

(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
2022年7月28日(28.07.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/158482 A1

(51) 国際特許分類:

G02B 5/30 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
B32B 7/023 (2019.01) G02F 1/13363 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) G09F 9/00 (2006.01)
C09J 7/24 (2018.01) H01L 27/32 (2006.01)
C09J 7/29 (2018.01) H01L 51/50 (2006.01)
C09J 7/38 (2018.01) H05B 33/02 (2006.01)
C09J 201/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/001758

(22) 国際出願日: 2022年1月19日(19.01.2022)

(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 2021-006428 2021年1月19日(19.01.2021) JP
特願 2021-112542 2021年7月7日(07.07.2021) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大室 克文 (OHMURO Katsufumi); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 脇阪 大樹 (WAKIZAKA Daiki); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 小糸 直希 (KOITO Naoki); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (ITO HIDEAKI et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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.

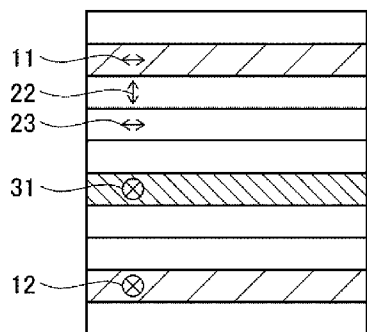
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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: OPTICAL LAMINATE AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 光学積層体および画像表示装置



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an optical laminate with excellent durability and an image display device in which the optical laminate is used. This optical laminate includes, in this order, a polarizer, a phase difference layer containing a cycloolefin polymer film, and an adhesive layer. The polarizer has a protective layer on at least one side thereof and satisfies a specific condition.

(57) 要約: 本発明は、耐久性に優れる光学積層体およびそれを用いた画像表示装置を提供することを課題とする。本発明の光学積層体は、この順に、偏光子、シクロオレフィン系ポリマーフィルムを含む位相差層と、粘着剤層と、をこの順に有し、偏光子が、少なくとも一方の側に保護層を有し、特定の条件を満たす光学積層体である。

明 細 書

発明の名称：光学積層体および画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、光学積層体および画像表示装置に関する。特に、シクロオレフィン系ポリマーフィルムを含む位相差層と粘着剤層とを備える光学積層体および画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] IPS (In-Plane Switching) 型およびFFS (Fringe Field Switching) 型の液晶表示装置の方式は、TN (Twisted Nematic) 型やVA (Vertical Alignment) 型のように、上下基板間に電界を印加し、液晶分子の立ち上がりによって駆動するモードではなく、基板面にほぼ平行な成分を含む電界によって液晶分子を基板面内方向に応答させる横電界方式と言われるモードである。

また、IPS型およびFFS型の液晶表示装置の方式は、その構造から原理的に視野角への制限が少ない方式であるため、視野角が広く、色度変移および色調変化が少ないといった特性を持つ駆動方式として知られている。

[0003] これらの横電界方式の液晶表示装置においては、セルを挟む偏光板の保護フィルムを等方性のフィルムとすることで上述の液晶セルが具備する利点を阻害せずに利用する構成が知られている（例えば、特許文献1など参照。）。

また、この構成では偏光子に起因する補償は検討されていないため、特に斜め方向からの視認における光漏れによるコントラスト低下やカラーシフトに対しては光学補償をする必要が生じることが知られている。例えば、特許文献2などには、光学異方性層を配置させることで表示装置全体として光学補償が検討された広視野角な横電界方式の液晶表示装置が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開 2010-107953 号公報

特許文献2：国際公開第 2017/164004 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、特許文献 2 などに記載された液晶表示装置には、使用環境の湿度環境変化による表示性能の変化を改善する目的で、シクロオレフィン系ポリマーを基材に用いた位相差層を用いることが知られている。

本発明者らは、このような位相差層を有する液晶表示装置の耐久性について検討したところ、一般的な PC（パーソナルコンピュータ）モニターやテレビ用途に使用する場合には問題がないが、例えば、屋外使用のサイネージ、産業用途、車載用などの用途に使用する場合には改善の余地があることを明らかとした。

[0006] そこで、本発明は、耐久性に優れる光学積層体およびそれを用いた画像表示装置を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、シクロオレフィン系ポリマーを含む位相差層に接している粘着剤層に含まれる有機低分子成分が耐久性に影響することを突き止めた。そして、本発明者らは、位相差層と粘着剤層との間に中間層を設けるか、粘着剤層に含まれる有機低分子成分の含有量を減らすこと等により、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題を達成することができると見出した。

[0008] [1] 偏光子と、シクロオレフィン系ポリマーフィルムを含む位相差層と、粘着剤層と、をこの順に有し、

偏光子が、少なくとも一方の側に保護層を有し、

下記条件Ⅰおよび条件ⅠⅠ、または、条件ⅠⅠおよび条件ⅠⅠⅠを満たす、光学積層体。

条件Ⅰ：位相差層と粘着剤層との間に、中間層をさらに有する。

条件ⅠⅠ：粘着剤層が分子量500以下の有機低分子成分を含有し、分子量500以下の有機低分子成分の含有量が2.6質量%以下である、または、位相差層と粘着剤層とが直接接し、かつ、粘着剤層を介してガラス基板に接着した状態で、115℃、100時間の耐久試験を行った際に、耐久試験後の粘着剤層中の分子量32～200の有機低分子成分の含有量が、耐久試験前の含有量と比較して50%以下である。

条件ⅠⅠⅠ：位相差層トータルでの、波長550nmでの面内レターデーション $R_e(550)$ 、および、厚み方向レターデーション $R_{th}(550)$ が、それぞれ、下記式(1)および下記式(2)を満たす。

$$\text{式(1)} \quad 0 \text{ nm} \leq R_e(550) \leq 350 \text{ nm}$$

$$\text{式(2)} \quad -200 \text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 200 \text{ nm}$$

[2] 条件Ⅰを満たし、

位相差層と中間層とが直接接し、中間層が有機中間層または無機中間層である、[1]に記載の光学積層体。

[3] 条件Ⅰを満たし、

中間層が、位相差層と粘着剤層との間に、0.1～50μmの膜厚を有する接着剤または粘着剤を介して設けられたポリマーフィルムである、[1]に記載の光学積層体。

[4] ポリマーフィルムが、シクロオレフィン系ポリマー、アクリル系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマー、および、セルロース系ポリマーフィルムからなる群から選択される少なくとも1種を含有する、[3]に記載の光学積層体。

[5] 条件Ⅰを満たし、

位相差層および中間層のトータルでの、波長550nmにおける面内レターデーション $R_{e1}(550)$ 、および、厚み方向レターデーション R_{th}

1 (550) が、それぞれ、下記式 (1) および下記式 (2) を満たす、[1] ~ [4] のいずれかに記載の光学積層体。

$$\text{式 (1)} \quad 0 \text{ nm} \leq R_{e1} (550) \leq 350 \text{ nm}$$

$$\text{式 (2)} \quad -200 \text{ nm} \leq R_{th1} (550) \leq 200 \text{ nm}$$

[6] 粘着剤層のヘッドスペース型ガスクロマト質量分析計による測定にて、分子量 32 ~ 200 の有機低分子成分が 1000 ppm 以下である、[1] ~ [5] のいずれかに記載の光学積層体。

[7] 粘着剤層を介してガラス基板に接着した状態で、115℃、100時間の耐久試験を行った際に、耐久試験後の粘着剤層のヘッドスペース型ガスクロマト質量分析計による測定にて、分子量 32 ~ 200 の有機低分子成分が 500 ppm 以下である、[1] ~ [6] のいずれかに記載の光学積層体。

[8] 粘着剤層の膜厚が 5 μm 以上 50 μm 以下であり、粘着剤層の貯蔵弾性率が 0.18 MPa 以上 5 MPa 以下である、[1] ~ [7] のいずれかに記載の光学積層体。

[9] 粘着剤層中の環状構造を有するアクリル酸エステル系またはメタクリル酸エステル系の単量体の残留量が 100 ppm 以下である、[1] ~ [8] のいずれかに記載の光学積層体。

[10] [1] ~ [9] のいずれかに記載の光学積層体を備える、画像表示装置。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、耐久性に優れる光学積層体およびそれを用いた画像表示装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]従来の液晶画像表示装置の模式的な断面図である。

[図2]本発明の画像表示装置の一実施形態の模式的な断面図である。

[図3]本発明の画像表示装置の別の実施形態の模式的な断面図である。

[図4]本発明の画像表示装置の別の実施形態の模式的な断面図である。

[図5]本発明の画像表示装置の別の実施形態の模式的な断面図である。

[図6]本発明の画像表示装置の別の実施形態の模式的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において、平行、直交、水平、および、垂直とは、それぞれ厳密な意味での平行、直交、水平、および、垂直を意味するのではなく、それぞれ、平行 $\pm 10^\circ$ の範囲、直交 $\pm 10^\circ$ の範囲、水平 $\pm 10^\circ$ 、および、垂直 $\pm 10^\circ$ の範囲を意味する。

[0012] また、本明細書において、 $R_e(\lambda)$ および $R_{th}(\lambda)$ は、それぞれ、波長 λ における面内のレターデーションおよび厚さ方向のレターデーションを表す。なお、レターデーションの波長 λ を明記していない場合は、波長 λ は550nmとする。

本明細書において、 $R_e(\lambda)$ および $R_{th}(\lambda)$ は、AxoScan OPMF-1（オプトサイエンス社製）を用い、波長 λ で測定した値である。

具体的には、AxoScan OPMF-1にて、平均屈折率 $((n_x + n_y + n_z) / 3)$ と膜厚 $(d(\mu m))$ を入力することにより、遅相軸方向 $(^\circ)$

$$R_e(\lambda) = R_0(\lambda)$$

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

が算出される。

なお、 $R_0(\lambda)$ は、AxoScan OPMF-1で算出される数値として表示されるものであるが、 $R_e(\lambda)$ を意味している。

[0013] また、本明細書において、屈折率 n_x および n_y は、それぞれ、光学部材

の面内方向における屈折率であり、通常、 n_x が遅相軸方位の屈折率、 n_y が進相軸方位（すなわち、遅相軸と直交する方位）の屈折率である。また、 n_z は厚み方向における屈折率である。 n_x 、 n_y 、および n_z は、アッペ屈折計（NAR-4T、アタゴ（株）製）を使用し、光源にナトリウムランプ（ $\lambda = 589 \text{ nm}$ ）を用いて測定することができる。

また、波長依存性を測定する場合は、多波長アッペ屈折計DR-M2（アタゴ（株）製）にて、干渉フィルタとの組合せで測定できる。

また、ポリマーハンドブック（JOHN WILEY & SONS, INC）、各種光学フィルムのカタログの値を使用することもできる。

[0014] また、本明細書において、各成分は、各成分に該当する物質を1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。ここで、各成分について2種以上の物質を併用する場合、その成分についての含有量とは、特段の断りが無い限り、併用した物質の合計の含有量を指す。

また、本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、「アクリレート」または「メタクリレート」を表す表記であり、「（メタ）アクリル」は、「アクリル」または「メタクリル」を表す表記であり、「（メタ）アクリロイル」は、「アクリロイル」または「メタクリロイル」を表す表記である。

[0015] [I] 光学積層体

本発明の光学積層体は、偏光子と、シクロオレフィン系ポリマーフィルムを含む位相差層と、粘着剤層と、をこの順に有し、偏光子が、少なくとも一方の側に保護層を有するものである。

ここで、「少なくとも一方の側」とは、偏光子の位相差層側の表面、および、偏光子の位相差層と反対側の表面の少なくとも一方のことをいう。

また、本発明の光学積層体は、下記条件Iおよび条件III、または、条件IIおよび条件IIIを満たす。

条件I：位相差層と粘着剤層との間に、中間層をさらに有する。

条件II：粘着剤層が分子量500以下の有機低分子成分を含有し、分子量500以下の有機低分子成分の含有量が2.6質量%以下である、または

、位相差層と粘着剤層とが直接接し、かつ、粘着剤層を介してガラス基板に接着した状態で、115℃、100時間の耐久試験を行った際に、耐久試験後の粘着剤層中の分子量32～200の有機低分子成分の含有量が、耐久試験前の含有量と比較して50%以下である。

条件ⅠⅠⅠ：位相差層トータルでの、波長550nmでの面内レターデーション $R_e(550)$ 、および、厚み方向レターデーション $R_{th}(550)$ が、それぞれ、下記式(1)および下記式(2)を満たす。

$$\text{式(1)} \quad 0 \text{ nm} \leq R_e(550) \leq 350 \text{ nm}$$

$$\text{式(2)} \quad -200 \text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 200 \text{ nm}$$

[0016] 図1に、従来の画像表示装置として、一般的に車載用途などに使用されているIPS方式の液晶表示装置の構成図の一例を示す。

2枚の偏光子101が、IPS液晶セル400を挟むように、吸収軸（第1偏光子吸収軸11と第2偏光子吸収軸12と）が互いに直交するように設けられている。なお、符号31は、IPS液晶セル400の液晶ダイレクタ方向（液晶配向方向）を表す。

また、2枚の偏光子101は、それぞれ、一方の側に、保護フィルム100が設けられている。

また、2枚の偏光子101のうち、一方の（視認側の）偏光子101の保護フィルム100と反対側に、接着剤（PVA水糊接着剤、またはUV接着剤）を介して液晶層（第1の位相差層）201と、シクロオレフィン系ポリマーフィルム（第2の位相差層）202が具備されており、IPS液晶セル400とシクロオレフィン系ポリマーフィルム（第2の位相差層）202は粘着剤層300により接着されている。なお、符号22は、液晶層（第1の位相差層）201の遅相軸を表し、符号23は、シクロオレフィン系ポリマーフィルム（第2の位相差層）202の遅相軸を表す。

また、2枚の偏光子101のうち、他方の（非視認側の）偏光子101の保護フィルム100と反対側には、低レターデーションフィルム210が設けられており、IPS液晶セル400と低レターデーションフィルム210

は粘着剤層 300 により接着されている。

[0017] 本発明者らは、位相差層と粘着剤層とが直接接する態様の光学積層体に関して、図 2 に示すように、シクロオレフィン系ポリマーフィルム（第 2 の位相差層）202 に隣接する粘着剤層として、AS 剤などの有機低分子成分（分子量 500 以下）の含有量が 2.6 質量%以下、好ましくは 0.6 質量%以下、より好ましくは 0.1 質量%以下である低分子低減粘着剤層 301 を用いることにより、耐久性が良好となることを見出した。

また、本発明者らは、位相差層と粘着剤層とが直接接する態様の光学積層体に関して、粘着剤層を介してガラス基板に接着した状態で、115℃、100 時間の耐久試験を行った際に、耐久試験後の粘着剤層中の分子量 32～200 の有機低分子成分の含有量が、耐久試験前の含有量と比較して 50%以下であると、耐久性が良好となることを見出した。

更に、本発明者らは、図 3 等 to 示すように、シクロオレフィン系ポリマーフィルム（第 2 の位相差層）202 と粘着剤層 300 との間に、中間層 500 を設けることにより、耐久性が良好となることを見出した。

[0018] 以下、本発明の光学積層体が有する各層について説明する。

[1] 位相差層

位相差層は、シクロオレフィン系ポリマーフィルムを含むものであれば特に限定されない。

また、位相差層は、シクロオレフィン系ポリマーフィルム単独であってもよく、シクロオレフィン系ポリマーフィルムに隣接して設けられる液晶層を有してもよい。

なお、本発明の光学積層体が、液晶層を有する場合、上述したシクロオレフィン系ポリマーフィルムの偏光子側に存在している液晶層は、位相差層の一部として捉え、シクロオレフィン系ポリマーフィルムの粘着剤層側に存在している液晶層は中間層として捉えることとする。

[0019] 本発明においては、液晶層が、液晶性化合物と、後述する式 (1) で表される化合物とを含有する液晶組成物を用いて形成されてもよい。

その場合は、後述する式（１）で表される化合物を、液晶性化合物の質量に対して 0.5～7.0 質量％含有する組成物であることが好ましい。

[0020] 一般的にポリマーフィルムと塗布層との界面には、塗布層とポリマーフィルムとが混じり合った染み込み層が形成される場合がある。

また、一般的には、このような染み込み層が形成されている方が密着性には有利であると理解されている。

ただし、液晶層の配向性の観点では、ポリマーフィルムに染み込み過ぎて配向阻害が起こり、配向が悪化する場合には、染み込み層は小さい方が好ましい。

[0021] 液晶層の形成に後述する式（１）で表される化合物を用いる場合は、染み込み層は小さい方が好ましい。シクロオレフィン系ポリマーフィルムと後述する式（１）で表される化合物が効果的に相互作用し、配向性を向上できると考えられる。さらに、染み込み層がある場合でも、後述する式（１）で表される化合物が局所的に偏在することで配向性を向上できる場合があると考えられる。

[0022] ここで、本発明において「染み込み層」とは、シクロオレフィン系ポリマーフィルムの素材と液晶層の素材が両方検出される領域を意味する。染み込み層の厚みは、30～300 nm の範囲が好ましく、50～250 nm の範囲がより好ましい。この範囲であると、液晶層とシクロオレフィン系ポリマーフィルムとの密着性がよく、かつ、液晶層の配向性が向上できる。

[0023] 次に、位相差層を構成するシクロオレフィン系ポリマーフィルムおよび任意の液晶層について詳述する。

[0024] [シクロオレフィン系ポリマーフィルム]

本発明の光学積層体が有するシクロオレフィン系ポリマーフィルムは、透明であることが好ましい。

ここで、本明細書において「透明」とは、可視光の透過率が 60％以上であることを示す。本発明では、透過率が 80％以上であることが好ましく、90％以上の透過率がより好ましい。

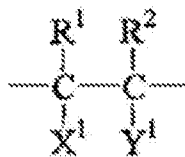
[0025] シクロオレフィン系ポリマーの含有量は、シクロオレフィン系ポリマーフィルム中の全固形分に対して、60質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましい。

[0026] シクロオレフィン系ポリマーとしては、例えば、(1) ノルボルネン系重合体、(2) 単環のシクロオレフィンの重合体、(3) 環状共役ジエンの重合体、(4) ビニル脂環式炭化水素重合体、および、(1)～(4)の水素化物などがある。上記シクロオレフィン系ポリマーとしては、具体的には、例えば、下記一般式(ⅠⅠⅠ)で表される繰り返し単位を少なくとも1種以上含む付加(共)重合体シクロポリオレフィン、および、下記一般式(ⅠⅠⅠ)で表される繰り返し単位とともに下記一般式(ⅠⅠ)で表される繰り返し単位の少なくとも1種以上を更に含んでなる付加(共)重合体シクロポリオレフィンなどが好適に挙げられる。

