

(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
2020年8月13日(13.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/162259 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 1/02 (2006.01) *G09F 9/00* (2006.01)
C08L 25/18 (2006.01) *H01L 27/32* (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01) *G02F 1/13363* (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01) *H05B 33/02* (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D
I C株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/002900

(22) 国際出願日: 2020年1月28日(28.01.2020)

(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 2019-021589 2019年2月8日(08.02.2019) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁
目35番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 氏 原 鉄 平 (UJIHARA Teppei);
〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番
地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).
田 尻 裕 輔 (TAJIRI Yusuke); 〒2908585 千葉

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

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL MATERIAL, OPTICAL FILM, AND DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 光学材料用樹脂組成物、光学フィルム及び表示装置

(57) Abstract: Provided is a resin composition for an optical material, the resin composition exhibiting high transparency, negative phase difference development properties, and storage stability. More specifically, this resin composition for an optical material contains: a cellulose resin (A); and at least one type of polymer selected from between (B1) a hydroxyl group-containing polymer of styrene and (B2) a copolymer of a hydroxyl group-containing styrene derivative other than styrene and a hydroxyl group-containing (meth)acrylic acid ester. The content of the hydroxyl group-containing polymer (B1) of styrene and the copolymer (B2) of a hydroxyl group-containing styrene derivative other than styrene and a hydroxyl group-containing (meth)acrylic acid ester is 40 mol% or less. The number average molecular weight of the hydroxyl group-containing polymer (B1) of styrene and that of the copolymer (B2) of a hydroxyl group-containing styrene derivative other than styrene and a hydroxyl group-containing (meth)acrylic acid ester is 5000 or less.

(57) 要約: 高い透明性と負の位相差の発現性と保存安定性を有する光学材料用樹脂組成物を提供する。具体的には、セルロース樹脂(A)と、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体(B1)及びヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(B2)から選択される1種以上とを含み、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体(B1)及びヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(B2)のヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体の含有量が40モル%以下であり、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体(B1)及びヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(B2)の数平均分子量が5000以下の光学材料用樹脂組成物。

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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：光学材料用樹脂組成物、光学フィルム及び表示装置
技術分野

[0001] 本発明は、光学材料用樹脂組成物、光学フィルム及び表示装置に関する。

背景技術

[0002] 近年のディスプレイ市場の拡大に伴って、ディスプレイが表示する画像をより鮮明にする要求が高まっている。この要求に応えるため、ディスプレイに用いられる光学フィルムは、単に透明性を有しているだけでなく、高画質化のための機能性の付与も必要とされてきている。

[0003] 例えば液晶表示装置には、視野角拡大機能が要求されており、斜め方向から見た場合の光漏れによるコントラスト低下を防止するために、従来から位相差フィルムを偏光子保護フィルムに重ねることで視野角補償が図られてきた。近年、液晶表示装置のさらなる軽量・薄型化のために、偏光子保護フィルム及び位相差フィルムの2枚のフィルム機能を1枚のフィルムに集約した位相差機能付き偏光子保護フィルムが主流となっている。当該位相差機能付き偏光子保護フィルムは、光学異方性を有することで厚さ方向の位相差を発現し、液晶表示装置の視野角を補償するものである。

[0004] 偏光子保護フィルムに位相差機能を付与する場合、位相差（レターデーション）調整剤を偏光子保護フィルムに添加して所望の位相差に調整する手法があり、該調整剤の偏光子保護フィルムへの添加量に応じて、偏光子保護フィルムの厚さ方向の位相差（ R_{th} ）を調整することが可能である。

[0005] 位相差調整剤には R_{th} を正の方向へ大きくする「位相差上昇剤」と、負の方向へ大きくする「位相差低減剤」がある。ここで正又は負の位相差とは、延伸によってフィルムの分子鎖軸方向の屈折率が大きくなることを正の位相差を示すと定義され、フィルムの分子鎖軸と直交する方向の屈折率が大きくなることを負の位相差を示すと定義される。

同量の添加量で比較した場合において、 R_{th} の変動量の絶対値をより大

きくできる位相差調整剤であるほど、偏光子保護フィルムの R_{th} を調整できる範囲が広がり、偏光子保護フィルムの薄型化にも対応できる。

[0006] セルロース樹脂フィルムは、透明性、光学的等方性及び靱性に優れ、テレビ、ノートパソコン等の液晶表示装置の偏光子の材料であるポリビニルアルコール（以下、「PVA」という場合がある。）との接着性が良好なことから、液晶表示装置の偏光板を構成する偏光子の保護フィルムとして一般的に用いられている。

しかしながら、セルロース樹脂フィルムに負の位相差を付与する位相差低減剤はほとんど例がなく、セルロース樹脂フィルム用の位相差低減剤の開発が求められていた。

[0007] 特許文献1－3は、セルロース樹脂に位相差低減剤としてポリメチルメタクリレートを添加した光学フィルムを開示しているが、位相差の低減効果は十分ではなく、更なる位相差の低減が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2013-29553号公報

特許文献2：特開2012-86433号公報

特許文献3：特開2017-27064号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明が解決しようとする課題は、高い透明性と負の位相差の発現性と保存安定性を有する光学材料用樹脂組成物を提供することである。

本発明が解決しようとする課題は、高い透明性と負の位相差と性能安定性を有する光学フィルムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体、又は、ヒドロキシル基を有するスチレン

を除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体であって、ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体の含有量が40モル%以下であり、数平均分子量が5000以下の重合体は、セルロース樹脂との高い相溶性を有し、セルロース樹脂と前記ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体及び前記ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体から選択される1種以上を含む光学材料用樹脂組成物は、高い透明性と負の位相差の発現性と保存安定性を有し、当該組成物から得られる光学フィルムは高い透明性と負の位相差を有し、光学特性の経時劣化を防ぐ性能安定性を有することを見出し、本発明を完成させた。

[0011] すなわち、本発明は、セルロース樹脂（A）と、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B1）及びヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B2）から選択される1種以上とを含み、前記ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B1）及び前記ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B2）のヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体の含有量が40モル%以下であり、前記ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B1）及び前記ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B2）の数平均分子量がそれぞれ5000以下である光学材料用樹脂組成物に関するものである。

発明の効果

[0012] 本発明により、高い透明性と負の位相差の発現性と保存安定性を有する光学材料用樹脂組成物が提供できる。

本発明により、高い透明性と負の位相差と性能安定性を有する光学フィルムが提供できる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の一実施形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で適宜変更を加えて実施することができる。

尚、本願明細書において、例えば「A及びBから選択される1種以上」とは、「A」だけでもよく、「B」だけでもよく、「A及びBの組み合わせ」でもよいということを意味する。

[0014] [光学材料用樹脂組成物]

本発明の光学材料用樹脂組成物は、セルロース樹脂（A）と、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B1）及びヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B2）から選択される1種以上とを含み、前記ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B1）及び前記ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B2）のヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体の含有量が40モル%以下であり、前記ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B1）及び前記ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B2）の数平均分子量がそれぞれ5000以下である。

[0015] スチレン樹脂及び（メタ）アクリル樹脂は、いずれも負の複屈折を有しており、スチレン樹脂及び／又は（メタ）アクリル樹脂を含む延伸フィルムは負の位相差を示すことができる。しかしながら、スチレン樹脂及び（メタ）アクリル樹脂はいずれもセルロース樹脂に対する相溶性が低く、セルロース樹脂とスチレン樹脂及び／又は（メタ）アクリル樹脂を含む組成物が高い透明性を得るのは難しい。

本発明の光学材料用樹脂組成物では、数平均分子量が5000以下であって、ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体の含有量が40モル%以下である、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B1）及び／又はヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシ

ル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B2）を用いることで、セルロース樹脂に対する高い相溶性が得られ、高い透明性と負の位相差発現性が得られる。

