

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年5月24日 (24.05.2007)

PCT

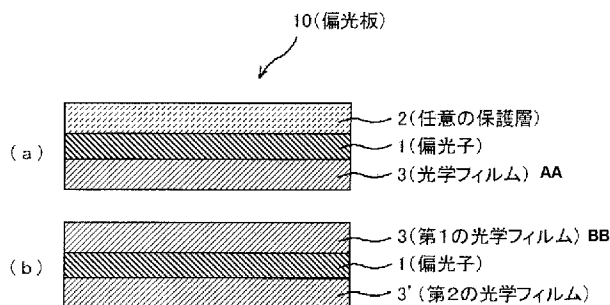
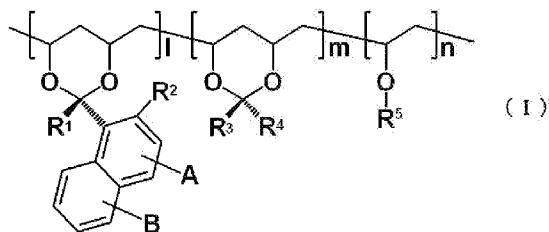
(10) 国際公開番号
WO 2007/058041 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) C08F 216/38 (2006.01)
C08F 8/28 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/320630
- (22) 国際出願日: 2006年10月17日 (17.10.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2005-335172
2005年11月21日 (21.11.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP];
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 小西 貴久 (KONISHI, Takahisa) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1丁目 1番 2号 Osaka (JP). 大森 裕 (OHMORI, Yutaka) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1丁目 1番 2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). ▲スギ▼原 永恵 (SUGIHARA, Hisae) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1丁目 1番 2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 黒木 美由紀 (KUROKI, Miyuki) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1丁目 1番 2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 大中 実, 外 (OHNAKA, Minoru et al.); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場 2丁目 3番 6号 大阪北辰ビル 4階 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: OPTICAL FILM CONTAINING POLYMER HAVING NAPHTHYL GROUP

(54) 発明の名称: ナフチル基を有する重合体を含有する光学フィルム



10 (POLARIZING PLATE)
2 (ARBITRARY PROTECTIVE LAYER)
1 (POLARIZER)
AA (OPTICAL FILM)
BB (FIRST OPTICAL FILM)
3' (SECOND OPTICAL FILM)

(57) Abstract: Disclosed is an optical film which is excellent in transparency, heat resistance and workability. Specifically disclosed is an optical film containing a polymer having at least a repeating unit represented by the following general formula (I). (I) [In the formula, R¹ and R⁵ independently represent a hydrogen atom, a linear or branched alkyl group having 1-4 carbon atoms, or a substituted or unsubstituted phenyl group; R², A and B independently represent a hydrogen atom, a halogen atom, a linear or branched alkyl group having 1-4 carbon atoms, a linear or branched halogenated alkyl group having 1-4 carbon atoms, a linear or branched alkoxy group having 1-4 carbon atoms, an alkoxy carbonyl group, an acyloxy group, an amino group, an azido group, a nitro group, a cyano group or a hydroxyl group (in this connection, R² is not a hydrogen atom); and l, m and n respectively represent an integer of not less than 2.]

[続葉有]

WO 2007/058041 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

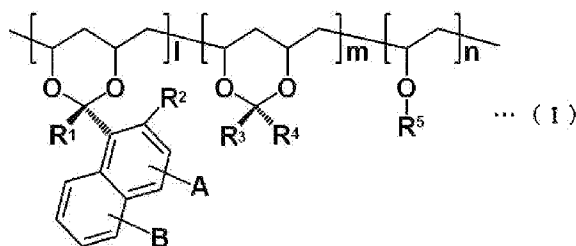
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

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

(57) 要約:

【課題】透明性、耐熱性、および加工性に優れる光学フィルムを提供する。
【解決手段】下記一般式 (I) で表される繰り返し単位を少なくとも有する重合体を含む、光学フィルム。



〔R¹およびR³は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルキル基、または置換若しくは非置換のフェニル基を表す。R²、AおよびBは、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルキル基、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のハロゲン化アルキル基、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アミノ基、アジド基、ニトロ基、シアノ基または水酸基を表す (ただし、R²は水素原子ではない)。l、mおよびnは、2以上の整数を表す。〕

明 細 書

ナフチル基を有する重合体を含有する光学フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、ナフチル基を有する新規重合体を含有する光学フィルムに関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置(以下、LCD)は、液晶分子の電気光学特性を利用して、文字や画像を表示する素子であり、携帯電話やノートパソコン、液晶テレビ等に広く普及している。しかし、LCDは、光学異方性を持った液晶分子を利用するため、ある一方向には優れた表示特性を示しているが、他の方向では、画面が暗くなったり、不鮮明になったりするといった問題がある。位相差フィルムは、このような課題を解決するために、LCDに広く採用されている。従来、位相差フィルムの1つとして、位相差値が長波長の光で測定したものほど大きい特性(逆波長分散特性ともいう)を有するものが開発されている(特許文献1)。しかしながら、従来の逆波長分散特性を示す位相差フィルムは、ガラス転移温度が200℃以上と高く、且つ、非常に脆いために、延伸等の加工性が悪かった。また、位相差フィルムの波長分散特性にも改善の余地があった。このため、かかる課題の解決が望まれていた。

特許文献1:特開2002-221622号公報

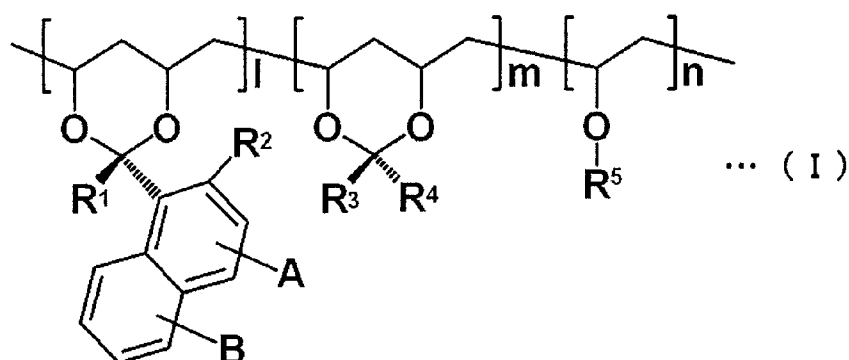
発明の開示

[0003] 本発明はこのような問題を解決するためになされたもので、その目的は、透明性、耐熱性、および加工性に優れる光学フィルムを提供することである。

[0004] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下に示す光学フィルムにより上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0005] 本発明の光学フィルムは、下記一般式(I)で表される繰り返し単位を少なくとも有する重合体を含有する。

[0006] [化1]



[0007] [一般式(I)中、 R^1 および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルキル基、または置換若しくは非置換のフェニル基を表し、 R^2 、AおよびBは、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルキル基、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のハロゲン化アルキル基、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アミノ基、アジド基、ニトロ基、シアノ基または水酸基を表し(ただし、 R^2 は水素原子ではない)、 R^4 は、水素原子、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝アルキル基、炭素数5～10の置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のフェニル基、置換若しくは非置換のナフチル基、または、置換若しくは非置換のヘテロ環基を表し、 R^5 は、水素原子、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルキル基、ベンジル基、シリル基、リン酸基、アシル基、ベンゾイル基、またはスルホン基を表し、l、mおよびnは、2以上の整数を表す。]

[0008] 好ましい実施形態においては、上記重合体の R^1 および R^3 は水素原子である。

[0009] 好ましい実施形態においては、上記重合体の R^2 はメトキシ基である。

[0010] 好ましい実施形態においては、上記重合体の R^4 は炭素数1～4の直鎖または分枝のアルキル基である。

[0011] 好ましい実施形態においては、上記重合体のlおよびmの比率;l/m(モル/モル)は0.10～0.50である。

[0012] 好ましい実施形態においては、上記重合体の R^5 は、水素原子、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、またはt-ブチルシリル基である。

[0013] 好ましい実施形態においては、上記重合体のガラス転移温度は90℃～190℃である。

- [0014] 好ましい実施形態においては、上記光学フィルムの厚みは $10\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ である。
- [0015] 本発明の別の局面によれば、位相差フィルムが提供される。この位相差フィルムは、上記光学フィルムを配向させて得られる。
- [0016] 好ましい実施形態においては、上記位相差フィルムの 23°C における波長 550nm の光で測定した面内の複屈折率($\Delta n[550]$)は $0.001\sim 0.1$ である。
- [0017] 好ましい実施形態においては、上記位相差フィルムの 23°C における波長 550nm の光で測定した面内の位相差値($\text{Re}[550]$)は、 $50\text{nm}\sim 500\text{nm}$ である。
- [0018] 好ましい実施形態においては、上記位相差フィルムは、 23°C において、波長 550nm の光で測定した面内の位相差値($\text{Re}[550]$)が、波長 450nm の光で測定した面内の位相差値($\text{Re}[450]$)よりも大きい。
- [0019] 好ましい実施形態においては、上記位相差フィルムは、 23°C において、波長 550nm の光で測定した面内の位相差値($\text{Re}[550]$)が、波長 650nm の光で測定した面内の位相差値($\text{Re}[650]$)よりも小さい。
- [0020] 本発明の別の局面によれば、偏光板が提供される。この偏光板は、上記光学フィルムと偏光子とを少なくとも有する。
- [0021] 好ましい実施形態においては、上記偏光子の吸収軸方向と上記位相差フィルムの遅相軸方向とは、実質的に平行または実質的に直交である。
- [0022] 好ましい実施形態においては、上記偏光子の吸収軸方向と上記位相差フィルムの遅相軸方向とは、実質的に 45° である。
- [0023] 本発明の光学フィルムは、分子構造中にナフチル基を有する重合体を含有することによって、耐熱性、透明性、および加工性に優れる。さらに、上記重合体の組成比を特定の範囲に調製することによって、上記光学フィルムを延伸して作製した位相差フィルムは、位相差値が長波長の光で測定したものほど大きい特性(逆波長分散特性)を示す。このような特性を有する位相差フィルムは、液晶表示装置の表示特性の改善に、極めて有用である。

図面の簡単な説明

- [0024] [図1]本発明の好ましい実施形態において、光学フィルムを用いた偏光板の概略断

面図である。

[図2]本発明の好ましい実施形態において、位相差フィルムを用いた偏光板の概略断面図である。

[図3]本発明に用いられる偏光子の代表的な製造工程の概念を示す模式図である。

[図4]実施例の位相差フィルムの、可視光の領域における面内の位相差の波長依存性を示すグラフである。

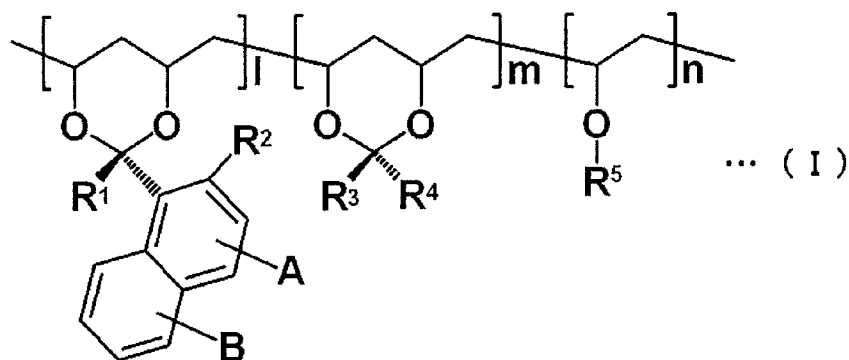
[図5]実施例の位相差フィルムの、可視光の領域における面内の位相差値を波長550nmの光で規格化したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0025] <1. 光学フィルム>

本発明の光学フィルムは、下記一般式(I)で表される繰り返し単位を少なくとも有する重合体を含む。上記重合体は、分子構造中に、ナフチル基を有することによって、透明性、耐熱性、および加工性に優れる。

[0026] [化2]

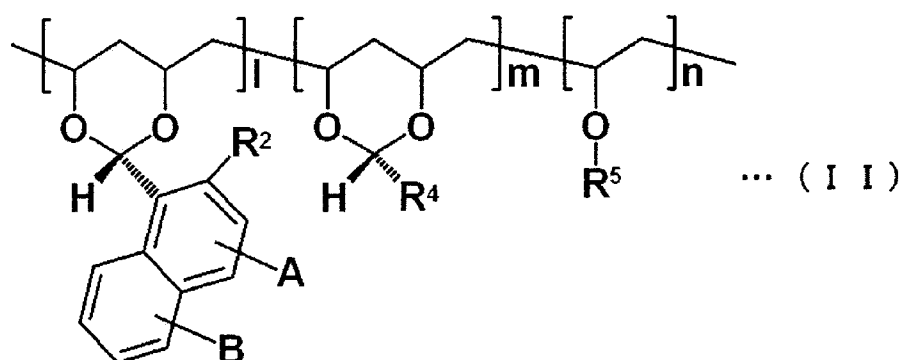


[0027] 上記重合体は、例えば、少なくとも2種類のアルデヒド化合物及び／又はケトン化合物と、ポリビニルアルコール系樹脂とを縮合反応させて得ることができる。上記一般式(I)に示す重合体において、l, m, nの各基本単位の配列順序は、特に制限はなく、交互、ランダムまたはブロックのいずれであってもよい。なお、本明細書において、上記重合体は、基本単位l, m、およびnの重合度の合計が20以上であり、重量平均分子量が大きい重合体(いわゆる高重合体)を包含し、さらに、基本単位l, m、およびnの重合度の合計が2以上20未満であり、重量平均分子量が数千程度の低重

