

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5241859号

(P5241859)

(45) 発行日 平成25年7月17日 (2013. 7. 17)

(24) 登録日 平成25年4月12日 (2013. 4. 12)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 B 5/30 (2006. 01)

G O 2 B 5/30

C O 8 G 64/02 (2006. 01)

C O 8 G 64/02

C O 8 G 64/16 (2006. 01)

C O 8 G 64/16

C O 8 J 5/18 (2006. 01)

C O 8 J 5/18 C F D

G O 2 F 1/13363 (2006. 01)

G O 2 F 1/13363

請求項の数 14 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2010-542949 (P2010-542949)
(86) (22) 出願日 平成21年12月4日 (2009. 12. 4)
(86) 国際出願番号 PCT/JP2009/070715
(87) 国際公開番号 W02010/071079
(87) 国際公開日 平成22年6月24日 (2010. 6. 24)
審査請求日 平成23年8月2日 (2011. 8. 2)
(31) 優先権主張番号 特願2008-319600 (P2008-319600)
(32) 優先日 平成20年12月16日 (2008. 12. 16)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000215888
帝人化成株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番1号
(74) 代理人 100080609
弁理士 大島 正孝
(74) 代理人 100109287
弁理士 白石 泰三
(74) 代理人 100122404
弁理士 勝又 秀夫
(72) 発明者 鷲巢 明子
東京都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
東京都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

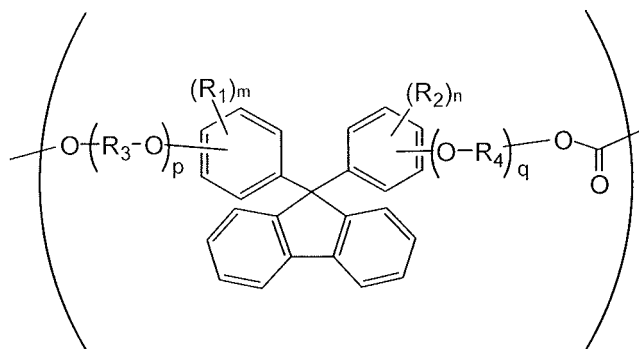
(54) 【発明の名称】 光学フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式

【化 1】



(A)

(式中、R₁ および R₂ は夫々独立に水素原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数 1 ～ 10 の炭化水素基、またはハロゲン原子を示し、R₃ および R₄ は夫々独立に、芳香族基を含んでもよい炭素原子数 1 ～ 10 の炭化水素基である。m および n は夫々独立に 1 ～ 4

の整数である。 p および q は夫々独立に0以上の整数である。) で表される単位 (A) 並びに正の屈折率を有する脂環式脂肪族ジオールに由来する単位 (B) のみを含み、単位 (A) と単位 (B) とのモル比 $\{(A):(B)\}$ が20:80~60:40の範囲にあるコポリカーボネートから形成され、下記 (i) ~ (v) を満足する光学フィルム。

(i) 厚み (d) が20~80 μm である。

(ii) 下記式 (1) および (2) を満たす。

$$0.6 < R(450) / R(550) \leq 0.93 \quad (1)$$

$$1.01 < R(650) / R(550) < 1.40 \quad (2)$$

(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である。) 10

(iii) $R(550)$ が120~160 nmである。

(但し、 $R(550)$ は、波長550 nmにおけるフィルム面内の位相差である。)

(iv) 下記式 (3) で表される複屈折率 (Δn) が 1.5×10^{-3} 以上である。

$$\Delta n = R(550) / (d \times 10^3) \quad (3)$$

(但し、 d はフィルムの厚み (μm) である。)

(v) 下記式 (4) により示される Nz 係数が1.18~2.40である。

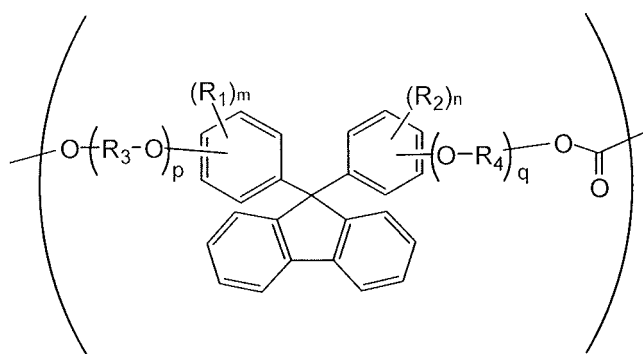
$$Nz = (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \quad (4)$$

(但し、 n_x 、 n_y 、 n_z は夫々フィルムの3次元複屈折率であり、 n_x は面内遅相軸 (x 軸) の屈折率、 n_y は面内方向において x 軸と直交する方向 (y 軸) の屈折率、 n_z は x 軸および y 軸を含む面に垂直な厚み方向 (z 軸) の屈折率である。) 20

【請求項2】

コポリカーボネートが、下記式

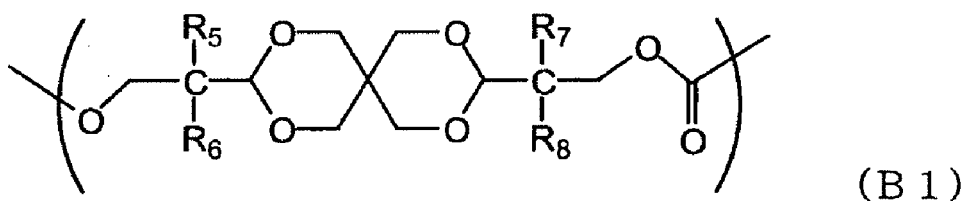
【化2】



(A)

(式中、 R_1 および R_2 は夫々独立に、水素原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1~10の炭化水素基、またはハロゲン原子である。 R_3 および R_4 は夫々独立に、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1~10の炭化水素基である。 m および n は夫々独立に1~4の整数である。 p および q は夫々独立に0以上の整数である。) 40
で表される単位 (A) および下記式

【化 3】



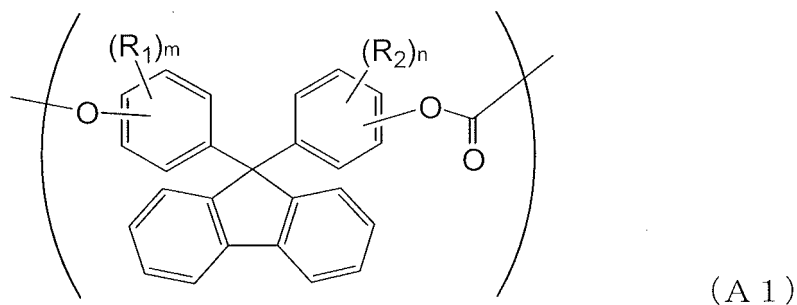
(式中、 $R_5 \sim R_8$ は夫々独立に、水素原子または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基である。 10)

で表される単位 (B 1) を含み、単位 (A) と単位 (B 1) とのモル比 { (A) : (B 1) } が 20 : 80 ～ 60 : 40 の範囲にある請求項 1 記載の光学フィルム。

