

(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
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/140077 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/30 (2006.01) *B32B 27/00* (2006.01)
B29C 47/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
B29C 55/04 (2006.01) *H05B 33/02* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) *B29L 11/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054759
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 18 日(18.02.2016)
- (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 2015-041334 2015 年 3 月 3 日(03.03.2015) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 波多野 拓(HATANO, Taku); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 合田 和矢(GOUDA, Kazuya); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 8 番 1 号 虎の門三井ビルディング 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, 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.
- (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))

(54) Title: RETARDATION PLATE AND METHOD FOR PRODUCING RETARDATION PLATE

(54) 発明の名称: 位相差板及び位相差板の製造方法

(57) Abstract: Provided is a retardation plate that is provided with a birefringent first layer comprising a resin having a positive intrinsic birefringence and a birefringent second layer comprising a resin having a negative intrinsic birefringence. The retardation plate has a retardation $R_e(450)$ at a wavelength of 450 nm, a retardation $R_e(550)$ at a wavelength of 550 nm, and a thickness d that satisfy formula (I) $R_e(450)/R_e(550) < 0.92$ and formula (II) $R_e(550)/d > 0.0035$. Also provided is a method for producing the retardation plate.

(57) 要約: 固有複屈折値が正の樹脂からなり、複屈折を有する第一層と、固有複屈折値が負の樹脂からなり、複屈折を有する第二層と、を備える位相差板であって、前記位相差板の、波長 450 nm におけるレターション $R_e(450)$ 、波長 550 nm におけるレターション $R_e(550)$ 、及び、厚み d が、式 (I) $R_e(450)/R_e(550) < 0.92$ 及び式 (II) $R_e(550)/d > 0.0035$ を満たす、位相差板; 並びにその製造方法。



WO 2016/140077 A1

明 細 書

発明の名称：位相差板及び位相差板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、位相差板及び位相差板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 位相差板は、液晶表示装置及び有機エレクトロルミネッセンス（以下において「有機EL」と呼ぶことがある）表示装置等の表示装置の構成要素として、広く用いられている。このような位相差板は、一般に、所望の波長領域（例えば、可視領域の全体）において所望のレターデーション（例えば、 $1/4$ 波長又は $1/2$ 波長）を一様に示すことが求められる。

[0003] 前記のように所望の波長領域において一様なレターデーションを発現する観点から、位相差板として、逆波長分散性のレターデーションを有する位相差板の開発が行われてきた。ここで、逆波長分散性のレターデーションとは、より長波長の透過光についてより大きい値を示すレターデーションをいう。つまり、逆波長分散性のレターデーションを有する位相差板においては、長波長における透過光のレターデーションが、短波長における透過光のレターデーションより大きい値を示す。このような逆波長分散性のレターデーションを有する位相差板は、広い波長帯域において所望の値のレターデーションを示すことができるので、広い波長帯域において均一に機能を発現できる。このように逆波長分散性のレターデーションを有する位相差板としては、特許文献1～3に記載のように、固有複屈折値が正の樹脂と固有複屈折値が負の樹脂とを組み合わせ製造されたものが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2002-40258号公報（対応公報：米国特許出願公開第2002/005925号明細書）

特許文献2：特開2001-42121号公報

特許文献3：特開2010-78905号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 逆波長分散性のレターデーションを有する従来の位相差板は、通常、固有複屈折値が正の樹脂に発現するレターデーションと、固有複屈折値が負の樹脂に発現するレターデーションとの差として、逆波長分散性のレターデーションを得ていた。具体的には、透過光が長波長であるほど、固有複屈折値が正の樹脂に発現するレターデーションと固有複屈折値が負の樹脂に発現するレターデーションとの差が大きくなるように、樹脂を組み合わせ、位相差板を得ていた。

[0006] ところが、前記のような逆波長分散性のレターデーションを有する従来の位相差板は、固有複屈折値が正の樹脂に発現するレターデーションと固有複屈折値が負の樹脂に発現するレターデーションとの差を利用するという仕組み上、当該位相差板の厚みを薄くすることが難しかった。具体的には、逆波長分散性のレターデーションを有する位相差板では、固有複屈折値が正の樹脂及び固有複屈折値が負の樹脂のうち、レターデーションを引かれる方の樹脂は、レターデーションを引かれる分だけ厚くすることが求められる。また、レターデーションを引く方の樹脂には、位相差板全体としてのレターデーションに逆波長分散性を生じさせられる適切なレターデーションを当該樹脂が発現できるように、所定量の厚みが求められる。そのため、単一の樹脂からなる別の位相差板に比べて、逆波長分散性のレターデーションを有する位相差板は、ある限度よりも薄くすることが困難であった。

[0007] 本発明は前記の課題に鑑みて創案されたものであって、逆波長分散性のレターデーションを有する薄い位相差板；並びに、逆波長分散性のレターデーションを有する薄い位相差板の製造方法；を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は前記課題を解決するべく鋭意検討した結果、固有複屈折値が正の樹脂からなり複屈折を有する第一層と固有複屈折値が負の樹脂からなり複

屈折を有する第二層とを備える位相差板の、レターデーション及び厚みを所定の範囲に収めて、逆波長分散性のレターデーションを有する薄い位相差板を実現し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は下記の通りである。

[0009] 〔１〕 固有複屈折値が正の樹脂からなり、複屈折を有する第一層と、固有複屈折値が負の樹脂からなり、複屈折を有する第二層と、を備える位相差板であって、

前記位相差板の波長450nmにおけるレターデーション $Re(450)$ 、前記位相差板の波長550nmにおけるレターデーション $Re(550)$ 、及び、前記位相差板の厚み d が、式（Ⅰ）及び式（Ⅱ）を満たす、位相差板。

$$Re(450) / Re(550) < 0.92 \quad (Ⅰ)$$

$$Re(550) / d > 0.0035 \quad (Ⅱ)$$

〔２〕 前記固有複屈折値が正の樹脂及び前記固有複屈折値が負の樹脂の少なくとも一方が、結晶性の樹脂である、〔１〕記載の位相差板。

〔３〕 前記固有複屈折値が正の樹脂が、結晶性の環状オレフィンポリマーを含む、〔２〕記載の位相差板。

〔４〕 前記結晶性の環状オレフィンポリマーが、シンジオタクチック構造を有する、〔３〕記載の位相差板。

〔５〕 前記固有複屈折値が負の樹脂が、結晶性のスチレン系ポリマーを含む、〔２〕～〔４〕のいずれか一項に記載の位相差板。

〔６〕 前記結晶性のスチレン系ポリマーが、シンジオタクチック構造を有する、〔５〕記載の位相差板。

〔７〕 前記位相差板が、長尺形状を有し、
前記第一層の遅相軸と前記位相差板の長手方向とがなす角度が 40° 以上 50° 以下であり、且つ

前記第二層の遅相軸と前記位相差板の長手方向とがなす角度が -50° 以上 -40° 以下である、〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載の位相差板。

〔８〕 前記第一層と前記第二層との間に、エラストマーを含む第三層を備える、〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の位相差板。

〔９〕 前記エラストマーが、芳香族ビニル・共役ジエン系エラストマーである、〔８〕に記載の位相差板。

〔１０〕 固有複屈折値が正の樹脂及び固有複屈折値が負の樹脂を共押出して、前記固有複屈折値が正の樹脂からなる第一層及び前記固有複屈折値が負の樹脂からなる第二層を備える延伸前積層体を得る、第１の工程と、

前記第１の工程の後で前記延伸前積層体を延伸して延伸体を得る工程であって、前記延伸体の波長４５０nmにおけるレターデーション $Re(450)$ 及び前記延伸体の波長５５０nmにおけるレターデーション $Re(550)$ が式（Ⅰ）を満たす第２の工程と、

前記第２の工程の後で、前記延伸体の前記固有複屈折値が正の樹脂及び前記固有複屈折値が負の樹脂の少なくとも一方の結晶化を促進させて、波長５５０nmにおけるレターデーション $Re(550)$ 及び厚み d が式（Ⅱ）を満たす位相差板を得る第３の工程と、を含む、位相差板の製造方法。

$$Re(450) / Re(550) < 0.92 \quad (I)$$

$$Re(550) / d > 0.0035 \quad (II)$$

発明の効果

[0010] 本発明によれば、逆波長分散性のレターデーションを有する薄い位相差板；並びに、逆波長分散性のレターデーションを有する薄い位相差板の製造方法；を提供できる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、実施形態及び例示物を示して本発明について詳細に説明する。ただし、本発明は以下に示す実施形態及び例示物に限定されるものではなく、本願の請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施しうる。

[0012] 以下の説明において、固有複屈折値が正の樹脂とは、延伸方向の屈折率がそれに直交する方向の屈折率よりも大きくなる樹脂を意味する。また、固有

複屈折値が負の樹脂とは、延伸方向の屈折率がそれに直交する方向の屈折率よりも小さくなる樹脂を意味する。固有複屈折値は、誘電率分布から計算しうる。

[0013] 以下の説明において、別に断らない限り、レターデーションとは面内レターデーションのことを表す。また、ある膜の面内レターデーションは、別に断らない限り、 $(n_x - n_y) \times t$ で表される値である。ここで、 n_x は、その膜の厚み方向に垂直な方向（面内方向）であって最大の屈折率を与える方向の屈折率を表す。 n_y は、その膜の前記面内方向であって n_x の方向に垂直な方向の屈折率を表す。 t は、その膜の厚みを表す。

[0014] 以下の説明において、ある膜の遅相軸とは、別に断らない限り、面内の遅相軸を表す。

[0015] 以下の説明において、要素の方向が「平行」及び「垂直」とは、別に断らない限り、本発明の効果を損ねない範囲内、例えば $\pm 5^\circ$ 、好ましくは $\pm 3^\circ$ 、より好ましくは $\pm 1^\circ$ の範囲内での誤差を含んでいてもよい。

[0016] 以下の説明において、「位相差板」、「波長板」及び「偏光板」は、別に断らない限り、樹脂フィルム等の可撓性を有するフィルム及びシートを含む用語として用いる。

[0017] 以下の説明において、「（メタ）アクリル酸」は、別に断らない限り、「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の両方を包含する用語として用いる。

[0018] 以下の説明において、長尺形状を有するフィルムとは、別に断らない限り、その幅に対して、5倍以上の長さを有するフィルムをいい、好ましくは10倍若しくはそれ以上の長さを有し、具体的にはロール状に巻き取られて保管又は運搬される程度の長さを有するフィルムをいう。フィルムの幅に対する長さの割合の上限は、特に限定されないが、例えば100,000倍以下としうる。

[0019] [1. 位相差板の概要]

本発明の位相差板は、第一層及び第二層を備える複層構造の位相差板である。また、第一層は、固有複屈折値が正の樹脂からなり、複屈折を有する。

さらに、第二層は、固有複屈折値が負の樹脂からなり、複屈折を有する。第一層及び第二層を組み合わせて備えることにより、本発明の位相差板は、逆波長分散性のレターデーションを有している。このような本発明の位相差板は、通常、薄いフィルムとなっている。

[0020] [2. 第一層]

第一層は、固有複屈折値が正の樹脂からなる層である。固有複屈折値が正の樹脂の種類に制限は無い。ただし、本発明の位相差板においては、厚みを薄くすることと所望のレターデーションを発現させることとの両方を達成する観点から、第一層に含まれる固有複屈折値が正の樹脂及び第二層に含まれる固有複屈折値が負の樹脂の少なくとも一方、好ましくは両方として、結晶性の樹脂を用いることが好ましい。したがって、固有複屈折値が正の樹脂としては、結晶性の樹脂が好ましい。

