



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1961019 B

(45) 授权公告日 2010.05.12

(21) 申请号 200580012485.5

代理人 朱梅 徐志明

(22) 申请日 2005.04.20

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

*C08G 61/08* (2006.01)

124170/2004 2004.04.20 JP

*B29C 55/02* (2006.01)

*G02B 5/30* (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.10.20

(56) 对比文件

WO 03085025 A1, 2003.10.16, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/007515 2005.04.20

CN 1400477 A, 2003.03.05, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

W02005/103108 JA 2005.11.03

审查员 吴进高

(73) 专利权人 捷时雅株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 冈庭求树 梶原一郎 諏访好

丸山洋一郎 桥口裕一

(74) 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理

有限公司 11225

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 4 页

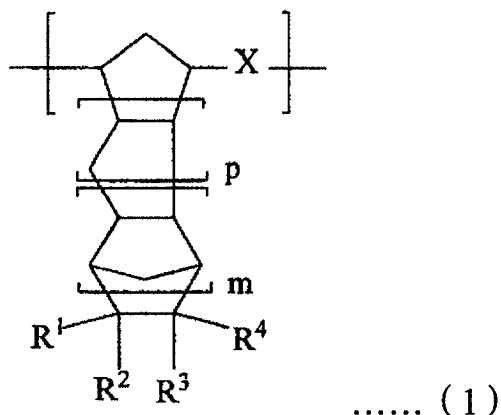
(54) 发明名称

环状烯烃类开环共聚合物及其用途、含该共聚合物相位延迟板的制造方法

(57) 摘要

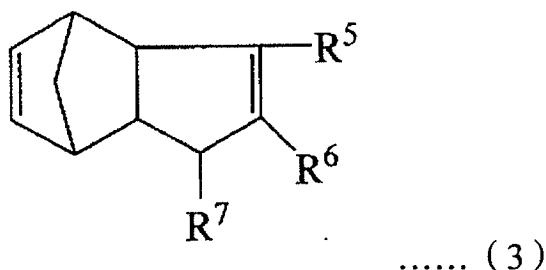
本发明的环状烯烃类开环共聚物的特征为,具有特定的构造单位, DSC 的微分差示扫描测热曲线呈单一峰值, 并且该峰值的上升温度幅度为 35°C 以下, 玻璃态化温度 (T<sub>g</sub>) 为 110°C 以上。根据本发明可提供具有良好的耐热特性及光学特性、适合形成薄膜或薄片的、且在 T<sub>g</sub> 附近的较低温度下也可以无生成白污等不良状况、并能延伸的环状烯烃类共聚合物。而且, 根据本发明, 可提供含此类环状烯烃类共聚物的、具有良好的光学特性及耐热特性、适合在较低温度下延伸的薄膜或薄片。再者根据本发明, 可提供具有良好的光学特性及耐热特性、也具有均匀的相位差的相位延迟板及其制造方法。

1. 一种环状烯烃类开环共聚合物,其特征为,具有2种以上的下述通式(1)所示的构造单位,并不含有由下述通式(1)所表示的构造单位以外的构造单位,DSC的微分差示扫描热曲线呈单一峰值,并且该峰值的上升温度幅度为35℃以下、玻璃态化温度 $T_g$ 为110℃以上;



式(1)中, $m$ 为0或1, $p$ 为0或1, $X$ 为独立由式 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 所表示的基或由式 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 所表示的基, $R^1 \sim R^4$ 各个独立地表示:氢原子;卤原子;选自由选自甲基、乙基和丙基的烷基,选自环戊基和环己基的环烷基,以及选自乙烯基、烯丙基和丙烯基的烯烷基组成的组中的碳数为1~30的烃基;或极性基, $R^1$ 和 $R^2$ ,或 $R^3$ 和 $R^4$ 可相互结合形成单环或多环的、碳环或杂环。

2. 如权利要求1所述的环状烯烃类开环共聚合物,其特征为,由通式(1)所表示的构造单位具有通过将下述通式(3)所示的双环戊二烯类单体开环共聚合,其后通过对五元环添加氢而制得的构造单位,



其中, $R^5 \sim R^7$ 各个独立地表示:氢原子;卤原子;选自由选自甲基、乙基和丙基的烷基,选自环戊基和环己基的环烷基,以及选自乙烯基、烯丙基和丙烯基的烯烷基组成的组中的碳数为1~30的烃基;或极性基。

3. 如权利要求1所述的环状烯烃类开环共聚合物,其特征为,由通式(1)所表示的构造单位为 $m$ 为1和 $p$ 为0的由通式(1)所表示的构造单位。

4. 如权利要求1~3中的任意一项所述的环状烯烃类开环共聚合物,其特征为,由8-甲基-8-甲氧羰基四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二碳烯和三环[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]癸-3,7-二烯构成的共聚合物。

5. 一种薄膜或薄片,其特征为,含有权利要求1~4任意一项所述的环状烯烃类开环共聚合物。

6. 一种相位延迟板,其特征为,将权利要求5所述的薄膜或薄片延伸取向而形成。

7. 一种相位延迟板的制造方法,其特征为,将权利要求5所述的薄膜或薄片,在该薄膜

或薄片所含的环状烯炔类共聚物的  $T_g \sim (T_g+10)^\circ\text{C}$  的温度条件下延伸取向。

## 环状烯烃类开环共聚合物及其用途、含该共聚合物相位延迟板的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及,在比较低的温度下能够进行延伸加工、且不发生白污等问题的环状烯烃类开环共聚合物。本发明还涉及,含此类环状烯烃类开环共聚合物的薄膜、薄片及相位延迟板,以及该相位延迟板的制造方法。

### 背景技术

[0002] 环状烯烃类开环(共)聚合物具有,因主链结构的刚直性而玻璃态化温度高,又因主链结构中存在高容积基而导致非晶性且透光率高,并且因折射的各向异性小而呈低复折射性等优点,故作为具有良好的耐热性、透明性、光学特性的透明热可塑性树脂而备受瞩目。所涉及的环状烯烃类开环(共)聚合物,例如有专利文献1~6所记载的物质。

[0003] 最近,利用上述优点,例如在光盘、光学透镜、光纤等光学材料,光半导体密封用的密封材料等领域中,尝试应用环状烯烃类开环(共)聚合物。另外也尝试应用于薄膜或薄片(以下,包括薄片统称为薄膜),以改善现有的光学用薄膜的缺点。

[0004] 即,现有的作为光学用薄膜所使用的聚碳酸酯、聚酯或三乙酰乙酸酯等的薄膜,因光弹性系数大而具有因微小的应力变化发生或改变相位差的问题,或者耐热性或吸水变形等问题。因此,为解决这些问题,而提出了作为光学用的各种薄膜,使用由环状烯烃类开环(共)聚合物构成的薄膜。例如,专利文献7~10中公开了由环状烯烃类开环(共)聚合物构成的相位延迟板(具有对透光赋予相位差功能的光学薄膜,也称相位差薄膜)。在专利文献11~13中,记载了作为偏光板的保护膜,使用环状烯烃类开环(共)聚合物的薄膜。另,专利文献14公开了由环状烯烃类开环(共)聚合物薄膜构成的液晶显示元件用的基板。

[0005] 但是随着近年的液晶显示元件(LCD)的大型化和高性能化,对用于LCD的相位延迟板的要求特性也越来越高,如,LCD的大画面化和轻量化要求更高水平的相位差均匀性和光轴无振动,而LCD的视野角的提高则要求控制沿厚度方向的相位差等。在此,为对应这些要求而作为相位延迟板的材料出现了,各种环状烯烃类单体的开环自聚体(均聚物)和开环共聚合物。

[0006] 但是,使用自聚体时,因所用的环状烯烃类单体的特性,而基本上决定了所得的聚合物特性,所以无法对应所有的、各种各样的要求特性。

[0007] 另一方面,使用共聚合物时,在共聚合物的玻璃态化温度(下面也称T<sub>g</sub>)附近延伸时,延伸后的薄膜发生白污、相位差均匀性下降等重大问题。虽然可以通过提高薄膜延伸温度进行延伸而克服这些问题,但因在高温下进行延伸会导致降低相位差的出现率,所以为获取希望的相位差值所需的延伸率增高,或者需要加厚薄膜的厚度等,出现了相位差值控制的问题。

[0008] 因此需要,一种具有耐热性、透明性等环状烯烃类树脂的良好特性,且在T<sub>g</sub>附近等比较低的温度下进行薄膜成形或薄膜的延伸时,也无生成白污等不良情况,适用于相位

延迟板等用途的树脂。

[0009] 本发明人鉴于上述情况,经过专心研究的结果发现,具有特定构造单位、DSC 的微分差示扫描测热曲线呈单一峰值,并且是该峰值的上升温度幅度(以下称为“T<sub>g</sub>分布”)小于等于 35℃、且玻璃态化温度大于等于 110℃的环状烯烃类开环共聚合物,即使在 T<sub>g</sub> 附近的温度条件下进行延伸也不发生白污等问题,可适用于薄膜或薄片以及相位延迟板的用途,进而完成了本发明。

[0010] 专利文献 1:特开平 1-132625 号公报

[0011] 专利文献 2:特开平 1-132626 号公报

[0012] 专利文献 3:特开昭 63-218726 号公报

[0013] 专利文献 4:特开平 2-133413 号公报

[0014] 专利文献 5:特开昭 61-120816 号公报

[0015] 专利文献 6:特开昭 61-115912 号公报

[0016] 专利文献 7:特开平 4-245202 号公报

[0017] 专利文献 8:特开平 4-36120 号公报

[0018] 专利文献 9:特开平 5-2108 号公报

[0019] 专利文献 10:特开平 5-64865 号公报

[0020] 专利文献 11:特开平 5-212828 号公报

[0021] 专利文献 12:特开平 6-51117 号公报

[0022] 专利文献 13:特开平 7-77608 号公报

[0023] 专利文献 14:特开平 5-61026 号公报

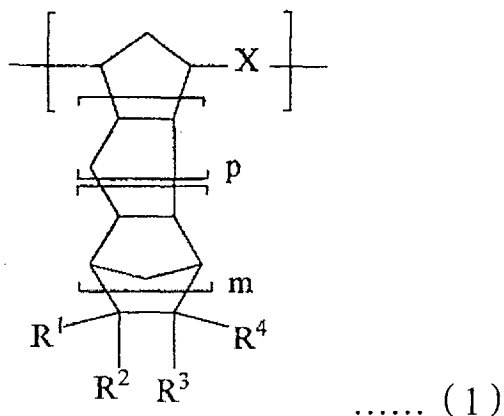
## 发明内容

[0024] 本发明旨在提供,一种能够对应相位延迟板的高度特性要求、在玻璃态化温度(T<sub>g</sub>)附近的温度条件下进行延伸时也无生成白污等问题,适用于相位差均匀性且光轴无振动的薄膜或薄片的用途,而且能够简单地制取具有所希望的相位差的相位延迟板的环状烯烃类开环共聚合物。本发明还旨在提供,一种含有上述环状烯烃类开环共聚合物的薄膜或薄片、由该薄膜或薄片构成的相位延迟板以及该相位延迟板的制造方法。