【請求項 3】

コポリカーボネートが、下記式

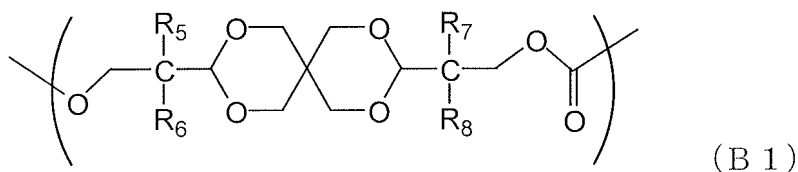
【化 4】



(式中、 R_1 および R_2 は夫々独立に、水素原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数 1 ～ 10 の炭化水素基またはハロゲン原子である。 m および n は夫々独立に 1 ～ 4 の整数である。) 20 30

で表される単位 (A 1) および下記式

【化 5】



(式中、 $R_5 \sim R_8$ は夫々独立に、水素原子または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基である。 40)

で表される単位 (B 1) を含み、単位 (A 1) と単位 (B 1) とのモル比 { (A 1) : (B 1) } が 20 : 80 ～ 50 : 50 の範囲にある請求項 2 記載の光学フィルム。

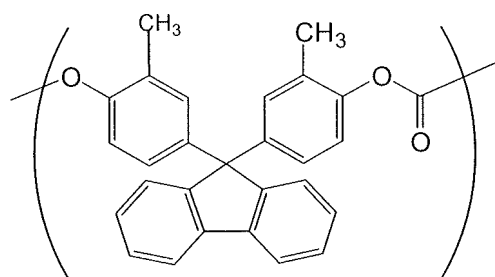
【請求項 4】

コポリカーボネートの単位 (A 1) と単位 (B 1) とのモル比 { (A 1) : (B 1) } が 20 : 80 ～ 40 : 60 の範囲にある請求項 3 記載の光学フィルム。

【請求項 5】

コポリカーボネートが、下記式

【化 6】

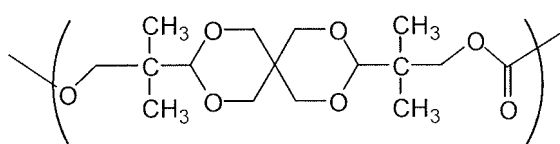


(A 2)

10

で表される単位 (A 2) および下記式

【化 7】



(B 2)

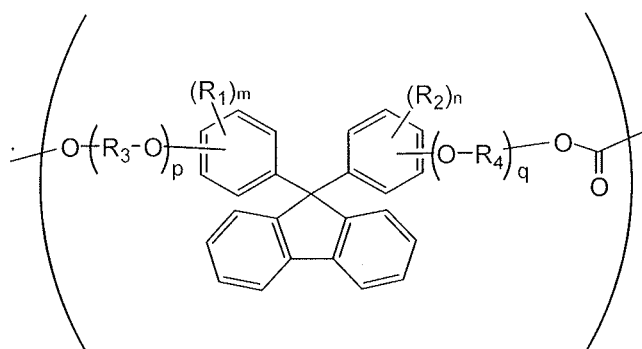
20

で表される単位 (B 2) を含む請求項 3 記載の光学フィルム。

【請求項 6】

コポリカーボネートが下記式

【化 8】



(A 3)

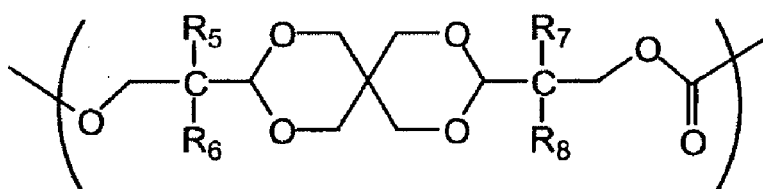
30

(式中、 R_1 および R_2 は夫々独立に、水素原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数 1 ～ 10 の炭化水素基またはハロゲン原子である。 R_3 および R_4 は夫々独立に、芳香族基を含んでもよい炭素原子数 1 ～ 10 の炭化水素基である。 m および n は夫々独立に 1 ～ 4 の整数である。 p および q は夫々独立に 1 以上の整数である。)

40

で表される単位 (A 3) および下記式

【化 9】



(B 1)

50

(式中、 $R_5 \sim R_8$ は夫々独立に、水素原子または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基である。)

で表される単位 (B 1) を含み、単位 (A 3) と単位 (B 1) とのモル比 $\{(A 3) : (B 1)\}$ が $20 : 80 \sim 60 : 40$ の範囲にある請求項 2 記載の光学フィルム。

【請求項 7】

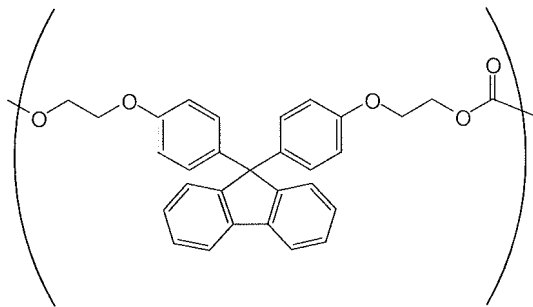
コポリカーボネートの単位 (A 3) と単位 (B 1) とモル比 $\{(A 3) : (B 1)\}$ が $30 : 70 \sim 60 : 40$ の範囲にある請求項 6 記載の光学フィルム。

【請求項 8】

コポリカーボネートが、下記式

【化 10】

10

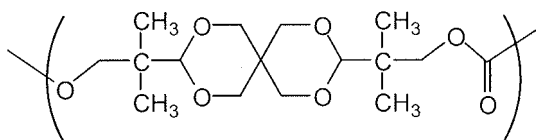


(A 4)

20

で表される単位 (A 4) および下記式

【化 11】



(B 2)

30

で表される単位 (B 2) を含む請求項 6 記載の光学フィルム。

【請求項 9】

コポリマーの光弾性定数の絶対値が $30 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下である請求項 1 記載の光学フィルム。

【請求項 10】

光弾性定数 $\times$ 厚みの絶対値が $1, 700 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1} \cdot \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 記載の光学フィルム。

【請求項 11】

コポリマーのガラス転移温度が $120 \sim 170^\circ\text{C}$ の範囲にある請求項 1 記載の光学フィルム。

【請求項 12】

請求項 1 ～ 11 記載の光学フィルムからなる位相差フィルム。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の位相差フィルムを具備した液晶表示装置。

【請求項 14】

コポリカーボネートを二軸延伸して得られる請求項 1 記載の光学フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、所望の波長分散特性を有し、液晶表示装置等に用いられる光学フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

一般に光学フィルム、特に位相差フィルムは、液晶表示装置等の表示装置に用いられ、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、 $\lambda/4$ 板、 $\lambda/2$ 板が知られており、その材料としてはビスフェノールAを重縮合したポリカーボネートやポリエーテルサルホン、ポリサルホンなどの熱可塑性ポリマーが用いられている。これら材料のフィルムを延伸して得られた $\lambda/4$ 板、 $\lambda/2$ 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、 $\lambda/4$ 板、 $\lambda/2$ 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。

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特定の2枚以上の複屈折性フィルムを特定の角度で積層して製造する方法が知られている（特許文献1参照）。この場合、位相差フィルムを複数枚用いるので、それらを貼り合わせる工程、貼り合わせる角度を調整する工程が必要であり、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に、光線透過率が低下して、装置に組み込んだときに厚くなったり、暗くなるという問題もある。

