

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2018年9月20日(20.09.2018)



(10) 国際公開番号

**WO 2018/168402 A1**

(51) 国際特許分類:

**G02B 5/30** (2006.01) **C08L 51/00** (2006.01)  
**C08L 25/18** (2006.01) **C08L 65/00** (2006.01)  
**C08L 45/00** (2006.01) **G02F 1/1335** (2006.01)

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/006732

(22) 国際出願日: 2018年2月23日(23.02.2018)

(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 2017-047706 2017年3月13日(13.03.2017) JP

(71) 出願人: コニカミノルタ株式会社 (**KONICA MINOLTA, INC.**) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).

(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 森井 里誌 (**MORII, Satoshi**); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 南條 崇 (**NANJIYOU, Takashi**); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 八田 国際特許業務法人 (**HATTA & ASSOCIATES**); 〒1020084 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパレス二番町 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) **Title:** OPTICAL FILM, POLARIZING PLATE HAVING SAME, AND DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 光学フィルム、及びそれを有する偏光板並びに表示装置

(57) **Abstract:** The present invention relates to an optical film which is characterized by containing a cycloolefin resin, a retardation reducing agent which is formed from a cinnamic acid ester derivative-fumaric acid diester copolymer, and core-shell particles, and which is also characterized in that, with respect to the core-shell particles, the glass transition temperature of the polymer that constitutes the shell is higher than the glass transition temperature of the polymer that constitutes the core by 150°C to 290°C (inclusive). The present invention provides an optical film which has sufficient bondability, while having improved brittleness.

(57) 要約: 本発明は、シクロオレフィン系樹脂と、ケイ皮酸エステル誘導体-フマル酸ジエステル共重合体からなる位相差低減剤と、コアシェル型粒子とを含み、前記コアシェル型粒子は、シェルを形成するポリマーのガラス転移温度が、コアを形成するポリマーのガラス転移温度よりも150℃以上290℃以下高いことを特徴とする光学フィルムに関する。本発明によれば、十分な接着性を有し、かつ、脆性が改善された光学フィルムが提供される。

WO 2018/168402 A1

## 明 細 書

発明の名称：

光学フィルム、及びそれを有する偏光板並びに表示装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、特定の構成単位を有する共重合体からなる位相差低減剤及びコアシェル粒子を含む光学フィルム、及びそれを有する偏光板並びに表示装置に関する。より詳細には、光学フィルムにおいて、接着性及び脆性を改善するための技術に関する。

### 背景技術

[0002] 液晶表示装置（Liquid Crystal Display、LCD）は、TN（Twisted Nematic）方式、VA（Vertical Alignment）方式、IPS（In-Plane-Switching）方式等の種々の方式が開発されている。そのうち、IPS方式は、TN方式やVA方式に比べて視野角性能に優れており、諸用途に用いられている。なお、IPS方式の液晶セルは、ネマチック液晶に横電界をかけてスイッチングする方式であり、詳しくはProc. IDRC（Asia Display 1995）、577～580頁及び同707～710頁に記載されている。

[0003] IPS方式に用いられる偏光板用光学フィルムとして、IPS方式の特性上、光学的に等方性（以下、「ゼロ位相差性」とも称する）を有する偏光板用光学フィルムが求められる。等方性（ゼロ位相差性）を示す偏光板用光学フィルムとして、従来、セルローストリアセテート（Triacetylcellulose、TAC）フィルムがその取扱い性のよさから広く用いられている。しかし、位相差の値が完全にはゼロではないため、その改良が求められていた。

[0004] 近年、ゼロ位相差性を示す偏光板用光学フィルムとして、シクロオレフィン系樹脂を用いた光学フィルムも用いられている。特開2011-1283

5 6 号公報には、シクロオレフィン系樹脂を用いたゼロ位相差性を示す光学フィルムが開示されている。

[0005] 現在、種々の表示装置に用いられている光学フィルム用のシクロオレフィン系樹脂は、固有複屈折率が正の値である。したがって、熔融製膜法で光学フィルムを製造する際は、搬送方向への伸びや、熱延伸により、正の配向複屈折性に由来する位相差を発現する。このような位相差の発現は、製造時のプロセス条件の調整だけでは完全に抑制することは難しい。

[0006] また、溶液流延法で光学フィルムを製造する際は、上記の理由に加え、加圧ダイスリットからドラムやベルト上に流延した後の乾燥過程で樹脂鎖が配向することで位相差が発現する。さらには、溶剤が残留している状態の光学フィルムをクリップで幅手方向に保持しながら搬送する際に、乾燥により光学フィルムが収縮することで疑似的に延伸され、結果的に位相差が発現することもある。

[0007] そこで、シクロオレフィン系樹脂に、固有複屈折率が負の値である高分子材料をさらに添加して、不要な位相差を補償することによりゼロ位相差性を保つ必要があった。

[0008] 従来、固有複屈折率が負の値である高分子材料としてアクリル樹脂やポリスチレンが知られているが、アクリル樹脂は位相差が小さく、ゼロ位相差性を発現させる効果が十分でない。また、ポリスチレンは、低温領域での光弾性係数が大きいため、わずかな応力で位相差が変化するという位相差の安定性の問題や、耐熱性が低いという実用上の問題を有していた。

[0009] 国際公開第 2 0 1 4 / 0 1 3 9 8 2 号（米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 2 3 2 5 9 9 号明細書）には、固有複屈折率が負の値である新たな高分子材料として、フマル酸ジエステルとケイ皮酸エステル誘導体との共重合体が開示されている。

## 発明の概要

[0010] しかしながら、本発明者らが、上記国際公開第 2 0 1 4 / 0 1 3 9 8 2 号（米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 2 3 2 5 9 9 号明細書）に基づいて環状

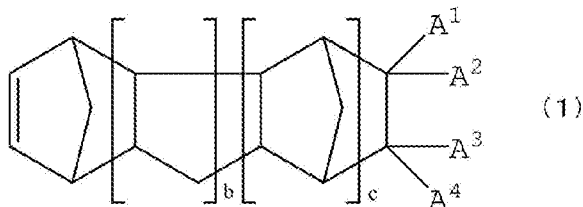
アルキル基を有するモノマーを用いて合成した共重合体をシクロオレフィン系樹脂に添加してゼロ位相差性の光学フィルムを作製したところ、得られた光学フィルムは偏光子等との接着性が低く、また、光学フィルム自体も脆性を有するという、新たな問題が生じることが判明した。

[0011] そこで本発明は、十分な接着性を有し、かつ、脆性が改善された光学フィルムを提供することを目的とする。

[0012] 本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意検討を行った。その結果、シクロオレフィン系樹脂及びフマル酸ジエステルとケイ皮酸エステル誘導体との共重合体に加えて、特定のガラス転移温度を有するポリマーを含むコアシェル型粒子を含有させることにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させた。

[0013] すなわち、本発明の光学フィルムは、下記式（１）：

[0014] [化1]



[0015] 式（１）中、 $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立して、下記（i）～（iv）：

- （i）水素原子
- （ii）ハロゲン原子、
- （iii）炭化水素基、若しくは
- （iv）水素結合受容性基、

を表すか、下記（v）又は（vi）：

（v） $A^1$ と $A^2$ 、又は $A^3$ と $A^4$ は、互いに結合してアルキリデン基を形成し、前記結合に関与しない $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立して、前記（i）～（iv）から選択される基を表す、

（vi） $A^1$ と $A^3$ 、 $A^1$ と $A^4$ 、 $A^2$ と $A^3$ 、又は $A^2$ と $A^4$ は、互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環状構造を形成し、前記結合に関

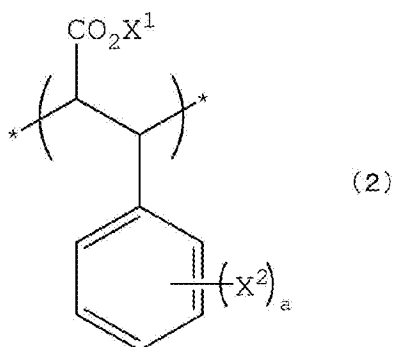
与しない  $A^1 \sim A^4$  は、それぞれ独立して、前記 (i) ～ (iv) から選択される基を表す；

を表し、 $b$  は 0 又は 1 を表し、 $c$  は 0 以上の整数を表す；

で表されるモノマー由来の構成単位を有するシクロオレフィン系樹脂と、

下記式 (2)：

[0016] [化2]

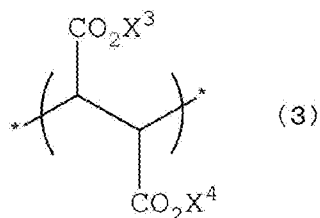


[0017] 式 (2) 中、 $\text{X}^1$  は、それぞれ独立して、直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基、又は環状アルキル基を表し、 $\text{X}^2$  は、それぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、エステル基、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表し、 $a$  は 0 ～ 5 の整数を表す；

で表される構成単位、及び

下記式 (3)：

[0018] [化3]



[0019] 式 (3) 中、 $\text{X}^3$  及び  $\text{X}^4$  は、それぞれ独立して、直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基、又は環状アルキル基を表す；

(ただし、式 (2) 中の  $\text{X}^1$  並びに式 (3) 中の  $\text{X}^3$  及び  $\text{X}^4$  のうちの少なくとも 1 つは、環状アルキル基を表す) で表される構成単位を有する共重合体からなる位相差低減剤と、

シェルを形成するポリマーのガラス転移温度が、コアを形成するポリマーのガラス転移温度よりも150℃以上290℃以下高い、コアシェル型粒子と、を含むことを特徴とする。

### 発明を実施するための形態

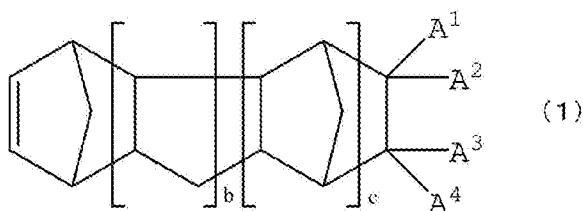
[0020] 以下、本発明を実施するための形態を説明する。

[0021] 本明細書において、範囲を示す「X～Y」は、「X以上Y以下」を意味する。また、特記しない限り、操作及び物性等の測定は室温（20～25℃）、相対湿度40～50％RHの条件で測定する。また、「（メタ）アクリル酸」との表記は、アクリル酸及びメタアクリル酸の両方、又は、アクリル酸又はメタアクリル酸のいずれか一方を意味する。

[0022] <光学フィルム>

本発明に係る光学フィルムは、下記式（1）：

[0023] [化4]



[0024] 式（1）中、A¹～A⁴は、それぞれ独立して、下記（i）～（iv）：

（i）水素原子

（ii）ハロゲン原子、

（iii）炭化水素基、若しくは

（iv）水素結合受容性基、

を表すか、下記（v）又は（vi）：

（v）A¹とA²、又はA³とA⁴は、互いに結合してアルキリデン基を形成し、前記結合に関与しないA¹～A⁴は、それぞれ独立して、前記（i）～（iv）から選択される基を表す、

（vi）A¹とA³、A¹とA⁴、A²とA³、又はA²とA⁴は、互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環状構造を形成し、前記結合に関

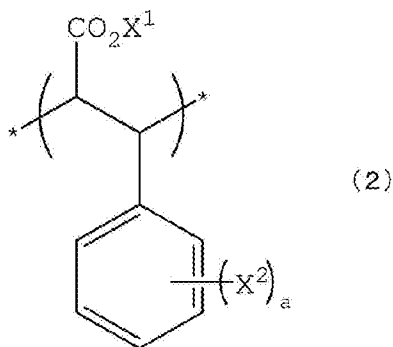
与しない  $A^1 \sim A^4$  は、それぞれ独立して、前記 (i) ～ (iv) から選択される基を表す；

を表し、 $b$  は 0 又は 1 を表し、 $c$  は 0 以上の整数を表す；

で表されるモノマー由来の構成単位を有するシクロオレフィン系樹脂と、

下記式 (2)：

[0025] [化5]

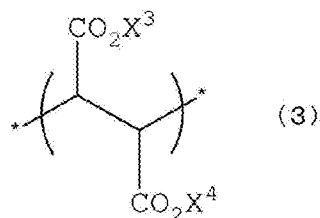


[0026] 式 (2) 中、 $X^1$  は、それぞれ独立して、直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基、又は環状アルキル基を表し、 $X^2$  は、それぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、エステル基、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表し、 $a$  は 0 ～ 5 の整数を表す；

で表される構成単位、及び

下記式 (3)：

[0027] [化6]



[0028] 式 (3) 中、 $X^3$  及び  $X^4$  は、それぞれ独立して、直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基、又は環状アルキル基を表す；

(ただし、式 (2) 中の  $X^1$  並びに式 (3) 中の  $X^3$  及び  $X^4$  のうちの少なくとも 1 つは、環状アルキル基を表す)

で表される構成単位を有する共重合体からなる位相差低減剤と、

シェルを形成するポリマーのガラス転移温度が、コアを形成するポリマーのガラス転移温度よりも150℃以上290℃以下高い、コアシェル型粒子と、を含むことを特徴とする。

[0029] 本発明によれば、偏光子と十分な接着性を有し、かつ、脆性が改善された光学フィルムを得ることが可能となる。本発明によりこれらの効果が奏されるメカニズムは定かではないが、本発明者らは以下のように推測している。

[0030] すなわち、位相差低減剤を構成する共重合体が、環状アルキル基を有する構成単位を含む場合、シクロオレフィン系樹脂の側鎖のシクロオレフィン部分と、当該位相差低減剤に含まれる環状アルキル基とが分子間相互作用によりスタッキングし、密な構造を形成すると考えられる。これにより、接着剤が光学フィルムの内部に浸透するのが妨げられ、光学フィルムの接着性が低下すると推測される。また、これにより、光学フィルムの柔軟性が失われ、脆性が強まると推測される。