また、本発明の光学材料用樹脂組成物は、湿熱試験前後における透明性や光学特性などの性能安定性にも優れる。

[0016] 以下、本発明の光学材料樹脂組成物が含む各成分について説明する。

（セルロース樹脂（A））

セルロース樹脂（A）は、セルロースエステルであると好ましい。

前記セルロースエステルとしては、例えば、セルロースアセテート（CA）、セルロースジアセテート（DAC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートブチレート（CAB）、セルロースアセテートフタレート（CAT）、ポリカプロラクトングラフト化セルロースアセテート等が挙げられる。これらの中でも、機械的特性（引張強度、曲げ強度、曲げ弾性等）が良好なことから、好ましくは、セルロースアセテート、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート等のアセチル化されたセルロース類が好ましく、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート等のアセチル化されたセルロース類がより好ましい。

前記セルロースエステルは、1種単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

[0017] 前記セルロースエステルが、アセチル化されたセルロース類の場合には、その平均アセチル置換度としては、機械的特性（引張強度、曲げ強度、曲げ弾性等）が良好なことから、2.3～3.0の範囲が好ましく、2.4～2.9の範囲がより好ましい。

[0018] 尚、本発明でいう「平均アセチル置換度」とは、ASTM-D-817-91（セルロースアセテート等の試験方法）に準じて測定した値である。

[0019] 前記セルロースエステルの平均重合度としては、より優れた機械的特性（引張強度、曲げ強度、曲げ弾性等）及び耐熱性を発現できることから、15

0～400の範囲が好ましく、200～350の範囲がより好ましい。

[0020] 尚、本発明でいう「平均重合度」とは、宇田らの極限粘度法（宇田和夫、斉藤秀夫、「繊維学会誌」、第18巻第1号、105～120頁、1962年）に準拠して測定できる。具体的には、絶乾したセルロースエステル0.2gを精秤し、メチレンクロライド：エタノール＝9：1（質量比）の混合溶媒100mlに溶解し、この溶液をオストワルド粘度計にて恒温水槽温度25℃で落下秒数を測定して、平均重合度を以下の〔式1〕により算出する。

$$\text{平均重合度} = [\eta] / K_m \cdots \text{〔式1〕}$$

$$[\eta] = (\ln \eta_{rel}) / C$$

$$\eta_{rel} = T / T_0$$

$$K_m = 6 \times 10^{-4}$$

T：測定サンプルの落下時間（秒）

T₀：溶剤の落下時間（秒）

C：サンプルの濃度（g／l）

[0021] 前記セルロースエステルは、市販品を用いてもよく、前記セルロースエステルとして用いることができる市販品としては、例えば、株式会社ダイセル製「L-20」（平均アセチル置換度2.41、平均重合度145）、「L-30」（平均アセチル置換度2.41、平均重合度160）、「L-50」（平均アセチル置換度2.41、平均重合度180）、「L-70」（平均アセチル置換度2.41、平均重合度190）等のセルロースジアセテート、株式会社ダイセル製「LT-35」（平均アセチル置換度2.87、平均重合度270）、「LT-105」（平均アセチル置換度2.87、平均重合度350）等のセルローストリアセテート等が挙げられる。

前記セルロースエステルの市販品は1種単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

[0022] 前記セルロースエステルは、前記市販品を用いることができるほか、合成したものを用いることもできる。セルロースエステルの合成方法は、公知の

方法により合成することができ、その合成方法は特に限定されない。

[0023] 前記セルロースエステルの合成方法としては、例えば、木材パルプ（例えば、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ等）、コットンリントー等のセルロース分子内のグルコース残基の2位、3位、6位の水酸基を全て、若しくはその一部の水酸基をエステル化して合成することができる。

[0024] 前記セルロースエステルとして、アセチル化されたセルロースを得る場合には、セルロースを所定量のアセチル化剤と反応させる公知のエステル化により生成でき、必要に応じて熟成工程・沈殿工程・精製工程・乾燥工程等を経て合成することができる。

[0025] 例えば、（１）パルプ（セルロース）を解砕後、酢酸を主とするモノカルボン酸の散布混合により前処理活性化した後、無水酢酸を主とするモノカルボン酸無水物を硫酸等のエステル化触媒を用いてセルローストリアセテートを調製するエステル化工程、次いで、（２）得られたセルローストリアセテートを加水分解により所望のアシル置換度に調整する熟成工程、更に、（３）得られたセルロースアセチル化物より、濾過、沈殿分離、水洗、脱水、乾燥した後処理工程、等の一連の工程を経ることにより合成できる。

[0026] 前記エステル化触媒の種類、使用量、反応温度、熟成温度等の諸条件は、特に限定されない。

また、前記エステル化触媒としては、例えば、硫酸等の酸を使用した場合には、残留した酸を中和するためにモノカルボン酸金属塩等の塩基で生成物を処理してもよく、中和に用いる塩基の種類は、特に限定されない。

[0027] （ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B1））

ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B1）は、ヒドロキシル基を有するスチレンを必須の反応原料とする重合体であって、ヒドロキシル基を有するスチレン由来の構造単位を重合体構造中に有する重合体である。

[0028] ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B1）は、ヒドロキシル基を有するスチレンの単独重合体でもよく、ヒドロキシル基を有するスチレンと前記ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体から選択される

1 種以上とを必須の反応原料とする共重合体でもよい。

ここで「ヒドロキシル基を有するスチレンと前記ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体から選択される 1 種以上とを必須の反応原料とする共重合体」とは、ヒドロキシル基を有するスチレン由来の構造単位と、ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体由来の構造単位を有する共重合体である。

前記共重合体の重合形態は特に限定されず、例えばランダムでもブロックでもよい。

[0029] 前記ヒドロキシル基を有するスチレンは 1 種単独でもよく、2 種以上を併用してもよい。

前記ヒドロキシル基を有するスチレンが有するヒドロキシル基の数は 1 個又は 2 個以上でもよく、前記ヒドロキシル基を有するスチレンとしては、*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、 α -メチル-*p*-ヒドロキシスチレン、3-メトキシ-4-ヒドロキシスチレン、3, 4-ジヒドロキシスチレン等が挙げられる。

[0030] 前記ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体は 1 種単独でもよく、2 種以上を併用してもよい。

前記ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体としては、スチレン（スチレンモノマー）、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、カルボキシスチレン、アミノスチレン等が挙げられる。

前記アルキルスチレンの具体例としては、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-プロピルスチレン、*p*-ターシャリーブチルスチレン、*p*-ブチルスチレン、*p*-イソプロピルスチレン等が挙げられる。

前記アルコキシスチレンの具体例としては、メトキシスチレン、エトキシスチレン、プロポキシスチレン、ブトキシスチレン、3, 4-ジメトキシスチレン等が挙げられる。

前記カルボキシスチレンの具体例としては、*o*-カルボキシスチレン、*m*

ーカルボキシスチレン、pーカルボキシスチレン、3，4ージカルボキシスチレン等が挙げられる。

前記アミノスチレンの具体例としては、pージメチルアミノスチレン、pージエチルアミノスチレン等が挙げられる。

[0031] ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B 1）中の前記ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体の含有量は、40モル%以下であり、好ましくは35モル%以下であり、より好ましくは30モル%以下である。

ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B 1）中のヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体の含有量の下限は特に制限されないが例えば1.0モル%である。

重合体を構成する全構造単位において、ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体の含有量が上記範囲にあることで、セルロース樹脂（A）に対する相溶性を確保できる。

ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B 1）中のヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体の含有量は、実施例に記載の方法により確認する。

[0032] ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B 1）中の前記ヒドロキシル基を有するスチレンの含有量は、好ましくは60～100モル%であり、より好ましくは65～100モル%である。

ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B 1）を構成する全構造単位において、前記ヒドロキシル基を有するスチレンの含有量が上記範囲にあることで、セルロース樹脂（A）に対する相溶性を確保できる。

ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B 1）中の前記ヒドロキシル基を有するスチレンの含有量は、実施例に記載の方法により確認する。

[0033] ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B 1）は、本発明の効果を損なわない範囲で、ヒドロキシル基を有するスチレン及びヒドロキシル基を有するスチレン以外のスチレン誘導体ではない、他の重合性単量体を反応原料

としてもよい。

前記他の重合性単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル類、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド類等が挙げられる。

前記他の重合性単量体は1種単独でもよく、2種以上を併用してもよい。

[0034] ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体(B1)の数平均分子量は、5,000以下であり、好ましくは4,000以下である。ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体(B1)の数平均分子量の下限は特に限定されないが、例えば500である。

ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体(B1)の数平均分子量が5,000以下であることでセルロース樹脂(A)に対する相溶性を確保することができる。

[0035] 本発明において、重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定に基づきポリスチレン換算した値である。尚、GPCの測定条件は以下の通りである。

[0036] [GPC測定条件]

測定装置：東ソー株式会社製高速GPC装置「HLC-8320GPC」

カラム：東ソー株式会社製「TSK GURDCOLUMN Super HZ-L」+東ソー株式会社製「TSK gel Super HZM-M」+東ソー株式会社製「TSK gel Super HZM-M」+東ソー株式会社製「TSK gel Super HZ-2000」+東ソー株式会社製「TSK gel Super HZ-2000」

検出器：RI（示差屈折計）

データ処理：東ソー株式会社製「EcoSEC Data Analysis バージョン1.07」

カラム温度：40℃

展開溶媒：テトラヒドロフラン

流速：0.35 mL/分

測定試料：試料 7. 5 mg を 10 ml のテトラヒドロフランに溶解し、得られた溶液をマイクロフィルターでろ過したものを測定試料とした。

試料注入量：20 μ l

標準試料：前記「HLC-8320GPC」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

[0037] (単分散ポリスチレン)

東ソー株式会社製「A-300」

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

東ソー株式会社製「F-10」

東ソー株式会社製「F-20」

東ソー株式会社製「F-40」

東ソー株式会社製「F-80」

東ソー株式会社製「F-128」

東ソー株式会社製「F-288」

[0038] ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体 (B1) は、例えば市販品を原料にして公知の方法で製造することができる。

ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体 (B1) を製造する場合、その製造方法としては、例えば、キャスト重合、塊状重合、懸濁重合、溶液重合、乳化重合、アニオン重合等の種々の重合方法を用いることができる。製造方法の中でも、塊状重合や溶液重合が、微小な異物の混入が少ない重合体を得られることから好ましい。溶液重合を行う場合には、原料の混合物をトルエン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素の溶媒に溶解して調製した溶液を

用いることができる。塊状重合により重合させる場合には、通常行われるように加熱により生じる遊離ラジカルや電離性放射線照射により重合を開始させることができる。

[0039] 前記重合に用いることができる開始剤としては、一般にラジカル重合において用いられる任意の開始剤を使用することができる。

前記開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチルニトリル等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物等が用いられる。90℃以上の高温下で重合をする場合には、溶液重合が一般的であるので、10時間半減期温度が80℃以上でかつ用いる有機溶媒に可溶である過酸化物、アゾビス開始剤等が好ましく、具体的には1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、シクロヘキサンパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、1,1-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル等を挙げることができる。これらの開始剤は0.005～5質量%の範囲で用いられる。

[0040] 前記重合をする際には、必要に応じて分子量調節剤を使用してもよい。

前記分子量調節剤は、一般的なラジカル重合において用いる任意のものが使用され、例えば、ブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸2-エチルヘキシル等のメルカプタン化合物が好ましいものとして挙げられる。これらの分子量調節剤は、分子量が上記の範囲内に制御されるような濃度範囲で添加される。

[0041] ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体(B1)は、ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体の含有量が40モル%以下であるが、これはヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体の仕込み量を調整することで制御できる。

また、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体(B1)は、数平均分子量が5000以下であるが、これは用いる開始剤と連鎖移動剤の種類及び使

用量、並びに反応温度を調整することにより制御できる。

[0042] (ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(B2))

ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(B2)は、ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体と、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルとを必須の反応原料とする共重合体である。

ここで「ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体」とは、ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体由来の構造単位と、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステル由来の構造単位を有する共重合体である。

前記共重合体の重合形態は特に限定されず、例えばランダムでもブロックでもよい。

尚、本発明において「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸とメタクリル酸の一方又は両方をいう。

[0043] 前記ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体は1種単独でもよく、2種以上を併用してもよい。

前記ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体としては、スチレン、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、カルボキシスチレン、アミノスチレン等が挙げられる。

これらスチレンの具体例としては、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体(B1)で例示したものと同一ものが挙げられる。

[0044] 前記ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルは1種単独でもよく、2種以上を併用してもよい。

前記ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルは、好ましくは(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルである。

前記(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとしては、炭素数1

～6のヒドロキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルが挙げられ、具体例としては、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル等が挙げられる。

[0045] ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B2）は、好ましくはスチレン及びアルキルスチレンから選択される1種以上と、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び（メタ）アクリル酸から選択される1種以上とを反応原料とする共重合体であって、前記（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルを必須の反応原料とする共重合体である。

[0046] 前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、炭素数1～6のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルが挙げられ、具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸s e c-ブチル、（メタ）アクリル酸t e r t-ブチル等が挙げられる。

前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルは1種単独でもよく、2種以上を併用してもよい。

[0047] ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B2）が、前記（メタ）アクリル酸を反応原料とし、前記（メタ）アクリル酸由来の構造単位を有する場合、ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B2）中の前記（メタ）アクリル酸の含有量は、好ましくは3.0モル%以下であり、より好ましくは1.0モル%以下である。

ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基

を有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体（B2）中の前記（メタ）アクリル酸の含有量の下限は、特に限定されず、例えば0.1モル%である。

カルボキシ基を有する単量体由来の構造単位の含有量が上記範囲にあることで、セルロース樹脂（A）が有するアセチル基を加水分解することなく、セルロース樹脂（A）との相溶性を向上させることができる。

ヒドロキシ基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体（B2）中の前記（メタ）アクリル酸の含有量は、実施例に記載の方法により確認する。

[0048] ヒドロキシ基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体（B2）中のヒドロキシ基を有するスチレンを除くスチレン誘導体の含有量は、40モル%以下であり、好ましくは35モル%以下であり、より好ましくは30モル%以下である。

ヒドロキシ基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体（B2）中のヒドロキシ基を有するスチレンを除くスチレン誘導体の含有量の下限は特に制限されないが例えば1.0モル%である。

共重合体を構成する全構造単位において、ヒドロキシ基を有するスチレンを除くスチレン誘導体の含有量が上記範囲にあることで、セルロース樹脂（A）に対する相溶性を確保できる。

ヒドロキシ基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体（B2）中のヒドロキシ基を有するスチレンを除くスチレン誘導体の含有量は、実施例に記載の方法により確認する。

[0049] ヒドロキシ基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体（B2）は、本発明の効果を損なわない範囲で他の重合性単量体を反応原料としてもよい。

前記他の重合性単量体としては、アクリロニトリル、メタクリニトリル等のシアン化ビニル類、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド類等が挙げられる。

前記他の重合性単量体は1種単独でもよく、2種以上を併用してもよい。

[0050] ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(B2)の数平均分子量は、5,000以下であり、好ましくは4,000以下である。ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(B2)の数平均分子量の下限は特に限定されないが、例えば500である。

ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(B2)の数平均分子量が5,000以下であることでセルロース樹脂(A)に対する相溶性を確保することができる。

[0051] ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(B2)の重量平均分子量及び数平均分子量の測定方法は、前記ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体(B1)の重量平均分子量及び数平均分子量の測定方法と同じである。

[0052] ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(B2)は、例えば市販品を原料にして公知の方法で製造することができる。

ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(B2)の製造方法は、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体(B1)の製造方法と同じ方法が採用できる。

[0053] ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(B2)は、ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体の含有量が40モル%以下である

が、これはヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体の仕込み量を調整することで制御できる。

また、ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B 2）は、数平均分子量が5 0 0 0以下であるが、これは用いる開始剤と連鎖移動剤の種類及び使用量、並びに反応温度を調整することにより制御できる。

[0054] 本発明の光学材料用樹脂組成物中のヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B 1）及びヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B 2）の含有量は、セルロース樹脂（A）1 0 0質量部に対して、好ましくは1～1 0 0質量部であり、より好ましくは5～5 0質量部であり、さらに好ましくは5～3 5質量部である。