合体(いわゆるオリゴマー)を包含する。

[0028] 上記一般式(I)中、 R^1 および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルキル基、または置換若しくは非置換のフェニル基を表す。ポリビニルアルコール系樹脂の縮合反応において、アルデヒド化合物を用いた場合、上記 R^1 には水素原子が導入され、ケトン化合物を用いた場合、上記 R^1 には水素原子以外の置換基が導入される。好ましくは、上記 R^1 および R^3 は、水素原子である。すなわち、上記重合体は、好ましくは、下記一般式(II)で表される繰り返し単位を少なくとも有する。

[0029] [化3]



[0030] 上記一般式(I)中、 R^2 、AおよびBは、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルキル基、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のハロゲン化アルキル基、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アミノ基、アジド基、ニトロ基、シアノ基または水酸基を表す(ただし、 R^2 は水素原子ではない)。上記 R^2 は、ナフチル環の2位に置換した置換基であり、上記Aは、ナフチル環の3位または4位に置換した置換基である。上記Bは、ナフチル環の5位から8位に置換した置換基である。好ましくは、上記 R^2 はメキシ基である。また、好ましくは上記AおよびBは、水素原子である。

[0031] 上記 R^2 は、当該置換基が結合しているナフチル環の立体配座を制御するために用いられる。より具体的には、当該置換基は、立体障害により、上記一般式(I)中、2つの酸素原子の間に配座しやすくなると推定される。そして、上記のナフチル環の平面構造は、該2つの酸素原子を結ぶ仮想線に実質的に直交に配向される。このような重合体を用いることによって、透明性、耐熱性、および加工性に優れる光学フィルム

を得ることができる。

[0032] 上記一般式(I)中、基本単位;lは、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂と1-ナフトアルデヒド類または1-ナフトン類との縮合反応によって得ることができる。上記1-ナフトアルデヒド類は、適宜、適切なものが採用され得る。上記1-ナフトアルデヒド類としては、例えば、2-メトキシ-1-ナフトアルデヒド、2-エトキシ-1-ナフトアルデヒド、2-プロポキシ-1-ナフトアルデヒド、2-メチル-1-ナフトアルデヒド、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド等が挙げられる。上記1-ナフトン類は、適宜、適切なものが採用され得る。上記1-ナフトン類としては、例えば、2-ヒドロキシ-1-アセトナフトン、8'-ヒドロキシ-1'-ベンゾナフトン等が挙げられる。これらのなかで好ましくは、2-メトキシ-1-ナフトアルデヒドである(この場合、上記一般式(I)中、 R^2 はメトキシ基であり、AおよびBは水素原子である)。

[0033] 上記1-ナフトアルデヒド類は、任意の適切な合成法によって得ることができる。上記1-ナフトアルデヒド類の合成法としては、例えば、特開平9-040600号公報や特開平9-110775号公報に記載されているような、置換または非置換のナフトエ酸を、任意のアルコールと反応させて、置換または非置換のナフトエ酸エステルとした後、これをジイソブチルアルミニウムハイドライドや水素化ビス(2-メトキシエトキシ)アルミニウムナトリウム等の還元剤で還元する方法が挙げられる。上記1-ナフトアルデヒド類は、市販のものをそのまま用いることもできる。市販の1-ナフトアルデヒド類は、例えば、エア・ウォーター・ケミカル(株)や大和化成(株)から入手することができる。

[0034] 上記1-ナフトン類は、任意の適切な合成法によって得ることができる。上記1-ナフトン類の合成法としては、例えば、置換または非置換のナフトエ酸を、適切なリン酸ハロゲン化物や塩化チオニルと反応させて、ハロゲン化アシルとした後、これをさらに適切な求核試薬と反応させる方法が挙げられる。あるいは、特許第2846418号の参考例1に記載されている方法を用いることもできる。

[0035] 上記一般式(I)中、 R^4 は、水素原子、炭素数1~4の直鎖若しくは分枝アルキル基、炭素数5~10の置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のフェニル基、置換若しくは非置換のナフチル基、または、置換若しくは非置換のヘテロ環基を表す。上記 R^4 に、このような置換基を導入した重合体は、汎用溶剤(例えば、

アセトン、酢酸エチル、トルエン等)への溶解性が優れる。好ましくは、上記 R^4 は、炭素数1~4の直鎖または分枝のアルキル基である。

[0036] 上記一般式(I)中、基本単位;mは、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂と、任意のアルデヒド化合物またはケトン化合物との縮合反応によって得ることができる。アルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、1, 1-ジエトキシエタン(アセタール)、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、シクロヘキサンカルボキシアリデヒド、5-ノルボルネン-2-カルボキシアリデヒド、3-シクロヘキセン-1-カルボキシアリデヒド、ジメチル-3-シクロヘキセン-1-カルボキシアリデヒド、ベンズアルデヒド、2-クロロベンズアルデヒド、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド、t-ブチルベンズアルデヒド、3, 4-ジメトキシベンズアルデヒド、2-ニトロベンズアルデヒド、4-シアノベンズアルデヒド、4-カルボキシベンズアルデヒド、4-フェニルベンズアルデヒド、4-フルオロベンズアルデヒド、2-(トリフルオロメチル)ベンズアルデヒド、1-ナフトアルデヒド、2-ナフトアルデヒド、6-メトキシ-2-ナフトアルデヒド、3-メチル-2-チオフェンカルボキシアリデヒド、2-ピリジンカルボキシアリデヒド、インドール-3-カルボキシアリデヒド等が挙げられる。

[0037] ケトン化合物としては、アセトン、エチルメチルケトン、ジエチルケトン、t-ブチルケトン、ジプロピルケトン、アリルエチルケトン、アセトフェノン、p-メチルアセトフェノン、4'-アミノアセトフェノン、p-クロロアセトフェノン、4'-メトキシアセトフェノン、2'-ヒドロキシアセトフェノン、3'-ニトロアセトフェノン、P-(1-ピペリジノ)アセトフェノン、ベンザルアセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、4-ニトロベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、p-ブromoベンゾフェノン、シクロヘキシル(フェニル)メタノン、2-ブチロナフトン、1-アセトナフトン等が挙げられる。

[0038] 上記一般式(I)中、基本単位lおよびmの比率は、目的に応じて、適宜、適切な値に設定され得る。上記基本単位;lの比率は、好ましくは5モル%~40モル%であり、さらに好ましくは5モル%~30モル%であり、特に好ましくは10モル%~20モル%である。上記基本単位;mの比率は、好ましくは20モル%~80モル%であり、さらに好ましくは40モル%~75モル%であり、特に好ましくは50モル%~75モル%である。

[0039] 上記重合体の基本単位;lおよびmの比率;l/m(モル/モル)は、好ましくは0.10

～0.50であり、さらに好ましくは0.12～0.40であり、特に好ましくは0.15～0.40である。基本単位;1およびmの比率を上記の範囲とすることによって、上記重合体を含有する位相差フィルムは、位相差が長波長の光で測定したものほど大きい特性（いわゆる、逆波長分散特性）を示す。このような特性を示す位相差フィルムは、従来、特性に優れた円偏光板を得るために必要であった位相差フィルムの枚数を、例えば、2枚から1枚に減らすことができる。

[0040] 上記一般式(I)中、 R^5 は、水素原子、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルキル基、ベンジル基、シリル基、リン酸基、アシル基、ベンゾイル基、またはスルホニル基を表す。

[0041] 上記 R^5 は、残存する水酸基を保護する（エンドキャップ処理ともいう）ことにより、吸水率を適切な値に調整するために用いられる。吸水率を小さくすると、例えば、上記重合体を位相差フィルムとして用いた場合、高い透明性を有し、且つ、位相差の安定性に優れたものを得ることができる。本発明の重合体が用いられる用途や目的によっては、当該置換基は、エンドキャップ処理されていなくてもよい（すなわち、 R^5 は水素原子のままでよい）。上記 R^5 としては、例えば、水酸基の残存する重合体を得た後に、水酸基と反応して置換基を形成し得る（すなわち、エンドキャップ処理可能な）任意の適切な基（代表的には、保護基）が用いられ得る。

[0042] 上記保護基は、例えば、ベンジル基、4-メトキシフェニルメチル基、メトキシメチル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、アセチル基、ベンゾイル基、メタンスルホニル基、ビス-4-ニトロフェニルフォスファイト等が挙げられる。上記 R^5 は、好ましくは、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、またはt-ブチルジメチルシリル基である。これらの置換基を用いることによって、高温多湿下の環境下においても、高い透明性を有し、且つ、位相差の安定性に優れた位相差フィルムを得ることができる。

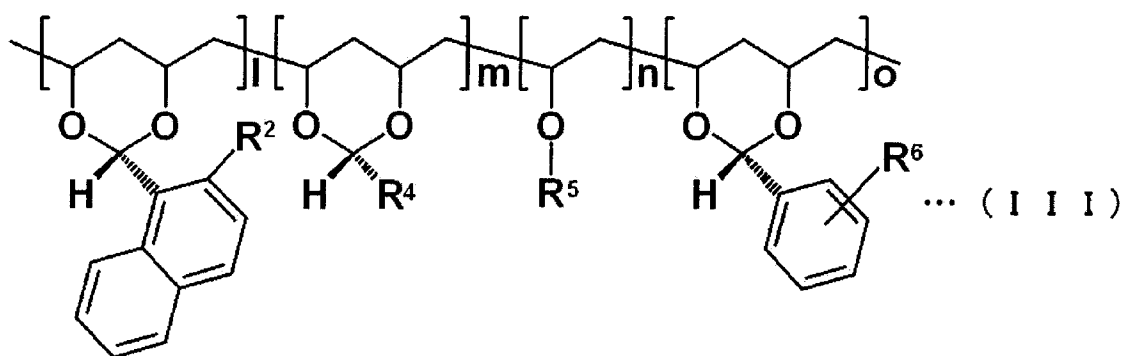
[0043] 上記エンドキャップ処理の反応条件は、水酸基と反応させる置換基の種類によって、適宜、適切な条件が採用され得る。例えば、アルキル化、ベンジル化、シリル化、リン酸化、スルホニル化などの反応は、水酸基の残存する重合体と目的とする置換基の塩化物とを、4(N, N-ジメチルアミノ)ピリジンなどの触媒の存在下、25℃～100

℃で1時間～20時間攪拌して行なうことができる。

[0044] 上記一般式(I)中、基本単位;nの比率は、目的に応じて、適宜、適切な値に設定され得る。上記基本単位;nの比率は、好ましくは1モル%～60モル%であり、さらに好ましくは5モル%～50モル%であり、特に好ましくは10モル%～40モル%であり、最も好ましくは10モル%～25モル%である。基本単位;nの比率を上記の範囲とすることによって、高温多湿の環境下において、より一層透明性に優れ、且つ、より一層位相差の安定性に優れる位相差フィルムを得ることができる。

[0045] 1つの実施形態において、本発明の光学フィルムは、下記一般式(III)で表される繰り返し単位を少なくとも有する重合体を含む。一般式(III)中、基本単位;oは、例えば、アルデヒド化合物として、置換または非置換のベンズアルデヒドを用いて導入することができる。このような重合体を用いることにより、透明性、耐熱性により一層優れた光学フィルムを得ることができる。

[0046] [化4]



[0047] 上記一般式(III)中、R², R⁴およびR⁵は、上述したものと同様である。R⁶は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルキル基、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のハロゲン化アルキル基、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基または水酸基を表す。上記R⁶は、ベンゼン環のオルト位、メタ位またはパラ位に置換した置換基である。

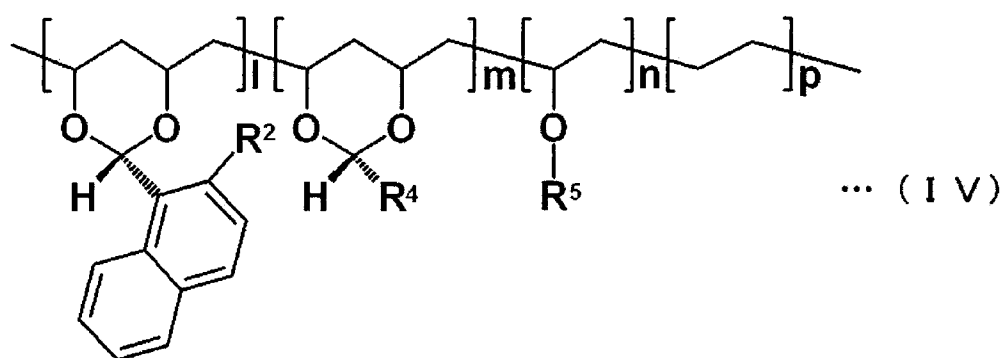
[0048] 上記一般式(III)中、基本単位l、m、nおよびoの比率は、目的に応じて、適宜、適切な値が選択され得る。上記基本単位;lの比率は、好ましくは1モル%～20モル%であり、さらに好ましくは5モル%～15モル%である。上記基本単位;mの比率は、好

ましくは25モル%～50モル%であり、さらに好ましくは30モル%～50モル%である。上記基本単位;nの比率は、好ましくは10モル%～55モル%であり、さらに好ましくは15モル%～50モル%である。上記基本単位;oの比率は、好ましくは1モル%～20モル%であり、さらに好ましくは5モル%～15モル%である。

[0049] さらに、構成単位lと、構成単位m及びoの合計との比率 $[l/(m+o)]$ (モル/モル)は、好ましくは0.10～0.50であり、さらに好ましくは0.12～0.40であり、特に好ましくは0.15～0.30である。基本単位;l、m、nおよびoの比率を上記の範囲とすることによって、例えば、上記重合体を含有する位相差フィルムは、透明性、耐熱性、位相差の発現性、逆波長分散特性を兼ね備えた、優れた特性を示す。