[0021] ここで、結晶性の樹脂とは、結晶性の重合体を含む樹脂をいう。また、結晶性の重合体とは、融点を有する〔すなわち、示差走査熱量計（DSC）で融点を観測することができる〕重合体をいう。結晶性の重合体を結晶化させると大きな複屈折を発現する傾向がある。そのため、このような結晶性の重合体を用いることにより、薄い位相差板において高いレターデーションを得ることができる。

[0022] 固有複屈折値が正の樹脂が含むうる好ましい結晶性の重合体としては、例えば、結晶性の環状オレフィンポリマーが挙げられる。環状オレフィンポリマーとは、分子内に脂環式構造を有する重合体であって、環状オレフィンを単量体として用いた重合反応によって得られうる重合体又はその水素添加物をいう。

[0023] 環状オレフィンポリマーが有する脂環式構造としては、例えば、シクロアルカン構造及びシクロアルケン構造が挙げられる。これらの中でも、熱安定性などの特性に優れる位相差板が得られ易いことから、シクロアルカン構造が好ましい。1つの脂環式構造に含まれる炭素原子の数は、好ましくは4個以上、より好ましくは5個以上であり、好ましくは30個以下、より好まし

くは20個以下、特に好ましくは15個以下である。1つの脂環式構造に含まれる炭素原子の数が上記範囲内にあることで、機械的強度、耐熱性、及び成形性が高度にバランスされる。

[0024] 環状オレフィンポリマーにおいて、全ての構造単位に対する脂環式構造を有する構造単位の割合は、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上、特に好ましくは70重量%以上である。環状オレフィンポリマーにおける脂環式構造を有する構造単位の割合を前記のように多くすることにより、耐熱性を高めることができる。

また、環状オレフィンポリマーにおいて、脂環式構造を有する構造単位以外の残部は、格別な限定はなく、使用目的に応じて適宜選択しうる。

[0025] 前記の環状オレフィンポリマーとしては、例えば、下記の重合体(α)～重合体(δ)が挙げられる。これらの中でも、特に耐熱性に優れる位相差板が得られ易いことから、結晶性の環状オレフィンポリマーとしては、重合体(β)が好ましい。

重合体(α): 環状オレフィン単量体の開環重合体であって、結晶性を有するもの。

重合体(β): 重合体(α)の水素添加物であって、結晶性を有するもの。

重合体(γ): 環状オレフィン単量体の付加重合体であって、結晶性を有するもの。

重合体(δ): 重合体(γ)の水素添加物等であって、結晶性を有するもの。

[0026] 具体的には、環状オレフィンポリマーとしては、ジシクロペンタジエンの開環重合体であって結晶性を有するもの、及び、ジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物であって結晶性を有するものがより好ましく、ジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物であって結晶性を有するものが特に好ましい。ここで、ジシクロペンタジエンの開環重合体とは、全構造単位に対するジシクロペンタジエン由来の構造単位の割合が、通常50重量%以

上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは100重量%の重合体をいう。

[0027] 以下、重合体 (α) 及び重合体 (β) の製造方法を説明する。

重合体 (α) 及び重合体 (β) の製造に用いる環状オレフィン単量体は、炭素原子で形成された環構造を有し、該環中に炭素-炭素二重結合を有する化合物である。環状オレフィン単量体の例としては、ノルボルネン系単量体等が挙げられる。また、重合体 (α) が共重合体である場合には、環状オレフィン単量体として、単環の環状オレフィンを用いてもよい。

[0028] ノルボルネン系単量体は、ノルボルネン環を含む単量体である。ノルボルネン系単量体としては、例えば、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (慣用名: ノルボルネン)、5-エチリデン-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (慣用名: エチリデンノルボルネン) 及びその誘導体 (例えば、環に置換基を有するもの) 等の、2環式単量体; トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2, 5}] デカー-3, 7-ジエン (慣用名: ジシクロペンタジエン) 及びその誘導体等の、3環式単量体; 7, 8-ベンゾトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2, 5}] デカー-3-エン (慣用名: メタノテトラヒドロフルオレン: 1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンともいう) 及びその誘導体、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカー-3-エン (慣用名: テトラシクロドデセン)、8-エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ドデセン及びその誘導体等の、4環式単量体; などが挙げられる。

[0029] 前記の単量体において置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基; ビニル基等のアルケニル基; プロパン-2-イリデン等のアルキリデン基; フェニル基等のアリール基; ヒドロキシ基; 酸無水物基; カルボキシ基; メトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基; などが挙げられる。また、前記の置換基は、1種類を単独で有していてもよく、2種類以上を任意の比率で有していてもよい。

[0030] 単環の環状オレフィンとしては、例えば、シクロブテン、シクロペンテン

、メチルシクロペンテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等の環状モノオレフィン；シクロヘキサジエン、メチルシクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチルシクロオクタジエン、フェニルシクロオクタジエン等の環状ジオレフィン；等が挙げられる。

[0031] 環状オレフィン単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。環状オレフィン単量体を2種以上用いる場合、重合体（ α ）は、ブロック共重合体であってもよいし、ランダム共重合体であってもよい。

[0032] 環状オレフィン単量体には、エンド体及びエキソ体の立体異性体が存在するものがありうる。環状オレフィン単量体としては、エンド体及びエキソ体のいずれを用いてもよい。また、エンド体及びエキソ体のうち一方の異性体のみを単独で用いてもよく、エンド体及びエキソ体を任意の割合で含む異性体混合物を用いてもよい。中でも、環状オレフィンポリマーの結晶性が高まり、複屈折及び耐熱性により優れる位相差板が得られ易くなることから、一方の立体異性体の割合を高くすることが好ましい。例えば、エンド体又はエキソ体の割合が、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上である。また、合成が容易であることから、エンド体の割合が高いことが好ましい。

[0033] 重合体（ α ）の合成には、通常、開環重合触媒を用いる。開環重合触媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。このような重合体（ α ）の合成用の開環重合触媒としては、環状オレフィン単量体を開環重合させ、シンジオタクチック立体規則性を有する開環重合体を生成させうるものが好ましい。好ましい開環重合触媒としては、下記式（1）で示される金属化合物を含むものが挙げられる。

[0034]
$$M(NR^1)X_{4-a}(OR^2)_a \cdot L_b \quad (1)$$

（式（1）において、

Mは、周期律表第6族の遷移金属原子からなる群より選択される金属原子を示し、

R^1 は、3位、4位及び5位の少なくとも1つの位置に置換基を有していてもよいフェニル基、又は、 $-CH_2R^3$ (R^3 は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、及び、置換基を有していてもよいアリール基からなる群より選択される基を示す。)で表される基を示し、

R^2 は、置換基を有していてもよいアルキル基、及び、置換基を有していてもよいアリール基からなる群より選択される基を示し、

Xは、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、及び、アルキルシリル基からなる群より選択される基を示し、

Lは、電子供与性の中性配位子を示し、

aは、0又は1の数を示し、

bは、0～2の整数を示す。)

[0035] 式(1)において、Mは、周期律表第6族の遷移金属原子からなる群より選択される金属原子を示す。このMとしては、クロム、モリブデン及びタングステンが好ましく、モリブデン及びタングステンがより好ましく、タングステンが特に好ましい。

[0036] 式(1)において、 R^1 は、3位、4位及び5位の少なくとも1つの位置に置換基を有していてもよいフェニル基、又は、 $-CH_2R^3$ で表される基を示す。

R^1 の、3位、4位及び5位の少なくとも1つの位置に置換基を有していてもよいフェニル基の炭素原子数は、好ましくは6～20、より好ましくは6～15である。また、前記置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基；などが挙げられる。これらの置換基は、1種類を単独で有していてもよく、2種類以上を任意の比率で有していてもよい。さらに、 R^1 において、3位、4位及び5位の少なくとも2つの位置に存在する置換基が互いに結合し、環構造を形成していてもよい。

[0037] 3位、4位及び5位の少なくとも1つの位置に置換基を有していてもよいフェニル基としては、例えば、無置換フェニル基；4-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-メトキシフェニル基等の一置換フェニル基；3,5-ジメチルフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメトキシフェニル基等の二置換フェニル基；3,4,5-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリクロロフェニル基等の三置換フェニル基；2-ナフチル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-2-ナフチル基等の置換基を有していてもよい2-ナフチル基；等が挙げられる。

[0038] R^1 の、 $-CH_2R^3$ で表される基において、 R^3 は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、及び、置換基を有していてもよいアリール基からなる群より選択される基を示す。

R^3 の、置換基を有していてもよいアルキル基の炭素原子数は、好ましくは1~20、より好ましくは1~10である。このアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。さらに、前記置換基としては、例えば、フェニル基、4-メチルフェニル基等の置換基を有していてもよいフェニル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；等が挙げられる。これらの置換基は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせ用いてもよい。

R^3 の、置換基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ベンジル基、ネオフィル基等が挙げられる。

[0039] R^3 の、置換基を有していてもよいアリール基の炭素原子数は、好ましくは6~20、より好ましくは6~15である。さらに、前記置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基；等が挙げられる。これらの置換基は、1種類を単独で用いても

よく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

R^3 の、置換基を有していてもよいアリール基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、4-メチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基等が挙げられる。

[0040] これらの中でも、 R^3 で表される基としては、炭素原子数が1～20のアルキル基が好ましい。

[0041] 式(1)において、 R^2 は、置換基を有していてもよいアルキル基、及び、置換基を有していてもよいアリール基からなる群より選択される基を示す。

R^2 の、置換基を有していてもよいアルキル基、及び、置換基を有していてもよいアリール基としては、それぞれ、 R^3 の、置換基を有していてもよいアルキル基、及び、置換基を有していてもよいアリール基として示した範囲から選択されるものを任意に用いる。

[0042] 式(1)において、Xは、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、及び、アルキルシリル基からなる群より選択される基を示す。

Xのハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

Xの、置換基を有していてもよいアルキル基、及び、置換基を有していてもよいアリール基としては、それぞれ、 R^3 の、置換基を有していてもよいアルキル基、及び、置換基を有していてもよいアリール基として示した範囲から選択されるものを任意に用いる。

Xのアルキルシリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。

式(1)で示される金属化合物が1分子中に2以上のXを有する場合、それらのXは、互いに同じでもよく、異なってもよい。さらに、2以上のXが互いに結合し、環構造を形成していてもよい。

[0043] 式(1)において、Lは、電子供与性の中性配位子を示す。

Lの電子供与性の中性配位子としては、例えば、周期律表第14族又は第

15族の原子を含有する電子供与性化合物が挙げられる。その具体例としては、トリメチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、ルチジン等のアミン類；等が挙げられる。これらの中でも、エーテル類が好ましい。また、式(1)で示される金属化合物が1分子中に2以上のLを有する場合、それらのLは、互いに同じでもよく、異なってもよい。

[0044] 式(1)で示される金属化合物としては、フェニルイミド基を有するタングステン化合物が好ましい。即ち、式(1)において、Mがタングステン原子であり、且つ、R¹がフェニル基である化合物が好ましい。さらに、その中でも、テトラクロロタングステンフェニルイミド（テトラヒドロフラン）錯体がより好ましい。

[0045] 式(1)で示される金属化合物の製造方法は、特に限定されない。例えば、特開平5-345817号公報に記載されるように、第6族遷移金属のオキシハロゲン化物；3位、4位及び5位の少なくとも1つの位置に置換基を有していてもよいフェニルイソシアナート類又は一置換メチルイソシアナート類；電子供与性の中性配位子（L）；並びに、必要に応じて、アルコール類、金属アルコキシド及び金属アリアルコキシド；を混合することにより、式(1)で示される金属化合物を製造することができる。