[0055] （ポリエステル樹脂（C））

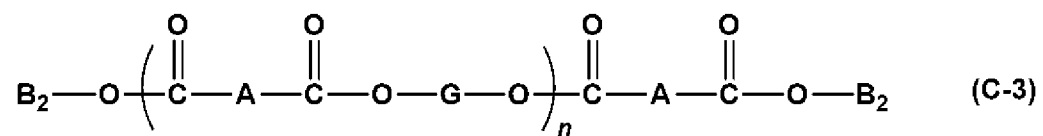
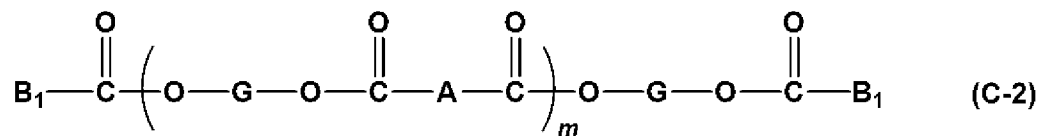
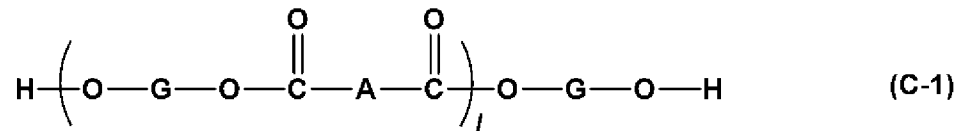
本発明の光学材料用樹脂組成物は、ポリエステル樹脂（C）を含むと好ましい。

本発明の光学材料用樹脂組成物がポリエステル樹脂（C）をさらに含むことで、得られる光学フィルムの透湿度を下げることができる。

[0056] 前記ポリエステル樹脂（C）としては、下記式（C－1）、（C－2）又は（C－3）で表されるポリエステル樹脂が好ましい

[0057]

[化1]



(前記式 (C-1)、(C-2) 及び (C-3) 中、

Aは、炭素原子数2～12のアルキレンジカルボン酸残基である。

Gは、炭素原子数2～12のアルキレングリコール残基または炭素原子数4～12のオキシアルキレングリコール残基である。

B₁は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の脂肪族モノカルボン酸残基である。

B₂は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の脂肪族モノアルコール残基である。

l、mおよびnは、それぞれ独立に、カッコ内の繰り返し単位の繰り返し単位数を表し、0以上の整数である。

Aが2以上ある場合、2以上のAは互いに同じでもよく、異なってもよい。

Gが2以上ある場合、2以上のGは互いに同じでもよく、異なってもよい。

[0058] 本発明において、「ジカルボン酸残基」とはジカルボン酸からカルボキシル基を除いた残りの有機基を言う。

[0059] 前記Aの炭素原子数2～12のアルキレンジカルボン酸残基としては、例えば、コハク酸残基、マレイン酸残基、フマル酸残基、グルタル酸残基、

アジピン酸残基、アゼライン酸残基、セバシン酸残基、ドデカンジカルボン酸残基、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸残基、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸残基、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸残基、1, 2-ジカルボキシ-3-メチル-シクロヘキサン残基、1, 2-ジカルボキシ-4-メチル-シクロヘキサン残基、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸残基等が挙げられる。

[0060] 前記Aは、炭素原子数2～9のアルキレンジカルボン酸残基が好ましく、シクロヘキサンジカルボン酸残基、アジピン酸残基およびコハク酸残基からなる群から選ばれる1種以上の残基がより好ましい。

[0061] 本発明において、「グリコール残基」とはグリコールから水酸基を除いた残りの有機基を言う。

[0062] 前記Gの炭素原子数2～12のアルキレングリコール残基としては、例えば、エチレングリコール残基、1, 2-プロピレングリコール残基、1, 3-プロピレングリコール残基、1, 2-ブタンジオール残基、1, 3-ブタンジオール残基、2-メチル-1, 3-プロパンジオール残基、1, 4-ブタンジオール残基、1, 5-ペンタンジオール残基、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）残基、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール（3, 3-ジメチロールペンタン）残基、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール（3, 3-ジメチロールヘプタン）残基、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール残基、1, 6-ヘキサジオール残基、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール残基、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール残基、2-メチル-1, 8-オクタンジオール残基、1, 9-ノナンジオール残基、1, 10-デカンジオール残基、1, 12-ドデカンジオール残基、2, 2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン残基、1, 4-シクロヘキサンジメタノール残基等が挙げられる。

[0063] 前記Gの炭素原子数4～12のオキシアルキレングリコール残基としては、例えば、ジエチレングリコール残基、トリエチレングリコール残基、テト

ラエチレングリコール残基、ジプロピレングリコール残基、トリプロピレングリコール残基等が挙げられる。

[0064] 本発明において、「モノカルボン酸残基」とは、モノカルボン酸からカルボキシル基を除いた残りの有機基を言う。

[0065] 前記B₁の炭素原子数1～12の脂肪族モノカルボン酸残基としては、例えば、酢酸残基、プロピオン酸残基、ブタン酸残基、ヘキサン酸残基、シクロヘキサンカルボン酸残基等が挙げられる。

[0066] 前記B₁は、炭素原子数2～6の脂肪族モノカルボン酸残基が好ましく、酢酸残基、ブタン酸残基、及びシクロヘキサンカルボン酸残基からなる群から選ばれる1種以上の残基がより好ましい。

[0067] 本発明において、「モノアルコール残基」とは、モノアルコールから水酸基を除いた残りの有機基を言う。

[0068] 前記B₂の炭素原子数1～12の脂肪族モノアルコール残基としては、例えば、メタノール残基、エタノール残基、プロパノール残基、ブタノール残基、ヘプタノール残基、ヘキサノール残基、シクロヘキサノール残基、ヘプタノール残基、オクタノール残基、ノナノール残基、デカノール残基、ウンデカノール残基、ドデカノール残基等が挙げられる。

[0069] 前記ポリエステル樹脂(C)は、例えば、前記式(C-1)、(C-2)および(C-3)中のl、mおよびnの値が様々なポリエステル樹脂の混合物である。

[0070] 前記式(C-1)、(C-2)又は(C-3)で表されるポリエステル樹脂は、数平均分子量が200～2000の範囲内にあると好ましい。

l、mおよびnは、それぞれ独立に、カッコ内の繰り返し単位の繰り返し単位数であり、前記式(C-1)、(C-2)又は(C-3)で表されるポリエステル樹脂の数平均分子量が上記範囲となる整数であると好ましい。l、mおよびnは、それぞれ独立に、1～6の整数であると好ましい。

[0071] ポリエステル樹脂(C)は、例えば特開2018-48250号公報に開示の方法により調製することができる。

[0072] 本発明の光学材料用樹脂組成物中のポリエステル樹脂（C）の含有量は、セルロース樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは1～30質量部であり、より好ましくは5～20質量部である。

[0073] （その他成分）

本発明の光学材料用樹脂組成物は、セルロース樹脂（A）と、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B1）及びヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B2）から選択される1種以上と、任意に含まれるポリエステル樹脂（C）を含めばよく、これら成分以外のその他成分（任意の樹脂成分及び任意の添加剤）をさらに含んでもよい。

[0074] 前記任意の樹脂成分としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアセタール等の熱可塑性樹脂；及びフェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂等が挙げられる。これら樹脂成分を1種単独で含んでもよいし、2種以上を含んでもよい。

[0075] 前記任意の添加剤としては、例えば、無機充填剤、酸化鉄等の顔料；ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤；離型剤；パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル、パラフィン、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の軟化剤・可塑剤；ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤、ラクトン系熱安定剤、ビタミンE系熱安定剤等の酸化防止剤；ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾエート系光安定剤等の光安定剤；ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤等の紫外線吸収剤；難燃剤；帯電防止剤；有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤；着色剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等が挙げら

れる。

[0076] 本発明の光学材料用樹脂組成物は、例えば、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、99質量%以上、又は99.9質量%以上が、セルロース樹脂（A）、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B1）及びヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B2）から選択される1種以上、任意に含まれるポリエステル樹脂（C）並びに溶剤であってもよい。

本発明の光学材料用樹脂組成物は、本質的にセルロース樹脂（A）、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B1）及びヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B2）から選択される1以上、任意に含まれるポリエステル樹脂（C）並びに溶剤からなってもよい。この場合、不可避不純物を含んでもよい。