[0050] 別の実施形態において、本発明の光学フィルムは、下記一般式(IV)で表される繰り返し単位を少なくとも有する重合体を含有する。一般式(IV)中、基本単位;pは、例えば、出発原料として、エチレンービニルアルコール共重合体を用いて導入することができる。このような重合体を用いることにより、透明性、耐熱性により一層優れた光学フィルムを得ることができる。なお、式中、 R^2 、 R^4 および R^5 は、上述したものと同様である。

[0051] [化5]



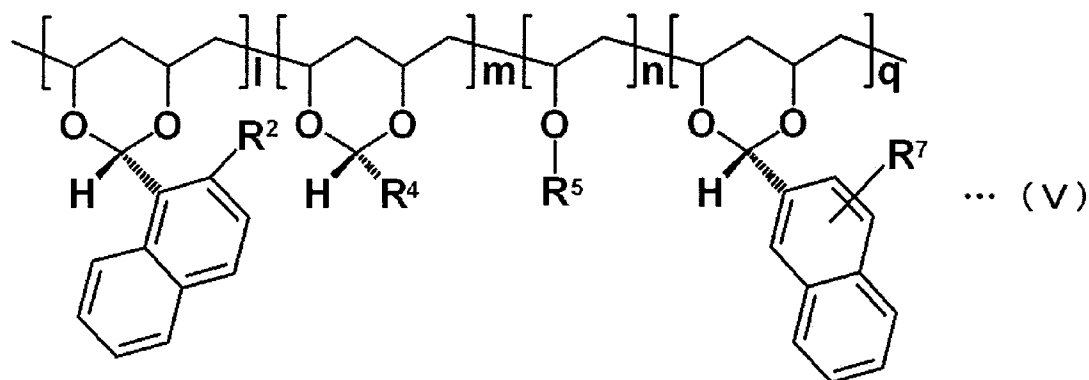
[0052] 上記一般式(IV)中、基本単位l、m、nおよびpの比率は、目的に応じて、適宜、適切な値が選択され得る。上記基本単位;lの比率は、好ましくは5モル%～25モル%であり、さらに好ましくは8モル%～20モル%である。上記基本単位;mの比率は、好ましくは35モル%～60モル%であり、さらに好ましくは40モル%～55モル%である。上記基本単位;nの比率は、好ましくは10モル%～40モル%であり、さらに好ましくは15モル%～35モル%である。上記基本単位;pの比率は、好ましくは2モル%～2

5モル％であり、さらに好ましくは5モル％～20モル％である。

[0053] さらに、構成単位lと、構成単位m及びpの合計との比率 $[l/(m+p)]$ (モル/モル)は、好ましくは0.08～0.40であり、さらに好ましくは0.10～0.35であり、特に好ましくは0.12～0.30である。基本単位;l、m、nおよびpの比率を上記の範囲とすることによって、例えば、上記重合体を含有する位相差フィルムは、透明性、位相差の安定性、位相差の発現性、逆波長分散特性を兼ね備えた、優れた特性を示す。

[0054] さらに別の実施形態において、本発明の光学フィルムは、下記一般式(V)で表される繰り返し単位を少なくとも有する重合体を含有する。一般式(V)中、基本単位;qは、例えば、アルデヒド化合物として、置換または非置換の2-ナフトアルデヒドを用いて導入することができる。このような重合体を用いることにより、透明性、耐熱性により一層優れた光学フィルムを得ることができる。

[0055] [化6]



[0056] 上記一般式(V)中、 R^2 、 R^4 および R^5 は、上述したものと同様である。 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルキル基、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のハロゲン化アルキル基、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基または水酸基を表す。上記 R^7 は、1位または3位～8位のいずれかに置換した置換基である。上記基本単位;qに置換するナフチル基は、その1位および3位が水素原子であることが好ましい。

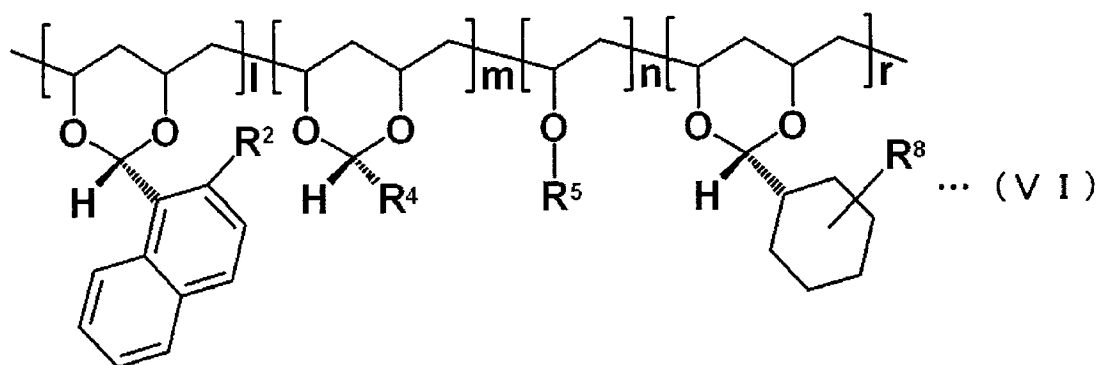
[0057] 上記一般式(V)中、基本単位l、m、nおよびqの比率は、目的に応じて、適宜、適切な値が選択され得る。上記基本単位;lの比率は、好ましくは1モル％～20モル％

であり、さらに好ましくは5モル%～15モル%である。上記基本単位;mの比率は、好ましくは20モル%～55モル%であり、さらに好ましくは25モル%～50モル%である。上記基本単位;nの比率は、好ましくは10モル%～65モル%であり、さらに好ましくは15モル%～60モル%である。上記基本単位;qの比率は、好ましくは1モル%～15モル%であり、さらに好ましくは5モル%～10モル%である。

[0058] さらに、構成単位lと、構成単位m及びqの合計との比率 $[l/(m+q)]$ (モル/モル)は、好ましくは0.10～0.50であり、さらに好ましくは0.12～0.40であり、特に好ましくは0.15～0.30である。基本単位;l、m、nおよびqの比率を上記の範囲とすることによって、例えば、上記重合体を含有する位相差フィルムは、透明性、耐熱性、位相差の安定性、逆波長分散特性を兼ね備えた、優れた特性を示す。

[0059] さらに別の実施形態において、本発明の光学フィルムは、下記一般式(VI)で表される繰り返し単位を少なくとも有する重合体を含有する。一般式(VI)中、基本単位;rは、例えば、アルデヒド化合物として、置換または非置換のシクロヘキサンカルボキシアルデヒドを用いて導入することができる。このような重合体を用いることにより、透明性、耐熱性により一層優れた光学フィルムを得ることができる。

[0060] [化7]



[0061] 上記一般式(VI)中、 R^2 、 R^4 および R^5 は、上述したものと同様である。 R^8 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルキル基、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のハロゲン化アルキル基、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基または水酸基を表す。上記 R^8 は、2位～6位のいずれかに置換した置換基である。

[0062] 上記一般式(VI)中、基本単位l、m、nおよびrの比率は、目的に応じて、適宜、適

切な値が選択され得る。上記基本単位;lの比率は、好ましくは2モル%~20モル%であり、さらに好ましくは5モル%~15モル%である。上記基本単位;mの比率は、好ましくは15モル%~40モル%であり、さらに好ましくは20モル%~35モル%である。上記基本単位;nの比率は、好ましくは5モル%~50モル%であり、さらに好ましくは10モル%~45モル%である。上記基本単位;rの比率は、好ましくは10モル%~35モル%であり、さらに好ましくは15モル%~30モル%である。

[0063] さらに、構成単位lと、構成単位m及びrの合計との比率 $[l/(m+r)]$ (モル/モル)は、好ましくは0.12~0.50であり、さらに好ましくは0.15~0.40であり、特に好ましくは0.18~0.35である。基本単位;l、m、nおよびrの比率を上記の範囲とすることによって、例えば、上記重合体を含有する位相差フィルムは、透明性、耐熱性、位相差の安定性、逆波長分散特性を兼ね備えた、優れた特性を示す。

[0064] 上記重合体の重量平均分子量は、好ましくは1,000~1,000,000であり、さらに好ましくは3,000~500,000であり、特に好ましくは5,000~300,000である。重量平均分子量を上記の範囲とすることによって、機械的強度に優れた光学フィルムを得ることができる。なお、上記重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ(GPC)法よりポリスチレンを標準試料として算出できる。分析装置としては、TOSOH製「HLC-8120GPC」(カラム:TSKgel SuperHM-H/H4000/H3000/H2000、カラムサイズ:各6.0mmI.D.×150mm、溶離液:テトラヒドロフラン、流量:0.6ml/min、検出器:RI、カラム温度:40℃、注入量:20 μ l)を用いることができる。

[0065] 上記重合体のガラス転移温度は、好ましくは90℃~190℃であり、さらに好ましくは100℃~170℃であり、特に好ましくは110℃~150℃である。ガラス転移温度を上記の範囲とすることによって、耐熱性に優れた光学フィルムを得ることができる。なお、ガラス転移温度は、JIS K 7121(1987)に準じたDSC法によって求めることができる。

[0066] 上記重合体を含有する光学フィルムは、任意の適切な添加剤をさらに含有し得る。上記添加剤としては、例えば、可塑剤、熱安定剤、光安定剤、滑剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、相溶化剤、架橋剤、および増粘剤等が挙げられる。

。上記添加剤の使用量は、目的に応じて、適宜、適切な値が選択され得る。上記添加剤の使用量は、上記重合体100重量部に対して、好ましくは0を超え10(重量比)以下であり、さらに好ましくは0を超え5(重量比)以下である。

[0067] 上記光学フィルムの厚みは、目的に応じて、適宜、適切な値に設定され得る。上記厚みは、好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $30\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ である。上記の範囲であれば、機械的強度や厚み均一性に優れるものを得ることができる。

[0068] 上記光学フィルムの波長550nmにおける透過率は、好ましくは85%以上であり、さらに好ましくは90%以上である。

[0069] 上記光学フィルムの光弾性係数の絶対値($C[550](\text{m}^2/\text{N})$)は、好ましくは 1×10^{-12} ～ 80×10^{-12} であり、さらに好ましくは 1×10^{-12} ～ 50×10^{-12} であり、特に好ましくは 1×10^{-12} ～ 30×10^{-12} である。光弾性係数の絶対値が上記の範囲であるものを用いることによって、例えば、表示均一性に優れた液晶表示装置を得ることができる。

[0070] 上記光学フィルムの吸水率は、好ましくは7%以下であり、さらに好ましくは5%以下であり、特に好ましくは3%以下である。吸水率を上記の範囲とすることによって、例えば、高温多湿の環境下においても、位相差の安定性に優れる位相差フィルムを得ることができる。

[0071] <2. 光学フィルムの製造方法>

1つの実施形態において、本発明に用いられる重合体は、ポリビニルアルコール系樹脂と、2種類以上のアルデヒド化合物及び／又はケトン化合物を、溶剤に分散または溶解させて、酸触媒の存在下で反応させる工程を含む方法によって製造される。この反応は、ポリビニルアルコール系樹脂との縮合反応であり、アルデヒド化合物が用いられる場合はアセタール化ともいい、ケトン化合物が用いられる場合はケタール化ともいう。

[0072] 上記ポリビニルアルコール系樹脂は、目的に応じて、適宜、適切なものが採用され得る。上記樹脂は、直鎖状ポリマーであってもよいし、枝分かれポリマーであってもよい。また、上記樹脂は、ホモポリマーであってもよいし、2種類以上の単位モノマーか

ら重合されたコポリマーであってもよい。上記樹脂がコポリマーである場合、基本単位の配列順序は、交互、ランダム、またはブロックのいずれであってもよい。コポリマーの代表例としては、エチレンービニルアルコール共重合体が挙げられる。

[0073] 上記ポリビニルアルコール系樹脂は、例えば、ビニルエステル系モノマーを重合して、ビニルエステル系重合体とした後、これをケン化して、ビニルエステル単位をビニルアルコール単位とすることによって得ることができる。上記ビニルエステル系モノマーとしては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサティック酸ビニル等が挙げられる。これらのビニルエステル系モノマーなかで、特に好ましくは、酢酸ビニルである。

[0074] 上記ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、通常、70モル%以上であり、好ましくは80モル%以上であり、特に好ましくは95モル%以上であり、最も好ましくは98モル%以上である。上記ケン化度は、JIS K 6727(1994)に準じて求めることができる。ケン化度を上記の範囲とすることによって、耐久性に優れた重合体を得ることができる。

[0075] 上記ポリビニルアルコール系樹脂は、市販のものをそのまま用いることができる。あるいは市販の樹脂に任意の適切なポリマー変性を施したものをを用いることができる。市販のポリビニルアルコール系樹脂としては、例えば、(株)クラレ製 ポバールシリーズ(商品名「PVA-103, PVA117, PVA613, PVA-220, PVA405等」)、同社製 エクセバールシリーズ(商品名「RS-4104, RS-3110, RS-1717等」)、同社製 エバールシリーズ(商品名「L101, F101, H101, E105, G156等」)日本合成化学(株)製 ゴーセノールシリーズ(商品名「NH-18, NH-300, A-300, C-500, GM-14等」)、同社製 ソアノールシリーズ(商品名「D2908, DT2903, DC3203等」)等が挙げられる。