[0046] 前記の製造方法では、式(1)で示される金属化合物は、通常、反応液に含まれた状態で得られる。金属化合物の製造後、前記の反応液をそのまま開環重合反応の触媒液として用いてもよい。また、結晶化等の精製処理により、金属化合物を反応液から単離及び精製した後、得られた金属化合物を開環重合反応に供してもよい。

[0047] 開環重合触媒は、式(1)で示される金属化合物を単独で用いてもよく、式(1)で示される金属化合物を他の成分と組み合わせて用いてもよい。例えば、式(1)で示される金属化合物と有機金属還元剤とを組み合わせて用

いることで、重合活性を向上させることができる。

[0048] 有機金属還元剤としては、例えば、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基を有する周期律表第 1 族、第 2 族、第 12 族、第 13 族又は 14 族の有機金属化合物が挙げられる。このような有機金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、フェニルリチウム等の有機リチウム；ブチルエチルマグネシウム、ブチルオクチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、エチルマグネシウムクロリド、*n*-ブチルマグネシウムクロリド、アリルマグネシウムブロミド等の有機マグネシウム；ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛等の有機亜鉛；トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムイソブトキシド、エチルアルミニウムジエトキシド、イソブチルアルミニウムジイソブトキシド等の有機アルミニウム；テトラメチルスズ、テトラ（*n*-ブチル）スズ、テトラフェニルスズ等の有機スズ；等が挙げられる。これらの中でも、有機アルミニウム又は有機スズが好ましい。また、有機金属還元剤は、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0049] 開環重合反応は、通常、有機溶媒中で行われる。有機溶媒は、開環重合体及びその水素添加物を、所定の条件で溶解もしくは分散させることが可能であり、かつ、開環重合反応及び水素化反応を阻害しないものを用いる。このような有機溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ビスシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデン、シクロオクタン等の脂環族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン系脂肪

族炭化水素溶媒；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン系芳香族炭化水素溶媒；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル等の含窒素炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒；これらを組み合わせた混合溶媒；等が挙げられる。これらの中でも、有機溶媒としては、芳香族炭化水素溶媒、脂肪族炭化水素溶媒、脂環族炭化水素溶媒、エーテル溶媒が好ましい。また、有機溶媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0050] 開環重合反応は、例えば、環状オレフィン単量体と、式（1）で示される金属化合物と、必要に応じて有機金属還元剤とを混合することにより、開始させることができる。これらの成分を混合する順序は、特に限定されない。例えば、環状オレフィン単量体を含む溶液に、式（1）で示される金属化合物及び有機金属還元剤を含む溶液を混合してもよい。また、有機金属還元剤を含む溶液に、環状オレフィン単量体及び式（1）で示される金属化合物を含む溶液を混合してもよい。さらに、環状オレフィン単量体及び有機金属還元剤を含む溶液に、式（1）で示される金属化合物の溶液を混合してもよい。各成分を混合する際は、それぞれの成分の全量を一度に混合してもよいし、複数回に分けて混合してもよい。また、比較的長い時間（例えば1分以上）にわたって連続的に混合してもよい。

[0051] 開環重合反応の開始時における反応液中の環状オレフィン単量体の濃度は、好ましくは1重量%以上、より好ましくは2重量%以上、特に好ましくは3重量%以上であり、好ましくは50重量%以下、より好ましくは45重量%以下、特に好ましくは40重量%以下である。環状オレフィン単量体の濃度を前記範囲の下限值以上により、生産性を高くできる。また、上限値以下により、開環重合反応後の反応液の粘度を低くできるので、その後の水素化反応を容易に行うことができる。

[0052] 開環重合反応に用いる式（1）で示される金属化合物の量は、「金属化合物：環状オレフィン単量体」のモル比が、所定の範囲の収まるように設定することが望ましい。具体的には、前記のモル比は、好ましくは1：100～

1 : 2, 000, 000、より好ましくは1 : 500~1, 000, 000、特に好ましくは1 : 1, 000~1 : 500, 000である。金属化合物の量を前記範囲の下限值以上により、十分な重合活性を得ることができる。また、上限値以下により、反応後に金属化合物を容易に除去できる。

[0053] 有機金属還元剤の量は、式(1)で示される金属化合物1モルに対して、好ましくは0.1モル以上、より好ましくは0.2モル以上、特に好ましくは0.5モル以上であり、好ましくは100モル以下、より好ましくは50モル以下、特に好ましくは20モル以下である。有機金属還元剤の量を前記範囲の下限值以上により、重合活性を十分に高くできる。また、上限値以下により、副反応の発生を抑制することができる。

[0054] 重合体(α)の重合反応系は、活性調整剤を含んでいてもよい。活性調整剤を用いることで、開環重合触媒を安定化したり、開環重合反応の反応速度を調整したり、重合体の分子量分布を調整したりできる。

活性調整剤としては、官能基を有する有機化合物を用いる。このような活性調整剤としては、例えば、含酸素化合物、含窒素化合物、含リン有機化合物等が挙げられる。

[0055] 含酸素化合物としては、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、フラン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；エチルアセテート等のエステル類；等が挙げられる。

含窒素化合物としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、キヌクリジン、N, N-ジエチルアニリン等のアミン類；ピリジン、2, 4-ールチジン、2, 6-ールチジン、2-tert-ブチルピリジン等のピリジン類；等が挙げられる。

含リン化合物としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェート等のホスフィン類；トリフェニルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド

類；等が挙げられる。

[0056] 活性調整剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

重合体 (α) の重合反応系における活性調整剤の量は、式 (1) で示される金属化合物 100 モル% に対して、好ましくは 0.01 モル% ~ 100 モル% である。

[0057] 重合体 (α) の重合反応系は、重合体 (α) の分子量を調整するために、分子量調整剤を含んでいてもよい。分子量調整剤としては、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィン類；スチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル、酢酸アリル、アリルアルコール、グリシジルメタクリレート等の酸素含有ビニル化合物；アリルクロライド等のハロゲン含有ビニル化合物；アクリルアミド等の窒素含有ビニル化合物；1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、2-メチル-1,4-ペンタジエン、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン等の非共役ジエン；1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等の共役ジエン；等が挙げられる。

[0058] 分子量調整剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

重合体 (α) を重合するための重合反応系における分子量調整剤の量は、目的とする分子量に応じて適切に決定しうる。分子量調整剤の具体的な量は、環状オレフィン単量体に対して、好ましくは 0.1 モル% ~ 50 モル% の範囲である。

[0059] 重合温度は、好ましくは -78°C 以上、より好ましくは -30°C 以上であり、好ましくは $+200^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $+180^{\circ}\text{C}$ 以下である。

重合時間は、反応規模に依存しうる。具体的な重合時間は、好ましくは 1

分間から1000時間の範囲である。

[0060] 上述した製造方法により、重合体 (α) が得られる。この重合体 (α) を水素化することにより、重合体 (β) を製造することができる。

重合体 (α) の水素化は、例えば、常法に従って水素化触媒の存在下で、重合体 (α) を含む反応系内に水素を供給することによって行うことができる。この水素化反応において、反応条件を適切に設定すれば、通常、水素化反応により水素添加物のタクチシティーが変化することはない。

[0061] 水素化触媒としては、オレフィン化合物の水素化触媒として公知の均一系触媒及び不均一触媒を用いる。

均一系触媒としては、例えば、酢酸コバルト／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド／*n*-ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリド／*sec*-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネート／ジメチルマグネシウム等の、遷移金属化合物とアルカリ金属化合物の組み合わせからなる触媒；ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、クロロヒドリドカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロヒドリドカルボニルビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ルテニウム、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリジニルテニウム（IV）ジクロリド、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム等の貴金属錯体触媒；等が挙げられる。

不均一触媒としては、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム等の金属触媒；ニッケル／シリカ、ニッケル／ケイソウ土、ニッケル／アルミナ、パラジウム／カーボン、パラジウム／シリカ、パラジウム／ケイソウ土、パラジウム／アルミナ等の、前記金属をカーボン、シリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタンなどの担体に担持させてなる固体触媒が挙げられる。

水素化触媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0062] 水素化反応は、通常、不活性有機溶媒中で行われる。不活性有機溶媒とし

ては、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒；ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒；シクロヘキサン、デカヒドロナフタレンなどの脂環族炭化水素溶媒；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル溶媒；等が挙げられる。不活性有機溶媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。また、不活性有機溶媒は、開環重合反応に用いた有機溶媒と同じものであってもよいし、異なるものであってもよい。さらに、開環重合反応の反応液に水素化触媒を混合して、水素化反応を行ってもよい。

[0063] 水素化反応の反応条件は、通常、用いる水素化触媒によって異なる。

水素化反応の反応温度は、好ましくは -20°C 以上、より好ましくは -10°C 以上、特に好ましくは 0°C 以上であり、好ましくは $+250^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $+220^{\circ}\text{C}$ 以下、特に好ましくは $+200^{\circ}\text{C}$ 以下である。反応温度を前記範囲の下限值以上にするにより、反応速度を速くできる。また、上限値以下にするにより、副反応の発生を抑制できる。

[0064] 水素圧力は、好ましくは 0.01 MPa 以上、より好ましくは 0.05 MPa 以上、特に好ましくは 0.1 MPa 以上であり、好ましくは 20 MPa 以下、より好ましくは 15 MPa 以下、特に好ましくは 10 MPa 以下である。水素圧力を前記範囲の下限值以上にするにより、反応速度を速くできる。また、上限値以下にするにより、高耐圧反応装置等の特別な装置が不要となり、設備コストを抑制できる。

[0065] 水素化反応の反応時間は、所望の水素添加率が達成される任意の時間に設定してもよく、好ましくは 0.1 時間～ 10 時間である。

水素化反応後は、通常、常法に従って、重合体 (α) の水素添加物である重合体 (β) を回収する。

[0066] 水素化反応における水素添加率（水素化された主鎖二重結合の割合）は、好ましくは 98% 以上、より好ましくは 99% 以上である。水素添加率が高くなるほど、環状オレフィンポリマーの耐熱性を良好にできる。

ここで、重合体の水素添加率は、オルトジクロロベンゼン- d^4 を溶媒とし

て、145℃で、 ^1H -NMR測定により測定しうる。

[0067] 次に、重合体（ γ ）及び重合体（ δ ）の製造方法を説明する。

重合体（ γ ）及び（ δ ）の製造に用いる環状オレフィン単量体としては、重合体（ α ）及び重合体（ β ）の製造に用いる環状オレフィン単量体として示した範囲から選択されるものを任意に用いる。また、環状オレフィン単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0068] 重合体（ γ ）の製造においては、単量体として、環状オレフィン単量体に組み合わせて、環状オレフィン単量体と共重合可能な任意の単量体を用いる。任意の単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン等の炭素原子数2～20の α -オレフィン；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香環ビニル化合物；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン等の非共役ジエン；等が挙げられる。これらの中でも、 α -オレフィンが好ましく、エチレンがより好ましい。また、任意の単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0069] 環状オレフィン単量体と任意の単量体との量の割合は、重量比（環状オレフィン単量体：任意の単量体）で、好ましくは30：70～99：1、より好ましくは50：50～97：3、特に好ましくは70：30～95：5である。

[0070] 環状オレフィン単量体を2種以上用いる場合、及び、環状オレフィン単量体と任意の単量体を組み合わせて用いる場合は、重合体（ γ ）は、ブロック共重合体であってもよく、ランダム共重合体であってもよい。

[0071] 重合体（ γ ）の合成には、通常、付加重合触媒を用いる。このような付加重合触媒としては、例えば、バナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物から形成されるバナジウム系触媒、チタン化合物及び有機アルミニウム化合物から形成されるチタン系触媒、ジルコニウム錯体及びアルミノオキサンカ