また、本発明の光学材料用樹脂組成物は、セルロース樹脂（A）、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B1）及びヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B2）から選択される1以上、任意に含まれるポリエステル樹脂（C）並びに溶剤のみからなってもよい。

[0077] [光学フィルム]

本発明の光学フィルムは、本発明の光学材料用樹脂組成物を含む。

本発明の光学フィルムは、高い透明性と負の位相差の両方を示すことができ、性能安定性にも優れる。例えば、高温高湿下という過酷な環境下であっても高い透明性を維持することができる。

[0078] 本発明の光学フィルムは、負の面内レタデーション（ R_e ）及び負の厚み方向レタデーション（ R_{th} ）を示すことができる。ここで、面内レタデーション（ R_e ）と厚み方向レタデーション（ R_{th} ）は下記式により定義される。

$$R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$R_{th} = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

(式中、 n_x は、光学フィルム面内において屈折率が最大となる方向を x とした場合の x 方向の主屈折率である。

n_y は、光学フィルム面内において x 方向に垂直な方向を y とした場合の y 方向の主屈折率である。

n_z は、光学フィルムの厚み方向の主屈折率である。

d は、光学フィルムの厚み (nm) である。)

[0079] 本発明の光学フィルムにおける、面内レタデーション (R_e) は、好ましくは $-15 nm$ 以下、より好ましくは $-35 nm$ 以下、さらに好ましくは $-50 nm$ 以下である。

本発明の光学フィルムにおける、厚み方向レタデーション (R_{th}) は、好ましくは $-5 nm$ 以下、より好ましくは $-15 nm$ 以下、さらに好ましくは $-35 nm$ 以下である。

前記 R_e 及び R_{th} の値は、MD及びTD方向の延伸倍率、フィルム厚さ、セルロース樹脂 (A) と、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体 (B1) 及びヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する (メタ) アクリル酸エステルの共重合体 (B2) の質量比により調整することができる。

[0080] 本発明の光学フィルムは、例えば、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、99質量%以上、又は99.9質量%以上が、セルロース樹脂 (A)、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体 (B1) 及びヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する (メタ) アクリル酸エステルの共重合体 (B2) から選択される1種以上、並びに任意に含まれるポリエステル樹脂 (C) であってもよい。

本発明の光学フィルムは、本質的にセルロース樹脂 (A)、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体 (B1) 及びヒドロキシル基を有するスチレン

を除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B 2）から選択される１種以上、並びに任意に含まれるポリエステル（C）からなってもよい。この場合、不可避不純物を含んでもよい。

また、本発明の光学フィルムは、セルロース樹脂（A）、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B 1）及びヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B 2）から選択される１種以上、並びに任意に含まれるポリエステル（C）のみからなってもよい。

[0081] 本発明の光学フィルムは、光学材料として、液晶表示装置、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ、リアプロジェクションテレビ等のディスプレイに用いられる偏光板保護フィルム、 $1/4$ 波長板、 $1/2$ 波長板、視野角制御フィルム、液晶光学補償フィルム等の位相差フィルム、ディスプレイ前面板、光反射防止部材等に好適に用いることができる。

[0082] 本発明の光学フィルムの膜厚は、 $20 \sim 120 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $25 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $25 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲が特に好ましい。

[0083] 本発明の光学フィルムは、本発明の光学材料用樹脂組成物を用いることにより製造できる。

本発明の光学フィルムは、例えば、本発明の光学材料用樹脂組成物を用いて、押し出し成形、キャスト成形等の方法により未延伸フィルムを製造し、当該未延伸フィルムを延伸することにより得られる。

[0084] 未延伸フィルムの製造方法としては、キャスト成形である溶液流延法（ソルベントキャスト法）が挙げられる。以下、溶液流延法について詳述する。

溶液流延法で得られる未延伸フィルムは、実質的に光学等方性を示す。前記光学等方性を示すフィルムは、例えば液晶ディスプレイ等の光学材料に使用することができ、中でも偏光板用保護フィルムに有用である。また、前記

方法によって得られたフィルムは、その表面に凹凸が形成されにくく、表面平滑性に優れる。

[0085] 前記溶液流延法は、一般に、例えば、セルロース樹脂（A）とヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B 1）及びヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B 2）から選択される１種以上とを溶剤中に溶解させ、得られた樹脂溶液を金属支持体上に流延させる第１工程と、流延させた前記樹脂溶液中に含まれる有機溶剤を留去し乾燥させてフィルムを形成する第２工程、それに続く、金属支持体上に形成されたフィルムを金属支持体から剥離し加熱乾燥させる第３工程からなる。

[0086] 前記第１工程で使用する金属支持体としては、無端ベルト状又はドラム状の金属製のもの等を例示でき、例えば、ステンレス製でその表面が鏡面仕上げの施されたものを使用することができる。

[0087] 前記金属支持体上に樹脂溶液を流延させる際には、得られるフィルムに異物が混入することを防止するために、フィルターで濾過した樹脂溶液を使用することが好ましい。

[0088] 前記第２工程の乾燥方法としては、特に限定しないが、例えば３０～５０℃の温度範囲の風を前記金属支持体の上面及び／又は下面に当てることで、流延した前記樹脂溶液中に含まれる有機溶剤の５０～８０質量％を蒸発させ、前記金属支持体上にフィルムを形成させる方法が挙げられる。

[0089] 次いで、前記第３工程は、前記第２工程で形成されたフィルムを金属支持体上から剥離し、前記第２工程よりも高い温度条件下で加熱乾燥させる工程である。前記加熱乾燥方法としては、例えば１００～１６０℃の温度条件にて段階的に温度を上昇させる方法が、良好な寸法安定性を得ることができるため、好ましい。前記温度条件にて加熱乾燥することにより、前記第２工程後のフィルム中に残存する有機溶剤をほぼ完全に除去することができる。

[0090] 尚、前記第１工程～第３工程で、溶媒は回収し再使用することも可能である。

- [0091] 例えば、前記セルロース樹脂（Ａ）、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（Ｂ１）及び／又はヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体（Ｂ２）を有機溶剤に混合させ溶解する際に使用できる有機溶剤としては、それらを溶解可能なものであれば特に限定しないが、例えば、クロロホルム、二塩化メチレン、塩化メチレン等の溶媒を挙げることができる。
- [0092] 前記樹脂溶液中のセルロース樹脂（Ａ）の濃度は、１０～５０質量％が好ましく、１５～３５質量％がより好ましい。
- [0093] 得られた未延伸フィルムを延伸することで本発明の光学フィルムが得られる。具体的には、機械的流れ方向に縦一軸延伸、又は機械的流れ方向に直行する方向に横一軸延伸することで本発明の光学フィルムを得ることができる。また、得られた未延伸フィルムをロール延伸とテンター延伸の逐次２軸延伸法、テンター延伸による同時２軸延伸法、又はチューブラー延伸による２軸延伸法等によって二軸延伸することによっても本発明の光学フィルムを得ることができる。
- [0094] 延伸における延伸倍率は少なくともどちらか一方に０．１％以上１０００％以下であることが好ましく、０．２％以上６００％以下であることがさらに好ましく、０．３％以上３００％以下であることがさらに好ましい。延伸倍率を当該範囲とすることにより、複屈折、耐熱性、強度の観点で好ましい延伸された光学フィルムとすることができる。
- [0095] 本発明の光学フィルムの膜厚は、２０～１２０μｍの範囲が好ましく、２５～１００μｍの範囲がより好ましく、２５～８０μｍの範囲が特に好ましい。
- [0096] 本発明の光学材料用樹脂組成物から得られる成形品は、光学フィルムに限定されず、光通信システム、光交換システム、光計測システムの分野において、導波路、レンズ、光ファイバー、光ファイバーの基材、被覆材料、ＬＥＤのレンズ、レンズカバー等にも用いることができる。

実施例

[0097] 以下、実施例と比較例とにより、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例と比較例に限定されない。

