

(43) 国際公開日
2006年3月23日 (23.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/030797 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *G02F 1/13363* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/016866
- (22) 国際出願日: 2005年9月7日 (07.09.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-268356 2004年9月15日 (15.09.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新田 英昭 (NITTA, Hideaki) [JP/JP]; 〒191-0065 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社 東京研究センター内

Tokyo (JP). 松田 裕生 (MATSUDA, Hironori) [JP/JP]; 〒191-0065 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社 東京研究センター内 Tokyo (JP). 松村 俊一 (MATSUMURA, Shunichi) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP).

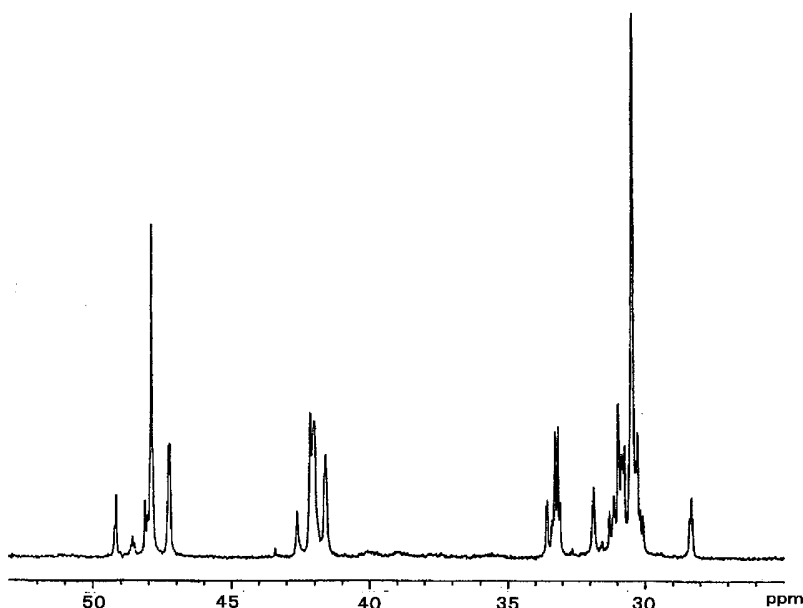
- (74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0022 東京都新宿区新宿1丁目17番11号 BN御苑ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,

[続葉有]

(54) Title: RETARDATION FILM

(54) 発明の名称: 位相差フィルム



(57) **Abstract:** A retardation film that has high moisture resistance and excels in dimensional stability and that can be assembled in, for example, a liquid crystal display apparatus to thereby attain effective utilization for enhancements of visual field angle, contrast, color compensation and other liquid crystal display quality. There is provided a retardation film comprised of an amorphous polyolefin copolymer (a) composed of ethylene units and norbornene units, (b) wherein the norbornene units each contain a 2-chain site, the stereoregularity of the 2-chain site being meso type or racemo type, the ratio of meso type 2-chain site/racemo type 2-chain site being 4 or higher, and (c) having a glass transition temperature ranging from 100 to 180°C.

(57) 要約: 耐湿性が高く寸法安定性も良好であり、例えば液晶表示装置に組み込まれ、視野角改善、コントラストの改善、色補償など液晶の表示品位の改善に効果的に用いることができる位相差フィルムを提供する。この位相差フィルムは、(a)

[続葉有]



WO 2006/030797 A1



SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

エチレン単位とノルボルネン単位からなり、(b)上記ノルボルネン単位は2連鎖部位を含み、該2連鎖部位の立体規則性はメソ型およびラセモ型でありそしてメソ型2連鎖部位/ラセモ型2連鎖部位の比は4以上であり、そして(c)ガラス転移温度が100～180℃の範囲にある、非晶性ポリオレフィン共重合体からなる。

1

明 細 書

位相差フィルム

5 技術分野

本発明は位相差フィルムに関する。さらに詳しくは、エチレン単位とノルボルネン単位からなる非晶性ポリオレフィン共重合体を用いた位相差フィルムに関する。

10 背景技術

- 近年液晶表示装置の進歩は著しく、携帯電話、パソコンモニターといった小型、中型のものだけでなく、テレビ用の大型のものまで広く用いられようとしている。液晶表示装置には、液晶の色補償、視野角の拡大、コントラストの向上といった表示品位の改善のためポリマーフィルム内に複屈折が発現した位相差フィルムが
- 15 通常用いられており、これまでポリマー素材としてはポリカーボネート等がよく使われてきた。かかる位相差フィルムに関して、最近非晶性ポリオレフィンと呼ばれる樹脂が注目を浴びている。非晶性ポリオレフィンとは、脂環族構造を入れて耐熱性を高め非晶性にしたポリオレフィンであり、透明性が高くまた吸水率が低い
- 20 ため寸法安定性に優れるという特徴がある。さらに芳香族成分を含まないため光弾性定数が極めて低いという特徴があり、テレビ用など液晶表示装置の大型化に伴いその優れた物性が次第に注目されるようになってきている。

- かかる非晶性ポリオレフィンは、構造上大きく2つに分類することが出来る。一つは環状オレフィンを開環重合した後、生成した主鎖の二重結合を水素添加することにより得られるもので、日本ゼオン（株）製の商品名Z E O N E X（登録
- 25 商標）、Z E O N O R（登録商標）、J S R（株）製の商品名A R T O N（登録商標）等の樹脂がすでに上市されている。もう一つは環状オレフィンをエチレンとビニル型共重合させて得られるものであり、商業化されているものとして三井化学（株）製の商品名A P E L（登録商標）、T I C O N A社製の商品名T O P A

S（登録商標）等がある。このうち前者の開環重合して水添するタイプのものについてはこれまで位相差特性や製造方法、液晶表示装置への組み込み等、位相差フィルムとしての検討が数多くなされている（特開平4-245202号公報、特許第3273046号公報、特開平6-59121号公報、特開平8-4381
5 2号公報、特許第3470567号公報および特開2003-306557号公報参照）。

一方、後者の環状オレフィンとエチレンの共重合体は前者のものと比べ重合1段階で製造可能であり、経済性の面で優位性があるものの位相差フィルムとしての特性はこれまでほとんど知られていなかった。前述の、開環重合して水添する
10 タイプの樹脂を用いた報告例の中では望ましい樹脂として熱可塑性ポリオレフィン、環状ポリオレフィン等の総称でかかるビニル型共重合体の樹脂も併記されていることが多いが、具体的に検討した事例はほとんど見られない。これまでエチレンとテトラシクロドデセンとの共重合体からなるシートを延伸して複屈折を与え位相差フィルムとした例が一例報告されている程度であり（特許第34978
15 94号公報参照）、さらに詳しくどのような構造のものが位相差フィルムとして好適なのかは全く知られていなかった。例えば非晶性ポリオレフィンを位相差フィルムとして用いる場合、製膜性や透明性の他に複屈折の発現性、すなわち複屈折が出やすいことが重要な特性となる。何故なら非晶性ポリオレフィンは総じて
20 リマーと比べて複屈折が発現しにくいという本質的な特性があるためである。従ってフィルムを延伸しても複屈折が発現しにくい樹脂の場合、所望の位相差値を有する位相差フィルムを得るには膜厚をかなり厚くしなければならなくなり、薄さ、軽さが求められている液晶表示装置の部材としては相応しくなくなってしまう。

25 ところで、エチレンと環状オレフィンのビニル型共重合体を得るには、いくつかの方法が知られているがバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物との組み合わせに代表されるチーグラ－・ナッタ触媒を使って重合する、あるいはチタン、ジルコニウム等の金属錯体であるメタロセンとMAO（メチルアルミノキサン）

等の助触媒からなるメタロセン触媒を使って重合する方法が実用的である。このうちチーグラ－・ナッタ触媒はその重合機構上組成や立体構造の制御は困難であり、従ってランダム共重合で立体規則性に乏しいアタクチックなポリマーを与えることで知られている。一方、メタロセン触媒は活性点が均一であり様々な制御が可能となる。例えばメタロセンの配位子の違いによって、得られる共重合体の立体規則性が違ってくるのが確かめられている (Macromol. Rapid Commun. 20, 279 (1999) 参照)。またその違いが共重合体の力学特性や溶融特性に影響を与えることが報告されているが (特表平8-507800号公報、特表平8-507801号公報および特開平7-2953号公報参照)、光学的性質の違いについてはこれまで検討されていなかった。

発明の開示

本発明の目的は、上記のような状況を顧みてなされたものであり、経済性の面で有利な後者のタイプの非晶性ポリオレフィン、すなわち環状オレフィンとエチレンの共重合体における、非常に相応しい位相差フィルムを提供することにある。

本発明の他の目的は、上記位相差フィルムのための未配向フィルムを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記位相差フィルムを備えた液晶表示素子を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、

(a) エチレン単位とノルボルネン単位からなり、

(b) 上記ノルボルネン単位は2連鎖部位を含み、該2連鎖部位の立体規則性はメソ型およびラセモ型でありそしてメソ型2連鎖部位／ラセモ型2連鎖部位の比は4以上であり、そして