ら形成されるジルコニウム系触媒等が挙げられる。また、付加重合触媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0072] 付加重合触媒の量は、単量体1モルに対して、好ましくは0.000001モル以上、より好ましくは0.00001モル以上であり、好ましくは0.1モル以下、より好ましくは0.01モル以下である。

[0073] 環状オレフィン単量体の付加重合は、通常、有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、環状オレフィン単量体の開環重合に用いる有機溶媒として示した範囲から選択されるものを任意に用いる。また、有機溶媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0074] 重合体 (γ) を製造するための重合における重合温度は、好ましくは -50°C 以上、より好ましくは -30°C 以上、特に好ましくは -20°C 以上であり、好ましくは 250°C 以下、より好ましくは 200°C 以下、特に好ましくは 150°C 以下である。また、重合時間は、好ましくは30分以上、より好ましくは1時間以上であり、好ましくは20時間以下、より好ましくは10時間以下である。

[0075] 上述した製造方法により、重合体 (γ) が得られる。この重合体 (γ) を水素化することにより、重合体 (δ) を製造することができる。

重合体 (γ) の水素化は、重合体 (α) を水素化する方法として先に示したものと同様の方法により、行いうる。

[0076] 上述した結晶性の環状オレフィンポリマーは、シンジオタクチック構造を有することが好ましく、そのシンジオタクチック立体規則性の度合いが高いことがより好ましい。これにより、環状オレフィンポリマーの結晶性を高めることができるので、第一層の複屈折を効果的に高めることができる。環状オレフィンポリマーのシンジオタクチック立体規則性の度合いは、環状オレフィンポリマーのラセモ・ダイアッドの割合によって測定しうる。環状オレフィンポリマーの具体的なラセモ・ダイアッドの割合は、好ましくは51%

以上、より好ましくは60%以上、特に好ましくは70%以上である。

[0077] 環状オレフィンポリマーのラセモ・ダイアッドの割合は、 ^{13}C -NMRスペクトル分析により、測定しうる。具体的には、下記の方法により測定しうる。

オルトジクロロベンゼン- d^4 を溶媒として、150℃で、*inverse-gated decoupling*法を適用して、環状オレフィンポリマーの ^{13}C -NMR測定を行う。この ^{13}C -NMR測定の結果から、オルトジクロロベンゼン- d^4 の127.5 ppmのピークを基準シフトとして、メソ・ダイアッド由来の43.35 ppmのシグナルと、ラセモ・ダイアッド由来の43.43 ppmのシグナルとの強度比に基づいて、環状オレフィンポリマーのラセモ・ダイアッドの割合を求めうる。

[0078] 固有複屈折値が正の樹脂が含む結晶性の重合体の融点は、好ましくは200℃以上、より好ましくは230℃以上であり、好ましくは290℃以下である。このような融点を有する結晶性の重合体を用いることによって、成形性と耐熱性とのバランスに更に優れた位相差板を得ることができる。

[0079] 固有複屈折値が正の樹脂が含む重合体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0080] 固有複屈折値が正の樹脂が含む重合体の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは1,000以上、より好ましくは2,000以上であり、好ましくは1,000,000以下、より好ましくは500,000以下である。このような重量平均分子量を有する重合体は、成形加工性と耐熱性とのバランスに優れる。

[0081] 固有複屈折値が正の樹脂が含む重合体の分子量分布(Mw/Mn)は、好ましくは1.0以上、より好ましくは1.5以上であり、好ましくは4.0以下、より好ましくは3.5以下である。ここで、Mnは数平均分子量を表す。このような分子量分布を有する重合体は、成形加工性に優れる。

重合体の重量平均分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)は、テトラヒドロフランを展開溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフ

ィー（GPC）により、ポリスチレン換算値として測定しうる。

[0082] 固有複屈折値が正の樹脂が含む重合体のガラス転移温度 T_g は、特に限定されないが、通常は 85°C 以上、 170°C 以下の範囲である。

[0083] 固有複屈折値が正の樹脂における重合体の割合は、好ましくは 50 重量%以上、より好ましくは 70 重量%以上、特に好ましくは 90 重量%以上である。特に、結晶性の重合体の割合を前記の範囲に収めることが好ましい。これにより、位相差板の厚みを特に薄くできる。

[0084] 固有複屈折値が正の樹脂は、上述した重合体に加えて、任意の成分を含むうる。任意の成分としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等の酸化防止剤；ヒンダードアミン系光安定剤等の光安定剤；石油系ワックス、フィッシュートロプシュワックス、ポリアルキレンワックス等のワックス；ソルビトール系化合物、有機リン酸の金属塩、有機カルボン酸の金属塩、カオリン及びタルク等の核剤；ジアミノスチルベン誘導体、クマリン誘導体、アゾール系誘導体（例えば、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、及びベンゾチアゾール誘導体）、カルバゾール誘導体、ピリジン誘導体、ナフタル酸誘導体、及びイミダゾロン誘導体等の蛍光増白剤；ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤等の紫外線吸収剤；タルク、シリカ、炭酸カルシウム、ガラス繊維等の無機充填材；着色剤；難燃剤；難燃助剤；帯電防止剤；可塑剤；近赤外線吸収剤；滑剤；フィラー；などが挙げられる。また、任意の成分は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0085] 第一層は、光学的な異方性を有する層であり、複屈折を有する。ここで、複屈折を有する層とは、通常、複屈折が 0.0001 以上である層のことをいう。第一層が複屈折を有することにより、第一層にはレターデーションが発現する。そして、この第一層のレターデーションと第二層のレターデーションとの差により、位相差板の全体として、逆波長分散性のレターデーション

ンを得ることができる。第一層の具体的な複屈折の範囲は、位相差板に求められるレターデーションの値に応じて設定しうる。例えば、第一層の複屈折は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.015以上、特に好ましくは0.02以上であり、特に上限に限定はないが好ましくは0.1以下でありうる。

[0086] 通常、第一層の遅相軸は、厚み方向から見て第二層の遅相軸と直交するように設定される。これにより、第一層のレターデーションと第二層のレターデーションとの差によって、位相差板の全体として、逆波長分散性のレターデーションを安定して得ることができる。

[0087] また、本発明の位相差板が長尺形状を有する場合、第一層の遅相軸と位相差板の長手方向とがなす角度は、所定の範囲に収まることが好ましい。具体的には、前記の角度は、好ましくは 40° 以上、より好ましくは 42° 以上、特に好ましくは 44° 以上であり、好ましくは 50° 以下、より好ましくは 48° 以下、特に好ましくは 46° 以下である。第一層の遅相軸と位相差板の長手方向とがなす角度を前記の範囲に収めることにより、本発明の位相差板を用いて円偏光板を容易に製造できる。

[0088] 前記の円偏光板は、一般に、位相差板及び偏光子を備える。このような円偏光板は、例えば、長尺形状を有する偏光子と長尺形状を有する位相差板とを、長手方向を平行にして貼り合わせて製造される。また、偏光子の偏光透過軸は、通常、偏光子の長手方向に平行又は垂直である。さらに、位相差板の全体としての遅相軸は、通常、第一層の遅相軸と平行又は垂直な方向に生じる。したがって、第一層の遅相軸と位相差板の長手方向とがなす角度を前記の範囲に収めることにより、偏光子の偏光透過軸と位相差板の遅相軸とが $45^\circ \pm 5^\circ$ の角度をなすように、容易に貼り合わせられるので、円偏光板を容易に製造することが可能である。

[0089] 第一層の厚みは、位相差板に全体として逆波長分散性のレターデーションを発現させられる範囲で薄いことが好ましい。第一層の具体的な厚みは、下限に特に限定はないが好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $40\mu\text{m}$ 以

下、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。第一層の厚みが、前記範囲の下限値以上であると位相差板に所望のレターデーションを発現させることができ、前記範囲の上限値以下であると位相差板を効果的に薄くできる。

[0090] [3. 第二層]

第二層は、固有複屈折値が負の樹脂からなる層である。固有複屈折値が負の樹脂の種類に制限は無い。ただし、本発明の位相差板においては、厚みを薄くすることと所望のレターデーションを発現させることとの両方を達成する観点から、固有複屈折値が負の樹脂としては、結晶性の樹脂が好ましい。固有複屈折値が負の樹脂として結晶性の樹脂を用いることにより、当該結晶性の樹脂が含む結晶性の重合体を結晶化させたときに大きな複屈折を発現させられるので、薄い厚みの位相差板において高いレターデーションを得ることができる。

[0091] 固有複屈折値が負の樹脂が含むうる好ましい結晶性の重合体としては、例えば、結晶性のスチレン系ポリマーが挙げられる。スチレン系ポリマーは、スチレン系化合物を重合して形成される構造単位（以下、適宜「スチレン類単位」という。）を含む重合体及びその水素添加物である。スチレン系化合物の例としては、スチレン及びスチレン誘導体が挙げられる。スチレン誘導体の例としては、スチレンのベンゼン環または α 位に置換基が置換したものが挙げられる。

[0092] スチレン系化合物の例を挙げると、スチレン；メチルスチレン、2，4－ジメチルスチレン等のアルキルスチレン；クロロスチレン等のハロゲン化スチレン；クロロメチルスチレン等のハロゲン置換アルキルスチレン；メトキシスチレン等のアルコキシスチレン；などが挙げられる。中でもスチレン系化合物としては、置換基を有しないスチレンが好ましい。また、スチレン系化合物は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0093] スチレン系ポリマーの例としては、ポリスチレン、ポリ（アルキルスチレ

ン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)、及びこれらの水素化重合体、並びにこれらの共重合体が挙げられる。

[0094] ポリ(アルキルスチレン)としては、例えばポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソピルスチレン)、ポリ(*t*-ブチルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)、ポリ(ビニルナフタレン)、ポリ(ビニルスチレン)などが挙げられる。

[0095] ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、例えば、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などが挙げられる。

[0096] ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)としては、例えば、ポリ(クロロメチルスチレン)などが挙げられる。

[0097] ポリ(アルコキシスチレン)としては、例えば、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などが挙げられる。

[0098] これらのうち特に好ましいスチレン系ポリマーとしては、ポリスチレン、ポリ(*p*-メチルスチレン)、ポリ(*m*-メチルスチレン)、ポリ(*p*-*t*-ブチルスチレン)、ポリ(*p*-クロロスチレン)、ポリ(*m*-クロロスチレン)、ポリ(*p*-フルオロスチレン)、水素化ポリスチレン、及びこれらの構造単位を含む共重合体が挙げられる。

[0099] スチレン系ポリマーは、1種類の構造単位のみを有する単独重合体であってもよく、2種類以上の構造単位を有する共重合体であってもよい。また、スチレン系ポリマーが共重合体である場合、2種類以上のスチレン類単位を含む共重合体であってもよく、スチレン類単位とスチレン類単位以外の構造単位とを含む共重合体であってもよい。ただし、スチレン系ポリマーがスチレン類単位とスチレン類単位以外の構造単位とを含む共重合体である場合、スチレン系ポリマー中のスチレン類単位以外の構造単位の含有量は、少なくすることが好ましい。具体的には、スチレン系ポリマーにおけるスチレン類単位の含有量は、好ましくは80重量%以上、より好ましくは83重量%以上、特に好ましくは85重量%以上である。通常は、スチレン類単位の量を

このような範囲にすることで、第二層に所望のレターデーションを発現させることができる。

[0100] 結晶性を有するスチレン系ポリマーは、シンジオタクチック構造を有することが好ましい。ここで、シンジオタクチック構造を有するスチレン系ポリマーとは、立体化学構造としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系ポリマーをいう。また、スチレン系ポリマーのシンジオタクチック構造とは、炭素－炭素結合で形成される主鎖に対して、側鎖であるフェニル基が、フィッシャー投影式において、交互に反対方向に位置する立体構造のことをいう。