【0003】

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化する方法が提案されている（特許文献2参照）。このフィルム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高分子フィルムを延伸する方法である。しかしながら、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高分子フィルムであるために複屈折率が低く薄膜化が難しいという問題がある。なおかつNz係数が低くコントラストが良好ではないという問題がある。また、フルオレン系ビスフェノール骨格からなる芳香族コポリカーボネートを用いているため、熔融加工する場合、熔融温度が高く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、高いTg（ガラス転移温度）を有しているためフィルムの延伸加工等のため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等、加工性が必ずしも十分なものとはいえない。また、光弾性定数が高いため、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った。光抜けは「光弾性定数×厚み」の絶対値に比例することが判明しており、光弾性定数を低くかつ厚みを薄くすることが求められている。

逆波長分散性を有して光弾性定数を低くする位相差フィルムの製造方法として、特定の構造を含むポリビニルアセタール樹脂を用いて溶融押出法によりシート状にして延伸する方法が報告されている（特許文献3参照）。しかしながら、複屈折率が低いために薄膜化が難しく、またNz係数が低いという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平02-120804号公報

【特許文献2】特許第3325560号

【特許文献3】特開2006-234878号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の主たる目的は、所望の波長分散特性をもち、光弾性係数が低く、熔融加工性に優れ、複屈折率が高く薄膜化が可能であり、所望のNz係数を有する光学フィルムを提供することにある。

本発明の他の目的は、同種のポリマーから溶融成形された一枚で広帯域化可能な位相差フィルムを提供することにある。

本発明者は、鋭意検討の結果、特に、側鎖にフルオレン構造を有するジオールと脂環式脂肪族ジオールとのコポリカーボネーを含む光学フィルムが、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、複屈折率が高く薄膜化が可能であり、所望のNz係数を有することを見出し、本発明に到達した。

即ち本発明は、以下の発明を包含する。

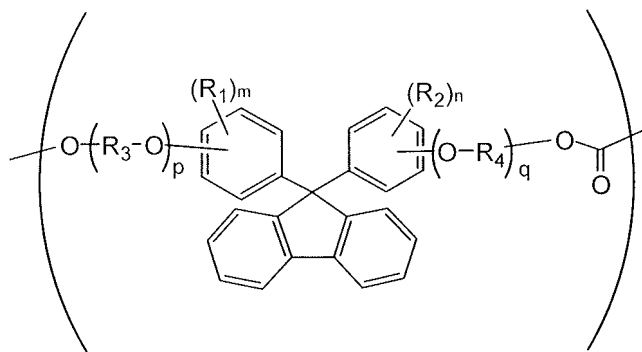
【課題を解決するための手段】

【0006】

1. 下記式

【0007】

【化1】



(A)

【0008】

(式中、R₁ および R₂ は夫々独立に水素原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数 1～10 の炭化水素基、またはハロゲン原子を示し、R₃ および R₄ は夫々独立に、芳香族基を含んでもよい炭素原子数 1～10 の炭化水素基である。m および n は夫々独立に 1～4 の整数である。p および q は夫々独立に 0 以上の整数である。)

で表される単位 (A) 並びに正の屈折率を有する脂環式脂肪族ジオールに由来する単位 (B) のみを含み、単位 (A) と単位 (B) とのモル比 { (A) : (B) } が 20 : 80～60 : 40 の範囲にあるコポリカーボネートから形成され、下記 (i)～(v) を満足する光学フィルム。

(i) 厚み (d) が 20～80 μm である。

(ii) 下記式 (1) および (2) を満たす。

$$0.6 < R(450) / R(550) \leq 0.93 \quad (1)$$

$$1.01 < R(650) / R(550) < 1.40 \quad (2)$$

(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である。)

(iii) R(550) が 120～160 nm である。

(但し、R(550) は、波長 550 nm におけるフィルム面内の位相差である。)

(iv) 下記式 (3) で表される複屈折率 (Δn) が 1.5×10^{-3} 以上である。

$$\Delta n = R(550) / (d \times 10^3) \quad (3)$$

(但し、d はフィルムの厚み (μm) である。)

(v) 下記式 (4) により示される Nz 係数が 1.18～2.40 である。

$$Nz = (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \quad (4)$$

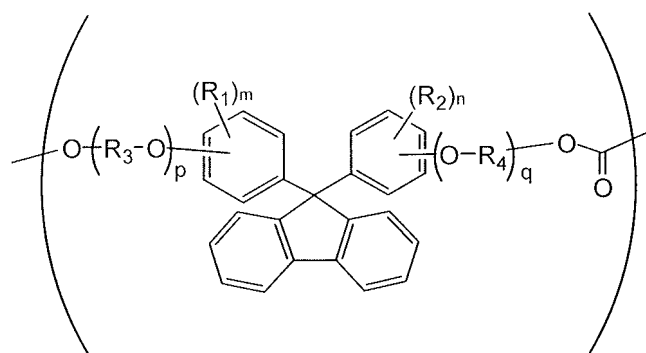
(但し、n_x、n_y、n_z は夫々フィルムの 3 次元複屈折率であり、n_x は面内遅相軸 (x 軸) の屈折率、n_y は面内方向において x 軸と直交する方向 (y 軸) の屈折率、n_z は x 軸および y 軸を含む面に垂直な厚み方向 (z 軸) の屈折率である。)

【0009】

2. コポリカーボネートが、下記式

【0010】

【化2】



10

(A)

【0011】

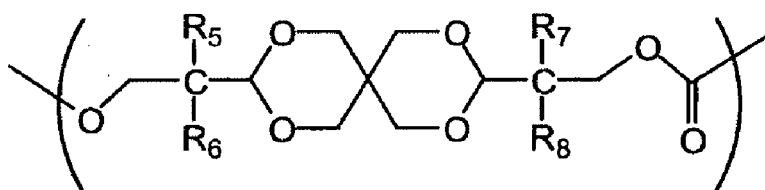
(式中、 R_1 および R_2 は夫々独立に、水素原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素基、またはハロゲン原子である。 R_3 および R_4 は夫々独立に、芳香族基を含んでもよい炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素基である。 m および n は夫々独立に 1 ~ 4 の整数である。 p および q は夫々独立に 0 以上の整数である。)

20

で表される単位 (A) および下記式

【0012】

【化3】



30

(B1)

【0013】

(式中、 $R_5 \sim R_8$ は夫々独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。)

で表される単位 (B1) を含み、単位 (A) と単位 (B1) とのモル比 { (A) : (B1) } が $20 : 80 \sim 60 : 40$ の範囲にある前項1記載の光学フィルム。

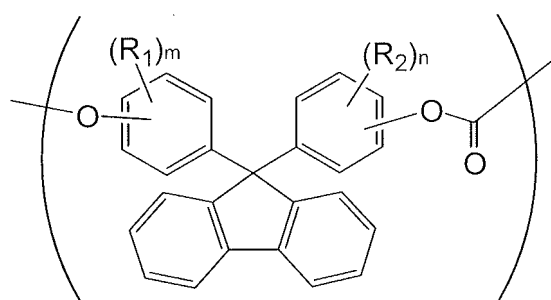
【0014】

40

3. コポリカーボネートが、下記式

【0015】

【化 4】



(A 1)

