

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4796781号
(P4796781)

(45) 発行日 平成23年10月19日(2011.10.19)

(24) 登録日 平成23年8月5日(2011.8.5)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 8 L	1/14	(2006.01)	C O 8 L 1/14
C O 8 L	1/28	(2006.01)	C O 8 L 1/28
B 2 9 C	41/24	(2006.01)	B 2 9 C 41/24
B 2 9 C	55/02	(2006.01)	B 2 9 C 55/02
C O 8 J	5/18	(2006.01)	C O 8 J 5/18
			C E P
			請求項の数 8 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-105537 (P2005-105537)	(73) 特許権者	000000941
(22) 出願日	平成17年3月31日(2005.3.31)		株式会社カネカ
(65) 公開番号	特開2006-282885 (P2006-282885A)		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(43) 公開日	平成18年10月19日(2006.10.19)	(74) 代理人	100080791
審査請求日	平成20年3月3日(2008.3.3)		弁理士 高島 一
		(74) 代理人	100125070
			弁理士 土井 京子
		(74) 代理人	100136629
			弁理士 鎌田 光宜
		(74) 代理人	100121212
			弁理士 田村 弥栄子
		(74) 代理人	100122688
			弁理士 山本 健二
		(74) 代理人	100117743
			弁理士 村田 美由紀
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーフィルムおよび光学補償フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セルロースの水酸基がアセチル基およびプロピオニル基によって置換されたセルロースアセテートプロピオネートと、セルロースの水酸基が炭素数4以下のアルコキシル基で置換されたセルロースエーテルとの混合物からなり、セルロースアセテートプロピオネート100重量部に対して、セルロースエーテルを1重量部以上、20重量部以下含有し、セルロースアセテートプロピオネートにおけるアセチル置換度(D S a c)およびプロピオニル置換度(D S p r)が、次の(I) $2.0 \leq D S a c + D S p r \leq 2.9$ および (II) $D S p r / D S a c \geq 2$ を満たすことを特徴とするポリマーフィルム。

【請求項2】

セルロースエーテルのアルコキシル基がエトキシル基であり、その置換度 D S e t が $2.0 \leq D S e t \leq 2.8$ であることを特徴とする請求項1に記載のポリマーフィルム。

【請求項3】

塩化メチレンを溶剤としてソルベントキャスト法によって製造された請求項1または2に記載のポリマーフィルム。

【請求項4】

光透過率が85%以上であり、かつヘイズが2%以下であることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載のポリマーフィルム。

【請求項5】

請求項1から4のいずれか1項に記載のフィルムを少なくとも一軸方向に延伸してなる

光学補償フィルム。

【請求項 6】

波長 λ nm における正面位相差 $Re(\lambda)$ が $Re(450) < Re(550) < Re(650)$ を満たし、かつ、波長 550 nm におけるフィルム面内の遅相軸方向の屈折率 n_x 、進相軸方向の屈折率 n_y が $(n_x - n_y) = 0.0012$ を満たすことを特徴とする請求項 5 記載の光学補償フィルム。

【請求項 7】

面内の遅相軸方向の屈折率 n_x 、進相軸方向の屈折率 n_y 、厚み方向の屈折率 n_z に対して、 $NZ = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ としたとき、 $1.00 < NZ < 1.20$ であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の光学補償フィルム。

10

【請求項 8】

フィルムのガラス転移温度 T_g に対して、 $(T_g + 5)$ 以上、 $(T_g + 30)$ 以下にて自由端一軸延伸したことを特徴とする請求項 5 から 7 のいずれか 1 項に記載の光学補償フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はセルロースエステルとセルロースエーテルとの混合物からなるポリマーフィルムに関する。さらに詳しくは、液晶表示用装置等に用いることができる、可視光領域において長波長ほど位相差が大きい光学補償フィルムに関する。

20

【背景技術】

【0002】

光学補償フィルムは液晶表示装置等の表示装置に広く使用されている。光学補償フィルムとしては一般に、ポリカーボネートや環状ポリオレフィンからなる透明フィルムが使用されている。

【0003】

光学補償フィルムの用途はさらに広がっており、それにつれてより高度な機能が要求されてきている。それら要求のうち特に重要なものとして、可視光領域において、長波長ほど高い位相差を有するものが要求されている。例えば、位相差が波長の $1/4$ である $1/4$ 波長板は直線偏光を円偏光に、円偏光を直線偏光に変換する作用を有し、偏光板と組み合わせて反射型液晶表示装置等に用いることができる。

30

【0004】

$1/4$ 波長板として使用される光学補償フィルムは、可視光の各波長に対してすべて $1/4$ 波長に相当する位相差を有することが望ましい。しかし、現在一般に広く用いられているポリカーボネート光学補償フィルムでは、長波長ほど位相差が小さく、このような波長依存を示す光学補償フィルムを使った反射型 TFT 液晶表示装置で黒表示をする場合、バックライトからの光を完全に遮光することができないため、コントラストや階調表示の低下を招いてしまう。

