

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年4月19日 (19.04.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/043573 A1

- (51) 国際特許分類:  
G02B 5/30 (2006.01) B29K 45/00 (2006.01)  
B29C 55/08 (2006.01) B29L 11/00 (2006.01)  
C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/320306
- (22) 国際出願日: 2006年10月11日 (11.10.2006)
- (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 2005-300710  
2005年10月14日 (14.10.2005) JP
- (74) 代理人: 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031  
東京都品川区西五反田七丁目13番6号五反田山  
崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (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, 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.
- (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,  
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).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR  
株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040045  
東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三星 智弘  
(MITSUBOSHI, Tomohiro) [JP/JP]; 〒1040045 東京  
都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会  
社内 Tokyo (JP). 関口 正之 (SEKIGUCHI, Masayuki)  
[JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目6番  
10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 牛野 卓浩  
(USHINO, Takuhiro) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区  
築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 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。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PHASE DIFFERENCE FILM, PHASE DIFFERENCE FILM, AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 位相差フィルムの製造方法、位相差フィルムおよびその用途

(57) Abstract: This invention provides a process for producing a phase difference film characterized by comprising stretching a norbornene resin film in a film roll widthwise direction by a factor of 1.5 to 5 and shrinking the film in the longitudinal direction to produce a phase difference film of which the optical axis is in the widthwise direction of the film roll. The process for producing a phase difference film can produce a phase difference film of a norbornene resin that has excellent transparency, dimensional stability, and view angle properties, has low gas permeability, has an optical axis in the cross direction, and has no significant variation in in-plane phase difference. There is also provided a process for producing a polarizing plate that can produce a high-performance polarizing plate in a simple manner with high production efficiency.

(57) 要約: 本発明の位相差フィルムの製造方法は、ノルボルネン系樹脂製フィルムを、フィルムロールの幅方向に1.5~5倍の範囲で延伸するとともに、フィルム長手方向に収縮させ、光軸がフィルムロールの幅方向にある位相差フィルムを得ることを特徴としている。本発明によれば、透明性、寸法安定性、視野角特性に優れ、ガス透過性が低く、光軸が横方向にあり、面内の位相差のパラツキが少ないノルボルネン系樹脂製の位相差フィルムを製造する方法を提供することができる。また、本発明によれば、高性能の偏光板を簡便な方法で製造効率よく製造できる、偏光板の製造方法を提供することができる。

WO 2007/043573 A1

## 明 細 書

### 位相差フィルムの製造方法、位相差フィルムおよびその用途

#### 技術分野

[0001] 本発明は、ノルボルネン系樹脂からなり横方向に光軸を有する位相差フィルムの製造方法、これにより得られる位相差フィルム、該位相差フィルムと偏光子からなる偏光板、これらを用いてなる液晶表示装置に関する。また、本発明は、幅方向に光軸を有する位相差フィルムのフィルムロール、これを用いた偏光板の製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 液晶ディスプレイは、液晶、液晶配向膜、透明電極、偏光フィルム、位相差フィルム、集光シート、拡散フィルム、導光板、光反射シートなど多くのそれぞれの異なった機能を有するフィルムやシートから構成されている。このフィルム、シート種が多いため、組立工程が複雑であり、低コスト化に制約が生じており、また積層枚数が増えるにしたがい、光透過性が低下し画像が暗くなり、また各工程での歩留まり低下の問題が発生するなどの理由から、使用枚数を減らしたい要望が強かった。

[0003] 従来、液晶ディスプレイ用の偏光板としては、ポリビニルアルコール(PVA)系のフィルムにヨウ素や染料を付着させた偏光子の両側に、偏光子の耐久性や機械特性を保つためにトリアセチルセルロース(TAC)からなる保護フィルムが積層され、片側の保護フィルムに接着剤層を介して位相差フィルムが接着されたものが知られている。保護フィルムには、低複屈折性、耐熱性、低吸湿性、高機械強度、表面平滑性、粘着剤や接着剤との密着性などの性能が要求されており、このうち、低複屈折性と表面平滑性に優れているキャスト法で製造されたTACフィルムが使用されているが、車内など高温高湿の厳しい環境下での使用が増えるにつれて、より高い防湿性、ガスバリアー性、耐熱性、寸法安定性、密着性などの性状が求められてきていた。

[0004] また位相差フィルムは、鮮明な色彩と精細な画像を得るために、複屈折が全面に均一であり、高温や高湿度なる厳しい環境下においても光学特性が変化しないことが求められるものであり、通常ポリカーボネート(PC)からなるフィルムを延伸、配向させてなるフィルムが用いられているが、光弾性係数が約 $9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ と大きい

め、複屈折が大きくなりすぎること、不均一となること、組立時や環境変化に基づいて生じた僅かな応力で複屈折が変化することなどの問題があった。またPCフィルムは、表面硬度が小さいために、フィルム製造時やデバイス組立時に傷がつきやすいという問題もあった。さらにTACフィルムやPCフィルムは接着性が必ずしも良好でなく、したがって上記素材からなる偏光フィルムの保護層と位相差フィルムが接着剤を介して接着されてなる液晶ディスプレイを高温高湿などの厳しい環境下で使用すると偏光フィルムの保護層と位相差フィルムとの間に水分が浸入したり、またフィルム同士が剥れたりすることにより液晶ディスプレイの性能が劣化しやすいという問題があった。

[0005] このように、液晶ディスプレイに使用される偏光板は、用いられる素材そのものの特性に帰因する問題点があるのみでなく、構成する各層のフィルムそれぞれが要求される機能を与えているため、液晶ディスプレイの薄型化、軽量化のニーズが強いにもかかわらずフィルム数を減らすことは困難であった。

[0006] このような問題を解決するものとして、本願出願人は、偏光板を構成する保護フィルムの少なくとも一方が、位相差フィルムの機能をも有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなるフィルムである偏光板を提案している(特許文献1参照)。この技術によれば、位相差フィルムと保護フィルムとを一体化することで、接着工程および接着に起因する信頼性の低下を減少させるとともに、用いるフィルム枚数の低減による薄型化、軽量化が達成される。

[0007] ところで位相差フィルムは、成形したフィルムを延伸配向させることにより、位相差を発現させて得られるものであり、縦延伸、横延伸、位相差を発現できる程度の二軸延伸などにより製造できることが知られている。ノルボルネン系樹脂からなるフィルムでは、十分に位相差を発現させるために必要な延伸の程度が大きいため、横延伸したフィルムでは縦方向の長さが固定されていることに伴って厚さ方向の縮みが大きく、厚さと幅の屈折率が著しく異なるものにならざるを得ず、後述するNZ係数の値が1付近の位相差フィルムを得ることが困難であった。そのために、NZ係数が1付近の位相差フィルムを液晶ディスプレイに視野角補償フィルムとして使用する場合には、実用的には縦一軸延伸で得られたフィルム長手方向(MD方向)に光軸を有するフィルムを使用するより仕方が無かった。

- [0008] 垂直配向型(VA方式)の液晶ディスプレイにおいて、偏光子となるPVA系フィルムの吸収軸と、視野角補償のために使用する位相差フィルムの光軸とは、直行関係にある必要があり、PVA系フィルムの吸収軸はフィルムロールの縦方向(ロール長手方向)にあるため、NZ係数が1付近のフィルム長手方向に光軸を有する従来の縦一軸延伸で得た位相差フィルムを用いる場合、各フィルムを枚葉状態に切断して吸収軸と光軸とを直行させる向きとして、個々に張り合わせて製造されている。
- [0009] このような状況において、NZ係数が1付近の位相差フィルムの光軸が横方向にあれば、偏光子となるPVA系フィルムと位相差フィルムとの接着を、ロールのまま連続的に行うことができるため、ノルボルネン系樹脂から得られ、適切な位相差を示し、しかもNZ係数が1付近で横方向に光軸を有する位相差フィルムの出現が望まれている。
- [0010] 横方向に光軸を有する位相差フィルムとしては、横一軸延伸法で延伸処理して製造するポリサルフォン系フィルムが知られているが、この方法で得られる位相差フィルムは、横方向に延伸し、縦方向に変化はなく、厚み方向にのみ収縮したフィルムであるため、NZ係数が1付近とはならず、加えてポリサルフォン系樹脂の光弾性定数の大きさから、視野角特性が充分ではないという問題があった。
- [0011] 引用文献2には、横一軸延伸で得たポリサルフォン系位相差フィルムの視野角特性を向上させる方法として、横一軸延伸後にフィルムの縦方向を熱収縮させる方法が記載されている。しかしながら、熱収縮の特性は樹脂によって異なるため、この技術をポリサルフォン系以外の位相差フィルムの製造に利用して、全面で位相差が均一なフィルムを得るのは困難である上、ノルボルネン系樹脂製フィルムにおいては、所望の位相差を発現させるために必要な延伸倍率が高いことから、それに見合う縦方向の高度な熱収縮を全面で均一に行うことはさらに困難であるという問題があり、このような方法の適用はできなかった。
- [0012] また、一般的に位相差フィルムは、延伸配向により、透過光に位相差(=複屈折×光路長)を与える機能が付与されているが、透過光の波長が長波長になるにつれて透過光の位相差(=複屈折×光路長)の絶対値は小さくなる傾向を有するため、液晶ディスプレイで使用される可視光領域全域(400~700nm)において、たとえば1/

4波長などの特定の位相差を透過光に与えることは非常に困難であった。

[0013] しかしながら現在では、反射型や半透過型の液晶ディスプレイや、光ディスク用ピックアップなどの用途においては、実際に、可視光領域全域(400~700nm)などの広範な波長領域において、1/4波長の位相差を与える位相差フィルムが必要とされている。

[0014] このような位相差を、従来の位相差フィルムで達成するには、フィルムを積層化させる必要があったが、フィルムを積層した位相差フィルムでは、フィルムの貼り合わせ、切り出し、接着など、製造工程が複雑であるとともに、得られる位相差フィルムの厚みを低減することが困難であるという問題や、液晶ディスプレイに使用したときに観察方向によってフィルムの見かけ上の貼合角度が変化してしまい視野角特性が低下してしまうという問題がある。

[0015] このためさらに、単層で広範な波長領域において所望の位相差を有する位相差フィルムを製造する方法、該位相差フィルムを有する高品質な偏光板を簡便に製造する方法の出現が望まれている。

特許文献1:特開平8-43812号公報

特許文献2:特開平6-51116号公報

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明は、光軸が横方向にあり、視野角特性に優れ、面内の位相差のバラツキが少ないノルボルネン系樹脂製の位相差フィルムを製造する方法を提供すること、ならびに該製造方法により得られた位相差フィルム、フィルムロールを提供することを課題としている。また、本発明は、該位相差フィルムと偏光子からなる偏光板、これらを用いてなる液晶表示装置を提供することを課題としている。また、本発明は、本発明に係る位相差フィルムあるいはフィルムロールを用いて、透明性に優れ、高温高湿環境下においても寸法安定性に優れ、高性能の偏光板を簡便な方法で製造効率よく製造する方法を提供することを課題としている。

#### 課題を解決するための手段

[0017] 本発明の位相差フィルムの製造方法は、ノルボルネン系樹脂製フィルムを、フィル

ムロールの幅方向に1.5～5倍の範囲で延伸するとともに、フィルム長手方向に収縮させ、光軸がフィルムロールの幅方向にある位相差フィルムを得ることを特徴としている。

[0018] このような本発明の位相差フィルムの製造方法においては、ノルボルネン系樹脂製フィルムの延伸を、同時二軸延伸機を用いて行い、テンターを用いてフィルムをフィルムロールの幅方向に延伸しつつ、延伸後のフィルム巻取り速度を、延伸前のロールからのフィルム排出速度よりも15%以上遅くすることが好ましい。

[0019] 本発明の位相差フィルムの製造方法では、位相差フィルムが $1/4\lambda$ 板であることが好ましい。

[0020] 本発明の位相差フィルムの製造方法では、位相差フィルムの、 $\text{Re}(\lambda)/\lambda$  (ここで、 $\lambda$ は当該フィルムの透過光の波長を表し、 $\text{Re}(\lambda)$ は波長 $\lambda$ における位相差を表す。)で表される値のバラツキが、波長400～700nmのすべての範囲において、その平均値に対して $\pm 20\%$ の範囲内にあることが好ましい。

[0021] 本発明の位相差フィルムの製造方法では、位相差フィルムの、下記式で表されるNZ係数が、0.90～1.20の範囲内にあることが好ましい。

$$[0022] \quad \text{NZ} = (\text{nx} - \text{nz}) / (\text{nx} - \text{ny})$$

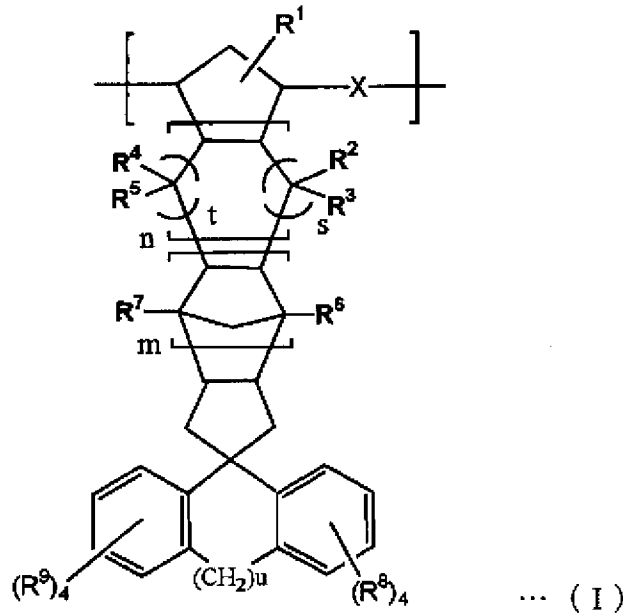
(式中、 $\text{nx}$ は位相差板のX軸方向の屈折率、 $\text{ny}$ は位相差板のY軸方向の屈折率、 $\text{nz}$ は位相差板のZ軸方向の屈折率を示す。)

本発明の位相差フィルムの製造方法では、位相差フィルムが可視光領域において逆波長分散性を有することが好ましい。

[0023] 本発明の位相差フィルムの製造方法では、位相差フィルムが、波長550nmにおける位相差 $\text{Re}(550)$ と、波長400nmにおける位相差 $\text{Re}(400)$ との比 $\text{Re}(400)/\text{Re}(550)$ が1.0～0.1の範囲にあり、波長550nmにおける位相差 $\text{Re}(550)$ と、波長700nmにおける位相差 $\text{Re}(700)$ との比 $\text{Re}(700)/\text{Re}(550)$ が1.5～1.0の範囲にあることが好ましい。

[0024] 本発明の位相差フィルムの製造方法では、ノルボルネン系樹脂製フィルムが、下記式(I)で表される構造単位(I)を有するノルボルネン系樹脂を製膜してなるフィルムであることが好ましい。

[0025] [化1]



- [0026] (式(I)中、mおよびnは、それぞれ独立に0～2の整数であり、  
 Xは、式： $-CH=CH-$ で表される基、または、式： $-CH_2CH_2-$ で表される基であり、  
 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、  
 s、t、uは、それぞれ独立に0～3の整数である。)
- [0027] 本発明の位相差フィルムは、前記本発明の位相差フィルムの製造方法により得られたことを特徴としている。
- [0028] 本発明の偏光板は、前記本発明の製造方法で得た位相差フィルムを、偏光子の少なくとも片面に貼付してなることを特徴としている。
- [0029] 本発明のフィルムロールは、ノルボルネン系樹脂からなり、前記NZ係数が0.90～1.20である位相差フィルムのロールであって、フィルムロールの幅方向に光軸を有し、逆波長分散性を有することを特徴としている。
- [0030] 本発明の偏光板の製造方法は、前記フィルムロールの長手方向と、縦方向に吸収軸を有する偏光子の長手方向とを揃え、両者を連続的に貼付することを特徴としている。本発明の偏光板は、このような本発明の偏光板の製造方法により得られたことを

特徴としている。

- [0031] 本発明の液晶表示装置は、前記本発明の位相差フィルムまたは前記本発明の偏光板を用いてなることを特徴としている。

### 発明の効果

- [0032] 本発明によれば、透明性に優れ、ガス透過性が低く、寸法安定性に優れ、光軸が横方向にあり、視野角特性に優れ、面内の位相差のバラツキが少ないノルボルネン系樹脂製の位相差フィルムを製造する方法を提供することができる。特に、本発明においては、フィルム面内の光軸がフィルム幅方向にあつてNZ係数が1付近のロール状の位相差フィルムを得ることができ、更に、位相差フィルムが可視光領域において逆波長分散性を有し、可視光領域の全てにおいて好ましい位相差を透過光に与える位相差フィルムを製造できる、位相差フィルムの製造方法ならびに位相差フィルムを提供することができる。

- [0033] また、本発明によれば、本発明に係る位相差フィルムを用いることによって、透明性に優れ、高温高湿環境下においても寸法安定性に優れ、高性能の偏光板を簡便な方法で製造効率よく製造できる、偏光板の製造方法を提供することができ、さらに、該位相差フィルムまたは偏光板を用いた液晶表示装置を提供することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0034] 以下、本発明について具体的に説明する。

- [0035] 本発明に係る位相差フィルムの製造方法では、ノルボルネン系樹脂製フィルムを、フィルムロールの幅方向に1.5～5倍の範囲で延伸するとともに、フィルム長手方向に収縮させて、光軸がフィルムロールの幅方向にある位相差フィルムを製造する。

- [0036] 本発明で用いる延伸前のノルボルネン系樹脂製フィルムは、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を製膜することにより得ることができる。また、本発明に係るフィルムロールは、ノルボルネン系樹脂からなる。

#### <ノルボルネン系樹脂>

本発明に係るノルボルネン系樹脂としては、ノルボルネン骨格を有する化合物を含む単量体を開環(共)重合し、必要に応じて水素添加して得られる樹脂、ノルボルネン骨格を有する化合物を含む単量体を付加(共)重合して得られる樹脂をいずれも



