

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-242666  
(P2009-242666A)

(43) 公開日 平成21年10月22日(2009.10.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 23/12 (2006.01)	CO8L 23/12	2H149
CO8L 23/14 (2006.01)	CO8L 23/14	2H191
CO8J 5/18 (2006.01)	CO8J 5/18 CES	4F071
GO2F 1/13363 (2006.01)	GO2F 1/13363	4J002
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2008-92456 (P2008-92456)  
(22) 出願日 平成20年3月31日 (2008.3.31)

(71) 出願人 000005887  
三井化学株式会社  
東京都港区東新橋一丁目5番2号  
(72) 発明者 岡本 勝彦  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内  
(72) 発明者 森 亮二  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内  
(72) 発明者 中川 貴  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内  
(72) 発明者 川本 悟志  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィルム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 延伸による位相差の発現性に優れ且つ光弾性係数が小さく、複屈折の波長依存性が小さく、複屈折の温度依存性を小さい位相差フィルムの提供。

【解決手段】 シンジオタクティックプロピレン重合体(A) 100~50重量部とプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(B) 0~50重量部からなるフィルム。ここで、成分(A)は、プロピレン単位90mol%~100mol%と、エチレンおよび炭素原子数4~20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上単位を0~10mol%を含むプロピレン系重合体であって、下記の要件[1]かつ[2]を満たし、[1] $^{13}C$ -NMRにより測定される分率( $r_{rrrr}$ )が85%以上。[2]n-デカン可溶部量が1(wt%)以下。成分(B)は、プロピレン単位50mol%~100mol%と、エチレンおよび炭素原子数4~20の $\alpha$ -オレ

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

シンジオタクティックプロピレン重合体 (A) 100 ~ 50 重量部と、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (B) 0 ~ 50 重量部〔ただし、(A) と (B) との合計は 100 重量部である〕からなることを特徴とするフィルム。

ここで、シンジオタクティックプロピレン重合体 (A) は、プロピレンから導かれる構成単位 90 mol% ~ 100 mol% と、エチレンおよび炭素原子数 4 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上から導かれる構成単位を 0 ~ 10 mol% を含むプロピレン系重合体 (但し、合計して 100 mol%) であって、下記の要件[1]かつ[2]を満たし、

10

[1]  $^{13}\text{C}$ -NMRにより測定されるシンジオタクティックペンタッド分率 (r r r r r) が 85% 以上である。

[2] n-デカン可溶部量が 1 (wt%) 以下である。

プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (B) は、プロピレンから導かれる構成単位 50 mol% ~ 100 mol% と、エチレンおよび炭素原子数 4 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上から導かれる構成単位を 0 ~ 50 mol% を含むプロピレン系重合体 (但し、合計して 100 mol%) である。

## 【請求項 2】

100  $\mu\text{m}$  厚みの全光線透過率が 90% 以上であり、かつ針進入温度 (TMA) が 145 ~ 170 であり、且つ厚みが 10 ~ 200  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 記載のフィルム

20

## 【請求項 3】

光学フィルムであることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のフィルム。

## 【請求項 4】

少なくとも 1 軸方向に延伸されていることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のフィルム。

## 【請求項 5】

位相差フィルムであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のフィルム。

## 【請求項 6】

30 ~ 100 の位相差の温度変化率が 20% 以下であることを特徴とする請求項 5 記載の位相差フィルム。

30

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のフィルムが装着されている液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、シンジオタクティックプロピレン重合体とプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなるフィルム、好適には光学フィルムに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

40

近年、液晶ディスプレイ (LCD) などに代表される光学素子の市場は急速に拡大しつつあるが、応答速度、輝度、コントラスト、視野角改良など更なる高性能化が求められている。LCD の視野角を改良するためには、位相差フィルムなどの光学補償フィルムを用いる方法が知られており、これまでに様々な位相差フィルムが提案されてきた。位相差フィルムとして広く用いられているポリカーボネート樹脂は、延伸による位相差の発現性には優れているものの、光弾性係数が大きいために外力や成形時の残留応力により複屈折率が大きくなるという問題点が指摘されてきた (特許文献 1)。偏光子の保護膜として用いられてきたトリアセチルセルロースは偏光子との接着性には優れるものの光弾性係数がやはり大きいのでポリカーボネート樹脂と同様な問題点を抱えている (特許文献 2)。位相差フィルムとしての熱可塑性ノルボルネン系樹脂は光弾性係数が小さいものの延伸による