【0005】

これに対して、2枚の光学補償フィルムを所定の角度で貼合することにより、ポリカーボネートフィルムでも長波長ほど高い位相差を示す光学補償フィルムが開示されている（例えば、特許文献 1 参照。）。しかしながら、上述した方法においては2枚の位相差フィルムが必要となり、さらに2枚の位相差フィルムを所定の角度で貼合するため位相差フィルム2枚分のコストと貼合するための労力を必要とする。さらに、ポリカーボネートの位相差フィルムに適用した場合は、その光弾性係数が通常、 $70 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ と大きいため、光学補償フィルムを貼合する際の張力により所望する位相差がずれてしまうばかりでなく、貼合後の偏光板の収縮等により、位相差値が変化してしまうという問題がある。また、環状ポリオレフィン系高分子からなる位相差フィルムに適用した場合は、位相差発現性が小さいために、フィルムの膜厚が大きくなり、ハンドリング性に劣る等の問題がある。

40

50

【0006】

これらを解決するため、セルロースアセテートを用い、単一のフィルムによって長波長ほど高い位相差を有する光学補償フィルムが提案されている（例えば、特許文献2参照）。セルロースアセテートの単一フィルムは、比較的弾性係数が低く、長波長ほど大きな位相差を有するため、好ましい構成である。しかし、セルロースアセテート単体の位相差発現性も十分ではなく、さらに位相差発現性を上昇させることが要求されていた。また、セルロースアセテートの位相差発現性を上昇させるために、レターデーション上昇剤が提案されている（例えば、特許文献3参照）。しかしながら、これらレターデーション上昇剤を用いて十分な位相差発現性を得ようとした場合、フィルムの透明性を損ない、ヘイズが上昇するといった問題があった。

10

【特許文献1】特開平5-100114号公報、

【特許文献2】特開2000-137116号公報

【特許文献3】W000/65384号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は単一のフィルムによって、可視光領域において長波長ほど高い位相差を有し、かつ十分な位相差発現性を有する光学補償フィルムの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

20

上記課題を解決するため、本発明者等は、鋭意検討した結果、セルロースアシレートとセルロースエーテルを含有するフィルムが所期の目的を達成できることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明はセルロースの水酸基が炭素数4以下のアシル基によって置換されたセルロースアシレートと、セルロースの水酸基が炭素数4以下のアルコキシル基で置換されたセルロースエーテルの混合物からなり、セルロースアシレート100重量部に対して、セルロースエーテルを1重量部以上、20重量部以下含有することを特徴とするポリマーフィルムに関する。セルロースエーテルを添加することにより、十分な位相差発現性を有し、かつ添加量を前記範囲とすることで、長波長ほど高い位相差を有するという特徴を保つことができる。

【0009】

30

また、本発明は少なくとも一軸方向に延伸してなる光学補償フィルムに関する。

【0010】

波長 λ nmにおける正面位相差 $Re(\lambda)$ が $Re(450) < Re(550) < Re(650)$ を満たし、かつ、波長550nmにおけるフィルム面内の遅相軸方向の屈折率 n_x 、進相軸方向の屈折率 n_y が $(n_x - n_y) = 0.0012$ とすることで、可視光領域において、長波長ほど位相差が大きく、かつ十分な位相差発現性を有する光学補償フィルムが得られる。

【0011】

さらに本発明は別の観点ではフィルムのガラス転移温度 T_g に対して、 $(T_g + 5)$ 以上、 $(T_g + 30)$ 以下にて自由端一軸延伸したことを特徴とする。前記フィルム面内の遅相軸方向の屈折率 n_x 、進相軸方向の屈折率 n_y 、厚み方向の屈折率 n_z に対して、 $NZ = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ としたとき、 $1.00 < NZ < 1.20$ とすることができ、光学補償フィルムの一軸性を保つことができる。

40

【発明の効果】

【0012】

本発明により、単一のフィルムで長波長ほど位相差が大きく、かつ位相差発現性の大きい光学補償フィルムを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明ではセルロースの水酸基がアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基のいずれか

50

、または複数の低級脂肪酸によって置換されているセルロースアシレートと、セルロースの水酸基がメトキシル基、エトキシル基、プロポキシル基、ブトキシル基のいずれかまたは複数のアルコキシル基で置換されたセルロースエーテルの混合物を用いる。