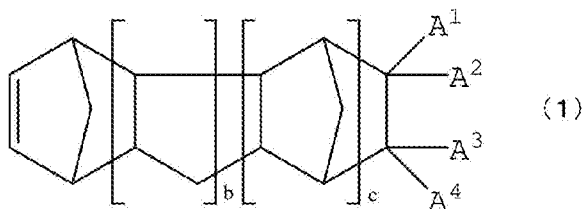
[0031] 本発明の光学フィルムは、上記シクロオレフィン系樹脂及び位相差低減剤に加えて、コアシェル型粒子をさらに含み、当該コアシェル型粒子のシェルを形成するポリマーのガラス転移温度が、コアを形成するポリマーのガラス転移温度よりも150℃以上290℃以下高いことを特徴とする。コアは相対的に低いガラス転移温度を有するため、柔らかい性質を有し、シェルは相対的に高いガラス転移温度を有するため、硬い性質を有する。したがってコアシェル型粒子は、柔らかいコアが硬いシェルに囲まれることによって、適度な柔軟性及び強度を兼ね備えた性質を有する。このようなコアシェル型粒子を配合することにより、シクロオレフィン系樹脂と位相差低減剤との間の分子間相互作用が緩和され、密な構造を取りにくくなる。これにより、接着剤が光学フィルムの内部に浸透しやすくなり、光学フィルムの接着性が向上すると考えられる。また、これにより、光学フィルムの柔軟性が維持され、脆性が改善され则认为られる。なお、上記メカニズムはあくまでも推測に基づくものであり、その正誤が本発明の特許性に影響を及ぼすものではない。

[0032] 以下、本発明に係る光学フィルムに含まれる各成分について詳細に説明する。

[0033] [シクロオレフィン系樹脂]

シクロオレフィン系樹脂は、下記式（１）で表されるモノマー由来の構成単位を有する。

[0034] [化7]



[0035] 式（１）中、 $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立して、下記（ｉ）～（ｉｖ）：

（ｉ）水素原子

（ｉｉ）ハロゲン原子、

（ｉｉｉ）炭化水素基、若しくは

（ｉｖ）水素結合受容性基、

を表すか、下記（ｖ）又は（ｖｉ）：

（ｖ） $A^1$ と $A^2$ 、又は $A^3$ と $A^4$ は、互いに結合してアルキリデン基を形成し、前記結合に関与しない $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立して、前記（ｉ）～（ｉｖ）から選択される基を表す、

（ｖｉ） $A^1$ と $A^3$ 、 $A^1$ と $A^4$ 、 $A^2$ と $A^3$ 、又は $A^2$ と $A^4$ は、互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環状構造を形成し、前記結合に関与しない $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立して、前記（ｉ）～（ｉｖ）から選択される基を表す；

を表し、 $b$ は０又は１を表し、 $c$ は０以上の整数を表す。

[0036] 式（１）中、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0037] 式（１）中、炭化水素基としては、炭素数１～３０の炭化水素基が挙げられ、例えば、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、プロペニル基等のアルケニル基；フェニル基、ビフェニル基、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、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、フェニルスルホニル基等が挙げられる。

[0038] 本明細書中、「水素受容性基」とは、フッ素原子、酸素原子、窒素原子などの陰性原子を含有し、水素結合形成可能な基を意味する。

[0039] 水素結合受容性基としては、例えば、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアシルオキシ基、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、シアノ基、アミド基、イミド環含有基、トリオルガノシロキシ基、トリオルガノシリル基、アシル基、炭素数1～10のアルコキシシリル基、スルホニル含有基、及びカルボキシ基など挙げられる。これらの水素受容性基についてさらに具体的に説明すると、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられ；アシ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ア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、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられ；アリアルオ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等が挙げられ；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等が挙げられる。

[0040] 式(1)中、 $A^1 \sim A^4$ のうちの1つ又は2つは、水素結合受容性基であることが好ましい。このような構造を有することによって、容易に溶媒に溶解させることができ、溶液流延での製膜が容易となる。なお、式(1)中の $A^1$

～A<sup>4</sup>に存在する水素結合受容性基の割合は、例えば、<sup>13</sup>C核磁気共鳴（<sup>13</sup>C NMR）分光法を用いて同定することができる。

[0041] 式（１）中、溶解性を向上させ、溶液流延での製膜を容易とする観点から、A<sup>1</sup>及びA<sup>3</sup>は、水素原子又は炭素数１～１０の炭化水素基であることが好ましく、炭素数１～４の炭化水素基であることがより好ましく、炭素数１～２の炭化水素基であることがさらに好ましく、かつ、A<sup>2</sup>及びA<sup>4</sup>の少なくとも一つは水素結合受容性基であることが好ましい。また、ガラス転移温度を高める観点、及び、機械的強度を向上させるという観点から、b＝０、c＝１であることが好ましい。

[0042] さらに、溶液流延法での製膜がしやすく、薄膜化を容易に行うことができるという観点から、式（１）中、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は水素原子であり、A<sup>3</sup>はメチル基であり、A<sup>4</sup>はメトキシカルボニル基であり、bは０であり、cは１であることが好ましい。

[0043] シクロオレフィン系樹脂の数平均分子量（M<sub>n</sub>）は、８０００～１０００００であることが好ましく、１００００～８００００であることがより好ましく、１２０００～５００００であることがさらに好ましい。また、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）は、２００００～３０００００であることが好ましく、３００００～２５００００であることがより好ましく、４００００～２０００００であることがさらに好ましい。数平均分子量（M<sub>n</sub>）又は重量平均分子量（M<sub>w</sub>）が上記範囲内であると、シクロオレフィン系樹脂の耐熱性、耐水性、耐薬品性、機械的特性が向上すると共に、光学フィルムとしての成形加工性が良好となる。なお、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）及び数平均分子量（M<sub>n</sub>）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した結果より、ポリスチレン換算により求められる。

[0044] シクロオレフィン系樹脂の固有粘度〔η〕<sub>inh</sub>（測定温度３０℃）は、０．２～５ｃｍ<sup>3</sup>/ｇであることが好ましく、０．３～３ｃｍ<sup>3</sup>/ｇであることがより好ましく、０．４～１．５ｃｍ<sup>3</sup>/ｇであることがさらに好ましい。固有粘度〔η〕<sub>inh</sub>が上記範囲内であると、シクロオレフィン系樹脂の耐

熱性、耐水性、耐薬品性、機械的特性が向上すると共に、光学フィルムとしての成形加工性が良好となる。なお、固有粘度 $[\eta]$  in hは、測定対象のシクロオレフィン系樹脂をクロロホルムに溶解させた樹脂溶液を、ウベローデ型粘度計を用いて測定（測定温度30℃）することで求められる。

[0045] シクロオレフィン系樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、通常110℃以上であり、110～350℃であることが好ましく、120～250℃であることがより好ましく、120～220℃であることが特に好ましい。ガラス転移温度（ $T_g$ ）が110℃以上であると、高温条件下での使用や、コーティング、印刷などの二次加工による変形が抑制されるため好ましい。また、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が350℃以下であると、成形加工や成形加工時の熱による樹脂劣化が抑制されるため好ましい。なお、ガラス転移温度（ $T_g$ ）は、示差走査熱量計を用いて測定することで求められる。

[0046] シクロオレフィン系樹脂は、公知の手法により合成したものを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。市販品の例としては、JSR株式会社製のアートン（ARTON）G、アートンF、アートンR、及びアートンRX（アートン（ARTON）は登録商標）が挙げられる。

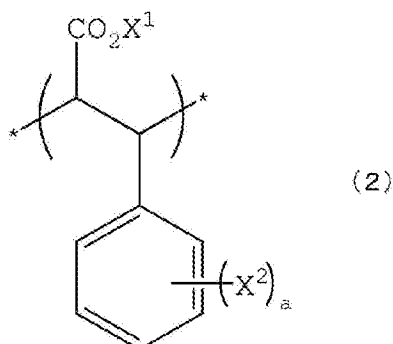
[0047] 光学フィルムに含まれるシクロオレフィン系樹脂の含有量は、特に制限されないが、光学フィルムの耐熱性を向上させる観点から、光学フィルムの固形分の総量100質量%に対して、51～99質量%であることが好ましい。

[0048] [位相差低減剤]

位相差低減剤は、式（2）で表される構成単位（以下、「構成単位（2）」とも称する）及び式（3）（以下、「構成単位（3）」とも称する）で表される構成単位を有する共重合体からなる。位相差低減剤は、固有複屈折率が負の値を有することで、固有複屈折率が正の値であるシクロオレフィン系樹脂からなるフィルムの位相差を低減し、光学フィルムにおいてゼロ位相差性を発現させる機能を有する。

[0049] まず、構成単位（2）の構造を下記に示す。

[0050] [化8]



[0051] 式(2)中、 $\text{X}^1$ は、それぞれ独立して、直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基、又は環状アルキル基を表し、 $\text{X}^2$ は、それぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、エステル基、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表し、 $a$ は0～5の整数を表す。

[0052]  $\text{X}^1$ として示される直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基、又は環状アルキル基としては、炭素数1～12の直鎖アルキル基、炭素数3～12の分岐鎖アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基が挙げられる。具体的には、炭素数1～12の直鎖アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等が挙げられ；炭素数3～12の分岐鎖アルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられ；炭素数3～12の環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。なかでも、重合性の観点から、 $\text{X}^1$ は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。

[0053]  $\text{X}^2$ として示されるアルコキシ基としては、炭素数1～10のアルコキシ基が挙げられる。具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。

[0054]  $\text{X}^2$ として示されるアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、フルオレニルオキシ基、ビフェニリルオキシ基等が挙げられる。

[0055]  $X^2$ として示されるエステル基としては、式： $-O-C(=O)-R$ 又は $C(=O)-O-R$ で表される基が挙げられる。この際、 $R$ は、アルキル基又は芳香族基である。ここでいうアルキル基としては、炭素数1～12の直鎖アルキル基、炭素数3～12の分岐鎖アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基が挙げられる。具体的には、炭素数1～12の直鎖アルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基等が挙げられ；炭素数3～12の分岐鎖アルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等が挙げられ；炭素数3～12の環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。ここでいう芳香族基としては、炭素数6～24のアリール基が挙げられる。具体的には、フェニル基、 $p$ -トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、フルオレニル基、アンスリル基、ピレニル基、アズレニル基、アセナフチレニル基、ターフェニル基、フェナンスリル基等が挙げられる。

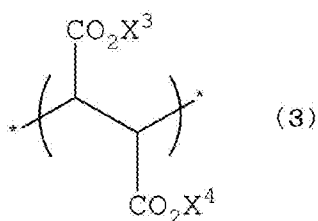
[0056]  $X^2$ として示されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0057]  $a$ は0～5の整数を表す。なかでも、重合性の観点から、 $a$ は0～3であることが好ましく、0～2であることがより好ましく、0であることがさらに好ましい。 $a$ が2以上である場合、 $X^2$ として示される基は、互いに同じであってもよいし、異なってもよい。

[0058] 共重合体に含まれる構成単位(2)は、1種のみが単独で含まれていてもよいし、2種以上が組み合わされて含まれていてもよい。

[0059] 次に、構成単位(3)の構造を下記に示す。

[0060] [化9]



[0061] 式(3)中、 $X^3$ 及び $X^4$ は、それぞれ独立して、直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基、又は環状アルキル基を表す。

[0062]  $X^3$ 及び $X^4$ として示される直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基、又は環状アルキル基としては、炭素数1～12の直鎖アルキル基、炭素数3～12の分岐鎖アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基が挙げられる。ここで、具体的には、炭素数1～12の直鎖アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等が挙げられ；炭素数3～12の分岐鎖アルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられ；炭素数3～12の環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。なかでも、溶媒への溶解性の観点から、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基が好ましく、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基がより好ましい。

[0063] 共重合体に含まれる構成単位(3)は、1種のみが単独で含まれていてもよいし、2種以上が組み合わされて含まれていてもよい。

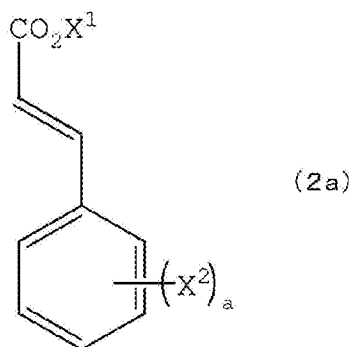
[0064] 本形態において、式(2)中の $X^1$ 並びに式(3)中の $X^3$ 及び $X^4$ のうちの少なくとも1つは、環状アルキル基であることを必須とする。なかでも、 $X^1$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ のうちの少なくとも2～3つが環状アルキル基であることが好ましく、2つが環状アルキル基であることがさらに好ましい。このように、位相差低減剤を構成する共重合体の少なくとも一部に環状アルキル基を有する構成単位が含まれることにより、より高い位相差低減の効果を得ることができる(すなわち、位相差低減剤が有する固有複屈折率の負の値がより小さくなる(負の値の絶対値がマイナス方向に大きくなる))。当該効果が得られるメカニズムは明らかになっていないが、次のように本発明者らは推定している。すなわち、位相差低減剤を構成する共重合体の側鎖に環状アルキル基を含む場合、環状アルキル基同士は、その嵩高さから立体障害により、主鎖に対して垂直方向に向きやすくなる。これにより主鎖に対して垂直方向

に複屈折が発現することで、より高い位相差低減効果を得ることができると考えられる。

[0065] 位相差低減剤が、構成単位（２）及び構成単位（３）を有する共重合体である場合の、各構成単位の含有割合は、特に制限されないが、光学フィルムにおけるゼロ位相差性を向上させる観点、脆性を低減させる観点から、構成単位（２）部分及び構成単位（３）部分の総質量１００質量％に対して、構成単位（２）部分の質量が２～９０質量％、構成単位（３）部分の質量が１０～９８質量％であることが好ましく、構成単位（２）部分の質量が５～７０質量％、構成単位（３）部分の質量が３０～９５質量％であることがより好ましく、構成単位（２）部分の質量が１０～７０質量％、構成単位（３）部分の質量が３０～９０質量％であることがさらに好ましく、構成単位（２）部分の質量が３０～６０質量％、構成単位（３）部分の質量が４０～７０質量％であることが特に好ましく、構成単位（２）部分の質量が４０～５５質量％、構成単位（３）部分の質量が４５～６０質量％であることが最も好ましい。すなわち、本形態に係る位相差低減剤を構成する共重合体の原料となる下記式（２ａ）で表されるモノマー（以下、「モノマー（２ａ）」とも称する）及び下記式（３ａ）で表されるモノマー（以下、「モノマー（３ａ）」とも称する）の総質量１００質量％に対する、モノマー（２ａ）及びモノマー（３ａ）のそれぞれの割合は、モノマー（２ａ）が２～９０質量％、モノマー（３ａ）が１０～９８質量％であることが好ましく、モノマー（２ａ）が５～７０質量％、モノマー（３ａ）が３０～９５質量％であることがより好ましく、モノマー（２ａ）が１０～７０質量％、モノマー（３ａ）が３０～９０質量％であることがさらに好ましく、モノマー（２ａ）が３０～６０質量％、モノマー（３ａ）が４０～７０質量％であることが特に好ましく、モノマー（２ａ）が４０～５５質量％、モノマー（３ａ）が４５～６０質量％であることが最も好ましい。