また、上記シクロオレフィン系ポリマーとしては、下記一般式(ⅠⅤ)で表される環状繰り返し単位を少なくとも1種含む開環(共)重合体も好適に使用することができる。

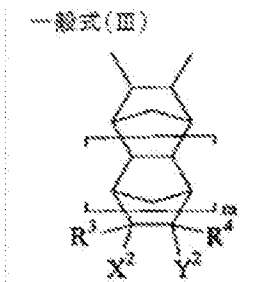
[0027] [化1]

一般式(Ⅱ)



[0028] [化2]

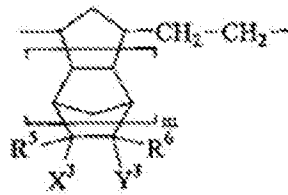
一般式(Ⅲ)



[0029]

[化3]

一般式(Ⅲ)



[0030] 上記一般式(ⅠⅠ)～(ⅠⅤ)中、 m は0～4の整数を表す。 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ、水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を示し、 $X^1 \sim X^3$ および $Y^1 \sim Y^3$ は、それぞれ、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された炭素数1～10の炭化水素基、 $-(CH_2)_nCOOR^{11}$ 、 $-(CH_2)_nOCOR^{12}$ 、 $-(CH_2)_nNCO$ 、 $-(CH_2)_nNO_2$ 、 $-(CH_2)_nCN$ 、 $-(CH_2)_nCONR^{13}R^{14}$ 、 $-(CH_2)_nNR^{13}R^{14}$ 、 $-(CH_2)_nOZ$ 、 $-(CH_2)_nW$ 、あるいは、 X^1 と Y^1 、 X^2 と Y^2 もしくは X^3 と Y^3 から構成された $(-CO)_2O$ または $(-CO)_2NR^{15}$ を示す。なお、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は、それぞれ、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基を示し、 Z は炭化水素基またはハロゲンで置換された炭化水素基を示し、 W は $SiR^{16}_pD_{3-p}$ (R^{16} は炭素数1～10の炭化水素基、 D はハロゲン原子、 $-OCOR^{16}$ または $-OR^{16}$ 、 p は0～3の整数を示す)を示し、 n は0～10の整数を示す。

[0031] 上記一般式(ⅠⅠ)～(ⅠⅤ)中、 $X^1 \sim X^3$ および $Y^1 \sim Y^3$ の置換基に分極性の大きい官能基を導入することにより、光学フィルムの R_{th} を大きくし、 R_e の発現性を大きくすることができる。 R_e 発現性の大きなフィルムは、製膜過程で延伸することにより R_e 値を大きくすることができる。

[0032] 本発明に用いられるシクロオレフィン系ポリマーは、特開平10-7732号公報、特表2002-504184号公報、US2004229157A1号明細書あるいは国際公開第2004/070463A1号パンフレット等を開示されているものも用いることができる。ノルボルネン系多環状不飽和化合物同士を付加重合することによって得られる。また、必要に応じ、ノルボルネン系多環状不飽和化合物と、エチレン、プロピレン、ブテン、ブ

タジエン、イソプレンのような共役ジエン；エチリデンノルボルネンのような非共役ジエン；アクリロニトリル、アクリル酸、メタアクリル酸、無水マレイン酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイミド、酢酸ビニル、塩化ビニルなどの線状ジエン化合物とを付加重合することもできる。

このノルボルネン系付加（共）重合体としては、市販品を用いることもできる。具体的には、三井化学（株）よりアペルの商品名で発売されており、ガラス転移温度（ T_g ）の異なる例えばAPL8008T（ T_g 70℃）、APL6013T（ T_g 125℃）あるいはAPL6015T（ T_g 145℃）などのグレードがある。ポリプラスチック（株）よりTOPAS8007、同6013、同6015などのペレットが発売されている。更に、Ferrania社よりAppear3000が発売されている。

[0033] ノルボルネン系重合体水素化物は、特開平1-240517号公報、特開平7-196736号公報、特開昭60-26024号公報、特開昭62-19801号公報、特開2003-1159767号公報あるいは特開2004-309979号等公報に開示されているように、多環状不飽和化合物を付加重合あるいはメタセシス開環重合したのち水素添加することにより作られるものを用いることができる。

[0034] 本発明に用いるノルボルネン系重合体において、上記一般式（I V）中の $R^5 \sim R^6$ は、水素原子または $-CH_3$ が好ましく、上記一般式（I V）中の X^3 および Y^3 は、水素原子、Cl、 $-COOCH_3$ が好ましく、その他の基は適宜選択される。

このノルボルネン系樹脂は、市販品を用いることもでき、具体的にはJSR（株）からアートン（Arton）GあるいはアートンFという商品名で発売されており、また日本ゼオン（株）からゼオノア（Zeonor）ZF14、ZF16、ゼオネックス（Zeonex）250あるいはゼオネックス280という商品名で市販されており、これらを使用することができる。

[0035] 本発明に用いられるシクロオレフィン系ポリマーは、ゲルパーミエーショ

シクロマトグラフィー（GPC）により測定した質量平均分子量（ M_w ）は、ポリスチレン分子量換算で5,000～1,000,000であることが好ましく、10,000～500,000であることがより好ましく、50,000～300,000であることがさらに好ましい。また、分子量分布（ M_w/M_n ； M_n はGPCにより測定した数平均分子量）は10以下であることが好ましく、より好ましくは5.0以下、さらに好ましくは3.0以下である。

[0036] 本発明に用いられるシクロオレフィン系ポリマーは、示差走査熱量測定（Differential Scanning Calorimetry：DSC）により測定されるガラス転移温度（ T_g ）は50～350℃であることが好ましく、より好ましくは80～330℃、さらに好ましくは100～200℃の範囲にある。

[0037] 本発明に用いられるシクロオレフィン系ポリマーは、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で添加剤を含有していてもよく、特開2009-114303号公報の段落番号0025～0074、0086～0091の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0038] {シクロオレフィン系ポリマーフィルムの水接触角}

本発明の光学積層体が有するシクロオレフィン系ポリマーフィルムは、位相差層が任意の液晶層を有している場合、液晶層と隣接する側の表面における水接触角が5°～65°となるよう表面処理されていることが好ましい。また、ポリマーフィルムの水接触角は、5°～55°であることがより好ましく、5°～50°であることが特に好ましい。

[0039] 《水接触角の測定方法》

本発明において、水接触角は、下記の方法で測定された値をいう。

水接触角は、JIS R 3257：1999の静滴法に基づいて測定を行う。

また、測定には、株式会社ニック製LSE-ME1（ソフトウェア2win mini）を用いる。具体的には、純水を用いて室温20℃で、水平を保ったポリマーフィルム表面上に液滴2μLを滴下し、滴下後20秒の時点で

の接触角を測定する。

[0040] {シクロオレフィン系ポリマーフィルムの光学特性}

位相差層が有するシクロオレフィン系ポリマーフィルムの光学特性は、本発明の光学積層体を画像表示装置に使用した際に表示性能が向上する理由から、下記式（１）および下記式（２）を満たしていることが好ましく、下記式（１－１）および下記式（２－１）を満たしていることがより好ましく、下記式（１－２）および下記式（２－２）を満たしていることが更に好ましい。

なお、本発明の光学積層体が有する位相差層トータルでの光学特性は、上述した条件ⅠⅠⅠにも示す通り、下記式（１）および（２）を満たしている必要があり、下記式（１－３）および下記式（２－３）を満たしていることが好ましく、下記式（１－４）および下記式（２－４）を満たしていることがより好ましい。

$$\text{式（１）} \quad 0 \text{ nm} \leq R_e(550) \leq 350 \text{ nm}$$

$$\text{式（２）} \quad -200 \text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 200 \text{ nm}$$

[0041] 式（１－１） $40 \text{ nm} \leq R_e(550) \leq 200 \text{ nm}$

$$\text{式（２－１）} \quad 0 \text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 200 \text{ nm}$$

$$\text{式（１－２）} \quad 80 \text{ nm} \leq R_e(550) \leq 150 \text{ nm}$$

$$\text{式（２－２）} \quad 40 \text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 150 \text{ nm}$$

[0042] 式（１－３） $60 \text{ nm} \leq R_e(550) \leq 300 \text{ nm}$

$$\text{式（２－３）} \quad -100 \text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 100 \text{ nm}$$

$$\text{式（１－４）} \quad 80 \text{ nm} \leq R_e(550) \leq 160 \text{ nm}$$

$$\text{式（２－４）} \quad -80 \text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 20 \text{ nm}$$

[0043] {シクロオレフィン系ポリマーフィルムの延伸}

位相差層が有するシクロオレフィン系ポリマーフィルムは、延伸により各種特性を調整することができる。詳しくは、シクロオレフィン系ポリマーフィルムを、縦方向（搬送方向）、横方向（幅方向）に延伸（一軸または二軸延伸）することによって、面内レターデーション（ R_e ）、厚み方向のレタ

ーデーション（R t h）および任意の膜厚を発現させることができる。また、延伸方法は上記方法だけでなく、特許文献WO 10／082620に開示されている熱収縮フィルムを貼合した状態で熱処理しながら面内だけでなく厚さ方向に延伸する方式でも実現可能である。以下、一般的な縦延伸および、横延伸について詳細を記載する。

[0044] 特性を調整するために、延伸や緩和を組み合わせてもよい。例えば、以下の（a）～（k）に記載する各処理を実施することができる。

- （a） 横延伸
- （b） 縦延伸
- （c） 横延伸→緩和処理
- （d） 縦延伸→緩和処理
- （e） 縦延伸→横延伸
- （f） 縦延伸→横延伸→緩和処理
- （g） 縦延伸→緩和処理→横延伸→緩和処理
- （h） 横延伸→縦延伸→緩和処理
- （i） 横延伸→緩和処理→縦延伸→緩和処理
- （j） 縦延伸→横延伸→縦延伸
- （k） 縦延伸→横延伸→縦延伸→緩和処理

これらの中で特に重要となるのが、（a）の横延伸工程、（b）の縦延伸工程である。

[0045] 〈縦延伸〉

シクロオレフィン系ポリマーフィルムを縦方向に延伸する場合には、例えば、複数本の予熱ローラでシクロオレフィン系ポリマーフィルムを予熱した後に、一对の延伸ローラに周速差をつけることで縦方向に延伸加工することができる。

[0046] なお、この縦延伸工程では、特開2008-213332号公報の[0036]～[0045]に記載のように、シワの発生の防止のために、複数本の予熱ローラと上流側の延伸ローラの周速度を、各ローラへのフィルム接触

前後での温度変化に基づき、下流に向かうに従い次第に増速させて、各予熱ローラ間に適度な張力を付与してもよい。

[0047] また、特開2011-207168号公報の[0022]～[0031]に記載のように、擦り傷の発生を抑えるために、縦延伸後に冷却ローラによりフィルムを急冷してもよい。

[0048] 〈横延伸〉

シクロオレフィン系ポリマーフィルムを横延伸する場合には、例えばテンターを用いることで、横方向に延伸加工することができる。即ちシクロオレフィン系ポリマーフィルムの幅方向の両端部をクリップで把持し、横方向に拡幅することで延伸する。この時、テンター内に所望の温度の風を送ることで延伸温度を制御できる。

本明細書中、「延伸温度」（以下、「横延伸温度」ともいう。）は、シクロオレフィン系ポリマーフィルム膜面温度によって特定する。

延伸温度が、 $T_g - 40^\circ\text{C} \sim T_g + 40^\circ\text{C}$ となるように制御して行うことが好ましい。すなわち、横延伸工程の横延伸温度は $T_g - 40^\circ\text{C} \sim T_g + 40^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g + 20^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $T_g - 10^\circ\text{C} \sim T_g + 10^\circ\text{C}$ である。ここで、横延伸工程における横延伸温度とは、延伸開始点から延伸終了点までの間の平均温度を意味する。

[0049] 横延伸工程の延伸時間は、1秒～10分が好ましく、より好ましくは2秒～5分、さらに好ましくは5秒～3分である。延伸温度および延伸時間を上記の範囲内に制御することにより、本発明の好ましい範囲内の R_e 、 R_{th} 、膜厚に調整することができる。

[0050] また、好ましい横延伸倍率は1.01～4倍、より好ましくは1.03～3.5倍、さらに好ましくは1.1～3.0倍である。横延伸倍率は1.51～3.0倍であるのが特に好ましい。

[0051] 〈同時2軸延伸〉

シクロオレフィン系ポリマーフィルムを同時2軸延伸する場合には、通常の横延伸方法と同様、横方向にクリップを拡幅し、それと同時に縦方向に延

伸、収縮することで、縦方向と横方向に同時に延伸加工することができる。
具体的には、実開昭55-93520号、特開昭63-247021号、特開平6-210726号、特開平6-278204号、特開2000-334832号、特開2004-106434号、特開2004-195712号、特開2006-142595号、特開2007-210306号、特開2005-22087号、特表2006-517608号、特開2007-210306号各公報に記載されていて、いずれの公報に記載の方法も参照することができる。

[0052] このような延伸の前に予熱、延伸の後に熱固定を行うことで延伸後の R_e 、 R_{th} 分布を小さくし、ボーイングに伴う配向角のばらつきを小さくできる。予熱、熱固定はどちらか一方であってもよいが、両方行うことがより好ましい。これらの予熱、熱固定はクリップで把持して行うことが好ましく、即ち延伸と連続して行うことが好ましい。

[0053] 予熱は延伸温度より $1^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度高い温度で行うことができ、好ましく $2^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 以下、さらに好ましくは 3°C 以上 30°C 以下高くすることが好ましい。好ましい予熱時間は1秒以上10分以下であり、より好ましくは5秒以上4分以下、さらに好ましくは10秒以上2分以下である。予熱の際、テンターの幅はほぼ一定に保つことが好ましい。ここで「ほぼ」とは未延伸フィルムの幅の $\pm 10\%$ を指す。

[0054] 熱固定は延伸温度より 1°C 以上 50°C 以下低い温度で行うことができ、より好ましく 2°C 以上 40°C 以下、さらに好ましくは 3°C 以上 30°C 以上低くすることが好ましい。さらに好ましくは延伸温度以下でかつ T_g 以下にすることが好ましい。好ましい予熱時間は1秒以上10分以下であり、より好ましくは5秒以上4分以下、さらに好ましくは10秒以上2分以下である。熱固定の際、テンターの幅はほぼ一定に保つことが好ましい。ここで「ほぼ」とは延伸終了後のテンター幅の 0% （延伸後のテンター幅と同じ幅） $\sim -10\%$ （延伸後のテンター幅より 10% 縮める＝縮幅）を指す。延伸幅以上に拡幅すると、ポリマーフィルム中に残留歪が発生しやすく R_e 、 R_{th} の経

時変動を増大し易く好ましくない。

[0055] このような延伸によりさらに、 R_e 、 R_{th} の、幅方向、長手方向のばらつきを、いずれも5%以下、より好ましくは4%以下、さらに好ましくは3%以下にできる。

高速延伸処理を行ってもよく、好ましくは20m/分以上、より好ましくは25m/分以上、さらに好ましくは30m/分以上で延伸処理することができる。

[0056] 本発明においては、シクロオレフィン系ポリマーフィルムは、搬送方向と平行に遅相軸を有する。平行の程度は、搬送方向と遅相軸が成す角度を $0^\circ \pm 8^\circ$ 以下にすることであり、好ましくは $0^\circ \pm 5^\circ$ 以下、より好ましくは $0^\circ \pm 3^\circ$ 以下、さらに好ましくは $0^\circ \pm 1^\circ$ 以下とすることができる。

[0057] シクロオレフィン系ポリマーフィルムの厚みは30 μ m以下であることが好ましく、5 μ m～30 μ mであることがより好ましく、7 μ m～25 μ mであることがさらに好ましく、10 μ m～20 μ mであることが特に好ましい。

[0058] [プロテクトフィルム]

シクロオレフィン系ポリマーフィルムは、巻き取り時のブロッキング防止や、搬送安定化の観点から、塗布する面とは逆側にプロテクトフィルムを設けておくことができる。また、塗布後に塗布面側に設けることもできる。プロテクトフィルムは、たとえば偏光板加工の際、必要がなくなった段階で剥離される。プロテクトフィルムの材質としては、ハンドリングが容易である、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂などを好ましく用いることができ、これらの1種または2種以上を単層または多層状に成形したフィルムをプロテクトフィルムとして用いることができる。中でも単独で偏光フィルムに対して粘着性を有する自己粘着性のプロテクトフィルムは、プロテクトフィルム表面の粘着剤層を保護する必要性が無いことから簡便であり、より好適に使用できる。自己粘着性樹脂フィルムの市販品としては、たとえば、ポリエチレン樹

脂からなるトレテック（東レ（株）製）などを挙げることができる。

なお、シクロオレフィン系ポリマーフィルムが、プロテクトフィルムを有する場合、上述した条件ⅠⅠⅠを満たす対象（位相差層トータル）は、プロテクトフィルムを含まないものとする。

[0059] 〔液晶層〕

位相差層が有する任意の液晶層は、上述したシクロオレフィン系ポリマーフィルムに隣接して設けられる任意の層であり、後述する液晶性化合物を含有する液晶組成物を用いて形成される液晶層であることが好ましい。また、液晶組成物において、後述する式（Ⅰ）で表される化合物は、液晶性化合物の質量に対して0.5～7.0質量%含有していることが好ましい。

なお、本明細書における液晶層の説明は、中間層として捉える液晶層、すなわち、シクロオレフィン系ポリマーフィルムの粘着剤層側に存在している液晶層にも適用されるものである。