【 0 0 1 4 】

液晶表示装置等の光学補償用フィルムではその透明性が重要となる。フィルムの光線透過率は85%以上が好ましく、より好ましくは、90%以上である。また、フィルムのヘーズは2%以下が好ましく、より好ましくは1%以下である。通常、種類の異なる複数の高分子化合物を混合した場合は、その相溶性の問題から透明性の高いフィルムを得ることができないという問題がある。それに対して本発明に用いるセルロースアシレートとセルロースエーテルは良好な相溶性を示し、光線透過率やヘーズを前記範囲内とすることができるため、光学補償フィルム材料として好ましい構成である。

10

【 0 0 1 5 】

セルロースアシレート100重量部に対する、セルロースエーテルの含有量の好ましい範囲は、1重量部以上、20重量部以下であり、さらに好ましくは2重量部以上、15重量部以下であり、さらに好ましくは、3重量部以上、10重量部以下である。セルロースエーテルの含有量が1重量部未満であると、延伸した際の位相差の発現性が十分でなくなる傾向にある。また、セルロースエーテルの含有量が20重量部より大きいと、波長による位相差が一定の値に近づく傾向にあり、長波長ほど高い位相差を有するという本発明の目的から外れる場合がある。

【 0 0 1 6 】

20

次に本発明で用いるセルロースアシレートについて以下に詳細を記す。本発明で用いるセルロースアシレートはセルロースの水酸基が炭素数4以下のアシル基によって置換されたものであり、詳細にはセルロースの水酸基がアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基のいずれかまたは複数の低級脂肪酸によって置換されたものである。具体的にはセルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート等の単一脂肪酸で置換されたセルロースアシレートや、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等の混合脂肪酸で置換されたセルロースアシレートを好適に用いることができる。特に、セルロースアセテートやセルロースアセテートプロピオネートは安価に製造できるため、好ましい構成である。その中でも、アセチル置換度(D S a c)、および、プロピオニル置換度(D S p r)が次の(I) $2.0 < D S a c + D S p r < 2.9$ 、及び(I I) $D S p r / D S a c > 2$ を満たすものを好適に用いることができる。

30

【 0 0 1 7 】

(I)式が意味するところは、次の通りである。D S a c + D S p rはセルロース分子中の2, 3, 6位に存在する3個の水酸基が平均してどれだけエステル化されているかを表し、それぞれの位置の置換度は均等でもよいし、いずれかの位置に偏っていてもよい。また、アシル基の置換度は、A S T M - D 8 1 7 - 9 6記載の方法にて定量することができる。

【 0 0 1 8 】

置換度が3の時は全ての水酸基がエステル化されていることを示す。全ての水酸基がアセチル基またはプロピオニル基のいずれかでエステル化された、D S a c + D S p rが3のセルロースアセテートプロピオネートからなるフィルムを一軸延伸すると、延伸方向と直交する方向が遅相軸となる負の光学異方性を有する光学補償フィルムとなる。このフィルムの位相差の波長依存性は、長波長ほど位相差(絶対値)が小さい傾向を示す。D S a c + D S p rを3より小さくしていくと、延伸による位相差の発現のしやすさは低下し、約2.8~2.9で延伸しても位相差が殆ど出ないフィルムとなり、さらにD S a c + D S p rを小さくすると、延伸方向が遅相軸となり、正の光学異方性の光学補償フィルムとなる。これに伴い、位相差の波長依存性は、長波長ほど位相差(絶対値)が大きい傾向を示し、D S a c + D S p rをさらに小さくすると、この傾向は失われていき、波長に依らずに一定の位相差を示すようになる。このような波長に依らずに一定の位相差を示すD S a c + D S p rは、D S a cとD S p rの比によって異なるが、概ね2.0~2.3の範

40

50

囲にある。

【0019】

以上の理由により、 $DS_{ac} + DS_{pr}$ は3を越えることはなく、また、位相差の波長依存性の観点から、2以上が適当である。 $DS_{ac} + DS_{pr}$ のより好ましい数値範囲は2.3以上、2.9以下であり、更に好ましくは2.5以上、2.8以下である。

【0020】

次に(II)式が意味するところを説明する。上述した、波長依存性の観点から言えば、特開2000-137116号公報に開示されているように、セルロースの水酸基は、アセチル基で置換してもプロピオニル基で置換しても目的を達成できる。しかしながら、ソルベントキャスト法で厚み精度の良いフィルムを製膜するためには、高濃度溶液の調製が可能であることが望まれ、更には、単独の溶剤に高濃度で溶解することが望まれる。このような観点から、アセチル置換度(DS_{ac})の高いセルロースアセテートプロピオネートよりも、プロピオニル置換度(DS_{pr})の高いセルロースアセテートプロピオネートの方が遙かに有機溶剤に対する溶解性が高く、特に塩化メチレンを用いる場合においては顕著な差が認められる。従って、プロピオニル置換度(DS_{pr})は高い方が好ましく、アセチル置換度(DS_{ac})との関係、即ち DS_{pr} / DS_{ac} で表される値は、2.0以上、より好ましくは5.0以上、さらに好ましくは10.0以上であることが好ましい。

