

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-65040

(P2013-65040A)

(43) 公開日 平成25年4月11日(2013.4.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2F 1/1335 (2006.01)	GO2F 1/1335 510	2H149
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30	2H191

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 101 頁)

(21) 出願番号	特願2012-269665 (P2012-269665)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成24年12月10日 (2012.12.10)		富士フイルム株式会社
(62) 分割の表示	特願2008-245034 (P2008-245034)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
	の分割	(74) 代理人	100115107
原出願日	平成20年9月24日 (2008.9.24)		弁理士 高松 猛
(31) 優先権主張番号	特願2007-256819 (P2007-256819)	(74) 代理人	100151194
(32) 優先日	平成19年9月28日 (2007.9.28)		弁理士 尾澤 俊之
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100164758
(31) 優先権主張番号	特願2007-256885 (P2007-256885)		弁理士 長谷川 博道
(32) 優先日	平成19年9月28日 (2007.9.28)	(72) 発明者	大橋 祐介
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	矢内 雄二郎
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

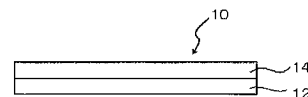
(54) 【発明の名称】 液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】表示性能と耐湿熱性の両方に優れた液晶表示装置を提供する。

【解決手段】本発明の液晶表示装置は、光源と、一对の基板と該基板に挟持された液晶層とを有する液晶セルと、ラクトン環含有重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物を含むフィルムとを有し、該フィルムが、該液晶セルの該光源に近い側に配置されている。また、本発明の液晶表示装置は、ラクトン環含有重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物を含むフィルムを有し、該フィルムの面内レタデーション (R_e) 及び厚さ方向レタデーション (R_{t h}) がそれぞれ10nm以下であり、該フィルム上に光学異方性層を有することを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液晶セルと、
 該液晶セルの外側に配置された 2 枚の偏光板と、
 光源側の該偏光板の外側の面に配置される偏光板保護フィルムとを有し、
 該偏光板保護フィルムがラクトン環含有重合体を含む液晶表示装置。

【請求項 2】

少なくとも光源側の内側、表示面側の内側、外側の面の内いずれか一面に偏光板保護フィルムを有し、
 偏光板保護フィルムがラクトン環含有重合体を含む請求項 1 に記載の液晶表示装置。

10

【請求項 3】

表示面側の外側の面に偏光板保護フィルムを有し、
 偏光板保護フィルムがラクトン環含有重合体を含む請求項 2 に記載の液晶表示装置。

【請求項 4】

該偏光板保護フィルムの面方向の厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 当たりの位相差が 20 nm 以下である請求項 1～3 のうちいずれか 1 項に記載の液晶表示装置。

【請求項 5】

偏光板保護フィルムの入射角 0° の厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 当たりの位相差 R_0 と入射角 40° の厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 当たりの位相差 R_{40} との差 ($R_{40} - R_0$) が、好ましくは 20 nm 未満である請求項 1～4 のうちいずれか一項に記載の液晶表示装置。

20

【請求項 6】

偏光板保護フィルムの全光線透過率が 85% 以上である請求項 1～5 のうちいずれか一項に記載の液晶表示装置。

【請求項 7】

液晶セルが VA（垂直配向）型である請求項 1～6 のうちいずれか 1 項に記載の液晶表示装置。

【請求項 8】

該液晶セルと該偏光板の間の両方に配置される光学異方性層とを有し、
 該光学異方性層がラクトン環含有重合体を含み、該光学異方性層における面内レタデーション R_e と厚み方向のレタデーション R_{th} が下記式 (C)、(D) を満たす請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の液晶表示装置。

30

$$(C) \quad 30\text{ nm} \leq R_e(550) \leq 80\text{ nm}$$

$$(D) \quad 75\text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 155\text{ nm}$$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置は、低電圧・低消費電力で小型化・薄膜化が可能であるなど様々な利点からパーソナルコンピューターや携帯機器のモニター、テレビ用途に広く利用されている。このような液晶表示装置は液晶セル内の液晶分子の配列状態により様々なモードが提案されている。

40

従来、各種液晶表示装置には、光学補償を目的として位相差板が使用されている。このような位相差板としては、例えば、光学的二軸位相差板があげられ、これらは主に、ロール間引張り延伸法、ロール間圧縮延伸法、テンター横一軸延伸法等の各種ポリマーフィルム延伸法等や（例えば、特許文献 1 参照）、二軸延伸により異方性を持たせる方法等によって作製することができる（例えば、特許文献 2 参照。）。また、この他にも、正の光学異方性を持つ一軸延伸ポリマーフィルムと、面内の位相差値が小さい負の光学異方性を持つ二軸延伸ポリマーフィルムとを併用した位相差板や（特許文献 3 参照）、前述のような

50

延伸方法ではなく、例えば、ポリイミドの性質により、基板上で可溶性ポリイミドをフィルム化することによって、負の一軸性が付与された位相差板もある（例えば、特許文献4参照）。

【0003】

前述のようなフィルム延伸技術等によれば、形成される延伸フィルムには、例えば、 $n_x > n_y > n_z$ という光学特性を付与することができる。ここで、 n_x 、 n_y 、 n_z とは、前記フィルムにおけるX軸、Y軸及びZ軸の屈折率をそれぞれ示し、X軸とは、フィルム面内において最大の屈折率を示す軸方向であり、Y軸は、前記面内において前記X軸に対して垂直な軸方向であり、Z軸は、前記X軸及びY軸に垂直な厚み方向を示す。このような光学特性を有する複屈折性フィルムは、例えば、液晶表示装置の液晶セルと偏光子との間に配置すれば、前記液晶表示装置の表示特性を広視野角化できるため、前記液晶セルの視角補償フィルムとして有用である。

また、各種の液晶表示装置の表示モードに対して、視野角特性等を改善するための位相差板、光学補償フィルムの特性は様々であり、それらに応じた位相差板、光学補償フィルムの支持体に対する要求性能も様々である。その結果、位相差板や光学補償フィルムの支持体の光学的異方性を高めたものや、光学的等方性を高めたものなどの要求が多様化するとともに、表示光学特性、例えば正面コントラストの向上の観点から、位相差板や光学補償フィルムのヘイズ等の光学性能にも要求が厳しくなっている。

【0004】

また、偏光板保護フィルム及び多くの位相差板や光学補償フィルムには、光学的等方性が高く、透湿性に富み、偏光子として用いられるPVAとの接着性が高い、セルロースアセテートフィルムが従来から用いられてきた。

しかし、最近、液晶表示装置において、長時間の使用時などで内部の回路やバックライトの放熱によりパネル温度が上昇するほか、高温高湿度や低湿の過酷な環境下にて用いられる場合、上記の偏光板の保護フィルムであるトリアセチルセルロースフィルムが温度、湿度や時間経時で R_e 、 R_{th} などの光学特性、含水率や寸法などの物理特性が変化し、その光学補償能に変化が生じ、黒表示時に光が漏れる、色味が変わる、又は画像にムラが生じることが問題視されるようになってきている。

【0005】

一方、特許文献5には、ラクトン環含有重合体を主成分として含有するか、あるいは、ラクトン環含有重合体とその他の熱可塑性樹脂とを含有する熱可塑性樹脂材料を、それぞれ特定条件下で、フィルム化又はシート化すると、透明性や耐熱性に加えて、光学用保護フィルム、光学フィルム、光学シートそれぞれに適した光学特性や機械的特性を有する光学用面状熱可塑性樹脂組成物が開示されている。

【0006】

また、液晶表示装置のモードとしては、従来は液晶セルの下側基板から上側基板に向かって約90°捩れた配列状態になるTNモードが主流であった。

【0007】

一般に液晶表示装置は液晶セル、光学補償シート、偏光子から構成される。光学補償シートは画像着色を解消したり、視野角を拡大したりするために用いられており、延伸した複屈折フィルムや透明フィルムに液晶を塗布したフィルムが使用されている。例えば、特許文献6にはディスコティック液晶をトリアセチルセルロースフィルム上に塗布し配向させて固定化した光学補償シートをTNモードの液晶セルに適用し、視野角を広げる技術が開示されている。しかしながら、大画面で様々な角度から見ることを想定されるテレビ用途の液晶表示装置は視野角依存性に対する要求が厳しく、前述のような手法をもってしても要求を満足することはできていない。そのため、IPS (In-Plane Switching) モード、OCB (Optically Compensatory Bend) モード、VA (Vertically Aligned) モードなど、TNモードとは異なる液晶表示装置が研究されている。特にVAモードはコントラストが高く、比較的製造の歩留まりが高いことからテレビ用の液晶表示装置 (LCD) として着目されている

10

20

30

40

50

(特許文献6)。

【0008】

このような液晶表示装置の視野角度を拡大して、斜め方向から見た場合にも高いコントラストを維持し、階調反転が発生し難い液晶表示装置として、視野角補償用の位相差フィルムを用いた液晶表示装置も知られている。視野角補償用の位相差フィルムとしては、例えば面内のレタデーション (Re) が概ね0でありフィルム面に垂直な方向に光学軸を有する負の一軸性位相差フィルム、Reが100nm以下でありフィルムの厚み方向のレタデーション (Rth) が100nm以上である二軸性の位相差フィルムなどが知られている。これらの位相差フィルムの材質としては、例えばポリカーボネート系高分子、ポリアリレート系高分子、ポリエステル系高分子などの芳香族系高分子や、アクリル系高分子、環状ポリオレフィン系高分子などが知られている (特許文献7)。

10

【0009】

特許文献8には、特定の光弾性係数および、Re、Rth発現性を有する高分子を用いることで、視野角補償機能を有し、かつ高温暴露時のコントラストのムラを低減する技術が開示されている。

【0010】

特許文献9には、特定の化学構造を有することで、比較的薄膜で可視光領域 (波長400~700nmの領域) で1/4波長板、或いは1/2波長板の波長分散特性を示す位相差板が開示されている。

特許文献10には、ラクトン環含有重合体を主成分とする保護フィルムが開示されており、これを用いることによって、偏光子と保護フィルムとの接着強度が高く、優れた耐湿熱性を有する偏光板が得られるとされている。しかしながら、液晶表示装置における保護フィルムの配置位置と、液晶表示装置の表示性能との関係については、何ら示唆はない。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開平3-33719号公報

【特許文献2】特開平3-24502号公報

【特許文献3】特開平4-194820号公報

【特許文献4】特表平8-511812号公報

30

【特許文献5】国際公開WO2006/025445A1号公報

【特許文献6】特許第2587398号公報

【特許文献7】特開平11-95208号公報

【特許文献8】特開2001-27707号公報

【特許文献9】特開2006-171464号公報

【特許文献10】特開2007-127892号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

従って、本発明の第1の目的は、光学性能の環境依存性、特に湿度依存性が小さく、さらには、正面コントラストに優れ、更に耐久性に優れる液晶表示装置を提供することである。

40

【0013】

また、特許文献7では、芳香族系高分子からなる位相差フィルムを用いているため、高温に暴露した際に液晶表示装置のコントラストのムラが発生しやすいという問題があった。また、アクリル系高分子や環状ポリオレフィン系高分子からなるフィルムは、液晶表示装置で要求される高いRe、Rthとするために、2枚または3枚以上を重ね合わせて用いる必要があり、近年の価格競争の激しい液晶表示装置業界においては、高コスト、生産性低下につながり好ましくない。このため、1枚でかつ高温暴露時のコントラストムラを低減する技術が要望されている。

50

【0014】

また、特許文献8では、改良したとされる高温暴露時のコントラストムラ抑制は不十分であり、近年要求されている液晶表示装置の表示性能品質を確保できないことが判明した。さらに保護フィルム、偏光子、位相差フィルムの順に積層した偏光板形態での高温暴露試験では、偏光板のカールが発生し、コントラストムラがさらに悪化することが判明した。このコントラストムラは光学用フィルム、およびその偏光板を液晶表示装置に積載したときにも、目視でムラとして認識されるレベルのものであり、高温暴露時のコントラストムラを低減した光学用フィルムの開発が要望されている。

【0015】

本発明の第2の目的は、面内および膜厚方向レタデーションの発現性に優れ、偏光板加工適性に優れ、環境変化時に耐久性に優れ、さらには安価で生産性よく製造可能な液晶表示装置を提供することである。

【0016】

すなわち、本発明の前記第1の目的と前記第2の目的とに共通する目的は、表示性能と耐湿熱性の両方に優れた液晶表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

我々は上記課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、以下に示す光学補償シート、偏光板、及び液晶表示装置を見出し、本発明を完成するに至った。

<1>

液晶セルと、

該液晶セルの外側に配置された2枚の偏光板と、

光源側の該偏光板の外側の面に配置される偏光板保護フィルムとを有し、

該偏光板保護フィルムがラクトン環含有重合体を含む液晶表示装置。

<2>

少なくとも光源側の内側、表示面側の内側、外側の面の内いずれか一面に偏光板保護フィルムを有し、

偏光板保護フィルムがラクトン環含有重合体を含む<1>に記載の液晶表示装置。

<3>

表示面側の外側の面に偏光板保護フィルムを有し、

偏光板保護フィルムがラクトン環含有重合体を含む<2>に記載の液晶表示装置。

<4>

該偏光板保護フィルムの面方向の厚さ100 μ mあたりの位相差が20nm以下である

<1>~<3>のうちいずれか1項に記載の液晶表示装置。

<5>

偏光板保護フィルムの入射角0°の厚さ100 μ mあたりの位相差 R_0 と入射角40°の厚さ100 μ mあたりの位相差 R_{40} との差($R_{40} - R_0$)が、好ましくは20nm未満である<1>~<4>のうちいずれか1項に記載の液晶表示装置。

<6>

偏光板保護フィルムの全光線透過率が85%以上である<1>~<5>のうちいずれか1項に記載の液晶表示装置。

<7>

液晶セルがVA（垂直配向）型である<1>~<6>のうちいずれか1項に記載の液晶表示装置。

<8>

該液晶セルと該偏光板の間の両方に配置される光学異方性層とを有し、

該光学異方性層がラクトン環含有重合体を含み、該光学異方性層における面内レタデーション R_e と厚み方向のレタデーション R_{th} が下記式(C)、(D)を満たす<1>~<7>のいずれか1項に記載の液晶表示装置。

$$(C) \quad 30 \text{ nm} \leq R_e (550) \leq 80 \text{ nm}$$

10

20

30

40

50

$$(D) \quad 75 \text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 155 \text{ nm}$$

本発明は、上記<1>～<8>に係る発明であるが、以下、それ以外の事項（例えば、下記〔1〕～〔12〕）についても記載している。

【0018】

本発明の上記第1の目的は以下の手段により達成される。

〔1〕

光源と、一对の基板と該基板に挟持された液晶層とを有する液晶セルと、ラクトン環含有重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物を含むフィルムとを少なくとも有し、該フィルムが、該液晶セルの該光源に近い側に配置されているVA（垂直配向）型液晶表示装置。

〔2〕

ラクトン環含有重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物を含むフィルムを少なくとも有し、該フィルムの面内レタデーション（Re）及び厚さ方向レタデーション（Rth）がそれぞれ10nm以下であり、該フィルム上に光学異方性層を有することを特徴とするVA（垂直配向）型液晶表示装置。

〔3〕

前記光学異方性層は、前記フィルムに、液状化されたポリマーを塗布することにより形成される、前記〔2〕に記載のVA（垂直配向）型液晶表示装置。

〔4〕

前記光学異方性層はポリイミドを含む、前記〔2〕に記載のVA（垂直配向）型液晶表示装置。

【0019】

本発明は以下の手段によって上記第2の目的を達成したものである。

【0020】

〔5〕

液晶セルと、該液晶セルの外側に配置された2枚の偏光板と、該液晶セルと該偏光板の間のどちらか一方に配置される光学異方性層とを有し、該光学異方性層がラクトン環含有重合体を含み、該光学異方性層における面内レタデーションReと厚み方向のレタデーションRthが下記式（A）、（B）を満たすVA（垂直配向）型液晶表示装置。

$$(A) \quad 40 \text{ nm} \leq R_e(550) \leq 275 \text{ nm}$$

$$(B) \quad 0 \text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 275 \text{ nm}$$

〔式中、Re（550）、Rth（550）は、波長550（nm）における面内、及び、厚み方向のレタデーション（nm）を表す〕

〔6〕

液晶セルと、該液晶セルの外側に配置された2枚の偏光板と、該液晶セルと該偏光板の間の両方に配置される光学異方性層とを有し、該光学異方性層がラクトン環含有重合体を含み、該光学異方性層における面内レタデーションReと厚み方向のレタデーションRthが下記式（C）、（D）を満たすVA（垂直配向）型液晶表示装置。

$$(C) \quad 30 \text{ nm} \leq R_e(550) \leq 80 \text{ nm}$$

$$(D) \quad 75 \text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 155 \text{ nm}$$

〔7〕

前記ラクトン環含有重合体を含む光学異方性層が、レタデーション発現剤を少なくとも1種含む〔5〕または〔6〕に記載のVA（垂直配向）型液晶表示装置。

〔8〕

前記レタデーション発現剤が下記一般式（I）で表される化合物である〔7〕に記載のVA（垂直配向）型液晶表示装置。

式（I）

【0021】

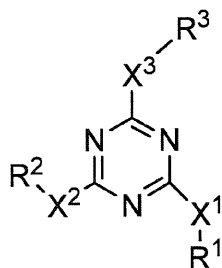
10

20

30

40

【化 1】



10

【0022】

(式中、 X^1 は、単結合、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ 又は $S-$ であり； X^2 は、単結合、 $-NR^5-$ 、 $-O-$ 又は $S-$ であり； X^3 は、単結合、 $-NR^6-$ 、 $-O-$ 又は $S-$ である。また、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、芳香族環基又は複素環基であり、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又は複素環基を表す。)

[9]

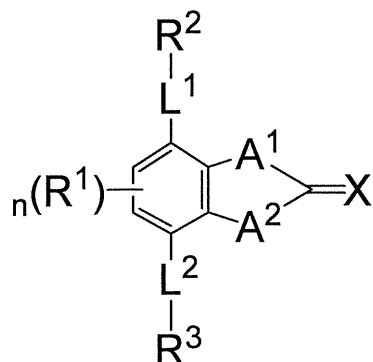
前記レタデーション発現剤が下記一般式 (I I) で表される化合物であることを特徴とする [7] に記載の VA (垂直配向) 型液晶表示装置。

式 (I I)

20

【0023】

【化 2】



30

【0024】

(式中、 L^1 及び L^2 は各々独立に単結合又は二価の連結基を表す。 A^1 及び A^2 は各々独立に、 $-O-$ 、 $-NR-$ (R は水素原子又は置換基を表す。)、 $-S-$ 及び $-CO-$ からなる群から選ばれる基を表す。 R^1 、 R^2 、及び R^3 は各々独立に置換基を表す。 X は 6 族、5 族又は 4 族原子を表す。 n は 0 から 2 までの整数を表す。)

[10]

前記レタデーション発現剤が下記一般式 (I I I) で表される化合物である [7] に記載の VA (垂直配向) 型液晶表示装置。

40

式 (I I I) $Ar^1 - L^2 - X - L^3 - Ar^2$

(式中、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、芳香族基であり、 L^2 及び L^3 は、それぞれ独立に、 $-O-CO-$ 又は $CO-O-$ 基より選ばれる二価の連結基であり、 X は、1, 4-シクロヘキシレン基、ビニレン基又はエチニレン基である。)

[11]

前記ラクトン環重合体を含有する光学異方性層が、少なくとも 1 方向に延伸されたものである [5] ~ [10] に記載の VA (垂直配向) 型液晶表示装置。

[12]

前記延伸時の延伸倍率が 1.3 ~ 5 倍である [11] に記載の液晶表示装置。

【発明の効果】

50

【0025】

本発明により、表示性能と耐湿熱性の両方に優れた液晶表示装置を提供することができる。

【0026】

本発明の一実施形態によれば、光学性能の環境依存性、特に湿度依存性が小さく、さらには、正面コントラストに優れ、更に耐久性に優れる液晶表示装置が提供される。

【0027】

また、本発明の別の実施形態によれば、広範囲の視野角において高いコントラストの画像を表示可能であり、且つカラーシフト（斜め方向から見た際の色味変化）が軽減されたVAモードの液晶表示装置を提供することができる。しかも、この実施形態によれば、本発明の液晶表示装置は、簡便な方法で製造可能である。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の実施形態1-1及び1-2における光学補償シートの一例の断面外略図である。

【図2】本発明の実施形態1-1及び1-2における偏光板の一例の断面外略図である。

【図3】実施例及び比較例の液晶表示装置の断面外略図である。

【図4】実施例及び比較例の液晶表示装置の断面外略図である。

【図5】実施例1-1～1-8及び比較例1-1～1-8の液晶表示装置の断面外略図である。

【図6】実施例2-1～2-3及び比較例2-1～2-3の液晶表示装置の断面外略図である。

【図7】実施例3-1～3-3及び比較例3-1～3-3の液晶表示装置の断面外略図である。

【図8】本発明の実施形態2-1に係る液晶表示装置の概略模式図である。

【図9】本発明の実施形態2-2に係る液晶表示装置の概略模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。本明細書において、アルキル基等の「基」は、特に述べない限り、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。さらに、炭素原子数が限定されている基の場合、該炭素原子数は、置換基が有する炭素原子数を含めた数を意味している。また実質的に直交もしくは平行とは、厳密な角度 $\pm 10^\circ$ の範囲を意味する。

【0030】

また、本明細書において、 $R_e(\lambda)$ 、 $R_{th}(\lambda)$ は各々、波長 λ における面内のレターデーション及び厚さ方向のレターデーションを表す。 $R_e(\lambda)$ はKOBRA 21ADH又はWR（王子計測機器（株）製）において波長 λ nmの光をフィルム法線方向に入射させて測定される。

【0031】

測定されるフィルムが1軸又は2軸の屈折率楕円体で表されるものである場合には、以下の方法により $R_{th}(\lambda)$ は算出される。

$R_{th}(\lambda)$ は前記 $R_e(\lambda)$ を、面内の遅相軸（KOBRA 21ADH又はWRにより判断される）を傾斜軸（回転軸）として（遅相軸がない場合にはフィルム面内の任意の方向を回転軸とする）のフィルム法線方向に対して法線方向から片側50度まで10度ステップで各々その傾斜した方向から波長 λ nmの光を入射させて全部で6点測定し、その測定されたレターデーション値と平均屈折率の仮定値及び入力された膜厚値を基にKOBRA 21ADH又はWRが算出する。

上記において、法線方向から面内の遅相軸を回転軸として、ある傾斜角度にレターデーションの値がゼロとなる方向をもつフィルムの場合には、その傾斜角度より大きい傾斜角

10

20

30

40

50

度でのレターデーション値はその符号を負に変更した後、K O B R A 2 1 A D H又はW Rが算出する。

尚、遅相軸を傾斜軸（回転軸）として（遅相軸がない場合にはフィルム面内の任意の方向を回転軸とする）、任意の傾斜した2方向からレターデーション値を測定し、その値と平均屈折率の仮定値及び入力された膜厚値を基に、以下の式（10）及び式（11）よりR t hを算出することもできる。

【0032】

【数1】

$$Re(\theta) = \left[n_x - \frac{n_y \times n_z}{\sqrt{\{n_y \sin(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{n_x}))\}^2 + \{n_z \cos(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{n_x}))\}^2}} \right] \times \frac{d}{\cos\{\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{n_x})\}} \quad 10$$

$$R t h = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d \quad \begin{array}{l} \text{---式 (10)} \\ \text{---式 (11)} \end{array}$$

【0033】

式中、上記のR e (θ) は法線方向から角度 θ 傾斜した方向におけるレターデーション値をあらわす。

また式中、n x は面内における遅相軸方向の屈折率を表し、n y は面内においてn x に直交する方向の屈折率を表し、n z はn x 及びn y に直交する方向の屈折率を表し、d は膜厚（μm）を表す。

【0034】

測定されるフィルムが1軸や2軸の屈折率楕円体で表現できないもの、いわゆる光学軸（o p t i c a x i s）がないフィルムの場合には、以下の方法によりR t h (λ) は算出される。

R t h (λ) は前記R e (λ) を、面内の遅相軸（K O B R A 2 1 A D H又はW Rにより判断される）を傾斜軸（回転軸）としてフィルム法線方向に対して−50度から+50度まで10度ステップで各々その傾斜した方向から波長λnmの光を入射させて11点測定し、その測定されたレターデーション値と平均屈折率の仮定値及び入力された膜厚値を基にK O B R A 2 1 A D H又はW Rが算出する。

上記の測定において、平均屈折率の仮定値はポリマーハンドブック（J O H N W I L E Y & S O N S , I N C）、各種光学フィルムのカタログの値を使用することができる。平均屈折率の値が既知でないものについてはアップ屈折計で測定することができる。主な光学フィルムの平均屈折率の値を以下に例示する：

セルロースアシレート（1.48）、シクロオレフィンポリマー（1.52）、ポリカーボネート（1.59）、ポリメチルメタクリレート（1.49）、ポリスチレン（1.59）である。

これら平均屈折率の仮定値と膜厚を入力することで、K O B R A 2 1 A D H又はW R はn x、n y、n zを算出する。この算出されたn x、n y、n zよりN z = (n x − n z) / (n x − n y) がさらに算出される。

また、本明細書において、測定波長を特に付記しない場合は、波長550nmにおけるR e 及びR t hであるとする。

【0035】

<実施形態1-1及び1-2>

本発明の実施形態1-1に係るV A（垂直配向）型液晶表示装置は、光源と、一对の基板と該基板に挟持された液晶層とを有する液晶セルと、ラクトン環含有重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物を含むフィルムとを少なくとも有し、該フィルムが、該液晶セルの該光源に近い側に配置されていることを特徴とする。ここで、ラクトン環含有重合体を含有

10

20

30

40

50

する熱可塑性樹脂組成物を含むフィルムは、後述する光学補償シートにおける“ラクトン環含有重合体を含有する熱可塑性樹脂フィルム”の説明をそのまま参照することができる。

【0036】

ここで、「フィルムが、液晶セルの光源に近い側に配置されている」とは、液晶セルの光源側に1層以上のフィルムが設けられる際、ラクトン環含有重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物を含むフィルムが最表層（すなわち、最も光源側）に設けられることを意味し、このフィルムは好ましくは偏光板の保護膜として設けられる

本発明の実施形態1-1に係るVA（垂直配向）型液晶表示装置によれば、光学性能の環境依存性、特に湿度依存性が小さく、さらにはヘイズが小さく、正面コントラストに優れ、更に耐久性や環境依存性に優れる。

10

【0037】

本発明の実施形態1-2に係るVA（垂直配向）型液晶表示装置は、ラクトン環含有重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物を含むフィルムを少なくとも有し、該フィルムの面内レタレーション（Re）及び厚さ方向レタレーション（Rth）がそれぞれ10nm以下であり、該フィルム上に光学異方性層を有することを特徴とする。

本発明の実施形態1-2に係るVA（垂直配向）型液晶表示装置によれば、面内および膜厚方向レタレーションの発現性に優れ、偏光板加工適性に優れ、環境変化時に耐久性に優れ、さらには液晶表示装置を安価で生産性よく製造可能である。

【0038】

20

図1に本発明の実施形態1-1及び1-2において使用され得る光学補償シートの一例の概略断面図を示す。

図1に示す光学補償シート10は、所定の重合体を含有する熱可塑性樹脂フィルム12と光学異方性層14との積層体である。光学異方性層14は、塗布により形成されたポリマー層からなる。光学補償シート10は、光学補償の対象となる液晶セルのモード等に応じて、その光学特性が調整されている。熱可塑性樹脂フィルム12は、光学補償に寄与する光学異方性のフィルムであっても、また、光学等方性のフィルムであってもよいが、熱可塑性樹脂フィルム12が等方性であると、光学補償シート10の光学特性の最適化の調整が容易である。例えば、熱可塑性樹脂フィルム12上に、塗布によりポリマー層を形成した後、延伸処理を施して、光学特性を調整する際に、熱可塑性樹脂フィルム12の寄与分を考慮せずに、ポリマー層を延伸して得られる光学異方性層14の光学特性のみの寄与分を考慮して、延伸条件を決定すればよい。勿論、熱可塑性樹脂フィルム12が光学異方性であってもよい。熱可塑性樹脂フィルム12が光学異方性であると、光学異方性層14の光学特性の光学補償能への寄与分を軽減でき、ポリマー層の厚みをより薄くできる等の点で好ましい。

30

【0039】

図2に本発明の偏光板の一例の概略断面図を示す。

図2に示す偏光板20は、光学補償シート10と、偏光膜16、及び保護フィルム18とを有する。光学補償シート10の熱可塑性樹脂フィルム12は、偏光膜16の保護フィルムとしても機能している。保護フィルム18は、セルロースアシレートフィルム、シクロオレフィン系ポリマーフィルム等のポリマーフィルムからなる。熱可塑性樹脂フィルム12と同一であってもよい。

40

なお、偏光板20を液晶表示装置内に配置する際は、光学補償シート10を液晶セル側、即ち、内側にして、配置するのが好ましい。

【0040】

本実施形態における光学補償シート10は、ポリマー層からなる光学異方性層14と、ラクトン環含有重合体を含有する熱可塑性樹脂フィルム12とが積層された構成であるので、光学性能の環境依存性、特に環境湿度依存性が小さく、面内レタレーション（Re）や厚み方向のレタレーション（Rth）の環境による変動が少ない。その結果、これを保護フィルムとして有する偏光板20の性能も環境に依存して変動し難く、これを備え

50

た、液晶表示装置のコントラスト等の表示特性も、環境依存性が小さく、耐久性に優れる。一方で、熱可塑性樹脂フィルム12のみを延伸処理等して、光学補償能に十分な光学特性を持たせると、ヘイズ値が上昇して、光学補償シートとしての特性を損なうことになる。本実施形態では、熱可塑性フィルム12とポリマー層14との積層体とすることで、ヘイズを上昇させることなく、その光学性能の環境依存性を軽減している。

【0041】

本実施形態における光学補償シートは、所定の重合体を含有する熱可塑性樹脂フィルムと、塗布により形成したポリマー層との積層体からなり、この構成により、ヘイズが小さく、且つ光学特性の環境湿度依存性が小さいという特性を示す。具体的には、上記実施形態1-2に係る液晶表示装置を得ることができる。

本実施形態における光学補償シートの上記熱可塑性樹脂フィルムは、25℃10%RH環境下で測定した面内レターデーション(R_e)値と厚み方向のレターデーション(R_{t h})値と、25℃80%RH環境下で測定したR_e値とR_{t h}値の差異が、いずれも10nm以下であるのが好ましく、0~5nmであるのがより好ましい。

また、本実施形態における光学補償シートは、25℃80%RH環境下で平衡含水率が、1.5%以下であるのが好ましい。

本実施形態における光学補償シートは、ヘイズ値が、1.5%以下であるのが好ましく、0~1.0%であるのがより好ましい。

【0042】

以下、本実施形態における光学補償シートの作製に用いられる種々の材料、及び製造方法について詳細に説明する。

本実施形態における光学補償シートは、塗布により形成されるポリマー層からなる光学異方性層と、ラクトン環含有重合体を含有する熱可塑性樹脂フィルムとが積層された光学補償シートである。

〔光学異方性層〕

本発明では、光学異方性層は、ラクトン環含有重合体を含有する熱可塑性樹脂フィルムに、液状化されたポリマーを塗布することにより形成されるのが好ましい。すなわち、光学異方性層は、塗布により形成されたポリマー層からなるのが好ましい。より具体的には、ポリマー層は、ポリマーを液状化（溶媒に溶解して溶液化することも含む）してそれを展開し、その展開層を固体化させてなる塗工膜として形成される（以下、「塗工方式」という）。即ち、塗布により形成されたポリマー層である。塗工方式で形成することにより、光学異方性層の厚さが0.1~20μm程度であっても、十分な光学特性の光学異方性層となる。一枚のポリマーフィルムを延伸して光学特性を発現される延伸フィルム方式では、フィルム強度の点より厚さを20μm以下とすることが困難であり、特にその厚さで目的とする位相差特性を付与することが困難である。本発明では、ポリマー層を上記方法により形成することによって、薄型化が可能である。薄型化や目的とする位相差特性の付与性の点より、ポリマー層の厚さは、15μm以下であるのが好ましく、12μm以下であるのがより好ましく、10μm以下であるのがさらに好ましい。

【0043】

ポリマー層の形成に用いられるポリマー材料については特に制限はなく、塗工方式により膜形成が可能であり、光学補償に十分な光学特性を延伸処理なしで又は延伸処理を経て発現可能であれば、いずれの材料を用いてもよい。塗工方式でR_e(630)が0~200nm、かつR_{t h}(630)が0~400の範囲にあるポリマー層を形成しうるポリマー材料から選択するのが好ましい。中でも、光透過率が75%以上、特に85%以上の透光性に優れるポリマー層を形成しうる耐熱性の良好なポリマー材料から選択するのが好ましい。膜形成性等の点より、ポリエーテルケトン（特にポリアリールエーテルケトン）、ポリアミド、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミドイミド及びポリエステルイミドから選択される1種、又は2種以上を混合したものなどが好ましく用いられる。とりわけ、光学異方性層はポリイミドを含むのが好ましく、これによって、光学特性の安定性に優れたものとなる。

なお、ポリマー層は、重合性液晶組成物を所定の配向状態とし、その配向状態を重合等によって硬化させて形成したポリマー層であってもよい。

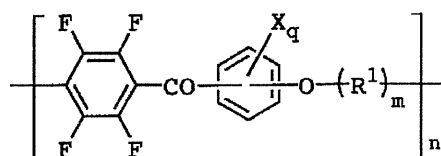
【0044】

前記したポリエーテルケトン、特にポリアリールエーテルケトンの具体例としては、特開2001-49110号公報に記載のものが挙げられ、具体的には、下記の一般式(1)で表される繰返し単位を有するものなどが挙げられる。

【0045】

【化3】

一般式(1)



10

【0046】

上記一般式(1)において、Xはハロゲン、アルキル基又はアルコキシ基である。

上記一般式(1)におけるXとしてのハロゲンとしては、例えばフッ素原子や臭素原子、塩素原子やヨウ素原子などがあげられ、中でもフッ素原子が好ましい。またアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、及びブチル基のように炭素数が1～6のアルキル基及びそのハロゲン置換アルキル基が好ましく、中でも炭素数が1～4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基及びそのハロゲン置換アルキル基が好ましい。より具体的には、メチル基、エチル基、及びそれらトリフルオロメチル基などが挙げられる。

20

【0047】

Xが表すアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、及びブトキシ基のように、炭素数が1～6のアルコキシ基及びそのハロゲン置換アルコキシ基が好ましく、中でも炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基及びそのハロゲン置換アルコキシ基が好ましい。より具体的には、メトキシ基、エトキシ基、及びトリフルオロメトキシ基などが挙げられる。

Xは、特に、フッ素原子であるのが好ましい。

【0048】

前記一般式(1)中、qは、ベンゼン環へのXの結合数を意味し、p-テトラフルオロベンゾイレン基及びオキシアルキレン基との結合位置を除いた水素原子の置換数であり、即ち、0～4の整数である。

30

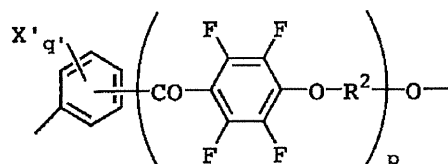
【0049】

前記一般式(1)中、R¹は下記の一般式(2)で表される基であり、mは0又は1である。さらにnは、重合度を表し、2～5000であり、5～500が好ましい。

【0050】

【化4】

一般式(2)



40

【0051】

前記一般式(2)で表される基において、X'はハロゲン、アルキル基又はアルコキシ基であり、ベンゼン環へのX'の結合数q'の値は、0～4の整数である。X'としてのハロゲン、アルキル基又はアルコキシ基としては、前記したXと同じものが例示できる。

【0052】

50

X'の好ましい例には、フッ素原子、メチル基やエチル基、それらのトリフルオロメチル基の如きハロゲン化アルキル基、メトキシ基やエトキシ基、それらのトリフルオロメトキシ基の如きハロゲン化アルコキシ基が含まれる。中でも、フッ素原子が好ましい。

【0053】

前記一般式(1)及び(2)において、XとX'は、同じであってもよいし、異なってもよい。また一般式(1)及び(2)においてq又はq'が2以上であることに基づいて分子中に2個以上存在するX又はX'は、同じであってもよいし、異なってもよい。

【0054】

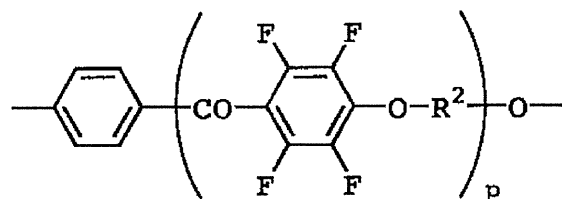
特に好ましいR¹は、下記の一般式(3)で表される基である。

10

【0055】

【化5】

一般式(3)



20

【0056】

前記一般式(2)及び(3)においてR²は、2価の芳香族基であり、pは0又は1である。前記2価の芳香族基の例には、(o, m又はp-)フェニレン基、ナフタレン基、ビフェニル基、アントラセン基、(o, m又はp-)テルフェニル基、フェナントレン基、ジベンゾフラン基、ビフェニルエーテル基、ビフェニルスルホン基、及び下記群Iから選択される2価の芳香族基などが含まれる。なお、当該2価の芳香族基は、その芳香環に直接結合する水素が前記したハロゲン、アルキル基又はアルコキシ基で置換されていてもよい。

【0057】

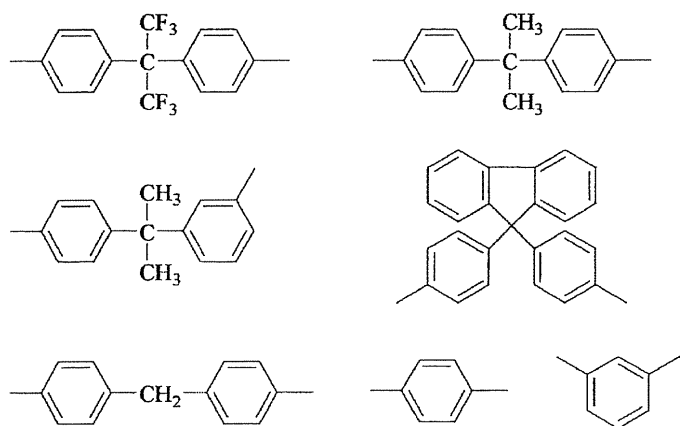
前記2価の芳香族基(R²)は、下記の式で表されるものである。

30

【0058】

【化6】

群I



40

【0059】

前記一般式(1)で表されるポリアリールエーテルケトンには、同一の繰返し単位からなっているてもよいし、異なる繰返し単位の2種又は3種以上を有するものであってもよい。後者の場合、各繰返し単位は、ブロック状に存在していてもよいし、ランダムに存在して