[0098] 合成例 1

温度計、攪拌機及び還流冷却器を付した内容量 0.5 L の四つ口フラスコに、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) を 110 g 加え、窒素バブリングを行ってフラスコ内を窒素置換しながら 110 °C まで昇温した。昇温後、スチレン 17 g、メタクリル酸メチル 55 g、メタクリル酸 3 g、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 35 g、パーブチル O (日油株式会社製) 7 g 及びチオカルコール 20 (花王株式会社製) 7 g を混合した溶液を 4 時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下後、110 °C で 4 時間ほど反応を継続した。反応終了後、減圧処理を施すことで PGME を除去し、常温白色固体であるスチレン-ヒドロキシル基を有する (メタ) アクリル酸エステルの共重合体 B-1 を得た。

得られたスチレン-ヒドロキシル基を有する (メタ) アクリル酸エステルの共重合体 B-1 の数平均分子量 (M_n) は 3,200 であった。

[0099] 得られたスチレン-ヒドロキシル基を有する (メタ) アクリル酸エステルの共重合体 B-1 について、下記方法によりスチレン- (メタ) アクリル共重合体 B-1 中のスチレンの含有量を評価したところ、15 モル%であった。

得られたスチレン-ヒドロキシル基を有する (メタ) アクリル酸エステルの共重合体 B-1 について、下記方法によりスチレン- (メタ) アクリル共重合体 B-1 中のメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルの含有量を評価したところ、32 モル%であった。

得られたスチレン-ヒドロキシル基を有する (メタ) アクリル酸エステルの共重合体 B-1 について、下記方法によりスチレン-ヒドロキシル基を有する (メタ) アクリル酸エステルの共重合体 B-1 中のメタクリル酸の含有量を評価したところ、2 モル%であった。

[0100] (共重合体中のスチレン、ヒドロキシルスチレン、(メタ) アクリル酸ヒドロ

キシアルキルエステル及び（メタ）アクリル酸の含有量の測定方法）

得られたスチレンー（メタ）アクリル共重合体を重クロロホルムに溶解し、周波数500MHz、室温にて下記条件で ^{13}C -NMR測定を行なった。測定結果より、スチレン単位中のベンゼン環の炭素ピーク（130～140ppm付近）、ヒドロキシスチレン単位中のヒドロキシル基が結合した炭素ピーク（155ppm付近）、（メタ）アクリル酸メチルのカルボニル炭素ピーク（170ppm付近）と（メタ）アクリル酸のカルボニル炭素ピーク（160ppm付近）、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルのカルボニル炭素ピーク（165ppm付近）の面積比から、試料中の各成分単位のモル比を求めた。

[^{13}C -NMR測定条件]

測定装置 : 日本電子株式会社製「JNM-ECA500」

溶媒 : 重水素化クロロホルム

測定プローブ : SuperC00Lプローブ

積算回数 : 5,000回

[0101] 合成例2

温度計、攪拌機及び還流冷却器を付した内容量0.5Lの四つ口フラスコに、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）を110g加え、窒素バブリングを行ってフラスコ内を窒素置換しながら110℃まで昇温した。昇温後、スチレン28g、メタクリル酸メチル50g、メタクリル酸3g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル30g、パーブチルO（日油株式会社製）7g、チオカルコール20（花王株式会社製）7gを混合した溶液を4時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下後、110℃で4時間ほど反応を継続した。反応終了後、減圧処理を施すことでPGMEを除去し、常温白色固体であるスチレンーヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体B-2を得た。

得られたスチレンーヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体B-2の数平均分子量（ M_n ）は3,000であった。

[0102] 得られた共重合体B-2について、合成例1と同様にして共重合体B-2中のスチレンの含有量を評価したところ、25モル%であった。

得られた共重合体B-2について、合成例1と同様にして共重合体B-2中のメタクリル酸2-ヒドロキシエチルの含有量を評価したところ、27モル%であった。

得られた共重合体B-2について、合成例1と同様にして共重合体B-2中のメタクリル酸の含有量を評価したところ、2モル%であった。

[0103] 合成例3

温度計、攪拌機及び還流冷却器を付した内容量0.5Lの四つ口フラスコに、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)を110g加え、窒素バブリングを行ってフラスコ内を窒素置換しながら110℃まで昇温した。昇温後、スチレン17g、メタクリル酸メチル55g、メタクリル酸3g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル35g、パーブチルO(日油株式会社製)11g、チオカルコール20(花王株式会社製)7gを混合した溶液を4時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下後、110℃で4時間ほど反応を継続した。反応終了後、減圧処理を施すことでPGMEを除去し、常温白色固体であるスチレン-ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体B-3を得た。

得られたスチレン-ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体B-3の数平均分子量(Mn)は2,300であった。

[0104] 得られた共重合体B-3について、合成例1と同様にして共重合体B-3中のスチレンの含有量を評価したところ、15モル%であった。

得られた共重合体B-3について、合成例1と同様にして共重合体B-3中のメタクリル酸2-ヒドロキシエチルの含有量を評価したところ、32モル%であった。

得られた共重合体B-3について、合成例1と同様にして共重合体B-3中のメタクリル酸の含有量を評価したところ、2モル%であった。

[0105] 合成例4

温度計、攪拌機及び還流冷却器を付した内容量0.5 Lの四つ口フラスコに、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）を110 g加え、窒素バブリングを行ってフラスコ内を窒素置換しながら110℃まで昇温した。昇温後、スチレン11 g、パラヒドロキシスチレン98 g、パーブチルO（日油株式会社製）3 g及びチオカルコール20（花王株式会社製）3 gを混合した溶液を4時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下後、110℃で4時間ほど反応を継続した。反応終了後、減圧処理を施すことでPGMEを除去し、常温白色固体であるスチレンーヒドロキシスチレン共重合体B-4を得た。

得られたスチレンーヒドロキシスチレン共重合体B-4の数平均分子量（ M_n ）は2,900であった

[0106] 得られた共重合体B-4について、合成例1と同様にして共重合体B-4中のスチレンの含有量を評価したところ、12モル%であった。

[0107] 合成例5

温度計、攪拌機及び還流冷却器を付した内容量0.5 Lの四つ口フラスコに、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）を110 g加え、窒素バブリングを行ってフラスコ内を窒素置換しながら110℃まで昇温した。昇温後、スチレン68 g、メタクリル酸メチル17 g、メタクリル酸3 g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル21 g、パーブチルO（日油株式会社製）6 g及びチオカルコール20（花王株式会社製）6 gを混合した溶液を4時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下後、110℃で4時間ほど反応を継続した。反応終了後、減圧処理を施すことでPGMEを除去し、常温白色固体であるスチレンーヒドロキシシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体B'-5を得た。

得られたスチレンーヒドロキシシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体B'-5の数平均分子量（ M_n ）は3,300であった。

[0108] 得られた共重合体B'-5について、合成例1と同様にして共重合体B'-5中のスチレンの含有量を評価したところ、64モル%であった。

得られた共重合体B' - 5について、合成例1と同様にして共重合体B' - 5中のメタクリル酸2-ヒドロキシエチルの含有量を評価したところ、15モル%であった。

得られた共重合体B' - 5について、合成例1と同様にして共重合体B' - 5中のメタクリル酸の含有量を評価したところ、2モル%であった。

[0109] 合成例6

温度計、攪拌機及び還流冷却器を付した内容量0.5Lの四つ口フラスコに、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)を110g加え、窒素バブリングを行ってフラスコ内を窒素置換しながら110℃まで昇温した。昇温後、スチレン16g、メタクリル酸メチル50g、メタクリル酸3g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル42g、パーブチルO(日油株式会社製)1g及びチオカルコール20(花王株式会社製)1gを混合した溶液を4時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下後、110℃で4時間ほど反応を継続した。反応終了後、減圧処理を施すことでPGMEを除去し、常温白色固体であるスチレン-ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体B' - 6を得た。

得られたスチレン-ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体B' - 6の数平均分子量(M_n)は8,500であった。