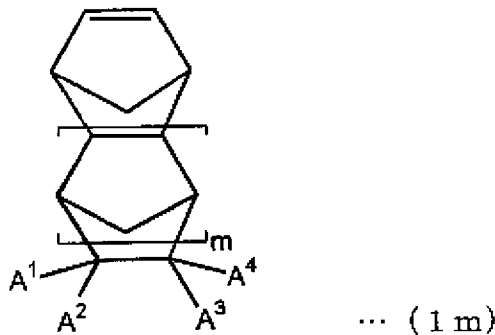
用いることができる。本発明では、このうち、ノルボルネン骨格を有する化合物を含む単量体を開環(共)重合し、必要に応じて水素添加して得られる樹脂が好ましく用いられる。

・単量体

本発明に係るノルボルネン系樹脂は、ノルボルネン骨格を有する化合物を含む単量体から得られる。

[0037] ノルボルネン骨格を有する化合物としては、特に限定されるものではないが、たとえば、下記式(1m)で表される化合物が挙げられる。

[0038] [化2]



[0039] 式(1m)中、mおよび $A^1 \sim A^4$ は、mは0、1または2であり、 $A^1 \sim A^4$ はそれぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウ若しくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換又は非置換の炭素原子数1～30、好ましくは1～10の炭化水素基；または極性基を表す。好ましくは、 $A^1 \sim A^4$ の少なくとも1つが極性基であり、かつその他の $A^1 \sim A^4$ の少なくとも1つが炭素原子数1～10の炭化水素基である。

[0040] 式(1m)において、極性基としては、たとえば、水酸基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、カルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基、アミド基、イミド基、トリオルガノシロキシ基、トリオルガノシリル基、アミノ基、アシル基、アルコキシシリル基、スルホニル基、およびカルボキシル基などが挙げられる。さらに具体的には、上記アルコキシ基としては、例えばメキシ基、エトキシ基などが挙げられ；カルボニルオキシ基としては、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基などのアルキルカルボニルオキシ基、およびベンゾイルオキシ基などのアリールカルボニルオキシ基が挙げられ；アルコキシカルボニル基としては、例えばメキシカ

ルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられ;アリーロキシカルボニル基としては、例えばフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、フルオレニルオキシカルボニル基、ビフェニルオキシカルボニル基などが挙げられ;トリオルガノシロキシ基としては例えばトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基などが挙げられ;トリオルガノシリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基などが挙げられ;アミノ基としては第1級アミノ基が挙げられ、アルコキシシリル基としては、例えばトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基などが挙げられる。

- [0041] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。
- [0042] 炭素原子数1~10の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基;シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基;ビニル基、アリル基、プロペニル基などのアルケニル基などが挙げられる。
- [0043] また、置換または非置換の炭化水素基は直接環構造に結合していてもよいし、あるいは連結基(linkage)を介して結合していてもよい。連結基としては、例えば炭素原子数1~10の2価の炭化水素基(例えば、 $-(CH_2)_m-$ (式中、mは1~10の整数)で表されるアルキレン基);酸素、窒素、イオウまたはケイ素を含む連結基(例えば、カルボニル基( $-CO-$ )、オキシカルボニル基( $-O(CO)-$ )、スルホン基( $-SO_2-$ )、エーテル結合( $-O-$ )、チオエーテル結合( $-S-$ )、イミノ基( $-NH-$ )、アミド結合( $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ )、シロキサン結合( $-OSi(R)_2-$ (式中、Rはメチル、エチルなどのアルキル基))などが挙げられ、これらの複数を含む連結基であってもよい。
- [0044] 式(1m)で表される環状オレフィン系化合物としては、具体的には、例えば、ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]ヘプト-4-エン5-エチルービスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチルービスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチルー5-メトキシカルボニルービスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチルー5-フェノキシカルボニルービスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチルー6-メトキシカルボニルービスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチルー6-フェノキシカルボニルービスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-メチルー8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-メチルー8-エトキシカルボニルテト

ラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-メチル-8-n-プロポキシカルボニル-テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-イソプロポキシカルボニル-テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-n-ブトキシカルボニル-テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-フェノキシカルボニル-テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン等を挙げるができるが、これらの例示に限定されるものではない。

[0045] 本発明では、前記式(1m)で表される化合物における極性基が、下記式(a)で表される基であることが好ましい。すなわち、前記式(1m)で表される化合物は、A<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>の少なくとも一つが、下記式(a)で表される基であることが好ましい。

[0046]  $-(\text{CH}_2)_p \text{COOA}' \dots (\text{a})$

(式(a)中、pは0または1~5の整数であり、A'は炭素数1~15の炭化水素基である。)

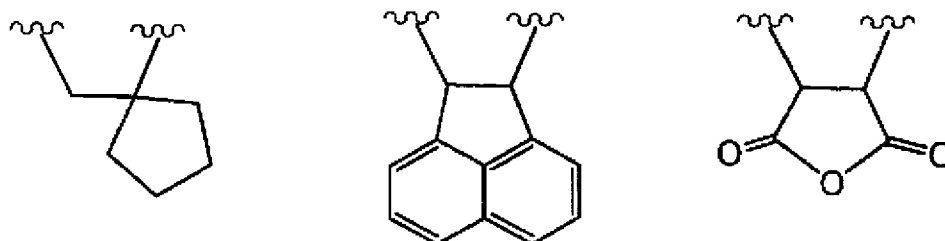
上記式(a)において、nの値が小さいものほど、また、A'が炭素数の小さいほど、得られる共重合体のガラス転移温度が高くなり耐熱性が向上するので好ましい。すなわち、nは通常0または1~5の整数であるが、好ましくは0または1であり、また、A'は通常炭素数1~15の炭化水素基であるが、好ましくは炭素数1~3のアルキル基であるのが望ましい。このようなカルボン酸エステル基を有するノルボルネン系化合物として、特に8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセンが、その製造方法が容易な点で好ましい。なお、前記A'で表される炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基があげられ、好ましくは、メチル基、エチル基、フェニル基であり、特に好ましくは、メチル基である。pは0以上の整数であり、特に好ましくは0である。

[0047] さらに、上記式(1m)において、上記式(a)で表される極性基が結合した炭素原子にさらにアルキル基が結合している場合には、得られる共重合体の耐熱性と吸水(湿)性のバランスを図る上で好ましい。当該アルキル基の炭素数は1~5であることが好ましく、さらに好ましくは1~2、特に好ましくは1である。

[0048] 上記式(1m)中、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>、A<sup>4</sup>が、互いに結合してヘテロ原子を有してもよい単

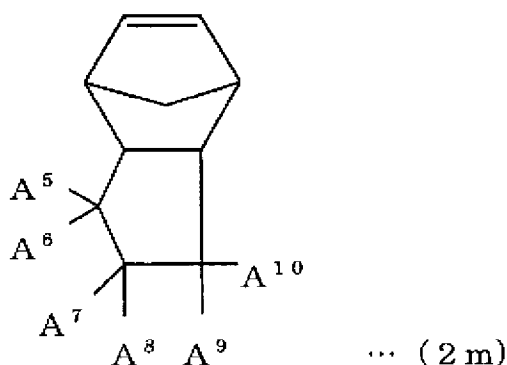
環または多環の基を形成する場合、形成される単環または多環は、芳香環でもよいし、非芳香環でもよい。式(1m)中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ が、互いに結合して環構造を形成した場合の例を以下に部分的に示す。

[0049] [化3]



[0050] また、ノルボルネン骨格を有する化合物としては、下記式(2m)で表される化合物が挙げられる。

[0051] [化4]



[0052] 式(2m)中、 $A^5 \sim A^{10}$ は各々独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウ若しくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換又は非置換の炭素原子数1～10の炭化水素基；または極性基を表す。

[0053] 上記式(2m)において、ハロゲン原子、炭化水素基および極性基は、式(1m)に関して述べたものと同様である。

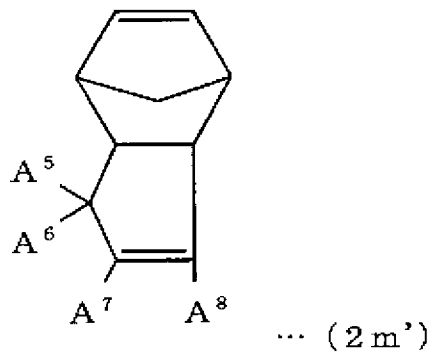
[0054] このような式(2m)で表される環状オレフィン系化合物としては、具体的には、たとえば、

トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
 7-メチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
 8-メチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、

7-エチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
7-イソプロピルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
7-シクロヘキシルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
7-フェニルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
7,7-ジメチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
7,8-ジメチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
7-メチル-8-エチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
7-メトキシカルボニルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
8-メトキシカルボニルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
7-フェノキシカルボニルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
7-メチル-7-メトキシカルボニルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
8-メチル-8-メトキシカルボニルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
7-フルオロトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
8-フルオロトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
7-クロロトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
8-クロロトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
7,7-ジフルオロトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
7,8-ジフルオロトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン、  
7,8-ジクロロトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン  
等を挙げることができるが、これらの例示に限定されるものではない。

[0055] また、ノルボルネン骨格を有する化合物としては、上記式(2m)で表される化合物に代えて、下記式(2m')で表される化合物を用い、(共)重合した後に必要に応じて五員環を水素添加してもよい。

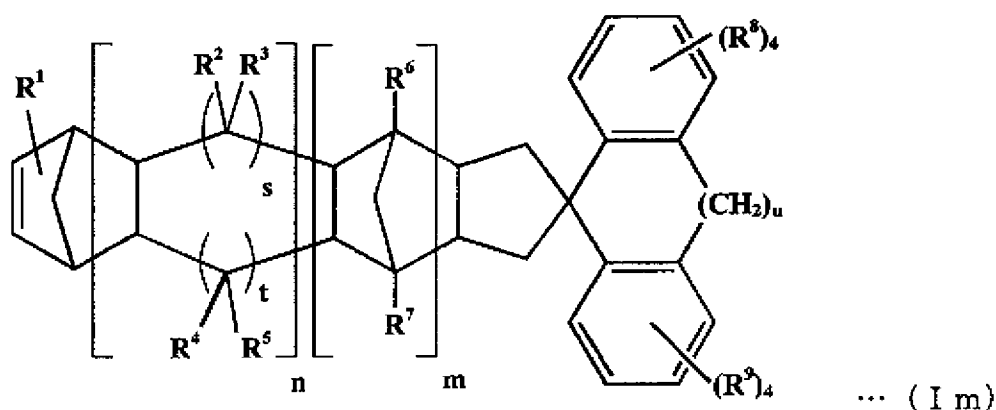
[0056] [化5]



[0057] このような環状オレフィン系単量体(2m')としては、具体的には、たとえば、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3,7-ジエン(DCP)、7-メチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3,7-ジエン、8-メチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3,7-ジエン、9-メチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3,7-ジエン、7,8-ジメチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3,7-ジエン、7-エチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3,7-ジエン、7-シクロヘキシルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3,7-ジエン、7-フェニルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3,7-ジエン、7-(4-ビフェニル)トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3,7-ジエン、7-メトキシカルボニルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3,7-ジエン、7-フェノキシカルボニルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3,7-ジエン、7-メチル-7-メトキシカルボニルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3,7-ジエン、7-フルオロトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3,7-ジエン、7,8-ジフルオロトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3,7-ジエン、7-クロロトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3,7-ジエンなどが挙げられるが、これらの例示に限定されるものではない。これらのうちでは、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3,7-ジエンが特に好ましく用いられる。

[0058] さらに本発明では、単量体として用いられるノルボルネン骨格を有する化合物として、下記式(Im)で表される化合物が好ましく挙げられる。

[0059] [化6]



[0060] (式(Im)中、 $m$ および $n$ は、それぞれ独立に0～2の整数であり、

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子;ハロゲン原子;酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基;および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

$s, t, u$ は、それぞれ独立に0～3の整数である。)

ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

[0061] 炭素原子数1～30の炭化水素基としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基;シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基;ビニル基、アリル基等のアルケニル基;エチリデン基、プロピリデン基等のアルキリデン基;フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の芳香族基等が挙げられる。これらの炭化水素基は置換されていてもよく、置換基としてはたとえばフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、フェニルスルホニル基、シアノ基等が挙げられる。

[0062] また、上記の置換または非置換の炭化水素基は、直接環構造に結合していてもよいし、あるいは連結基(linkage)を介して結合していてもよい。連結基としては、たとえば炭素原子数1～10の2価の炭化水素基(たとえば、 $-(CH_2)_q-$ 、 $q$ は1～10の整数で表わされるアルキレン基);酸素原子、窒素原子、イオウ原子またはケイ素原子を含む連結基(たとえば、カルボニル基( $-CO-$ )、カルボニルオキシ基( $-COO-$ )、スルホニル基( $-SO_2-$ )、スルホニルエステル基( $-SO_2-O-$ )、エーテル結合( $-O-$ )、チオエーテル結合( $-S-$ )、イミノ基( $-NH-$ )、アミド結合( $-NHCO-$ )、シロ

キサン結合 ( $-\text{Si}(\text{R})_2\text{O}-$  (ここで、Rはメチル、エチル等のアルキル基));あるいはこれらの2種以上が組み合わさって連なったものが挙げられる。

[0063] 極性基としては、たとえば水酸基、炭素原子数1~10のアルコキシ基、カルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基、アミド基、イミド基、トリオルガノシロキシ基、トリオルガノシリル基、アミノ基、アシル基、アルコキシシリル基、スルホニル基、およびカルボキシ基などが挙げられる。さらに具体的には、上記アルコキシ基としては、たとえばメキシ基、エトキシ基等が挙げられ;カルボニルオキシ基としては、たとえばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基、及びベンゾイルオキシ基等のアリールカルボニルオキシ基が挙げられ;アルコキシカルボニル基としては、たとえばメキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられ;アリーロキシカルボニル基としては、たとえばフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、フルオレニルオキシカルボニル基、ビフェニルオキシカルボニル基等が挙げられ;トリオルガノシロキシ基としてはたとえばトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基等が挙げられ;トリオルガノシリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基等が挙げられ;アミノ基としては第1級アミノ基等が挙げられ、アルコキシシリル基としてはたとえばトリメキシシリル基、トリエトキシシリル基等が挙げられる。

[0064] なお、式(Im)中の4個の $\text{R}^8$ および $\text{R}^9$ は、それぞれ独立した原子もしくは基である。

[0065] 上記のノルボルネン系化合物(Im)においてスピロ芳香族構造とシクロ環構造が連結する部位の立体異性体としては、exo体とendo体が存在するが、これらの組成は特に限定

されるものではなく、所望の特性に応じて適宜選択すれば良い。特に、開環(共)重合及び水素添加によりノルボルネン系樹脂を製造する場合、ノルボルネン系化合物(Im)は「負の複屈折性」を(共)重合体に与えるので、「正の複屈折性」を(共)重合体に与えるその他のノルボルネン系単量体と適宜共重合させる事により、複屈折を適宜所望のものとする事もできる。なお、ここでいう複屈折性の正・負とは、フィルムを一軸延伸した際に発生する屈折率変化から求められ、延伸方向の屈折率が延伸方向に対して垂直方向の屈折率より大きくなる性質を「正の複屈折性」、逆に延伸方向



の屈折率が小さくなる性質を「負の複屈折性」と定義する。

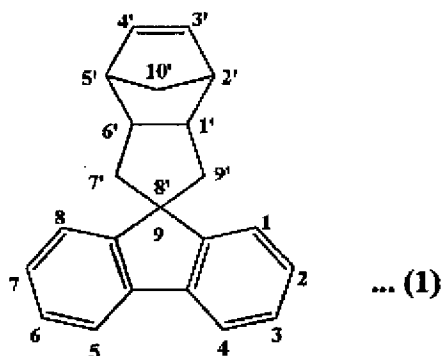
[0066] また、芳香環上の置換基に関しては、大きな分極を有する官能基(例えばエステル基、アルコキシ基等)を導入すると、複屈折の波長依存性を大きくすることができる。

[0067] 上記ノルボルネン系単量体(Im)としては、たとえば、無水マレイン酸とシクロペンタジエンのDiels-Alder反応物である5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物を還元させて得られるノルボルネンジメタノールを適切な脱離基(トシル基、ハロゲン原子等)で修飾した後、フルオレン誘導体アニオンと反応させて合成されるスピロ化合物等が挙げられる。本発明で好ましく用いられるノルボルネン系単量体(Im)としては、より具体的には、以下の化合物を例示することができる。

[0068] ノルボルネン系単量体(Im)の具体例

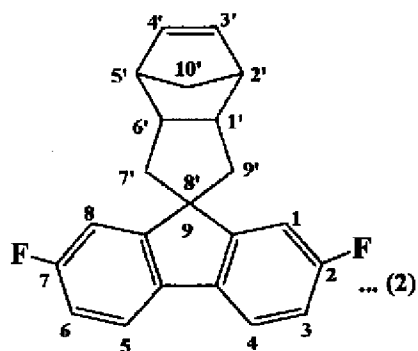
・m=n=0で表されるノルボルネン系単量体(Im)の例

[0069] [化7]



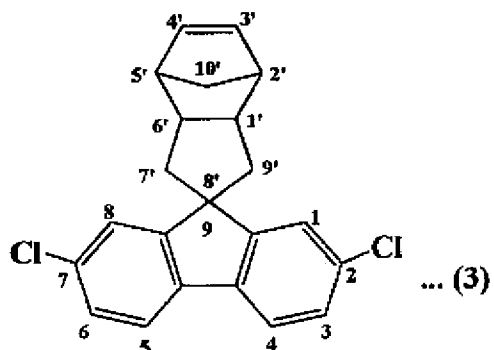
[0070] (1) スピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、

[0071] [化8]