[0060] {液晶層の光学特性}

液晶層の光学特性は、本発明の光学積層体を画像表示装置に使用した際に表示性能が向上する理由から、棒状液晶性化合物の場合は、下記式（4）および下記式（5）を満たし、ディスコティック液晶性化合物の場合は、下記式（6）および下記式（7）を満たすことが好ましい。

$$\text{式（4）} \quad 0 \text{ nm} \leq R_{e2}(550) \leq 10 \text{ nm}$$

$$\text{式（5）} \quad -360 \text{ nm} \leq R_{th2}(550) \leq -50 \text{ nm}$$

$$\text{式（6）} \quad 10 \text{ nm} \leq R_{e2}(550) \leq 220 \text{ nm}$$

$$\text{式（7）} \quad -110 \text{ nm} \leq R_{th2}(550) \leq -5 \text{ nm}$$

[0061] また、液晶層の光学特性は、棒状液晶性化合物の場合は、下記式（4-1）および下記式（5-1）を満たすことが好ましく、下記式（4-2）および下記式（5-2）を満たすことがより好ましい。また、ディスコティック液晶性化合物の場合は、下記式（6-1）および下記式（7-1）を満たすことが好ましく、下記式（6-2）および下記式（7-2）を満たすことがより好ましい。

- [0062] 式(4-1) $0\text{ nm} \leq R_{e2}(550) \leq 5\text{ nm}$
 式(5-1) $-270\text{ nm} \leq R_{th2}(550) \leq -50\text{ nm}$
 式(6-1) $20\text{ nm} \leq R_{e2}(550) \leq 200\text{ nm}$
 式(7-1) $-100\text{ nm} \leq R_{th2}(550) \leq -10\text{ nm}$

- [0063] 式(4-2) $0\text{ nm} \leq R_{e2}(550) \leq 1\text{ nm}$
 式(5-2) $-180\text{ nm} \leq R_{th2}(550) \leq -100\text{ nm}$
 式(6-2) $60\text{ nm} \leq R_{e2}(550) \leq 160\text{ nm}$
 式(7-2) $-80\text{ nm} \leq R_{th2}(550) \leq -30\text{ nm}$

- [0064] 液晶層の厚みは特に限定されないが、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.3\text{ }\mu\text{m} \sim 8\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

- [0065] {液晶性化合物}

液晶層を形成する液晶組成物は、液晶性化合物を含有する。

液晶性化合物は、棒状液晶性化合物またはディスコティック液晶性化合物であることが好ましく、本発明の光学積層体を画像表示装置に使用した際に表示性能が向上する理由から、棒状液晶性化合物であることがより好ましい。

なお、本発明の光学積層体が有する位相差層トータルでの光学特性は、上述した条件ⅠⅠⅠにも示す通り、下記式(1)および(2)を満たしている必要があり、下記式(1-3)および下記式(2-3)を満たしていることが好ましく、下記式(1-4)および下記式(2-4)を満たしていることがより好ましい。

$$\text{式(1)} \quad 0\text{ nm} \leq R_e(550) \leq 350\text{ nm}$$

$$\text{式(2)} \quad -200\text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 200\text{ nm}$$

- [0066] 式(1-3) $60\text{ nm} \leq R_e(550) \leq 300\text{ nm}$
 式(2-3) $-100\text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 100\text{ nm}$
 式(1-4) $80\text{ nm} \leq R_e(550) \leq 160\text{ nm}$
 式(2-4) $-80\text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 20\text{ nm}$

[0067] 使用可能な棒状液晶性化合物については、例えば、特開 2009-217256 号公報の段落 [0045] ~ [0066] に記載があり、これらの内容は本明細書に取り込まれる。

[0068] ディスコティック液晶性化合物としては、例えば、特開 2006-301614 号公報の段落 [0025] ~ [0153]、特開 2007-108732 号公報の段落 [0020] ~ [0122] や特開 2010-244038 号公報の段落 [0012] ~ [0108] に記載があり、これらの内容は本明細書に取り込まれる。

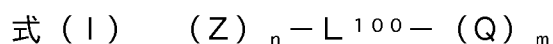
[0069] 液晶性化合物は、液晶層の光学特性の調整のために、垂直配向した状態で固定化されていることが好ましい。例えば、棒状液晶性化合物を垂直配向状態で固定化した層は、正の C-プレートとして機能することができる。また、ディスコティック液晶性化合物を垂直配向状態で固定化した層は、負の A-プレートとして機能することができる。

[0070] なお、本発明において、垂直配向とは、棒状液晶性化合物であれば、層の法線方向と液晶分子の長軸方向が、ディスコティック液晶性化合物であれば、層の法線方向と液晶分子の円盤面が平行となる配向状態である。なお、液晶分子の長軸方向、液晶分子の円盤面は層の法線方向と平行であることが特に好ましいが、液晶分子の配向状態により傾きをもつ場合がある。この傾きは 3.5° 以内であることが好ましい。

[0071] ここで、棒状液晶性化合物が垂直配向している場合は、上記式 (4) および (5) を満たすことが好ましく、ディスコティック液晶性化合物が垂直配向している場合は、上記式 (6) および (7) を満たすことが好ましい。

[0072] {式 (1) で表される化合物}

液晶層を形成する液晶組成物は、下記式 (1) で表される化合物を含有することが好ましい。



ここで、式 (1) 中、Z は、重合性基を有する置換基を表し、n は、0 ~ 4 の整数を表し、n が 2 ~ 4 の整数である場合、2 以上の Z は、それぞれ同

一であっても異なってもよい。

また、Qは、少なくとも1つのホウ素原子を含有する置換基を表し、mは、1または2を表し、mが2の場合、2つのQは、それぞれ同一であっても異なってもよい。

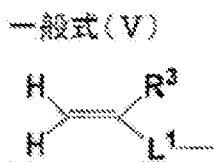
また、 L^{100} は、 $n + m$ 価の連結基を表す。ただし、nが0を表し、かつ、mが1を表す場合は、 L^{100} は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアルキニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換のヘテロアリール基を表す。

[0073] 上記式(Ⅰ)中、Zが表す重合性基を有する置換基としては、例えば、(メタ)アクリレート基、スチリル基、ビニルケトン基、ブタジエン基、ビニルエーテル基、オキシラニル基、アジリジニル基およびオキセタン基等を含む置換基が挙げられる。

これらのうち、(メタ)アクリレート基、スチリル基、オキシラニル基もしくはオキセタン基を含む置換基が好ましく、(メタ)アクリレート基またはスチリル基を含む置換基がより好ましい。

[0074] 特に、(メタ)アクリレート基を含む置換基としては、下記一般式(V)で表されるエチレン性不飽和二重結合を有する基であることが好ましい。

[0075] [化4]



[0076] 上記一般式(V)中、 R^3 は水素原子またはメチル基であり、水素原子が好ましい。

また、上記一般式(V)中、 L^1 は、単結合、または、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-COO-$ 、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環基、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる二価の連結基であり、単結合、 $-CO-NH-$ または $-COO-$ が好

ましく、単結合または —CO—NH— が特に好ましい。

[0077] 上記式(Ⅰ)中、 n は、0～4の整数を表し、0または1を表すことが好ましく、1を表すことがより好ましい。

また、 m は、1または2を表し、1を表すことが好ましい。

また、 L^{100} としては、例えば、二価の連結基として、単結合、または、 —O— 、 —CO— 、 —NH— 、 —CO—NH— 、 —COO— 、 —O—COO— 、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリール基、および、それらの組み合わせから選ばれる二価の連結基が挙げられる。

これらのうち、置換もしくは無置換のアリーレン基がより好ましい。

また、 L^{100} が表すアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基については、下記一般式(VⅠ)中の R^1 および R^2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

また、これらの基が有する置換基としては、例えば、特開2013-054201号公報の[0046]段落に記載された置換基などが挙げられる。

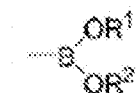
[0078] 上記式(Ⅰ)中、 Q は、少なくとも1つのホウ素原子を含有する置換基であり、ポリマーフィルムに吸着して結合することができる基であることが好ましい。

例えば、ポリマーフィルムが、表面処理等により表面にヒドロキシル基またはカルボキシル基を有する場合は、ポリマーフィルムのヒドロキシル基またはカルボキシル基と結合できる基が好ましい。なお、「ポリマーフィルムに吸着して結合することができる基」とは、ポリマーフィルムを構成している材料が有する構造と相互作用して、ポリマーフィルムに化学吸着可能な基を意味する。

[0079] 少なくとも1つのホウ素原子を含有する置換基としては、下記一般式(VⅠ)で表される置換基などが挙げられる。

[0080] [化5]

一般式(VⅠ)



[0081] 上記一般式 (V I) 中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換のヘテロアリール基を表す。また、上記一般式 (V I) 中の R^1 および R^2 は、 R^1 および R^2 が連結してアルキレン基、アリール基、またはこれらの組み合わせからなる連結基を構成していてもよい。

[0082] 上記一般式 (V I) 中、 R^1 および R^2 がそれぞれ表す置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素基には、置換もしくは無置換のアルキル基、アルケニル基およびアルキニル基が含まれる。

アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-ノルボルニル基等の直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基が挙げられる。

アルケニル基の具体例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基等の直鎖状、分枝状、または環状のアルケニル基が挙げられる。

アルキニル基の具体例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、1-オクチニル基等が挙げられる。

アリール基の具体例としては、1個から4個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と不飽和五員環とが縮合環を形成したものを挙げることができ、具体例としてはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナブテニル基、フルオレニル基、ピレニル基等が挙げられる。

[0083] また、上記一般式 (V I) 中、 R^1 および R^2 がそれぞれ表す置換もしくは

無置換のヘテロアリール基の例には、窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群から選ばれるヘテロ原子を1個以上含む複素芳香環上の水素原子を1個除し、ヘテロアリール基としたものが含まれる。

窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群から選ばれるヘテロ原子を1個以上含む複素芳香環の具体例としては、ピロール、フラン、チオフェン、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、チアジアゾール、インドール、カルバゾール、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、チアナフテン、ジベンゾチオフェン、インダゾールベンズイミダゾール、アントラニル、ベンズイソオキサゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、プリン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、キノリン、アクリジン、イソキノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、ナフチリジン、フェナントロリン、プテリジン等が挙げられる。

[0084] 上記一般式 (V I) 中の R^1 および R^2 として好ましくは水素原子である。

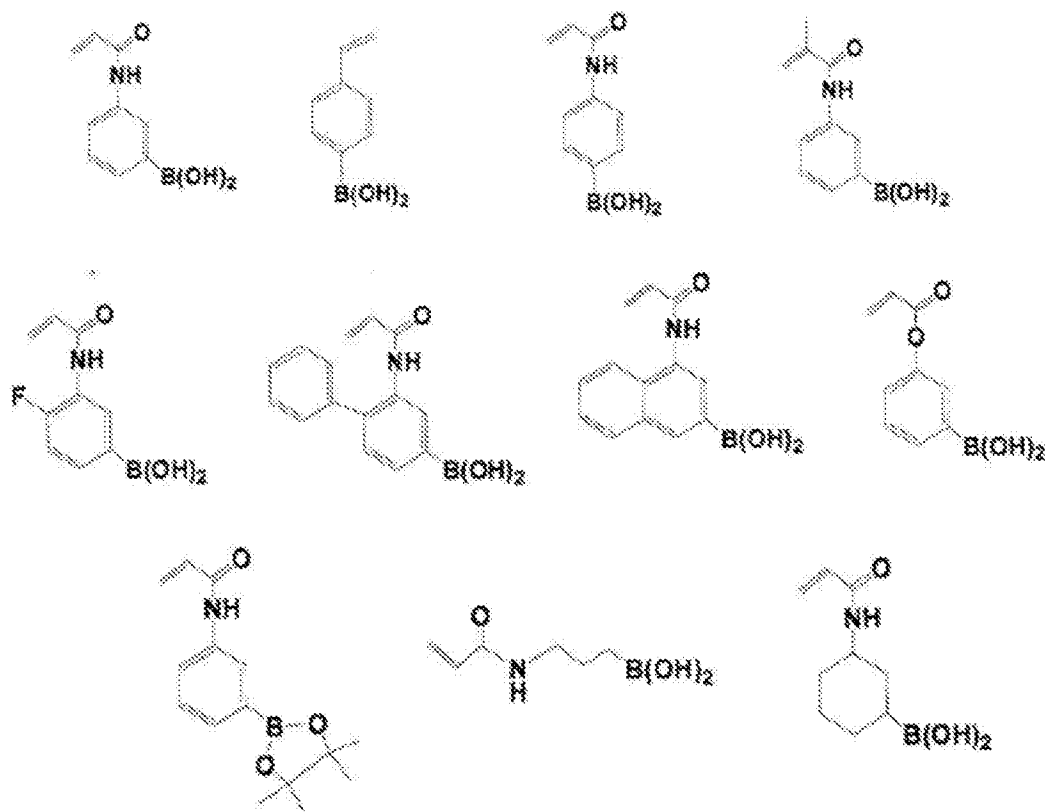
[0085] また、上記一般式 (V I) 中の R^1 および R^2 、ならびに、上記式 (I) 中の L^{100} は、可能な場合はさらに1個以上の置換基によって置換されていてもよい。これらの炭化水素基は任意の置換基によって1個以上置換されていてもよい。置換基としては水素を除く1価の非金属原子団を挙げることができる。

[0086] 上記式 (I) で表される化合物の分子量としては、120～1200が好ましく、180～800がより好ましい。

[0087] 上記式 (I) で表される化合物の具体例としては、特開2007-219193号公報の段落[0035]～[0040]に記載の具体例に例示されている化合物の他に以下の化合物が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。もちろん、本発明は、これらの具体例に限定されるものではない。

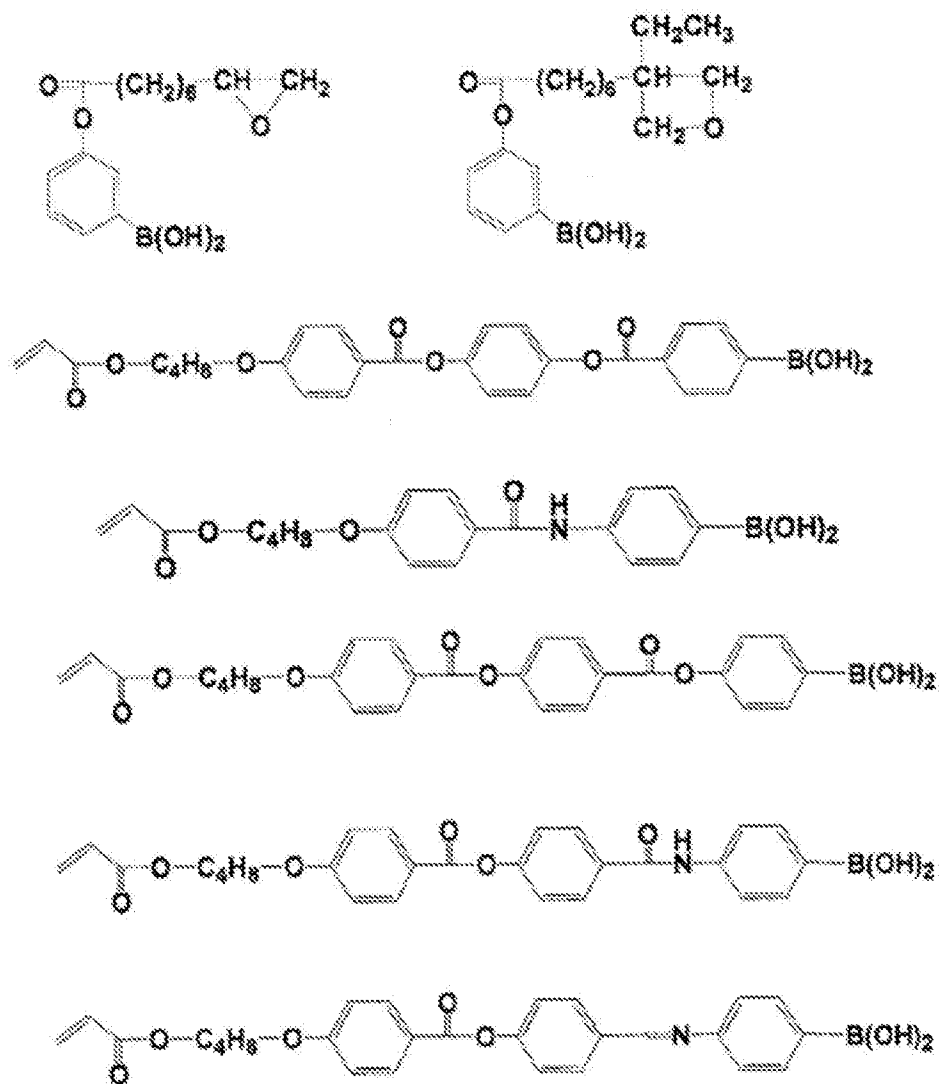
[0088]

[化6]



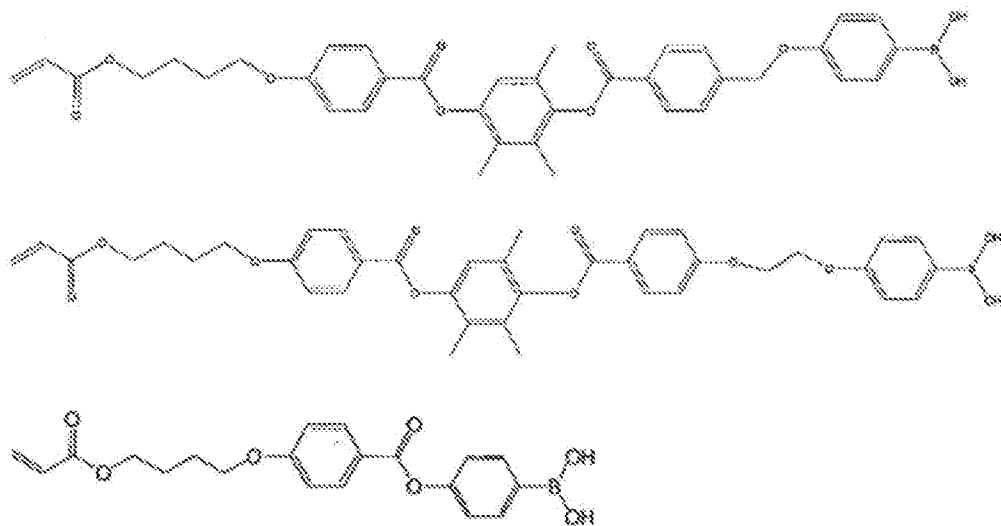
[0089]

[化7]



[0090]

[化8]



[0091] 上記式（１）で表される化合物は、上述した通り、液晶組成物中の液晶性化合物の質量に対して０．５～７質量％含有していることが好ましく、１～５質量％含有していることがより好ましく、３～５質量％含有していることが更に好ましい。