50

位相差発現が難しいという問題点があった（特許文献3）。換言すれば、延伸による位相差の発現性に優れ、光弾性係数の小さな位相差フィルムが産業界から求められているのである。

【0003】

さて、液晶素子を構成する材料の複屈折を所望の値に制御して安定させることが求められている。例えば、白色光などの波長領域の広い光を利用する光学部品では、光学部品の複屈折の波長依存性が問題となる。波長によって複屈折が大きく変動すれば、一の波長領域で好適に機能する光学部品が、他の波長領域では機能しないことになり、その結果、広い波長領域に対応した光学部品の提供が難しくなる（特許文献4）。一般に通常の光学材料では、短波長ほど複屈折が大きいため一枚のフィルムのみで、複屈折の波長依存性を解消させることは困難であった。換言すれば、複屈折の波長依存性の小さな位相差フィルムは、素子構成の簡素化などにおいて大きな利点を有することが予想される。

10

【0004】

また、液晶素子を構成する材料は、一般に熱による体積膨張やバンドギャップの温度依存性に起因する屈折率の温度変化が存在する。複屈折あるいは膜厚に温度依存性が存在すると、その積である光学遅延に温度依存性が現れ、本来の設定値からの変位が発生する。この変位は、ひいてはこの複屈折部品を組み込んで作成されている光学部品の特性が温度変化によって大きく変化する原因となる（特許文献5）。換言すれば、上記した複屈折の温度依存性を小さくすることによって、環境変化に対しても信頼性の高い複屈折性光学部品が提供されることになる。

20

【特許文献1】特開平9-0325216号公報

【特許文献2】特開2002-221629号公報

【特許文献3】特開平8-043812号公報

【特許文献4】特開2000-137116号公報

【特許文献5】特開2006-312681号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者らは、上記した3つの課題、すなわち、(1)延伸による位相差の発現性に優れ且つ光弾性係数が小さく、(2)複屈折の波長依存性が小さく、及び(3)複屈折の温度依存性が小さい位相差フィルムを提供すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のシジジオタクティックプロピレン重合体とプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなるフィルムがこれら課題を解決することを見出し、本発明に到達した。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

すなわち、本発明は、プロピレンから導かれる構成単位90mol%~100mol%と、エチレンおよび炭素原子数4~20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上から導かれる構成単位を0~10mol%を含むプロピレン系重合体（但し、合計して100mol%）であって、下記要件[1]~[2]を同時に満たすシジジオタクティックプロピレン重合体（A）100~50重量部と、プロピレンから導かれる構成単位50mol%~100mol%と、エチレンおよび炭素原子数4~20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上から導かれる構成単位を0~50mol%を含むプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（B）0~50重量部〔ただし、（A）と（B）との合計は100重量部である〕からなるフィルム、好ましくは光学フィルム、さらに好ましくは位相差フィルムである。

40

【0007】

[1]  $^{13}\text{C}$ -NMRにより測定されるシジジオタクティックペンタッド分率（ $r_1 r_1 r_1 r_1$ ）が85%以上である。

【0008】

[2] n-デカン可溶部量が1（wt%）以下である。

本発明のフィルムの好ましい態様の一は、100 $\mu\text{m}$ 厚みの全光線透過率が90%以上

50

であり、かつ針進入温度 ( T M A ) が 1 4 5 ~ 1 7 0 であり、且つ厚みが 1 0 ~ 2 0 0 μ m である。

本発明のフィルムの好ましい態様の二は、少なくとも 1 軸方向に延伸されているフィルムである。

本発明のフィルムは位相差フィルムとして好適に用いられる。

また、本発明の位相差フィルムは、30 ~ 100 の位相差の温度変化率が 20 % 以下であることを特徴としている。

さらには、本発明は前記フィルムが装着されている液晶表示装置に関わる。

#### 【発明の効果】

##### 【0009】

延伸による位相差の発現性に優れ且つ光弾性係数が小さく、複屈折の波長依存性が小さく、さらには複屈折の温度依存性を小さい位相差フィルムが提供される。

##### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0010】

以下、本発明の実施形態を説明する。

本発明のフィルムは、下記要件[1]~[2]を同時に満たすシジジオタクティックプロピレン重合体 ( A ) 100 ~ 50 重量部と、プロピレンから導かれる構成単位 50 mol % ~ 100 mol % と、エチレンおよび炭素原子数 4 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上から導かれる構成単位を 0 ~ 50 mol % を含むプロピレン系重合体 ( B ) ( 但し、合計して 100 mol % ) からなる。