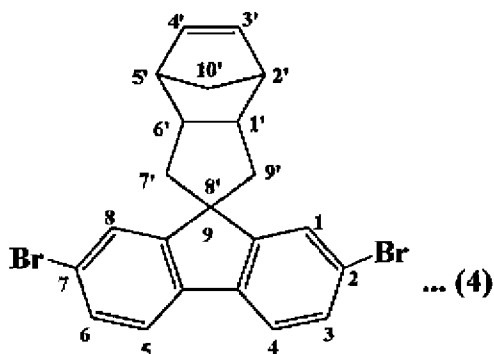


[0072] (2) スピロ[2,7-ジフルオロフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、

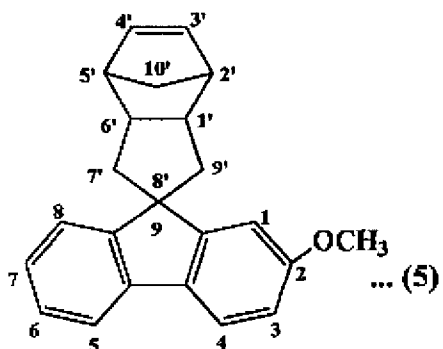
[0073] [化9]

[0074] (3) スピロ[2,7-ジクロロフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、

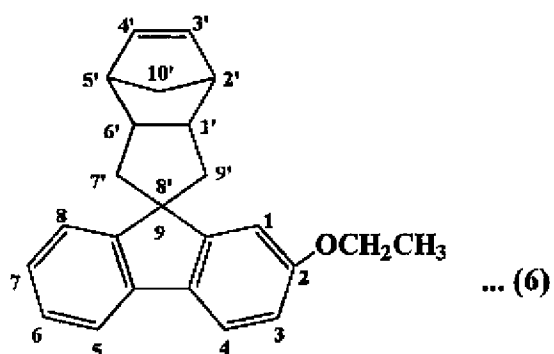
[0075] [化10]

[0076] (4) スピロ[2,7-ジブromoフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、

[0077] [化11]

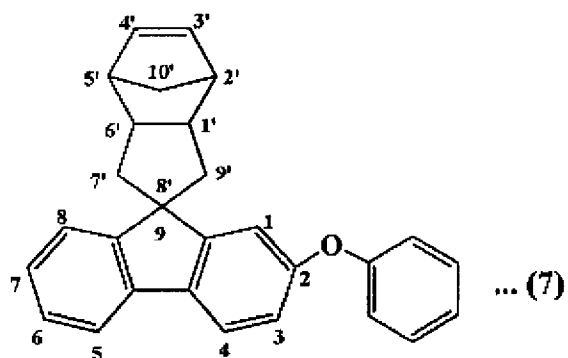
[0078] (5) スピロ[2-メトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、

[0079] [化12]



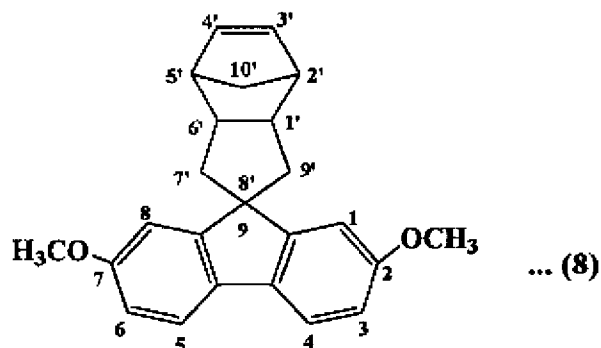
[0080] (6) スピロ[2-エトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、

[0081] [化13]



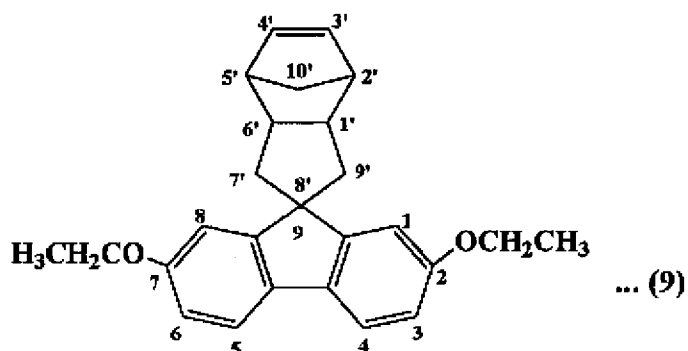
[0082] (7) スピロ[2-フェノキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、

[0083] [化14]



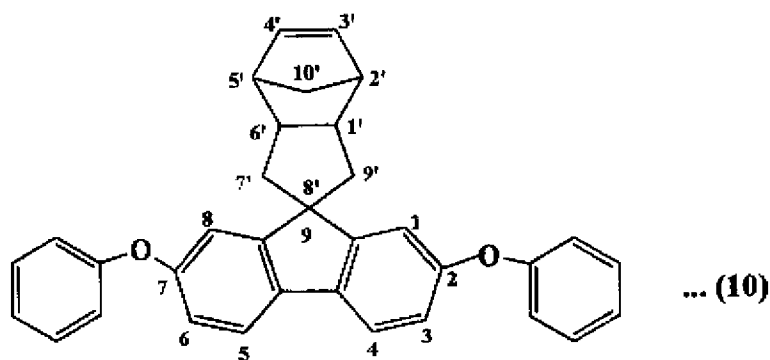
[0084] (8) スピロ[2,7-ジメトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、

[0085] [化15]



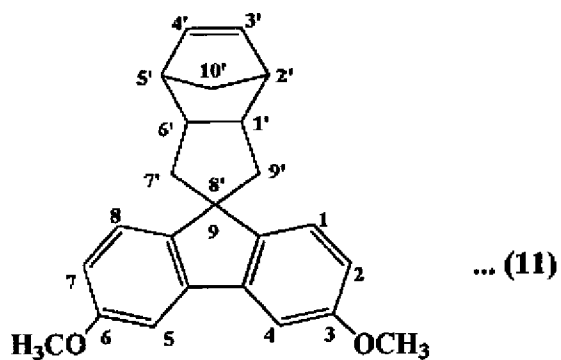
[0086] (9) スピロ[2,7-ジエトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、

[0087] [化16]



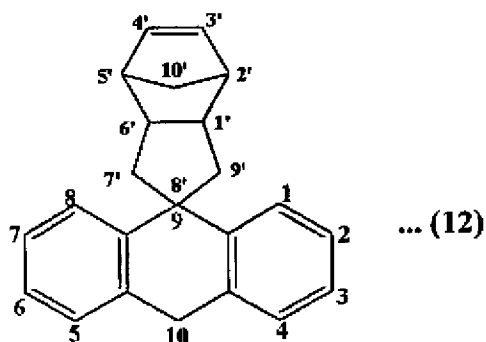
[0088] (10) スピロ[2,7-ジフェノキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、

[0089] [化17]



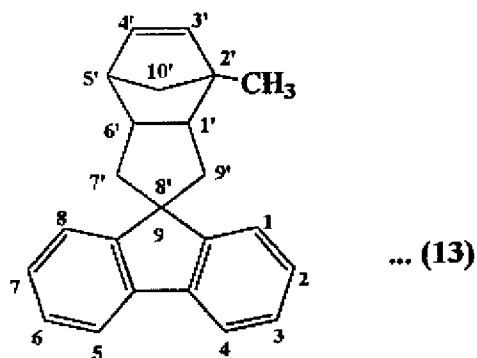
[0090] (11) スピロ[3,6-ジメトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、

[0091] [化18]



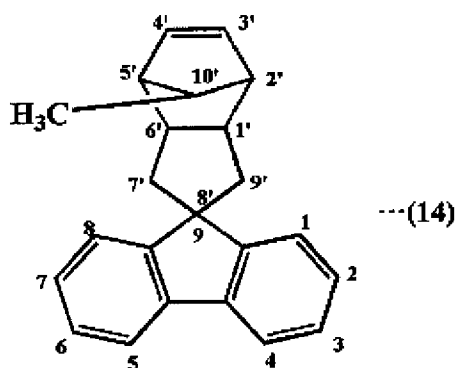
[0092] (12) スピロ[9,10-ジヒドロアントラセン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、

[0093] [化19]



[0094] (13) スピロ[フルオレン-9, 8'-[2]メチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、

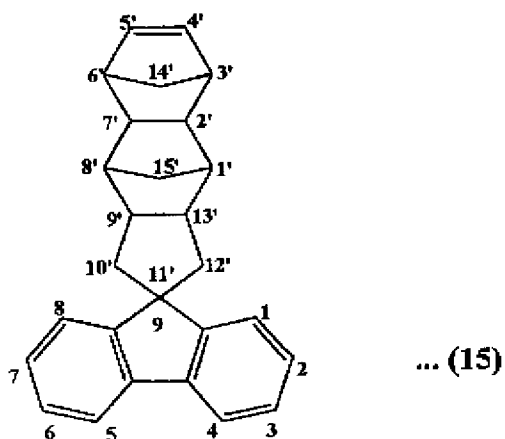
[0095] [化20]



[0096] (14) スピロ[フルオレン-9, 8'-[10]メチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、

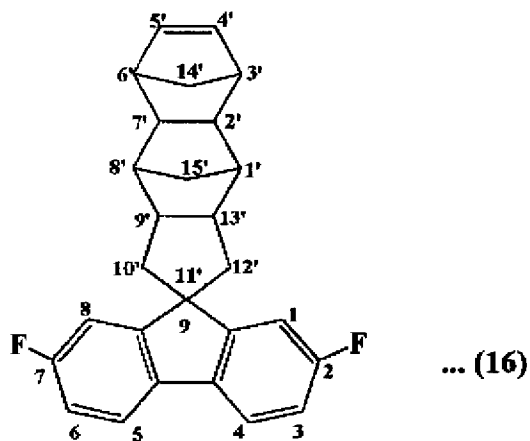
<m=1, n=0で表わされるノルボルネン誘導体の例>

[0097] [化21]



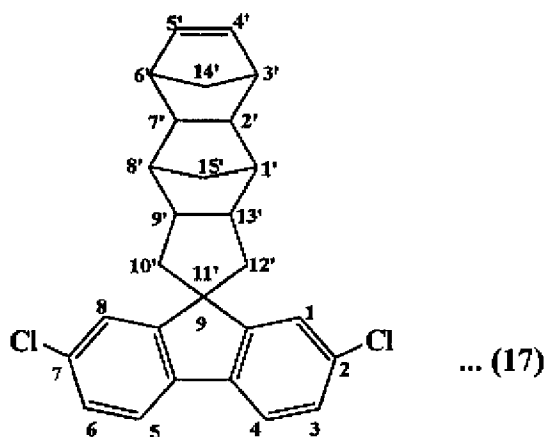
[0098] (15) スピロ[フルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>][4]ペンタデセン]

[0099] [化22]



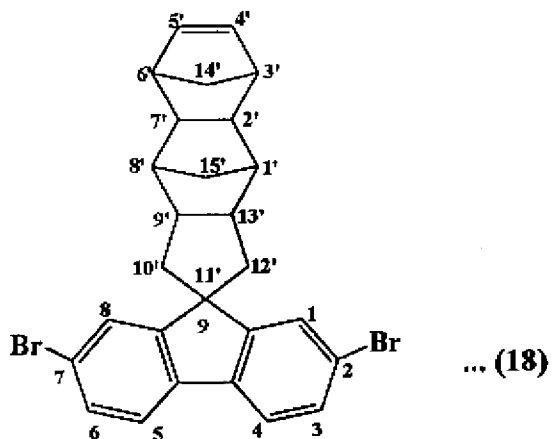
[0100] (16) スピロ[2,7-ジフルオロフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>][4]ペンタデセン],

[0101] [化23]



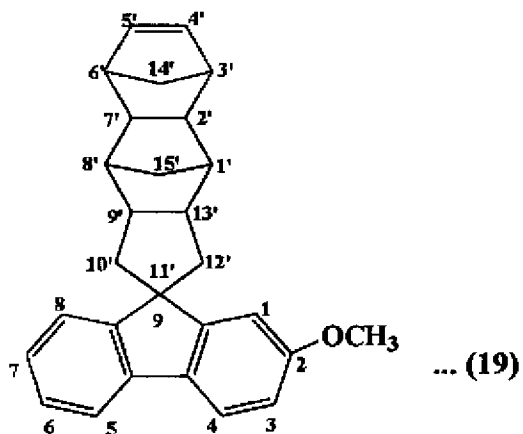
[0102] (17) スピロ[2,7-ジクロロフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>][4]ペンタデセン],

[0103] [化24]



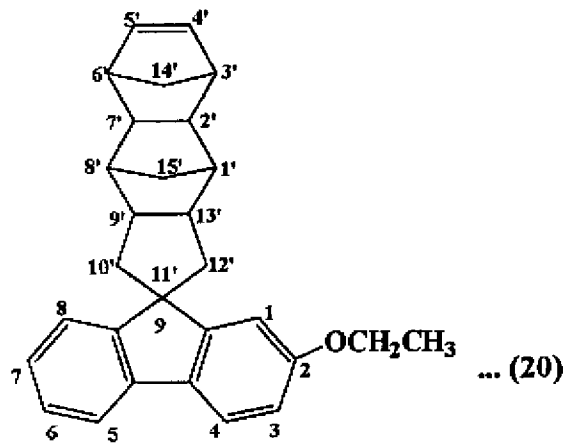
[0104] (18) スピロ[2,7-ジブromoフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>][4]ペンタデセン],

[0105] [化25]



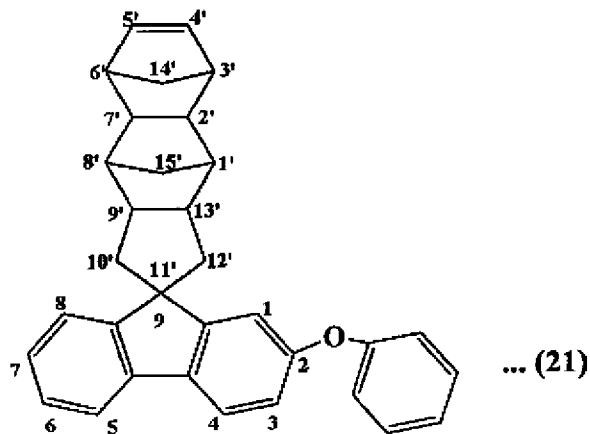
[0106] (19) スピロ[2-メトキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>][4]ペンタデセン],

[0107] [化26]



[0108] (20) スピロ[2-エトキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>][4]ペンタデセン],

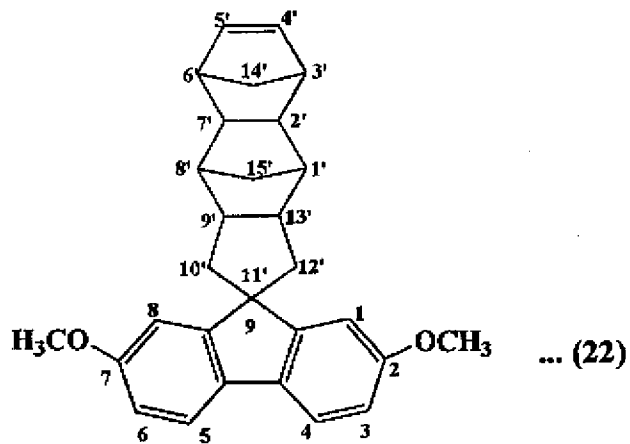
[0109] [化27]



[0110] (21) スピロ[2-フェノキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>][4]ペンタデセン],

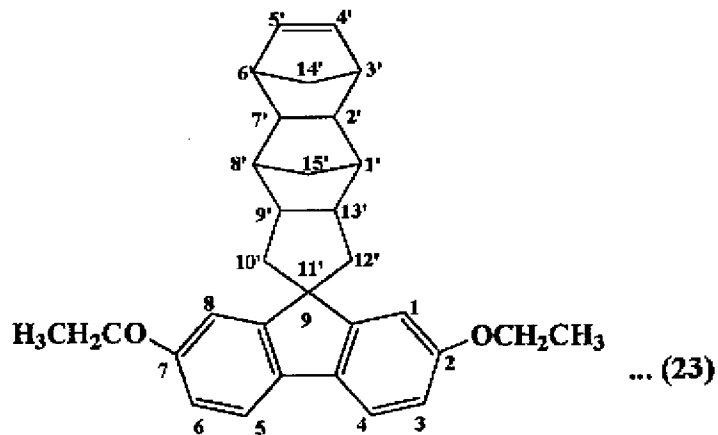
[0111] [化28]





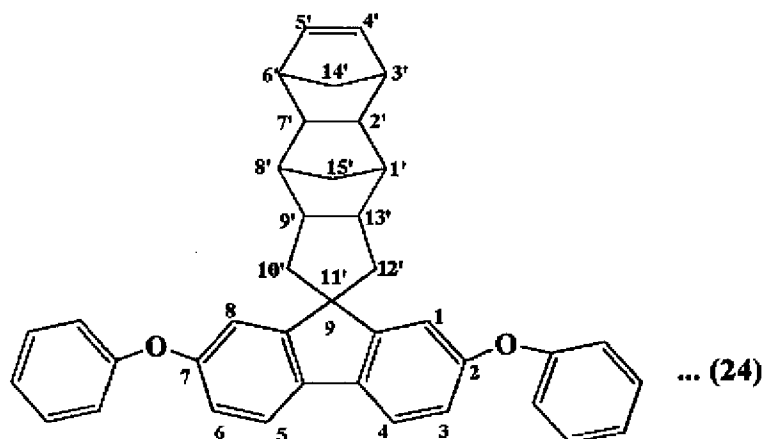
[0112] (22) スピロ[2,7-ジメトキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>][4  
ペンタデセン],

[0113] [化29]



