

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6572532号
(P6572532)

(45) 発行日 令和1年9月11日 (2019.9.11)

(24) 登録日 令和1年8月23日 (2019.8.23)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 1/00 (2006.01)	C O 8 L 1/00
C O 8 L 35/02 (2006.01)	C O 8 L 35/02
G O 2 B 5/30 (2006.01)	G O 2 B 5/30
C O 8 J 5/18 (2006.01)	C O 8 J 5/18 C E P
G O 2 F 1/13363 (2006.01)	C O 8 J 5/18 C E R
請求項の数 22 (全 42 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2014-238140 (P2014-238140)	(73) 特許権者	000003300
(22) 出願日	平成26年11月25日 (2014.11.25)		東ソー株式会社
(65) 公開番号	特開2016-79377 (P2016-79377A)		山口県周南市開成町4560番地
(43) 公開日	平成28年5月16日 (2016.5.16)	(72) 発明者	伊藤 正泰
審査請求日	平成29年10月19日 (2017.10.19)		三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株
(31) 優先権主張番号	特願2014-210357 (P2014-210357)		式会社 四日市事業所内
(32) 優先日	平成26年10月15日 (2014.10.15)	(72) 発明者	北川 貴裕
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株
(31) 優先権主張番号	特願2014-210358 (P2014-210358)	(72) 発明者	小峯 拓也
(32) 優先日	平成26年10月15日 (2014.10.15)		三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	陶山 薫
			三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株
			式会社 四日市事業所内
			最終頁に続く

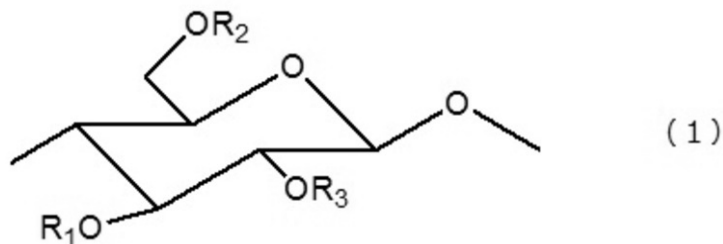
(54) 【発明の名称】 樹脂組成物およびそれを用いた光学補償フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

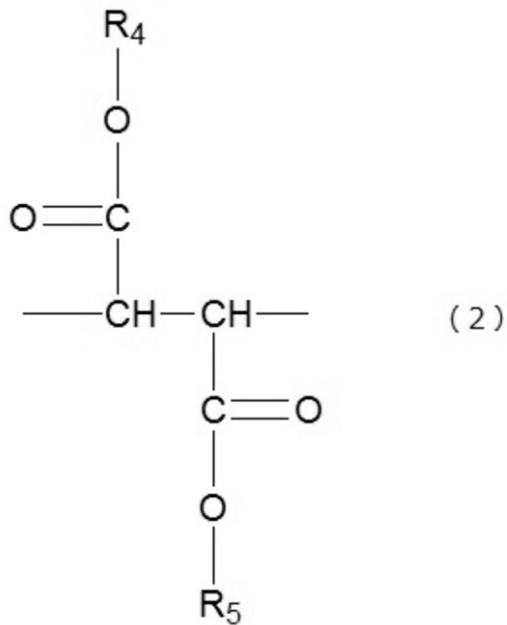
下記一般式(1)で示されるセルロース系樹脂30～99重量%、ならびに下記一般式(2)で示されるフマル酸ジエステル残基単位20モル%以上、および下記一般式(3)で示されるp位置換ケイ皮酸エステル残基単位5モル%以上を含むフマル酸エステル共重合体1～70重量%を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【化1】



(式中、R₁、R₂、R₃はそれぞれ独立して水素または炭素数1～12の置換基を示す。)

【化 2】

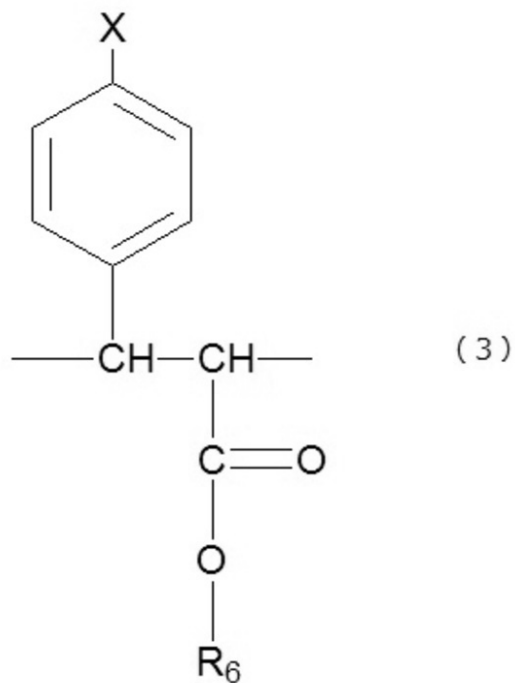


10

(式中、 R_4 、 R_5 は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を示す。)

【化 3】

20



30

(式中、 R_6 は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を示す。X はニトロ基、ブロモ基、ヨード基、シアノ基、クロロ基、スルホン酸基、カルボン酸基又はフェニル基を示す。)

40

【請求項 2】

一般式 (1) で示されるセルロース系樹脂がセルロースエーテルであることを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂化合物。

【請求項 3】

セルロースエーテルのエーテル化度 (置換度) が 1.5 ～ 3.0 であることを特徴とする請求項 2 に記載の樹脂組成物。

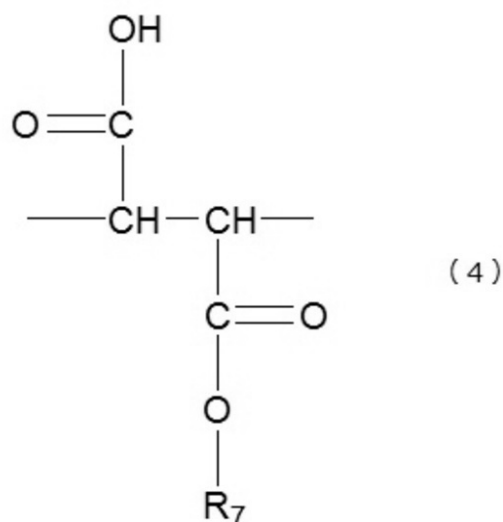
【請求項 4】

フマル酸エステル共重合体が、フマル酸ジエステル残基単位 20 ～ 90 モル%、一般式 (3) で示される p 位置換ケイ皮酸エステル残基単位 5 ～ 75 モル%、および下記一般式 (

50

4) で示されるフマル酸モノエステル残基単位 5 ～ 30 モル% を含むフマル酸エステル共重合体であることを特徴とする請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれかの項に記載の樹脂組成物。

【化 4】



10

(式中、 R_7 は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を示す。)

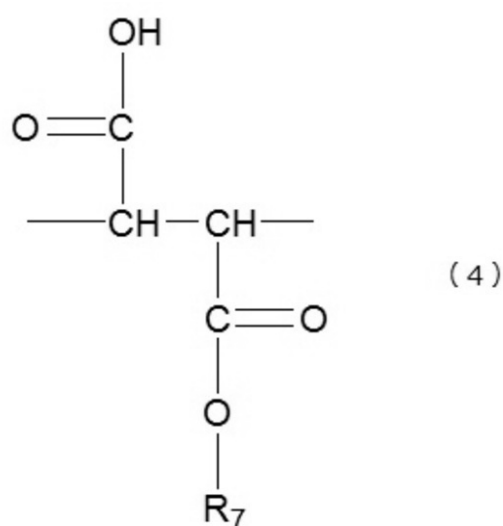
【請求項 5】

20

フマル酸エステル共重合体が、フマル酸ジエチル残基単位 20 ～ 95 モル%、一般式 (3) で示される p 位置換ケイ皮酸エステル残基単位 5 ～ 75 モル%、および下記一般式 (4) で示されるフマル酸モノエステル残基単位 0 ～ 30 モル% を含むフマル酸エステル共重合体、フマル酸ジイソプロピル残基単位 20 ～ 90 モル%、一般式 (3) で示される p 位置換ケイ皮酸エステル残基単位 5 ～ 75 モル%、および下記一般式 (4) で示されるフマル酸モノエステル残基単位 5 ～ 30 モル% を含むフマル酸エステル共重合体、フマル酸ジ-tert-ブチル残基単位 20 ～ 90 モル%、一般式 (3) で示される p 位置換ケイ皮酸エステル残基単位 5 ～ 75 モル%、および下記一般式 (4) で示されるフマル酸モノエステル残基単位 5 ～ 30 モル% を含むフマル酸エステル共重合体からなる群より選ばれるフマル酸エステル共重合体であることを特徴とする請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれかの項に記載の樹脂組成物。

30

【化 5】



40

(式中、 R_7 は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を示す。)

【請求項 6】

請求項 4 または請求項 5 に記載のフマル酸モノエステル残基単位が、フマル酸モノメチル

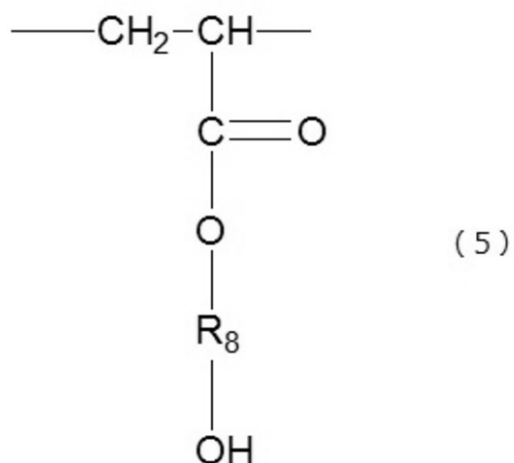
50

残基単位、フマル酸モノエチル残基単位、フマル酸モノイソプロピル残基単位、フマル酸モノー*n*−プロピル残基単位、フマル酸モノー*n*−ブチル残基単位、フマル酸モノー*s*−ブチル残基単位、フマル酸モノー*t*−ブチル残基単位、フマル酸モノー2−エチルヘキシル残基単位からなる群より選ばれるフマル酸モノエステル残基単位であることを特徴とする請求項4または請求項5に記載の樹脂組成物。

【請求項7】

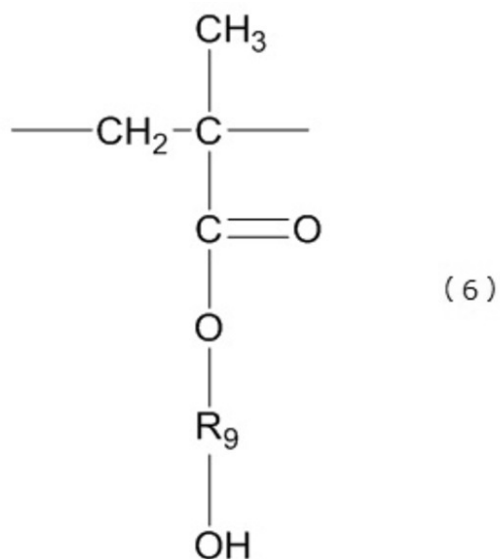
フマル酸エステル共重合体が、一般式(2)で示されるフマル酸ジエステル残基単位20～94.5モル%、一般式(3)で示される*p*位置換ケイ皮酸エステル残基単位5～75モル%、および下記一般式(5)で示されるアクリル酸エステル残基単位、下記一般式(6)で示されるメタクリル酸エステル残基単位、下記一般式(7)で示されるアクリル酸アミド残基単位、下記一般式(8)で示されるメタクリル酸アミド残基単位からなる群より選ばれる残基単位0.5～30モル%を含むフマル酸エステル共重合体であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかの項に記載の樹脂組成物。

【化6】



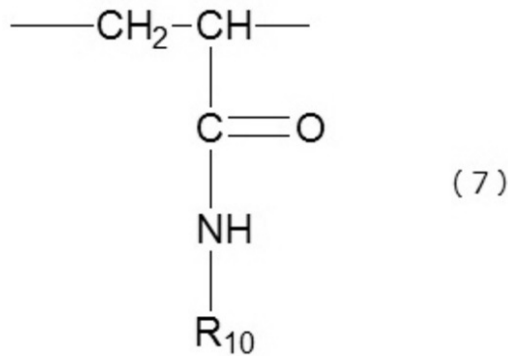
(式中、 R_8 は炭素数1～12のアルキレン基を示す。)

【化7】



(式中、 R_9 は炭素数1～12のアルキレン基を示す。)

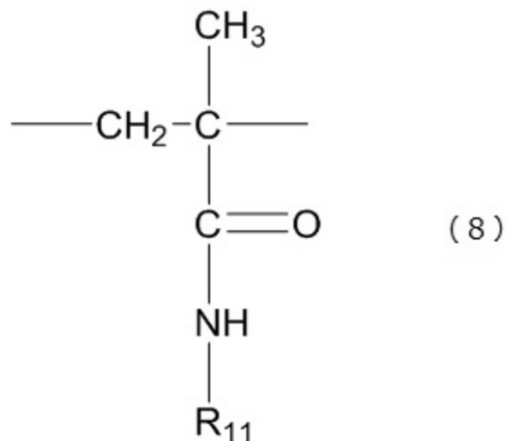
【化 8】



10

(式中、R₁₀ は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を示す。)

【化 9】



20

(式中、R₁₁ は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を示す。)

【請求項 8】

p 位置換ケイ皮酸エステル残基単位が、4-ニトロケイ皮酸メチル残基単位、4-ニトロケイ皮酸エチル残基単位、4-ニトロケイ皮酸イソプロピル残基単位、4-ニトロケイ皮酸 n-プロピル残基単位、4-ニトロケイ皮酸 n-ブチル残基単位、4-ニトロケイ皮酸 sec-ブチル残基単位、4-ニトロケイ皮酸 tert-ブチル残基単位、4-ニトロケイ皮酸 2-エチルヘキシル残基単位、4-ブロモケイ皮酸メチル残基単位、4-ブロモケイ皮酸エチル残基単位、4-ブロモケイ皮酸イソプロピル残基単位、4-ブロモケイ皮酸 n-プロピル残基単位、4-ブロモケイ皮酸 n-ブチル残基単位、4-ブロモケイ皮酸 sec-ブチル残基単位、4-ブロモケイ皮酸 tert-ブチル残基単位、4-ブロモケイ皮酸 2-エチルヘキシル残基単位、4-ヨードケイ皮酸メチル残基単位、4-ヨードケイ皮酸エチル残基単位、4-ヨードケイ皮酸イソプロピル残基単位、4-ヨードケイ皮酸 n-プロピル残基単位、4-ヨードケイ皮酸 n-ブチル残基単位、4-ヨードケイ皮酸 sec-ブチル残基単位、4-ヨードケイ皮酸 tert-ブチル残基単位、4-ヨードケイ皮酸 2-エチルヘキシル残基単位、4-シアノケイ皮酸メチル残基単位、4-シアノケイ皮酸エチル残基単位、4-シアノケイ皮酸イソプロピル残基単位、4-シアノケイ皮酸 n-プロピル残基単位、4-シアノケイ皮酸 n-ブチル残基単位、4-シアノケイ皮酸 sec-ブチル残基単位、4-シアノケイ皮酸 tert-ブチル残基単位、4-シアノケイ皮酸 2-エチルヘキシル残基単位、4-スルホン酸ケイ皮酸メチル残基単位、4-スルホン酸ケイ皮酸エチル残基単位、4-スルホン酸ケイ皮酸イソプロピル残基単位、4-スルホン酸ケイ皮酸 n-プロピル残基単位、4-スルホン酸ケイ皮酸 n-ブチル残基単位、4-スルホン酸ケイ皮酸 sec-ブチル残基単位、4-スルホン酸ケイ皮酸 tert-ブチル残基単位、4-スルホン酸ケイ皮酸 2-エチルヘキシル残基単位、4-カルボン酸ケイ皮酸エチル残基単位、4-カルボン酸ケイ皮酸イソプロピル残基単位、4-カルボン酸ケイ皮酸 n-プロピル残基単位、4-カルボン酸ケイ皮酸 n-ブチル残基単位、4-カルボン酸