[0066]

[化10]

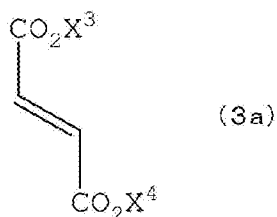


[0067] 式(2a)中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $a$ の定義は、それぞれ式(2)と同様である。

[0068] モノマー(2a)としては、例えば、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸エチル、ケイ皮酸 $t$  e r t -ブチル、ケイ皮酸シクロヘキシル、4-メチルケイ皮酸メチル、4-メチルケイ皮酸エチル、3,4-ジメチルケイ皮酸メチル、3,5-ジメチルケイ皮酸エチル、4- $t$  e r t -ブチルケイ皮酸メチルなどが挙げられるが、これらに制限されない。

[0069] モノマー(2a)は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わせられて用いられてもよい。

[0070] [化11]



[0071] 式(3a)中、 $X^3$ 及び $X^4$ の定義は、それぞれ式(3)と同様である。

[0072] モノマー(3a)としては、例えば、フマル酸ジ- $s$  e c -ブチル、フマル酸ジ- $t$  e r t -ブチル、フマル酸ジシクロプロピル、フマル酸ジシクロヘキシルなどが挙げられるが、これらに制限されない。

[0073] モノマー(3a)は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わせられて用いられてもよい。

[0074] 位相差低減剤を構成する共重合体は、構成単位(2)及び構成単位(3)以外に、ラジカル重合性基を少なくとも1つ有するモノマー(以下、「他の

モノマー」とも称する)由来の構成単位(以下、「他の構成単位」とも称する)をさらに有してもよい。他の構成単位を含むことにより、位相差低減剤の溶剤への溶解性を向上することができる。

[0075] ラジカル重合性基を少なくとも1つ有するモノマー(他のモノマー)としては、以下のモノマーが挙げられる。

[0076] (1) スチレン系モノマー

スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ジビニルベンゼン、マレイン酸ジビリル、プロパンジオールジビニルエーテルなど。

[0077] (2) (メタ)アクリル酸エステル系モノマー

メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、フェニルアクリレートフェニル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジ

メタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレートなど。

[0078] (3) オレフィン類

エチレン、プロピレン、イソブチレン、ビニルシクロヘキサンなど。

[0079] (4) ビニルエステル類

プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルなど。

[0080] (5) ビニルエーテル類

ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテルなど。

[0081] (6) ビニルケトン類

ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトンなど。

[0082] (7) N-ビニル化合物類

N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなど。

[0083] (8) その他

ブタジエン、ビニルナフタレン、ビニルピリジンなどのビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなど。

[0084] なかでも、位相差低減効果を向上させる観点から、ラジカル重合性基を少なくとも1つ有するモノマーは、(メタ)アクリル酸エステル系モノマー、オレフィン類、ビニルエーテル類であることが好ましく、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーであることがより好ましい。

[0085] 共重合体に含まれる他の構成単位は、1種のみ単独で含まれていてもよいし、2種以上が組み合わされて含まれていてもよい。

[0086] 位相差低減剤を構成する共重合体が、他の構成単位をさらに有する場合の、他の構成単位の含有割合は、特に制限されないが、溶解性を向上させる観点から、構成単位(2)部分及び構成単位(3)部分の総質量100質量部に対して、他の構成単位部分の質量が1～50質量部であることが好ましく

、3～40質量部であることがより好ましく、5～30質量部であることがさらに好ましく、10～20質量部であることが特に好ましい。

[0087] 位相差低減剤の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、溶媒への溶解性、シクロオレフィン系樹脂との相溶性の観点から、5000～300000であることが好ましく、8000～100000であることがより好ましく、10000～80000であることがさらに好ましい。なお、本明細書において、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 又は数平均分子量 ( $M_n$ ) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定したポリスチレン換算の値を採用するものとする。

[0088] 光学フィルムに含まれる位相差低減剤の含有量は、特に制限されないが、ゼロ位相差性を向上させる観点から、光学フィルムの固形分の総量100質量%に対して、5～45質量%であることが好ましく、10～30質量%であることがより好ましい。

[0089] [位相差低減剤の製造方法]

本形態に係る位相差低減剤は、従来公知の手法を適宜参照することにより製造することができる。より詳しくは、上記モノマー (2a) 及びモノマー (3a) 及び／又はラジカル重合性基を少なくとも1つ有するモノマーを、ラジカル重合により重合させることによって製造することができる。

[0090] ラジカル重合に用いるラジカル重合開始剤は、特に制限されず、フリーラジカルを発生する有機過酸化物、アゾビス系のラジカル重合開始剤等の公知の化合物を適宜採用することができる。

[0091] 有機過酸化物としては、ジアセチルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド (過酸化ベンゾイル)、ジイソブチロイルパーオキシド、ジ (2, 4-ジクロロベンゾイル) パーオキシド、ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル) パーオキシド、ジオクタノイルパーオキサド、ジラウロイルパーオキシド、ジステアロイルパーオキシド、ビス {4- (m-トルオイル) ベンゾイル} パーオキシドなどのジアシルパーオキシド類；メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、

メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類；

過酸化水素、*tert*-ブチルヒドロパーオキサイド、 $\alpha$ -クメンヒドロパーオキサイド、*p*-メンタンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、*tert*-ヘキシルヒドロパーオキサイドなどのヒドロパーオキサイド類；

ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジラウリルパーオキサイド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、*tert*-ブチルクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3などのジアルキルパーオキサイド類；

*tert*-ブチルパーオキシアセテート、*tert*-ブチルパーオキシピバレート、*tert*-ヘキシルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*tert*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシイソブチレート、*tert*-ブチルパーオキシマレエート、*tert*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*m*-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、*tert*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、*tert*-ブチルパーオキシネオドデカノエート、

t e r t -ブチルパーオキシベンゾエート、t e r t -ヘキシルパーオキシベンゾエート、ビス (t e r t -ブチルパーオキシ) イソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、t e r t -ブチルパーオキシm-トルオイルベンゾエート、3, 3', 4, 4' -テトラ (t e r t -ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノンなどのパーオキシエステル類；

1, 1-ビス (t e r t -ヘキシルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t e r t -ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス (t e r t -ブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t e r t -ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス (t e r t -ブチルパーオキシ) シクロドデカン、2, 2-ビス (t e r t -ブチルパーオキシ) ブタン、n-ブチル-4, 4-ビス (t e r t -ブチルパーオキシ) ピバレート、2, 2-ビス (4, 4-ジ- t e r t -ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパンなどのパーオキシケタール類；

t e r t -ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t e r t -ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t e r t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t e r t -ブチルパーオキシアリルモノカーボネートなどのパーオキシモノカーボネート類；

ジ- s e c -ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス (4- t e r t -ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ (3-メチル-3-メトキシブチル) パーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類；

その他、t e r t -ブチルトリメチルシリルパーオキサイドなどが挙げられるが、本発明で用いられる有機過酸化物はこれらの例示化合物に限定され

るものではない。

[0092] アゾビス系ラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、2, 2' -アゾビス (4 -メトキシ - 2, 4 -ジメチルバレロニトリル)、2, 2' -アゾビス (2, 4 -ジメチルバレロニトリル)、2, 2' -アゾビス (2 -メチルブチロニトリル)、1, 1' -アゾビス (シクロヘキサン - 1 -カルボニトリル)、2 - (カルバモイルアゾ) イソブチロニトリル、2, 2' -アゾビス [2 -メチル - N - {1, 1 -ビス (ヒドロキシメチル) - 2 -ヒドロキシエチル} プロピオンアミド]、2, 2' -アゾビス [2 -メチル - N - {2 - (1 -ヒドロキシブチル) } プロピオンアミド]、2, 2' -アゾビス [2 -メチル - N - (2 -ヒドロキシエチル) - プロピオンアミド]、2, 2' -アゾビス [N - (2 -プロペニル) - 2 -メチルプロピオンアミド]、2, 2' -アゾビス (N -ブチル - 2 -メチルプロピオンアミド)、2, 2' -アゾビス (N -シクロヘキシル - 2 -メチルプロピオンアミド)、2, 2' -アゾビス [2 - (5 -メチル - 2 -イミダゾリン - 2 -イル) プロパン] ジハイドロクロライド、2, 2' -アゾビス [2 - (2 -イミダゾリン - 2 -イル) プロパン] ジハイドロクロライド、2, 2' -アゾビス [2 - (2 -イミダゾリン - 2 -イル) プロパン] ジサルフェート・ジハイドレート、2, 2' -アゾビス [2 - (3, 4, 5, 6 -テトラヒドロピリミジン - 2 -イル) プロパン] ジハイドロクロライド、2, 2' -アゾビス [2 - {1 - (2 -ヒドロキシエチル) - 2 -イミダゾリン - 2 -イル} プロパン] ジハイドロクロライド、2, 2' -アゾビス [2 - (2 -イミダゾリン - 2 -イル) プロパン]、2, 2' -アゾビス (2 -メチルプロピオンアミジン) ジハイドロクロライド、2, 2' -アゾビス [N - (2 -カルボキシエチル) - 2 -メチル - プロピオンアミジン]、2, 2' -アゾビス (2 -メチルプロピオンアミドキシム)、ジメチル 2, 2' -アゾビスブチレート、4, 4' -アゾビス (4 -シアノペンタノイックアシッド)、2, 2' -アゾビス (2, 4, 4 -トリメチルペンタン)、1, 1' -アゾビス (1 -アセトキシ - 1 -フェニル

エタン)、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート(2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル)などが挙げられるが、本発明で用いられるアゾビス系ラジカル重合開始剤はこれらの例示化合物に限定されるものではない。

[0093] ラジカル重合開始剤の使用量は、モノマーの総量100mol%に対して、通常0.01~20mol%であり、0.05~10mol%であることが好ましく、0.1~5mol%であることが好ましい。

[0094] ラジカル重合には、触媒が用いられてもよい。触媒は、特に限定されず、例えば、公知のアニオン重合触媒、配位重合触媒、カチオン重合触媒などが挙げられる。

[0095] ラジカル重合は、ラジカル重合開始剤や触媒の存在下で、上記モノマーを、塊状重合法、溶液重合法、沈殿重合法、乳化重合法、懸濁重合法、又は塊状-懸濁重合法などの従来公知の方法で共重合させることにより行われる。

[0096] [コアシェル型粒子]

本発明に係る光学フィルムは、シェルを形成するポリマーのガラス転移温度が、コアを形成するポリマーのガラス転移温度よりも150℃以上290℃以下高いコアシェル型粒子を含むことを特徴とする。このようなコアシェル型粒子を含むことにより、シクロオレフィン系樹脂と位相差低減剤との分子間相互作用が適度に緩和され、偏光子と位相差低減剤との接着性が向上すると共に脆性が改善されと考えられる。

[0097] コアシェル型粒子は、表面を形成するシェルと、当該シェルに覆われ、粒子の中心部分を構成するコアとを少なくとも有する。なお、コアシェル形粒子は、シェルがコアを完全に被覆した構造のものに限定されるものではなく、部分的にコアが露出した構造であってもよい。以下、各部分(コア、シェル)について具体的に説明する。

[0098] (コア)

コアは、シクロオレフィン系樹脂と位相差低減剤との分子間相互作用を適度に緩和し、接着性向上及び脆性改善を図るために、ゴムとしての性質を有する弾性コアであることが好ましい。ゴムとして性質を有するためには、ゲ

ル含量が60質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましく、95質量%以上であることが特に好ましい。なお、本明細書でいうゲル含量とは、凝固、乾燥により得られたクラム0.5gをトルエン100gに浸漬し、23℃で24時間静置した後に不溶分と可溶分を分別したときの、不溶分と可溶分の合計量に対する不溶分の比率を意味する。

[0099] ゴムとしての性質を有する弾性コアを形成し得るポリマーとしては、天然ゴムや、ジエン系モノマー（共役ジエン系モノマー）及び（メタ）アクリレート系モノマーから選ばれる少なくとも1種のモノマー（第1モノマー）を50～100質量%、及び他の共重合可能なビニル系モノマー（第2モノマー）を0～50質量%含んで構成されるゴム弾性体や、ポリシロキサン系ゴム弾性体、あるいはこれらを併用したものが挙げられる。なかでも、ジエン系モノマーを用いたジエン系ゴムが好ましい。また、弾性コアは、（メタ）アクリレート系ゴムやポリシロキサン系ゴム弾性体であることも好ましい。なお、本発明において（メタ）アクリレートとは、アクリレート及び／又はメタクリレートを意味する。

[0100] 弾性コアに用いるジエン系ゴムを構成するモノマー（共役ジエン系モノマー）としては、例えば、1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）などが挙げられる。これらのジエン系モノマーは、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0101] シクロオレフィン系樹脂と位相差低減剤との分子間相互作用を適度に緩和し、接着性向上及び脆性改善を図るために、1,3-ブタジエンの重合体である1,3-ブタジエンゴム、又は、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合体であるブタジエンスチレンゴムが好ましく、1,3-ブタジエンゴムがより好ましい。

[0102] また、弾性コアに用いる（メタ）アクリレート系ゴムを構成するモノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレ

ート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレートなどのアルキル（メタ）アクリレート類；フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートなどの芳香環含有（メタ）アクリレート；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類；グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルアルキル（メタ）アクリレートなどのグリシジル（メタ）アクリレート類；アルコキシアルキル（メタ）アクリレート類；アリル（メタ）アクリレート、アリルアルキル（メタ）アクリレートなどのアリルアルキル（メタ）アクリレート類；モノエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレートなどの多官能性（メタ）アクリレート類などが挙げられる。これらの（メタ）アクリレート系モノマーは、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。特に好ましくはエチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートである。

[0103] 上記第1モノマーと共重合可能なビニル系モノマー（第2モノマー）としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレンなどのビニルアレーン類；アクリル酸、メタクリル酸などのビニルカルボン酸類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのビニルシアン類；塩化ビニル、臭化ビニル、クロロプレンなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのアルケン類；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼンなどの多官能性モノマーなどが挙げられる。これらのビニル系モノマーは、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。特に好ましくはスチレンである。

