(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 9 月 11 日(11.09.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/133188 A1

(51) 国際特許分類:
*G02B 5/30* (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/051084

(22) 国際出願日: 2015 年 1 月 16 日(16.01.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-043361 2014 年 3 月 5 日(05.03.2014) JP
特願 2014-171022 2014 年 8 月 25 日(25.08.2014) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 野尻　真裕美(**NOJIRI Mayumi**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 内藤　遊(**NAITO Yu**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 深川　伸隆(**FUKAGAWA Nobutaka**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 下重　直也(**SHIMOJU Naoya**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 石川　博之(**ISHIKAWA Hiroyuki**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 小田原　修一, 外(**ODAHARA Shuichi** et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松１２５０番地　ＦＦＴＰ　ＭＯ棟６Ｆ Kanagawa (JP).

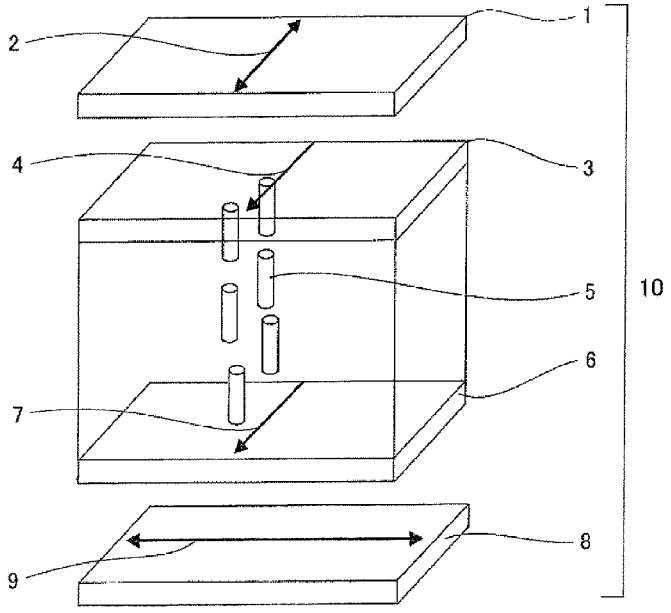
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: POLARIZING PLATE, LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE COMPRISING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING POLARIZING PLATE

(54) 発明の名称 : 偏光板、これを含む液晶表示装置、および偏光板の製造方法




(57) **Abstract**: This polarizing plate comprises at least a polarizer layer that is formed of a polyvinyl alcohol film dyed with iodine, and contains a compound that exhibits polyiodide ion ($I_5^-$) forming ability in an iodized compound-containing solution.

(57) 要約: 偏光板は、少なくとも、ヨウ素染色されたポリビニルアルコール系フィルムからなる偏光子層を有し、ヨウ化化合物含有溶液中でポリヨウ化物イオンＩ$_5^-$形成能を示す化合物を含む。

WO 2015/133188 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# 偏光板、これを含む液晶表示装置、および偏光板の製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、偏光板、この偏光板を含む液晶表示装置、およびこの偏光板の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 液晶表示装置は、消費電力の小さい省スペースの画像表示装置として普及しており、年々その用途が広がっている。

液晶表示装置の一般的な構成は液晶セルの両側に偏光板を設けたものである。偏光板は一定方向の偏波面の光だけを通す役割を担っており、偏光板の性能によって液晶表示装置の性能が大きく左右される。偏光板は、一般にヨウ素を吸着配向させたポリビニルアルコール系フィルムからなる偏光子（以下において、偏光子層とも記載する。）を少なくとも含み、任意に、保護フィルム等の他の層を有する構成となっている（例えば特許文献１参照）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１２－１０８２０２号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、液晶表示装置は、屋内での使用のほかに、屋外で使用される機会（例えば、屋外に設置される大画面ディスプレイ、携帯デバイス等）が増加している。そのため、液晶表示装置を構成する偏光板には、屋外をはじめとして様々な環境下での使用に耐え得る高い耐久性を有することが求められる。この点に関して、特許文献１には、偏光子層の高温下での耐久性を高めるために、アスコルビン酸等の水溶性酸化防止剤を偏光子層に含ませることが提案されている。

[0005] ところで特許文献１では、実施例において、偏光子層の耐久性を８０℃での乾燥雰囲気に所定時間放置した後の変色の度合いにより評価している。しかるに、偏光子を劣化させる要因としては、温度に加えて湿度も挙げられる。そのため、高温高湿下での偏光子の耐久性を高めることができれば、より一層、様々な環境下での使用に耐え得る偏光子を提供することが可能となる。

[0006] そこで本発明の目的は、高温高湿下で高い耐久性を示すことができる偏光板を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、以下の偏光板：少なくとも、ヨウ素染色されたポリビニルアルコール系フィルムを含む偏光子層を有し、

ヨウ化化合物含有溶液中でポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む偏光板、

が、高温高湿下に置かれた後にも高い耐久性を有する（詳しくは、高温高湿下に置かれた後も良好な偏光性能を発揮することができる）ことを新たに見出した。

[0008] 上記化合物により偏光板の高温高湿下での耐久性を高めることができる理由について、本発明者らは、以下のように推測している。ただし、以下は、本発明者らによる推測であって、本発明を何ら限定するものではない。

ヨウ素染色されたポリビニルアルコール系フィルムには、通常、ヨウ素染色溶液中に含まれていたモノヨウ化物イオン$I^-$およびヨウ素分子$I_2$に加えて、モノヨウ化物イオンとヨウ素分子とにより形成されたポリヨウ化物イオン$I_3^-$、このポリヨウ化物イオン$I_3^-$とヨウ素分子とにより形成されたポリヨウ化物イオン$I_5^-$が含まれると言われている。

一方、特許文献１は、ポリヨウ化物イオン$I_3^-$とポリビニルアルコール系樹脂（以下、単に「ポリビニルアルコール」または「ＰＶＡ」とも記載する。）とにより形成される錯体が偏光子の配向乱れを引き起こすことが偏光子

劣化の原因であるとして、偏光子製造工程におけるポリヨウ化物イオン$I_3^-$の増加を抑制するために、アスコルビン酸等の水溶性酸化防止剤を用いることを提案している。

これに対し本発明者らは、ポリヨウ化物イオン$I_3^-$の増加を抑制するのではなく、ポリヨウ化物イオン$I_3^-$が更にヨウ素分子$I_2$と結合した形態であるポリヨウ化物イオン$I_5^-$とＰＶＡとにより形成される錯体量を増やすことを考えるに至った。そこで本発明者らは、偏光板に、ヨウ化化合物含有溶液中でポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含めたところ、高温高湿下に置かれた後も良好な偏光性能を発揮することができる偏光板の提供が可能となることが、新たに見出された。上記化合物は、$I_3^-$とＰＶＡとにより形成された錯体中の$I_3^-$を$I_5^-$に転換することで、$I_5^-$とＰＶＡとにより形成される錯体量を増やすことができるのではないかと、本発明者らは推察している。

なお、以降はポリヨウ化物イオンとして$I_3^-$および$I_5^-$を例にとり説明するが、より高次のポリヨウ化物イオンが含まれていてもよい。また、より高次のポリヨウ化物イオンが$I_3^-$および$I_5^-$と同様にＰＶＡと錯体を形成していてもよい。

[0009] 上記のヨウ化化合物含有溶液中でのポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能は、以下の方法により測定される値とする。以下に記載の操作は、特記しない限り、大気中、室温下（２５℃相対湿度４０％ＲＨ）で行うこととする。

以下では、ヨウ化化合物としてヨウ化カリウムを用いる方法を例にとり説明する。ただし、ヨウ化化合物としては、ヨウ化カリウム以外のヨウ化化合物、例えば、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化亜鉛、ヨウ化アルミニウム、ヨウ化鉛、ヨウ化銅、ヨウ化バリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化錫、ヨウ化チタン等を用いてもよい。ヨウ化化合物含有溶液には、ヨウ化化合物から電離したモノヨウ化物イオン$I^-$が少なくとも含まれる。