[0076] 上記ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度は、任意の適切な値に設定され得る。上記平均重合度は、好ましくは400~5000であり、さらに好ましくは800~4000であり、特に好ましくは800~3000である。なお、上記ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度は、JIS K 6726(1994)に準じた方法によって測定することができる。

。

- [0077] 上記ポリビニルアルコール系樹脂は、4重量%濃度の水溶液とした場合の20℃における粘度(mPa・s)が、好ましくは2~70であり、さらに好ましくは10~50であり、特に好ましくは20~40である。上記の粘度の樹脂を用いることによって、強度や加工性に優れた重合体を得ることができる。
- [0078] 上記重合体の製造は、好ましくは、縮合反応の前に、ポリビニルアルコール系樹脂を乾燥させる工程を含む。乾燥温度は、好ましくは30℃~150℃であり、さらに好ましくは70℃~130℃である。また、乾燥時間は、好ましくは10分以上であり、さらに好ましくは30分以上である。上記の乾燥条件を採用することによって、アセタール化度の高い重合体を得ることができる。
- [0079] 上記溶剤は、目的に応じて、適宜、適切なものが選択され得る。上記溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、4-ジオキサンなどの環式エーテル類、N, N-ジメチルホルムアルデヒド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性溶剤等が挙げられる。これらの溶剤は、単独で、または2種類以上を混合して用いられる。また、上記溶剤と水とを混合して用いてもよい。
- [0080] 上記酸触媒は、目的に応じて、適宜、適切なものが選択され得る。上記酸触媒は、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸などが挙げられる。好ましくは、上記酸触媒は、p-トルエンスルホン酸である。
- [0081] 上記酸触媒を反応させる温度は、通常、0℃を超え、且つ用いられる溶剤の沸点以下であり、好ましくは10℃~100℃であり、さらに好ましくは20℃~80℃である。また、反応時間は、好ましくは30分~20時間であり、さらに好ましくは1時間~10時間である。上記の反応条件を採用することによって、高いアセタール化度を有する重合体を高収率で得ることができる。
- [0082] 上記重合体のアセタール化度は、好ましくは40モル%~99モル%であり、さらに好ましくは50モル%~95モル%であり、特に好ましくは60モル%~90モル%である。アセタール化度を上記の範囲とすることによって、透明性、耐熱性、および成型加工性に、より一層優れる重合体を得ることができる。

[0083] 上記重合体を含有する光学フィルムは、任意の適切な成形加工法によって得ることができる。上記成形加工法としては、例えば、圧縮成形法、トランスファー成形法、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、粉末成形法、FRP成形法、溶剤キャスト法等が挙げられる。好ましくは、上記成形加工法は、溶剤キャスト法または押出成形法である。上記溶剤キャスト法は、具体的には、例えば、主成分となる重合体や添加剤を含む組成物を溶剤に溶解した濃厚溶液（ドープ）を、脱泡し、エンドレスステンレスベルトまたは回転ドラムの表面に、シート状に流延し、溶剤を蒸発させてフィルムを成形する方法である。また、上記押出成形法は、具体的には、例えば、主成分となる重合体や添加剤を含む組成物を加熱溶融し、これをTダイ等を用いて、キャストイングロールの表面にシート状に押出して、冷却させてフィルムを形成する方法である。上記の方法を採用することによって、厚み均一性に優れた光学フィルムを得ることができる。

[0084] <3. 光学フィルムの用途>

本発明の光学フィルムは、任意の適切な用途に用いられ得る。代表的な用途としては、例えば、位相差フィルム、偏光子の保護フィルム、粘着剤のセパレートフィルム（剥離ライナー）、表面保護シート、プリズムシート、拡散板、導光板、配向膜、反射防止フィルム、電磁波カットフィルター、紫外線吸収フィルム、近赤外線吸収フィルム、透明導電フィルム等が挙げられる。

[0085] <4. 位相差フィルム>

本発明の位相差フィルムは、上記光学フィルムを配向させて得られるものである。本明細書において、位相差フィルムは、面内及び／又は厚み方向に複屈折を有するものをいう。

[0086] 上記位相差フィルムの23℃における波長550nmの光で測定した面内及び／又は複屈折率($\Delta n[550]$)は、 1×10^{-4} 以上であり、好ましくは0.001～0.01であり、さらに好ましくは0.0015～0.008であり、特に好ましくは0.002～0.006であり、最も好ましくは0.002～0.004である。上記位相差フィルムは、例えば、延伸性に優れるため、上記 $\Delta n[550]$ を延伸倍率によって、幅広い範囲に調整することができる。

- [0087] 本明細書において、Re[550]とは、23℃における波長550nmの光で測定した面内の位相差値をいう。Re[550]は、波長550nmにおける位相差フィルムの遅相軸方向、進相軸方向の屈折率を、それぞれ n_x 、 n_y とし、 d (nm)を位相差フィルムの厚みとしたとき、式： $\text{Re}[550] = (n_x - n_y) \times d$ によって求めることができる。なお、遅相軸とは面内の屈折率の最大となる方向をいう。
- [0088] 上記位相差フィルムのRe[550]は、目的に応じて、適宜、適切な値が選択され得る。上記Re[550]は、10nm以上であり、好ましくは50nm～500nmである。例えば、上記位相差フィルムが $\lambda/2$ 板として用いられる場合、上記Re[550]は、好ましくは200nm～400nmである。あるいは、上記位相差フィルムが $\lambda/4$ 板として用いられる場合は、上記Re[550]は、好ましくは100nm～200nmである。
- [0089] 上記位相差フィルムは、好ましくは23℃において、波長550nmの光で測定した面内の位相差値(Re[550])が、波長450nmの光で測定した面内の位相差値(Re[450])よりも大きい。このような波長分散特性を有する位相差フィルムは、青色の領域で位相差値が一定になり、例えば、液晶表示装置に用いた場合に、見る角度によって光漏れが生じる現象や、表示画像が青味を帯びる現象(ブルーイッシュ現象ともいう)を改善することができる。
- [0090] 上記位相差フィルムのRe[550]とRe[450]の比($\text{Re}[450]/\text{Re}[550]$)は、好ましくは1より小さく、さらに好ましくは0.50～0.99であり、特に好ましくは0.70～0.97であり、最も好ましくは0.80～0.95である。 $\text{Re}[450]/\text{Re}[550]$ を上記の範囲とすることによって、例えば、上記位相差フィルムを液晶表示装置に用いた場合に、より一層優れた表示特性を得ることができる。
- [0091] さらに、上記位相差フィルムのRe[550]とRe[450]の差($\text{Re}[550] - \text{Re}[450]$)は、好ましくは5nm以上であり、さらに好ましくは10nm以上、特に好ましくは20nm以上である。従来、Re[550]とRe[450]の差が大きい位相差フィルムを作製することは困難であったが、本発明の位相差フィルムであれば、このような課題を大幅に改善することができる。なお、 $\text{Re}[550] - \text{Re}[450]$ は、位相差フィルムが、例えば、 $\lambda/4$ 板に用いられる場合には約25nmであることが理想であり、 $\lambda/2$ 板に用いられる場合には約50nmであることが理想である。

- [0092] 上記位相差フィルムは、好ましくは23℃において、波長550nmの光で測定した面内の位相差値(Re[550])が、波長650nmの光で測定した面内の位相差値(Re[650])よりも小さい。このような波長分散特性を有する位相差フィルムは、赤色の領域で位相差値が一定になり、例えば、液晶表示装置に用いた場合に、見る角度によって光漏れが生じる現象や、表示画像が赤味を帯びる現象(レッドイッシュ現象ともいう)を改善することができる。
- [0093] 上記位相差フィルムのRe[550]とRe[650]の比(Re[650]/Re[550])は、好ましくは1より大きく、さらに好ましくは1.01~1.20であり、特に好ましくは1.02~1.15であり、最も好ましくは1.03~1.10である。Re[450]/Re[550]を上記の範囲とすることによって、例えば、上記位相差フィルムを液晶表示装置に用いた場合に、より一層優れた表示特性を得ることができる。
- [0094] さらに、上記位相差フィルムのRe[550]とRe[650]の差(Re[550]-Re[650])は、好ましくは-5nm以下であり、さらに好ましくは-10nm以下、特に好ましくは-15nm以下であり、最も好ましくは-20nm以下である。従来、Re[550]とRe[650]の差が(負に)大きい位相差フィルムを作製することは困難であったが、本発明の位相差フィルムであれば、このような課題を大幅に改善することができる。なお、Re[550]-Re[650]は、位相差フィルムが、例えば、 $\lambda/4$ 板に用いられる場合には約-25nmであることが理想であり、 $\lambda/2$ 板に用いられる場合には約-50nmであることが理想である。
- [0095] さらに、上記位相差フィルムのRe[650]とRe[450]の差(Re[650]-Re[450])は、好ましくは10nm以上であり、さらに好ましくは15nm以上、特に好ましくは20nm以上である。このような波長分散特性を有する位相差フィルムは、可視光の広い領域で位相差値が一定になり、例えば、液晶表示装置に用いた場合に、高いコントラスト比や、優れた色再現性を得ることができる。
- [0096] 本明細書において、Rth[550]は、23℃における波長550nmの光で測定した厚み方向の位相差値をいう。Rth[550]は、波長550nmにおける位相差フィルムの遅相軸方向、厚み方向の屈折率を、それぞれ n_x 、 n_z とし、 d (nm)を位相差フィルムの厚みとしたとき、式: $Rth[550] = (n_x - n_z) \times d$ によって求めることができる。なお、遅

相軸とは面内の屈折率の最大となる方向をいう。

[0097] 上記位相差フィルムのRth[550]は、目的に応じて、適宜、適切な値が選択され得る。上記Rth[550]は、10nm以上であり、好ましくは50nm～500nmである。例えば、上記位相差フィルムが $\lambda/2$ 板として用いられる場合、上記Rth[550]は、好ましくは200nm～400nmである。あるいは、上記位相差フィルムが $\lambda/4$ 板として用いられる場合は、上記Rth[550]は、好ましくは100nm～200nmである。

[0098] Re[450]、Re[550]、Re[650]およびRth[550]は、王子計測機器(株)製 商品名「KOBRA21-ADH」を用いて測定することができる。23℃における波長550nmの面内の位相差値(Re)、遅相軸を傾斜軸として40度傾斜させて測定した位相差値(R40)、位相差フィルムの厚み(d)及び位相差フィルムの平均屈折率(n0)を用いて、以下の式(i)～(iii)からコンピュータ数値計算によりnx、ny及びnzを求め、次いで式(iv)によりRthを計算できる。ここで、 ϕ 及びny'はそれぞれ以下の式(v)及び(vi)で示される。

$$\text{Re} = (n_x - n_y) \times d \quad \cdots (i)$$

$$\text{R40} = (n_x - n_y') \times d / \cos(\phi) \quad \cdots (ii)$$

$$(n_x + n_y + n_z) / 3 = n_0 \quad \cdots (iii)$$

$$\text{Rth} = (n_x - n_z) \times d \quad \cdots (iv)$$

$$\phi = \sin^{-1}[\sin(40^\circ) / n_0] \quad \cdots (v)$$

$$n_y' = n_y \times n_z [n_y^2 \times \sin^2(\phi) + n_z^2 \times \cos^2(\phi)]^{1/2} \quad \cdots (vi)$$

[0099] 上記位相差フィルムは、80℃の空気循環式乾燥オープン中で100時間保存した場合のRe[550]の変化率が、好ましくは3%以下であり、さらに好ましくは2%以下であり、特に好ましくは1.5%以下である。なお、上記Re[550]の変化率(%)は、次式： $(100\text{時間経過後のRe[550]} / \text{乾燥オープン投入前のRe[550]}) \times 100$ から求めることができる。

[0100] <5. 位相差フィルムの製造方法>

1つの実施形態において、本発明の位相差フィルムは、上記光学フィルムを延伸することによって、配向させて作製される。

[0101] 上記光学フィルムを延伸する方法としては、目的に応じて、任意の適切な延伸方法

が採用され得る。上記延伸方法としては、例えば、縦一軸延伸法、横一軸延伸法、縦横同時二軸延伸法、縦横逐次二軸延伸法等が挙げられる。上記光学フィルムを延伸する手段としては、ロール延伸機、テンター延伸機、および二軸延伸機等の任意の適切な延伸機が用いられ得る。好ましくは、上記延伸機は、温度制御手段を備える。加熱して延伸を行なう場合には、延伸機の内部温度は連続的に変化させてもよく段階的に変化させてもよい。延伸工程は、1回でもよいし、2回以上に分割してもよい。延伸方向は、フィルムの長手方向(MD方向)であってもよいし、幅方向(TD方向)であってもよい。また、特開2003-262721号公報の図1に記載の延伸法を用いて、斜め方向に延伸(斜め延伸)してもよい。

[0102] 上記光学フィルムを延伸する温度(延伸温度)は、目的に応じて、適宜、適切な値が選択され得る。好ましくは、延伸は、光学フィルムのガラス転移温度(T_g)に対し、 $T_g + 1^{\circ}\text{C} \sim T_g + 30^{\circ}\text{C}$ の範囲で行なう。このような条件を選択することによって、位相差値が均一になり易く、かつ、フィルムが結晶化(白濁)しにくくなる。具体的には、上記延伸温度は $90^{\circ}\text{C} \sim 210^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ であり、特に好ましくは $100^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ である。なお、ガラス転移温度は、JIS K 7121(1987)に準じたDSC法によって求めることができる。