[0104] 上記共重合可能なビニル系モノマーはコアの0～50質量%の範囲、好ま

しくは0～30質量%の範囲、より好ましくは0～10質量%の範囲で含むことができる。

[0105] また、弾性コアを構成し得るポリシロキサン系ゴム弾性体としては、例えば、ジメチルポリシロキサン、ジエチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、ジメチルポリシロキサナージフェニルポリシロキサンなどの、アルキルあるいはアリール2置換シリルオキシ単位から構成されるポリシロキサン系ポリマーや、側鎖のアルキルの一部が水素原子に置換されたオルガノハイドロジェンポリシロキサンなどの、アルキルあるいはアリール1置換シリルオキシ単位から構成されるポリシロキサン系ポリマーが挙げられる。これらのポリシロキサン系ポリマーは、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジメチルポリシロキサナージフェニルポリシロキサンが硬化物に耐熱性を付与する上で好ましく、ジメチルポリシロキサンが容易に入手できて経済的でもあることから最も好ましい。

[0106] 弾性コアがポリシロキサン系ゴム弾性体から形成される態様において、ポリシロキサン系ポリマー部位は、硬化物の耐熱性を損なわないために、弾性体全体を100質量%として80質量%以上（より好ましくは90質量%以上）含有していることが好ましい。

[0107] コアを形成するポリマーのガラス転移温度（ $T_g$ ）は、光学フィルムの接着性向上及び脆性改善の観点から、0℃以下であることが好ましく、-20℃以下がより好ましく、-40℃以下がさらに好ましく、-60℃以下であることが特に好ましい。なお、本明細書において、ガラス転移温度（ $T_g$ ）は後述の実施例に記載された方法により測定された値を採用する。

[0108] コアの体積平均粒子径（ $M_v$ ）（以下、単に「粒子径」とも称する）は0.03～1 $\mu m$ が好ましく、0.05～0.5 $\mu m$ がより好ましく、0.07～0.3 $\mu m$ がさらに好ましい。体積平均粒子径が0.03 $\mu m$ 以上であると、均質なコア粒子を得やすいという点で好ましい。一方、1 $\mu m$ 以下で

あると、脆性の改良効果を得やすいという点で好ましい。なお、本明細書において、体積平均粒子径は、後述の実施例に記載された方法により測定された値を採用する。

[0109] コアの質量は、コアシェル形粒子の総質量100質量%に対して、40～97質量%が好ましく、60～95質量%がより好ましく、70～93質量%がさらに好ましく、80～90質量%が特に好ましい。コアが40質量%以上であると、光学フィルムにおいて、接着性向上及び脆性改善効果が良好に発揮される。一方、コアが97質量%以下であると、コアシェル型粒子の凝集が抑制され、光学フィルムを製造する際のドーブが高粘度となり取扱いが難しくなるのを防ぐことができる。

[0110] (シェル)

シェルは、コアシェル型粒子の最も外側（表面）に存在する。シェルは、コアよりも相対的にガラス転移温度が150℃以上290℃以下高い材料から構成される。このように、ガラス転移温度が高い材料（すなわち硬い材料）でコア（弾性コア）を覆うことにより、シクロオレフィン系樹脂と位相差低減剤との分子間相互作用が適度に緩和することができると考えられる。

[0111] シェルの被覆形態は、コアと物理的に吸着したものでも、化学的に結合したものであってもよいが、化学的に結合したものであることが好ましい。シェルとコアと化学的に結合した形態である場合のコアシェル型粒子は、コアを形成するポリマーを含むラテックスに対してシェルの構成成分であるモノマー（シェル形成用モノマー）を重合させることで得ることができる。

[0112] シェル形成用モノマーとしては、ガラス転移温度などの観点から、例えば、芳香族ビニルモノマー、ビニルシアンモノマー、（メタ）アクリレートモノマー、含窒素環ビニルモノマーが挙げられる。これらシェル形成用モノマーは、単独で用いてもよく、適宜組み合わせ用いてもよい。

[0113] 芳香族ビニルモノマーの具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、ジビニルベンゼン等のビニルベンゼン類が挙げ

られる。

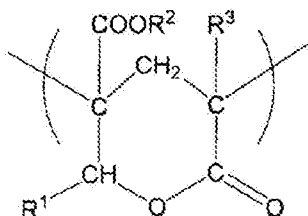
[0114] ビニルシアンモノマーの具体例としては、アクリロニトリル、又はメタクリロニトリル等が挙げられる。

[0115] (メタ) アクリレートモノマーの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル等が挙げられる。

[0116] 含窒素環ビニルモノマーの具体例としては、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-ε-カプロラクタムが挙げられる。

[0117] また、上記以外にも、特開2008-179677号公報に開示されている下記式で表される構成単位を有するポリマーを用いることもできる。

[0118] [化12]



[0119] 式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、互いに独立して、水素原子又は炭素数1～20の有機残基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基などの炭素数1～20のアルキル基等）を表す；なお、有機残基は、水素、酸素、窒素、硫黄、リン、ハロゲンの各原子を含有していてもよい。

[0120] なかでも、シェルは、ヒドロキシル基を有する芳香族環を含む構成単位、又は、含窒素環を含む構成単位を有するポリマーから構成されることが好ましい。より具体的には、シェル形成用モノマーは、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレンなどのヒドロキシル基を有する芳香族ビニルモノマー；N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-ε-カプロラクタムなどの含窒素環ビニルモノマーであることが好ましく

、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-ε-カプロラクタムなどの含窒素環ビニルモノマーであることがより好ましい。このようなヘテロ原子（酸素原子や窒素原子）を有する構成単位を含むことにより、コアシェル粒子の剛性が改善されると共に、シクロオレフィン系樹脂や位相差低減剤の嵩高い環状アルキル基部分に作用することで、フィルム表面の樹脂密度を下げ、接着剤の浸透を促進させることができる。

[0121] シェルを形成するポリマーのガラス転移温度（ $T_g$ ）は、光学フィルムの接着性向上及び脆性改善の観点から、 $100^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましく、 $130^{\circ}\text{C}$ 以上がより好ましく、 $160^{\circ}\text{C}$ 以上がさらに好ましい。

[0122] 本形態に係るコアシェル型粒子は、シェルを形成するポリマーのガラス転移温度が、コアを形成するポリマーのガラス転移温度よりも $150^{\circ}\text{C}$ 以上 $290^{\circ}\text{C}$ 以下高いことを必須し、 $160^{\circ}\text{C}$ 以上 $280^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $170^{\circ}\text{C}$ 以上 $270^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましい。当該ガラス転移温度の差（シェルーコア）が $150^{\circ}\text{C}$ 未満であると、例えば、シェルのガラス転移温度が低いことに起因して、光学フィルムの製膜適性に欠けるおそれがある。また、当該ガラス転移温度の差（シェルーコア）が $290^{\circ}\text{C}$ 超であると、例えば、シェルのガラス転移温度が高い（シェルが硬い）ことに起因して、シクロオレフィン系樹脂と位相差低減剤との分子間相互作用を十分に低減することができなくなり、接着性の向上や脆性の改善効果が十分に発揮できなくなるおそれがある。また、シクロオレフィン系樹脂と位相差低減剤との相溶性が悪化するおそれがある。

[0123] 光学フィルムに含まれるコアシェル型粒子の含有量は、特に制限されないが、光学フィルムの固形分の総量 $100$ 質量％に対して、 $1\sim35$ 質量％であることが好ましく、 $3\sim10$ 質量％であることがより好ましい。コアシェル型粒子の含有量が $1$ 質量％以上であると、光学フィルムの接着性及び脆性を十分に改善することができる。一方、含有量が $35$ 質量％以下であると、コアシェル型粒子が多すぎるにより一部が凝集して光散乱し、透明性が損なわれるのを防ぐことができる。

[0124]      [コアシェル型粒子の製造方法]

(コアの製造方法)

コアシェル型粒子を構成するコアを形成するポリマーが、ジエン系モノマー（共役ジエン系モノマー）及び（メタ）アクリレート系モノマーから選ばれる少なくとも1種のモノマー（第1モノマー）を含んで構成される場合には、コアの形成は、例えば、乳化重合、懸濁重合、マイクロサスペンション重合などによって製造することができ、例えば国際公開第2005/028546号に記載の方法を用いることができる。

[0125]      また、コアを形成するポリマーがポリシロキサン系ポリマーを含んで構成される場合には、コアの形成は、例えば、乳化重合、懸濁重合、マイクロサスペンション重合などによって製造することができ、例えば国際公開第2006/070664号に記載の方法を用いることができる。

[0126]      (シェルの形成方法)

シェルは、シェル形成用モノマーを、公知のラジカル重合により重合することによって形成することができる。コアをエマルジョンとして得た場合には、シェル形成用モノマーの重合は乳化重合法により行うことが好ましく、例えば、国際公開第2005/028546号に記載の方法に従って製造することができる。

[0127]      乳化重合において用いることができる乳化剤（分散剤）としては、ジオクチルスルホコハク酸やドデシルベンゼンスルホン酸などに代表されるアルキル又はアリールスルホン酸、アルキル又はアリールエーテルスルホン酸、ドデシル硫酸に代表されるアルキル又はアリール硫酸、アルキル又はアリールエーテル硫酸、アルキル又はアリール置換リン酸、アルキル又はアリールエーテル置換リン酸、ドデシルザルコシン酸に代表されるN-アルキル又はアリールザルコシン酸、オレイン酸やステアリン酸などに代表されるアルキル又はアリールカルボン酸、アルキル又はアリールエーテルカルボン酸などの各種の酸類、これら酸類のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩などのアニオン性乳化剤（分散剤）；アルキル又はアリール置換ポリエチレングリコール

などの非イオン性乳化剤（分散剤）；ポリビニルアルコール、アルキル置換セルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸誘導体などの分散剤が挙げられる。これらの乳化剤（分散剤）は、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0128] コアシェル形粒子の水性ラテックスの分散安定性に支障を来さない限り、乳化剤（分散剤）の使用量は少なくすることが好ましい。また、乳化剤（分散剤）は、その水溶性が高いほど好ましい。水溶性が高いと、乳化剤（分散剤）の水洗除去が容易になり、最終的に得られる硬化物への悪影響を容易に防止できる。

[0129] 乳化重合法を採用する場合には、公知の開始剤、すなわち2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどを熱分解型開始剤として用いることができる。

[0130] また、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、パラメタンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ヘキシルパーオキサイドなどの有機過酸化物；過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物といった過酸化物と、必要に応じてナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、グルコースなどの還元剤、及び必要に応じて硫酸鉄（II）などの遷移金属塩、さらに必要に応じてエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムなどのキレート剤、さらに必要に応じてピロリン酸ナトリウムなどのリン含有化合物などを併用したレドックス型開始剤を使用することもできる。

[0131] レドックス型開始剤系を用いた場合には、過酸化物が実質的に熱分解しない低い温度でも重合を行うことができ、重合温度を広い範囲で設定できるようになり好ましい。なかでもクメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物をレドックス型開始剤として用いることが好ましい。前記開始剤の使用量、レドックス型開始剤を用いる場合には前記還元剤・遷移金属塩・キレート剤

などの使用量は公知の範囲で用いることができる。またラジカル重合性二重結合を2以上有するモノマーを重合するに際しては公知の連鎖移動剤を公知の範囲で用いることができる。追加的に界面活性剤を用いることができるが、これも公知の範囲である。重合に際しての重合温度、圧力、脱酸素などの条件は、公知の範囲のものが適用できる。

[0132] 本形態に係る光学フィルムにおいて、コアシェル型粒子の含有量は、特に制限されないが、シクロオレフィン系樹脂及び位相差低減剤の総質量100質量部に対して、3質量部～50質量部であることが好ましく、5～40質量部であることがより好ましく、10～30質量部であることがさらに好ましい。コアシェル型粒子の含有量が3質量部以上であると、本発明の効果である、接着性の向上及び脆性の改善効果が良好に発揮される。一方、コアシェル型粒子の含有量が50質量部以下であると、コアシェル型粒子が多すぎるにより一部が凝集して光散乱し透明性が損なわれるのを防ぐことができる。

[0133] コアシェル型粒子の粒子径は特に限定されないが、体積平均粒子径（ $M_v$ ）は0.05～1.1  $\mu m$ が好ましく、0.07～0.7  $\mu m$ がより好ましく、0.1～0.5  $\mu m$ がさらに好ましい。体積平均粒子径が0.05  $\mu m$ 以上であると、接着性の向上という点で好ましい。一方、1.1  $\mu m$ 以下であると、脆性の改善という点で好ましい。

[0134] [添加剤]

光学フィルムは、位相差低減剤及び樹脂以外に、下記の添加剤（マット剤、可塑剤、紫外線吸収剤）を含んでもよい。

[0135] （マット剤）

光学フィルムは、製造された光学フィルムがハンドリングされる際の、傷つきや、搬送性が悪化することを防止するため、マット剤を含有することが好ましい。マット剤としては特にシリカ粒子を含有することが好ましい。

[0136] シリカ粒子とは、二酸化ケイ素を主成分とする粒子である。主成分とは、粒子を構成する成分の50%以上を含有することをいい、好ましくは70%

以上、より好ましくは８０％以上、特に好ましくは９０％以上含まれることをいう。

[0137] また、二酸化ケイ素系の粒子で、かつ表面がアルキル化処理により疎水化処理された微粒子を添加すると、溶媒に対しての分散性がよく、異物の発生を抑制できることから、好ましい。

[0138] シリカ粒子に対する疎水化処理は、アルキル化処理であることが好ましい。アルキル化処理された微粒子の表面はアルキル基を有し、そのアルキル基の炭素数は１～２０の範囲であることが好ましく、より好ましくは炭素数１～１２の範囲であり、特に好ましくは、炭素数１～８の範囲である。

[0139] シリカ粒子において、表面に炭素数１～２０の範囲のアルキル基を有するものは、例えば、二酸化ケイ素の粒子をアルキルシランで処理することにより得ることができる。また、表面にアルキル基を有するものの一例としては、アエロジルＲ８１２（日本アエロジル株式会社製）の商品名（アエロジルは登録商標）で市販されており、好ましく用いられる。

[0140] シリカ粒子の一次粒子の平均粒径は、５～４００ｎｍの範囲内が好ましく、さらに好ましいのは１０～３００ｎｍの範囲内である。

[0141] シリカ粒子の二次粒子の平均粒径は、１００～４００ｎｍの範囲内であることが好ましく、１００～４００ｎｍの範囲内であれば、凝集せずに一次粒子として含まれていることも好ましい。