（１）混合溶媒（水：メタノール＝１：１（体積比））にヨウ化カリウム（ＫＩ）を添加し十分に撹拌して濃度０．０５Ｍのヨウ化カリウム溶液を調製

する。

調製したヨウ化カリウム溶液の一部を、以下の対象化合物溶液の調製に使用し、他の一部を以下の参照溶液として用いる。

（２）ヨウ化カリウム溶液中でポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示すか否かを判定する対象化合物を、上記ヨウ化カリウム溶液５ｍＬに０．０２５ｍｍｏｌ添加し十分に撹拌し混合する。ここでの撹拌混合により、対象化合物は、ヨウ化カリウム溶液に完溶する場合と、微量（例えば添加した対象化合物全量に対して５質量％以下）が不溶物として存在している場合とがある。または、不溶物が多く吸光度測定において不溶物による散乱光等によって吸光度の正確な読み取りが難しい場合（即ち、対象化合物が水およびメタノールへの溶解性に乏しい場合）には、メタノールの半量を、対象化合物が高い溶解性を示す溶媒（以下、第三溶媒と記載する。）に置き換えて測定を行ってもよい。したがってこの場合、混合溶媒としては、水：メタノール：第三溶媒＝１：０．５：０．５（体積比）の混合溶媒が使用される。第三溶媒としては、水との相溶性が高い点や、ヨウ化物イオンやヨウ素分子との反応性に乏しい点から、エタノール、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、アセトニトリル、アセトン等が好ましいが、これらに限定されるものではない。また第三溶媒として、二種以上の溶媒を混合して用いてもよい。

こうして調製された対象化合物溶液を含む耐圧試験管を、参照溶液を含む耐圧試験管とともに、液温６０℃の湯浴に浸漬した状態で２時間～８時間放置する。

（３）その後、湯浴から取り出した耐圧試験管から対象化合物溶液の一部を採取し、幅（透過光の透過距離）１ｍｍのセルを用いて分光光度計により波長３５５ｎｍにおける吸光度を測定する。

（４）参照溶液についても、対象化合物溶液を含む耐圧試験管と同じ時間湯浴に浸漬した状態で放置した耐圧試験管から参照溶液の一部を採取し、対象化合物溶液と同様に吸光度測定を行う。

（５）対象化合物溶液について測定された吸光度が０．０超である化合物を

、ヨウ化カリウム溶液中でのポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物と判定し、測定された吸光度が０．０である化合物を、ヨウ化カリウム溶液中でのポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示さない化合物と判定する。

ただし、湯浴に浸漬する前の対象化合物溶液が、波長３５５ｎｍに吸収を有する場合には、湯浴に浸漬する前の対象化合物溶液の波長３５５ｎｍにおける吸光度を、上記測定で求めた吸光度から差し引いた値を、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示すか否かの判定に用いることとする。また、参照溶液の波長３５５ｎｍにおける吸光度が０．０超である場合には、対象化合物溶液について得られた吸光度から、参照溶液について得られた吸光度を差し引いた値を、対象化合物がヨウ化カリウム溶液中でポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示すか否かを判定するために用いることとする。

なお、分光光度計による吸光度測定は、測定対象溶液の測定結果とブランク溶液の測定結果との対比により行われる。ブランク溶液の測定（以下、ブランク試験という。）は、セルの影響を排除ないし低減するため、対象化合物溶液の吸光度測定に用いたセルと同じセルを用いて行うこととする。ブランク溶液としては、対象化合物溶液の調製に用いた混合溶媒（対象化合物およびヨウ化カリウム未含有）を用いる。

上記測定において吸光度を求める波長３５５ｎｍは、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$が吸収を示す波長である。したがって、波長３５５ｎｍにおいて吸光度が０．０超であること、即ち波長３５５ｎｍにおいて吸収を有するということは、溶液中にポリヨウ化物イオン$I_5^-$が存在していることを示している。これは、対象化合物が、モノヨウ化物イオン$I^-$を含むヨウ化カリウム溶液においてポリヨウ化物イオン$I_5^-$を形成したことを意味する。モノヨウ化物イオン$I^-$を含むヨウ化カリウム溶液中で$I_5^-$を形成できるということは、$I^-$の酸化（これによる$I_2$の形成）を促進するとともに、$I_2$と$I^-$による$I_3^-$の形成、更に、形成された$I_3^-$と$I_2$による$I_5^-$の形成を促進する作用を有することを意味していると、本発明者らは考えている。このように$I_5^-$の形成を促進する作用を奏する化合物により、$I_5^-$とＰＶＡとにより形成される錯体

量を増やすことができることが、偏光子層の偏光性能維持または向上に寄与していると、本発明者らは推察している。

[0010] 一態様では、上述の偏光板は、上記化合物を偏光子層に含む。

[0011] 一態様では、上述の偏光板において、上記化合物が、少なくとも、偏光子層の表面または表面を含まれる表層領域に存在している。

[0012] 一態様では、上記化合物は特定の炭素原子を含み、この特定の炭素原子は電子求引性基と単結合を介して結合し、かつ、他の炭素原子と二重結合を介して結合していない。

[0013] 一態様では、上記化合物は特定の炭素原子を含み、この特定の炭素原子は２つの電子求引性基とそれぞれ単結合を介して結合し、かつ、他の炭素原子と二重結合を介して結合していない。

[0014] 一態様では、上記電子求引性基は、カルボニル基である。

[0015] 一態様では、上記化合物は、１つ以上のヘテロ原子を含む。

[0016] 一態様では、上記化合物は、上述の特定の炭素原子を環状構造に含む。

[0017] 一態様では、上記環状構造は、複素環である。

[0018] 一態様では、上記環状構造は、５員または６員環である。

[0019] 一態様では、上記環状構造は、含窒素複素環である。

[0020] 本発明の更なる態様は、

上述の偏光板の製造方法であって、

ヨウ化化合物含有溶液中でポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む層を少なくとも一層形成する工程を含む製造方法、

に関する。

[0021] 一態様では、上記製造方法は、ポリビニルアルコール系フィルムをヨウ素染色する染色工程を少なくとも含み、

染色工程の前、染色工程中、および染色工程後の少なくともいずれかにおいて、ヨウ化化合物含有溶液中でポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を、ポリビニルアルコール系フィルムに適用することにより、上記化合物を含む偏光子層を形成する工程を含む。

[0022] 一態様では、上記適用することは、ヨウ化化合物含有溶液中でポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む溶液を、ヨウ素染色されたポリビニルアルコール系フィルムの少なくとも一方の表面に塗布することである。

[0023] 本発明の更なる態様は、上述の偏光板を含む液晶表示装置に関する。

## 発明の効果

[0024] 本発明の一態様によれば、高温高湿下に置かれた後にも良好な偏光性能を示すことができる偏光板、およびこの偏光板を備えた液晶表示装置を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明の一態様にかかる液晶表示装置の例を示す概略図である。

## 発明を実施するための形態

[0026] 以下の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本発明および本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0027] また、本発明および本明細書における基（原子団）の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

[0028] ［偏光板］

本発明の一態様にかかる偏光板は、少なくとも、ヨウ素染色されたポリビニルアルコール系フィルムからなる偏光子層を有し、ヨウ化化合物含有溶液中でポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物（以下、単に「ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物」とも記載する。）を含む。

以下、上記偏光板について、更に詳細に説明する。

[0029] ＜偏光板の構成＞

上記偏光板は、少なくとも、ヨウ素染色されたポリビニルアルコール系フ

ィルムからなる偏光子層を有する。その他に任意の層として、一層以上の偏光板保護フィルム、接着剤層等を有することができる。任意に設けられる層については、後述する。

[0030] 上記偏光板に含まれる偏光子層は、ヨウ素染色されたポリビニルアルコール系フィルムからなる。ここでヨウ素染色とは、通常、ヨウ素$I_2$およびヨウ化化合物（例えばモノヨウ化物イオン$I^-$を含むヨウ化カリウムＫＩや$I_3^-$や$I_5^-$等のポリヨウ化物イオンを含む化合物）を含有する水溶液とポリビニルアルコール系フィルムを接触（例えば上記水溶液にポリビニルアルコール系フィルムを浸漬）させることにより行われる。詳細は後述する。偏光子層の作製工程は、通常、ヨウ素染色、架橋工程、延伸工程を含む。これらの詳細も後述する。または、上記の各種工程を、樹脂基材上に形成したポリビニルアルコール系フィルムに対して行った後、樹脂基材からポリビニルアルコール系フィルムを剥離することにより、ヨウ素染色されたポリビニルアルコール系フィルムを作製してもよい。ポリビニルアルコール系樹脂を含む組成物を樹脂基材表面に塗布することにより、樹脂基材上にポリビニルアルコール系フィルムを形成することができる。