10

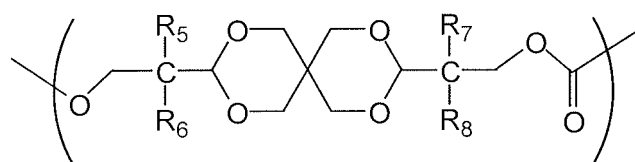
【0016】

(式中、 R_1 および R_2 は夫々独立に、水素原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数 1 ～ 10 の炭化水素基またはハロゲン原子である。 m および n は夫々独立に 1 ～ 4 の整数である。)

で表される単位 (A 1) および下記式

【0017】

【化 5】



(B 1)

20

【0018】

(式中、 $R_5 \sim R_8$ は夫々独立に、水素原子または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基である。)

で表される単位 (B 1) を含み、単位 (A 1) と単位 (B 1) とのモル比 { (A 1) : (B 1) } が 20 : 80 ～ 50 : 50 の範囲にある前項 2 記載の光学フィルム。

30

【0019】

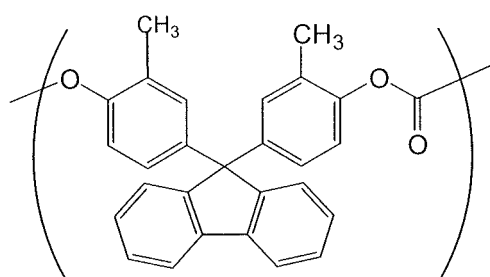
4. コポリカーボネートの単位 (A 1) と単位 (B 1) とのモル比 { (A 1) : (B 1) } が 20 : 80 ～ 40 : 60 の範囲にある前項 3 記載の光学フィルム。

【0020】

5. コポリカーボネートが、下記式

【0021】

【化 6】



(A 2)

40

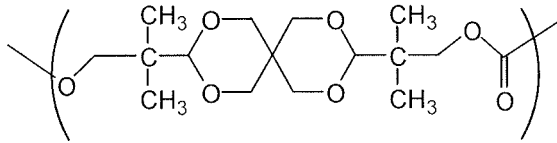
50

【0022】

で表される単位（A2）および下記式

【0023】

【化7】



(B2)

10

【0024】

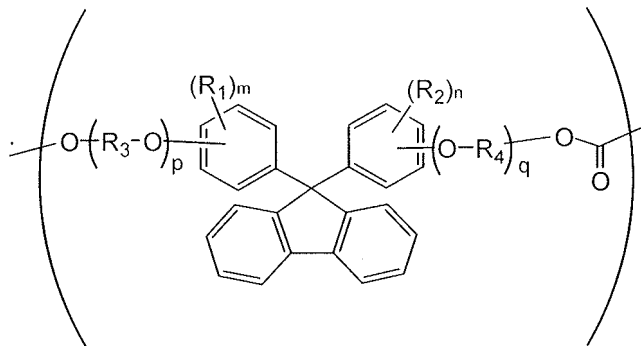
で表される単位（B2）を含む前項3記載の光学フィルム。

【0025】

6. コポリカーボネートが下記式

【0026】

【化8】



(A3)

20

30

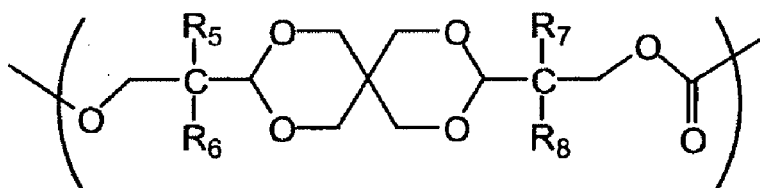
【0027】

（式中、 R_1 および R_2 は夫々独立に、水素原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1～10の炭化水素基またはハロゲン原子である。 R_3 および R_4 は夫々独立に、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1～10の炭化水素基である。 m および n は夫々独立に1～4の整数である。 p および q は夫々独立に1以上の整数である。）

で表される単位（A3）および下記式

【0028】

【化9】



(B1)

40

【0029】

（式中、 $R_5 \sim R_8$ は夫々独立に、水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。

50

)

で表される単位 (B 1) を含み、単位 (A 3) と単位 (B 1) とのモル比 { (A 3) : (B 1) } が 20 : 80 ~ 60 : 40 の範囲にある前項 2記載の光学フィルム。

【0030】

7. コポリカーボネートの単位 (A 3) と単位 (B 1) とモル比 { (A 3) : (B 1) } が 30 : 70 ~ 60 : 40 の範囲にある前項 6記載の光学フィルム。

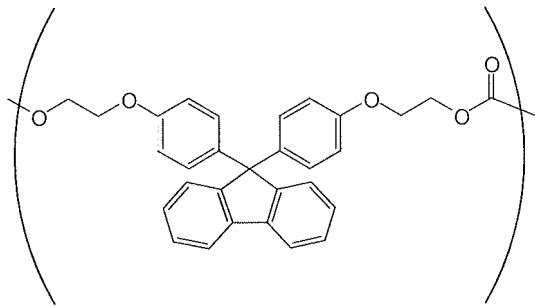
【0031】

8. コポリカーボネートが、下記式

【0032】

【化 10】

10



(A 4)

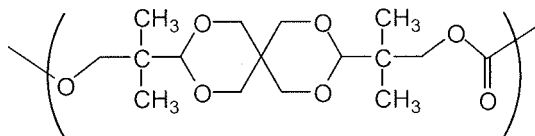
20

【0033】

で表される単位 (A 4) および下記式

【0034】

【化 11】



(B 2)

30

【0035】

で表される単位 (B 2) を含む前項 6記載の光学フィルム。

【0036】

9. コポリマーの光弾性定数の絶対値が $30 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下である前項 1記載の光学フィルム。

【0037】

10. 光弾性定数×厚みの絶対値が $1,700 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1} \cdot \mu\text{m}$ 以下である前項 1記載の光学フィルム。

40

【0038】

11. コポリマーのガラス転移温度が $120 \sim 170^\circ\text{C}$ の範囲にある前項 1記載の光学フィルム。

【0039】

12. 前項 1 ~ 11記載の光学フィルムからなる位相差フィルム。

【0040】

13. 前項 12に記載の位相差フィルムを具備した液晶表示装置。

14. コポリカーボネートを二軸延伸して得られる請求項 1記載の光学フィルム。

【発明の効果】

50

【0041】

本発明の光学フィルムは、所望の波長分散特性をもち、光弾性定数が低く、溶融加工性に優れ、複屈折率が高く薄膜化が可能であり、なおかつ所望のN_z係数を有し、一枚で広帯域化可能である。

【発明を実施するための形態】

【0042】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の光学フィルムは、コポリカーボネートから形成され、前記(i)～(v)を満足する。本発明の光学フィルムは、該コポリカーボネートを含むフィルムを延伸して得られる。該コポリカーボネートは、単位(A)および単位(B)のみを含有する。

10

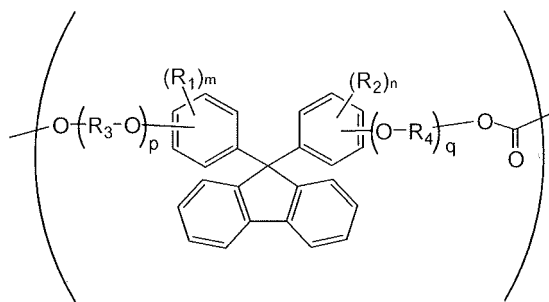
【0043】

<単位(A)>

単位(A)は下記式で表される。

【0044】

【化12】



(A)