[0025] 本发明的环状烯烃类开环共聚合物的特征为,具有下记通式(1)所示的构造单位,DSC 的微分差示扫描测热曲线呈单一峰值,并且该峰值的上升温度幅度小于等于 35℃、且玻璃态化温度(T<sub>g</sub>)大于等于 110℃。

[0026] [化学式 1]

[0027]



[0028] (式(1)中,  $m$  为 0、1 或 2,  $p$  为 0 或 1,  $X$  为独立用式  $-\text{CH}=\text{CH}-$  表示的基或用式  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  所表示的基,  $R^1 \sim R^4$  各个独立地表示: 氢原子; 卤原子; 选自自由选自甲基、乙基和丙基的烷基, 选自环戊基和环己基的环烷基, 以及选自乙烯基、烯丙基和丙烯基的烯烃基组成的组中的碳数为 1 ~ 30 的烃基; 极性基,  $R^1$  和  $R^2$ , 或  $R^3$  和  $R^4$  可相互结合形成单环或多环的、碳环或杂环。)

[0029] 此类本发明的环状烯炔类开环共聚合物优选具有 2 种以上的上述通式 (1) 所表示的构造单位, 更优选不含有上述通式 (1) 所表示的构造单位以外的构造单位。

[0030] 并且, 本发明的环状烯炔类开环共聚合物最优选为由 8- 甲基 -8- 甲氧羰基四环 [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3- 十二碳烯和三环 [4. 3. 0. 1<sup>2,5</sup>] 壬 -3, 7- 二烯炔构成的共聚合物。

[0031] 本发明的薄膜或薄片的特征为, 含有上述本发明的环状烯炔类开环共聚合物。

[0032] 本发明的相位延迟板的特征为, 将上述本发明的薄膜或薄片延伸取向而形成。

[0033] 本发明的相位延迟板的制造方法的特征为, 上述本发明的薄膜或薄片是, 在该薄膜或薄片所含的环状烯炔类共聚合物的  $T_g \sim (T_g+10)^\circ\text{C}$  的温度条件下延伸取向而形成。

[0034] 根据本发明, 可提供具有良好的耐热特性及光学特性、适合形成薄膜或薄片, 并且, 在  $T_g$  附近的较低温度下也无生成白污等不良状况, 并能延伸的环状烯炔类共聚合物。另外, 根据本发明, 也可提供含此类环状烯炔类共聚合物的、具有良好的耐热特性及光学特性的、适合在较低温度下延伸的薄膜或薄片。再者根据本发明, 可提供具有良好的耐热特性及光学特性、均匀的相位差和无光轴振动的相位延迟板及其制造方法。

## 附图说明

[0035] 图 1 为实施例 1 所得的共聚合物 (1) 的 DSC 测定图。

[0036] 图 2 为实施例 2 所得的共聚合物 (2) 的 DSC 测定图。

[0037] 图 3 为对比例 1 所得的共聚合物 (3) 的 DSC 测定图。

[0038] 图 4 为对比例 2 所得的共聚合物 (4) 的 DSC 测定图。

## 具体实施方式

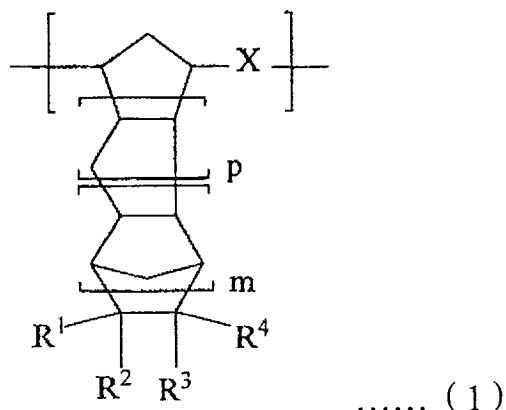
[0039] 下面, 将对本发明进行具体的说明。

[0040] < 环状烯炔类共聚合物 >

[0041] 本发明的环状烯炔类共聚合物具有下记通式 (1) 所表示的构造单位。

[0042] [ 化学式 2 ]

[0043]

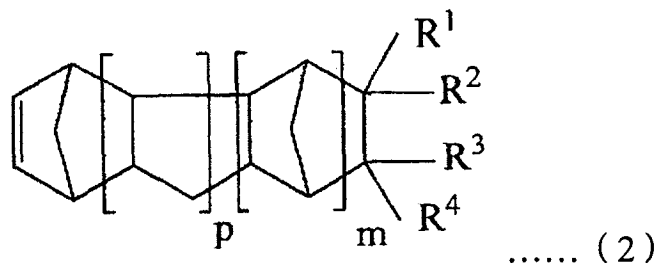


[0044] (式(1)中,  $m$  为 0、1 或 2,  $p$  为 0 或 1,  $X$  为独立用式  $-\text{CH}=\text{CH}-$  表示的基或用式  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  所表示的基,  $R^1 \sim R^4$  各个独立地表示: 氢原子; 卤原子; 选自自由选自甲基、乙基和丙基的烷基, 选自环戊基和环己基的环烷基, 以及选自乙烯基、烯丙基和丙烯基的烯烃基组成的组中的碳数为 1 ~ 30 的烃基; 或极性基,  $R^1$  和  $R^2$ , 及  $R^3$  和  $R^4$  可相互结合形成单环或多环的、碳环或杂环。)

[0045] 上述通式(1)所表示的构造单位可通过开环共聚合, 而从下记通式(2)所示的环状烯烃类单体(以下称为“特定单体(1)”)诱导获取。

[0046] [化学式 3]

[0047]

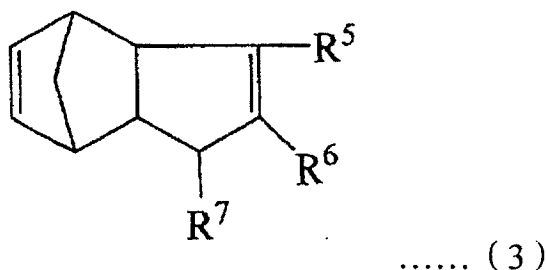


[0048] (式(2)中,  $m$ 、 $p$  及  $R^1 \sim R^4$  与通式(1)中的定义相同)

[0049] 另, 上述通式(1)所表示的构造单位还可以通过将下记通式(3)所示的双环戊二烯(DCP)类单体开环共聚合, 其后通过对五元环添加氢而获取。

[0050] [化学式 4]

[0051]



[0052] (式(3)中,  $R^5 \sim R^7$  各个独立地表示: 氢原子; 卤原子; 选自自由选自甲基、乙基和丙基的烷基, 选自环戊基和环己基的环烷基, 以及选自乙烯基、烯丙基和丙烯基的烯烃基组成的组中的碳数为 1 ~ 30 的烃基; 或极性基。)

[0053] 如上所述, 通式(1) ~ (3)中,  $R^1 \sim R^7$  各个独立地表示: 氢原子; 卤原子; 选自自由

选自甲基、乙基和丙基的烷基,选自环戊基和环己基的环烷基,以及选自乙烯基、烯丙基和丙烯基的烯烃基组成的组中的碳数为 1 ~ 30 的烃基;或极性基。下面将对这些原子及基进行说明。

[0054] 卤原子有氟原子、氯原子以及溴原子等。

[0055] 碳数为 1 ~ 30 的烃基例如有甲基、乙基、丙基等的烷基;环戊基、环己基等的环烷基;乙烯基、烯丙基、丙烯基等的烯烃基。

[0056] 另,上述的取代或非取代的烃基可直接以环结构结合,也可以通过连接基(linkage)结合。连接基例如有碳数为 1 ~ 10 的 2 价烃基(如用  $-(\text{CH}_2)_m-$ (式中,  $m$  为 1 ~ 10 的整数)所表示的亚烃基);含氧、氮、硫磺或硅的连接基(如,羰基  $(-\text{CO}-)$ 、氧化羰基  $(-\text{O}(\text{CO})-)$ 、磺酸基  $(-\text{SO}_2-)$ 、醚键  $(-\text{O}-)$ 、硫醚键  $(-\text{S}-)$ 、亚氨基  $(-\text{NH}-)$ 、酰胺键  $(-\text{NHCO}-, -\text{CONH}-)$ 、硅氧烷键  $(-\text{OSi}(\text{R}_2)-)$ (式中,  $\text{R}$  为甲基、乙基等的烷基))等。也可以是含多个这些基的连接基。

[0057] 极性基例如有羟基、碳数为 1 ~ 10 的烷氧基、氧化羰基、烷氧羰基、芳氧羰基、氰基、酰胺、亚胺、三有机硅烷氧基(triorganosiloxy)、三有机硅烷基(triorganosilyl)、氨基、酰基、烷氧基甲硅烷基、磺酰基以及羧基等。更具体是,上述烷氧基例如有甲氧基、乙氧基等;氧化羰基例如有乙酰氧基、丙酰氧基等的烷基氧化羰基以及氧化苯酰基等的芳基氧化羰基等;烷氧基羰基例如有甲氧基羰基、乙氧基羰基等;芳氧基羰基例如有苯氧基羰基、萘氧基羰基、苄氧基羰基、联苯氧基羰基等;三有机硅烷氧基例如有三甲基甲硅烷氧基、三乙基甲硅烷氧基、三乙基甲硅烷氧基等;三有机硅烷基例如有三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基等;氨基例如有第一级的氨基;烷氧基甲硅烷基例如有三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基等。