【0021】

セルロースアシレートはそれ自体既知の方法で製造することができる。例えばセルロースを強苛性ソーダ溶液で処理してアルカリセルロースとし、これを酸無水物によりアシル化する。得られたセルロースアシレートの置換度はほぼ3であるが、これを加水分解することにより、目的の置換度を有するセルロースアシレートを製造することができる。

【0022】

セルロースアシレートの好ましい数平均分子量は50000から100000であり、より好ましくは20000から80000である。数平均分子量がこの範囲を下回ると、フィルムの機械強度が不十分となる傾向にあり、この範囲を上回ると溶剤に対する溶解性が低下し、ソルベントキャスト法にてフィルムを製造する際の生産性に劣る場合がある。

【0023】

次に本発明で用いるセルロースエーテルについて以下に詳細を記す。本発明で用いるセルロースエーテルはセルロースの水酸基が炭素数4以下のアルコキシル基で置換されたものである。具体的にはセルロースの水酸基がメトキシル基、エトキシル基、プロポキシル基、ブトキシル基のいずれかまたは複数のアルコキシル基によって置換されている。特に、メトキシル基とエトキシル基の単独あるいは複数のアルコキシル基によって置換されたものが好ましく、その中でもエトキシル置換度(DS_{et})が2.0 DS_{et} 2.8を満たすエチルセルロースを好適に用いることができる。

【0024】

DS_{et} はセルロース分子中の2, 3, 6位に存在する3個の水酸基が平均してどれだけエトキシル化されているかを表し、置換度が3の時は全ての水酸基がエトキシル化されていることを示す。それぞれの位置の置換度は均等でもよいし、いずれかの位置に偏っていてもよい。また、また、エーテル置換度はASTM D4794-94に記載の方法にて定量することができる。

【0025】

エチルセルロースはその置換度により溶剤に対する溶解性が大きく変化することが知られているが、ソルベントキャスト法によって本発明のフィルムを作成する場合、エチルセルロースと前述したセルロースアシレートとの両方を溶解する溶剤を選択する必要がある。置換度が2.0を下回ると単独で溶解する溶剤の種類が限定される上に、フィルムの吸水率が大きくなり、寸法安定性に欠ける傾向にある。また、置換度が2.9を超えても溶解する溶剤の種類が限定されるばかりでなく、樹脂自体が高価になる傾向にある。そのため、 DS_{et} の好ましい範囲は2.0以上、2.8以下であり、さらに好ましくは2.2

10

20

30

40

50

以上、2.6以下である。

【0026】

セルロースエーテルはそれ自体既知の方法で製造することができる。例えばセルロースを強苛性ソーダ溶液で処理してアルカリセルロースとし、これをメチルクロリドやエチルクロリドと反応させることによってエーテル化することによって製造される。

【0027】

セルロースエーテルの数平均分子量は、好ましくは22000から、100000であり、より好ましくは30000から、80000、更に好ましくは35000から65000である。不必要に高い分子量は、溶剤に対する溶解度を低下させるほか、得られた溶液の粘度が高過ぎ溶剤キャスト法に適さない他、熱成形を困難にし、フィルムの透明性を低くする等の問題を生じる。一方、あまりに低い分子量は、得られたフィルムの機械的強度を低下させる傾向にある。

10

【0028】

セルロースアシレートやセルロースエーテルはフィルム化時に存在する水分によるフィルム強度の低下を防止するために、フィルム化に用いる樹脂やペレット、溶剤等を事前に乾燥してもよい。また、可塑剤や劣化防止剤等の添加剤を加えることもできる。

【0029】

可塑剤は延伸等の加工特性や、靱性を改善する目的で用いられる。可塑剤としては、例えば、リン酸エステルまたはカルボン酸エステル等を用いることができる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェートおよびトリクレジルホスフェート等が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジフェニルフタレートおよびジエチルヘキシルフタレート等が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチルおよびO-アセチルクエン酸トリブチルが含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステル等が含まれる。

20

【0030】

劣化防止剤は酸化による劣化を抑制する酸化防止剤や、高温下での安定性を付与する熱安定剤、さらに紫外線による劣化を防止する紫外線吸収剤が用いられる。また、塩素化した樹脂類や可塑剤に対して、分解により発生する遊離酸を吸収させる酸吸収剤を用いることもできる。劣化防止剤としては、前記のりん酸エステル化合物や、フェノール誘導体、エポキシ系化合物、アミン誘導体等が用いられる。フェノール誘導体としてはオクチルフェノール、ペンタフェノン、ジアミルフェノール等が含まれる、アミン誘導体の例としてはジフェニルアミン等が含まれる。

