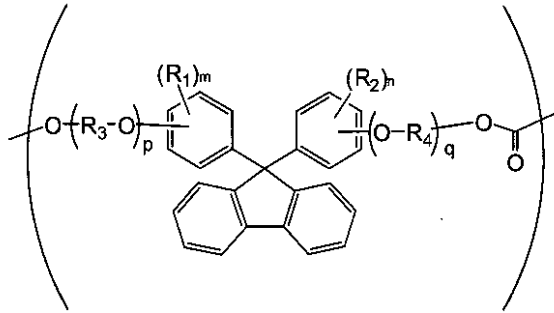
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式

【化 1】

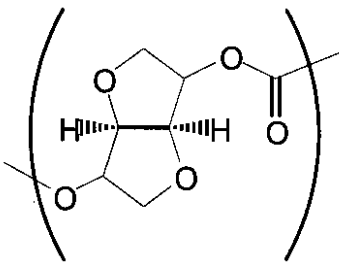


10

〔式中、 R_1 および R_2 は夫々独立して、水素原子、炭素原子数 1～10 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基またはハロゲン原子を示し、 R_3 および R_4 は夫々独立して、炭素原子数 1～10 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基を示し、 m および n は夫々独立して 0～4 の整数を示し、 p および q は、夫々独立して 1 以上の整数を示す。〕

で表される単位 (A 3) および下記式

【化 2】



20

で表される単位 (B) を含むポリカーボネート共重合体を、フィルム化し、次いで得られたフィルムを延伸配向する、下記 (i) を満足する逆波長分散性を有する位相差フィルムの製造方法。

30

(i) 単位 (A 3) と単位 (B) とのモル比 (A 3/B) が 25/75 以上 65/35 未満であり、下記式 (1)～(3) を満たす

$$R(450) < R(550) < R(650) \quad (1)$$

$$0.6 < R(450)/R(550) < 1 \quad (2)$$

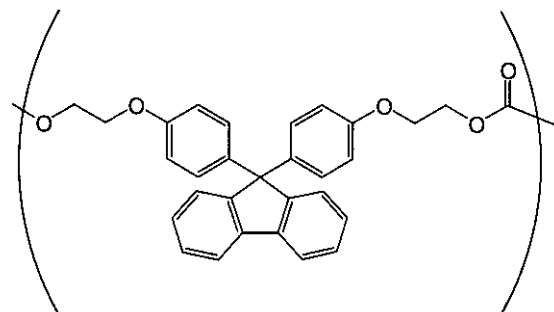
$$1.01 < R(650)/R(550) < 1.40 \quad (3)$$

(但し、 $R(450)$ 、 $R(550)$ および $R(650)$ は夫々、波長 450 nm、550 nm、650 nm におけるフィルム面内の位相差値を示す。)

【請求項 2】

ポリカーボネート共重合体が、下記式

【化 3】

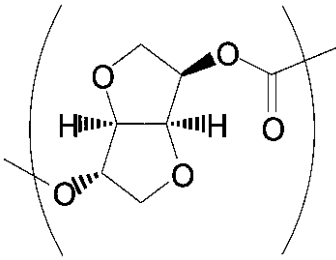


40

で表される単位 (A 4) および下記式

50

【化 4】



で表される単位（B 1）を含む請求項 1 記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項 3】

ポリカーボネート共重合体を、溶融押し出し法によりフィルム化する請求項 1 記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項 4】

延伸する前のフィルムの厚みが 30～400 μm の範囲であり、位相差フィルムの厚みが 20～200 μm の範囲である請求項 1 記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項 5】

縦一軸延伸、横一軸延伸あるいは二軸延伸の方法により、（イ）延伸温度がポリカーボネート共重合体のガラス転移温度（T_g）に対して（T_g－20℃）～（T_g＋50℃）の範囲、（ロ）延伸倍率が 1.05～5 倍、の条件でフィルムを延伸配向する請求項 1 記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項 6】

位相差フィルムは、有機 EL ディスプレイ用の位相差フィルムである、請求項 1 記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項 7】

位相差フィルムは、液晶表示装置用の位相差フィルムである、請求項 1 記載の位相差フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は位相差フィルムの製造方法に関するものであり、所望の波長分散特性を有し、光弾性定数が低く、耐熱性が高く、溶融加工性に優れた位相差フィルムを製造する方法である。

かかる位相差フィルムは、例えば液晶表示装置、記録装置に用いられる光ピックアップ、光記録媒体等の光学装置、発光素子、光演算素子、光通信素子、タッチパネルに好適に用いられる。

【背景技術】

【0002】

光学フィルムは、位相差フィルム、偏光板の保護フィルムとして用いられる。位相差フィルムは、液晶表示装置等に用いられ、色補償、視野角拡大、反射防止等の機能を有している。位相差フィルムとしては、λ/4 板、λ/2 板が知られており、その材料として、ポリカーボネート、ポリエーテルサルフォン、ポリサルフォン等が用いられている。これら材料からの λ/4 板、λ/2 板は、短波長ほど位相差が大きくなるという性質がある。そのため、λ/4 板、λ/2 板として機能しうる波長が特定の波長に限られるという問題点があった。

【0003】

広帯域において波長を制御する方法として、位相差の波長依存性が異なる 2 枚以上の複屈折フィルムを特定の角度で積層する方法が知られている（特許文献 1）。この方法は、複数の位相差フィルムを貼り合わせる工程、貼り合わせる角度を調整する工程等が必要となり生産性に問題がある。また、位相差フィルム全体の厚さが大きくなるため、光線透過率が低下して暗くなるという問題もある。

【0004】

近年、このような積層をせずに、一枚のフィルムにより広帯域で波長を制御する方法が提案されている（特許文献2）。これは、正の屈折率異方性を有する単位と、負の屈折率異方性を有する単位とからなるポリカーボネート共重合体を用いる方法である。しかしこのポリカーボネート共重合体は、フルオレン系ビスフェノール由来の単位を含有するため溶融温度が高く、溶融加工する際に分解によるゲル物が発生しやすいという問題がある。また、ガラス転移温度（ T_g ）が高く、フィルムの延伸加工に高い温度を必要とし、従来と異なる特別な加工設備を必要とする。また、光弾性定数が高く応力による複屈折が大きく、位相差フィルムとして使用する場合に光抜けが起こるという問題がある。

【0005】

一方、光ファイバー、光ディスク等に用いる、脂肪族ジオールを用いた光弾性定数の低いポリカーボネート共重合体は既に提案されている（特許文献3）。しかし、この文献には、フィルムの延伸や波長分散性についての検討はなされていない。また、この文献に記載のポリカーボネート共重合体の光弾性定数は、位相差フィルムや偏光板の保護フィルムとして使用する場合、さらなる低減が必要である。

【0006】

また、フルオレン環およびイソソルビド成分を含有するポリカーボネート共重合体を用いた光弾性定数の低い位相差フィルムが報告されている（特許文献4）。このポリカーボネート共重合体は、三元共重合体であるため、波長分散性を制御するためには、三成分の組成比率を精密にコントロールする必要がある、安定して製造するのは容易ではない。また、熱安定性が低いため、溶融加工時に分子量が低下し易いという欠点がある。

【0007】

フルオレン系ビスフェノール骨格を含有するポリカーボネート共重合体からなる位相差フィルムも提案されている（特許文献5、特許文献6）。またフルオレン系ビスフェノール骨格を含有するポリカーボネート共重合体からなる偏光板保護フィルムも提案されている（特許文献7）。しかしいずれにおいても、ガラス転移温度（ T_g ）が高く、フィルムの延伸加工に高い温度を必要とし、従来と異なる特別な加工設備を必要とする。また、光弾性定数が高く応力による複屈折が大きく、位相差フィルムとして使用する場合に光抜けが起こるという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平2-120804号公報