[0058] 本发明中所使用的特定单体(1)具体例,例如有,

[0059] 二环[2.2.1]庚-2-烯、

[0060] 5-甲基-二环[2.2.1]庚-2-烯、

[0061] 5,5-二甲基-二环[2.2.1]庚-2-烯、

[0062] 5,6-二甲基-二环[2.2.1]庚-2-烯、

[0063] 5-乙基-二环[2.2.1]庚-2-烯、

[0064] 5-环己基二环[2.2.1]庚-2-烯、

[0065] 5-苯基-二环[2.2.1]庚-2-烯、

[0066] 5-(2-萘基)-二环[2.2.1]庚-2-烯、

[0067] 5-乙烯基-二环[2.2.1]庚-2-烯、

[0068] 5-甲氧羰基-二环[2.2.1]庚-2-烯、

[0069] 5-苯氧羰基-二环[2.2.1]庚-2-烯、

[0070] 5-甲氧羰基乙基-二环[2.2.1]庚-2-烯、

[0071] 5-甲基-5-甲氧羰基-二环[2.2.1]庚-2-烯、

[0072] 5-甲基-5-苯氧羰基-二环[2.2.1]庚-2-烯、

[0073] 5-氰基-二环[2.2.1]庚-2-烯、

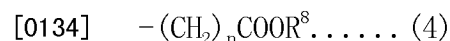
[0074] 5-氟代-二环[2.2.1]庚-2-烯、

[0075] 5,5-二氟-二环[2.2.1]庚-2-烯、

- [0076] 5,6-二氟-二环 [2.2.1] 庚-2-烯、  
[0077] 5-氯代-二环 [2.2.1] 庚-2-烯、  
[0078] 5,5-二氯-二环 [2.2.1] 庚-2-烯、  
[0079] 5,6-二氯-二环 [2.2.1] 庚-2-烯、  
[0080] 三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0081] 7-甲基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0082] 8-甲基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0083] 7-乙基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0084] 7-异丙基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0085] 7-环己基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0086] 7-苯基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0087] 7,7-二甲基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0088] 7,8-二甲基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0089] 7-甲基-8-乙基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0090] 7-甲氧羰基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0091] 8-甲氧羰基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0092] 7-苯氧基羰基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0093] 7-甲基-7-甲氧羰基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0094] 8-甲基-8-甲氧羰基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0095] 7-氟代-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0096] 8-氟代-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0097] 7-氯代-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0098] 8-氯代-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0099] 7,7-二氟-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0100] 7,8-二氟-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0101] 7,8-二氯-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3-烯、  
[0102] 四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
[0103] 8-甲基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
[0104] 8-乙基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
[0105] 8-苯基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
[0106] 8-甲氧羰基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
[0107] 8-乙氧羰基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
[0108] 8-n-丙氧羰基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
[0109] 8-异丙氧羰基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
[0110] 8-n-丁氧羰基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
[0111] 8-苯氧基羰基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
[0112] 8-甲基-8-甲氧羰基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
[0113] 8-甲基-8-乙氧羰基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
[0114] 8-甲基-8-n-丙氧羰基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、

- [0115] 8-甲基-8-异丙氧羰基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
 [0116] 8-甲基-8-n-丁氧羰基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
 [0117] 8-甲基-8-苯氧基羰基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
 [0118] 8-甲基-8-苯基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
 [0119] 8-氟代-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
 [0120] 8,8-二氟-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
 [0121] 8,9-二氟-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
 [0122] 8-氯代-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
 [0123] 8,8-二氯-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
 [0124] 8,9-二氯-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
 [0125] 8-氟代甲基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
 [0126] 8-二氟代甲基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
 [0127] 8-三氟代甲基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
 [0128] 8,8-双(三氟代甲基)-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯  
 [0129] 8,9-双(三氟代甲基)-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯  
 [0130] 8-甲基-8-三氟代甲基-四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二-3-烯、  
 [0131] 戊环 [7.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-十五碳烯等,  
 [0132] 但本发明并不局限于这些示例。

[0133] 从所得的开环共聚合物的耐热性与耐湿(水)性的平衡考虑,在这些特定单体(1)中,优选使用上述通式(2)中的R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>的至少1个为下述通式(4)所表示的特定极性基的特定单体(1)。



[0135] (通式(4)中,n通常为0或1~5的整数,R<sup>8</sup>为碳数1~15的烃基。)

[0136] 上述通式(4)中,n的值越小,或R<sup>8</sup>的碳数越小,所得共聚物的玻璃态化温度就越高,耐热性也越高,所以优选。即,n通常为0或1~5的整数,优选0或1,另外,R<sup>8</sup>通常为碳数1~15的烃基,优选为碳数1~3的烷基。

[0137] 而且,上述通式(2)中优选,由上述通式(4)所表示的极性基所结合的碳原子上另有烷基结合时,则对达到所得的开环共聚合物的耐热性与耐湿(水)性的平衡有利。该烷基的碳数优选为1~5,更优选为1~2,最优选为1。

[0138] 本发明所使用的上述通式(3)所表示的DCP类单体,具体例如有,

- [0139] 三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3,7-二烯 (DCP)、  
 [0140] 7-甲基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3,7-二烯、  
 [0141] 8-甲基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3,7-二烯、  
 [0142] 9-甲基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3,7-二烯、  
 [0143] 7,8-二甲基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3,7-二烯、  
 [0144] 7-乙基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3,7-二烯、  
 [0145] 7-环己基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3,7-二烯、  
 [0146] 7-苯基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3,7-二烯、  
 [0147] 7-(4-联苯基)-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3,7-二烯、

- [0148] 7-甲氧羰基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3,7-二烯、  
 [0149] 7-苯氧羰基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3,7-二烯、  
 [0150] 7-甲基-7-甲氧羰基-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3,7-二烯、  
 [0151] 7-氟代-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3,7-二烯、  
 [0152] 7,8-二氟-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3,7-二烯、  
 [0153] 7-氯代-三环 [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] 癸-3,7-二烯等,  
 [0154] 但并不局限于这些示例。

[0155] 本发明的环状烯烃类开环共聚合物为, DSC 的微分差示扫描测热曲线呈单一峰值, 并且该峰值的上升温度幅度的 T<sub>g</sub> 分布具有 35°C 以下的较狭分布, 而且玻璃态化温度 (T<sub>g</sub>) 为 110°C 以上, 具有良好的耐热性。本发明中所使用的 DSC 的微分差示扫描测热曲线是在升温速度 20°C / 分, 氮环境下进行测定而获得。另外, 峰值的上升温度幅度是从基线到峰值上升变弯曲的点之间的幅度。环状烯烃类开环共聚合物的 T<sub>g</sub> 是在微分差示扫描测热曲线上, 将该曲线的最大峰值温度 (A 点) 以及比最大峰值温度 -20°C 的温度 (B 点) 标出, 求得以 B 点为起点的基线上接线与 A 点为起点的接线之间的交叉点。

[0156] 本发明将对从上述特定单体 (1), 以及通式 (3) 所示的 DCP 类单体中选的 2 种以上单体进行开环共聚合, 但为获取 T<sub>g</sub> 分布为 35°C 以下的本发明的环状烯烃类开环共聚合物, 而有必要留意所使用的各单体的反应性, 适当选择聚合条件。

[0157] 即, 为了实现作为目标的较狭的 T<sub>g</sub> 分布幅度, 聚合系中的单体组成比需要聚合初期和后期无大幅度的变化, 如, 使用 M<sub>1</sub> 和 M<sub>2</sub> 的 2 种单体时, 将通过下式 (A) 所示的 Lewis-Mayo 式而得的 d[M<sub>1</sub>]/d[M<sub>2</sub>] 的变化幅度, 控制在聚合反应中为 0.7 以内, 优选为 0.6 以内。

[0158] [数学式 1]

$$[0159] \quad \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \dots\dots \text{式 (A)}$$

[0160] (上式 (A) 中, [M<sub>1</sub>] 表示为反应容器内单体 M<sub>1</sub> 的浓度、[M<sub>2</sub>] 表示为反应容器内单体 M<sub>2</sub> 的浓度。r<sub>1</sub> 及 r<sub>2</sub> 分别表示为单体 M<sub>1</sub> 及 M<sub>2</sub> 的共聚合反应系数。)

[0161] 具体为, 例如使用分批式反应槽时, 单体浓度随时间而变化, 因此为了将 d[M<sub>1</sub>]/d[M<sub>2</sub>] 的变化幅度控制在一定值内, 而根据式 (A) 中的 r<sub>1</sub> 及 r<sub>2</sub> 的值, 设定单体的混合比。如, 使用 r<sub>1</sub> = 1.7、r<sub>2</sub> = 0.9 的 2 种单体 (M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>), 在单体混合比 M<sub>1</sub>/M<sub>2</sub> = 37/63 (摩尔比) 时开始聚合, 则变成 d[M<sub>1</sub>]/d[M<sub>2</sub>] = 0.789 (聚合初期: 转化率 = 1%)、0.336 (聚合后期: 转化率 = 95%), 结果是在上述条件范围内其变化幅度为 0.453, 能够实现较狭的 T<sub>g</sub> 分布。对此, 将单体混合比设成 M<sub>1</sub>/M<sub>2</sub> = 63.7/36.3 (摩尔比) 时, 则变成 d[M<sub>1</sub>]/d[M<sub>2</sub>] = 2.636 (聚合初期: 转化率 = 1%)、0.866 (聚合后期: 转化率 = 95%), 其变化幅度为 1.771。变化幅度优选为小于等于 1.1, 特优选为小于等于 0.84。为了使变化幅度在 1.1 以下, 在聚合中 (转化率 70% 以下) 需要停止聚合。

[0162] 为了将 d[M<sub>1</sub>]/d[M<sub>2</sub>] 的变化幅度控制在一定范围内, 而获取窄小的 T<sub>g</sub> 分布的环状烯烃类开环共聚合物, 可应用选择 r<sub>1</sub>/r<sub>2</sub> 的比呈窄小范围的单体, 在早期阶段停止聚合, 或向聚合系中分批或连续地添加 r 值大的单体等方法。

[0163] 在此所述的单体反应性例如可根据《高分子合成化学》(东京电气大学出版社),

山下雄也主编, P65, 或《高分子化学》(培风馆), 土田英俊著, P214 等记载的 Fineman-Ross 法测定。

[0164] 含有特定单体 (1) 及 / 或 DCP 类单体的单体组合物的开环聚合反应, 在注意上述主·副单体反应性的同时, 可用已知的方法实施。另外, 对含特定单体 (1) 及 / 或 DCP 类单体的单体组合物仅进行开环聚合, 则其分子内具有烯烃类不饱和键, 并有耐热着色等问题, 所以优选为对获取的烯烃类不饱和键进行加氢, 该加氢反应可使用已知的方法。