50

いてもよい。

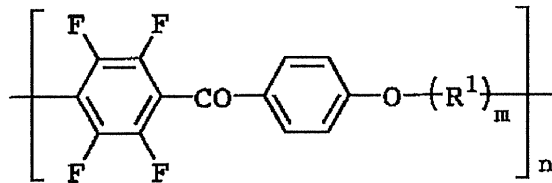
【0060】

上記一般式(1)で表されるポリアリールエーテルケトンの中でも、下記一般式(4)で表されるものが好ましい。

【0061】

【化7】

一般式(4)



10

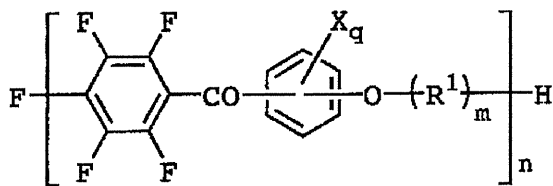
【0062】

また分子末端の基を含めた場合の好ましいポリアリールエーテルケトンは、一般式(1)に対応して下記の一般式(5)で表されるものであり、一般式(4)に対応するものは下記の一般式(6)で表されるものである。これらは分子内のp-テトラフルオロベンゾイレン基側にフッ素原子が結合し、オキシアルキレン基側に水素原子が結合したものである。

【0063】

【化8】

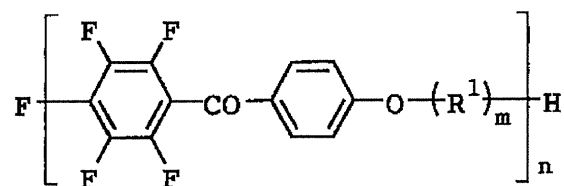
一般式(5)



【0064】

【化9】

一般式(6)



30

【0065】

一般式(4)～(6)中、 R^1 、X、m、n及びqは、一般式(1)と同義である。

【0066】

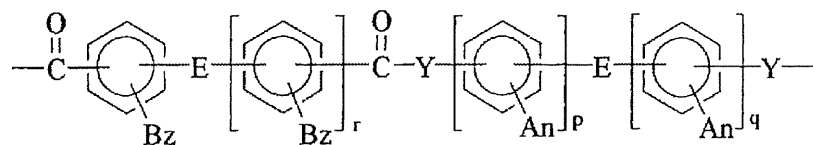
一方、上記したポリアミド又はポリエステル具体例としては、例えば下記の一般式(7)で表される繰返し単位を有するものなどがあげられる。

【0067】

40

【化 1 0】

一般式 (7)



【0068】

前記一般式 (7) において、Bは、ハロゲン、炭素数 1～3 のアルキル基若しくはそのハロゲン化物、それらの 1 種若しくは 2 種以上で置換されたフェニル基、又は非置換のフェニル基である。z は 0～3 の整数である。

10

【0069】

E は、共有結合、炭素数 2 のアルケニル基若しくはそのハロゲン化物、 CH_2 基、 $\text{C}(\text{CX}_3)_2$ 基、CO 基、O 原子、S 原子、 SO_2 基、 $\text{Si}(\text{R})_2$ 基、又は NR 基である。

前記の $\text{C}(\text{CX}_3)_2$ 基における X は、水素原子又はハロゲンであり、 $\text{Si}(\text{R})_2$ 基及び NR 基における R は、炭素数 1～3 のアルキル基又はそのハロゲン化物である。なお E は、カルボニル基又は Y 基に対してメタ位又はパラ位にある。またハロゲンは、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子又は臭素原子である (以下、一般式 (7) において同じ)。

20

【0070】

さらに Y は、O 原子又は NH 基である。A は、水素原子、ハロゲン、炭素数 1～3 のアルキル基若しくはそのハロゲン化物、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1～3 のチオアルキル基、炭素数 1～3 のアルコキシ基若しくはそのハロゲン化物、アリアル基若しくはそのハロゲン化物、炭素数 1～9 のアルキルエステル基、炭素数 1～12 のアリアルエステル基若しくはその置換誘導体、又は炭素数 1～12 のアリアルアミド基若しくはその置換誘導体である。

【0071】

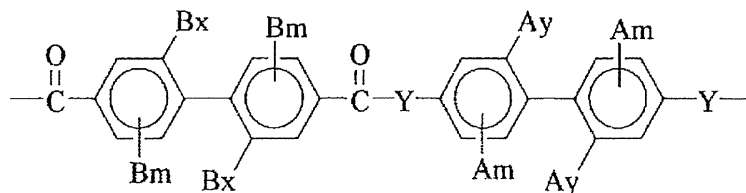
また n は 0～4 の整数、p は 0～3 の整数、q は 1～3 の整数、r は 0～3 の整数である。好ましいポリアミド又はポリエステルは、前記の r と q が 1 であり、そのビフェニル環の少なくとも 1 個が 2 位及び 2' 位で置換されてなる下記の一般式 (8) で表される繰返し単位を有するものである。

30

【0072】

【化 1 1】

一般式 (8)



40

【0073】

前記一般式 (8) において m は 0～3 の整数、好ましくは 1 又は 2 であり、x 及び y は 0 又は 1 で、かつ共に 0 であることはない。なお、他の記号は前記の一般式 (7) の場合と同義であるが、E はカルボニル基又は Y 基に対してパラ配向の共有結合である。

【0074】

前記一般式 (7) 及び (8) において、B、E、Y 又は A が分子中に複数存在する場合、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。z、n、m、x、y も同様に同じであってもよいし、異なってもよい。なおその場合、B、E、Y、A、z、n、m、x、y は、それぞれ独立に判断される。

50

【0075】

前記一般式(7)で表されるポリアミド又はポリエステルは、同じ繰返し単位からなっているてもよいし、異なる繰返し単位の2種又は3種以上を有するものであってもよい。後者の場合、各繰返し単位は、ブロック状に存在しているてもよいし、ランダムに存在しているてもよい。

【0076】

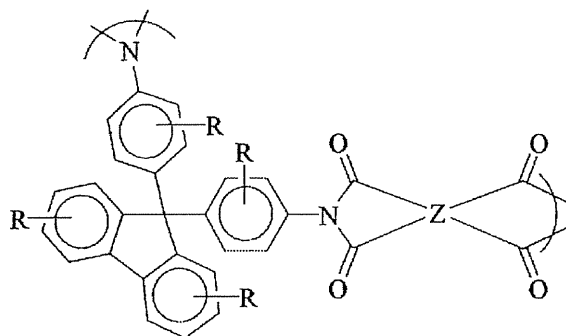
他方、上記したポリアミドの具体例としては、例えば9,9-ビス(アミノアリール)フルオレンと芳香族テトラカルボン酸二無水物との縮合重合生成物を含み、下記の一般式(9)で表される繰返し単位を1単位以上有するものなどがあげられる。

【0077】

10

【化12】

一般式(9)



20

【0078】

前記一般式(9)において、Rは、水素原子、ハロゲン、フェニル基、1~4個のハロゲン若しくは1~10個の炭素原子を有するアルキル基で置換されたフェニル基、又は1~10個の炭素原子を有するアルキル基である。4個のRは、各々独立に決定でき、0~4個の範囲で置換することができる。その置換基は、前記のものであることが好ましいが、一部に異なるものを含んでいてもよい。なおハロゲンは、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子又は臭素原子である(以下、一般式(9)において同じ)。

【0079】

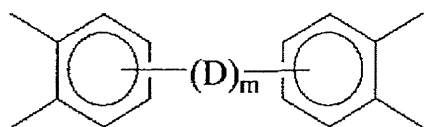
30

Zは、6~20個の炭素原子を有する三置換芳香族基である。好ましいZは、ピロメリット基、あるいはナフチレン基やフルオレニレン基、ベンゾフルオレニレン基やアントラセニレン基の如き多環式芳香族基若しくはその置換誘導体、又は下記の一般式(10)で表される基である。なお前記多環式芳香族基の置換誘導体における置換基としては、ハロゲン、1~10個の炭素原子を有するアルキル基又はそのフッ素化物などがあげられる。

【0080】

【化13】

一般式(10)



40

【0081】

前記一般式(10)において、Dは、共有結合、 $C(R^2)_2$ 基、CO基、O原子、S原子、 SO_2 基、 $Si(C_2H_5)_2$ 基、 $N(R^3)_2$ 基又はそれらの組合せであり、mは1~10の整数である。なお、上記の2個の R^2 は、各々独立に、水素原子又は $C(R^4)_3$ 基である。また、上記の2個の R^3 は、各々独立に、水素原子、1~約20個の炭素原子を有するアルキル基、又は約6~約20個の炭素原子を有するアリール基である。上記3個の R^4 は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又は塩素原子である。

50

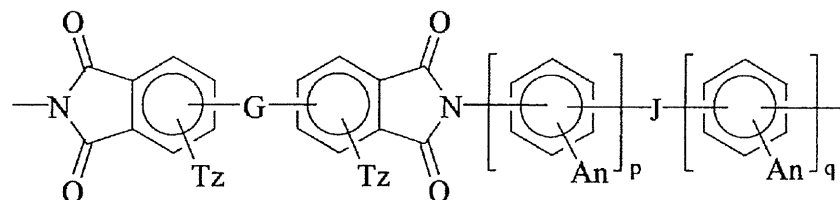
【0082】

また、前記以外のポリイミドとして下記の一般式（11）、（12）で表される単位を有するものなどあげることができる。一般式（13）で表される単位を有するポリイミドが好ましい。

【0083】

【化14】

一般式（11）

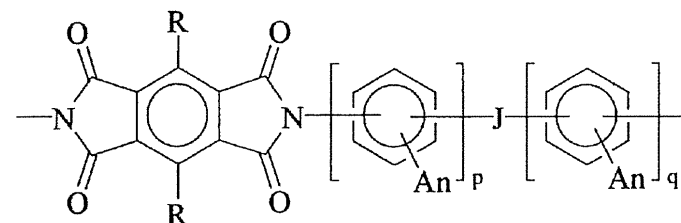


10

【0084】

【化15】

一般式（12）

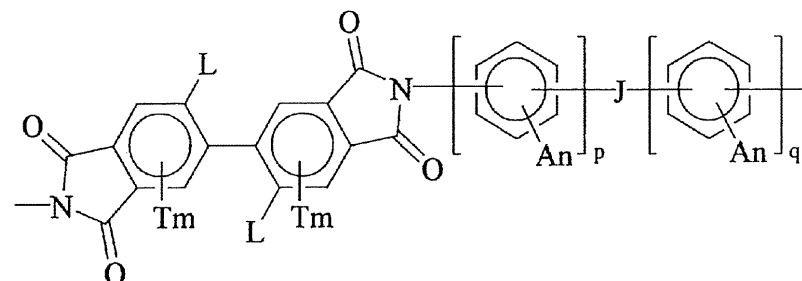


20

【0085】

【化16】

一般式（13）



30

【0086】

上記の一般式（11）、（12）、（13）において、T及びLは、ハロゲン、炭素数1～3のアルキル基若しくはそのハロゲン化物、それらの1種若しくは2種以上で置換されたフェニル基、又は非置換のフェニル基である。前記のハロゲンは、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子又は臭素原子である（以下、一般式（11）、（12）、（13）において同じ）。zは0～3の整数である。

40

【0087】

またG及びJは、共有結合若しくは結合ボンド、CH₂基、C(CX₃)₂基、CO基、O原子、S原子、SO₂基、Si(C₂H₅)₂基、又はN(CH₃)基である。前記C(CX₃)₂基におけるX₃は、水素原子又はハロゲンである。

【0088】

Aは、水素原子、ハロゲン、アルキル基若しくはそのハロゲン化物、ニトロ基、シアノ基、チオアルキル基、アルコキシ基若しくはそのハロゲン化物、アリール基若しくはそのハロゲン化物、又はアルキルエステル基若しくはその置換誘導体である。

【0089】

50

Rは、水素原子、ハロゲン、フェニル基若しくはそのハロゲン化物等の置換フェニル基、又はアルキル基若しくはそのハロゲン化物等の置換アルキル基である。mは0～2の整数、nは0～4の整数、pは0～3の整数、qは1～3の整数である。

【0090】

なお、前記の一般式(11)、(12)、(13)においてT、A、R又はLは、それぞれ独立に、分子中に複数存在する場合、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。z、n、mも同様に同じであってもよいし、異なってもよい。なおその場合、T、A、R、L、z、n、mは、それぞれ独立に判断される。

【0091】

前記一般式(9)、(11)、(12)、(13)で表されるポリイミドは、同じ繰返し単位からなってもよいし、異なる繰返し単位の2種又は3種以上を有するものであってもよい。その異なる繰返し単位は、前記以外の酸二無水物及びジアミンの少なくともいずれかを共重合させて形成したものであってもよい。ジアミンとしては、特に芳香族ジアミンが好ましい。後者の異なる繰返し単位を有する場合、各繰返し単位は、ブロック状に存在していてもよいし、ランダムに存在していてもよい。

【0092】

前記異なる繰返し単位を形成するための酸二無水物としては、例えばピロメリト酸二無水物、3,6-ジフェニルピロメリト酸二無水物、3,6-ビス(トリフルオロメチル)ピロメリト酸二無水物、3,6-ジプロモピロメリト酸二無水物、3,6-ジクロロピロメリト酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルカルボン酸二無水物、ビス(2,3-ジカルボフェニル)メタン二無水物があげられる。

【0093】

またビス(2,5,6-トリフルオロ-3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物(4,4'-オキシジフタル酸無水物)、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物(3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物)、4,4'-[4,4'-イソプロピリデン-ジ(p-フェニレンオキシ)]ビス(フタル酸無水物)も前記酸二無水物の例としてあげられる。

【0094】

さらにN,N-(3,4-ジカルボキシフェニル)-N-メチルアミン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジエチルシラン二無水物、2,3,6,7-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物や1,2,5,6-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、2,6-ジクロロ-ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物の如きナフタレンテトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物やピラジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ピリジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物の如き複素環式芳香族テトラカルボン酸二無水物なども前記酸二無水物の例としてあげられる。

【0095】

好ましく用いうる酸二無水物は、2,2'-ジプロモ-4,4',5,5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物や2,2'-ジクロロ-4,4',5,5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-トリハロ置換二無水物の如き2,2'-置換二無水物などであり、特に2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,4',5,5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

【0096】

一方、前記した異なる繰返し単位を形成するためのジアミンとしては、例えば(o,m又はp-)フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、1,4-ジアミノ-2-メトキシベンゼン、1,4-ジアミノ-2-フェニルベンゼン、1,3-ジアミノ-4-ク

10

20

30

40

50

ロロベンゼンの如きベンゼンジアミン、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3'-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンがあげられる。

【0097】

また4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 8-ジアミノナフタレンや1, 5-ジアミノナフタレンの如きナフタレンジアミン、2, 6-ジアミノピリジンや2, 4-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノ-S-トリアジンの如き複素環式芳香族ジアミンなども前記したジアミンの例としてあげられる。

【0098】

好ましく用いうるポリイミドは、例えば2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物や4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-2, 2'-ジフェニルプロパン二無水物、ナフタレントトラカルボン酸二無水物やビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物などの芳香族系酸二無水物を用いて調製された、耐熱性で溶媒可溶性のポリイミドである。

【0099】

またジアミンとして、例えば4, 4-(9-フルオレニリデン)-ジアニリンや2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンや2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 5, 5'-テトラクロロベンジジンや2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンや1, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンや1, 3'-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンなどの芳香族系ジアミンを用いて調製された、耐熱性で溶媒可溶性のポリイミドも好ましく用いうる。

【0100】

他方、上記したポリアミドイミド又はポリエステルイミドとしては、特に限定はなく適宜なものを1種又は2種以上用いうる。特開昭61-162512号公報に記載されたポリアミドイミドや、特開昭64-38472号公報に記載されたポリエステルイミドなどが好ましく用いうる。

【0101】

一般式(9)に示すように主鎖に対してフルオレン環のような環構造の盤面が垂直に立つユニットを導入することで、ポリマー層を延伸した場合に延伸方向と直交方向の屈折率が増大し、ロールフィルムにおいて縦一軸延伸によって、幅方向の屈折率が大きなフィルムを得ることができる。このようなフィルムを使用することで縦一軸延伸フィルムでも、偏光膜とRoll-to-Rollで貼り合わせて光学補償機能を有する偏光板を作製することができる。

【0102】

また、一般式(9)に示すように主鎖に対してフルオレン環のような環構造の盤面が垂直に立つユニットと、主鎖方向に沿って芳香族環が並んだユニットの割合を調整することで、ポリマー層の波長分散を調整することができる。

【0103】

ポリマー層形成に用いるポリマーの分子量は、特に限定はないが溶剤に可溶であること

10

20

30

40

50

が好ましい。塗工膜の厚さ制度や表面精度ないし表面平滑性、膜強度、フィルム化した場合の伸縮や歪等によるクラック発生の防止性、溶剤に対する溶解性（ゲル化防止）などの点より質量平均分子量に基づいて1万～100万であるのが好ましく、2万～50万であるのがより好ましく、5万～20万であるのがさらに好ましい。なお質量平均分子量は、ポリエチレンオキサ이드を標準試料とし、ジメチルホルムアミド溶媒を使用してゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した値である。

【0104】

ポリマー層の形成には上記のポリアリールエーテルケトン、ポリアミド、ポリエステルやポリイミド等のポリマーを単独で用いてもよいし、同種物を2種以上混合して用いてもよい。また、例えばポリアリールエーテルケトンとポリアミドの混合物の如く、異なる官能基を持つ2種以上のポリマーの混合物として用いてもよい。

10

【0105】

またポリマー層を形成には、上記以外の適宜なポリマーの1種又は2種以上を併用してもよい。その併用ポリマーの例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ABS樹脂及びAS樹脂、ポリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリケトン、ポリイミド、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート、ポリアリレート、液晶ポリマー（光重合性液晶モノマーを含む）などの熱可塑性樹脂があげられる。

【0106】

またエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹脂の如き熱硬化性樹脂なども前記併用ポリマーの例としてあげられる。併用ポリマーの使用量は、前記ポリエーテルケトン等の配向性が著しく低下しない範囲であれば特に制限されないが、通常50質量%以下であるのが好ましく、40質量%以下であるのがより好ましく、30質量%以下であるのがさらに好ましい。

20

【0107】

上記のように複数のポリマーを併用することで、光学異方性、波長分散特性、強度・弾性率等の力学物性、透水性、平面性、ポリマーフィルムとの密着性、粘着剤との密着性等の種々の物性を好ましい範囲に調整することができる。

【0108】

ポリマー層を形成する固体ポリマーの液状化には、熱可塑性ポリマーを加熱して溶融させる方式や、固体ポリマーを溶媒に溶解させて溶液とする方法などの適宜な方式を採用することができる。従って当該展開層の固体化は、前者の溶融液ではその展開層を冷却させることにより、また後者の溶液ではその展開層より溶媒を除去して乾燥させることにより行うことができる。ポリマー層の形成に際しては、安定剤や可塑剤や金属類等からなる種々の添加剤を必要に応じて配合することができる。

30

【0109】

ポリマー層の膜厚ムラは光学補償シートの $R_e(\lambda)$ 及び $R_{th}(\lambda)$ のムラの原因となるため低減することが好ましい。ポリマー層の膜厚ムラは塗布手段の調整、乾燥手段の調整によって低減が可能であり、またポリマー層を塗布する支持体の平滑性を向上させることによっても低減が可能である。ポリマー層の塗布液中にレベリング剤を添加することにより著しく膜厚ムラを低減できる。レベリング剤としては、ポリマー層の塗布液の表面張力を低下させる界面活性能のある材料を用いる。

40

【0110】

このようなレベリング剤としては、ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物、ステアリン酸エチレンオキサイド付加物等のポリエチレングリコール型非イオン系界面活性剤；ソルビタンパルチミン酸モノエステル、ソルビタンステアリン酸モノエステル、ソルビタンステアリン酸トリエステル等の多価アルコール型非イオン系界面活性剤；パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルベタイン等のフッ素系界面活性剤；アルキル変成シリコンオイル、ポリエー

50

テル変成シリコンオイル等のシリコン系界面活性剤等があげられる。より具体的にはシリコン系界面活性剤としては、ディスパロンLS-009（楠本化成製）、フッ素系界面活性剤としてはディフェンサーMCF-323、メガファックF-171、F-172、F-177、F-142D、F-144D、F-140NK（以上、大日本インキ化学工業製）、フロラードFC-430、FC-170、FC-170C（以上、住友スリーエム製）、アクリル系界面活性剤としてはディスパロンL-1980（楠本化成製）、モダフロー（日本モンサント製）等があげられる。また、特開平9-230143号公報記載のものも使用できる。

【0111】

上記のレベリング剤は界面活性があるためポリマー層の表面に多く分布する。形成されたポリマー層の表面にレベリング剤が多く存在すると、液晶セルに偏光板を貼り付ける際に使用する粘着剤とポリマー層との接着性が弱くなり、偏光板に不具合があった場合に偏光板を液晶セルから剥がすリワーク作業において粘着剤が液晶セルに残ってしまい、別途粘着剤を有機溶剤でふき取る等作業性が悪くなる。特にフッ素系界面活性剤を使用する場合、粘着剤と接着性が弱くなる場合がある。レベリング剤はポリマー層の厚みムラを低減するために非常に有効であるが、ポリマー層が形成された後にポリマー層表面に残存している必要はなく、むしろポリマー層表面からはなくなったほうが好ましい。ポリマー層を有する光学補償シートを偏光膜に貼り合わせる際に行う鹼化処理によって、ポリマー層表面のレベリング剤は除去されることが好ましい。また、有機溶剤でレベリング剤を洗い流してもよい。

【0112】

ポリマー材料を塗工した後、乾燥して、ポリマー層を形成してもよい。乾燥には自然乾燥（風乾）方式や加熱乾燥方式、特に40～200℃の加熱乾燥方式、減圧乾燥方式などの適宜な方式の1種又は2種以上を採ることができる。乾燥時の乾燥ムラによる厚みムラ低減のためには、塗布直後の環境の風を層流とすることが好ましく、また風速を1m/min以下とすることが好ましい。さらに、塗布直後に吹かせる乾燥風の動きによる塗布膜の厚みムラ発生を抑えるために乾燥風を吹かせない凝縮乾燥を行うことが好ましい。

【0113】

前記溶媒としては、例えばクロロホルムやジクロロメタン、四塩化炭素やジクロロエタン、テトラクロロエタンやトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンやクロロベンゼン、オルソジクロロベンゼンの如きハロゲン化炭化水素類、フェノールやパラクロロフェノールの如きフェノール類、ベンゼンやトルエン、キシレンやメトキシベンゼン、1,2-ジメトキシベンゼンの如き芳香族炭化水素類、アセトンやメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンやシクロヘキサノン、シクロペンタノンや2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンの如きケトン類、酢酸エチルや酢酸ブチルの如きエステル類が挙げられる。

【0114】

また、ト-ブチルアルコールやグリセリン、エチレングリコールやトリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテルやジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールやジプロピレングリコール、2-メチル-2,4-ペンタジオールの如きアルコール類、ジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミドの如きアミド類、アセトニトリルやブチロニトリルの如きニトリル類、ジエチルエーテルやジブチルエーテル、テトラヒドロフランの如きエーテル類、その他、塩化メチレンや二硫化炭素、エチルセロソルブやブチルセロソルブなども前記溶媒の例としてあげられる。

【0115】

溶媒は、単独で、あるいは2種以上を適宜な組合せで混合して用いることができる。溶液は、塗工粘度等の点より、溶媒100質量部に対して固体ポリマーを2～100質量部、就中5～50質量部、特に10～40質量部溶解させたものが好ましい。

【0116】

上記の溶剤はポリマー層を形成する材料を溶解する機能を有するものを選択することは

もちろんであるが、ポリマー層溶液を塗布する支持体を浸食しないものを選択することが好ましい。

【0117】

液状化したポリマーの展開には、例えばスピンコート法やロールコート法、フローコート法やプリント法、ディップコート法や流延成膜法、バーコート法やグラビア印刷法等のキャスト法、押出法などの適宜なフィルム形成方式を採ることができる。就中、厚さムラや配向歪ムラ等の少ないフィルムの量産性などの点より、キャスト法等の溶液製膜法が好ましく適用することができる。

【0118】

光学補償効果の点から、ポリマー層の $R_e(630)$ は $0 \sim 200 \text{ nm}$ が好ましく、 $5 \sim 100 \text{ nm}$ がさらに好ましく、 $10 \sim 50 \text{ nm}$ が特に好ましい。また、ポリマー層の $R_{th}(630)$ は $0 \sim 400 \text{ nm}$ が好ましく、 $10 \sim 200 \text{ nm}$ が好ましく、 $20 \sim 150 \text{ nm}$ が特に好ましい。

10

【0119】

ポリマー層は、展開層を固体化させた後、その R_e 等の制御を目的に必要に応じて、面内における分子を配向させる処理を施したものであってもよい。すなわち当該展開層を固体化させただけの状態では、 R_e が小さいことが普通である。ちなみに層厚を $5 \mu\text{m}$ とした場合、 R_e は通例、 15 nm 以下であるのが好ましく、 $0.1 \sim 10 \text{ nm}$ であるのがより好ましい。

【0120】

一方、前記の配向処理を施すことにより、面内における配向軸の精度を高めることができ、 R_e を増大させることができる。従って $R_{th}(\lambda)$ 、 $R_e(\lambda)$ 等の位相差特性を制御することができる。

20

【0121】

前記した面内で分子を配向させる処理は、伸張処理及び収縮処理の少なくともいずれかの処理として施すことができ、その伸張処理は、例えば延伸処理などとして施すことができる。延伸処理には逐次方式や同時方式等による二軸延伸方式、自由端方式や固定端方式等の一軸延伸方式などの適宜な方式の1種又は2種以上を適用することができる。ボーイング現象を抑制する点よりは一軸延伸方式が好ましい。

【0122】

一方、収縮処理は、例えばポリマー層の塗工形成を基材上で行って、その基材の温度変化等に伴う寸法変化を利用して収縮力を作用させる方式などにより行うことができる。その場合、熱収縮性フィルムなどの収縮能を付与した基材を用いることもでき、そのときには延伸機等を利用して収縮率を制御することが望ましい。

30

【0123】

ポリマー層の好ましい形成方式は、溶媒に溶解させて液状化したポリマー溶液を後述する熱可塑性樹脂フィルムの表面に展開して乾燥させ、必要に応じて、該フィルムを介して伸張処理又は収縮処理の一方又は両方を施す方式である。この方式によれば、ポリマー層を熱可塑性樹脂フィルムで支持した状態で処理できて製造効率や処理精度などに優れており、連続製造も可能である。

40

【0124】

〔ラクトン環含有重合体を含有する熱可塑性樹脂フィルム〕

本実施形態における光学補償シートは、ラクトン環含有重合体を含有する熱可塑性樹脂フィルムを有する。該フィルムは、光学異方性であっても、光学等方性であってもよい。

以下、本発明のラクトン環含有重合体を含有する熱可塑性樹脂フィルムについて詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更して実施することができる。

【0125】

《ラクトン環含有重合体》

本実施形態で用いるラクトン環含有重合体を含有する熱可塑性樹脂フィルムは、好まし

50

くはフィルム幅が1300mm以上であるが、より好ましくは1500mm以上である。また、該フィルムの膜厚は好ましくは20 μ m～100 μ mであるが、より好ましくは20～65 μ mである。本発明で用いるラクトン環含有重合体を含有する熱可塑性樹脂フィルムは、ラクトン環含有重合体を主成分として含有する。その他の熱可塑性樹脂を含有していてもよい。

【0126】

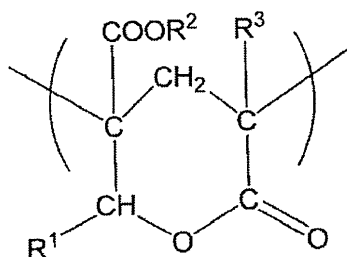
ラクトン環含有重合体は、好ましくは、下記式(20)で示されるラクトン環構造を有する。

【0127】

【化17】

10

式(20)



【0128】

20

式中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の有機残基を表し、有機残基は酸素原子を含有していてもよい。

【0129】

有機残基の炭素数は1～15が好ましく、1～12がより好ましく、1～8がさらに好ましく、1～5がさらにより好ましい。有機残基として、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換のアルコシ基などを挙げることができる。R¹、R²、R³として、より好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基であり、さらに好ましくは水素原子、メチル基、エチル基であり、さらに

30

【0130】

ラクトン環含有重合体の構造中における上記式(20)で示されるラクトン環構造の含有割合は、好ましくは5～90質量%、より好ましくは10～70質量%、さらに好ましくは10～60質量%、特に好ましくは10～50質量%である。ラクトン環構造の含有割合を5質量%以上とすることにより、得られた重合体の耐熱性、耐溶剤性及び表面硬度が向上する傾向にあり、ラクトン環構造の含有割合を90質量%以下とすることにより、得られた重合体の成形加工性が向上する傾向にある。

【0131】

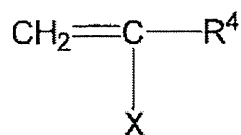
ラクトン環含有重合体は、上記式(20)で示されるラクトン環構造以外の構造を有していてもよい。上記式(20)で示されるラクトン環構造以外の構造としては、例えば、ラクトン環含有重合体の製造方法として後述するような、(メタ)アクリル酸エステルと、ヒドロキシ基含有単量体と、不飽和カルボン酸と、下記式(21)で示される単量体とからなる群から選択される少なくとも1種の単量体を重合して形成される重合体構造単位(繰返し構造単位)が好ましい。

40

【0132】

【化 18】

式 (21)



【0133】

式中、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 X は水素原子、炭素原子数 1～20 のアルキル基、アリール基、 $-\text{OAc}$ 基、 $-\text{CN}$ 基、 $-\text{CO}-\text{R}^5$ 基、又は $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^6$ 基を表し、 Ac はアセチル基を表し、 R^5 及び R^6 は水素原子又は炭素原子数 1～20 の有機残基を表す。炭素原子数 1～20 の有機残基については、上記式 (20) における有機残基の説明を参照することができる。

ここで、 X は、アルキル基又はアリール基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基など）が好ましい。

【0134】

ラクトン環含有重合体の構造中における上記式 (20) で示されるラクトン環構造以外の構造の含有割合は、（メタ）アクリル酸エステルを重合して形成される重合体構造単位（繰り返し構造単位）の場合、好ましくは 10～95 質量%、より好ましくは 10～90 質量%、さらに好ましくは 40～90 質量%、特に好ましくは 50～90 質量%であり、ヒドロキシ基含有単量体を重合して形成される重合体構造単位（繰り返し構造単位）の場合、好ましくは 0～30 質量%、より好ましくは 0～20 質量%、さらに好ましくは 0～15 質量%、特に好ましくは 0～10 質量%である。また、不飽和カルボン酸を重合して形成される重合体構造単位（繰り返し構造単位）の場合、好ましくは 0～30 質量%、より好ましくは 0～20 質量%、さらに好ましくは 0～15 質量%、特に好ましくは 0～10 質量%である。さらに、上記式 (21) で示される単量体を重合して形成される重合体構造単位（繰り返し構造単位）の場合、好ましくは 0～30 質量%、より好ましくは 0～20 質量%、さらに好ましくは 0～15 質量%、特に好ましくは 0～10 質量%である。

【0135】

ラクトン環含有重合体の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、重合工程によって分子鎖中にヒドロキシ基とエステル基とを有する重合体 (a) を得た後、得られた重合体 (a) を加熱処理することによりラクトン環構造を重合体に導入するラクトン環化縮合工程を行うことによって得られる。

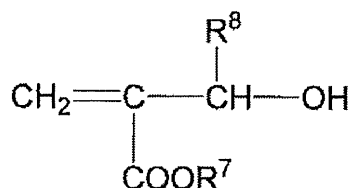
【0136】

重合工程においては、例えば、下記式 (22) で示される単量体を配合した単量体成分の重合反応を行うことにより、分子鎖中にヒドロキシ基とエステル基とを有する重合体を得られる。

【0137】

【化 19】

式 (22)



【0138】

式中、 R^7 及び R^8 は、互いに独立して、水素原子又は炭素原子数 1～20 の有機残基を表す。

ここで、炭素原子数 1～20 の有機残基としては、上記式 (20) における有機残基の説明を参照することができる。

【0139】

上記式 (22) で示される単量体としては、例えば、2- (ヒドロキシメチル) アクリル酸メチル、2- (ヒドロキシメチル) アクリル酸エチル、2- (ヒドロキシメチル) アクリル酸イソプロピル、2- (ヒドロキシメチル) アクリル酸 n-ブチル、2- (ヒドロキシメチル) アクリル酸 t e r t -ブチルなどが挙げられる。これらの単量体のうち、2- (ヒドロキシメチル) アクリル酸メチル、2- (ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルが好ましく、耐熱性を向上させる効果が高いことから、2- (ヒドロキシメチル) アクリル酸メチルが特に好ましい。これらの単量体は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

10

【0140】

重合工程に供する単量体成分中における上記式 (22) で示される単量体の含有割合は、好ましくは 5～90 質量%、より好ましくは 10～70 質量%、さらに好ましくは 10～60 質量%、特に好ましくは 10～50 質量%である。上記式 (22) で示される単量体の含有割合を 5 質量%以上とすると、得られた重合体の耐熱性、耐溶剤性及び表面硬度が向上する傾向にある。逆に、上記式 (22) で示される単量体の含有割合を 90 質量%以下とすると、重合工程やラクトン環化縮合工程においてゲル化が起こることや、得られた重合体の成形加工性が向上する傾向にある。

【0141】

重合工程に供する単量体成分には、上記式 (22) で示される単量体以外の単量体を配合してもよい。このような単量体としては、特に限定されるものではないが、例えば、(メタ) アクリル酸エステル、ヒドロキシ基含有単量体、不飽和カルボン酸、および、上記式 (21) で示される単量体などが挙げられる。これらの単量体は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

20

【0142】

(メタ) アクリル酸エステルとしては、上記式 (22) で示される単量体以外の (メタ) アクリル酸エステルである限り、特に限定されるものではないが、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 t e r t -ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 t e r t -ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸エステル；などが挙げられる。これらの (メタ) アクリル酸エステルは、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。これらの (メタ) アクリル酸エステルのうち、得られた重合体の耐熱性や透明性が優れることから、メタクリル酸メチルが特に好ましい。

30

【0143】

上記式 (22) で示される単量体以外の (メタ) アクリル酸エステルを用いる場合、重合工程に供する単量体成分中におけるその含有割合は、好ましくは 10～95 質量%、より好ましくは 10～90 質量%、さらに好ましくは 40～90 質量%、特に好ましくは 50～90 質量%である。

40

【0144】

ヒドロキシ基含有単量体としては、上記式 (22) で示される単量体以外のヒドロキシ基含有単量体である限り、特に限定されるものではないが、例えば、 α -ヒドロキシメチルスチレン、 α -ヒドロキシエチルスチレン、2- (ヒドロキシエチル) アクリル酸メチルなどの 2- (ヒドロキシアルキル) アクリル酸エステル；2- (ヒドロキシエチル) アクリル酸などの 2- (ヒドロキシアルキル) アクリル酸；などが挙げられる。これらのヒドロキシ基含有単量体は、単独で用いてもよいし 2 種以上を併用してもよい。

【0145】

上記式 (22) で示される単量体以外のヒドロキシ基含有単量体を用いる場合、重合工

50

程に供する単量体成分中におけるその含有割合は、好ましくは0～30質量%、より好ましくは0～20質量%、さらに好ましくは0～15質量%、特に好ましくは0～10質量%である。

【0146】

不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 α -置換アクリル酸、 α -置換メタクリル酸などが挙げられる。これらの不飽和カルボン酸は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの不飽和カルボン酸のうち、本発明の効果を十分に発揮させる点で、アクリル酸、メタクリル酸が特に好ましい。

【0147】

不飽和カルボン酸を用いる場合、重合工程に供する単量体成分中におけるその含有割合は、好ましくは0～30質量%、より好ましくは0～20質量%、さらに好ましくは0～15質量%、特に好ましくは0～10質量%である。

【0148】

上記式(21)で示される単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メチルビニルケトン、エチレン、プロピレン、酢酸ビニルなどが挙げられる。これらの単量体は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの単量体のうち、スチレン、 α -メチルスチレンが特に好ましい。

【0149】

上記式(21)で示される単量体を用いる場合、重合工程に供する単量体成分中におけるその含有割合は、好ましくは0～30質量%、より好ましくは0～20質量%、さらに好ましくは0～15質量%、特に好ましくは0～10質量%である。

【0150】

単量体成分を重合して分子鎖中にヒドロキシ基とエステル基とを有する重合体を得るための重合反応の形態としては、溶剤を使用する重合形態であることが好ましく、溶液重合が特に好ましい。

【0151】

重合温度や重合時間は、使用する単量体の種類や割合などに応じて変化するが、例えば、好ましくは、重合温度が0～150℃、重合時間が0.5～20時間であり、より好ましくは、重合温度が80～140℃、重合時間が1～10時間である。

【0152】

溶剤を使用する重合形態の場合、重合溶剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤；テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤などが挙げられる。これらの溶剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。また、溶剤の沸点が高すぎると、最終的に得られるラクトン環含有重合体の残存揮発分が多くなることから、沸点が50～200℃である溶剤が好ましい。

【0153】

重合反応時には、必要に応じて、重合開始剤を添加してもよい。重合開始剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどの有機過氧化物；2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；などが挙げられる。これらの重合開始剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。重合開始剤の使用量は、単量体の組合せや反応条件などに応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。

【0154】

重合を行う際には、反応液のゲル化を抑制するために、重合反応混合物中の生成した重合体の濃度が50質量%以下となるように制御することが好ましい。具体的には、重合反

10

20

30

40

50

応混合物中の生成した重合体の濃度が50質量%を超える場合には、重合溶剤を重合反応混合物に適宜添加して50質量%以下となるように制御することが好ましい。重合反応混合物中の生成した重合体の濃度は、より好ましくは45質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下である。なお、重合反応混合物中に生成した重合体の濃度が低すぎると生産性が低下する場合があるので、重合反応混合物中に生成した重合体の濃度は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上である。