【特許文献2】特許第3325560号公報

【特許文献3】特開2004-67990号公報

【特許文献4】国際公開第06/041190号パンフレット

【特許文献5】国際公開第01/009649号パンフレット

【特許文献6】特開2006-323254号公報

【特許文献7】特許第3995387号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、所望の波長分散特性をもち、光弾性が低く、溶融加工性に優れたポリカーボネート共重合体樹脂からなる位相差フィルム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】

【0010】

本発明者は、鋭意検討の結果、側鎖にフルオレン構造を有するジオールと特定の脂肪族ジオールとの共重合ポリカーボネートを、フィルム化し、次いで得られたフィルムを延伸配向することにより得られた位相差フィルムが、位相差が短波長になるほど小さくなる逆波長分散性を示し、かつ光弾性定数が低く、また溶融加工性に優れていることを見出し、

10

20

30

40

50

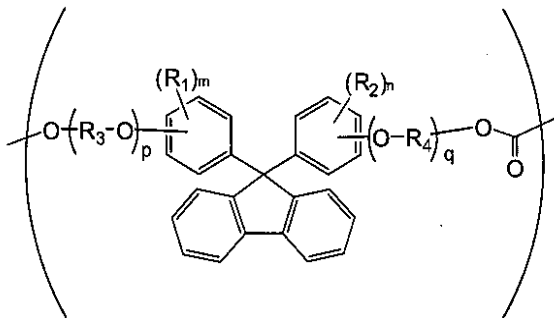
本発明に到達した。

【0011】

すなわち、本発明によれば、

1. 下記式

【化1】

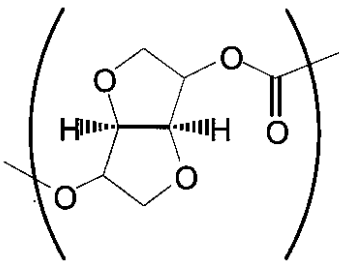


10

〔式中、 R_1 および R_2 は夫々独立して、水素原子、炭素原子数 1～10 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基またはハロゲン原子を示し、 R_3 および R_4 は夫々独立して、炭素原子数 1～10 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基を示し、 m および n は夫々独立して 0～4 の整数を示し、 p および q は、夫々独立して 1 以上の整数を示す。〕

で表される単位 (A3) および下記式

【化2】



20

で表される単位 (B) を含むポリカーボネート共重合体を、フィルム化し、次いで得られたフィルムを延伸配向する、下記 (i) を満足する逆波長分散性を有する位相差フィルムの製造方法。

30

(i) 単位 (A3) と単位 (B) とのモル比 ($A3/B$) が $25/75$ 以上 $65/35$ 未満であり、下記式 (1)～(3) を満たす

$$R(450) < R(550) < R(650) \quad (1)$$

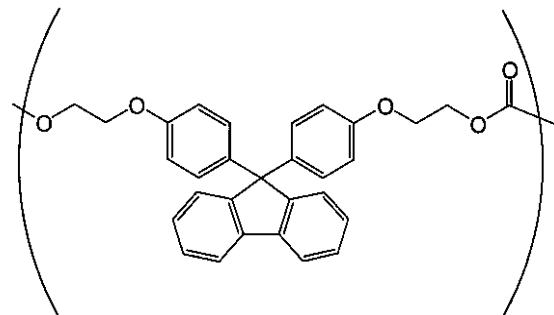
$$0.6 < R(450)/R(550) < 1 \quad (2)$$

$$1.01 < R(650)/R(550) < 1.40 \quad (3)$$

(但し、 $R(450)$ 、 $R(550)$ および $R(650)$ は夫々、波長 450 nm、550 nm、650 nm におけるフィルム面内の位相差値を示す。)

2. ポリカーボネート共重合体が、下記式

【化3】

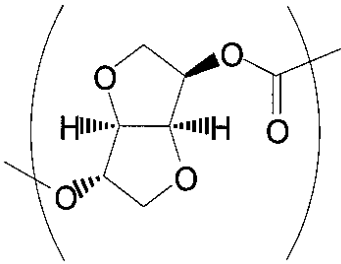


40

で表される単位 (A4) および下記式

50

【化 4】



で表される単位（B 1）を含む前項 1 記載の位相差フィルムの製造方法。

3. ポリカーボネート共重合体を、溶融押し出し法によりフィルム化する前項 1 記載の位相差フィルムの製造方法。

4. 延伸する前のフィルムの厚みが 30～400 μm の範囲であり、位相差フィルムの厚みが 20～200 μm の範囲である前項 1 記載の位相差フィルムの製造方法。

5. 縦一軸延伸、横一軸延伸あるいは二軸延伸の方法により、（イ）延伸温度がポリカーボネート共重合体のガラス転移温度（T_g）に対して（T_g－20℃）～（T_g＋50℃）の範囲、（ロ）延伸倍率が 1.05～5 倍、の条件でフィルムを延伸配向する前項 1 記載の位相差フィルムの製造方法。

6. 位相差フィルムは、有機 EL ディスプレイ用の位相差フィルムである、前項 1 記載の位相差フィルムの製造方法。

7. 位相差フィルムは、液晶表示装置用の位相差フィルムである、前項 1 記載の位相差フィルムの製造方法。

が提供される。

【発明の効果】

【0012】

本発明の製造方法で得られた位相差フィルムは、所望の波長分散特性を持ち、光弾性定数が低く、高度な透明性、加工性に優れたポリカーボネート共重合体樹脂より構成され、延伸処理により所望の波長分散性を有し、一枚で広帯域化可能であり、液晶表示装置用、有機 EL ディスプレイ用などの位相差フィルムとして極めて有用である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

<ポリカーボネート共重合体>

本発明の製造方法で得られた位相差フィルムは、単位（A 3）および単位（B）を含むポリカーボネート共重合体からなる。

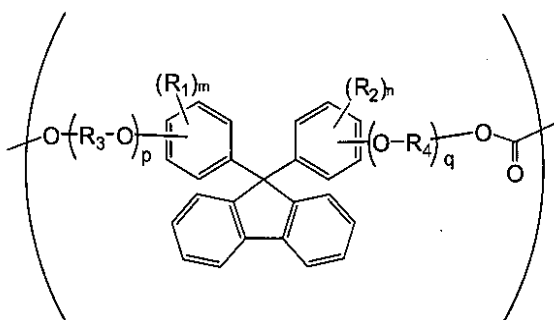
【0014】

（単位（A 3））

単位（A 3）は下記式で表される。

【0015】

【化 5】



【0016】

単位（A 3）中、R₁ および R₂ は夫々独立して、水素原子、炭素原子数 1～10 の芳

10

20

30

40

50

香族基を含んでもよい炭化水素基またはハロゲン原子を示す。炭化水素基として、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 7～10 のアラルキル基、炭素数 1～10 のアルケニル基が挙げられる。ハロゲン原子として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