[0165] 例如, 使用特开昭 63-218726 号公报, 特开平 1-132626 号公报, 特开平 1-240517 号公报, 特开平 2-10221 号公报等所记载的催化剂、溶剂及温度条件等, 可实施开环聚合反应及加氢反应。

[0166] 烯烃类不饱和键的加氢率通常为 80 摩尔%以上、优选为大于等于 90 摩尔%、更优选为大于等于 95% 摩尔。另, 如上所述, 本发明的加氢反应是针对分子内的烯烃类不饱和键而进行, 当本发明的环状烯烃类开环共聚合物具有芳香族基时, 该芳香族基也对折射率等光学特性或耐热性起到有利作用, 所以并不是必须加氢。

[0167] 在本发明中, 环状烯烃类开环共聚合物必须含有上述通式 (1) 所表示的构造单位, 且在不影响本发明效果的范围内, 可含有其他构造单位。此类构造单位例如可通过将环丁烯、环戊烯、环庚烯、环辛烯等环烯烃类单体, 与上述特定单体 (1) 及 / 或 DCP 类单体进行开环共聚合而形成。另外, 在聚丁二烯、聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、乙烯-非共轭二烯共聚物、聚降冰片烯等主链具有烯烃类不饱和键的不饱和碳氢类聚合物等存在下, 对上述特定单体 (1) 及 / 或 DCP 类单体进行开环共聚合而形成。具有此类构造单位时, 本发明的共聚合物具有改善耐冲击性的倾向。

[0168] 本发明的环状烯烃类开环共聚物的分子量为, 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定的聚苯乙烯换算数的平均分子量 ( $M_n$ ) 通常是 8000 ~ 1,000,000、优选为 10,000 ~ 500,000、更优选为 20,000 ~ 100,000。另, 聚苯乙烯换算的重量平均分子量 ( $M_w$ ) 通常是 10,000 ~ 3,000,000、优选为 20,000 ~ 1,000,000、更优选为 30,000 ~ 500,000 的范围。

[0169] 当分子量过小时, 所得薄膜有可能强度变低。另一方面, 当分子量过大时, 溶液粘度过高而导致本发明共聚物的生产性和加工性降低。

[0170] 另, 本发明的共聚物的分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 通常为 1.5 ~ 10, 优选为 2 ~ 8, 更优选为 2.2 ~ 5。

[0171] 本发明的环状烯烃类开环共聚合物, 在 23°C 的饱和吸水率通常为 0.01 ~ 1 重量%, 优选为 0.05 ~ 0.7 重量%, 更优选为 0.1 ~ 0.5 重量%。本发明的共聚物的饱和吸水率在上述范围内时, 即使在高温多湿的条件下, 所得薄膜的各种光学特性、透明性、相位差及相位差均匀性, 或尺寸精度, 也可以维持稳定, 同时, 与其他材料也具有良好的粘贴性·粘合性, 因此, 使用时不发生剥离等, 而且, 与抗氧化剂等添加剂的相溶性也良好, 所以选择添加剂种类及添加量的自由度也大。

[0172] 该饱和吸水率未达 0.01 重量%时, 所得薄膜与其他材料的粘贴性、接合性变低, 使用时易发生剥离等, 另外抗氧化剂等添加剂的添加量也受到限制。另一方面, 该饱和吸水率超过 1 重量%时, 由于吸水容易发生光学特性的变化和尺寸变化。

[0173] 在此, 饱和吸水率是通过依据 ASTM D570, 在 23°C 的水中浸泡 1 周后测定增加的重量而求得的值。

[0174] 本发明的环状烯烃类开环共聚物的玻璃态化温度 ( $T_g$ ), 通常为  $110 \sim 250^\circ\text{C}$ , 优选为  $115 \sim 220^\circ\text{C}$ , 更优选为  $120 \sim 200^\circ\text{C}$ 。  $T_g$  不满  $110^\circ\text{C}$  时, 因热变形温度变低, 所以可能会导致耐热性发生问题。 另外, 所得薄膜发生因温度而引起的光学特性变化增大的问题。 另一方面,  $T_g$  超过  $250^\circ\text{C}$  时, 在延伸加工中因加工温度过高, 而导致本发明的共聚合物热老化。

[0175] 本发明的环状烯烃类开环共聚物在不影响本发明效果的范围内, 可添加改善耐热老化性和耐光性的已知抗氧化剂和紫外线吸收剂。 例如, 从下述苯酚类化合物、硫醇类化合物、硫化物类化合物、二硫化物类化合物、磷类化合物组成的群中所选的至少一个化合物, 相对本发明共聚合物 100 重量份添加 0.01 ~ 10 重量份的该化合物, 从而能够提高耐热老化性。

[0176] < 苯酚类化合物 >

[0177] 苯酚类化合物有 3-甘醇-双 [3-(3-*t*-丁基-5-甲基-4-羟苯基) 丙酸酯]、1,6-己二醇-双 [3-(3,5-二-*t*-丁基-4-羟苯基) 丙酸酯]、2,4-双-(*n*-辛基硫代)-6-(4-羟基-3,5-二-*t*-丁基-4-羟苯基)-3,5-三嗪、季戊四醇-四 [3-(3,5-二-*t*-丁基-4-羟苯基) 丙酸酯]、2,2-硫代-二亚乙基双 [3-(3,5-二-*t*-丁基-4-羟苯基) 丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二-*t*-丁基-4-羟苯基) 丙酸酯、*N,N*-环己双 (3,5-二-*t*-丁基-4-羟基-苯丙酰胺)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三 (3,5-二-*t*-丁基-4-羟苯基) 苯、三-(3,5-二-*t*-丁基-4-羟苯基)-异氰尿酸酯、3,9-双 [2-[3-(3-*t*-丁基-4-羟基-5-甲基) 丙酰氧-1,1-二甲乙基]-2,4,8,10-四草酸螺 [5.5] 十一烷等。 优选为十八烷基-3-(3,5-二-*t*-丁基-4-羟苯基) 丙酸盐, 1,3,5-三甲基-2,4,6-三 (3,5-二-*t*-丁基-4-羟苯基) 苯, 季戊四醇-四 [3-(3,5-二-*t*-丁基-4-羟苯基) 丙酸盐] 等, 特优选为十八烷基-3-(3,5-二-*t*-丁基-4-羟苯基) 丙酸盐等。

[0178] < 硫醇类化合物 >

[0179] 硫醇类化合物有 *t*-十二烷基硫醇、己基硫醇等的烷基硫醇, 2-巯基苯并咪唑、2-巯基-6-甲基苯并咪唑、1-甲基-2-(甲硫基) 苯并咪唑、2-巯基-1-甲基苯并咪唑、2-巯基-4-甲基苯并咪唑、2-巯基-5-甲基苯并咪唑、2-巯基-5,6-二甲基苯并咪唑、2-(甲硫基) 苯并咪唑、1-甲基-2-(甲硫基) 苯并咪唑、2-巯基-1,3-二甲基苯并咪唑、巯基乙酸等。

[0180] < 硫化物类化合物 >

[0181] 硫化物类化合物有 2,2-硫代-二亚乙基双 [3-(3,5-二-*t*-丁基-4-羟苯基) 丙酸盐]、2,2-硫代双 (4-甲基-6-*t*-丁基苯酚)、2,4-双 (*n*-辛基硫代甲基)-6-甲基苯酚、二月桂酰 3,3'-硫代二丙酸酯, 二肉豆蔻基 3,3'-硫代二丙酸酯, 二硬脂酰 3,3'-硫代二丙酸酯, 五赤癬醇基四 (3-月桂基硫代丙酸酯), 双十三烷基 3,3'-硫代二丙酸酯等。

[0182] < 二硫化物类化合物 >

[0183] 二硫化物类化合物有双 (4-氯苯) 二硫化物, 双 (2-氯苯) 二硫化物, 双 (2,5-二氯苯) 二硫化物, 双 (2,4,6-三氯苯) 二硫化物, 双 (2-硝基苯) 二硫化物, 乙基 2,2'-双硫代二安息香酸, 双 (4-乙酰苯) 二硫化物, 双 (4-氨基甲酰苯) 二硫化物, 1,1'-二萘基二硫化物, 2,2'-二萘基二硫化物, 1,2'-二萘基二硫化物, 2,2'-二 (1-氯化二萘基) 二硫化物, 1,1'-二 (2-氯化二萘基) 二硫化物, 2,2'-二 (1-氰萘基) 二硫化物, 2,2'-二

(1-乙酰萘基)二硫化物,二月桂酰 3,3'-硫代二丙酸酯等。

[0184] < 磷类化合物 >

[0185] 磷类化合物有三(4-甲氧基-3,5-联二苯)亚磷酸酯、三(壬基苯)亚磷酸酯、三(2,4-二-t-丁基苯)亚磷酸酯、双(2,6-二-t-丁基-4-甲基苯)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二-t-丁基苯)季戊四醇二亚磷酸酯等。

[0186] 另,将 2,4-二羟基苯甲酮,2-羟基-4-甲氧基苯甲酮等的苯甲酮类化合物,N-(苄氧基氧化羰基)苯并三唑等的苯并三唑类化合物,或 2-乙基草酰替苯胺,2-乙基-2'-乙氧基草酰替苯胺等的草酰替苯胺类化合物,相对本发明的共聚合物 100 重量份,添加 0.01 ~ 3 重量份,优选添加 0.05 ~ 2 重量份,进而可提高耐光性。

[0187] 本发明的环状烯烃类开环共聚合物,可通过已知的溶液浇铸法(溶剂浇铸法)或熔融成形法等形成薄膜状,能获取本发明的薄膜或薄片(以下,包括薄片统称为薄膜)。

[0188] 溶剂浇铸法优选的方法例如有,通过将本发明的共聚合物树脂溶解或分散于溶剂,调制适当浓度的、含本发明共聚合物而得的薄膜形成液,通过将该薄膜形成液注入或涂布到适当的载体上而流延,进而在载体上形成薄膜形成液的液相,对该液层进行干燥等去除溶剂的处理,将所得的膜从载体上剥离的方法。

[0189] 在溶剂浇铸法中调制薄膜形成液时,本发明的共聚合物浓度通常为 0.1 ~ 70 重量%,优选为 1 ~ 50 重量%,更优选为 10 ~ 35 重量%。该浓度过小时,除了不易获取具有所要厚度的薄膜之外,通过干燥去除溶剂时,随着该溶剂的蒸发容易发生发泡等,且不易获取具有良好的表面平滑性的薄膜。另一方面,该浓度过大时,薄膜形成液的粘度过高,进而不易获取厚度和表面状态均匀的薄膜。