(c) ガラス転移温度が100～180℃の範囲にある、非晶性ポリオレフィン共重合体からなる位相差フィルムによって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、

本発明の位相差フィルムを製造するための未配向フィルムによって達成される。

また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、
本発明の位相差フィルムを備えた液晶表示素子によって達成される。

5 図面の簡単な説明

図1は、実施例1で得られたノルボルネン成分を44モル%含むエチレンーノルボルネン共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルのチャートである。

図2は、実施例2～5において使用したTICONA社製商品名TOPASのグレード6013の ^{13}C -NMRスペクトルのチャートである。

10 図3は、比較例1で得られたノルボルネン成分を42モル%含むエチレンーノルボルネン共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルのチャートである。

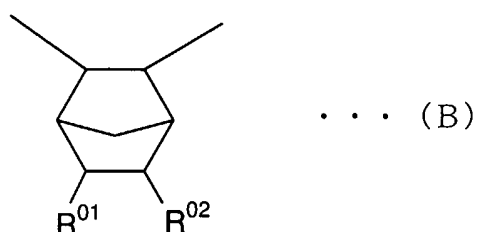
図4は、比較例2において使用したTICONA社製商品名TOPASのグレード5013の ^{13}C -NMRスペクトルのチャートである。

15 発明の好ましい実施形態

以下、本発明について詳述する。

本発明で用いられる非晶性ポリオレフィンとは、エチレンとノルボルネンとがビニル重合した共重合体であり、例えば下記式で表されるエチレン繰り返し単位(A)及びノルボルネン繰り返し単位(B)からなる共重合体が挙げられる。

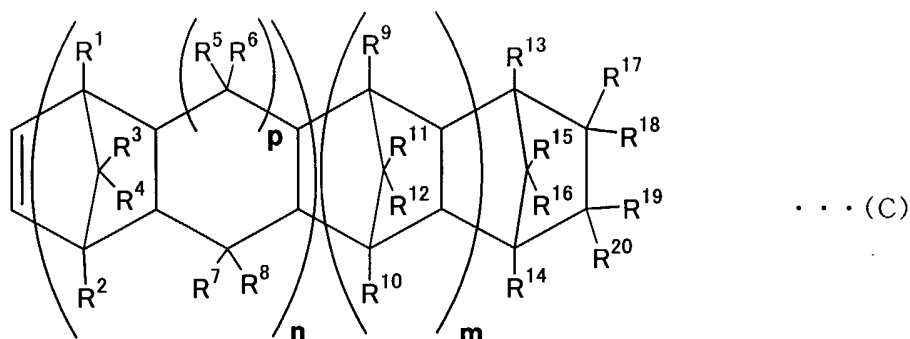
20



ここで、 R^{01} および R^{02} は、互に独立に、水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。

上記ノルボルネン繰返し単位 (B) を与えるノルボルネン化合物としては、例えばビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、6-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、6-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンおよび6-ブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンを挙げることができる。このうち、 R^{01} 及び R^{02} が共に水素原子であるビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンが好ましい。

10 上記非晶性ポリオレフィン、上記繰返し単位 (A)、(B) 以外にも本発明の目的を損わない範囲で他の共重合可能なビニルモノマーからなる繰返し単位を少量含有していてもよい。かかる他のビニルモノマーとして具体的には、下記式 (C) で表される環状オレフィン、



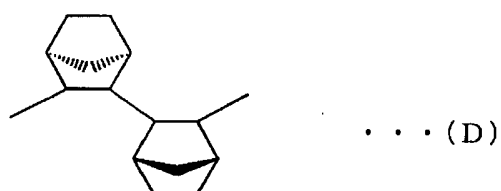
15 [式 (C) 中、 n は0または1であり、 m は0または正の整数であり、 p は0または1であり、 $R^1 \sim R^{20}$ は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～12の飽和あるいは不飽和脂肪族炭化水素基であり、また、 R^{17} と R^{18} とで、あるいは R^{19} と R^{20} とでアルキリデン基を形成していてもよく、また、 R^{17} または R^{18} と、 R^{19} または R^{20} とが環を形成していてもよく、かつ

20 該環が二重結合を有していてもよい。]

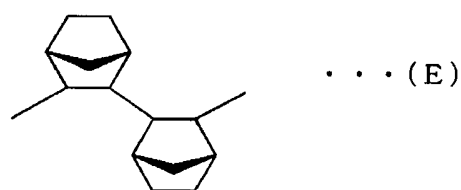
プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-

- オクタデセンの如き炭素数 3～18 の α -オレフィン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、シクロオクテンの如きシクロオレフィン等を挙げることができる。この中で炭素数 3～18 の α -オレフィン
- 5 が好適に用いられる。かかるその他のビニルモノマーは単独であるいは2種類以上組み合わせて用いてもよく、またその繰り返し単位が全体の10モル%以下が好ましく、より好ましくは5モル%以下である。

- 一般にエチレン-ノルボルネン共重合体は、重合方法、用いる触媒、組成等によるが、いずれの場合においてもノルボルネン単位の連鎖部位がある程度存在し
- 10 ている。ビニル重合タイプのノルボルネン単位の2連鎖部位（以下、NNダイアド）における立体規則性については下記式（D）のメソ型と（E）のラセモ型の2通りの立体異性体があることが知られているが、本発明の共重合体ではかかる立体規則性に関して、下記式（D）および（E）



（メソ型）



（ラセモ型）

15

- で表されるメソ型2連鎖部位とラセモ型2連鎖部位の存在比率が、メソ型2連鎖部位／ラセモ型2連鎖部位の比で4以上であることを特徴とする。好ましくは、上記比が6以上である。比率の上限については特に制限はなく、高いほど複屈折
- 20 の発現性には好適であり好ましい。なおここでいうNNダイアド立体異性体の存

- 在比率は、エチレンーノルボルネン共重合体の立体規則性を解析した報告（前述のMacromol. Rapid Commun. 20, 279（1999）参照）に基いて ^{13}C -NMRで求めることが可能である。本発明では重オルトジクロロベンゼン溶媒で測定した ^{13}C -NMRにおいて、メソ型2連鎖部位／ラセモ型2連鎖部位の比は、 $[\text{ ^{13}C -NMRスペクトルの28.3 ppmのピーク面積}] / [\text{ ^{13}C -NMRスペクトルの29.7 ppmのピーク面積}]$ の比に等しいとして計算したものである。この比が4より小さくなるほど、すなわちラセモ型の割合が多くなるほど複屈折の発現性に劣る共重合体となり、もちろん厚さを厚くする、延伸倍率を高くする、延伸温度を低くして延伸する等の手段により
- 5 所望の位相差値を得られる場合もあるが、薄膜化、生産性等の観点からは好ましくない。

- また ^{13}C -NMRによる解析では、全ノルボルネン単位成分量に対するNNダイアドの存在比率（モル分率）、すなわちノルボルネン単位がどのくらい連鎖構造を形成しているかを求めることも出来、本発明ではおよそ0.1～0.6の
- 15 範囲にある。ここでいうモル分率は、 $[\text{ ^{13}C -NMRスペクトルの28.3 ppmのピーク面積} + \text{ ^{13}C -NMRスペクトルの29.7 ppmのピーク面積}] / [\text{全ノルボルネン成分の炭素原子1個分のピーク面積}]$ で計算されるものである。

- さらに本発明ではかかる共重合体のガラス転移温度（Tg）は100℃から180℃の範囲にある。Tgが100℃より低いと耐熱安定性に乏しくなる。一方
- 20 でTgが180℃より高いとフィルムの靱性の低下する傾向にあり、また共重合体の熔融粘度が高くなりすぎてフィルムの熔融製膜が困難になるため好ましくない。Tgは、好ましくは120～160℃の範囲にあり、さらに好ましくは130～150℃の範囲にある。

- 本発明に用いる共重合体では上記繰り返し単位（A）、（B）の組成とガラス転
- 25 移点温度がほぼ相関しており、そのモル比が（A）／（B）＝61／39～40／60の範囲にあることが好ましい。より好ましいガラス転移点温度の範囲120℃から160℃の範囲は、モル比（A）／（B）＝57／43～46／54の範囲にある。かかる組成は ^{13}C -NMR測定により求めることができる。

本発明で用いられるエチレン-ノルボルネン共重合体の分子量は、温度 30℃、濃度 1.2 g/dL のシクロヘキサン溶液にて測定した還元粘度 η_{sp}/c で、0.1~10 dL/g の範囲内であり、0.3~3 dL/g であることがより好ましい。還元粘度 η_{sp}/c が 0.1 より小さいとフィルムが脆くなり好ましくなく、10 より大きいと例えば溶融製膜した場合、溶融粘度が高くなりすぎてフィルム