30

40

50

ケイ皮酸 *sec*-ブチル残基単位、4-カルボン酸ケイ皮酸 *tert*-ブチル残基単位、4-カルボン酸ケイ皮酸 2-エチルヘキシル残基単位、4-フェニルケイ皮酸メチル残基単位、4-フェニルケイ皮酸エチル残基単位、4-フェニルケイ皮酸イソプロピル残基単位、4-フェニルケイ皮酸 *n*-プロピル残基単位、4-フェニルケイ皮酸 *n*-ブチル残基単位、4-フェニルケイ皮酸 *sec*-ブチル残基単位、4-フェニルケイ皮酸 *tert*-ブチル残基単位、4-フェニルケイ皮酸 2-エチルヘキシル残基単位からなる群より選ばれることを特徴とする請求項 1～請求項 7 のいずれかの項に記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 1～請求項 8 のいずれかの項に記載の樹脂組成物を用いてなり、厚みが 5～200 μm であることを特徴とする光学補償フィルム。

10

【請求項 10】

請求項 1～請求項 8 のいずれかの項に記載の樹脂組成物を用いてなり、厚みが 20～60 μm であることを特徴とする光学補償フィルム。

【請求項 11】

下記式 (1) で示される面内位相差 (R_e) が 80～300 nm で、下記式 (2) で示される N_z 係数が 0.35～0.65 であることを特徴とする請求項 9 または請求項 10 に記載の光学補償フィルム。

$$R_e = (n_y - n_x) \times d \quad (1)$$

$$N_z = (n_y - n_z) / (n_y - n_x) \quad (2)$$

(式中、 n_x はフィルム面内の進相軸方向の屈折率を示し、 n_y はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率を示し、 n_z はフィルム面外の屈折率を示し、 d はフィルム厚みを示す。)

20

【請求項 12】

下記式 (1) で示される面内位相差 (R_e) が 50～300 nm で、下記式 (2) で示される N_z 係数が 0.2～0.2 であることを特徴とする請求項 9 または請求項 10 に記載の光学補償フィルム。

$$R_e = (n_y - n_x) \times d \quad (1)$$

$$N_z = (n_y - n_z) / (n_y - n_x) \quad (2)$$

(式中、 n_x はフィルム面内の進相軸方向の屈折率を示し、 n_y はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率を示し、 n_z はフィルム面外の屈折率を示し、 d はフィルム厚みを示す。)

【請求項 13】

30

下記式 (1) で示される面内位相差 (R_e) が 0～20 nm で、下記式 (3) で示される面外位相差 (R_{th}) が、-150～20 nm であることを特徴とする請求項 9 または請求項 10 に記載の光学補償フィルム。

$$R_e = (n_y - n_x) \times d \quad (1)$$

$$R_{th} = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times d \quad (3)$$

(式中、 n_x はフィルム面内の進相軸方向の屈折率を示し、 n_y はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率を示し、 n_z はフィルム面外の屈折率を示し、 d はフィルム厚みを示す。)

【請求項 14】

光線透過率が 85% 以上であることを特徴とする請求項 9～請求項 13 のいずれかの項に記載の光学補償フィルム。

40

【請求項 15】

ヘーズが 1% 以下であることを特徴とする請求項 9～請求項 14 のいずれかの項に記載の光学補償フィルム。

【請求項 16】

450 nm におけるレターデーションと 550 nm におけるレターデーションの比 $R_e(450) / R_e(550)$ が $0.60 < R_e(450) / R_e(550) < 1.05$ であることを特徴とする請求項 9～請求項 15 のいずれかの項に記載の光学補償フィルム。

【請求項 17】

589 nm におけるレターデーションとフィルム膜厚の比 $R_e(589) \text{ (nm)} / \text{フィルム膜厚 (}\mu\text{m)}$ が $4.0 \text{ nm} / \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項 9～請求項 16

50

のいずれかの項に記載の光学補償フィルム。

【請求項 18】

一般式（１）で示されるセルロース系樹脂 30～99 重量％、ならびに一般式（２）で示されるフマル酸ジエステル残基単位 20 モル％以上、および一般式（３）で示される p 位置換ケイ皮酸エステル残基単位 5 モル％ 以上を含むフマル酸エステル共重合体 1～70 重量％を含有する樹脂組成物を溶剤に溶解し、得られた樹脂溶液を基材にキャストし、乾燥後、基材より剥離することを特徴とする請求項 9～請求項 17 のいずれかの項に記載の光学補償フィルムの製造方法。

【請求項 19】

一般式（１）で示されるセルロース系樹脂がセルロースエーテルであるときのエーテル化度が 1.5～3.0 であることを特徴とする請求項 18 に記載の光学補償フィルムの製造方法。

10

【請求項 20】

請求項 6 または請求項 7 に記載の樹脂組成物を用いてなることを特徴とする 請求項 18 に記載の光学補償フィルムの製造方法。

【請求項 21】

キャストして得られた厚み 10～200 μm のフィルムを一軸延伸またはアンバランス二軸延伸させることを特徴とする 請求項 18 に記載の光学補償フィルムの製造方法。

【請求項 22】

キャストして得られた厚み 30～100 μm のフィルムを一軸延伸またはアンバランス二軸延伸させることを特徴とする 請求項 18 に記載の光学補償フィルムの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物およびそれを用いた光学補償フィルムに関するものであり、より詳しくは、樹脂組成物ならびに位相差特性および波長分散特性に優れた液晶ディスプレイ用の光学補償フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイは、マルチメディア社会における最も重要な表示デバイスとして、携帯電話、コンピューター用モニター、ノートパソコン、テレビまで幅広く使用されている。液晶ディスプレイには表示特性向上のため多くの光学フィルムが用いられている。特に光学補償フィルムは、正面や斜めから見た場合のコントラスト向上、色調の補償など大きな役割を果たしている。

30

【0003】

液晶ディスプレイには、垂直配向型（VA-LCD）、面内配向型液晶（IPS-LCD）、スーパーツイストネマチック型液晶（STN-LCD）、反射型液晶ディスプレイ、半透過型液晶ディスプレイなどの多くの方式が有り、ディスプレイにあわせた光学補償フィルムが必要となっている。

【0004】

従来の光学補償フィルムとしては、セルロース系樹脂、ポリカーボネートや環状ポリオレフィンなどの延伸フィルムが用いられている。特にトリアセチルセルロースフィルムなどのセルロース系樹脂からなるフィルムは、偏光子であるポリビニルアルコールとの接着性も良好なことから幅広く使用されている。

40

【0005】

しかしながら、セルロース系樹脂からなる光学補償フィルムはいくつかの課題がある。例えば、セルロース系樹脂フィルムは延伸条件を調整することで各種ディスプレイにあわせた位相差値を持つ光学補償フィルムに加工されるが、セルロース系樹脂フィルムの一軸または二軸延伸により得られるフィルムの三次元屈折率は、 $n_y \geq n_x > n_z$ であり、それ以外の 3 次元屈折率、例えば、 $n_y > n_z > n_x$ や、 $n_y = n_z > n_x$ などの 3 次元屈

50

折率を有する光学補償フィルムを製造するためには、フィルムの片面または両面に熱収縮性フィルムを接着し、その積層体を加熱延伸処理して、高分子フィルムの厚み方向に収縮力をかけるなど特殊な延伸方法が必要であり屈折率（位相差値）の制御も困難である（例えば、特許文献1～3参照）。ここで n_x はフィルム面内の進相軸方向（最も屈折率の小さい方向）の屈折率、 n_y はフィルム面内の遅相軸方向（最も屈折率の大きい方向）の屈折率、 n_z はフィルム面外（厚み方向）の屈折率を示す。

【0006】

また、セルロース系樹脂フィルムは一般に溶剤キャスト法により製造されるが、キャスト法により成膜したセルロース系樹脂フィルムはフィルム厚み方向に40nm程度の面外位相差（Rth）を有するため、IPSモードの液晶ディスプレイなどではカラーシフトが起きるなどの問題がある。ここで面外位相差（Rth）は以下の式で示される位相差値である。

【0007】

$$Rth = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times d$$

（式中、 n_x はフィルム面内の進相軸方向の屈折率、 n_y はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率、 n_z はフィルム面外の屈折率を示し、 d はフィルム厚みを示す。）

また、フマル酸エステル系樹脂からなる位相差フィルムが提案されている（例えば、特許文献4参照）。

【0008】

しかしながら、フマル酸エステル系樹脂からなる延伸フィルムの3次元屈折率は、 $n_z > n_y > n_x$ であり、上記3次元屈折率を示す光学補償フィルムを得るためには他の光学補償フィルム等との積層などが必要である。

【0009】

そこで、上記3次元屈折率を示す光学補償フィルムとして、樹脂組成物およびそれを用いた光学補償フィルムが提案されている（例えば、特許文献5～特許文献7参照）。

【0010】

特許文献5～特許文献7は光学補償フィルムとして優れた性能を有するものの、目的とするReの発現のためには本発明よりも厚いフィルム厚が必要である。また、一般に位相差フィルムは反射型液晶表示装置、タッチパネルや有機ELの反射防止層としても用いられるものであり、該用途では、長波長域ほどレターデーションが大きい位相差フィルム（以下、「逆波長分散フィルム」という）が求められるものであるが、特許文献5～特許文献7には逆波長分散フィルムとして用いられることについて何らの記載がないものである。

【0011】

反射防止層として逆波長分散フィルムが用いられる場合、位相差は測定波長 λ の $1/4$ 程度が好ましく、450nmにおけるレターデーションと550nmにおけるレターデーションの比 $Re(450)/Re(550)$ は0.81に近いことが好ましい。そして、表示装置の薄型化を鑑みた場合、使用される逆波長分散フィルムも薄いことが求められる。上記のような要求特性に対し、種々の位相差フィルムが開発されている。

【0012】

このような位相差フィルムとして、正の固有複屈折を有するポリマーと、負の固有複屈折を有するポリマーとをブレンドして得た、逆波長分散性を有する位相差板が開示されている（例えば、特許文献8参照）。しかし、当該文献には、正の固有複屈折を有するポリマーとしてノルボルネン系ポリマー、負の固有複屈折を有するポリマーとしてスチレンと無水マレイン酸との共重合体、及びそれらポリマーをブレンドして得られる組成物が開示されているが、該組成物を用いた位相差板は、位相差フィルムの位相差特性として望ましいReとNzの関係を満足するものではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

10

20

30

40

50

【特許文献1】特許2818983号公報
 【特許文献2】特開平5-297223号公報
 【特許文献3】特開平5-323120号公報
 【特許文献4】特開2008-64817号公報
 【特許文献5】特開2013-28741号公報
 【特許文献6】特開2014-125609号公報
 【特許文献7】特開2014-125610号公報
 【特許文献8】特開2001-337222号公報
 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0014】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、光学補償フィルムに適する樹脂組成物ならびにそれを用いた位相差特性および波長分散特性に優れた光学補償フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のセルロース系樹脂および特定のフマル酸エステル共重合体を含有する樹脂組成物、それを用いた光学補償フィルムおよびその製造方法が、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、樹脂成分として所定の式で示されるセルロース系樹脂30～99重量%ならびに所定の式で示されるフマル酸エステル共重合体1～70重量%を含有することを特徴とする樹脂組成物、それを用いた光学補償フィルム、ならびにその製造方法である。

20

【0016】

以下、本発明について詳細に説明する。

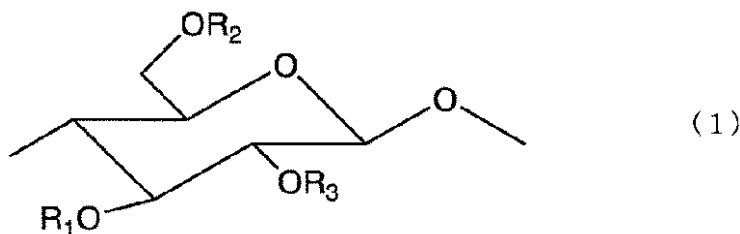
【0017】

本発明の樹脂組成物は、下記一般式(1)で示されるセルロース系樹脂30～99重量%、ならびに下記一般式(2)で示されるフマル酸ジエステル残基単位20モル%以上、および下記一般式(3)で示されるp位置換ケイ皮酸エステル残基単位5モル%以上を含むフマル酸エステル共重合体1～70重量%を含有することを特徴とする樹脂組成物である。

30

【0018】

【化1】



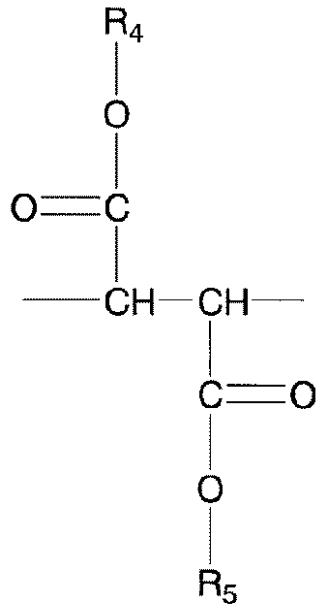
40

【0019】

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立して水素または炭素数1～12の置換基を示す。)

【0020】

【化 2】



10

(2)

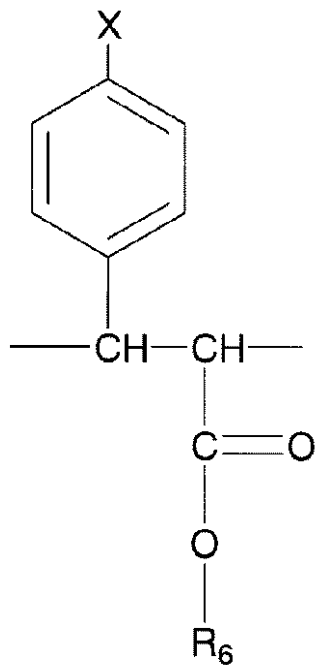
【0021】

(式中、 R_4 、 R_5 は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を示す。)

20

【0022】

【化 3】



(3)

30

【0023】

(式中、 R_6 は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を示す。X はニトロ基、ブロモ基、ヨード基、シアノ基、クロロ基、スルホン酸基、カルボン酸基又はフェニル基を示す。)

本発明のセルロース系樹脂としては、例えば、セルロースエーテル、セルロースエステル、セルロースエーテルエステル、セルロースアシレート等が挙げられる。そして、本発明の樹脂組成物は、これらのセルロース系樹脂を 1 種または 2 種以上含有していてもよい。

【0024】

本発明のセルロース系樹脂は、機械特性に優れ、製膜時の成形加工性に優れたものとなることから、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) により測定した溶

50

出曲線より得られる標準ポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であることが好ましく、 $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$ であることがさらに好ましい。

【0025】

本発明のセルロース系樹脂としては、フマル酸エステルポリマーとの相溶性に優れ、かつ面内位相差 R_e が大きく、更に延伸加工性に優れるため、セルロースエーテルが好ましい。