[0103] 上記延伸温度を制御する手段としては、任意の適切な手段が採用され得る。上記温度制御手段としては、例えば、熱風または冷風が循環する空気循環式恒温オーブン、マイクロ波または遠赤外線を利用したヒーター、温度調節用に加熱されたロール、ヒートパイプロール、金属ベルト等が挙げられる。

[0104] 上記光学フィルムを延伸する倍率(延伸倍率)は、目的に応じて、適宜、選択され得る。上記延伸倍率は、好ましくは1を超え3倍以下であり、さらに好ましくは1を超え2.5倍以下であり、特に好ましくは1.1倍 $\sim$ 2.0倍である。また、延伸時の送り速度は、特に制限はないが、機械精度、安定性等から好ましくは0.5m/分 $\sim$ 30m/分であり、より好ましくは1m/分 $\sim$ 20m/分である。上記の延伸条件であれば、目的とする光学特性が得られ得るのみならず、光学均一性に優れた位相差フィルムを得ることができる。

[0105] <5. 位相差フィルムの用途>

本発明の位相差フィルムは、任意の適切な用途に用いられ得る。代表的な用途としては、液晶表示装置の $\lambda/4$ 板、 $\lambda/2$ 板、光学補償フィルム等が挙げられる。この他には、液晶表示装置、有機ELディスプレイ、及びプラズマディスプレイ等のフラットパネルディスプレイ用反射防止フィルムが挙げられる。

[0106] <6. 偏光板>

1つの実施形態において、本発明の偏光板は、上記光学フィルムと偏光子とを少なくとも有する。図1は、本発明の好ましい実施形態において、光学フィルムを用いた偏光板の概略断面図である。図1(a)の偏光板は、偏光子1の一方の側に任意の保護層2を備え、他方の側に光学フィルム3を備える。図1(b)の偏光板は、偏光子1の一方の側に第1の光学フィルム3を備え、他方の側に第2の光学フィルム3'を備える。上記第1の光学フィルムおよび第2の光学フィルムは、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。なお、本発明の偏光板は上記の構成に限定されず、例えば、各構成部材の間には、任意の層が配置され得る。

[0107] 別の実施形態において、本発明の偏光板は、上記位相差フィルムと偏光子とを少なくとも有する。図2は、本発明の好ましい実施形態において、位相差フィルムを用いた偏光板の概略断面図である。図2(a)の偏光板は、偏光子1の一方の側に任意の保護層2を備え、他方の側に位相差フィルム4を備える。図2(b)の偏光板は、偏光子1の一方の側に光学フィルム3を備え、他方の側に位相差フィルム4を備える。図2(c)の偏光板は、偏光子1の一方の側に任意の保護層2を備え、他方の側に任意の保護層2'を備え、該保護層2'の該偏光子1を備える側とは反対の側に、さらに位相差フィルム4を備える。図2(d)の偏光板は、偏光子1の両側に光学フィルム3および3'を備え、該光学フィルム3'の該偏光子1を備える側とは反対の側に、さらに位相差フィルム4を備える。上記任意の保護層2および2'は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。また、上記光学フィルム3および3'は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0108] 本発明の偏光板の1つの例として、上記偏光板は、上記偏光子の吸収軸方向と位相差フィルムの遅相軸方向とが、実質的に平行または実質的に直交である。本明細書において、「実質的に平行」とは、偏光子の吸収軸方向と位相差フィルムの遅相軸

方向とのなす角度が、 $0^{\circ} \pm 2.0^{\circ}$ である場合を包含し、好ましくは $0^{\circ} \pm 1.0^{\circ}$ であり、さらに好ましくは $0^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ である。また、「実質的に直交」とは、偏光子の吸収軸方向と位相差フィルムの遅相軸方向とのなす角度が、 $90^{\circ} \pm 2.0^{\circ}$ である場合を包含し、好ましくは $90^{\circ} \pm 1.0^{\circ}$ であり、さらに好ましくは $90^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ である。このような形態によれば、正面方向においては、液晶表示装置の表示特性に及ぼす位相差フィルムの複屈折の影響がなくなり、一方、斜め方向では、位相差フィルムの複屈折によって液晶セルは光学的に補償される。その結果、正面方向でも斜め方向でもコントラスト比が高い液晶表示装置を得ることができる。

[0109] 本発明の偏光板の1つの例として、上記偏光板は、上記偏光子の吸収軸方向と位相差フィルムの遅相軸方向とが、実質的に 45° である。本明細書において、「実質的に 45° 」とは、偏光子の吸収軸方向と位相差フィルムの遅相軸方向とのなす角度が、 $45^{\circ} \pm 2.0^{\circ}$ である場合を包含し、好ましくは $45^{\circ} \pm 1.0^{\circ}$ であり、さらに好ましくは $45^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ である。このような形態によれば、可視光の広い領域で、直線偏光を円偏光に（または、円偏光を直線偏光）に変換し得る、優れた円偏光板を得ることができる。

[0110] 実用的には、上記偏光子と、それに隣接する各部材（任意の保護層、光学フィルム、位相差フィルム）との間には、接着層（図示せず）を設けられ、偏光子と各部材とが貼着される。このように、偏光子の少なくとも一方の側に本発明の光学フィルムまたは位相差フィルムを配置することによって、例えば、表示均一性に優れる液晶表示装置を得ることができる。なお、本明細書において、上記接着層とは、隣り合う光学部材の面と面とを接合し、実用上十分な接着力と接着時間で一体化させるものをいう。上記接着層を形成する材料としては、例えば、接着剤、粘着剤、アンカーコート剤が挙げられる。上記接着層は、被着体の表面にアンカーコート層が形成され、その上に接着剤層または粘着剤層が形成されたような多層構造であってもよいし、肉眼的に認知できないような薄い層（ヘアーラインともいう）であってもよい。偏光子の一方の側に配置された接着層と他方の側に配置された接着層は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0111] 上記偏光子は、自然光又は偏光を直線偏光に変換するものであれば、適宜、適切

なものが採用され得る。上記偏光子は、好ましくは、ヨウ素または二色性染料を含有するポリビニルアルコール系樹脂を主成分とする延伸フィルムである。なお、本明細書において「延伸フィルム」とは、適切な温度で未延伸のフィルムに張力を加え、引張方向にそって分子の配向を高めた高分子フィルムをいう。

[0112] 上記偏光子の厚みは、目的に応じて、適宜、適切な値が選択され得る。上記偏光子の厚みは、好ましくは $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ である。

[0113] 上記ポリビニルアルコール系樹脂を主成分とする高分子フィルムを得る方法としては、任意の適切な成形加工法が採用され得る。上記成形加工法としては、例えば、特開2000-315144号公報[実施例1]に記載の方法が挙げられる。

[0114] 上記二色性物質は、任意の適切なものが採用され得る。本明細書において「二色性」とは、光学軸方向とそれに直交する方向との2方向で光の吸収が異なる光学的異方性をいう。上記二色性染料としては、例えば、レッドBR、レッドLR、レッドR、ピンクLB、ルビンBL、ボルドーGS、スカイブルーLG、レモンエロー、ブルーBR、ブルー2R、ネイビーRY、グリーンLG、バイオレットLB、バイオレットB、ブラックH、ブラックB、ブラックGSP、エロー3G、エローR、オレンジLR、オレンジ3R、スカーレットGL、スカーレットKGL、コンゴーレッド、ブリリアントバイオレットBK、スプラブルーG、スプラブルーGL、スプラオレンジGL、ダイレクトスカイブルー、ダイレクトファーストオレンジS、ファーストブラック等が挙げられる。

[0115] 本発明に用いられるポリビニルアルコール系樹脂を主成分とする高分子フィルムは、市販のフィルムをそのまま用いることもできる。市販のポリビニルアルコール系樹脂を主成分とする高分子フィルムとしては、例えば、(株)クラレ製 商品名「クラレビニロンフィルム」、東セロ(株)製 商品名「トーセロビニロンフィルム」、日本合成化学工業(株)製 商品名「日合ビニロンフィルム」等が挙げられる。

[0116] 偏光子の製造方法の一例について、図3を参照して説明する。図3は、本発明に用いられる偏光子の代表的な製造工程の概念を示す模式図である。例えば、ポリビニルアルコール系樹脂を主成分とする高分子フィルム301は、繰り出し部300から繰り出され、ヨウ素水溶液浴310中に浸漬され、速比の異なるロール311及び312でフィ

フィルム長手方向に張力を付与されながら、膨潤および染色工程に供される。次に、ホウ酸とヨウ化カリウムとを含む水溶液の浴320中に浸漬され、速比の異なるロール321及び322でフィルムの長手方向に張力を付与されながら、架橋処理に供される。架橋処理されたフィルムは、ロール331および332によって、ヨウ化カリウムを含む水溶液浴330中に浸漬され、水洗処理に供される。水洗処理されたフィルムは、乾燥手段340で乾燥されることにより水分率が、例えば10%～30%に調節され、巻き取り部360にて巻き取られる。偏光子350は、これらの工程を経て、上記ポリビニルアルコール系樹脂を主成分とする高分子フィルムを元長の5倍～7倍に延伸することで得ることができる。

[0117] 上記任意の保護層としては、適宜、適切なものが採用され得る。上記保護層は、偏光子が収縮や膨張することを防いだり、紫外線による劣化を防いだりするために使用される。上記保護層は、好ましくは、セルロース系樹脂またはノルボルネン系樹脂を含有する高分子フィルムである。上記高分子フィルムの厚みは、通常、 $10\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ である。なお、上記保護層は、後述する表面処理層のベースフィルムを兼ねていてもよい。上記保護層は、市販の高分子フィルムをそのまま用いることもできる。あるいは、市販の高分子フィルムに、後述する表面処理を施して用いることもできる。市販のセルロース系樹脂を含有する高分子フィルムとしては、例えば、富士写真フィルム(株)製 フジタックシリーズ、コニカミノルタオプト(株)製 商品名「KC8UX2M」等が挙げられる。市販のノルボルネン系樹脂を含有する高分子フィルムとしては、例えば、JSR(株)製 アートンシリーズ、(株)オプテス製 ゼオノアシリーズ等が挙げられる。

[0118] 図1および図2を参照すると、任意の保護層2および2'、ならびに光学フィルム3および3'の表面には、任意の表明処理層が形成され得る。上記表面処理層としては、ハードコート処理、帯電防止処理、反射防止処理(アンチリフレクション処理ともいう)、拡散処理(アンチグレア処理ともいう)などを施した処理層が用いられる。これらの表面処理層は、画面の汚れや傷つきを防止したり、室内の蛍光灯や太陽光線が画面に写り込むことによって、表示画像が見え難くなることを防止したりする目的で使用される。上記表面処理層は、一般的には、ベースフィルムの表面に上記の処理層を形

成する処理剤を固着させたものが用いられる。上記ベースフィルムは、上記の保護層または光学フィルムを兼ねていてもよい。さらに、上記表面処理層は、例えば、帯電防止処理層の上にハードコート処理層を積層したような多層構造であってもよい。上記表面処理層は、市販の表面処理層をそのまま用いることもできる。ハードコート処理および帯電防止処理が施された市販のフィルムとしては、例えば、コニカミノルタオプト(株)製 商品名「KC8UX-HA」が挙げられる。反射防止処理が施された市販の表面処理層としては、例えば、日本油脂(株)製 ReaLookシリーズが挙げられる。

実施例

[0119] 本発明について、以下の実施例を用いてさらに説明する。なお、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例で用いた各分析方法は、以下の通りである。

(1) 組成比の測定:

核磁気共鳴スペクトルメーター[日本電子(株)製 製品名「LA400」](測定溶媒: 重DMSO、周波数; 400MHz、観測核; ^1H 、測定温度; 70°C)を用いて求めた。

(2) ガラス転移温度の測定:

示差走査熱量計[セイコー(株)製 製品名「DSC-6200」]を用いて、JIS K 7121(1987)(プラスチックの転移温度の測定方法)に準じた方法により求めた。具体的には、3mgの粉末サンプルを、窒素雰囲気下(ガスの流量; 80ml/分)で昇温(加熱速度; 10°C/分)させて2回測定し、2回目のデータを採用した。熱量計は、標準物質(インジウム)を用いて温度補正を行なった。

(3) 厚みの測定方法:

厚みが10 μm 未満の場合、薄膜用分光光度計[大塚電子(株)製 製品名「瞬間マルチ測光システム MCPD-2000」]を用いて測定した。厚みが10 μm 以上の場合、アンリツ製デジタルマイクロメーター「KC-351C型」を使用して測定した。

(4) フィルムの屈折率の測定方法:

アッペ屈折率計[アタゴ(株)製 製品名「DR-M4」]を用いて、23°Cにおける波長589nmの光で測定した屈折率より求めた。

(5) 位相差値(Re、Rth)の測定方法:

平行ニコル回転法を原理とする位相差計[王子計測機器(株)製 製品名「KOBRA21-ADH」]を用いて23℃の室内で測定した。

(6)透過率(T[550])の測定方法:

紫外可視分光光度計[日本分光(株)製 製品名「V-560」]を用いて、23℃における波長550nmの光で測定した。

(7)光弾性係数の絶対値(C[550])の測定方法:

分光エリプソメーター[日本分光(株)製 製品名「M-220」]を用いて、サンプル(サイズ2cm×10cm)の両端を挟持して応力(5~15N)をかけながら、サンプル中央の位相差値(23℃/波長550nm)を測定し、応力と位相差値の関数の傾きから算出した。

(8)偏光子の単体透過率、偏光度、色相の測定方法:

分光光度計[村上色彩技術研究所(株)製 製品名「DOT-3」]を用いて、23℃の室内で測定した。

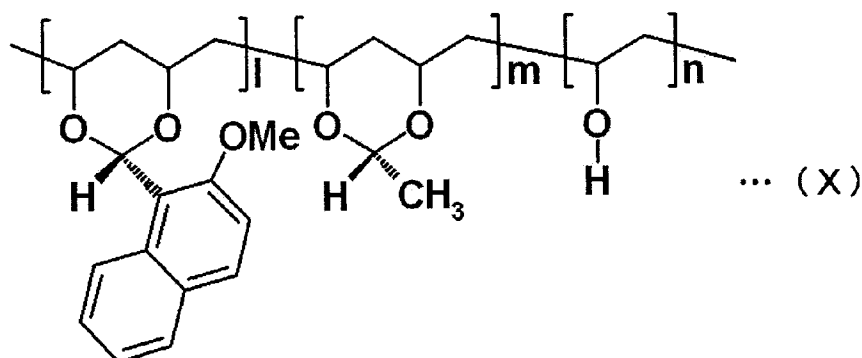
[0120] [実施例1]

8. 8gのポリビニルアルコール系樹脂[日本合成化学(株)製 商品名「NH-18」(重合度=1800、ケン化度=99.0%)]を、105℃で2時間乾燥させた後、167.2gのジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解した。ここに、2.98gの2-メトキシ-1-ナフトアルデヒド及び0.80gのp-トルエンスルホン酸・1水和物を加えて、40℃で1時間攪拌した。反応溶液に、23.64gの1,1-ジエトキシエタン(アセタール)をさらに加えて、40℃で4時間攪拌した。その後、2.13gのトリエチルアミンを加えて反応を終了させた。得られた粗生成物は、1Lのメタノールで再沈殿を行った。ろ過した重合体をテトラヒドロフランに溶解し、再びメタノールで再沈殿を行った。これを、ろ過、乾燥して、12.7gの白色の重合体を得た。この重合体は、¹H-NMRで測定したところ、下記式(X)で表される繰り返し単位を有し、l:m:nの比率(モル比)は12:60:28であった。また、示差走査熱量計により、この重合体のガラス転移温度を測定したところ、127℃であった。

[0121] ¹H-NMR(DMSO): 0.8-2.3(主鎖メチレンおよびアセタール部のメチル)、3.4-4.4(酸素原子が結合した主鎖メチン、メトキシ基のメチル、および水酸基)、4

- . 5-5. 1(アセタール部のメチン)、6. 4(2-メトキシナフタレン部のメチン)、7. 3-
8. 8(2-メトキシナフタレン部の芳香族プロトン)

[0122] [化8]



[0123] 上記重合体を、メチルエチルケトン(MEK)に溶解し、厚み $70\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ製 商品名「ルミラーS-27E」)上にアプリケーションで塗工し、空気循環式乾燥オーブンで乾燥させた後、上記ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥ぎ取って、厚み $98\mu\text{m}$ の光学フィルムを作製した。この光学フィルムを延伸機にて、 140°C の空気循環式乾燥オーブン内で1.5倍に延伸し、位相差フィルムA-1を作製した。得られた位相差フィルムA-1の特性を表1に示す。

[0124] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
位相差フィルム	A-1	A-2	B-1	C	D	E	B-2
厚み(μm)	67	64	71	65	59	59	62
ガラス転移温度($^{\circ}\text{C}$)	127	131	123	124	122	136	132
透過率(%)	92	92	92	92	92	92	92
Re[450](nm)	186.5	143.0	191.2	136.8	141.1	32.3	157
Re[550](nm)	200.7	160.0	220.3	148.8	154.1	56.4	181
Re[650](nm)	207.0	168.5	234.5	155.0	160.5	70.2	191
Re[450]/Re[550]	0.929	0.894	0.868	0.919	0.916	0.573	0.869
Re[650]/Re[550]	1.031	1.053	1.064	1.042	1.042	1.245	1.054
Re[550]-Re[450]	14.2	17.0	29.1	12.0	13.0	24.1	23.7
Re[550]-Re[650]	-11.4	-14.2	-26.0	-10.4	-12.0	-22.9	-9.8
Re[650]-Re[450]	20.5	25.5	43.3	18.2	19.4	37.9	33.5

[0125] [実施例2]

2-メトキシ-1-ナフトアルデヒドの使用量を3.72gとした以外は、実施例1と同様

の方法で、12.42gの白色の重合体を得た。この重合体は、 ^1H -NMRで測定したところ、上記式(X)で表される繰り返し単位を有し、 $l:m:n$ の比率(モル比)は13:50:37であった。また、示差走査熱量計により、この重合体のガラス転移温度を測定したところ、131°Cであった。

[0126] 上記重合体を、メチルエチルケトン(MEK)に溶解し、厚み70 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ製 商品名「ルミラーS-27E」)上にアプリケーションで塗工し、空気循環式乾燥オーブンで乾燥させた後、上記ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥ぎ取って、厚み96 μm の光学フィルムを作製した。この光学フィルムを延伸機にて、150°Cの空気循環式乾燥オーブン内で1.5倍に延伸し、位相差フィルムA-2を作製した。得られた位相差フィルムA-2の特性を表1に示す。

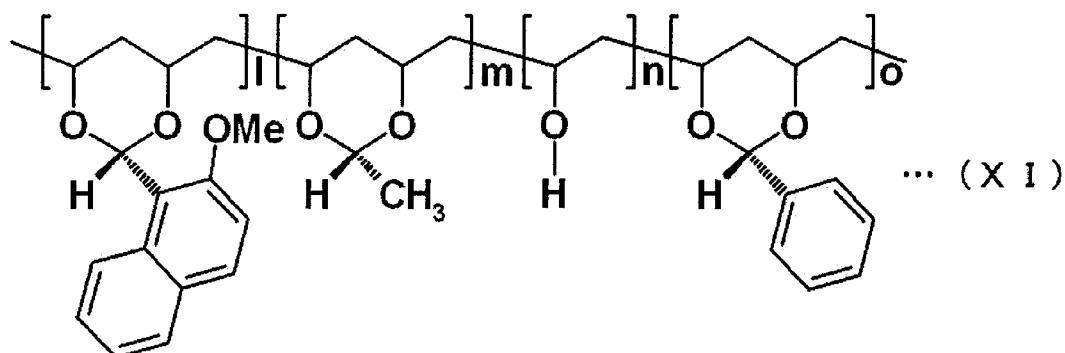
[0127] [実施例3]

8.8gのポリビニルアルコール系樹脂[日本合成化学(株)製 商品名「NH-18」(重合度=1800、ケン化度=99.0%)]を、105°Cで2時間乾燥させた後、167.2gのジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解した。ここに、2.98gの2-メトキシ-1-ナフトアルデヒド及び0.80gのp-トルエンスルホン酸・1水和物を加えて、40°Cで1時間攪拌した。反応溶液に、3.18gのベンズアルデヒドを加え、40°Cで1時間攪拌した後、23.60gの1,1-ジエトキシエタン(アセタール)をさらに加えて、40°Cで3時間攪拌した。その後、2.13gのトリエチルアミンを加えて反応を終了させた。得られた粗生成物は、1Lのメタノールで再沈殿を行った。ろ過した重合体をテトラヒドロフランに溶解し、再びメタノールで再沈殿を行った。これを、ろ過、乾燥して、11.5gの白色の重合体を得た。この重合体は、 ^1H -NMRで測定したところ、下記式(XI)で表される繰り返し単位を有し、 $l:m:n:o$ の比率(モル比)は11:37:45:7であった。また、示差走査熱量計により、この重合体のガラス転移温度を測定したところ、123°Cであった。また、光弾性係数の絶対値($C[550]$)は、 $2.4 \times 10^{-11} (\text{m}^2/\text{N})$ であった。

[0128] ^1H -NMR(DMSO): 0.8-2.3(主鎖メチレンおよびアセタール部のメチル)、3.4-4.4(酸素原子が結合した主鎖メチン、メトキシ基のメチル、および水酸基)、4.5-5.1(アセタール部のメチン)、5.4-5.9(ベンゼン部のメチン)、6.4(2-メトキシナフタレン部のメチン)、7.1-7.5(2-メトキシナフタレンおよびベンゼン部の

芳香族プロトン)、7.7-8.8(2-メキシナフタレン部の芳香族プロトン)

[0129] [化9]

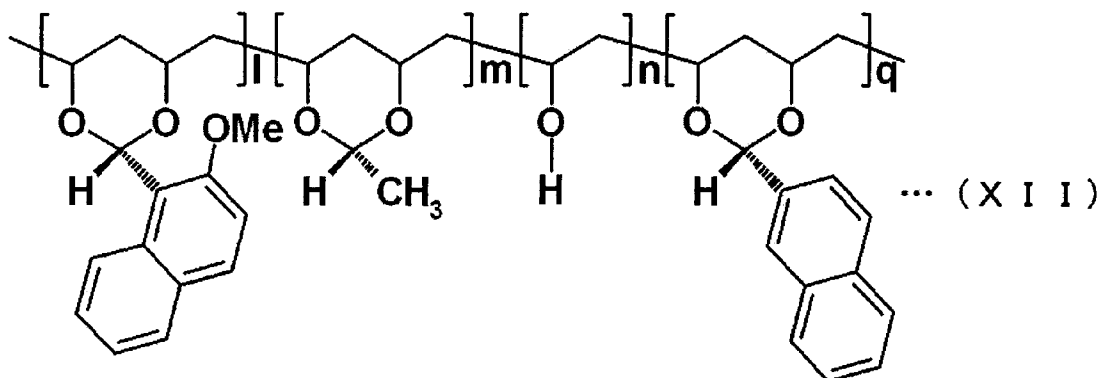


[0130] 上記重合体を、メチルエチルケトン(MEK)に溶解し、厚み70 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ製 商品名「ルミラーS-27E」)上にアプリケーターで塗工し、空気循環式乾燥オーブンで乾燥させた後、上記ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥ぎ取って、厚み117 μ mの光学フィルムを作製した。この光学フィルムを延伸機にて、140℃の空気循環式乾燥オーブン内で1.5倍に延伸し、位相差フィルムBを作製した。得られた位相差フィルムBの特性を表1に示す。

[0131] [実施例4]

ベンズアルデヒドに代えて、4.69gの2-ナフトアルデヒドを加えたこと以外は、実施例3と同様の方法で、14.3gの白色の重合体を得た。この重合体は、 $^1\text{H-NMR}$ で測定したところ、下記式(XII)で表される繰り返し単位を有し、l:m:n:qの比率(モル比)は10:30:52:8であった。また、示差走査熱量計により、この重合体のガラス転移温度を測定したところ、124℃であった。

[0132] [化10]

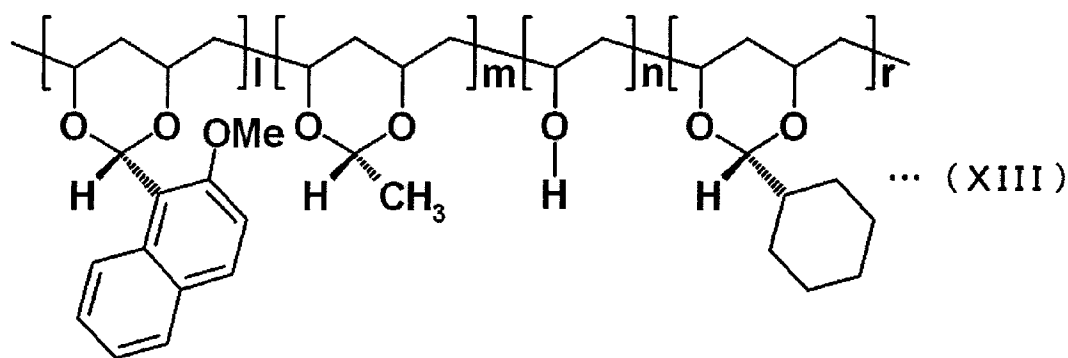


[0133] 上記重合体を、メチルエチルケトン(MEK)に溶解し、厚み $70\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ製 商品名「ルミラーS-27E」)上にアプリケーターで塗工し、空気循環式乾燥オーブンで乾燥させた後、上記ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥ぎ取って、厚み $101\mu\text{m}$ の光学フィルムを作製した。この光学フィルムを延伸機にて、 145°C の空気循環式乾燥オーブン内で1.5倍に延伸し、位相差フィルムCを作製した。得られた位相差フィルムCの特性を表1に示す。

[0134] [実施例5]

ベンズアルデヒドに代えて、3.56gのシクロヘキサンカルボキシアルデヒドを加えたこと以外は、実施例3と同様の方法で、15.54gの白色の重合体を得た。この重合体は、 $^1\text{H-NMR}$ で測定したところ、下記式(XIII)で表される繰り返し単位を有し、 $l:m:n:r$ の比率(モル比)は13:27:36:23であった。また、示差走査熱量計により、この重合体のガラス転移温度を測定したところ、 122°C であった。

[0135] [化11]