【0155】

重合溶剤を重合反応混合物に適宜添加する形態としては、特に限定されるものではなく、例えば、連続的に重合溶剤を添加してもよいし、間欠的に重合溶剤を添加してもよい。このように重合反応混合物中に生成した重合体の濃度を制御することによって、反応液のゲル化をより十分に抑制することができ、特に、ラクトン環含有割合を増やして耐熱性を向上させるために分子鎖中のヒドロキシ基とエステル基の割合を高めた場合であっても、ゲル化を十分に抑制することができる。添加する重合溶剤としては、例えば、重合反応の初期仕込み時に使用した溶剤と同じ種類の溶剤であってもよいし、異なる種類の溶剤であってもよいが、重合反応の初期仕込み時に使用した溶剤と同じ種類の溶剤を用いることが好ましい。また、添加する重合溶剤は、1種のための単一溶剤であっても2種以上の混合溶剤であってもよい。

10

【0156】

以上の重合工程を終了した時点で得られる重合反応混合物中には、通常、得られた重合体以外に溶剤が含まれているが、溶剤を完全に除去して重合体を固体状態で取り出す必要はなく、溶剤を含んだ状態で、続くラクトン環化縮合工程に導入することが好ましい。また、必要な場合は、固体状態で取り出した後に、続くラクトン環化縮合工程に好適な溶剤を再添加してもよい。

20

【0157】

重合工程で得られた重合体は、分子鎖中にヒドロキシ基とエステル基とを有する重合体(a)であり、重合体(a)の質量平均分子量は、好ましくは1,000~2,000,000、より好ましくは5,000~1,000,000、さらに好ましくは10,000~500,000、特に好ましくは50,000~500,000である。重合工程で得られた重合体(a)は、続くラクトン環化縮合工程において、加熱処理されることによりラクトン環構造が重合体に導入され、ラクトン環含有重合体となる。

30

【0158】

重合体(a)にラクトン環構造を導入するための反応は、加熱により、重合体(a)の分子鎖中に存在するヒドロキシ基とエステル基とが環化縮合してラクトン環構造を生じる反応であり、その環化縮合によってアルコールが副生する。ラクトン環構造が重合体の分子鎖中(重合体の主骨格中)に形成されることにより、高い耐熱性が付与される。ラクトン環構造を導く環化縮合反応の反応率が不充分であると、耐熱性が十分に向上しないことや、成形時の加熱処理によって成形途中に縮合反応が起こり、生じたアルコールが成形品中に泡やシルバーストリークとなって存在することがある。

【0159】

ラクトン環化縮合工程において得られるラクトン環含有重合体は、好ましくは、上記式(20)で示されるラクトン環構造を有する。

40

【0160】

重合体(a)を加熱処理する方法については、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を利用すればよい。例えば、重合工程によって得られた、溶剤を含む重合反応混合物を、そのまま加熱処理してもよい。あるいは、溶剤の存在下で、必要に応じて閉環触媒を用いて加熱処理してもよい。あるいは、揮発成分を除去するための真空装置あるいは脱揮装置を備えた加熱炉や反応装置、脱揮装置を備えた押出機などを用いて加熱処理を行うこともできる。

【0161】

環化縮合反応を行う際に、重合体(a)に加えて、他の熱可塑性樹脂を共存させてもよ

50

い。また、環化縮合反応を行う際には、必要に応じて、環化縮合反応の触媒として一般に用いられる α -トルエンスルホン酸等のエステル化触媒又はエステル交換触媒を用いてもよいし、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、アクリル酸、メタクリル酸などの有機カルボン酸類を触媒として用いてもよい。さらに、例えば、特開昭 61-254608 号公報や特開昭 61-261303 号公報に開示されているように、塩基性化合物、有機カルボン酸塩、炭酸塩などを用いてもよい。

【0162】

あるいは、特開 2001-151814 号公報に示されているように環化縮合反応の触媒として有機リン化合物を用いてもよい。有機リン化合物を触媒として用いることにより、環化縮合反応率を向上させることができると共に、得られるラクトン環含有重合体の着色を大幅に低減することができる。さらに、有機リン化合物を触媒として用いることにより、後述の脱揮工程を併用する場合において起こり得る分子量低下を抑制することができ、優れた機械的強度を付与することができる。

【0163】

環化縮合反応の触媒として用いることができる有機リン化合物としては、例えば、メチル亜ホスホン酸、エチル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸等のアルキル（アリール）亜ホスホン酸（ただし、これらは、互変異性体であるアルキル（アリール）ホスフィン酸になっていてもよい）及びこれらのモノエステル又はジエステル；ジメチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸、フェニルエチルホスフィン酸などのジアルキル（アリール）ホスフィン酸及びこれらのエステル；メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、トリフルオルメチルホスホン酸、フェニルホスホン酸などのアルキル（アリール）ホスホン酸及びこれらのモノエステル又はジエステル；メチル亜ホスフィン酸、エチル亜ホスフィン酸、フェニル亜ホスフィン酸などのアルキル（アリール）亜ホスフィン酸及びこれらのエステル；亜リン酸メチル、亜リン酸エチル、亜リン酸フェニル、亜リン酸ジメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニルなどの亜リン酸モノエステル、ジエステル又はトリエステル；リン酸メチル、リン酸エチル、リン酸 2-エチルヘキシル、リン酸オクチル、リン酸イソデシル、リン酸ラウリル、リン酸ステアリル、リン酸イソステアリル、リン酸フェニル、リン酸ジメチル、リン酸ジエチル、リン酸ジ-2-エチルヘキシル、リン酸ジイソデシル、リン酸ジラウリル、リン酸ジステアリル、リン酸ジイソステアリル、リン酸ジフェニル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリイソデシル、リン酸トリラウリル、リン酸トリステアリル、リン酸トリイソステアリル、リン酸トリフェニルなどのリン酸モノエステル、ジエステル又はトリエステル；メチルホスフィン、エチルホスフィン、フェニルホスフィン、ジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのモノ-、ジ-又はトリ-アルキル（アリール）ホスフィン；メチルジクロロホスフィン、エチルジクロロホスフィン、フェニルジクロロホスフィン、ジメチルクロロホスフィン、ジエチルクロロホスフィン、ジフェニルクロロホスフィンなどのアルキル（アリール）ハロゲンホスフィン；酸化メチルホスフィン、酸化エチルホスフィン、酸化フェニルホスフィン、酸化ジメチルホスフィン、酸化ジエチルホスフィン、酸化ジフェニルホスフィン、酸化トリメチルホスフィン、酸化トリエチルホスフィン、酸化トリフェニルホスフィンなどの酸化モノ-、ジ-又はトリ-アルキル（アリール）ホスフィン；塩化テトラメチルホスホニウム、塩化テトラエチルホスホニウム、塩化テトラフェニルホスホニウムなどのハロゲン化テトラアルキル（アリール）ホスホニウム；などが挙げられる。これらの有機リン化合物は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。これらの有機リン化合物のうち、触媒活性が高く着色性が低いことから、アルキル（アリール）亜ホスホン酸、亜リン酸モノエステル又はジエステル、リン酸モノエステル又はジエステル、アルキル（アリール）ホスホン酸が好ましく、アルキル（アリール）亜ホスホン酸、亜リン酸モノエステル又はジエステル、リン酸モノエステル又はジエステルがより好ましく、アルキル（アリール）亜ホスホン酸、リン酸モノエステル又はジエステルが特に

10

20

30

40

50

好ましい。

【0164】

環化縮合反応の際に用いる触媒の使用量は、特に限定されるものではないが、例えば、重合体（a）に対して、好ましくは0.001～5質量%、より好ましくは0.01～2.5質量%、さらに好ましくは0.01～1質量%、特に好ましくは0.05～0.5質量%である。触媒の使用量を0.001質量%以上とすることにより、環化縮合反応の反応率が向上する傾向にある。逆に、触媒の使用量を5質量%以下とすると、得られた重合体が着色しにくくなる傾向にあり、また、重合体が架橋して溶融賦形が困難になることを抑止できる傾向にある。

【0165】

10

触媒の添加時期は、特に限定されるものではなく、例えば、反応初期に添加してもよいし、反応途中に添加してもよいし、それらの両方で添加してもよい。

【0166】

環化縮合反応を溶剤の存在下で行い、かつ、環化縮合反応の際に、脱揮工程を併用することが好ましい。この場合、環化縮合反応の全体を通じて脱揮工程を併用する形態、及び、脱揮工程を環化縮合反応の過程全体にわたっては併用せずに過程の一部においてのみ併用する形態などが挙げられる。脱揮工程を併用する方法では、縮合環化反応で副生するアルコールを強制的に脱揮させて除去するので、反応の平衡が生成側に有利となる。

【0167】

脱揮工程とは、溶剤、残存単量体などの揮発分と、ラクトン環構造を導く環化縮合反応により副生したアルコールを、必要に応じて減圧加熱条件下で、除去処理する工程を意味する。この除去処理が不十分であると、得られた重合体中の残存揮発分が多くなり、成形時の変質などによって着色することや、泡やシルパーストリークなどの成形不良が起こることがある。

20

【0168】

環化縮合反応の全体を通じて脱揮工程を併用する形態の場合、用いる装置については、特に限定されるものではないが、例えば、本発明をより効果的に行うために、熱交換器と脱揮槽からなる脱揮装置やベント付き押出機、また、脱揮装置と押出機を直列に配置したものをを用いることが好ましく、熱交換器と脱揮槽からなる脱揮装置又はベント付き押出機を用いることがより好ましい。

30

【0169】

熱交換器と脱揮槽からなる脱揮装置を用いる場合の反応処理温度は、好ましくは150～350℃、より好ましくは200～300℃である。反応処理温度を150℃以上とすると、環化縮合反応が充分となって残存揮発分が少なくなる傾向にあり、反応処理温度を350℃以下とすると、得られた重合体の着色や分解が起こりにくくなる傾向にある。

【0170】

熱交換器と脱揮槽からなる脱揮装置を用いる場合の反応処理圧力は、好ましくは931 hPa～1.33 hPa（700 mmHg～1 mmHg）、より好ましくは798 hPa～66.5 hPa（600 mmHg～50 mmHg）である。反応処理圧力を931 hPa（700 mmHg）以上とすることにより、アルコールを含めた揮発分が残存しにくくなる。逆に、反応処理圧力を1.33 hPa（1 mmHg）以下とすると、工業的に実施しやすい傾向にある。

40

【0171】

ベント付き押出機を用いる場合、ベントは1個でも複数個でもいずれでもよいが、複数個のベントを有する方が好ましい。

【0172】

ベント付き押出機を用いる場合の反応処理温度は、好ましくは150～350℃、より好ましくは200～300℃である。反応処理温度を150℃以上とすると、環化縮合反応が充分に進行しやすく残存揮発分が少なくなる傾向にある。逆に、反応処理温度を350℃以下とすることにより、得られた重合体の着色や分解が起こりにくい傾向にある。

50

【0173】

ベント付き押出機を用いる場合の反応処理圧力は、好ましくは931 hPa～1.33 hPa (700 mmHg～1 mmHg)、より好ましくは798 hPa～13.3 hPa (600 mmHg～10 mmHg)である。反応処理圧力を931 hPa (700 mmHg)以上とすることにより、アルコールを含めた揮発分が残存しにくくなり、反応処理圧力を1.33 hPa (1 mmHg)以下とすると、工業的な実施が行いやすい傾向にある。

【0174】

なお、環化縮合反応の全体を通じて脱揮工程を併用する形態の場合、後述するように、厳しい熱処理条件では得られるラクトン環含有重合体の物性が劣化することがあるので、前述した脱アルコール反応の触媒を用い、できるだけ温和な条件で、ベント付き押出機などを用いて行うことが好ましい。

【0175】

また、環化縮合反応の全体を通じて脱揮工程を併用する形態の場合、好ましくは、重合工程で得られた重合体(a)を溶剤と共に環化縮合反応装置系に導入するが、この場合、必要に応じて、もう一度ベント付き押出機などの環化縮合反応装置に通してもよい。

【0176】

脱揮工程を環化縮合反応の過程全体にわたっては併用せずに、過程の一部においてのみ併用する形態を行ってもよい。例えば、重合体(a)を製造した装置を、さらに加熱し、必要に応じて脱揮工程を一部併用して、環化縮合反応を予めある程度進行させておき、その後引き続き脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応を行い、反応を完結させる形態である。

【0177】

先に述べた環化縮合反応の全体を通じて脱揮工程を併用する形態では、例えば、重合体(a)を、二軸押出機を用いて、250℃付近、あるいはそれ以上の高温で熱処理する時に、熱履歴の違いにより環化縮合反応が起こる前に一部分解などが生じ、得られるラクトン環含有重合体の物性が劣化することがある。そこで、脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応を行う前に、予め環化縮合反応をある程度進行させておくと、後半の反応条件を緩和でき、得られるラクトン環含有重合体の物性の劣化を抑制できるので好ましい。特に好ましい形態としては、例えば、脱揮工程を環化縮合反応の開始から時間をおいて開始する形態、すなわち、重合工程で得られた重合体(a)の分子鎖中に存在するヒドロキシ基とエステル基とを予め環化縮合反応させて環化縮合反応率をある程度上げておき、引き続き、脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応を行う形態などが挙げられる。具体的には、例えば、予め釜型反応器を用いて溶剤の存在下で環化縮合反応をある程度の反応率まで進行させておき、その後、脱揮装置を備えた反応器、例えば、熱交換器と脱揮槽とからなる脱揮装置や、ベント付き押出機などで、環化縮合反応を完結させる形態が好ましく挙げられる。特に、この形態の場合、環化縮合反応用の触媒が存在していることがより好ましい。

【0178】

前述したように、重合工程で得られた重合体(a)の分子鎖中に存在するヒドロキシ基とエステル基を予め環化縮合反応させて環化縮合反応率をある程度上げておき、引き続き、脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応を行う方法は、本発明においてラクトン環含有重合体を得る上で好ましい形態である。この形態により、ガラス転移温度がより高く、環化縮合反応率もより高まり、耐熱性に優れたラクトン環含有重合体得られる。この場合、環化縮合反応率の目安としては、例えば、実施例に示すダイナミックTG測定における150～300℃の範囲内における質量減少率が、好ましくは2%以下、より好ましくは1.5%以下であり、さらに好ましくは1%以下である。

【0179】

脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応の前に予め行う環化縮合反応の際に採用できる反応器は、特に限定されるものではないが、例えば、オートクレーブ、釜型反応器、熱交換器と脱揮槽とからなる脱揮装置などが挙げられ、さらに、脱揮工程を同時に併用した環

化縮合反応に好適なベント付き押出機も使用可能である。これらの反応器のうち、オートクレーブ、釜型反応器が特に好ましい。しかし、ベント付き押出機などの反応器を用いる場合でも、ベント条件を温和にしたり、ベントをさせなかったり、温度条件やバレル条件、スクリー形状、スクリー運転条件などを調整することにより、オートクレーブや釜型反応器での反応状態と同じ様な状態で環化縮合反応を行うことが可能である。

【0180】

脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応の前に予め行う環化縮合反応の際には、例えば、重合工程で得られた重合体（a）と溶剤とを含む混合物を、（i）触媒を添加して、加熱反応させる方法、（ii）無触媒で加熱反応させる方法、及び、前記（i）又は（ii）を加圧下で行う方法などが挙げられる。

10

【0181】

なお、ラクトン環化縮合工程において環化縮合反応に導入する「重合体（a）と溶剤とを含む混合物」とは、重合工程で得られた重合反応混合物それ自体、あるいは、いったん溶剤を除去した後に環化縮合反応に適した溶剤を再添加して得られた混合物を意味する。

【0182】

脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応の前に予め行う環化縮合反応の際に再添加できる溶剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；クロロホルム、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン；などが挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。重合工程に用いた溶剤と同じ種類の溶剤を用いることが好ましい。

20

【0183】

方法（i）で添加する触媒としては、例えば、一般に使用されるp-トルエンスルホン酸などのエステル化触媒又はエステル交換触媒、塩基性化合物、有機カルボン酸塩、炭酸塩などが挙げられるが、本発明においては、前述の有機リン化合物を用いることが好ましい。触媒の添加時期は、特に限定されるものではないが、例えば、反応初期に添加してもよいし、反応途中に添加してもよいし、それらの両方で添加してもよい。触媒の添加量は、特に限定されるものではないが、例えば、重合体（a）の質量に対して、好ましくは0.001～5質量%、より好ましくは0.01～2.5質量%、さらに好ましくは0.01～0.1質量%、特に好ましくは0.05～0.5質量%である。方法（i）の加熱温度と加熱時間は、特に限定されるものではないが、例えば、加熱温度は、好ましくは室温～180℃、より好ましくは50℃～150℃であり、加熱時間は、好ましくは1～20時間、より好ましくは2～10時間である。加熱温度を室温以上とすることにより、又は、加熱時間を1時間以上とすることにより、環化縮合反応率が向上する傾向にある。逆に、加熱温度を180℃以下とすることにより、又は、加熱時間を20時間以下とすることにより、樹脂の着色や分解が起りにくくなる。

30

【0184】

方法（ii）は、例えば、耐圧性の釜型反応器などを用いて、重合工程で得られた重合反応混合物をそのまま加熱すればよい。方法（ii）の加熱温度や加熱時間は、特に限定されるものではないが、例えば、加熱温度は、好ましくは100～180℃、より好ましくは100～150℃であり、加熱時間は、好ましくは1～20時間、より好ましくは2～10時間である。加熱温度を100℃以上とすることにより、又は、加熱温度を1時間以上とすることにより、環化縮合反応率が向上する傾向にある。逆に、加熱温度を180℃以下とすることにより、又は、加熱時間を20時間以下とすることにより、樹脂の着色や分解が起りにくくなる。

40

【0185】

いずれの方法においても、条件によっては、加圧下となっても何ら問題はない。

【0186】

脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応の前に予め行う環化縮合反応の際には、溶剤の一部が反応中に自然に揮発しても何ら問題ではない。

50

【0187】

脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応の前に予め行う環化縮合反応の終了時、すなわち、脱揮工程開始直前における、ダイナミックTG測定における150～300℃の範囲内における質量減少率は、好ましくは2%以下、より好ましくは1、5%以下、さらに好ましくは1%以下である。質量減少率を2%以下とすることにより、続けて脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応を行ったときに環化縮合反応率が進行しやすく、得られるラクトン環含有重合体の物性が向上する傾向にある。なお、上記の環化縮合反応を行う際に、重合体(a)に加えて、他の熱可塑性樹脂を共存させてもよい。

【0188】

重合工程で得られた重合体(a)の分子鎖中に存在するヒドロキシ基とエステル基とを予め環化縮合反応させて環化縮合反応率をある程度上げておき、引き続き、脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応を行う形態の場合、予め行う環化縮合反応で得られた重合体(分子鎖中に存在するヒドロキシ基とエステル基との少なくとも一部が環化縮合反応した重合体)と溶剤を、そのまま脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応に導入してもよいし、必要に応じて、前記重合体(分子鎖中に存在するヒドロキシ基とエステル基との少なくとも一部が環化縮合反応した重合体)を単離してから溶剤を再添加するなどのその他の処理を経てから脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応に導入しても構わない。

【0189】

脱揮工程は、環化縮合反応と同時に終了することには限らず、環化縮合反応の終了から時間をおいて終了しても構わない。

【0190】

ラクトン環含有重合体の質量平均分子量は、好ましくは1,000～2,000,000、より好ましくは5,000～1,000,000、さらに好ましくは10,000～500,000、特に好ましくは50,000～500,000である。

【0191】

ラクトン環含有重合体は、ダイナミックTG測定における150～300℃の範囲内における質量減少率が好ましくは1%以下、より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.3%以下である。

【0192】

ラクトン環含有重合体は、環化縮合反応率が高いので、成形後の成形品中に泡やシルバーストリークが入るという欠点が回避できる。さらに、高い環化縮合反応率によってラクトン環構造が重合体に充分に導入されるので、得られたラクトン環含有重合体が充分に高い耐熱性を有している。

【0193】

ラクトン環含有重合体は、濃度15質量%のクロロホルム溶液にした場合、その着色度(YI)が、好ましくは6以下、より好ましくは3以下、さらに好ましくは2以下、特に好ましくは1以下である。着色度(YI)が6以下であれば、着色を防いでより高い透明性が得られやすい傾向がある。

【0194】

ラクトン環含有重合体は、熱質量分析(TG)における5%質量減少温度が、好ましくは280℃以上、より好ましくは290℃以上、さらに好ましくは300℃以上、またさらに好ましくは330℃以上、特に好ましくは350℃以上、最も好ましくは360℃以上である。熱質量分析(TG)における5%質量減少温度は、熱安定性の指標であり、これを280℃以上とすることにより、充分な熱安定性が発揮されやすい傾向にある。

【0195】

ラクトン環含有重合体は、ガラス転移温度(Tg)が、好ましくは115℃以上、より好ましくは125℃以上、さらに好ましくは130℃以上、特に好ましくは135℃以上、最も好ましくは140℃以上である。

【0196】

ラクトン環含有重合体は、それに含まれる残存揮発分の総量が、好ましくは5,000

10

20

30

40

50

ppm以下、より好ましくは2,000ppm以下、さらに好ましくは1,500ppm、特に好ましくは1,000ppmである。残存揮発分の総量が5000ppm以下であれば、成形時の変質等によって着色したり、発泡したり、シルバーストリークしたりするなどの成形不良をより効果的に防ぎやすくなる傾向がある。

【0197】

ラクトン環含有重合体は、射出成形により得られる成形品に対するASTM-D-1003に準拠した方法で測定された全光線透過率が、好ましくは85%以上、より好ましくは88%以上、さらに好ましくは90%以上である。全光線透過率は、透明性の指標であり、これを85%以上とすると、透明性が向上する傾向にある。

【0198】

〔その他の熱可塑性樹脂〕

前記熱可塑性樹脂フィルムは、その他の熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。その他の熱可塑性樹脂は、ラクトン環含有重合体と混合して、フィルム化したときに、ガラス転移温度が120℃以上、面方向の厚さ100μmあたりの位相差が20nm以下、全光線透過率が85%以上の性能であれば、特に種類は問わないが、熱力学的に相溶する熱可塑性樹脂は、透明性や耐熱性、低位相差、優れた機械的強度の性能を有する光学フィルムを提供できるという観点から好ましい。

【0199】

前記熱可塑性樹脂フィルム中におけるラクトン環含有重合体とその他の熱可塑性樹脂との含有割合は、好ましくは60～99：1～40質量%、より好ましくは70～97：3～30質量%、さらに好ましくは80～95：5～20質量%である。

【0200】

その他の熱可塑性樹脂としては、例えば、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、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)などのオレフィン系ポリマー；塩化ビニル、塩素化ビニル樹脂などの含ハロゲン系ポリマー；ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル系ポリマー；ポリスチレン、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエンスチレンブロック共重合体などのスチレン系ポリマー；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610などのポリアミド；ポリアセタール；ポリカーボネート；ポリフェニレンオキシド；ポリフェニレンスルフィド；ポリエーテルエーテルケトン；ポリサルホン；ポリエーテルサルホン；ポリオキシベンジレン；ポリアミドイミド；ポリブタジエン系ゴム、アクリル系ゴムを配合したABS樹脂やASA樹脂などのゴム質重合体；などが挙げられる。ゴム質重合体は、その表面に、ラクトン環含有重合体と相溶し得る組成のグラフト部分を有するのが好ましく、また、ゴム質重合体の平均粒子サイズは、フィルム状とした際の透明性を向上させる観点から、好ましくは100nm以下、より好ましくは70nm以下である。

【0201】

ラクトン環含有重合体と熱力学的に相溶する熱可塑性樹脂としては、シアン化ビニル系単量体単位と芳香族ビニル系単量体単位とを有する共重合体、具体的には、アクリロニトリル-スチレン系共重合体や、ポリ塩化ビニル樹脂、メタクリル酸エステル類を50質量%以上含有する重合体が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂のうち、アクリロニトリル-スチレン系共重合体を用いると、ガラス転移温度が120℃以上、面方向の厚さ100μmあたりの位相差が20nm以下、全光線透過率が85%以上である光学フィルムが容易に得られる。なお、ラクトン環含有重合体とその他の熱可塑性樹脂とが熱力学的に相溶することは、これらを混合して得られた熱可塑性樹脂組成物のガラス転移温度を測定することによって確認することができる。具体的には、示差走査熱量測定器により測定されるガラス転移温度がラクトン環含有重合体とその他の熱可塑性樹脂との混合物について1点のみ観測されることによって、熱力学的に相溶していると言える。

【0202】

その他の熱可塑性樹脂としてアクリロニトリルースチレン系共重合体を用いる場合、その製造方法は、乳化重合法や懸濁重合法、溶液重合法、バルク重合法などを用いることができるが、得られる熱可塑性樹脂フィルムの透明性や光学性能の観点から溶液重合法又はバルク重合法を用いることが好ましい。

【0203】

前記熱可塑性樹脂フィルムの原料である熱可塑性樹脂組成物は、種々の添加剤を含有していてもよい。添加剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、リン系、イオウ系などの酸化防止剤；耐光安定剤、耐候安定剤、熱安定剤などの安定剤；ガラス繊維、炭素繊維などの補強材；フェニルサリチレート、(2, 2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシベンゾフェノンなどの紫外線吸収剤；近赤外線吸収剤；トリス(ジブロモプロピル)ホスフェート、トリアリルホスフェート、酸化アンチモンなどの難燃剤；アニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤などの帯電防止剤；無機顔料、有機顔料、染料などの着色剤；有機フィラーや無機フィラー；樹脂改質剤；有機充填剤や無機充填剤；可塑剤；滑剤；帯電防止剤；難燃剤；などが挙げられる。

【0204】

前記熱可塑性樹脂フィルム中における前記添加剤の含有割合は、好ましくは0～5質量%、より好ましくは0～2質量%、さらに好ましくは0～0.5質量%である。

【0205】

前記熱可塑性樹脂フィルムの製造は、例えば、ラクトン環含有重合体と、所望によりその他の熱可塑性樹脂及び添加剤などを、従来公知の混合方法で十分に混合し、これをフィルム状に成形して製造することができる。

【0206】

前記熱可塑性樹脂フィルムは、ガラス転移温度が120℃以上、好ましくは125℃以上、より好ましくは130℃以上である。

【0207】

前記熱可塑性樹脂フィルムは、面方向の厚さ100μmあたりの位相差が好ましくは20nm以下、より好ましくは10nm以下である。

【0208】

前記熱可塑性樹脂フィルムは、全光線透過率が好ましくは85%以上、より好ましくは87%以上、より好ましくは90%以上である。

【0209】

前記熱可塑性樹脂フィルムは、位相差の入射角依存性が小さく、入射角0°の厚さ100μmあたりの位相差 R_0 と入射角40°の厚さ100μmあたりの位相差 R_{40} との差($R_{40} - R_0$)が、好ましくは20nm未満、より好ましくは10nm未満である。

【0210】

前記熱可塑性樹脂フィルムは、厚さが好ましくは1μm以上100μm未満、より好ましくは10μm以上80μm以下、さらに好ましくは60μm以下である。厚さを1μm以上とすることにより、機械的強度が向上する傾向にあり、延伸を行う場合に破断などが起こりにくい。

【0211】

本実施形態のラクトン環含有重合体を含む熱可塑性樹脂フィルムは、ASTM-D-882-61Tに準拠して測定した引張強度が好ましくは10MPa以上100MPa未満、より好ましくは30MPa以上100MPa未満である。引張強度を10MPa以上とすることにより、十分な機械的強度が発現されやすい傾向にあり、引張強度を100MPa未満とすることにより、加工性が向上する傾向にあり好ましい。

【0212】

本実施形態のラクトン環含有重合体を含む熱可塑性樹脂フィルムは、ASTM-D-882-61Tに準拠して測定した伸び率が好ましくは1%以上、より好ましくは3%以上である。伸び率の上限は、特に限定されるものではないが、通常、好ましくは100%以下である。伸び率を1%以上とすることにより、韌性が向上する傾向にあり好ましい。

【0213】

本実施形態のラクトン環含有重合体を含有する熱可塑性樹脂フィルムは、ASTM-D-882-61Tに準拠して測定した引張弾性率が好ましくは0.5GPa以上、より好ましくは1GPa以上、さらに好ましくは2GPa以上である。引張弾性率の上限は、特に限定されるものではないが、通常、好ましくは20GPa以下である。引張弾性率を0.5GPa以上とすることにより、機械的強度が向上する傾向にあり好ましい。

【0214】

本発明のラクトン環含有重合体を含有する熱可塑性樹脂フィルムの製造方法は、特に限定されるものではない。例えば、ラクトン環含有重合体、及び所望によりその他の熱可塑性樹脂と添加剤などを、従来公知の混合方法で混合し、予め熱可塑性樹脂組成物とし、それをフィルム状に成形することで製造することができる。この熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、例えば、オムニキサーなどの混合機でプレブレンドした後、得られた混合物を押出混練する方法を採用することができる。この場合、押出混練に用いる混練機は、特に限定されるものではなく、例えば、単軸押出機、二軸押出機などの押出機や加圧ニーダーなど、従来公知の混練機を用いることができる。

【0215】

フィルム成形の方法としては、従来公知のフィルム成形方法を使用すればよく、例えば、溶液キャスト法（溶液流延法）、溶融押出法、カレンダー法、圧縮成形法などが挙げられる。これらのフィルム成形方法のうち、溶液キャスト法（溶液流延法）、溶融押出法が特に好ましい。この際、前述のように予め押出し混練した熱可塑性樹脂組成物を用いてもよいし、ラクトン環含有重合体とその他の熱可塑性樹脂と、必要に応じて、添加剤などを、別々に溶液に溶解して均一な混合液とした後、溶液キャスト法（溶液流延法）や溶融押出法のフィルム成形工程に付してもよい。

【0216】

溶液キャスト法（溶液流延法）に使用される溶媒としては、例えば、クロロホルム、ジクロロメタンなどの塩素系溶媒；トルエン、キシレン、ベンゼンなどの芳香族系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-ブタノールなどのアルコール系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジエチルエーテル；などが挙げられる。これら溶媒は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0217】

溶液キャスト法（溶液流延法）を行うための装置としては、例えば、ドラム式キャストマシン、バンド式キャストマシン、スピンコーターなどが挙げられる。

【0218】

溶融押出法としては、Tダイ法、インフレーション法などが挙げられ、その際の、フィルムの成形温度は、好ましくは150～350℃、より好ましくは200～300℃である。

【0219】

溶液キャスト法、溶融押出法などの製膜速度は、特に制限はないが、生産性の観点から、20m/min以上の速度であることが好ましい。但し、製膜速度を速くすると、表面の平滑性が悪化し、ヘイズが顕著に悪化することや、搬送性や巻き取り性が悪化するため、50m/min以下が好ましい範囲である。

【0220】

Tダイ法でフィルム成形する場合は、公知の単軸押出し機や二軸押出し機の先端部にTダイを取り付け、フィルム状に押出したフィルムを巻取りロール状のフィルムを得ることができる。この際、巻取りロールの温度を適宜調整して、押出し方向に延伸を加えることで、一軸延伸工程とすることも可能である。また、押出し方向と垂直な方向にフィルムを延伸する工程を加えることで、逐次二軸延伸、同時二軸延伸などの工程を加えることも可能である。

【0221】

本発明における光学フィルムは、未延伸フィルムであってもよいし、延伸フィルムであってもよい。延伸する場合は、一軸延伸フィルムでもよいし、二軸延伸フィルムでもよい。二軸延伸フィルムとする場合は、同時二軸延伸したものでもよいし、逐次二軸延伸したものでもよい。二軸延伸した場合は、機械強度が向上しフィルム性能が向上する。本発明における光学フィルムは、その他の熱可塑性樹脂を混合することにより、延伸しても位相差の増大を抑制することができ、光学的等方性を保持することができる。

【0222】

延伸は、好ましくは、フィルム原料の熱可塑性樹脂組成物のガラス転移温度付近で行われる。具体的な延伸温度としては、好ましくは（ガラス転移温度－30℃）～（ガラス転移温度＋100℃）、より好ましくは（ガラス転移温度－20℃）～（ガラス転移温度＋80℃）である。延伸温度が（ガラス転移温度－30℃）未満であると、十分な延伸倍率が得られないことがある。逆に、延伸温度が（ガラス転移温度＋100℃）を超えると、樹脂が流動して安定な延伸を行えないことがある。

10

【0223】

面積比で定義した延伸倍率は、好ましくは1.1～2.5倍、より好ましくは1.3～1.0倍である。延伸倍率を1.1倍以上とすると、延伸による靱性が向上する傾向にある。逆に、延伸倍率を2.5倍以下とすると、延伸倍率を上げた効果が発揮されやすい傾向にある。

【0224】

延伸速度（一方向）としては、好ましくは10～20,000%/分、より好ましくは100～1,000%/分である。延伸速度を10%/分以上とすると、十分な延伸倍率を得るための時間が短縮できる傾向にあり、製造コストを抑得やすい。逆に、延伸速度を20,000%/分以下とすることにより、延伸フィルムの破断などが起こりにくくなる傾向にある。

20

【0225】

フィルムの光学的等方性や機械的特性を安定化させるために、延伸処理後に熱処理（アニーリング）などを行うこともできる。

【0226】

〔光学補償シートの製造〕

本実施形態における光学補償シートは、上記熱可塑性樹脂フィルムの表面に、ポリマー溶液又はポリマー溶融液を塗布し、乾燥してポリマー層を形成することで製造することができる。ポリマー層の形成については上記した通りである。

30

また、上記した通り、熱可塑性樹脂フィルム上にポリマー層を形成した後、ポリマー層の $R_{th}(\lambda)$ 、 $R_e(\lambda)$ 等の位相差特性を制御するために、延伸処理又は収縮処理を行うのが好ましい。延伸処理及び収縮処理の好ましい例についても、上記した通りである。

【0227】

本実施形態における光学補償シートは、種々のモードの液晶表示装置に用いることができる。本発明の光学補償シートは、そのまま単独の部材として、液晶表示装置に用いることができる。また、偏光膜と貼り合わせ、偏光板の一部材として液晶表示装置に用いることもできる。以下、本実施形態における光学補償シートを有する偏光板について説明する。

40

〔偏光板〕

本実施形態における偏光板は、偏光膜と、本発明の光学補償シートとを少なくとも有する。前記光学補償シートを、直接偏光膜の表面に貼り合せ、偏光膜の保護フィルムとして利用してもよい。かかる態様では、熱可塑性樹脂フィルムの裏面（光学異方性層が形成されていない側の面）を、偏光膜の表面に貼り合せるのが好ましい。また、偏光膜の他方の面にも、セルロースアシレートフィルム等の保護フィルムが貼り合せられているのが好ましい。

50

【0228】

<偏光膜>

偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエー系偏光膜があり、本発明にはいずれを使用してもよい。ヨウ素系偏光膜及び染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。＜保護フィルム＞

他方の表面に貼合される保護フィルムは、透明なポリマーフィルムが用いることが好ましい。透明であるとは、光透過率が80%以上であることを意味する。保護フィルムとしては、セルロースアシレートフィルム、及びポリオレフィンを含むポリオレフィンフィルムが好ましい。セルロースアシレートフィルムの中でも、セルローストリアセテート（：Tri Acetyl Cellulose、以下TACと表記する）フィルムが好ましい。また、ポリオレフィンフィルムの中でも、環状ポリオレフィンを含むポリノルボルネンフィルムが好ましい。

10

保護フィルムの厚さは、20～500 μmであることが好ましく、50～200 μmであることがさらに好ましい。

なお、保護フィルムの表面に、さらに反射防止層等の機能層を配置してもよい。

【0229】

<実施形態2-1及び2-2>

本発明の実施形態2-1に係るVA（垂直配向）型液晶表示装置は、液晶セルと、該液晶セルの外側に配置された2枚の偏光板と、該液晶セルと該偏光板の間のどちらか一方に配置される光学異方性層とを有し、該光学異方性層がラクトン環含有重合体を含み、該光学異方性層における面内レタデーション R_e と厚み方向のレタデーション R_{th} が下記式（A）、（B）を満たすことを特徴とする。

20

$$(A) \quad 40 \text{ nm} \leq R_e(550) \leq 275 \text{ nm}$$

$$(B) \quad 0 \text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 275 \text{ nm}$$

〔式中、 $R_e(550)$ 、 $R_{th}(550)$ は、波長550（nm）における面内、及び、厚み方向のレタデーション（nm）を表す〕

【0230】

本発明の実施形態2-2に係るVA（垂直配向）型液晶表示装置は、液晶セルと、該液晶セルの外側に配置された2枚の偏光板と、該液晶セルと該偏光板の間の両方に配置される光学異方性層とを有し、該光学異方性層がラクトン環含有重合体を含み、該光学異方性層における面内レタデーション R_e と厚み方向のレタデーション R_{th} が下記式（C）、（D）を満たすことを特徴とする。

30

$$(C) \quad 30 \text{ nm} \leq R_e(550) \leq 80 \text{ nm}$$

$$(D) \quad 75 \text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 155 \text{ nm}$$

【0231】

本実施形態における光学異方性層は、ラクトン環含有重合体を含む熱可塑性樹脂組成物からなるのが好ましく、ラクトン環含有重合体については、上記実施形態1-1及び1-2におけるラクトン環含有重合体の説明をそのまま参照することができる。また、本実施形態における熱可塑性樹脂組成物は、実施形態1-1及び1-2と同様、その他の熱可塑性樹脂及びその他の添加剤を含んでも良く、これらについても、種類や含有量も含めて、上記実施形態1-1及び1-2における説明をそのまま参照することができる。

40

【0232】

前記光学異方性層としての条件を満足するために、光学異方性層は、レタデーション発現剤を少なくとも1種含むのが好ましい。ここで、「レタデーション発現剤」とは光学異方性層の面内方向、もしくは、厚み方向に複屈折を発現する性質を有する化合物である。以下、レタデーション発現剤について詳述する。

【0233】

〔レタデーション発現剤〕

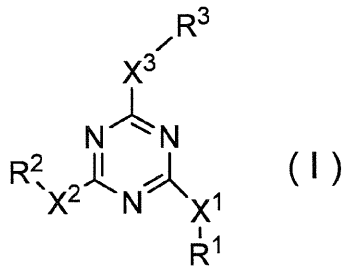
前記レタデーション発現剤としては、250 nm～380 nmの波長範囲に吸収極大を有する分極率異方性の大きい化合物が好ましい。前記レタデーション発現剤としては、下

50

記一般式 (I) で表される化合物を特に好ましく使用できる。

【0234】

【化20】



10

【0235】

式中、 X^1 は、単結合、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ 又は $S-$ であり； X^2 は、単結合、 $-NR^5-$ 、 $-O-$ 又は $S-$ であり； X^3 は、単結合、 $-NR^6-$ 、 $-O-$ 又は $S-$ である。また、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、芳香族環基又は複素環基であり； R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又は複素環基である。