上記式（１）で表される化合物の配合量を０．５質量％以上とすることで密着性を向上でき、７質量％以下とすることで配向性を向上できる。なお、液晶性化合物が複数種含まれている時は、その合計に対しての割合である。

[0092] 本発明においては、上記式（１）で表される化合物は、液晶層中で膜厚方向において、ポリマーフィルムに近い側に偏在していることが好ましい。ここでいう偏在とは、化合物そのものとして偏在している場合の他、液晶層が液晶性組成物の重合物である場合は重合後の反応生成物としてその分布が偏在していることも包含する概念である。

[0093] {その他の添加剤}

液晶層または液晶層を形成する液晶組成物には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において、他の添加剤を配合してもよい。

他の添加剤としては、例えば、垂直配向剤が挙げられる。垂直配向剤としては、ピリジニウム化合物やオニウム化合物を使用することが好ましく、こ

れら化合物を含有させることで、液晶性化合物のポリマーフィルム界面における垂直配向を促進する垂直配向剤として作用するとともに、液晶性化合物の配向状態を固定した液晶層とポリマーフィルムとの界面の密着性改善にも寄与する。ピリジニウム化合物については、例えば、特開2007-093864号公報の[0030]～[0052]、オニウム化合物については、例えば、特開2012-208397号公報の[0027]～[0058]に記載があり、これらの内容は本明細書に取り込まれる。

[0094] また、液晶性化合物の配向状態を固定した液晶層は、必要に応じて、空気界面側の配向を制御する空気界面側配向制御剤（例えば、フルオロ脂肪族基を有する繰り返し単位を含む共重合体）を含有していてもよい。

[0095] また、液晶組成物は、例えば、重合開始剤を配合することができる。重合開始剤としては、特開2010-84032号公報の段落[0099]～[0100]、特開2007-219193号公報の段落[0065]～[0067]の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に取り込まれる。

市販品としてはIRGACURE 907、184、819、TPO、OXE01、OXE02、127、2959（BASF社製）等が挙げられ、重合開始剤を2種以上併用しても良い。また、ベンゾフェノン類やチオキサントン類等の各種増感剤や、各種連鎖移動剤を組み合わせる事もできる。連鎖移動剤としては、チオール類が挙げられ、市販品ではカレンズMT(R) PE1、BD1、NR1（昭和電工製）等が挙げられる。

また、液晶組成物は、非液晶性の重合性モノマーを含有していてもよい。重合性モノマーとしては、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物が好ましい。具体的には、重合性の反応性官能基数が2以上の多官能モノマー、例えば、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル〔例えばエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1，4-シクロヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート〕、ペンタエリスリトールトリ（メタ）ア

クリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1，2，3-シクロヘキサンテトラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート]、上記のエチレンオキサイド変性体、ビニルベンゼン及びその誘導体（例えば1，4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1，4-ジビニルシクロヘキサノン）、ビニルスルホン（例えばジビニルスルホン）、アクリルアミド（例えばメチレンビスアクリルアミド）及びメタクリルアミドが挙げられる。上記モノマーは2種以上併用してもよい。

[0096] <位相差層の製造方法>

任意の液晶層を有する位相差層の製造方法（以下、単に「本製造方法」とも略す。）は、シクロオレフィン系ポリマーフィルム表面に対して、水接触角が 5° ～ 65° となるように表面処理を施す表面処理工程と、表面処理を施した表面に対して、液晶性化合物と溶剤とを含む液晶組成物を接触させた後、液晶層を形成する液晶層形成工程とを有することが好ましい。

[0097] [表面処理工程]

本製造方法が有する表面処理工程は、シクロオレフィン系ポリマーフィルム表面に対して、水接触角が 5° ～ 65° となるように表面処理する工程である。水接触角の測定方法については前述の通りである。

[0098] また、表面処理工程は、シクロオレフィン系ポリマーフィルム表面にヒドロキシル基またはカルボキシル基を付加する工程であることが好ましい。具体的な手段は各種公知のものをを用いることができるが、コロナ処理が好ましい。

[0099] {コロナ処理}

コロナ処理としては、例えば、特公昭39-12838号、特開昭47-

19824号、特開昭48-28067号、特開昭52-42114号の各公報に記載等の処理方法によって行うことができる。コロナ処理装置は、P i l l a r社製ソリッドステートコロナ処理機、L E P E L型表面処理機、V E T A P H O N型処理機等を用いることができる。処理は空気中での常圧にて行うことができる。電極と誘電体ロールのギャップ透明ランスは0.1mm~10mm、より好ましくは1.0mm~2.0mmである。放電は、放電帯域に設けられた誘電サポートローラーの上方で処理し、処理量は、 $10\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2\sim1000\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 、好ましくは $20\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2\sim500\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $30\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2\sim250\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ である。

[0100] 〔液晶層形成工程〕

本製造方法が有する液晶層形成工程は、表面処理を施した表面に対して、液晶性化合物と溶剤とを含む液晶組成物を接触させた後、液晶層を形成する工程である。

液晶組成物を接触させる方法は特に限定はなく、塗布等、各種公知の方法を用いることができる。

[0101] ここで、上述した染み込み層を制御する観点から、溶剤はポリマーフィルムに対して溶解能も膨潤能も有さない溶剤とすることが好ましい。ポリマーフィルムに対する溶解能も膨潤能も有さない溶剤とは、ポリマーフィルムと相溶性の低い溶剤をいい、ポリマーフィルムに対しての溶解能や膨潤能に応じて使い分けることができる。

[0102] なお、シクロオレフィン系ポリマーフィルムに対する溶解能を有する溶剤とは、 $24\text{mm}\times36\text{mm}$ （厚み $80\mu\text{m}$ ）の大きさのポリマーフィルムを該溶剤の入った 15cm^3 の瓶に室温下（ 25°C ）で60秒浸漬させて取り出した後に、浸漬させた溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で分析したとき、ポリマーフィルム成分のピーク面積が $400\text{mV}/\text{sec}$ 以上である溶剤のことを意味する。

[0103] シクロオレフィン系ポリマーフィルムに対する膨潤能を有する溶剤とは、

24 mm×36 mm（厚み80 μm）の大きさのポリマーフィルムを該溶剤の入った15 cm³の瓶に縦に入れ、25℃で60秒浸漬し、適宜該瓶を揺らしながら観察し、折れ曲がりや変形が見られる溶剤を意味する。なお、ポリマーフィルムは膨潤した部分の寸度に変化し折れ曲がりや変形として観察される。膨潤能の無い溶媒では折れ曲がりや変形といった変化が見られない。

[0104] 好ましく用いられる溶剤の例としては、メタノール、エタノール、シクロヘキサノン、アセトン、メチルイソブチルケトン、酢酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン等が挙げられる。これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0105] 一方で、溶剤がシクロオレフィン系ポリマーフィルムに対して溶解能または膨潤能を有するかどうかは、ポリマーフィルムの成分と溶剤の組み合わせのみならず、シクロオレフィン系ポリマーフィルムを製造する際の製造方法によっても影響があるため、シクロオレフィン系ポリマーフィルムに応じて溶剤を選択することが好ましい。酢酸メチル等のエステル系溶剤、およびプロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶媒が、シクロオレフィン系ポリマーフィルムに対する溶解能または膨潤能と、液晶性化合物の溶解安定性とのバランスに優れ好ましく用いることができる。

[0106] [2] 偏光子

本発明の光学積層体が有する偏光子は、特に限定はなく、自然光を特定の直線偏光に変換する機能を有するいわゆる直線偏光子であればよい。偏光子としては、特に限定されないが、吸収型偏光子を利用することができる。

[0107] 本発明に用いられる偏光子の素材は特に限定はなく、通常用いられている偏光子を利用することができ、例えば、ヨウ素系偏光子、二色性染料を利用した染料系偏光子、およびポリエーテル系偏光子のいずれも用いることができる。

[0108] 本発明においては、偏光子の厚みは特に限定されないが、3 μm～60 μmであることが好ましく、5 μm～30 μmであることがより好ましく、5

$\mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

[0109] 偏光子と位相差フィルムの積層には、接着剤を用いることができる。

偏光子と両面の偏光板保護フィルムの間の接着剤層は、その厚さを $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度とすることが好ましく、より好ましくは $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ である。接着剤層の厚さがこの範囲にあれば、積層される位相差フィルムと偏光子との間に浮きや剥がれを生じず、実用上問題のない接着力が得られる。

[0110] 好ましい接着剤の一つとして、水系接着剤、すなわち、接着剤成分が水に溶解または分散しているものを挙げることができ、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液からなる接着剤が好ましく用いられる。ポリビニルアルコール系樹脂水溶液からなる接着剤において、ポリビニルアルコール系樹脂には、酢酸ビニルの単独重合体であるポリ酢酸ビニルをケン化処理して得られるビニルアルコールホモポリマーのほか、酢酸ビニルとこれに共重合可能な他の単量体との共重合体をケン化処理して得られるビニルアルコール系共重合体、さらにそれらの水酸基を部分的に変性した変性ポリビニルアルコール系重合体などがある。この接着剤には、多価アルデヒド、水溶性エポキシ化合物、メラミン系化合物、ジルコニア化合物、亜鉛化合物、グリオキシル酸塩等が架橋剤として添加されていてもよい。水系接着剤を用いた場合、それから得られる接着剤層の厚みは通常、 $1 \mu\text{m}$ 以下である。

[0111] もう一つの好ましい接着剤として、活性エネルギー線の照射または加熱により硬化する、カチオン重合性化合物を含有する硬化性接着剤組成物や、ラジカル重合性化合物を含有する硬化性接着剤組成物等が挙げられる。カチオン重合性化合物としては、エポキシ基やオキセタニル基を有する化合物が挙げられる。エポキシ化合物は、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するものであれば特に限定されず、例えば、特開2004-245925号公報に詳細に説明されている化合物を用いることができる。

ラジカル重合性化合物としては、(メタ)アクリロイル基やビニル基等の不飽和二重結合を有するラジカル重合性化合物であれば特に限定されず、単

官能ラジカル重合性化合物、分子内に2個以上の重合性基を有する多官能ラジカル重合性化合物、水酸基を有する（メタ）アクリレート、アクリルアミド、アクリロイルモルフォリン等が挙げられ、これらの化合物を単独で用いても、組み合わせて用いても良い。例えば、特開2015-11094号公報に詳細に説明されている化合物を用いることができる。また、ラジカル重合性化合物とカチオン重合性化合物を組み合わせて用いることもできる。

[0112] 硬化性接着剤を用いる場合には、貼合ローラを用いてフィルムを貼合した後、必要に応じて乾燥を行ない、活性エネルギー線を照射するかまたは加熱することにより硬化性接着剤を硬化させる。活性エネルギー線の光源は特に限定されないが、波長400nm以下に発光分布を有する活性エネルギー線が好ましく、具体的には、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ等が好ましく用いられる。

[0113] また、位相差フィルム（保護フィルム）と偏光子とを接着剤で貼合するにあたり、接着強度向上や、位相差フィルム表面への接着剤の濡れ性を改善する目的で、位相差フィルムの、偏光子と対向する面に表面処理（例えばグロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線（UV）処理）や易接着層形成等としてもよい。特開2007-127893号公報、特開2007-127893号公報等に記載されている易接着層の材料や形成法などを用いることができる。

[0114] 位相差フィルムの液晶層側と偏光子をポリビニルアルコール系樹脂水溶液からなる接着剤で貼合する場合には、液晶層へポリビニルアルコールと親和性の高い添加剤を添加し、接着強度向上させることが好ましい。

[0115] また、位相差フィルムの液晶層側と偏光子を、活性エネルギー線の照射または加熱により硬化する接着剤を用いて貼合する場合には、液晶層表面をグロー放電処理、またはコロナ放電処理しておくことが、接着強度向上や、位相差フィルム表面への接着剤の濡れ性改善の観点で好ましい。更に、液晶層がハーフキュアの状態位で位相差フィルムを作製しておき、偏光子と接着貼合

した際の活性エネルギー線照射または加熱によってフルキュアする事で、高い接着性を得ることができる。

[0116] [3] 保護層

本発明の光学積層体は、上述した通り、偏光子の少なくとも一方の側に保護層を有する。

ここで、保護層の材料としては特に限定されず、例えばセルロースアシレートフィルム（例えば、セルローストリアセテートフィルム、セルロースジアセテートフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム）、ポリメチルメタクリレート等のポリアクリル系樹脂フィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂フィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、（メタ）アクリルニトリルフィルム、ポリオレフィン、脂環式構造を有するポリマー（ノルボルネン系樹脂（アートン：商品名、J S R社製、非晶質ポリオレフィン（ゼオネックス：商品名、日本ゼオン社製））、などが挙げられる。

[0117] 保護層の光学特性としては、本発明の光学積層体と液晶セルを挟んだもう一方の偏光子との間に使用する場合は、表示性能が向上する理由から、下記式（8）および下記式（9）を満たす低レターデーションフィルムであることが好ましい。

$$\text{式（8）} \quad 0 \text{ nm} \leq R_{e3}(550) \leq 10 \text{ nm}$$

$$\text{式（9）} \quad -40 \text{ nm} \leq R_{th3}(550) \leq 40 \text{ nm}$$

[0118] また、偏光子と保護層との間に、粘着剤または接着剤を介して配置してもよい。

[0119] [4] 粘着剤層

本発明の光学積層体は、粘着剤層を有する。

粘着剤層に含まれる粘着剤としては、例えば、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ウレタン系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、ポリビニルアルコール系粘着剤、ポリビニルピロリドン系粘着剤、ポリアクリルアミド系粘着剤、セルロース系粘着剤等が挙げられる。

これらのうち、透明性、耐候性、耐熱性などの観点から、アクリル系粘着剤（感圧粘着剤）であるのが好ましい。

アクリル系粘着剤としては、（メタ）アクリル系ポリマーを用い、通常、モノマー単位として、アルキル（メタ）アクリレートの主成分として含有する。

（メタ）アクリル系ポリマーの主骨格を構成する、アルキル（メタ）アクリレートとしては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基の炭素数 1 ～ 18 のものを例示できる。これらは単独であるいは組み合わせて使用することが可能である。これらアルキル基の平均炭素数は 3 ～ 9 であるのが好ましい。また、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートのような芳香族環を含有するアルキル（メタ）アクリレートを用いることができる。芳香族環を含有するアルキル（メタ）アクリレートは、これを重合したポリマーを上記例示の（メタ）アクリル系ポリマーに混合して用いてもよく、上記アルキル（メタ）アクリレートと共重合して用いてもよい。透明性の観点から、共重合が好ましい。

粘着剤の詳細については、例えば、特開 2018-60014 号公報の [0071] - [0084] に記載されている。当該公報の記載は、本明細書に参考として援用される。

[0120] 本発明においては、耐久性がより良好となる理由から、粘着剤層中の環状構造を有する（メタ）アクリル酸エステル系単量体の残留量が 100 ppm 以下であることが好ましい。

[0121] 粘着剤層を形成する方法は特に限定されないが、例えば、粘着剤の溶液を離型シート上に塗布し、乾燥した後に、透明ポリマー層の表面に転写する方法；粘着剤の溶液を透明ポリマー層の表面に直接塗布し、乾燥させる方法

；等により形成することができる。

粘着剤の溶液は、例えば、トルエンや酢酸エチル等の溶剤に、粘着剤を溶解または分散させた10～40質量%程度の溶液として調製される。

塗布法は、リバースコーティング、グラビアコーティング等のロールコーティング法、スピンコーティング法、スクリーンコーティング法、ファウンテンコーティング法、ディッピング法、スプレー法などを採用できる。

ただし、シクロオレフィン系ポリマーのケミカルクラック抑制の観点からは、上記溶剤は残留しないように乾燥させることが好ましい。

[0122] また、離型シートの構成材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートなどの合成ポリマーフィルム；ゴムシート；紙；布；不織布；ネット；発泡シート；金属箔；等の適宜な薄葉体等が挙げられる。

[0123] 粘着剤層の厚みは、特に制限されないが、耐久性がより良好となる理由から、 $3\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $4\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $5\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

また、粘着剤層の貯蔵弾性率は、耐久性がより良好となる理由から、 0.18Mpa 以上であることが好ましく、 0.45Mpa 以上であることがより好ましく、 2.2Mpa 以上であることが更に好ましい。また、剥離性の観点から、粘着剤層の貯蔵弾性率は、 5Mpa 以下であることが好ましい。

ここで、粘着剤層の貯蔵弾性率は、粘着剤を積層して、以下の方法で引張試験機にて測定した値をいう。

測定は、複数枚の粘着テープを重ねて貼合し、 $60^{\circ}\text{C}\times 0.5\text{Mpa}\times 30$ 分間のオートクレーブを実施し、厚み 1mm の動的粘弾性試験用試料を作製する。

この試料を引張試験機（せん断型レオメーター（Anton Paar社；装置名 MCR 301））を用い、線形領域内、周波数 1Hz の条件で動的粘弾性試験を行う。

次いで、貯蔵弾性率の測定は、 $-40^{\circ}\text{C}\sim+150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件により、 30°C における値を読み取る。

[0124] 本発明においては、耐久性がより良好となる理由から、粘着剤層の成分分析をヘッドスペース型ガスクロマト質量分析計（以下、「HS-GCMS」とも言う。）により、溶剤などの揮発成分を調査した結果において、粘着剤を構成している有機低分子成分（分子量 $32\sim200$ ）が 2000 ppm 以下であることが好ましく、 1000 ppm 以下であることがより好ましく、 500 ppm 以下であることがさらに好ましく、 100 ppm 以下であることが特に好ましい。

また、本発明の光学積層体における粘着剤層を介してガラス基板に接着した状態で、 115°C 、 100 時間の耐久試験を行った際に、耐久試験後の粘着剤層のHS-GCMSによる測定にて、有機低分子成分（分子量 $32\sim200$ ）が 500 ppm 以下であると、耐久性が更に良好となる。

[0125] HS-GCMSの条件は以下のとおりである。

保温： 200°C 、保温時間： 20 min 、注入時間： 0.5 min

カラム：DB-624UI（ 30 m ， 0.25 mm ， $1.4\text{ }\mu\text{m}$ ）、

温度： 35°C （ 1 min ）， $10^{\circ}\text{C}/\text{min}\rightarrow250^{\circ}\text{C}$ （ 15 min ）