R₃ および R₄ は夫々独立して、炭素原子数 1～10 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基を示す。炭化水素基は、好ましくは炭素数 1～10 のアルキレン基、さらに好ましくは炭素数 1～4 のアルキレン基、より好ましくはエチレン基である。

p および q は、それぞれ $-(R_3-O)-$ および $-(O-R_4)-$ の繰り返しの数を表す。p および q は、夫々独立して、1 以上の整数であり、好ましくは 1～20 の整数、さらに好ましくは 1～12 の整数、さらにより好ましくは 1～8 の整数、特に好ましくは 1～4 の整数、最も好ましくは 1 である。

m および n は、夫々独立して 0～4 の整数を示す。

【0017】

単位 (A3) として、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (3-ヒドロキシプロポキシ) フェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (4-ヒドロキシブトキシ) フェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-メチルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [2- (2-ヒドロキシエトキシ) -5-メチルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-エチルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-プロピルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-イソプロピルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-n-ブチルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-イソブチルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3- (1-メチルプロピル) フェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (3-ヒドロキシプロポキシ) -3-メチルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (4-ヒドロキシブトキシ) -3-メチルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジメチルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -2, 5-ジメチルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジエチルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジプロピルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジイソプロピルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジ-n-ブチルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジイソブチルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ビス (1-メチルプロピル) フェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (3-ヒドロキシプロポキシ) -3, 5-ジメチルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (4-ヒドロキシブトキシ) -3, 5-ジメチルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-シクロヘキシルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-フェニルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジフェニルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-ベンジルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジベンジルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-プロペニルフェニル] フルオレン、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-フルオロフェニル] フルオレン、およびこれらの 9, 9-ビス (ヒドロキシアルコキシフェニル) フルオレンから誘導される単位が挙げられる。また、p および q が 2 以上である 9, 9-ビス [ヒドロキシポリ (アルキレンオキシ) フェニル] フルオレン等から誘導される単位が挙げられる。

【0018】

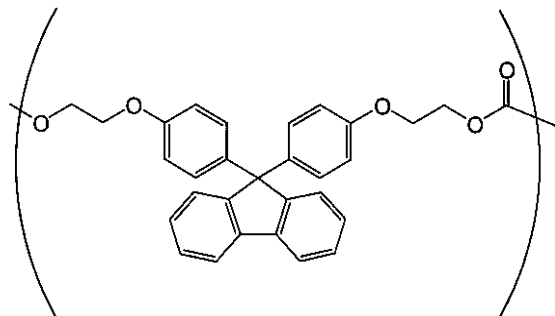
これらのうち、9, 9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] フルオレン

、9,9-ビス〔4-（2-ヒドロキシエトキシ）-3-メチルフェニル〕フルオレン}等が好ましい。

特に、下記式で示される9,9-ビス〔4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル〕フルオレン（BPEF）から誘導される単位（A4）が好ましい。

【0019】

【化6】



10

【0020】

これらの単位（A3）を誘導する化合物は、単独でまたは二種類以上を組み合わせることもできる。

単位（A3）を誘導する化合物は、9,9-ビス（ヒドロキシフェニル）フルオレン類と、基R₃およびR₄に対応する化合物（アルキレンオキサイド、ハロアルカノール等）とを反応させることにより得られる。例えば、9,9-ビス〔4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル〕フルオレンは、9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンにエチレンオキサイドを付加することにより得られる。9,9-ビス〔4-（3-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕フルオレンは、例えば、9,9-ビス〔4-ヒドロキシフェニル〕フルオレンと3-クロロプロパノールとをアルカリ条件下にて反応させることにより得られる。なお、9,9-ビス（ヒドロキシフェニル）フルオレンは、フルオレノン（9-フルオレノン等）と対応するフェノールとの反応により得ることができる。9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンは、例えば、フェノールと9-フルオレノンとの反応によって得ることができる。

20

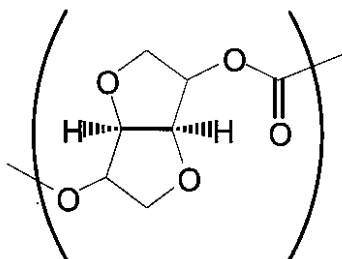
【0021】

（単位（B））

単位（B）は下記式で表される。

【0022】

【化7】

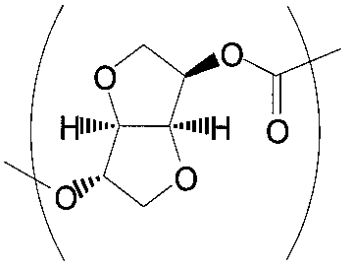


40

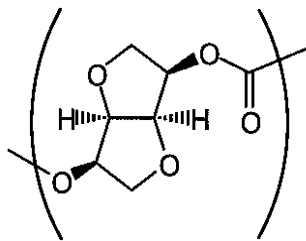
【0023】

上記式で表される繰り返し単位は、エーテルジオール由来の単位であり、該エーテルジオールとして具体的には、それぞれ立体異性体の関係にある下記式（B1）、（B2）および（B3）

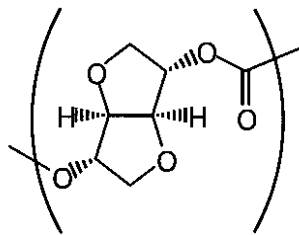
【化 8】



【化 9】



【化 10】



で表されるイソソルビド、イソマンニド、イソイディッドなどが挙げられる。

【0024】

これら糖質由来のエーテルジオールは、自然界のバイオマスからも得られる物質で、再生可能資源と呼ばれるものの1つである。イソソルビドは、でんぷんから得られるD-グルコースに水添した後、脱水を受けさせることにより得られる。その他のエーテルジオールについても、出発物質を除いて同様の反応により得られる。

【0025】

特に、カーボネート構成単位がイソソルビド（1，4・3，6-ジアンヒドロ-D-ソルビトール）由来のカーボネート構成単位であることが好ましい。イソソルビドはでんぷんなどから簡単に作ることができるエーテルジオールであり資源として豊富に入手することができる上、イソマンニドやイソイディッドと比べても製造の容易さ、性質、用途の幅広さの全てにおいて優れている。

【0026】

（組成比）

ポリカーボネート共重合体中の、単位（A3）と単位（B）とのモル比（A3/B）は、25/75以上65/35未満である。モル比（A3/B）が25/75未満の場合または65/35以上の場合、ポリカーボネート共重合体の波長分散性が逆分散性ではなくなり、光学特性に問題がある。また組成比は、仕込み比と重合後の組成比のずれを0.5mol%以内、好ましくは0.3mol%以内に制御する必要がある。0.5mol%を超える場合、波長分散性が大きく変化するため、品質に問題がある。モル比（A3/B）は、日本電子社製JNM-AL400のプロトンNMRにて測定し算出する。

【0027】

（ガラス転移温度：Tg）

ポリカーボネート共重合体のガラス転移温度（Tg）は、好ましくは140～200℃、より好ましくは140～180℃の範囲である。ガラス転移温度（Tg）が140℃より低いと、耐熱安定性に劣り、位相差値が経時変化して表示品位に影響を与える場合があ

10

20

30

40

50

る。またガラス転移温度 (T_g) が 200°C より高いと溶融重合する際に、粘度が高すぎて困難となる。ガラス転移温度 (T_g) はティー・エイ・インスツルメント・ジャパン (株) 製 2910 型 DSC を使用し、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ にて測定する。

【0028】

(光弾性定数)

ポリカーボネート共重合体の光弾性定数の絶対値は、好ましくは $30 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下、より好ましくは $28 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下、さらに好ましくは $25 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下である。絶対値が $30 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ より大きいと、応力による複屈折が大きく、位相差フィルムとして使用する場合に光抜けが起こり、好ましくない。光弾性定数はフィルムから長さ 50 mm、幅 10 mm の試験片を切り出し、日本分光 (株) 製 Spectroellipsometer M-220 を使用し測定する。

10

【0029】

(製造方法)

ポリカーボネート共重合体は、フルオレンジヒドロキシ成分、脂肪族ジオール成分および炭酸ジエステルを溶融重合して製造することができる。

炭酸ジエステルとしては、置換されてもよい炭素数 6 ~ 12 のアリール基、アラルキル基等のエステルが挙げられる。具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネートおよびビス(m-クレジル)カーボネート等が挙げられる。これらの中でも特にジフェニルカーボネートが好ましい。