[0110] 得られた共重合体B' - 6について、合成例1と同様にして共重合体B' - 6中のスチレンの含有量を評価したところ、15モル%であった。

得られた共重合体B' - 6について、合成例1と同様にして共重合体B' - 6中のメタクリル酸2-ヒドロキシエチルの含有量を評価したところ、32モル%であった。

得られた共重合体B' - 6について、合成例1と同様にして共重合体B' - 6中のメタクリル酸の含有量を評価したところ、2モル%であった。

[0111] 合成例7

温度計、攪拌器及び還流冷却器を備えた内容積1リットルの四つ口フラスコに、エチレングリコール341g、アジピン酸659gを仕込んだ。さら

に、テトライソプロピルチタネートを前記エチレングリコール及び前記アジピン酸の合計量に対して30質量ppm加えて、窒素気流下で攪拌しながら220℃まで昇温し、24時間反応させた。

この反応により、数平均分子量が1,100で、酸価が0.19で、水酸基価が112のポリエステル樹脂C-1を得た。

[0112] 尚、ポリエステル樹脂C-1及び後述するポリエステル樹脂C-2の酸価及び水酸基価について、酸価の測定は、JIS試験方法K0070-1992に準拠して測定し、水酸基価の測定は、操作方法はJIS試験方法K1557-1(2007)A法に準じて実施した。

[0113] 合成例8

温度計、攪拌器及び還流冷却器を備えた内容積3リットルの四つ口フラスコに、エチレングリコール694g、ヘキサヒドロ無水フタル酸1227g、シクロヘキサンカルボン酸564gを仕込んだ。さらに、テトライソプロピルチタネートを前記エチレングリコール、前記ヘキサヒドロ無水フタル酸、前記シクロヘキサンカルボン酸の合計量に対して30質量ppm加えて、窒素気流下で攪拌しながら220℃まで昇温し、24時間反応させた。

この反応により、数平均分子量が1,000で、酸価が0.26で、水酸基価が20のポリエステル樹脂C-2を得た。

[0114] 合成例9

温度計、攪拌器及び還流冷却器を備えた内容積3リットルの四つ口フラスコに、ポリエチレングリコール #300 560g、2-エチルヘキサン酸645g、テトライソプロピルチタネート0.31gを仕込み、窒素気流下で攪拌しながら220℃まで昇温し、24時間反応させた。その後、減圧を4時間施すことで、数平均分子量が690で、酸価が0.51で、水酸基価が5のポリエステル樹脂C-3を得た。

[0115] 実施例1

トリアセチルセルロース(TAC)樹脂A(ダイセル社製TAC樹脂 L T-35)(100質量部)とスチレン-ヒドロキシル基を有する(メタ)

アクリル酸エステル共重合体B-1（10質量部）に対し、メチレンクロライド810質量部、メタノール90質量部を加えて溶解し、ドープ液を得た。このドープ液をガラス板上に流延し、溶媒を留去する（乾燥する）ことで膜厚約60 μ mのフィルムを得た。

得られたフィルムの透明性、耐熱性、透湿度を下記の方法に従って評価した。また、得られたフィルムを下記の方法及び条件で熱延伸し、得られた延伸フィルムの光学特性及び性能安定性を下記の方法に従って評価した。評価結果を表1に示す。

[0116]（フィルムの透明性）

フィルムを打ち抜き機で打ち抜いて40mm角の試験片とし、HAZEメーターNDH-5000（日本電色工業製）にて、HAZE値の測定を行った。得られたHAZE値が小さいほど、透明性に優れることを示す。

[0117]（フィルムの耐熱性）

動的粘弾性測定（DMA）装置により、フィルムについて測定したtan δ のピークトップ値における温度をT_gと定義し、その大きさを評価した。

[0118]（フィルムの透湿度）

JIS Z0208に記載の方法に従い、フィルムの透湿度を測定した。測定条件は、温度40℃、相対湿度90%で行なった。

[0119]（フィルムの性能安定性）

フィルムを金属クリップに挟み、吊るした状態で温度70℃、相対湿度90%RHの恒温恒湿中に5日間放置した。その後、濁度計（日本電色工業株式会社製「NDH 5000」）を用いて、JIS K 7105に準じて、延伸フィルムのHAZE値を測定すると共に目視による延伸フィルム全体の透明度の評価を行った。

HAZEが1.0以下で、かつ、フィルム全体が透明である延伸フィルムを「○」と評価し、HAZEが1.0を超えるもの、及び、HAZEが1.0以下であっても一部白濁が目視で確認された延伸フィルムは「×」と評価した。

尚、後述する比較例のフィルムは、特に金属クリップで挟んだ部分の白濁が確認された。

[0120] (フィルムの延伸方法と延伸条件)

フィルムを超音波カッターで切り抜いて5.5cm角の試験片とし、二軸延伸機(株式会社井元製作所製)を用いて、下記条件にて熱延伸を行った。

- ・倍率: 1.3倍
- ・速度: 100%/min
- ・温度: (DMA測定の $\tan \delta$ ピークトップを与える温度) [°C]
- ・自由一軸延伸

[0121] (未延伸フィルム及び延伸フィルムの光学特性)

未延伸フィルム及び製造した延伸フィルムを23℃かつ相対湿度55%で2時間以上静置し、複屈折測定装置(KOBRA-WR, 王子計測器(株)製)を用いて波長590nmにおける面内位相差(R_e値)及び面外位相差(R_th値)を測定した。

[0122] 実施例2-7及び比較例1-3

表1に示すトリアセチルセルロース(TAC)樹脂とスチレン-ヒドロキシシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体又はヒドロキシシル基を有するスチレンの重合体を表1に示す配合割合で配合し、実施例1と同様にしてフィルム及び延伸フィルムを製造し評価した。結果を表1に示す。

尚、比較例2及び比較例3では、トリアセチルセルロース樹脂とスチレン-ヒドロキシシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体が十分に相溶せず、透明なフィルムが得られなかったため、延伸フィルムの製造はしなかった。

[0123] 実施例8

トリアセチルセルロース(TAC)樹脂A(ダイセル社製TAC樹脂 L T-35)100質量部とスチレン-ヒドロキシシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの共重合体(B-1)10質量部、ポリエステル樹脂(C-1)10質量部に対し、メチレンクロライド810質量部、メタノール90

質量部を加えて溶解し、ドープ液を得た。ドープ液をガラス板上に流延し、溶媒を留去する（乾燥する）ことで膜厚約60 μ mのフィルムを得た。

得られたフィルムについて実施例1と同様の評価を行った。また、得られたフィルムを実施例1と同様にして延伸フィルムとし、評価した。結果を表2に示す。

[0124] 実施例9－15

表2に示すトリアセチルセルロース（TAC）樹脂、スチレンー（メタ）アクリル共重合体又はスチレン重合体、及びポリエステル樹脂を表2に示す配合割合で配合し、実施例7と同様にしてフィルム及び延伸フィルムを製造し評価した。結果を表2に示す。

[0125] [表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
	セルロース樹脂(A)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
配合組成 [質量部]	ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体(B1)	B-1	10	20								
		B-2			10							
		B-3				10						
	スチレン誘導体とヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体(B2)	B-4					10	20	30			
		B'-5									10	
		B'-6										10
特性	未延伸フィルム 透明性	HAZE [-]	0.47	0.63	0.46	0.54	0.47	0.33	0.50	0.52	19.80	28.90
	未延伸フィルム 耐熱性	DMA [°C]	195	194	194	192	193	184	168	198	—	—
	未延伸フィルム 透湿度	透湿度 [g/m ² ・day]	1130	1140	1150	1020	930	670	460	1200	—	—
	未延伸フィルム 湿熱試験後の透明性	HAZE [-]	0.32	0.55	0.54	0.55	0.49	0.32	0.33	0.68	—	—
		評価 結果	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—
	未延伸フィルム 光学特性	Re [nm]	0.5	0.4	0.6	0.4	0.2	0.2	0.3	0.5	—	—
		Rth [nm]	-4.5	-10.8	-7.4	-19.1	1.1	-23.8	-39.1	15.8	—	—
	延伸フィルム 光学特性	Re [nm]	-19.7	-22.0	-20.5	-25.0	-19.7	-32.1	-40.8	-10.5	—	—
		Rth [nm]	-5.5	-11.0	-7.8	-15.1	-7.5	-28.4	-38.7	1.0	—	—

[0126]

[表2]