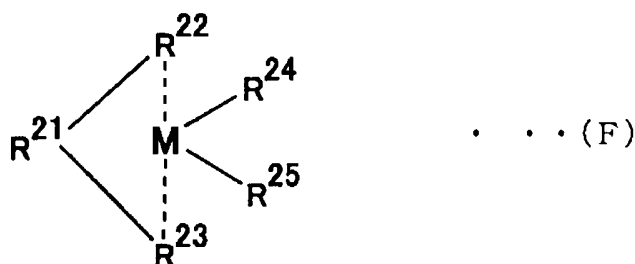
5 フィルムの溶融製膜が困難となる。

本発明では、共重合体 1 種類をそのまま用いても良いし、その組成や分子量が異なる共重合体 2 種類以上をブレンドして用いても良い。ブレンド体の場合には上記の好ましい組成や分子量とは、ブレンド体全体でのことを示す。かかるブレンド体を用いる場合は、相溶性の観点から共重合組成が近いものを用いることが好ましい。組成があまり離れている場合はブレンドにより相分離を起こす可能性があり、製膜時または延伸配向時にフィルムが白化する恐れがある。

10

本発明に用いられるエチレン-ノルボルネン共重合体の製造方法としては、ガラス転移温度および NN ダイアドの立体規則性が前記範囲を満足するものならば特に制限されない。具体的にはメタロセン触媒を用いてエチレンとノルボルネンを共重合する方法を好ましく挙げることが出来る。かかる際に用いるメタロセンは下記式 (F)

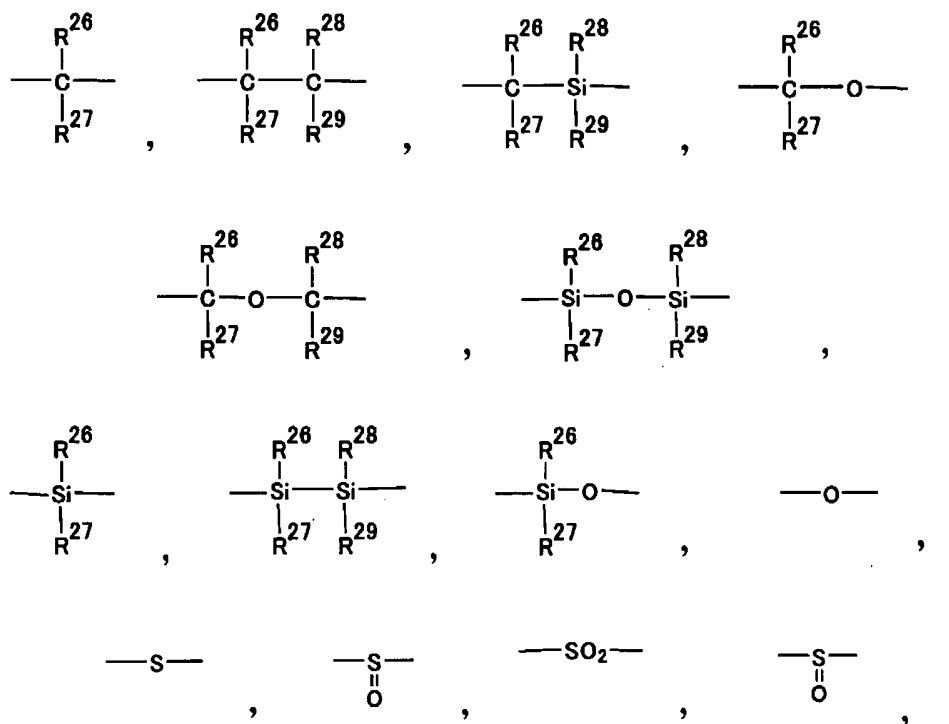
15



20

で表される。上記式 (F) 中、M はチタン、ジルコニウムまたはハフニウムよりなる群より選ばれる金属であり、 R^{24} と R^{25} は同一もしくは異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~12 の飽和あるいは不飽和炭化水素基、炭素数 1~12 のアルコキシ基、または炭素数 6~12 のアリールオキシ基であり、 R^{22} と

R^{23} は同一もしくは異なっていて、中心金属Mと共にサンドイッチ構造を形成することのできる単環状あるいは多環状炭化水素基であり、 R^{21} は R^{22} 基と R^{23} 基を連結するブリッジであって、下記式群



5

から選ばれ、このとき $R^{26} \sim R^{29}$ は同一または異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の飽和あるいは不飽和炭化水素基、炭素数1～12のアルコキシ基、または炭素数6～12のアリールオキシ基であるか、あるいは R^{26} と R^{27} または R^{28} と R^{29} とが環を形成しているもよい。

10

配位子である R^{22} と R^{23} が、同一の場合は中心金属Mに対して C_2 対称性を有し、異なる場合には C_1 対称性を有するものが好ましい。 R^{22} と R^{23} はシクロペンタジエニル基、インデニル基、そのアルキルまたはアリール置換体が好ましく、中心金属Mはジルコニウムであることが触媒活性の面で最も好ましい。 R^{24} 及び R^{25} は同一または異なっても良いが、炭素数1～6のアルキル基またはハロゲン原子、特に塩素原子であることが好ましい。 $R^{26} \sim R^{29}$ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基が好ましく、 R^{21} としては、メチレ

15

ン基、エチレン基、プロピレン基などの低級アルキレン基、イソプロピリデンなどのアルキリデン基、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン、ジフェニルシリレンなどの置換シリレン基を好ましく例示することができる。

- 5 好ましいメタロセンとして具体的には、イソプロピリデンー（シクロペンタジエニル）（1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンー [(3-メチル)シクロペンタジエニル]（1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンー（シクロペンタジエニル）（1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス（1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンービス（1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンービス（1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンービス（1-インデニル）ジルコニウムジクロリド等を挙げることが出来る。これらは単独で用いても、また2種類以上組み合わせて用いても良い。またメタロセンの助触媒としては、有機アルミニウムオキシ化合物であるメチルアルミノキサン、あるいはイオン性ホウ素化合物とアルキルアルミニウム化合物の組み合わせ等、公知のものを用いることができる。
- 10
- 15

- かかるメタロセン触媒を使用して、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒を用いた公知の重合方法により目的の共重合体を重合することができ、得られた共重合体をアルコール等の貧溶媒に再沈して洗浄するか、あるいは触媒を吸着剤に吸着させるか、なんらかの添加剤を加えて凝集させ析出させるか等により溶液から濾別した後、溶媒を留去することにより単離することができる。
- 20

- 本発明の位相差フィルムは、かかる共重合体を製膜し延伸に供するための、通常未延伸の、未配向フィルムを得、その後該フィルムを延伸することにより製造することができる。
- 25

上記未延伸フィルムは、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にて製膜することができる。なかでも溶融押し出し法が生産性、経済性の面、また溶媒フリーという環境面からも好ましい。溶融押し

出し法では、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。押し出し時の温度としては、該共重合体の流動性、熱安定性等を勘案して決められるが、本発明の共重合体では220℃から300℃の範囲で行うことが好ましい。220℃未満では共重合体の熔融粘度が高くなりすぎ、また300℃を超えると共重合体の分解劣化、ゲル化によりフィルムの透明性、均質性が損なわれる懸念が生じる。より好ましくは220℃から280℃の範囲である。

また上記共重合体を溶液キャスト方法で製膜する場合は、例えばトルエン、キシレン、シクロヘキサン、デカリンの如き炭化水素系溶媒が好適に用いられる。これらの方法による未延伸フィルムの製膜においてはできるだけ膜厚むらを小さくすることが好ましい。この時点で膜厚むらが大きいとこの後の延伸工程にて得られる位相差フィルムの位相差むらも大きくなってしまう可能性が高いためである。膜厚むらは膜厚に対して±8%以下であることが好ましく、より好ましくは±5%以下である。未延伸フィルム段階での厚さは、延伸後の位相差フィルムにおける所望の位相差値、膜厚を勘案して決められるが、好ましくは30～400μmの範囲であり、より好ましくは40～300μmの範囲であり、特に好ましくは40～250μmの範囲である。

かくして得られた未延伸フィルムを延伸して配向させることにより、本発明の位相差フィルムを得ることができる。延伸方法は特に限定されずロール間で延伸する縦一軸延伸、テンター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、逐次二軸延伸など公知の方法を用いることで一軸配向フィルム、二軸配向フィルムを得ることができる。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よく特に制限はない。延伸温度はエチレン-ノルボルネン共重合体のガラス転移点温度(T_g)に対して、($T_g - 20^\circ\text{C}$) ~ ($T_g + 30^\circ\text{C}$) の範囲内であり、好ましくは($T_g - 10^\circ\text{C}$) ~ ($T_g + 20^\circ\text{C}$) の範囲内である。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、1.05～4倍、より好ましくは1.1～3倍である。