ジフェニルカーボネートの使用量は、ジヒドロキシ化合物の合計 1 モルに対して、好ましくは 0.97 ~ 1.10 モル、より好ましくは 1.00 ~ 1.06 モルである。

20

【0030】

また溶融重合法においては重合速度を速めるために、重合触媒を用いることができ、かかる重合触媒としては、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、含窒素化合物、金属化合物等が挙げられる。

このような化合物としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属の、有機酸塩、無機塩、酸化物、水酸化物、水素化物、アルコキシド、4 級アンモニウムヒドロキシド等が好ましく用いられ、これらの化合物は単独もしくは組み合わせて用いることができる。

【0031】

アルカリ金属化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸セシウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸セシウム、安息香酸リチウム、リン酸水素 2 ナトリウム、リン酸水素 2 カリウム、リン酸水素 2 リチウム、フェニルリン酸 2 ナトリウム、ビスフェノール A の 2 ナトリウム塩、2 カリウム塩、2 セシウム塩、2 リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、リチウム塩等が挙げられる。

30

【0032】

アルカリ土類金属化合物としては、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、二酢酸マグネシウム、二酢酸カルシウム、二酢酸ストロンチウム、二酢酸バリウム等が挙げられる。

40

【0033】

含窒素化合物としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール基等を有する 4 級アンモニウムヒドロキシド類が挙げられる。また、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン等の 3 級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンゾイミダゾール等のイミダゾール類が挙げられる

50

。また、アンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルアンモニウムテトラフェニルボレート等の塩基あるいは塩基性塩等が挙げられる。金属化合物としては亜鉛アルミニウム化合物、ゲルマニウム化合物、有機スズ化合物、アンチモン化合物、マンガン化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物等が挙げられる。これらの化合物は1種または2種以上併用してもよい。

【0034】

これらの重合触媒の使用量は、ジオール成分1モルに対し好ましくは $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ 当量、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-5}$ 当量、より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量の範囲で選ばれる。

10

【0035】

溶融重縮合反応は、従来知られているように不活性ガス雰囲気下および減圧下で加熱しながら攪拌して生成するモノヒドロキシ化合物を留出させることで行なわれる。

反応温度は通常120～350℃の範囲であり、反応後期には系の減圧度を10～0.1 Torrに高めて生成するモノヒドロキシ化合物の留出を容易にさせて反応を完結させる。必要に応じて末端停止剤、酸化防止剤等を加えてもよい。

【0036】

また、反応後期に触媒失活剤を添加することもできる。使用する触媒失活剤としては、公知の触媒失活剤が有効に使用されるが、この中でもスルホン酸のアンモニウム塩、ホスホニウム塩が好ましい。更にドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩等のドデシルベンゼンスルホン酸の塩類、パラトルエンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩等のパラトルエンスルホン酸の塩類が好ましい。

20

【0037】

またスルホン酸のエステルとして、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、パラトルエンスルホン酸メチル、パラトルエンスルホン酸エチル、パラトルエンスルホン酸ブチル、パラトルエンスルホン酸オクチル、パラトルエンスルホン酸フェニル等が好ましく用いられる。その中でも、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩が最も好ましく使用される。これらの触媒失活剤の使用量はアルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物より選ばれた少なくとも1種の重合触媒を用いた場合、その触媒1モル当たり好ましくは0.5～50モルの割合で、より好ましくは0.5～10モルの割合で、更に好ましくは0.8～5モルの割合で使用することができる。

30

【0038】

また、用途や必要に応じて熱安定剤、可塑剤、光安定剤、重合金属不活性化剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、離型剤等の添加剤を配合することができる。

【0039】

<光学フィルム>

光学フィルムについて説明する。この光学フィルムとは、光学用途に使用されるフィルムである。具体的には、位相差フィルム、プラセル基板フィルム、偏光板保護フィルム、反射防止フィルム、輝度上昇フィルム、光ディスクの保護フィルム、拡散フィルム等が挙げられる。特に、位相差フィルム、偏光板保護フィルム、反射防止フィルムが好ましい。

40

光学フィルムの製造方法としては、例えば、溶液キャスト法、溶融押し出し法、熱プレス法、カレンダー法等公知の方法を挙げることが出来る。光学フィルムの製造法としては、溶融押し出し法が生産性の点から好ましい。

【0040】

溶融押し出し法においては、Tダイを用いて樹脂を押し出し冷却ロールに送る方法が好ましく用いられる。このときの温度はポリカーボネート共重合体の分子量、T_g、溶融流動特性等から決められるが、180～350℃の範囲であり、200℃～320℃の範囲がより好ましい。180℃より低いと粘度が高くなりポリマーの配向、応力歪みが残りや

50

すく好ましくない。また、350℃より高いと熱劣化、着色、Tダイからのダイライン（筋）等の問題が起きやすい。

【0041】

また本発明で用いるポリカーボネート共重合体は、有機溶媒に対する溶解性が良好なので、溶液キャスト法も適用することが出来る。溶液キャスト法の場合は、溶媒としては塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、ジオキソラン、ジオキサン等が好適に用いられる。溶液キャスト法で用いられるフィルム中の残留溶媒量は2重量%以下であることが好ましく、より好ましくは1重量%以下である。2重量%を超えると残留溶媒が多いとフィルムのガラス転移温度の低下が著しくなり耐熱性の点で好ましくない。

10

【0042】

本発明の未延伸の光学フィルムの厚みとしては、30～400μmの範囲が好ましく、より好ましくは40～300μmの範囲である。かかるフィルムをさらに延伸して位相差フィルムとする場合には、光学フィルムの所望の位相差値、厚みを勘案して上記範囲内で適宜決めればよい。

【0043】

かくして得られた未延伸の光学フィルムは延伸配向され位相差フィルムとなる。延伸方法は、縦一軸延伸、テンター等を用いる横一軸延伸、あるいはそれらを組み合わせた同時二軸延伸、逐次二軸延伸等公知の方法を用いることが出来る。また連続で行うことが生産性の点で好ましいが、バッチ式で行っても良い。延伸温度は、ポリカーボネート共重合体のガラス転移温度（T_g）に対して、好ましくは（T_g－20℃）～（T_g＋50℃）の範囲、より好ましくは（T_g－10℃）～（T_g＋30℃）の範囲である。この温度範囲であれば、ポリマーの分子運動が適度であり、延伸による緩和が起こり難く、配向抑制容易になり所望する面内位相差が得られ易いため好ましい。

20

【0044】

延伸倍率は目的とする位相差値により決められるが、縦、横、それぞれ、1.05～5倍、より好ましくは1.1～4倍である。この延伸は一段で行ってもよく、多段で行ってもよい。なお、溶液キャスト法により得たフィルムを延伸する場合の上記T_gとは、該フィルム中の微量の溶媒を含むガラス転移温度を言う。

【0045】

（波長分散性）

本発明の位相差フィルムは、波長400～800nmの可視光領域において、フィルム面内の位相差が短波長になるほど小さくなるという特徴を有する。即ち、下記式（1）

$$R(450) < R(550) < R(650) \quad (1)$$

を満たす。但し、R(450)、R(550)およびR(650)は夫々、波長450nm、550nm、650nmにおけるフィルム面内の位相差値を示す。

ここで面内の位相差値Rとは下記式で定義されるものであり、フィルムに垂直方向に透過する光のX方向とそれと垂直のY方向との位相の遅れを現す特性である。

$$R = (n_x - n_y) \times d$$

但し、n_xはフィルム面内の遅相軸（最も屈折率が高い軸）の屈折率であり、n_yはフィルム面内でn_xと垂直方向の屈折率であり、dはフィルムの厚みである。

40

【0046】

（厚み等）

また本発明の位相差フィルムの厚みは、好ましくは20～200μm、より好ましくは20～150μmの範囲である。この範囲であれば、延伸による所望する位相差値が得やすく、製膜も容易で好ましい。