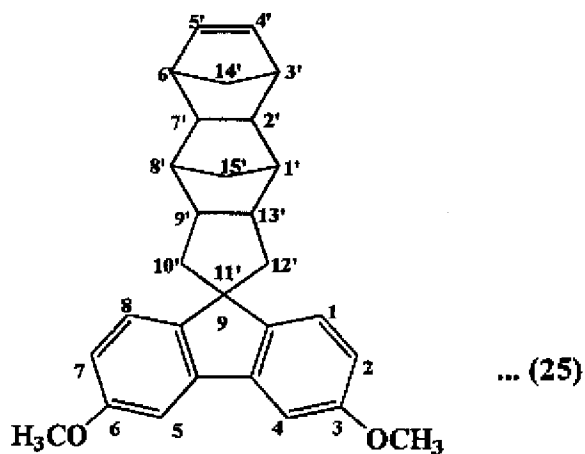
[0114] (23) スピロ[2,7-ジエトキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>][4  
]ペンタデセン],

[0115] [化30]



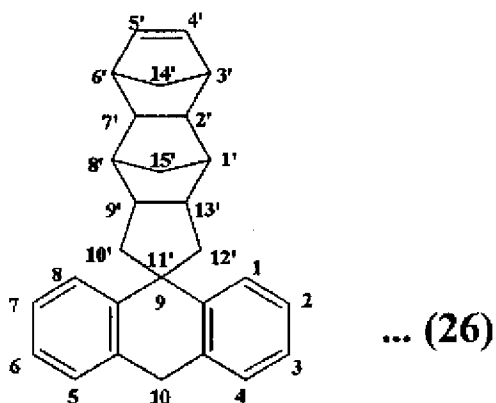
[0116] (24) スピロ[2,7-ジフェノキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>]  
[4]ペンタデセン],

[0117] [化31]



[0118] (25) スピロ[3,6-ジメトキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>][4]  
ペンタデセン],

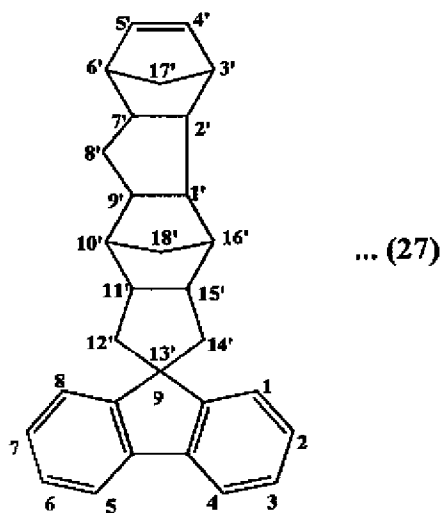
[0119] [化32]



[0120] (26) スピロ[9,10-ジヒドロアントラセン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>][4]ペンタデセン]。

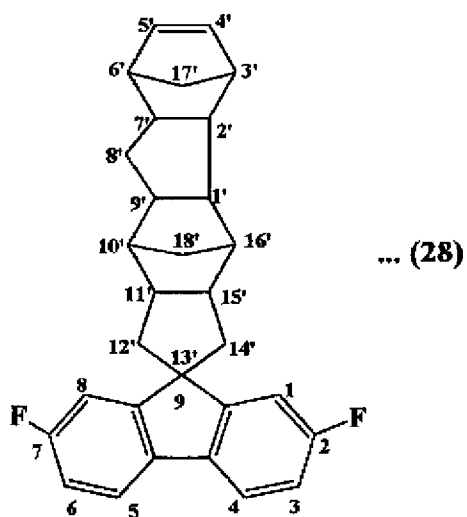
・m=1, n=1で表されるノルボルネン系単量体(Im)の例

[0121] [化33]



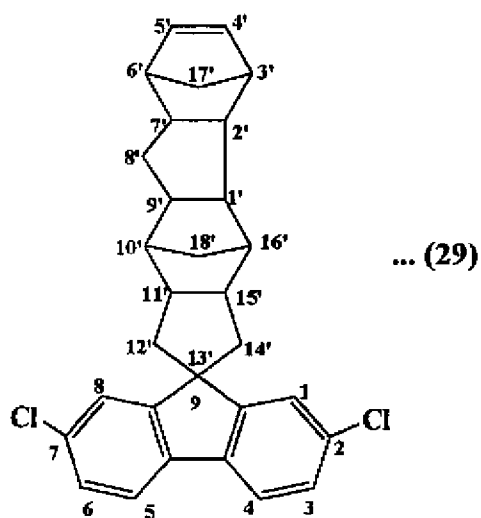
[0122] (27) スピロ[フルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.16</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>11.15</sup>][4]オクタデセン]、

[0123] [化34]



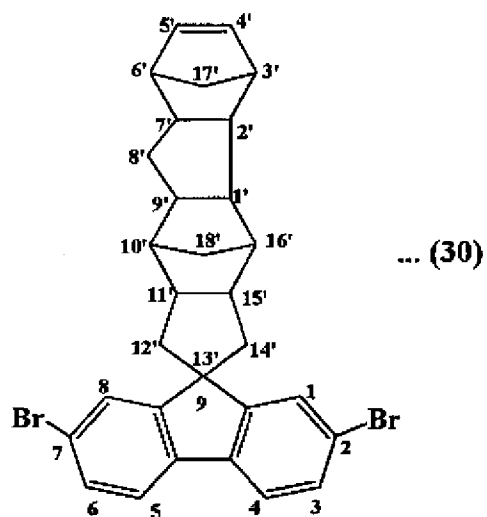
[0124] (28) スピロ[2,7-ジフルオロフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.16</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>1.15</sup>][4] オクタデセン]、

[0125] [化35]



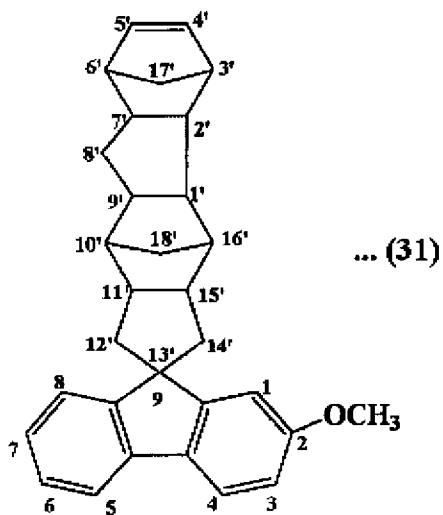
[0126] (29) スピロ[2,7-ジクロロフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.16</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>11.15</sup>][4] オクタデセン]、

[0127] [化36]



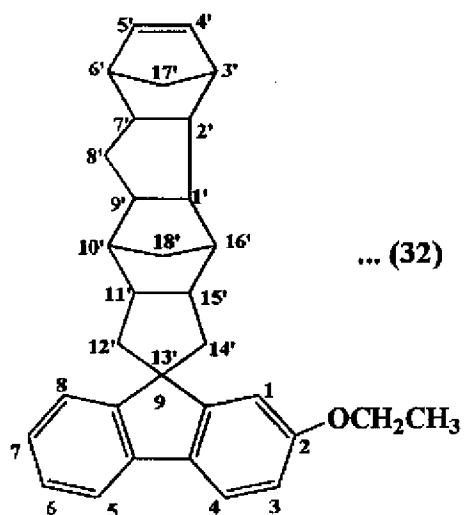
[0128] (30) スピロ[2,7-ジブロモフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.16</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>11.15</sup>]  
 ] [4] オクタデセン]、

[0129] [化37]



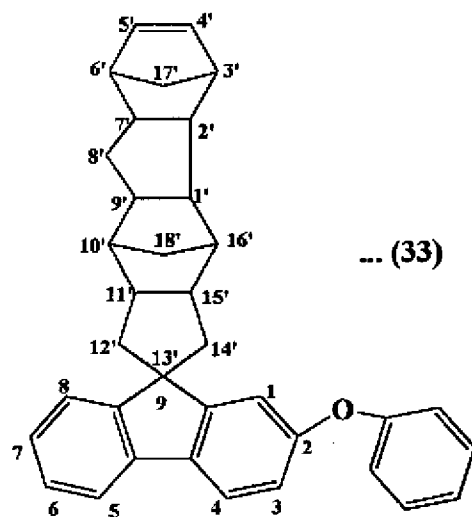
[0130] (31) スピロ[2-メトキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.16</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>11.15</sup>]  
 ] [4] オクタデセン]、

[0131] [化38]



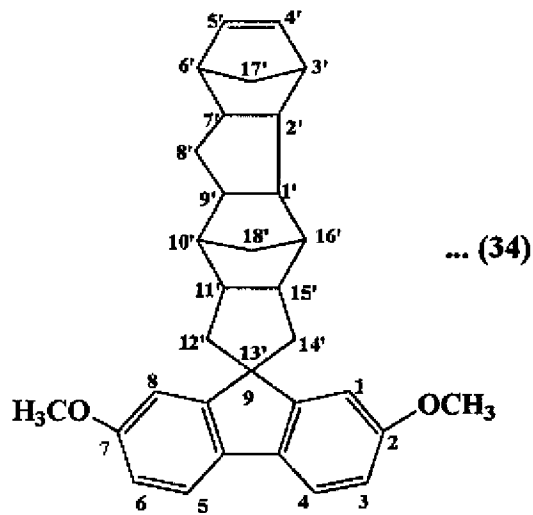
[0132] (32) スピロ[2-エトキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.16</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>11.15</sup>][4]オクタデセン]、

[0133] [化39]



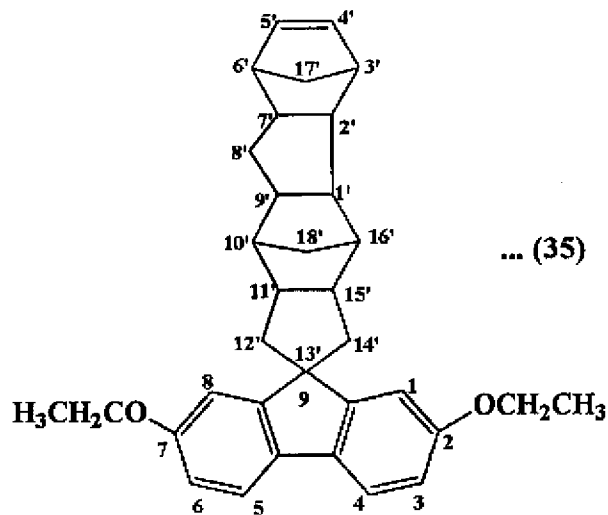
[0134] (33) スピロ[2-フェノキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.16</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>11.15</sup>][4]オクタデセン]、

[0135] [化40]



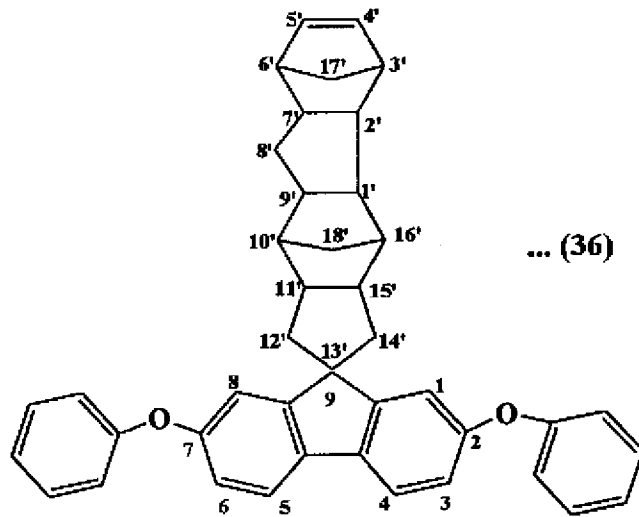
[0136] (34) スピロ[2,7-ジメトキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.16</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>11.15</sup>][4] オクタデセン]、

[0137] [化41]



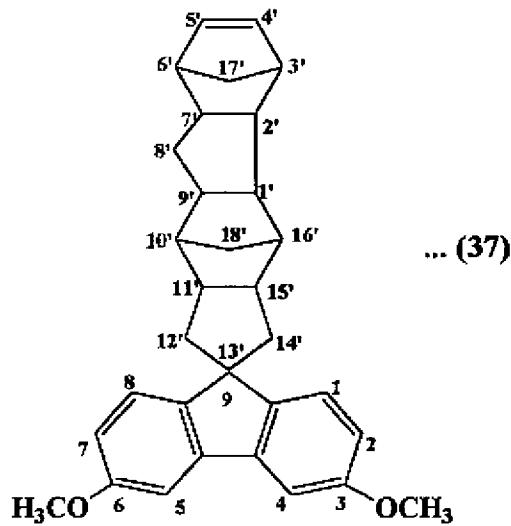
[0138] (35) スピロ[2,7-ジエトキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.16</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>11.15</sup>][4] オクタデセン]、

[0139] [化42]



[0140] (36) スピロ[2,7-ジフェノキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,16</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,15</sup>][4] オクタデセン]、

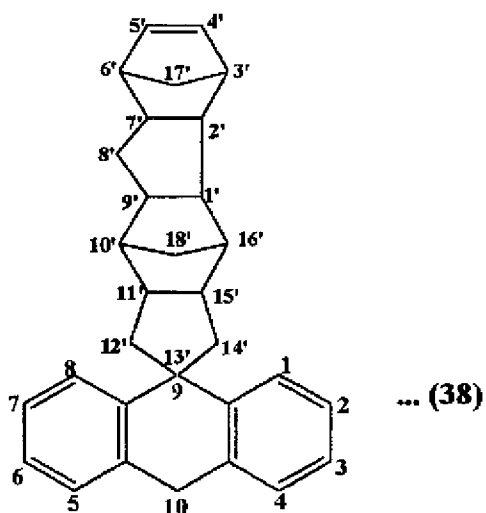
[0141] [化43]



[0142] (37) スピロ[3,6-ジメトキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,16</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,15</sup>][4] オクタデセン]、

[0143] [化44]

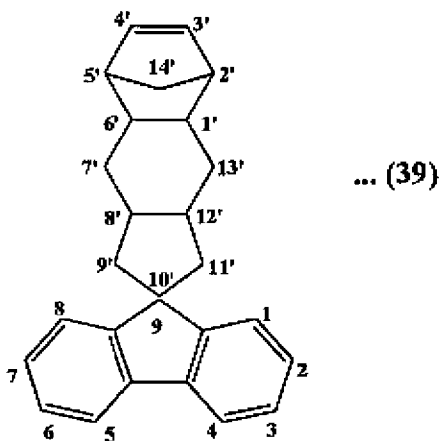




[0144] (38) スピロ[9,10-ジヒドロアントラセン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.16</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>11.15</sup>][4] オクタデセン]。

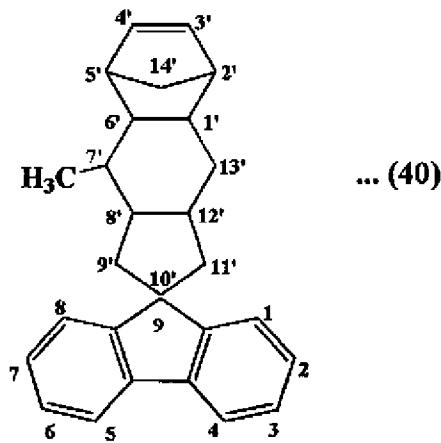
• m=0、n=1で表されるノルボルネン系単量体(Im)の例

[0145] [化45]



[0146] (39) スピロ[フルオレン-9, 10'-テトラシクロ[7.4.0.0<sup>8.12</sup>.1<sup>2.5</sup>][3] テトラデセン]、

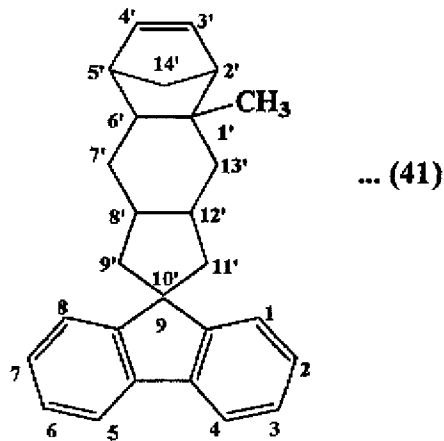
[0147] [化46]



[0148] (40) スピロ[フルオレン-9, 10'-[7]メチルテトラシクロ[7.4.0.0<sup>8.12</sup>.1<sup>2.5</sup>] [3] テトラデセン]。

[0149] また、式(Im)で表される化合物にさらに置換基が付加された、例えば次のような化合物もまた、単量体として好適に用いることができる。

[0150] [化47]



[0151] (41) スピロ[フルオレン-9, 10'-[1]メチルテトラシクロ[7.4.0.0<sup>8.12</sup>.1<sup>2.5</sup>] [3] テトラデセン]。

[0152] 本発明に係るノルボルネン系樹脂の製造には、これらのノルボルネン系単量体(Im)を1種単独で用いてもよく、また、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0153] 本発明では、特にノルボルネン系開環(共)重合体を製造する場合、このようなノルボルネン系化合物(Im)のうち、前記一般式(Im)において $m=0$ 、 $n=0$ 、 $u=0$ であるもの含む単量体を用いるのが好ましい。このような単量体は比較的容易に合成でき、単量体の入手が容易であるとともに、得られる開環(共)重合体およびその水素添

加物が、耐熱性と強靱性を兼ね備えるため好ましい。

[0154] 本発明に係るノルボルネン系樹脂の製造では、上述したようなノルボルネン系化合物の1種以上を含む単量体を重合あるいは共重合する。

[0155] 本発明においては、上記で例示したノルボルネン系化合物とともに、共重合可能なその他の化合物(共重合性化合物)を単量体の一部として用いることができる。共重合性化合物としては、具体的には、たとえば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン等の環状オレフィン;1,4-シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロドデカトリエン等の非共役環状ポリエン;ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン、エチレン-非共役ジエン重合体などの二重結合を有する低重合体;などが挙げられる。単量体中において、ノルボルネン系化合物/共重合性化合物は、好ましくは重量比で100/0~50/50、より好ましくは100/0~60/40の範囲であるのが望ましい。