ところで液晶表示装置は、TN型、STN型、TFT型、透過型、反射型、半透過型など様々な種類があり、またTNモード、垂直配向(VA)モード、OC

Bモード、IPSモード等様々なモードが開発されている。使用している液晶やモードの種類により要求される位相差フィルムの特性は様々であるが、本発明のエチレンーノルボルネン共重合体は複屈折の発現性が良好なため、厚さの薄いフィルムで様々な特性の位相差フィルムを提供することが可能である。

- 5 本発明で得られる好ましい位相差フィルムの一つとして、波長550nmにおけるフィルム面内の位相差R(550)が下記式(1)の範囲にあつて、

$$100\text{ nm} < R(550) < 800\text{ nm} \quad \dots (1)$$

かつ膜厚が10～150μmである位相差フィルムが挙げられる。ここで位相差Rとは下記式(5)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

- 10 の位相の遅れを表す特性である。

$$R = (n_x - n_y) \times d \quad \dots (5)$$

ここで、 n_x はフィルム面内の遅相軸(最も屈折率が高い軸)の屈折率のことであり、 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 はフィルムの厚さである。

- 15 ここでR(550)は100～600nmがより好ましく、120～600nmがさらに好ましい。また厚さは20～120μmがより好ましく、さらに好ましくは20～80μmである。かかる位相差フィルムは一軸延伸または二軸延伸により作成することができ、1/4λ板、1/2λ板、λ板等に好適に用いることができる。

- 20 また別の好ましい位相差フィルムとして、波長550nmにおけるフィルム面内の位相差R(550)および膜厚方向の位相差K(550)が下記式(2)、(3)

$$0\text{ nm} < R(550) < 100\text{ nm} \quad \dots (2)$$

$$50\text{ nm} < K(550) < 400\text{ nm} \quad \dots (3)$$

- 25 の範囲にあり、かつ膜厚が10～150μmである位相差フィルムも挙げられる。

上記式中、K(550)は波長550nmにおける膜厚方向の位相差値であり、下記式(4)によって定義されるものである。

$$K = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d \quad \dots (4)$$

上記式中、 n_x 、 n_y はフィルム面内のx軸、y軸の、 n_z はx軸およびy軸に垂直な厚み方向の屈折率であり、 d はフィルムの厚さである。

ここで位相差 R の定義は前述のものと同様である。 $R(550)$ は10～80 nmがより好ましく、さらに好ましくは30～80 nmである。また $K(550)$ は80～250 nmがより好ましい。また厚さは30～100 μm がより好ましく、さらに好ましくは30～85 μm である。かかる位相差フィルムは二軸延伸により作成することができ、フィルムの膜厚方向に複屈折を有しており、特に垂直配向(VA)モードの光学補償に好適に用いられる。

一般にテレビ等の大型液晶表示装置用の垂直配向モードにおける光学補償の構成としては、光学補償フィルムを液晶セルの両側に挟む2枚構成と液晶セルのどちらか片側のみに用いる1枚構成とがある。2枚構成で用いられる本発明の位相差フィルムとしては、 $30\text{ nm} < R(550) < 80\text{ nm}$ 、 $80\text{ nm} < K(550) < 150\text{ nm}$ を満足し、フィルム厚が30～85 μm の範囲にあるものが好ましい。また1枚構成で用いられる場合には、 $30\text{ nm} < R(550) < 80\text{ nm}$ 、 $150\text{ nm} < K(550) < 250\text{ nm}$ を満足し、フィルム厚が30～85 μm の範囲にあるものが好ましい。本発明の位相差フィルムは複屈折の発現性に優れるため、高い K 値が必要な1枚構成の位相差フィルムとしても好適に用いることができる。これらの位相差フィルムを組み込んだ垂直配向モードの液晶表示素子では、正面からだけでなく斜めから見たコントラストや色調が良好であり、広い視野角が得られる。

本発明の位相差フィルムは、上記全ての要素を考慮した上で、下記(i)、(ii)および(iii)の実施態様を、特に好ましいものとして挙げるることができる。

(i)(a) エチレン単位とノルボルネン単位からなり、

(b) 上記ノルボルネン単位は2連鎖部位を含み、該2連鎖部位の立体規則性はメソ型およびラセモ型でありそしてメソ型2連鎖部位／ラセモ型2連鎖部位の比は4以上であり、そして

(c) ガラス転移温度が120～160℃の範囲にある、非晶性ポリオレ

フィン共重合体からなりそして

(d) 波長 550 nm の光によるフィルム面内の位相差 $R(550)$ が下記式 (1-1)

$$5 \quad 120 \text{ nm} < R(550) < 600 \text{ nm} \quad \dots (1-1)$$

を満足しそしてフィルム厚が 20 ~ 80 μm の範囲にある位相差フィルム。

(i i) (a) エチレン単位とノルボルネン単位からなり、

(b) 上記ノルボルネン単位は 2 連鎖部位を含み、該 2 連鎖部位の立体規則性はメソ型およびラセモ型でありそしてメソ型 2 連鎖部位 / ラセモ型 2 連鎖部位の比は 4 以上であり、そして

(c) ガラス転移温度が 120 ~ 160 $^{\circ}\text{C}$ の範囲にある、非晶性ポリオレフィン共重合体からなりそして

(d) 波長 550 nm の光によるフィルム面内の位相差 $R(550)$ が下記式 (2-1) および (3-1)

$$30 \text{ nm} < R(550) < 80 \text{ nm} \quad \dots (2-1)$$

$$80 \text{ nm} < K(550) < 150 \text{ nm} \quad \dots (3-1)$$

を満足しそしてフィルム厚が 30 ~ 85 μm の範囲にある位相差フィルム。

(i i i) (a) エチレン単位とノルボルネン単位からなり、

(b) 上記ノルボルネン単位は 2 連鎖部位を含み、該 2 連鎖部位の立体規則性はメソ型およびラセモ型でありそしてメソ型 2 連鎖部位 / ラセモ型 2 連鎖部位の比は 4 以上であり、そして

(c) ガラス転移温度が 120 ~ 160 $^{\circ}\text{C}$ の範囲にある、非晶性ポリオレフィン共重合体からなりそして

(d) 波長 550 nm の光によるフィルム面内の位相差 $R(550)$ が下記式 (2-1) および (3-2)

$$\begin{aligned}
 30 \text{ nm} < R(550) < 80 \text{ nm} & \cdots (2-1) \\
 150 \text{ nm} < K(550) < 250 \text{ nm} & \cdots (3-2)
 \end{aligned}$$

- 5 を満足しそしてフィルム厚が30～85 μmの範囲にある位相差フィルム。

また、通常、位相差フィルムは液晶セルと偏光フィルムの間に積層されて用いられるが、一般にTAC（トリアセチルセルロース）が用いられているヨウ素含有PVA（ポリビニルアルコール）フィルムの保護フィルムと粘着して用いる別貼方式と、保護フィルムなしに直接PVAフィルムに積層する直貼方式とがある。

- 10 本発明の位相差フィルムはどちらの方式でも用いることができる。

本発明の位相差フィルムは、前記の如く、連続式またはバッチ式のいずれの方法でも製造できるが、工業的観点からは連続で延伸を行うことが好ましい。連続で延伸を行う場合には、搬送されるフィルムを巻きコアに巻き取り、ロール状巻上げられた形態にて位相差フィルムを得ることができる。かかる場合、本発明で

- 15 はその遅相軸がフィルムの幅方向に配向しているもの、およびフィルムの進行方向に配向しているものどちらも製造することができる。フィルムの幅方向に遅相軸を有する位相差フィルムとしては、未延伸フィルムをテンターにて横一軸延伸させた横一軸配向フィルム、縦延伸後、横延伸して遅相軸を横配向した二軸配向フィルムを好ましく挙げることができる。またフィルムの進行方向に遅相軸を有
- 20 する位相差フィルムとしては、未延伸フィルムを縦1軸延伸した縦一軸配向フィルム、縦延伸後に横延伸、または横延伸後に縦延伸して最終的に遅相軸を縦配向にした二軸配向フィルムを挙げることができる。前記の大型液晶表示装置の垂直配向モードでは偏光板の透過軸と位相差フィルムの遅相軸が平行になるようを用いるため、二軸配向フィルムの場合、フィルムの幅方向に遅相軸を有するものが、
- 25 偏光板ロールといわゆるロールtoロールで貼合することができ、生産性の点から好ましい。

実施例

以下に実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるのではない。

実施例、比較例で用いた原料は以下の通りである。

トルエン（溶媒）、ノルボルネンはすべて蒸留精製を行い十分に乾燥したものを用いた。

メタロセンについて、エチレンービス（1-インデニル）ジルコニウムジクロリドはAldrichより購入したものをそのまま用いた。イソプロピリデンー（9-フルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドは文献 [J. A. Ewen et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 6255-6266 (1988)] に従い合成した。