こうして得られる偏光子層の厚みは、例えば、０．１～１００μｍの範囲であり、偏光性能の観点からは、好ましくは１～２５μｍの範囲である。

[0031] ＜ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物＞

上記偏光板は、一態様では、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を、偏光子層に含むことができる。また、他の一態様では、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を、偏光子層以外に設けられる層の一層以上に含むことができる。また他の一態様では、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を、偏光子層および偏光子層以外に設けられる層の一層以上に含むことができる。なおポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物は、水和物、溶媒和物および塩のいずれかの形態であってもよい。

以下、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物について、更に詳細に説明する。

[0032] 本発明者らは、１つの推定メカニズムとして、先に記載した方法により評価されるポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物は、酸素による酸化を受け酸化活性化合物に変化することが、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示すことに寄与している可能性があると考えている。詳しくは、酸化活性化合物が、モノヨウ化物イオンが酸化されて$I_2$が形成される反応を促進する作用を有することが、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示すことに寄与しているのではないかと考えている。ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物は、先に記載した方法により求められる吸光度が０．０超であり、０．１以上であることが好ましく、０．５以上であることがより好ましく、１．０以上であることが更に好ましい。一方、上記吸光度は、例えば５．０未満、または３．０以下、または２．５以下であることができる。ただし、上記吸光度が高いほど、ポリビニルアルコール系フィルム中のポリヨウ化物イオン$I_5^-$を増やすことができると考えられるため、上限については特に限定はなく、５．０以上であってもよい。また、先に記載した方法では、湯浴に耐圧試験管を放置する時間は２時間～８時間とするが、より短時間で０．０超の吸光度を示す化合物ほど好ましい。この点からは、２時間の放置時間で０．０超の吸光度を示す化合物が特に好ましい。

[0033] 上述のポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示すことに寄与していると考えられる部分構造としては、電子求引性基と炭素原子とが単結合を介して結合している構造を挙げることができる。したがって、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物は、部分構造として、上記構造を含むことが好ましい。好ましい一態様では、上記炭素原子は、２つの電子求引性基と、それぞれ単結合を介して結合している。また、好ましい他の一態様では、電子求引性基と単結合を介して結合している炭素原子は、環状構造に含まれる。好ましい他の一態様では、電子求引性基と単結合を介して結合している炭素原子について、この炭素原子と単結合を介して結合している水素原子の数は、１つであることが好ましい。電子求引性基としては、ハメット則のσｐ値が０よりも大きい基が好ましい。電子求引性基の詳細については、一般式（Ｉ）に関す

る後述の記載を参照できる。一態様では、電子求引性基は、カルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）であることが好ましい。ただし、カルボニル基と単結合を介して結合している炭素原子は、他の炭素原子と二重結合を介して結合していないことが好ましい。また、上記カルボニル基は、単結合を介してカルボニル基と結合していないことが好ましい。また、電子求引性基としては、－ＳＯ$_2$－、－ＳＯ－、－Ｐ（＝Ｏ）（ＯＲｂ）Ｏ－等の２価の電子求引性基も好ましい。ここで、Ｒｂは置換基を表す。置換基としては、後述で例示する各種置換基を挙げることができる。ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物は、上記の好ましい一態様の１つ以上に包含されることが好ましく、２つ以上に包含されることがより好ましく、より多くに包含されるほど好ましい。

ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物は、特定の炭素原子を含むことが好ましい。「特定の炭素原子」とは、（１）電子求引性基と単結合を介して結合している炭素原子であって、他の炭素原子と二重結合を介して結合していないもの、あるいは、（２）２つの電子求引性基とそれぞれ単結合を介して結合している炭素原子であって、他の炭素原子と二重結合を介して結合していないもの、のいずれかをいう。

なお、上記の１つ以上に包含される化合物の中にも、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示さない化合物はある。化合物がポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示すか否かは、先に記載の方法により判定するものとする。

[0034] ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物は、環状化合物であってもよく、直鎖状の化合物であってもよく、分岐構造を有していてもよい。環状化合物については、上記の電子求引性基が環状構造に含まれることが好ましい。

[0035] 上記好ましい部分構造を有する化合物は、１個以上のヘテロ原子を含むことが更に好ましい。一分子中に含まれるヘテロ原子の数は、例えば１～１０個であり、好ましくは１～６個である。ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、リン原子を挙げることができ、一分子中に２種

類以上の異なるヘテロ原子が組み合わされて含まれていてもよい。ヘテロ原子が環状構造に含まれる場合、ヘテロ原子としては窒素原子、硫黄原子、酸素原子が好ましく、窒素原子がより好ましい。即ち、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物は、環状構造として、複素環を有することが好ましく、含窒素複素環を有することがより好ましい。上記複素環は、好ましくは５員または６員環である。複素環に含まれるヘテロ原子が窒素原子、酸素原子の少なくとも一方であることが好ましく、少なくとも１つの窒素原子であることが好ましく、窒素原子からなることが最も好ましい。一方、ヘテロ原子として酸素原子を含む場合、一態様では、酸素原子は上記の炭素原子と単結合を介して結合しているカルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）を構成する酸素原子である。即ち、より好ましい部分構造としては、含窒素複素環であって、上記のカルボニル基とこのカルボニル基と単結合を介して結合している炭素原子を含むものを挙げることができる。更に好ましい部分構造としては、含窒素複素環であって、２つのカルボニル基とそれぞれ単結合を介して結合している炭素原子を含むものを挙げることができる。

[0036] なお先に記載した１つの推定メカニズムによれば、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物は、偏光板において、酸素による酸化を受け酸化活性化合物に転換した後、モノヨウ化物イオン$I^-$を酸化し、最終的に酸化体に変化すると考えられる。したがって、偏光板としては、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物の酸化体を含むものも、本発明の一態様にかかる偏光板に包含されるものとする。また、上記推定メカニズムによれば、酸化活性化合物へ転換しやすい性質を有する化合物も、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物として好ましい。この点から好ましい化合物としては、リノール酸等の不飽和脂肪酸を挙げることができる。

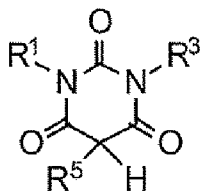
[0037] また、好ましい一態様では、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物に偏光子層に含まれる成分と相互作用する官能基を導入して拡散等を抑止することにより、所望の領域において化合物の濃度分布や局在化の状態を維持することができる。

[0038] 以下に、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物の具体的態様について説明するが、本発明は、下記具体的態様に限定されるものではない。

[0039] （一般式（１）で表される化合物）

[化1]

一般式（１）



（一般式（１）中、$R^1$および$R^3$はそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～２０の直鎖のアルキル基、炭素数３～２０の分岐のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数２～２０のアルケニル基または炭素数６～２０の芳香族基を表し、$R^5$は置換基を表す。）

[0040] 一般式（１）の$R^1$および$R^3$の好ましい範囲について述べる。

上記炭素数１～２０の直鎖のアルキル基、炭素数３～２０の分岐のアルキル基は、炭素数が１～１０の直鎖のアルキル基または炭素数３～２０の分岐のアルキル基であることが好ましく、炭素数が１～５の直鎖のアルキル基または炭素数３～５の分岐のアルキル基であることがより好ましく、炭素数１～３の直鎖のアルキル基であることが更に好ましく、メチル基またはエチル基が特に好ましい。

上記炭素数３～２０のシクロアルキル基は、炭素数が３～１０のシクロアルキル基であることが好ましく、炭素数４～８のシクロアルキル基であることがより好ましい。シクロアルキル基の具体例として、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられ、シクロヘキシル基が特に好ましい。なお、シクロアルキル基とは、環状のアルキル基を表す。

上記炭素数２～２０のアルケニル基は、炭素数が２～１０のアルケニル基であることが好ましく、炭素数２～５のアルケニル基であることがより好ま

しい。

上記炭素数６～２０の芳香族基は、芳香族炭化水素基であっても芳香族複素環基であってもよいが、芳香族炭化水素基であることが好ましい。当該芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