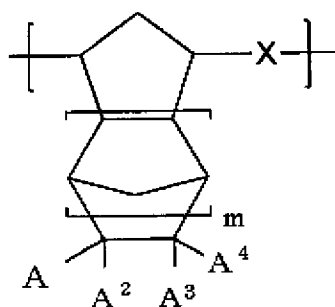
#### ・単量体の重合

本発明に係るノルボルネン系樹脂は、上述した単量体を開環(共)重合するか、単量体を付加(共)重合し、必要に応じて水素添加して得ることができる。

#### 開環(共)重合体

ノルボルネン骨格を有する化合物を含む単量体の開環(共)重合体ならびにその水素添加物としては、特に限定されるものではないが、たとえば、下記式(1)で表される構造単位(1)を有する環状オレフィン系重合体が挙げられる。

[0156] [化48]



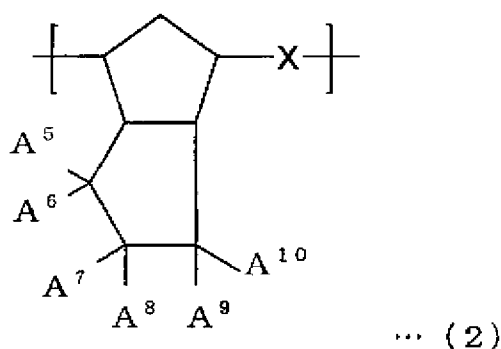
[0157] 式(1)中、mは0、1または2であり、Xは独立に式： $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基または式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表される基であり、 $\text{A}^1\sim\text{A}^4$ はそれぞれ独立に水素原子;ハロ

ゲン原子;酸素、窒素、イオウ若しくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換又は非置換の炭素原子数1~10の炭化水素基;または極性基を表す。好ましくは、 $A^1 \sim A^4$ の少なくとも1つが極性基であり、かつその他の $A^1 \sim A^4$ の少なくとも1つが炭素原子数1~10の炭化水素基である。

[0158] 前記式(1)で表される構造単位は、開環(共)重合および必要に応じて水素添加することにより、前記式(1m)で表されるノルボルネン系化合物から誘導される。

[0159] またたとえば、ノルボルネン骨格を有する化合物を含む単量体の開環(共)重合体ならびにその水素添加物としては、下記式(2)で表される構造単位を有する環状オレフィン系重合体が挙げられる。

[0160] [化49]

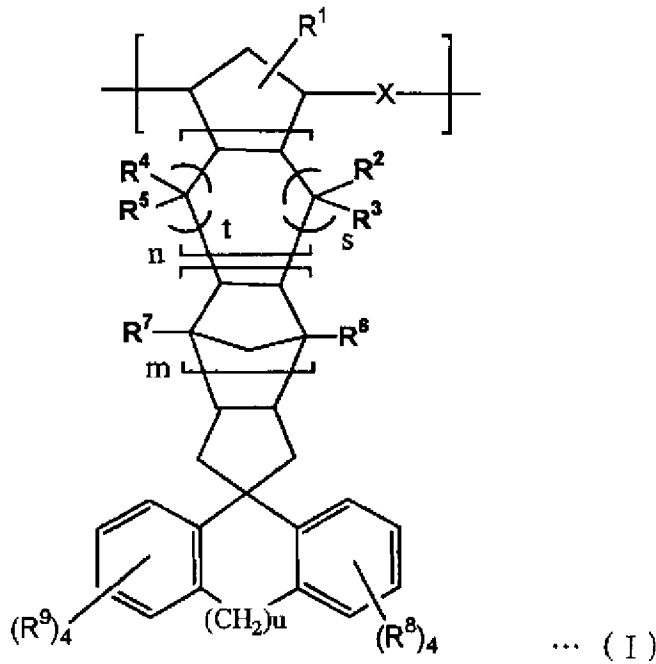


[0161] (式(2)中、Xは独立に式:  $-\text{CH}=\text{CH}-$  で表される基又は式:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  で表される基であり、 $A^5 \sim A^{10}$ は各々独立に水素原子;ハロゲン原子;酸素、窒素、イオウ若しくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換又は非置換の炭素原子数1~10の炭化水素基;または極性基を表す。)、

上記式(2)で表される構造単位は、上記式(2m)で表されるノルボルネン系化合物を開環(共)重合し、必要に応じて水素添加するか、上記式(2m')で表されるノルボルネン系化合物を開環(共)重合して水素添加することにより得ることができる。

[0162] また、本発明においては、ノルボルネン骨格を有する化合物を含む単量体の開環(共)重合体ならびにその水素添加物が、下記式(I)で表される構造単位(I)を有するノルボルネン系開環(共)重合体であることも好ましい。

[0163] [化50]



[0164] (式(I)中、mおよびnは、それぞれ独立に0~2の整数であり、

Xは、式： $-CH=CH-$ で表される基、または、式： $-CH_2CH_2-$ で表される基であり、

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1~30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

s、t、uは、それぞれ独立に0~3の整数である。）

上記式(I)で表される構造単位は、上記式(Im)で表されるノルボルネン系化合物を開環(共)重合し、必要に応じて水素添加することにより得ることができる。

[0165] 本発明に係るノルボルネン系樹脂が、上記式(I)で表される構造単位(I)を有する場合、上記一般式(I)で表される構造単位(I)を、全構造単位中、通常2モル%以上、好ましくは5モル%以上含有するのが望ましい。

[0166] このようなノルボルネン系樹脂は、構造単位(I)が、前記一般式(I)において、 $m=0, n=0, u=0$ であることが好ましい。このような構造単位(I)を有するノルボルネン系開環(共)重合体は、耐熱性と強靱性とを兼ね備え、しかも、該構造単位を導く単量体が比較的容易に合成できるため好ましい。

[0167] またこのような構造単位(I)を有するノルボルネン系樹脂は、クロロホルム溶液中、ウ

ツペローデ型粘度計で測定される固有粘度 $[\eta]$ が、通常0.2~5.0、好ましくは0.3~4.0、さらに好ましくは0.35~3.0であることが望ましい。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC、テトラヒドロフラン溶媒、ポリスチレン換算)による分子量測定において、数平均分子量(Mn)が、通常1000~50万、好ましくは2000~30万、さらに好ましくは5000~30万であり、重量平均分子量(Mw)が、通常5000~200万、好ましくは1万~100万、さらに好ましくは1万~50万である。固有粘度 $[\eta]$ が0.2未満、数平均分子量(Mn)が1000未満、あるいは重量平均分子量(Mw)が5000未満であると、ノルボルネン系開環(共)重合体から得られる成形物の強度が著しく低下する場合があるため好ましくない。一方、固有粘度 $[\eta]$ が5.0以上、数平均分子量(Mn)が50万以上あるいは重量平均分子量(Mw)が200万以上であると、ノルボルネン系開環(共)重合体またはその水素添加物の熔融粘度あるいは溶液粘度が高くなりすぎて、所望の性状のフィルムを得ることが困難になる場合があるため好ましくない。

[0168] 上記式(I)で表される構造単位(I)を有するノルボルネン系樹脂は、優れた透明性、耐熱性および低吸水性を有し、かつ、位相差フィルムを製造した時に逆波長分散性を有するため、本発明において特に好ましく用いることができる。

上記式(I)で表される構造単位(I)を有するノルボルネン系樹脂は、構造単位(I)を2重量%以上含むことが好ましい。全構造単位中の構造単位(I)の割合が2/98よりも小さい場合、複屈折の特異な波長依存性(長波長になるに従い複屈折が大きくなる)や低複屈折性が得られない場合がある。

#### 開環(共)重合触媒

単量体の開環(共)重合反応は、メタセシス触媒の存在下に行うことができる。

[0169] 本発明に用いられる開環重合用の触媒としては、Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization(K.J.IVIN,J.C.MOL, Academic Press 1997)に記載されている触媒が好ましく用いられる。

[0170] このような触媒としては、たとえば、(a)W、Mo、ReおよびV、Tiの化合物から選ばれた少なくとも1種と、(b)Li、Na、K、Mg、Ca、Zn、Cd、Hg、B、Al、Si、Sn、Pbなどの化合物であって、少なくとも1つの当該元素-炭素結合あるいは当該元素-水

素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組合せからなるメタセシス重合触媒が挙げられる。この触媒は、触媒の活性を高めるために、後述の添加剤(c)が添加されたものであってもよい。また、その他の触媒として(d)助触媒を用いない周期表第4族～8族遷移金属-カルベン錯体やメタラシクロブタン錯体などからなるメタセシス触媒が挙げられる。

- [0171] 上記(a)成分として適当なW、Mo、ReおよびV、Tiの化合物の代表例としては、 $WCl_6$ 、 $MoCl_5$ 、 $ReOCl_3$ 、 $VOCl_3$ 、 $TiCl_4$  など特開平1-240517号公報に記載の化合物を挙げるができる。
- [0172] 上記(b)成分としては、 $n-C_4H_9Li$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、メチルアルモキサン、LiHなど特開平1-240517号公報に記載の化合物を挙げるができる。
- [0173] 添加剤である(c)成分の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などが好適に用いることができるが、さらに特開平1-240517号公報に示される化合物を使用することができる。
- [0174] 上記触媒(d)の代表例としては、 $W(=N-2,6-C_6H_3iPr_2)(=CHtBu)(OtBu)_2$ 、 $Mo(=N-2,6-C_6H_3iPr_2)(=CHtBu)(OtBu)_2$ 、 $Ru(=CHCH=CPh)_2(PPh_3)_2Cl_2$ 、 $Ru(=CHPh)(PC_6H_{11})_2Cl$ などが挙げられる。
- [0175] メタセシス触媒の使用量としては、上記(a)成分と、全単量体(ノルボルネン系単量体(Im)、(IIm)および他の共重合可能な単量体。以下、同じ)とのモル比で「(a)成分:全単量体」が、通常1:500～1:500000となる範囲、好ましくは1:1000～1:100000となる範囲であるのが望ましい。(a)成分と(b)成分との割合は、金属原子比で「(a):(b)」が1:1～1:50、好ましくは1:2～1:30の範囲であるのが望ましい。また、このメタセシス触媒に上記(c)添加剤を添加する場合、(a)成分と(c)成分との割合は、モル比で「(c):(a)」が0.005:1～15:1、好ましくは0.05:1～7:1の範囲であるのが望ましい。また、触媒(d)の使用量は、(d)成分と全単量体とのモル比で「(d)成分:全単量体」が、通常1:50～1:50000となる範囲、好ましくは1:100～1:10000となる範囲であるのが望ましい。

#### 分子量調節剤

開環(共)重合体の分子量の調節は重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても行うことができるが、本発明においては、分子量調節剤を反応系に共存させることにより調節することが好ましい。ここに、好適な分子量調節剤としては、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノンエン、1-デセンなどの $\alpha$ -オレフィン類およびスチレンを挙げることができ、これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセンが特に好ましい。これらの分子量調節剤は、単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。分子量調節剤の使用量としては、開環(共)重合反応に供される全単量体1モルに対して0.001~0.6モル、好ましくは0.02~0.5モルであるのが望ましい。

#### 開環(共)重合反应用溶媒

開環(共)重合反応において用いられる溶媒、すなわち、ノルボルネン系単量体、メタセシス触媒および分子量調節剤を溶解する溶媒としては、たとえば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素；クロロブタン、ブロムヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロエチレンなどのハロゲン化アルカン；アリアルなどの化合物；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸iso-ブチル、プロピオン酸メチル、ジメトキシエタンなどの飽和カルボン酸エステル類；ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類を挙げることができ、これらは単独であるいは混合して用いることができる。本発明では、これらのうち、芳香族炭化水素が好ましい。

[0176] 溶媒の使用量としては、「溶媒：全単量体(重量比)」が、通常1:1~10:1となる量とされ、好ましくは1:1~5:1となる量であるのが望ましい。

#### 水素添加

本発明では、上記の開環(共)重合のみにより、ノルボルネン系開環(共)重合体であるノルボルネン系樹脂を製造してもよいが、開環(共)重合で得た開環(共)重合体をさらに水素添加することが好ましい。開環(共)重合のみでは、得られる本発明のノルボルネン系開環(共)重合体は、上述の式(1)、(2)または(I)で表される構造単位



中のXが、いずれも、式： $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表されるオレフィン性不飽和基の状態である。係る本発明の開環(共)重合体は、そのまま使用することもできるが、耐熱安定性の観点から、上記のオレフィン性不飽和基が水素添加されて前記Xが $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基に転換された水素添加物であることが好ましい。ただし、本発明でいう水素添加物とは、上記のオレフィン性不飽和基が水素添加されたものであり、ノルボルネン系単量体に基づく側鎖の芳香環は実質的に水素添加されていないものである。

[0177] なお、水素添加する割合としては、上記式(1)、(2)または(I)で表される構造単位におけるXの合計の90モル%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは97%以上であるのが望ましい。水素添加する割合が高いほど、安定な(共)重合体となり、熱による着色や劣化が抑制されるため好ましい。

[0178] 本発明の製造方法では、水素添加反応は、単量体であるノルボルネン系化合物に基づく側鎖の芳香環がある場合、これが実質的に水素添加されない条件で行われるのが望ましい。このため通常は、開環(共)重合体の溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧～30MPa、好ましくは2～20MPa、更に好ましくは3～18MPaで水素を作用させることによって行うのが望ましい。

[0179] 水素添加触媒としては、通常のアレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、公知の不均一系触媒および均一系触媒をいずれも用いることができる。不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒物質を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒を挙げることができる。また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ビス(アセチルアセトナト)ニッケル(II)/トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/n-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムなどを挙げることができる。触媒の形態は粉末でも粒状でもよい。また、この水素添加反応触媒は、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

[0180] これらの水素添加触媒は、単量体に基づく側鎖の芳香環が実質的に水素添加されないようにするために、その添加量を調整する必要があるが、通常は、「開環(共)重合体:水素添加触媒(重量比)」が、 $1:1 \times 10^{-6} \sim 1:2$ となる割合で使用するのが望ましい。

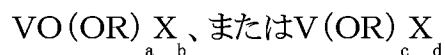
#### 付加(共)重合体

本発明に係るノルボルネン系樹脂は、上述したノルボルネン系化合物を含有する単量体の付加(共)重合体であってもよい。付加(共)重合体を得るための方法としては、公知の方法をいずれも採用することができ、付加重合触媒を用いて単量体を付加(共)重合することにより得ることができる。

[0181] 付加(共)重合体を得るための付加重合触媒としては、通常、チタン化合物、ジルコニウム化合物およびバナジウム化合物から選ばれた少なくとも一種と、助触媒としての有機アルミニウム化合物とが用いられる。

[0182] ここで、チタン化合物としては、四塩化チタン、三塩化チタンなどを、またジルコニウム化合物としてはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなどを挙げるができる。

[0183] さらに、バナジウム化合物としては、一般式



(ただし、Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子であって、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq (a + b) \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq (c + d) \leq 4$ である。)

で表されるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与付加物が用いられる。

[0184] 上記電子供与体としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アルコキシシランなどの含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアナートなどの含窒素電子供与体などが挙げられる。

[0185] さらに、助触媒としての有機アルミニウム化合物としては、少なくとも1つのアルミニウム-炭素結合あるいはアルミニウム-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも一種が用いられる。

[0186] 上記において、例えばバナジウム化合物を用いる場合におけるバナジウム化合物

と有機アルミニウム化合物の比率は、バナジウム原子に対するアルミニウム原子の比(AI/V)が2以上であり、好ましくは2~50、特に好ましくは3~20の範囲である。

[0187] 付加重合に使用される重合反应用溶媒は、開環重合反応に用いられる溶媒と同じものを使用することができる。また、得られる飽和重合体の分子量の調節は、通常、水素を用いて行われる。

#### ノルボルネン系樹脂

本発明においては、ノルボルネン系樹脂のクロロホルム溶液をウッペローデ型粘度計で測定して得られる固有粘度 $[\eta]$ を、通常0.2~5.0、好ましくは0.3~4.0、さらに好ましくは0.35~3.0とするのが望ましい。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC、テトラヒドロフラン溶媒、ポリスチレン換算)による分子量の測定による、数平均分子量(Mn)を、通常1000~50万、好ましくは2000~30万、さらに好ましくは5000~30万とし、重量平均分子量(Mw)を、通常5000~200万、好ましくは1万~100万、さらに好ましくは1万~50万とするのが望ましい。ここで、固有粘度 $[\eta]$ が0.2未満、Mnが1000未満あるいはMwが5000未満であると、得られた開環(共)重合体を用いた成形物の強度が著しく低下する場合がある。一方、固有粘度 $[\eta]$ が5.0以上、Mnが50万以上あるいはMwが200万以上であると、ノルボルネン系樹脂の熔融粘度あるいは溶液粘度が高くなりすぎて、フィルム成形が困難になる場合がある。

[0188] 本発明に係るノルボルネン系樹脂は、優れた透明性、耐熱性および低吸水性を有し、特に、上述した構造単位(I)を有するノルボルネン系樹脂は、特異な複屈折の波長依存性を有する。このようなノルボルネン系樹脂を用いると、可視光領域において、透過する波長が大きくなるほど位相差 $R_e$ が大きくなる、逆波長分散性を有する位相差フィルムを容易に製造することができる。

[0189] 本発明に係るノルボルネン系樹脂は、所望により、各種添加剤を添加して使用することができる。添加剤としては、たとえば、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,2-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドキシフェニル)プロピオレート、4,4-チオビス-(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)

ル)、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオレートなどのフェノール系、ヒドロキノン系酸化防止剤、または例えばトリス(4-メトキシ-3, 5-ジフェニル)フォスファイト、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイトなどのリン系酸化防止剤を挙げることができ、これらの酸化防止剤の1種または2種以上を添加することにより、ノルボルネン系樹脂の酸化安定性を向上することができる。また、たとえば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-[(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]]などの紫外線吸収剤を挙げることができ、これらを添加することによって、本発明のノルボルネン系樹脂の耐光性を向上することができる。また、加工性を向上させる目的で滑剤などの添加剤を添加することもできる。