[0190] 另外,薄膜形成液的粘度在常温下,通常为 1 ~ 1,000,000 (mPa·s),优选为 10 ~ 100,000 (mPa·s),更优选为 100 ~ 80,000 (mPa·s),最优选为 1000 ~ 60,000 (mPa·s)。

[0191] 可用于调制薄膜形成液的溶剂有,苯、甲苯、二甲苯等的芳香族类溶剂、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、1-甲氧基-2-丙醇等溶纤剂类溶剂、双丙酮醇、丙酮、环己酮、甲基乙基酮、4-甲基-2-戊酮、环己酮、乙基环己酮、1,2-二甲基环己酮等的酮类溶剂,乳酸甲酯、乳酸乙酯等的酯类化合物,2,2,3,3-四氟代-1-丙醇、二氯甲烷、氯仿等的含卤溶剂,四氢呋喃、二氧杂环乙烷等的醚类溶剂,1-戊醇等的醇类溶剂。

[0192] 另外,除了上述溶剂以外,通过使用 SP 值(溶解度参数)通常为 10 ~ 30 (MPa<sup>1/2</sup>),优选为 10 ~ 25 (MPa<sup>1/2</sup>),更优选为 15 ~ 25 (MPa<sup>1/2</sup>),特优选为 15 ~ 20 (MPa<sup>1/2</sup>) 范围内的溶剂,能够获取表面状态均匀及光学特性良好的薄膜。

[0193] 上述溶剂可单独使用,也可以 2 种以上组合使用。组合使用 2 种以上的溶剂时,所得混合溶剂的 SP 值优选在上述的范围内。在此混合溶剂的 SP 值的值,可从各溶剂的 SP 值和其重量之比求得。例如,由 2 种溶剂所得的混合溶剂中,各溶剂的重量分率设为 W1 及 W2,SP 值设为 SP1 和 SP2 时,混合溶剂的 SP 值可通过公式:SP 值 = W1 · SP1 + W2 · SP2 算出。

[0194] 本发明的共聚合物溶解或分散于溶剂时的温度可以是常温,也可以是高温,通过充分的搅拌,可获取本发明的共聚合物被均匀地溶解或分散后的薄膜形成液。

[0195] 另外,可根据需要向薄膜形成液中适当添加染料、颜料等着色剂,进而能获取被着色的薄膜。

[0196] 而且以提高所得薄膜的表面平滑性为目的,可向薄膜形成液中添加流平剂。该流

平剂可以是一般被使用的各种流平剂,其具体例为,氟类非离子型表面活性剂、特殊丙烯酸树脂类流平剂、硅类流平剂等。

[0197] 为形成薄膜形成液的液层而使用的载体,可使用由金属鼓、钢带、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 或聚乙烯石脑酯 (PEN) 等构成的聚酯薄膜、聚四氟乙烯制的带等。

[0198] 涂薄膜形成液的方法有使用冲模和涂层的方法,也能利用喷射法、抹涂法、粘辊法、旋涂法、浸渍法等。

[0199] 另,通过反复涂薄膜形成液,而能够控制所得薄膜的厚度和表面平滑性。

[0200] 另,作为载体使用聚酯薄膜时,可使用被表面处理了的薄膜。在此,表面处理方法有通常使用的亲水化处理,如通过涂层或者层压丙烯酸类树脂或含有磺酸盐基的树脂,而形成由这些树脂构成的层的方法,或者,通过电晕放电处理而提高薄膜表面亲水性的方法等。

[0201] 另外作为载体,例如通过使用对金属鼓、钢带、聚酯薄膜等的表面进行喷沙褪光处理或模压加工而形成凹凸的物,使获取的薄膜表面上复制载体表面的凸凹,进而能够制造具有光扩散性能的薄膜。当然也可以直接对薄膜实施喷沙褪光处理,进而对该薄膜赋予光扩散性能。

[0202] 在溶剂浇铸法中,对为了除去液层中溶剂的具体方法无特别限定,可利用通常使用的干燥处理方法,如利用多个辊通过干燥炉的方法,但若在干燥工序中随溶剂的蒸发发生气泡,则导致所得薄膜的特性明显下降,所以为了避免该问题,优选将干燥工序分为 2 个以上的多个工序,控制各工序的温度或风量。

[0203] 在此获取的薄膜中的残留溶剂量,通常为 10 重量%以下、优选为小于等于 5 重量%、更优选为小于等于 1 重量%、最优选为小于等于 0.5 重量%。在此,薄膜中的残留溶剂量超过 10 重量%时,则在实际使用该薄膜时,随着时间其尺寸变化变大故不推荐。而且,因残留溶剂而玻璃态化温度变低,耐热性也变低,所以也不宜推荐。

[0204] 另外,为了顺利进行后述延伸工序,需要将薄膜中的残留溶剂量适当地调节在上述范围内。具体为,为了通过延伸取向处理,在薄膜上发现稳定均匀的相位差,将薄膜中的残留溶剂量通常控制在 10~0.1 重量%、优选为 5~0.1 重量%、更优选为 1~0.1 重量%。通过在薄膜中残留微量的溶剂,而使延伸取向处理变得容易,或者容易地控制相位差。

[0205] 本发明的薄膜厚度通常是 0.1~3,000  $\mu\text{m}$ , 优选是 0.1~1,000  $\mu\text{m}$ , 更优选是 1~500  $\mu\text{m}$ , 最优选是 5~300  $\mu\text{m}$ 。当该厚度过小时,不易在实际中使用该薄膜。另一方面,该厚度过大时,不易将其卷成筒状。

[0206] 本发明的薄膜厚度分布通常是平均值的  $\pm 20\%$  以内,优选为  $\pm 10\%$  以内,更优选为  $\pm 5\%$  以内,最优选为  $\pm 1\%$  以内。另外,每 1cm 当中的厚度变动率通常是 10% 以下,优选为小于等于 5%,更优选为小于等于 1%,最优选为小于等于 0.5%。通过将薄膜的厚度分布在上述的范围内,而在对该薄膜进行延伸取向处理时,能够防止相位差不均匀的发生。

[0207] 本发明的薄膜通过实施延伸加工(延伸取向处理),而使形成薄膜的本发明的共聚合物分子链按一定的方向有规则地取向,能够形成具有对透射光赋予相位差性能的光学薄膜(相位差薄膜),由此获得本发明的相位延迟板。

[0208] 在此“有规则地取向”是指,将一般的高分子化合物(聚合物),通过熔融成形法或浇铸法等制成薄膜状时,也取决于在工艺中发生的薄膜的歪曲度大小,该高分子化合物的

分子链不按特定的方向排列而呈随机的状态,相比之下,高分子化合物的分子链则沿薄膜平面的单轴方向或双轴方向或厚度方向形成有规则的取向。高分子化合物的取向、其规则性的程度有各种各样,可根据延伸条件来控制。

[0209] 延伸加工方法具体有已知的单轴延伸法和双轴延伸法。即,利用扩幅法的横单轴延伸法、滚筒压缩延伸法、利用不同圆周的两组滚筒的纵单轴延伸法、或者组合横单轴和纵单轴的双轴延伸方法,利用膨胀法的延伸方法等。

[0210] 使用单轴延伸法时,延伸速度通常为  $1 \sim 5,000\%$  / 分,优选  $50 \sim 1,000\%$  / 分,更优选  $100 \sim 1,000\%$  / 分,最优选  $100 \sim 500\%$  / 分。

[0211] 作为双轴延伸法可利用向同时相交的 2 个方向进行延伸的方法,或进行单轴延伸后,再向与最初的延伸方向不同的方向进行延伸的方法。在这些方法中,2 个延伸轴的交叉角度是根据所需要的特性而决定,所以并无特别限制,但通常是  $120 \sim 60$  度的范围。另,延伸速度可以是各延伸方向相同,也可以不同,通常为  $1 \sim 5,000\%$  / 分,优选为  $50 \sim 1,000\%$  / 分,更优选为  $100 \sim 1,000\%$  / 分,最优选为  $100 \sim 500\%$  / 分。

[0212] 对延伸加工的加工温度无特别限定,但将使用的共聚合物的玻璃态化温度设为  $T_g$  时,通常为  $T_g - 5^\circ\text{C} \sim T_g + 20^\circ\text{C}$ ,优选为  $T_g \sim T_g + 10^\circ\text{C}$  的范围内。通过将处理温度设置在上述范围内,而可抑止发生高的相位差和相位差不均匀。另外,也容易控制折射率椭圆体,所以优选上述范围。

[0213] 其中,在涉及的范围内进行延伸加工,只要是使用本发明的环状烯烃类开环共聚物则所得相位延迟板不会出现生成白污等问题。这应是因为本发明的共聚合物的  $T_g$  分布小,进而在  $T_g$  附近的加热能够实质地变成可均匀可塑化的原因。反而,当  $T_g$  分布超出  $35^\circ\text{C}$  的环状烯烃类开环共聚物时,仅进行  $T_g$  附近的加热而无法变为均匀的可塑化,部分地存在未可塑状态的部分,所以在进行延伸加工时,不发生白污等。

[0214] 延伸倍率根据所需要的相位差等特性而决定,对其无特别限制。通常是  $1.01 \sim 10$  倍,优选是  $1.03 \sim 5$  倍,更优选是  $1.03 \sim 3$  倍。

[0215] 延伸的薄膜可直接在室温中冷却,但优选是在  $T_g - 100^\circ\text{C} \sim T_g$  程度的温度条件下,至少保持 10 秒以上,优选保持 30 秒  $\sim$  60 分钟,更优选保持 1 分钟  $\sim$  60 分钟,进行热定形后,冷却至室温。因此,能够获取透射光的相位差随时间变化少的、具有稳定的相位差特性的相位延迟板。

[0216] 如上述所得的相位延迟板通过延伸分子取向,进而对透射光赋予相位差。但该相位差通过调整延伸倍率或延伸前的薄膜厚度等,而可进行控制。

[0217] 例如,关于延伸倍率,即使延伸前的厚度相同的薄膜,也具有延伸倍率越大的薄膜,其透射光的相位差的绝对值越大的倾向。所以通过变更延伸倍率,能获得对透射光赋予所希望的相位差的薄膜。另外,关于延伸前的薄膜厚度,即使延伸倍率相同,也具有延伸前的薄膜厚度越大,其对透射光赋予的相位差绝对值越大的倾向。所以通过改变延伸前的薄膜厚度而能够获取对透射光赋予所希望相位差的薄膜。