[0041] $R^1$および$R^3$は置換基を有してもよい。置換基としては、特に制限はなく、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数１～１０で、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘプチル基、１－エチルペンチル基、ベンジル基、２－エトキシエチル基、１－カルボキシメチル基等）、アルケニル基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、ビニル基、アリル基、オレイル基等）、アルキニル基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、エチニル基、ブタジイニル基、フェニルエチニル基等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０で、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、４－メチルシクロヘキシル基等）、アリール基（好ましくは炭素数６～２６で、例えば、フェニル基、１－ナフチル基、４－メトキシフェニル基、２－クロロフェニル基、３－メチルフェニル基等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数０～２０のヘテロ環基で、環構成ヘテロ原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子が好ましく、５または６員環でベンゼン環やヘテロ環で縮環していてもよく、前記環が飽和環、不飽和環、芳香環であってもよく、例えば、２－ピリジル基、４－ピリジル基、２－イミダゾリル基、２－ベンゾイミダゾリル基、２－チアゾリル基、２－オキサゾリル基等）、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、ベンジルオキシ基等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数６～２６で、例えば、フェノキシ基、１－ナフチルオキシ基、３－メチルフェノキシ基、４－メトキシフェノキシ基等）、

[0042] アルキルチオ基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、イソプロピルチオ基、ベンジルチオ基等）、アリールチオ基

（好ましくは炭素数６～２６で、例えば、フェニルチオ基、１－ナフチルチオ基、３－メチルフェニルチオ基、４－メトキシフェニルチオ基等）、アシル基（アルキルカルボニル基、アルケニルカルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロ環カルボニル基を含み、炭素数は２０以下が好ましく、例えば、アセチル基、ピバロイル基、アクリロイル基、メタクロロイル基、ベンゾイル基、ニコチノイル基等）、アリーロイルアルキル基、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、エトキシカルボニル基、２－エチルヘキシルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数７～２０で、例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等）、アミノ基（アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含み、好ましくは炭素数０～２０で、例えば、アミノ基、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ基、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ基、Ｎ－エチルアミノ基、アニリノ基、１－ピロリジニル基、ピペリジノ基、モルホニル基等）、スルホンアミド基（好ましくは炭素数０～２０で、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルスルホンアミド基、Ｎ－フェニルスルホンアミド基等）、スルファモイル基（好ましくは炭素数０～２０で、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルスルファモイル基、Ｎ－フェニルスルファモイル基等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、カルバモイル基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル基、Ｎ－フェニルカルバモイル基等）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、アセチルアミノ基、アクリロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、ニコチンアミド基等）、シアノ基、水酸基、メルカプト基またはハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）が挙げられる。$R^1$および$R^3$が有しうる上記置換基は、さらに上記置換基を有していてもよい。

$R^1$および$R^3$の各基が有してもよい上記の置換基のうち、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基が好ましい。

[0043] $R^5$は置換基を表す。置換基は、特に制限はなく$R^1$および$R^3$が有する置換基

として示したものが挙げられる。$R^5$は、アルキル基（好ましくは、炭素数１～５のアルキル基）、アリール基、アラルキル基であることが好ましく、アリール基またはアラルキル基がより好ましく、フェニル基またはベンジル基であることが更に好ましい。

本発明では、$R^5$は、特に、「芳香環を有し、極性効果を示す置換基」であることが更に好ましい。これらの基はさらに置換基で置換されていてもよい。$R^5$で示される、芳香環を有し、極性効果を示す置換基はラジカルを捕集し安定化に寄与するため極性効果を示す構造であることが好ましい。極性効果を示す構造としては分極を示す効果を有する置換基を用いることができるが、$R^5$は「芳香環を有し、極性効果を示す置換基」であることが好ましい。

[0044] このような「芳香環を有し、極性効果を示す置換基」としては、炭素数６～２０の芳香族基または炭素数７～２０のアラルキル基であることが好ましく、炭素数６～１４の芳香族基または炭素数７～１５のアラルキル基であることがより好ましく、炭素数６～１０の芳香族基または炭素数７～１１のアラルキル基であることが更に好ましい。なお、ここで炭素数は総炭素数を表す。アラルキル基はアルキル基にアリール基が置換した化合物であり、アラルキル基のなかでも、アルキル基に１個または２個のアリール基が置換したもの（２個のアリール基が置換した場合、同一炭素原子に置換していることが好ましい。）が好ましい。芳香環を有し、極性効果を示す置換基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基等が挙げられる。

$R^5$としては、フェニル基、ｐ－クロロフェニル基、ｐ－トルイル基、ベンジル基、エチルフェニル基、ｍ－トルイル基、ｐ－メトキシフェニル基、ｐ－トリフルオロメチルフェニル基、ｐ－メチルベンジル基、ジフェニルメチル基、メチルベンゾイルフェニルメチル基等が挙げられる。

[0045] 一般式（１）で表される化合物のうち、好ましい化合物を列挙すると以下の通りである。

・$R^1$、$R^3$および$R^5$の少なくとも１つが、極性効果を示す置換基を有する

・$R^1$および$R^3$のいずれか１つがアラルキル基である化合物

なお、アラルキル基はアルキル基にアリール基が置換した化合物であり、アラルキル基のなかでも、アルキル基に１個または２個のアリール基が置換したもの（２個のアリール基が置換した場合、同一炭素原子に置換していることが好ましい。）が好ましい。さらに、アルキル基にアリール基とアシル基（好ましくはアリーロイル基）が置換したものも好ましい。

・$R^1$および$R^3$のいずれか１つが、シクロアルキル基を含む基で、好ましくは、シクロアルキル基を含む基がシクロアルキル基である化合物

・$R^1$および$R^3$が水素原子である化合物、特に、$R^1$および$R^3$が水素原子で、$R^5$が炭素数１～３のアルキル基である化合物

[0046] 一般式（１）で表される化合物の好ましい一態様としては、$R^1$、$R^3$および$R^5$の少なくとも１つが水溶性基であるか、水溶性官能基を含んでいるか、$R^1$と$R^3$の両方が水素原子である。上記一態様にかかる一般式（１）で表される化合物は、偏光子層を構成するポリビニルアルコールとの相溶性に優れるため、好ましい。

水溶性官能基とは、一般式（１）で表される化合物の水溶解性に寄与する基である。一般式（１）で表される化合物が有し得る水溶性官能性基の具体例としては、スルホ基（またはその塩）、カルボキシ基（またはその塩）、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、アンモニオ基、スルホンアミド基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基、活性メチン基、またはこれらの基を含む置換基を挙げることができ、好ましくはスルホ基（またはその塩）、カルボキシ基（またはその塩）、ヒドロキシ基、アミノ基等の基が挙げられる。

カルボキシル基、スルホンアミド基およびスルホ基は塩の状態であってもよい。塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン）が含まれる。対イオン

の中でもアルカリ金属塩が好ましい。

また、一般式（１）で表される化合物に水溶性を付与する基として、$R^1$と$R^3$の両方が水素原子である態様が例示される。このような構成とすることにより、一般式（１）で表される化合物の水溶性が高くなるためである。

[0047] また、一般式（１）で表される化合物は、水和物、溶媒和物または塩の形態で用いてもよい。なお、本発明において、水和物は有機溶媒を含んでいてもよく、溶媒和物は水を含んでいてもよい。即ち、「水和物」および「溶媒和物」には、水と有機溶媒のいずれも含む混合溶媒和物が含まれる。

[0048] 溶媒和物が含む溶媒の例には、一般的な有機溶剤のいずれも含まれる。具体的には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、２－プロパノール、１－ブタノール、１－メトキシ－２－プロパノール、ｔ－ブタノール）、エステル（例えば、酢酸エチル）、炭化水素（脂肪族もしくは芳香族炭化水素のいずれでもよく、例えば、トルエン、ヘキサン、ヘプタン）、エーテル（例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン）、ニトリル（例えば、アセトニトリル）、ケトン（例えば、アセトン、２－ブタノン）等が挙げられる。好ましくは、アルコールの溶媒和物であり、より好ましくは、メタノール、エタノール、２－プロパノール、１－ブタノールである。これらの溶媒は、本発明における一般式（１）で表される化合物の合成時に用いられる反応溶媒であっても、合成後の晶析精製の際に用いられる溶媒であってもよく、またはこれらの混合であってもよい。