本発明の位相差フィルムは、これを構成するポリカーボネート共重合体の光弾性定数が低い。従って、応力に対する位相差の変化が少なく、かかる位相差フィルムを具備した液晶表示装置は表示安定性に優れたものとなる。

【0047】

50

本発明の位相差フィルムは透明性が高い。厚さ100 μmの本発明の位相差フィルムの全光線透過率が、好ましくは85%以上、より好ましくは88%以上である。また本発明の位相差フィルムのヘイズ値は、好ましくは5%以下、より好ましくは3%以下である。

本発明は、上記位相差フィルムを具備した液晶表示装置を包含する。本発明は、本発明の位相差フィルムと偏光層とからなる円偏光フィルムを包含する。本発明は、上記円偏光フィルムを反射防止フィルムとして用いた表示素子を包含する。

【0048】

(好ましい態様)

本発明の位相差フィルムの態様として以下のフィルム (I I) が挙げられる。

(フィルム (I I))

フィルム (I I) は、下記式 (2) および (3)

$$0.6 < R(450) / R(550) < 1 \quad (2)$$

$$1.01 < R(650) / R(550) < 1.40 \quad (3)$$

を満たす、いわゆる逆波長分散性を示すフィルムである。フィルム (I I) は、液晶表示装置等の位相差フィルムに好適に用いられる。

フィルム (I I) は、さらに好ましくは以下の条件を満たす。

$$0.65 < R(450) / R(550) < 0.92 \quad (2-1)$$

$$1.01 < R(650) / R(550) < 1.30 \quad (3-1)$$

フィルム (I I) は、特に好ましくは以下の条件を満たす。

$$0.7 < R(450) / R(550) < 0.91 \quad (2-2)$$

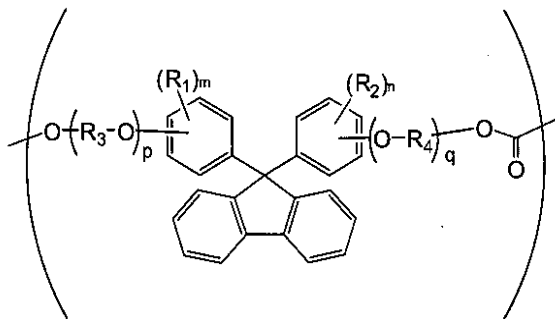
$$1.03 < R(650) / R(550) < 1.20 \quad (3-2)$$

フィルム (I I) の波長550 nmにおけるフィルム面内の位相差値 $R(550)$ は、 $R(550) > 50 \text{ nm}$ であることが好ましい。フィルム (I I) は積層することなく1枚で広帯域の $\lambda/4$ 板または $\lambda/2$ 板として使用できる。かかる用途ではさらに、 $\lambda/4$ 板の場合は $100 \text{ nm} < R(550) < 180 \text{ nm}$ 、 $\lambda/2$ 板の場合は $220 \text{ nm} < R(550) < 330 \text{ nm}$ であることが望ましい。波長分散性は、フィルムから長さ100 mm、幅70 mmの試験片を切り出し、 $T_g + 10^\circ\text{C}$ の延伸温度で2.0倍縦延伸し、得られたフィルムを日本分光 (株) 製 Spectroellipsometer M-220を使用し測定する。

【0049】

フィルム (I I) のポリカーボネート共重合体は、下記式

【化11】



[式中、pおよびqは、夫々独立して1以上の整数を示す。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、mおよびnは、前述の通りである。]
で表される単位 (A3) および下記式

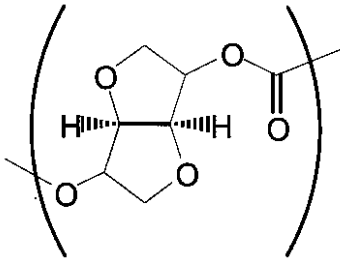
10

20

30

40

【化 1 2】

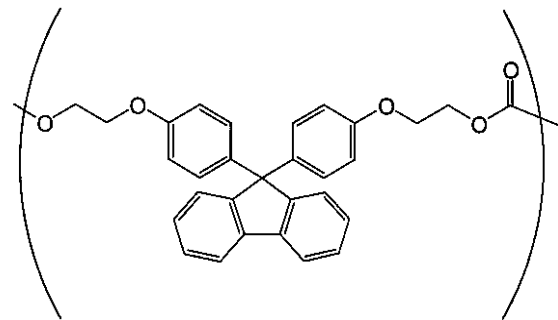


で表される単位 (B) を含み、単位 (A 3) と単位 (B) とのモル比 ($A 3 / B$) が $2 5 / 7 5$ 以上 $6 5 / 3 5$ 未満の範囲であり、光弾性定数の絶対値 $3 0 \times 1 0^{-1 2} \text{ Pa}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $2 5 \times 1 0^{-1 2} \text{ Pa}^{-1}$ 以下であることがより好ましい。単位 (A 3) と単位 (B) とのモル比 ($A 3 / B$) は、より好ましくは $3 0 / 7 0 \sim 6 0 / 4 0$ である。

【0050】

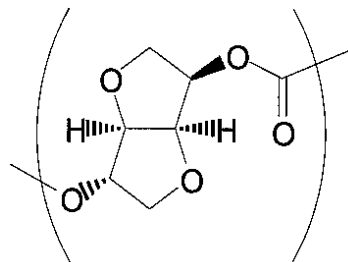
フィルム (I I) のポリカーボネート共重合体は、下記式

【化 1 3】



で表される単位 (A 4) および下記式

【化 1 4】



で表される単位 (B 1) を含むことが好ましい。単位 (A 4) と単位 (B 1) とのモル比 ($A 4 / B 1$) は、好ましくは $2 5 / 7 5$ 以上 $6 5 / 3 5$ 未満、より好ましくは $3 0 / 7 0 \sim 6 0 / 4 0$ である。

【実施例】

【0051】

以下実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例中「部」とは「重量部」を意味する。実施例において使用した使用樹脂および評価方法は以下のとおりである。

【0052】

1. 光弾性定数測定

フィルムから長さ $5 0 \text{ mm}$ 、幅 $1 0 \text{ mm}$ の試験片を切り出し、日本分光 (株) 製 *Spectroellipsometer M-220* を使用し光弾性定数を測定した。

2. 位相差、波長分散性測定

フィルムから長さ $1 0 0 \text{ mm}$ 、幅 $7 0 \text{ mm}$ の試験片を切り出し、 $T_g + 1 0^\circ \text{C}$ の延伸温度で 2.0 倍縦延伸し、得られたフィルムを日本分光 (株) 製 *Spectroellipsometer M-220* を使用し位相差と波長分散性を測定した。

psometer M-220を使用し位相差波長分散性を測定した。

3. Tg（ガラス転移温度）測定

ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン（株）製2910型DSCを使用し、窒素雰囲気下、昇温速度20℃/minにて測定した。

4. ポリマー組成比（NMR）

日本電子社製JNM-AL400のプロトンNMRにて測定し、ポリマー組成比を算出した。

5. 粘度平均分子量

粘度平均分子量は塩化メチレン100mLにポリカーボネート樹脂0.7gを溶解し20℃の溶液で測定した。求めた比粘度（ η_{sp} ）を次式に挿入して求めた。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c \quad (\text{但し } [\eta] \text{ は極限粘度})$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

$$c = 0.7$$

10

【0053】

[参考例1]