【0026】

以下、本発明の光学補償フィルムに用いられるセルロース系樹脂として好ましいセルロースエーテルについて説明する。

【0027】

本発明のセルロース系樹脂であるセルロースエーテルは、 β -グルコース単位が直鎖状に重合した高分子であり、グルコース単位の2位、3位および6位の水酸基の一部または全部をエーテル化したポリマーである。本発明のセルロースエーテルとしては、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース等のアルキルセルロース；ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のヒドロキシアルキルセルロース；ベンジルセルロース、トリチルセルロース等のアラルキルセルロース；シアノエチルセルロース等のシアノアルキルセルロース；カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース等のカルボキシアルキルセルロース；カルボキシメチルメチルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース等のカルボキシアルキルアルキルセルロース；アミノエチルセルロース等のアミノアルキルセルロース等が挙げられる。

【0028】

該セルロースエーテルにおけるセルロースの水酸基の酸素原子を介して置換している置換度（エーテル化度）は、2位、3位および6位のそれぞれについて、セルロースの水酸基がエーテル化している割合（100%のエーテル化は置換度1）を意味し、溶解性、相溶性、延伸加工性の点から、エーテル基の全置換度 DS は、好ましくは $1.5 \sim 3.0$ ($1.5 \leq DS \leq 3.0$) であり、さらに好ましくは $1.8 \sim 2.8$ である。セルロースエーテルは、溶解性、相溶性の点から、炭素数1~12の置換基を有することが好ましい。炭素数1~12の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デカニル基、ドデカニル基、イソブチル基、 t -ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基等を挙げることができる。これらの中でも、溶解性、相溶性の点から、炭素数1~5のアルキル基であるメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基が好ましい。本発明で用いるセルロース系ポリマーのエーテル基は1種類だけでもよいし、2種類以上のエーテル基を有していてもよい。また、エーテル基の他にエステル基を有していてもよい。

【0029】

セルロースエーテルは一般に、木材又はコットンより得たセルロースパルプをアルカリ分解し、アルカリ分解したセルロースパルプをエーテル化することで合成される。アルカリとしては、リチウム、カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物やアンモニアなどが利用できる。前記アルカリ類は一般に、水溶液として使用される。そして、アルカリ性にされたセルロースパルプは、セルロースエーテルの種類に応じて用いられるエーテル化剤と接触されることによりエーテル化されるものである。エーテル化剤としては、例えば、塩化メチル、塩化エチル等のハロゲン化アルキル；ベンジルククロライド、トリチルククロライド等のハロゲン化アラルキル；モノクロロ酢酸、モノクロロプロピオン酸等のハロカルボン酸；エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシド等が挙げられ、これらのエーテル化剤は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0030】

なお、必要であれば、反応終了後、粘度調整のため塩化水素、臭化水素、塩酸、及び硫酸等で解重合処理してもよい。

【0031】

本発明の樹脂組成物が含有するフマル酸エステル共重合体（以下、フマル酸エステル共重合体という）は、一般式（２）で示されるフマル酸ジエステル残基単位 20 モル％以上および一般式（３）で示される p 位置換ケイ皮酸エステル残基単位 5 モル％以上を含んでなる重合体であれば、特に制限がない。フマル酸ジエステル残基単位が 20 モル％未満の場合、重合性が低下し、p 位置換ケイ皮酸エステル残基単位 5 モル％以下の場合、位相差発現性が低下する。すなわち、本発明は、フマル酸エステル共重合体がフマル酸ジエステル残基単位を 20 モル％以上含み、かつ、p 位置換ケイ皮酸エステル残基単位を 5 モル％以上含んでなるフマル酸エステル共重合体であることにより、該共重合体の重合性が高く、かつ、本発明に係る樹脂組成物が光学補償フィルムとして用いられるとき、位相差発現性がより向上していることを特徴するものである。

10

【0032】

フマル酸エステル共重合体における一般式（２）で示されるフマル酸ジエステル残基単位のエステル置換基である R_4 、 R_5 は炭素数 1～12 のアルキル基であり、例えば、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、s-ブチル基、t-ブチル基、s-ペンチル基、t-ペンチル基、s-ヘキシル基、t-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。一般式（２）で示されるフマル酸ジエステル残基単位としては、例えば、フマル酸ジメチル残基単位、フマル酸ジエチル残基単位、フマル酸エチルイソプロピル残基単位、フマル酸エチル t-ブチル残基単位、フマル酸ジ-n-プロピル残基単位、フマル酸ジイソプロピル残基単位、フマル酸イソプロピル t-ブチル残基単位、フマル酸ジ-n-ブチル残基単位、フマル酸ジ-s-ブチル残基単位、フマル酸ジ-t-ブチル残基単位、フマル酸ジ-n-ペンチル残基単位、フマル酸ジ-s-ペンチル残基単位、フマル酸ジ-t-ペンチル残基単位、フマル酸ジ-n-ヘキシル残基単位、フマル酸ジ-s-ヘキシル残基単位、フマル酸ジ-t-ヘキシル残基単位、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル残基単位、フマル酸ジシクロプロピル残基単位、フマル酸ジシクロペンチル残基単位、フマル酸ジシクロヘキシル残基単位等が挙げられる。これらの中でも重合性および位相差発現性の点で、フマル酸ジエチル残基単位、フマル酸ジイソプロピル残基単位、フマル酸ジ-t-ブチル残基単位、フマル酸エチルイソプロピル残基単位、フマル酸エチル t-ブチル残基単位、フマル酸イソプロピル t-ブチル残基単位が好ましく、フマル酸ジエチル残基単位、フマル酸ジイソプロピル残基単位、フマル酸ジ-t-ブチル残基単位がさらに好ましい。

20

30

【0033】

フマル酸エステル共重合体における一般式（３）で示される p 位置換ケイ皮酸エステル残基単位のエステル置換基である R_6 は炭素数 1～12 のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、s-ペンチル基、t-ペンチル基、s-ヘキシル基、t-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、セルロース樹脂との相溶性から、炭素数 1～4 のアルキル基であるメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が好ましい。置換基 X は負の位相差向上に寄与する置換基であり、ニトロ基、ブロモ基、ヨード基、シアノ基、クロロ基、スルホン酸基、カルボン酸基又はフェニル基である。一般式（３）で示される p 位置換ケイ皮酸エステル残基単位としては、例えば、4-ニトロケイ皮酸メチル残基単位、4-ニトロケイ皮酸エチル残基単位、4-ニトロケイ皮酸イソプロピル残基単位、4-ニトロケイ皮酸 n-プロピル残基単位、4-ニトロケイ皮酸 n-ブチル残基単位、4-ニトロケイ皮酸 s-ブチル残基単位、4-ニトロケイ皮酸 t-ブチル残基単位、4-ニトロケイ皮酸 2-エチルヘキシル残基単位、4-ブロモケイ皮酸メチル残基単位、4-ブロモケイ皮酸エチル残基単位、4-ブロモケイ皮酸イソプロピル残基単位、4-ブロモケイ皮酸 n-プロピル残基単位、4-ブロモケイ皮酸 n-ブチル残基単位、4-ブロモケイ皮酸 s-ブチル残基単位、4-ブロモケイ皮酸 t-ブチル残基単位、4-ブロモケイ皮酸 2-エチルヘキシル残基単位、4-ヨードケイ皮酸メチル残基単位、4-ヨードケイ皮酸エチル残基単位、4-ヨードケイ皮酸イソプロピル残基単位、4-ヨードケイ皮酸 n-プロピル残基単位、4-ヨードケイ皮酸 n

40

50

ーブチル残基単位、4-ヨードケイ皮酸 *sec*-ブチル残基単位、4-ヨードケイ皮酸 *tert*-ブチル残基単位、4-ヨードケイ皮酸 2-エチルヘキシル残基単位、4-シアノケイ皮酸メチル残基単位、4-シアノケイ皮酸エチル残基単位、4-シアノケイ皮酸イソプロピル残基単位、4-シアノケイ皮酸 *n*-プロピル残基単位、4-シアノケイ皮酸 *n*-ブチル残基単位、4-シアノケイ皮酸 *sec*-ブチル残基単位、4-シアノケイ皮酸 *tert*-ブチル残基単位、4-シアノケイ皮酸 2-エチルヘキシル残基単位、4-スルホン酸ケイ皮酸メチル残基単位、4-スルホン酸ケイ皮酸エチル残基単位、4-スルホン酸ケイ皮酸イソプロピル残基単位、4-スルホン酸ケイ皮酸 *n*-プロピル残基単位、4-スルホン酸ケイ皮酸 *n*-ブチル残基単位、4-スルホン酸ケイ皮酸 *sec*-ブチル残基単位、4-スルホン酸ケイ皮酸 *tert*-ブチル残基単位、4-スルホン酸ケイ皮酸 2-エチルヘキシル残基単位、4-カルボン酸ケイ皮酸エチル残基単位、4-カルボン酸ケイ皮酸イソプロピル残基単位、4-カルボン酸ケイ皮酸 *n*-プロピル残基単位、4-カルボン酸ケイ皮酸 *n*-ブチル残基単位、4-カルボン酸ケイ皮酸 *sec*-ブチル残基単位、4-カルボン酸ケイ皮酸 *tert*-ブチル残基単位、4-カルボン酸ケイ皮酸 2-エチルヘキシル残基単位、4-フェニルケイ皮酸メチル残基単位、4-フェニルケイ皮酸エチル残基単位、4-フェニルケイ皮酸イソプロピル残基単位、4-フェニルケイ皮酸 *n*-プロピル残基単位、4-フェニルケイ皮酸 *n*-ブチル残基単位、4-フェニルケイ皮酸 *sec*-ブチル残基単位、4-フェニルケイ皮酸 *tert*-ブチル残基単位、4-フェニルケイ皮酸 2-エチルヘキシル残基単位から選ばれる *p* 位置換ケイ皮酸エステル残基単位が挙げられる。

10

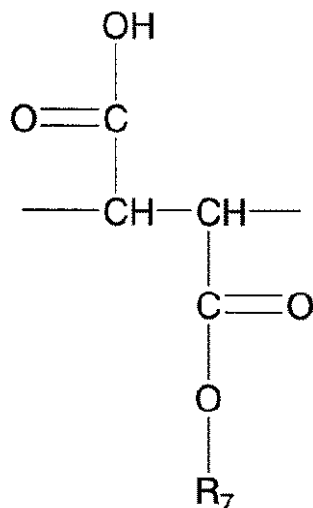
【0034】

20

本発明のフマル酸エステル共重合体は、重合性および相溶性に特に優れたものとなることから、フマル酸ジエステル残基単位 20～90 モル%、一般式 (3) で示される *p* 位置換ケイ皮酸エステル残基単位 5～75 モル%、および下記一般式 (4) で示されるフマル酸モノエステル残基単位 5～30 モル%を含むフマル酸エステル共重合体であることが好ましい。ここで、フマル酸モノエステル残基単位が 30 モル%以上である場合、位相差特性の発現が困難となる場合があるものである。

【0035】

【化 4】



(4)

30

40

【0036】

(式中、 R_7 は炭素数 1～12 のアルキル基を示す。)

また、本発明のフマル酸エステル共重合体は、フマル酸ジエステル残基単位がフマル酸ジエチル残基である場合、*p* 位置換ケイ皮酸エステル残基単位が 75 モル%以下であれば、フマル酸モノエステル残基単位を含まなくても重合性および相溶性に特に優れたものとなることから、フマル酸ジエチル残基単位 20～95 モル%、一般式 (3) で示される *p* 位置換ケイ皮酸エステル残基単位 5～75 モル%、および一般式 (4) で示されるフマル酸モノエステル残基単位 0～30 モル%であることが好ましい。また、フマル酸ジエステ

50

ル残基単位がフマル酸ジエチル残基単位である場合において、相溶性により優れたフマル酸エステル重合体となることから、フマル酸ジエチル残基単位 20～90 モル%、一般式 (3) で示される p 位置換ケイ皮酸エステル残基単位 5～75 モル%、および一般式 (4) で示されるフマル酸モノエステル残基単位 5～30 モル%であることがさらに好ましい。

【0037】

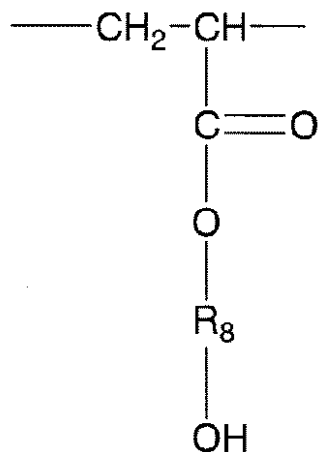
フマル酸エステル共重合体におけるフマル酸モノエステル残基単位のエステル置換基である R_7 は炭素数 1～12 のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、s-ペンチル基、t-ペンチル基、s-ヘキシル基、t-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、セルロースエーテルとの相溶性から、炭素数 1～4 のエステル基であるメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が好ましい。一般式 (4) で示されるフマル酸モノエステル残基単位としては、例えば、フマル酸モノメチル残基、フマル酸モノエチル残基、フマル酸モノ-n-プロピル残基、フマル酸モノイソプロピル残基、フマル酸モノ-n-ブチル残基、フマル酸モノ-s-ブチル残基、フマル酸モノ-t-ブチル残基、フマル酸モノ-n-ペンチル残基、フマル酸モノ-s-ペンチル残基、フマル酸モノ-t-ペンチル残基、フマル酸モノ-n-ヘキシル残基、フマル酸モノ-s-ヘキシル残基、フマル酸モノ-t-ヘキシル残基、フマル酸モノ-2-エチルヘキシル、フマル酸モノシクロプロピル残基、フマル酸モノシクロペンチル残基、フマル酸モノシクロヘキシル残基等が挙げられる。これらの中でも、セルロースエーテルとの相溶性が良いことから、フマル酸モノメチル残基単位、フマル酸モノエチル残基単位、フマル酸モノイソプロピル残基単位、フマル酸モノ-n-プロピル残基単位、フマル酸モノ-n-ブチル残基単位、フマル酸モノ-s-ブチル残基単位、フマル酸モノ-t-ブチル残基単位から選ばれるフマル酸モノエステル残基単位が好ましい。

【0038】

また、位相差特性および相溶性の点で、本発明のフマル酸エステル重合体として、一般式 (2) で示されるフマル酸ジエステル残基単位 20～94.5 モル%、一般式 (3) で示される p 位置換ケイ皮酸エステル残基単位 5～75 モル%、および下記一般式 (5) で示されるアクリル酸エステル残基単位、下記一般式 (6) で示されるメタクリル酸エステル残基単位、下記一般式 (7) で示されるアクリル酸アミド残基単位、下記一般式 (8) で示されるメタクリル酸アミド残基単位からなる群より選ばれる残基単位 0.5～30 モル%を含むフマル酸エステル重合体も好ましく用いられる。

【0039】

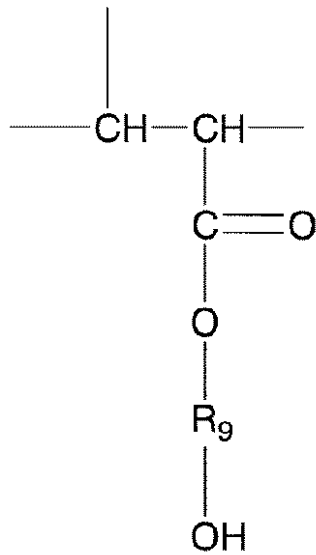
【化 5】



(5)