【0236】

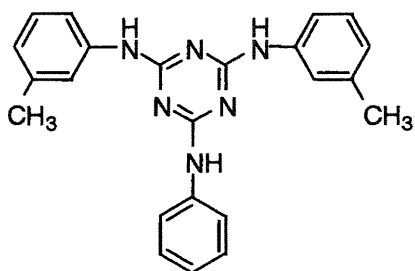
以下に前記一般式 (I) で表される化合物の好ましい例 (I-(1) ~ I V-(10)) を下記に示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

20

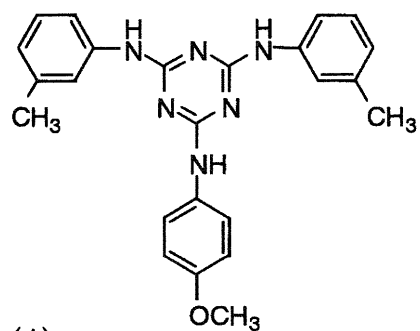
【0237】

【化 2 1】

I-(1)

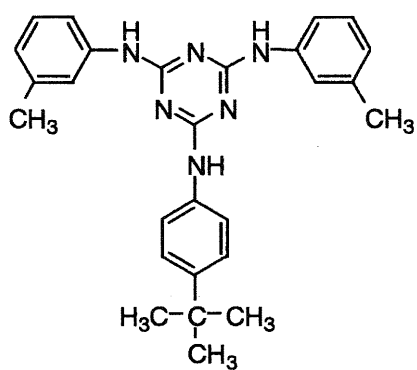


I-(2)

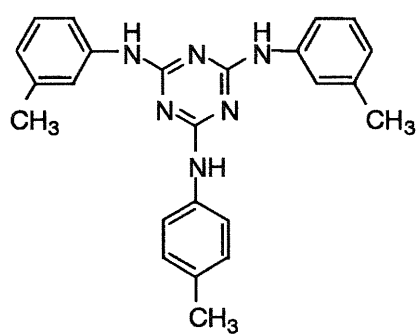


10

I-(3)

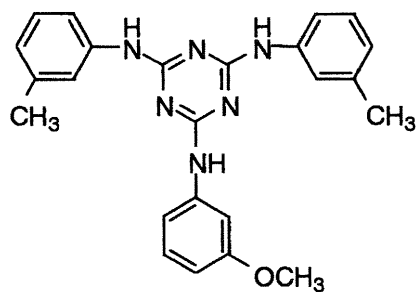


I-(4)

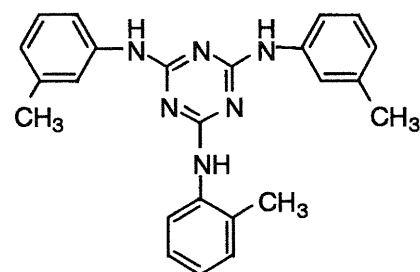


20

I-(5)

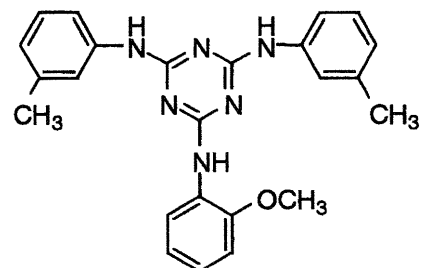


I-(6)

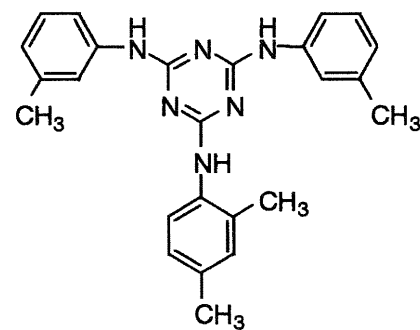


30

I-(7)



I-(8)

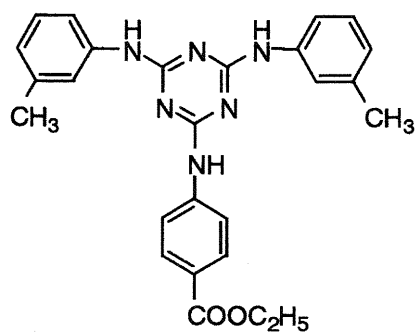


40

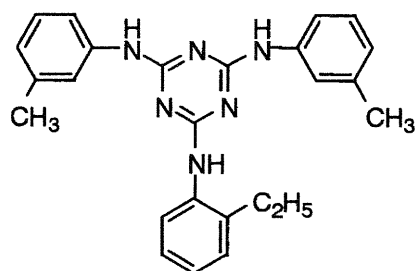
【 0 2 3 8】

【化 2 2】

I-(9)

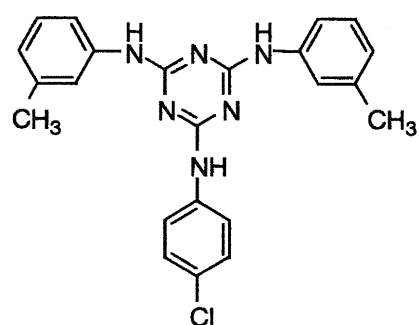


I-(10)

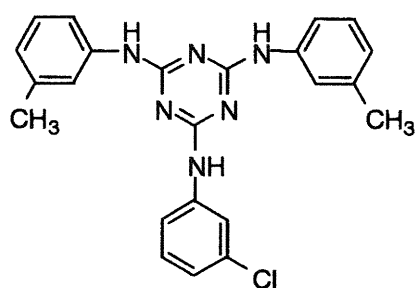


10

I-(11)

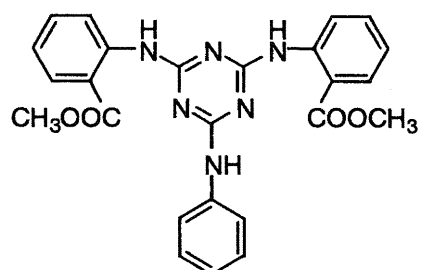


I-(12)

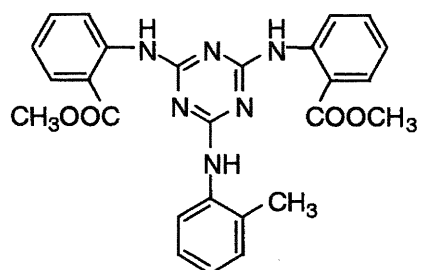


20

I-(13)

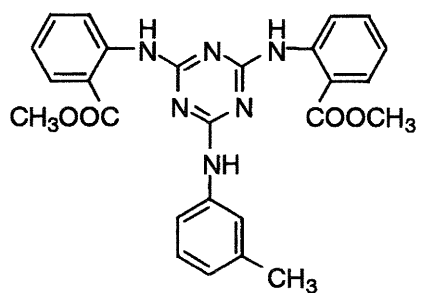


I-(14)

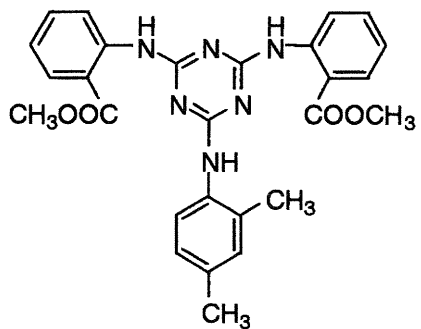


30

I-(15)



I-(16)

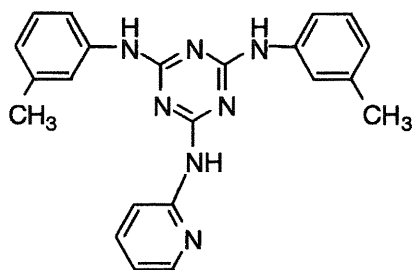


40

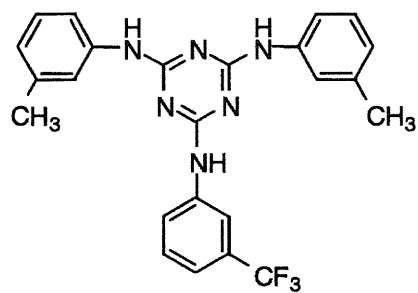
【 0 2 3 9】

【化 2 3】

I-(17)

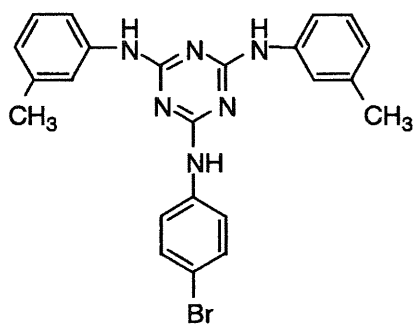


I-(18)

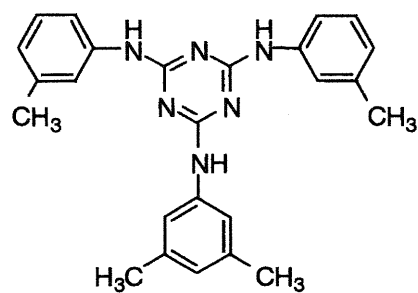


10

I-(19)

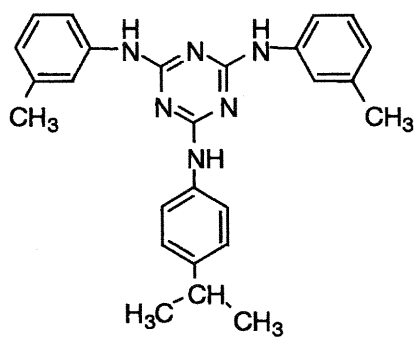


I-(20)

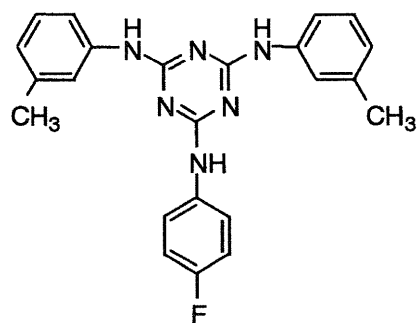


20

I-(21)

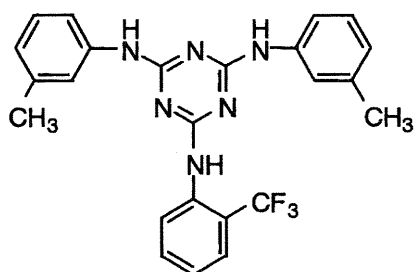


I-(22)

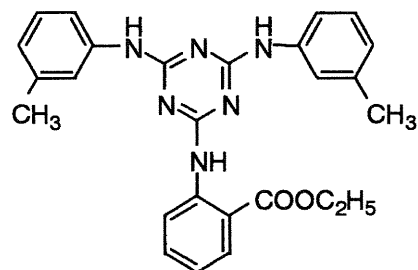


30

I-(23)



I-(24)

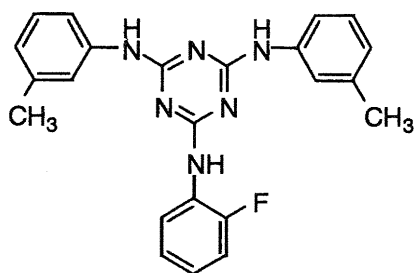


40

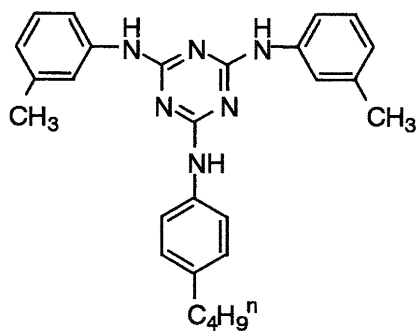
【 0 2 4 0 】

【化 2 4】

I - (25)

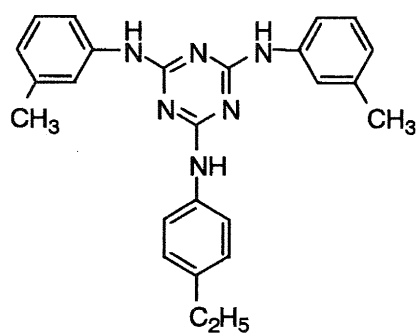


I - (26)

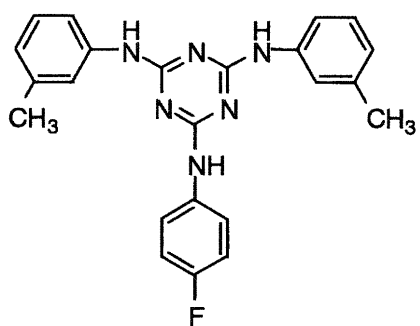


10

I - (27)

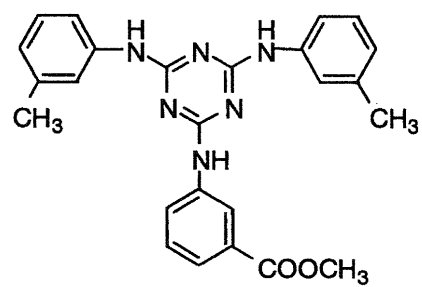


I - (28)

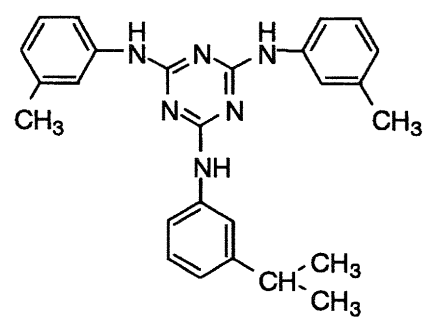


20

I - (29)

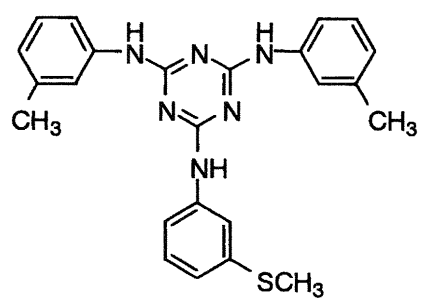


I - (30)

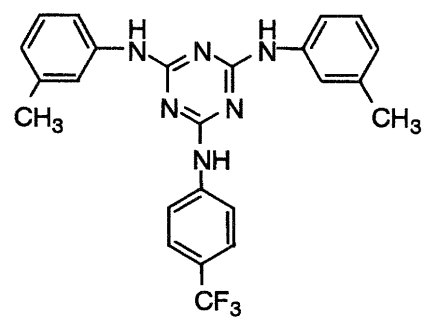


30

I - (31)



I - (32)

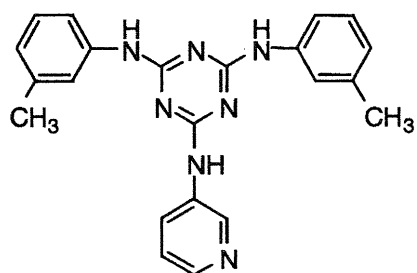


40

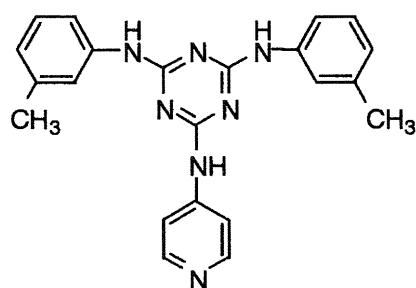
【 0 2 4 1】

【化 2 5】

I - (33)

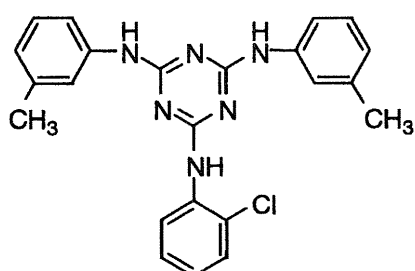


I - (34)

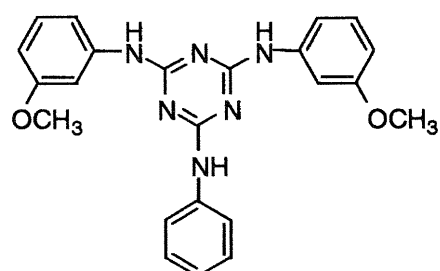


10

I - (35)

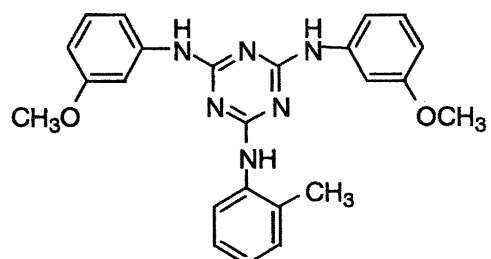


I - (36)

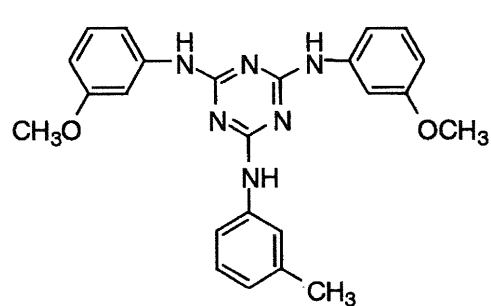


20

I - (37)

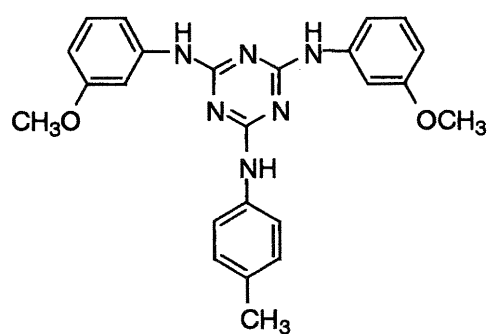


I - (38)

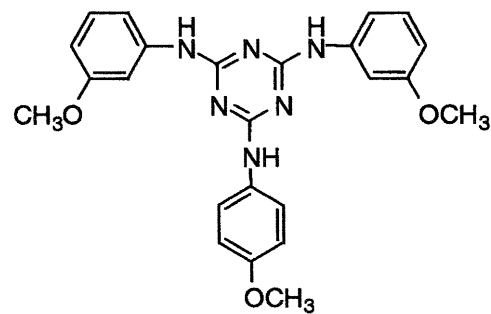


30

I - (39)



I - (40)

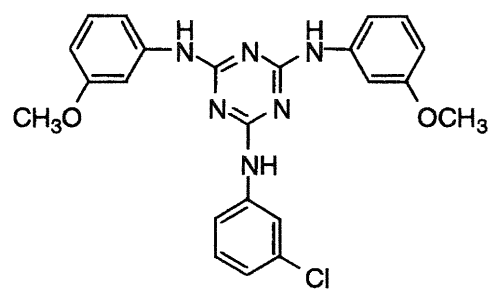


40

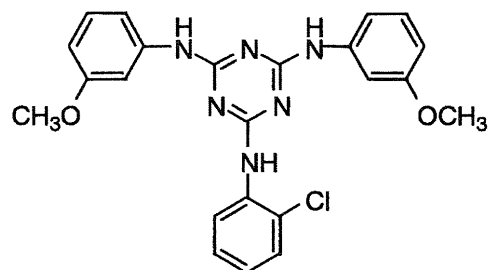
【 0 2 4 2 】

【化 2 6】

I-(41)

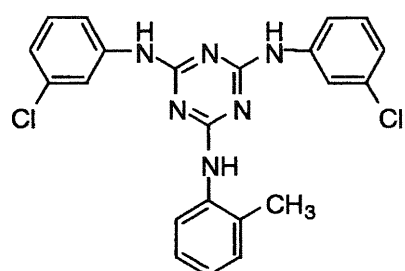


I-(42)

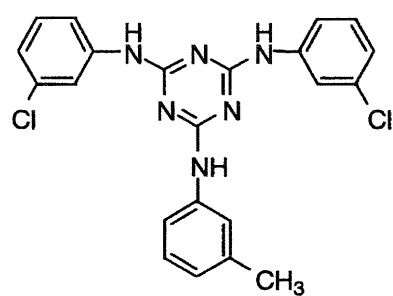


10

I-(43)

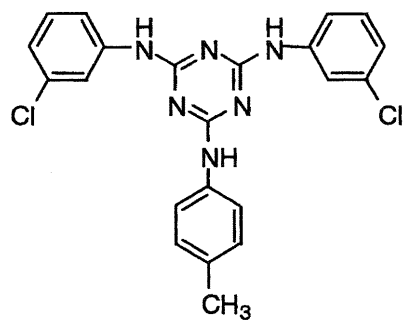


I-(44)

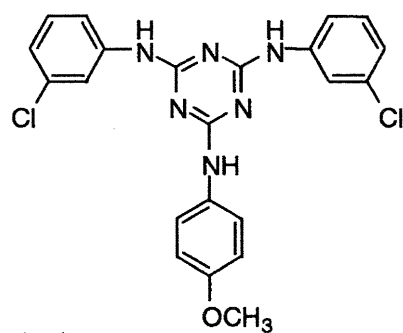


20

I-(45)

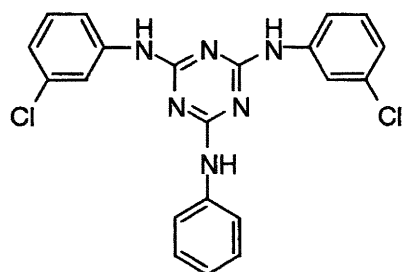


I-(46)

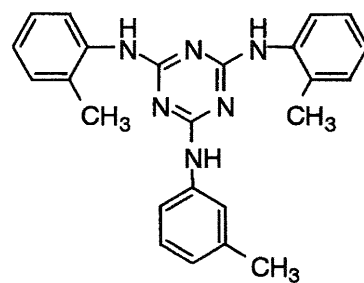


30

I-(47)



I-(48)

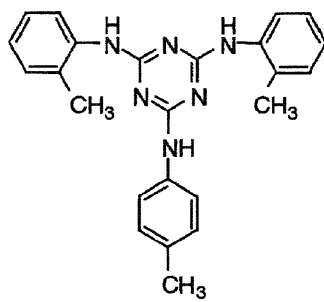


40

【 0 2 4 3 】

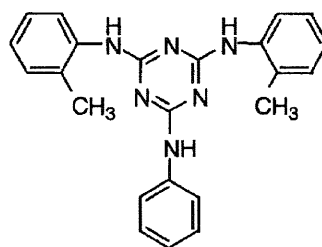
【化 2 7】

I-(49)



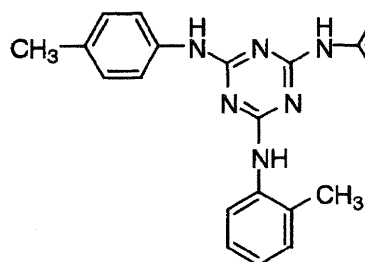
【 0 2 4 4】

I-(50)

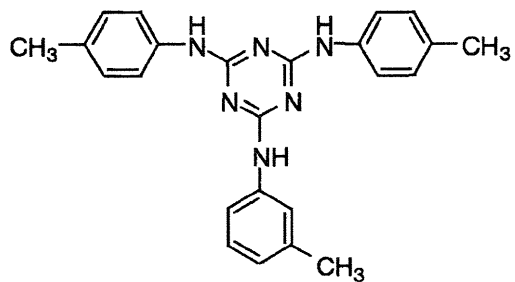


【化 2 8】

II-(1)

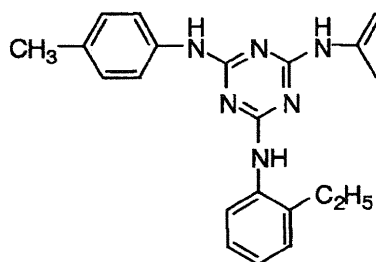


II-(2)

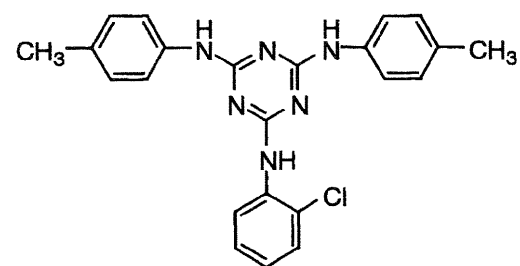


10

II-(3)

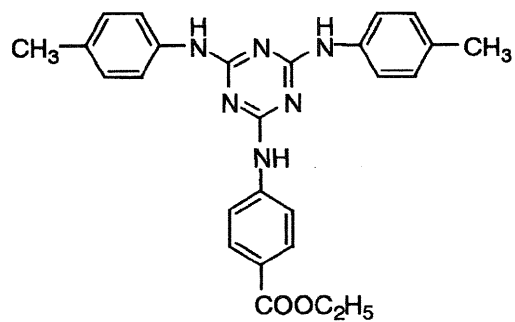


II-(4)



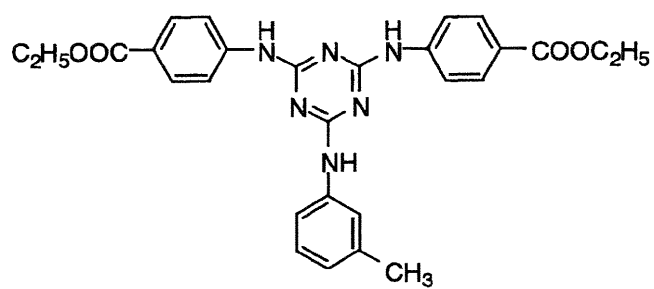
20

II-(5)



30

II-(6)

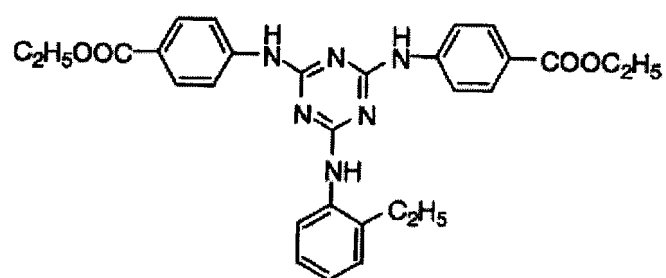


40

【 0 2 4 5】

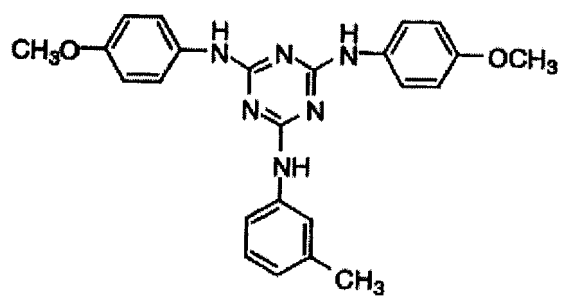
【化 2 9】

II-(7)



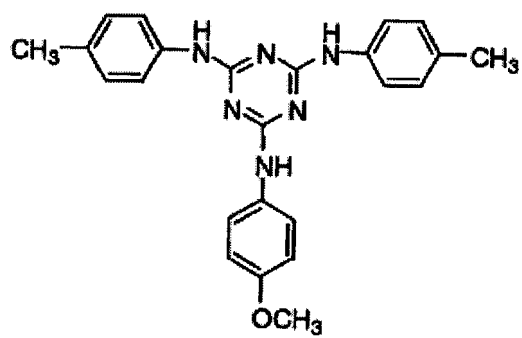
10

II-(8)



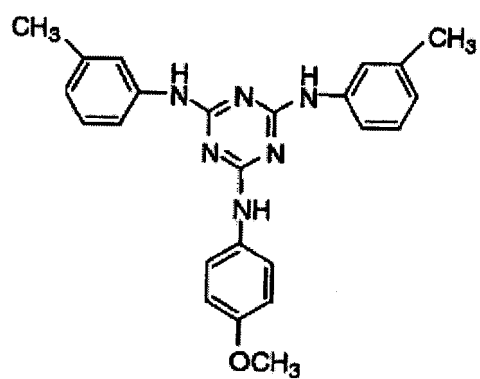
20

II-(9)



30

II-(10)

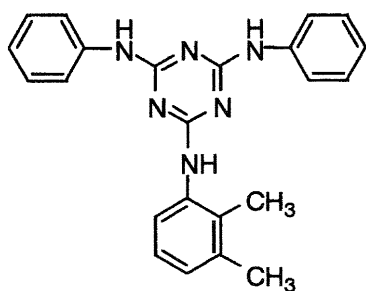


40

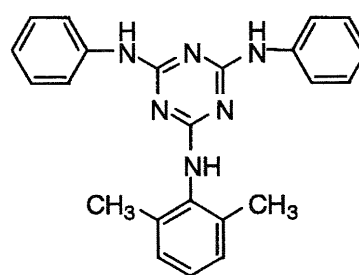
【 0 2 4 6】

【化 3 0】

III-(1)

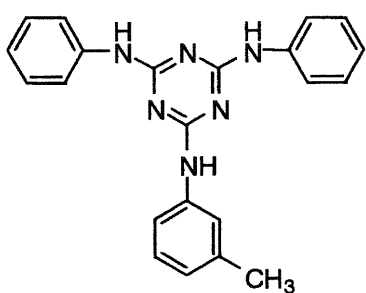


III-(2)

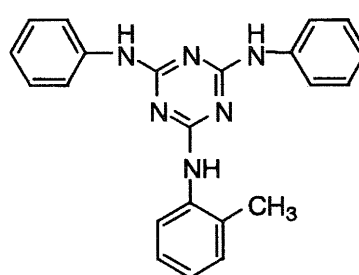


10

III-(3)

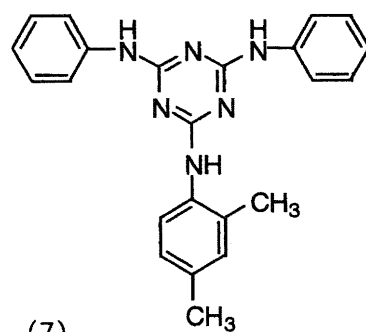


III-(4)

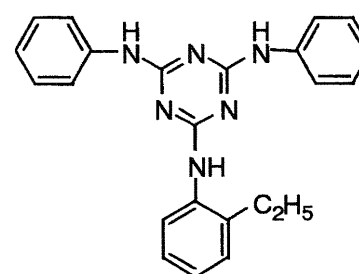


20

III-(5)

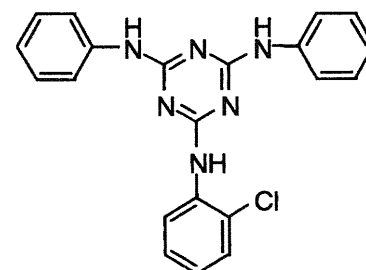


III-(6)

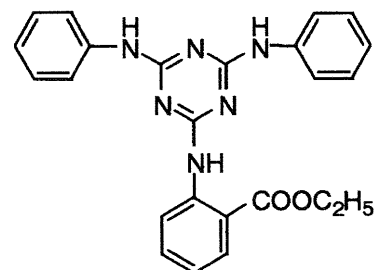


30

III-(7)



III-(8)

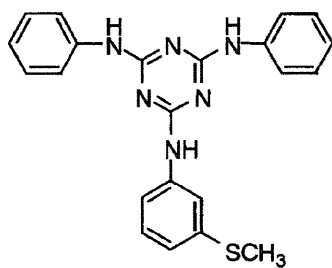


40

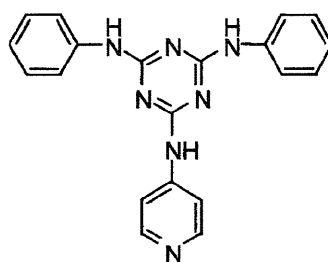
【 0 2 4 7】

【化 3 1】

III-(9)

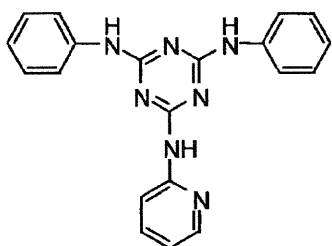


III-(10)

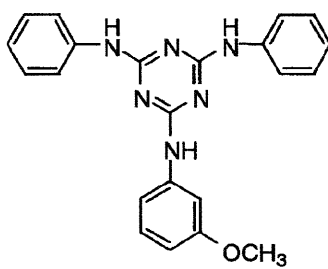


10

III-(11)



III-(12)

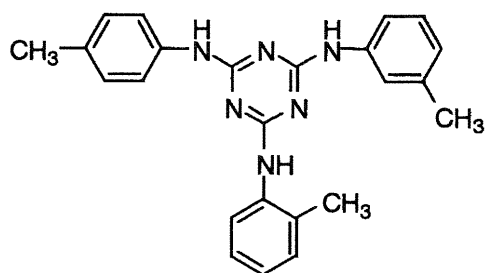


20

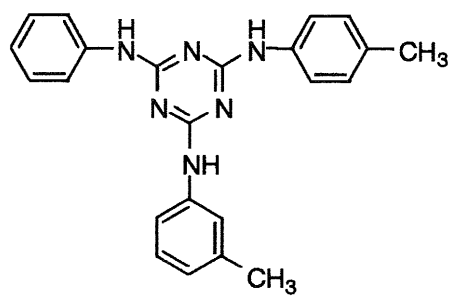
【 0 2 4 8 】

【化 3 2】

IV-(1)

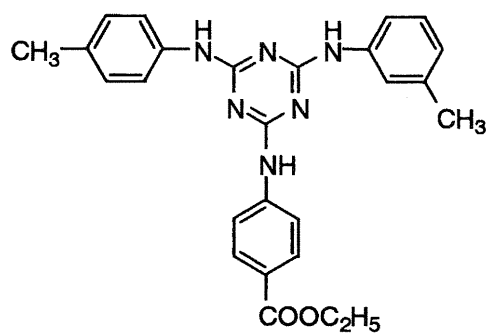


IV-(2)

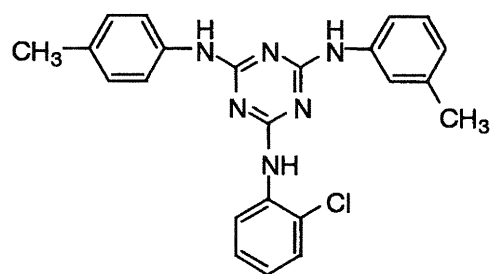


10

IV-(3)

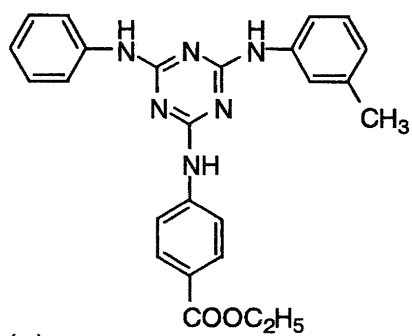


IV-(4)

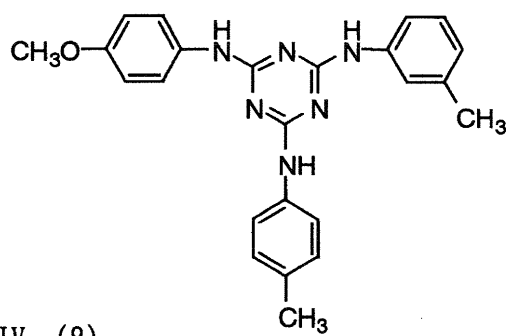


20

IV-(5)

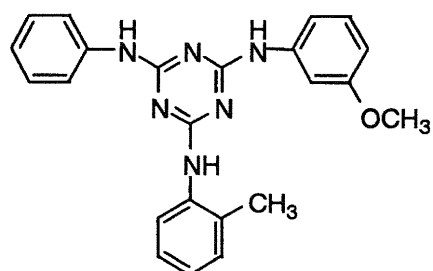


IV-(6)

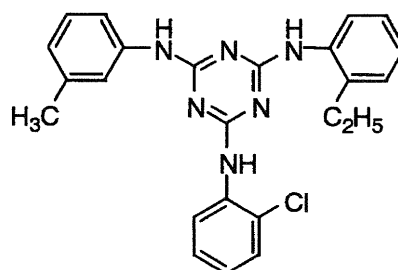


30

IV-(7)



IV-(8)

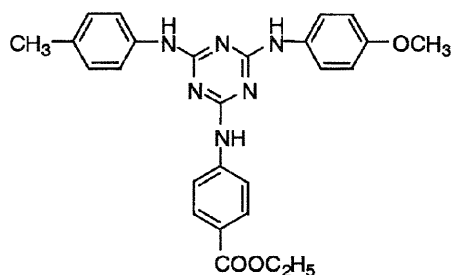


40

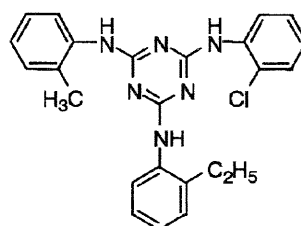
【 0 2 4 9 】

【化 3 3】

IV-(9)



IV-(10)



10

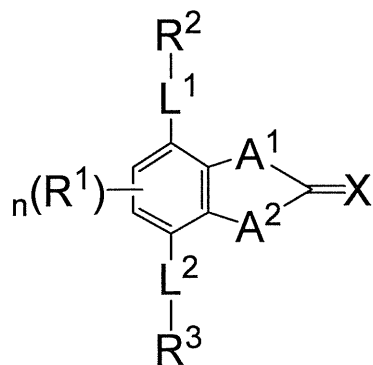
【0 2 5 0】

前記レタデーション発現剤としては、下記一般式 (I I) - 1 で表される化合物の少なくとも一種を含有していてもよい。

式 (I I) - 1

【0 2 5 1】

【化 3 4】



20

【0 2 5 2】

式中、 L^1 及び L^2 は各々独立に単結合又は二価の連結基を表し； A^1 及び A^2 は各々独立に、 $-O-$ 、 $-NR-$ (R は水素原子又は置換基を表す)、 $-S-$ 及び $-CO-$ からなる群から選ばれる基を表し； R^1 、 R^2 及び R^3 は各々独立に置換基を表し； X は第 14 ~ 16 族の非金属原子を表し（ただし、 X には水素原子又は置換基が結合してもよい）； n は 0 ~ 2 までのいずれかの整数を表す。

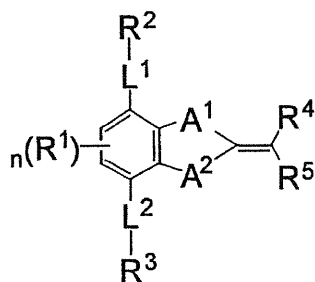
30

【0 2 5 3】

前記一般式 (I I) - 1 で表される化合物の中でも、レタデーション発現剤としては、下記一般式 (I I) - 2 で表される化合物が好ましい。式 (I I) - 2

【0 2 5 4】

【化 3 5】



40

50

【0255】

一般式 (I I) - 2 中、 L^1 及び L^2 は各々独立に単結合又は二価の連結基を表す。 A^1 及び A^2 は各々独立に、 $-O-$ 、 $-NR-$ (R は水素原子又は置換基を表す。)、 $-S-$ 及び $CO-$ からなる群から選ばれる基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は各々独立に置換基を表す。 n は 0 ～ 2 の整数を表す。