30

【0031】

添加剤の添加量は、セルロースアシレートとセルロースエーテルの合計100重量部に対して、0.01から5.0重量部であることが好ましく、0.05から2.0重量部であることがさらに好ましい。添加量が1重量部以上でもその効果はほとんど上がらず、逆にフィルム表面への滲み出しが認められたり、透明性が低下する傾向がある。また、添加量が0.01重量部未満であると、劣化防止剤の効果はほとんど認められない。

40

【0032】

本発明に関わるフィルムは溶融押し出し法、インフレーション法等の溶融成型法や、ソルベントキャスト法等、公知のフィルム化方法により得ることができる。特に、光学補償フィルムのように高い平面性が要求される場合にはソルベントキャスト法によって製造されることが好ましい。

【0033】

ソルベントキャスト法に用いることのできる溶剤はケトン類、エステル類、ハロゲン化炭化水素等、公知の溶剤から選択される。ケトン類としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が使用可能である。エステル類としては、酢酸エチルや酢

50

酸メチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチルやプロピオン酸メチル等が使用可能である。また、ハロゲン化炭素としては塩化メチレンやクロロホルム等が使用できる。中でも塩化メチレンはセルロースアシレートとセルロースエーテルの両者を溶解しやすく、沸点が低い為に生産性が高くなるという利点を有する。さらに、乾燥中の火災等に対する安全性も高いので、本発明の位相差フィルムを製造する際に最も好適に用いられる。

【0034】

ソルベントキャスト法によりフィルム化する場合、樹脂および添加剤を溶剤に溶解し、ドープを作成したのち、支持体に流延し、乾燥してフィルムとする。また、ドープの調整に関しては、樹脂のみを先に溶剤に溶解した後、スタティックミキサー等を用いて添加剤を混合する方法を用いることもできる。

10

【0035】

ドープの好ましい粘度は $1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上、 $10.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、さらに好ましくは $1.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上、 $8.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。好ましい支持体としてはステンレス鋼のエンドレスベルトや、ポリイミドフィルム、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム等のようなフィルム等が挙げられる。また、ポリイミドや二軸延伸ポリエチレンテレフタレート等のフィルムを支持体として用いる場合は、支持体とセルロースフィルムとの付着性を制御するために、支持体表面コーティングや放電処理を施してもよい。詳細には、コーティングや放電処理により、支持体とセルロースフィルムを適度に剥離できる程度に付着性を高めることができる。

【0036】

20

本発明フィルムは、支持体に担持されたまま、乾燥を行うことも可能であるが、必要に応じて、予備乾燥したフィルムを支持体から剥離し、さらに乾燥することもできる。フィルムの乾燥は、一般にはフロート法や、テンターあるいはロール搬送法が利用できる。フロート法の場合、フィルム自体が複雑な応力を受け、光学的特性の不均一が生じやすい。また、テンター法の場合、フィルム両端を支えているピンあるいはクリップの距離により、溶剤乾燥に伴うフィルムの幅収縮と自重を支えるための張力を均衡させる必要があり、複雑な幅の拡張制御を行う必要がある。一方、ロール搬送法の場合、安定なフィルム搬送のためのテンションは原則的にフィルムの流れ方向(MD方向)にかかるため、応力の方向を一定にしやすい特徴を有する。従って、フィルムの乾燥は、ロール搬送法によることが最も好ましい。また、溶剤の乾燥時にフィルムが水分を吸収しないよう、湿度を低く保った雰囲気中で乾燥することは、機械的強度と透明度の高い本発明フィルムを得るには有効な方法である。

30

【0037】

本発明フィルムの厚みは、 $10 \mu\text{m}$ から $500 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $30 \mu\text{m}$ から $300 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $50 \mu\text{m}$ から $130 \mu\text{m}$ である。フィルムの厚みが上記範囲を超えると、ソルベントキャスト法による生産性が劣る傾向にある。また、フィルムの厚みが上記範囲を下回ると、フィルムのハンドリング性が劣るばかりでなく、延伸により十分な位相差を得られない傾向にある。

【0038】

光学補償フィルムを得るために、上記で得られたフィルムを公知の延伸方法により配向処理を行い、均一な位相差を付与することができる。

40

【0039】

光学補償フィルムの正面位相差値は 5 nm を超え 1000 nm までの間で、目的に応じて選択することができる。(ただし、ここでいう「正面位相差値」とは、フィルムの法線方向で測定した位相差値を指し、以下本発明においては特に断りのない限り単に「位相差値」と記載する。)特に、本発明フィルムを、 $1/4$ 波長板として使用する場合、波長 550 nm における位相差値は好ましくは $120 \sim 155 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは $125 \sim 150 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは $130 \sim 145 \text{ nm}$ である。位相差がこの範囲にあれば、直線偏光を円偏光に変換することができ、反射型液晶表示装置等に好適に用いることができる。また、 $1/4$ 波長板では位相差の波長依存性が重要となり、長波長ほど高い位相差