【0040】

【化 6】

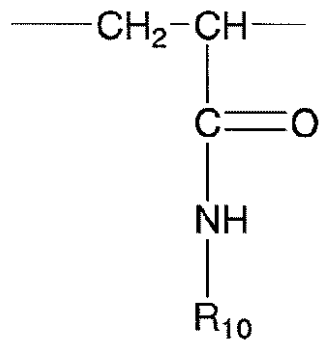


(6)

10

【0041】

【化 7】

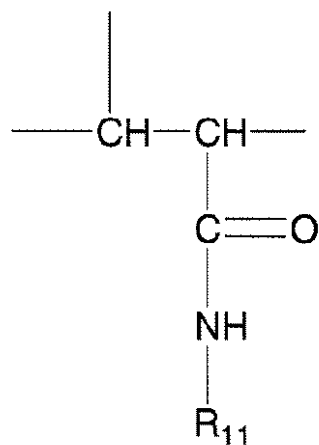


(7)

20

【0042】

【化 8】



(8)

30

40

【0043】

(式中、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} はそれぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、アルキレン基またはエーテル基を示す。)

フマル酸エステル共重合体は、フマル酸ジエステルおよびp位置換ケイ皮酸エステルを含む合計単量体を100モル%として、フマル酸ジエステル類およびp位置換ケイ皮酸エステル類と共重合可能なその他の単量体の残基単位0～20モル%を含んでいてもよい。

50

【0044】

該フマル酸ジエステル類および p 位置換ケイ皮酸エステル類と共重合可能なその他の単量体の残基単位としては、例えば、スチレン残基、 α -メチルスチレン残基などのスチレン類残基；アクリル酸残基；アクリル酸メチル残基、アクリル酸エチル残基、アクリル酸ブチル残基などのアクリル酸エステル類残基；メタクリル酸残基；メタクリル酸メチル残基、メタクリル酸エチル残基、メタクリル酸ブチル残基などのメタクリル酸エステル類残基；酢酸ビニル残基、プロピオン酸ビニル残基などのビニルエステル類残基；メチルビニルエーテル残基、エチルビニルエーテル残基、ブチルビニルエーテル残基などのビニルエーテル残基；N-メチルマレイミド残基、N-シクロヘキシルマレイミド残基、N-フェニルマレイミド残基などのN-置換マレイミド残基；アクリロニトリル残基；メタクリロニトリル残基；ケイ皮酸残基；ケイ皮酸メチル残基、ケイ皮酸エチル残基、ケイ皮酸イソプロピル残基、ケイ皮酸n-プロピル残基、ケイ皮酸n-ブチル残基、ケイ皮酸sec-ブチル残基、ケイ皮酸tert-ブチル残基、ケイ皮酸2-エチルヘキシル残基などのケイ皮酸エステル残基；エチレン残基、プロピレン残基などのオレフィン類残基；ビニルピロリドン残基；ビニルピリジン残基等の1種または2種以上を挙げることができる。

10

【0045】

フマル酸エステル共重合体は、特に機械特性に優れ、製膜時の成形加工性に優れたものとなることから、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により測定した溶出曲線より得られる標準ポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）が $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ のものであることが好ましく、 $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$ であることがさらに好ましい。

20

【0046】

本発明の樹脂組成物におけるセルロース系樹脂とフマル酸エステル共重合体の組成の割合は、セルロース系樹脂30～99重量%およびフマル酸エステル共重合体1～70重量%である。セルロース系樹脂が30重量%未満の場合（フマル酸エステル共重合体が70重量%を超える場合）、またはセルロース系樹脂が99重量%を超える場合（フマル酸エステル共重合体が1重量%未満の場合）は、位相差の制御が困難である。好ましくは、セルロース系樹脂30～90重量%およびフマル酸エステル共重合体10～70重量%であり、さらに好ましくはセルロース系樹脂40～80重量%およびフマル酸エステル共重合体20～60重量%である。

30

【0047】

フマル酸エステル共重合体の製造方法としては、該フマル酸エステル共重合体を得られる限りにおいて如何なる方法により製造してもよく、例えば、フマル酸ジエステル類と p 位置換ケイ皮酸エステル類、場合によってはフマル酸ジエステル類および p 位置換ケイ皮酸エステル類と共重合可能な単量体を併用し、ラジカル重合を行うことにより製造することができる。該 p 位置換ケイ皮酸エステル類としては、例えば、4-ニトロケイ皮酸メチル、4-ニトロケイ皮酸エチル、4-ニトロケイ皮酸イソプロピル、4-ニトロケイ皮酸n-プロピル、4-ニトロケイ皮酸n-ブチル、4-ニトロケイ皮酸sec-ブチル、4-ニトロケイ皮酸tert-ブチル、4-ニトロケイ皮酸2-エチルヘキシル、4-ブロモケイ皮酸メチル、4-ブロモケイ皮酸エチル、4-ブロモケイ皮酸イソプロピル、4-ブロモケイ皮酸n-プロピル、4-ブロモケイ皮酸n-ブチル、4-ブロモケイ皮酸sec-ブチル、4-ブロモケイ皮酸tert-ブチル、4-ブロモケイ皮酸2-エチルヘキシル、4-ヨードケイ皮酸メチル、4-ヨードケイ皮酸エチル、4-ヨードケイ皮酸イソプロピル、4-ヨードケイ皮酸n-プロピル、4-ヨードケイ皮酸n-ブチル、4-ヨードケイ皮酸sec-ブチル、4-ヨードケイ皮酸tert-ブチル、4-ヨードケイ皮酸2-エチルヘキシル、4-シアノケイ皮酸メチル、4-シアノケイ皮酸エチル、4-シアノケイ皮酸イソプロピル、4-シアノケイ皮酸n-プロピル、4-シアノケイ皮酸n-ブチル、4-シアノケイ皮酸sec-ブチル、4-シアノケイ皮酸tert-ブチル、4-シアノケイ皮酸2-エチルヘキシル、4-スルホン酸ケイ皮酸メチル、4-スルホン酸ケイ皮酸エチル、4-スルホン酸ケイ皮酸イソプロピル、4-スルホン酸ケイ皮酸n-プロピル、4-スルホン酸ケイ皮酸

40

50

n-ブチル、4-スルホン酸ケイ皮酸sec-ブチル、4-スルホン酸ケイ皮酸tert-ブチル、4-スルホン酸ケイ皮酸2-エチルヘキシル、4-カルボン酸ケイ皮酸エチル、4-カルボン酸ケイ皮酸イソプロピル、4-カルボン酸ケイ皮酸n-プロピル、4-カルボン酸ケイ皮酸n-ブチル、4-カルボン酸ケイ皮酸sec-ブチル、4-カルボン酸ケイ皮酸tert-ブチル、4-カルボン酸ケイ皮酸2-エチルヘキシル、4-フェニルケイ皮酸メチル、4-フェニルケイ皮酸エチル、4-フェニルケイ皮酸イソプロピル、4-フェニルケイ皮酸n-プロピル、4-フェニルケイ皮酸n-ブチル、4-フェニルケイ皮酸sec-ブチル、4-フェニルケイ皮酸tert-ブチル、4-フェニルケイ皮酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。また、該共重合可能な単量体としてフマル酸モノエステル類が用いられる場合、フマル酸モノエステル類としては、例えば、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノ-n-プロピル、フマル酸モノイソプロピル、フマル酸モノ-n-ブチル、フマル酸モノ-s-ブチル、フマル酸モノ-t-ブチル、フマル酸モノ-n-ペンチル、フマル酸モノ-s-ペンチル、フマル酸モノ-t-ペンチル、フマル酸モノ-n-ヘキシル、フマル酸モノ-s-ヘキシル、フマル酸モノ-t-ヘキシル、フマル酸モノ-2-エチルヘキシル、フマル酸モノシクロプロピル、フマル酸モノシクロペンチル、フマル酸モノシクロヘキシル等が挙げられる。

10

【0048】

本発明において、ラジカル重合において用いられるその他の共重合可能な単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン類；アクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどのメタクリル酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸エチル、ケイ皮酸プロピルなどのケイ皮酸エステル；ケイ皮酸；エチレン、プロピレンなどのオレフィン類；ビニルピロリドン；ビニルピリジン等の1種または2種以上を挙げることができる。

20

【0049】

ラジカル重合の方法としては、例えば、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、沈殿重合法、乳化重合法等のいずれもが採用可能である。

【0050】

ラジカル重合を行う際の重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサンなどの有機過氧化物；2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-ブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)などのアゾ系開始剤等が挙げられる。

30

【0051】

そして、溶液重合法または沈殿重合法において使用可能な溶媒として特に制限はなく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族溶媒；メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどのアルコール系溶媒；シクロヘキサン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、酢酸イソプロピル等が挙げられ、これらの混合溶媒をも挙げられる。

40

【0052】

また、ラジカル重合を行う際の重合温度は、重合開始剤の分解温度に応じて適宜設定することができ、一般的には30~150℃の範囲で行うことが好ましい。

【0053】

本発明の樹脂組成物は、熱安定性を向上させるために酸化防止剤を含有していても良い。酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、ヒドロキシルアミン

50

系酸化防止剤、ビタミンE系酸化防止剤、その他酸化防止剤が挙げられ、これら酸化防止剤はそれぞれ単独でもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

【0054】

本発明の樹脂組成物は、耐候性を高めるためヒンダードアミン系光安定剤や紫外線吸収剤を含有していてもよい。紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、トリアジン、ベンゾエート等が挙げられる。

【0055】

本発明の樹脂組成物は、いわゆる可塑剤として知られる化合物を、機械的性質向上、柔軟性を付与、耐吸水性付与、水蒸気透過率低減、レターデーション調整等の目的で添加してもよく、可塑剤としては、例えば、リン酸エステルやカルボン酸エステル等が挙げられる。また、アクリル系ポリマーなども用いられる。リン酸エステルとしては、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、フェニルジフェニルホスフェート等を挙げることが出来る。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステル及びクエン酸エステル等、フタル酸エステルとしては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート及びジエチルヘキシルフタレート等、またクエン酸エステルとしては、クエン酸アセチルトリエチル及びクエン酸アセチルトリブチル等を挙げることが出来る。またその他、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバチン酸ジブチル、トリアセチン、トリメチロールプロパントリベンゾエート等も挙げられる。アルキルフタリルアルキルグリコレートもこの目的で用いられる。アルキルフタリルアルキルグリコレートのアルキルは炭素原子数1～8のアルキル基である。アルキルフタリルアルキルグリコレートとしては、メチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルプロピルグリコレート、プロピルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルメチルグリコレート、ブチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルオクチルグリコレート、エチルフタリルオクチルグリコレート、オクチルフタリルメチルグリコレート、オクチルフタリルエチルグリコレート等を挙げることが出来る。これら可塑剤を2種以上混合して使用してもよい。

【0056】

本発明の樹脂組成物は位相差を調整する目的で、芳香族炭化水素環または芳香族性ヘテロ環を有する添加剤を含有していてもよい。位相差を調整する目的で使用される添加剤の下記式(A)で示される複屈折 Δn については、特に制限はないが、光学特性に優れた光学補償フィルムとなることから、好ましくは0.05以上であり、さらに好ましくは0.05～0.5、特に好ましくは0.1～0.5である。添加剤の Δn は分子軌道計算によって求めることができる。

【0057】

$$\Delta n = n_y - n_x \quad (A)$$

(式中、 n_x は添加剤分子の進相軸方向の屈折率を示し、 n_y は添加剤分子の遅相軸方向の屈折率を示す。)

本発明の樹脂組成物に芳香族炭化水素環または芳香族性ヘテロ環を有する添加剤が含有される場合、本発明の樹脂組成物における芳香族炭化水素環または芳香族性ヘテロ環を有する添加剤は、芳香族炭化水素環または芳香族性ヘテロ環の分子内の個数については、特に制限はないが、光学特性に優れた光学補償フィルムとなることから、好ましくは1～12個であり、さらに好ましくは1～8個である。芳香族炭化水素環としては、例えば、5員環、6員環、7員環または二つ以上の芳香族環からなる縮合環等が挙げられ、芳香族性ヘテロ環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環

、1, 3, 5-トリアジン環等が挙げられる。

【0058】

芳香族炭化水素環または芳香族性ヘテロ環は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、水酸基、エーテル基、カルボニル基、エステル基、カルボン酸残基、アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、スルホン酸残基、ホスホニル基、ホスホン酸残基等が挙げられる。

【0059】

本発明で用いられる芳香族炭化水素環または芳香族性ヘテロ環を有する添加剤としては、例えば、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)等のリン酸エステル系化合物；ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジノルマルオクチルフタレート、2-エチルヘキシルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジカプリルフタレート、ジノニルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジデシルフタレート、ジイソデシルフタレート等のフタル酸エステル系化合物；トリブチルトリメリテート、トリノルマルヘキシルトリメリテート、トリ(2-エチルヘキシル)トリメリテート、トリノルマルオクチルトリメリテート、トリイソクチルトリメリテート、トリイソデシルトリメリテート等のトリメリット酸エステル系化合物；トリ(2-エチルヘキシル)ピロメリテート、テトラブチルピロメリテート、テトラノルマルヘキシルピロメリテート、テトラ(2-エチルヘキシル)ピロメリテート、テトラノルマルオクチルピロメリテート、テトライソクチルピロメリテート、テトライソデシルピロメリテート等のピロメリット酸エステル系化合物；安息香酸エチル、安息香酸イソプロピル、パラオキシ安息香酸エチル等の安息香酸エステル系化合物；フェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート等のサリチル酸エステル系化合物；メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のグリコール酸エステル系化合物；2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系化合物；2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物、N-ベンゼンスルホンアミド等のスルホンアミド系化合物、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-エトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-(2-ヒドロキシ-4-プロポキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-(2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン等のトリアジン系化合物等が挙げられ、好ましくはトリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられ、これらは必要に応じて1種または2種以上を組み合わせ

【0060】

本発明の樹脂組成物に芳香族炭化水素環または芳香族性ヘテロ環を有する添加剤が含有される場合、光学特性及び機械的特性の観点から、好ましくは本発明の樹脂組成物における芳香族炭化水素環または芳香族性ヘテロ環を有する添加剤の割合は0.01~30重量%であり(上記の樹脂成分：70~99.99重量%)、さらに好ましくは0.01~20重量%、特に好ましくは0.01~15重量%である。

【0061】

本発明の樹脂組成物は、発明の主旨を超えない範囲で、その他ポリマー、界面活性剤、高分子電解質、導電性錯体、顔料、染料、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤等を

含有していてもよい。

【0062】

本発明の樹脂組成物は、セルロース系樹脂とフマル酸エステル共重合体をブレンドすることにより得ることができる。

【0063】

ブレンドの方法としては、溶融ブレンド、溶液ブレンド等の方法を用いることができる。芳香族炭化水素環または芳香族性ヘテロ環を有する添加剤が本発明の樹脂組成物に含有される場合における溶融ブレンド法とは、加熱により樹脂と芳香族炭化水素環または芳香族性ヘテロ環を有する添加剤を溶融させて混練することにより製造する方法である。溶液ブレンド法とは樹脂と芳香族炭化水素環または芳香族性ヘテロ環を有する添加剤を溶剤に溶解しブレンドする方法である。溶液ブレンドに用いる溶剤としては、例えば、塩化メチレン、クロロホルムなどの塩素系溶剤；トルエン、キシレンなどの芳香族溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール溶剤；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル溶剤；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等を用いることができる。各樹脂および芳香族炭化水素環または芳香族性ヘテロ環を有する添加剤を溶剤に溶解したのちブレンドすることも可能であり、各樹脂の粉体、ペレット等を混練後、溶剤に溶解させることも可能である。得られたブレンド樹脂溶液を貧溶剤に投入し、樹脂組成物を析出させることも可能であり、またブレンド樹脂溶液のまま光学補償フィルムの製造に用いることも可能である。