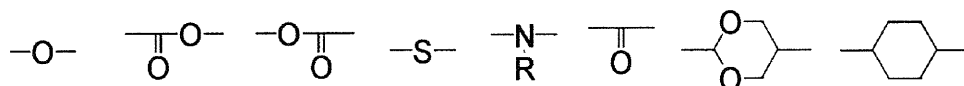
【0256】

一般式 (I I) - 1 又は (I I) - 2 において、 L^1 及び L^2 が表す二価の連結基としては、好ましくは下記の例が挙げられる。

【0257】

【化36】

10



【0258】

さらに好ましくは $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ である。

【0259】

一般式 (I I) - 1 又は (I I) - 2 において、 R^1 は置換基であり、複数存在する場合は同じでも異なってもよく、環を形成してもよい。置換基の例としては下記のものが適用できる。

20

【0260】

ハロゲン原子 (例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 $tert$ -ブチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基)、シクロアルキル基 (好ましくは、炭素数 3 ～ 30 の置換又は無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4- n -ドデシルシクロヘキシル基)、ビスシクロアルキル基 (好ましくは、炭素数 5 ～ 30 の置換又は無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数 5 ～ 30 のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ [1, 2, 2] ヘプタン-2-イル基、ビスシクロ [2, 2, 2] オクタン-3-イル基)、アルケニル基 (好ましくは炭素数 2 ～ 30 の置換又は無置換のアルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基)、シクロアルケニル基 (好ましくは、炭素数 3 ～ 30 の置換又は無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数 3 ～ 30 のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル基)、ビスシクロアルケニル基 (置換又は無置換のビスシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数 5 ～ 30 の置換又は無置換のビスシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビスシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン-1-イル基、ビスシクロ [2, 2, 2] オクト-2-エン-4-イル基)、アルキニル基 (好ましくは、炭素数 2 ～ 30 の置換又は無置換のアルキニル基、例えば、エチニル基、プロパルギル基)、アリー

ル基 (好ましくは炭素数 6 ～ 30 の置換又は無置換のアリール基、例えばフェニル基、 p -トリル基、ナフチル基)、ヘテロ環基 (好ましくは 5 又は 6 員の置換又は無置換の、芳香族又は非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、さらに好ましくは、炭素数 3 ～ 30 の 5 又は 6 員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基 (好ましくは、炭素数 1 ～ 30 の置換又は無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、 n -オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基)、アリー

ルオキシ基 (好ましくは、炭素数 6 ～ 30 の置換又は無置換のアリールオキシ基、例

30

40

50

えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、3-
 ニトロフェノキシ基、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ基）、シリルオキシ基（
 好ましくは、炭素数3～20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ基、tert-
 ブチルジメチルシリルオキシ基）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは、炭素数2～
 30の置換又は無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、
 2-テトラヒドロピラニルオキシ基）、アシルオキシ基（好ましくはホルミルオキシ基、
 炭素数2～30の置換又は無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6～30の置換
 又は無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ
 基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p-メトキシフ
 ェニルカルボニルオキシ基）、カルバモイルオキシ基（好ましくは、炭素数1～30の置
 換又は無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N, N-ジメチルカルバモイルオキシ基
 、N, N-ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、N, N-ジ
 -n-オクチルアミノカルボニルオキシ基、N-n-オクチルカルバモイルオキシ基）、
 アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数2～30の置換又は無置換アルコキ
 シカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ
 基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、n-オクチルカルボニルオキシ基）、アリ
 ールオキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数7～30の置換又は無置換のアリー
 ルオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、p-メトキシフ
 ェノキシカルボニルオキシ基、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ
 基）、アミノ基（好ましくは、アミノ基、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルア
 ミノ基、炭素数6～30の置換又は無置換のアニリノ基、例えば、アミノ基、メチルアミ
 ノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、N-メチル-アニリノ基、ジフェニルアミノ基）
 、アシルアミノ基（好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1～30の置換又は無置換の
 アルキルカルボニルアミノ基、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールカルボニルア
 ミノ基、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイ
 ルアミノ基、ベンゾイルアミノ基）、アミノカルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数1
 ～30の置換又は無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ基、
 N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ基、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ
 基、モルホリノカルボニルアミノ基）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素
 数2～30の置換又は無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニ
 ルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、tert-ブトキシカルボニルアミノ基、n
 -オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、N-メチル-メトキシカルボニルアミノ基）
 、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数7～30の置換又は無置換の
 アリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、p-クロ
 ロフェノキシカルボニルアミノ基、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ
 基）、スルファモイルアミノ基（好ましくは、炭素数0～30の置換又は無置換のスルフ
 アモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ基、N, N-ジメチルアミノスルホニ
 ルアミノ基、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ基）、アルキル及びアリールスル
 ホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルスルホニルアミ
 ノ基、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールスルホニルアミノ基、例えば、メチル
 スルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2, 3
 , 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p-メチルフェニルスルホニルアミノ基
 ）、メルカプト基、アルキルチオ基（好ましくは、炭素数1～30の置換又は無置換のアル
 キルチオ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、n-ヘキサデシルチオ基）、アリー
 ルチオ基（好ましくは炭素数6～30の置換又は無置換のアリールチオ基、例えば、フェ
 ニルチオ基、p-クロロフェニルチオ基、m-メトキシフェニルチオ基）、ヘテロ環チオ
 基（好ましくは炭素数2～30の置換又は無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2-ベンゾ
 チアゾリルチオ基、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ基）、スルファモイル基（
 好ましくは炭素数0～30の置換又は無置換のスルファモイル基、例えば、N-エチルス
 ルファモイル基、N-（3-ドデシルオキシプロピル）スルファモイル基、N, N-ジメ

10

20

30

40

50

チルスルファモイル基、N-アセチルスルファモイル基、N-ベンゾイルスルファモイル基、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル基)、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数1~30の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基、炭素数6~30の置換又は無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、p-メチルフェニルスルフィニル基)、アルキル及びアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数1~30の置換又は無置換のアルキルスルホニル基、炭素数6~30の置換又は無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p-メチルフェニルスルホニル基)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2~30の置換又は無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7~30の置換又は無置換のアリールカルボニル基、例えば、アセチル基、ピバロイルベンゾイル基)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7~30の置換又は無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル基、o-クロロフェノキシカルボニル基、m-ニトロフェノキシカルボニル基、p-tert-ブチルフェノキシカルボニル基)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2~30の置換又は無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、n-オクタデシルオキシカルボニル基)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数1~30の置換又は無置換のカルバモイル基、例えば、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N,N-ジー-n-オクチルカルバモイル基、N-(メチルスルホニル)カルバモイル基)、アリール及びヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数6~30の置換又は無置換のアリールアゾ基、炭素数3~30の置換又は無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ基、p-クロロフェニルアゾ基、5-エチルチオール1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ基)、イミド基(好ましくは、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基)、シリル基(好ましくは、炭素数3~30の置換又は無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基)を表わす。

10

20

30

【0261】

上記の置換基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去りさらに上記の基で置換されていてもよい。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル基、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル基、アセチルアミノスルホニル基、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

40

【0262】

R¹は好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アミノ基であり、さらに好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基である。

【0263】

R²、R³は各々独立に置換基を表す。例としては上記R¹の例があげられる。好ましくは置換もしくは無置換のベンゼン環、置換もしくは無置換のシクロヘキサン環である。より好ましくは置換基を有するベンゼン環、置換基を有するシクロヘキサン環であり、さ

50

らに好ましくは4位に置換基を有するベンゼン環、4位に置換基を有するシクロヘキサン環である。

【0264】

R^4 、 R^5 は各々独立に置換基を表す。例としては上記 R^1 の例があげられる。好ましくは、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0より大きい電子吸引性の置換基であることが好ましく、 σ_p 値が0～1.5の電子吸引性の置換基を有していることがさらに好ましい。このような置換基としてはトリフルオロメチル基、シアノ基、カルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。また、 R^4 と R^5 とが結合して環を形成してもよい。

なお、ハメットの置換基定数の σ_p 、 σ_m に関しては、例えば、稲本直樹著「ハメット則—構造と反応性—」（丸善）、日本化学会編「新実験化学講座14 有機化合物の合成と反応V」2605頁（丸善）、仲谷忠雄著「理論有機化学解説」217頁（東京化学同人）、ケミカル レビュー，91巻，165～195頁（1991年）等の成書に詳しく解説されている。

10

【0265】

A^1 及び A^2 は各々独立に、 $-O-$ 、 $-NR-$ （ R は水素原子又は置換基）、 $-S-$ 及び $CO-$ からなる群から選ばれる基を表す。好ましくは $-O-$ 、 $-NR-$ （ R は置換基を表し、例としては上記 R^1 の例が挙げられる）又は $S-$ である。

【0266】

X は第14～16族の非金属原子を表す。ただし、 X には水素原子又は置換基が結合してもよい。 X は $=O$ 、 $=S$ 、 $=NR$ 、 $=C(R)R$ が好ましい（ここで R は置換基を表し、例としては上記 R^1 の例が挙げられる）。

20

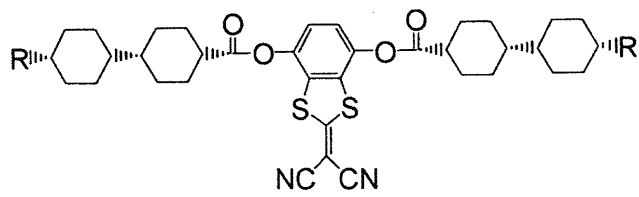
n は0～2の整数を表し、好ましくは0、1である。

【0267】

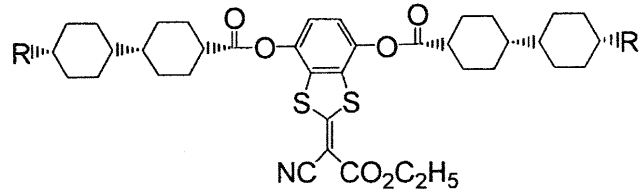
以下に、(II)-1又は(II)-2で表される化合物の具体例を示すが、前記レタデーション発現剤の例は以下の具体例に限定されるものではない。下記化合物に関しては、指定のない限り括弧（ ）内の数字にて例示化合物（X）と示す。

【0268】

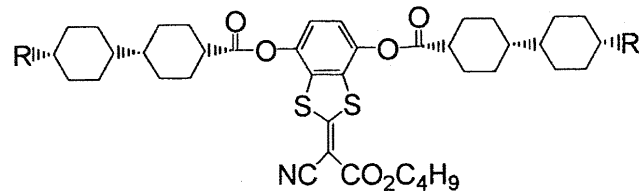
【化 3 7】



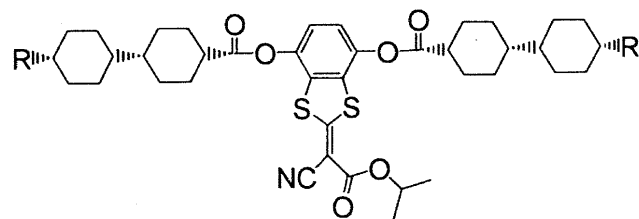
- R= $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (1)
 $-\text{C}_4\text{H}_9$ (2)
 $-\text{C}_3\text{H}_7$ (3)
 $-\text{C}_2\text{H}_5$ (4)



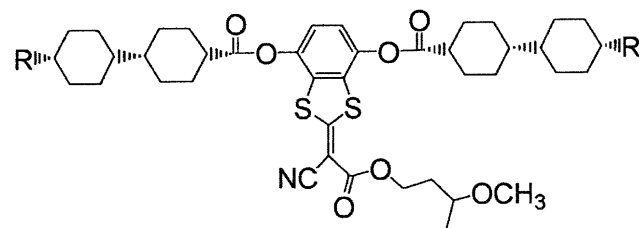
- R= $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (5)
 $-\text{C}_4\text{H}_9$ (6)
 $-\text{C}_3\text{H}_7$ (7)
 $-\text{C}_2\text{H}_5$ (8)



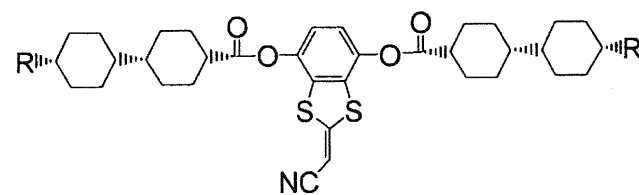
- R= $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (9)
 $-\text{C}_4\text{H}_9$ (10)
 $-\text{C}_3\text{H}_7$ (11)
 $-\text{C}_2\text{H}_5$ (12)



- R= $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (13)
 $-\text{C}_4\text{H}_9$ (14)
 $-\text{C}_3\text{H}_7$ (15)
 $-\text{C}_2\text{H}_5$ (16)



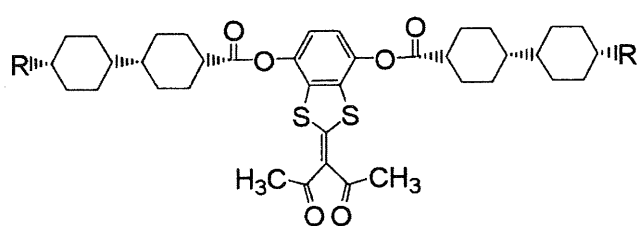
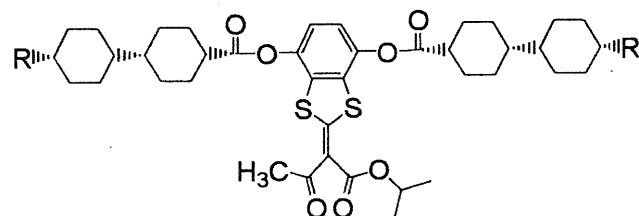
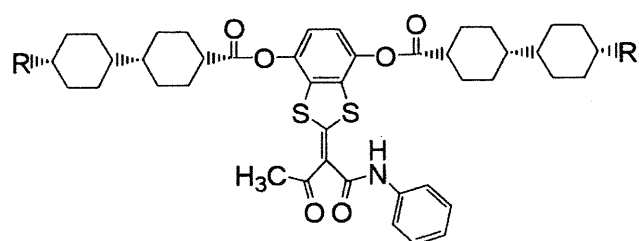
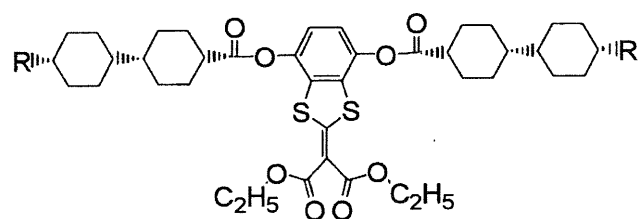
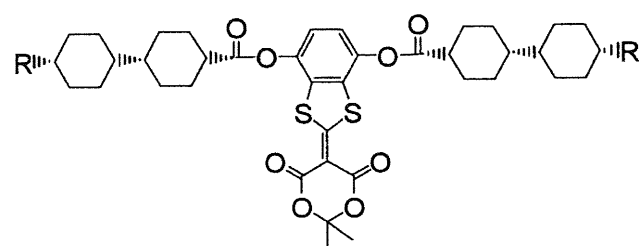
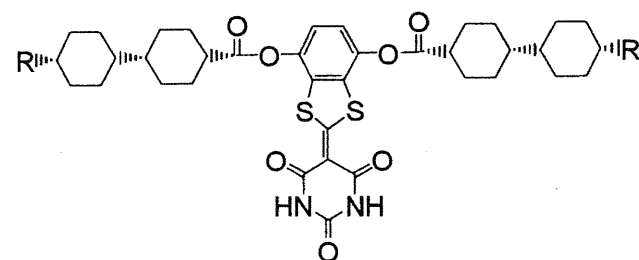
- R= $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (17)
 $-\text{C}_4\text{H}_9$ (18)
 $-\text{C}_3\text{H}_7$ (19)
 $-\text{C}_2\text{H}_5$ (20)



- R= $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (21)
 $-\text{C}_4\text{H}_9$ (22)
 $-\text{C}_3\text{H}_7$ (23)
 $-\text{C}_2\text{H}_5$ (24)

【 0 2 6 9】

【化 3 8】

R= $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (25) $-\text{C}_4\text{H}_9$ (26) $-\text{C}_3\text{H}_7$ (27) $-\text{C}_2\text{H}_5$ (28)R= $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (29) $-\text{C}_4\text{H}_9$ (30) $-\text{C}_3\text{H}_7$ (31) $-\text{C}_2\text{H}_5$ (32)R= $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (33) $-\text{C}_4\text{H}_9$ (34) $-\text{C}_3\text{H}_7$ (35) $-\text{C}_2\text{H}_5$ (36)R= $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (37) $-\text{C}_4\text{H}_9$ (38) $-\text{C}_3\text{H}_7$ (39) $-\text{C}_2\text{H}_5$ (40)R= $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (41) $-\text{C}_4\text{H}_9$ (42) $-\text{C}_3\text{H}_7$ (43) $-\text{C}_2\text{H}_5$ (44)R= $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (45) $-\text{C}_4\text{H}_9$ (46) $-\text{C}_3\text{H}_7$ (47) $-\text{C}_2\text{H}_5$ (48)

【0 2 7 0】

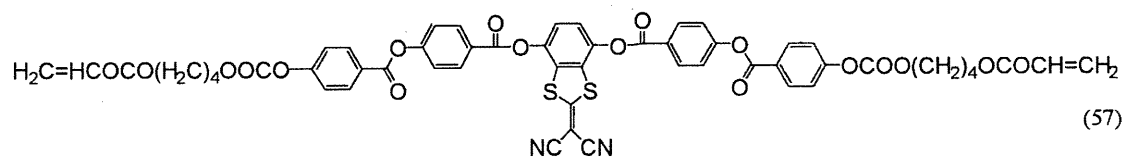
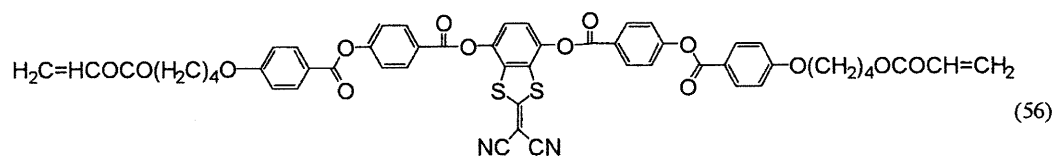
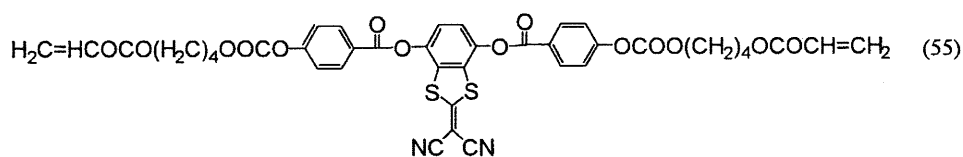
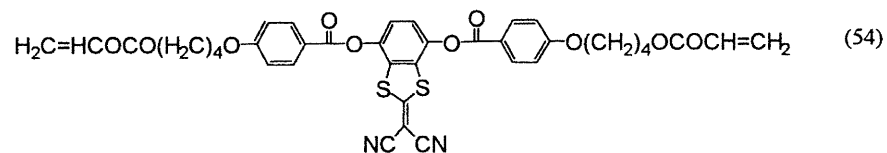
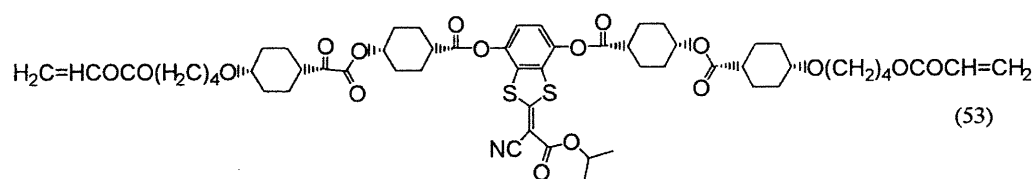
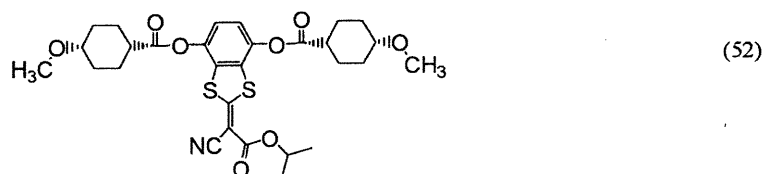
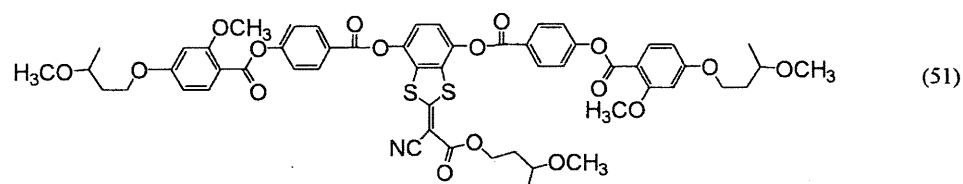
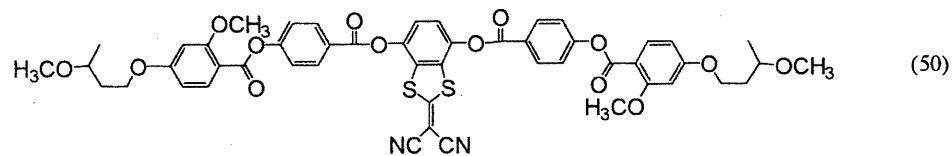
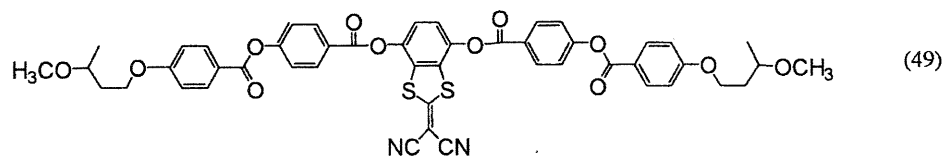
10

20

30

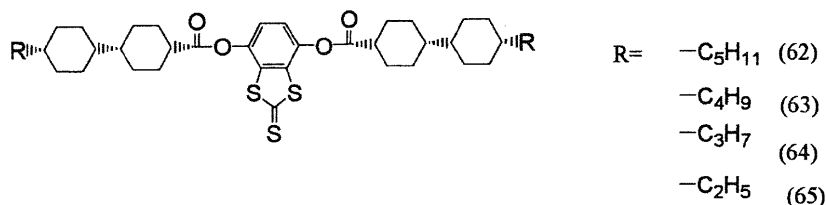
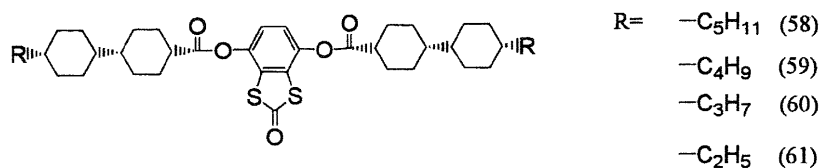
40

【化 3 9】

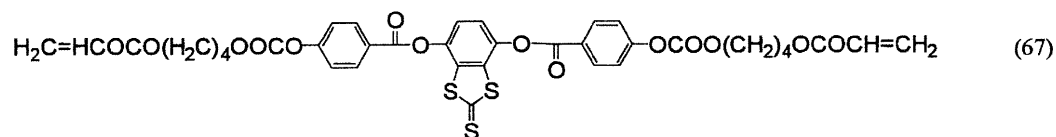
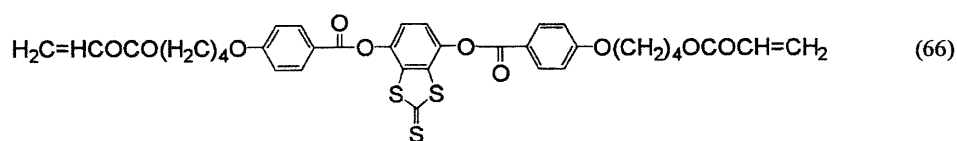


【 0 2 7 1】

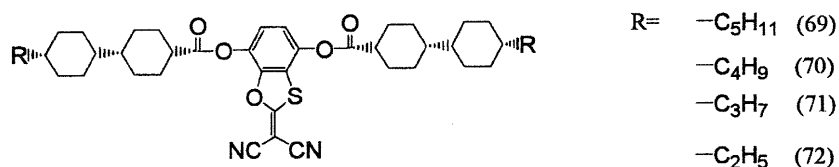
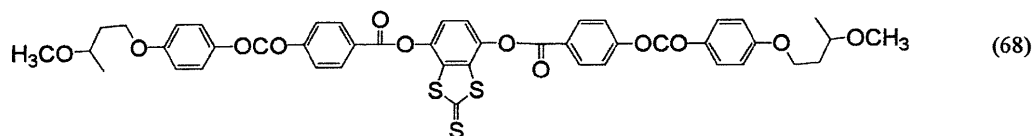
【化 4 0】



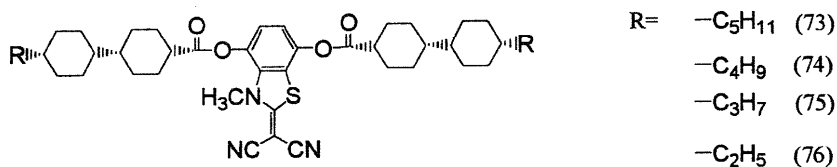
10



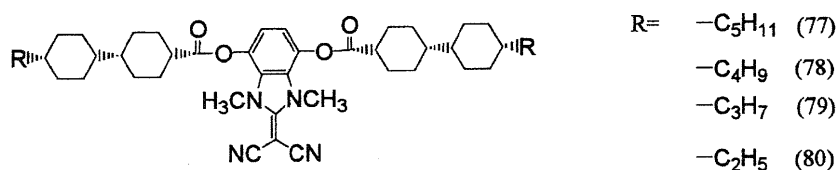
20



30

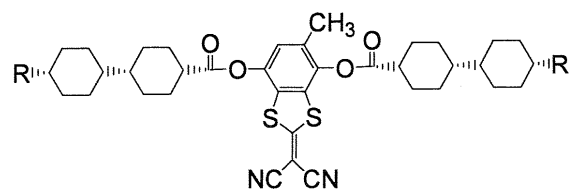
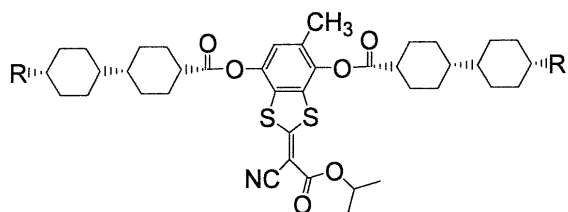
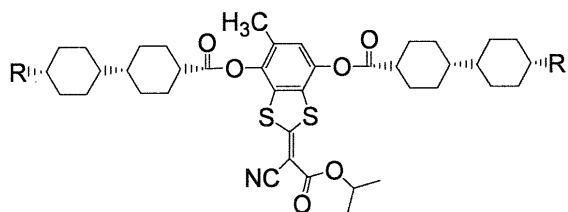
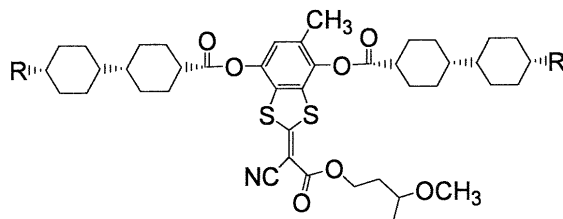
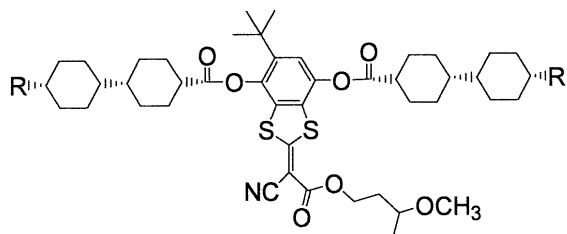
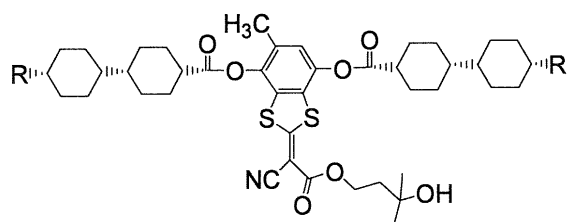
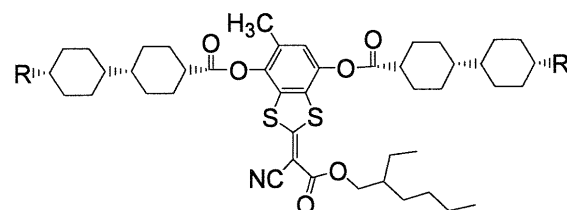


40



【 0 2 7 2】

【化 4 1】

R= $-C_5H_{11}$ (81) $-C_4H_9$ (82) $-C_3H_7$ (83) $-C_2H_5$ (84)R= $-C_5H_{11}$ (85) $-C_4H_9$ (86) $-C_3H_7$ (87) $-C_2H_5$ (88)R= $-C_5H_{11}$ (89) $-C_4H_9$ (90) $-C_3H_7$ (91) $-C_2H_5$ (92)R= $-C_5H_{11}$ (93) $-C_4H_9$ (94) $-C_3H_7$ (95) $-C_2H_5$ (96)R= $-C_5H_{11}$ (97) $-C_4H_9$ (98) $-C_3H_7$ (99) $-C_2H_5$ (100)R= $-C_5H_{11}$ (101) $-C_4H_9$ (102) $-C_3H_7$ (103) $-C_2H_5$ (104)R= $-C_5H_{11}$ (105) $-C_4H_9$ (106) $-C_3H_7$ (107) $-C_2H_5$ (108)

10

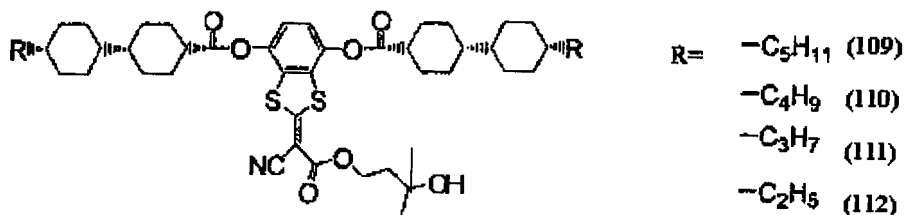
20

30

40

【 0 2 7 3】

【化 4 2】



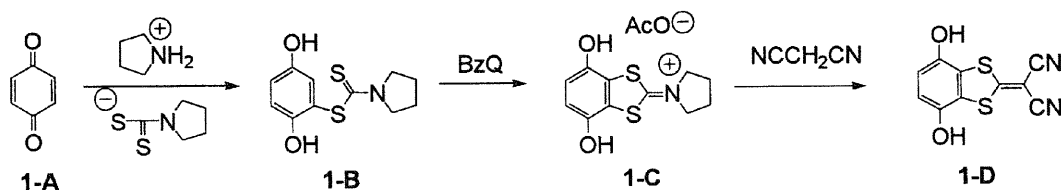
10

【0 2 7 4】

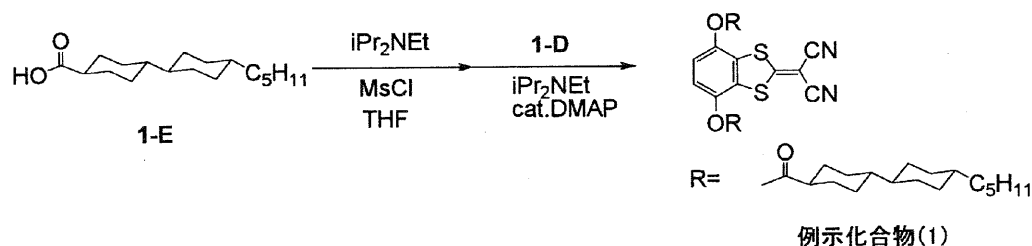
前記 (I I) - 1 又は (I I) - 2 で表される化合物の合成は、既知の方法を参照して行うことができる。例えば、例示化合物 (1) は、下記スキームに従って合成することができる。

【0 2 7 5】

【化 4 3】



20



30

【0 2 7 6】

前記スキーム中、化合物 (1-A) から化合物 (1-D) までの合成は、“Journal of Chemical Crystallography” (1997) ; 27 (9) ; p. 515-526. に記載の方法を参照して行うことができる。

さらに、前記スキームに示したように、化合物 (1-E) のテトラヒドロフラン溶液に、メタンスルホン酸クロライドを加え、N, N-ジイソプロピルエチルアミンを滴下し攪拌した後、N, N-ジイソプロピルエチルアミンを加え、化合物 (1-D) のテトラヒドロフラン溶液を滴下し、その後、N, N-ジメチルアミノピリジン (DMAP) のテトラヒドロフラン溶液を滴下することで、例示化合物 (1) を得ることができる。

40

【0 2 7 7】

また、特開 2004-50516 号公報の 11~14 頁に記載の棒状芳香族化合物を、前記レタデーション発現剤として用いてもよい。

また、レタデーション発現剤として、一種の化合物を単独で、又は二種類以上の化合物を混合して用いることができる。レタデーション発現剤として互いに異なる二種類以上の化合物を用いると、レタデーションの調整範囲が広がり、容易に所望の範囲に調整できるので好ましい。

【0 2 7 8】

前記レタデーション発現剤としては、下記一般式 (I I I) で表される化合物の少なくとも一種を含有していてもよい。

50

一般式 (I I I) : $A r^1 - L^{12} - X - L^{13} - A r^2$

【0279】

上記一般式 (I I I) において、 $A r^1$ 及び $A r^2$ はそれぞれ独立に、芳香族基であり、 L^{12} 及び L^{13} はそれぞれ独立に、 $-O-CO-$ 又は $CO-O-$ 基より選ばれる二価の連結基であり、 X は、1, 4-シクロヘキシレン基、ビニレン基又はエチニレン基である。

本明細書において、芳香族基は、アリール基（芳香族性炭化水素基）、置換アリール基、芳香族性ヘテロ環基及び置換芳香族性ヘテロ環基を含む。

アリール基及び置換アリール基の方が、芳香族性ヘテロ環基及び置換芳香族性ヘテロ環基よりも好ましい。芳香族性ヘテロ環基のヘテロ環は、一般には不飽和である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環又は7員環であることが好ましく、5員環又は6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子が好ましく、窒素原子又は硫黄原子がさらに好ましい。

芳香族基の芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環及びピラジン環が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。

【0280】

置換アリール基及び置換芳香族性ヘテロ環基の置換基の例には、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミノ基（例、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ブチルアミノ基、ジメチルアミノ基）、ニトロ基、スルホ基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基（例、N-メチルカルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基）、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基（例、N-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基）、ウレイド基、アルキルウレイド基（例、N-メチルウレイド基、N, N-ジメチルウレイド基、N, N, N'-トリメチルウレイド基）、アルキル基（例、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、s-ブチル基、t-アミル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基）、アルケニル基（例、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基）、アルキニル基（例、エチニル基、ブチニル基）、アシル基（例、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ヘキサノイル基、ラウリル基）、アシルオキシ基（例、アセトキシ基、ブチリルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ラウリルオキシ基）、アルコキシ基（例、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基）、アリールオキシ基（例、フェノキシ基）、アルコキシカルボニル基（例、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例、フェノキシカルボニル基）、アルコキシカルボニルアミノ基（例、ブトキシカルボニルアミノ基、ヘキシルオキシカルボニルアミノ基）、アルキルチオ基（例、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基）、アリールチオ基（例、フェニルチオ基）、アルキルスルホニル基（例、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ペンチルスルホニル基、ヘプチルスルホニル基、オクチルスルホニル基）、アミド基（例、アセトアミド基、ブチルアミド基、ヘキシルアミド基、ラウリルアミド基）及び非芳香族性複素環基（例、モルホルル基、ピラジニル基）が含まれる。

【0281】

置換アリール基及び置換芳香族性ヘテロ環基の置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アルキル置換アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基及びアルキル基が好ましい。

アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基のアルキル部分とアルキル基とは、さらに置換基を有していてもよい。アルキル部分及びアルキル基の置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、アルキルアミノ基、ニトロ、スルホ、カルバモイル、アルキルカルバモイル基、スルファモイル、アルキルスルファモイル基、ウレイド、アルキルウレイド基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アミド基及び非芳香族性複素環基が含まれる。アルキル部分及びアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル、アミノ、アルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基及びアルコキシ基が好ましい。