[0218] 如上述所得的相位延迟板中,赋予透射光的相位差的值取决于其用途,而不是根本意义上的决定,但是用于液晶显示元件或电致发光显示元件或激光光学类的波长板时,通常是  $1 \sim 10,000\text{nm}$ ,优选为  $10 \sim 2,000\text{nm}$ ,更优选为  $15 \sim 1,000\text{nm}$ 。

[0219] 另外,透过薄膜的光的相位差优选为,其均匀性高。具体是,光线波长  $550\text{nm}$  中的

相差通常是  $\pm 20\%$  以下,优选是  $\pm 10\%$  以下,更优选是  $\pm 5\%$  以下。当相位差的相差超出  $\pm 20\%$  的范围时,则使用液晶显示元件时,发生色斑等、显示器主体性能下降的问题,同样,光轴的相差通常是  $\pm 2.0$  度以下,优选是  $\pm 1.0$  度以下,更优选是  $\pm 0.5$  度以下。

[0220] 本发明的相位延迟板,可以单独或 2 枚以上层压使用,或者贴合于透明基板等使用。另外也可以在其它的薄膜、薄片、基板上层压使用。

[0221] 在薄膜等上层压使用时,可使用粘合剂或接合剂。所用粘合剂、接合剂优选使用具有优良透明性的剂,其具体例有,天然橡胶、合成橡胶、醋酸乙烯 / 氯乙烯共聚物、聚乙烯醚、丙烯酸类树脂、变性聚烯烃类树脂等的粘合剂,及在具有羟基、氨基等官能基的上述树脂等中,添加了含有异氰酸酯等化合物的硬化型粘合剂,聚氨酯类的干法复合用接合剂、合成橡胶类接合剂、环氧树脂类接合剂等。

[0222] 另外,在上述相位延迟板上,为了提高与其它薄膜、薄板、基板等的层压的操作性,可预先层压粘合剂层或接合剂层。层压粘合剂层或接合剂层时,可使用上述的粘合剂或接合剂。

[0223] 本发明的环状烯烃类开环共聚物具有良好的耐热性,可适用于所有的光学用途,也适合在薄膜或薄板上加工使用,即使在  $T_g$  附近进行延伸加工也无白污等的问题,并能够稳定地加工,所以在需要延伸加工时,如最适用于相位延迟板等的光学薄膜。本发明的薄膜或薄板特别是相位延迟板,能更具体地用于手机,数码情报终端机,传呼机,导航,车载液晶显示器,液晶监视器,调光板,OA 机器用显示器,AV 机器用显示器等的各种液晶显示元件或电致发光显示元件,或者触感控制板等。另,可当作 CD、CD-R、MD、MO、DVD 等光盘的刻录·播放装置所使用的波长板使用。

[0224] 实施例

[0225] 下面,根据实施例进一步具体说明本发明,但本发明并不局限于这些实施例。另,若无特别规定,重量基准为份或%。

[0226] 其中,各种物质特性按如下方法测定或判定。

[0227] 玻璃态化温度 ( $T_g$ )

[0228] 使用 Seiko Instruments Inc. 公司所制造的 DSC6200,升温速度为每分钟  $20^\circ\text{C}$ 、在氮气气流下进行了测定。 $T_g$  是作为,在微分差示扫描测热曲线上,将其最大峰值温度 (A 点) 以及比最大峰值温度  $-20^\circ\text{C}$  的温度 (B 点) 标出,求得以 B 点为起点的基线上接线与 A 点为起点的接线之间的交叉点。

[0229] 加氢率

[0230] 核磁共振分析仪 (NMR) 是使用 Bruker 公司制造的 AVANCE500,测定溶液为 d- 氯仿的条件下测定  $^1\text{H-NMR}$ 。从 5.1 ~ 5.8ppm 的次亚乙烯基、3.7ppm 的甲氧基、0.6 ~ 2.8ppm 的脂肪族质子的积分值,算出单体的组分后,再算出加氢率。

[0231] 重量平均分子量

[0232] 使用 Tosoh 株式会社制造的 HLC-8020 凝胶渗透色谱 (GPC),在四氢呋喃 (THF) 溶剂下,测定了聚苯乙烯换算的重量平均分子量 ( $M_w$ )、分子量分布 ( $M_w/M_n$ )。 $M_n$  表示数均分子量。

[0233] 残留溶剂量

[0234] 将样品溶解于甲苯,使用岛津制作所制造的 GC-14B 气相色谱分析仪,进行了测

定。

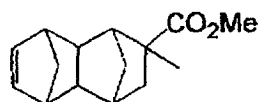
[0235] 相位差不均匀、光轴不均匀

[0236] 将纵 20cm、横 20cm、厚 130  $\mu\text{m}$  的薄膜,在延伸温度:共聚合物的  $T_g+5^\circ\text{C}$ 、使用自由端单轴延伸法,向纵方向以 300% / 分钟的条件,进行了 1.5 倍的延伸。从延伸后的薄膜中心部位切取纵 26cm、横 12cm 的 312 $\text{cm}^2$ ,在纵间隔 2cm、横间隔 2cm 下,使用王子计器株式会社制造的 OPTICAL BIREFRINGENCE ANALYZER KOBRA-21ADH,测定了相位差和光轴。

[0237] 实施例 1

[0238] [化学式 5]

[0239]



[0240] 所表示的 8-甲基-8-甲氧羰基四环 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-十二烯 (DNM) 70 份,二环戊二烯 (DCP) 20 份,分子量调节剂的 1-己烯 7 份以及甲苯 200 份,加入到置换了氮气的反应容器中,在 100 $^\circ\text{C}$  进行加热,再向其添加三乙基铝 0.005 份,甲醇变性  $\text{WCl}_6$  (无水甲醇:  $\text{PhPOCl}_2$ :  $\text{WCl}_6$  = 103 : 630 : 427 重量比) 0.005 份,进行 1 分钟的反应,再用 5 分钟追加 DCP 10 份,再反应 45 分钟而获取聚合物。

[0241] 将所得聚合物的溶液放入高压灭菌器,再添加甲苯 200 份。接着,作为反应调整剂添加 1 份的十八烷基-3-(3,5-二-*t*-丁基-4-羟苯基)丙酸酯与 0.006 份的加氢催化剂  $\text{RuHCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]_3$ ,加热至 155 $^\circ\text{C}$  后,将氢气投入反应器,压力为 10MPa。其后,将压力保持在 10MPa 的条件下,进行 165 $^\circ\text{C}$ ,3 小时反应。反应结束后,通过在过量的甲醇溶液中进行沉淀而获取加氢物。使用甲苯及甲醇对所得的加氢物进一步进行沉淀提纯而获取共聚合物 (1)。

[0242] 共聚合物 (1) 为重量平均分子量 ( $M_w$ ) =  $11.2 \times 10^4$ ,分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 3.3,固有粘度 ( $\eta_{inh}$ ) = 0.78,玻璃态化温度 ( $T_g$ ) = 143 $^\circ\text{C}$ 。另外  $T_g$  分布为 25 $^\circ\text{C}$ 。图 1 为 DSC 测定图谱。而且,通过  $^1\text{H-NMR}$  测定共聚合物 (1) 的加氢率的结果,99.9% 以上的烯烃类不饱和键已被加氢。

[0243] 将共聚合物 (1) 溶解于二氯甲烷,调制成浓度为 30% 的溶液,将该溶液浇铸在平滑的玻璃板,而获取了 130  $\mu\text{m}$  厚的流延薄膜 (1)。所得流延薄膜 (1) 的残留溶剂量为 0.5% 以下。其后,在共聚合物 (1) 的  $T_g+5^\circ\text{C}$  的温度 148 $^\circ\text{C}$  下,用自由端单轴延伸法,进行延伸速度 = 300% / min,1.5 倍的延伸,获取了延伸薄膜 (1)。

[0244] 延伸薄膜 (1) 的厚度 = 85  $\mu\text{m}$ ,相位差 = 343nm,复折射率 = 0.00404,雾 (Haze) 度 = 0.1,是透明且无外观欠缺的薄膜。另满足延伸后的相位差  $\pm 3\text{nm}$  和光轴  $\pm 0.5$  度以下的面积为 64 $\text{cm}^2$ 。

[0245] 另,用 Fineman-Ross 法求得 DCP 和 DNM 的共聚合反应性的结果是,DCP ( $r_1$ ) 和 DNM ( $r_2$ ) 的共聚反应性比为  $r_1/r_2 = 1.716/0.940$ 。反应添加率 1% 的  $r_1/r_2 = 0.789$ ,反应添加率 95% 的  $r_1/r_2 = 0.336$ ,反应转化率 95% - 反应转化率 1% 的差为 0.453。

[0246] 实施例 2

[0247] 在实施例 1 中,除不使用 DCP,可将 86 份的 DNM 全部加入反应容器,并开始聚合,开始聚合后用 20 分钟逐步添加 14 份的降冰片烯 (NB) 之外,其他的与实施例 1 相同,进而获

取共聚合物 (2)。

[0248] 共聚合物 (2) 为重量平均分子量 ( $M_w$ ) =  $9.3 \times 10^4$ , 分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 3.0, 固有粘度 ( $\eta_{inh}$ ) = 0.62, 玻璃态化温度 ( $T_g$ ) =  $120^\circ\text{C}$ 。另外  $T_g$  分布为  $30^\circ\text{C}$ 。图 2 为 DSC 测定图谱。另, 通过  $^1\text{H-NMR}$  测定求出共聚合物 (2) 的加氢率的结果是, 99.9% 以上的烯烃类不饱和键已被加氢。

[0249] 如同实施例 1, 制作了  $130 \mu\text{m}$  厚的流延薄膜 (2)。所得流延薄膜 (2) 的残留溶剂量为 0.5% 以下。其后, 在共聚合物 (2) 的  $T_g+5^\circ\text{C}$  即温度  $125^\circ\text{C}$  下, 进行 2.0 倍的延伸, 获取了延伸薄膜 (2)。

[0250] 延伸薄膜 (2) 的厚度 =  $85 \mu\text{m}$ , 相位差 =  $344\text{nm}$ , 复折射率 = 0.00405, 雾 (Haze) 度 = 0.1, 是透明且无外观欠缺的薄膜。另满足延伸后的相位差  $\pm 3\text{nm}$  和光轴  $\pm 0.5$  度以下的面积为  $60\text{cm}^2$ 。