50

を有することが求められる。言い換えると、波長 $n\text{m}$ における正面位相差 $Re(\quad)$ は $Re(450) < Re(550) < Re(650)$ であることが好ましい。位相差の波長依存性がこの範囲から外れた場合は、可視光領域の直線偏光をこのフィルムに入射した際、得られる偏光状態はある特定の波長では完全な円偏光が得られるものの、それ以外の波長では大きく円偏光から外れてしまうといった問題が生じる場合がある。

【0040】

また、位相差の発現性の観点においては、波長 550nm におけるフィルム面内の遅相軸方向の屈折率を n_x 、進相軸方向の屈折率を n_y とした時 $(n_x - n_y)$ は 0.0012 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 0.0014 以上である。 $(n_x - n_y)$ がこの範囲を下回ると、 $1/4$ 波長板のフィルムの厚みは概ね $130\mu\text{m}$ を超えることになり、モバイル等の用途に適さないだけでなく、フィルムの生産性やハンドリング性に劣る傾向にある。本発明フィルムではこれら要件を満たすことができるため、可視光領域において、長波長ほど高い位相差を有し、かつ十分な位相差発現性を有する光学補償フィルムとして使用できる。

10

【0041】

さらに、光学補償フィルムの特性として、三次元方向の屈折率を制御できることが好ましい。三次元屈折率の制御に関しては、フィルム面内の屈折率を n_x 、進相軸方向の屈折率を n_y 、厚み方向の屈折率を n_z とした際、 $NZ = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ で表すことができる。

【0042】

光学補償フィルムに一軸性が求められる場合には NZ の範囲は好ましくは 1.00 以上、 1.20 以下、さらに好ましくは 1.00 以上、 1.10 以下である。

20

【0043】

位相差値や三次元屈折率は、延伸方法や延伸温度、延伸倍率等により所望の値に調整することができる。

【0044】

延伸方法としては一軸や二軸の熱延伸法を採用することができる。さらに、特開平5-157911号公報に示されるような特殊な二軸延伸を施し、フィルム厚み方向の屈折率を大きくすることも可能である。

【0045】

一般には延伸倍率は 1.01 倍から 4 倍であり、延伸温度はガラス転移温度 T_g に対して、 $(T_g - 30)$ 以上、 $(T_g + 30)$ 以下が好ましい範囲である。特に好ましい延伸温度は $(T_g - 20)$ 以上、 $(T_g + 20)$ 以下までの範囲であり、さらに好ましくは $(T_g - 10)$ 以上、 $(T_g + 15)$ 以下である。ただし、ここでいう延伸温度とは、延伸を実施する炉内の温度がすべてこの温度で均一なければならないということの意味するのではなく、延伸を実施する炉内の最高温度を表しており、炉内の他の点が前記温度範囲から外れていてもよい。また、ガラス転移温度は示差熱分析法 (DSC) を用い、JIS K-7121に記載の方法にて測定することができる。

30

【0046】

延伸温度が前記範囲より小さいと、延伸時にフィルムが破断したり、ヘイズが上昇する傾向がある。また、前記範囲より大きいと、十分な位相差を得ることができない傾向にある。この温度範囲よりとすることにより、延伸時のフィルム白化を防止でき、また、得られた光学補償フィルムの位相差のバラツキを小さくすることができる。

40

【0047】

特に、光学補償フィルムに一軸性が求められる場合には、 $(T_g + 5)$ 以上、 $(T_g + 30)$ 以下の温度で自由端一軸延伸する方法を好適に用いることができる。特開2000-137116号公報の実施例に開示されているように、一般にセルロース誘導体からなるフィルムを自由端一軸延伸した場合、得られる NZ の値は 1.20 を超えている。 NZ をさらに小さくするためには、特開平5-157911号公報に示されるような特殊な二軸延伸が必要となるが、熱収縮フィルムの貼合等が必要であり、工程が増加するた

50

め、歩留りが悪化したり、コストが増大する傾向にある。本発明では延伸温度を制御することで自由端一軸延伸により、NZの範囲を1.00以上、1.20以下、さらには1.00以上、1.10以下に制御することができるため、工程数減少による歩留り向上やコスト削減の点で好ましい方法である。