アルミノキサンは東ソー・アクゾ（株）よりポリメチルアルミノキサン（PM AO）を購入し、濃度2 Mのトルエン溶液に調製して使用した。

トリイソブチルアルミニウム [(i Bu) ₃ Al] は関東化学（株）より濃度1 Mのn-ヘキサン溶液を購入し、そのまま使用した。

また実施例、比較例で行った物性測定は以下の方法で行った。

(1) ガラス転移点温度 (T_g): TA Instruments 製 2920 型 DSC を使用し、昇温速度は20℃/分で測定した。

(2) 共重合体の分子量: 濃度1.2 g/dL のシクロヘキサン溶液での、30℃における還元粘度 η_{sp}/c (dL/g) を測定した。

(3) 共重合体の¹³C-NMR測定: 日本電子製JNM- α 400型のNMR装置を使用した。重オルトジクロロベンゼン溶媒に溶解し、温度100℃で測定した。化学シフトの基準としてテトラメチルシランを用いた。定量のため、150 MHz ¹³C-NMRスペクトルを逆ゲートッドデカップリングモードで測定した。

(4) フィルムの全光線透過率およびヘイズ値: 日本電色工業（株）製濁度計NDH-2000型を用いて測定した。

(5) フィルムの面内位相差値Rおよび膜厚方向の位相差値K: 日本分光（株）製分光エリプソメーターM150を使用し、光線波長550 nmで測定した。面

内位相差値Rは、入射光線がフィルム面に垂直な状態で測定したものである。膜厚方向位相差値Kは、入射光線とフィルム面との角度を少しずつ変えそれぞれの角度での位相差値を測定し、公知の屈折率楕円体の式でカーブフィッティングすることにより三次元屈折率である n_x 、 n_y 、 n_z を求め、 $K = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$ に代入することにより求めた。なおその際、フィルムの平均屈折率が必要となるが、別にアッペ屈折計（（株）アタゴ社製商品名「アッペ屈折計2-T」）を用いて測定した。

（6）フィルムの厚さ：アンリツ社製の電子マイクロ膜厚計で測定した。

（7）フィルムの光弾性定数：日本分光（株）製分光エリプソメーターM150にて測定した。測定波長550nmにてフィルムに応力を与えたときの位相差値の変化から算出した。

実施例1

重合装置として攪拌翼を備えた容量500mLのステンレス製オートクレーブを使用し、メタロセンにエチレンービス（1-インデニル）ジルコニウムジクロリドを用い、以下のようにしてエチレンとノルボルネンとの共重合反応を行った。

オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、容器内にトルエン100mL、ノルボルネン32gを仕込んだ後、スカベンジャーとしてトリイソブチルアルミニウム0.1mmolを加えた。次に、予め30mgのエチレンービス（1-インデニル）ジルコニウムジクロリドを濃度2MのPMAOトルエン溶液35mLに窒素雰囲気下溶解させ、25℃で10分間攪拌して活性化させておいたメタロセンーPMAO溶液を添加した。続いて温度を40℃に上げた後、容器内に加圧によりエチレンを9.5g加えて重合を開始した。重合を開始して2時間後、窒素雰囲気下に戻し、微量のイソプロパノールを添加して反応を終了させた。該反応混合物を塩酸で酸性にした大量のメタノール中に放出して沈殿物を析出させ、濾別、アセトン、メタノールおよび水での洗浄を繰り返し、乾燥して樹脂20.3gを得た。

かくして得られたエチレンーノルボルネン共重合体は、その分子量が還元粘度 $\eta_{sp}/c = 0.92$ であった。またTgは120℃であった。 ^{13}C -NMR

測定で得られたスペクトルを図1に示す。図1より29.7 ppmにあるNNダイアドのラセモ型はほとんど観察されず28.3 ppmにある実質メソ型のみであることが分かった。全ノルボルネン成分量に対するNNダイアドの存在比率（モル分率）は0.21であった。またエチレン成分とノルボルネン成分のモル比は（A）／（B）＝56／44であった。該樹脂をシクロヘキサンに溶解して20 wt %溶液を作成し、溶液キャスト法により膜厚58 μmのフィルムを得た。該フィルムの全光線透過率は91.1 %、ヘイズは1.1 %であった。

Tgは107℃と残留溶媒の影響で低くなった。またこのフィルムの光弾性定数を求めたところ $-6.3 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ であった。該フィルムを、フィルム端をチャックで固定するバッチ式の二軸延伸装置を用いて延伸を行った。横方向は自由として縦一軸延伸を表1の条件にて延伸を行い、延伸後のフィルム中央部分の膜厚、位相差R（550）を測定した。結果を表1に示す。

実施例2

TICONA社製のTOPAS（商品名）はメタロセン触媒でエチレンとノルボルネンを共重合したシクロオレフィンコポリマーである。そのグレード6013（Tg＝140℃）の ^{13}C -NMR測定を行った。そのスペクトルを図2に示す。図2よりメソ型ダイアド／ラセモ型ダイアド＝0.36／0.04＝9と求められ、全ノルボルネン成分量に対するNNダイアドの存在比率（モル分率）は0.40であった。またエチレン成分とノルボルネン成分のモル比は（A）／（B）＝50／50であった。分子量は還元粘度 η_{sp}/c で0.80 dL/gであった。該ペレットを2軸熔融押し出し機（日本製鋼所（株）製TEX30SS-42BW-3V）を用いて、幅15 cmのTダイから熔融押し出しし、冷却ローラーで連続的に巻き取ることにより製膜した。製膜条件としてシリンダー温度260℃、Tダイ温度270℃、冷却ローラー温度145℃、製膜速度1 m/分で行ったが、フィルムは透明性、均質性に優れ表面性も良好であった。フィルム両端の幅2.5 cmの部分を除いて、膜厚は平均120 μmであった。Tgは138℃、全光線透過率は91.5 %、ヘイズは0.3 %であった。またこのフィルムの光弾性定数を求めたところ $-6.1 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ であった。

該フィルムを実施例 1 と同様にして縦一軸延伸を行った。延伸条件、結果を表 1 に示す。

実施例 3、4

実施例 2 の未延伸フィルムを用いて表 1 に示す他の延伸条件にて縦一軸延伸を行った。結果を表 1 に示す。

実施例 5

実施例 2 で実施した熔融押し出しによるフィルム製膜において、Tダイのスリット幅を変えて平均膜厚 $190\text{ }\mu\text{m}$ の熔融フィルムを得た。Tg は同じく 138°C 、全光線透過率は 91.4% 、ヘイズは 0.4% であった。このフィルムを実施例 2 で使用したバッチ式の二軸延伸装置により縦 1.5 倍、横 2.0 倍それぞれ逐次二軸延伸を行った。延伸後のフィルム中央部分の膜厚、R (550)、K (550) を測定した。結果を表 1 に示す。

実施例 6

TOPAS (商品名) のグレード 6013 とグレード 8007 ($Tg = 80^{\circ}\text{C}$) とを $6013/8007 = 80/20$ (重量比) となるようにペレットを混合し二軸押し出し機で混練させてブレンドの熔融フィルムを作成した。製膜は冷却ローラー温度を 130°C に下げた他は実施例 2 と同様にして行った。該フィルムの全光線透過率は 90.8% 、ヘイズは 0.8% であり透明性、均質性は高かった。フィルム両端の幅 2.5 cm の部分を除いて、膜厚は平均 $180\text{ }\mu\text{m}$ であった。またこのフィルムの光弾性定数を求めたところ $-6.0 \times 10^{-12}\text{ Pa}^{-1}$ であった。また Tg は 125°C で一つであり両樹脂が相溶していることが分かった。フィルムの ^{13}C -NMR を行ったところ、メソ型ダイアド/ラセモ型ダイアド $= 0.33/0.03 = 11$ と求められ、全ノルボルネン成分量に対する NN ダイアドの存在比率 (モル分率) は 0.36 であった。またエチレン成分とノルボルネン成分のモル比は $(A)/(B) = 53/47$ であった。分子量は還元粘度 η_{sp}/c で 0.88 dL/g であった。該未延伸フィルムを表 1 の条件で縦一軸延伸を行った。結果を表 1 に示す。延伸後もフィルムの透明性は良好であった。

比較例 1

実施例 1 で用いたメタロセンをイソプロピリデンー（9-フルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドに代えた他は実施例 1 と同様にし
て重合を行い、エチレン-ノルボルネン共重合体を得た。得られたエチレン-ノ
5 ルボルネン共重合体は、その分子量が還元粘度 $\eta_{sp}/c = 0.77$ であった。
また $T_g = 120^\circ\text{C}$ であった。 ^{13}C -NMR 測定で得られたスペクトルを図 3
に示す。図 3 よりメソ型ダイアド/ラセモ型ダイアド $= 0.02/0.32 = 0.0625$
と求められ、全ノルボルネン成分量に対する NN ダイアドの存在比率
（モル分率）は 0.34 あった。またエチレン成分とノルボルネン成分のモル比
10 は $(A)/(B) = 55/45$ であった。分子量は還元粘度 η_{sp}/c で 0.88 dL/g
であった。該樹脂をシクロヘキサンに溶解して $20\text{ wt}\%$ 溶液を作成
し、溶液キャスト法により膜厚 $65\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムを得た。該フィルムの全光線
透過率は 91.6% 、ヘイズは 0.5% であった。 T_g は 105°C と残留溶媒の
影響で低くなった。またこのフィルムの光弾性定数を求めたところ $-9.2 \times$
15 10^{-12} Pa^{-1} であった。該未延伸フィルムを表 1 の条件で縦一軸延伸を行った。
結果を表 1 に示す。位相差値は極めて低かった。