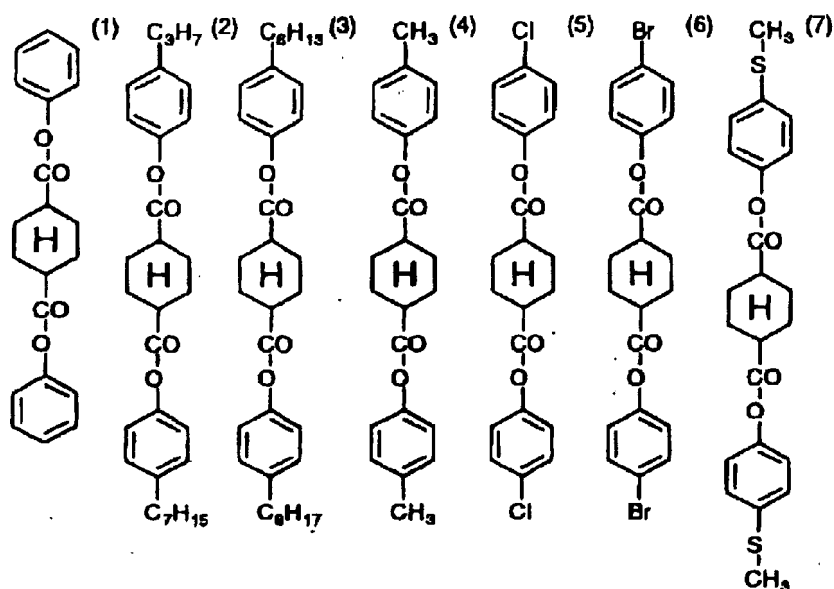
10

【0282】

以下に、一般式 (I I I) で表される化合物の具体例を示すが、前記レタデーション発現剤の例は以下の具体例に限定されるものではない。

【0283】

【化44】

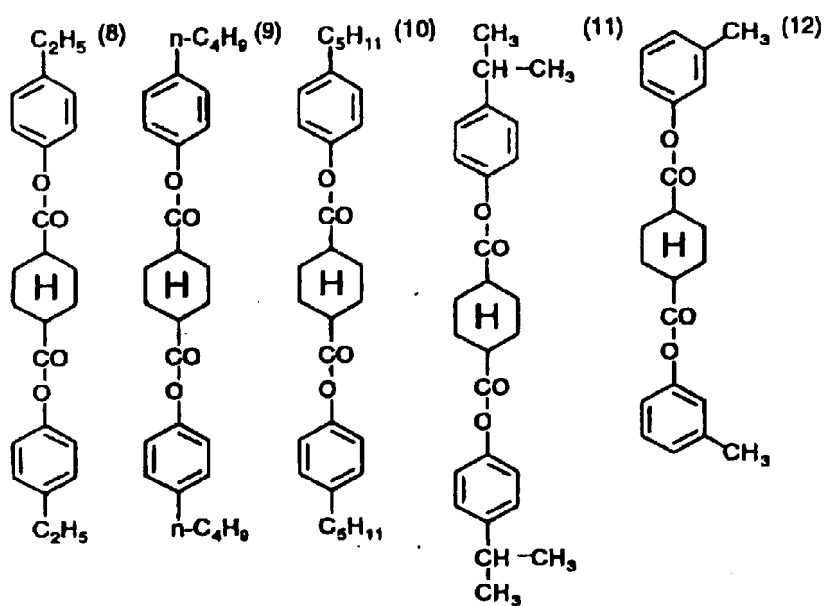


20

30

【0284】

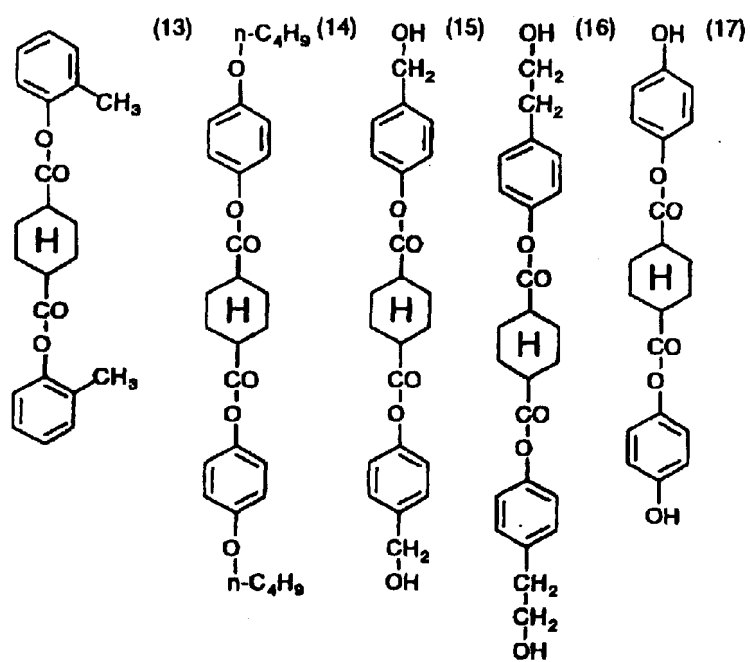
【化 4 5】



10

【 0 2 8 5】

【化 4 6】

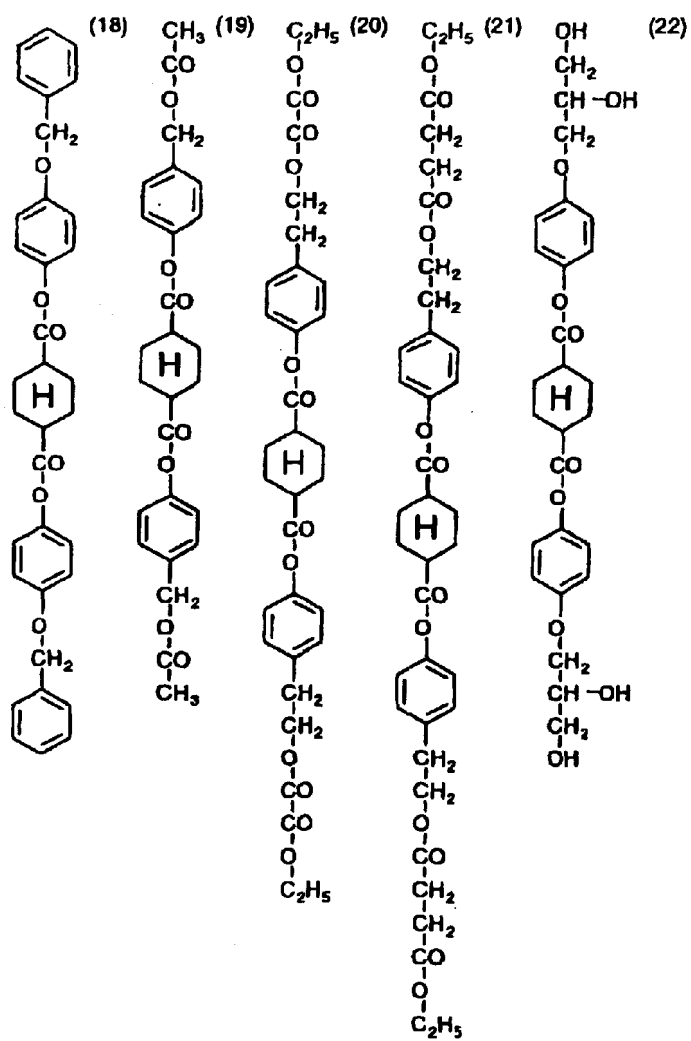


20

30

【 0 2 8 6】

【化 4 7】



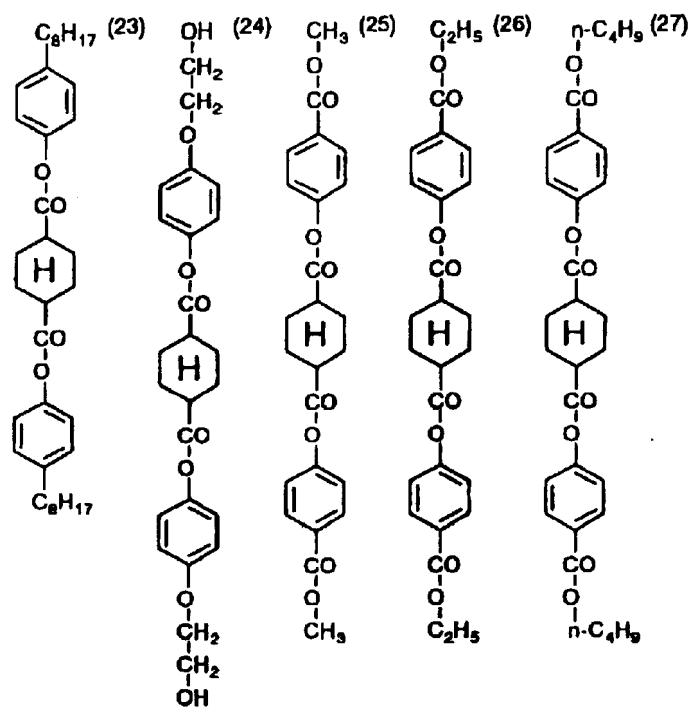
10

20

【 0 2 8 7 】

30

【化 4 8】

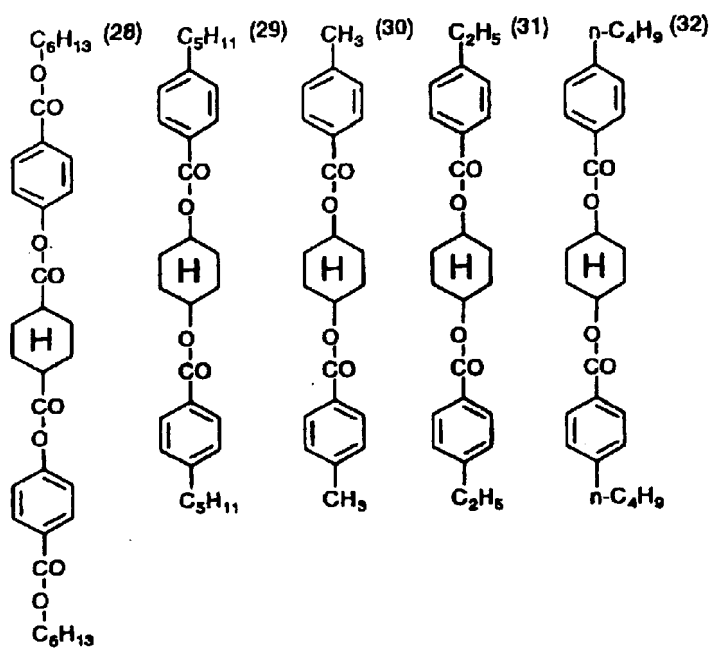


10

20

【 0 2 8 8】

【化 4 9】

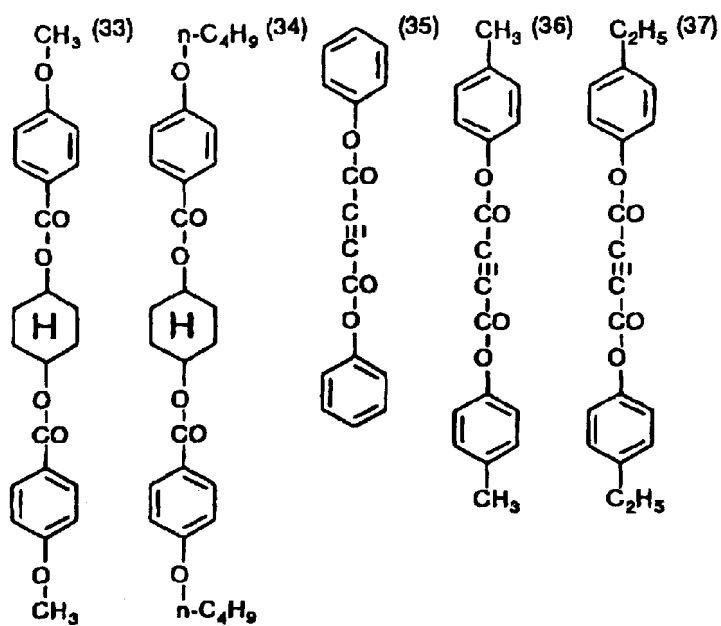


30

40

【 0 2 8 9】

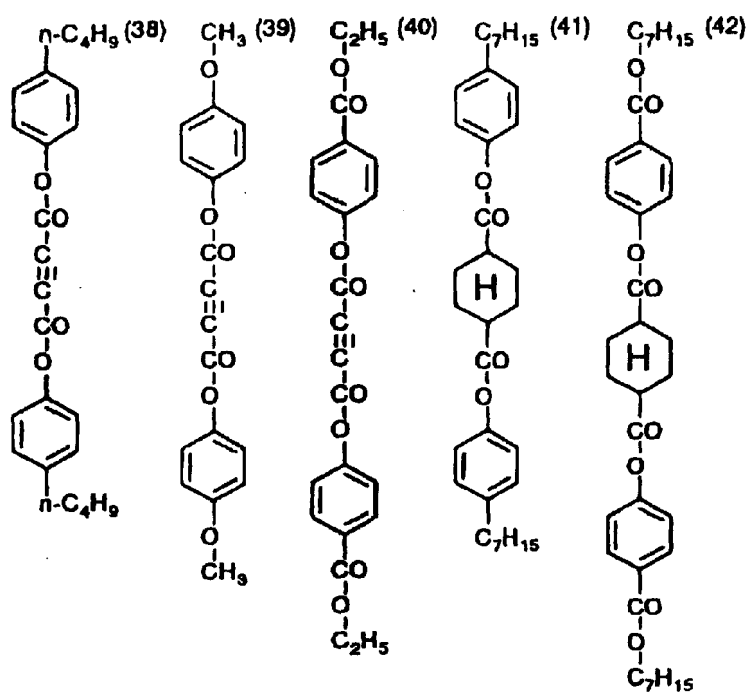
【化 5 0】



10

【 0 2 9 0】

【化 5 1】

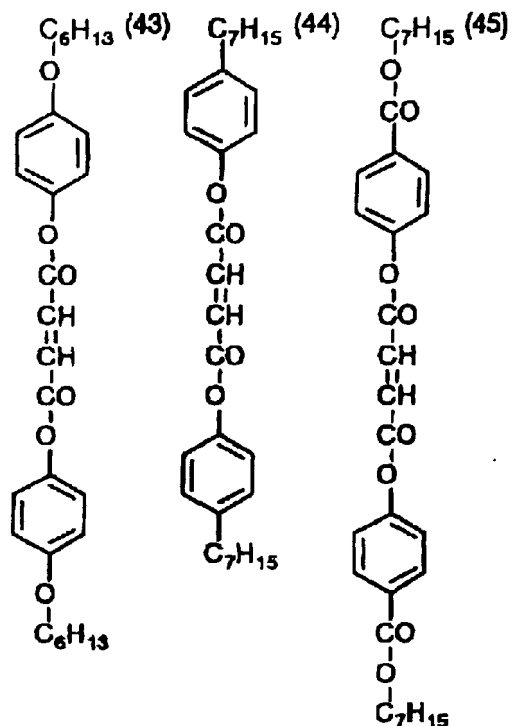


30

【 0 2 9 1】

40

【化 5 2】



10

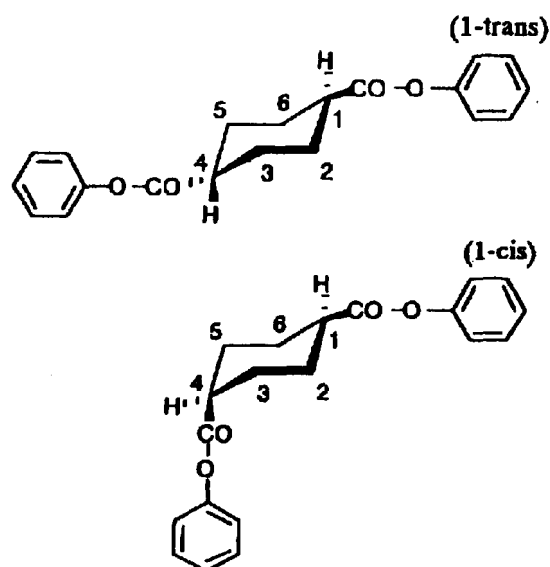
20

【0 2 9 2】

具体例 (1) ~ (34)、(41)、(42) は、シクロヘキサン環の 1 位と 4 位とに二つの不斉炭素原子を有する。ただし、具体例 (1)、(4) ~ (34)、(41)、(42) は、対称なメソ型の分子構造を有するため光学異性体 (光学活性) はなく、幾何異性体 (トランス型とシス型) のみ存在する。具体例 (1) のトランス型 (1-trans) とシス型 (1-cis) とを、以下に示す。

【0 2 9 3】

【化 5 3】



30

40

【0 2 9 4】

前述したように、棒状化合物は直線的な分子構造を有することが好ましい。そのため、トランス型の方がシス型よりも好ましい。

具体例 (2) 及び (3) は、幾何異性体に加えて光学異性体 (合計 4 種の異性体) を有する。幾何異性体については、同様にトランス型の方がシス型よりも好ましい。光学異性体については、特に優劣はなく、D、L あるいはラセミ体のいずれでもよい。

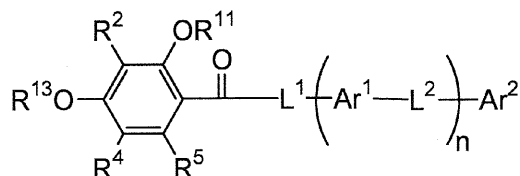
50

具体例（４３）～（４５）では、中心のビニレン結合にトランス型とシス型とがある。上記と同様の理由で、トランス型の方がシス型よりも好ましい。

【０２９５】

前記レタデーション発現剤としては下記一般式（Ｖ）で表される化合物も好ましい。式（Ｖ）

【化５４】



10

【０２９６】

一般式（Ｖ）中、R²、R⁴、R⁵はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、R¹¹、R¹³はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、L¹、L²はそれぞれ独立に単結合又は二価の連結基を表す。Ar¹はアリーレン基又は芳香族ヘテロ環を表し、Ar²はアリール基又は芳香族ヘテロ環を表し、nは３以上の整数を表し、n種存在するL²、Ar¹はそれぞれ同一であっても異なってもよい。ただしR¹¹、R¹³は互いに異なっており、R¹³で表されるアルキル基はヘテロ原子を含まない。

20

【０２９７】

一般式（Ｖ）中、R²、R⁴、R⁵はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。

【０２９８】

一般式（Ｖ）におけるR²として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、更に好ましくは水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数１～４、より好ましくはメチル基である。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～１２、より好ましくは炭素数１～８、更に好ましくは炭素数１～６、特に好ましくは炭素数１～４）である。特に好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基であり、最も好ましくは水素原子である。

30

【０２９９】

一般式（Ｖ）におけるR⁴として好ましくは、水素原子又は電子供与性基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、更に好ましくは、水素原子、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基（好ましくは炭素数１～１２、より好ましくは炭素数１～８、更に好ましくは炭素数１～６、特に好ましくは炭素数１～４）であり、特に好ましくは水素原子、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基であり、最も好ましくは水素原子、メトキシ基である。

【０３００】

一般式（Ｖ）におけるR⁵として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、更に好ましくは水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数１～４より好ましくはメチル基である。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～１２、より好ましくは炭素数１～８、更に好ましくは炭素数１～６特に好ましくは炭素数１～４）である。特に好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基である。最も好ましくは水素原子である。

40

【０３０１】

一般式（Ｖ）におけるR¹¹、R¹³はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、R¹¹、R¹³は互いに異なっており、R¹³で表されるアルキル基はヘテロ原子を含まない。ここでヘテロ原子とは水素原子、炭素原子以外の原子のことを表し、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン、ケイ素、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、ホウ素などが挙げられる。

50

R^{11} 、 R^{13} で表されるアルキル基としては、直鎖、分岐、又は環状であって、置換もしくは無置換のアルキル基を表し、好ましくは置換もしくは無置換の炭素数1～30のアルキル基、炭素数3～30の置換もしくは無置換のシクロアルキル基、炭素数5～30の置換もしくは無置換のビスシクロアルキル基（つまり、炭素数5～30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基。）、更に環構造が多いトリシクロ構造などが挙げられる。

【0302】

R^{11} 、 R^{13} で表されるアルキル基の好ましい例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*tert*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、1,1,3-トリメチルヘキシル基、*n*-デシル基、2-ヘキシルデシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、2-ヘキセニル基、オレイル基、リノレイル基、リノレニル基等を挙げることができる。また、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-*n*-ドデシルシクロヘキシル、ビスシクロアルキル基としては、ビスシクロ[1,2,2]ヘプタン-2-イル、ビスシクロ[2,2,2]オクタン-3-イルなどを挙げることができる。

【0303】

R^{11} として更に好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基であり、最も好ましくはメチル基である。

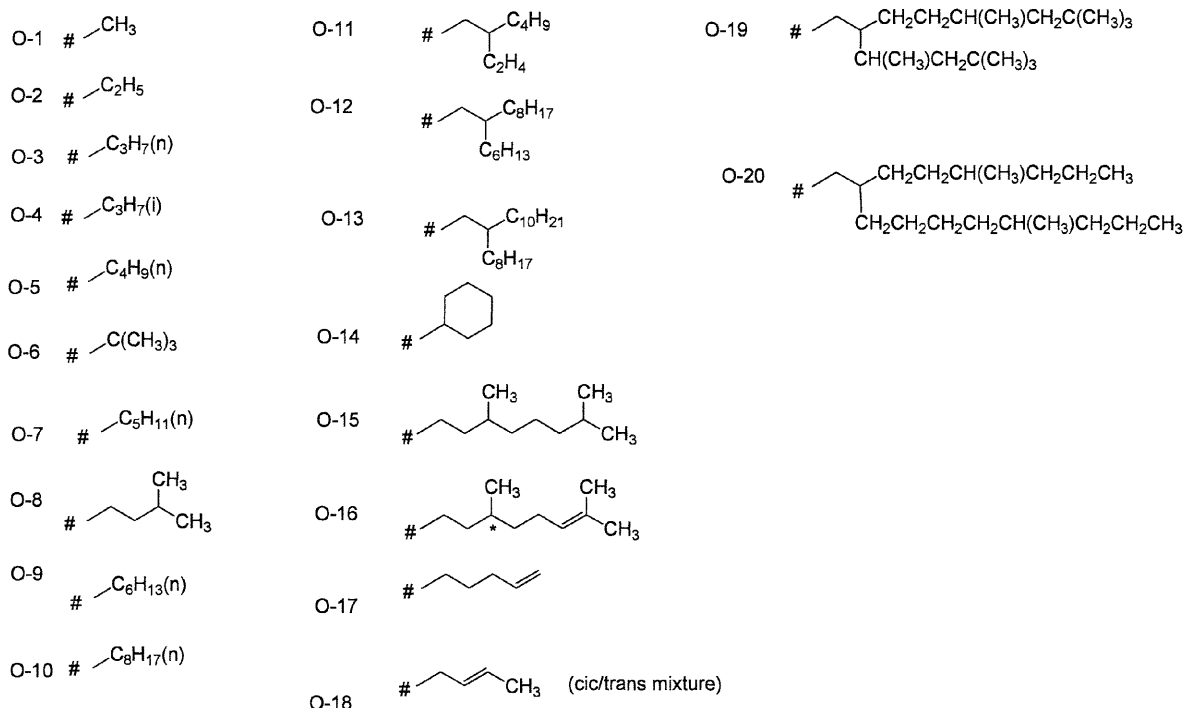
R^{13} として特に好ましくは、炭素原子2個以上を含むアルキル基であり、より好ましくは炭素原子3個以上を含むアルキル基である。分岐又は環状構造をもったものは特に好ましく用いられる。

【0304】

以下に R^{13} で表されるアルキル基の具体例（O-1～O-20）を挙げて説明するが、本発明は以下の具体例によって何ら限定されることはない。尚、下記具体例中、「#」は酸素原子側を意味する。

【0305】

【化55】



【0306】

一般式 (V) における Ar^1 はアリーレン基又は芳香族ヘテロ環を表し、繰り返し単位中の Ar^1 は、すべて同一であっても異なってもよい。また、 Ar^2 はアリール基又は芳香族ヘテロ環を表す。

一般式 (V) 中、 Ar^1 で表されるアリーレン基として好ましくは炭素数 6 ~ 30 のアリーレン基であり、単環であってもよいし、さらに他の環と縮合環を形成してもよい。また、可能な場合には置換基を有してもよく、置換基としては後述の置換基 T が適用できる。 Ar^1 で表されるアリーレン基としてより好ましくは炭素数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニレン基、p-メチルフェニレン基、ナフチレン基などが挙げられる。

一般式 (V) 中、 Ar^2 で表されるアリール基として好ましくは炭素数 6 ~ 30 のアリール基であり、単環であってもよいし、さらに他の環と縮合環を形成してもよい。また、可能な場合には置換基を有してもよく、置換基としては後述の置換基 T が適用できる。 Ar^2 で表されるアリール基としてより好ましくは炭素数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

10

【0307】

一般式 (V) 中、 Ar^1 、 Ar^2 で表される芳香族ヘテロ環は、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子のうち少なくとも 1 つを含む芳香族ヘテロ環であることができ、好ましくは 5 ~ 6 員環の酸素原子、窒素原子又は硫黄原子のうち少なくとも 1 つを含む芳香族ヘテロ環である。また、可能な場合にはさらに置換基を有してもよい。置換基としては後述の置換基 T が適用できる。

20

【0308】

一般式 (V) 中、 Ar^1 、 Ar^2 で表される芳香族ヘテロ環の具体例としては、例えば、フラン、ピロール、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデン、ピロロトリアゾール、ピラゾロトリアゾールなどが挙げられる。芳香族ヘテロ環として好ましいものは、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンゾトリアゾールである。

30

【0309】

一般式 (V) 中、 L^1 、 L^2 はそれぞれ独立に単結合、又は 2 価の連結基を表す。 L^1 、 L^2 は、同じであってもよく異なってもよい。また、繰り返し単位中の L^2 は、すべて同一であっても異なってもよい。

前記二価の連結基として好ましいものは、 $-O-$ 、 $-NR-$ (R は水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基又はアリール基をあらわす)、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基及びこれらの二価の基を 2 つ以上組み合わせて得られる基であり、その内より好ましいものは $-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2NR-$ 、 $-NRSO_2-$ 、 $-CONR-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-COO-$ 、及び $OCO-$ 、アルキニレン基である。R は好ましくは水素原子を表す。

40

【0310】

本発明における一般式 (V) で表される化合物において、 Ar^1 は L^1 及び L^2 と結合するが、 Ar^1 がフェニレン基である場合、 $L^1 - Ar^1 - L^2$ 、及び $L^2 - Ar^1 - L^2$ は互いにパラ位 (1, 4-位) の関係にあることが特に好ましい。

【0311】

一般式 (V) 中、n は 3 以上の整数を表し、好ましくは 3 ~ 7 であり、より好ましくは 3 ~ 6 であり、さらに好ましくは 3 ~ 5 である。

50

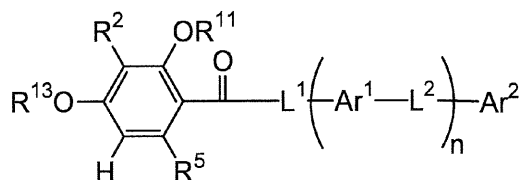
【0312】

前記一般式（V）で表される化合物としては、下記一般式（V）－1及び（V）－2で表される化合物を特に好ましく用いることができる。

式（V）－1

【0313】

【化56】



10

【0314】

一般式（V）－1中、 R^2 、 R^5 は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、 R^{11} 、 R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 L^1 、 L^2 は、それぞれ独立に、単結合又は二価の連結基を表す。 Ar^1 はアリーレン基又は芳香族ヘテロ環を表し、 Ar^2 はアリール基又は芳香族ヘテロ環を表し、 n は3以上の整数を表し、 n 種存在する L^2 、 Ar^1 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。ただし R^{11} 、 R^{13} は互いに異なっており、 R^{13} で表されるアルキル基はヘテロ原子を含まない。

20

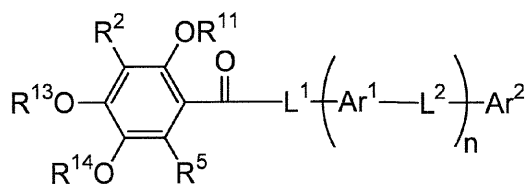
【0315】

一般式（V）－1中、 R^2 、 R^5 、 R^{11} 、 R^{13} は一般式（V）におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。また、 L^1 、 L^2 、 Ar^1 、 Ar^2 についても一般式（V）におけるそれらと同義であり、好ましい範囲も同様である。

式（V）－2

【0316】

【化57】



30

【0317】

一般式（V）－2中、 R^2 、 R^5 はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、 L^1 、 L^2 はそれぞれ独立に単結合又は二価の連結基を表す。 Ar^1 はアリーレン基又は芳香族ヘテロ環を表し、 Ar^2 はアリール基又は芳香族ヘテロ環を表し、 n は3以上の整数を表し、 n 種存在する L^2 、 Ar^1 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。ただし R^{11} 、 R^{13} は互いに異なっており、 R^{13} で表されるアルキル基はヘテロ原子を含まない。

40

【0318】

一般式（V）－2中、 R^2 、 R^5 、 R^{11} 、 R^{13} は一般式（V）におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。また、 L^1 、 L^2 、 Ar^1 、 Ar^2 は一般式（V）におけるそれらと同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式（V）－2において、 R^{14} は水素原子又はアルキル基を表し、アルキル基としては R^{11} 、 R^{13} の好ましい例として示したアルキル基が好ましく用いられる。前記 R^{14} として好ましくは、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、より好ましくは

50

水素原子又は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、さらに好ましくはメチル基である。R^{1 1} と R^{1 4} とは同一であってもよいし異なっているけれどもよいが、ともにメチル基であることが特に好ましい。

【0319】

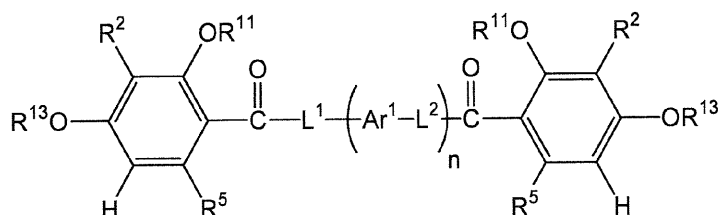
また、前記一般式 (V) - 2 で表される化合物としては、一般式 (V) - 2 - A もしくは一般式 (V) - 2 - B で表される化合物も好ましい。

式 (V) - 2 - A

【0320】

【化58】

10



【0321】

一般式 (V) - 2 - A 中、R²、R⁵ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、R^{1 1}、R^{1 3} は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、L¹、L² は、それぞれ独立に、単結合又は二価の連結基を表す。Ar¹ はアリーレン基又は芳香族ヘテロ環を表し、n は 3 以上の整数を表し、n 種存在する L²、Ar¹ はそれぞれ同一であっても異なっているけれどもよい。ただし R^{1 1}、R^{1 3} は互いに異なっており、R^{1 3} で表されるアルキル基はヘテロ原子を含まない。

20

【0322】

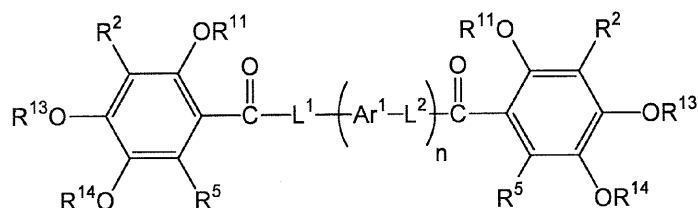
一般式 (V) - 2 - A 中、R²、R⁵、R^{1 1}、R^{1 3}、L¹、L²、Ar¹、n は一般式 (V) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

式 (V) - 2 - B

【0323】

【化59】

30



40

【0324】

一般式 (V) - 2 - B 中、R²、R⁵ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、R^{1 1}、R^{1 3}、R^{1 4} は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、L¹、L² は、それぞれ独立に、単結合又は二価の連結基を表す。Ar¹ はアリーレン基又は芳香族ヘテロ環を表し、n は 3 以上の整数を表し、n 種存在する L¹、Ar¹ はそれぞれ同一であっても異なっているけれどもよい。ただし R^{1 1}、R^{1 3} は互いに異なっており、R^{1 3} で表されるアルキル基はヘテロ原子を含まない。

【0325】

一般式 (V) - 2 - B 中、R²、R⁵、R^{1 1}、R^{1 3}、R^{1 4}、L¹、L²、Ar¹、n は一般式 (V) 及び (V) - 2 におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同

50

様である。

【0326】

以下に前述の置換基 T について説明する。

置換基 T として好ましくはハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基（好ましくは炭素数 1～30 のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数 3～30 の置換又は無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4-n-ドデシルシクロヘキシル基）、ビスシクロアルキル基（好ましくは、炭素数 5～30 の置換又は無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数 5～30 のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル、ビスシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2～30 の置換又は無置換のアルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数 3～30 の置換又は無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数 3～30 のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル）、ビスシクロアルケニル基（置換又は無置換のビスシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数 5～30 の置換又は無置換のビスシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビスシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビスシクロ[2, 2, 2]オクト-2-エン-4-イル）、アルキニル基（好ましくは、炭素数 2～30 の置換又は無置換のアルキニル基、例えば、エチニル基、プロパルギル基）、アリール基（好ましくは炭素数 6～30 の置換又は無置換のアリール基、例えばフェニル基、p-トリル基、ナフチル基）、ヘテロ環基（好ましくは 5 又は 6 員の置換又は無置換の、芳香族又は非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、さらに好ましくは、炭素数 3～30 の 5 又は 6 員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基）、

【0327】

シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基（好ましくは、炭素数 1～30 の置換又は無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基）、アリールオキシ基（好ましくは、炭素数 6～30 の置換又は無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ基）、シリルオキシ基（好ましくは、炭素数 3～20 のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ基、tert-ブチルジメチルシリルオキシ基）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは、炭素数 2～30 の置換又は無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基）、アシルオキシ基（好ましくはホルミルオキシ基、炭素数 2～30 の置換又は無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6～30 の置換又は無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ基）、カルバモイルオキシ基（好ましくは、炭素数 1～30 の置換又は無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N, N-ジメチルカルバモイルオキシ基、N, N-ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、N, N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ基、N-n-オクチルカルバモイルオキシ基）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数 2～30 の置換又は無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、n-オクチルカルボニルオキシ基）、アリールオキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数 7～30 の置換又は無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ

基)、

【0328】

アミノ基（好ましくは、アミノ基、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルアミノ基、炭素数6～30の置換又は無置換のアニリノ基、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、N-メチルーアニリノ基、ジフェニルアミノ基）、アシルアミノ基（好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基）、アミノカルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数1～30の置換又は無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ基、N、N-ジメチルアミノカルボニルアミノ基、N、N-ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～30の置換又は無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、tert-ブトキシカルボニルアミノ基、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、N-メチルーメトキシカルボニルアミノ基）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数7～30の置換又は無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ基、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基）、スルファモイルアミノ基（好ましくは、炭素数0～30の置換又は無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ基、N、N-ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ基）、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールスルホニルアミノ基、例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p-メチルフェニルスルホニルアミノ基）、メルカプト基、アルキルチオ基（好ましくは、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、n-ヘキサデシルチオ基）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～30の置換又は無置換のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ基、p-クロロフェニルチオ基、m-メトキシフェニルチオ基）、ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数2～30の置換又は無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ基）、

10

20

30

【0329】

スルファモイル基（好ましくは炭素数0～30の置換又は無置換のスルファモイル基、例えば、N-エチルスルファモイル基、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、N、N-ジメチルスルファモイル基、N-アセチルスルファモイル基、N-ベンゾイルスルファモイル基、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル基）、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基（好ましくは、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基、6～30の置換又は無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、p-メチルフェニルスルフィニル基）、アルキル及びアリールスルホニル基（好ましくは、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルスルホニル基、6～30の置換又は無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p-メチルフェニルスルホニル基）、アシル基（好ましくはホルミル基、炭素数2～30の置換又は無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7～30の置換又は無置換のアリールカルボニル基、例えば、アセチル基、ピバロイルベンゾイル基）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは、炭素数7～30の置換又は無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル基、o-クロロフェノキシカルボニル基、m-ニトロフェノキシカルボニル基、p-tert-ブチルフェノキシカルボニル基）、アルコキシカルボニル基（好ましくは、炭素数2～30の置換又は無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボ

40

50

ニル基、 n -オクタデシルオキシカルボニル基)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数 1~30 の置換又は無置換のカルバモイル基、例えば、カルバモイル基、 N -メチルカルバモイル基、 N 、 N -ジメチルカルバモイル基、 N 、 N -ジー n -オクチルカルバモイル基、 N -(メチルスルホニル)カルバモイル基)、アリール及びヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数 6~30 の置換又は無置換のアリールアゾ基、炭素数 3~30 の置換又は無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ基、 p -クロロフェニルアゾ基、5-エチルチオ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルアゾ基)、イミド基(好ましくは、 N -スクシンイミド基、 N -フタルイミド基)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数 2~30 の置換又は無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数 2~30 の置換又は無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数 2~30 の置換又は無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数 2~30 の置換又は無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基)、シリル基(好ましくは、炭素数 3~30 の置換又は無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル基、 $tert$ -ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基)を表わす。

10

【0330】

上記の置換基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去りさらに上記の基で置換されていてもよい。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられ、具体例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル基、 p -メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル基、アセチルアミノスルホニル基、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

20

【0331】

また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

【0332】

一般式 (V)-2-A で表される化合物として好ましいものは、 R^{11} がいずれもメチル基であり、 R^2 、 R^5 がいずれも水素原子であり、 R^{13} が炭素原子 3 個以上をもつアルキル基であり、 L^1 が、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-SO_2NR-$ 、 $-NRSO_2-$ 、 $-CONR-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-COO-$ 、及び $OCO-$ 、アルキニレン基 (R は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基を表す。好ましくは水素原子である。) であり、 L^2 が $-O-$ 又は $NR-$ (R は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基を表す。好ましくは水素原子である。) であり、 Ar^1 がアリーレン基であり、 n が 3~6 であるものを挙げるができる。

30

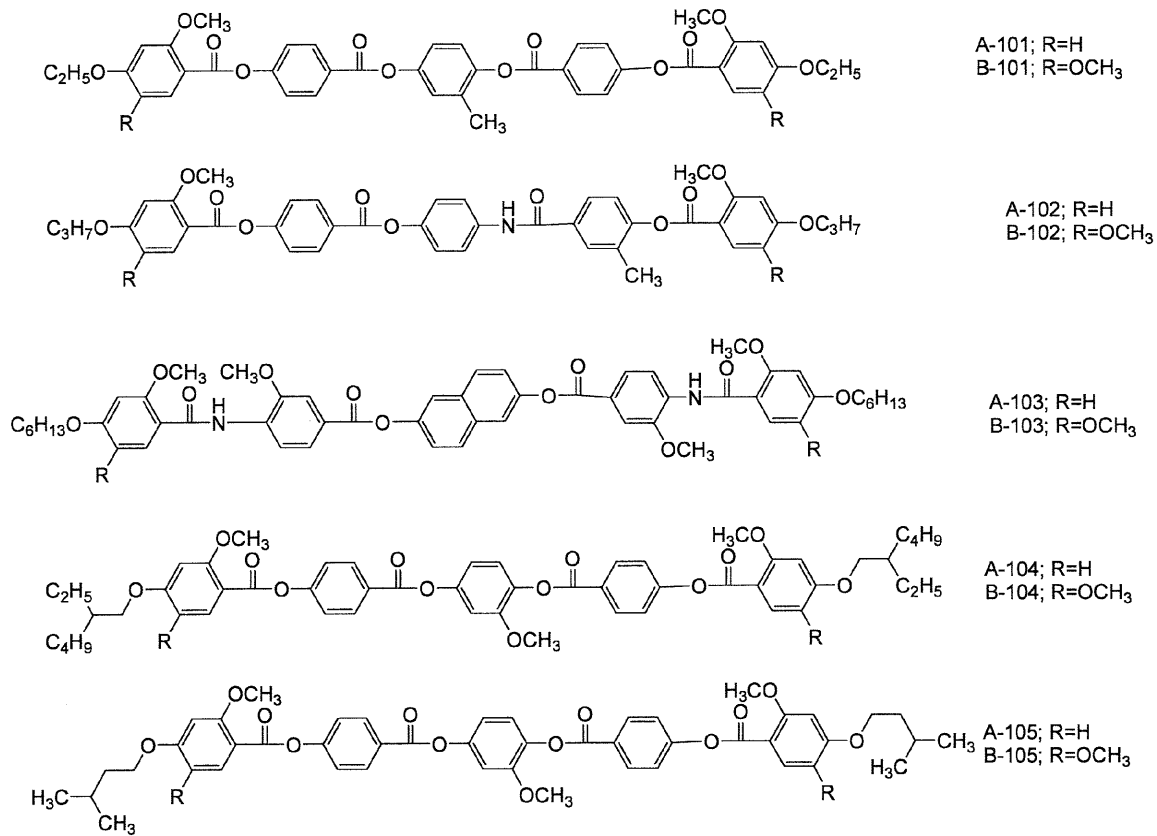
【0333】

以下に一般式 (V)-2-A 及び (V)-2-B で表される化合物に関して具体例をあげて詳細に説明するが、本発明は以下の具体例によって何ら限定されることはない。