[0251] 另, 用 Fineman-Ross 法求出 NB 和 DNM 的共聚合反应性的结果是,  $\text{DCP}(r_1)$  和  $\text{DNM}(r_2)$  的共聚合反应性比为  $r_1/r_2 = 5.081/0.546$ 。反应添加率 1% 的  $r_1/r_2 = 0.289$ , 反应添加率 95% 的  $r_1/r_2 = 0.027$ , 反应转化率 95% - 反应转化率 1% 的差为 1.262。

[0252] 比较例 1

[0253] 在实施例 1 中, 除了使用 50 份的 DCP 及 50 份的 DNM, 将其全部加入反应容器开始聚合之外, 其他的与实施例 1 相同, 进而获取了共聚合物 (3)。

[0254] 共聚合物 (3) 为重量平均分子量 ( $M_w$ ) =  $13.3 \times 10^4$ , 分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 4.0, 固有粘度 ( $\eta_{inh}$ ) = 0.74, 玻璃态化温度 ( $T_g$ ) =  $130^\circ\text{C}$ 。另  $T_g$  分布为  $42^\circ\text{C}$ 。图 3 为 DSC 测定图谱。另, 通过  $^1\text{H-NMR}$  测定求出共聚合物 (3) 的加氢率的结果是, 99.9% 以上的烯烃类不饱和键已被加氢。

[0255] 如同实施例 1, 制作了  $130 \mu\text{m}$  厚的流延薄膜 (3)。所得流延薄膜 (3) 的残留溶剂量为 0.5% 以下。其后, 在共聚合物 (3) 的  $T_g+5^\circ\text{C}$  即温度  $135^\circ\text{C}$  下, 进行 1.5 倍的延伸, 获取了延伸薄膜 (3-1)。

[0256] 延伸薄膜 (3-1) 的厚度 =  $85 \mu\text{m}$ , 相位差 =  $343\text{nm}$ , 复折射率 = 0.00401, 雾 (Haze) 度 = 1.8, 是透明性不良的薄膜。另, 满足延伸后的相位差  $\pm 3\text{nm}$  和光轴  $\pm 0.5$  度以下的面积为  $32\text{cm}^2$ , 其均匀的相位差与无光轴震动的面积非常小。

[0257] 使用流延薄膜 (3), 在共聚合物 (3) 的  $T_g+25^\circ\text{C}$  即温度  $155^\circ\text{C}$  下, 进行 1.5 倍的延伸, 获取了延伸薄膜 (3-2)。延伸薄膜 (3-2) 的厚度 =  $85 \mu\text{m}$ , 相位差 =  $163\text{nm}$ , 复折射率 = 0.00192, 雾 (Haze) 度 = 0.4。另, 满足延伸后的相位差  $\pm 3\text{nm}$  和光轴  $\pm 0.5$  度以下的面积为  $64\text{cm}^2$ , 其具有透明性和均匀的相位差与无光轴震动的面积虽被改善, 但其复折射率下降, 降低了相位差的出现。

[0258] 另, 反应添加率 1% 的  $r_1/r_2 = 2.636$ , 反应添加率 95% 的  $r_1/r_2 = 0.866$ , 反应转化率 95% - 反应转化率 1% 的差为 1.770。

[0259] 比较例 2

[0260] 在实施例 2 中, 除了将 DNM 和全部的降冰片烯加入反应容器, 并开始聚合之外, 其他的与实施例 2 相同, 进而获取共聚合物 (4)。

[0261] 共聚合物 (4) 为重量平均分子量 ( $M_w$ ) =  $10.3 \times 10^4$ , 分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 3.5, 固有粘度 ( $\eta_{inh}$ ) = 0.64, 玻璃态化温度 ( $T_g$ ) =  $121^\circ\text{C}$ 。另  $T_g$  分布为  $45^\circ\text{C}$ 。图 4 为 DSC 测

定图谱。另,通过  $^1\text{H-NMR}$  测定求出共聚合物 (4) 的加氢率的结果是,99.9% 以上的烯烃类不饱和键已被加氢。

[0262] 如同实施例 1,制作了  $130\ \mu\text{m}$  厚的流延薄膜 (4)。所得流延薄膜 (4) 的残留溶剂量为 0.5% 以下。其后,在共聚合物 (4) 的  $T_g+5^\circ\text{C}$  即温度  $126^\circ\text{C}$  下,进行 1.5 倍的延伸,获取了延伸薄膜 (4-1)。

[0263] 延伸薄膜 (4-1) 的厚度 =  $85\ \mu\text{m}$ ,相位差 =  $325\text{nm}$ ,复折射率 = 0.00387,雾 (Haze) 度 = 4.3,是透明性不良的薄膜。另,满足延伸后的相位差  $\pm 3\text{nm}$  和光轴  $\pm 0.5$  度以下的面积为  $24\text{cm}^2$ ,其均匀的相位差与无光轴震动的面积非常小。

[0264] 使用流延薄膜 (4),在共聚合物 (3) 的  $T_g+25^\circ\text{C}$  即温度  $146^\circ\text{C}$  下,进行 1.5 倍的延伸,获取了延伸薄膜 (4-2)。

[0265] 延伸薄膜 (4-2) 的厚度 =  $85\ \mu\text{m}$ ,相位差 =  $102\text{nm}$ ,复折射率 = 0.00109,雾 (Haze) 度 = 0.8。另,满足延伸后的相位差  $\pm 3\text{nm}$  和光轴  $\pm 0.5$  度以下的面积为  $56\text{cm}^2$ ,其具有透明性和均匀的相位差与无光轴震动的面积虽被改善,但其复折射率下降,降低了相位差的出现。