また、二種類以上の溶媒を同時に含んでもよいし、水と溶媒を含む（例えば、水とアルコール（例えば、メタノール、エタノール、ｔ－ブタノール）など）であってもよい。

[0049] 塩としては、無機または有機酸で形成された酸付加塩が含まれる。無機酸は、ハロゲン化水素酸（塩酸、臭化水素酸）、硫酸、リン酸などが挙げられる。また、有機酸は、酢酸、トリフルオロ酢酸、シュウ酸、クエン酸が挙げられ、アルカンスルホン酸（メタンスルホン酸）、アリールスルホン酸（ベンゼンスルホン酸、４－トルエンスルホン酸、１，５－ナフタレンジスルホ

ン酸）が挙げられる。

[0050] また、塩は、親化合物に存在する酸性部分が、金属イオン（例えばアルカリ金属塩、例えばナトリウム又はカリウム塩、アルカリ土類金属塩、例えば、カルシウムまたはマグネシウム塩、アンモニウム塩アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンまたはアルミニウムイオン）により置換されるか、あるいは有機塩基（エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、ピペリジン）と調整されたときに形成される塩が挙げられ、またこれらに限定されない。これらのうち好ましくはナトリウム塩、カリウム塩である。

[0051] なお、一般式（１）で表される化合物の塩の形態は、例えば、ナトリウム塩の場合、下記に一例を示したように互変異性体が存在するが、本発明ではそれらを区別せず同一のものとみなし、具体例中ではその片方のみの構造で記載している。

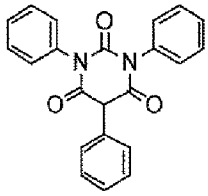
[0052] [化2]

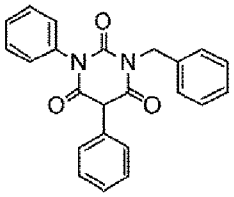
[0053] 一般式（１）で表される化合物の親水性の程度は、ＣＬｏｇＰ値として表すことができる。ＣＬｏｇＰにおけるＰとは、ｎ－オクタノール－水系での分配係数を表し、ｎ－オクタノールと水を用いて測定することができる。これら分配係数は、ＣｌｏｇＰ値推算プログラム（Daylight Chemical Information Systems 社のPC Modelsに組み込まれたＣＬＯＧＰプログラム）を使用して推算値ＣＬｏｇＰ値として求めることもできる。ＣｌｏｇＰ値は、－８．０～１２．０の範囲であることが好ましく、－５．０～１０．０の範囲であることがより好ましく、－５．０～８．０の範囲であることがさらに好ましい。

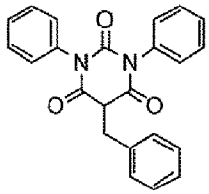
[0054] 以下に、一般式（１）で表される化合物等の具体例を示すが、本発明はこ

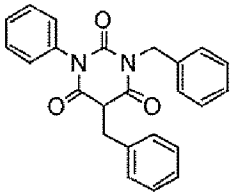
れらに限定されるものではない。下記例示化合物中、Ｍｅはメチル基を表す。

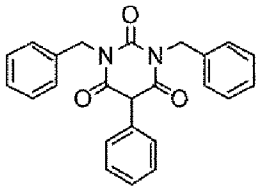
[0055] [化3]

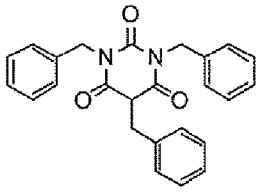
A-1 

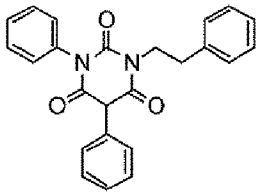
A-2 

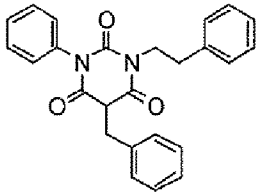
A-3 

A-4 

A-5 

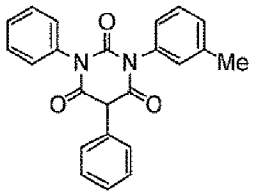
A-6 

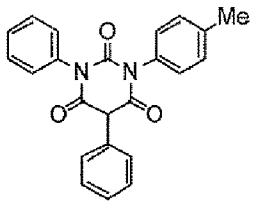
A-7 

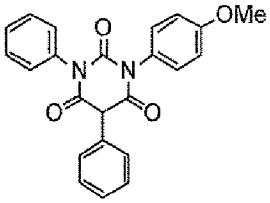
A-8 

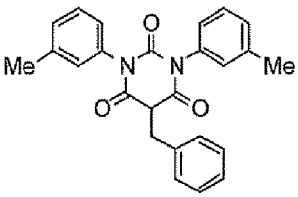
[0056]

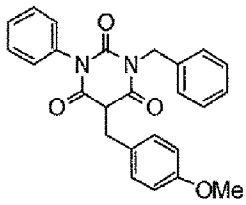
[化4]

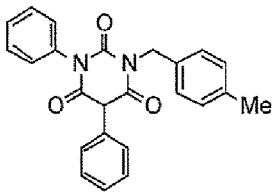
A-9 

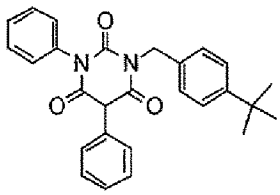
A-10 

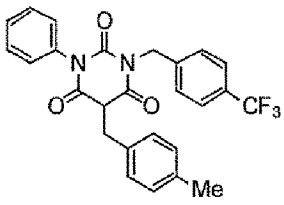
A-11 

A-12 

A-13 

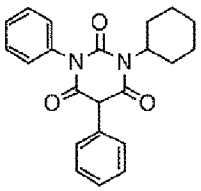
A-14 

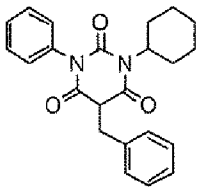
A-15 

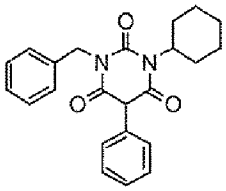
A-16 

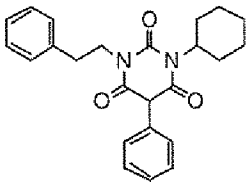
[0057]

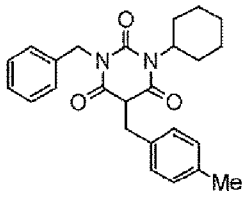
[化5]

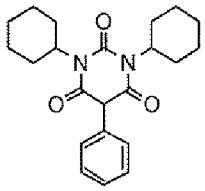
A-17 

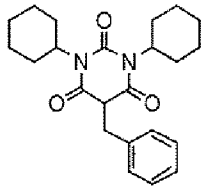
A-18 

A-19 

A-20 

A-21 

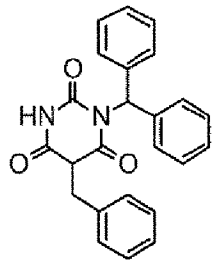

A-22 

A-23 

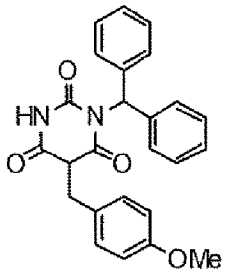
[0058]

[化6]