40

【0334】

【化 6 0】

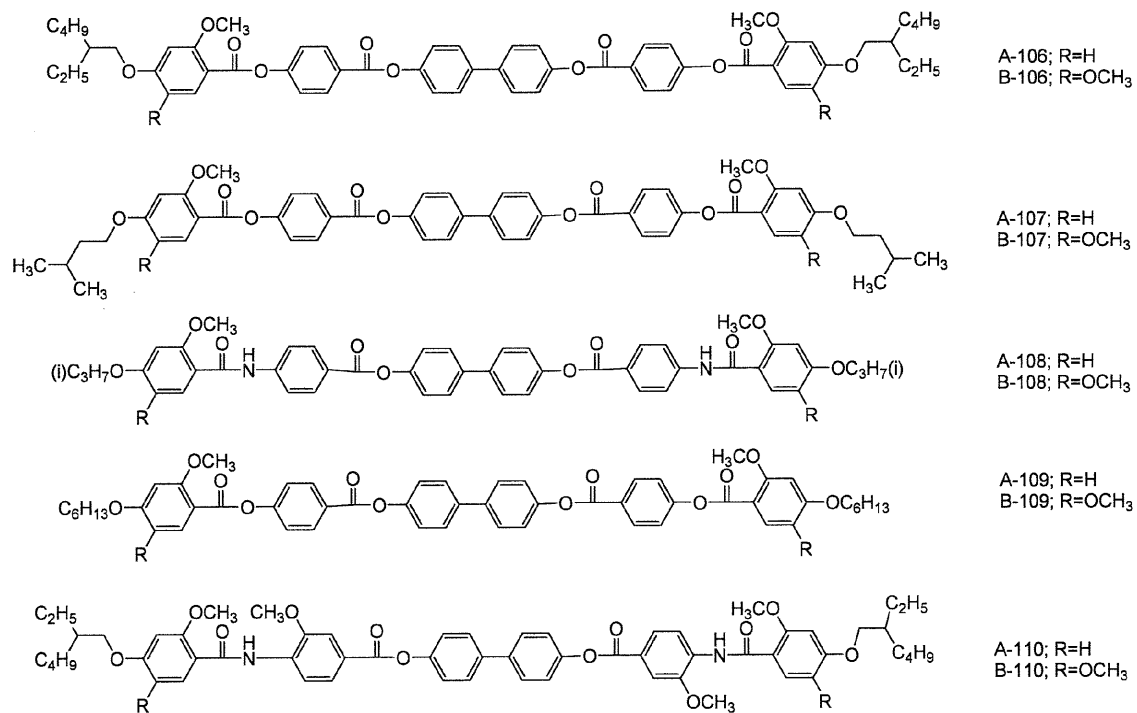


10

20

【 0 3 3 5】

【化 6 1】

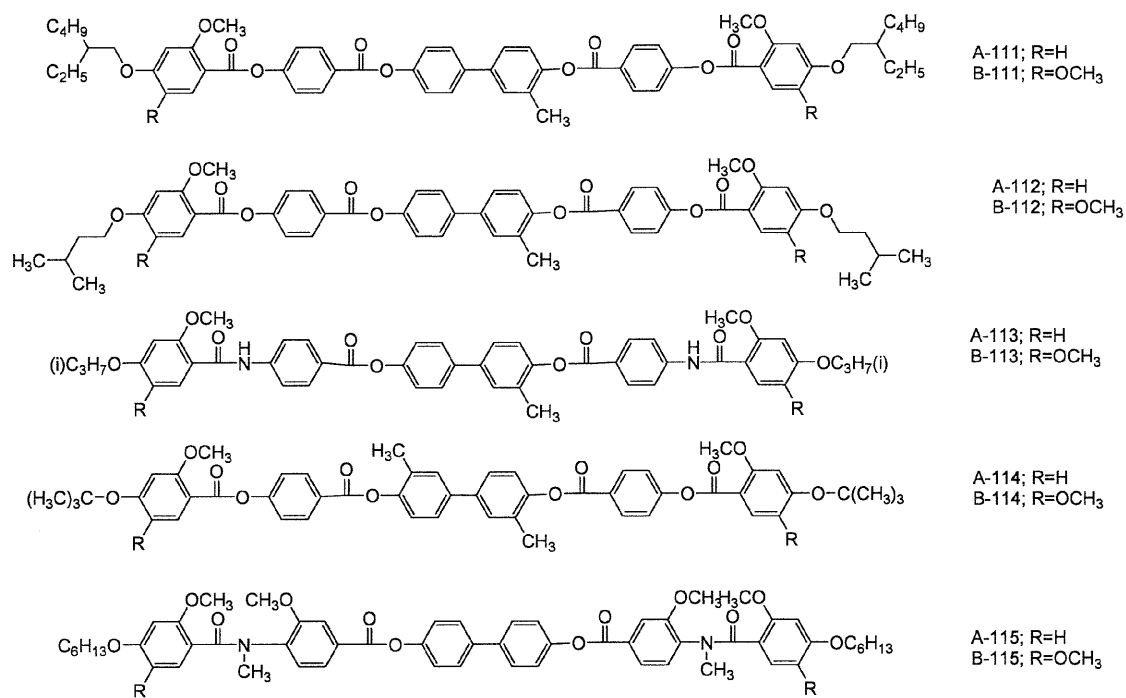


30

40

【 0 3 3 6】

【化 6 2】

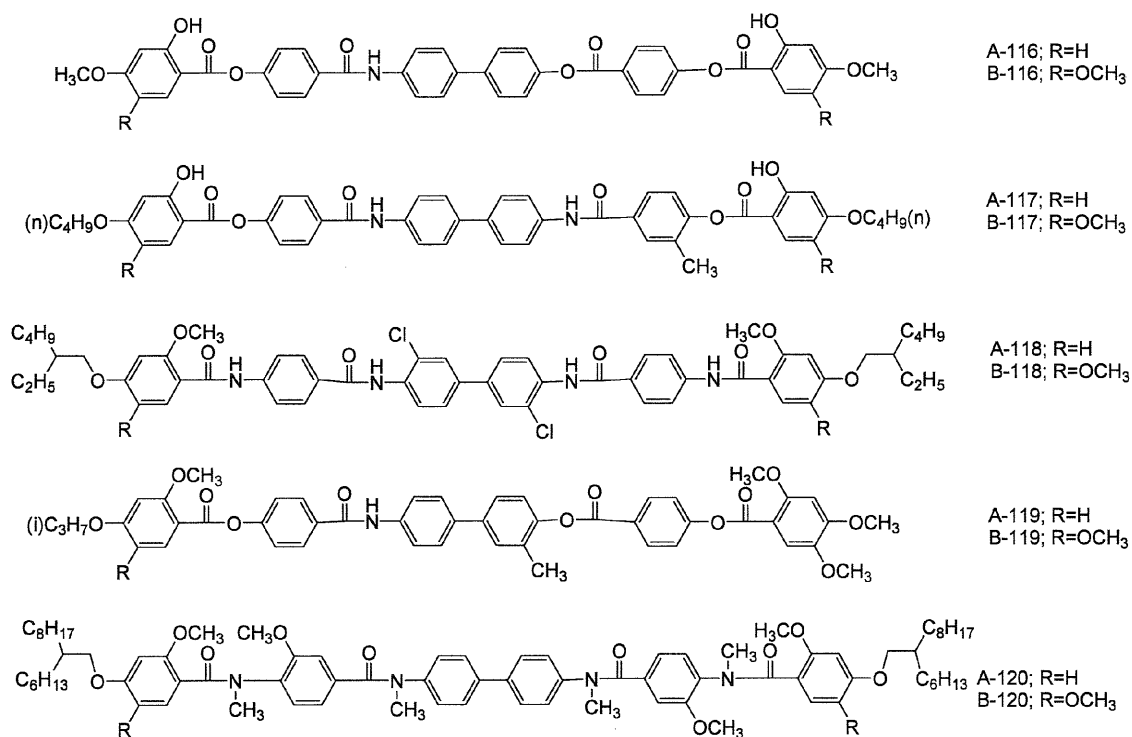


10

20

【 0 3 3 7 】

【化 6 3】

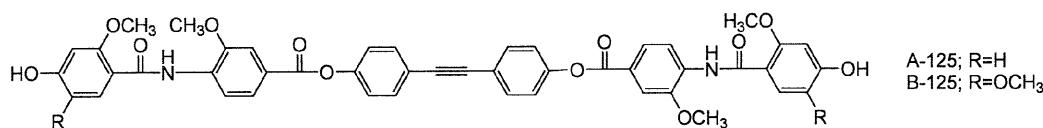
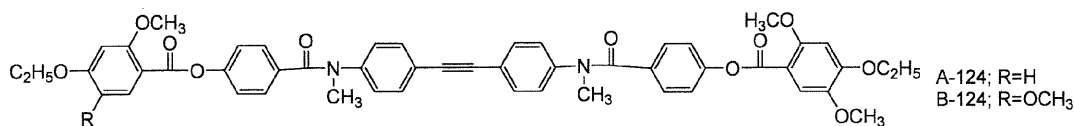
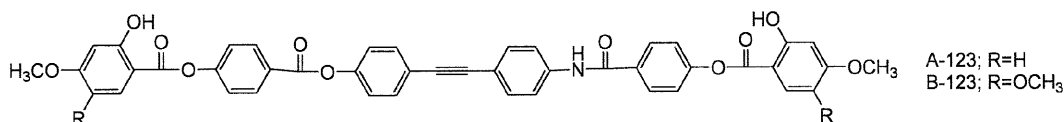
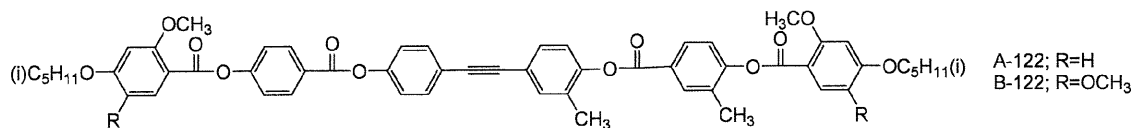
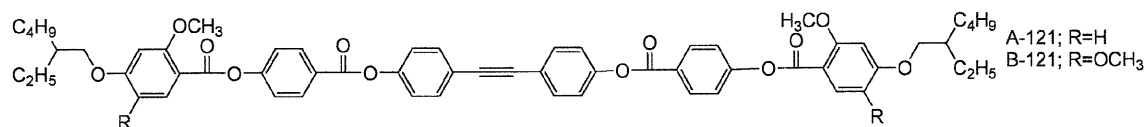


30

40

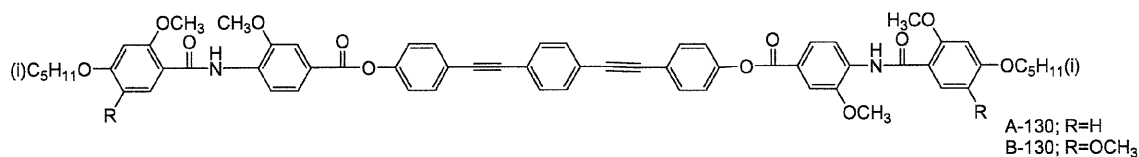
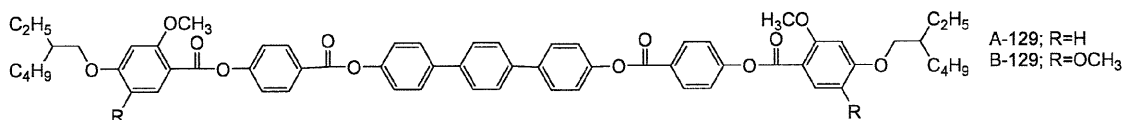
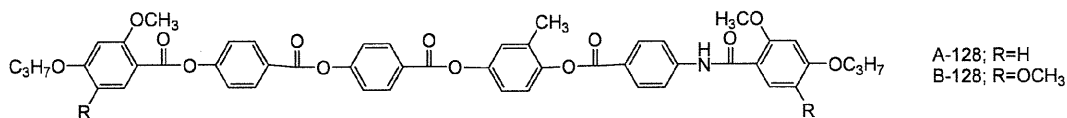
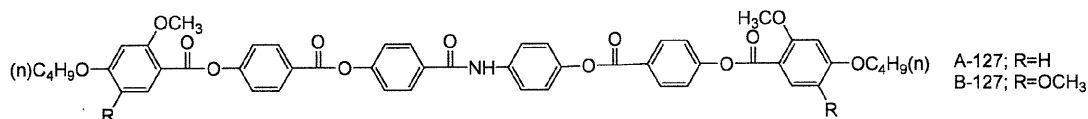
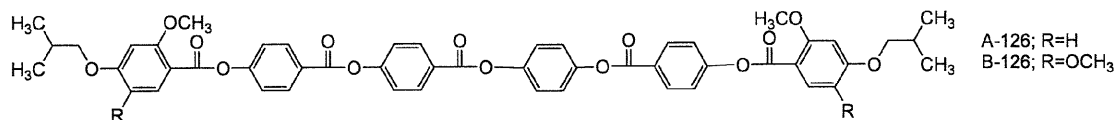
【 0 3 3 8 】

【化 6 4】



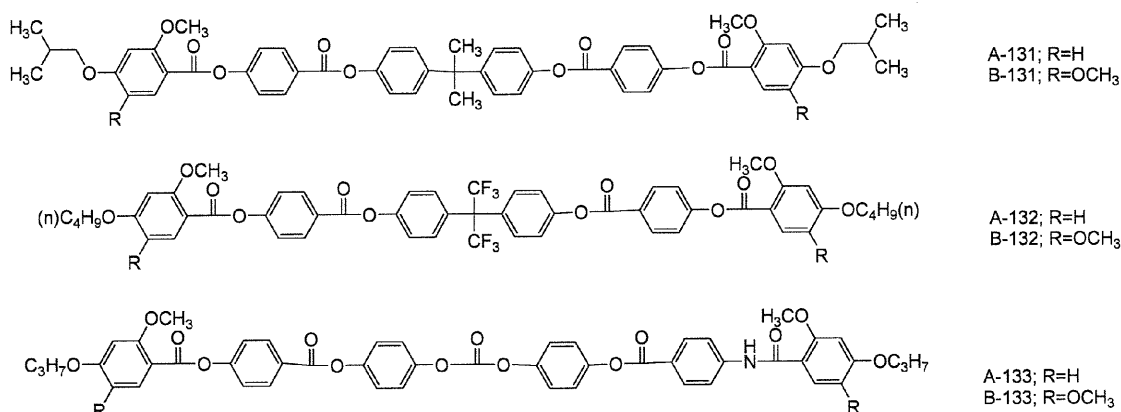
【 0 3 3 9】

【化 6 5】



【 0 3 4 0】

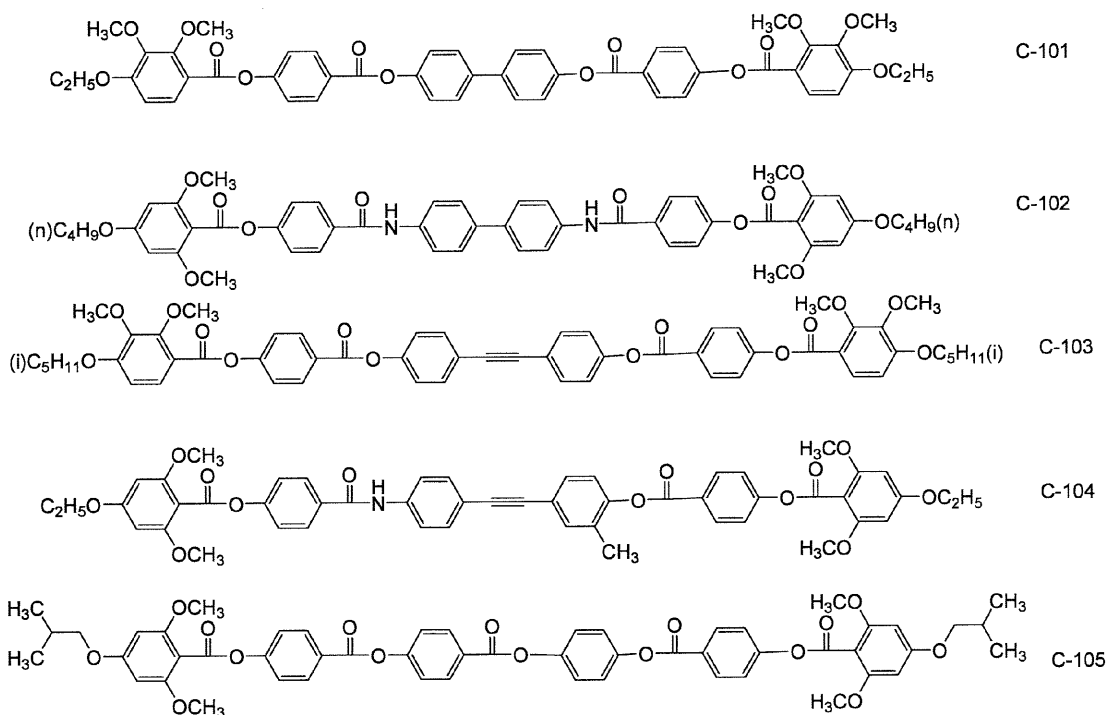
【化 6 6】



10

【 0 3 4 1】

【化 6 7】



20

30

【 0 3 4 2】

一般式 (V) で表される化合物はまず置換安息香酸を合成した後に、この置換安息香酸とフェノール誘導体もしくはアニリン誘導体との一般的なエステル反応もしくはアミド化反応によって合成でき、エステル結合、アミド結合形成反応であればどのような反応を用いてもよい。例えば、置換安息香酸を酸ハロゲン化物に官能基変換した後、フェノール誘導体もしくはアニリン誘導体と縮合する方法、縮合剤あるいは触媒を用いて置換安息香酸とフェノール誘導体もしくはアニリン誘導体を脱水縮合する方法などが挙げられる。

40

一般式 (V) で表される化合物の製造方法としては、製造プロセス等を考慮すると置換安息香酸を酸ハロゲン化物に官能基変換した後、フェノール誘導体もしくはアニリン誘導体と縮合する方法が好ましい。

【 0 3 4 3】

一般式 (V) で表される化合物の製造方法においては、反応溶媒として、炭化水素系溶媒（好ましくはトルエン、キシレンが挙げられる。）、エーテル系溶媒（好ましくはジメ

50

チルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが挙げられる)、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどを用いることができる。これらの溶媒は単独でも数種を混合して用いてもよく、前記溶媒として好ましくはトルエン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドである。

【0344】

反応温度としては、好ましくは0～150℃、より好ましくは0～100℃、更に好ましくは0～90℃であり、特に好ましくは20℃～90℃である。

また、本反応には塩基を用いないのが好ましい。塩基を用いる場合には有機塩基、無機塩基のどちらでもよく、好ましくは有機塩基であり、ピリジン、3級アルキルアミン（好ましくはトリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミンなどが挙げられる）である。

10

【0345】

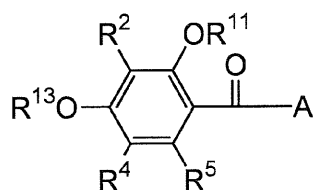
一般式(V)-2-A及び(V)-2-Bで表される化合物は、公知の方法で合成することができ、例えば、 $n=4$ である化合物の場合、下記構造体Aを有する原料化合物と水酸基、アミノ基等の反応性部位を有する誘導体との反応により得られた下記中間体B 2分子を、下記化合物C 1分子により連結することによって得ることができる。ただし、一般式(V)-2-A及び(V)-2-Bで表される化合物の合成法はこの例に限定されない。

【0346】

【化68】

20

構造体A



【0347】

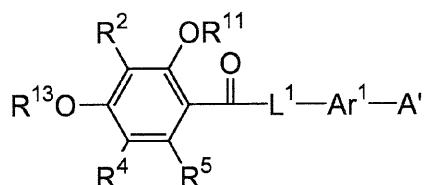
式中、Aは水酸基、ハロゲン原子等の反応性基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^5 は先に記載した通りであり、 R^4 は水素原子もしくは前述の OR^{14} で表される置換基である。

30

【0348】

【化69】

中間体B



40

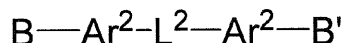
【0349】

式中、 A' はカルボキシル基等の反応性基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^4 、 R^5 、 Ar^1 、及び L^1 は先に記載した通りである。

【0350】

【化 7 0】

化合物C



【0351】

式中、B及びB'は水酸基、アミノ基等の反応性基を表し、 Ar^2 及び L^2 は先に記載した Ar^1 、 L^1 と同義である。

【0352】

前記一般式(V)、(V)-1、(V)-2で表される化合物の一種を単独で用いてもよいし、2種類以上混合して用いることができる。

10

【0353】

本発明に有用なベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の具体例として、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール、オクチル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートと2-エチルヘキシル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートの混合物等を挙げることができるが、これらに限定されない。また、市販品として、チヌビン(TINUVIN)109、チヌビン(TINUVIN)171、チヌビン(TINUVIN)326(何れもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)を好ましく使用できる。

20

30

【0354】

[可塑剤]

前記光学異方性層には、トリフェニルホスフェート、ビフェニルホスフェート等の可塑剤を添加してもよい。

【0355】

一般的に、大画面表示装置において、斜め方向のコントラストの低下及び色味付きが顕著となるので、本実施形態の光学異方性層を含む光学フィルム(光学補償シートとも言う)は、特に大画面液晶表示装置に用いるのに適している。大画面用液晶表示装置用の光学フィルムとして用いる場合は、例えば、フィルム幅を1470mm以上として成形するのが好ましい。また、本発明の光学フィルムには、液晶表示装置にそのまま組み込むことが可能な大きさに切断されたフィルム片の態様のフィルムのみならず、連続生産により、長尺状に作製され、ロール状に巻き上げられた態様のフィルムも含まれる。後者の態様の光学フィルムは、その状態で保管・搬送等され、実際に液晶表示装置に組み込む際や偏光子等と貼り合わされる際に、所望の大きさに切断されて用いられる。また、同様に長尺状に作製されたポリビニルアルコールフィルム等からなる偏光子等と、長尺状のまま貼り合わされた後に、実際に液晶表示装置に組み込む際に、所望の大きさに切断されて用いられる。ロール状に巻き上げられた光学フィルムの一態様としては、ロール長が2500m以上のロール状に巻き上げられた態様が挙げられる。

40

【0356】

[偏光板]

50

また、本実施形態は、偏光子と、該偏光子の片面に本発明の光学フィルムを有する偏光板にも関する。本実施形態における光学フィルムと同様、本発明の偏光板の態様は、液晶表示装置にそのまま組み込むことが可能な大きさに切断されたフィルム片の態様の偏光板のみならず、連続生産により、長尺状に作製され、ロール状に巻き上げられた態様（例えば、ロール長 2500m 又は 3900m 以上）の偏光板も含まれる。大画面液晶表示装置用とするためには、上記した通り、偏光板の幅は 1470mm 以上であることが好ましい。

【0357】

図 8、図 9 に本実施形態の液晶表示装置の一例の概略模式図を示した。VA モード液晶表示装置は、液晶セル LC（上側基板 1、下側基板 3、および液晶層 5、からなる）と、液晶セル LC を挟持して配置される一対の上側偏光板 P1 及び下側偏光板 P2 とを有する。なお、偏光膜は、双方の表面に保護フィルムを有する偏光板として液晶表示装置に組み込まれるのが一般的であるが、図 8、図 9 では、図面の簡略化のため偏光膜の外側保護フィルムは省略した。偏光板 P1 及び P2 は、それぞれ偏光膜 8a 及び 8b を有し、その吸収軸 9a 及び 9b を互いに直交方向にして配置されている。液晶セル LC は VA モードの液晶セルであり、黒表示時には、液晶層 5 はホメオトロピック配向となる。上側基板 1 と下側基板 3 は、それぞれ内面に、配向膜（図示せず）と電極層（図示せず）を有し、さらに観察者側の基板 1 の内面には、カラーフィルタ層（図示せず）を有する。

【0358】

上側基板 1 と上側偏光膜 8a との間、及び下側基板 3 と下側偏光膜 8b との間には、前述した本実施形態の光学異方性層 10a 及び 10b がそれぞれ配置されている。

【0359】

実施形態 2-1 における図 8 の光学異方性層 10b の $R_e(550)$ と $R_{th}(550)$ は、下記式 (A) と (B) を満足し、光学異方性層 10b は、その面内遅相軸 11b を、下側偏光膜 8b の吸収軸 9b と直交にして配置される。即ち、光学異方性層 10b はそれぞれの遅相軸を直交にして配置される。

$$(A) \quad 40 \text{ nm} \leq R_e(550) \leq 275 \text{ nm}$$

$$(B) \quad 0 \text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 275 \text{ nm}$$

また光学異方性層 10a は、面内レタレーションが実質的に 0nm であり、厚み方向の R_{th} が 0~350nm であることが好ましい。ここで 10a と 10b の位置を入れ替えても何ら問題はない。

【0360】

実施形態 2-2 における図 9 の光学異方性層 10a と 10b は (C) と (D) をそれぞれ満足し、光学異方性層 10a、10b は、その面内遅相軸 11a、11b を、上側偏光膜 8a 及び下側偏光膜 8b の吸収軸 9a、9b と直交にして配置される。即ち、光学異方性層 10a 及び 10b は、それぞれの遅相軸を直交にして配置される。

$$(C) \quad 30 \text{ nm} \leq R_e(550) \leq 80 \text{ nm}$$

$$(D) \quad 75 \text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 155 \text{ nm}$$

【0361】

本実施形態では、 $R_e(550)$ は 30~80nm であるのが好ましく、40~70nm であるのがさらに好ましく；及び位相差膜の $R_{th}(550)$ は、70~155nm であるのが好ましく、80~130nm であるのがさらに好ましい。

【0362】

本実施形態の液晶表示装置は、VA（垂直配向）型液晶表示装置であるため、これにより、前記位相差（ R_e 、 R_{th} で斜め視野での光学補償が効果的となる。VA モードの中でも、一画素を複数の領域に分割するマルチドメインと呼ばれる構造にすると上下左右の視野角特性が平均化され、表示品質が向上するので好ましい（上記実施形態 1-1、1-2 についても同様）。

【0363】

本実施形態の液晶表示装置は、駆動方法により、TFT（Thin Film Tra

nsistor)やMIM(Metal Insulator Metal)のような3端子又は2端子反導体素子を用いたアクティブマトリックス液晶表示装置と、時分割駆動と呼ばれるSTN型に代表されるパッシブマトリックス液晶表示装置に適用した態様があり、本発明はいずれにおいても有効である(上記実施形態1-1, 1-2についても同様)。

【0364】

本実施形態における光学フィルムは、位相差の入射角依存性が小さく、入射角 0° の $100\mu\text{m}$ あたりの位相差 R_0 と入射角 40° の $100\mu\text{m}$ あたりの位相差 R_{40} との差($R_{40}-R_0$)が、好ましくは 20nm 以下、より好ましくは 10nm 以下である。

本実施形態の光学フィルムの膜厚は、 $1\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 未満が好ましく、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 未満である。膜厚が $1\mu\text{m}$ よりも薄い光学フィルムは、強度に乏しいため好ましくないし、延伸を行う場合に破断等が起こりやすい。

【0365】

本実施形態における光学フィルムの製造方法は、特に限定されないが、例えば、ラクトン環含有重合体と、その他の熱可塑性樹脂やその他の添加剤などを、従来公知の混合方法にて混合し、予め熱可塑性樹脂組成物としてから、光学フィルムを製造することができる。この熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、例えば、オムニミキサー等の混合機でブレンドした後、得られた混合物を押出混練する方法を採用することができる。この場合、押出混練に用いる混練機は、特に限定されるものではなく、例えば、単軸押出機、二軸押出機等の押出機や加圧ニーダー等、従来公知の混練機を用いることができる。

【0366】

フィルム成形の方法としては、溶液キャスト法(溶液流延法)、溶融押出法、カレンダー法、圧縮成形法など、公知のフィルム成形方法が挙げられる。これらの中でも、溶液キャスト法(溶液流延法)、溶融押出法が好ましい。この際、前述のように予め押出し混練した熱可塑性樹脂組成物を用いてもよいし、ラクトン環含有重合体と、その他の熱可塑性樹脂やその他の添加剤などを、別々に溶液に溶解して均一な混合液とした後、溶液キャスト法(溶液流延法)や溶融押出法のフィルム成形工程に供してもよい。

【0367】

溶液キャスト法(溶液流延法)に用いられる溶媒としては、例えば、クロロホルム、ジクロロメタンなどの塩素系溶媒；トルエン、キシレン、ベンゼン、およびこれらの混合溶媒などの芳香族系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、2-ブタノールなどのアルコール系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、ジオキサン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、酢酸エチル、ジエチルエーテル；などが挙げられる。これら溶媒は1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0368】

溶液キャスト法(溶液流延法)を行うための装置としては、例えば、ドラム式キャストマシン、バンド式キャストマシン、スピンコーターなどが挙げられる。

【0369】

溶融押出法としては、Tダイ法、インフレーション法などが挙げられ、その際の、フィルムの成形温度は、好ましくは $150\sim 350^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $200\sim 300^\circ\text{C}$ である。上記Tダイ法でフィルム成形する場合は、公知の単軸押出し機や2軸押出し機の先端部にTダイを取り付け、フィルム状に押出したフィルムを巻取りロール状のフィルムを得ることができる。この際、巻取りロールの温度を適宜調整して、押出し方向に延伸を加えることで、一軸延伸工程とする事も可能である。また、押出し方向と垂直な方向にフィルムを延伸する工程を加える事で、逐次二軸延伸、同時二軸延伸などの工程を加えることも可能である。

【0370】

本実施形態における光学フィルムは、レタデーション発現のため延伸することが好まし

い。その場合は、一軸延伸フィルムでもよいし、2軸延伸フィルムでもよい。2軸延伸フィルムとする場合は、同時2軸延伸したものでもよいし、逐次2軸延伸したものでもよい。2軸延伸した場合は、機械強度が向上しフィルム性能が向上する。本発明の光学フィルムは、その他の熱可塑性樹脂を混合する事により、延伸しても位相差の増大を抑制する事ができ、光学等方性を保つ事ができる。

また、本実施形態におけるラクトン環含有重合体を含む光学異方性層は、少なくとも1方向に延伸されたものであるのが、好ましく、これにより、位相差を付与することができる。ここで、延伸時の延伸倍率は1.3～5倍（延伸倍率30%～400%に相当）であることが好ましく、これにより、特に所望の位相差を得ることができる。

【0371】

〔液晶表示装置〕

本実施形態における光学補償シート及び偏光板は、種々のモードの液晶表示装置に用いることができる。また、透過型、反射型、及び半透過型のいずれの液晶表示装置にも用いることができる。

【実施例】

【0372】

以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0373】

図3に、本発明の実施形態1-1及び1-2における液晶表示装置の実施例の構成概略図を示す。図3のVA（： Vertical Alignment， 垂直配向）型液晶表示装置は、少なくとも一方に電極を有し対向配置された一对の基板105・107と、該一对の基板の内側に液晶性分子を含有する液晶層106から成る液晶セルを有し、該液晶層を挟んで配置された偏光膜102・110と該偏光膜の少なくとも一方の面に設けられた保護膜101・111とを有する一对の偏光板とを有する。また、該液晶層と該一对の偏光板の少なくとも一方との間に、光学異方性層104・108を有していてもよい。液晶層106内の液晶分子は、電圧無印加時、即ち黒表示時に、基板面に対して垂直配向する。電圧を印加していくと、液晶分子は傾斜していき、透過率が上昇していく。

【0374】

図4は、図3の概略断面図を示し、以下に説明する実施例及び比較例の層構成はこれに準じる。なお、図4及び後に説明する図5～図7においては、上側偏光板外側保護膜101の上に表面層（表面FILM）を図示したが、これは、本発明におけるフィルム積層体の一実施形態を示すものであって、表面層（表面FILM）を設けなくても良く、実際、実施例及び比較例においては、このような表面層（表面FILM）を設けていない。干渉式膜厚計で測定したところ、上側・下側偏光板外側保護膜（部材101，111に相当）の厚みは80μm、上側・下側偏光板偏光膜（部材102，110に相当）の厚みは25μm、支持体（部材103，109に相当）の厚みは80μm、上側・下側光学異方性層（部材104，108に相当）の厚みは80μmであった。

【0375】

<実施例及び比較例における各層について>

（1）上側・下側偏光板外側保護膜としてのラクトンフィルム（環含有重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物を含むフィルム）（後述する実施例1-1～1-4及び比較例1-6～1-8で使用）

国際公開WO2006/025445A1の[0230]～[0232]に記載された合成方法に従い、ラクトン環含有重合体のペレットを得た。次いで、このペレットを、20mmφのスクリーを有する二軸押出し機を用いて、幅200mmのコートハンガータイプTダイから溶融押出し、上側・下側偏光板外側保護膜としてのラクトンフィルム（厚み80μm）を作製した。

10

20

30

40

50

【0376】

(2) 支持体としてのラクトンフィルム（後述する実施例1-2, 1-3, 1-5~1-8、比較例1-2, 1-3, 1-5~1-8、実施例2-1~2-3及び実施例3-1~3-3で使用）

上記した上側・下側偏光板外側保護膜としてのラクトンフィルムの製造方法と同様の方法で、支持体としてのラクトンフィルム（厚み80μm）を作製した。

【0377】

(3) 上側・下側偏光板外側保護膜としてのTACフィルム（後述する実施例1-1~1-3、比較例1-1~1-3、1-5~1-8、実施例2-1~2-3、比較例2-1~2-3、実施例3-1~3-3及び比較例3-1~3-3で使用）

フジタックTD80UL（富士フイルム株式会社製）（厚み80μm）を使用した。

【0378】

(4) 支持体としてのTACフィルム（後述する実施例1-1~1-4、1-6、比較例1-1~1-4、1-6、1-7、実施例2-1、2-2、比較例2-1~2-3、実施例3-1、実施例3-2及び比較例3-1~3-3で使用）

フジタックTD80UL（富士フイルム株式会社製）（厚み80μm）を使用した。

【0379】

(5) 光学異方性層としてのTACフィルム（後述する実施例1-1~1-8、及び、比較例1-1~1-8）

特開2001-249223号公報の[0039]~[0043]に準じて作製したセルロースアセテートフィルム（厚み80μm）を使用した。

【0380】

(6) 光学異方性層としての塗布層（後述する実施例2-1~2-3、及び、比較例2-1~2-3）

特開平6-214116号公報の[0085]〔実施例2〕に準じて作製される液晶溶液（SE-1）の光照射による硬化層を塗布層として使用した。

【0381】

(7) 光学異方性層としてのポリイミド層（後述する実施例2-1~2-3、及び、比較例2-1~2-3）

特開2005-208676号公報の[0087]（実施例1）に準じて作製されるポリイミド層を使用した。

【0382】

<光学補償シートの製造方法>

実施例1-1~1-8及び比較例1-1~1-8において、光学補償シートは、支持体に、光学異方性層用のフィルムを、ポリビニルアルコール（クラレ製PVA-117H）3%水溶液を接着剤として、貼り付けることによって得た。

実施例2-1~2-3において、支持体としてのラクトンフィルムに光学異方性層としての塗布層が設けられた光学補償シートは、特開平6-214116号公報の[0085]〔実施例2〕の支持体であるポリエチレンテレフタレートフィルムを、上記のように作製した支持体としてのラクトンフィルムに置き換えることにより得た。

比較例2-1~2-3において、支持体としてのTACフィルムに光学異方性層としての塗布層が設けられた光学補償シートは、特開平6-214116号公報の[0085]〔実施例2〕の支持体であるポリエチレンテレフタレートフィルムを、上記の支持体としてのTACフィルムに置き換えることにより得た。

実施例3-1~3-3において、支持体としてのラクトンフィルムに光学異方性層としてのポリイミド層が設けられた光学補償シートは、特開2005-208676号公報の[0087]（実施例1）の支持体であるTACフィルムを上記のように作製した支持体としてのラクトンフィルムに置き換えることにより得た。

比較例3-1~3-3において、支持体としてのTACフィルムに光学異方性層としてのポリイミド層が設けられた光学補償シートは、特開2005-208676号公報の[

10

20

30

40

50

0087] (実施例1)の支持体であるTACフィルム(UZ-TAC;富士フイルム株式会社製)を、上記の支持体としてのTACフィルム(フジタックTD80UL;富士フイルム株式会社製)に置き換えることにより得た。

【0383】

<偏光板の製造方法>

上記のように作製した偏光板外側保護膜、及び、光学補償シートの支持体側の面をそれぞれアルカリ鹼化処理した。また、実施例2-1, 2-2及び比較例2-1, 2-2(図6参照)及び実施例3-1, 3-2及び比較例3-1, 3-2(図7参照)で使用される“光学異方層が設けられない支持体(以下、単に支持体という)”に関しては、その支持体をアルカリ鹼化処理した。

10

より具体的には、これらの保護膜/光学補償シート/支持体を1.5規定の水酸化ナトリウム水溶液に55℃で2分間浸漬し、室温の水洗浴槽中で洗浄し、30℃で0.1規定の硫酸を用いて中和した。次いで、再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに100℃の温風で乾燥した。

一方、厚さ80µmのロール状ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素水溶液中で連続して5倍に延伸し、乾燥して厚さ20µmの偏光膜を得た。

ポリビニルアルコール(クラレ製PVA-117H)3%水溶液を接着剤として、アルカリ鹼化処理した偏光板外側保護膜と、アルカリ鹼化処理した光学補償シートあるいは支持体とを、これらの鹼化した面が偏光膜側となるようにして偏光膜を間に挟んで貼り合わせ、偏光板をそれぞれ作製した。

20

【0384】

<光学特性評価>

後述する実施例2-1~2-3、比較例2-1~2-3、実施例3-1~3-3及び比較例3-1~3-3において、Re及びRthの値は、自動複屈折計(KOBRA 21ADH、新王子計測器(株)製)の位相差測定のパターンモードで測定した。Rthは平均屈折率を1.48として算出した。