20

【0045】

式中、R₁およびR₂は夫々独立に、水素原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1～10の炭化水素基、またはハロゲン原子である。

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のアルケニル基等が挙げられる。炭素数1～10のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。炭素数5～10のシクロアルキル基として、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。炭素数6～10のアリール基としてフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。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。

30

炭化水素基に含まれていても良い芳香族基として、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～10のアリール基が挙げられる。

R₃およびR₄は夫々独立に、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1～10の炭化水素基である。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。炭化水素基に含まれていても良い芳香族基として、フェニル基、ナフチル基等炭素数6～10のアリール基が挙げられる。

40

pおよびqは、夫々(R₃-O)-および-(O-R₄)-の繰り返しの数を表す。pおよびqは夫々独立に、0以上の整数であり、好ましくは0～20の整数、さらに好ましくは0～12の整数、さらにより好ましくは0～8の整数、特に好ましくは0～4の整数、最も好ましくは0または1である。mおよびnは、夫々独立に1～4の整数である。

【0046】

<単位(A1)>

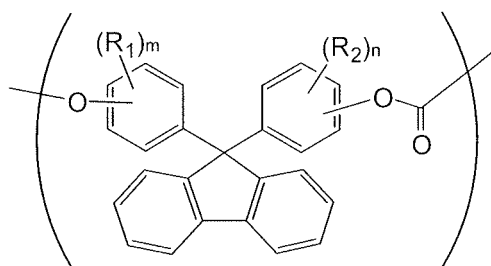
pおよびqが0の場合、単位(A)は下記式で表される(以下、単位(A1)と呼ぶこ

50

とがある)。

【0047】

【化13】



(A1)

10

【0048】

R_1 、 R_2 、 m および n は単位(A)と同じである。

単位(A1)として、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-n-プロピルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-n-ブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-sec-ブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン等から誘導される単位が挙げられる。これらの単位(A1)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。

20

【0049】

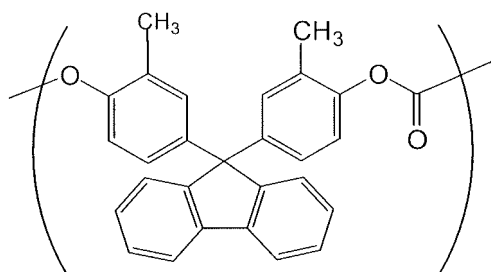
<単位(A2)>

特に、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンから誘導される下記式で表される単位(A2)が好ましい。

30

【0050】

【化14】



(A2)

40

【0051】

単位(A2)を含むコポリカーボネートは、その10gをエタノール50mlに溶解した溶液を光路長30mmで測定したb値が、好ましくは6.0以下、より好ましくは5.5以下、さらに好ましくは5.0以下である。このb値が上記範囲内であれば、コポリカーボネートから形成される光学フィルムは色相が良好で強度が高い。

単位(A2)の原料である9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フル

50

オレンは、 α -クレゾールとフルオレノンの反応によって得られる。 b 値の小さい 9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレンは、不純物を除去することによって得ることができる。

具体的には、 α -クレゾールとフルオレノンの反応後に、未反応の α -クレゾールを除去した後、残さをアルコール系、ケトン系またはベンゼン誘導体系の溶媒に溶解し、これに活性白土または活性炭を加えてろ過後、ろ液から結晶化した生成物をろ過して、精製された 9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレンを得ることができる。除去される不純物としては、2, 4'-ジヒドロキシ体、2, 2'-ジヒドロキシ体および構造不明の不純物等である。

かかる精製に用いるアルコール系の溶媒としてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の低級アルコールが好ましい。ケトン系の溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン等の低級脂肪族ケトン類およびこれらの混合物が好ましい。ベンゼン誘導体系の溶媒としてはトルエン、キシレン、ベンゼンおよびこれらの混合物が好ましい。溶媒の使用量はフルオレン化合物が十分に溶解する量であれば足り、通常フルオレン化合物に対して 2~10 倍量程度である。活性白土としては市販されている粉末状または粒状のシリカ-アルミナを主成分とするものが用いられる。また、活性炭としては市販されている粉末状または粒状のものが用いられる。

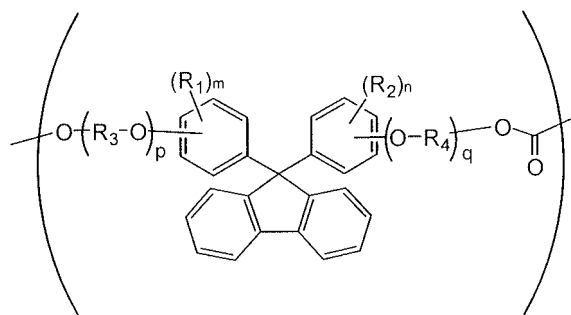
【0052】

<単位 (A3)>

p および q が 1 以上の整数の場合、単位 (A) は下記式で表される (単位 (A3) と呼ぶことがある)。

【0053】

【化15】



(A3)

【0054】

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 m および n は単位 (A) と同じである。 p および q は夫々独立に、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。

【0055】

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。

10

20

【0056】

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。

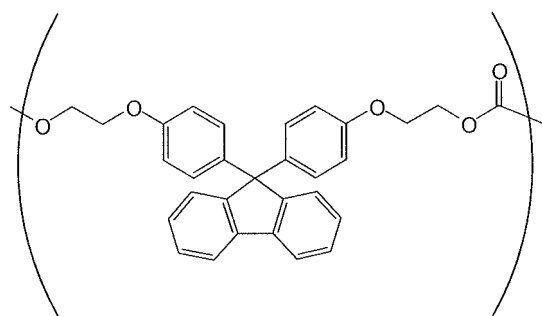
【0057】

<単位 (A4)>

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。

【0058】

【化16】



(A4)

40

【0059】

これらの単位 (A3) および (A4) を誘導する化合物は、単独でまたは二種類以上を
 組み合わせて用いることもできる。

単位 (A3) および (A4) を誘導する化合物は、9, 9-ビス (ヒドロキシフェニル

50

）フルオレン類と、基 R_3 および R_4 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ไซด์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。

10

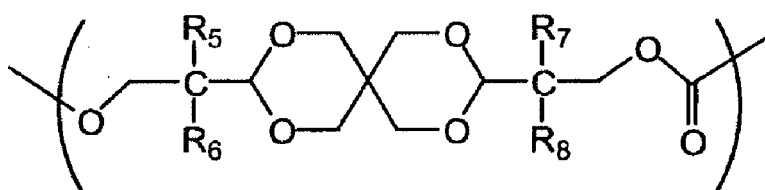
【0060】

<単位（B）>

単位（B）は、正の屈折率を有する脂環式脂肪族ジオールに由来する単位であり、好ましくは下記式で表される単位（B1）である。

【0061】

【化17】



(B1)

20

【0062】

式中、 $R_5 \sim R_8$ は夫々独立に、水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。アルキル基として炭素数1～3のアルキル基が好ましい。特にメチル基が好ましい。単位（B1）は、光弾性定数が低く、耐熱性の高いスピロ環を有するジヒドロキシ化合物から誘導される単位である。