##### 【0011】

以下、シジジオタクティックプロピレン重合体 ( A )、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 ( B )、並びに、成分 ( A ) および成分 ( B ) から構成されるフィルムについて順次説明する。

##### 【0012】

##### シジジオタクティックプロピレン重合体 ( A )

本発明に係るシジジオタクティックプロピレン重合体 ( A ) は、プロピレンから導かれる構成単位を 90 mol % ~ 100 mol % と、エチレンおよび炭素原子数 4 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上から導かれる構成単位を 0 mol % ~ 10 mol % とを含むプロピレン重合体 ( 但し、合計して 100 mol % ) である。該シジジオタクティックプロピレン重合体 ( A ) は、前記した要件[1]および[2]を満たす限りは、ホモポリプロピレンであっても、プロピレン・炭素原子数 2 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィン ( プロピレンを除く ) ランダム共重合体であっても、プロピレンブロック共重合体であってもよいが、好ましくはホモポリプロピレン、あるいはプロピレンと炭素原子数 2 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィン ( プロピレンを除く ) ランダム共重合体である。

##### 【0013】

ここで、炭素原子数 4 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。なお本発明に係るシジジオタクティックプロピレン重合体 ( A ) は通常、プロピレンから導かれる構成単位を 90 mol % 以上 100 mol % 以下と、炭素原子数 2 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィン ( プロピレンを除く ) から導かれる構成単位を 0 mol % 以上 10 mol % 以下とを含むプロピレン重合体 ( 但し、構成単位の合計は 100 mol % である。 ) であり、好ましくはプロピレンから導かれる構成単位を 91 mol % 以上 100 mol % 以下と、炭素原子数 2 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィン ( プロピレンを除く ) から導かれる構成単位を 0 mol % 以上 9 mol % 以下とを含むプロピレン重合体 ( 但し、構成単位の合計は 100 mol % である。 ) であり、さらに好ましくはプロピレンから導かれる構成単位を 92 mol % 以上 100 mol % 以下と、炭素原子数 2 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィン ( プロピレンを除く ) から導かれる構成単位を 0 mol % 以上 8 mol % 以下とを含むプロピレン重合体 ( 但し、構成単位の合計は 100 mol % である。 ) である。

10

20

30

40

50

## 【0014】

なお、本発明に係るシジオタクティックプロピレン重合体(A)は、プロピレン・  
-オレフィンランダム共重合体である場合には、プロピレンから導かれる構成単位を92  
.0~99.9mol%、および炭素原子数2~20の -オレフィン(プロピレンを除く)  
)から導かれる構成単位を0.1~8.0mol%の量で、好ましくはプロピレンから導か  
れる構成単位を93.0~99.9mol%、および炭素原子数2~20の -オレフィン  
(プロピレンを除く)から導かれる構成単位を0.1~7.0mol%、更に好ましくはプロ  
ピレンから導かれる構成単位を94.0~99.9mol%、および炭素原子数2~20  
の -オレフィン(プロピレンを除く)から導かれる構成単位を0.1~6.0mol%の  
量で含有していることが好ましい。これらのシジオタクティックプロピレン重合体(A) 10  
)のうちでも耐熱性等の点から、ホモポリプロピレンがさらに好ましい。

## 【0015】

本発明に係わるシジオタクティックプロピレン重合体(A)は下記要件[1]および[2]  
を同時に満たすことを特徴としている。

[1]  $^{13}\text{C}$ -NMRにより測定されるシジオタクティックペンタッド分率( $r r r r$ 分率)  
が85%以上である。

[2] n-デカン可溶部量が1(wt%)以下である。

## 【0016】

以下各要件について詳説する。

## 要件 [1]

本発明に係るシジオタクティックプロピレン重合体(A)は、NMR法により測定し  
たシジオタクティックペンタッド分率( $r r r r$ 分率、ペンタッドシジオタクティシ  
ター)が85%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは93%以上、さらに好まし  
くは94%以上であるものであり、 $r r r r$ 分率がこの範囲にあるシジオタクティック  
プロピレン重合体は成形性、耐熱性と透明性に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特  
性が良好で好ましい。なお $r r r r$ 分率の上限は特にはないが通常100%未満であり、  
好ましくは99%以下である。 20