[0142] シリカ粒子は、市販品を好ましく使用することができ、上記アエロジルＲ８１２以外に、例えば、アエロジルＲ９７２、Ｒ９７２Ｖ、Ｒ９７４、Ｒ９７６Ｓ、Ｒ８０５、Ｒ８１２Ｓ、ＲＹ３００、３００、Ｒ２０２、ＯＸ５０、ＴＴ６００（以上、日本アエロジル株式会社製）の商品名（アエロジルは登録商標）で市販されており、使用することができる。

[0143] これらの中でもアエロジルＲ８０５、Ｒ８１２、Ｒ９７６Ｓが、ハンドリング時の取り扱い性を向上しかつ光学フィルムのヘイズを低く保つことができ、好ましい。

[0144] （可塑剤）

可塑剤としては、ポリエステル、多価アルコールエステル、多価カルボン酸エステル（フタル酸エステルを含む）、グリコレート、及びエステル（脂肪酸エステルやリン酸エステルなどを含む）が挙げられる。なかでも、ジカルボン酸とジオールを反応させて得られる繰り返し単位を含むポリエステルであることが好ましい。これらは、単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0145] ポリエステルを構成するジカルボン酸は、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸又は脂環式ジカルボン酸であり、好ましくは芳香族ジカルボン酸である。ジカルボン酸は、1種類であっても、2種類以上の混合物であってもよい。

[0146] ポリエステルを構成するジオールは、芳香族ジオール、脂肪族ジオール又は脂環式ジオールであり、好ましくは脂肪族ジオールであり、より好ましくは炭素数1～4のジオールである。ジオールは、1種類であっても、2種類以上の混合物であってもよい。

[0147] なかでも、ポリエステルは、少なくとも芳香族ジカルボン酸を含むジカルボン酸と、炭素数1～4のジオールとを反応させて得られる繰り返し単位を含むことが好ましく、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸とを含むジカルボン酸と、炭素数1～4のジオールとを反応させて得られる繰り返し単位を含むことがより好ましい。

[0148] ポリエステルの分子の両末端は、封止されていても、封止されていなくてもよいが、光学フィルムの透湿性を低減する観点からは、封止されていることが好ましい。

[0149] また、多価アルコールエステルは、2価以上の脂肪族多価アルコールと、モノカルボン酸とのエステル（アルコールエステル）であり、好ましくは2～20価の脂肪族多価アルコールエステルである。多価アルコールエステルは、分子内に芳香環又はシクロアルキル環を有することが好ましい。

[0150] 脂肪族多価アルコールの好ましい例には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1，

2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジブチレングリコール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、キシリトール等が含まれる。なかでも、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、キシリトールなどが好ましい。

[0151] モノカルボン酸は、特に制限はなく、脂肪族モノカルボン酸、脂環式モノカルボン酸又は芳香族モノカルボン酸等でありうる。光学フィルムの透湿性を高め、かつ揮発しにくくするためには、脂環式モノカルボン酸又は芳香族モノカルボン酸が好ましい。モノカルボン酸は、1種類であってもよいし、2種以上の混合物であってもよい。また、脂肪族多価アルコールに含まれるOH基の全部をエステル化してもよいし、一部をOH基のままで残してもよい。

[0152] 脂肪族モノカルボン酸は、炭素数1～32の直鎖又は側鎖を有する脂肪酸であることが好ましい。脂肪族モノカルボン酸の炭素数はより好ましくは1～20であり、さらに好ましくは1～10である。脂肪族モノカルボン酸の例には、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチルーヘキサン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸；ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸等が含まれる。

[0153] 脂環式モノカルボン酸の例には、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキ

サンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸などが含まれる。

[0154] 芳香族モノカルボン酸の例には、安息香酸；安息香酸のベンゼン環にアルキル基又はアルコキシ基（例えば、メトキシ基やエトキシ基）を1～3個を導入したもの（例えば、トルイル酸など）；ベンゼン環を2個以上有する芳香族モノカルボン酸（例えば、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸など）が含まれ、好ましくは安息香酸である。

[0155] 多価アルコールエステルの具体例は、特開2006-113239号公報段落「0058」～「0061」に記載の化合物が挙げられる。

[0156] 多価カルボン酸エステルは、2価以上、好ましくは2～20価の多価カルボン酸と、アルコールとのエステルである。多価カルボン酸は、2～20価の脂肪族多価カルボン酸であるか、3～20価の芳香族多価カルボン酸又は3～20価の脂環式多価カルボン酸であることが好ましい。

[0157] 多価カルボン酸エステルの例には、トリエチルシトレート、トリブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート（ATEC）、アセチルトリブチルシトレート（ATBC）、ベンゾイルトリブチルシトレート、アセチルトリフェニルシトレート、アセチルトリベンジルシトレート、酒石酸ジブチル、酒石酸ジアセチルジブチル、トリメリット酸トリブチル、ピロメリット酸テトラブチル等が含まれる。

[0158] グリコレートの例には、アルキルフタリルアルキルグリコレート類が含まれる。アルキルフタリルアルキルグリコレート類の例には、メチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルメチルグリコレート、ブチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルオクチルグリコレート、エチルフタリルオクチルグリコレート、

ト、オクチルフタリルメチルグリコレート、オクチルフタリルエチルグリコレート等が含まれ、好ましくはエチルフタリルエチルグリコレートである。

[0159] エステルには、脂肪酸エステル、クエン酸エステルやリン酸エステルなどが含まれる。脂肪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、及びセバシン酸ジブチル等が含まれる。クエン酸エステルの例には、クエン酸アセチルトリメチル、クエン酸アセチルトリエチル、及びクエン酸アセチルトリブチル等が含まれる。リン酸エステルの例には、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ビフェニルジフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、及びトリブチルホスフェート等が含まれ、好ましくはトリフェニルホスフェートである。

[0160] なかでも、ポリエステル、グリコレート、リン酸エステルが好ましく、ポリエステルが特に好ましい。

[0161] 可塑剤の含有量は、樹脂（特にシクロオレフィン系樹脂）100質量部に対して、好ましくは1～20質量部の範囲であり、より好ましくは1.5～15質量部の範囲である。可塑剤の含有量が上記範囲内であると、可塑性の付与効果が発現でき、光学フィルムからの可塑剤の耐染みだし性にも優れる。

[0162] （紫外線吸収剤）

光学フィルムは、偏光板や液晶表示装置に照射される不要な紫外線を遮蔽するために、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。紫外線吸収剤を含有することにより、液晶セル中の液晶分子の劣化を防止できるため偏光板や表示装置が太陽光等に長時間曝されても偏光機能を維持することができる。

[0163] 紫外線吸収剤としては、例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等を挙げることができるが、着色の少ないベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。また、特開平10-182621号公報、特開平8-337574号公報に記載の

紫外線吸収剤、特開平6-148430号公報に記載の高分子紫外線吸収剤も好ましく用いられる。

[0164] 光学フィルムを、光学補償フィルムの他に、偏光板の保護フィルムとして用いる場合、紫外線吸収剤としては、偏光子や液晶の劣化防止の観点から、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ液晶の表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ない特性を備えていることが好ましい。

[0165] 紫外線吸収剤の添加量は、光学フィルムに含まれる固形分の総量100質量部に対して0.1～5.0質量部の範囲内であることが好ましく、0.5～3.0質量部の範囲内であることがさらに好ましい。

[0166] ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、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]、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール、オクチル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートと2-エチルヘキシル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートの混合物等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0167] また、市販品として、「チヌビン (TINUVIN) 109」、「チヌビン (TINUVIN) 171」、「チヌビン (TINUVIN) 326」、「チヌビン (TINUVIN) 328」「チヌビン (TINUVIN) 928」(以上、商品名、BASFジャパン社製)(TINUVINは登録商標)を好ましく使用できる。

[0168] <光学フィルムの物性>

[ヘイズ]

光学フィルムは、ヘイズが1%未満であることが好ましく、0.5%未満であることがより好ましい。ヘイズを1%未満とすることにより、光学フィルムの透明性がより高くなり、光学用途のフィルムとしてより用いやすくなるという利点がある。光学フィルムにおいて、マット剤を使用する場合には、上記ヘイズの観点から、均一な粒子径を有するシリカ粒子を分散させて用いることが好ましい。これにより、粒子による光散乱の程度が低くし、透明性に優れた光学フィルムを得ることができる。なお、本明細書において、ヘイズは、後述の実施例に記載の方法により測定された値を採用する。

[0169] [フィルム長、幅、膜厚]

光学フィルムは、長尺であることが好ましく、具体的には、100~4000m程度の長さであることが好ましく、ロール状に巻き取られる。また、光学フィルムの幅は1m以上であることが好ましく、さらに好ましくは1.3m以上であり、特に1.3~4mであることが好ましい。

[0170] 延伸後の光学フィルムの膜厚は、5~20 $\mu$ mの範囲内である。より好ましくは10~15 $\mu$ mである。膜厚が5 $\mu$ m以上であれば、一定以上の光学フィルム強度を発現させることができ、クラック耐性の観点から好ましい。膜厚が20 $\mu$ m以下であれば、偏光板及び表示装置の薄型化に適用できる。特に、光学フィルムがシクロオレフィン系樹脂を含む場合、薄膜でもクラック耐性が良く、光学フィルム面の場所による位相差の変動を低減することができる。

[0171] <光学フィルムの製造方法>

本形態に係る光学フィルムの製造方法は、特に制限はないが、溶液流延製膜法によって製造することが、透明性のある薄膜のフィルムを製造しやすいため、好ましい。

[0172] 特に、シクロオレフィン系樹脂の薄膜の光学フィルムを、溶液流延製膜法で製造した場合、樹脂鎖のほぐれが、熔融流延よりも大きいため、樹脂鎖間の絡み合いが大きい。その結果、相溶性が向上し、透明性のあるフィルムが作製できると推測している。

[0173] 溶液流延製膜法によって製膜するに当たって、コアシェル型粒子を予めシクロオレフィン系樹脂に分散させて分散物を得た後、当該分散物と位相差低減剤と有機溶媒とを含有するドープを、溶解温度 15～50℃の範囲内で調製することが好ましい。

[0174] 光学フィルムは、少なくともコアシェル型粒子を予めシクロオレフィン系樹脂に分散させた分散物及び位相差低減剤を含有するドープを調製する工程（ドープ調製工程）と、前記ドープを支持体上に流延してウェブ（流延膜ともいう）を形成する工程（流延工程）と、支持体上でウェブから溶媒を蒸発させる工程（溶媒蒸発工程）と、ウェブを支持体から剥離する工程（剥離工程）と、得られた光学フィルムを乾燥させる工程（予備乾燥工程）と、延伸後の光学フィルムをさらに乾燥させる工程（乾燥工程）と、得られた光学フィルムを巻取る工程（巻取り工程）と、によって製造されることが好ましい。また、製造された光学フィルムロールからの取り効率を考慮し、予備乾燥工程の後に光学フィルムを延伸する工程（延伸工程）を設け、延伸してもよい。

[0175] [ドープ調製工程]

溶液流延法に用いられる溶媒としては、例えば、クロロホルム、ジクロロメタンなどの塩素系溶媒；トルエン、キシレン、ベンゼン、及びこれらの混合溶媒などの芳香族系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、2-ブタノールなどのアルコール系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、ジメチ

ルスルホキシド、ジオキサン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、酢酸エチル、ジエチルエーテル；などが挙げられる。これら溶剤は１種のみ用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0176] 溶媒が良溶媒と貧溶媒の混合溶媒である場合、良溶媒は、例えば、塩素系有機溶媒としては、ジクロロメタン、非塩素系有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、１，３－ジオキソラン、１，４－ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、２，２，２－トリフルオロエタノール、２，２，３，３－ヘキサフルオロ－１－プロパノール、１，３－ジフルオロ－２－プロパノール、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－メチル－２－プロパノール、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－プロパノール、２，２，３，３，３－ペンタフルオロ－１－プロパノール、ニトロエタン等が挙げられ、なかでもジクロロメタンであることが好ましい。貧溶媒としてはアルコール系溶媒が好ましく用いられる。なかでも、剥離性を改善し、高速度流延を可能にする観点から、メタノール、エタノール及びブタノールから選択されることが好ましく、エタノールより好ましい。

[0177] 溶媒が良溶媒と貧溶媒の混合溶媒である場合、均一なドープを得やすいという観点から、良溶媒を溶媒全体量に対して５５質量％以上を用いることが好ましく、７０質量％以上用いることが好ましく、８０質量％以上用いることがさらに好ましい。

[0178] [流延工程]

ドープを、送液ポンプ（例えば、加圧型定量ギヤポンプ）を通して加圧ダイに送液し、無限に移送する無端の金属支持体、例えば、ステンレスベルト、又は回転する金属ドラム等の金属支持体上の流延位置に、加圧ダイスリットから流延し、ウェブを形成する工程である。

[0179] [溶媒蒸発工程]

ウェブを流延用金属支持体上で加熱し、溶媒を蒸発させる工程であり、後

述する剥離時の残留溶媒量を制御する工程である。

[0180] 溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法又は支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱方法が、乾燥効率がよく好ましい。

[0181] [剥離工程]

金属支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置で剥離する工程である。剥離されたウェブは光学フィルムとして次工程に送られる。

[0182] 金属支持体上の剥離位置における温度は好ましくは10～40℃の範囲であり、さらに好ましくは11～30℃の範囲である。

[0183] 剥離する時点での金属支持体上でのウェブの残留溶媒量は、ウェブの固形分量100質量部に対して、15～100質量部の範囲内とすることが好ましい。残留溶媒量の制御は、溶媒蒸発工程における乾燥温度及び乾燥時間で行うことが好ましい。残留溶媒量が15質量部以上であると、支持体上での乾燥過程において、シリカ粒子が厚さ方向に分布を持たず光学フィルム中に均一に分散した状態になるため、好ましい。また、残留溶媒量が100質量部以内であれば、光学フィルムが自己支持性を有し、光学フィルムの剥離不良を回避でき、ウェブの機械的強度も保持できることから剥離時の平面性が向上し、剥離張力によるツレや縦スジの発生を抑制できる。

[0184] [乾燥及び延伸工程]

乾燥工程は予備乾燥工程、本乾燥工程に分けて行うこともできる。

[0185] 金属支持体からウェブ剥離して得られた光学フィルムは、予備乾燥させる。光学フィルムの予備乾燥は、光学フィルムを、上下に配置した多数のローラーにより搬送しながら乾燥させてもよいし、テンター乾燥機のように光学フィルムの両端部をクリップで固定して搬送しながら乾燥させてもよい。

[0186] ウェブを乾燥させる手段は特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ローラー、マイクロ波等で行うことができるが、簡便さの点で、熱風で行うことが好ましい。