<ポリカーボネート共重合体の製造>

イソソルビド（以下ISSと略す）72.32部、9,9-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）フルオレン（以下BCFと略す）80.24部、ジフェニルカーボネート154.61部、および触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 1.8×10^{-2} 部と水酸化ナトリウム 1.6×10^{-4} 部を窒素雰囲気下180℃に加熱し溶解させた。その後、30分かけて減圧度を13.4kPaに調整した。その後、20℃/hrの速度で260℃まで昇温を行い、10分間その温度で保持した後、1時間かけて減圧度を133Pa以下とした。合計6時間攪拌下で反応を行った。

20

反応終了後、触媒量の4倍モルのドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩を添加し、触媒を失活した後、反応槽の底より窒素加圧下吐出し、水槽で冷却しながら、ペレタイザーでカットしてペレットを得た。得られたペレットの粘度平均分子量は19600であった。NMRより組成比を測定した。組成比はBCF/ISS=29.8/70.2であり仕込み比とのずれは0.2と小さかった。

【0054】

<光学フィルムの製造>

次に、（株）テクノベル製15φ二軸押出混練機に幅150mm、リップ幅500μmのTダイとフィルム引取り装置を取り付け、得られたポリカーボネート共重合体をフィルム成形することにより透明な押出しフィルムを得た。得られたフィルムの中央部付近の厚み $68 \pm 0.8 \mu m$ である部分より50mm×10mmサイズのサンプルを切り出し、そのサンプルを用いて光弾性定数、Tgを測定した。また、同様にして切り出した長さ100mm×幅70mmサイズのサンプルを196℃（Tg+10℃）にて長さ方向に2.0倍で一軸延伸し、長さ200mm×幅56mm、厚み49μmの延伸フィルムを得た。この延伸フィルムの位相差測定、波長分散性を測定した。組成比と仕込み比のずれが0.2と小さいため、波長分散には影響がでなかった。結果を表1に示す。

30

【0055】

[参考例2]

<ポリカーボネート共重合体の製造>

ISS68.19部、BCF90.94部、ジフェニルカーボネート154.61部を用いた他は、参考例1と全く同様の操作を行い、芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネートを得た。得られたペレットの粘度平均分子量は19200であった。またNMRより組成比を測定した。組成比はBCF/ISS=33.7/67.3であり仕込み比とのずれは0.3と小さかった。

40

【0056】

<光学フィルムの製造>

この共重合体をメチレンクロライドに溶解させ、固形分濃度19重量%のドープを作製

50

した。このドーブ溶液から公知の方法によりキャストフィルム（厚み $81 \pm 0.8 \mu\text{m}$ ）を作製した。得られたフィルムの中央部付近の厚み $80 \pm 0.8 \mu\text{m}$ である部分より $50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ サイズのサンプルを切り出し、そのサンプルを用いて光弾性係数、 T_g を参考例 1 と同様に評価した。参考例 1 と同様に $T_g + 10^\circ\text{C}$ にて 2.0 倍で一軸延伸し、長さ $200 \text{ mm} \times$ 幅 57 mm 、厚み $62 \mu\text{m}$ の延伸フィルムを得た。組成比と仕込み比のずれが 0.2 と小さいため、波長分散には影響がでなかった。参考例 1 と同様に位相差測定、波長分散性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0057】

〔実施例 1〕

＜ポリカーボネート共重合体樹脂の製造＞

ISS72.32 部、9,9-ビス〔4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル〕フルオレン（以下 BPEF と略す）93.09 部、ジフェニルカーボネート 154.61 部を用いた他は、参考例 1 と全く同様の操作を行い、芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネートを得た。得られたペレットの粘度平均分子量は 19600 であった。また NMR より組成比を測定した。組成比は BPEF / ISS = 29.8 / 70.2 であり仕込み比とのずれは 0.2 と小さかった。

【0058】

＜光学フィルムの製造＞

次に参考例 1 と同様にしてフィルム（厚み $83 \pm 0.8 \mu\text{m}$ ）を作成した。得られたフィルムの光弾性係数、 T_g を参考例 1 と同様に評価した。参考例 1 と同様に $T_g + 10^\circ\text{C}$ にて 2.0 倍で一軸延伸し、長さ $200 \text{ mm} \times$ 幅 57 mm 、厚み $64 \mu\text{m}$ の延伸フィルムを得、位相差測定、波長分散性を測定した。組成比と仕込み比のずれが 0.2 と小さいため、波長分散には影響がでなかった。結果を表 1 に示す。

【0059】

〔実施例 2〕

＜ポリカーボネート共重合体樹脂の製造＞

ISS61.99 部、9,9-ビス〔4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル〕フルオレン（以下 BPEF と略す）124.12 部、ジフェニルカーボネート 154.61 部を用いた他は、参考例 1 と全く同様の操作を行い、芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネートを得た。得られたペレットの粘度平均分子量は 19400 であった。また NMR より組成比を測定した。組成比は BPEF / ISS = 39.8 / 60.2 であり仕込み比とのずれは 0.2 と小さかった。

【0060】

＜光学フィルムの製造＞

次に参考例 1 と同様にしてフィルム（厚み $84 \pm 0.8 \mu\text{m}$ ）を作成した。得られたフィルムの光弾性係数、 T_g を参考例 1 と同様に評価した。参考例 1 と同様に $T_g + 10^\circ\text{C}$ にて 2.0 倍で一軸延伸し、長さ $200 \text{ mm} \times$ 幅 57 mm 、厚み $64 \mu\text{m}$ の延伸フィルムを得、位相差測定、波長分散性を測定した。組成比と仕込み比のずれが 0.2 と小さいため、波長分散には影響がでなかった。結果を表 1 に示す。

【0061】

〔実施例 3〕

＜ポリカーボネート共重合体樹脂の製造＞

ISS51.66 部、BPEF155.15 部、ジフェニルカーボネート 154.61 部を用いた他は、参考例 1 と全く同様の操作を行い、芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネートを得た。得られたペレットの粘度平均分子量は 19000 であった。また NMR より組成比を測定した。組成比は BPEF / ISS = 49.8 / 50.2 であり仕込み比とのずれは 0.2 と小さかった。

【0062】

＜光学フィルムの製造＞

次に参考例 1 と同様にしてフィルム（厚み $82 \pm 0.8 \mu\text{m}$ ）を作成した。得られたフ

10

20

30

40

50

ィルムの光弾性係数、 T_g を参考例1と同様に評価した。参考例1と同様に $T_g + 10^\circ\text{C}$ にて2.0倍で一軸延伸し、長さ200mm×幅57mm、厚み62 μm の延伸フィルムを得、位相差測定、波長分散性を測定した。組成比と仕込み比のずれが0.2と小さいため、波長分散には影響がでなかった。結果を表1に示す。

【0063】

〔実施例4〕

＜ポリカーボネート共重合体樹脂の製造＞

ISS41.33部、BPEF186.18部、ジフェニルカーボネート154.61部を用いた他は、参考例1と全く同様の操作を行い、芳香族－脂肪族共重合ポリカーボネートを得た。得られたペレットの粘度平均分子量は19200であった。またNMRより組成比を測定した。組成比はBPEF/ISS=59.7/40.3であり仕込み比とのずれは0.3と小さかった。

10

【0064】

＜光学フィルムの製造＞

次に参考例1と同様にしてフィルム（厚み $83 \pm 0.8 \mu\text{m}$ ）を作成した。得られたフィルムの光弾性係数、 T_g を参考例1と同様に評価した。参考例1と同様に $T_g + 10^\circ\text{C}$ にて2.0倍で一軸延伸し、長さ200mm×幅57mm、厚み63 μm の延伸フィルムを得、位相差測定、波長分散性を測定した。組成比と仕込み比のずれが0.3と小さいため、波長分散には影響がでなかった。結果を表1に示す。