【0064】

本発明の樹脂組成物を用いた光学補償フィルムは、フィルムの取扱い性及び光学部材の薄膜化への適合性の観点から、厚みが5～200 μmであることが好ましく、10～100 μmがさらに好ましく、20～80 μmが特に好ましく、20～60 μmがもっとも好ましい。

【0065】

本発明の樹脂組成物を用いた光学補償フィルムの位相差特性は、目的とする光学補償フィルムにより異なるものであり、例えば、1) 下記式(1)で示される面内位相差(Re)が好ましくは80～300 nm、さらに好ましくは100～300 nm、特に好ましくは100～280 nmであって、下記式(2)で示されるNz係数が好ましくは0.35～0.65、さらに好ましくは0.45～0.55であるもの、2) 面内位相差(Re)が好ましくは50～200 nm、さらに好ましくは80～160 nmであって、Nz係数が好ましくは-0.2～0.2、さらに好ましくは-0.1～0.1であるもの、3) 面内位相差(Re)が好ましくは0～20 nm、さらに好ましくは0～5 nm、下記式(3)で示される面外位相差(Rth)が好ましくは-150～20 nm、さらに好ましくは-150～10 nm、特に好ましくは-120～0 nmであるもの等が挙げられる。このときの位相差特性は全自動複屈折計(王子計測機器株式会社製、商品名KOBRA-21ADH)を用い、測定波長589 nmの条件で測定されるものである。

【0066】

これらは、従来のセルロース系樹脂からなる光学補償フィルムでは発現が困難な位相差特性を有している。

【0067】

$$Re = (n_y - n_x) \times d \quad (1)$$

$$Nz = (n_y - n_z) / (n_y - n_x) \quad (2)$$

$$Rth = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times d \quad (3)$$

(式中、nxはフィルム面内の進相軸方向の屈折率を示し、nyはフィルム面内の遅相軸方向の屈折率を示し、nzはフィルム面外の屈折率を示し、dはフィルム厚みを示す。)

本発明の光学フィルムの波長分散特性としては、色ずれ抑制のため、好ましくは $0.60 < Re(450) / Re(550) < 1.05$ であり、さらに好ましくは $0.61 < Re(450) / Re(550) < 1.02$ であり、特に好ましくは $0.61 < Re(450) / Re(550) < 1.00$ である。

【0068】

本発明のセルロース系樹脂としてセルロースエーテルを使用した場合、単独では、低波長分散の光学フィルムを提供することができる。このフィルムに、延伸方向に対して負の複屈折性を示すフマル酸エステル共重合体をブレンドした樹脂組成物は、一般的に逆波長分散性を示す光学フィルムを提供することができるものである。

【0069】

これらの位相差特性および波長分散特性を同時に満足することは、従来のセルロース系樹脂を用いた光学補償フィルムでは発現が困難であるが、本発明においてセルロースエーテルを用いる場合には、本発明に係る樹脂組成物を用いた光学補償フィルムがこれらの特性を同時に満足するものである。

10

【0070】

本発明の光学補償フィルムは、必要膜厚を薄くするため、 589 nm におけるレターデーションとフィルム膜厚の比 $R_e(589)(\text{nm})/\text{フィルム膜厚}(\mu\text{m})$ が $4.0\text{ nm}/\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0071】

本発明の光学補償フィルムは、輝度向上のため、光線透過率が好ましくは 85% 以上、さらに好ましくは 90% 以上である。

【0072】

本発明の光学補償フィルムは、コントラスト向上のため、ヘーズが好ましくは 1% 以下、さらに好ましくは 0.5% 以下である。

20

【0073】

本発明の樹脂組成物を用いた光学補償フィルムの製造方法としては、本発明の光学補償フィルムの製造が可能であれば如何なる方法を用いてもよいが、光学特性、耐熱性、表面特性などに優れる光学補償フィルムが得られることから、溶液キャスト法により製造することが好ましい。ここで、溶液キャスト法とは、樹脂溶液（一般にはドープと称する。）を支持基板上に流延した後、加熱することにより溶媒を蒸発させて光学補償フィルムを得る方法である。流延する方法としては、例えば、Tダイ法、ドクターブレード法、バーコーター法、ロールコーター法、リップコーター法等が用いられ、工業的には、ダイからドープをベルト状またはドラム状の支持基板に連続的に押し出す方法が一般的に用いられている。また、用いられる支持基板としては、例えば、ガラス基板、ステンレスやフェロタイプ等の金属基板、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック基板などがある。高度に表面性、光学均質性の優れた基板を工業的に連続製膜するには、表面を鏡面仕上げした金属基板が好ましく用いられる。溶液キャスト法において、厚み精度、表面平滑性に優れた光学補償フィルムを製造する際には、樹脂溶液の粘度は極めて重要な因子であり、樹脂溶液の粘度は樹脂の濃度、分子量、溶媒の種類に依存するものである。

30

【0074】

本発明の樹脂組成物を用いた光学補償フィルムを製造する際の樹脂溶液は、セルロース系樹脂とフマル酸エステル共重合体を溶媒に溶解し調製する。樹脂溶液の粘度は、重合体の分子量、重合体の濃度、溶媒の種類で調整可能である。樹脂溶液の粘度としては特に制限はないが、フィルム塗工性をより容易にするため、好ましくは $100\sim10000\text{ cps}$ 、さらに好ましくは $300\sim5000\text{ cps}$ 、特に好ましくは $500\sim3000\text{ cps}$ である。

40

【0075】

本発明の樹脂組成物を用いた光学補償フィルムの製造方法としては、例えば、一般式（1）で示されるセルロース系樹脂 $30\sim99$ 重量%、ならびに一般式（2）で示されるフマル酸ジエステル残基単位 20 モル%以上および一般式（3）で示される p 位置換ケイ酸エステル残基単位 5 モル%以上を含むフマル酸エステル共重合体 $1\sim70$ 重量%を含有する樹脂組成物を溶剤に溶解し、得られた樹脂溶液を基材にキャストし、乾燥後、基材より剥離することが挙げられる。

【0076】

50

本発明の樹脂組成物を用いて得られた光学補償フィルムは、面内位相差（ R_e ）を発現するために一軸延伸またはアンバランス二軸延伸することが好ましい。光学補償フィルムを延伸する方法としては、ロール延伸による縦一軸延伸法やテンター延伸による横一軸延伸法、これらの組み合わせによるアンバランス逐次二軸延伸法やアンバランス同時二軸延伸法等を用いることができる。また本発明では、熱収縮性フィルムの収縮力の作用下に延伸を行う特殊延伸法を用いずに位相差特性を発現させることができる。

【0077】

延伸する際の光学補償フィルムの厚みは、延伸処理のし易さおよび光学部材の薄膜化への適合性の観点から、 $10 \sim 200 \mu m$ が好ましく、 $30 \sim 150 \mu m$ がさらに好ましく、 $30 \sim 100 \mu m$ が特に好ましい。

10

【0078】

延伸の温度は特に制限はないが、良好な位相差特性が得られることから、好ましくは $50 \sim 200^\circ C$ 、さらに好ましくは $100 \sim 180^\circ C$ である。一軸延伸の延伸倍率は特に制限はないが、良好な位相差特性が得られることから、 $1.05 \sim 4.0$ 倍が好ましく、 $1.1 \sim 3.5$ 倍がさらに好ましい。アンバランス二軸延伸の延伸倍率は特に制限はないが、光学特性に優れた光学補償フィルムとなることから長さ方向には $1.05 \sim 4.0$ 倍が好ましく、 $1.1 \sim 3.5$ 倍がさらに好ましく、光学特性に優れた光学補償フィルムとなることから、幅方向には $1.01 \sim 1.2$ 倍が好ましく、 $1.05 \sim 1.1$ 倍がさらに好ましい。延伸温度、延伸倍率により面内位相差（ R_e ）を制御することができる。

20

【0079】

本発明の樹脂組成物を用いた光学補償フィルムは、必要に応じて他樹脂を含むフィルムと積層することができる。他樹脂としては、例えば、ポリエーテルサルフォン、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリナフタレンテレフタレート、ポリカーボネート、環状ポリオレフィン、マレイミド系樹脂、フッ素系樹脂、ポリイミド等が挙げられる。また、ハードコート層やガスバリア層を積層することも可能である。

【発明の効果】

【0080】

本発明の樹脂組成物を用いた光学補償フィルムは、薄膜で特定の位相差特性を示すことから、液晶ディスプレイ用光学補償フィルムや反射防止用フィルムとして有用である。

【実施例】

30

【0081】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0082】

なお、実施例により示す諸物性は、以下の方法により測定した。

【0083】

<重合体の解析>

重合体の構造解析は核磁気共鳴測定装置（日本電子製、商品名：JNM-GX270）を用い、プロトン核磁気共鳴分光（ ^1H-NMR ）スペクトル分析より求めた。

【0084】

40

フマル酸エステル共重合体がフマル酸モノエステル残基単位を含む場合において、 ^1H-NMR スペクトル分析より組成比解析が困難な場合はJIS K 2501（2003版）石油製品及び潤滑油—中和価試験方法に則ってフマル酸モノエステル濃度を求めた。

【0085】

<数平均分子量の測定>

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）装置（東ソー製、商品名：CO-8011（カラムGMH_{HR}-Hを装着））を用い、テトラヒドロフラン、またはジメチルホルムアミドを溶媒として、 $40^\circ C$ で測定し、標準ポリスチレン換算値として求めた。

【0086】

50

<光学補償フィルムの光線透過率およびヘーズの測定>

作成したフィルムの光線透過率およびヘーズは、ヘーズメーター（日本電色工業製、商品名：NDH2000）を使用し、光線透過率の測定はJIS K 7361-1（1997版）に、ヘーズの測定はJIS-K 7136（2000年版）に、それぞれ準拠して測定した。

【0087】

<位相差特性の測定>

試料傾斜型自動複屈折計（王子計測機器製、商品名：KOBRA-WR）を用いて波長589nmの光を用いて光学補償フィルムの位相差特性を測定した。

【0088】

<波長分散特性の測定>

試料傾斜型自動複屈折計（王子計測機器製、商品名：KOBRA-WR）を用い、波長450nmの光による位相差Re（450）と波長550nmの光による位相差Re（550）の比として光学補償フィルムの波長分散特性を測定した。

【0089】

合成例1（フマル酸エステル共重合体（フマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体）の合成1）

容量75mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル57g、フマル酸モノエチル5.1g、4-ニトロケイ皮酸エチル3.9gおよび重合開始剤である2,5-ジメチル-2,5-ジ（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン1.46gを入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを62℃の恒温槽に入れ、72時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン50gで溶解させた。このポリマー溶液を2kgのヘキサン中に滴下して析出、メタノール／水＝60／40（重量％／重量％）2kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体22gを得た。得られた重合体の数平均分子量は18,000、フマル酸ジイソプロピル残基単位78モル％、フマル酸モノエチル残基単位12モル％、4-ニトロケイ皮酸エチル残基単位10モル％であった。

【0090】

合成例2（フマル酸エステル共重合体（フマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノイソプロピル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体）の合成2）

容量75mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル53g、フマル酸モノイソプロピル5.8g、4-ニトロケイ皮酸エチル6.0gおよび重合開始剤である2,5-ジメチル-2,5-ジ（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン1.91gを入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを65℃の恒温槽に入れ、120時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン50gで溶解させた。このポリマー溶液を2kgのヘキサン中に滴下して析出、メタノール／水＝60／40（重量％／重量％）2kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノイソプロピル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体31gを得た。得られた重合体の数平均分子量は16,000、フマル酸ジイソプロピル残基単位68モル％、フマル酸モノイソプロピル残基単位15モル％、4-ニトロケイ皮酸エチル残基単位17モル％であった。

【0091】

合成例3（フマル酸エステル共重合体（フマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノイソプロピル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体）の合成3）

容量75mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル48g、フマル酸モノイソプロピル5.7g、4-ニトロケイ皮酸エチル11.0gおよび重合開始剤である1,1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）0.567gを入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを80℃の恒温槽に入れ、144

10

20

30

40

50

時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン50 gで溶解させた。このポリマー溶液を2 kgのヘキサン中に滴下して析出、メタノール／水＝60／40（重量％／重量％）2 kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノイソプロピル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体10 gを得た。得られた重合体の数平均分子量は13,000、フマル酸ジイソプロピル残基単位51モル％、フマル酸モノイソプロピル残基単位16モル％、4-ニトロケイ皮酸エチル残基単位33モル％であった。

【0092】

合成例4（フマル酸エステル共重合体（フマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体）の合成4）

10

容量75 mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル40 g、フマル酸モノエチル4.9 g、4-シアノケイ皮酸エチル5.2 gおよび重合開始剤である2,5-ジメチル-2,5-ジ（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン1.49 gを入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを65℃の恒温槽に入れ、72時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン50 gで溶解させた。このポリマー溶液を2 kgのヘキサン中に滴下して析出、メタノール／水＝60／40（重量％／重量％）2 kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体17 gを得た。得られた重合体の数平均分子量は25,000、フマル酸ジイソプロピル残基単位78モル％、フマル酸モノエチル残基単位9モル％、4-シアノケイ皮酸エチル残基単位13モル％であった。

20

【0093】

合成例5（フマル酸エステル共重合体（フマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体）の合成5）

容量75 mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル45 g、フマル酸モノエチル6.0 g、4-シアノケイ皮酸エチル12.9 gおよび重合開始剤である2,5-ジメチル-2,5-ジ（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン1.929 gを入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを65℃の恒温槽に入れ、120時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン50 gで溶解させた。このポリマー溶液を2 kgのヘキサン中に滴下して析出、メタノール／水＝60／40（重量％／重量％）2 kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体14 gを得た。得られた重合体の数平均分子量は17,000、フマル酸ジイソプロピル残基単位58モル％、フマル酸モノエチル残基単位モル10％、4-シアノケイ皮酸エチル残基単位モル32％であった。

30

【0094】

合成例6（フマル酸エステル共重合体（フマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-ブロモケイ皮酸エチル共重合体）の合成6）

容量75 mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル47 g、フマル酸モノエチル7.2 g、4-ブロモケイ皮酸エチル11.0 gおよび重合開始剤である2,5-ジメチル-2,5-ジ（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン1.91 gを入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを65℃の恒温槽に入れ、72時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン50 gで溶解させた。このポリマー溶液を2 kgのヘキサン中に滴下して析出、メタノール／水＝60／40（重量％／重量％）2 kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-ブロモケイ皮酸エチル共重合体33 gを得た。得られた重合体の数平均分子量は25,000、フマル酸ジイソプロピル残基単位モル73％、フマル酸モノエチル残基単位モル12％、4-ブロモケイ皮酸エチル残基単位モル15％であった。

40

【0095】

50

合成例 7 (フマル酸エステル共重合体 (フマル酸ジイソプロピル/フマル酸モノエチル/4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体) の合成 7)