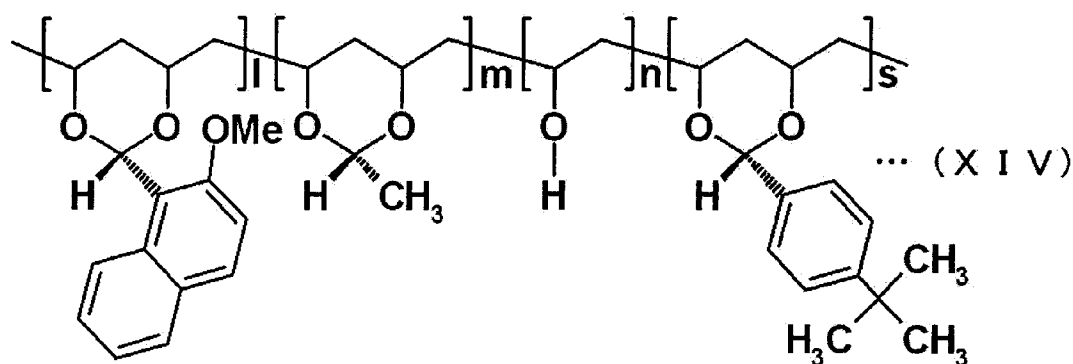
[0136] 上記重合体を、メチルエチルケトン(MEK)に溶解し、厚み $70\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ製 商品名「ルミラーS-27E」)上にアプリケーターで塗工し、空気循環式乾燥オーブンで乾燥させた後、上記ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥ぎ取って、厚み $95\mu\text{m}$ の光学フィルムを作製した。この光学フィルムを延伸機にて、 139°C の空気循環式乾燥オーブン内で1.5倍に延伸し、位相差フィルムDを作製した。得られた位相差フィルムDの特性を表1に示す。

[0137] [実施例6]

ベンズアルデヒドに代えて、4.87gのp-tert-ブチルベンズアルデヒドを加えたこと以外は、実施例3と同様の方法で、15.6gの白色の重合体を得た。この重合体は、¹

H-NMRで測定したところ、下記式(XIV)で表される繰り返し単位を有し、l:m:n:sの比率(モル比)は9:29:53:8であった。また、示差走査熱量計により、この重合体のガラス転移温度を測定したところ、136℃であった。

[0138] [化12]



[0139] 上記重合体を、メチルエチルケトン(MEK)に溶解し、厚み70 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ製 商品名「ルミラーS-27E」)上にアプリケーションで塗工し、空気循環式乾燥オーブンで乾燥させた後、上記ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥ぎ取って、厚み104 μm の光学フィルムを作製した。この光学フィルムを延伸機にて、142℃の空気循環式乾燥オーブン内で1.5倍に延伸し、位相差フィルムEを作製した。得られた位相差フィルムEの特性を表1に示す。

[0140] [実施例7]

2-メトキシ-1-ナフトアルデヒドの使用量を3.17gとした以外は、実施例3と同様の方法で、11.5gの白色の重合体を得た。この重合体は、 ^1H -NMRで測定したところ、上記式(XI)で表される繰り返し単位を有し、l:m:n:oの比率(モル比)は13:38:41:8であった。また、示差走査熱量計により、この重合体のガラス転移温度を測定したところ、132℃であった。

上記重合体を、メチルエチルケトン(MEK)に溶解し、ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み70 μm)上にアプリケーションで塗工し、空気循環式乾燥オーブンで乾燥させた後、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥ぎ取って、厚み106 μm のフィルムを作製した。このフィルムを延伸機にて、138℃の空気循環式乾燥オーブン内で1.5倍に延伸し、延伸フィルムB-2を作製した。得られた延伸フィルムB-2の特性を表1に示す。

[0141] [実施例8]

2-メトキシ-1-ナフトアルデヒドの使用量を3.35gとした以外は、実施例3と同様の方法で、11.7gの白色の重合体を得た。この重合体は、 ^1H -NMRで測定したところ、上記式(XI)で表される繰り返し単位を有し、l:m:n:oの比率(モル比)は13:40:39:8であった。また、示差走査熱量計により、この重合体のガラス転移温度を測定したところ、132℃であった。

上記重合体を、メチルエチルケトン(MEK)に溶解し、ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み70 μm)上にアプリケーターで塗工し、空気循環式乾燥オーブンで乾燥させた後、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥ぎ取って、厚み110 μm のフィルムを作製した。このフィルムを延伸機にて、138℃の空気循環式乾燥オーブン内で1.5倍に延伸し、延伸フィルムB-3を作製した。得られた延伸フィルムB-3の特性を表2に示す。

[0142] [表2]

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	参考例
位相差フィルム	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	F	X
厚み(μm)	55	60	66	62	54	58	60
ガラス転移温度(℃)	132	133	136	130	130	135	120
透過率(%)	92	92	92	92	92	92	92
Re[450](nm)	130	111	93	137	208	81	93.0
Re[550](nm)	153	136	121	154	220	105	95.1
Re[650](nm)	163	146	132	162	224	115	94.9
Re[450]/Re[550]	0.848	0.816	0.769	0.887	0.944	0.767	0.978
Re[650]/Re[550]	1.067	1.074	1.090	1.047	1.017	1.097	1.001
Re[550]-Re[450]	23.3	25.0	27.9	17.4	12.3	24.5	2.1
Re[550]-Re[650]	-10.2	-10.0	-10.9	-7.2	-3.8	-10.2	-0.7
Re[650]-Re[450]	33.5	35.0	38.8	24.6	16.1	34.7	2.2

[0143] [実施例9]

2-メトキシ-1-ナフトアルデヒドの使用量を3.53gとした以外は、実施例3と同様の方法で、11.7gの白色の重合体を得た。この重合体は、 ^1H -NMRで測定したところ、上記式(XI)で表される繰り返し単位を有し、l:m:n:oの比率(モル比)は13:43:37:8であった。また、示差走査熱量計により、この重合体のガラス転移温度を測定したところ、133℃であった。

上記重合体を、メチルエチルケトン(MEK)に溶解し、ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み70 μ m)上にアプリケーターで塗工し、空気循環式乾燥オーブンで乾燥させた後、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥ぎ取って、厚み103 μ mのフィルムを作製した。このフィルムを延伸機にて、139℃の空気循環式乾燥オーブン内で1.5倍に延伸し、延伸フィルムB-4を作製した。得られた延伸フィルムB-4の特性を表2に示す。

[0144] [実施例10]

2-メトキシ-1-ナフトアルデヒドの使用量を3.71gとした以外は、実施例3と同様の方法で、11.8gの白色の重合体を得た。この重合体は、 ^1H -NMRで測定したところ、上記式(XI)で表される繰り返し単位を有し、l:m:n:oの比率(モル比)は14:39:39:8であった。また、示差走査熱量計により、この重合体のガラス転移温度を測定したところ、136℃であった。

上記重合体を、メチルエチルケトン(MEK)に溶解し、ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み70 μ m)上にアプリケーターで塗工し、空気循環式乾燥オーブンで乾燥させた後、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥ぎ取って、厚み104 μ mのフィルムを作製した。このフィルムを延伸機にて、139℃の空気循環式乾燥オーブン内で1.5倍に延伸し、延伸フィルムB-5を作製した。得られた延伸フィルムB-5の特性を表2に示す。

[0145] [実施例11]

1,1-ジエトキシエタンに代えて、4.57gのジメチルアセタールを加えたこと以外は、実施例3と同様の方法で、11.9gの白色の重合体を得た。この重合体は、 ^1H -NMRで測定したところ、上記式(XI)で表される繰り返し単位を有し、l:m:n:oの比率(モル比)は10:25:52:11であった。また、示差走査熱量計により、この重合体のガラス転移温度を測定したところ、130℃であった。

上記重合体を、メチルエチルケトン(MEK)に溶解し、ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み70 μ m)上にアプリケーターで塗工し、空気循環式乾燥オーブンで乾燥させた後、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥ぎ取って、厚み96 μ mのフィルムを作製した。このフィルムを延伸機にて、139℃の空気循環式乾燥オーブン内で1

．5倍に延伸し、延伸フィルムB-6を作製した。得られた延伸フィルムB-6の特性を表2に示す。

[0146] [実施例12]

1, 1-ジエトキシエタンに代えて、8. 81gのアセトアルデヒドを加えたこと以外は、実施例3と同様の方法で、11. 5gの白色の重合体を得た。この重合体は、 $^1\text{H-NMR}$ で測定したところ、上記式(XI)で表される繰り返し単位を有し、 $l:m:n:o$ の比率(モル比)は12:53:28:7であった。また、示差走査熱量計により、この重合体のガラス転移温度を測定したところ、130℃であった。

上記重合体を、メチルエチルケトン(MEK)に溶解し、ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み70 μm)上にアプリケーターで塗工し、空気循環式乾燥オーブンで乾燥させた後、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥ぎ取って、厚み95 μm のフィルムを作製した。このフィルムを延伸機にて、139℃の空気循環式乾燥オーブン内で1. 5倍に延伸し、延伸フィルムB-7を作製した。得られた延伸フィルムB-7の特性を表2に示す。

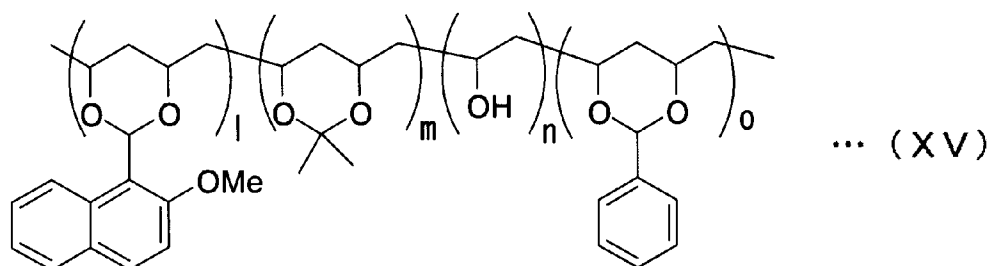
[0147] [実施例13]

8. 8gのポリビニルアルコール系樹脂[日本合成化学(株)製 商品名「NH-18」(重合度=1800、ケン化度=99. 0%)]を、105℃で2時間乾燥させた後、167. 2gのジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解した。ここに、2. 98gの2-メトキシ-1-ナフトアルデヒド及び0. 80gのp-トルエンスルホン酸・1水和物を加えて、40℃で1時間攪拌した。反応溶液に、3. 18gのベンズアルデヒドを加え、40℃で1時間攪拌した後、10. 4gの2, 2-ジメチシプロパンをさらに加えて、40℃で3時間攪拌した。その後、2. 13gのトリエチルアミンを加えて反応を終了させた。得られた粗生成物は、1Lのメタノールで再沈殿を行った。ろ過した重合体をテトラヒドロフランに溶解し、再びメタノールで再沈殿を行った。これを、ろ過、乾燥して、18. 8gの白色の重合体を得た。この重合体は、 $^1\text{H-NMR}$ で測定したところ、下記式(XV)で表される繰り返し単位を有し、 $l:m:n:o$ の比率(モル比)は13:31:43:13であった。また、示差走査熱量計により、この重合体のガラス転移温度を測定したところ、135℃であった。

[0148] $^1\text{H-NMR}$ (DMSO):0. 8-2. 3(主鎖メチレンおよびアセタール部のメチル)、3

． 4－4. 4(酸素原子が結合した主鎖メチン、メキシ基のメチル、および水酸基)、5
 ． 4－5. 9(ベンゼン部のメチン)、6. 4(2－メキシナフタレン部のメチン)、7. 1－7
 ． 5(2－メキシナフタレンおよびベンゼン部の芳香族プロトン)、7. 7－8. 8(2－メ
 キシナフタレン部の芳香族プロトン)。

[0149] [化13]

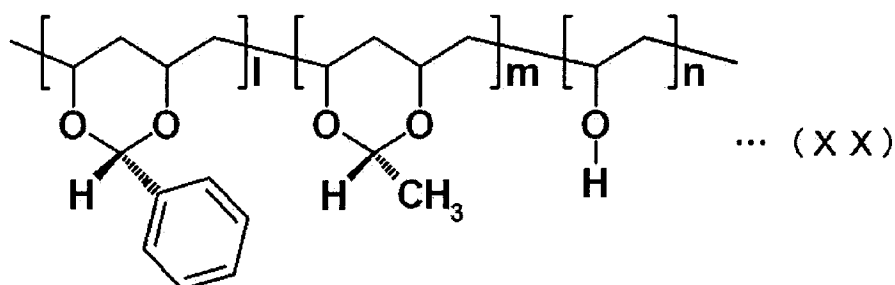


[0150] 上記重合体を、メチルエチルケトン(MEK)に溶解し、ポリエチレンテレフタレートフ
 ィルム(厚み70 μ m)上にアプリケーションで塗工し、空気循環式乾燥オーブンで乾燥
 させた後、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥ぎ取って、厚み94 μ mのフィ
 ルムを作製した。このフィルムを延伸機にて、139℃の空気循環式乾燥オーブン内で1
 ． 5倍に延伸し、延伸フィルムFを作製した。得られた延伸フィルムFの特性を表2に
 示す。

[0151] [参考例]

2－メキシ－1－ナフトアルデヒドに代えて、3. 18gのベンズアルデヒドを用いたこ
 と以外は、実施例1と同様の方法で、11. 3gの白色の重合体を得た。この重合体は、
 $^1\text{H-NMR}$ で測定したところ、下記式(XX)で表される繰り返し単位を有し、l:m:nの
 比率(モル比)は24:63:13であった。また、示差走査熱量計により、この重合体のガ
 ラス転移温度を測定したところ、120℃であった。

[0152] [化14]



[0153] 上記重合体を、メチルエチルケトン(MEK)に溶解し、厚み70 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ製 商品名「ルミラーS-27E」)上にアプリケーターで塗工し、空気循環式乾燥オーブンで乾燥させた後、上記ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥ぎ取って、厚み101 μm の光学フィルムを作製した。この光学フィルムを延伸機にて、140℃の空気循環式乾燥オーブン内で1.5倍に延伸し、位相差フィルムXを作製した。得られた位相差フィルムXの特性を表1に示す。

[0154] [評価]