20

【0065】

〔参考例7〕

＜ポリカーボネート共重合体樹脂の製造＞

ISS51.66部、BCF133.74部、ジフェニルカーボネート154.61部を用いた他は、参考例1と全く同様の操作を行い、芳香族－脂肪族共重合ポリカーボネートを得た。得られたペレットの粘度平均分子量は18900であった。

【0066】

＜光学フィルムの製造＞

この共重合体をメチレンクロライドに溶解させ、固形分濃度19重量%のドープを作製した。このドープ溶液から公知の方法によりキャストフィルム（厚み $81 \pm 0.8 \mu\text{m}$ ）を作製した。得られたフィルムの光弾性係数、 T_g を参考例1と同様に評価した。参考例1と同様に $T_g + 10^\circ\text{C}$ にて2.0倍で一軸延伸し、長さ200mm×幅57mm、厚み62 μm の延伸フィルムを得た。参考例1と同様に位相差測定、波長分散性を測定した。結果を表2に示す。

30

【0067】

〔参考例8〕

＜ポリカーボネート共重合体樹脂の製造＞

ISS30.99部、BPEF217.21部、ジフェニルカーボネート154.61部を用いた他は、参考例1と全く同様の操作を行い、芳香族－脂肪族共重合ポリカーボネートを得た。得られたペレットの粘度平均分子量は19000であった。

【0068】

＜光学フィルムの製造＞

次に参考例1と同様にしてフィルム（厚み $83 \pm 0.8 \mu\text{m}$ ）を作成した。得られたフィルムの光弾性係数、 T_g を参考例1と同様に評価した。参考例1と同様に $T_g + 10^\circ\text{C}$ にて2.0倍で一軸延伸し、長さ200mm×幅57mm、厚み63 μm の延伸フィルムを得、位相差測定、波長分散性を測定した。結果を表2に示す。

40

【0069】

〔参考例9〕

＜ポリカーボネート共重合体樹脂の製造＞

ISS20.66部、BPEF248.24部、ジフェニルカーボネート154.61部を用いた他は、参考例1と全く同様の操作を行い、芳香族－脂肪族共重合ポリカーボネ

50

ートを得た。得られたペレットの粘度平均分子量は19200であった。

【0070】

＜光学フィルムの製造＞

次に参考例1と同様にしてフィルム（厚み $81 \pm 0.8 \mu\text{m}$ ）を作成した。得られたフィルムの光弾性係数、 T_g を参考例1と同様に評価した。参考例1と同様に $T_g + 10^\circ\text{C}$ にて2.0倍で一軸延伸し、長さ200mm×幅57mm、厚み $62 \mu\text{m}$ の延伸フィルムを得、位相差測定、波長分散性を測定した。結果を表2に示す。

【0071】

〔参考例10〕

＜ポリカーボネート共重合体樹脂の製造＞

ISS15.5部、BCF227.36部、ジフェニルカーボネート154.61部を用いた他は、参考例1と全く同様の操作を行い、芳香族－脂肪族共重合ポリカーボネートを得た。得られたペレットの粘度平均分子量は16500であった。

【0072】

＜光学フィルムの製造＞

この共重合体をメチレンクロライドに溶解させ、固形分濃度19重量%のドープを作製した。このドープ溶液から公知の方法によりキャストフィルム（厚み $80 \pm 0.8 \mu\text{m}$ ）を作製した。得られたフィルムの光弾性係数、 T_g を参考例1と同様に評価した。参考例1と同様に $T_g + 10^\circ\text{C}$ にて2.0倍で一軸延伸し、長さ200mm×幅57mm、厚み $63 \mu\text{m}$ の延伸フィルムを得た。参考例1と同様に位相差測定、波長分散性を測定した。結果を表3に示す。

【0073】

〔参考例11〕

＜ポリカーボネート共重合体樹脂の製造＞

ISS10.33部、BPEF279.27部、ジフェニルカーボネート154.61部を用いた他は、参考例1と全く同様の操作を行い、芳香族－脂肪族共重合ポリカーボネートを得た。得られたペレットの粘度平均分子量は19200であった。

【0074】

＜光学フィルムの製造＞

次に参考例1と同様にしてフィルム（厚み $85 \pm 0.8 \mu\text{m}$ ）を作成した。得られたフィルムの光弾性係数、 T_g を参考例1と同様に評価した。参考例1と同様に $T_g + 10^\circ\text{C}$ にて2.0倍で一軸延伸し、長さ200mm×幅57mm、厚み $65 \mu\text{m}$ の延伸フィルムを得、位相差測定、波長分散性を測定した。結果を表3に示す。

【0075】

〔比較例1〕

＜ポリカーボネート共重合体樹脂の製造＞

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えた反応器にイオン交換水9809部、48%水酸化ナトリウム水溶液2271部を加え、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1775部及びナトリウムヒドロサルファイト3.5部を溶解し、塩化メチレン7925部を加えた後、攪拌しながら $16 \sim 20^\circ\text{C}$ にてホスゲン1000部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール52.6部と48%水酸化ナトリウム水溶液327部を加え、さらにトリエチルアミン1.57部を添加して $20 \sim 27^\circ\text{C}$ で40分間攪拌して反応を終了した。生成物を含む塩化メチレン層を希塩酸、純水にて洗浄後、塩化メチレンを蒸発させポリカーボネート樹脂を得た。得られたパウダーの粘度平均分子量は15500であった。

【0076】

＜光学フィルムの製造＞

得られたポリカーボネート樹脂を15φ二軸押し出し混練機によりペレット化した。次に参考例1と同様にしてフィルム（厚み $58 \pm 0.8 \mu\text{m}$ ）を作成した。得られたフィルムの光弾性係数、 T_g を参考例1と同様に評価した。フィルムについては参考例1と同様

10

20

30

40

50

に $T_g + 10^\circ\text{C}$ にて 2.0 倍で一軸延伸し、長さ 200 mm × 幅 56 mm、厚み 41 μm の延伸フィルムを得、位相差測定、波長分散性を測定した。結果を表 1、表 2 に示す。本フィルムは光弾性係数が $80 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ と高く、応力による複屈折が大きい。そのため、位相差フィルムとして使用する場合に光抜けが起こり、好ましくない。また、波長分散性が正分散であるため、広帯域において $\lambda/4$ とならず、色抜けなどが問題となる。

【0077】

[比較例 2]

<ポリカーボネート共重合体樹脂の製造>

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えた反応器にイオン交換水 9809 部、48% 水酸化ナトリウム水溶液 2271 部を加え、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 585 部、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン 1969 部及びナトリウムハイドロサルファイト 4.5 部を溶解し、塩化メチレン 6604 部を加えた後、攪拌しながら 16~20 $^\circ\text{C}$ にてホスゲン 1000 部を 60 分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール 70 部と 48% 水酸化ナトリウム水溶液 327 部を加え、さらにトリエチルアミン 1.57 部を添加して 20~27 $^\circ\text{C}$ で 40 分間攪拌して反応を終了した。生成物を含む塩化メチレン層を希塩酸、純水にて洗浄後、塩化メチレンを蒸発させフルオレン骨格を有するポリカーボネート樹脂を得た。得られたパウダーの粘度平均分子量は 38200 であった。また NMR より組成比を測定した。組成比は BPA/BCF = 32.8/67.2 であり仕込み比とのずれは 0.2 と小さかった。

【0078】

<光学フィルムの製造>

次に参考例 2 と同様にしてフィルム(厚み 141 $\pm$ 0.8 μm)を作成した。得られたフィルムの光弾性係数、 T_g を参考例 1 と同様に評価した。フィルムについては参考例 1 と同様に $T_g + 10^\circ\text{C}$ にて 2.0 倍で一軸延伸し、長さ 200 mm × 幅 56 mm、厚み 100 μm の延伸フィルムを得、位相差測定、波長分散性を測定した。組成比と仕込み比のずれが 0.2 と小さいため、波長分散には影響がでなかった。結果を表 1 に示す。本フィルムは光弾性係数が $44 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ と高く、応力による複屈折が大きい。そのため、位相差フィルムとして使用する場合に光抜けが起こり、好ましくない。