[0187] ウェブの予備乾燥工程における乾燥温度は好ましくは光学フィルムのガラ

ス転移点 $-5^{\circ}\text{C}$ 以下であって、 $30^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で1分以上30分以下の熱処理を行うことが効果的である。乾燥温度は $40\sim150^{\circ}\text{C}$ の範囲内、さらに好ましくは $50\sim100^{\circ}\text{C}$ の範囲内で乾燥が行われる。

[0188]     〔延伸工程〕

光学フィルムは、延伸装置にて残留溶媒量下で延伸処理を行うことで、薄膜の光学フィルムを製造したり、広幅の光学フィルムを製造したり、光学フィルムの平面性を向上したりすることができる。また、光学フィルム内の分子の配向を制御することで、位相差値 $R_o$ 及び $R_t$ を調整することができる。

[0189]     光学フィルムの製造において、延伸工程にて延伸する場合、延伸開始時の残留溶媒量を5質量%以上30質量%未満とすることが好ましい。より好ましくは $10\sim25$ 質量%の範囲内である。延伸開始時の残留溶媒量が5質量%以上であれば、延伸時に光学フィルムに発生する応力を低くし、樹脂鎖の配向に伴う位相差の発現を抑制し、位相差値をゼロ位相差性の範囲に調整しやすい。また、延伸開始時の残留溶媒量が30質量%未満であれば、残留溶媒を含んだ光学フィルムの安定性、例えば、搬送方向（長手方向、MD方向、流延方向ともいう）、又は幅手方向（搬送方向と直交する方向、TD方向ともいう）のタルミ抑制の観点で好ましい。

[0190]     延伸操作は多段階に分割して実施してもよい。また、二軸延伸を行う場合には同時二軸延伸を行ってもよいし、段階的に実施してもよい。この場合、段階的とは、例えば、延伸方向の異なる延伸を順次行うことも可能であるし、同一方向の延伸を多段階に分割し、かつ異なる方向の延伸をそのいずれかの段階に加えることも可能である。

[0191]     すなわち、例えば、次のような延伸ステップも可能である：

- ・ 長手方向に延伸→幅手方向に延伸→長手方向に延伸→長手方向に延伸
- ・ 幅手方向に延伸→幅手方向に延伸→長手方向に延伸→長手方向に延伸
- ・ 幅手方向に延伸→斜め方向に延伸

また、同時二軸延伸には、一方向に延伸し、もう一方を、張力を緩和して

収縮させる場合も含まれる。

[0192]     〔乾燥工程〕

乾燥工程では、乾燥装置によって延伸後の光学フィルムを加熱して乾燥させる。

[0193]     光学フィルム中に含有する有機溶媒量を調整するのに、乾燥工程の条件を適宜調整して行うことが好ましい。

[0194]     熱風等により光学フィルムを加熱する場合、使用済みの熱風（溶媒を含んだエアーや濡れ込みエアー）を排気できるノズルを設置して、使用済み熱風の混入を防ぐ手段も好ましく用いられる。熱風温度は、40～350℃の範囲がより好ましい。また、乾燥時間は5秒～60分程度が好ましく、10秒～30分がより好ましい。

[0195]     乾燥工程においては、残留溶媒量が一般的には2質量%以下になるまで、光学フィルムを乾燥することが好ましい。

[0196]     〔巻取り工程〕

光学フィルム中の残留溶媒量が2質量%以下となってから光学フィルムとして巻取る工程であり、残留溶媒量を好ましくは1質量%以下にすることにより寸法安定性の良好な光学フィルムを得ることができる。

[0197]     巻取り方法は、一般に使用されているものを用いればよく、定トルク法、定テンション法、テーパテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法等があり、それらを使い分ければよい。

[0198]     ＜光学フィルムの用途＞

光学フィルムは、液晶表示装置、有機EL表示装置等の各種表示装置やタッチパネルに用いられる機能フィルムであることが好ましい。具体的には、光学フィルムは、液晶表示装置又は有機EL表示装置用の偏光板保護フィルム、位相差フィルム、反射防止フィルム、輝度向上フィルム、ハードコートフィルム、防眩フィルム、帯電防止フィルムなどでありうる。ここで、位相差フィルムとは、ゼロ位相差性の位相差領域のフィルムも含む。

[0199]     特に好ましい応用は、IPS型液晶表示装置用の光学フィルムである。光

学フィルムは、前記位相差フィルムを兼ねる偏光板保護フィルムとして用いることもできる。

[0200] <偏光板>

本発明の一形態によると、偏光子の少なくとも一方の面に、上記光学フィルムが配置されてなる偏光板が提供される。

[0201] [偏光子]

偏光子は、一定方向の偏波面の光だけを通す素子であり、その例には、ポリビニルアルコール系偏光フィルムが含まれる。

[0202] ポリビニルアルコール系偏光フィルムには、ポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと、二色性染料を染色させたものがある。

[0203] 偏光子は、ポリビニルアルコールフィルムを一軸延伸した後、染色するか又はポリビニルアルコールフィルムを染色した後、一軸延伸して、好ましくはホウ素系化合物で耐久性処理をさらに行って得ることができる。

[0204] 偏光子の膜厚は、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内が好ましく、 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。

[0205] ポリビニルアルコールを支持体上に塗布した後、延伸することにより得られる塗布型偏光子であることがより薄膜化できる点で好ましい。

[0206] ポリビニルアルコールフィルムとしては、特開2003-248123号公報、特開2003-342322号公報等に記載のエチレン単位の含有量1～4モル%、重合度2000～4000、ケン化度99.0～99.99モル%のエチレン変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。また、特開2011-100161号公報、特許第4691205号公報、特許第4804589号公報に記載の方法で、偏光子を作製し本発明の光学と貼り合わせて偏光板を作製することが好ましい。

[0207] (接着剤)

水糊

偏光板は、光学フィルムを完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液（水糊）を用いて偏光子に貼り合わせることが好ましい。もう一方の面には他の

偏光板保護フィルムを貼合することができる。光学フィルムは液晶表示装置とされた際に、偏光子の液晶セル側に設けられることが好ましく、偏光子の液晶セルとは反対側の光学フィルムは、本形態に係る光学フィルム、及び従来の偏光板保護フィルムのどちらでも用いることができる。

[0208] 例えば、従来の偏光板保護フィルムとしては、市販のセルロースエステルフィルム（例えば、コニカミノルタタックKC8UX、KC5UX、KC8UCR3、KC8UCR4、KC8UCR5、KC8UY、KC6UY、KC6UA、KC4UY、KC4UE、KC8UE、KC8UY-HA、KC8UX-RHA、KC8UXW-RHA-C、KC8UXW-RHA-NC、KC4UXW-RHA-NC、以上、コニカミノルタ株式会社製）が好ましく用いられる。

[0209] 活性エネルギー線硬化性接着剤

また、偏光板においては光学フィルムと偏光子とが、活性エネルギー線硬化性接着剤により貼合されていることが好ましい。

[0210] 活性エネルギー線硬化性接着剤は、紫外線硬化型接着剤を用いることが好ましい。光学フィルムと偏光子との貼合に紫外線硬化型接着剤を適用することにより、薄膜でも強度が高く、平面性に優れた偏光板を得ることができる。紫外線硬化型接着剤を用いた偏光板の製造方法に特に制限はなく、従来公知の方法で製造することができる。

[0211] 保護フィルム

偏光子を挟んで光学フィルムとは反対側に配置されるフィルムは、偏光子の保護フィルムとして機能するフィルムであることが好ましい。

[0212] このような保護フィルムとしては、本形態に係る光学フィルムを用いてもよいが、例えば、市販のセルロースエステルフィルム（例えば、コニカミノルタタックKC8UX、KC5UX、KC4UX、KC8UCR3、KC4SR、KC4BR、KC4CR、KC4DR、KC4FR、KC4KR、KC8UY、KC6UY、KC4UY、KC4UE、KC8UE、KC8UY-HA、KC2UA、KC4UA、KC6UAKC、KC2UAH、KC4

UAH、KC6UAH、以上、コニカミノルタ株式会社製、フジタックT40UZ、フジタックT60UZ、フジタックT80UZ、フジタックTD80UL、フジタックTD60UL、フジタックTD40UL、フジタックR02、フジタックR06、以上、富士フイルム株式会社製）も好ましく用いることができる。光学フィルムを保護フィルムとして使用し、偏光子の両側に光学フィルムを配置しても良い。

[0213] また、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート等の樹脂フィルム、脂環式ポリオレフィン（例えば、日本ゼオン株式会社製、ゼオノア（登録商標）、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、シクロオレフィンコポリマー、ポリイミド（例えば、三菱ガス化学株式会社製、ネオプリム（登録商標））、フルオレン環変性ポリカーボネート、脂環変性ポリカーボネート、アクリロイル系化合物等の樹脂フィルムが挙げられる。これら樹脂基材のうち、コストや入手の容易性の点では、ポリエチレンテレフタレート（略称：PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（略称：PEN）、ポリカーボネート（略称：PC）等のフィルムが保護フィルムとして好ましく用いられる。

[0214] 上記保護フィルムの厚さは、特に制限されないが、10～200 $\mu$ m程度とすることができ、好ましくは10～100 $\mu$ mの範囲内であり、より好ましくは10～70 $\mu$ mの範囲内である。

[0215] <表示装置>

本発明の一形態によると、上記光学フィルム、又は、上記偏光板を有する、表示装置が提供される。

[0216] [液晶表示装置]

光学フィルムを貼合した偏光板を液晶表示装置に用いることによって、種々の視認性に優れた液晶表示装置を作製することができる。

[0217] 光学フィルムを貼合した偏光板は、STN、TN、OCB、HAN、VA（MVA、PVA）、IPS、OCBなどの各種駆動方式の液晶表示装置に

用いることができる。好ましくはIPS型液晶表示装置である。

[0218] 液晶表示装置には、通常視認側の偏光板とバックライト側の偏光板の2枚の偏光板が用いられるが、偏光板を両方の偏光板として用いることも好ましく、片側の偏光板として用いることも好ましい。特に偏光板は外部環境に直接触れる視認側の偏光板として用いることが好ましく、本形態に係る光学フィルムが保護フィルムである場合は視認側表面、又は本形態に係る光学フィルムが光学補償フィルムである場合は、液晶セル側に配置されることが好ましい。IPS型液晶表示装置の光学補償フィルムとして用いる場合には、液晶セルの両側に配置されることが好ましい。

[0219] また、バックライト側の偏光板は本形態以外の偏光板を用いることもでき、その場合は偏光子の両面に、例えば、市販のセルロースエステルフィルム（例えば、コニカミノルタタックKC8UX、KC5UX、KC4UX、KC8UCR3、KC4SR、KC4BR、KC4CR、KC4DR、KC4FR、KC4KR、KC8UY、KC6UY、KC4UY、KC4UE、KC8UE、KC8UY-HA、KC2UA、KC4UA、KC6UA、KC2UAH、KC4UAH、KC6UAH、以上コニカミノルタ株式会社製、フジタックT40UZ、フジタックT60UZ、フジタックT80UZ、フジタックTD80UL、フジタックTD60UL、フジタックTD40UL、フジタックR02、フジタックR06、以上富士フィルム株式会社製等）を貼合した偏光板が好ましく用いられる。

[0220] また、バックライト側の偏光板として、偏光子の液晶セル側に本形態に係る光学フィルムを用い、反対側の面に上記市販の保護フィルムや位相差フィルム、ポリエステルフィルム、アクリルフィルム、ポリカーボネートフィルム、又は他のシクロオレフィンフィルムを貼合した偏光板も好ましく用いることができる。

[0221] 本形態に係る光学フィルムを貼合した偏光板を用いることで、特に画面が30型以上の大画面の液晶表示装置であっても、表示ムラ、正面コントラスト、視野角など視認性に優れた液晶表示装置を得ることができる。

[0222] [有機エレクトロルミネッセンス表示装置]

本形態に係る光学フィルム（特に、シクロオレフィン系樹脂を含む光学フィルム）はフリーフォームでの打ち抜き加工適正が高いため、有機エレクトロルミネッセンス表示装置にも好適である。

[0223] 有機エレクトロルミネッセンス表示装置に適用可能な有機EL素子の概要については、例えば、特開2013-157634号公報、特開2013-168552号公報、特開2013-177361号公報、特開2013-187211号公報、特開2013-191644号公報、特開2013-191804号公報、特開2013-225678号公報、特開2013-235994号公報、特開2013-243234号公報、特開2013-243236号公報、特開2013-242366号公報、特開2013-243371号公報、特開2013-245179号公報、特開2014-003249号公報、特開2014-003299号公報、特開2014-013910号公報、特開2014-017493号公報、特開2014-017494号公報等に記載されている構成を挙げることができる。

## 実施例

[0224] 本発明を、以下の実施例及び比較例を用いてさらに詳細に説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに限定されるわけではない。なお、特記しない限り、「%」及び「部」は、それぞれ、「質量%」及び「質量部」を意味する。また、各モノマーの混合比は、仕込み質量比を用いることとする。

[0225] <位相差低減剤（共）重合体の合成>

[位相差低減剤A-1]

500mlの3頭コルベンに、フマル酸ジシクロヘキシル50g、ケイ皮酸エチル50g、過酸化ベンゾイル0.56g、純水200mlを加えて、窒素フローしながら、室温で1時間激しく攪拌した。その後、70℃に昇温して24時間攪拌を続けた。反応終了後、水を減圧除去し、テトラヒドロフラン100mlを加えて、加温溶解した。その際、析出している不溶物をろ

過して取り除き、得られた溶液を攪拌しているメタノール5 L中に滴下して再沈精製を行った。十分に攪拌した後、析出物をろ過、乾燥して、位相差低減剤A-1を34 g得た。なお、GPCにて測定した位相差低減剤A-1の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は32000であった。

[0226] [比較位相差低減剤a-1～a-2]

モノマーを表2に記載のもの(ただし、モノマーの総量が100 gとなるように調整)としたこと以外は、位相差低減剤A-1と同様の方法で単一のモノマーからなる比較位相差低減剤a-1～a-2を合成した。

[0227] <コアシェル型粒子の調製>

[コアシェル型粒子L-1の調製]

(コア粒子R-1を含むラテックスの調製)