#### <ノルボルネン系樹脂製フィルム>

本発明の位相差フィルムの製造方法では、上述したノルボルネン系樹脂からなるフィルムを用いる。ノルボルネン系樹脂からフィルムを製造する方法としては、ノルボルネン系樹脂を溶融押し出し法などの溶融成形法、あるいは溶液流延法(溶剤キャスト法)などにより成形する方法が挙げられる。

[0190] 溶剤キャスト法としては、たとえば、ノルボルネン系樹脂を溶媒に溶解または分散させて適度の濃度の液にし、適当なキャリアー上に注ぐかまたは塗布し、これを乾燥した後、キャリアーから剥離させる方法が挙げられる。

[0191] ノルボルネン系樹脂を溶媒に溶解または分散させる際には、該樹脂の濃度を、通常は0.1~90重量%、好ましくは1~50重量%、さらに好ましくは10~35重量%にする。該樹脂の濃度を上記未満にすると、フィルムの厚みを確保することが困難になる。また、溶媒蒸発に伴う発泡等によりフィルムの表面平滑性が得にくくなるなどの問題が生じる。一方、上記を超えた濃度にするると溶液粘度が高くなりすぎて得られる光学用フィルムの厚みや表面が均一になりにくくなるために好ましくない。

また、室温での上記溶液の粘度は、通常は1~1,000,000(mPa·s)、好ましくは10~100,000(mPa·s)、さらに好ましくは100~100,000(mPa·s)、特に好ましく

は1,000~10,000(mPa・s)である。

[0192] ここで使用する溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノールなどのセロソルブ系溶媒、ジアセトンアルコール、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、エチルシクロヘキサノン、1,2-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン系溶媒、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル系溶媒、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン含有溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサノンなどのエーテル系溶媒、1-ペンタノール、1-ブタノール等のアルコール系溶媒を挙げることができる。

[0193] また、上記以外でも、SP値(溶解度パラメーター)が通常10~30(MPa<sup>1/2</sup>)、好ましくは10~25(MPa<sup>1/2</sup>)、さらに好ましくは15~25(MPa<sup>1/2</sup>)、特に好ましくは15~20(MPa<sup>1/2</sup>)の範囲の溶媒を使用すれば、表面均一性と光学特性の良好なフィルムを得ることができる。

[0194] 上記溶媒は単独であるいは2種以上併用して使用することができる。溶媒を2種以上併用する場合には、混合物としてのSP値は、その重量比から求めることができ、例えば二種の混合物の場合は、各溶媒の重量分率をW1, W2、また、SP値をSP1, SP2とする混合溶媒のSP値は下記式：

$$\text{SP値} = W1 \cdot \text{SP1} + W2 \cdot \text{SP2}$$

により計算した値として求めることができる。

[0195] 樹脂溶液の調整において、ノルボルネン系樹脂を溶媒で溶解する場合の温度は、室温でも高温でもよい。十分に攪拌することにより均一な溶液が得られる。なお、必要に応じて着色する場合には、溶液に染料、顔料の着色剤を適宜添加することもできる。

[0196] また、フィルムの表面平滑性を向上させるためにレベリング剤を添加してもよい。一般的なレベリング剤であればいずれも使用できるが、たとえば、フッ素系ノニオン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリング剤、シリコーン系レベリング剤などが使用できる。

[0197] 本発明のフィルムを溶剤キャスト法により製造する方法としては、上記溶液をダイス

やコーターを使用して金属ドラム、スチールベルト、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステルフィルム、ポリテトラフルオロエチレン製ベルトなどの基材の上に塗布し、その後溶剤を乾燥・除去して基材よりフィルムを剥離する方法が一般に挙げられる。また、スプレー、ハケ、ロールスピンコート、ディッピングなどの手段を用いて、樹脂溶液を基材に塗布し、その後溶剤を乾燥・除去して基材よりフィルムを剥離することにより製造することもできる。なお、塗布の繰り返しにより厚みや表面平滑性等を制御してもよい。

- [0198] また、基材としてポリエステルフィルムを使用する場合には、表面処理されたフィルムを使用してもよい。表面処理の方法としては、一般的に行われている親水化処理方法、例えばアクリル系樹脂やスルホン酸塩基含有樹脂をコーティングやラミネートにより積層する方法、あるいは、コロナ放電処理等によりフィルム表面の親水性を向上させる方法等が挙げられる。
- [0199] 上記溶剤キャスト法の乾燥(溶剤除去)工程については、特に制限はなく一般的に用いられる方法、例えば多数のローラーを介して乾燥炉中を通過させる方法等で実施できるが、乾燥工程において溶媒の蒸発に伴い気泡が発生すると、フィルムの特性を著しく低下させるので、これを避けるために、乾燥工程を2段以上の複数工程とし、各工程での温度あるいは風量を制御することが好ましい。
- [0200] また、フィルム中の残留溶媒量は、通常は10重量%以下、好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下、特に好ましくは0.5重量%以下である。ここで、残留溶媒量が10重量%より多いと、実際に該フィルムを使用したときに経時による寸法変化が大きくなり好ましくない。また、残留溶媒によりT<sub>g</sub>が低くなり、耐熱性も低下することから好ましくない。
- [0201] なお、後述する延伸工程を好適に行うためには、上記残留溶媒量を上記範囲内で適宜調節する必要がある場合がある。具体的には、延伸配向時の位相差を安定して均一に発現させるために、残留溶媒量を通常は10~0.1重量%、好ましくは5~0.1重量%、さらに好ましくは1~0.1重量%にすることがある。溶媒を微量残留させることで、延伸加工が容易になる、あるいは位相差の制御が容易になる場合がある。
- [0202] 本発明で用いるノルボルネン系樹脂製フィルムの厚さは、通常は1~500 μm、好

ましくは1～300  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは1～200  $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは1～150  $\mu\text{m}$  (1000～150000nm)である。1  $\mu\text{m}$ 未満の厚みの場合には、実質的にハンドリングが困難となる。一方、500  $\mu\text{m}$ 以上の場合には、フィルムをロール状に巻き取った際にいわゆる「巻きぐせ」がついてしまい後加工等における取扱いが困難になる場合がある。

- [0203] 本発明のフィルムの厚み分布は、通常は平均値に対して $\pm 20\%$ 以内、好ましくは $\pm 10\%$ 以内、さらに好ましくは $\pm 5\%$ 以内、特に好ましくは $\pm 1\%$ 以内である。また、1cmあたりの厚みの変動は、通常は10%以下、好ましくは5%以下、さらに好ましくは1%以下、特に好ましくは0.5%以下であることが望ましい。このように厚み制御を実施することにより、延伸配向した際の位相差ムラを防ぐことができる。

#### <位相差フィルムの製造方法>

本発明では、上述したノルボルネン系樹脂製フィルムを、フィルムロールの幅方向に1.5～5倍、好ましくは1.5～3倍の範囲で延伸するとともに、フィルム長手方向に収縮させて、位相差フィルムを製造する。この位相差フィルムでは、フィルム材料のノルボルネン系樹脂の高分子鎖がフィルムロールの幅方向(横方向)に配向して、フィルムロールの幅方向に光軸を有し、透過光に位相差を与える。

- [0204] 本発明では、フィルムの延伸は、フィルムをフィルムロールの幅方向(横方向)に延伸し、フィルム長手方向(縦方向)に収縮させることのできる延伸法であれば、いずれも採用することができるが、同時二軸延伸機を用いて行うのが好ましい。同時二軸延伸機を用いての延伸は、フィルムを横方向にテンターで延伸しつつ、延伸後のフィルムのロール巻取り速度を、延伸前のロールからのフィルム排出速度よりも15%以上所望の収縮率にあわせて遅くすることにより行うことができる。好ましくは、延伸前のフィルムロール付近から、延伸後のフィルムを巻き取るロールにかけて、テンターの移動速度が徐々に遅くなり、最終的に所望の収縮率となる巻取り速度になるように制御しながら延伸を行うことにより、横方向への延伸を行いながら縦方向の収縮を達成することができる。ここで、延伸後のフィルムの巻取り速度は、縦方向の所望の収縮率により決定される。

- [0205] フィルムの横方向への延伸速度は、通常1～5,000%/分であり、好ましくは50～

1,000%/分であり、さらに好ましくは100~1,000%/分であり、特に好ましくは100~500%/分である。

[0206] 延伸加工温度は、特に限定されるものではないが、本発明に使用されるノルボルネン系樹脂のガラス転移温度 $T_g$ を基準として、通常 $T_g \pm 30^\circ\text{C}$ 、好ましくは $T_g \pm 15^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $T_g - 5^\circ\text{C} \sim T_g + 15^\circ\text{C}$ の範囲である。前記範囲内とすると、位相差ムラの発生を抑えることが可能となり、また、屈折率楕円体の制御が容易になるため好ましい。

[0207] 延伸倍率は、横方向への延伸倍率が1.5~5倍、好ましくは1.5~3倍程度であるのが望ましい。ノルボルネン系樹脂は、位相差の発現に比較的高度の延伸を必要とするため、延伸倍率が1.5倍以下では所望の位相差が得られない場合がある。

[0208] 延伸したフィルムは、そのまま冷却してもよいが、 $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g$ の温度雰囲気下に少なくとも10秒以上、好ましくは30秒~60分間、さらに好ましくは1分~60分間保持してヒートセットすることが好ましい。これにより、透過光の位相差の経時変化が少なく安定した位相差フィルムが得られる。

[0209] 本発明においては、横方向への延伸倍率および縦方向の収縮率を制御することにより、位相差フィルムの視野角特性を制御することができる。

[0210] フィルムの、横方向への延伸倍率は、フィルムを構成する樹脂の種類、厚さ、温度条件および延伸速度にもよるが、通常1.5~5倍、好ましくは1.7~3倍程度であるのが望ましい。

[0211] フィルムの縦方向の収縮率は、横方向の延伸倍率にもよるが、15%以上、好ましくは15~70%、更に好ましくは20~50%、特に好ましくは25~40%である。この収縮率を満たせば、従来の横一軸延伸で得られた位相差フィルムと比較して視野角特性に優れたものとなる。

[0212] 横方向の延伸倍率が(STD)であるとき、縦方向の倍率が $(1/\text{STD})^{1/2}$ である場合、すなわち収縮率が $(100 - 100 \times (1/\text{STD})^{1/2})\%$ である場合には、延伸方向である横方向をX軸とした時のY軸方向(縦方向)の屈折率 $n_y$ とZ軸方向(厚さ方向)の屈折率 $n_z$ とが同一となり、NZ係数が1となって最も視野角特性に優れるためとくに好ましい。



[0213] ここで、NZ係数の定義は、下記式(1)で表される。

$$\text{式(1): NZ係数} = \{(N_x - N_z) / (N_x - N_y)\}$$

[ $N_x$ はフィルム面内での最大屈折率(光軸に該当)、 $N_y$ はフィルム面内で $N_x$ に垂直方向の屈折率、 $N_z$ はフィルム厚み方向の屈折率]

NZ係数の値は、0.90~1.20、好ましくは0.95~1.10、特に好ましくは1.00~1.05である。NZ係数を本範囲でコントロールすることで、液晶ディスプレイに使用したときの視野角特性を良好に得ることができる。

[0214] 本発明において、フィルムの縦方向の収縮率は、 $(100 - 100 \times (1 / \text{STD})^{1/2})\%$ の±30%以内、好ましくは±20%以内、より好ましくは±10%以内、さらに好ましくは±5%以内であるのが望ましい。

[0215] 本発明に係る位相差フィルムの加熱による寸法収縮率は、80℃における加熱を500時間行った場合に、通常10%以下、好ましくは5%以下、さらに好ましくは3%以下、特に好ましくは1%以下である。

[0216] 本発明では、使用されるノルボルネン系樹脂の原料である特定単量体やその他の共重合性単量体を適宜選択する、フィルム成形方法やその条件、延伸方法やその条件あるいは上記ヒートセットの条件を適宜選択することにより、寸法収縮率を上記範囲内にすることができる。

[0217] 上記のようにして延伸したフィルムは、延伸により分子が配向して透過光に位相差を与えるようになるが、このフィルムの位相差(レターデーション、Re)は、延伸倍率、延伸温度あるいはフィルムの厚さ等により制御することができる。例えば、延伸前のフィルムの厚さが同じである場合、延伸倍率が大きいフィルムほど透過光の位相差の絶対値が大きくなる傾向があるので、延伸倍率を変更することによって所望の位相差を透過光に与える位相差フィルムを得ることができる。一方、延伸倍率が同じである場合、延伸前のフィルムの厚さが厚いほど透過光の位相差の絶対値が大きくなる傾向があるので、延伸前のフィルムの厚さを変更することによって所望の位相差を透過光に与える位相差フィルムを得ることができる。また、上記延伸加工温度範囲においては、延伸温度が低いほど透過光の位相差の絶対値が大きくなる傾向があるので、延伸温度を変更することによって所望の位相差を透過光に与える位相差フィルムを得

ることができる。

[0218] なお、位相差(レターデーション:Retardation):Reは、次式

$$Re = (N_x - N_y) \times d$$

で定義される値である。ここで、dは光路長を示し、 $N_x$ はフィルム面内の最大屈折率方向(X軸)方向の屈折率、 $N_y$ はフィルム面内で $N_x$ と垂直方向(Y軸)の屈折率である。

[0219] 上記のように延伸して得た位相差フィルムの厚さは、好ましくは0.1~300 $\mu$ m、さらに好ましくは0.5~200 $\mu$ m、特に好ましくは1~150 $\mu$ m、最も好ましくは1~100 $\mu$ mである。厚みを薄くすることで位相差フィルムが使われる分野の製品に求める小型化、薄肉化に大きく応えることができる。位相差フィルムの厚みは、延伸前のフィルムの厚さを適宜選択したり、延伸倍率を適宜選択することによりコントロールできる。例えば、延伸前のフィルムを薄くしたり、延伸倍率を大きくしたりすることで、位相差フィルムの厚さを薄くすることができる。

[0220] 位相差フィルムの位相差値、すなわち、透過光に与える位相差の値は、位相差フィルムに求められる効果により決定されるものであり、透過光の波長によっても異なることがあり、一義的に決められるものではないが、透過光の波長が550nmでの値で、通常1~1000nm、好ましくは10~500nm、さらに好ましくは100~200nm、特に好ましくは120~150nm、最も好ましくは $1/4\lambda$ である。 $1/4\lambda$ とは透過光の波長550nmに対し、概ね $1/4$ の位相差を発現するものであり、すなわち $138 \pm 10$ nm、好ましくは $138 \pm 5$ nmの位相差を発現する位相差フィルムを意味する。位相差値を1nm未満でコントロールすることは実質的に困難であり、1000nmを超える位相差値を有する位相差フィルムは製造が困難であるばかりでなく、後述する位相差の均一性を確保することが困難な場合がある。

[0221] また、位相差フィルムを透過した光の位相差は、その面内での均一性が高いことが好ましく、波長550nmにおけるバラツキは通常は $\pm 20\%$ 以下であり、好ましくは $10\%$ 以下、さらに好ましくは $\pm 1\%$ 以下である。位相差のバラツキが $\pm 20\%$ の範囲を超えると、液晶表示素子等に用いた場合色にムラ等が発生してディスプレイとしての性能が悪化することがある。

[0222] さらに、本発明に係る位相差フィルムは、好ましくは可視光領域において逆波長分散性を有する。すなわち、波長400nmでの位相差 $Re(400)$ と、波長550nmでの位相差 $Re(550)$ と、波長700nmでの位相差 $Re(700)$ とが、 $Re(400) < Re(550) < Re(700)$ を示す。

[0223] より好ましくは、波長550nmでの位相差 $Re(550)$ と波長400nmでの位相差 $Re(400)$ との比： $Re(400)/Re(550)$ が1.0~0.5、好ましくは0.8~0.6、さらに好ましくは0.75~0.65の範囲にあり、かつ前記位相差 $Re(550)$ と波長700nmでの位相差 $Re(700)$ の比： $Re(700)/Re(550)$ が1.5~1.0、好ましくは1.4~1.1、さらに好ましくは1.3~1.1の範囲にあると、ある波長 $\lambda$ での位相差を $Re(\lambda)$ としたとき、400~700nmの全波長領域で、 $Re(\lambda)/\lambda$ の値をほぼ一定とすることが可能となる。この $Re(\lambda)/\lambda$ の値を、400~700nmの全波長領域で $\pm 20\%$ 以内、好ましくは $\pm 10\%$ 以内に制御すると、例えば、当該波長領域全てにおいて位相差が $1/4\lambda$ であるような広帯域の位相差フィルムを得ることができる。

[0224] 本発明においては、このような逆波長分散性を有する位相差フィルムを、原料であるノルボルネン系樹脂の選択により容易に得ることができる。逆波長分散性を有する位相差フィルムを製造するのに好適なノルボルネン系樹脂としては、上述した式(I)で表される構造単位(I)を有するノルボルネン系樹脂が特に好適であるが、本発明ではこれに限定されることなく、位相差フィルムに逆波長分散性を与えるこれ以外のノルボルネン系重合体、2種以上のノルボルネン系重合体からなる樹脂組成物、ノルボルネン系重合体とその他の重合体からなる樹脂組成物を用いてもよい。

#### <偏光板の製造方法>

##### ・偏光子

本発明の偏光板の製造方法で用い、本発明に係る偏光板を構成する偏光子は、高分子フィルムに、ヨウ素または二色性染料を吸着・配向させることにより形成することができる。本発明の偏光板を構成する偏光子は、ポリビニルアルコール(PVA)系フィルムからなることが好ましい。

[0225] PVA系フィルムからなる偏光子としては、偏光子としての機能を有するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、PVAフィルムにヨウ素を吸着させた後、ホウ