流量： $1.5\text{ mL}/\text{min}$ 、線速度： $44.0\text{ cm}/\text{sec}$ 、Split
: 5 : 1

[0126] [5] 中間層

本発明の光学積層体は、上述した条件Iを満たす場合、上述した位相差層と粘着剤層との間に、中間層を有する。

中間層としては、上述した位相差層と直接接する、有機中間層または無機中間層であることが好ましい。

また、中間層としては、上述した位相差層と粘着剤層との間に、接着剤または粘着剤を介して設けられる有機中間層であることが好ましく、ポリマーフィルムであることがより好ましい。

本発明においては、中間層は、透明であることが好ましい。なお、本明細

書において、「透明」とは、可視光の透過率が60%以上であることを示し、本発明では、透過率が80%以上であることが好ましく、90%以上の透過率がより好ましい。

[0127] [5-1] 中間層（直接積層有機系）

上述した位相差層と直接接する有機中間層（以下、「直接積層有機系中間層」とも略す。）としては、粘着剤層の有機低分子成分（揮発成分）を遮断または、吸収し、位相差層に到達しないように働けば、特に限定はなく、各種公知のものを使用できる。

直接積層有機系中間層としては、例えば、多官能モノマーを含む組成物を硬化させた層、官能基を持ったポリマーを含む組成物を硬化させた層などが挙げられる。

また、直接積層有機系中間層の他の例としては、それ自体は重合反応性のないポリマーのみから構成されるような単に乾燥固化するポリマー（以下、「ポリマーバインダー」ともいう。）で構成された層が挙げられる。このようなポリマーバインダーとしては、例えば、エポキシポリマー、ジアリルフタレートポリマー、シリコンポリマー、フェノールポリマー、不飽和ポリエステルポリマー、ポリイミドポリマー、ポリウレタンポリマー、メラミンポリマー、ユリアポリマー、アイオノマーポリマー、エチレンエチルアクリレートポリマー、アクリロニトリルアクリレートスチレン共重合ポリマー、アクリロニトリルスチレンポリマー、アクリロニトリル塩化ポリエチレンスチレン共重合ポリマー、エチレン酢ビポリマー、エチレンビニルアルコール共重合ポリマー、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合ポリマー、塩化ビニルポリマー、塩素化ポリエチレンポリマー、ポリ塩化ビニリデンポリマー、酢酸セルロースポリマー、フッ素ポリマー、ポリオキシメチレンポリマー、ポリアミドポリマー、ポリアリレートポリマー、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、ポリエーテルエーテルケトンポリマー、ポリエーテルスルホンポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートポリマー、ポリスチレン、ポリスチレンマレイン酸共重合ポリマー、ポリスチレンア

クリル酸共重合ポリマー、ポリフェニレンエーテルポリマー、ポリフェニレンサルファイドポリマー、ポリブタジエンポリマー、ポリブチレンテレフタレートポリマー、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、メチルペンテンポリマー、ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネートポリマー、ブチラールポリマー、ホルマールポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、および、これらの共重合ポリマーが挙げられる。

このような直接積層有機系中間層の機能は特に限定されず、例えば、応力緩和層、保護層、配向層、平坦化層、屈折率調整層などの機能を有する層であってもよい。

[0128] 直接積層有機系中間層の厚みは特に限定されないが、 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 超 $10 \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[0129] [5-2] 中間層（直接積層無機系）

上述した位相差層と直接接する無機中間層（以下、「直接積層無機系中間層」とも略す。）は、粘着剤層の有機低分子成分（揮発成分）を遮断し、位相差層に到達しないように働けば、特に限定はなく、酸素遮断層など各種公知のものを使用できる。

[0130] ここで、直接積層無機系中間層とは、透明であれば、金属化合物からなる薄層（金属化合物薄層）も挙げられる。

金属化合物薄層の形成方法は、目的の薄層を形成できる方法であればいかなる方法でも用いることができる。例えば、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、および、プラズマCVD（Chemical Vapor Deposition）法などが適しており、具体的には特許第3400324号、特開2002-322561号、特開2002-361774号各公報記載の形成方法を採用することができる。

[0131] 金属化合物薄層に含まれる成分は、酸素遮断機能を発揮できるものであれ

ば特に限定されないが、例えば、Si、Al、In、Sn、Zn、Ti、Cu、Ce、またはTa等から選ばれる1種以上の金属を含む酸化物、窒化物もしくは酸化窒化物などを用いることができる。これらの中でも、Si、Al、In、Sn、ZnおよびTiから選ばれる金属の酸化物、窒化物もしくは酸化窒化物が好ましく、特に、Si、Al、SnおよびTiから選ばれる金属酸化物、窒化物もしくは酸化窒化物が好ましい。これらは、副次的な成分として他の元素を含有してもよい。

[0132] また、直接積層無機系中間層としての酸素遮断層は、例えば米国特許第6413645号公報、特開2015-226995号公報、特開2013-202971号公報、特開2003-335880号公報、特公昭53-12953号公報、特開昭58-217344号公報、に記載されているように、上記の有機素材を含む層と金属化合物薄層の積層した形態であってもよいし、国際公開2011/11836号公報、特開2013-248832号公報、特許第3855004号公報、に記載されているように、有機化合物と無機化合物とをハイブリッドした層であってもよい。

[0133] 直接積層無機系中間層の厚みは特に限定されないが、0.01~10 μ mであることが好ましく、0.05~5 μ mであることがより好ましく、0.1~2 μ mであることが更に好ましい。

[0134] [5-3] 有機中間層

上述した位相差層と粘着剤層との間に、接着剤または粘着剤を介して設けられる有機中間層は特に限定されず、通常用いるポリマーフィルム（例えば、偏光子の保護フィルムなど）を用いることができる。

ポリマーフィルムを構成するポリマーとしては、具体的には、例えば、セルロース系ポリマー；ポリメチルメタクリレート、ラクトン環含有重合体等のアクリル酸エステル重合体を有するアクリル系ポリマー；熱可塑性ノルボルネン系ポリマー；ポリカーボネート系ポリマー；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系ポリマー；ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体（ASポリマー）等のスチレン系

ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体等のポリオレフィン系ポリマー；塩化ビニル系ポリマー；ナイロン、芳香族ポリアミド等のアミド系ポリマー；イミド系ポリマー；スルホン系ポリマー；ポリエーテルスルホン系ポリマー；ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー；ポリフェニレンスルフィド系ポリマー；塩化ビニリデン系ポリマー；ビニルアルコール系ポリマー；ビニルブチラール系ポリマー；アリレート系ポリマー；ポリオキシメチレン系ポリマー；エポキシ系ポリマー；またはこれらのポリマーを混合したポリマーが挙げられる。

[0135] また、ポリマーフィルムを構成するポリマーとしては、加工性および光学性能の観点から、シクロオレフィン系ポリマー、アクリル系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマー、および、セルロース系ポリマーフィルムからなる群から選択される少なくとも1種を用いるのが好ましい。

アクリル系ポリマーとしては、ポリメチルメタクリレートや、特開2009-98605号公報の段落[0017]～[0107]に記載されるラクトン環含有重合体等が挙げられる。

[0136] また、本発明においては、上記ポリマーフィルムは、透明であることが好ましい。

[0137] 有機中間層の厚み d は、本発明の効果がより優れる理由から、また、ポリマー層の厚み d は、 $0.5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。一方、偏光板のベンディング性能を考えると $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましく、フィルムの製造性などを考慮すると $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度までを用いることができる。

[0138] 本発明の光学積層体は、上述した中間層が光学異方性を有していてもよい。例えば、位相差層と粘着剤層の間に、厚さ $10\mu\text{m}$ 以下の粘着剤を介して中間層を設け、この中間層自体が光学異方性（光学レターデーション）を有してもよい。

[0139] 本発明の光学積層が上述した中間層を有している場合、位相差層および中間層のトータルでの、波長550nmにおける面内レターデーション $R_{e1}(550)$ （550）、および、厚み方向レターデーション $R_{th1}(550)$ が、それぞれ、下記式（1）および下記式（2）を満たしていることが好ましく、下記式（1-1）および下記式（2-1）を満たしていることがより好ましく、下記式（1-2）および下記式（2-2）を満たしていることが更に好ましい。

$$\text{式（1）} \quad 0 \text{ nm} \leq R_{e1}(550) \leq 350 \text{ nm}$$

$$\text{式（2）} \quad -200 \text{ nm} \leq R_{th1}(550) \leq 200 \text{ nm}$$

$$\text{式（1-1）} \quad 60 \text{ nm} \leq R_{e1}(550) \leq 300 \text{ nm}$$

$$\text{式（2-1）} \quad -100 \text{ nm} \leq R_{th1}(550) \leq 100 \text{ nm}$$

$$\text{式（1-2）} \quad 80 \text{ nm} \leq R_{e1}(550) \leq 160 \text{ nm}$$

$$\text{式（2-2）} \quad -80 \text{ nm} \leq R_{th1}(550) \leq 20 \text{ nm}$$

[0140] [11] 画像表示装置

本発明の画像表示装置は、上述した本発明の光学積層体を有する。

本発明の画像表示装置に用いられる表示素子は特に限定されず、例えば、液晶セル、有機エレクトロルミネッセンス（以下、「EL」と略す。）表示パネル、および、プラズマディスプレイパネル等が挙げられる。

これらのうち、液晶セルまたは有機EL表示パネルであるのが好ましく、有機EL表示パネルであるのがより好ましい。すなわち、本発明の画像表示装置としては、表示素子として液晶セルを用いた液晶表示装置、表示素子として有機EL表示パネルを用いた有機EL表示装置であるのが好ましく、有機EL表示装置であるのがより好ましい。

[0141] [1] 液晶表示装置

本発明の画像表示装置の一例である液晶表示装置としては、上述した本発明の光学積層体（ただし、 $\lambda/4$ 板を含まない）と、液晶セルと、を有する液晶表示装置である。

なお、本発明においては、液晶セルの両側に設けられる光学積層体のうち

、フロント側（視認側）の偏光素子として本発明の光学積層体を用いるのが好ましく、フロント側およびリア側の偏光素子として本発明の光学積層体を用いるのがより好ましい。

以下に、液晶表示装置を構成する液晶セルについて詳述する。

[0142] （液晶セル）

液晶表示装置に利用される液晶セルは、VA（Vertical Alignment）モード、OCB（Optically Compensated Bend）モード、IPS（In-Plane-Switching）モード、またはTN（Twisted Nematic）モードが用いられるが、これらに限定されるものではない。

[0143] TNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子（棒状液晶性化合物）が実質的に水平配向し、更に $60 \sim 120^\circ$ にねじれ配向している。TNモードの液晶セルは、カラーTFT液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。

VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。VAモードの液晶セルには、（１）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル（特開平2-176625号公報記載）に加えて、（２）視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した（MVAモード（Multi-domain Vertical Alignment）の）液晶セル（SID97、Digest of tech. Papers（予稿集）28（1997）845記載）、（３）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード（n-ASM（Axially symmetric aligned microcell）モード）の液晶セル（日本液晶討論会の予稿集58～59（1998）記載）および（４）SURVIVALモードの液晶セル（LCD（liquid crystal display）インターナショナル98で発表）が含まれる。また、PVA（Patter

ned Vertical Alignment) 型、光配向型 (Optical Alignment)、および PSA (Polymer-Sustained Alignment) のいずれであってもよい。これらのモードの詳細については、特開 2006-215326 号公報、および特表 2008-538819 号公報に詳細な記載がある。

[0144] IPS モードの液晶セルは、棒状液晶性分子が基板に対して実質的に平行に配向しており、基板面に平行な電界が印加することで液晶分子が平面的に応答する。IPS モードは電界無印加時で黒表示となり、上下一対の偏光板の吸収軸は直交している。光学補償シートを用いて、斜め方向での黒表示時の漏れ光を低減させ、視野角を改良する方法が、特開平 10-54982 号公報、特開平 11-202323 号公報、特開平 9-292522 号公報、特開平 11-133408 号公報、特開平 11-305217 号公報、特開平 10-307291 号公報などに開示されている。

本発明においては、視野角性能の観点で、IPS モードが最も好ましい。

[0145] [2] 有機 EL 表示装置

本発明の画像表示装置の一例である有機 EL 表示装置としては、例えば、視認側から、上述した本発明の光学積層体（ただし、粘着剤層および $\lambda/4$ 板を含む）と、有機 EL 表示パネルと、をこの順で有する態様が好適に挙げられる。

有機 EL 表示パネルは、電極間（陰極および陽極間）に有機発光層（有機エレクトロルミネッセンス層）を挟持してなる有機 EL 素子を用いて構成された表示パネルである。有機 EL 表示パネルの構成は特に制限されず、公知の構成が採用される。

また、光学性能に優れた $\lambda/4$ 板として、逆波長分散性の液晶性化合物を用いることもさらに好ましい。具体的には、国際公開番号 WO 2017/043438 に記載の一般式 (I) の液晶性化合物が好ましく用いられる。逆波長分散性の液晶性化合物を用いた $\lambda/4$ 板の作成方法についても、WO 2017/043438 の実施例 1~10 や特開 2016-91022 の実

施例 1 の記載を参考にできる。

実施例

[0146] 以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、物質と割合、及び、操作等は本発明の趣旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

[0147] <位相差フィルムの作製>

シクロオレフィン系ポリマーフィルム（JSR（株）製 アートン樹脂フィルム、 $R_e = 125 \text{ nm}$ 、 $R_{th} = 63 \text{ nm}$ 、膜厚 $25 \mu\text{m}$ ）の片面に、放電量 $125 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ でコロナ処理を施した。

次いで、コロナ処理を施した面に、以下の組成で調製した液晶層形成用組成物 1 を、ダイコート法で、塗布した。

次いで、組成物の溶媒の乾燥および液晶性化合物の配向熟成のために、 70°C の温風で 120 秒加熱した後、 $300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で紫外線照射して塗布層を硬化させて光学異方性層（液晶層）を形成した。作製した位相差フィルムの R_e は 124 nm 、 R_{th} は -28 nm であった。

なお、以下では、作製した位相差フィルムに含まれる液晶層を「第 1 の位相差層」といい、シクロオレフィン系ポリマーフィルムを「第 2 の位相差層」とも略す。

[0148] 本発明で使用したシクロオレフィン系ポリマーフィルムは、光学的には、 N_z 係数が略 1 のポジティブ A プレートであり、面内の遅相軸方向および進相軸方向の屈折率をそれぞれ n_x 、 n_y 、厚み方向の屈折率を n_z とすると、 $n_x > n_y = n_z$ の関係にある。面内レターデーション R_e と N_z 係数は、それぞれ以下の関係を有する。

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

$$N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$$

ただし、 d は厚みを表す。

[0149] 本発明において、ポジティブ A プレートにおける「 $n_y = n_z$ 」の記載は

、面内の屈折率 n_y と厚み方向の屈折率 n_z が必ずしも完全に一致する必要はない。

したがって、 N_z 係数が、 $0.90 \sim 1.10$ の範囲内であれば、本発明の $n_y = n_z$ の $N_z = 1.0$ のポジティブ A プレートとみなしてもよく、好ましくは、 $0.95 \sim 1.05$ である。

[0150] -----

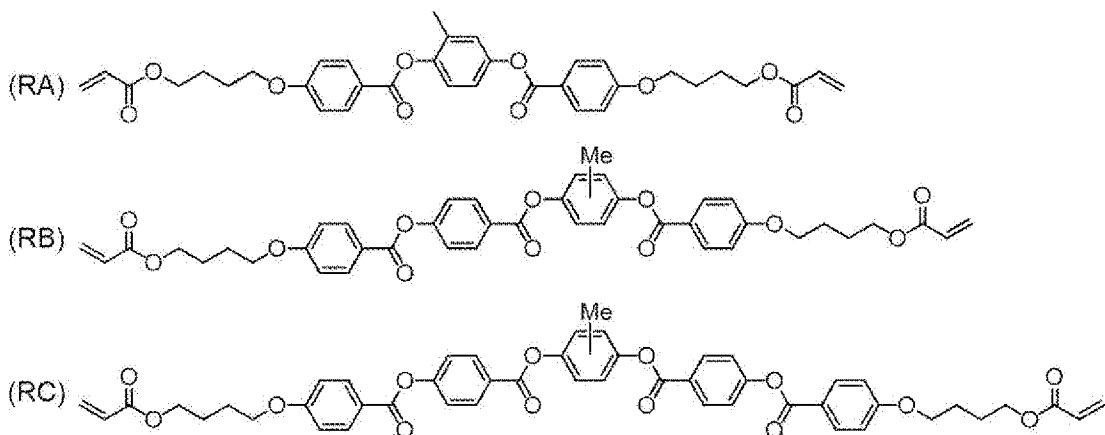
液晶層形成用組成物 1

・ 下記液晶性化合物 R 1	100.0 質量部
・ 下記配向助剤 (A 1)	1.5 質量部
・ 下記式 (I) で表される化合物 B 1	3.0 質量部
・ A T M M T	5.0 質量部
(新中村化学工業製 ペンタエリスリトールテトラアクリレート)	
・ 下記重合開始剤 (P 1)	2.0 質量部
・ 下記重合開始剤 (P 2)	5.0 質量部
・ 下記界面活性剤 (S 1)	0.3 質量部
・ 下記界面活性剤 (S 2)	0.5 質量部
・ アセトン	425.6 質量部
・ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	48.9 質量部
・ メタノール	14.7 質量部

[0151] 液晶性化合物 R 1

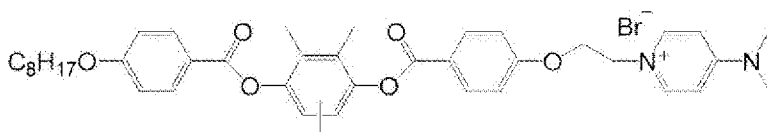
下記液晶性化合物 (R A) (R B) (R C) の 83 : 15 : 2 (質量比) の混合物

[化9]



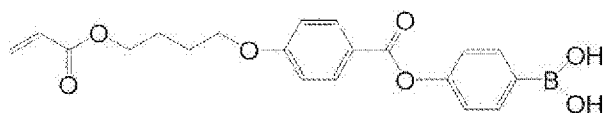
[0152] 配向助剤 A 1

[化10]