## 【0017】

シジオタクティックペンタッド分率( $r r r r$ 分率)は、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル  
における $P r r r r$ (プロピレン単位が5単位連続してシジオタクティック結合した部  
位における第3単位目のメチル基に由来する吸収強度)および $P_w$ (プロピレン単位の全  
メチル基に由来する吸収強度)の吸収強度から下記式(1)により求められる。 30

$$r r r r \text{ 分率 } (\%) = 100 \times P r r r r / P_w \quad \dots (1)$$

## 【0018】

NMR測定は、たとえば次のようにして行われる。試料0.35gをヘキサクロロブタ  
ジエン2.0mlに加熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター(G2)で濾過した後  
、重水素化ベンゼン0.5mlを加え、内径10mmのNMRチューブに装入する。そし  
て日本電子製GX-500型NMR測定装置を用い、120 で $^{13}\text{C}$ -NMR測定を行  
う。積算回数は、10,000回以上とする。 40

## 【0019】

$r r r r$ 分率がこの範囲にあるシジオタクティックプロピレン重合体は成形性、耐熱  
性と機械特性に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。

## 【0020】

## 要件 [2]

シジオタクティックプロピレン重合体(A)のn-デカン可溶部量が1(wt%)以下  
、好ましくは0.8(wt%)以下、さらに好ましくは0.6(wt%)以下である。このn  
-デカン可溶部量はシジオタクティックプロピレン重合体乃至これから得られる成形体  
のブロッキング特性に密接した指標であり、通常n-デカン可溶部量が少ないことは  
低結晶性成分量が少ないことを意味する。すなわち、要件[2]を満たすシジオタクティ  
ックプロピレン重合体(A)、あるいは該成分(A)を含む組成物は極めて良好な耐プロ 50

ッキング特性を備えるのである。

【0021】

プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)

本発明に係るプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)は、プロピレンから導かれる構成単位50mol%~100mol%と、エチレンおよび炭素原子数4~20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上から導かれる構成単位を0~50mol%を含むプロピレン系重合体(B)(但し、合計して100mol%)である。炭素原子数4~20の $\alpha$ -オレフィンとしては、前記シジオタクティックプロピレン重合体(A)の説明で述べた $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)としては、例えば、本出願人によって出願公開されているWO2006/123759号パンフレットに記載されているような公知の重合体をそのまま用いることができる。または、アイソタクティック構造またはアタクティック構造を有するプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を用いることもできる。

10

【0022】

本発明に係るシジオタクティックプロピレン重合体(A)とプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)からなるフィルムには、発明の目的を損なわない範囲で、耐候安定剤、耐熱安定剤、耐電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、透明核剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等の添加剤を必要に応じて配合されていてもよい。また本発明に係るシジオタクティックプロピレン重合体(A)とプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)からなるフィルムの成形性さらに付与させる目的で、特定の任意成分である核剤を含んでも良い。この場合、例えば核剤はジベンジリデンソルビトール系核剤、リン酸エステル塩系核剤、ロジン系核剤、安息香酸金属塩系核剤等である。添加剤または核剤の配合量は特に制限はないが、プロピレン系重合体組成物100重量部に対して通常0.1~1重量部程度である。

20

【0023】

本発明に係るシジオタクティックプロピレン重合体(A)とプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)からなるフィルムには、必要に応じてポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレンまたはスチレン系エラストマーを含んでもよい。その場合の配合量は、成分(A)と成分(B)の合計100重量部に対して、通常30重量部以下、好ましくは20重量部以下である。

30

【0024】

成分(A)および成分(B)から構成されるフィルム

本発明に係る、シジオタクティックプロピレン重合体(A)100~50重量部、好ましくは100~70重量部、更に好ましくは100~90重量部と、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(B)0~50重量部、好ましくは0~30重量部、更に好ましくは0~20重量部(ただし、(A)と(B)との合計は100重量部である)からなる組成物を公知の方法、例えば、スラリー相、溶液相または気相による連続式またはバッチ式に多段重合する方法、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボブレンダー、タンブラブレンダー等で各成分を混合する方法、あるいは混合後に一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、パンパリーミキサー等で熔融混合後、造粒あるいは粉碎する方法を採用して製造した後に、シート、未延伸または延伸フィルムなどの成形体に変換することができる。