酸浴中で一軸延伸して得られるPVA・ヨウ素系偏光膜;PVAフィルムに二色性の高い直接染料を拡散吸着させた後、一軸延伸して得られるPVA・染料系偏光膜;PVAフィルムにヨウ素を吸着させ延伸してポリビニレン構造としたPVA・ポリビニレン系偏光膜;PVAフィルムに金、銀、水銀、鉄などの金属を吸着させたPVA・金属系偏光膜;ヨウ化カリウムとチオ硫酸ナトリウムとを含むホウ酸溶液でPVAフィルムを処理した近紫外偏光膜;分子内にカチオン基を含有する変成PVAからなるPVA系フィルムの表面および/または内部に二色性染料を有する偏光膜などを挙げることができる。

[0226] PVA系フィルムからなる偏光子の製造方法についても特に限定されるものではなく、例えば、PVA系フィルムを延伸後にヨウ素イオンを吸着させる方法;PVA系フィルムを二色性染料により染色後、延伸する方法;PVA系フィルムを延伸後、二色性染料で染色する方法;二色性染料をPVA系フィルムに印刷後、延伸する方法;PVA系フィルムを延伸後、二色性染料を印刷する方法などが挙げられる。より具体的には、ヨウ素をヨウ素カリウム溶液に溶解して、高次のヨウ素イオンを調製し、このヨウ素イオンをPVAフィルムに吸着させて延伸し、次いで1~4%ホウ酸水溶液に浴温度30~40°Cで浸漬して偏光膜を製造する方法、あるいはPVAフィルムを同様にホウ酸処理して一軸方向に3~7倍程度延伸し、0.05~5%の二色性染料水溶液に浴温度30~40°Cで浸漬して染料を吸着し、80~100°Cで乾燥して熱固定して偏光膜を製造する方法などを挙げることができる。

[0227] 本発明で用いる偏光子は、縦方向に吸収軸を有することが好ましい。縦方向に吸収軸を有する偏光子は、高分子フィルムの延伸を、縦一軸延伸により行うことにより製造することができる。

#### ・接着剤

本発明の偏光板の製造方法においては、上述した方法で得られる位相差フィルムと、偏光子との接着を、粘着剤もしくは接着剤を用いて行うのが好ましい。粘着剤もしくは接着剤としては、PVAを水に溶解させた水系接着剤や、極性基を有する粘着剤もしくは極性基を有する接着剤(以下、これらをまとめて「極性基含有粘接着剤」ともいう。)が好ましく用いられる。

[0228] 極性基含有粘接着剤の有する極性基としては、ハロゲン原子およびハロゲン原子

含有基、カルボキシ基、カルボニル基、水酸基、アルキルエステル基や芳香族エステル基などのエステル基、アミノ基、アミド基、シアノ基、エーテル基、アシル基、シリルエーテル基、チオエーテル基などが挙げられる。これらの中では、カルボキシ基、カルボニル基、水酸基、エステル基が好ましい。また、極性基含有粘接着剤は、水系粘着剤もしくは水系接着剤であることが好ましい。特定の樹脂フィルムを貼り付けるために使用する好適な極性基含有粘接着剤としては、アクリル酸エステル系重合体の水系分散体を挙げるができる。

[0229] 極性基含有粘接着剤を構成するアクリル酸エステル系重合体は、アクリル酸エステルと、極性基含有単量体とを含む単量体組成物を重合処理することにより得ることができる。ここに、アクリル酸エステルとしては、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどを挙げるができる。また、極性基含有単量体の有する極性基としては、ハロゲン原子およびハロゲン原子含有基、カルボキシ基、カルボニル基、水酸基、アルキルエステル基や芳香族エステル基などのエステル基、アミノ基、アミド基、シアノ基、エーテル基、アシル基、シリルエーテル基、チオエーテル基などを挙げることができ、これらのうち、カルボキシ基、カルボニル基、水酸基、エステル基が好ましく、水酸基およびカルボキシ基が特に好ましい。好ましい極性基含有単量体の具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸などを挙げるができる。アクリル酸エステル系重合体の合成に供されるアクリル酸エステルと、極性基含有単量体との比率は、アクリル酸エステル系重合体100重量部に対して、極性基含有単量体が0.5~15重量部程度であるのが好ましい。

[0230] さらに、アクリル酸エステル系重合体の合成に供される単量体として、ジビニルベンゼンなどのジエン系単量体を使用することが好ましい。アクリル酸エステルと、極性基含有単量体と、ジエン系単量体とを含む組成物を重合処理して得られるアクリル酸エステル系重合体は、高い強度の接着層を形成することができる。ここで、ジエン系単量体の使用量は、アクリル酸エステル系重合体100重量部に対して0~10重量部であるのが望ましい。ジエン系単量体の使用量が10重量部を超えると、粘着剤層もしくは

は接着剤層が硬くなる。

[0231] アクリル酸エステル系重合体を得るための重合法としては、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法などを挙げることができる。なお、重合溶媒に、トルエン、キシレンなどの非極性溶媒を用いると、得られる粘着剤を使用する際に、被粘着体である偏光子と位相差フィルムとの間にずれ等を生じやすく、好ましくない。

[0232] 極性基含有粘接着剤を構成するアクリル酸エステル系重合体の分子量としては、GPC分析により測定したポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)が5,000~500,000であることが好ましく、更に好ましくは10,000~200,000であり、重量平均分子量(Mw)が15,000~1,000,000であることが好ましく、更に好ましくは20,000~500,000であり、その分子量分布(Mw/Mn)は1.2~5であることが好ましく、更に好ましくは1.4~3.6である。

[0233] 本発明で使用できる極性基含有粘接着剤には、イソシアネートやブチル化メラミンなどの架橋剤、紫外線吸収剤などを添加することができる。ここに、極性基含有粘接着剤への架橋剤の添加は、通常、当該極性基含有粘接着剤を塗布する直前に行われる。

#### ・偏光板の製造方法

本発明においては、偏光板は、PVA系フィルムなどからなる偏光子の一面および/または他面に、ノルボルネン系樹脂製フィルムから得た位相差フィルムを、極性基含有粘接着剤を使用して貼り合わせ、これを加熱し圧着して、偏光子と位相差フィルムとを接着(複合化)させることにより製造することができる。

[0234] 偏光板の製造においては、偏光子の吸収軸と位相差フィルムの光軸とが直行するように、位相差フィルムを偏光子の少なくとも片面に貼付する。

[0235] 本発明の製造方法で得た位相差フィルムは、横方向に光軸を有しており、通常フィルムロールとして得られるため、縦方向に吸収軸を有する偏光子のフィルムロールと、いわゆるroll to rollで連続的に接着することができる。すなわち、位相差フィルムの長手方向と、縦方向に吸収軸を有する偏光子の長手方向とを揃え、両者を連続的に貼付して、偏光板を製造することができる。このため、本発明の偏光板の製造方法によれば、長手方向に光軸を有する位相差フィルムを偏光子の幅に合わせて切断した

後、位相差フィルムの向きを偏光子の吸収軸と直行する方向として、個々に接着していた偏光板の製造を、連続的に行うことができ、製造効率を格段に向上させることができる。

[0236] 本発明の偏光板の製造方法では、本発明の製造方法で得たノルボルネン系樹脂製の位相差フィルムを用いるが、この位相差フィルムはガス透過性が低く、耐湿性に優れたものであって、保護フィルムの役割を兼ねることができるため、従来公知の偏光板が位相差フィルムの他に通常有する保護フィルムを用いる必要がない。このため、本発明の偏光板の製造方法では、偏光子を保護する保護フィルムを位相差フィルムの他に別途貼付する必要がなく、積層するフィルムの数や用いる接着剤の量が多いことによる透過度の低下、多数のフィルムを接着することによる精度の低下などの問題を大幅に軽減することができるうえ、製造工程を簡素化することができ、偏光板を薄型化および軽量化することができる。

[0237] 特に、本発明の偏光板の製造方法において、用いる位相差フィルムの好ましいNZ係数の値は、上述したように、通常0.90～1.20、好ましくは0.95～1.10、特に好ましくは1.00～1.05である。NZ係数を本範囲でコントロールすることで、液晶ディスプレイに使用したときの視野角特性を良好に得ることができる。

[0238] また特に、本発明の偏光板の製造方法において、位相差フィルムが逆波長分散性を有し、可視光領域において長波長ほど大きな位相差を示す場合には、広範な波長領域において好適な位相差を透過光に与える偏光板が得られる。

[0239] 本発明で得られる偏光板は、透明性に優れ、高温高湿環境下においても寸法安定性に優れ、しかも薄型化、軽量化され高性能である。

## 実施例

[0240] 以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下において、「部」及び「%」は、特に断りのない限り「重量部」および「重量%」を意味する。

[0241] 本発明における各種物性値の測定方法を以下に示す。

### ガラス転移温度(Tg)

セイコーインスツルメンツ社製、示差走査熱量計(DSC)を用いて、窒素雰囲気、昇

温速度:20°C/分の条件で測定した。

#### 飽和吸水率

ASTM D570に準拠し、23°Cの水中に1週間サンプルを浸漬し、浸漬前後の重量変化を測定して求めた。

#### 全光線透過率、ヘイズ

スガ試験機社製ヘイズメーター (HGM-2DP型) を使用して測定した。

#### 透過光の位相差

王子計測機器(株)製KOBRA-21ADHを用い、波長480、550、590、630、750nmで測定し、当該波長以外の部分については前記波長での位相差値を用いてコーシー(Cauchy)の分散式を用いて算出した。

#### 輝点測定

サンプルをクロスニコル状態の偏光板の間に挟んで観察したときに肉眼で認められる部分的な光りの漏れを、1000cd/m<sup>2</sup>の光源上にサンプルを置いて、10 μm以上の大きさのものを計測した。

#### 輝度、視野角およびコントラスト比測定

ミノルタ株式会社製の輝度計LS-110を用い、液晶パネルの輝度、視野角およびコントラスト比を暗室にて測定した。

#### 残留溶媒量

サンプルを塩化メチレンに溶解し、得られた溶液をガスクロマトグラフィー(島津製作所製GC-7A)を用いて分析した。

#### 対数粘度

ウベローデ型粘度計を用いて、クロロホルムまたはN-メチル-2-ピロリドン中(試料濃度:0.5g/dL)、30°Cで測定した。

#### [0242] <合成例1>

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン(特定単量体)250部と、1-ヘキセン(分子量調節剤)18部と、トルエン(開環重合反应用溶媒)750部とを窒素置換した反応容器に仕込み、この溶液を60°Cに加熱し



た。次いで、反応容器内の溶液に、重合触媒としてトリエチルアルミニウム(1.5モル/l)のトルエン溶液0.62部と、*t*-ブタノールおよびメタノールで変性した六塩化タングステン(*t*-ブタノール:メタノール:タングステン=0.35モル:0.3モル:1モル)のトルエン溶液(濃度0.05モル/l)3.7部とを添加し、この系を80°Cで3時間加熱攪拌することにより開環重合反応させて開環重合体溶液を得た。この重合反応における重合転化率は97%であり、得られた開環重合体について、30°Cのクロロホルム中で測定した対数粘度は0.75dl/gであった。

[0243] このようにして得られた開環重合体溶液1,000部をオートクレーブに仕込み、この開環重合体溶液に、 $\text{RuHCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$  0.12部を添加し、水素ガス圧100kg/cm<sup>2</sup>、反応温度165°Cの条件下で、3時間加熱攪拌して水素添加反応を行った。

[0244] 得られた反応溶液(水素添加重合体溶液)を冷却した後、水素ガスを放圧した。この反応溶液を大量のメタノール中に注いで凝固物を分離回収し、これを乾燥して、水素添加重合体(以下、「樹脂A1」という。)を得た。

[0245] このようにして得られた樹脂A1について各種物性を測定したところ、<sup>1</sup>H-NMRを用いて測定した水素添加率は99.9%、DSC法により測定したガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は165°C、GPC法(溶媒:テトラヒドロフラン)により測定した、ポリスチレン換算の数平均分子量(M<sub>n</sub>)は32,000、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は137,000、分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)は4.29、23°Cにおける飽和吸水率は0.3%、SP値は19(MPa<sup>1/2</sup>)、30°Cのクロロホルム中における対数粘度は0.78dl/gであった。

[0246] <合成例2>

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン215部と、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン35部とを使用し、1-ヘキセン(分子量調節剤)の添加量を18部としたこと以外は、合成例1と同様にして水素添加重合体(以下、「樹脂B」という。)を得た。

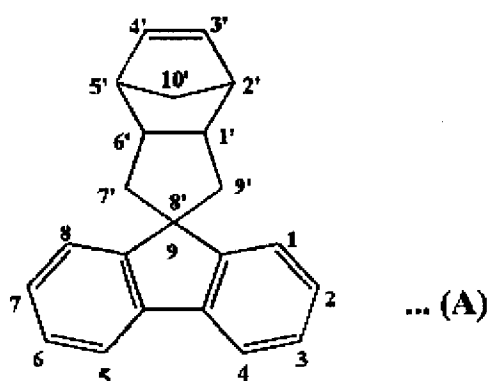
[0247] 得られた樹脂Bについて、各種物性を測定したところ、水素添加率は99.9%、DSC法により測定したガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は125°C、GPC法(溶媒:テトラヒドロフラン)により測定した、ポリスチレン換算のM<sub>n</sub>は46,000、M<sub>w</sub>は190,000、分子量分布

(Mw/Mn)は4.15、23°Cにおける飽和吸水率は0.18%、SP値は19(MPa<sup>1/2</sup>)、30°Cのクロロホルム中における対数粘度は0.69dl/g、ゲル含有量は0.2%であった。

<合成例3>

<スピロ[フルオレン-9,8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン](endo体、下記式(A)参照)の合成>

[0248] [化51]



[0249] 滴下ロートを取り付けた1000mlフラスコに、5-ノルボルネン-2endo-3endo-ジメタノールを50.0g(0.3242mol)はかり取り、系内を窒素置換した。次いで、これにピリジン225ml(2.7876mol)を加え、スターラーにてよく攪拌して溶解させた。次に、予め脱水THF(テトラヒドロフラン)180mlに溶解させたp-トルエンスルホニルクロリド136.0g(0.7133mol)を、氷冷バスで反応系を0°C以下に保ち、十分に攪拌しながら徐々に滴下した。滴下終了後、氷冷バス中で8時間攪拌を継続して反応させた。反応終了後、反応混合物を0.12N塩酸水溶液で3回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で3回、蒸留水で3回洗浄を行い、硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、減圧、加熱して溶媒を除去し、得られた結晶をn-ヘキサン/酢酸エチル混合溶媒を用いて再結晶させて、白色結晶状の2endo, 3endo-ビス-(トルエン-4-スルホニルオキシ)-5-ノルボルネン21.60gを得た。

[0250] 一方、滴下ロートを取り付けた1000mlフラスコにフルオレン15.52g(0.0934mol)をはかり取り、系内を窒素置換した。これに脱水THF165mlを加え、スターラーにてよく攪拌して溶解させた。次にn-ブチルリチウムの1.6mol/lヘキサン溶液117mlを反

応系の温度をドライアイスバス中で $-78^{\circ}\text{C}$ に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、反応系を $-78^{\circ}\text{C}$ に保持しつつ、1時間攪拌を継続した。この反応液中に、上記で得た2endo, 3endo-ビス-(トルエン-4-スルホニルオキシ)-5-ノルボルネン21.60gを予め脱水THF 500mlに溶解させたものを、反応系の温度を $-78^{\circ}\text{C}$ に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、ドライアイスバス中で1時間攪拌を継続し、その後、冷却バスを取りのぞき、反応系が完全に室温に戻るまで攪拌を継続した(約3時間)。

[0251] これに、食塩水を添加してクエンチした後、反応液を蒸留水で3回洗浄を行い、硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。その後、減圧、加熱して溶媒を除去し、得られた結晶をメタノールを用いて再結晶させ、薄黄色の結晶として、上記式(A)で表されるスピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン](endo体)5.68gを得た。

[0252] このようにして得られたスピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン](endo体)73部と、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン177部とを使用し、1-ヘキセン(分子量調節剤)の添加量を9部としたこと以外は、合成例1と同様にして水素添加重合体(以下、「樹脂C」という。)を得た。

[0253] 得られた樹脂Cについて、各種物性を測定したところ、水素添加率は99.9%、DSC法により測定したガラス転移温度(Tg)は $184^{\circ}\text{C}$ 、GPC法(溶媒:テトラヒドロフラン)により測定した。ポリスチレン換算のMnは18,000、Mwは74,000、分子量分布(Mw/Mn)は4.06、 $30^{\circ}\text{C}$ のクロロホルム中における対数粘度は $0.54\text{dl/g}$ であった。

[0254] <製造例1> 樹脂フィルム(A-1)の製造

上記樹脂A1をトルエンに30%濃度(室温での溶液粘度は $30,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ )になるように溶解し、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を重合体100重量部に対して0.1重量部を添加し、日本ポール製の孔径 $5\mu\text{m}$ の金属繊維焼結フィルターを用い、差圧が $0.4\text{MPa}$ 以内に収まるように溶液の流速をコントロールしながら濾過した。得られ

たポリマー溶液を、クラス1000のクリーンルーム内に設置した井上金属工業製INV EXラボコーターを用い、アクリル酸系で親水化(易接着性化)表面処理した厚さ100  $\mu$  mの基材のPETフィルム(東レ(株)製、ルミラーU94)上に、乾燥後のフィルム厚みが100  $\mu$  mになるように塗布し、これを50°Cで一次乾燥の後、90°Cで二次乾燥を行った。PETフィルムより剥がした樹脂フィルムを(a1-1)とした。得られたフィルムの残留溶媒量は0.5%であり、全光線透過率は93%であった。

[0255] <製造例2> 樹脂フィルム(B-1)の製造

樹脂Aの代わりに樹脂Bを使用した以外は製造例1と同様の方法により、厚さ100  $\mu$  mの樹脂フィルム(B-1)を得た。得られたフィルムの残留溶媒量は0.5%であり、全光線透過率は93%であった。