[0153] 式 (I) で表される化合物 B 1

[化11]

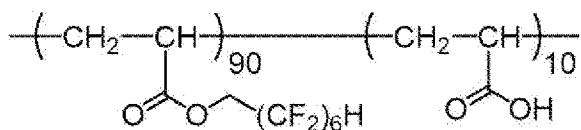


[0154] 重合開始剤 (P 1) : OXE-01 (BASF 社製)

重合開始剤 (P 2) : Omnnirad127 (IGM Resins B
 . V. 製)

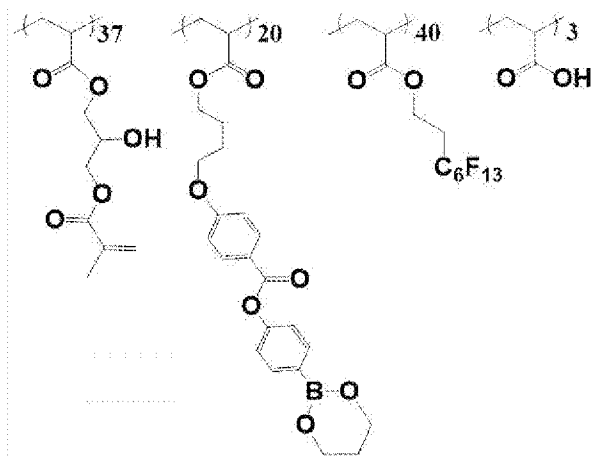
[0155] 界面活性剤 S 1 (重量平均分子量 : 15000, 下記構造中の数値は質量
 %)

[化12]



[0156] 界面活性剤 S 2 (重量平均分子量 : 11,200)

[化13]



[0157] <保護フィルムの作製>

〔コア層セルロースアシレートドープ1の作製〕

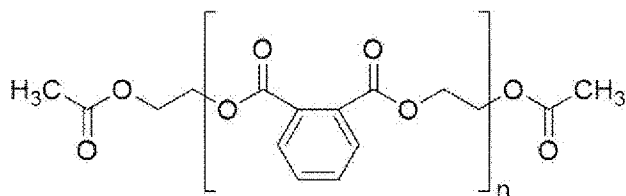
下記の組成物をミキシングタンクに投入し攪拌して、各成分を溶解し、コア層セルロースアシレートドープ1を調製した。

コア層セルロースアシレートドープ1

・ アセチル置換度 2.88 のセルロースアセテート	100 質量部
・ 下記エステルオリゴマー A	10 質量部
・ 下記偏光子耐久性改良剤	4 質量部
・ 下記紫外線吸収剤	2 質量部
・ メチレンクロライド（第1溶媒）	430 質量部
・ メタノール（第2溶剤）	64 質量部

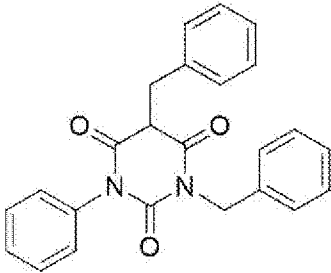
[0158] エステルオリゴマー A（重量平均分子量：750）

[化14]



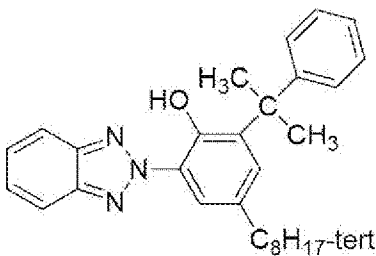
[0159] 偏光子耐久性改良剤

[化15]



[0160] 紫外線吸収剤

[化16]



[0161] 〔外層セルロースアシレートドープ1の作製〕

上記のコア層セルロースアシレートドープ1の90質量部に下記のマツト剤溶液を10質量部加え、外層セルロースアシレートドープ1を調製した。

外層セルロースアシレートドープ1

・平均粒子サイズ20nmのシリカ粒子

(AEROSIL R972、日本アエロジル(株)製)

2質量部

・メチレンクロライド(第1溶媒)

76質量部

・メタノール(第2溶剤)

11質量部

・コア層セルロースアシレートドープ1

1質量部

[0162] 〔セルロースアシレートフィルム1の作製〕

上記コア層セルロースアシレートドープ1とその両側に外層セルロースア

シレートドープ１とを３層同時に流延口から２０℃のドラム上に流延した。溶剤含有率略２０質量％の状態ですり取り、フィルムの幅方向の両端をテンタークリップで固定し、残留溶剤が３～１５％の状態、横方向に１．１倍延伸しつつ乾燥した。その後、熱処理装置のロール間を搬送することにより、さらに乾燥し、厚さ４０μmのセルロースアシレートフィルム１を作製し、保護フィルム１００とした。保護フィルム１００の位相差を測定した結果、 $R_e = 2\text{ nm}$ 、 $R_{th} = 7\text{ nm}$ であった。

[0163] <低レターデーションフィルムの作製>

〔コア層セルロースアシレートドープ２の作製〕

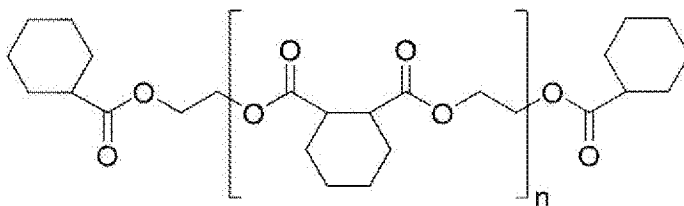
下記の組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して、各成分を溶解し、コア層セルロースアシレートドープ２を調製した。

コア層セルロースアシレートドープ２

・ アセチル置換度 ２．８８のセルロースアセテート	１００質量部
・ 下記ポリエステル	１２質量部
・ 上記偏光子耐久性改良剤	４質量部
・ メチレンクロライド（第１溶媒）	４３０質量部
・ メタノール（第２溶剤）	６４質量部

[0164] ポリエステル（数平均分子量８００）

[化17]



[0165] 〔外層セルロースアシレートドープ２の作製〕

上記のコア層セルロースアシレートドープ２の９０質量部に下記のマツト

剤溶液を 10 質量部加え、外層セルロースアシレートドープ 2 を調製した。

マット剤溶液

・平均粒子サイズ 20 nm のシリカ粒子 (AEROSIL R972、日本アエロジル (株) 製)	2 質量部
・メチレンクロライド (第 1 溶媒)	76 質量部
・メタノール (第 2 溶剤)	11 質量部
・コア層セルロースアシレートドープ	1 質量部

[0166] [セルロースアシレートフィルム 2 の作製]

上記コア層セルロースアシレートドープ 2 と上記外層セルロースアシレートドープ 2 を平均孔径 34 μm のろ紙および平均孔径 10 μm の焼結金属フィルターでろ過した後、上記コア層セルロースアシレートドープ 2 とその両側に外層セルロースアシレートドープ 2 とを 3 層同時に流延口から 20℃ のドラム上に流延した (バンド流延機)。

次いで、溶剤含有率略 20 質量% の状態で剥ぎ取り、フィルムの幅方向の両端をテンタークリップで固定し、横方向に延伸倍率 1.1 倍で延伸しつつ乾燥した。

その後、熱処理装置のロール間を搬送することにより、さらに乾燥し、厚み 40 μm のセルロースアシレートフィルム 2 を作製し、低レターデーションフィルム 210 とした。低レターデーションフィルム 210 の位相差を測定した結果、 $R_e = 1 \text{ nm}$ 、 $R_{th} = -5 \text{ nm}$ であった。

[0167] <保護フィルムのけん化処理>

上記作製した保護フィルム 100 を、2.3 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液に、55℃ で 3 分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、30℃ で 0.05 mol/L の硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で

洗浄し、さらに100℃の温風で乾燥し、保護フィルム表面の鹼化処理を行った。

[0168] <偏光板の作製>

上記作製したけん化処理した保護フィルム100、ポリビニルアルコール系偏光子、および、上記作製した位相差フィルムを、偏光子の吸収軸と位相差フィルムの遅相軸が平行な方向になるように、位相差フィルムの液晶層（第1の位相差層）側と偏光子を接着剤を用いて貼り合わせ、上偏光板を作製した。

接着剤としては、PVA（（株）クラレ製、PVA-117H）3%水溶液を用いた。

また、下側偏光板は、けん化処理した保護フィルム、ポリビニルアルコール系偏光子、および、上記作製したけん化処理した保護フィルム100を同様に貼り合わせて作製した。このとき、偏光子と位相差フィルムは、実用上十分な接着性であった。

[0169] <粘着剤Ⅰ、ⅡおよびⅢの調製>

以下の手順に従い、アクリル系ポリマーの粘着剤を調製し、粘着剤Ⅰ、ⅡおよびⅢを得た。

[0170] -----

粘着剤Ⅰ（分子量500以下の有機低分子成分：2.6質量%）

・主剤（SKダインスF-2147）	200g（16%固形分）
・架橋剤	80mg
・シランカップリング剤	120mg
・AS剤（1-オクチル-4-メチルピリジニウム =ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド）	670mg

[0171] -----

粘着剤Ⅱ（分子量500以下の有機低分子成分：0.6質量%）

・主剤（ＳＫダインスＦ－２１４７）	２００ｇ（１６％固形分）
・架橋剤	８０ｍｇ
・シランカップリング剤	１２０ｍｇ

[0172]

粘着剤ⅠⅠⅠ（分子量５００以下の有機低分子成分：５．５質量％）

・主剤（ＳＫダインスＦ－２１４７）	２００ｇ（１６％固形分）
・架橋剤	８０ｍｇ
・シランカップリング剤	１２０ｍｇ
・ＡＳ剤（１－オクチル－４－メチルピリジニウム ＝ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド）	１６７０ｍｇ

[0173] ＜粘着剤ⅠⅤの調製＞

以下の手順に従い、アクリル系ポリマーを調製した。

冷却管、窒素導入管、温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、２－エチルヘキシルアクリレート７０質量部、アクリル酸エチル２０質量部、ヒドロキシエチルメタクリレート６質量部、ベンジルアクリレート５質量部および、アクリル酸４質量部を溶液重合法により重合させて、平均分子量２５万のアクリル系ポリマーの粘着剤ⅠⅤを得た。

[0174] ＜粘着剤Ⅴの調製＞

以下の手順に従い、アクリル系ポリマーを調製した。

冷却管、窒素導入管、温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、２－エチルヘキシルアクリレート７０質量部、アクリル酸エチル２０質量部、ヒドロキシエチルメタクリレート６質量部および、アクリル酸４質量部を溶液重合法により重合させて、平均分子量３０万のアクリル系ポリマーの粘着剤Ⅴを得た。

[0175] <粘着剤シートの作製>

得られた上記粘着剤Ⅰ、ⅠⅠ、ⅠⅠⅠ、ⅠⅤおよびⅤを用いて、以下の手順に従い、粘着剤シートを作製した。

次いで、調製した粘着剤組成物を、シリコン系剥離剤で表面処理したPETフィルムにダイコーターを用いて塗布し、150℃で3時間乾燥させ、厚み15μmの粘着剤層を有する粘着剤シートを作製した。粘着剤層の貯蔵弾性率は0.18MPaであった。

[0176] <粘着剤ⅤⅠおよびⅤⅠⅠ>

粘着剤ⅤⅠとしてOpteria D692（厚み15μm、貯蔵弾性率2.2MPa、リンテック社製）を用いた。

また、粘着剤ⅤⅠⅠとして、SK1478（厚み25μm、貯蔵弾性率0.45MPa、綜研化学社製）を用いた。

[0177] [比較例1の光学積層体の作製]

上記で作製した上偏光板に対して、上記粘着剤ⅠⅠⅠを用いた粘着シートを積層させて光学積層体を作製した。

次いで、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下記表1に示すように、光学積層体の面内に多数のクラックが発生することが確認された。

[0178] [実施例1の光学積層体の作製]

粘着剤ⅠⅠⅠに代えて粘着剤Ⅰを適用する以外は、比較例1と同じ条件で光学積層体を作製した。

次いで、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下記表1に示すように、光学積層体の面内のクラックが比較例1の構成に対して改善することが分かった。

[0179] [実施例2の光学積層体の作製]

粘着剤Ⅰに代えて粘着剤ⅠⅠを適用する以外は、実施例1と同じ条件で光学積層体を作製した。

次いで、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下

記表 1 に示すように、光学積層体の面内にクラックが発生しないことを確認した。有機低分子成分の減少が、シクロオレフィン含有位相差のクラック耐性を大幅に改善することを見出した。

[0180] 〔比較例 2 の光学積層体の作製〕

粘着剤 I に代えて粘着剤 I V を適用する以外は、実施例 1 と同じ条件で光学積層体を作製した。

次いで、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下記表 2 に示すように、光学積層体の面内にクラックが多発することが分かった。

また、HS-GCMS の解析結果より、粘着剤層（粘着剤）に含まれる分子量 32 ～ 200 の有機低分子成分の含有量を評価したところ、分子量 32 ～ 200 以下の有機低分子成分（未反応モノマが主）が 1500 ppm 含まれており、また、耐久試験後においても有機低分子成分の含有量に変化がないことが分かり、この有機低分子成分が多い点がシクロオレフィン系ポリマー位相差のクラック発生要因と考えた。

[0181] 〔実施例 3 の光学積層体の作製〕

粘着剤 I に代えて粘着剤 V を適用する以外は、実施例 1 と同じ条件で光学積層体を作製した。

次いで、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下記表 2 に示すように、光学積層体の面内にクラックは僅かに発生するが、大幅に改善することが分かった。この結果から、粘着剤 I V と粘着剤 V の差異より、環状構造を有する（メタ）アクリル酸エステル系単量体、特にベンジルアクリレートを含まない（または HS-GCMS で検出限界以下）こと、および、耐久試験後において有機低分子成分の含有量が減少することが、シクロオレフィンのクラック抑制に効果あることを見出した。

特に、ベンジルアクリレートなどが含まれると、耐久過程で酸化され、ベンズアルデヒドや安息香酸などの低分子をさらに生成するためにクラック耐性が悪化すると考えた。

[0182] 〔実施例 4 の光学積層体の作製〕

粘着剤Ⅰに代えて粘着剤ⅤⅠを適用する以外は、実施例 1 と同じ条件で光学積層体を作製した。

次いで、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下記表 2 に示すように、光学積層体の面内にクラックが発生しないことが分かった。

また、粘着剤層（粘着剤ⅠⅤ）の HS-GCMS の解析結果より、粘着剤ⅤⅠはベンジルアクリレートなどの環状構造を有する（メタ）アクリル酸エステル系単量体を含む有機低分子成分（分子量 200 以下）が少なく（500 ppm であり）、耐久試験後において有機低分子成分の含有量が減少することがシクロオレフィンのクラック抑制に大幅に効果あることを見出した。

[0183] 〔実施例 5 の光学積層体の作製〕

粘着剤Ⅰに代えて粘着剤ⅤⅠⅠを適用する以外は、実施例 1 と同じ条件で光学積層体を作製した。

次いで、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下記表 2 に示すように、光学積層体の面内にクラックが発生しないことが分かった。

また、粘着剤層（粘着剤ⅤⅠⅠ）の HS-GCMS の解析結果より、粘着剤ⅤⅠⅠは環状構造を有する（メタ）アクリル酸エステル系単量体を含む有機低分子成分（分子量 200 以下）が非常少なく（50 ppm 以下であり）、耐久試験後において有機低分子成分の含有量が検出限界以下となることが、シクロオレフィンのクラック抑制に大幅に効果あることを見出した。

[0184] 〔実施例 6 の光学積層体の作製〕

粘着剤ⅠⅤを適用した比較例 2 の構成において、第 2 の位相差層の粘着剤層側の表面に有機中間層としてアクリレート系ポリマー層 1（厚み 2 μm ）を直接積層させた以外は、比較例 2 と同じ条件で光学積層体を作製した。光学積層体の層構成を図 3 に示す。

以下に、アクリレート系ポリマー層 1 の形成方法を示す。

[0185] シクロオレフィン系ポリマーフィルム（J S R（株）製 アートン樹脂フィルム、 $R_e = 124 \text{ nm}$ 、 $R_{th} = 63 \text{ nm}$ 、膜厚 $24 \mu\text{m}$ ）における液晶層（第1の位相差層）と反対側の表面に、放電量 $125 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ でコロナ処理を施した。

次いで、下記組成のアクリレート系ポリマー組成物1を、ダイコート法で、塗布した。

次いで、組成物の溶媒の乾燥のために、 70°C の温風で120秒加熱した後、 $300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で紫外線照射して塗布層を硬化させてアクリレート系ポリマー層1を形成した。

[0186] -----

アクリレート系ポリマー組成物1

・ A T M M T	100.0 質量部
・ 上記式（I）で表される化合物 B 1	3.0 質量部
・ 重合開始剤（P 2）	3.0 質量部
（I G M R e s i n s B. V. 製 O m n i r a d 1 2 7）	
・ 上記界面活性剤（S 2）	0.5 質量部
・ アセトン	425.6 質量部
・ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	48.9 質量部
・ メタノール	14.7 質量部

[0187] 次いで、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下記表2に示すように、光学積層体の面内にクラックが比較例2より改善することを確認した。

これは、粘着剤の低分子成分のシクロオレフィン側への移動を抑制することおよび、シクロオレフィン系ポリマーの剛性をアップすることで、シクロオレフィンのクラック抑制に効果あると考えた。なお、ここでの剛性とは、機械物性的に弾性率×膜厚を指標としている。

[0188] [実施例 7 の光学積層体の作製]

粘着剤 I V を適用した実施例 6 の構成において、第 2 の位相差層の粘着剤層側の表面に有機中間層としてアクリレート系ポリマー層 2（厚み $1\ \mu\text{m}$ ）を直接積層させた以外は、実施例 6 と同じ条件で光学積層体を作製した。

以下に、アクリレート系ポリマー層 2 の形成方法を示す。

[0189] シクロレオレフィン系ポリマーフィルム（J S R（株）製 アートン樹脂フィルム、 $R_e = 124\text{ nm}$ 、 $R_{th} = 63\text{ nm}$ 、膜厚 $24\ \mu\text{m}$ ）における液晶層（第 1 の位相差層）と反対側の表面に、放電量 $125\text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ でコロナ処理を施した。