40

【0025】

成形方法としては、押出成形、プレス成形、カレンダー成形、などの公知の成形法が任意に採用される。押出成形する場合は、従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、例えば単軸スクリュウ押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、熔融した組成物を特定のダイスから押し出すことにより所望の形状に成形することができる。

【0026】

延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出フィルム(未延伸)を、例えばテンター法(縦横延伸、横縦延伸)、同時二軸延伸、一軸延伸法などの公知の延伸方法によ

50

り延伸して得ることができる。

【0027】

シートまたは未延伸フィルムを延伸する際の延伸倍率は、二軸延伸の場合は通常1.2～50、また一軸延伸の場合は通常1.2～50倍程度、好ましくは1.2～10倍程度である。延伸によって、厚み5～200 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10～200 $\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは10～100 $\mu\text{m}$ の延伸フィルムを得ることができる。

【0028】

本発明のフィルム、好ましくは光学フィルムは、100 $\mu\text{m}$ 厚みで測定した全光線透過率が90%以上、好ましくは92%以上である。本発明のフィルムの好ましい態様においては、前記全光線透過率能（全光線透過率）に加えて、500 $\mu\text{m}$ 厚みで測定した時の、波長310～380nm範囲の光線透過率が、70%以上、好ましくは80%以上であるという特徴を備える。これはシンジオタクティックプロピレン重合体（A）ならびプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン重合体（B）からなる本発明のフィルムは、炭素原子と水素原子のみから構成される分子骨格を有しているため波長310～380nmでの吸収が極めて少ないと考えられる。それに対して、ポリカーボネートやポリエチレンテレフタレートの原料であるフェノール類やテレフタル酸は芳香環構造を有しており、また残存モノマーなどの影響により低波長側領域での吸収バンドが存在しそれが要因で光線透過率の低下が起こる。このようなことから炭化原子および水素原子からなる本発明のフィルム、好ましくは光学フィルムは、公知の他熱可塑性樹脂に比べて光学特性上優位であるといえる。なお、必要に応じて紫外線吸収剤を用いて紫外領域の透過率を調整することも行われる。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系などの吸収剤を制限なく用いることができる。

10

20

【0029】

本発明のフィルム、好ましくは光学フィルムは、針侵入温度が145以上、好ましくは150以上、より好ましくは153以上、さらに好ましくは155以上であるという特徴を備える。

【0030】

針侵入温度（TMA測定により求められる軟化点ということがある）は以下のように測定することができる。すなわち、セイコー社製SS-120または、TA Instrument社製Q-400を用いて、任意の厚み（0.05mm $\leq$ ～1mm程度）のフィルムまたはシート試験片を用いて、昇温速度5/minで1.8mmの平面圧子に2Kg $\cdot$ f/cm<sup>2</sup>の圧力をかけ、TMA曲線より、針侵入温度（ ）を求める。

30

【0031】

針侵入温度がこの範囲にあるフィルム、好ましくは光学フィルムは、耐熱性に優れ、また透明性を損なわずに、耐熱性、材料強度など優れる。

【0032】

本発明のフィルム、好ましくは光学フィルムにおける位相差の波長依存性に関して、波長が550nmの位相差 $R_e(550\text{nm})$ と波長が450nmの位相差 $R_e(450\text{nm})$ の比、 $\{R_e(450\text{nm})\} / \{R_e(550\text{nm})\}$ 、並びに、波長が550nmの位相差 $R_e(550\text{nm})$ と波長が650nmの位相差 $R_e(650\text{nm})$ の比、 $\{R_e(650\text{nm})\} / \{R_e(550\text{nm})\}$ が0.90～1.10、好ましくは0.95～1.05、さらに好ましくは0.97～1.02である。すなわち本発明のフィルムは、位相差の波長依存性が小さいため光学特性に優れる。（ここで示した位相差はすべて50 $\mu\text{m}$ に換算した値である）

40

【0033】

本発明のフィルム、好ましくは光学フィルムの、波長が589nmにおける位相差（ $R_e$ 、50 $\mu\text{m}$ に換算）は、無延伸フィルムについては通常、0～100nm、好ましくは0～80nmであり、延伸フィルムの、波長が589nmにおける位相差（ $R_e$ 、50 $\mu\text{m}$ に換算）は通常10～1000nm、好ましくは10～500nm、さらに好ましくは10～300nmである。