作製した光学補償シート(支持体103、109に光学異方性層104、108が設けられたもの)の両端から25mmを除く部分を幅方向で10mm間隔、長手方向に1000mmを10mm間隔でRe、Rthを測定し、平均値を算出した。その結果、実施例2-1~2-3で用いた上記光学補償シートにおける支持体のReは3nm、Rthは52nmであった。また、実施例3-1~3-3で用いた上記光学補償シートにおける支持体のReは3nm、Rthは52nmであった。一方、比較例2-1~2-3で用いた上記光学補償シートにおける支持体のReは3nm、Rthは52nmであった。また、比較例3-1~3-3で用いた上記光学補償シートにおける支持体のReは3nm、Rthは52nmであった。

30

【0385】

<表示特性の評価>

作製した液晶表示装置について、測定機(EZ-Contrast160D, ELDIM社製)を用いて、黒表示と白表示で全方位視野角の輝度を測定した。正面コントラスト(正面CR)は、液晶表示装置の垂直方向の白輝度を黒輝度で割った値とした。なお、表1-1には、各実施例及び各比較例における黒輝度の値も表示した。

40

【0386】

<表示性能の湿度依存性>

作製した液晶表示装置を、25℃60%RHの雰囲気下に72時間放置後、上記測定機を使用して黒輝度を測定した。

次いで、25℃10%RHの雰囲気下に72時間放置後、上記測定機を使用して黒輝度を測定した。

【0387】

25℃60%RHの雰囲気下の測定における黒輝度を基準とした、25℃10%RHの雰囲気下の測定における黒輝度の変化率を算出することによって、表示性能の湿度変化を

50

評価した。

【0388】

より具体的には、表示性能の湿度変化は、以下の式で算出される変化率を求め、下記基準に従い、評価した。

「変化率(%)」＝(「25℃10%RHの雰囲気」に72時間放置された液晶表示装置の黒輝度)／(「25℃60%RHの雰囲気」に72時間放置された液晶表示装置の黒輝度)－1)×100

【0389】

☆： 10%未満

◎： 10%以上20%未満

○： 20%以上25%未満

△： 25%以上30%未満

×： 30%以上

10

【0390】

[実施例1-1～1-8]

図5に、液晶セルから見て最も光源側にラクトンフィルムを使用した液晶表示装置の層構成を示す。光学異方性層には、すべて上記のTACフィルムを使用する。

VAモードの液晶TV(LC30-AD1、シャープ(株)製)のパネルの表裏の偏光板(光学補償シートを含む)を剥がし、作製した偏光板を、視認側には偏光板の透過軸が画面の鉛直方向となるように、光源側には偏光板の透過軸が画面の水平方向になるように、貼り付けた。

20

[比較例1-1～1-8]

図5に、偏光板の光源側にTACフィルムを使用した液晶表示装置の層構成を示す。光学異方性層には、すべてTACを使用する。実施例1と同様に、偏光板をVA液晶パネルに貼り付けた。

【0391】

[実施例2-1～2-3]

図6に、表示面側及び光源側の少なくとも一方側に、ラクトンフィルム上に光学異方性層として塗布層を設けたフィルムを使用した液晶表示装置の層構成を示す。実施例1と同様に、偏光板をVA液晶パネルに貼り付けた。

30

[比較例2-1～2-3]

図6に、表示面側及び光源側の少なくとも一方側に、TACフィルム上に光学異方性層として塗布層を設けたフィルムを使用した液晶表示装置の層構成を示す。実施例1と同様に、偏光板をVA液晶パネルに貼り付けた。

【0392】

[実施例2-1～2-3]

図7に、表示面側及び光源側の少なくとも一方側に、ラクトンフィルム上に光学異方性層としてポリイミドを含む層を設けたフィルムを使用した液晶表示装置の層構成を示す。実施例1と同様に、偏光板をVA液晶パネルに貼り付けた。[比較例2-1～2-3]

図7に、表示面側及び光源側の少なくとも一方側に、TACフィルム上に光学異方性層としてポリイミドを含む層を設けたフィルムを使用した液晶表示装置の層構成を示す。実施例1と同様に、偏光板をVA液晶パネルに貼り付けた。

40

【0393】

以上の結果を表1-1に示す。

ラクトンフィルムを、液晶セルの光源側の偏光板に、より多く、使用した液晶表示装置では、正面コントラストがより高く、25℃10%RHの雰囲気下と25℃60%RHの雰囲気下での表示性能差が小さく、比較例のフィルムを使用した場合より優れていることがわかる。なお、表1-1中、光源側における“外側”、“内側”及び“光学異方性層”は、それぞれ、図4及び図5の部材111、部材109及び部材108に対応し、表示面における“外側”、“内側”及び“光学異方性層”は、部材101、部材103及び部材

50

104に対応する。また、表中、“－”に対応する部材は設けられていないことを意味する。

【0394】

【表1】

(表1-1)

	液晶表示装置での層構成						黒輝度	変化率	表示性能 温度変化	正面CR
	外側	光源側 内側	光学 異方性層	光学 異方性層	表示面側 内側	外側				
実施例1-1	ラクトン	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	0.55	22%	○	655
実施例1-2	ラクトン	ラクトン	TAC	TAC	TAC	TAC	0.51	13%	◎	706
実施例1-3	ラクトン	TAC	TAC	TAC	ラクトン	TAC	0.52	16%	◎	692
実施例1-4	ラクトン	TAC	TAC	TAC	TAC	ラクトン	0.54	20%	○	667
実施例1-5	ラクトン	ラクトン	TAC	TAC	ラクトン	TAC	0.48	7%	☆	750
実施例1-6	ラクトン	ラクトン	TAC	TAC	TAC	ラクトン	0.50	11%	◎	720
実施例1-7	ラクトン	TAC	TAC	TAC	ラクトン	ラクトン	0.51	13%	◎	706
実施例1-8	ラクトン	ラクトン	TAC	TAC	ラクトン	ラクトン	0.47	4%	☆	766
比較例1-1	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	0.60	33%	×	600
比較例1-2	TAC	ラクトン	TAC	TAC	TAC	TAC	0.56	24%	○	643
比較例1-3	TAC	TAC	TAC	TAC	ラクトン	TAC	0.57	27%	△	632
比較例1-4	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	ラクトン	0.59	31%	×	610
比較例1-5	TAC	ラクトン	TAC	TAC	ラクトン	TAC	0.53	18%	◎	679
比較例1-6	TAC	ラクトン	TAC	TAC	TAC	ラクトン	0.55	22%	○	655
比較例1-7	TAC	TAC	TAC	TAC	ラクトン	ラクトン	0.56	24%	○	643
比較例1-8	TAC	ラクトン	TAC	TAC	ラクトン	ラクトン	0.52	16%	◎	692
実施例2-1	TAC	ラクトン	塗布層	－	TAC	TAC	0.57	27%	△	632
実施例2-2	TAC	TAC	－	塗布層	ラクトン	TAC	0.58	29%	△	621
実施例2-3	TAC	ラクトン	塗布層	塗布層	ラクトン	TAC	0.54	20%	○	667
比較例2-1	TAC	TAC	塗布層	－	TAC	TAC	0.61	36%	×	590
比較例2-2	TAC	TAC	－	塗布層	TAC	TAC	0.61	36%	×	590
比較例2-3	TAC	TAC	塗布層	塗布層	TAC	TAC	0.62	38%	×	581
実施例3-1	TAC	ラクトン	ポリイミド層	－	TAC	TAC	0.57	27%	△	632
実施例3-2	TAC	TAC	－	ポリイミド層	ラクトン	TAC	0.58	29%	△	621
実施例3-3	TAC	ラクトン	ポリイミド層	ポリイミド層	ラクトン	TAC	0.54	20%	○	667
比較例3-1	TAC	TAC	ポリイミド層	－	TAC	TAC	0.61	36%	×	590
比較例3-2	TAC	TAC	－	ポリイミド層	TAC	TAC	0.61	36%	×	590
比較例3-3	TAC	TAC	ポリイミド層	ポリイミド層	TAC	TAC	0.62	38%	×	581

【0395】

次に、本発明の実施形態2-1及び2-2に対応する実施例を説明する。

【0396】

〔ラクトン環含有重合体〕

国際公開WO2006/025445A1の[0230]～[0232]に記載された合成方法に従い、ラクトン環含有重合体を得た。

【0397】

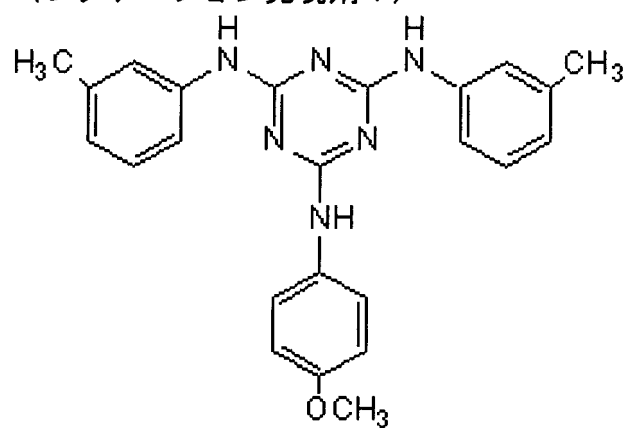
〔実施例101～109の光学補償フィルムの作製〕

表2-1に記載の割合になるように各成分を混合してラクトン溶液を調製した。表2-1のトリフェニルホスフェート、ビフェニルホスフェート、レタデーション発現剤の値は上記ラクトン環含有重合体を100質量部としたときの値（単位は質量部）である。またこれらには溶媒として、それぞれメチレンクロライド430質量部、メタノール64質量部を混合している。これらの調製されたラクトン溶液を、バンド流延機を用いて流延し、得られたウェブをバンドから剥離し、その後、120℃の条件下、TD方向に表2-1記載の延伸率で延伸したのち乾燥して、表2-1記載の各膜厚とRe(550)/Rth(550)である光学異方性層としての光学補償フィルム101～109を作製した。表2-1記載のレタデーション発現剤はそれぞれ以下の構造式で表される物質であり、表2-2も同様である。

【0398】

【化 7 1】

(レタデーション発現剤 1)

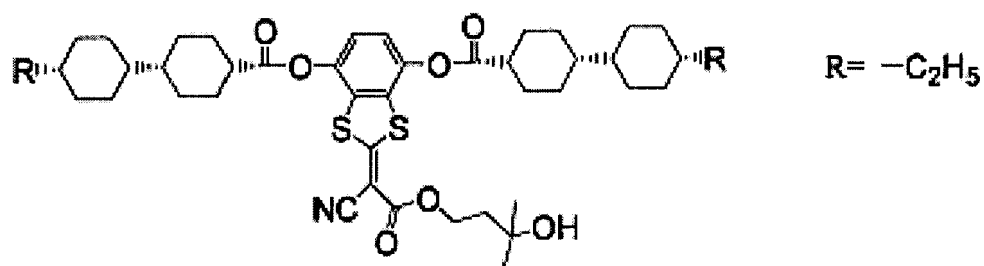


10

【 0 3 9 9 】

【化 7 2】

(レタデーション発現剤2)

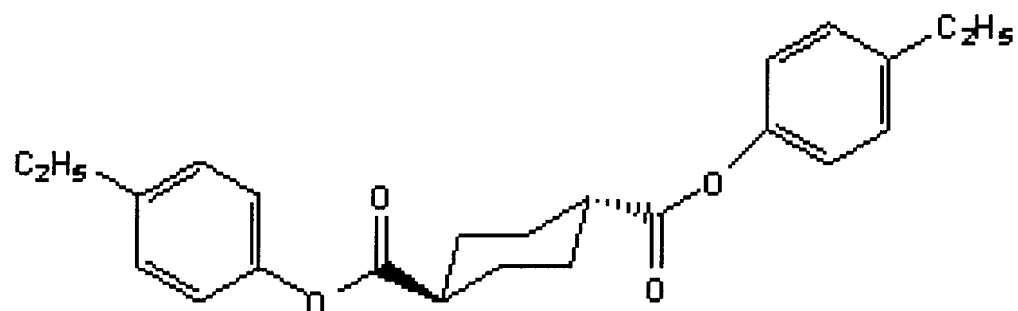


20

【 0 4 0 0 】

【化 7 3】

(レタデーション発現剤3)



30

【 0 4 0 1 】

40

【表 2】

表2-1. 光学補償フィルム101～109の調整割合と光学特性

フィルムNo.	101	102	103	104	105	106	107	108	109
トリフェニルホスフェート	7	5	5	5	5	7	3	3	3
ビフェニルホスフェート	5	2.4	2.4	2.4	2.4	5	2	2	2
レタデーション発現剤 1	9	-	-	-	-	5	-	-	-
レタデーション発現剤 2	-	10	7.2	6	4.3	-	2.6	2.4	2.2
レタデーション発現剤 3	-	8	6	5	3.6	-	8	7.2	6.6
延伸倍率(%)	30	30	35	45	60	30	30	35	40
膜厚(μm)	80	50	50	50	50	55	55	55	55
Re(550)/Rth(550) (nm)	55/200	80/170	100/125	125/100	150/75	45/125	50/120	60/110	70/100

【0402】

〔比較例 201～208の光学補償フィルムの作製〕

表2-2に記載の割合になるように各成分を混合してラクトン溶液を調製した。表2-2のトリフェニルホスフェート、ビフェニルホスフェート、レタデーション発現剤の値は上記ラクトン環含有重合体を100質量部としたときの値(単位は質量部)である。またこれらには溶媒として、それぞれメチレンクロライド430質量部、メタノール64質量

10

20

30

40

50

部を混合している。これらの調製されたラクトン溶液を、バンド流延機を用いて流延し、得られたウェブをバンドから剥離し、その後、120℃の条件下、TD方向に表2-2記載の延伸率で延伸したのち乾燥して、表2-2記載の各膜厚とRe(550)Rth(550)である光学異方性層としての光学補償フィルム201~208を作製した。

【0403】

[比較例 209~210の光学補償フィルムの作製]

表2-2に記載の割合になるように各成分を混合してセルロースアシレート溶液を調製した。表2-2のトリフェニルホスフェート、ビフェニルホスフェート、レタデーション発現剤の値はセルロースアシレートを100質量部としたときの値(単位は質量部)である。またこれらには溶媒として、それぞれメチレンクロライド430質量部、メタノール64質量部を混合している。これらの調製されたセルロースアシレート溶液を、バンド流延機を用いて流延し、得られたウェブをバンドから剥離し、その後、120℃の条件下、TD方向に表2記載の延伸率で延伸したのち乾燥して、表2-2記載の各膜厚とRe(550)Rth(550)である光学異方性層としての光学補償フィルム209~210を作製した。

【0404】

【表 3】

表2-2. 光学補償フィルム201～210の調整割合と光学特性

フィルムNo.	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210
セルロースアシレート アセチル置換度(209/210)	-	-	-	-	-	-	-	-	2.92	2.86
トリフェニルホスフェート	7	5	7	5	7	3	7	5	3	3
ビフェニルホスフェート	5	2.4	5	2.4	5	2	5	2.4	2	2
リタゲージン発現剤 1	5.8	-	13.5	-	5	-	5.8	-	-	-
リタゲージン発現剤 2	-	3.5	-	7.2	-	2.4	-	4.7	6	2
リタゲージン発現剤 3	-	2.8	-	6	-	7.2	-	3.7	5	6
延伸倍率(%)	15	10	55	35	30	50	15	8	20	20
膜厚(μm)	80	50	80	140	75	55	105	50	50	55
Re(550)/Rth(550) (nm)	30/130	30/60	100/300	280/350	60/170	90/110	40/160	25/80	100/125	60/110

【0405】

[実施例の偏光板101～109、及び、比較例の偏光板201～210の作製]

支持体としての上記で作製した各光学補償フィルムをアルカリ鹼化処理した。より具体的には、これらの光学補償フィルムを1.5規定の水酸化ナトリウム水溶液に55℃で2分間浸漬し、室温の水洗浴槽中で洗浄し、30℃で0.1規定の硫酸を用いて中和した。次いで、再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに100℃の温風で乾燥した。

一方、厚さ80μmのロール状ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素水溶液中で連続して5倍に延伸し、乾燥して厚さ20μmの偏光膜を得た。

ポリビニルアルコール（クラレ製 PVA-117H）3%水溶液を接着剤として、前記のアルカリ鹼化処理した各光学補償フィルムと、上記と同様のアルカリ鹼化処理したフジタック TD80UL（富士フイルム社製）を用意し、これらの鹼化した面が偏光膜側となるようにして偏光膜を間に挟んで貼り合わせ、各フィルムと TD80UL が偏光膜の保護フィルムとなっている偏光板 101～109、および 201～210 をそれぞれ作製した。

【0406】

〔本発明の LCD 101～109、及び、比較例の LCD 201～210 の作製〕

作製した各偏光板を 2 枚用いて、市販の VA 型液晶 TV（LC42RX1W シャープ（株）製）の表裏の偏光板および光学異方性層を剥がし、作製した各偏光板を保護フィルムが外側になるように液晶セルに貼り付け、VA 型液晶表示装置 101～109、及び、201～210 をそれぞれ作製した。偏光板を配置する際は、視認側の偏光板の吸収軸が画面の水平方向に、バックライト側の偏光板の吸収軸が画面の鉛直方向になるように貼り付けた。

【0407】

〔黒表示性能、及び、黒表示性能の湿度依存性（黒表示性能変動）〕

（黒表示性能）

作製した VA 型液晶表示装置を、25℃60%RH の雰囲気下に 72 時間放置後（表 2-3 の“初期性能”に相当）、黒表示にし、正面と斜め方向（極角 60 度、方位角 0～360 度（5 度おき））の表示性能を BM-5A（Topcon 社製）で測定し、正面と斜めの黒色味変化 $\Delta u'v'$ が最大になる角度と、斜め方向の輝度を算出し、判断基準として、市販品同等以下（黒色味変化（ $\Delta u'v'$ ）：0.06 以下、斜め方向の黒輝度漏れ 3 [cd/m²] 以下）であるとき許容できるとし、どちらか一方が満たされない場合を許容できないとした。

ここで、黒色味変化 $\Delta u'v'$ は以下式に基づいて算出される。

【0408】

$$\Delta u'v' = \sqrt{((u' \text{ 斜め} - u' \text{ 正面})^2 + (v' \text{ 斜め} - v' \text{ 正面})^2)}$$

ここで、「 u' 正面（斜め）」及び「 v' 正面（斜め）」は、それぞれ、正面（斜め）方向での色味（CIE 1976 $u'v'$ 色度図）を示す。

【0409】

○：黒色味変化、黒輝度漏れともに許容できる

×：黒色味変化もしくは黒輝度漏れが許容できない

【0410】

（黒表示性能変動）

次いで、VA 型液晶表示装置を、25℃10%RH の雰囲気下に 72 時間放置後（表 2-3 の“変動後”に相当）、黒表示性能を確認し、湿度によって表示性能が変動していないかを上記同様の判断基準を元に確認した。

○：黒色味変化、黒輝度漏れの変動が許容できる

×：黒色味変化もしくは黒輝度漏れの変動が許容できない

【0411】

これらの結果を表 2-3 に示す。この結果から、本発明のラクトンフィルムを、光学補償フィルムとして用いた液晶表示装置では、黒表示性能がよく、湿度によらず安定した性能であり、比較例のフィルムを使用した場合より優れていることがわかる。

【0412】

10

20

30

40

【表 4】

表2-3. 黒表示性能と湿度による黒表示性能変動

	初期性能				変動後(25℃10%RHで 72時間放置後)	
	黒表示 性能	黒表示 性能変動	斜め方向の 色味変化	斜め方向の 黒輝度漏れ	斜め方向の 色味変化	斜め方向の 黒輝度漏れ
実施例101	○	○	0.05	2.8	0.053	2.7
実施例102	○	○	0.03	1.8	0.04	2
実施例103	○	○	0.02	1.5	0.03	1.6
実施例104	○	○	0.04	1.8	0.045	1.7
実施例105	○	○	0.05	2.5	0.04	2.5
実施例106	○	○	0.04	2.8	0.045	3
実施例107	○	○	0.04	2	0.04	2.2
実施例108	○	○	0.03	1.5	0.035	1.8
実施例109	○	○	0.04	2	0.04	2.3
比較例201	×	○	0.04	5.5	0.03	5.8
比較例202	×	○	0.06	7.2	0.07	7.4
比較例203	×	○	0.02	9.3	0.02	9.1
比較例204	×	○	0.02	15	0.02	14.5
比較例205	×	○	0.07	4.1	0.08	4.6
比較例206	×	○	0.05	5	0.05	4.7
比較例207	×	○	0.03	5.5	0.04	5.8
比較例208	×	○	0.04	6.2	0.04	6.5
比較例209	○	×	0.02	1.4	0.04	5
比較例210	○	×	0.03	1.6	0.05	5.5

10

【符号の説明】

20

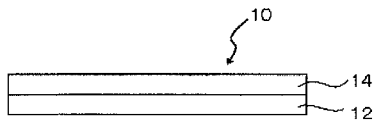
【0 4 1 3】

- 1 液晶セル上側基板
- 3 液晶セル下側基板
- 5 液晶層（液晶分子）
- 8 a、8 b 偏光膜
- 9 a、9 b 偏光膜吸収軸
- 10 a、10 b 光学異方性層
- 11 a、11 b 光学異方性層遅相軸
- 10 光学補償シート
- 12 熱可塑性樹脂フィルム
- 14 光学異方性層
- 16 偏光膜
- 18 保護フィルム
- 20 偏光板
- 101 上側偏光板外側保護膜
- 102 上側偏光板偏光膜
- 103 支持体
- 104 上側光学異方性層
- 105 液晶セル上側基板
- 106 液晶層
- 107 液晶セル下側基板
- 108 下側光学異方性層
- 109 支持体
- 110 下側偏光板偏光膜
- 111 下側偏光板外側保護膜

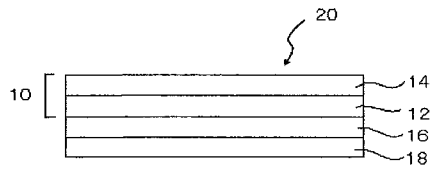
30

40

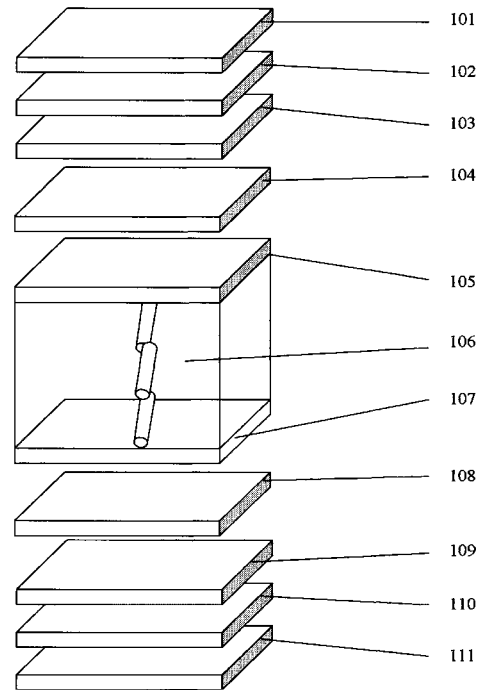
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

表面層
101 上側偏光板外側保護膜
102 上側偏光板偏光膜
103 支持体
104 上側光学異方性層
106 液晶層
108 下側光学異方性層
109 支持体
110 下側偏光板偏光膜
111 下側偏光板外側保護膜

【図 5】

実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	実施例1-4
表面FILM TAC 偏光子 TAC TAC TAC 液晶層 TAC TAC TAC 偏光子 ラフトン	表面FILM TAC 偏光子 TAC TAC TAC 液晶層 TAC TAC TAC 偏光子 ラフトン	表面FILM TAC 偏光子 TAC TAC TAC 液晶層 TAC TAC TAC 偏光子 ラフトン	表面FILM TAC 偏光子 TAC TAC TAC 液晶層 TAC TAC TAC 偏光子 ラフトン
実施例1-5	実施例1-6	実施例1-7	実施例1-8
表面FILM TAC 偏光子 ラフトン TAC TAC 液晶層 TAC TAC ラフトン 偏光子 ラフトン	表面FILM TAC 偏光子 ラフトン TAC TAC 液晶層 TAC TAC ラフトン 偏光子 ラフトン	表面FILM TAC 偏光子 ラフトン TAC TAC 液晶層 TAC TAC ラフトン 偏光子 ラフトン	表面FILM TAC 偏光子 ラフトン TAC TAC 液晶層 TAC TAC ラフトン 偏光子 ラフトン
比較例1-1	比較例1-2	比較例1-3	比較例1-4
表面FILM TAC 偏光子 TAC TAC TAC 液晶層 TAC TAC TAC 偏光子 TAC 光源側	表面FILM TAC 偏光子 TAC TAC TAC 液晶層 TAC TAC ラフトン 偏光子 TAC	表面FILM TAC 偏光子 ラフトン TAC TAC 液晶層 TAC TAC TAC 偏光子 TAC	表面FILM ラフトン 偏光子 TAC TAC TAC 液晶層 TAC TAC TAC 偏光子 TAC
比較例1-5	比較例1-6	比較例1-7	比較例1-8
表面FILM TAC 偏光子 ラフトン TAC TAC 液晶層 TAC TAC ラフトン 偏光子 TAC	表面FILM ラフトン 偏光子 TAC TAC TAC 液晶層 TAC TAC ラフトン 偏光子 TAC	表面FILM ラフトン 偏光子 TAC TAC TAC 液晶層 TAC TAC TAC 偏光子 TAC	表面FILM ラフトン 偏光子 TAC TAC TAC 液晶層 TAC TAC TAC 偏光子 TAC

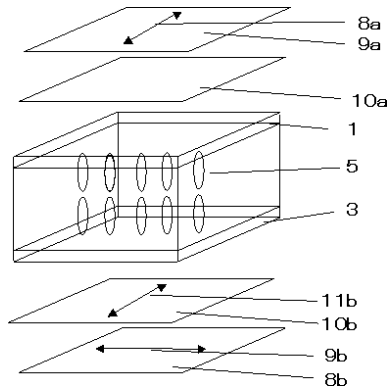
【図 6】

実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	比較例2-1	比較例2-2	比較例2-3
101 表面FILM	表面FILM	表面FILM	表面FILM	表面FILM	表面FILM
102 TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC
103 偏光子	偏光子	偏光子	偏光子	偏光子	偏光子
104 TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC
106 液晶層	液晶層	液晶層	液晶層	液晶層	液晶層
108 液晶層	液晶層	液晶層	液晶層	液晶層	液晶層
109 TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC
110 偏光子	偏光子	偏光子	偏光子	偏光子	偏光子
111 TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC

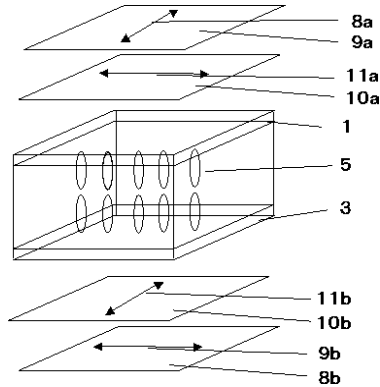
【図 7】

実施例3-1	実施例3-2	実施例3-3	比較例3-1	比較例3-2	比較例3-3
101 表面FILM	表面FILM	表面FILM	表面FILM	表面FILM	表面FILM
102 TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC
103 偏光子	偏光子	偏光子	偏光子	偏光子	偏光子
104 TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC
106 液晶層	液晶層	液晶層	液晶層	液晶層	液晶層
108 液晶層	液晶層	液晶層	液晶層	液晶層	液晶層
109 TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC
110 偏光子	偏光子	偏光子	偏光子	偏光子	偏光子
111 TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC

【図 8】



【図 9】



【手続補正書】

【提出日】平成25年1月9日(2013.1.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

液晶セルと、

該液晶セルの外側に配置された2枚の偏光板と、

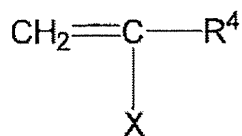
光源側の該偏光板の外側の面に配置される偏光板保護フィルムとを有し、

該偏光板保護フィルムが、(メタ)アクリル酸エステルと、ヒドロキシ基含有単量体と

、不飽和カルボン酸と、下記式(21)で示される単量体とからなる群から選択される少なくとも1種の単量体を重合して形成される重合体構造単位を含む、液晶表示装置。

式(1)

式(21)



[式中、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 X は水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、アリール基、 $-\text{OAc}$ 基、 $-\text{CN}$ 基、 $-\text{CO}-\text{R}^5$ 基、又は $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^6$ 基

を表し、Acはアセチル基を表し、 R^5 及び R^6 は水素原子又は炭素原子数1～20の有機残基を表す。]

【請求項2】

少なくとも光源側の内側、表示面側の内側、外側の面の内いずれか一面に前記偏光板保護フィルムを有する請求項1に記載の液晶表示装置。

【請求項3】

表示面側の外側の面に前記偏光板保護フィルムを有する請求項2に記載の液晶表示装置。

【請求項4】

前記偏光板保護フィルムがラクトン環含有重合体を含む請求項1～3のいずれか1項に記載の液晶表示装置。

【請求項5】

該偏光板保護フィルムの面方向の厚さ100 μ m当たりの位相差が20nm以下である請求項1～4のうちいずれか1項に記載の液晶表示装置。

【請求項6】

偏光板保護フィルムの入射角0°の厚さ100 μ mあたりの位相差 R_0 と入射角40°の厚さ100 μ mあたりの位相差 R_{40} との差($R_{40} - R_0$)が、20nm未満である請求項1～5のうちいずれか1項に記載の液晶表示装置。

【請求項7】

偏光板保護フィルムの全光線透過率が85%以上である請求項1～6のうちいずれか1項に記載の液晶表示装置。

【請求項8】

液晶セルがVA（垂直配向）型である請求項1～7のうちいずれか1項に記載の液晶表示装置。

【請求項9】

該液晶セルと該偏光板の間の両方に配置される光学異方性層とを有し、
該光学異方性層における面内レタデーション R_e と厚み方向のレタデーション R_{th} が下記式（C）、（D）を満たす請求項1～8のいずれか1項に記載の液晶表示装置。

$$(C) \quad 30 \text{ nm} \leq R_e(550) \leq 80 \text{ nm}$$

$$(D) \quad 75 \text{ nm} \leq R_{th}(550) \leq 155 \text{ nm}$$

【請求項10】

該光学異方性層がセルロースアシレートを含む請求項9に記載の液晶表示装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

我々は上記課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、以下に示す光学補償シート、偏光板、及び液晶表示装置を見出し、本発明を完成するに至った。

<1>

液晶セルと、

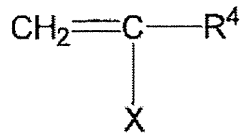
該液晶セルの外側に配置された2枚の偏光板と、

光源側の該偏光板の外側の面に配置される偏光板保護フィルムとを有し、

該偏光板保護フィルムが、（メタ）アクリル酸エステルと、ヒドロキシ基含有単量体と、不飽和カルボン酸と、下記式（21）で示される単量体とからなる群から選択される少なくとも1種の単量体を重合して形成される重合体構造単位を含む、液晶表示装置。

式（1）

式(21)



[式中、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 X は水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、アリール基、 $-\text{OAc}$ 基、 $-\text{CN}$ 基、 $-\text{CO}-\text{R}^5$ 基、又は $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^6$ 基を表し、 Ac はアセチル基を表し、 R^5 及び R^6 は水素原子又は炭素原子数1～20の有機残基を表す。]

< 2 >

少なくとも光源側の内側、表示面側の内側、外側の面の内いずれか一面に前記偏光板保護フィルムを有する< 1 >に記載の液晶表示装置。

< 3 >

表示面側の外側の面に前記偏光板保護フィルムを有する< 2 >に記載の液晶表示装置。

< 4 >

前記偏光板保護フィルムがラクトン環含有重合体を含む< 1 >～< 3 >のいずれか1項に記載の液晶表示装置。

< 5 >

該偏光板保護フィルムの面方向の厚さ100 μm あたりの位相差が20 nm以下である< 1 >～< 4 >のうちいずれか1項に記載の液晶表示装置。

< 6 >

偏光板保護フィルムの入射角0°の厚さ100 μm あたりの位相差 R_0 と入射角40°の厚さ100 μm あたりの位相差 R_{40} との差($\text{R}_{40} - \text{R}_0$)が、20 nm未満である< 1 >～< 5 >のうちいずれか1項に記載の液晶表示装置。

< 7 >

偏光板保護フィルムの全光線透過率が85%以上である< 1 >～< 6 >のうちいずれか1項に記載の液晶表示装置。

< 8 >

液晶セルがVA（垂直配向）型である< 1 >～< 7 >のうちいずれか1項に記載の液晶表示装置。

< 9 >

該液晶セルと該偏光板の間の両方に配置される光学異方性層とを有し、
該光学異方性層における面内レタレーション Re と厚み方向のレタレーション Rth が下記式(C)、(D)を満たす< 1 >～< 8 >のいずれか1項に記載の液晶表示装置。

$$(C) \quad 30 \text{ nm} \leq \text{Re} (550) \leq 80 \text{ nm}$$

$$(D) \quad 75 \text{ nm} \leq \text{Rth} (550) \leq 155 \text{ nm}$$

< 10 >

該光学異方性層がセルロースアシレートを含む< 9 >に記載の液晶表示装置。

本発明は、上記< 1 >～< 10 >に係る発明であるが、以下、それ以外の事項（例えば、下記〔1〕～〔12〕）についても記載している。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0375

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0375】

以降、実施例2-1～2-3、3-1～3-3は、それぞれ、参考例2-1～2-3、3-1～3-3に読み替えるものとする。

<実施例及び比較例における各層について>

(1) 上側・下側偏光板外側保護膜としてのラクトンフィルム（環含有重合体を含む熱可塑性樹脂組成物を含むフィルム）（後述する実施例1-1～1-4及び比較例1-6～1-8で使用）

国際公開WO2006/025445A1の[0230]～[0232]に記載された合成方法に従い、ラクトン環含有重合体のペレットを得た。次いで、このペレットを、20mmφのスクリーを有する二軸押出し機を用いて、幅200mmのコートハンガータイプTダイから溶融押出し、上側・下側偏光板外側保護膜としてのラクトンフィルム（厚み80μm）を作製した。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0397

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0397】

以降、実施例101～109は、それぞれ、参考例101～109に読み替えるものとする。

〔実施例101～109の光学補償フィルムの作製〕

表2-1に記載の割合になるように各成分を混合してラクトン溶液を調製した。表2-1のトリフェニルホスフェート、ビフェニルホスフェート、レタデーション発現剤の値は上記ラクトン環含有重合体を100質量部としたときの値（単位は質量部）である。またこれらには溶媒として、それぞれメチレンクロライド430質量部、メタノール64質量部を混合している。これらの調製されたラクトン溶液を、バンド流延機を用いて流延し、得られたウェブをバンドから剥離し、その後、120℃の条件下、TD方向に表2-1記載の延伸率で延伸したのち乾燥して、表2-1記載の各膜厚とRe(550)/Rth(550)である光学異方性層としての光学補償フィルム101～109を作製した。表2-1記載のレタデーション発現剤はそれぞれ以下の構造式で表される物質であり、表2-2も同様である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0405

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0405】

以降、実施例の偏光板101～109は、それぞれ、参考例の偏光板101～109に読み替えるものとする。

〔実施例の偏光板101～109、及び、比較例の偏光板201～210の作製〕

支持体としての上記で作製した各光学補償フィルムをアルカリ鹼化処理した。より具体的には、これらの光学補償フィルムを1.5規定の水酸化ナトリウム水溶液に55℃で2分間浸漬し、室温の水洗浴槽中で洗浄し、30℃で0.1規定の硫酸を用いて中和した。次いで、再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに100℃の温風で乾燥した。

一方、厚さ80μmのロール状ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素水溶液中で連続して5倍に延伸し、乾燥して厚さ20μmの偏光膜を得た。

ポリビニルアルコール（クラレ製PVA-117H）3%水溶液を接着剤として、前記のアルカリ鹼化処理した各光学補償フィルムと、上記と同様のアルカリ鹼化処理したフジタックTD80UL（富士フィルム社製）を用意し、これらの鹼化した面が偏光膜側となるようにして偏光膜を間に挟んで貼り合わせ、各フィルムとTD80ULが偏光膜の保護フィルムとなっている偏光板101～109、および201～210をそれぞれ作製した。

フロントページの続き

(72)発明者 中山 元

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H149 AA06 AB05 AB12 BA02 CA02 FA02X FA08X FA12X FD05 FD06
FD09
2H191 FA22X FA22Z FA94X FA94Z FB02 FB05 FC07 FC13 FC32 FD09
FD12 GA08 GA22 HA11 LA06 LA13 LA22 PA24 PA25 PA79
PA82

专利名称(译)	液晶表示装置		
公开(公告)号	JP2013065040A	公开(公告)日	2013-04-11
申请号	JP2012269665	申请日	2012-12-10
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	大橋祐介 矢内雄二郎 中山元		
发明人	大橋 祐介 矢内 雄二郎 中山 元		
IPC分类号	G02F1/1335 G02B5/30		
CPC分类号	G02F1/133528 G02B5/3083 G02F2201/50		
FI分类号	G02F1/1335.510 G02B5/30		
F-TERM分类号	2H149/AA06 2H149/AB05 2H149/AB12 2H149/BA02 2H149/CA02 2H149/FA02X 2H149/FA08X 2H149/FA12X 2H149/FD05 2H149/FD06 2H149/FD09 2H191/FA22X 2H191/FA22Z 2H191/FA94X 2H191/FA94Z 2H191/FB02 2H191/FB05 2H191/FC07 2H191/FC13 2H191/FC32 2H191/FD09 2H191/FD12 2H191/GA08 2H191/GA22 2H191/HA11 2H191/LA06 2H191/LA13 2H191/LA22 2H191/PA24 2H191/PA25 2H191/PA79 2H191/PA82 2H291/FA22X 2H291/FA22Z 2H291/FA94X 2H291/FA94Z 2H291/FB02 2H291/FB05 2H291/FC07 2H291/FC13 2H291/FC32 2H291/FD09 2H291/FD12 2H291/GA08 2H291/GA22 2H291/HA11 2H291/LA06 2H291/LA13 2H291/LA22 2H291/PA24 2H291/PA25 2H291/PA79 2H291/PA82		
代理人(译)	长谷川弘道		
优先权	2007256819 2007-09-28 JP 2007256885 2007-09-28 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种显示性能和耐湿热性均优异的液晶显示装置。
一种液晶显示装置，包括：光源;液晶单元，包括一对基板和保持在所述一对基板之间的液晶层;和含有含内酯环聚合物的热塑性树脂组合物的薄膜。该膜在靠近光源的一侧设置在液晶盒中。液晶显示装置包括含有含内酯环聚合物的热塑性树脂组合物的膜，膜的面内延迟 (Re) 和厚度方向延迟 (Rth) 各自为10nm或更小，以及光学各向异性层是在电影上提供的。