[0101] スチレン系ポリマーのタクティシティー（t a c t i c i t y：立体規則性）は、同位体炭素による核磁気共鳴法（ ^{13}C －NMR法）により定量される。 ^{13}C －NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合により示すことができる。一般に、連続する構成単位が2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドとなる。この場合、前記シンジオタクチック構造を有するスチレン系ポリマーとは、ラセミダイアッドで通常75%以上、好ましくは85%以上のシンジオタクティシティーを有するか、若しくは、ラセミペンタッドで通常30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するものをいう。いずれの場合も、シンジオタクティシティーの上限は、理想的には100%としうる。

[0102] シンジオタクチック構造を有するスチレン系ポリマーは、例えば、不活性炭化水素溶媒中又は溶媒の不存在下において、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系化合物を重合することにより製造しうる（特開昭62－187708号公報参照）。また、ポリ（ハロゲン化アルキルスチレン）については、例えば、特開平1－146912号公報に記載の方法により製造しうる。さらに、これらの水素化重合体は、例えば特開平1－178505号公報記載の方法により製造しうる。

- [0103] 固有複屈折値が負の樹脂を含む結晶性の重合体の融点は、好ましくは200℃以上、より好ましくは230℃以上であり、好ましくは290℃以下である。このような融点を有する結晶性の重合体を用いることによって、成形性と耐熱性とのバランスに更に優れた位相差板を得ることができる。
- [0104] 固有複屈折値が負の樹脂を含む重合体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。
- [0105] 固有複屈折値が負の樹脂を含む重合体の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは130,000以上、より好ましくは140,000以上、特に好ましくは150,000以上であり、好ましくは300,000以下、より好ましくは270,000以下、特に好ましくは250,000以下である。このような重量平均分子量とする重合体は、高いガラス転移温度を有するので、位相差板の耐熱性を効果的に高めることができる。
- [0106] 固有複屈折値が負の樹脂を含む重合体のガラス転移温度は、好ましくは85℃以上、より好ましくは90℃以上、特に好ましくは95℃以上である。ガラス転移温度をこのような範囲に収めることにより、位相差板の耐熱性を効果的に改善することができる。また、位相差板の製造を安定して容易に行う観点から、固有複屈折値が負の樹脂を含む重合体のガラス転移温度は、好ましくは160℃以下、より好ましくは155℃以下、特に好ましくは150℃以下である。
- [0107] 固有複屈折値が負の樹脂における重合体の割合は、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上、特に好ましくは90重量%以上である。特に、結晶性の重合体の割合を前記の範囲に収めることが好ましい。これにより、位相差板の厚みを特に薄くできる。
- [0108] 固有複屈折値が負の樹脂は、上述した重合体に加えて、任意の成分を含みうる。任意の成分としては、例えば、固有複屈折値が正の樹脂が含まれる任意の成分と同様の例が挙げられる。また、任意の成分は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。
- [0109] 第二層は、光学的な異方性を有する層であり、複屈折を有する。第二層の

具体的な複屈折の範囲は、位相差板に求められるレターデーションの値に応じて設定しうる。例えば、第二層の複屈折は、好ましくは0.02以上、より好ましくは0.04以上、特に好ましくは0.05以上であり、上限に特に限定はないが、好ましくは0.1以下でありうる。

[0110] 通常、第二層の遅相軸は、厚み方向から見て第一層の遅相軸と直交するようになるように設定される。また、本発明の位相差板が長尺形状を有する場合、第二層の遅相軸と位相差板の長手方向とがなす角度は、所定の範囲に収まるのが好ましい。具体的には、前記の角度は、好ましくは -50° 以上、より好ましくは -48° 以上、特に好ましくは -46° 以上であり、好ましくは -40° 以下、より好ましくは -42° 以下、特に好ましくは -44° 以下である。第二層の遅相軸と位相差板の長手方向とがなす角度を前記の範囲に収めることにより、本発明の位相差板を用いて円偏光板を容易に製造できる。

[0111] 第二層の厚みは、位相差板に全体として逆波長分散性のレターデーションを発現させられる範囲で薄いことが好ましい。第二層の具体的な厚みは、下限に特に限定はないが、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $7\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。第二層の厚みが、前記範囲の下限值以上であると位相差板に所望のレターデーションを発現させることができ、前記範囲の上限值以下であると位相差板を効果的に薄くできる。

[0112] [4. 第三層]

本発明の位相差板は、第一層と第二層との間に、第一層及び第二層を接合しうる第三層を備えることが好ましい。これにより、第一層と第二層との剥離を抑制できるので、本発明の位相差板の機械的強度を高めることができる。

[0113] 第三層の材料としては、任意の接着剤を用いる。接着剤としては、例えば、アクリル接着剤、ウレタン接着剤、ポリエステル接着剤、ポリビニルアルコール接着剤、ポリオレフィン接着剤、変性ポリオレフィン接着剤、ポリ

ビニルアルキルエーテル接着剤、塩化ビニル・酢酸ビニル接着剤、エチレン接着剤、アクリル酸エステル接着剤などが挙げられる。また、接着剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0114] 前記の接着剤の中でも、エラストマーを含む接着剤が好ましい。エラストマーを含む接着剤を用いることにより、第三層がエラストマーを含む柔軟な層となるので、位相差板の機械的強度を効果的に高めることができる。エラストマーとしては、スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（SBS共重合体）及びその水素添加物（SEBS共重合体）、スチレン・エチレン／プロピレン・スチレン共重合体水素添加物（SEPS共重合体）、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン-スチレン共重合体などのエチレン系エラストマー；エチレン・メタクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・メタクリル酸エチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体などのアクリル酸エステル系エラストマーが挙げられる。これらの中でも、スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（SBS共重合体）及びその水素添加物（SEBS共重合体）、並びに、スチレン・エチレン／プロピレン・スチレン共重合体水素添加物（SEPS共重合体）等の、芳香族ビニル・共役ジエン系エラストマーが好ましい。また、エラストマーは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0115] 第三層は、通常、光学的な等方性を有する層であり、複屈折を有さない。ここで、複屈折を有さない層とは、通常、複屈折が0.0001未満である層のことをいう。第三層が複屈折を有さないことにより、第三層には大きなレターデーションは発現しない。そのため、位相差板の全体としてのレターデーションに対する第三層の影響は無視できるので、位相差板のレターデーションの調整を簡単に行うことができる。

[0116] 第三層の厚みは、好ましくは0.1 μm 以上、より好ましくは1 μm 以上であり、好ましくは30 μm 以下、より好ましくは10 μm 以下である。第

三層の厚みが、前記範囲の下限值以上であると第三層の接着能力を高めることができ、前記範囲の上限値以下であると位相差板を効果的に薄くできる。

[0117] [5. 任意の層]

本発明の位相差板は、上述した第一層、第二層及び第三層に加え、更に任意の層を備えうる。任意の層としては、例えば、帯電防止層、ハードコート層、及び汚染防止層等が挙げられる。

[0118] [6. 位相差板の特性]

本発明の位相差板の波長450nmにおけるレターデーション $Re(450)$ 〔単位：nm〕、及び、本発明の位相差板の波長550nmにおけるレターデーション $Re(550)$ 〔単位：nm〕は、下記式(1)を満たす。

$$Re(450) / Re(550) < 0.92 \quad (1)$$

[0119] より詳しくは、 $Re(450) / Re(550)$ は、通常0.92未満、より好ましくは0.91以下、特に好ましくは0.90以下である。式(1)は、本発明の位相差板のレターデーションが、優れた逆波長分散性を有することを表す。このように優れた逆波長分散性のレターデーションを有することにより、本発明の位相差板は、広い波長帯域において均一に機能を発現できる。 $Re(450) / Re(550)$ の下限值に制限は無いが、好ましくは0.60以上、より好ましくは0.70以上、特に好ましくは0.75以上である。

[0120] 本発明の位相差板の波長550nmにおけるレターデーション $Re(550)$ 〔単位：nm〕、及び、本発明の位相差板の厚み d 〔単位：nm〕は、下記式(II)を満たす。

$$Re(550) / d > 0.0035 \quad (II)$$

[0121] より詳しくは、 $Re(550) / d$ は、通常0.0035より大きく、より好ましくは0.0040以上、特に好ましくは0.0045以上である。式(II)は、本発明の位相差板の厚みが、当該位相差板のレターデーションに比して薄いことを表す。逆波長分散性のレターデーションを有する従来の位相差板は、式(II)を満たすほど薄くすることは難しかったが、本発明の

位相差板によれば、従来の位相差板では実現困難であった程度に厚みを薄くすることが可能である。 $Re(550)/d$ の上限値に制限は無いが、好ましくは0.01以下である。

[0122] 本発明の位相差板の具体的なレターデーションは、当該位相差板の用途に応じて設定しうる。例えば、 $1/4$ 波長板として機能しうる位相差板の、波長550nmにおけるレターデーション $Re(550)$ は、好ましくは80nm以上、より好ましくは100nm以上、特に好ましくは120nm以上であり、好ましくは180nm以下、より好ましくは160nm以下、特に好ましくは150nm以下である。

[0123] 本発明の位相差板の遅相軸の方向は任意である。ただし、本発明の位相差板が長尺形状を有する場合、位相差板の遅相軸と位相差板の長手方向とがなす角度は、所定の範囲に収まることが好ましい。具体的には、前記の角度は、好ましくは 40° 以上、より好ましくは 42° 以上、特に好ましくは 44° 以上であり、好ましくは 50° 以下、より好ましくは 48° 以下、特に好ましくは 46° 以下である。位相差板の遅相軸と位相差板の長手方向とがなす角度を前記の範囲に収めることにより、本発明の位相差板を用いて円偏光板を容易に製造できる。

[0124] 本発明の位相差板は、透明性に優れることが好ましい。具体的には、本発明の位相差板の全光線透過率は、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%以上である。位相差板の全光線透過率は、紫外・可視分光計を用いて、波長400nm～700nmの範囲で測定しうる。

[0125] 本発明の位相差板は、ヘイズが小さいことが好ましい。具体的には、本発明の位相差板のヘイズは、好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下、特に好ましくは3%以下である。位相差板のヘイズは、当該位相差板を任意の部位で50mm×50mmの正方形の薄膜サンプルに切り出し、その後、薄膜サンプルについて、ヘイズメーターを用いて測定しうる。

[0126] 本発明の位相差板の厚み d は、位相差板に求められるレターデーションに

応じて適切に設定しうるが、薄いほど好ましい。例えば、 $1/4$ 波長板として機能しうる位相差板の厚みは、好ましくは $60\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下である。逆波長分散性のレターデーションを有する従来の $1/4$ 波長板の厚みは、通常は $90\mu\text{m}$ 程度であり、それよりも薄くすることは困難であった。しかし、本発明の位相差板によれば、従来よりも厚みを薄くしつつ、 $1/4$ 波長板として機能しうる逆波長分散性のレターデーションを有することができる。位相差板の厚みの下限は特に制限は無いが、通常 $5\mu\text{m}$ 以上である。

[0127] [7. 位相差板の製造方法]

本発明の位相差板の製造方法としては、上述した位相差板が得られる任意の方法を採用しうる。中でも、製造を効率良く行う観点から、本発明の位相差板は、

(a) 固有複屈折値が正の樹脂及び固有複屈折値が負の樹脂を共押出して、固有複屈折値が正の樹脂からなる第一層及び固有複屈折値が負の樹脂からなる第二層を備える延伸前積層体を得る、第1の工程と；