50

## 【0034】

本発明のフィルム、好ましくは光学フィルムの、下記式で算出される位相差の温度変化率(D)は、通常 - 20 ~ 10 %、好ましくは - 12 ~ 8 %である。

## 【0035】

## 【数1】

$$D = \frac{Re(100^{\circ}\text{C}) - Re(30^{\circ}\text{C})}{Re(30^{\circ}\text{C})} \times 100 \quad \text{----- (Eq1)}$$

## 【0036】

ここで  $Re(30)$  とは  $30$  での波長が  $589 \text{ nm}$  における位相差 ( $Re$ 、 $50 \mu\text{m}$  に換算) であり、 $Re(100)$  とは  $100$  での波長が  $589 \text{ nm}$  における位相差 ( $Re$ 、 $50 \mu\text{m}$  に換算) である。

## 【0037】

本発明のフィルム、好ましくは光学フィルムの光弾性係数は通常、 $-10 \times 10^{-12} / \text{Pa} \sim +10 \times 10^{-12} / \text{Pa}$ 、好ましくは  $-5 \times 10^{-12} / \text{Pa} \sim +5 \times 10^{-12} / \text{Pa}$ 、さらに好ましくは  $-3 \times 10^{-12} / \text{Pa} \sim +3 \times 10^{-12} / \text{Pa}$  の範囲にある。

## 【0038】

上述のような光学特性を有する材料からなるフィルムは、位相差フィルムなどに用いるときに好適である。一定の位相差を有するフィルムを得るためには延伸前の位相差と延伸倍率、延伸温度などにより制御できる。一般的には延伸倍率が大きいほど位相差の絶対値が大きくなり、位相差フィルムでは  $1/2$  や  $1/4$  になるよう位相差を制御する。また、光弾性係数が小さいことは外力や残留応力による複屈折の変化が小さいことを意味しており、延伸後のフィルム面内での位相差のパラツキは小さくなる。従って、光学弾性係数の小さい材料は延伸後の均一性に優れるており好ましい。

## 【0039】

## [実施例]

次に本発明を実施例に基づき詳述に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。本発明において採用した分析方法は以下の通りである。

## 【0040】

[m1] 重合体中のエチレン含量、プロピレン含量と - オレフィン含量

日本電子製 JNM GX-400 型 NMR 測定装置を用いた。試料  $0.35 \text{ g}$  をヘキサクロロブタジエン  $2.0 \text{ ml}$  に加熱溶解させる。この溶液をガラスフィルター (G2) 濾過した後、重水素化ベンゼン  $0.5 \text{ ml}$  を加え内径  $10 \text{ mm}$  の NMR チューブに装入して、 $120$  で  $^{13}\text{C}$  - NMR 測定を行う。積算回数は  $8000$  回以上とする。得られた  $^{13}\text{C}$  - NMR スペクトルにより、重合体中のエチレン含量、プロピレン含量と - オレフィン含量を定量した。

## 【0041】

[m2] 極限粘度 ( [ ] )

デカリン溶媒を用いて、 $135$  で測定した値である。すなわち造粒ペレット約  $20 \text{ mg}$  をデカリン  $15 \text{ ml}$  に溶解し、 $135$  のオイルバス中で比粘度  $sp$  を測定する。このデカリン溶液にデカリン溶媒を  $5 \text{ ml}$  追加して希釈後、同様にして比粘度  $sp$  を測定する。この希釈操作をさらに 2 回繰り返し、濃度 (C) を 0 に外挿した時の  $sp/C$  の値を極限粘度として求める。

$$[ ] = \lim ( sp / C ) \quad ( C \rightarrow 0 )$$

## 【0042】

[m3] 融点 ( Tm )、結晶化温度 ( Tc )

パーキンエルマー社製示差走査熱量測定装置 DSC Pyris 1 または DSC 7 を用い、窒素雰囲気下 ( $20 \text{ ml} / \text{min}$ )、約  $5 \text{ mg}$  の試料を  $200$  まで昇温・ $10$  分間保持した後、 $10$  / 分で  $30$  まで冷却した時の結晶化ピーク頂点から結晶化温度  $Tc$

10

20

30

40

50



を算出した。また、30 で5分間保持した後、10 /分で200 まで昇温させた時の結晶熔融ピークのピーク頂点から融点を算出した。

【0043】

[m4] 立体規則性 ( r r r r )

立体規則性 ( r r r r ) は  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル測定から算出した。