[0256] <製造例3> 樹脂フィルム(C-1)の製造

樹脂Aの代わりに樹脂Cを使用し、乾燥後の厚みが130  $\mu$  mとなるように塗布した以外は製造例1と同様の方法により、厚さ130  $\mu$  mの樹脂フィルム(C-1)を得た。得られたフィルムの残留溶媒量は0.5%であり、全光線透過率は93%であった。

[0257] <実施例1>

同時二軸延伸機(FITS:市金工業社製)を用いて、製造例1で得た樹脂フィルムA-1(厚み100  $\mu$  m、幅方向350mm)を幅方向(TD)へ2.0倍に延伸しつつ、延伸後のフィルム巻取り速度を、延伸前のロールからのフィルム排出速度よりも30%遅くすることでフィルムを長手方向(MD)に収縮し、位相差フィルムを得た。なお、延伸時の加工温度は185°Cとした。この位相差フィルムについて、配向角(長手方向を基準0°とする)、厚みd、面内位相差R0( $R0 = (n_x - n_y) \times d$ )、厚み方向位相差Rth( $R_{th} = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$ )、NZ係数NZ =  $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 、外観を測定した結果を表1に示す。本位相差フィルムは光軸が幅方向の1/4 $\lambda$ 板であり、でNZ係数が1.05という光学特性を達成し、外観も良好であった。また位相差フィルムの、 $Re(\lambda) / \lambda$  (ここで、 $\lambda$ は当該フィルムの透過光の波長を表し、 $Re(\lambda)$ は波長 $\lambda$ における位相差を表す。)で表される値のバラツキが、波長400~700nmのすべての範囲において、その平均値に対して $\pm 4\%$ であった。

[0258] <実施例2>

使用するフィルムを製造例2で得た樹脂フィルムB-1に、延伸時の加工温度を150°Cとしたこと以外は実施例1と同様にして位相差フィルムを作成した。その結果を表1に示す。本位相差フィルムは光軸が幅方向の1/4λ板であり、でNZ係数が1.00という光学特性を達成し、外観も良好であった。また位相差フィルムの、 $Re(\lambda)/\lambda$ で表される値のバラツキが、波長400~700nmのすべての範囲において、その平均値に対して±5%であった。

[0259] <実施例3>

使用するフィルムを製造例3で得た樹脂フィルムC-1に、延伸時の加工温度を189°Cと変更したこと以外は実施例1と同様にして位相差フィルムを作成した。その結果を表1に示す。本位相差フィルムは光軸が幅方向の1/4λ板であり、でNZ係数が1.00という光学特性を達成し、外観も良好であった。また位相差フィルムの、 $Re(\lambda)/\lambda$ で表される値のバラツキが、波長400~700nmのすべての範囲において、その平均値に対して±10%以内であった。位相差フィルムが、波長550nmにおける位相差 $Re(550)$ と、波長400nmにおける位相差 $Re(400)$ との比 $Re(400)/Re(550)$ が0.66であり、波長550nmにおける位相差 $Re(550)$ と、波長700nmにおける位相差 $Re(700)$ との比 $Re(700)/Re(550)$ は1.15であり、可視光領域において逆波長分散性を有することが分かった。

[0260] <実施例4>

使用するフィルムを製造例3で得た樹脂フィルムC-1とし、幅方向(TD)へ3.0倍に延伸しつつ、延伸後のフィルム巻取り速度を、延伸前のロールからのフィルム排出速度よりも30%遅くすることでフィルムを長手方向(MD)に収縮させ、延伸時の加工温度を194°Cとしたこと以外は実施例1と同様にして位相差フィルムを作成した。その結果を表1に示す。本位相差フィルムは光軸が幅方向の1/4λ板であり、でNZ係数が1.04という光学特性を達成し、外観も良好であった。また位相差フィルムの、 $Re(\lambda)/\lambda$  (ここで、λは当該フィルムの透過光の波長を表し、 $Re(\lambda)$ は波長λにおける位相差を表す。)で表される値のバラツキが、波長400~700nmのすべての範囲において、その平均値に対して±15%以内であった。 $Re(400)/Re(550)$ が0.67であり、 $Re(700)/Re(550)$ は1.08であり、可視光領域において逆波長分散

性を有することが分かった。

[0261] <実施例5>

使用するフィルムを製造例3で得た樹脂フィルムC-1とし、幅方向(TD)へ2.0倍に延伸しつつ、延伸後のフィルム巻取り速度を、延伸前のロールからのフィルム排出速度よりも15%遅くすることでフィルムを長手方向(MD)に収縮させ、延伸時の加工温度を184°Cとしたこと以外は実施例1と同様にして位相差フィルムを作成した。その結果を表1に示す。本位相差フィルムは光軸が幅方向の1/4λ板であり、でNZ係数が1.20という光学特性を達成し、外観も良好であった。また位相差フィルムの、 $Re(\lambda)/\lambda$  (ここで、λは当該フィルムの透過光の波長を表し、 $Re(\lambda)$ は波長λにおける位相差を表す。)で表される値のバラツキが、波長400~700nmのすべての範囲において、その平均値に対して±10%以内であった。 $Re(400)/Re(550)$ が0.67であり、 $Re(700)/Re(550)$ は1.15であり、可視光領域において逆波長分散性を有することが分かった。

[0262] <実施例6>

使用するフィルムを製造例3で得た樹脂フィルムC-1とし、幅方向(TD)へ1.5倍に延伸しつつ、延伸後のフィルム巻取り速度を、延伸前のロールからのフィルム排出速度よりも15%遅くすることでフィルムを長手方向(MD)に収縮させ、延伸時の加工温度を181°Cとしたこと以外は実施例1と同様にして位相差フィルムを作成した。その結果を表1に示す。本位相差フィルムは光軸が幅方向の1/4λ板であり、でNZ係数が1.15という光学特性を達成し、外観も良好であった。また位相差フィルムの、 $Re(\lambda)/\lambda$  (ここで、λは当該フィルムの透過光の波長を表し、 $Re(\lambda)$ は波長λにおける位相差を表す。)で表される値のバラツキが、波長400~700nmのすべての範囲において、その平均値に対して±10%以内であった。 $Re(400)/Re(550)$ が0.66であり、 $Re(700)/Re(550)$ は1.15であり、可視光領域において逆波長分散性を有することが分かった。

[0263] ・水系粘着剤の調製例

反応容器に蒸留水250部を仕込み、当該反応容器にアクリル酸ブチル90部と、2-ヒドロキシエチルメタクリレート8部と、ジビニルベンゼン2部と、オレイン酸カリウム0

．1部とを添加し、これをテフロン(登録商標)製の攪拌羽根により攪拌して分散処理した。

[0264] 当該反応容器内を窒素置換した後、この系を50℃まで昇温し、過硫酸カリウム0.2部を添加して重合を開始した。2時間経過後、過硫酸カリウム0.1部をさらに添加し、この系を80℃まで昇温し、1時間にわたり重合反応を継続させて重合体分散液を得た。次いで、エバポレータを用いて、固形分濃度が70%になるまでこの重合体分散液を濃縮することにより、アクリル酸エステル系重合体の水系分散体からなる水系粘着剤(極性基を有する粘着剤)を得た。

[0265] このようにして得られた水系粘着剤を構成するアクリル酸エステル系重合体について、GPC法(溶媒:テトラヒドロフラン)によりポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)および重量平均分子量(Mw)を測定したところ、Mnは69,000、Mwは135,000であり、30℃のクロロホルム中で測定した対数粘度は1.2dl/gであった。

[0266] <実施例7>

ポリビニルアルコール(以下、「PVA」ともいう。)製フィルムを、ヨウ素濃度が0.03重量%であり、ヨウ化カリウム濃度が0.5重量%である30℃水溶液の染色浴にて、延伸倍率3倍で前延伸した後、ほう酸濃度が5重量%であり、ヨウ化カリウム濃度が8重量%である水溶液の55℃の架橋浴中で、さらに延伸倍率2倍で後延伸し、乾燥処理して偏光子を得た。

[0267] 次に、上記偏光子の片面に、実施例3で得られた上記位相差フィルムを、偏光板の吸収軸と位相差フィルムの幅方向に存在する光軸が直行になるようにロール状のフィルムを揃えて、上記水系接着剤を用いて両者を連続的に貼付し、もう一方の面に、トリアセチルセルロース(以下、「TAC」ともいう。)製フィルムをPVA系接着剤を用いて貼付して偏光板を得た。得られた偏光板の透過率および偏光度を調べたところ、それぞれ44.0%および99.9%であった。

[0268] <実施例8>

上記偏光板の特性を評価するため、ASV方式低反射ブラックTFT液晶を採用しているシャープ株式会社製液晶テレビ(LC-13B1-S)の液晶パネルの観察者側の前面に貼付している偏光板および位相差フィルムを剥離し、この剥離した箇所に、上

記偏光板を、元々貼付されていた偏光板の透過軸と同一にして、偏光板の位相差フィルムが液晶セル側になるように貼付した。

[0269] この偏光板を有する液晶テレビの、方位角45度で極角60度方向でのコントラスト比を確認したところ、70と高い数値であった。また、全方位で視野角(コントラスト比10以上の領域)を確認したところ、上下、左右、斜め方向の全てで175度以上であることを確認した。また黒表示状態で方位角45度において、極角0度から60度でのカラーシフト現象を目視で確認したところ、色抜けなく良好であった。

[0270] <比較例1>

長手方向に収縮させず、幅方向を2.0倍で一軸延伸を行い、位相差フィルムを得た以外は前記実施例3と同様にして各種特性の測定を行った。その結果を表1に示す。位相差フィルムは $1/4\lambda$ 板とはならず、 $NZ=1.47$ であった。

[0271] <比較例2>

幅方向へ1.3倍で延伸しつつ、延伸後のフィルム巻取り速度を、延伸前のロールからのフィルム排出速度よりも30%遅くすることでフィルムを長手方向(MD)に収縮させ、位相差フィルムを得た以外は前記実施例3と同様にして各種特性の測定を行った。その結果を表1に示す。位相差フィルムは $1/4\lambda$ 板とはならず、 $NZ=1.01$ であった。なお、フィルムの全面に幅方向に平行なシワが発生し、外観は不良であった。

[0272] [表1]



表 1

	延伸倍率		配向角 (°)	d ( $\mu\text{m}$ )	R0 (nm)	Rth (nm)	NZ 係数	外観
	TD (%)	MD (倍)						
実施例 1	-30%	2.0	90.7	71	142	78	1.05	異常無し
実施例 2	-30%	2.0	90.8	69	135	68	1.00	異常無し
実施例 3	-30%	2.0	90.2	94	138	69	1.00	異常無し
実施例 4	-30%	3.0	90.3	55	137	74	1.04	異常無し
実施例 5	-15%	2.0	89.7	78	134	94	1.22	異常無し
実施例 6	-15%	1.5	90.4	96	143	93	1.25	異常無し
比較例 1	0	2.0	91.7	62	87	84	1.47	異常無し
比較例 2	-30%	1.3	89.4	121	93	47	1.01	シワ発生

### 産業上の利用の可能性

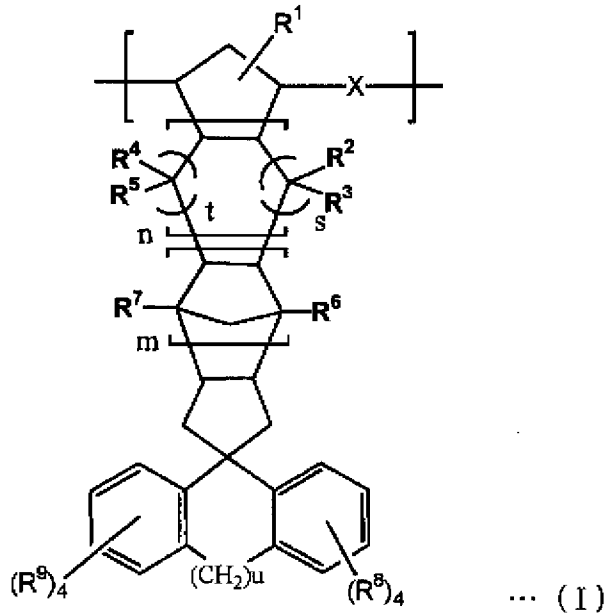
[0273] 本発明に係る位相差フィルムは、各種表示装置の偏光板、液晶ディスプレイの用途に好適に利用できる。

## 請求の範囲

- [1] ノルボルネン系樹脂製フィルムを、フィルムロールの幅方向に1.5～5倍の範囲で延伸するとともに、フィルム長手方向に収縮させ、光軸がフィルムロールの幅方向にある位相差フィルムを得ることを特徴とする位相差フィルムの製造方法。
- [2] ノルボルネン系樹脂製フィルムの延伸を、同時二軸延伸機を用いて行い、テンターを用いてフィルムをフィルムロールの幅方向に延伸しつつ、延伸後のフィルム巻取り速度を、延伸前のロールからのフィルム排出速度よりも15%以上遅くすることを特徴とする請求項1に記載の位相差フィルムの製造方法。
- [3] 位相差フィルムが $1/4\lambda$ 板であることを特徴とする請求項1または2に記載の位相差フィルムの製造方法。
- [4] 位相差フィルムの、 $Re(\lambda)/\lambda$  (ここで、 $\lambda$ は当該フィルムの透過光の波長を表し、 $Re(\lambda)$ は波長 $\lambda$ における位相差を表す。)で表される値のバラツキが、波長400～700nmのすべての範囲において、その平均値に対して $\pm 20\%$ の範囲内にあることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の位相差フィルムの製造方法。
- [5] 位相差フィルムの、下記式で表されるNZ係数が、0.90～1.20の範囲内にあることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の位相差フィルムの製造方法；
- $$NZ = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$$
- (式中、 $n_x$ は位相差板のX軸方向の屈折率、 $n_y$ は位相差板のY軸方向の屈折率、 $n_z$ は位相差板のZ軸方向の屈折率を示す。)
- [6] 位相差フィルムが可視光領域において逆波長分散性を有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の位相差フィルムの製造方法。
- [7] 位相差フィルムが、波長550nmにおける位相差 $Re(550)$ と、波長400nmにおける位相差 $Re(400)$ との比 $Re(400)/Re(550)$ が1.0～0.1の範囲にあり、波長550nmにおける位相差 $Re(550)$ と、波長700nmにおける位相差 $Re(700)$ との比 $Re(700)/Re(550)$ が1.5～1.0の範囲にあることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の位相差フィルムの製造方法。
- [8] ノルボルネン系樹脂製フィルムが、下記式(I)で表される構造単位(I)を有するノルボルネン系樹脂を製膜してなるフィルムであることを特徴とする請求項1～7のいずれ

かに記載の位相差フィルムの製造方法;

[化1]



(式(I)中、mおよびnは、それぞれ独立に0~2の整数であり、

Xは、式:  $-\text{CH}=\text{CH}-$  で表される基、または、式:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  で表される基であり、  
 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子;ハロゲン原子;酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1~30の炭化水素基;および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、  
 s、t、uは、それぞれ独立に0~3の整数である。)

- [9] 請求項1~8のいずれかに記載の製造方法により得られたことを特徴とする位相差フィルム。
- [10] 請求項1~8のいずれかに記載の製造方法で得た位相差フィルムを、偏光子の少なくとも片面に貼付してなることを特徴とする偏光板。
- [11] ノルボルネン系樹脂からなり、前記NZ係数が0.90~1.20である位相差フィルムのロールであって、フィルムロールの幅方向に光軸を有し、逆波長分散性を有することを特徴とするフィルムロール。
- [12] 請求項11に記載のフィルムロールの長手方向と、縦方向に吸収軸を有する偏光子の長手方向とを揃え、両者を連続的に貼付することを特徴とする偏光板の製造方法

。

- [13] 請求項12に記載の方法により得たことを特徴とする偏光板。
- [14] 請求項9に記載の位相差フィルムまたは請求項10または13に記載の偏光板を用いてなることを特徴とする液晶表示装置。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/320306

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

G02B5/30(2006.01)i, B29C55/08(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, B29K45/00(2006.01)n, B29L11/00(2006.01)n

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, B29C55/08, C08J5/18, B29K45/00, B29L11/00

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.
X	JP 2005-181450 A (Nitto Denko Corp.), 07 July, 2005 (07.07.05), Full text & WO 2005/059609 A1	1-14
E, X	JP 2006-133720 A (Nitto Denko Corp.), 25 May, 2006 (25.05.06), Full text; all drawings & US 2006/0078693 A1	1-14

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  
21 December, 2006 (21.12.06)

Date of mailing of the international search report  
09 January, 2007 (09.01.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/320306

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Matter common to the inventions of claims 1 to 10 and the inventions of claims 11 to 14 is "a phase difference film roll formed of a norbornene resin and having an optical axis in the widthwise direction of the film roll". The phase difference film roll is known from document 1 found in the international search. Thus, the inventions of claims 1 to 10 and the inventions of claims 11 to 14 do not satisfy the requirement of unity of invention.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**  
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, B29C55/08(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, B29K45/00(2006.01)n, B29L11/00(2006.01)n

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 (IPC))

Int.Cl. G02B5/30, B29C55/08, C08J5/18, B29K45/00, B29L11/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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
X	JP 2005-181450 A (日東電工株式会社) 2005.07.07, 全文 & W0 2005/059609 A1	1-14
E, X	JP 2006-133720 A (日東電工株式会社) 2006.05.25, 全文、全図 & US 2006/0078693 A1	1-14

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

21.12.2006

国際調査報告の発送日

09.01.2007

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 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)

川俣 洋史

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

20

9410

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-10に係る発明と請求の範囲11-14に係る発明に共通するのは「ノルボルネン系樹脂からなり、光軸がフィルムロールの幅方向にある位相差フィルムロール」であるが、そのような位相差フィルムロールは国際調査に発見された文献1により既知であるから、請求の範囲1-10に係る発明と請求の範囲11-14に係る発明とは単一性を満足しない。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。