比較例 2

TOPAS（商品名）のグレード 5013（ $T_g = 140^\circ\text{C}$ ）の ^{13}C -NMR
測定を行った。そのスペクトルを図 4 に示す。図 4 よりメソ型ダイアド/ラセ
20 モ型ダイアド $= 0.05/0.41 = 0.12$ と求められ、全ノルボルネン成分
量に対する NN ダイアドの存在比率（モル分率）は 0.46 であった。またエチ
レン成分とノルボルネン成分のモル比は $(A)/(B) = 50/50$ であった。
分子量は還元粘度 η_{sp}/c で 0.66 dL/g であった。該ペレットを実施例
2 と同条件で押し出し熔融フィルムを得た。フィルムは透明性、均質性に優れ表
25 面性も良好であった。フィルム両端の幅 2.5 cm の部分を除いて、膜厚は平均
 $82\text{ }\mu\text{m}$ であった。 T_g は 137°C 、全光線透過率は 90.7% 、ヘイズは 0.5%
であった。またこのフィルムの光弾性定数を求めたところ -9.3×10^{-12}
 Pa^{-1} であった。該未延伸フィルムを実施例 1 と同様に縦一軸延伸を行

った。延伸条件、結果を表1に示す。位相差値は極めて低かった。

表 1

	フィルムのT _g °C	延伸条件				延伸後膜厚 μm	R(550) nm	K(550) nm
		温度 °C	速度 %/min	倍率(縦) 倍	倍率(横) 倍			
実施例1	107	117	50	2.0	—	33	137	—
実施例2	138	148	50	2.0	—	74	125	—
実施例3	138	143	100	2.5	—	60	310	—
実施例4	138	135	50	2.7	—	78	617	—
実施例5	138	143	50	1.5	2.0	52	62	139
実施例6	125	135	50	2.0	—	95	207	—
比較例1	105	115	50	2.0	—	43	6.4	—
比較例2	137	147	50	1.5	—	63	9.2	—

5

実施例7 (縦一軸配向のロール状フィルム)

- TOPAS (商品名) のグレード6013のペレットを100℃で4時間乾燥後、実施例2で用いた2軸押し出し機と同じものを用い、樹脂温度270℃でTダイから熔融押し出し、製膜速度3m/分で冷却ドラムを経て連続的に巻き取ることにより幅300mmの熔融押し出しフィルムの巻物を得た。該フィルムは透明性に優れ、表面性、均質性も良好であった。厚みは平均103μmであった。全光線透過率は91.8%、ヘイズは0.4%であった。かかる未延伸フィルムを、ゾーン長7m、乾燥炉内のニップロール間で延伸する縦延伸機に通し、入り側速度5m/分、温度140℃で2.0倍の縦延伸を行い、縦一軸配向フィルムを巻き取った。フィルム特性を表2に記す。フィルムの進行方向に遅相軸を有するλ/2近傍の位相差フィルムが得られた。

実施例8 (横一軸配向のロール状フィルム)

- 実施例7で得られた未延伸のロール状フィルムを、予熱ゾーン、延伸ゾーン、固定・冷却ゾーンの3ゾーンからなり、合計15mの長さのテンター横延伸機を用いて横延伸を行った。速度5m/分、温度142℃で2.7倍延伸し、横一軸配向フィルムを巻き取った。フィルム特性を表2に示す。フィルムの幅方向に遅

相軸を有する $\lambda/4$ 近傍の位相差フィルムが得られた。

実施例 9 (縦→横 2 軸配向の 2 枚使用の VA モード用ロール状フィルム)

- 実施例 7 で実施した熔融押し出しの製膜速度を 2 m/分に変えた他は同様の条件で行い、幅 300 mm、厚み平均 153 μ m の巻物フィルムを得た。該フィルムは透明性に優れ、表面性、均質性も良好であった。このフィルムを実施例 7 で用いた縦延伸機に通し、入り側速度 3.3 m/分で 1.5 倍の縦延伸を行った。次いで実施例 8 で用いた横延伸機に通し、速度 5 m/分で 2.0 倍に横延伸して 2 軸配向フィルムを得た。延伸条件、フィルム特性を表 2 に示す。フィルムの幅方向に遅相軸を有する、2 枚構成の大型 VA モード用位相差フィルムに好適なフィルムが得られた。

実施例 10 (縦→横 2 軸配向の 1 枚使用の VA モード用ロール状フィルム)

- 実施例 7 で実施した熔融押し出しの製膜速度を 1.4 m/分に変えた他は同様の条件で行い、幅 300 mm、厚み平均 215 μ m の巻物フィルムを得た。該フィルムは透明性に優れ、表面性、均質性も良好であった。このフィルムを実施例 7 で用いた縦延伸機に通し、入り側速度 2.5 m/分で 2.0 倍の縦延伸を行った。次いで、実施例 8 で用いた横延伸機に通し、速度 5 m/分で 2.5 倍横延伸して 2 軸配向フィルムを得た。延伸条件、フィルム特性を表 2 に示す。フィルムの幅方向に遅相軸を有する、1 枚構成の大型 VA モード用位相差フィルムに好適なフィルムが得られた。

20 実施例 11 (VA モード液晶表示装置)

- 実施例 10 で作成したフィルムを、ポリビニルアルコール系偏光板に該フィルムの遅相軸と偏光板の透過軸とが揃うように貼り付けた。かかる積層体を TFT 型 VA モード用液晶セルの片側に位相差フィルム側が液晶セル側になるよう張り合わせ、液晶セルのもう片側は偏光板をクロスニコルになるように貼り付けて、表示装置を作成した。かかる表示装置は、位相差フィルムがないものと比べて斜め方向から見た場合でも着色が認められず、またコントラストも良好であった。

表 2

	延伸条件				厚み μm	R(550) nm	K(550) nm	遅相軸角度 ^a °
	縦延伸		横延伸					
	温度 ℃	倍率 倍	温度 ℃	倍率 倍				
実施例7	140	2.0	—	—	68	277	190	−1
実施例8	—	—	142	2.7	35	139	108	88
実施例9	140	1.5	145	2.0	63	53	117	−89
実施例10	140	2.0	145	2.5	61	61	215	90

^a フィルムの進行方向を0°とする。

- 5 以上のとおり、本発明によれば、エチレン-環状オレフィン共重合体の中でも光弾性定数が低くかつ複屈折の発現性が良好である上記共重合体を用いることにより厚みの薄い位相差フィルムを得ることができる。

かかる位相差フィルムは耐湿性が高く寸法安定性も良好であり、例えば液晶表示装置に組み込まれ、視野角改善、コントラストの改善、色補償など液晶の表示品位の改善に効果的に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. (a) エチレン単位とノルボルネン単位からなり、
 (b) 上記ノルボルネン単位は2連鎖部位を含み、該2連鎖部位の立体規則性はメソ型およびラセモ型でありそしてメソ型2連鎖部位／ラセモ型2連鎖部位の比は4以上であり、そして
 (c) ガラス転移温度が100～180℃の範囲にある、非晶性ポリオレフィン共重合体からなる位相差フィルム。
 - 10 2. 波長550 nmの光によるフィルム面内の位相差R (550) が下記式 (1)
- $$100 \text{ nm} < R (550) < 800 \text{ nm} \quad \dots (1)$$
- 15 を満足しそしてフィルム厚が10～150 μmの範囲にある請求項1に記載の位相差フィルム。
 3. 波長550 nmの光による、フィルム面内の位相差R (550) およびフィルム厚方向の位相差K (550) が、それぞれ、下記式 (2) および (3)
 - 20
- $$0 \text{ nm} < R (550) < 100 \text{ nm} \quad \dots (2)$$
- $$50 \text{ nm} < K (550) < 400 \text{ nm} \quad \dots (3)$$
- 25 を満足しそしてフィルム厚が10～150 μmの範囲にある請求項1に記載の位相差フィルム。
 4. フィルム幅方向に遅相軸を有しそしてロール状に巻上げられた形態にある、

請求項 1～3 のいずれかに記載の位相差フィルム。

5. フィルムの進行方向に遅相軸を有しそしてロール状に巻上げられた形態にある、請求項 1～3 のいずれかに記載の位相差フィルム。

5

6. (a) エチレン単位とノルボルネン単位からなり、

(b) 上記ノルボルネン単位は 2 連鎖部位を含み、該 2 連鎖部位の立体規則性はメソ型およびラセモ型でありそしてメソ型 2 連鎖部位／ラセモ型 2 連鎖部位の比は 4 以上であり、そして