【0044】

[m5] ノルマルデカン可溶部量

サンプル5gにn-デカン200mlを加え、145 で30分間加熱溶解した。約3時間かけて、20 まで冷却させ、30分間放置した。その後、析出物(n-デカン不溶部)をろ別した。ろ液を約3倍量のアセトン中に入れ、n-デカン中に溶解していた成分を析出させた。析出物をアセトンから濾別し、その後乾燥した。なお、ろ液側を濃縮乾固しても残渣は認められなかった。n-デカン可溶部量は、以下の式によって求めた。

$$\text{n-デカン可溶部量 (wt\%)} = [\text{析出物重量} / \text{サンプル重量}] \times 100$$

【0045】

[m6] フィルムの膜厚

マイクロメーターを用いて測定した。

【0046】

[m7] 針進入温度 ( T M A 測定による軟化温度 )

J I S K 7 1 9 6 に準拠し、厚さ0.1mmの試験片を用いて、昇温速度5 /min で1.8mm の平面圧子に2Kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけ、TMA曲線より、軟化温度 ( ) を求めた。

【0047】

[m8] 全光線透過率

波長550nmにおける全光線透過率は、J I S K 7 1 0 5 「5.5.2 測定法A」に従い分光光度計に積分球を設置し、フィルムを積分球入り口に設置し測定した。

【0048】

[m9] 複屈折 ( 光弾性係数 )

厚さ1mmの試験片を用いて、動的複屈折測定装置にて測定した。なお測定は文献：日本レオロジー学会誌、Vol. 9、93 (1991) に記載の条件に基づいて実施した。

【0049】

[m10] 位相差 ( R e )、複屈折 ( n )

大塚電子(株)製測定装置R E T S - 1 0 0を用いて測定した。同装置では偏光光学系を用いてサンプル通過後の変更解析を行うことによってサンプルの位相差(傾斜角0°時の位相差)を求めた。また測定部のフィルム厚みを測定することで複屈折を算出した。

【0050】

[合成例1]

シンジオタクティックプロピレン重合体(A1)の製造

十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、プロピレンを150リットル/時間の量で流通させ、25 で20分間保持させておいた。一方、十分に窒素置換した内容量30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーを入れ、これにメチルアルミノキサンのトルエン溶液(A1=1.53mol/l)を5.00mmol、次いでジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液5.0μmolを加え、20分間攪拌した。この溶液を、プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブのトルエンに加え、重合を開始した。プロピレンガスを150リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、50 で10分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80 で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー6.95gが得られた。重合活性は7.58kg-PP/mol-Zr・hrであり、得られたポリマーの[ ]は1.6dl/g、Tm=154/160 であり、r r r r分率=94%

10

20

30

40

50

であった。この操作を繰り返して、必要量のポリマーを得て実施例に使用した。

【0051】

〔合成例2〕

プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(B1)の製造

十分に窒素置換した2000mlの重合装置に、833mlの乾燥ヘキサン、1-ブテン120gとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を60℃に昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.33MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を0.63MPaに調整した。次いで、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド0.002mmolとアルミニウム換算で0.6mmolのメチルアルミノキサン(東ソー・ファインケム社製)を接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温60℃、系内圧力を0.63MPaにエチレンで保ちながら20分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130℃、12時間乾燥した。得られたポリマーは、97gであり、135℃デカリン中で測定した $[\eta] = 2.2$  (dL/g)であった。得られたポリマーについて測定した物性を表1に示す。

10

【0052】

シンジオタクティックプロピレン重合体(A2)

シンジオタクティックプロピレン重合体(A2)として、Total社製シンジオタクティックポリプロピレン(商品名; FINAPLAS 1471、MFR = 4.0g/10min)

20

ランダムプロピレンポリマー(C1)

ランダムプロピレンポリマー(C1)として、プライムポリマー社製ランダムプロピレンポリマー(商品名: F327、MFR = 7.0)を用いた。

【実施例1】

【0053】

合成例1で得られたシンジオタクティックポリプロピレン(A1)100重量部に対して、トリ(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェートを0.2重量部に配合する。しかる後に株式会社プラスチック工学研究所社製2軸押出機BT-30(スクリー径30mm、L/D = 46)を用い、設定温度230℃、樹脂押出量3kg/hrで造粒してペレットとした。造粒ペレットを試料として、サーモ・プラスチック株式会社製単軸押出機(スクリー径20mm・L/D = 28)にコートハンガー式T型ダイス(リップ形状; 270×0.8mm)を装着してダイス温度 = 200℃条件下、ロール温度30℃、巻き取り速度1.0m/minで成形を行い厚み = 102 $\mu$ mのフィルムを得た。