(b) 第1の工程の後で延伸前積層体を延伸して延伸体を得る、第2の工程と；

(c) 第2の工程の後で、延伸体の固有複屈折値が正の樹脂及び固有複屈折値が負の樹脂の少なくとも一方の結晶化を促進させて、位相差板を得る第3の工程と；

を含む製造方法によって製造することが好ましい。

[0128] 第1の工程では、固有複屈折値が正の樹脂及び固有複屈折値が負の樹脂の共押出しを行う。また、第一層及び第二層以外に第三層等の任意の層を備える位相差板を製造する場合、固有複屈折値が正の樹脂及び固有複屈折値が負の樹脂に組み合わせて、任意の層の材料を共押出ししてもよい。共押出しの際、樹脂は、いずれも熔融状態で層状に押し出される。この際、樹脂の押出方法としては、例えば、共押出Tダイ法、共押出インフレーション法、共押出ラミネーション法等が挙げられる。中でも、共押出Tダイ法が好ましい。

共押出Ｔダイ法には、フィードブロック方式及びマルチマニホールド方式があり、厚みのばらつきを少なくできる点で、マルチマニホールド方式が特に好ましい。

[0129] 第１の工程において、押し出される樹脂の溶融温度は、好ましくは（ $T_g + 80$ ）℃以上、より好ましくは（ $T_g + 100$ ）℃以上であり、好ましくは（ $T_g + 180$ ）℃以下、より好ましくは（ $T_g + 170$ ）℃以下である。ここで「 T_g 」は、固有複屈折値が正の樹脂又は固有複屈折値が負の樹脂に含まれる重合体のガラス転移温度のうち、最も高い温度を表す。押し出される樹脂の溶融温度が、前記範囲の下限值以上であることにより樹脂の流動性を十分に高めて成型性を良好にでき、また、上限値以下であることにより樹脂の劣化を抑制できる。

[0130] 第１の工程において、押出機における樹脂の温度は、樹脂投入口では好ましくは $T_g \sim (T_g + 100^\circ\text{C})$ 、押出機出口では好ましくは（ $T_g + 50^\circ\text{C}$ ）～（ $T_g + 170^\circ\text{C}$ ）、ダイス温度は好ましくは（ $T_g + 50^\circ\text{C}$ ）～（ $T_g + 170^\circ\text{C}$ ）である。

[0131] 共押出法では、通常、ダイスリップから押し出されたフィルム状の溶融樹脂を冷却ロールに密着させて冷却し、硬化させる。この際、溶融樹脂を冷却ロールに密着させる方法としては、例えば、エアナイフ方式、バキュームボックス方式、静電密着方式などが挙げられる。

[0132] 冷却ロールの数は、特に制限されず、通常は２本以上である。冷却ロールの配置方法としては、例えば、直線型、Ｚ型、Ｌ型などが挙げられる。この際、ダイスリップから押出された溶融樹脂の冷却ロールへの通し方は特に制限されない。

[0133] 前記のように樹脂を共押出しすることにより、固有複屈折値が正の樹脂からなる第一層及び固有複屈折値が負の樹脂からなる第二層を備える延伸前積層体を得られる。この延伸前積層体は、通常、長尺形状を有するフィルムとなっている。

[0134] 第２の工程では、延伸前積層体の延伸を行う。延伸は、通常、一方向のみ

に延伸処理を行う一軸延伸処理を行う。また、前記の延伸は、延伸前積層体の長手方向に延伸を行う縦延伸処理、延伸前積層体の幅方向に延伸を行う横延伸処理、延伸前積層体の長手方向に平行でもなく垂直でもない斜め方向に延伸を行う斜め延伸処理のいずれを行ってもよい。これらの中でも、斜め延伸処理が好ましい。延伸処理の方式は、例えば、ロール方式、フロート方式、テンター方式などが挙げられる。

[0135] 延伸温度及び延伸倍率は、所望のレターデーションを有する位相差板が得られる範囲で任意に設定しうる。具体的な範囲を挙げると、延伸温度は、好ましくは $(T_g - 30)^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $(T_g - 10)^\circ\text{C}$ 以上であり、好ましくは $(T_g + 60)^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $(T_g + 50)^\circ\text{C}$ 以下である。また、延伸倍率は、好ましくは 1.1 倍以上、より好ましくは 1.2 倍以上、特に好ましくは 1.5 倍以上であり、好ましくは 30 倍以下、より好ましくは 10 倍以下、特に好ましくは 5 倍以下である。

[0136] 前記のように延伸を行うことにより、固有複屈折値が正の樹脂からなる第一層及び固有複屈折値が負の樹脂からなる第二層を備える延伸体を得られる。この延伸体においては、固有複屈折値が正の樹脂に含まれる重合体分子及び固有複屈折値が負の樹脂に含まれる重合体分子は、延伸方向に配向している。そのため、固有複屈折値が正の樹脂からなる第一層には延伸方向に平行な遅相軸が発現し、固有複屈折値が負の樹脂からなる第二層には配向方向に垂直な遅相軸が発現している。そのため、延伸体の全体としては、第一層のレターデーションと第二層のレターデーションとの差に対応したレターデーションを有する。また、前記の延伸体の全体としての遅相軸は、通常、第一層の遅相軸と平行な方向に発現する。

[0137] 延伸体の全体としてのレターデーションは、逆波長分散性を示す。延伸体のレターデーションが逆波長分散性を示す仕組みは、通常、下記の通りである。ただし、本発明は下記の仕組みに限定されない。

一般に、第一層のレターデーション、及び、第二層のレターデーションは、それぞれ、順波長分散性を示す。順波長分散性のレターデーションとは、

より長波長の透過光についてより小さい値を示すレターデーションをいう。ここで、第一層及び第二層のうち、レターデーションが大きい方の層の順波長分散性が、レターデーションが小さい方の層の順波長分散性よりも小さい延伸体を想定する。このような延伸体では、レターデーションが大きい方の層は、短波長におけるレターデーションに比べ、長波長におけるレターデーションは大幅には低くならない。これに対し、レターデーションが小さい方の層は、短波長におけるレターデーションに比べ、長波長におけるレターデーションは大幅に低くなる。そのため、前記のように想定した延伸体では、短波長においては両層のレターデーションの差は小さく、長波長においては両層の間のレターデーションの差は大きいので、逆波長分散性のレターデーションが発現しうる。

[0138] 延伸体のレターデーションが逆波長分散性を示すので、延伸体の波長450nmにおけるレターデーション $R_e(450)$ は、延伸体の波長550nmにおけるレターデーション $R_e(550)$ よりも小さい。この際、延伸体のレターデーション $R_e(450)$ 及び $R_e(550)$ は、前記の式(1)を満たすことが好ましい。これにより、本発明の位相差板を安定して製造できる。

[0139] 第3の工程では、延伸体に含まれる固有複屈折値が正の樹脂及び固有複屈折値が負の樹脂の少なくとも一方の結晶化を促進させて、本発明の位相差板を得る。ここで、樹脂の結晶化を促進させるとは、当該樹脂に含まれる結晶性の重合体の結晶化を促進することをいう。第3の工程では、延伸体に含まれる固有複屈折値が正の樹脂及び固有複屈折値が負の樹脂の両方の結晶化を促進することが好ましい。

[0140] 結晶化の促進は、延伸体を加熱することにより行いうる。加熱温度は、結晶性の重合体のガラス転移温度以上、結晶性の重合体の融点以下という特定の温度範囲が好ましい。これにより、重合体の結晶化を効果的に進行させることができる。さらに、前記の特定の温度範囲の中でも、結晶化の速度が大きくなるような温度に設定することが好ましい。例えば、結晶性の環状オレ

フィンポリマーとしてジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物を用いる場合、加熱温度は、好ましくは 110°C 以上、より好ましくは 120°C 以上であり、好ましくは 240°C 以下、より好ましくは 220°C 以下である。

[0141] 延伸体を加熱するための加熱装置としては、加熱装置と延伸体との接触が不要であることから、延伸体の雰囲気温度を上昇させうる加熱装置が好ましい。好適な加熱装置の具体例を挙げると、オーブン及び加熱炉が挙げられる。

[0142] さらに、第3の工程において、延伸体の加熱は、延伸体を緊張させた状態で行うことが好ましい。ここで、延伸体を緊張させた状態とは、延伸体に張力がかかった状態をいう。ただし、この延伸体を緊張させた状態には、延伸体を実質的に延伸される状態を含まない。また、実質的に延伸されるとは、延伸体のいずれかの方向への延伸倍率が通常 1.1 倍以上になることをいう。これにより、延伸体の熱収縮による変形を抑制できる。

[0143] 延伸体を緊張させるためには、通常、延伸体を適切な保持具で保持して延伸体に張力を加える。この際に使用する延伸体の保持具に制限は無い。例えば、矩形の延伸体用の保持具としては、型枠に所定間隔で設けられ延伸体の辺を把持しうるクリップ等の把持子が挙げられる。また、例えば、長尺の延伸体の幅方向の端部にある二辺を保持するための保持具としては、テント延伸機に設けられ延伸体の辺を把持しうる把持子が挙げられる。さらに、例えば、長尺の延伸体が加熱される領域の上流及び下流に設けられた複数のロールによって、延伸体に搬送張力等の張力を加えてもよい。

[0144] 第3の工程において、延伸体を前記の特定の温度範囲に維持する処理時間は、好ましくは5秒以上、より好ましくは10秒以上であり、好ましくは1時間以下である。これにより、結晶性の重合体の結晶化を十分に進行させることができる。

[0145] 加熱により、固有複屈折値が正の樹脂に含まれる重合体、及び、固有複屈折値が負の樹脂に含まれる重合体は、その配向状態を維持したままで、結晶

化を進行する。通常、結晶化が進行すると、重合体の複屈折は大きくなる。そのため、結晶化によって、第一層の複屈折及び第二層の複屈折は大きくなり、ひいては第一層のレターデーション及び第二層のレターデーションも大きくなる。そうすると、結晶化によって第一層及び第二層の間のレターデーションの差を大きくできるので、薄く且つ逆波長分散性の所望のレターデーションを有する本発明の位相差板を得ることができる。

[0146] また、上述した位相差板の製造方法は、第1の工程、第2の工程及び第3の工程に加えて、更に任意の工程を含んでいてもよい。例えば、上述した製造方法は、位相差板に任意の表面処理を施す工程を含んでいてもよい。

[0147] [8. 位相差板の用途]

本発明の位相差板の用途に特に制限は無く、任意の光学フィルムとして用いる。例えば、本発明の位相差板は、液晶表示装置、有機EL表示装置等の表示装置用の光学補償フィルム；偏光板保護フィルム；などとして用いる。特に、本発明の位相差板は、直線偏光子と組み合わせて円偏光板に用いることが好ましい。

[0148] 前記の円偏光板は、直線偏光子と、本発明の位相差板とを備える。直線偏光子としては、液晶表示装置等の装置に用いられている公知の直線偏光子を用いる。直線偏光子の例としては、ポリビニルアルコールフィルムにヨウ素又は二色性染料を吸着させた後、ホウ酸浴中で一軸延伸することによって得られるもの；ポリビニルアルコールフィルムにヨウ素又は二色性染料を吸着させ延伸しさらに分子鎖中のポリビニルアルコール単位の一部をポリビニレン単位に変性することによって得られるもの；が挙げられる。直線偏光子の他の例としては、グリッド偏光子、多層偏光子、コレステリック液晶偏光子などの偏光を反射光と透過光に分離する機能を有する偏光子が挙げられる。これらのうちポリビニルアルコールを含有する偏光子が好ましい。