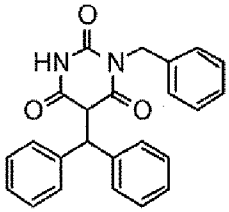
A-24



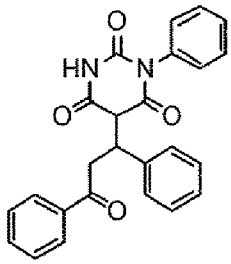
A-25



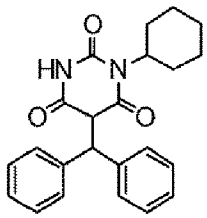
A-26



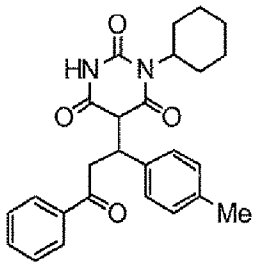
A-27



A-28

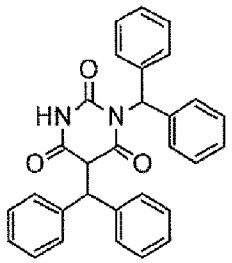


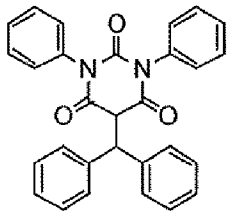
A-29

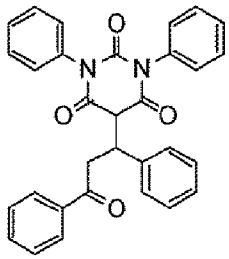


[0059]

[化7]

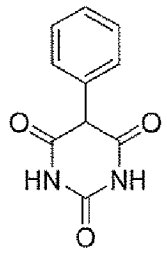
A-30 

A-31 

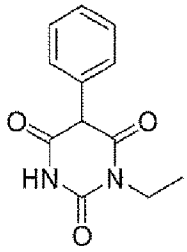
A-32 

[0060]

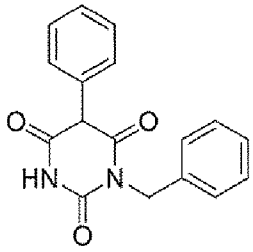
[化8]



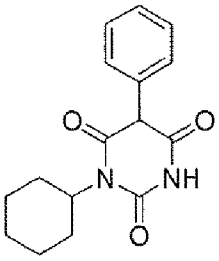
(A-33)



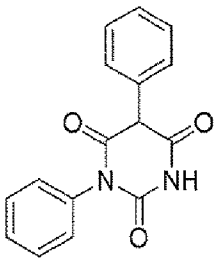
(A-34)



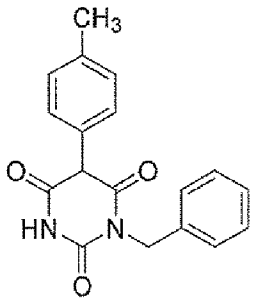
(A-35)



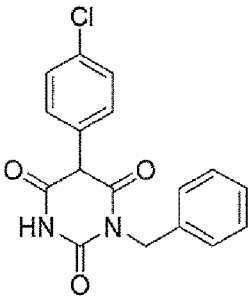
(A-36)



(A-37)



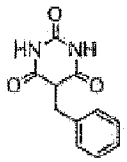
(A-38)

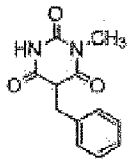


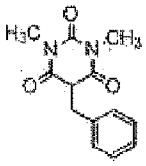
(A-39)

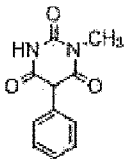
[0061]

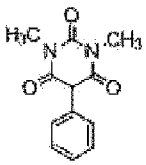
[化9]

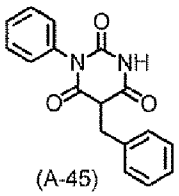

(A-40)

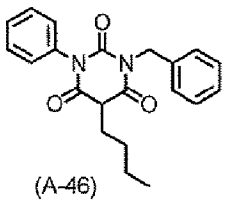

(A-41)

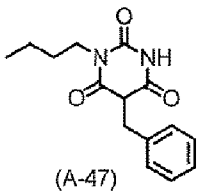

(A-42)

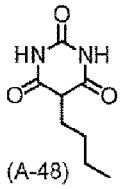

(A-43)

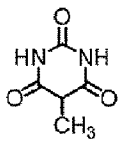

(A-44)

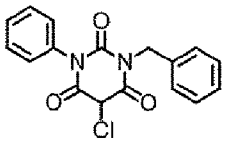

(A-45)

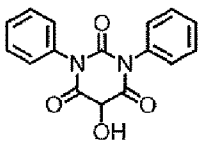

(A-46)


(A-47)


(A-48)

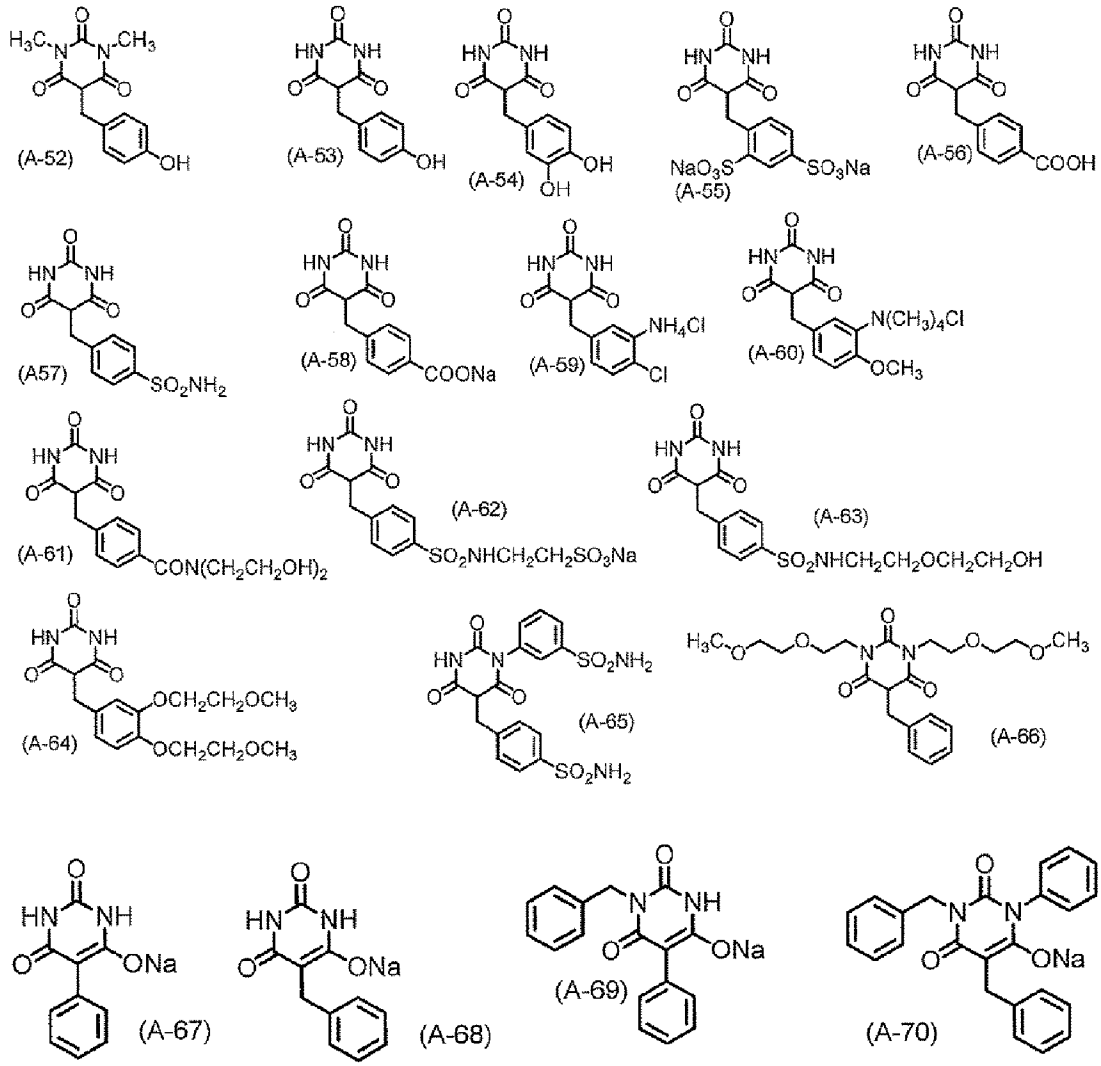

(A-49)


(A-50)


(A-51)

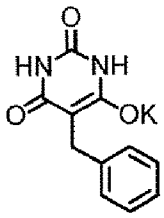
[0062]

[化10]