【0048】

また、光弾性係数すなわち、応力負荷を受けたときの複屈折の変化率は、好ましくは $20 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ 以下である。光弾性係数が大きいと、液晶層や偏光板とともに貼り合わせた時の貼りムラ、バックライトや外部環境からの熱を受けることによる構成材料間の熱膨張差、偏光フィルムの収縮等によって生じる応力の影響に起因する位相差変化が大きくなり、表示装置の色ムラを悪化させたり、コントラストを低下させる傾向にある。公知のポリカーボネートの光弾性係数は $70 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ であるのに対し、本発明の光学補償フィルムの光弾性係数は前期範囲を満たしており、位相差変化が小さいため、特に大画面液晶表示装置用にも好適にも用いることができる。

10

【実施例】

【0049】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0050】

(測定方法) 本明細書中に記載の材料特性値等は、以下の評価法によって得られたものである。

20

【0051】

(1) 位相差値

王子計測機器製自動複屈折計 KOBRA-WR により、位相差の波長分散性を測定し、その測定値を元に装置付属のプログラムより $Re(450)$ 、 $Re(550)$ 、 $Re(650)$ を算出した。

【0052】

(2) NZ

王子計測機器製自動複屈折計 KOBRA-WR により、平面方向位相差と、フィルム遅相軸を回転軸として 45° 傾けた際の位相差を測定し、装置付属のプログラムにより、NZ を算出した。

30

【0053】

(3) 厚み

アンリツ製電子マイクロメーターにより測定した。

【0054】

(4) 全光線透過率

日本電色工業製積分球式ヘイズメーター 300A により、JIS K7105-1981 の 5.5 記載の方法により測定した。

【0055】

(5) ヘイズ

日本電色工業製積分球式ヘイズメーター 300A により、JIS K7105-1981 の 6.4 記載の方法により測定した。

40

【0056】

(6) ガラス転移温度

セイコー電子工業製示差走査熱量計 DSC 220C により、JIS K-7121 に記載の方法にて測定した。

【0057】

(7) 光弾性係数

延伸方向を長辺方向とし、短辺が 5 cm となるようにフィルムを長方形に切り出したフィルムを用いた。王子計測機器製位相差計 KOBRA-WR のステージ上にサンプルの一方の短辺をテープで固定し、測定波長 590 nm で位相差を測定した。(この時の位相

50

差を $R(0)$ とする。) 先ほどステージ上にテープで固定したのと逆のフィルム短辺に 500 g の錘をぶら下げ、長辺方向に張力をかけた状態で、590 nm における位相差を測定した。(この時の位相差を $R(W)$ とする。) 位相差測定後サンプルをレールより外し、位相差測定部分の厚み (d) を測定した。光弾性係数は次式

$$[(R(W) - R(0)) / D] / [W \times G / (50 \text{ mm} \times D)]$$
で算出される。ただし W は錘の質量、 G は重力加速度 = 9.8 m/s^2 を表す。

【0058】

(参考例 1)

アセチル基の置換度が 0.1、プロピオニル基の置換度が 2.6、数平均分子量 75000 であるセルロースアセテートプロピオネート (化合物 A とする) を 12.6 重量部、平均置換度が 2.3、数平均分子量が 51000 であるエチルセルロースを 0.4 重部 (以下化合物 B とする)、塩化メチレン 87 重量部を含むドーブを調製した。このドーブを室温 23、湿度 15% の環境下で、長辺方向に $1.0 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ の応力を付与した状態の厚み 125 μm の二軸延伸 PET フィルム上の長辺方向が流延方向となるように流延した後、室温で 4 分間、60 で 4 分間、80 で 4 分間乾燥を行った。得られたフィルムを PET フィルムから剥離した後、さらに流延方向に $2.0 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ の応力を付与した状態で 110 にて 30 分乾燥し厚さ 100 μm のポリマーフィルムを得た。得られたフィルムのガラス転移温度は 147 であった。

【0059】

(参考例 2)

化合物 A を 11.7 重量部、化合物 B を 1.3 重量部、塩化メチレンを 87 重量部含むドーブを調製した。このドーブを用いて参考例 1 と同様にして厚み 80 μm のポリマーフィルムを得た。得られたフィルムのガラス転移温度は 147 であった。

【0060】

(参考例 3)

化合物 A を 11.0 重量部、化合物 B を 2.0 重量部、塩化メチレンを 87 重量部含むドーブを調製した。このドーブを用いて参考例 1 と同様にして厚み 75 μm のポリマーフィルムを得た。得られたフィルムのガラス転移温度は 147 であった。

【0061】

(参考例 4)

アセチル基の置換度が 0.1、プロピオニル基の置換度が 2.4、数平均分子量 25000 であるセルロースアセテートプロピオネートを 12.6 重量部、化合物 B を 0.4 重量部、塩化メチレンを 87 重量部含むドーブを調製した。このドーブを用いて参考例 1 と同様にして厚み 90 μm のポリマーフィルムを得た。得られたフィルムガラス転移温度は 145 であった。

【0062】

(参考例 5)