[0149] 直線偏光子に自然光を入射させると、一方の偏光だけが透過する。直線偏光子の偏光度は、好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上である。また、直線偏光子の平均厚みは、好ましくは5 μm ～80 μm である。

[0150] 円偏光板に設けられる位相差板は、 $1/4$ 波長板として機能しうるように、適切なレターデーションを有することが好ましい。また、位相差板の遅相軸と直線偏光子の偏光透過軸とがなす角は、厚み方向から見て 45° またはそれに近い角度であることが好ましく、具体的には $40^\circ \sim 50^\circ$ であることが好ましい。

[0151] このような円偏光板の用途の一つとして、有機EL表示装置等の表示装置の反射防止フィルムとしての用途が挙げられる。表示装置の表面に、円偏光板を、直線偏光子側の面が視認側に向くように設けることにより、装置外部から入射した光が装置内で反射して装置外部へ出射することを抑制することができ、その結果、表示装置の表示面のぎらつきを抑制できる。具体的には、装置外部から入射した光は、その一部の直線偏光のみが直線偏光子を通過し、次にそれが位相差板を通過することにより円偏光となる。円偏光は、装置内の光を反射する構成要素（反射電極等）により反射され、再び位相差板を通過することにより、入射した直線偏光の偏光軸と直交する方向に偏光軸を有する直線偏光となり、直線偏光子を通過しなくなる。これにより、反射防止の機能が達成される。

実施例

[0152] 以下、実施例を示して本発明について具体的に説明する。ただし、本発明は以下に示す実施例に限定されるものではなく、本発明の請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施しうる。また、以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、別に断らない限り重量基準である。さらに、以下に説明する操作は、別に断らない限り、常温常圧大気中にて行った。

[0153] [評価方法]

[重合体のラセモ・ダイアッドの割合の測定方法]

オルトジクロロベンゼン- d^4 を溶媒として、 150°C で、*inverse-gated decoupling*法を適用して、重合体の ^{13}C -NMR測定を行った。この ^{13}C -NMR測定の結果から、オルトジクロロベンゼン

—d⁴の127.5 ppmのピークを基準シフトとして、メソ・ダイアッド由来の43.35 ppmのシグナルと、ラセモ・ダイアッド由来の43.43 ppmのシグナルとの強度比に基づいて、重合体のラセモ・ダイアッドの割合を求めた。

[0154] 〔位相差板のレターデーションの測定方法〕

位相差測定装置（王子計測器社製「KOBRA-WR」）を用いて、平行ニコル回転法により、位相差板のレターデーションR_eを測定した。この際、波長450 nm及び波長550 nmで入射角0°（位相差板の法線方向）において測定されたレターデーションを、それぞれ、R_e（450）及びR_e（550）とした。

[0155] 〔位相差板に含まれる各層のレターデーションの測定方法〕

各層の厚みを、位相差板断面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真から計測した。次に、ドライエッチング装置（サムコ社製「RIE-10NE」）を使用して、位相差板の表面を第二層側からエッチングした。エッチング時間を10分から60分まで変化させたサンプルを数種類採取し、それぞれサンプルのレターデーションと厚みを測定した。レターデーションと厚みの変化分から、各層のレターデーションを算出した。

[0156] 〔シミュレーションによる円偏光板の反射率の計算方法〕

シミュレーション用のソフトウェアとしてシンテック社製「LCD Master」を用いて、各実施例及び比較例で製造された円偏光板をモデル化し、反射率を計算した。

シミュレーション用のモデルでは、平面状の反射面を有するミラーの前記反射面に、位相差板側でミラーに接するように円偏光板を貼り付けた構造を設定した。したがって、このモデルでは、厚み方向において、偏光フィルム、位相差板及びミラーがこの順に設けられた構造が設定された。

[0157] そして、前記のモデルにおいて、D65光源から円偏光板に光を照射したときの反射率を、前記円偏光板の（i）正面方向及び（ii）傾斜方向において計算した。ここで、（i）正面方向では、極角0°、方位角0°の方向の

反射率を計算した。また、(ii) 傾斜方向では、極角 45° において、方位角 $0^{\circ} \sim 360^{\circ}$ の範囲で方位角方向に 5° ずつ計算を行い、その計算値の平均を当該モデル化された円偏光板の傾斜方向での反射率として採用した。

[0158] [目視による円偏光板の評価方法]

平面状の反射面を有するミラーを用意した。このミラーを、反射面が水平で且つ上向きになるように置いた。このミラーの反射面上に、偏光フィルム側が上向きになるように円偏光板を貼り付けた。

[0159] その後、晴れた日に日光で円偏光板を照らした状態で、ミラー上の円偏光板を目視で観察した。観察は、円偏光板の、

(i) 極角 0° 、方位角 0° の正面方向と、

(ii) 極角 45° 、方位角 $0^{\circ} \sim 360^{\circ}$ の傾斜方向と

の両方で行った。

[0160] (i) 正面方向での観察では、日光の反射がほとんど気にならず、円偏光板が黒く見えるかどうかを評価した。また、(ii) 傾斜方向での観察では、方位角によって反射率及び色味が変化しないかどうかを評価した。

この評価 (i) 及び(ii)を、評価が良好な方から順に A～E の 5 段階で判定した。

[0161] [製造例 1. ジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物の製造]

金属製の耐圧反応器を、十分に乾燥した後、窒素置換した。この金属製耐圧反応器に、シクロヘキサン 154.5 部、ジシクロペンタジエン（エンブ体含有率 99%以上）の濃度 70%シクロヘキサン溶液 42.8 部（ジシクロペンタジエンの量として 30 部）、及び 1-ヘキセン 1.9 部を加え、 53°C に加温した。

[0162] テトラクロロタンゲストンフェニルイミド（テトラヒドロフラン）錯体 0.014 部を 0.70 部のトルエンに溶解した溶液に、濃度 19%のジエチルアルミニウムエトキシド／*n*-ヘキサン溶液 0.061 部を加えて 10 分間攪拌して、触媒溶液を調製した。

この触媒溶液を耐圧反応器に加えて、開環重合反応を開始した。その後、

53℃を保ちながら4時間反応させて、ジシクロペンタジエンの開環重合体の溶液を得た。

得られたジシクロペンタジエンの開環重合体の数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) は、それぞれ、8,750および28,100であり、これらから求められる分子量分布 (M_w/M_n) は3.21であった。

[0163] 得られたジシクロペンタジエンの開環重合体の溶液200部に、停止剤として1,2-エタンジオール0.037部を加えて、60℃に加温し、1時間攪拌して重合反応を停止させた。ここに、ハイドロタルサイト様化合物（協和化学工業社製「キョーワード（登録商標）2000」）を1部加えて、60℃に加温し、1時間攪拌した。その後、濾過助剤（昭和化学工業社製「ラヂオライト（登録商標）#1500」）を0.4部加え、PPプリーツカートリッジフィルター（ADVANTEC東洋社製「TCP-HX」）を用いて吸着剤と溶液を濾別した。

[0164] 濾過後のジシクロペンタジエンの開環重合体の溶液200部（重合体量30部）に、シクロヘキサン100部を加え、クロロヒドリドカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム0.0043部を添加して、水素圧6MPa、180℃で4時間水素化反応を行なった。これにより、ジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物を含む反応液が得られた。この反応液は、水素添加物が析出してスラリー溶液となっていた。

[0165] 前記の反応液に含まれる水素添加物と溶液とを、遠心分離器を用いて分離し、60℃で24時間減圧乾燥して、結晶性を有する環状オレフィンポリマーとして、ジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物28.5部を得た。この水素添加物の水素添加率は99%以上、ガラス転移温度は95℃、ラセモ・ダイアッドの割合は89%であった。

[0166] [実施例1]

(1-1. 樹脂Aの製造)

製造例1で製造したジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物100部に、酸化防止剤（テトラキス〔メチレン-3-（3',5'-ジ-*t*-

ブチルー 4' -ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン; BASF ジャパン社製「イルガノックス (登録商標) 1010」) 1.1部を混合して、樹脂Aを得た。

[0167] 前記の樹脂Aを、内径3mmφのダイ穴を4つ備えた二軸押出機 (東芝機械社製「TEM-37B」) に投入した。前記の二軸押出機によって、樹脂を熱熔融押出成形によりストランド状の成形体に成形した。この成形体をストランドカッターにて細断して、樹脂Aのペレットを得た。前記の二軸押出機の運転条件を、以下に示す。

- ・ バレル設定温度: 270℃~280℃
- ・ ダイ設定温度: 250℃
- ・ スクリュー回転数: 145 rpm
- ・ フィーダー回転数: 50 rpm

[0168] (1-2. 積層体の製造)

ダブルフライト型のスクリューを備えた3つの一軸押出機a、b及びcを有する3種3層の共押出成形用のフィルム成形装置を準備した。ここで、3種3層のフィルム成形装置とは、3種類の樹脂を用いて3層構造のフィルムを製造しうるフィルム成形装置を表す。本実施例で使用したフィルム成形装置は、一軸押出機aに投入された樹脂の層、一軸延伸機bに投入された樹脂の層及び一軸延伸機cに投入された樹脂の層をこの順に備えるフィルムを製造しうるように設けられていた。

[0169] 前記の樹脂Aのペレットを、一軸押出機aに投入した。また、芳香族ビニル・共役ジエン系エラストマー (旭化成社製「タフテックH1062」) を、一軸押出機bに投入した。さらに、シンジオタクチック構造を有するポリスチレンを含むポリスチレン樹脂 (出光興産社製「ザレック130ZC」、ガラス転移温度100℃) のペレットを、一軸押出機cに投入した。その後、一軸延伸機a、b及びcに投入した樹脂を、それぞれ押出温度260℃で溶融させた。

[0170] 溶融された樹脂A、芳香族ビニル・共役ジエン系エラストマー、及び、ポ

リスチレン樹脂を、目開き $10\ \mu\text{m}$ のリーフディスク形状のポリマーフィルターを通してマルチマニホールダイに供給し、マルチマニホールダイから 260°C で同時にフィルム状に押し出した。押し出されたフィルム状の熔融樹脂を、表面温度 100°C に調整された冷却ロールにキャストし、次いで表面温度 50°C に調整された2本の冷却ロール間に通して、延伸前積層体としての延伸前フィルムを得た（第1の工程）。得られた延伸前フィルムは、樹脂Aの層（ $34.6\ \mu\text{m}$ ）／芳香族ビニル・共役ジエン系エラストマーの層（ $5.0\ \mu\text{m}$ ）／ポリスチレン樹脂の層（ $8.7\ \mu\text{m}$ ）をこの順で備えた、厚み $48.3\ \mu\text{m}$ の複層フィルムであった。

[0171] （1－3．延伸）

前記の延伸前フィルムを、恒温槽付引っ張り試験機で自由一軸延伸して、延伸体としての延伸後フィルムを製造した（第2の工程）。この際の延伸条件は、下記の通りである。

- ・延伸温度： 100°C
- ・延伸倍率：3倍
- ・延伸速度：3倍／1分

得られた延伸後フィルムは、波長 $450\ \text{nm}$ におけるレターデーション $R_e(450)$ 及び波長 $550\ \text{nm}$ におけるレターデーション $R_e(550)$ が「 $R_e(450)/R_e(550) < 0.92$ 」を満たしていた。