容量 75 mL のガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル 59 g、フマル酸モノエチル 2.5 g、4-ニトロケイ皮酸エチル 3.8 g および重合開始剤である 2,5-ジメチル-2,5-ジ (2-エチルヘキサノイルパーオキシ) ヘキサン 1.99 g を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 62℃ の恒温槽に入れ、72 時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン 50 g で溶解させた。このポリマー溶液を 2 kg のヘキサン中に滴下して析出、メタノール/水 = 60/40 (重量%/重量%) 2 kg で洗浄した後、80℃ で 10 時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル/フマル酸モノエチル/4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体 30 g を得た。得られた重合体の数平均分子量は 24,000、フマル酸ジイソプロピル残基単位 87 モル%、フマル酸モノエチル残基単位 4 モル%、4-ニトロケイ皮酸エチル残基単位 9 モル%であった。

【0096】

合成例 8 (フマル酸エステル共重合体 (フマル酸ジイソプロピル/フマル酸モノエチル/4-シアノケイ皮酸エチル共重合体) の合成 8)

容量 75 mL のガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル 58 g、フマル酸モノエチル 3.0 g、4-シアノケイ皮酸エチル 7.0 g および重合開始剤である 2,5-ジメチル-2,5-ジ (2-エチルヘキサノイルパーオキシ) ヘキサン 1.90 g を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 62℃ の恒温槽に入れ、72 時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン 50 g で溶解させた。このポリマー溶液を 2 kg のヘキサン中に滴下して析出、メタノール/水 = 60/40 (重量%/重量%) 2 kg で洗浄した後、80℃ で 10 時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル/フマル酸モノエチル/4-シアノケイ皮酸エチル共重合体 16 g を得た。得られた重合体の数平均分子量は 21,000、フマル酸ジイソプロピル残基単位 81 モル%、フマル酸モノエチル残基単位 4 モル%、4-シアノケイ皮酸エチル残基単位 15 モル%であった。

【0097】

合成例 9 (フマル酸エステル共重合体 (フマル酸ジエチル/フマル酸モノエチル/4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体) の合成 9)

容量 75 mL のガラスアンプルにフマル酸ジエチル 58 g、フマル酸モノエチル 2.7 g、4-ニトロケイ皮酸エチル 4.1 g および重合開始剤である 2,5-ジメチル-2,5-ジ (2-エチルヘキサノイルパーオキシ) ヘキサン 2.17 g を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 65℃ の恒温槽に入れ、72 時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン 50 g で溶解させた。このポリマー溶液を 2 kg のヘキサン中に滴下して析出、メタノール/水 = 60/40 (重量%/重量%) 2 kg で洗浄した後、80℃ で 10 時間真空乾燥することにより、フマル酸ジエチル/フマル酸モノエチル/4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体 27 g を得た。得られた重合体の数平均分子量は 16,000、フマル酸ジエチル残基単位 84 モル%、フマル酸モノエチル残基単位 6 モル%、4-ニトロケイ皮酸エチル残基単位 10 モル%であった。

【0098】

合成例 10 (フマル酸エステル共重合体 (フマル酸ジエチル/4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体) の合成 10)

容量 75 mL のガラスアンプルにフマル酸ジエチル 53 g、4-ニトロケイ皮酸エチル 12 g および重合開始剤である 1,1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル) 0.567 g を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 80℃ の恒温槽に入れ、144 時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取り出し、テトラヒドロフラン 50 g で溶解させた。このポリマー溶液を 2 kg のヘキサン中に滴下して析出、メタノール/水 = 60/40 (

重量％／重量％）2 kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体13 gを得た。得られた重合体の数平均分子量は13,000、フマル酸ジエチル残基単位69モル％、4-ニトロケイ皮酸エチル残基単位31モル％であった。

【0099】

合成例11（フマル酸エステル共重合体（フマル酸ジエチル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体）の合成11）

容量75 mLのガラスアンプルにフマル酸ジエチル57 g、フマル酸モノエチル2.7 g、4-シアノケイ皮酸エチル5.2 gおよび重合開始剤である2,5-ジメチル-2,5-ジ（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン2.17 gを入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを65℃の恒温槽に入れ、72時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン50 gで溶解させた。このポリマー溶液を2 kgのヘキサン中に滴下して析出、メタノール／水＝60／40（重量％／重量％）2 kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジエチル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体33 gを得た。得られた重合体の数平均分子量は21,000、フマル酸ジエチル残基単位85モル％、フマル酸モノエチル残基単位5モル％、4-シアノケイ皮酸エチル残基単位10モル％であった。

【0100】

合成例12（フマル酸エステル共重合体（フマル酸ジエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体）の合成12）

容量75 mLのガラスアンプルにフマル酸ジエチル54 g、4-シアノケイ皮酸エチル11.0 gおよび重合開始剤である2,5-ジメチル-2,5-ジ（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン2.12 gを入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを65℃の恒温槽に入れ、120時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン50 gで溶解させた。このポリマー溶液を2 kgのヘキサン中に滴下して析出、メタノール／水＝60／40（重量％／重量％）2 kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体15 gを得た。得られた重合体の数平均分子量は15,000、フマル酸ジエチル残基単位68モル％、4-シアノケイ皮酸エチル残基単位モル32％であった。

【0101】

合成例13（フマル酸エステル共重合体（フマル酸ジエチル／フマル酸モノエチル／4-ブロモケイ皮酸エチル共重合体）の合成13）

容量75 mLのガラスアンプルにフマル酸ジエチル52 g、フマル酸モノエチル3.2 g、4-ブロモケイ皮酸エチル9.8 gおよび重合開始剤である2,5-ジメチル-2,5-ジ（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン2.17 gを入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを65℃の恒温槽に入れ、72時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン50 gで溶解させた。このポリマー溶液を2 kgのヘキサン中に滴下して析出、メタノール／水＝60／40（重量％／重量％）2 kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジエチル／フマル酸モノエチル／4-ブロモケイ皮酸エチル共重合体34 gを得た。得られた重合体の数平均分子量は23,000、フマル酸ジエチル残基単位モル83％、フマル酸モノエチル残基単位モル5％、4-ブロモケイ皮酸エチル残基単位モル12％であった。

【0102】

合成例14（フマル酸ジ-tert-ブチルの合成）

攪拌機および温度計を備えた300 mLのオートクレーブに、エチレングリコールジメチルエーテル60 mL、マレイン酸20 g、硫酸4 gを仕込んだ後2-メチルプロピレン51 gを圧入し、攪拌しながら40℃で2時間反応した。

【0103】

上記反応で得られた反応液を中和および水洗することにより得られたマレイン酸ジブチルのエチレングリコールジメチルエーテル溶液80mLおよびピペリジン0.3gを攪拌機、冷却器および温度計を備えた150mLの三口に仕込み、攪拌しながら110℃で2時間反応させた。得られた反応液をGC分析した結果、フマル酸ジブチルへの異性化率は99%だった。得られた反応液の溶媒を留去した後昇華をし、純度99%のフマル酸ジブチル22gを得た。

【0104】

合成例15（フマル酸エステル共重合体（フマル酸ジブチル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体）の合成14）

容量75mLのガラスアンプルにフマル酸ジブチル57g、フマル酸モノエチル5.7g、4-ニトロケイ皮酸エチル3.4gおよび重合開始剤である2,5-ジメチル-2,5-ジ（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン1.75gを入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを62℃の恒温槽に入れ、72時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン50gで溶解させた。このポリマー溶液を2kgのヘキサン中に滴下して析出、メタノール／水＝60／40（重量％／重量％）2kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジブチル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体26gを得た。得られた重合体の数平均分子量は22,000、フマル酸ジブチル残基単位77モル％、フマル酸モノエチル残基単位13モル％、4-ニトロケイ皮酸エチル残基単位10モル％であった。

【0105】

合成例16（フマル酸エステル共重合体（フマル酸ジブチル／フマル酸モノイソプロピル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体）の合成15）

容量75mLのガラスアンプルにフマル酸ジブチル53g、フマル酸モノイソプロピル5.8g、4-ニトロケイ皮酸エチル5.5gおよび重合開始剤である2,5-ジメチル-2,5-ジ（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン1.75gを入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを65℃の恒温槽に入れ、120時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン50gで溶解させた。このポリマー溶液を2kgのヘキサン中に滴下して析出、メタノール／水＝60／40（重量％／重量％）2kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジブチル／フマル酸モノイソプロピル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体33gを得た。得られた重合体の数平均分子量は18,000、フマル酸ジブチル残基単位69モル％、フマル酸モノイソプロピル残基単位15モル％、4-ニトロケイ皮酸エチル残基単位16モル％であった。

【0106】

合成例17（フマル酸エステル共重合体（フマル酸ジブチル／フマル酸モノイソプロピル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体）の合成16）

容量75mLのガラスアンプルにフマル酸ジブチル48g、フマル酸モノイソプロピル5.3g、4-ニトロケイ皮酸エチル10.1gおよび重合開始剤である1,1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）0.823gを入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを80℃の恒温槽に入れ、144時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン50gで溶解させた。このポリマー溶液を2kgのヘキサン中に滴下して析出、メタノール／水＝60／40（重量％／重量％）2kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジブチル／フマル酸モノイソプロピル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体13gを得た。得られた重合体の数平均分子量は15,000、フマル酸ジブチル残基単位53モル％、フマル酸モノイソプロピル残基単位15モル％、4-ニトロケイ皮酸エチル残基単位32モル％であった。

【0107】

合成例18（フマル酸エステル共重合体（フマル酸ジ-*tert*-ブチル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体）の合成17）

容量75mLのガラスアンプルにフマル酸ジ-*tert*-ブチル40g、フマル酸モノエチル4.0g、4-シアノケイ皮酸エチル4.7gおよび重合開始剤である2,5-ジメチル-2,5-ジ（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン1.49gを入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを65℃の恒温槽に入れ、72時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン50gで溶解させた。このポリマー溶液を2kgのヘキサン中に滴下して析出、メタノール／水＝60／40（重量％／重量％）2kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジ-*tert*-ブチル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体21gを得た。得られた重合体の数平均分子量は28,000、フマル酸ジ-*tert*-ブチル残基単位77モル％、フマル酸モノエチル残基単位10モル％、4-シアノケイ皮酸エチル残基単位13モル％であった。

10

【0108】

合成例19（フマル酸エステル共重合体（フマル酸ジ-*tert*-ブチル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体）の合成18）

容量75mLのガラスアンプルにフマル酸ジ-*tert*-ブチル45g、フマル酸モノエチル5.1g、4-シアノケイ皮酸エチル11.0gおよび重合開始剤である2,5-ジメチル-2,5-ジ（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン1.696gを入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを65℃の恒温槽に入れ、120時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン50gで溶解させた。このポリマー溶液を2kgのヘキサン中に滴下して析出、メタノール／水＝60／40（重量％／重量％）2kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジ-*tert*-ブチル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体15gを得た。得られた重合体の数平均分子量は19,000、フマル酸ジ-*tert*-ブチル残基単位58モル％、フマル酸モノエチル残基単位モル9％、4-シアノケイ皮酸エチル残基単位モル33％であった。

20

【0109】

合成例20（フマル酸エステル共重合体（フマル酸ジ-*tert*-ブチル／フマル酸モノエチル／4-プロモケイ皮酸エチル共重合体）の合成19）

容量75mLのガラスアンプルにフマル酸ジ-*tert*-ブチル47g、フマル酸モノエチル6.0g、4-プロモケイ皮酸エチル9.6gおよび重合開始剤である2,5-ジメチル-2,5-ジ（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン1.70gを入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを65℃の恒温槽に入れ、72時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン50gで溶解させた。このポリマー溶液を2kgのヘキサン中に滴下して析出、メタノール／水＝60／40（重量％／重量％）2kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジ-*tert*-ブチル／フマル酸モノエチル／4-プロモケイ皮酸エチル共重合体38gを得た。得られた重合体の数平均分子量は30,000、フマル酸ジ-*tert*-ブチル残基単位74モル％、フマル酸モノエチル残基単位11モル％、4-プロモケイ皮酸エチル残基単位15モル％であった。

30

40

【0110】

合成例21（フマル酸エステル共重合体（フマル酸ジ-*tert*-ブチル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体）の合成20）

容量75mLのガラスアンプルにフマル酸ジ-*tert*-ブチル59g、フマル酸モノエチル2.1g、4-ニトロケイ皮酸エチル3.2gおよび重合開始剤である2,5-ジメチル-2,5-ジ（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン1.68gを入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを62℃の恒温槽に入れ、72時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物

50

を取出し、テトラヒドロフラン50gで溶解させた。このポリマー溶液を2kgのヘキサン中に滴下して析出、メタノール／水＝60／40（重量％／重量％）2kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体35gを得た。得られた重合体の数平均分子量は29,000、フマル酸ジイソプロピル残基単位87モル％、フマル酸モノエチル残基単位4モル％、4-ニトロケイ皮酸エステル残基単位9モル％であった。

【0111】

合成例22（フマル酸エステル共重合体（フマル酸ジイソプロピル／フマル酸ジエチル／アクリル酸2-ヒドロキシエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体）の合成21）

容量75mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル49g、フマル酸ジエチル6.7g、アクリル酸2-ヒドロキシエチル4.0g、4-ニトロケイ皮酸エチル4.9gおよび重合開始剤である2,5-ジメチル-2,5-ジ（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン1.97gを入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを65℃の恒温槽に入れ、72時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン50gで溶解させた。このポリマー溶液を2kgのヘキサン中に滴下して析出、メタノール／水＝60／40（重量％／重量％）2kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル／フマル酸ジエチル／アクリル酸2-ヒドロキシエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体27gを得た。得られた重合体の数平均分子量は21,000、フマル酸ジイソプロピル残基単位69モル％、フマル酸ジエチル残基単位10モル％、アクリル酸2-ヒドロキシエチル残基単位10モル％、4-ニトロケイ皮酸エチル残基単位11モル％であった。

【0112】

合成例23（フマル酸エステル共重合体（フマル酸ジイソプロピル／N-（n-ブトキシメチル）アクリルアミド／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体）の合成22）

容量75mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル50g、N-（n-ブトキシメチル）アクリルアミド8.0g、4-ニトロケイ皮酸エチル6.8gおよび重合開始剤である2,5-ジメチル-2,5-ジ（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン1.91gを入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを65℃の恒温槽に入れ、120時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン50gで溶解させた。このポリマー溶液を2kgのヘキサン中に滴下して析出、メタノール／水＝60／40（重量％／重量％）2kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル／N-（n-ブトキシメチル）アクリルアミド／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体28gを得た。得られた重合体の数平均分子量は15,000、フマル酸ジイソプロピル残基単位70モル％、N-（n-ブトキシメチル）アクリルアミド残基単位15モル％、4-ニトロケイ皮酸エチル残基単位15モル％であった。

【0113】

合成例24（フマル酸エステル共重合体（フマル酸ジイソプロピル／フマル酸ジエチル／アクリル酸2-ヒドロキシエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体）の合成23）

容量75mLのガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル42g、フマル酸ジエチル6.3g、アクリル酸2-ヒドロキシエチル4.0g、4-ニトロケイ皮酸エチル11.0gおよび重合開始剤である1,1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）0.918gを入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを80℃の恒温槽に入れ、144時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン50gで溶解させた。このポリマー溶液を2kgのヘキサン中に滴下して析出、メタノール／水＝60／40（重量％／重量％）2kgで洗浄した後、80℃で10時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル／フマル酸ジエチル／アクリル酸2-ヒドロキシエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体10gを得た。得られた重合体の数平均分子量は11,000、フマ