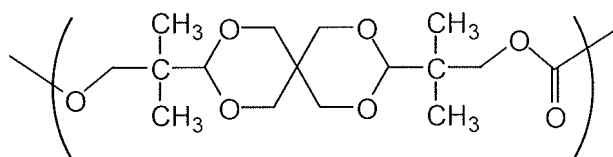
単位（B1）として、3, 9-ビス（1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5. 5〕ウンデカン、3, 9-ビス（1, 1-ジエチル-2-ヒドロキシエチル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5. 5〕ウンデカン、3, 9-ビス（1, 1-ジプロピル-2-ヒドロキシエチル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5. 5〕ウンデカン等から誘導される単位が挙げられる。

30

特に、3, 9-ビス（1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5. 5〕ウンデカン（以下スピログリコールと略す）から誘導される下記式で表される単位（B2）が好ましい。

【0063】

【化18】



(B2)

40

【0064】

本発明に用いられるコポリカーボネートは、好ましくは単位（A）と単位（B）よりなり、より好ましくは単位（A）と単位（B1）よりなる。

50

【0065】

<組成比>

全カーボネート単位における単位(A)と単位(B)とのモル比{(A):(B)}は、20:80~60:40の範囲である。

また全カーボネート単位における単位(A)と単位(B1)とのモル比{(A):(B1)}は、好ましくは20:80~60:40の範囲である。

単位(A)の割合が10モル%未満の場合、コポリカーボネートのガラス転移温度が110℃より低くなり耐熱性に劣り好ましくない。また、単位(A)の割合が70モル%を超えるとコポリカーボネートのガラス転移温度が高くなるため、加工性に問題がある。また、光弾性定数が $30 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ より大きくなり好ましくない。モル比{単位(A)/単位(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ことができる。

(pおよびqが0の場合)

全カーボネート単位における単位(A1)と単位(B1)のモル比{(A1):(B1)}が20:80~50:50の範囲が好ましく、より好ましくは20:80~40:60の範囲である。

(pおよびqが1以上の整数の場合)

全カーボネート単位における単位(A3)と単位(B1)のモル比{(A3):(B1)}が20:80~60:40の範囲が好ましく、より好ましくは30:70~60:40の範囲である。

【0066】

<コポリカーボネートのガラス転移温度>

コポリカーボネートのガラス転移温度(Tg)は、好ましくは120~170℃、より好ましくは120~160℃の範囲である。ガラス転移温度(Tg)が120℃より低いと、耐熱安定性に劣り、位相差が経時変化して表示品位に影響を与える場合がある。またガラス転移温度(Tg)が170℃より高いと溶融製膜しようとする場合、粘度が高すぎて困難となる。ガラス転移温度(Tg)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℃/minにて測定される。

【0067】

<コポリカーボネートの光弾性定数>

コポリカーボネート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 $25 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下、さらに好ましくは $20 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 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。光弾性定数は未延伸フィルムから長さ50mm、幅10mmの試験片を切り出し、日本分光(株)製Spectroellipsometer M-220を使用し測定される。

【0068】

<コポリカーボネートの製造>

コポリカーボネートは、単位(A)および単位(B)を形成するジオールを所定の組成比で反応させて製造することができる。また、単位(A)および単位(B)を含有するコポリカーボネートに、単位(A)のみからなるホモポリカーボネート、単位(B)のみからなるホモポリカーボネート、単位(A)および単位(B)を含有するコポリカーボネートをブレンドすることにより、所望の組成比率に調整してもよい。

コポリカーボネートは、単位(A)を形成するフルオレンジヒドロキシ成分、単位(B)を形成する脂環式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

10

20

30

40

50

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。

【0069】

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。

【0070】

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 (BPA) 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。

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。

【0071】

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。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。

【0072】

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 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ 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。

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。

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。

【0073】

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。

10

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。

【0074】

<光学フィルムの製造方法>

光学フィルムは、溶液キャスト法、溶融押し出し法、熱プレス法、カレンダー法等により製造することが出来る。なかでも溶融押し出し法が生産性の点から好ましい。

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。このときの温度はコポリカーボネートの分子量、T_g、溶融流動特性等から決められるが、180～350℃の範囲が好ましく、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。

20

また本発明で用いるコポリカーボネートは、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。

30

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、厚みを勘案して上記範囲内で適宜決めればよい。

【0075】

(延伸工程)

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。本発明では二軸延伸を用いることがより好ましい。延伸は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。

40

延伸温度は、コポリカーボネートのガラス転移温度(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R_e値が得られ易いため好ましい。

延伸倍率は目的とする位相差により決められるが、縦、横、夫々、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。

【0076】

50

(熱固定工程)

熱固定工程は、延伸工程の熱固定ゾーンにおいて行われる。延伸ゾーンにおける横延伸工程終了後、延伸された延伸フィルムは、延伸ゾーンから熱固定ゾーンに導入される。熱固定工程は、延伸工程終了時における横幅を保った状態で、延伸フィルムを熱固定温度（熱固定ゾーン内の雰囲気温度）に保たれた熱固定ゾーンで、加熱することにより、延伸フィルムの光学的特性を安定化させる工程である。本発明のフィルムは高T_g成分と低T_g成分の共重合体であるため通常のビスフェノールAからなるポリカーボネート製フィルムとは異なり、従来より低い熱固定温度が好ましい。

具体的には、 T_1 （延伸温度）－ T_2 （熱固定温度）＝－10～30℃が好ましく、さらに好ましくは $T_1 - T_2 = 0 \sim 20^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $T_1 - T_2 = 5 \sim 15^\circ\text{C}$ である。 $T_1 - T_2 < -10^\circ\text{C}$ の場合、位相差が位相差が急激に低下し、目的の位相差値が得られなかったり、ボーイングにより光学軸が大きくずれ、問題である。また、 $T_1 - T_2 > 30^\circ\text{C}$ の場合、フィルムが割れやすく、生産性に劣る。

【0077】

(熱緩和工程)

本実施形態に係る位相差フィルムの製造方法は、更に熱緩和工程を有してもよい。この熱緩和工程は、横延伸工程と熱固定工程との間に行うことができる。このため、熱緩和工程は、他のゾーンから独立して温度設定が可能な熱緩和ゾーンを、延伸ゾーンと熱固定ゾーンとの間に設けて行ってもよいし、熱固定ゾーン内で行ってもよい。

熱緩和工程では、横延伸工程においてフィルムを所定の幅に横延伸した後、幅方向に向かい合うチャックの間隔を数%だけ狭めることによって、延伸された延伸フィルムから無駄な歪を取り除くことができる。この歪を取り除くことによって、光学的な均一性により一層優れた位相差フィルムを得ることができる。

具体的には、幅方向に向かい合うチャックの間隔を0.5～5.0%狭めることが好ましく、さらに好ましくは1.0～3.0%、特に好ましくは2.0～2.5%である。チャックの間隔を5.0%を超えて狭めると、ボーイングにより光学軸が大きくずれ、問題である。チャックの間隔を0.5%未満狭めるのでは、フィルムが割れやすく、生産性に劣る。

【0078】

(厚み)