次いで、下記組成のアクリレート系ポリマー組成物 2 を、ダイコート法で、塗布した。

次いで、組成物の溶媒の乾燥のために、 70°C の温風で 120 秒加熱した後、 $300\text{ mJ} / \text{cm}^2$ で紫外線照射して塗布層を硬化させてアクリレート系ポリマー層 2 を形成した。

[0190] -----

アクリレート系ポリマー組成物 2

・ A T M M T	75.0 質量部
・ A 6 0 0	25.0 質量部
(新中村化学工業製 2 官能ポリエチレングリコールアクリレート)	
・ 上記式 (I) で表される化合物 B 1	3.0 質量部
・ 重合開始剤 (P 2)	5.0 質量部
(I G M R e s i n s B. V. 製 O m n i r a d 1 2 7)	
・ 上記界面活性剤 (S 2)	0.5 質量部
・ アセトン	425.6 質量部
・ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	48.9 質量部
・ メタノール	14.7 質量部

[0191] 次いで、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下記表 2 に示すように、光学積層体の面内にクラックが比較例 2 より改善することを確認した。

これは、粘着剤の低分子成分のシクロオレフィン側への移動を抑制することおよび、シクロオレフィン系ポリマーの剛性をアップすることで、シクロオレフィンのクラック抑制に効果あると考えた。

[0192] [実施例 7 - 1 の光学積層体の作製]

粘着剤 I V を適用した実施例 7 の構成において、上記液晶層形成用組成物 1 を、ダイコート法の液吐出量を調整（6 % 減少）して塗布し、乾燥させ、紫外線照射により硬化させて第 1 の位相差層を形成し、また、第 2 の位相差層の粘着剤層側の表面に有機中間層として、下記アクリレート系ポリマー層 2 - 2（厚み $3 \mu\text{m}$ ）を直接積層させた以外は、実施例 7 と同じ条件で光学積層体を作製した。

以下に、アクリレート系ポリマー層 2 - 2 の形成方法を示す。

[0193] シクロオレフィン系ポリマーフィルム（J S R（株）製 アートン樹脂フィルム、 $R_e = 124 \text{ nm}$ 、 $R_{th} = 63 \text{ nm}$ 、膜厚 $24 \mu\text{m}$ ）における液晶層（第 1 の位相差層）と反対側の表面に、放電量 $125 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ でコロナ処理を施した。

次いで、下記組成のアクリレート系ポリマー組成物 2 - 2 を、ダイコート法で、紫外線照射による硬化後の膜厚が $3 \mu\text{m}$ になるように塗布膜厚を調整して塗布した。

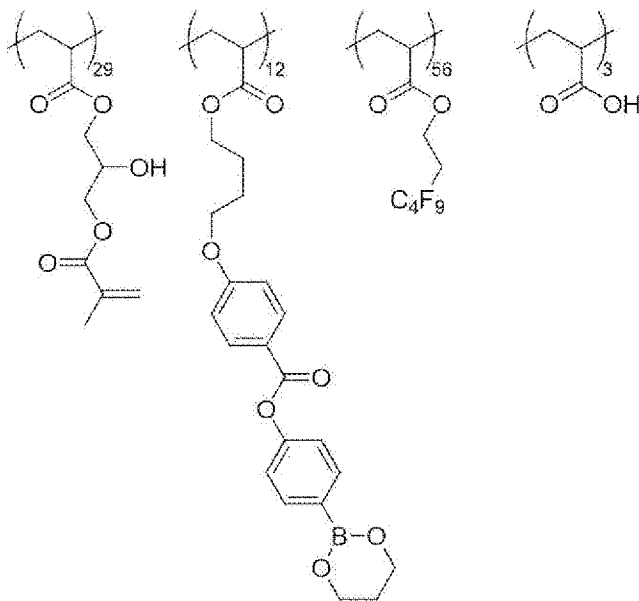
次いで、組成物の溶媒の乾燥のために、 70°C の温風で 120 秒加熱した後、 $300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で紫外線照射して塗布層を硬化させてアクリレート系ポリマー層 2 - 2 を形成した。作製した位相差および中間層含めたトータルの位相差は R_e は 124 nm 、 R_{th} は -21 nm であった。

[0194] —————
アクリレート系ポリマー組成物 2 - 2
—————

・ A T M M T	75.0質量部
・ A 6 0 0	25.0質量部
(新中村化学工業製 2官能ポリエチレングリコールアクリレート)	
・ 上記式(1)で表される化合物B1	3.0質量部
・ 重合開始剤(P2)	5.0質量部
(IGM Resins B. V. 製Omni rad127)	
・ 下記界面活性剤(S3)	0.5質量部
・ アセトン	425.6質量部
・ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	48.9質量部
・ メタノール	14.7質量部

[0195] 界面活性剤S3（重量平均分子量：11000、下記式中の数値は、全繰り返し単位に対する各繰り返し単位の含有量（mol%）を示す。

[化18]



[0196] 次に、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下記表2に示すように、光学積層体の面内にクラックが比較例2より改善することを確認した。

これは、粘着剤の低分子成分のシクロオレフィン側への移動を抑制するこ

とおよび、シクロオレフィン系ポリマーの剛性をアップすることで、シクロオレフィンのクラック抑制に効果あると考えた。

[0197] 〔実施例 7-2 の光学積層体の作製〕

粘着剤 I V を適用した実施例 7-1 の構成において、上記液晶層形成用組成物 1 を、ダイコート法の液吐出量を調整（6%減少）して塗布し、乾燥させ、紫外線照射により硬化させて第 1 の位相差層を形成し、また、第 2 の位相差層を、シクロオレフィン系ポリマーフィルム（JSR（株）製 アートン樹脂フィルム、 $R_e = 135\text{ nm}$ 、 $R_{th} = 68\text{ nm}$ 、膜厚 $24\text{ }\mu\text{m}$ ）に変更し、更に、第 2 の位相差層の粘着剤層側の表面に有機中間層として、下記アクリレート系ポリマー層 2-2（厚み $2\text{ }\mu\text{m}$ ）を直接積層させた以外は、実施例 7-1 と同じ条件で光学積層体を作製した。

以下に、アクリレート系ポリマー層 2-2 の形成方法を示す。

[0198] シクロオレフィン系ポリマーフィルム（JSR（株）製 アートン樹脂フィルム、 $R_e = 135\text{ nm}$ 、 $R_{th} = 68\text{ nm}$ 、膜厚 $24\text{ }\mu\text{m}$ ）における液晶層（第 1 の位相差層）と反対側の表面に、放電量 $125\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ でコロナ処理を施した。

次いで、上記組成のアクリレート系ポリマー組成物 2-2 を、ダイコート法で、紫外線照射による硬化後の膜厚が $2\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布膜厚を調整して、塗布した。

次いで、組成物の溶媒の乾燥のために、 70°C の温風で 120 秒加熱した後、 $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で紫外線照射して塗布層を硬化させてアクリレート系ポリマー層 2-2 を形成した。作製した位相差および中間層含めたトータルの位相差は R_e は 135 nm 、 R_{th} は -12 nm であった。

[0199] 次いで、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下記表 2 に示すように、光学積層体の面内にクラックが比較例 2 より改善することを確認した。

これは、粘着剤の低分子成分のシクロオレフィン側への移動を抑制することおよび、シクロオレフィン系ポリマーの剛性をアップすることで、シクロ

オレフィンのクラック抑制に効果あると考えた。

[0200] 〔実施例 7－3 の光学積層体の作製〕

粘着剤 I V を適用した実施例 7－2 の構成において、上記液晶層形成用組成物 1 を、ダイコート法の液吐出量を調整（25%増加）して塗布し、乾燥させ、紫外線照射により硬化させて第 1 の位相差層を形成し、また、第 2 の位相差層の粘着剤層側の表面に有機中間層として、下記アクリレート系ポリマー層 2－2（厚み $5\mu\text{m}$ ）を直接積層させた以外は、実施例 7－2 と同じ条件で光学積層体を作製した。

以下に、アクリレート系ポリマー層 2－2 の形成方法を示す。

[0201] シクロオレフィン系ポリマーフィルム（JSR（株）製 アートン樹脂フィルム、 $R_e = 135\text{nm}$ 、 $R_{th} = 68\text{nm}$ 、膜厚 $24\mu\text{m}$ ）における液晶層（第 1 の位相差層）と反対側の表面に、放電量 $125\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ でコロナ処理を施した。

次いで、上記組成のアクリレート系ポリマー組成物 2－2 を、ダイコート法で、紫外線照射による硬化後の膜厚が $5\mu\text{m}$ になるように塗布膜厚を調整して塗布した。

次いで、組成物の溶媒の乾燥のために、 70°C の温風で 120 秒加熱した後、 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ で紫外線照射して塗布層を硬化させてアクリレート系ポリマー層 2－2 を形成した。作製した位相差および中間層含めたトータルの位相差は R_e は 135nm 、 R_{th} は -30nm であった。

[0202] 次いで、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下記表 2 に示すように、光学積層体の面内にクラックが比較例 2 より改善することを確認した。

これは、粘着剤の低分子成分のシクロオレフィン側への移動を抑制することおよび、シクロオレフィン系ポリマーの剛性をアップすることで、シクロオレフィンのクラック抑制に効果あると考えた。

[0203] 〔実施例 8 の光学積層体の作製〕

粘着剤 I V を適用した実施例 6 の構成において、第 2 の位相差層の粘着剤

層側の表面に有機中間層としてアクリレート系ポリマー層 3（厚み $1\ \mu\text{m}$ ）を直接積層させた以外は、実施例 6 と同じ条件で光学積層体を作製した。

以下に、アクリレート系ポリマー層 3 の形成方法を示す。

[0204] シクロレオレフィン系ポリマーフィルム（JSR（株）製 アートン樹脂フィルム、 $R_e = 124\ \text{nm}$ 、 $R_{th} = 63\ \text{nm}$ 、膜厚 $24\ \mu\text{m}$ ）における液晶層（第 1 の位相差層）と反対側の表面に、放電量 $125\ \text{W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ でコロナ処理を施した。

次いで、下記組成のアクリレート系ポリマー組成物 3 を、ダイコート法で、塗布した。

次いで、組成物の溶媒の乾燥のために、 70°C の温風で 120 秒加熱した後、 $300\ \text{mJ} / \text{cm}^2$ で紫外線照射して塗布層を硬化させてアクリレート系ポリマー層 3 を形成した。

[0205] -----

アクリレート系ポリマー組成物 3

・PET30	100.0 質量部
（日本化薬製 ペンタエリスリトールトリアクリレート）	
・上記式（I）で表される化合物 B1	3.0 質量部
・重合開始剤（P2）	3.0 質量部
（IGM Resins B. V. 製 Omnirad 127）	
・上記界面活性剤（S2）	0.5 質量部
・アセトン	425.6 質量部
・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	48.9 質量部
・メタノール	14.7 質量部

[0206] 次いで、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下記表 2 に示すように、光学積層体の面内にクラックが比較例 2 より改善することを確認した。

これは、粘着剤の低分子成分のシクロオレフィン側への移動を抑制することおよび、シクロオレフィン系ポリマーの剛性をアップすることで、シクロオレフィンのクラック抑制に効果あると考えた。

[0207] [実施例 9 の光学積層体の作製]

粘着剤 I V を適用した実施例 6 の構成において、第 2 の位相差層の粘着剤層側の表面に有機中間層として液晶層形成用組成物 1 ($0.25 \mu\text{m}$) を直接積層させた以外は、実施例 6 と同じ条件で光学積層体を作製した。

具体的には、シクロオレフィン系ポリマーフィルム (JSR (株) 製 アートン樹脂フィルム、 $R_e = 124 \text{ nm}$ 、 $R_{th} = 63 \text{ nm}$ 、膜厚 $24 \mu\text{m}$) の液晶層 (第 1 の位相差層) と反対側の表面に、放電量 $125 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ でコロナ処理を施した。

次いで、液晶層形成用組成物 1 を、ダイコート法で、塗布した。

次いで、組成物の溶媒の乾燥のために、 70°C の温風で 120 秒加熱した後、 $300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で紫外線照射して塗布層を硬化させて液晶層を形成した。

次いで、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下記表 2 に示すように、光学積層体の面内にクラックが比較例 2 より改善することを確認した。

これは、粘着剤の低分子成分のシクロオレフィン側への移動を抑制することおよび、シクロオレフィン系ポリマーの剛性をアップすることで、シクロオレフィンのクラック抑制に効果あると考えた。

[0208] [実施例 10 の光学積層体の作製]

有機中間層 (アクリレート系ポリマー) に代えて、無機中間層として SiO_2 スパッタ膜 ($1 \mu\text{m}$) を適用した以外は、実施例 6 と同じ条件で光学積層体を作製した。

次いで、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下記表 3 に示すように、光学積層体の面内にクラックが改善することを確認した。

これは、粘着剤の低分子成分の SiO_x スパッタ膜が有機低分子成分の移動を抑制することおよび、スパッタ膜がシクロオレフィン系ポリマーの剛性をアップすることでクラック耐性が改善したと考えた。

[0209] 〔実施例 11 の光学積層体の作製〕

第2の位相差層の粘着剤層側の表面に、上記UV接着（膜厚 $2\mu\text{m}$ ）を用いて、低レターデーションのアクリルフィルム（ $40\mu\text{m}$ ）を有機中間層として適用した以外は、実施例6と同じ条件で光学積層体を作製した。光学積層体の層構成を図4に示す。

次いで、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下記表3に示すように、光学積層体の面内にクラックが改善することを確認した。

これは、粘着剤の低分子成分の中間層のアクリルフィルムで有機低分子成分の移動が抑制されたこと、および、シクロオレフィン系ポリマーとアクリルフィルムがUV接着され剛性が高まったことで改善したと考えた。

[0210] 〔実施例 12 の光学積層体の作製〕

アクリルフィルム（ $40\mu\text{m}$ ）に代えて、上記で作製した低レターデーションフィルムを有機中間層として適用した以外は、実施例8と同じ条件で光学積層体を作製した。

次いで、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下記表3に示すように、光学積層体の面内にクラックが改善することを確認した。

これは、粘着剤の低分子成分の中間層のセルロースアシレートフィルムで有機低分子成分の移動が抑制されたこと、および、シクロオレフィン系ポリマーとセルロースアシレートフィルムがUV接着され剛性が高まったことで改善したと考えた。

[0211] 〔実施例 13 の光学積層体の作製〕

第2の位相差層の粘着剤層側の表面に、上記層間粘着剤（ $5\mu\text{m}$ ）を用いて、シクロオレフィンフィルム（ゼオノアフィルム $40\mu\text{m}$ ）を有機中間層

として適用した以外は、実施例 8 と同じ条件で光学積層体を作製した。

次いで、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下記表 3 に示すように、光学積層体の面内にクラックが改善することを確認した。

これは、粘着剤の低分子成分の中間層のシクロオレフィンフィルムで有機低分子成分の移動が抑制より、シクロオレフィンフィルムの積層で剛性が上がることで、クラックが改善したと考えにいたった。

[0212] 〔実施例 14 の光学積層体の作製〕

位相差フィルムとして、液晶層（第 1 の位相差層）を用いず、シクロオレフィン系ポリマーフィルム（第 2 の位相差層）を単独で用いた以外は、実施例 4 と同じ条件で光学積層体を作製した。光学積層体の層構成を図 6 に示す。なお、図 6 中、符号 21 は、シクロオレフィン系ポリマーフィルム（位相差層）の遅相軸を表す。

次いで、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下記表 3 に示すように、光学積層体の面内にクラックが改善することを確認した。

[0213] 〔実施例 15 の光学積層体の作製〕

第 1 の位相差層と第 2 の位相差層が逆転した構成を適用した以外は、比較例 2 と同じ条件で光学積層体を作製した。光学積層体の層構成を図 5 に示す。

次いで、作製した光学積層体について後述する耐久性を評価した結果、下記表 3 に示すように、光学積層体の面内にクラックが改善することを確認した。

これは、液晶層（アクリレート重合ポリマー）が粘着剤側に配置されることで、液晶層が有機中間層を兼ね、粘着剤の有機低分子成分の移動が抑制されたことで、クラックが改善したと考えにいたった。

[0214] 〔耐久性の評価〕

得られた各光学積層体について耐久性を評価した。

具体的には、光学積層体を300mm×100mm角にカットした後、粘着剤層側をガラス基板に貼り合わせた後、115℃ドライの恒温槽に100時間静置する耐久試験を行い、耐久試験後、常温常湿環境下で1週間放置後までのクラック発生を観察し、以下の評点をつけた。

A：N＝2でクラック発生は見られなかった。

B：N＝2のうち、いずれか一方で1～3カ所程度のクラック発生が見られた。

(実験的なエラーレベルを含む)

C：10カ所未満の2mm程度の微小なクラックが発生。

(視認し難いレベル)

D：面内で非常に多数(数十カ所以上)の5mmから10mm程度のクラックが発生。

(明確に視認できるクラックが多数発生)

結果を下記表1～表3に示す。実用上、視認性の観点で、Cは明らかな改善効果あり、実用上はAからBであることが好ましく、Aであることがより好ましい。

[0215] また、作製した光学積層体について、位相差層トータルでのRe(550)およびRth(550)、位相差層および中間層トータルでのRe(550)およびRth(550)、粘着剤層における分子量500以下の有機低分子成分の含有量、ならびに、耐久試験前後の粘着剤層における分子量32～200以下の有機低分子成分の含有量の結果を下記表1～表3に示す。

[0216]

[表1]

表 1	比較例 1	実施例1	実施例2
偏光子層	PVA	PVA	PVA
第1の位相差層	棒状液晶	棒状液晶	棒状液晶
第2の位相差層	COP	COP	COP
位相差層トータル Re/Rth(nm)	124/-28	124/-28	124/-28
接着層	—	—	—
中間層	—	—	—
粘着剤	I I I	I	I I
有機低分子量成分 (分子量500以下)	5.5質量%	2.6質量%	0.6質量%
耐久性	D	C	A

[0217]

[表2]