ル酸ジイソプロピル残基単位 47 モル%、フマル酸ジエチル残基単位 10 モル%、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル残基単位 9 モル%、4-ニトロケイ皮酸エチル残基単位 34 モル%であった。

【0114】

合成例 25 (フマル酸エステル共重合体 (フマル酸ジイソプロピル/フマル酸ジエチル/アクリル酸 2-ヒドロキシエチル/4-シアノケイ皮酸エチル共重合体) の合成 24)

容量 75 mL のガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル 41 g、フマル酸ジエチル 6.7 g、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル 4.0 g、4-シアノケイ皮酸エチル 13.0 g および重合開始剤である 2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン 1.97 g を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 65℃ の恒温槽に入れ、120 時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン 50 g で溶解させた。このポリマー溶液を 2 kg のヘキサン中に滴下して析出、メタノール/水=60/40 (重量%/重量%) 2 kg で洗浄した後、80℃ で 10 時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル/フマル酸ジエチル/アクリル酸 2-ヒドロキシエチル/4-シアノケイ皮酸エチル共重合体 12 g を得た。得られた重合体の数平均分子量は 15,000、フマル酸ジイソプロピル残基単位 45 モル%、フマル酸ジエチル残基単位 11 モル%、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル残基単位 11 モル%、4-シアノケイ皮酸エチル残基単位 33 %モルであった。

【0115】

合成例 26 (フマル酸エステル共重合体 (フマル酸ジイソプロピル/N-(n-ブトキシメチル)アクリルアミド/4-ブロモケイ皮酸エチル共重合体) の合成 25)

容量 75 mL のガラスアンプルにフマル酸ジイソプロピル 47 g、N-(n-ブトキシメチル)アクリルアミド 7.1 g、4-ブロモケイ皮酸エチル 10.7 g および重合開始剤である 2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン 1.85 g を入れ、窒素置換と抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 65℃ の恒温槽に入れ、72 時間保持することによりラジカル重合をした。重合反応終了後、アンプルから重合物を取出し、テトラヒドロフラン 50 g で溶解させた。このポリマー溶液を 2 kg のヘキサン中に滴下して析出、メタノール/水=60/40 (重量%/重量%) 2 kg で洗浄した後、80℃ で 10 時間真空乾燥することにより、フマル酸ジイソプロピル/N-(n-ブトキシメチル)アクリルアミド/4-ブロモケイ皮酸エチル共重合体 31 g を得た。得られた重合体の数平均分子量は 21,000、フマル酸ジイソプロピル残基単位 72 モル%、N-(n-ブトキシメチル)アクリルアミド残基単位 13 モル%、4-ブロモケイ皮酸エチル残基単位 15 モル%であった。

【0116】

実施例 1

セルロース系樹脂としてエチルセルロース (ダウ・ケミカル社製 エトセル スタンダード (ETHOCEL standard) 100、分子量 $M_n = 55,000$ 、分子量 $M_w = 176,000$ 、 $M_w/M_n = 3.2$ 、全置換度 $DS = 2.5$) 80 g、合成例 1 により得られたフマル酸ジイソプロピル/フマル酸モノエチル/4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体 70 g を塩化メチレン:アセトン=8:2 (重量比) に溶解して 18 重量%の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎し、乾燥温度 25℃ にて乾燥した後、幅 150 mm の光学補償フィルム (樹脂組成物) を得た (エチルセルロース:53 重量%、フマル酸ジイソプロピル/フマル酸モノエチル/4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体:47 重量%)。得られた光学補償フィルムを 50 mm 角に切り出し、150℃ で 2.0 倍に一軸延伸した (延伸後の厚み 30 μm)。

【0117】

得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表 1 に示す。

【0118】

【表 1】

	光線透過率 (%)	ヘーズ (%)	Re (nm)	Re/厚み (nm/ μ m)	Rth (nm)	Nz 係数	Re (450) /Re (550)
実施例 1	92	0.7	183	6.1	-5	0.48	0.88
実施例 2	93	0.5	210	7.0	9	0.54	0.91
実施例 3	93	0.4	285	9.5	23	0.58	0.95
実施例 4	91	0.8	153	5.1	14	0.59	0.86
実施例 5	92	0.7	189	6.3	14	0.57	0.90
実施例 6	93	0.5	129	4.3	5	0.53	0.85
実施例 7	83	2.6	156	5.2	-14	0.41	0.85
実施例 8	85	2.3	159	5.3	14	0.58	0.82
実施例 9	92	0.6	171	5.7	9	0.55	0.88
実施例 10	91	0.8	243	8.1	23	0.59	0.93
実施例 11	92	0.6	135	4.5	13	0.60	0.92
実施例 12	91	0.7	177	5.9	13	0.58	0.92
実施例 13	92	0.6	123	4.1	5	0.54	0.87
実施例 14	92	0.7	175	5.9	-2	0.49	0.88
実施例 15	92	0.7	215	7.2	7	0.53	0.90
実施例 16	92	0.7	282	9.4	27	0.60	0.95
実施例 17	91	0.9	141	4.7	13	0.60	0.87
実施例 18	91	0.9	197	6.6	7	0.53	0.91
実施例 19	92	0.7	133	4.4	1	0.51	0.84
実施例 20	81	4.9	159	5.3	-23	0.36	0.84
実施例 21	92	0.6	141	4.7	13	0.60	0.87
実施例 22	92	0.7	177	5.9	13	0.58	0.91
実施例 23	93	0.5	249	8.3	23	0.59	0.94
実施例 24	91	0.8	165	5.5	13	0.58	0.88
実施例 25	92	0.7	123	4.1	13	0.61	0.85

【0119】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差 (Re) および Nz 係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re (589) / フィルム膜厚が大きいものであった。

【0120】

実施例 2

実施例 1 で用いたエチルセルロース 90 g、合成例 2 により得られたフマル酸ジイソプロピル / フマル酸モノイソプロピル / 4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体 60 g を塩化メチレン : アセトン = 8 : 2 (重量比) に溶解して 18 重量% の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎し、乾燥温度 25℃ にて乾燥した後、幅 150 mm の光学補償フィルム (樹脂組成物) を得た (エチルセルロース : 60 重量%、フマル酸ジイソプロピル / フマル酸モノイソプロピル / 4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体 : 40 重量%)。得られた光学補償フィルムを 50 mm 角に切り出し、150℃ で 2.0 倍に一軸延伸した (延伸後の厚み 30 μ m)。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表 1 に合わせて示す。

【0121】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差 (Re) および Nz 係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re (589) / フィルム膜厚が大きいものであった。

【0122】

実施例 3

実施例 1 で用いたエチルセルロース 105 g、合成例 3 により得られたフマル酸ジイソプロピル / フマル酸モノイソプロピル / 4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体 45 g を塩化メチレン : アセトン = 8 : 2 (重量比) に溶解して 18 重量% の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎し、乾燥温度 25℃ にて乾燥した後、幅 150 mm の光学補償フィルム (樹脂組成物) を得た (エチルセルロース : 70 重量%、フマル酸ジイソプロピル / フマル酸モノイソプロピル / 4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体 : 30 重量%)。得られた光学補償フィルムを 50 mm 角に切り出し、150℃ で 2.0 倍に一軸延伸した (延伸後の厚み 30 μ m)。得られた光学補償フィルムの光線透

過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表1に合わせて示す。

【0123】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差（Re）およびNz係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re（589）／フィルム膜厚が大きいものであった。

【0124】

実施例4

実施例1で用いたエチルセルロース75g、合成例4により得られたフマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体75gを塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して18重量％の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎し、乾燥温度25℃にて乾燥した後、幅150mmの光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：50重量％、フマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体：50重量％）。得られた光学補償フィルムを50mm角に切り出し、150℃で2.0倍に一軸延伸した（延伸後の厚み30μm）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表1に合わせて示す。

【0125】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差（Re）およびNz係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re（589）／フィルム膜厚が大きいものであった。

【0126】

実施例5

実施例1で用いたエチルセルロース90g、合成例5により得られたフマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体60gを塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して18重量％の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎し、乾燥温度25℃にて乾燥した後、幅150mmの光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：60重量％、フマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体：40重量％）。得られた光学補償フィルムを50mm角に切り出し、150℃で2.0倍に一軸延伸した（延伸後の厚み30μm）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表1に合わせて示す。

【0127】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差（Re）およびNz係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re（589）／フィルム膜厚が大きいものであった。

【0128】

実施例6

実施例1で用いたエチルセルロース75g、合成例6により得られたフマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-ブロモケイ皮酸エチル共重合体75gを塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して18重量％の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎し、乾燥温度25℃にて乾燥した後、幅150mmの光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：50重量％、フマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-ブロモケイ皮酸エチル共重合体：50重量％）。得られた光学補償フィルムを50mm角に切り出し、150℃で2.0倍に一軸延伸した（延伸後の厚み30μm）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表1に合わせて示す。

【0129】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差（Re）およびNz係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re（589）／フィルム膜厚が大きいものであった。

【0130】

実施例7

実施例1で用いたエチルセルロース75g、合成例7により得られたフマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体75gを塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して18重量％の樹脂溶液とし、Tダイ法により溶液流延装置の支持体に流延し、乾燥温度25℃にて乾燥した後、幅150mmの光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：50重量％、フマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル：50重量％）。得られた光学補償フィルムを50mm角に切り出し、150℃で2.0倍に一軸延伸した（延伸後の厚み30μm）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表1に合わせて示す。

10

【0131】

得られた光学補償フィルムは、面内位相差（Re）およびNz係数が目的とする光学特性を有しており、かつ、Re（589）／フィルム膜厚が大きいものであった。

【0132】

実施例8

実施例1で用いたエチルセルロース75g、合成例8により得られたフマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体75gを塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して18重量％の樹脂溶液とし、Tダイ法により溶液流延装置の支持体に流延し、乾燥温度25℃にて乾燥した後、幅150mmの光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：50重量％、フマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体：50重量％）。得られた光学補償フィルムを50mm角に切り出し、150℃で2.0倍に一軸延伸した（延伸後の厚み30μm）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表1に合わせて示す。

20

【0133】

得られた光学補償フィルムは、面内位相差（Re）およびNz係数が目的とする光学特性を有しており、かつ、Re（589）／フィルム膜厚が大きいものであった。

【0134】

実施例9

セルロース系樹脂としてエチルセルロース（ダウ・ケミカル社製 エトセル スタンダード（ETHOCEL standard）100、分子量Mn＝55,000、分子量Mw＝176,000、Mw／Mn＝3.2、全置換度DS＝2.5）80g、合成例9により得られたフマル酸ジエチル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体70gを塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して18重量％の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延し、乾燥温度25℃にて乾燥した後、幅150mmの光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：53重量％、フマル酸ジエチル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体：47重量％）。得られた光学補償フィルムを50mm角に切り出し、150℃で2.0倍に一軸延伸した（延伸後の厚み30μm）。

30

40

【0135】

得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表1に合わせて示す。

【0136】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差（Re）およびNz係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re（589）／フィルム膜厚が大きいものであった。

【0137】

実施例10

実施例1で用いたエチルセルロース90g、合成例10により得られたフマル酸ジエチ

50

ル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体60gを塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して18重量％の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎し、乾燥温度25℃にて乾燥した後、幅150mmの光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：60重量％、フマル酸ジエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体：40重量％）。得られた光学補償フィルムを50mm角に切り出し、150℃で2.0倍に一軸延伸した（延伸後の厚み30μm）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表1に合わせて示す。

【0138】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差（Re）およびNz係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re（589）／フィルム膜厚が大きいものであった。

【0139】

実施例11

実施例1で用いたエチルセルロース75g、合成例11により得られたフマル酸ジエチル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体75gを塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して18重量％の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎し、乾燥温度25℃にて乾燥した後、幅150mmの光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：50重量％、フマル酸ジエチル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体：50重量％）。得られた光学補償フィルムを50mm角に切り出し、150℃で2.0倍に一軸延伸した（延伸後の厚み30μm）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表1に合わせて示す。

【0140】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差（Re）およびNz係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re（589）／フィルム膜厚が大きいものであった。

【0141】

実施例12

実施例1で用いたエチルセルロース85g、合成例12により得られたフマル酸ジエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体65gを塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して18重量％の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎し、乾燥温度25℃にて乾燥した後、幅150mmの光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：57重量％、フマル酸ジエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体：43重量％）。得られた光学補償フィルムを50mm角に切り出し、150℃で2.0倍に一軸延伸した（延伸後の厚み30μm）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表1に合わせて示す。

【0142】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差（Re）およびNz係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re（589）／フィルム膜厚が大きいものであった。

【0143】

実施例13

実施例1で用いたエチルセルロース75g、合成例13により得られたフマル酸ジエチル／フマル酸モノエチル／4-ブロモケイ皮酸エチル共重合体75gを塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して18重量％の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎し、乾燥温度25℃にて乾燥した後、幅150mmの光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：50重量％、フマル酸ジエチル／フマル酸モノエチル／4-ブロモケイ皮酸エチル共重合体：50重量％）。得

られた光学補償フィルムを50mm角に切り出し、150℃で2.0倍に一軸延伸した（延伸後の厚み30μm）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表1に合わせて示す。

【0144】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差（Re）およびNz係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re（589）／フィルム膜厚が大きいものであった。

【0145】

実施例14

セルロース系樹脂としてエチルセルロース（ダウ・ケミカル社製 エトセル スタンダード（ETHOCEL standard）100、分子量Mn=55,000、分子量Mw=176,000、Mw／Mn=3.2、全置換度DS=2.5）80g、合成例15により得られたフマル酸ジ-tert-ブチル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体70gを塩化メチレン：アセトン=8：2（重量比）に溶解して18重量%の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎し、乾燥温度25℃にて乾燥した後、幅150mmの光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：53重量%、フマル酸ジ-tert-ブチル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体：47重量%）。得られた光学補償フィルムを50mm角に切り出し、150℃で2.0倍に一軸延伸した（延伸後の厚み30μm）。 10

【0146】

得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表1に合わせて示す。 20

【0147】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差（Re）およびNz係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re（589）／フィルム膜厚が大きいものであった。

【0148】

実施例15

実施例1で用いたエチルセルロース90g、合成例16により得られたフマル酸ジ-tert-ブチル／フマル酸モノイソプロピル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体60gを塩化メチレン：アセトン=8：2（重量比）に溶解して18重量%の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎し、乾燥温度25℃にて乾燥した後、幅150mmの光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：60重量%、フマル酸ジ-tert-ブチル／フマル酸モノイソプロピル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体：40重量%）。得られた光学補償フィルムを50mm角に切り出し、150℃で2.0倍に一軸延伸した（延伸後の厚み30μm）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表1に合わせて示す。 30

【0149】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差（Re）およびNz係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re（589）／フィルム膜厚が大きいものであった。 40

【0150】

実施例16

実施例1で用いたエチルセルロース105g、合成例17により得られたフマル酸ジ-tert-ブチル／フマル酸モノイソプロピル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体45gを塩化メチレン：アセトン=8：2（重量比）に溶解して18重量%の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎し、乾燥温度25℃にて乾燥した後、幅150mmの光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：70重量%、フマル酸ジ-tert-ブチル／フマル酸モノイソプロピル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体：30重量%）。得られた光学補償フィルムを50mm角に切り出し、150℃ 50