30

【実施例2】

【0054】

合成例1で得られたシンジオタクティックポリプロピレン(A1)75重量に、合成例2で得られたプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(B1)25重量部に対して、トリ(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェートを0.2重量部に配合する。しかる後に株式会社プラスチック工学研究所社製2軸押出機BT-30(スクリー径30mm、L/D = 46)を用い、設定温度230℃、樹脂押出量3kg/hrで造粒してペレットとした。造粒ペレットを試料として、サーモ・プラスチック株式会社製単軸押出機(スクリー径20mm・L/D = 28)にコートハンガー式T型ダイス(リップ形状; 270×0.8mm)を装着してダイス温度 = 200℃条件下、ロール温度30℃、巻き取り速度1.0m/minで成形を行い厚み = 91 $\mu$ mのフィルムを得た。

40

【0055】

〔比較例1〕

Total社製シンジオタクティックポリプロピレン(A2)(商品名; FINAPLAS 1471、MFR = 4.0g/10min)を試料として、サーモ・プラスチック株式会社製単軸押出機(スクリー径20mm・L/D = 28)にコートハンガー式T型

50

ダイス（リップ形状；270×0.8mm）を装着して　ダイス温度＝200　条件下、  
ロール温度30　、巻き取り速度1.0m/minで成形を行い厚み＝100μmのフィ  
ルムを得た。

【0056】

〔比較例2〕

プライムポリマー社製ポリプロピレン（C1）（商品名：F327、MFR＝7.0）  
を試料としてサーモ・プラスチック株式会社製単軸押出機（スクリー径20mm　・L  
/D＝28）にコートハンガー式T型ダイス（リップ形状；270×0.8mm）を装着  
して　ダイス温度＝200　条件下、ロール温度30　、巻き取り速度1.0m/min  
で成形を行い厚み＝102μmのフィルムを得た。

【0057】

【表 1】

		(A-1)	(B-1)	(A-2)	(C-1)
組成	プロピレン含量	100.0	60.2	100.0	95.2
	エチレン含量	0.0	10.2	0.0	3.3
	$\alpha$ -オレフィン含量	0.0	29.6	0.0	1.5
融点(T <sub>m</sub> )		154/160	-	113/125	140
結晶化温度(T <sub>c</sub> )		105	-	66	99
$\Delta H$		64	-	33	66
rrrr		94	-	69	-
デカン可溶部量		<0.5	-	25	<0.5
[ $\eta$ ]		1.6	2.3	1.6	2.2

【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

【表 2】

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
	組成	(wt%)	(wt%)	(wt%)
(A-1)	100	75	0	0
(A-2)	0	0	100	0
(B-1)	0	25	0	0
(C-1)	0	0	0	100
フィルム厚み	( $\mu\text{m}$ )	91	100	102
全光線透過率	(%)	93	93	93
光弾性係数	( $\times 10^{-12}/\text{Pa}$ )	-2.5	-	11.5
複屈折 ( $\Delta n$ )	(nm)	3.9E-04	7.9E-04	3.0E-05
延伸前 位相差 ( $\lambda=589\text{nm}$ )	(nm)	39.3	71.5	3.3
Re(450)/Re(550)		1.02	-	1.01
Re(650)/Re(550)		0.99	1.02	1.00
延伸倍率		3.5	0.99	2.6
延伸後 位相差 ( $\lambda=589\text{nm}$ )	(nm/50 $\mu\text{m}$ )	870	2.1	1400
位相差の温度変化率	(%)	5.7	-4.0	-5.3
針進入温度	( $^{\circ}\text{C}$ )	155	154	137

【産業上の利用可能性】

【0059】

延伸による位相差の発現性に優れ且つ光弾性係数が小さく、複屈折の波長依存性が小さく、さらには複屈折の温度依存性が小さい位相差フィルムが提供される。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H149 AA02 AB06 DA02 DA12 DA19 DB29 FA04Y FD25  
2H191 FA30X FA30Z FC07 GA22 LA21 LA27 LA40  
4F071 AA20 AA20X AF30Y AF31 AF35 AF45Y AH16 BA01 BB06 BB07  
BC01 BC12  
4J002 BB121 BB142 GP00