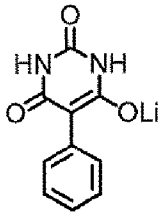

(A-52)
(A-53)
(A-54)
(A-55)
(A-56)
(A57)
(A-58)
(A-59)
(A-60)
(A-61)
(A-62)
(A-63)
(A-64)
(A-65)
(A-66)
(A-67)
(A-68)
(A-69)
(A-70)

[0063]

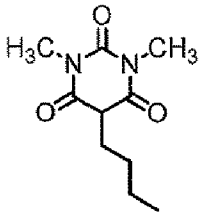
[化11]



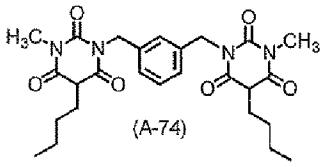
(A-71)



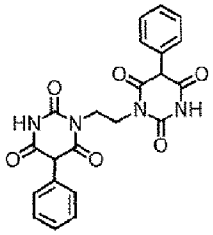
(A-72)



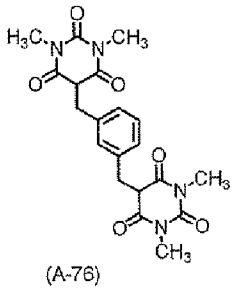
(A-73)



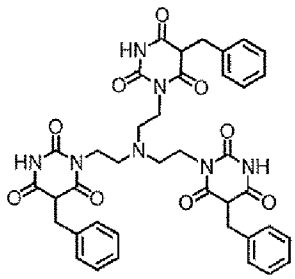
(A-74)



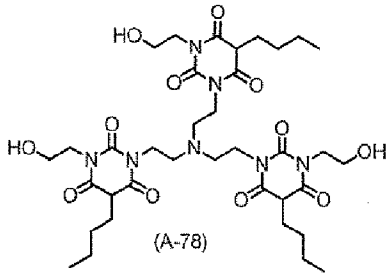
(A-75)



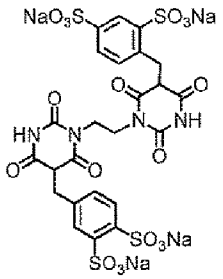
(A-76)



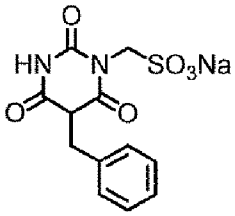
(A-77)



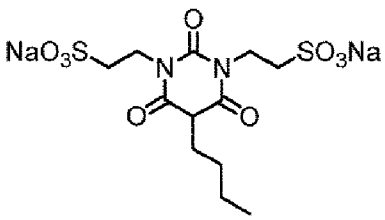
(A-78)



(A-79)



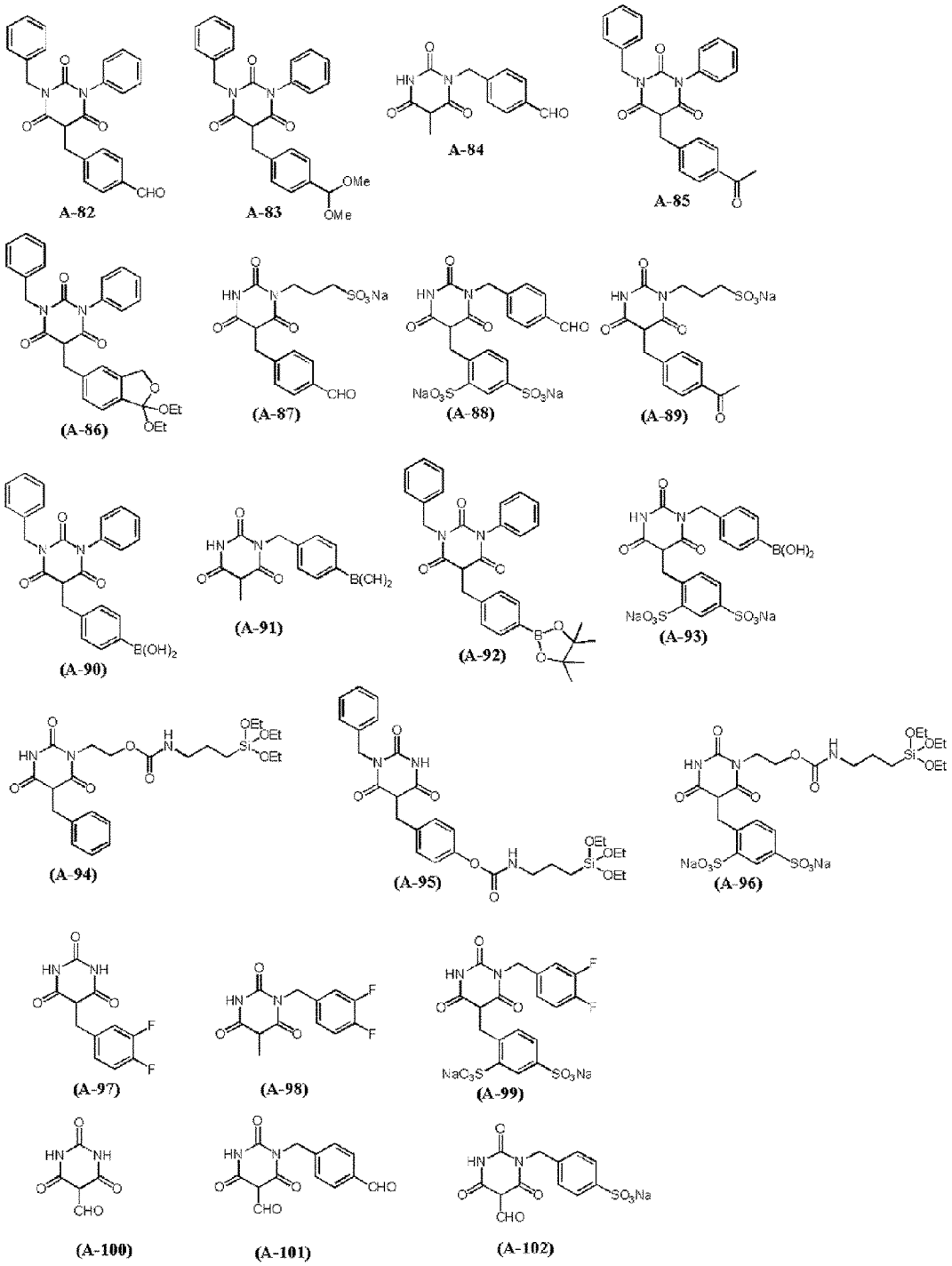
(A-80)



(A-81)

[0064]

[化12]




[0065] 一般式（１）で表される化合物は、バルビツール酸構造を有するため、尿素誘導体とマロン酸誘導体とを縮合させるバルビツール酸の合成法を用いて合成することができる。窒素原子上に置換基を２つ有する化合物は、Ｎ，Ｎ’二置換型尿素とマロン酸クロリドを加熱するか、マロン酸と無水酢酸など

の活性化剤とを組み合わせて加熱することにより得ることができる。合成法としては、例えば、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ ｔｈｅ Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ、第６１巻、１０１５頁（１９３９年）、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｍｅｄｉｃｉｎａｌ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ、第５４巻、２４０９頁（２０１１年）、Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ Ｌｅｔｔｅｒｓ、第４０巻、８０２９頁（１９９９年）、ＷＯ２００７／１５００１１号公報などに記載の方法を好ましく用いることができる。