10 (c) ガラス転移温度が 120～160℃の範囲にある、非晶性ポリオレフィン共重合体からなりそして

(d) 波長 550 nm の光によるフィルム面内の位相差 $R(550)$ が下記式 (1-1)

15 $120 \text{ nm} < R(550) < 600 \text{ nm} \cdots (1-1)$

を満足しそしてフィルム厚が 20～80 μm の範囲にある位相差フィルム。

7. (a) エチレン単位とノルボルネン単位からなり、

20 (b) 上記ノルボルネン単位は 2 連鎖部位を含み、該 2 連鎖部位の立体規則性はメソ型およびラセモ型でありそしてメソ型 2 連鎖部位／ラセモ型 2 連鎖部位の比は 4 以上であり、そして

(c) ガラス転移温度が 120～160℃の範囲にある、非晶性ポリオレフィン共重合体からなりそして

25 (d) 波長 550 nm の光によるフィルム面内の位相差 $R(550)$ が下記式 (2-1) および (3-1)

$30 \text{ nm} < R(550) < 80 \text{ nm} \cdots (2-1)$

$$80 \text{ nm} < K(550) < 150 \text{ nm} \quad \dots (3-1)$$

を満足しそしてフィルム厚が $30 \sim 85 \mu\text{m}$ の範囲にある位相差フィルム。

- 5 8. (a) エチレン単位とノルボルネン単位からなり、
 (b) 上記ノルボルネン単位は2連鎖部位を含み、該2連鎖部位の立体規則性はメソ型およびラセモ型でありそしてメソ型2連鎖部位／ラセモ型2連鎖部位の比は4以上であり、そして
 (c) ガラス転移温度が $120 \sim 160^\circ\text{C}$ の範囲にある、非晶性ポリオレフィン共重合体からなりそして。
 10 (d) 波長 550 nm の光によるフィルム面内の位相差 $R(550)$ が下記式 (2-1) および (3-2)

$$30 \text{ nm} < R(550) < 80 \text{ nm} \quad \dots (2-1)$$

15 $150 \text{ nm} < K(550) < 250 \text{ nm} \quad \dots (3-2)$

を満足しそしてフィルム厚が $30 \sim 85 \mu\text{m}$ の範囲にある位相差フィルム。

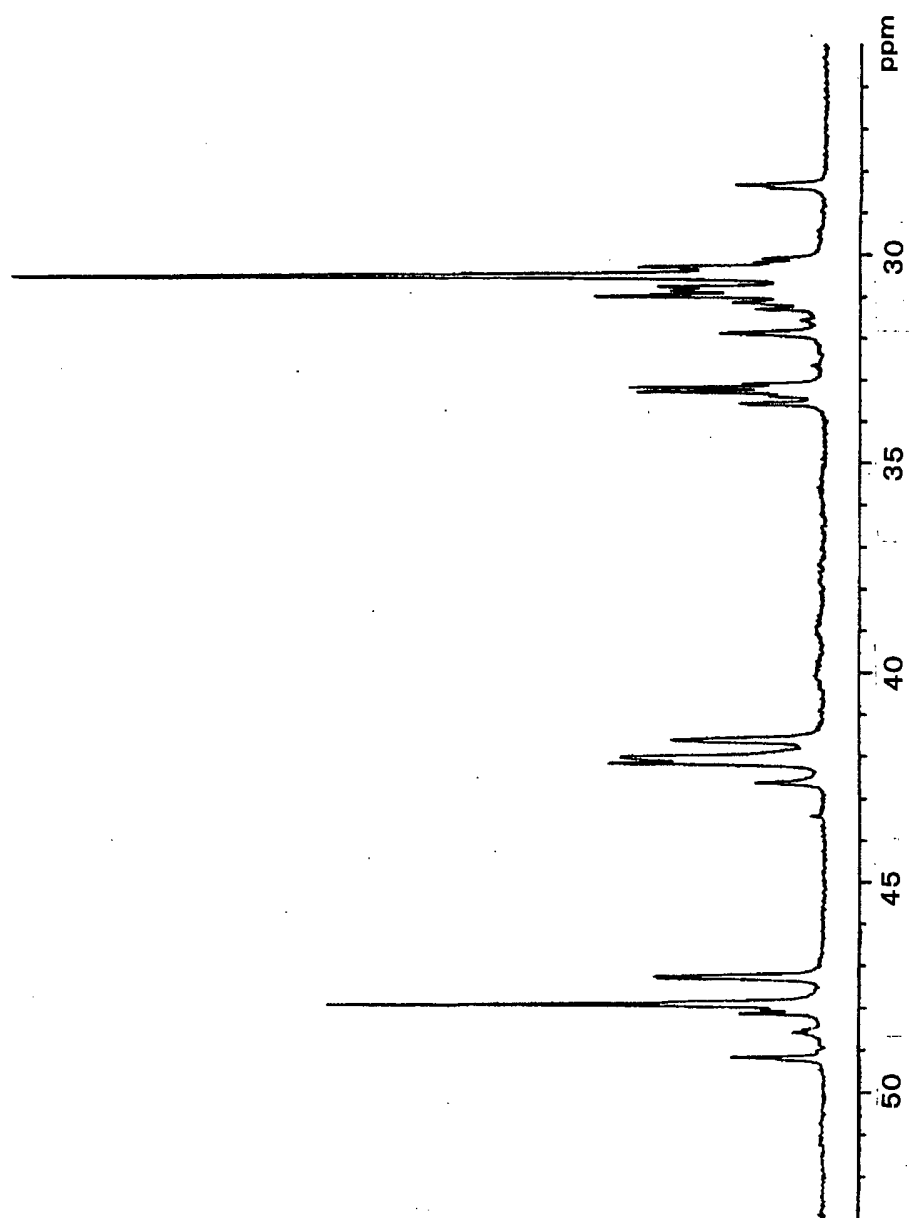
9. 請求項1～8のいずれかに記載の位相差フィルムを製造するための未配向
 20 フィルム。