表 2	比較例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 7-1	実施例 7-2	実施例 7-3
偏光子層	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA
第1の位相差層	棒状液晶	棒状液晶	棒状液晶	棒状液晶	棒状液晶	棒状液晶	棒状液晶	棒状液晶	棒状液晶
第2の位相差層	COP	COP	COP	COP	COP	COP	COP	COP	COP
位相差層ト-外 Re/Rth(nm)	124/-28	124/-28	124/-28	124/-28	124/-28	124/-28	124/-22	135/-13	135/-31
接着剤または粘着剤	なし	なし	なし	なし	なし (直接)	なし (直接)	なし (直接)	なし (直接)	なし (直接)
中間層	なし	なし	なし	なし	アクリレート系ポ リマー組成物1	アクリレート系ポ リマー組成物2	アクリレート系ポ リマー組成物2-2	アクリレート系ポ リマー組成物2-2	アクリレート系ポ リマー組成物2-2
位相差層および中間層 ト-外Re/Rth(nm)	124/-28	124/-28	124/-28	124/-28	124/-27	124/-27	124/-21	135/-12	135/-30
粘着剤	I V	V	V I	V I I	I V	I V	I V	I V	I V
有機低分子量成分 (分子量32~200) 初期値	1500ppm	1500ppm	500ppm	50ppm	1500ppm	1500ppm	1500ppm	1500ppm	1500ppm
有機低分子量成分 (分子量32~200) 115℃100時間後	1500ppm	500ppm	50ppm	検出限界 以下	1500ppm	1500ppm	1500ppm	1500ppm	1500ppm
耐久性	D	B	A	A	A	A	A	A	A

[0218] [表3]

表 3	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
偏光子層	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA
第1の位相差層	棒状液晶	棒状液晶	棒状液晶	棒状液晶	棒状液晶	棒状液晶	なし	COP
第2の位相差層	COP	COP	COP	COP	COP	COP	COP	なし
位相差層トータル Re/Rth(nm)	124/-28	124/-10	124/-28	124/-28	124/-28	124/-28	270/0	125/63
接着剤または粘着剤	なし (直接)	なし (直接)	なし (直接)	UV接着剤	UV接着剤	層間粘着剤	なし	なし
中間層	アクリレート系ポ リマー組成物3	棒状液晶	スバット SiO ₂ 膜	アクリルフィルム	低Reフィルム	COP	なし	棒状液晶
位相差層および中間層 トータルRe/Rth(nm)	124/-27	124/-40	124/-28	123/-29	123/-33	125/-23	270/0	124/-28
粘着剤	I V	I V	I V	I V	I V	I V	V I	I V
有機低分子量成分 (分子量32~200) 初期値	1500ppm	1500ppm	1500ppm	1500ppm	1500ppm	1500ppm	500ppm	1500ppm
有機低分子量成分 (分子量32~200) 115℃100時間後	1500ppm	1500ppm	1500ppm	1500ppm	1500ppm	1500ppm	50ppm	1500ppm
耐久性	A	A	A	B	B	A	A	A

[0219] 表1～表3から、光学積層体が、条件Ⅰまたは条件ⅠⅠと、条件ⅠⅠⅠとを満たす場合には、耐性を大幅に改善することが分かった。

特に、実施例同士の対比から、有機低分子成分として、環状構造を有する（メタ）アクリル酸エステル系単量体を低減する必要性があること、A S 剤などの低分子成分も極力低減すること、および、剛性の観点から粘着剤層の貯蔵弾性率が高い必要があることを新たに見出した。

符号の説明

- [0220] 1 1 第 1 偏光子吸収軸
 1 2 第 2 偏光子吸収軸
 2 1 シクロオレフィン系ポリマーフィルム（位相差層）の遅相軸
 2 2 液晶層（第 1 の位相差層）の遅相軸
 2 3 シクロオレフィン系ポリマーフィルム（第 2 の位相差層）の遅相軸
 3 1 I P S 液晶セルの液晶ダイレクタ方向（液晶配向方向）
 1 0 0 保護フィルム
 1 0 1 偏光子
 2 0 0 シクロオレフィン系ポリマーフィルム（位相差層）
 2 0 1 液晶層（第 1 の位相差層）
 2 0 2 シクロオレフィン系ポリマーフィルム（第 2 の位相差層）
 2 1 0 低レターデーションフィルム（等方性位相差フィルム）
 3 0 0 粘着剤層
 3 0 1 低分子低減粘着剤層
 3 0 2 接着剤または粘着剤
 4 0 0 I P S 液晶セル
 5 0 0 中間層（直接積層）
 5 0 1 中間層（フィルム）

請求の範囲

[請求項1] 偏光子と、シクロオレフィン系ポリマーフィルムを含む位相差層と、粘着剤層と、をこの順に有し、
前記偏光子が、少なくとも一方の側に保護層を有し、
下記条件Ⅰおよび条件ⅠⅠ、または、条件ⅠⅠおよび条件ⅠⅠⅠを満たす、光学積層体。

条件Ⅰ：前記位相差層と前記粘着剤層との間に、中間層をさらに有する。

条件ⅠⅠ：前記粘着剤層が分子量500以下の有機低分子成分を含有し、前記分子量500以下の有機低分子成分の含有量が2.6質量%以下である、または、前記位相差層と前記粘着剤層とが直接接し、かつ、前記粘着剤層を介してガラス基板に接着した状態で、115℃、100時間の耐久試験を行った際に、前記耐久試験後の前記粘着剤層中の分子量32～200の有機低分子成分の含有量が、前記耐久試験前の含有量と比較して50%以下である。

条件ⅠⅠⅠ：前記位相差層トータルでの、波長550nmでの面内レターデーション $R_e(550)$ 、および、厚み方向レターデーション $R_{th}(550)$ が、それぞれ、下記式(1)および下記式(2)を満たす。

$$\text{式(1)} \quad 0 \text{ nm} \leq R_e(550) \leq 350 \text{ nm}$$

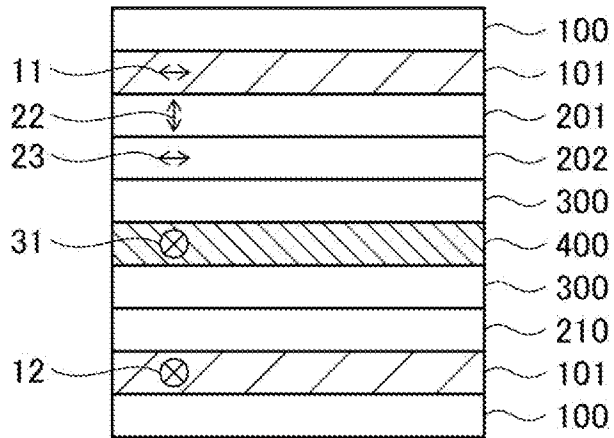
$$\text{式(2)} \quad -200 \text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 200 \text{ nm}$$

[請求項2] 前記条件Ⅰを満たし、
前記位相差層と前記中間層とが直接接し、前記中間層が有機中間層または無機中間層である、請求項1に記載の光学積層体。

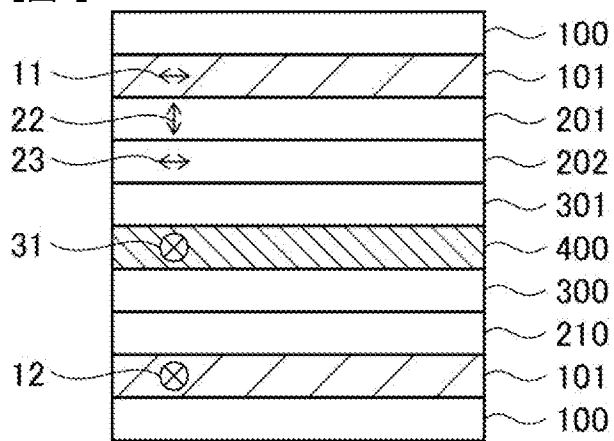
[請求項3] 前記条件Ⅰを満たし、
前記中間層が、前記位相差層と前記粘着剤層との間に、0.1～50μmの膜厚を有する接着剤または粘着剤を介して設けられたポリマーフィルムである、請求項1に記載の光学積層体。

- [請求項4] 前記ポリマーフィルムが、シクロオレフィン系ポリマー、アクリル系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマー、および、セルロース系ポリマーフィルムからなる群から選択される少なくとも1種を含有する、請求項3に記載の光学積層体。
- [請求項5] 前記条件Iを満たし、
前記位相差層および前記中間層のトータルでの、波長550nmにおける面内レターデーション $R_{e1}(550)$ 、および、厚み方向レターデーション $R_{th1}(550)$ が、それぞれ、下記式(1)および下記式(2)を満たす、請求項1～4のいずれか1項に記載の光学積層体。
式(1) $0\text{ nm} \leq R_{e1}(550) \leq 350\text{ nm}$
式(2) $-200\text{ nm} \leq R_{th1}(550) \leq 200\text{ nm}$
- [請求項6] 前記粘着剤層のヘッドスペース型ガスクロマト質量分析計による測定にて、分子量32～200の有機低分子成分が1000ppm以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の光学積層体。
- [請求項7] 前記粘着剤層を介してガラス基板に接着した状態で、115℃、100時間の耐久試験を行った際に、耐久試験後の前記粘着剤層のヘッドスペース型ガスクロマト質量分析計による測定にて、分子量32～200の有機低分子成分が500ppm以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の光学積層体。
- [請求項8] 前記粘着剤層の膜厚が5μm以上50μm以下であり、前記粘着剤層の貯蔵弾性率が0.18MPa以上5MPa以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の光学積層体。
- [請求項9] 前記粘着剤層中の環状構造を有するアクリル酸エステル系またはメタクリル酸エステル系の単量体の残留量が100ppm以下である、請求項1～8のいずれか1項に記載の光学積層体。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の光学積層体を備える、画像表示装置。

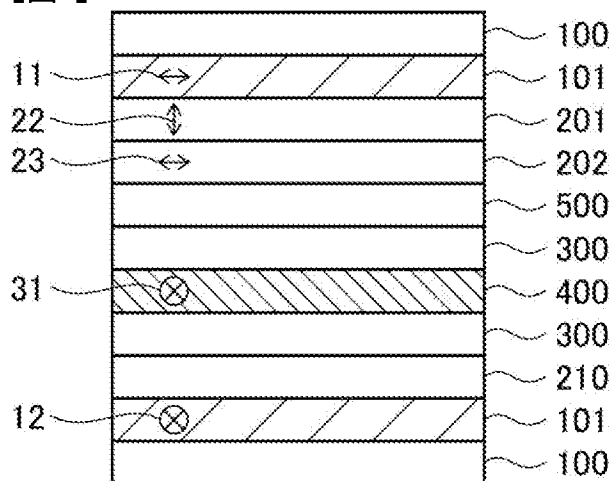
[図1]



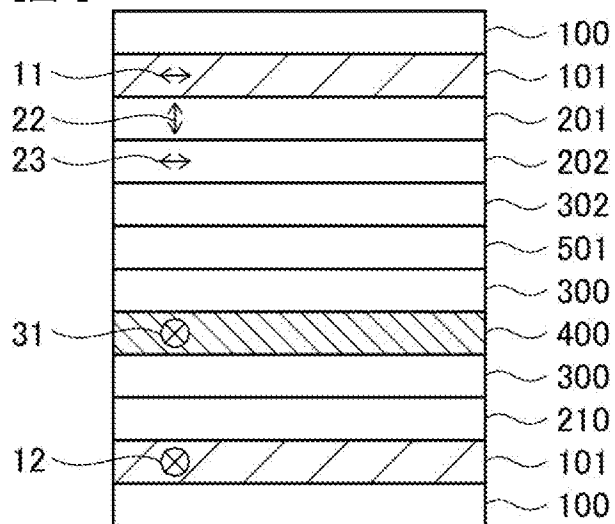
[図2]



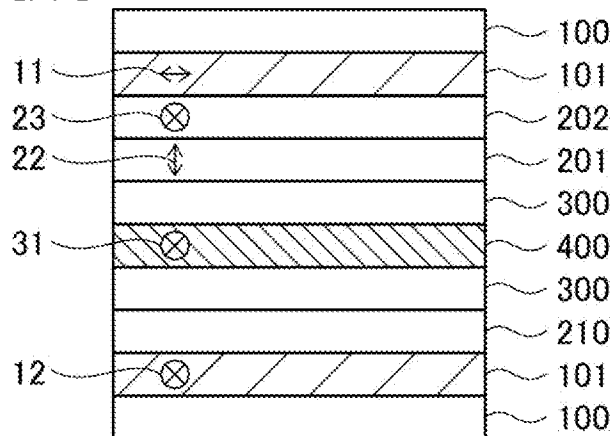
[図3]



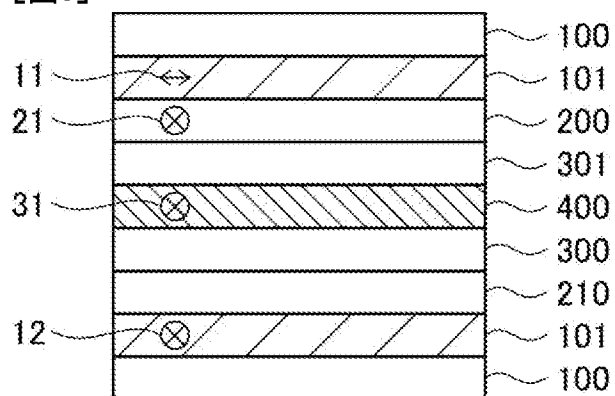
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/001758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B 5/30(2006.01)i; **B32B 7/023**(2019.01)i; **B32B 27/00**(2006.01)i; **C09J 7/24**(2018.01)i; **C09J 7/29**(2018.01)i; **C09J 7/38**(2018.01)i; **C09J 201/00**(2006.01)i; **G02F 1/1335**(2006.01)i; **G02F 1/13363**(2006.01)i; **G09F 9/00**(2006.01)i; **H01L 27/32**(2006.01)i; **H01L 51/50**(2006.01)i; **H05B 33/02**(2006.01)i
 FI: G02B5/30; B32B7/023; B32B27/00 A; B32B27/00 Z; C09J7/24; C09J7/29; C09J7/38; C09J201/00; G02F1/1335 510; G02F1/13363; G09F9/00 313; H01L27/32; H05B33/02; H05B33/14 A

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; B32B7/023; B32B27/00; C09J7/24; C09J7/29; C09J7/38; C09J201/00; G02F1/1335; G02F1/13363; G09F9/00; H01L27/32; H01L51/50; H05B33/02

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	WO 2017/164004 A1 (FUJIFILM CORP.) 28 September 2017 (2017-09-28) examples 26, 30, 31	1-10
X	JP 2016-186618 A (LINTEC CORP.) 27 October 2016 (2016-10-27) paragraphs [0025]-[0273], fig. 2, 3	1, 3-5, 8, 10
X	JP 2004-361712 A (KONICA MINOLTA OPTO INC.) 24 December 2004 (2004-12-24) example 1	1-2, 5, 7-10
A	JP 2018-17891 A (FUJIFILM CORP.) 01 February 2018 (2018-02-01) paragraph [0082]	8

☐ 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

09 March 2022

Date of mailing of the international search report

22 March 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 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/JP2022/001758

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2017/164004	A1	28 September 2017	US 2019/0004225 A1 examples 26, 30, 31 CN 108780187 A KR 10-2018-0114123 A	
JP	2016-186618	A	27 October 2016	CN 106003940 A KR 10-2016-0115765 A TW 201708461 A	
JP	2004-361712	A	24 December 2004	(Family: none)	
JP	2018-17891	A	01 February 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02B 5/30(2006.01)i; B32B 7/023(2019.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; C09J 7/24(2018.01)i; C09J 7/29(2018.01)i; C09J 7/38(2018.01)i; C09J 201/00(2006.01)i; G02F 1/1335(2006.01)i; G02F 1/13363(2006.01)i; G09F 9/00(2006.01)i; H01L 27/32(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i; H05B 33/02(2006.01)i FI: G02B5/30; B32B7/023; B32B27/00 A; B32B27/00 Z; C09J7/24; C09J7/29; C09J7/38; C09J201/00; G02F1/1335 510; G02F1/13363; G09F9/00 313; H01L27/32; H05B33/02; H05B33/14 A																	
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）） G02B5/30; B32B7/023; B32B27/00; C09J7/24; C09J7/29; C09J7/38; C09J201/00; G02F1/1335; G02F1/13363; G09F9/00; H01L27/32; H01L51/50; H05B33/02 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>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022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	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																
日本国登録実用新案公報	1994-2022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>WO 2017/164004 A1（富士フイルム株式会社）28.09.2017（2017-09-28） 実施例26, 30-31</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2016-186618 A（リンテック株式会社）27.10.2016（2016-10-27） [0025]-[0273], 図2-3</td> <td>1, 3-5, 8, 10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2004-361712 A（コニカミノルタオプト株式会社）24.12.2004（2004-12-24） 実施例1</td> <td>1-2, 5, 7-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-17891 A（富士フイルム株式会社）01.02.2018（2018-02-01） [0082]</td> <td>8</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	WO 2017/164004 A1（富士フイルム株式会社）28.09.2017（2017-09-28） 実施例26, 30-31	1-10	X	JP 2016-186618 A（リンテック株式会社）27.10.2016（2016-10-27） [0025]-[0273], 図2-3	1, 3-5, 8, 10	X	JP 2004-361712 A（コニカミノルタオプト株式会社）24.12.2004（2004-12-24） 実施例1	1-2, 5, 7-10	A	JP 2018-17891 A（富士フイルム株式会社）01.02.2018（2018-02-01） [0082]	8
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	WO 2017/164004 A1（富士フイルム株式会社）28.09.2017（2017-09-28） 実施例26, 30-31	1-10															
X	JP 2016-186618 A（リンテック株式会社）27.10.2016（2016-10-27） [0025]-[0273], 図2-3	1, 3-5, 8, 10															
X	JP 2004-361712 A（コニカミノルタオプト株式会社）24.12.2004（2004-12-24） 実施例1	1-2, 5, 7-10															
A	JP 2018-17891 A（富士フイルム株式会社）01.02.2018（2018-02-01） [0082]	8															
☐ 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 09.03.2022		国際調査報告の発送日 22.03.2022															
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） 中村 説志 20 3206 電話番号 03-3581-1101 内線 3271															

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/JP2022/001758

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/164004	A1	28.09.2017	US	2019/0004225	A1	
				Examples 26, 30-31			
				CN	108780187	A	
				KR	10-2018-0114123	A	
JP	2016-186618	A	27.10.2016	CN	106003940	A	
				KR	10-2016-0115765	A	
				TW	201708461	A	
JP	2004-361712	A	24.12.2004	(ファミリーなし)			
JP	2018-17891	A	01.02.2018	(ファミリーなし)			