[0172] （1－4．結晶化の促進）

前記の延伸後フィルムを $50\ \text{mm}$ 角に切り出し、その4辺をフレームで保持して、延伸後フィルムを緊張させた。このように延伸後フィルムを緊張させた状態で、この延伸後フィルムに加熱処理を施した（第3の工程）。この際の加熱条件は、処理温度 180°C 、処理時間2分であった。これにより、延伸後フィルム中の樹脂Aに含まれていたジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物、及び、ポリスチレン樹脂に含まれていたポリスチレンの結晶化が進行して、厚み $28\ \mu\text{m}$ の位相差板が得られた。得られた位相差板の各層及び全体のレターデーションを、上述した方法で測定した。

[0173] (1-5. 円偏光板の製造)

ヨウ素で染色した、ポリビニルアルコール樹脂製の長尺形状を有する樹脂フィルムを用意した。この樹脂フィルムを、当該樹脂フィルムの幅方向に対して 90° の角度をなす長手方向に延伸して、長尺形状を有する偏光フィルムを得た。この偏光フィルムは、当該偏光フィルムの長手方向に吸収軸を有し、当該偏光フィルムの幅方向に偏光透過軸を有していた。

[0174] 粘着剤の層として、光学用透明粘着シート（日東電工社製「LUCIACSSCS9621T」）を用意した。この粘着シートを用いて、前記の偏光フィルム及び位相差板を、偏光フィルムの吸収軸と位相差板の遅相軸とがなす角度が 45° となるように貼り合わせ、円偏光板を得た。

得られた円偏光板について、上述した方法で評価を行った。

[0175] [実施例2]

前記工程(1-2)において、樹脂を押し出して延伸前フィルムを得る際の各樹脂の押し出し厚みを変更した。

以上の事項以外は実施例1と同様にして、位相差板及び円偏光板の製造及び評価を行った。

[0176] [比較例1]

前記工程(1-2)において、樹脂Aの代わりに非結晶性の環状オレフィンポリマーを含む樹脂（日本ゼオン社製「ZNR1215」、ガラス転移温度 130°C ）を用い、シンジオタクチック構造を有するポリスチレンを含むポリスチレン樹脂の代わりに非結晶性のスチレン-無水マレイン酸共重合体を含む樹脂（NovaChemicals社製「DylarkD332」、ガラス転移温度 135°C ）を用い、樹脂を押し出して延伸前フィルムを得る際の各樹脂の押し出し厚みを変更した。

以上の事項以外は実施例1と同様にして、位相差板及び円偏光板の製造及び評価を行った。

[0177] [比較例2]

前記工程(1-2)において、樹脂Aの代わりに非結晶性の環状オレフィ

ンポリマーを含む樹脂（日本ゼオン社製「ZNR1215」）を用い、シンジオタクチック構造を有するポリスチレンを含むポリスチレン樹脂の代わりに非結晶性のスチレンー無水マレイン酸共重合体を含む樹脂（Novachemicals社製「DylarkD332」）を用いた。

以上の事項以外は実施例1と同様にして、位相差板及び円偏光板の製造及び評価を行った。

[0178] [比較例3]

前記工程（1－2）において、樹脂を押し出して延伸前フィルムを得る際の各樹脂の押し出し厚みを変更した。

以上の事項以外は実施例1と同様にして、位相差板及び円偏光板の製造及び評価を行った。

[0179] [結果]

前記の実施例及び比較例の結果を、下記の表に示す。下記の表において、略称の意味は以下の通りである。

正の樹脂の層：固有複屈折値が正の樹脂の層

負の樹脂の層：固有複屈折値が負の樹脂の層

polyD：結晶性のジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物を含む樹脂

ZNR：非結晶性の環状オレフィンポリマーを含む樹脂

PSP：シンジオタクチック構造を有する結晶性のポリスチレンを含むポリスチレン樹脂

SMA：非結晶性のスチレンー無水マレイン酸共重合体を含む樹脂

反射率（i）：円偏光板の正面方向の反射率。

反射率（ii）：円偏光板の傾斜方向の反射率。

[0180]

[表1]

[表1. 実施例及び比較例の結果]

			実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
構成	正の樹脂の層	樹脂	polyD	polyD	ZNR	ZNR	polyD
		厚み (μm)	20	18	68	20	14
		Re(550) (nm)	420	378	420	124	294
	負の樹脂の層	樹脂	SPS	SPS	SMA	SMA	SPS
		厚み (μm)	5	4.25	31	5	2.75
		Re(550) (nm)	280	238	280	45	154
評価	位相差板	総厚み (μm)	28	25	102	28	20
		Re(450) (nm)	123	126	123	77	131
		Re(550) (nm)	140	140	140	79	140
		Re(450) /Re(550)	0.88	0.90	0.88	0.97	0.94
	円偏光板	反射率(i)	0.15	0.19	0.15	15.25	0.30
		反射率(ii)	1.52	1.56	1.51	14.95	1.64
		目視	A	A	A	C	B

[0181] [検討]

比較例1では所望のレターデーションが得られているものの、厚みを薄くできなかった。また、比較例2では、厚みを薄くしたことにより、所望のレターデーションが得られなかった。さらに、比較例3では、波長450nmにおいて所望のレターデーションが得られなかったので、位相差板はレターデーションの逆波長分散性に劣り、そのため円偏光板の反射防止性能に劣っていた。これに対し、実施例1及び2では良好な結果が得られている。この結果から、本発明により、逆波長分散性のレターデーションを有し且つ薄い位相差板を実現でき、それによって反射防止性能に優れる円偏光板を得られることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 固有複屈折値が正の樹脂からなり、複屈折を有する第一層と、
固有複屈折値が負の樹脂からなり、複屈折を有する第二層と、を備える位相差板であって、
前記位相差板の波長450nmにおけるレターデーション $R_e(450)$ 、前記位相差板の波長550nmにおけるレターデーション $R_e(550)$ 、及び、前記位相差板の厚み d が、式(Ⅰ)及び式(Ⅱ)を満たす、位相差板。
$$R_e(450) / R_e(550) < 0.92 \quad (Ⅰ)$$
$$R_e(550) / d > 0.0035 \quad (Ⅱ)$$
- [請求項2] 前記固有複屈折値が正の樹脂及び前記固有複屈折値が負の樹脂の少なくとも一方が、結晶性の樹脂である、請求項1記載の位相差板。
- [請求項3] 前記固有複屈折値が正の樹脂が、結晶性の環状オレフィンポリマーを含む、請求項2記載の位相差板。
- [請求項4] 前記結晶性の環状オレフィンポリマーが、シンジオタクチック構造を有する、請求項3記載の位相差板。
- [請求項5] 前記固有複屈折値が負の樹脂が、結晶性のスチレン系ポリマーを含む、請求項2～4のいずれか一項に記載の位相差板。
- [請求項6] 前記結晶性のスチレン系ポリマーが、シンジオタクチック構造を有する、請求項5記載の位相差板。
- [請求項7] 前記位相差板が、長尺形状を有し、
前記第一層の遅相軸と前記位相差板の長手方向とがなす角度が 40° 以上 50° 以下であり、且つ
前記第二層の遅相軸と前記位相差板の長手方向とがなす角度が -50° 以上、 -40° 以下である、
請求項1～6のいずれか一項に記載の位相差板。
- [請求項8] 前記第一層と前記第二層との間に、エラストマーを含む第三層を備える、請求項1～7のいずれか一項に記載の位相差板。

[請求項9] 前記エラストマーが、芳香族ビニル・共役ジエン系エラストマーである、請求項8記載の位相差板。

[請求項10] 固有複屈折値が正の樹脂及び固有複屈折値が負の樹脂を共押出して、前記固有複屈折値が正の樹脂からなる第一層及び前記固有複屈折値が負の樹脂からなる第二層を備える延伸前積層体を得る、第1の工程と、

前記第1の工程の後で前記延伸前積層体を延伸して延伸体を得る工程であって、前記延伸体の波長450nmにおけるレターデーション $R_e(450)$ 及び前記延伸体の波長550nmにおけるレターデーション $R_e(550)$ が式(Ⅰ)を満たす第2の工程と、

前記第2の工程の後で、前記延伸体の前記固有複屈折値が正の樹脂及び前記固有複屈折値が負の樹脂の少なくとも一方の結晶化を促進させて、波長550nmにおけるレターデーション $R_e(550)$ 及び厚み d が式(Ⅱ)を満たす位相差板を得る第3の工程と、を含む、位相差板の製造方法。

$$R_e(450) / R_e(550) < 0.92 \quad (Ⅰ)$$

$$R_e(550) / d > 0.0035 \quad (Ⅱ)$$

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054759

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/30(2006.01)i, B29C47/06(2006.01)i, B29C55/04(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, B29L11/00(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/30, B29C47/06, B29C55/04, B32B7/02, B32B27/00, H01L51/50, H05B33/02, B29L11/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-40258 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 February 2002 (06.02.2002), claims 1 to 2, 5 to 6; paragraphs [0004], [0014], [0024], [0034], [0042] to [0045], [0047], [0076] to [0080]; fig. 4, 6 & US 2002/0005925 A1 claims 1 to 2, 5 to 6; paragraphs [0006], [0042], [0052], [0071], [0082] to [0087], [0089], [0140] to [0147]; fig. 4, 6	1 2-10
Y	JP 2007-226109 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 06 September 2007 (06.09.2007), claims 1 to 3; paragraphs [0006], [0055] to [0057] (Family: none)	2-4

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 April 2016 (28.04.16)

Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054759

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-78905 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), claim 1; paragraphs [0015], [0044] (Family: none)	2, 5-6, 10
Y	JP 2014-186273 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 02 October 2014 (02.10.2014), claim 8; paragraphs [0104], [0106], [0124] (Family: none)	7
Y	JP 2011-48162 A (Fujifilm Corp.), 10 March 2011 (10.03.2011), claim 5; paragraph [0072] & US 2011/0052837 A1 claim 5; paragraph [0152]	8-9
A	JP 2011-245788 A (Teijin Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), claim 1; paragraphs [0019], [0029] & US 2012/0302676 A1 paragraphs [0374], [0376], [0388] & WO 2011/093478 A1 & EP 2530111 A1 & CN 102812072 A & KR 10-2012-0123688 A	10

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, B29C47/06(2006.01)i, B29C55/04(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, B29L11/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02B5/30, B29C47/06, B29C55/04, B32B7/02, B32B27/00, H01L51/50, H05B33/02, B29L11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2002-40258 A (富士写真フイルム株式会社) 2002.02.06, [請求項 1]-[請求項 2], [請求項 5]-[請求項 6], [0004], [0014], [0024], [0034], [0042]-[0045], [0047], [0076]-[0080], 図 4, 図 6 & US 2002/0005925 A1, Claim 1-2, Claim 5-6, [0006], [0042], [0052], [0071], [0082]-[0087], [0089], [0140]-[0147], Fig. 4, Fig. 6	1 2-10
Y	JP 2007-226109 A (日本ゼオン株式会社) 2007.09.06, [請求項 1]-[請求項 3], [0006], [0055]-[0057] (ファミリーなし)	2-4

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

28.04.2016

国際調査報告の発送日

17.05.2016

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)

小西 隆

20

6005

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 カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-78905 A (日本ゼオン株式会社) 2010.04.08, [請求項 1], [0015], [0044] (ファミリーなし)	2, 5-6, 10
Y	JP 2014-186273 A (日本ゼオン株式会社) 2014.10.02, [請求項 8], [0104], [0106], [0124] (ファミリーなし)	7
Y	JP 2011-48162 A (富士フイルム株式会社) 2011.03.10, [請求項 5], [0072] & US 2011/0052837 A1, Claim 5, [0152]	8-9
A	JP 2011-245788 A (帝人株式会社) 2011.12.08, [請求項 1], [0019], [0029] & US 2012/0302676 A1, [0374], [0376], [0388] & WO 2011/093478 A1 & EP 2530111 A1 & CN 102812072 A & KR 10-2012-0123688 A	10