また、本発明の光学フィルムの厚み（ d ）は、目的とする位相差と関連し、20～80 μm であり、好ましくは30～70 μm である。この範囲であれば、延伸による所望するR（550）値が得やすく、製膜も容易で好ましい。

【0079】

(波長分散性)

本発明の光学フィルムは波長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。すなわち、波長450nm、550nm、650nmにおけるフィルム面内の位相差R（450）およびR（550）およびR（650）が、下記式（1）および（2）

$$0.6 < R(450) / R(550) \leq 0.93 \quad (1)$$

$$1.01 < R(650) / R(550) < 1.40 \quad (2)$$

を満たす。

ここで面内の位相差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。

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

上記式において、 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。

位相差の波長分散特性として、下記式（1-i）および（2-i）を満たすことが好ましい。

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

$$1.01 < R(650) / R(550) < 1.30 \quad (2-i)$$

下記式(1-ii)および(2-ii)を満たすことがより好ましい。

$$0.7 < R(450) / R(550) < 0.88 \quad (1-ii)$$

$$1.04 < R(650) / R(550) < 1.20 \quad (2-ii)$$

【0080】

(面内位相差)

本発明の位相差フィルムは積層することなく1枚で広帯域の $\lambda/4$ 板として使用できるものである。波長550nmにおけるフィルム面内の位相差 $R(550)$ は、120nm～160nmの範囲であり、好ましくは125nm～150nmの範囲である。

位相差および波長分散特性の測定は、長さ50mm、幅10mmの延伸フィルムを、日本分光(株)製 Spectroellipsometer M-220を使用して測定される。

【0081】

(Nz係数)

また、下記式(4)により示されるNz係数は、1.18～2.40、好ましくは1.20～2.40、より好ましくは1.30～1.70、さらに好ましくは1.30～1.55の範囲である。Nz係数の測定は、長さ50mm、幅30mmの延伸フィルムを、王子計測機器(株)製KOBRA-WFDを使用して測定される。

$$Nz = (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \quad (4)$$

上記式(4)中の n_x 、 n_y 、 n_z は夫々フィルムの3次元複屈折率であり、 n_x は面内遅相軸(x軸)の屈折率、 n_y は面内方向においてx軸と直交する方向(y軸)の屈折率、 n_z はx軸およびy軸を含む面に垂直な厚み方向(z軸)の屈折率である。

【0082】

(複屈折率)

本発明の光学フィルムの下記式(3)で表される複屈折率(Δn)は、 1.5×10^{-3} 以上であり、 1.6×10^{-3} 以上が好ましく、 1.7×10^{-3} 以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、 3.0×10^{-3} 以下で十分な特性を有する。 d は、フィルムの厚み(μm)である。

$$\Delta n = R(550) / (d \times 10^3) \quad (3)$$

【0083】

(その他)

本発明の光学フィルムは、これを構成するコポリカーボネート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。

本発明の光学フィルムの「光弾性定数×厚み」の絶対値は、光抜けと比例関係にあり、 $1,700 \times 10^{-12} Pa^{-1} \cdot \mu m$ 以下であることが好ましく、より好ましくは1,500×10⁻¹²Pa⁻¹・ μm 以下、さらに好ましくは1,000×10⁻¹²Pa⁻¹・ μm 以下である。

本発明の光学フィルムは透明性が高いことが好ましく、全光線透過率で85%以上であることが望ましく、より望ましくは88%以上である。またヘイズ値は好ましくは5%以下であり、より好ましくは3%以下である。

本発明の光学フィルムは、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が好ましい。本発明の光学フィルム、特に位相差フィルムは液晶表示装置に用いることが出来る。

【実施例】

【0084】

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

10

20

30

40

50

よび評価方法は以下のとおりである。

【0085】

1. 光弾性定数

実施例で得られた未延伸フィルムの中央部分から長さ50mm、幅10mm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. 波長分散性、位相差

実施例で得られた延伸フィルムの中央部分から長さ50mm、幅10mmの試験片を切り出し、日本分光(株)製 Spectroellipsometer M-220を使用し波長分散性と位相差を測定した。

10

3. Nz係数

実施例で得られた延伸フィルムの中央部分から長さ50mm、幅30mmの試験片を切り出し、KOBRA-WFDを使用しNz係数を測定した。

4. Tg(ガラス転移温度)

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

5. フィルム厚み(d)

実施例で得られたフィルムの中央部分の厚みを、アンリツ社製の電子マイクロ膜厚計で測定した。

6. ポリマー組成比(NMR)

20

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。

7. 粘度平均分子量(M)

コポリカーボネート0.7gを塩化メチレン100mlに溶解した溶液の20℃における比粘度を測定し、下記式から算出した。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c$$

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

η_{sp} : 比粘度

η : 極限粘度

c : 定数 (= 0.7)

M : 粘度平均分子量

30

【0086】

実施例1

<コポリカーボネートの製造>

3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン(以下スピログリコール(SPG)と略す)80.26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)51.41部、ジフェニルカーボネート89.29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℃に加熱し熔融させた。その後、30分かけて減圧度を13.4kPaに調整した。その後、60℃/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い、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。このペレットの粘度平均分子量、ガラス転移温度(Tg)、NMRから組成比を測定した。結果を表1に示す。

40

【0087】

<光学フィルムの製造>

次に、(株)テクノベル製15mmφ二軸押出機に幅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、得られたコポリカーボネートペレットを押出

50

し温度280℃で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。このフィルムの光弾性定数を測定した。得られたフィルムを延伸温度 $T_g + 9^\circ\text{C}$ (144℃)で1.5倍に縦一軸延伸後、2.6倍に横延伸して、熱固定を延伸温度 -11°C (133℃)で行った。更に、チャックの間隔を2.2%緩めて熱緩和を行い二軸延伸フィルムを得た。この延伸フィルムの厚み(d)、位相差、波長分散性、Nz係数を測定した。結果を表1に示す。

次に、市販されている反射型VA液晶パネルの両側の偏光板を剥離して、上記フィルムに液晶からなる光学異方層を設け、偏光板と積層したものを、粘着剤を用いて液晶セルの両側に夫々貼り合せて液晶パネルを得た。この液晶パネルの表示画面を確認したところ、良好なコントラストと広い視野角を有していた。

10

【0088】

実施例2

<光学フィルムの製造>

実施例1と同様にしてフィルムを作成した。得られたフィルムを2.5倍横延伸した他は実施例1と全く同様の操作を行い、二軸延伸フィルムを得た。この延伸フィルムの厚み、位相差、波長分散性、Nz係数を測定した。結果を表1に示す。

得られた延伸フィルムを用いて実施例1と同様な手法で液晶パネルを作成して表示画面を確認したところ、良好なコントラストと広い視野角を有していた。

【0089】

実施例3

<コポリカーボネートの製造>

スピログリコール85.13部、BCF45.37部、ジフェニルカーボネート89.29部を用いた他は、実施例1と全く同様の操作を行い、芳香族-脂肪族コ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、ガラス転移温度、NMRから組成比を測定した。結果を表1に示す。

<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を作製した。得られたフィルムを実施例1と全く同様の操作を行い、二軸延伸フィルムを得た。この延伸フィルムの厚み、位相差、波長分散性、Nz係数を測定した。結果を表1に示す。