図4は、実施例の位相差フィルムの、可視光の領域における面内の位相差の波長依存性を示すグラフである。図5は、実施例の位相差フィルムの、可視光の領域における面内の位相差値を波長550nmの光で規格化したグラフである。図4および図5に示すように、実施例1～3で得られた位相差フィルムは、長波長の光で測定した位相差値ほど大きくなる特性(逆波長分散特性)を示した。実施例4～13得られた位相差フィルムも同様に逆波長分散特性を示した。参考例で得られた位相差フィルムは、位相差値が測定波長によらず一定であり、逆波長分散特性は示さなかった。

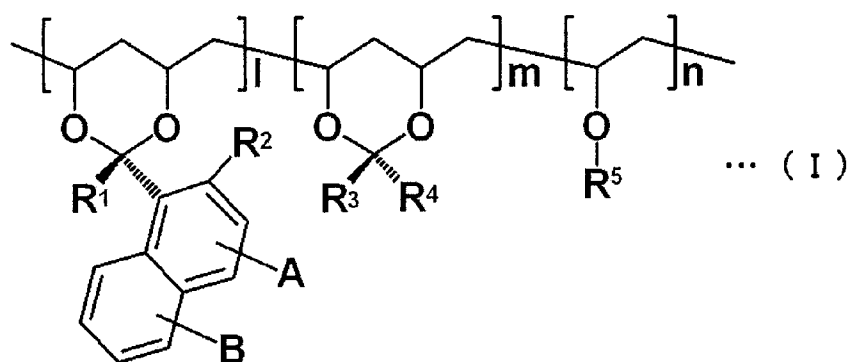
産業上の利用可能性

[0155] 以上のように、本発明の光学フィルムは、透明性、耐熱性、加工性に優れるため、各種光学部材に有用である。また、上記光学フィルムを用いた位相差フィルムは、位相差の波長依存性にも優れるため、液晶表示装置の表示特性向上に有用である。

請求の範囲

- [1] 下記一般式(I)で表される繰り返し単位を少なくとも有する重合体を含む、光学フィルム。

[化1]



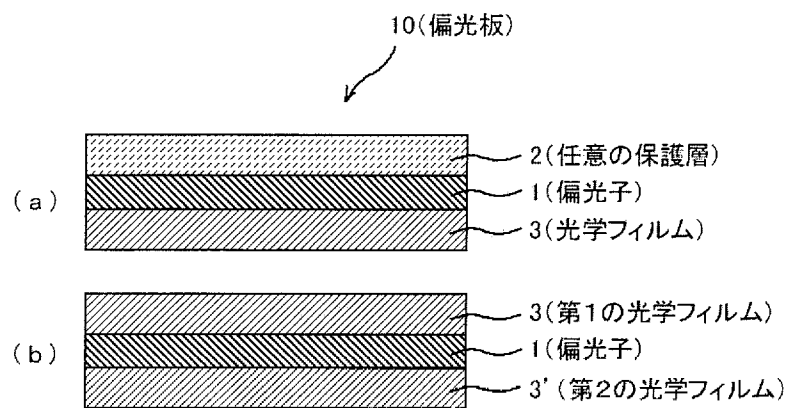
[一般式(I)中、 R^1 および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルキル基、または置換若しくは非置換のフェニル基を表す。 R^2 、 A および B は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルキル基、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のハロゲン化アルキル基、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アミノ基、アジド基、ニトロ基、シアノ基または水酸基を表す(ただし、 R^2 は水素原子ではない)。 R^4 は、水素原子、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝アルキル基、炭素数5～10の置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のフェニル基、置換若しくは非置換のナフチル基、または、置換若しくは非置換のヘテロ環基を表す。 R^5 は、水素原子、炭素数1～4の直鎖若しくは分枝のアルキル基、ベンジル基、シリル基、リン酸基、アシル基、ベンゾイル基、またはスルホン基を表す。 l 、 m および n は、2以上の整数を表す。]

- [2] 前記重合体の R^1 および R^3 が水素原子である、請求項1に記載の光学フィルム。
- [3] 前記重合体の R^2 がメトキシ基である、請求項1または2に記載の光学フィルム。
- [4] 前記重合体の R^4 が炭素数1～4の直鎖または分枝のアルキル基である、請求項1から3のいずれかに記載の光学フィルム。
- [5] 前記重合体の l および m の比率; l/m (モル/モル)が0.10～0.50である、請求

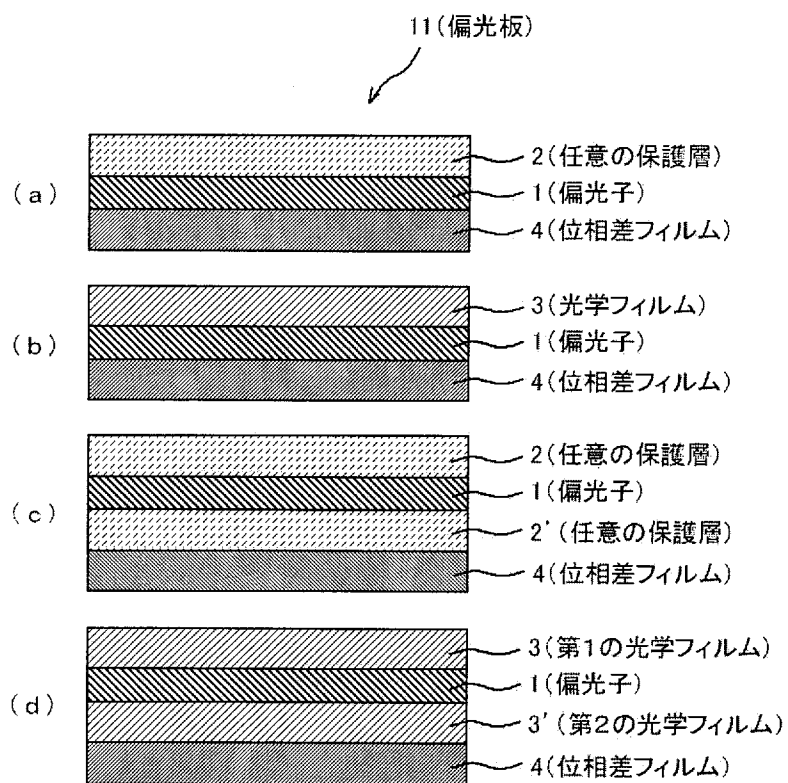
項1から4のいずれかに記載の光学フィルム。

- [6] 前記重合体の R^5 が、水素原子、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、または t -ブチルシリル基である、請求項1から5のいずれかに記載の光学フィルム。
- [7] 前記重合体のガラス転移温度が 90°C ～ 190°C である、請求項1から6のいずれかに記載の光学フィルム。
- [8] 厚みが $10\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ である、請求項1から7のいずれかに記載の光学フィルム。
。
- [9] 請求項1から8のいずれかに記載の光学フィルムを配向させて得られる位相差フィルム。
- [10] 23°C における波長 550nm の光で測定した面内の複屈折率($\Delta n[550]$)が、 0.001 ～ 0.1 である、請求項9に記載の位相差フィルム。
- [11] 23°C における波長 550nm の光で測定した面内の位相差値($\text{Re}[550]$)が、 50nm ～ 500nm である、請求項9または10に記載の位相差フィルム。
- [12] 23°C において、波長 550nm の光で測定した面内の位相差値($\text{Re}[550]$)が、波長 450nm の光で測定した面内の位相差値($\text{Re}[450]$)よりも大きい、請求項9から11のいずれかに記載の位相差フィルム。
- [13] 23°C において、波長 550nm の光で測定した面内の位相差値($\text{Re}[550]$)が、波長 650nm の光で測定した面内の位相差値($\text{Re}[650]$)よりも小さい、請求項9から12のいずれかに記載の位相差フィルム。
- [14] 請求項1から8のいずれかに記載の光学フィルムと偏光子とを少なくとも有する偏光板。
- [15] 請求項9から13のいずれかに記載の位相差フィルムと偏光子とを少なくとも有する偏光板。
- [16] 前記偏光子の吸収軸方向と前記位相差フィルムの遅相軸方向とが、実質的に平行または実質的に直交である、請求項15に記載の偏光板。
- [17] 前記偏光子の吸収軸方向と前記位相差フィルムの遅相軸方向とが、実質的に 45° である、請求項15に記載の偏光板。

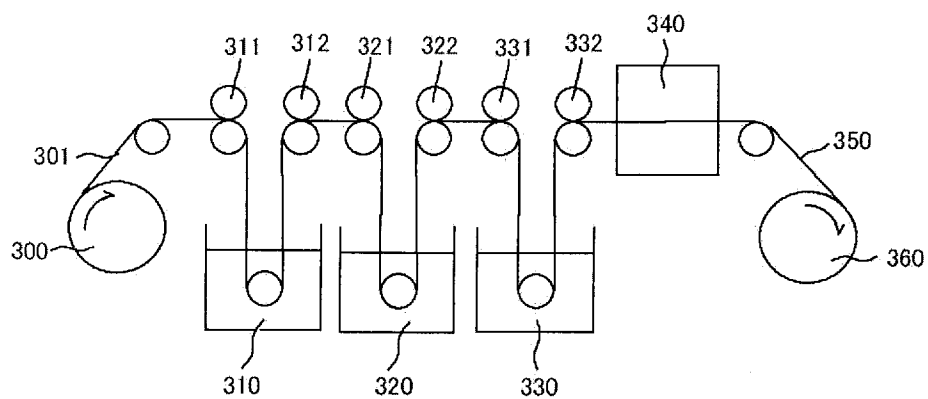
[図1]



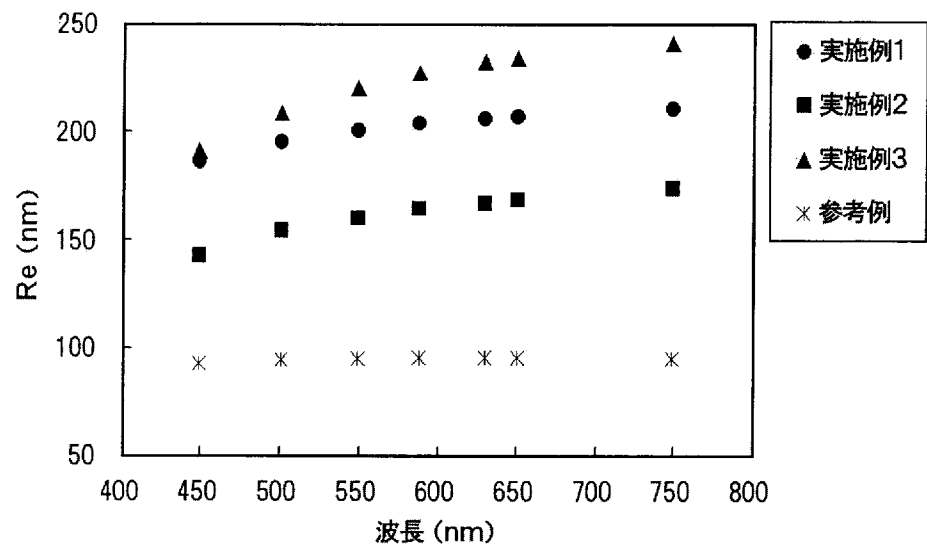
[図2]



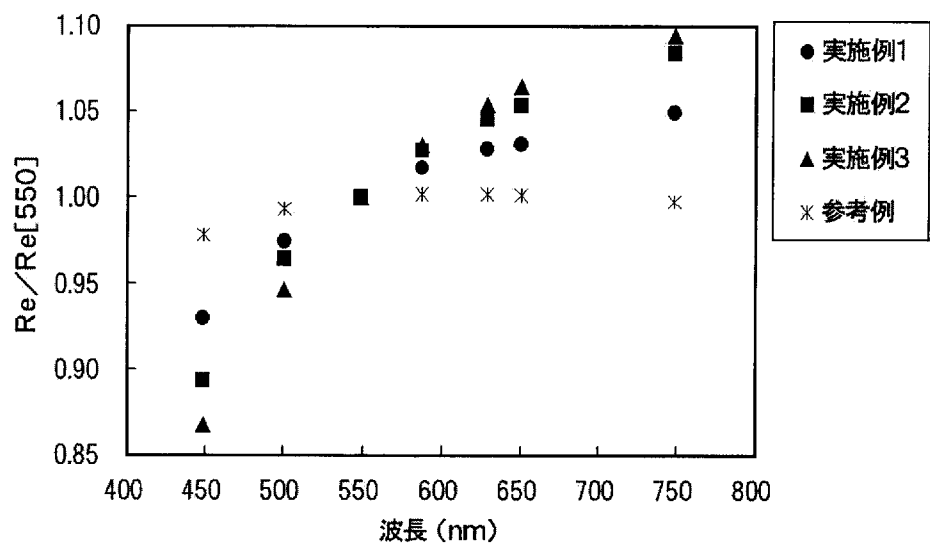
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/320630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01) i, C08F8/28(2006.01) i, C08F216/38(2006.01) i, C08J5/18(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/30, C08F8/28, C08F216/38, C08J5/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-98027 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 April, 2001 (10.04.01), Claims; Par. Nos. [0020] to [0030] & US 6555617 B1 & US 2003/0130435 A1	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 December, 2006 (28.12.06)

Date of mailing of the international search report
16 January, 2007 (16.01.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, C08F8/28(2006.01)i, C08F216/38(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/30, C08F8/28, C08F216/38, C08J5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001 - 98027 A（三菱化学株式会社） 2001.04.10, 特許請求の範囲, 【0020】 - 【0030】 & US 6555617 B1 & US 2003/0130435 A1	1 - 1 7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 1 2 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 1 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

2 0

3 3 0 9

川俣 洋史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1