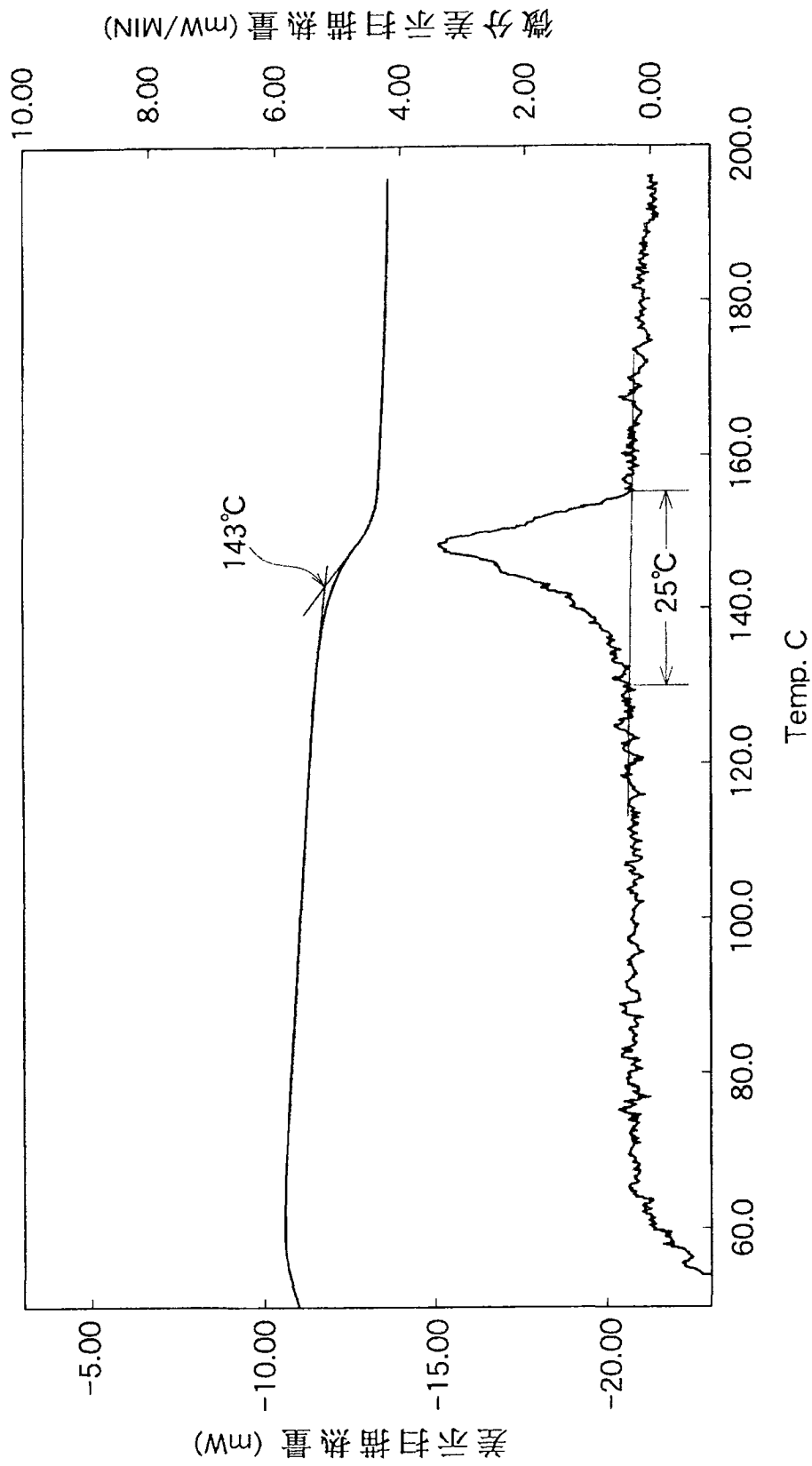


图 1

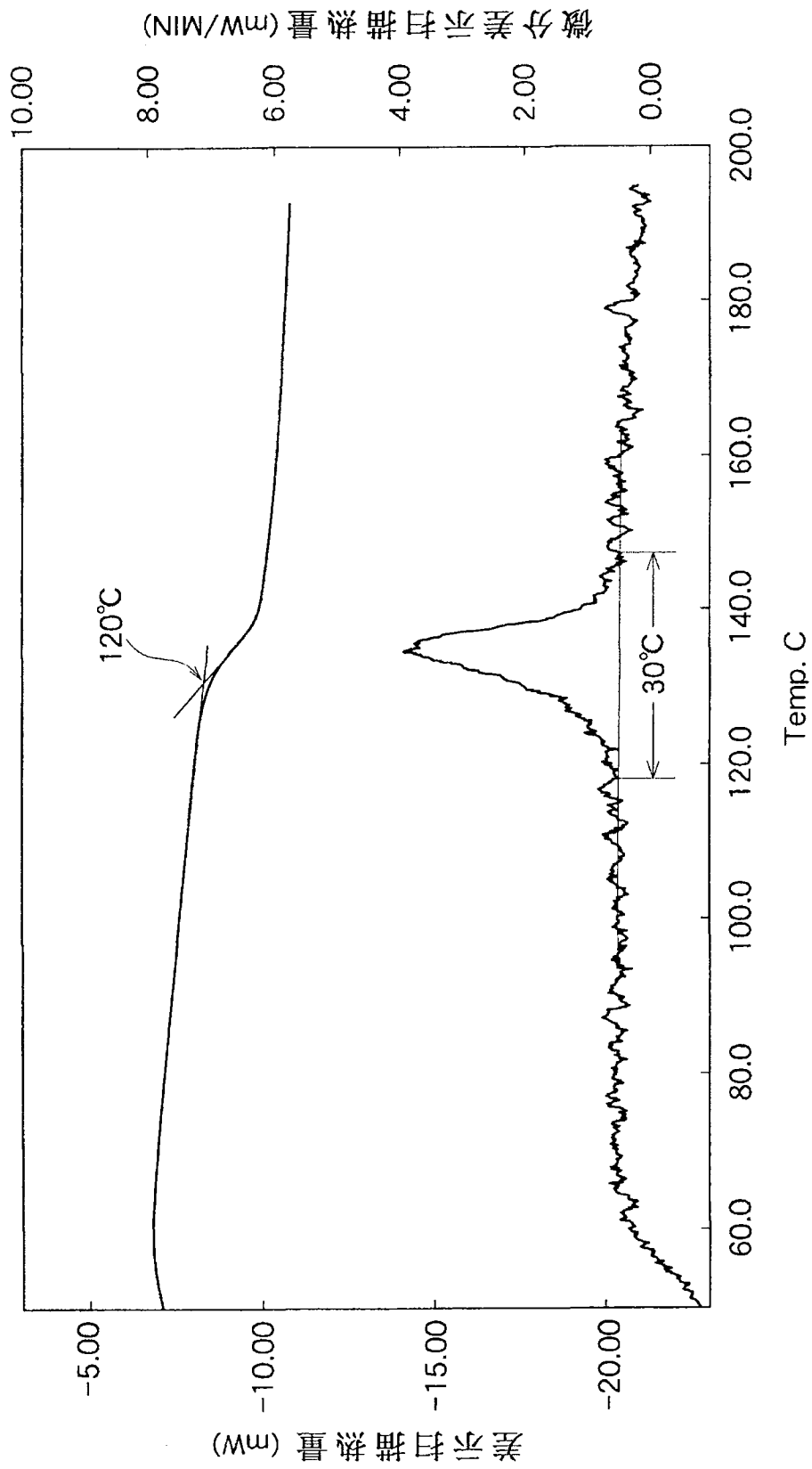


图 2

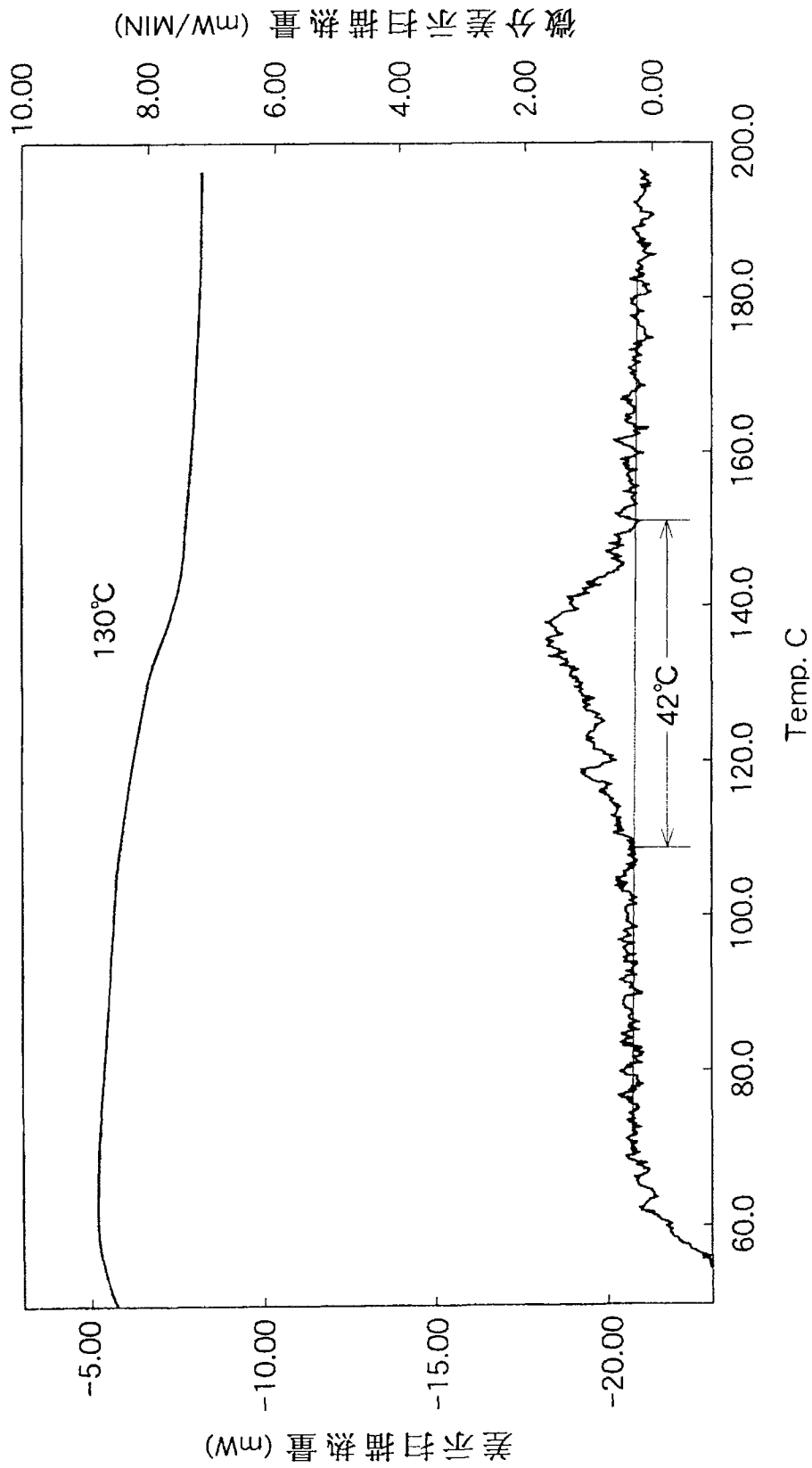


图 3

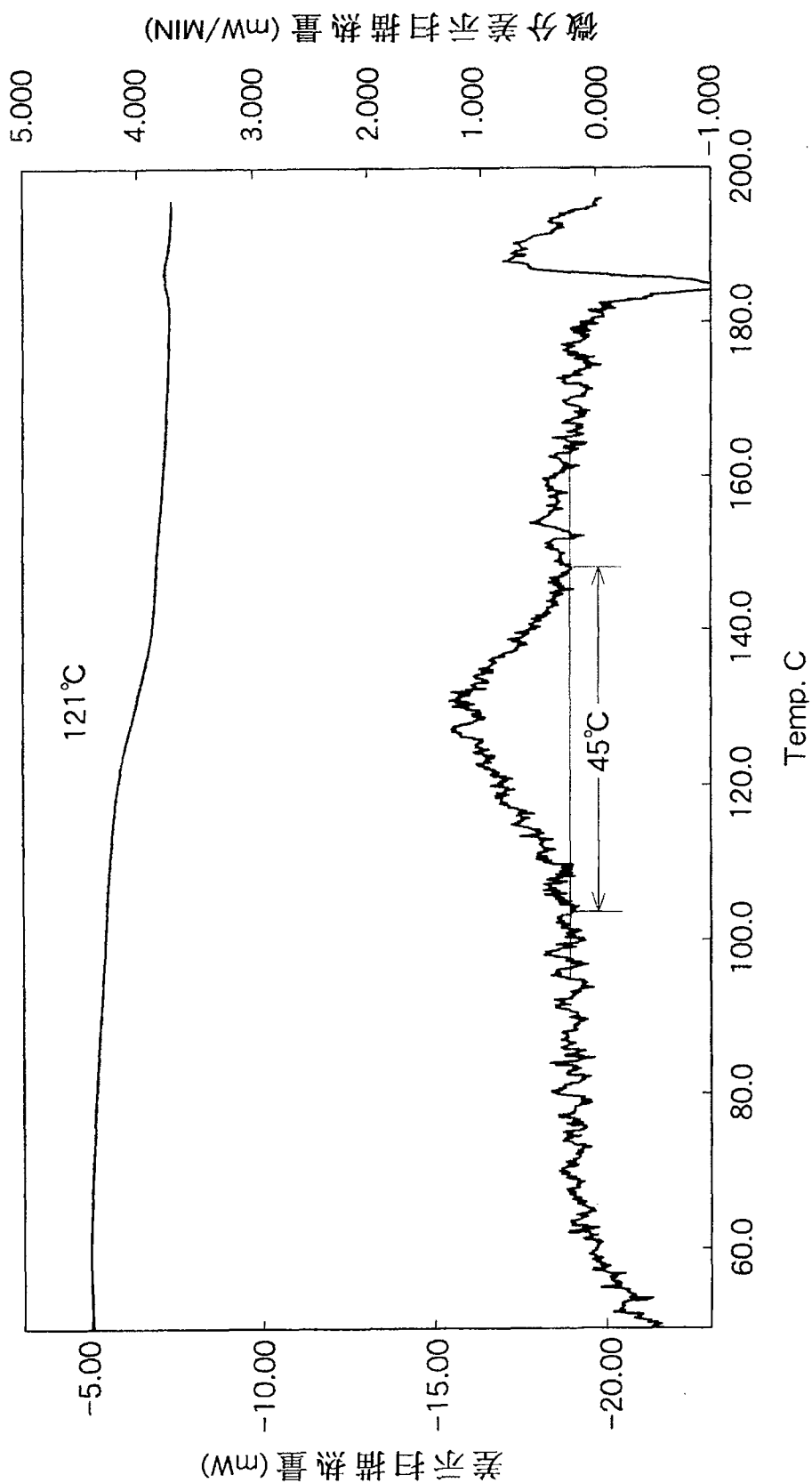


图 4