【0079】

[比較例 3]

<ポリカーボネート共重合体の製造>

ISS 7.67 部、スピログリコール 24.2 部、BCF 6.81 部、ジフェニルカーボネート 32.45 部を用いた他は、参考例 1 と全く同様の操作を行い、ポリカーボネート共重合体を得た。得られたペレットの粘度平均分子量は 16300 であった。また NMR より組成比を測定した。組成比は ISS/SPG/BCF = 34.6/52.6/12.8 であり仕込み比とのずれは 0.8 と大きかった。

【0080】

<光学フィルムの製造>

次に参考例 1 と同様にしてフィルム(厚み 78 ($\pm$ 0.8) μm)を作成した。得られたフィルムの光弾性定数を参考例 1 と同様に評価した。参考例 1 と同様に $T_g + 10^\circ\text{C}$ にて 2.0 倍で一軸延伸し、長さ 200 mm × 幅 57 mm、厚み 48 μm の延伸フィルムを得、位相差測定、波長分散性を測定した。組成比と仕込み比のずれが 0.8 と大きいいため、波長分散の制御が困難であった。結果を表 1 に示す。

【0081】

[比較例 4]

<ポリカーボネート共重合体の製造>

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えた反応器にイオン交換水 9809 部、48% 水酸化ナトリウム水溶液 2271 部を加え、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

10

20

30

40

50

461部、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン2175部およびナトリウムヒドロサルファイト4.5部を溶解し、塩化メチレン6604部を加えた後、攪拌しながら16~20℃にてホスゲン1000部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール70部と48%水酸化ナトリウム水溶液327部を加え、さらにトリエチルアミン1.57部を添加して20~27℃で40分間攪拌して反応を終了した。生成物を含む塩化メチレン層を希塩酸、純水にて洗浄後、塩化メチレンを蒸発させフルオレン骨格を有するポリカーボネート共重合体を得た。NMRより組成比を測定した。得られたパウダーの粘度平均分子量は38200であった。

【0082】

10

<光学フィルムの製造>

次に参考例2と同様にしてフィルム(厚み164(±0.8)μm)を作成した。得られたフィルムの光弾性定数を参考例1と同様に評価した。フィルムについては参考例1と同様にTg+10℃にて2.0倍で一軸延伸し、長さ200mm×幅56mm、厚み100μmの延伸フィルムを得、位相差測定、波長分散性を測定した。結果を表2に示す。本フィルムは光弾性定数が $42 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ と高く、応力による複屈折が大きい。そのため、位相差フィルムとして使用する場合に光抜けが起こり、好ましくない。

【0083】

[比較例5]

20

<ポリカーボネート共重合体の製造>

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えた反応器にイオン交換水9809部、48%水酸化ナトリウム水溶液2271部を加え、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン337部、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン2280部およびナトリウムヒドロサルファイト4.5部を溶解し、塩化メチレン6604部を加えた後、攪拌しながら16~20℃にてホスゲン1000部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール70部と48%水酸化ナトリウム水溶液327部を加え、さらにトリエチルアミン1.57部を添加して20~27℃で40分間攪拌して反応を終了した。生成物を含む塩化メチレン層を希塩酸、純水にて洗浄後、塩化メチレンを蒸発させフルオレン骨格を有するポリカーボネート共重合体を得た。NMRより組成比を測定した。

30

【0084】

<光学フィルムの製造>

次に参考例2と同様にしてフィルム(厚み164(±0.8)μm)を作成した。得られたフィルムの光弾性定数を参考例1と同様に評価した。フィルムについては参考例1と同様にTg+10℃にて2.0倍で一軸延伸し、長さ200mm×幅56mm、厚み100μmの延伸フィルムを得、位相差測定、波長分散性を測定した。結果を表3に示す。本フィルムは光弾性定数が $38 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ と高く、応力による複屈折が大きい。そのため、位相差フィルムとして使用する場合に光抜けが起こり、好ましくない。

【0085】

【表 1】

	BCF	BPEF	ISS	BPA	SPG	T _g	R(550)		R(450)/ R(550)	R(650)/ R(550)	光弾性定数 10 ⁻¹² Pa	粘度平均分子 量	BCF仕込み比と 組成比の差	フィルム 製造方法
	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	°C	nm							
参考例1	30	-	70	-	-	186	195	195	0.896	1.041	19	19600	0.2	溶融製膜法
参考例2	34	-	66	-	-	189	179	179	0.838	1.081	20	19200	0.3	キャスト法
実施例1	-	30	70	-	-	159	195	195	0.984	1.012	19	19600	0.2	溶融製膜法
実施例2	-	40	60	-	-	158	153	153	0.906	1.035	21	19400	0.2	溶融製膜法
実施例3	-	50	50	-	-	157	140	140	0.835	1.070	23	19000	0.2	溶融製膜法
実施例4	-	60	40	-	-	156	124	124	0.706	1.090	25	19200	0.3	溶融製膜法
比較例1	-	-	-	100	-	148	248	248	1.080	0.970	80	15500	-	溶融製膜法
比較例2	67	-	-	33	-	225	178	178	0.810	1.070	44	38200	0.2	キャスト法
比較例3	12	-	35	-	53	138	132	132	0.946	1.014	13	16300	0.8	溶融製膜法

【0086】

10

20

30

40

50

【表 2】

	BCF mol%	BPEF mol%	ISS mol%	BPA mol%	T _g °C	光弾性係数 10 ⁻¹² Pa ⁻¹	R(450) nm	R(550) nm	R(650) nm	粘度平均分子 量	フィルム 製造方法
参考例7	50	-	50	-	199	22	-3	5	8	18900	キャスト法
参考例8	-	70	30	-	155	27	-8	0	3	19000	溶融製膜法
参考例9	-	80	20	-	154	28	-11	-3	1	19200	溶融製膜法
比較例1	-	-	-	100	148	80	268	248	241	15500	溶融製膜法
比較例4	74	-	-	26	234	42	-44	0	16	38200	キャスト法

【 0 0 8 7 】

10

20

30

40

【表 3】

	BCF mol%	BPEF mol%	ISS mol%	BPA mol%	光弾性係数 10^{-12} Pa^{-1}	R(450) nm	R(550) nm	R(650) nm	粘度平均分子 量	フィルム 製造方法
参考例10	85	-	15	-	28	-181	-141	-131	16500	キャスト法
参考例11	-	90	10	-	29	-104	-71	-58	19200	熔融製膜法
比較例5	81	-	-	19	38	-118	-100	-95	35200	キャスト法

【産業上の利用可能性】

【0088】

本発明の位相差フィルムは、液晶表示装置用、有機ELディスプレイ用などの位相差フィルムとして極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C 0 8 G 64/02 (2006.01) C 0 8 G 64/02

Fターム(参考) 2H149 AA02 AA18 AB01 AB06 AB13 AB26 DA02 DA12 DA18 DB24
DB29 DB30 FA13Y FD05 FD25 FD30 FD47
2H191 FA30X FA30Z FA40X FA94X FA94Z FB02 FB22 FC08 FC09 GA22
LA04 LA13 PA43 PA45
3K107 AA01 BB01 CC07 CC32 CC37 CC45 EE26
4F071 AA50 AF35Y AH19 BA01 BB06 BB07 BC01
4J029 AA09 AB07 AC02 AD09 AE03 BF19 BF30 HA01 HC05 JC091

【要約の続き】

を含むポリカーボネート共重合体フィルムの製造方法。

【選択図】 なし