			実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
配合組成 [質量部]	セルロース樹脂(A)		100	100	100	100	100	100	100	100
	ヒドロキシル基を有する スチレンの重合体(B1) スチレン誘導体と ヒドロキシル基を有する (メタ)アクリル酸エステル の共重合体(B2)	B-1	10	10	10					
		B-2				10				
		B-3					10			
		B-4						10	20	30
		B'-5								
		B'-6								
	ポリエステル樹脂(C)	C-1	10			10	10	10	10	10
		C-2		10						
		C-3			10					
特性	未延伸フィルム 透明性	HAZE [-]	0.26	0.33	0.25	0.45	0.24	0.56	0.54	0.61
	未延伸フィルム 耐熱性	DMA [°C]	185	189	184	188	188	183	175	160
	未延伸フィルム 透湿度	透湿度 [g/m ² ・day]	670	620	820	600	620	620	450	320
	未延伸フィルム 湿熱試験後の透明性	HAZE [-]	0.33	0.31	0.57	0.44	0.58	0.61	0.68	0.63
		評価 結果	○	○	○	○	○	○	○	○
	未延伸フィルム 光学特性	Re [nm]	0.2	0.3	0.3	0.3	0.5	0.3	0.2	0.2
		Rth [nm]	-9.9	-10.8	-19.1	-9.9	-10.8	-23.1	-28.9	-40.2
	延伸フィルム 光学特性	Re [nm]	-12.6	-16.7	-19.5	-17.3	-15.2	-18.9	-30.6	-41.2
		Rth [nm]	-5.0	-7.3	-17.2	-9.2	-11.5	-8.1	-28.6	-39.7

請求の範囲

- [請求項1] セルロース樹脂（A）と、ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B 1）及びヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B 2）から選択される1種以上とを含み、
- 前記ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B 1）及び前記ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B 2）のヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体の含有量が40モル％以下であり、
- 前記ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B 1）及び前記ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B 2）の数平均分子量がそれぞれ5000以下である光学材料用樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ヒドロキシル基を有するスチレンがヒドロキシスチレンであり、前記ヒドロキシル基を有するスチレンの重合体（B 1）中の前記ヒドロキシスチレンの含有量が、60～100モル％である請求項1に記載の光学材料用樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体が、スチレン、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、カルボキシスチレン、アミノアルキルスチレンから選択される1種以上である請求項1又は2に記載の光学材料用樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B 2）が、スチレン及びアルキルスチレンから選択される1種以上と、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び（メタ）アクリル酸から選択される1種以上とを反応原料とする共重合体であって、前記（メタ）アクリル酸ヒドロキ

シアルキルエステルを必須の反応原料とする共重合体である請求項 1～3 のいずれかに記載の光学材料用樹脂組成物。

[請求項5] 前記ヒドロキシル基を有するスチレンを除くスチレン誘導体とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B 2）中の前記（メタ）アクリル酸の含有量が、3.0モル%以下である請求項 4 に記載の光学材料用樹脂組成物。

[請求項6] 前記セルロース樹脂（A）が、セルロースエステルである請求項 1～5 のいずれかに記載の光学材料用樹脂組成物。

[請求項7] 前記セルロース樹脂（A）が、セルローストリアセテートである請求項 1～6 のいずれかに記載の光学材料用樹脂組成物。

[請求項8] 前記セルロース樹脂（A）100質量部に対して、前記スチレンとヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体（B 1）及び前記ヒドロキシル基を有するスチレン重合体（B 2）を1～100質量部含む請求項 1～7 のいずれかに記載の光学材料用樹脂組成物。

[請求項9] ポリエステル樹脂（C）をさらに含む請求項 1～8 のいずれかに記載の光学材料用樹脂組成物。

[請求項10] 請求項 1～9 のいずれかに記載の光学材料用樹脂組成物を含む光学フィルム。

[請求項11] 請求項 10 に記載の光学フィルムを備える表示装置。

[請求項12] 有機ELディスプレイ又は液晶ディスプレイである請求項 11 に記載の表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/002900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08L1/02(2006.01)i, C08L25/18(2006.01)i, C08L33/14(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, G02F1/13363(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i
FI: C08L1/02, C08L25/18, C08L33/14, C08L67/00, G02B5/30, H05B33/14 A, H01L27/32, H05B33/02, G02F1/13363, G09F9/00 313

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. @@@G08L1/02@@@, C08L25/18, C08L33/14, C08L67/00, H05B33/02, H01L51/50, G02B5/30, G09F9/00, H01L27/32, G02F1/13363

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 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-24424 A (FUJIFILM CORP.) 04 February 2010,	1, 2, 6-12
Y	claims, paragraphs [0030]-[0032], [0047]-[0081],	9
A	tables 3-7, examples 4-16, 29, 39, 50, 61	3-5
X	WO 2007/119646 A1 (KONICA MINOLTA OPTO, INC.) 25	1-8, 10-12
Y	October 2007, claims, paragraphs [0025], [0026], example 1, table 1, deflection plate protection film no. 6, 17-19	9

☐ 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
24.03.2020

Date of mailing of the international search report
07.04.2020

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/002900

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2010-24424 A	04.02.2010	(Family: none)	
WO 2007/119646 A1	25.10.2007	US 2010/0157206 A1 claims, paragraphs [0028], [0029], example 1, table 1, deflection plate protection film no.6, 17-19	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 1/02(2006.01)i; C08L 25/18(2006.01)i; C08L 33/14(2006.01)i; C08L 67/00(2006.01)i; G02B 5/30(2006.01)i; G09F 9/00(2006.01)i; H01L 27/32(2006.01)i; G02F 1/13363(2006.01)i; H05B 33/02(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i FI: C08L1/02; C08L25/18; C08L33/14; C08L67/00; G02B5/30; H05B33/14 A; H01L27/32; H05B33/02; G02F1/13363; G09F9/00 313																				
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）） C08L1/02; C08L25/18; C08L33/14; C08L67/00; H05B33/02; H01L51/50; G02B5/30; G09F9/00; H01L27/32; G02F1/13363 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 2 0 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 2 0 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 2 0 年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年	日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 2 0 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 2 0 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 2 0 年										
日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年																			
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 2 0 年																			
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 2 0 年																			
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 2 0 年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2010-24424 A（富士フイルム株式会社）04.02.2010（2010-02-04） 特許請求の範囲, [0030]-[0032], [0047]-[0081], 表3-7, 実施例4-16, 29, 39, 50, 61</td> <td>1, 2, 6-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>3-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2007/119646 A1（コニカミノルタオプト株式会社）25.10.2007（2007-10-25） 請求の範囲, [0025]-[0026], 実施例1, 表1, 偏向板保護フィルムNo. 6, 17-19</td> <td>1-8, 10-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>9</td> </tr> </tbody> </table>			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	JP 2010-24424 A（富士フイルム株式会社）04.02.2010（2010-02-04） 特許請求の範囲, [0030]-[0032], [0047]-[0081], 表3-7, 実施例4-16, 29, 39, 50, 61	1, 2, 6-12	Y		9	A		3-5	X	WO 2007/119646 A1（コニカミノルタオプト株式会社）25.10.2007（2007-10-25） 請求の範囲, [0025]-[0026], 実施例1, 表1, 偏向板保護フィルムNo. 6, 17-19	1-8, 10-12	Y		9
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	JP 2010-24424 A（富士フイルム株式会社）04.02.2010（2010-02-04） 特許請求の範囲, [0030]-[0032], [0047]-[0081], 表3-7, 実施例4-16, 29, 39, 50, 61	1, 2, 6-12																		
Y		9																		
A		3-5																		
X	WO 2007/119646 A1（コニカミノルタオプト株式会社）25.10.2007（2007-10-25） 請求の範囲, [0025]-[0026], 実施例1, 表1, 偏向板保護フィルムNo. 6, 17-19	1-8, 10-12																		
Y		9																		
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 24.03.2020		国際調査報告の発送日 07.04.2020																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 堀 洋樹 4J 3034 電話番号 03-3581-1101 内線 3457																		

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/002900

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2010-24424	A	04.02.2010	(ファミリーなし)	
WO	2007/119646	A1	25.10.2007	US 2010/0157206 A1	
				請求の範囲, [0028]-[0029], 実施例1, 表1, 偏向板保護 フィルムNo. 6, 17-19	