アセチル基の置換度が 2.6 であるセルロースアセテートを 10 重量部、塩化メチレンを 81 重量部、エタノールを 9 重量部含むドーブを調整した。このドーブを用いて参考例 1 と同様にして厚み 160 μm のポリマーフィルムを得た。得られたフィルムガラス転移温度は 167 であった。

【0063】

(参考例 6)

化合物 A を 5 重量部、化合物 B を 5 重量部、塩化メチレンを 90 重量部を含むドーブを調製した。このドーブを用いて参考例 1 と同様にして厚み 80 μm のポリマーフィルムを得た。得られたフィルムのガラス転移温度は 145 であった。

【0064】

(参考例 7)

ビスフェノール成分としてビスフェノール A からなるポリカーボネートを 20 重量部、塩化メチレンを 80 重量部含むドーブを調整した。このドーブを室温 23、湿度 15%

10

20

30

40

50

の環境下で、長辺方向に $1.0 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ の応力を付与した状態の厚み $125 \mu\text{m}$ の二軸延伸PETフィルム上の長辺方向が流延方向となるように流延した後、室温で2分間、 60°C で1分間、 80°C で1分間乾燥を行った。得られたフィルムをPETフィルムから剥離した後、さらに流延方向に $2.0 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ の応力を付与した状態で 80°C にて10分、 100°C にて10分、 110°C にて10分乾燥し、厚さ $66 \mu\text{m}$ のポリマーフィルムを得た。得られたフィルムのガラス転移温度は 145°C であった。

【0065】

(実施例1)

参考例1で得られたフィルムを延伸温度 155°C で自由端一軸延伸にて延伸倍率50%で延伸した。

10

【0066】

(実施例2)

参考例1で得られたフィルムを延伸温度 160°C で自由端一軸延伸にて延伸倍率50%で延伸した。

【0067】

(実施例3)

参考例2で得られたフィルムを延伸温度 160°C で自由端一軸延伸にて延伸倍率32%で延伸した。

【0068】

(実施例4)

参考例3で得られたフィルムを延伸温度 160°C で自由端一軸延伸にて延伸倍率24%で延伸した。

20

【0069】

(実施例5)

参考例4で得られたフィルムを延伸温度 160°C で自由端一軸延伸にて延伸倍率47%で延伸した。

【0070】

(比較例1)

参考例5で得られたフィルムを延伸温度 155°C で自由端一軸延伸にて延伸倍率50%で延伸した。

30

【0071】

(比較例2)

参考例6で得られたフィルムを延伸温度 155°C で自由端一軸延伸にて延伸倍率23%で延伸した。

【0072】

(比較例3)

参考例7で得られたフィルムを延伸温度 150°C で自由端一軸延伸にて延伸倍率5%で延伸した。

【0073】

実施例および比較例で得られた延伸フィルムの特性を表1にまとめた。

40

【0074】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
Tg(°C)	147	147	147	146	145	147	145	145
延伸温度(°C)	155	160	160	160	160	155	155	150
Re(450) (nm)	124	124.3	131.1	132.6	125.5	121.5	140.4	148.1
Re(550) (nm)	137.5	138	138.2	137.5	137.8	137.5	138.1	138.1
Re(650) (nm)	147.2	147.6	142.4	141	146.1	149.2	137.8	132.5
延伸前厚み	100	100	80	70	90	150	70	66
延伸後厚み (μm)	95	96	77	69	88	140	64	64
$n_x - n_y$	0.00155	0.00154	0.00185	0.00204	0.00166	0.00107	0.00216	0.00216
NZ	1.06	1.02	1.02	1.04	1.03	1.2	1.35	1.02
ヘイズ(%)	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.7	0.6	0.5
全光線透過率(%)	93.4	93.4	93.4	93.4	93.4	93.3	93.5	91.6
光弾性係数 ($\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$)	16	16	16	17	18	16	20	72

【0075】

本発明により、単一のフィルムによって可視光領域において、長波長ほど高い位相差を有し、かつ十分な位相差発現性を有する光学補償フィルムを提供する

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 B 5/30 (2006.01) G 0 2 B 5/30
B 2 9 K 1/00 (2006.01) B 2 9 K 1:00
B 2 9 L 7/00 (2006.01) B 2 9 L 7:00
B 2 9 L 11/00 (2006.01) B 2 9 L 11:00

(72)発明者 新宅 将人
滋賀県大津市比叡辻 2 - 1 - 1

(72)発明者 中村 正明
滋賀県大津市比叡辻 2 - 1 - 1

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 1 5 4 2 7 8 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 3 1 5 5 3 8 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 5 7 3 0 0 (J P , A)
特開平 0 3 - 1 4 0 9 5 9 (J P , A)
国際公開第 0 2 / 0 3 5 2 6 3 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 L 1 / 0 0