100 L耐圧重合機中に、脱イオン水200質量部、リン酸三カリウム0.03質量部、リン酸二水素カリウム0.25質量部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA)0.002質量部、硫酸第一鉄・7水和塩(Fe)0.001質量部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDS)1.5質量部を投入し、攪拌しつつ十分に窒素置換を行って酸素を除いた後、1,3-ブタジエン(BD)100質量部、スチレン34質量部を系中に投入し、45℃に昇温した。パラメンタンヒドロパーオキシド(PHP)0.015質量部、続いてナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)0.04質量部を投入し、重合を開始した。重合開始から4時間目に、PHP0.01質量部、EDTA0.0015質量部及びFe0.001質量部を投入した。重合10時間目に減圧下残存モノマーを脱揮除去して重合を終了し、コア粒子R-1を含むラテックスを得た。得られたラテックスに含まれるコア粒子R-1の体積平均粒子径(M<sub>v</sub>)は0.10 μmであった。

[0228] (コアシェル型粒子L-1を含むラテックスの調製)

3 Lガラス容器に、上記で得たコア粒子R-1を含むラテックス1575質量部(ポリ1,3-ブタジエンゴム粒子510質量部相当)及び脱イオン

水 3 1 5 質量部を仕込み、窒素置換を行いながら 6 0 °C で攪拌した。E D T A 0 . 0 2 4 質量部、F E 0 . 0 0 6 質量部、S F S 1 . 2 質量部を加えた後、メタクリル酸メチル 9 0 質量部、及びクメンハイドロパーオキサイド（C H P）0 . 3 質量部の混合物を 2 時間かけて連続的に添加し、重合した。添加終了後、さらに 2 時間攪拌して反応を終了させ、コアシェル型粒子 L - 1 を含むラテックスを得た。得られたラテックスに含まれるコアシェル型粒子 L - 1 の体積平均粒子径（M v）は 0 . 1 1 μm であった。

[0229] なお、コア粒子 R - 1 の体積平均粒子径（M v）及びコアシェル型粒子 L - 1 の体積平均粒子径（M v）は、マイクロトラック U P A 1 5 0（日機装株式会社製）を用いて測定した。脱イオン水で希釈したものを測定試料として用いた。測定は、水の屈折率、及びそれぞれの粒子の屈折率を入力し、計測時間 6 0 0 秒、S i g n a l L e v e l が 0 . 6 ~ 0 . 8 の範囲内になるように試料濃度を調整して行った。

[0230] なお、コアシェル型粒子 L - 1 のコアを形成するポリマー及びシェルを形成するポリマーのそれぞれのガラス転移温度（T g）は以下の方法で測定した。コアを形成するポリマーのガラス転移温度（T g）は、J I S K 6 2 4 0（2 0 1 1）に記載の方法に基づき、開始温度を - 1 4 0 °C として測定した。シェルを構成するポリマーについては、J I S K 7 1 2 1（1 9 8 7）に記載の方法に基づいて測定した中間点ガラス転移温度（T m g）をガラス転移温度（T g）とした。

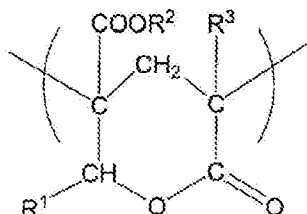
[0231] [コアシェル型粒子 L - 2 ~ L - 5 及び比較コアシェル型粒子 I - 1 ~ I - 2 を含むラテックスの調製]

コアを形成するためのモノマー（コア形成用モノマー）と、シェルを形成するためのモノマー（シェル形成用モノマー）とを、それぞれ表 1 に記載の材料としたこと以外は、コアシェル型粒子 L - 1 と同様の方法で、コアシェル型粒子 L - 2 ~ L - 5 及び比較コアシェル型粒子 I - 1 ~ I - 2 を含むラテックスを調製した。

[0232] なお、コアシェル型粒子 L - 4 を含むラテックスの調製に用いたポリマー

Xは、下記式に示される、主鎖にラクトン構造を有する構成単位（式中、 $R^1$ はHであり、 $R^2$ は $CH_3$ であり、 $R^3$ は $CH_3$ である）からなるポリマーである。

[0233] [化13]



[0234] <光学フィルムの作製>

[光学フィルムB-1]

（コアシェル型粒子を含むシクロオレフィン系樹脂の調製）

25℃の1L混合槽にメチルエチルケトン（MEK）15.8gを導入し、攪拌しながら、上記で得たコアシェル型粒子L-1のラテックスを15.8g（コアシェル型粒子L-1 4.8g相当）投入した。均一に混合後、水200gを80g／分の供給速度で投入した。供給終了後、速やかに攪拌を停止したところ、浮上性の凝集体及び有機溶媒を一部含む水相からなるスラリー液を得た。次に、一部の水相を含む凝集体を残し、水相を槽下部の払出し口より排出させた。得られた凝集体にMEK45g、ジクロロメタン225gを追加して均一に混合し、コアシェル型粒子を均一に分散した分散体を得た。この分散体に、シクロオレフィン系樹脂（ARTON（登録商標）G7810、数平均分子量（ $M_n$ ）45000、重量平均分子量（ $M_w$ ）140000、ガラス転移温度（ $T_g$ ）165℃、JSR株式会社製）80gを混合した。この混合物から、回転式の蒸発装置を用いて液体成分を除去した。このようにして、シクロオレフィン系樹脂にコアシェル型粒子が分散した分散物（M-1）を得た。

[0235] （微粒子添加液の調製）

11.3質量部の微粒子（アエロジル（登録商標）R812、日本アエロジル株式会社製）と、84質量部のエタノールとを、ディゾルバーで50分

間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散し、微粒子分散液を得た。溶解タンク中で十分攪拌されているジクロロメタン（100質量部）に、5質量部の微粒子分散液を、ゆっくりと添加した。さらに、二次粒子の粒径が所定の大きさとなるようにアトライターにて分散を行った。これを日本精線株式会社製のファインメットNFで濾過し、微粒子添加液を調製した。

[0236] （主ドープの調製）

下記組成の主ドープを調製した。まず加圧溶解タンクにジクロロメタン及びエタノールを添加した。ジクロロメタンの入った加圧溶解タンクに上記で得たシクロオレフィン系樹脂にコアシェル型粒子が分散した分散物（M-1）、上記で合成した位相差低減剤A-1及び微粒子添加液を攪拌しながら投入した。これを35℃に加熱し、攪拌しながらシクロオレフィン系樹脂及び位相差低減剤A-1を完全に溶解し、これを安積濾紙株式会社製の安積濾紙No. 244を使用してろ過して、主ドープを調製した。なお、主ドープに含まれるコアシェル型粒子の割合は、シクロオレフィン系樹脂及び位相差低減剤A-1の総質量100質量部に対して、5質量部であった。

[0237] シクロオレフィン系樹脂にコアシェル型粒子が分散した分散物（M-1）

84.8質量部

ジクロロメタン 300質量部

エタノール 20質量部

位相差低減剤A-1 16質量部

微粒子添加液 7.6質量部。

[0238] （光学フィルムの作製）

無端ベルト流延装置を用い、上記で調製した主ドープを温度31℃、1800mm幅でステンレスベルト支持体上に均一に流延した。ステンレスベルトの温度は28℃に制御した。ステンレスベルトの搬送速度は20m/分とした。ステンレスベルト支持体上で、流延（キャスト）したフィルム中の残留溶剂量が40質量%になるまで溶剤を蒸発させた。次いで、剥離張力128N/mで、ステンレスベルト支持体上からフィルムを剥離した。剥離した

フィルムを、 $175^{\circ}\text{C}$ の条件下で幅手方向に $1.15$ 倍延伸した。延伸開始時の残留溶剤は $5$ 質量%であった。次いで、乾燥ゾーンを多数のローラーで搬送させながら乾燥を終了させ、テンタークリップで挟んだ端部をレーザーカッターでスリットし、その後、巻取り、膜厚 $10\mu\text{m}$ の光学フィルムB-1を作製した。

[0239] [光学フィルムB-2～B-7、比較光学フィルムb-1～b-5の作製]

位相差低減剤の種類、コアシェル型粒子の種類及び添加量をそれぞれ表2に示す値としたこと以外は、光学フィルムB-1と同様の方法で、光学フィルムB-2～B-7、比較光学フィルムb-1～b-5を作製した。

[0240] <偏光板の作製>

[偏光板PL-1の作製]

(積層体の作製)

帯電防止処理が施された厚さ $120\mu\text{m}$ の非晶性ポリエチレンテレフタレートシートの表面をコロナ処理し、熱可塑性樹脂層Aとした。親水性高分子としてポリビニルアルコール粉末（商品名：JC-25、平均重合度2500、ケン化度99.0モル%以上、日本酢ビ・ポバール株式会社製）を $95^{\circ}\text{C}$ の熱水中に溶解させて、濃度8質量%のポリビニルアルコール水溶液を調製した。得られたポリビニルアルコール水溶液を、積層用の熱可塑性樹脂層A上に、リップコーターを用いて塗工し、 $80^{\circ}\text{C}$ で20分間乾燥させ、熱可塑性樹脂層Aと、ポリビニルアルコールから構成される親水性樹脂層（偏光子1）とを積層した積層体1を作製した。なお、親水性樹脂層（偏光子1）の厚さは、 $12.0\mu\text{m}$ であった。

[0241] (延伸工程)

上記積層体1を、搬送方向（MD方向）に $160^{\circ}\text{C}$ で $5.3$ 倍の自由端一軸延伸処理を施し、延伸積層体1を作製した。なお、延伸積層体1における親水性樹脂層（偏光子1）の厚さは $5.6\mu\text{m}$ であった。

[0242] <染色工程>

延伸積層体 1 を 60℃の温浴に 60 秒間浸漬し、水 100 質量部あたりヨウ素を 0.05 質量部及びヨウ化カリウムを 5 質量部それぞれ含有する水溶液に、温度 28℃で 60 秒間浸漬した。次いで、緊張状態に保ったまま、水 100 質量部あたりホウ酸を 7.5 質量部及びヨウ化カリウムを 6 質量部それぞれ含有するホウ酸水溶液に、温度 73℃で 300 秒間浸漬した。その後、15℃の純水で 10 秒間洗浄した。水洗したフィルムを緊張状態に保ったまま、70℃で 300 秒間乾燥し、熱可塑性樹脂層 A と偏光子 1 からなる延伸積層体 1 を得た。

[0243] (偏光板の作製 1)

下記工程 1～6 に従って、上記で作製した延伸積層体 1 と、本発明の光学フィルム B-1 を貼合し、次いで熱可塑性樹脂層 A を剥離して、偏光板 PL-1a を作製した。

工程 1：光学フィルム B-1 にコロナ放電処理を施した。なお、コロナ放電処理の条件は、コロナ出力強度 2.0 kW、ライン速度 18 m/分とした。

工程 2：延伸積層体 1 の偏光子 1 を有する面に、固形分が 2 質量%のポリビニルアルコール接着剤を塗布した。

工程 3：工程 2 でポリビニルアルコール接着剤を塗布した面（偏光子 1 形成面）と、工程 1 で処理した光学フィルム B-1 とが相対するよう配置した。なお光学フィルム B-1 は、偏光子 1 の吸収軸と光学フィルム B-1 の遅相軸が垂直になるように貼合した。

工程 4：工程 3 で重ね合わせた試料を、圧力 20～30 N/cm<sup>2</sup>、搬送スピード約 2 m/分で貼合した。

工程 5：80℃の乾燥機中で工程 4 で作製した貼合試料を 2 分間乾燥し、光学フィルム B-1、偏光子 1、熱可塑性樹脂層 A からなる積層体を得た。

工程 6：得られた積層体から熱可塑性樹脂層 A を剥離し、偏光板 PL-1a を得た。

[0244] (偏光板の作製 2)

下記工程 7～11 に従って、上記で作製した偏光板 PL-1a と、コニカ

ミノルタタック 2 U A H（商品名）（コニカミノルタ株式会社製）（以下「K C 2 U A H」と称する。）を貼合し、偏光板 P L - 1 を作製した。

工程 7：K C 2 U A H を 6 0 ° C の 2 モル / L 水酸化ナトリウム溶液に 9 0 秒間浸漬し、次いで水洗及び乾燥して、偏光子と貼合する側を鹼化した。

工程 8：偏光板 P L - 1 a の光学フィルム B - 1 が貼合されていない側の偏光子 1 の面に、固形分が 2 質量 % のポリビニルアルコール接着剤を塗布した。

工程 9：偏光板 P L - 1 a の工程 8 でポリビニルアルコール接着剤を塗布した面と、工程 7 で処理した K C 2 U A H のハードコート層が付与されていない面とが相対するよう配置した。

工程 1 0：工程 9 で重ね合わせた試料を、圧力 2 0 ~ 3 0 N / c m <sup>2</sup>、搬送スピードは約 2 m / 分で貼合した。

工程 1 1：8 0 ° C の乾燥機中で工程 1 0 で作製した貼合試料を 2 分間乾燥し、偏光板 P L - 1 a、K C 2 U A H からなる（すなわち、光学フィルム B - 1、偏光子 1、偏光板保護フィルム K C 2 U A H からなる）偏光板 P L - 1 を得た。

[0245] [偏光板 P L - 2 ~ P L - 7 及び比較偏光板 p l - 1 ~ p l - 3 の作製]  
光学フィルムの種類を表 2 に示すものとしたこと以外は、上記偏光板 P L - 1 と同様の方法で偏光板 P L - 2 ~ P L - 7 及び比較偏光板 p l - 1 ~ p l - 3 を作製した。

[0246] <光学フィルムの評価>

[偏光子との接着性]

上記で作製した偏光板の光学フィルム面に、当該光学フィルムを貫通するように 1 0 0 個のマス目状の切り傷を、隙間間隔 1 m m のカッターガイドを用いてつけた。次に、光学フィルムを外側にして直径 8 0 m m の円筒に両面テープで貼り付けた。その状態で、1 8 m m のテープ（ニチバン株式会社製セロテープ（登録商標）C T - 1 8）をマス目上の切り傷面に貼り付け、上から 2 . 0 k g のローラーを 2 0 往復させ、界面に残った空気を消しゴムで

押して、完全に密着させた。そして、剥離角度を  $180^{\circ}$  に保つようにして、急激に剥がした。引き剥がした後、上記と同様に、新たにテープを貼り付けて引き剥がす作業を 10 回繰り返した。10 回終了時の、光学フィルムの剥離率を求め、以下の基準にて接着性を評価した。

◎：剥離面積が 3 % 未満

○：剥離面積が 3 % 以上 5 % 未満

×：剥離面積が 5 % 以上。

[0247]      [脆性（クラック発生率）]