10. 請求項1～8のいずれかに記載の位相差フィルムを備えた液晶表示素子。

11. 垂直配向モードである請求項10に記載の液晶表示素子。

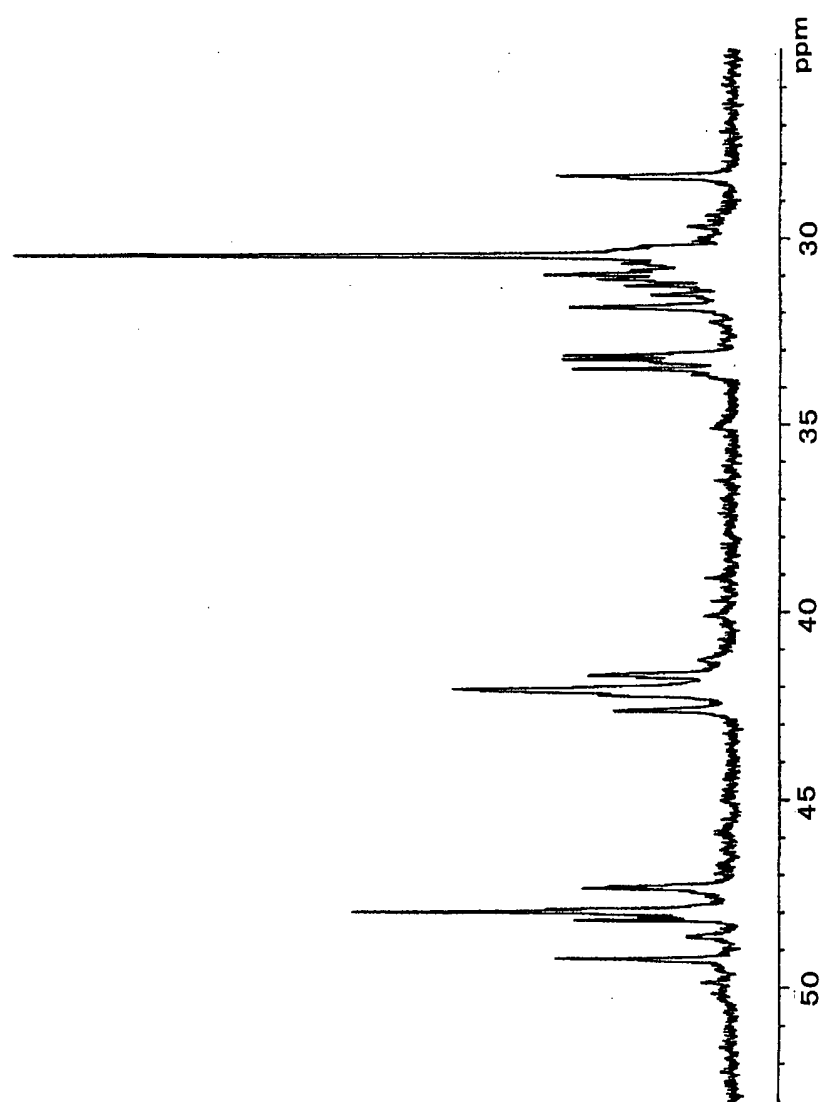
1/4

☒ 1



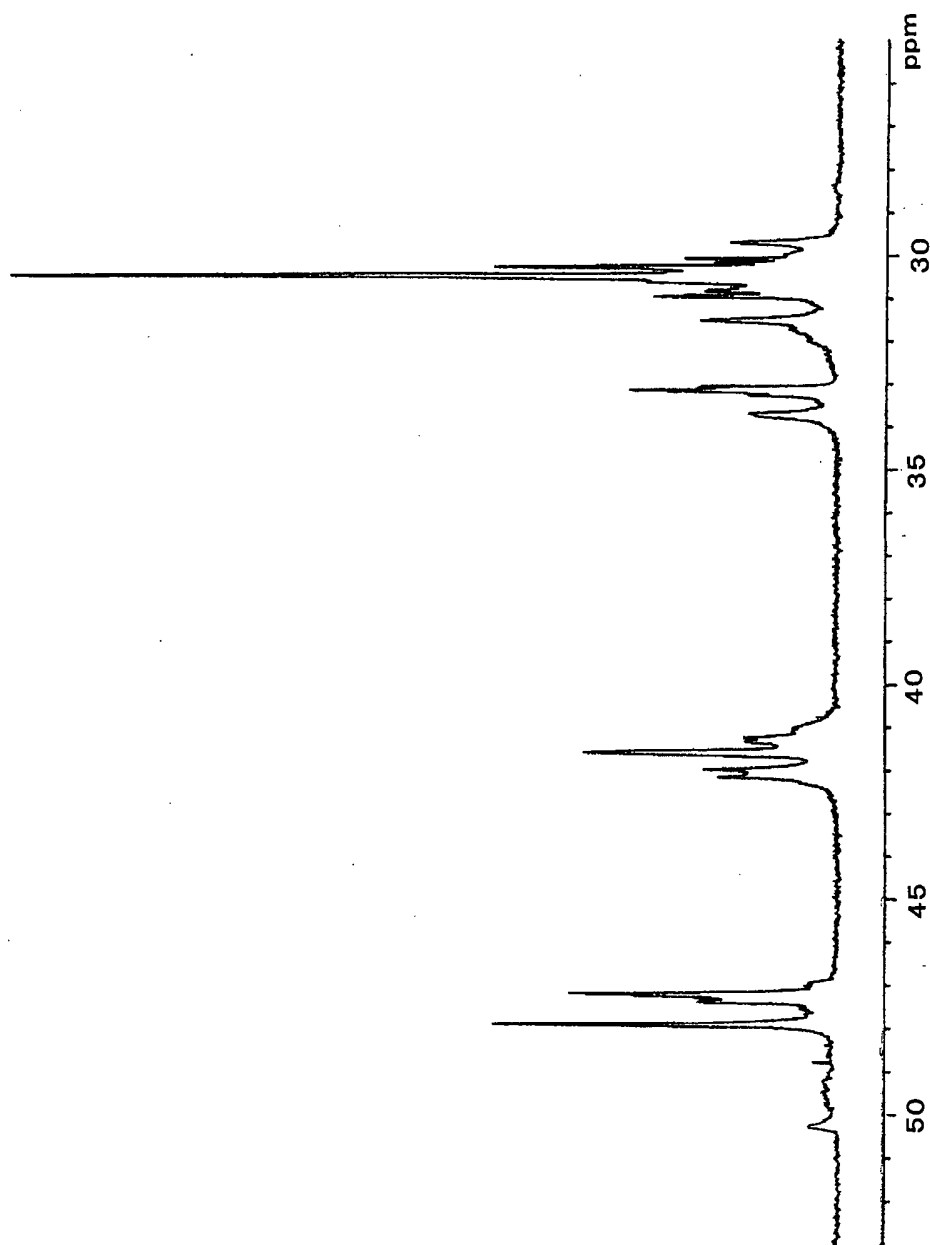
2/4

図 2



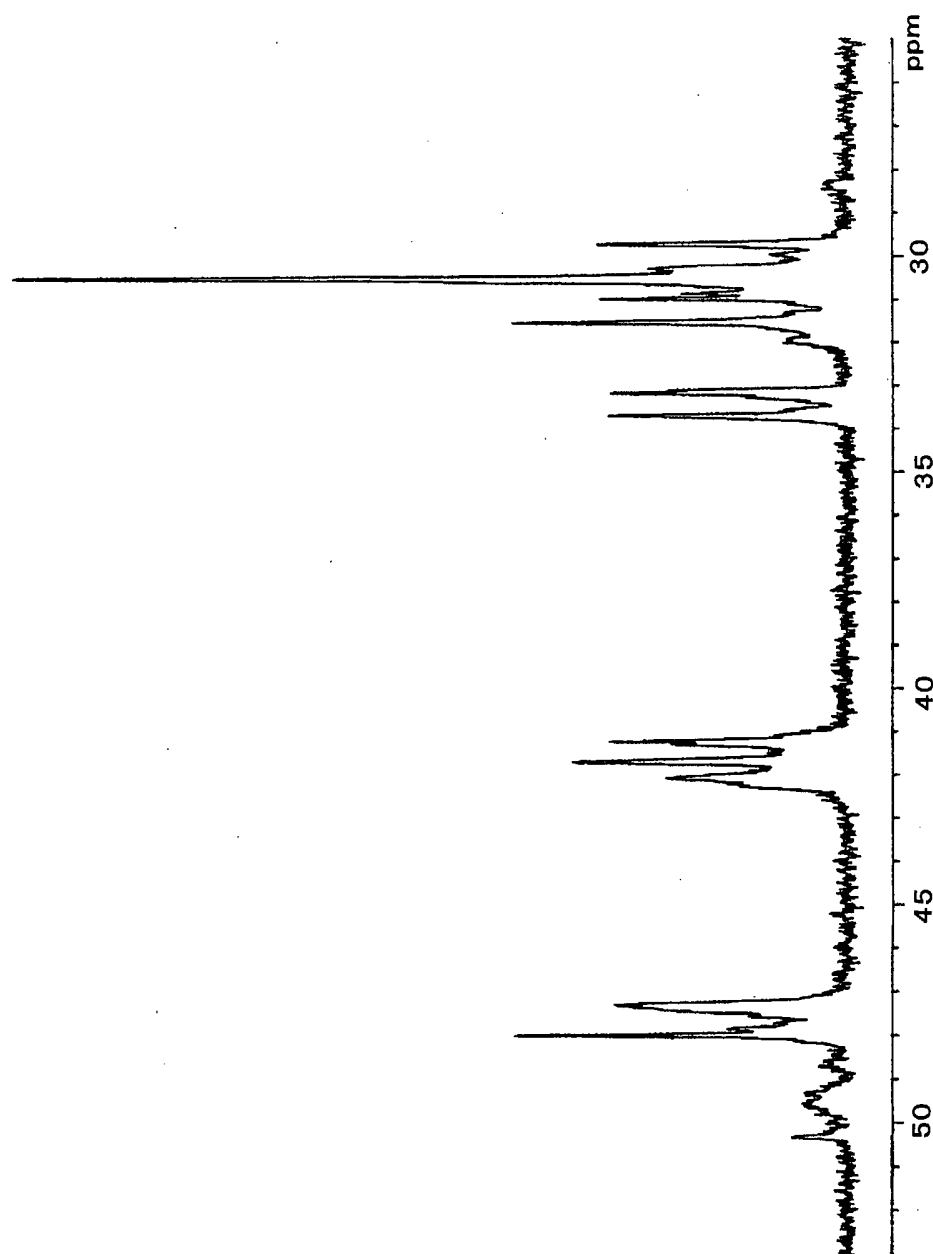
3/4

図 3



4/4

図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30 (2006.01), **G02F1/13363** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/30 (2006.01), **G02F1/13363** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-194532 A (KANEKA Corp.), 19 July, 2001 (19.07.01), Par. Nos. [0019], [0055] (Family: none)	1-11
A	JP 2003-327618 A (Teijin Ltd.), 19 November, 2003 (19.11.03), Full text (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
04 November, 2005 (04.11.05)

Date of mailing of the international search report
15 November, 2005 (15.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ **G02B5/30** (2006.01), **G02F1/13363** (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ **G02B5/30** (2006.01), **G02F1/13363** (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-194532 A (鐘淵化学工業株式会社) 2001.07.19, 【0019】, 【0055】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2003-327618 A (帝人株式会社) 2003.11.19, 全文 (ファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.11.2005

国際調査報告の発送日

15.11.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山村 浩

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

2 V

9 2 1 9