で2.0倍に一軸延伸した（延伸後の厚み30 μ m）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表1に合わせて示す。

【0151】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差（Re）およびNz係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re（589）／フィルム膜厚が大きいものであった。

【0152】

実施例17

実施例1で用いたエチルセルロース75g、合成例18により得られたフマル酸ジ-*t*-ブチル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体75gを塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して18重量％の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎し、乾燥温度25℃にて乾燥した後、幅150mmの光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：50重量％、フマル酸ジ-*t*-ブチル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体：50重量％）。得られた光学補償フィルムを50mm角に切り出し、150℃で2.0倍に一軸延伸した（延伸後の厚み30 μ m）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表1に合わせて示す。

10

【0153】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差（Re）およびNz係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re（589）／フィルム膜厚が大きいものであった。

20

【0154】

実施例18

実施例1で用いたエチルセルロース90g、合成例19により得られたフマル酸ジ-*t*-ブチル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体60gを塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して18重量％の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎し、乾燥温度25℃にて乾燥した後、幅150mmの光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：60重量％、フマル酸ジ-*t*-ブチル／フマル酸モノエチル／4-シアノケイ皮酸エチル共重合体：40重量％）。得られた光学補償フィルムを50mm角に切り出し、150℃で2.0倍に一軸延伸した（延伸後の厚み30 μ m）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表1に合わせて示す。

30

【0155】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差（Re）およびNz係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re（589）／フィルム膜厚が大きいものであった。

【0156】

実施例19

実施例1で用いたエチルセルロース75g、合成例20により得られたフマル酸ジ-*t*-ブチル／フマル酸モノエチル／4-ブロモケイ皮酸エチル共重合体75gを塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して18重量％の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎し、乾燥温度25℃にて乾燥した後、幅150mmの光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：50重量％、フマル酸ジ-*t*-ブチル／フマル酸モノエチル／4-ブロモケイ皮酸エチル共重合体：50重量％）。得られた光学補償フィルムを50mm角に切り出し、150℃で2.0倍に一軸延伸した（延伸後の厚み30 μ m）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表1に合わせて示す。

40

【0157】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面

50

内位相差 (Re) および Nz 係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re (589) / フィルム膜厚が大きいものであった。

【0158】

実施例 20

実施例 1 で用いたエチルセルロース 75 g、合成例 21 により得られたフマル酸ジ-*tert*-ブチル/フマル酸モノエチル/4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体 75 g を塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して 18 重量％の樹脂溶液とし、Tダイ法により溶液流延装置の支持体に流延し、乾燥温度 25℃にて乾燥した後、幅 150 mm の光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：50 重量％、フマル酸ジ-*tert*-ブチル/フマル酸モノエチル/4-ニトロケイ皮酸エチル：50 重量％）。得られた光学補償フィルムを 50 mm 角に切り出し、150℃で 2.0 倍に一軸延伸した（延伸後の厚み 30 μm）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表 1 に合わせて示す。

10

【0159】

得られた光学補償フィルムは、面内位相差 (Re) および Nz 係数が目的とする光学特性を有しており、かつ、Re (589) / フィルム膜厚が大きいものであった。

【0160】

実施例 21

セルロース系樹脂としてエチルセルロース（ダウ・ケミカル社製 エトセル スタンダード (ETHOCEL standard) 100、分子量 Mn＝55,000、分子量 Mw＝176,000、Mw/Mn＝3.2、全置換度 DS＝2.5）78 g、合成例 22 により得られたフマル酸ジイソプロピル/フマル酸ジエチル/アクリル酸 2-ヒドロキシエチル/4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体 72 g を塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して 18 重量％の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延し、乾燥温度 25℃にて乾燥した後、幅 150 mm の光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：52 重量％、フマル酸ジイソプロピル/フマル酸ジエチル/アクリル酸 2-ヒドロキシエチル/4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体：48 重量％）。得られた光学補償フィルムを 50 mm 角に切り出し、150℃で 2.0 倍に一軸延伸した（延伸後の厚み 30 μm）。

20

【0161】

得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表 1 に合わせて示す。

30

【0162】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差 (Re) および Nz 係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re (589) / フィルム膜厚が大きいものであった。

【0163】

実施例 22

実施例 1 で用いたエチルセルロース 88 g、合成例 23 により得られたフマル酸ジイソプロピル/N-(*n*-ブトキシメチル)アクリルアミド/4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体 62 g を塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して 18 重量％の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延し、乾燥温度 25℃にて乾燥した後、幅 150 mm の光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：59 重量％、フマル酸ジイソプロピル/N-(*n*-ブトキシメチル)アクリルアミド/4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体：41 重量％）。得られた光学補償フィルムを 50 mm 角に切り出し、150℃で 2.0 倍に一軸延伸した（延伸後の厚み 30 μm）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表 1 に合わせて示す。

40

【0164】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面

50

内位相差 (Re) および Nz 係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re (589) / フィルム膜厚が大きいものであった。

【0165】

実施例 23

実施例 1 で用いたエチルセルロース 102 g、合成例 24 により得られたフマル酸ジイソプロピル / フマル酸ジエチル / アクリル酸 2-ヒドロキシエチル / 4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体 48 g を塩化メチレン : アセトン = 8 : 2 (重量比) に溶解して 18 重量 % の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎し、乾燥温度 25℃にて乾燥した後、幅 150 mm の光学補償フィルム (樹脂組成物) を得た (エチルセルロース : 68 重量 %、フマル酸ジイソプロピル / フマル酸ジエチル / アクリル酸 2-ヒドロキシエチル / 4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体 : 32 重量 %)。得られた光学補償フィルムを 50 mm 角に切り出し、150℃で 2.0 倍に一軸延伸した (延伸後の厚み 30 μm)。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表 1 に合わせて示す。

10

【0166】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差 (Re) および Nz 係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re (589) / フィルム膜厚が大きいものであった。

【0167】

実施例 24

実施例 1 で用いたエチルセルロース 88 g、合成例 25 により得られたフマル酸ジイソプロピル / フマル酸ジエチル / アクリル酸 2-ヒドロキシエチル / 4-シアノケイ皮酸エチル共重合体 62 g を塩化メチレン : アセトン = 8 : 2 (重量比) に溶解して 18 重量 % の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎し、乾燥温度 25℃にて乾燥した後、幅 150 mm の光学補償フィルム (樹脂組成物) を得た (エチルセルロース : 59 重量 %、フマル酸ジイソプロピル / フマル酸ジエチル / アクリル酸 2-ヒドロキシエチル / 4-シアノケイ皮酸エチル共重合体 : 41 重量 %)。得られた光学補償フィルムを 50 mm 角に切り出し、150℃で 2.0 倍に一軸延伸した (延伸後の厚み 30 μm)。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表 1 に合わせて示す。

20

30

【0168】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差 (Re) および Nz 係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re (589) / フィルム膜厚が大きいものであった。

【0169】

実施例 25

実施例 1 で用いたエチルセルロース 75 g、合成例 26 により得られたフマル酸ジイソプロピル / N-(n-ブトキシメチル) アクリルアミド / 4-ブロモケイ皮酸エチル共重合体 75 g を塩化メチレン : アセトン = 8 : 2 (重量比) に溶解して 18 重量 % の樹脂溶液とし、コーターによりポリエチレンテレフタレートフィルム上に流涎し、乾燥温度 25℃にて乾燥した後、幅 150 mm の光学補償フィルム (樹脂組成物) を得た (エチルセルロース : 50 重量 %、フマル酸ジイソプロピル / N-(n-ブトキシメチル) アクリルアミド / 4-ブロモケイ皮酸エチル共重合体 : 50 重量 %)。得られた光学補償フィルムを 50 mm 角に切り出し、150℃で 2.0 倍に一軸延伸した (延伸後の厚み 30 μm)。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表 1 に合わせて示す。

40

【0170】

得られた光学補償フィルムは、光線透過率が高く透明性に優れる、ヘーズが小さい、面内位相差 (Re) および Nz 係数が目的とする光学特性を有するものであり、かつ、Re (589) / フィルム膜厚が大きいものであった。

50

【0171】

比較例 1

実施例 1 で用いたエチルセルロース 150 g を塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して 18 重量％の樹脂溶液とし、T ダイ法により溶液流延装置の支持体に流延し、乾燥温度 25℃にて乾燥した後、幅 150 mm のフィルムを得た。得られた光学補償フィルムを 50 mm 角に切り出し、150℃で 1.4 倍に一軸延伸した（延伸後の厚み 30 μm）。得られたフィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表 2 に示す。

【0172】

【表 2】

	光線透過率 (%)	ヘーズ (%)	Re (nm)	Re/厚み (nm/μm)	Rth (nm)	Nz 係数	Re(450) /Re(550)
比較例 1	94	0.3	335	11.2	227	1.18	1.00
比較例 2	94	0.3	1	0.0	-180	—	1.05
比較例 3	92	0.6	46	1.5	-98	-1.64	0.98
比較例 4	94	0.3	1	0.0	-147	—	1.04
比較例 5	92	0.6	49	1.6	-57	-0.67	0.98
比較例 6	94	0.3	1	0.0	-174	—	1.04
比較例 7	93	0.5	31	1.5	-90	-2.44	0.98
比較例 8	94	0.3	1	0.0	-168	—	1.05
比較例 9	93	0.5	52	1.7	-77	-0.98	0.98

【0173】

得られたフィルムは、厚み方向の面外位相差（Rth）が大きく目的とする光学特性を有していなかった。

【0174】

比較例 2

実施例 1 で用いたフマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体 180 g を塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して 18 重量％の樹脂溶液とし、T ダイ法により溶液流延装置の支持体に流延し乾燥温度 25℃にて乾燥した後、幅 150 mm、厚み 40 μm のフィルム（樹脂組成物）を得た。得られたフィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表 2 に合わせて示す。

【0175】

得られたフィルムは、厚み方向の面外位相差（Rth）が小さく目的とする光学特性を有しておらず、Re(589)/フィルム膜厚が小さいものであった。

【0176】

比較例 3

実施例 1 で用いたエチルセルロース 30 g、合成例 1 により得られたフマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体 120 g を塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して 18 重量％の樹脂溶液とし、T ダイ法により溶液流延装置の支持体に流延し、乾燥温度 25℃にて乾燥した後、幅 150 mm の光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：20 重量％、フマル酸ジイソプロピル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体：80 重量％）。得られた光学補償フィルムを 50 mm 角に切り出し、150℃で 2.0 倍に一軸延伸した（延伸後の厚み 30 μm）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表 2 に合わせて示す。

【0177】

得られたフィルムは Nz 係数が目的とする光学特性を有しておらず、Re(589)/フィルム膜厚が小さいものであった。

【0178】

比較例 4

実施例 9 で用いたフマル酸ジエチル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル

10

20

30

40

50

共重合体 180 g を塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して 18 重量％の樹脂溶液とし、Tダイ法により溶液流延装置の支持体に流延し乾燥温度 25℃にて乾燥した後、幅 150 mm、厚み 40 μm のフィルム（樹脂組成物）を得た。得られたフィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表 2 に合わせて示す。

【0179】

得られたフィルムは厚み方向の面外位相差（R_{th}）が小さく目的とする光学特性を有しておらず、R_e（589）／フィルム膜厚が小さいものであった。

【0180】

比較例 5

実施例 1 で用いたエチルセルロース 30 g、合成例 9 により得られたフマル酸ジエチル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体 120 g を塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して 18 重量％の樹脂溶液とし、Tダイ法により溶液流延装置の支持体に流延し、乾燥温度 25℃にて乾燥した後、幅 150 mm の光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：20 重量％、フマル酸ジエチル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体：80 重量％）。得られた光学補償フィルムを 50 mm 角に切り出し、150℃で 2.0 倍に一軸延伸した（延伸後の厚み 30 μm）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表 2 に合わせて示す。

【0181】

得られたフィルムは N_z 係数が目的とする光学特性を有しておらず、R_e（589）／フィルム膜厚が小さいものであった。

【0182】

比較例 6

実施例 14 で用いたフマル酸ジ-tert-ブチル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体 180 g を塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して 18 重量％の樹脂溶液とし、Tダイ法により溶液流延装置の支持体に流延し乾燥温度 25℃にて乾燥した後、幅 150 mm、厚み 40 μm のフィルム（樹脂組成物）を得た。得られたフィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表 2 に合わせて示す。

【0183】

得られたフィルムは厚み方向の面外位相差（R_{th}）が小さく目的とする光学特性を有しておらず、R_e（589）／フィルム膜厚が小さいものであった。

【0184】

比較例 7

実施例 1 で用いたエチルセルロース 30 g、合成例 15 により得られたフマル酸ジ-tert-ブチル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体 120 g を塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して 18 重量％の樹脂溶液とし、Tダイ法により溶液流延装置の支持体に流延し、乾燥温度 25℃にて乾燥した後、幅 150 mm の光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：20 重量％、フマル酸ジ-tert-ブチル／フマル酸モノエチル／4-ニトロケイ皮酸エチル共重合体：80 重量％）。得られた光学補償フィルムを 50 mm 角に切り出し、150℃で 2.0 倍に一軸延伸した（延伸後の厚み 30 μm）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表 2 に合わせて示す。

【0185】

得られたフィルムは N_z 係数が目的とする光学特性を有しておらず、R_e（589）／フィルム膜厚が小さいものであった。

【0186】

比較例 8

実施例 21 で用いたフマル酸ジイソプロピル／フマル酸ジエチル／アクリル酸 2-ヒド

10

20

30

40

50

ロキシエチル／４－ニトロケイ皮酸エチル共重合体 180 g を塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して 18 重量％の樹脂溶液とし、Tダイ法により溶液流延装置の支持体に流延し乾燥温度 25℃にて乾燥した後、幅 150 mm、厚み 40 μm のフィルム（樹脂組成物）を得た。得られたフィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表 2 に合わせて示す。

【0187】

得られたフィルムは厚み方向の面外位相差（R_{t h}）が小さく目的とする光学特性を有しておらず、R_e（589）／フィルム膜厚が小さいものであった。

【0188】

比較例 9

実施例 1 で用いたエチルセルロース 30 g、合成例 22 により得られたフマル酸ジイソプロピル／フマル酸ジエチル／アクリル酸 2－ヒドロキシエチル／４－ニトロケイ皮酸エチル共重合体 120 g を塩化メチレン：アセトン＝8：2（重量比）に溶解して 18 重量％の樹脂溶液とし、Tダイ法により溶液流延装置の支持体に流延し、乾燥温度 25℃にて乾燥した後、幅 150 mm の光学補償フィルム（樹脂組成物）を得た（エチルセルロース：20 重量％、フマル酸ジイソプロピル／フマル酸ジエチル／アクリル酸 2－ヒドロキシエチル／４－ニトロケイ皮酸エチル共重合体：80 重量％）。得られた光学補償フィルムを 50 mm 角に切り出し、150℃で 2.0 倍に一軸延伸した（延伸後の厚み 30 μm）。得られた光学補償フィルムの光線透過率、ヘーズ、位相差特性、波長分散特性を測定した。その結果を表 2 に合わせて示す。

【0189】

得られたフィルムは N_z 係数が目的とする光学特性を有しておらず、R_e（589）／フィルム膜厚が小さいものであった。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 F 1/13363

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特開2002-131534 (JP, A)
国際公開第2014/013982 (WO, A1)
国際公開第2013/018651 (WO, A1)
特開2014-125609 (JP, A)
特開2014-125610 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 1/00
C 0 8 L 35/02