上記で作製した光学フィルムをそれぞれ 5 枚重ね合わせて 10 cm 角のトムソン刃で 100 枚打ち抜いて得られた切断片の外周部を観察して、クラック、割れ、欠けなどの打ち抜き不良を検出した外周部の数（ $n$ ）を観察した外周部の数（ $m$ ）で割り、クラック発生率として、下記のように百分率で示した。

[0248]      クラック発生率（%） =  $100 \times (n / m)$  。

[0249]      [透明性（ヘイズ）]

ヘイズ値の測定は、 $23^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 50 % RH の環境下、ヘイズメーター（日本電色工業株式会社製、NDH2000）により、光学フィルムの幅手方向に等間隔で 10 点の測定を行い、その平均値を求めヘイズとした。

[0250]      結果を表 2 に示す。

[0251]

[表1]

| コアシェル型粒子 | コア形成用モノマー                      | コア粒子<br>の粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | コアの<br>T <sub>g</sub><br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | シェル形成用モノマー <sup>※1</sup>          | コアシェル型<br>粒子の粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | T <sub>g</sub> 差<br>[シェル-コア]<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|----------|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| L-1      | スチレン/1,3-ブタジエン<br>=34/100(質量比) | 0.10                             | -78                                             | メタクリル酸メチル                         | 0.11                                 | 158                                                    |
| L-2      | 1,3-ブタジエン                      | 0.11                             | -110                                            | スチレン                              | 0.13                                 | 200                                                    |
| L-3      | 1,3-ブタジエン                      | 0.09                             | -110                                            | スチレン/p-ヒドロキシスチレン<br>=130/100(質量比) | 0.11                                 | 220                                                    |
| L-4      | 1,3-ブタジエン                      | 0.12                             | -110                                            | ポリマーX                             | 0.14                                 | 240                                                    |
| L-5      | 1,3-ブタジエン                      | 0.14                             | -110                                            | N-ビニル-2-ピロリドン                     | 0.15                                 | 290                                                    |
| I-1(比較)  | 1,3-ブタジエン                      | 0.13                             | -110                                            | スチレン/1,3-ブタジエン<br>=100/22(質量比)    | 0.14                                 | 140                                                    |
| I-2(比較)  | スチレン/1,3-ブタジエン<br>=34/100(質量比) | 0.09                             | -78                                             | フマル酸ジシクロヘキシル                      | 0.12                                 | 310                                                    |

※1 コアシェル型粒子L-4のみ、シェル形成用ポリマーとして記載する。

[表2]

|     | 光学<br>フィルム | 位相差低減剤   |                         | コアシェル型粒子 |              | 偏光子             | 評価         |                            |              |
|-----|------------|----------|-------------------------|----------|--------------|-----------------|------------|----------------------------|--------------|
|     |            | 種類       | モノマー                    | 種類       | 添加量<br>(質量部) |                 | 偏光子<br>接着性 | 脆性<br>[クラック<br>発生率]<br>(%) | 透明性<br>[ヘイズ] |
| 本発明 | B-1        | A-1      | ケイ皮酸エチル／フマル酸ジシクロヘキシル    | L-1      | 5            | PL-1            | ○          | 1                          | 0.12         |
| 本発明 | B-2        | A-1      | ケイ皮酸エチル／フマル酸ジシクロヘキシル    | L-2      | 5            | PL-2            | ○          | 1                          | 0.14         |
| 本発明 | B-3        | A-1      | ケイ皮酸エチル／フマル酸ジシクロヘキシル    | L-3      | 5            | PL-3            | ◎          | 0.8                        | 0.11         |
| 本発明 | B-4        | A-1      | ケイ皮酸エチル／フマル酸ジシクロヘキシル    | L-4      | 5            | PL-4            | ○          | 1                          | 0.13         |
| 本発明 | B-5        | A-1      | ケイ皮酸エチル／フマル酸ジシクロヘキシル    | L-5      | 5            | PL-5            | ◎          | 0.8                        | 0.11         |
| 本発明 | B-6        | A-1      | ケイ皮酸エチル／フマル酸ジシクロヘキシル    | L-5      | 10           | PL-6            | ◎          | 0.3                        | 0.12         |
| 本発明 | B-7        | A-1      | ケイ皮酸エチル／フマル酸ジシクロヘキシル    | L-5      | 40           | PL-7            | ◎          | 0.3                        | 0.2          |
| 比較例 | b-1        | A-1      | ケイ皮酸エチル／フマル酸ジシクロヘキシル    | 無        | 無            | pl-1            | ×          | ×                          | 0.09         |
| 比較例 | b-2        | A-1      | ケイ皮酸エチル／フマル酸ジシクロヘキシル    | I-1 (比較) | 5            | pl-2            | ×          | ×                          | 0.11         |
| 比較例 | b-3        | A-1      | ケイ皮酸エチル／フマル酸ジシクロヘキシル    | I-2 (比較) | 5            | pl-3            | ×          | ×                          | 0.13         |
| 比較例 | —          | a-1 (比較) | フマル酸ジシクロヘキシルのみ          | 無        | 無            | — <sup>※2</sup> | —          | —                          | —            |
| 比較例 | —          | a-2 (比較) | ケイ皮酸エチルのみ <sup>※1</sup> | —        | —            | —               | —          | —                          | —            |

※1 ケイ皮酸エチルのみでは重合が進行しなかった。

※2 脆性により光学フィルムが作成できなかった。

[0253] 表2の結果より、本発明に係る光学フィルムは、偏光子との接着性に優れると共に、脆性が改善したものであることが示された。特に、コアシェル型

粒子の添加量が10質量部以下である光学フィルムB-1～B-6は、ヘイズが小さく、透明性に優れた光学フィルムであることが示された。

[0254] 一方、コアシェル型粒子を含まない比較光学フィルムb-1、シェルを形成するポリマーのガラス転移温度とコアを形成するポリマーのガラス転移温度との差（ $T_g$ 差）が140℃である比較光学フィルムb-2、当該 $T_g$ 差が310℃である比較光学フィルムb-3は、偏光子との接着性が十分ではなく、脆性によるクラック発生率も高いものであった。

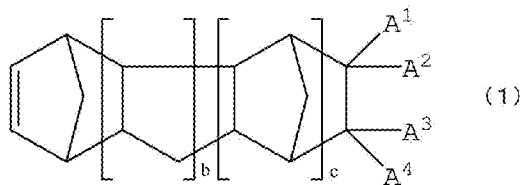
[0255] なお、位相差低減剤のモノマー成分としてケイ皮酸エチルのみを用いた例では、ケイ皮酸エチルのみの重合ができなかった。また、位相差低減剤のモノマー成分としてフマル酸ジシクロヘキシルのみを用いた例は、脆性により、光学フィルム自体が製造できなかった。

[0256] 本出願は、2017年3月13日に出願された日本特許出願第2017-047706号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）：

[化1]



式（１）中、 $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立して、下記（ｉ）～（ｉｖ）：

（ｉ）水素原子

（ｉｉ）ハロゲン原子、

（ｉｉｉ）炭化水素基、若しくは

（ｉｖ）水素結合受容性基、

を表すか、下記（ｖ）又は（ｖｉ）：

（ｖ） $A^1$ と $A^2$ 、又は $A^3$ と $A^4$ は、互いに結合してアルキリデン基を形成し、前記結合に関与しない $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立して、前記（ｉ）～（ｉｖ）から選択される基を表す、

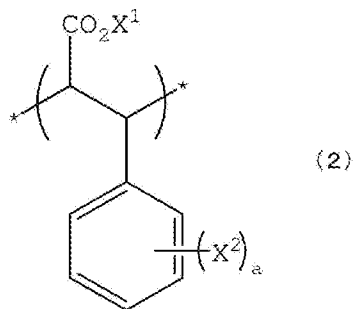
（ｖｉ） $A^1$ と $A^3$ 、 $A^1$ と $A^4$ 、 $A^2$ と $A^3$ 、又は $A^2$ と $A^4$ は、互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環状構造を形成し、前記結合に関与しない $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立して、前記（ｉ）～（ｉｖ）から選択される基を表す；

を表し、 $b$ は０又は１を表し、 $c$ は０以上の整数を表す；

で表されるモノマー由来の構成単位を有するシクロオレフィン系樹脂と、

下記式（２）：

[化2]

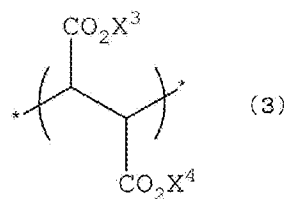


式（２）中、 $\text{X}^1$ は、それぞれ独立して、直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基、又は環状アルキル基を表し、 $\text{X}^2$ は、それぞれ独立して、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表し、 $a$ は０～５の整数を表す；

で表される構成単位、及び

下記式（３）：

[化3]



式（３）中、 $\text{X}^3$ 及び $\text{X}^4$ は、それぞれ独立して、直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基、又は環状アルキル基を表す；

（ただし、式（２）中の $\text{X}^1$ 並びに式（３）中の $\text{X}^3$ 及び $\text{X}^4$ のうちの少なくとも１つは、環状アルキル基を表す）

で表される構成単位を有する共重合体からなる位相差低減剤と、

シェルを形成するポリマーのガラス転移温度が、コアを形成するポリマーのガラス転移温度よりも１５０℃以上２９０℃以下高い、コアシェル型粒子と、  
を含む、光学フィルム。

[請求項2]

前記コアシェル型粒子のシェルを形成するポリマーは、ヒドロキシ

ル基を有する芳香族環を含む構成単位を有する、請求項 1 に記載の光学フィルム。

[請求項3] 前記コアシェル型粒子のシェルの形成するポリマーは、含窒素環を含む構成単位を有する、請求項 1 に記載の光学フィルム。

[請求項4] 光学フィルムの固形分の総量 100 質量%に対して、前記位相差低減剤の含有量は 5 ～ 45 質量%である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の光学フィルム。

[請求項5] 光学フィルムの固形分の総量 100 質量%に対して、前記コアシェル型粒子の含有量は 1 ～ 35 質量%である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の光学フィルム。

[請求項6] 偏光子の少なくとも一方の面に、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の光学フィルムが配置されてなる、偏光板。

[請求項7] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の光学フィルム、又は、請求項 6 に記載の偏光板を有する、表示装置。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/006732

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, C08L25/18(2006.01)i, C08L45/00(2006.01)i, C08L51/00(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G02B5/30, C08L25/18, C08L45/00, C08L51/00, C08L65/00, G02F1/1335

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

CAlplus/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | WO 2014/013982 A1 (TOSOH CORPORATION) 23 January 2014, entire text<br>& JP 2014-19833 A & JP 2014-84364 A & US 2015/0232599 A1 & EP 2876120 A1 & CN 104487467 A & KR 10-2015-0036107 A & TW 201418296 A | 1-7                   |
| A         | JP 2011-128356 A (ZEON CORPORATION) 30 June 2011, entire text<br>(Family: none)                                                                                                                         | 1-7                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "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                                              |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | "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                                                                     |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "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                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

|                                                                                                                          |                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search<br>01.05.2018                                                  | Date of mailing of the international search report<br>15.05.2018 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No.                          |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/006732

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                              | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2008-179677 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 07 August 2008, entire text<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                      | 1-7                   |
| A         | JP 2016-194582 A (FUJIFILM CORPORATION) 17 November 2016, entire text<br>& US 2016/0291205 A1                                                                                                                                                                                                   | 1-7                   |
| A         | JP 2005-316485 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 10 November 2005, entire text<br>& US 2005/0275334 A1 & US 2009/0262282 A1 & KR 10-2005-0103685 A & KR 10-2005-0103686 A & KR 10-2005-0103687 A & KR 10-2005-0104684 A & KR 10-2005-0106716 A & CN 1690807 A & CN 101519500 A & TW 200613846 A | 1-7                   |
| A         | WO 2016/084747 A1 (TOSOH CORPORATION) 02 June 2016, entire text<br>& JP 2016-98371 A & TW 201623348 A                                                                                                                                                                                           | 1-7                   |
| A         | WO 2016/060115 A1 (TOSOH CORPORATION) 21 April 2016, entire text<br>& JP 2016-79377 A & JP 2016-108536 A & US 2017/0242174 A1 & EP 3208301 A1 & CN 106795327 A & KR 10-2017-0067747 A & TW 201627375 A                                                                                          | 1-7                   |

## 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, C08L25/18(2006.01)i, C08L45/00(2006.01)i, C08L51/00(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/30, C08L25/18, C08L45/00, C08L51/00, C08L65/00, G02F1/1335

## 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 | 1971-2018年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2018年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2018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）

CPlus/REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | WO 2014/013982 A1（東ソー株式会社）2014.01.23, 全文<br>& JP 2014-19833 A & JP 2014-84364 A & US 2015/0232599 A1<br>& EP 2876120 A1 & CN 104487467 A & KR 10-2015-0036107 A<br>& TW 201418296 A | 1-7            |
| A               | JP 2011-128356 A（日本ゼオン株式会社）2011.06.30, 全文<br>(ファミリーなし)                                                                                                                              | 1-7            |

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

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

## の日の後に公表された文献

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

## 国際調査を完了した日

01.05.2018

## 国際調査報告の発送日

15.05.2018

## 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）

吉川 陽吾

20

9811

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

## C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2008-179677 A (株式会社日本触媒) 2008.08.07, 全文<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                                        | 1 - 7          |
| A               | JP 2016-194582 A (富士フイルム株式会社) 2016.11.17, 全文<br>& US 2016/0291205 A1                                                                                                                                                                                                                           | 1 - 7          |
| A               | JP 2005-316485 A<br>(サムスン エレクトロニクス カンパニー リミテッド)<br>2005.11.10, 全文<br>& US 2005/0275334 A1 & US 2009/0262282 A1<br>& KR 10-2005-0103685 A & KR 10-2005-0103686 A<br>& KR 10-2005-0103687 A & KR 10-2005-0104684 A<br>& KR 10-2005-0106716 A & CN 1690807 A & CN 101519500 A<br>& TW 200613846 A | 1 - 7          |
| A               | WO 2016/084747 A1 (東ソー株式会社) 2016.06.02, 全文<br>& JP 2016-98371 A & TW 201623348 A                                                                                                                                                                                                               | 1 - 7          |
| A               | WO 2016/060115 A1 (東ソー株式会社) 2016.04.21, 全文<br>& JP 2016-79377 A & JP 2016-108536 A & US 2017/0242174 A1<br>& EP 3208301 A1 & CN 106795327 A & KR 10-2017-0067747 A<br>& TW 201627375 A                                                                                                         | 1 - 7          |