30

得られた延伸フィルムを用いて実施例1と同様な手法で液晶パネルを作成して表示画面を確認したところ、良好なコントラストと広い視野角を有していた。

【0090】

実施例4

<コポリカーボネートの製造>

スピログリコール72.97部、BCF60.49部、ジフェニルカーボネート89.29部を用いた他は、実施例1と全く同様の操作を行い、芳香族-脂肪族コ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、ガラス転移温度、NMRから組成比を測定した。結果を表1に示す。

<光学フィルムの製造>

40

実施例3と同様にしてフィルムを作成した。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を作製した。得られたフィルムを実施例1と全く同様の操作を行い、二軸延伸フィルムを得た。この延伸フィルムの厚み、位相差、波長分散性、Nz係数を測定した。結果を表1に示す。

得られた延伸フィルムを用いて実施例1と同様な手法で液晶パネルを作成して表示画面を確認したところ、良好なコントラストと広い視野角を有していた。

【0091】

実施例5

<コポリカーボネートの製造>

スピログリコール60.8部、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニ

50

ル] フルオレン (以下 B P E F と略す) 87.7 部、ジフェニルカーボネート 89.3 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°C に加熱し溶融させた。その後、30 分かけて減圧度を 13.4 kPa に調整した。その後、 $60^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の速度で 260°C 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 133 Pa 以下とした。合計 6 時間攪拌下で反応を行い、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、ガラス転移温度、NMR から組成比を測定した。結果を表 1 に示す。

10

<光学フィルムの製造>

実施例 1 と同様にしてフィルムを作成した。得られたフィルムを 2.8 倍横延伸した他は実施例 1 と全く同様の操作を行い、二軸延伸フィルムを得た。この延伸フィルムの厚み、位相差、波長分散性、Nz 係数を測定した。結果を表 1 に示す。

得られた延伸フィルムを用いて実施例 1 と同様な手法で液晶パネルを作成して表示画面を確認したところ、良好なコントラストと広い視野角を有していた。

【0092】

実施例 6

<コポリカーボネートの製造>

スピログリコール 72.96 部、B P E F 70.16 部、ジフェニルカーボネート 89.29 部を用いた他は、実施例 5 と全く同様の操作を行い、芳香族-脂肪族コ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、ガラス転移温度、NMR から組成比を測定した。結果を表 1 に示す。

20

<光学フィルムの製造>

実施例 1 と同様にしてフィルムを作成した。得られたフィルムを 2.8 倍横延伸した他は実施例 1 と全く同様の操作を行い、二軸延伸フィルムを得た。この延伸フィルムの厚み、位相差、波長分散性、Nz 係数を測定した。結果を表 1 に示す。

得られた延伸フィルムを用いて実施例 1 と同様な手法で液晶パネルを作成して表示画面を確認したところ、良好なコントラストと広い視野角を有していた。

【0093】

30

実施例 7

<コポリカーボネートの製造>

スピログリコール 48.64 部、B P E F 105.24 部、ジフェニルカーボネート 89.29 部を用いた他は、実施例 5 と全く同様の操作を行い、芳香族-脂肪族コ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、ガラス転移温度、NMR から組成比を測定した。結果を表 1 に示す。

<光学フィルムの製造>

実施例 3 と同様にしてフィルムを作成した。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を作製した。得られたフィルムを 2.8 倍横延伸した他は実施例 1 と全く同様の操作を行い、二軸延伸フィルムを得た。この延伸フィルムの厚み、位相差、波長分散性、Nz 係数を測定した。この延伸フィルムの位相差測定、波長分散性を測定した。結果を表 1 に示す。

40

得られた延伸フィルムを用いて実施例 1 と同様な手法で液晶パネルを作成して表示画面を確認したところ、良好なコントラストと広い視野角を有していた。

【0094】

実施例 8

<光学フィルムの製造>

実施例 1 と同様にしてフィルムを作製した。得られたフィルムを縦一軸延伸せずに、2.7 倍横延伸した他は実施例 1 と全く同様の操作を行い、横延伸フィルムを得た。この延伸フィルムの厚み、位相差、波長分散性、Nz 係数を測定した。結果を表 1 に示す。

50

得られた延伸フィルムを用いて実施例 1 と同様な手法で液晶パネルを作成して表示画面を確認したところ、良好なコントラストと広い視野角を有していた。

【0095】

比較例 1

<コポリカーボネートの製造>

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 9, 809 部、48%水酸化ナトリウム水溶液 2, 271 部を加え、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BPA) 1, 775 部およ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 7, 925 部を加えた後、攪拌しながら 16~20℃にてホスゲン 1, 000 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 20~27℃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コポリカーボネートを得た。得られたコポリカーボネートを 15mmφ二軸押出機によりペレット化した。得られたペレットの粘度平均分子量、ガラス転移温度を測定した。結果を表 1 に示す。

<光学フィルムの製造>

実施例 1 と同様にしてフィルムを作成した。得られたフィルムを縦延伸せずに、1. 3 倍横延伸した他は実施例 1 と全く同様の操作を行い延伸フィルムを得た。この延伸フィルムの厚み、位相差、波長分散性、Nz 係数を測定した。結果を表 1 に示す。

得られた延伸フィルムを用いて実施例 1 と同様な手法で液晶パネルを作成して表示画面を確認したところ、コントラストが低い傾向があり、また広い視野角も有していなかった。一方、本フィルムは光弾性定数が $80 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 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。

【0096】

【表 1】

表 1

	BCF	BPEF	SPG	BPA	d	R(550)	R(450)/ R(550)	R(650)/ R(550)	Δn	Nz	光弾性 定数	光弾性定 数×d	Tg	粘度平均 分子量(ヘ ット)	フィルム製造 方法
	mol%	mol%	mol%	mol%	μm	nm			×10 ⁻³		10 ⁻¹² Pa	10 ⁻¹² Pa・ μm	°C		
実施例 1	34	-	66	-	59	140	0.88	1.05	2.4	1.43	15	885	135	18800	溶融製膜法
実施例 2	34	-	66	-	66	125	0.88	1.05	1.9	1.49	15	990	135	18800	溶融製膜法
実施例 3	30	-	70	-	53	151	0.90	1.04	2.8	1.51	15	795	133	19000	キャスト法
実施例 4	40	-	60	-	68	121	0.80	1.07	1.8	1.36	16	1088	146	19200	キャスト法
実施例 5	-	50	50	-	64	132	0.87	1.04	2.1	1.38	23	1472	128	20300	溶融製膜法
実施例 6	-	40	60	-	58	140	0.93	1.04	2.4	1.42	19	1102	122	18800	溶融製膜法
実施例 7	-	60	40	-	67	127	0.78	1.08	1.9	1.35	24	1608	133	19200	キャスト法
実施例 8	34	-	66	-	43	135	0.88	1.05	3.1	1.18	15	645	135	18800	溶融製膜法
比較例 1	-	-	-	100	67	140	1.08	0.97	2.1	1.96	80	5360	140	15300	溶融製膜法

【0097】

本発明の光学フィルムは、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

- (72)発明者 本吉 哲也
東京都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 前川 祥一
東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人化成株式会社内

審査官 中村 理弘

- (56)参考文献 国際公開第2006/041190 (WO, A1)
特開平09-268225 (JP, A)
特開2004-067990 (JP, A)
特開2002-258045 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02B 5/30