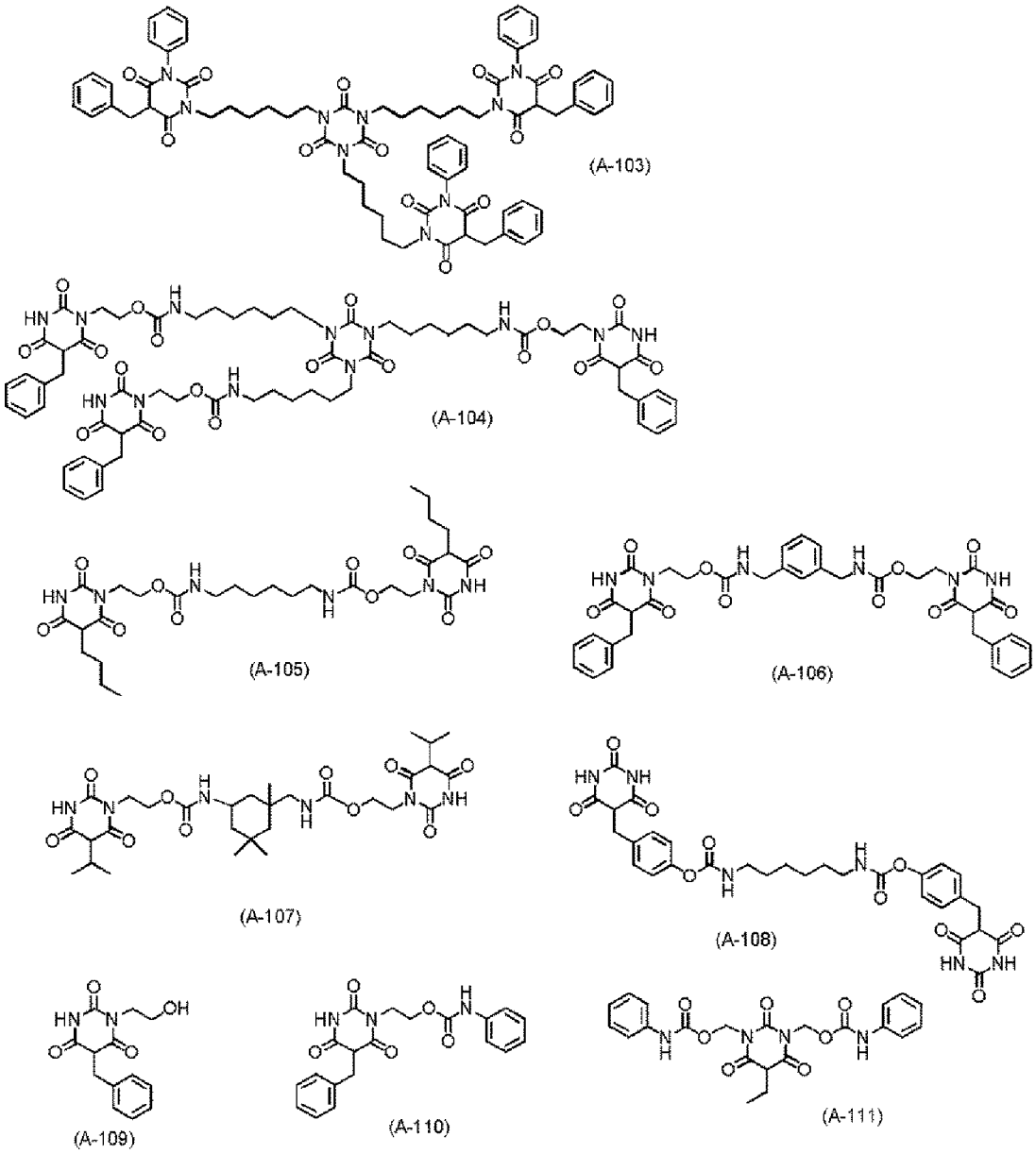
また、縮合に用いるマロン酸は、無置換のものでも置換基を有するものでもよく、$R^5$に相当する置換基を有するマロン酸を用いれば、バルビツール酸を構築することにより一般式（１）で表される化合物を合成することができる。また、無置換のマロン酸と尿素誘導体を縮合させると５位が無置換のバルビツール酸が得られるので、これを修飾することにより一般式（１）で表される化合物を合成してもよい。

５位の修飾の方法としては、ハロゲン化アルキル等との求核置換反応やマイケル付加反応のような付加反応を用いることができる。また、アルデヒドやケトンと脱水縮合させてアルキリデンまたはアリーリデン化合物を生成させ、その後二重結合を還元する方法も好ましく用いることができる。このような方法は例えば、Ｏｒｇａｎｉｃ Ｌｅｔｔｅｒｓ，第５巻，２８８７頁（２００３年）、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｍｅｄｉｃｉｎａｌ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，第１７巻，１１９４頁（１９７４年）、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，第６８巻，４６８４頁（２００３年）、Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ Ｌｅｔｔｅｒｓ，第４２巻，４１０３頁（２００１年）やＪｏｕｒｎａｌ ｏｆ ｔｈｅ Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ，第１１９巻，１２８４９頁（１９９７年）、Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ Ｌｅｔｔｅｒｓ，第２８巻，４１７３頁（１９８７年）などに記載の方法を好ましく用いることができる。

なお、一般式（１）で表される化合物の合成法は上記に限定されるものではない。

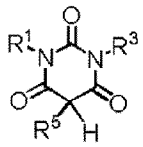
[0066] また、バルビツール酸構造を有し、ポリヨウ化物イオン $I_5^-$ 形成能を示す化合物としては、下記化合物を例示することもできる。

[0067] [化13]




[0068]

[表1]



| 化合物番号 | $R^1$ | $R^3$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|
| BA-101 | H | H | $C_2H_5$ |
| BA-102 | H | H | $C_3H_7$ |
| BA-103 | H | H | $CHPh_2$ |
| BA-104 | H | H | $CH_2C_6H_4$(p-$CH_3$) |
| BA-105 | H | H | $CH_2C_6H_4$(p-$OCH_3$) |
| BA-106 | H | H | $CH_2C_6H_4$(p-Cl) |
| BA-107 | H | $CH_2Ph$ | $NHCOCH_3$ |
| BA-108 | H | $CH_2Ph$ | NHCHO |
| BA-109 | H | $CH_2Ph$ | $iC_3H_7$ |
| BA-110 | H | $CH_2Ph$ | sec-$C_4H_9$ |
| BA-111 | H | $CH_2Ph$ | tert-$C_4H_9$ |
| BA-112 | H | $CH_2Ph$ | $CH_2Ph$ |
| BA-113 | H | $CHPh_2$ | Ph |
| BA-114 | H | cHex | cHex |
| BA-115 | Ph | Ph | cPentyl |
| BA-116 | Ph | Ph | $CH_2$- cPentyl |
| BA-117 | Ph | Ph | n-$C_4H_9$ |
| BA-118 | Ph | Ph | $CH(CH_3)Ph$ |
| BA-119 | Ph | Ph | $CH_2CH=CH_2$ |
| BA-120 | Ph | $C_6H_4$(p-$OCH_3$) | $CH_2Ph$ |
| BA-121 | Ph | $CH_2Ph$ | $CH_2CH_2Ph$ |
| BA-122 | Ph | Ph | $CH_2CH_2CN$ |
| BA-123 | Ph | Ph | $CH_2CH_2COOC_2H_5$ |
| BA-124 | Ph | Ph | $OCH_3$ |

[0069] 表１中、Ｐｈはフェニル基、ｃＨｅｘはシクロヘキシル基、ｃＰｅｎｔｙｌはシクロペンチル基、$C_6H_4$は、フェニレン基を表し、$C_6H_4$（ｐ－$CH_3$）のような（　）の基は、フェニル基への置換基を表し、「ｐ－」は、ｐ位であることを示す。

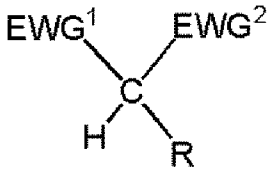
[0070] 以下に、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物の他の具体的態様に

ついて説明するが、本発明は、下記具体的態様に限定されるものではない。

[0071] （一般式（Ｉ）で表される化合物）

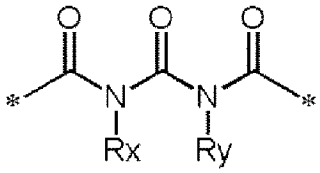
[0072] [化14]

一般式（Ｉ）




[0073] 一般式（Ｉ）において、Ｒは置換基を表すが、フェノール性水酸基や芳香族アミノ基を含む基であることはない。ＥＷＧ$^1$およびＥＷＧ$^2$は各々独立に電子求引性基を表す。ＥＷＧ$^1$とＥＷＧ$^2$が互いに結合して環を形成してもよい。ただし、ＥＷＧ$^1$とＥＷＧ$^2$が互いに結合して、下記連結基となって、Ｒが置換している炭素原子に結合して、環を形成することはない。

[0074] [化15]




[0075] ここで、ＲｘおよびＲｙは各々独立に水素原子または置換基を表す。＊はＲが置換している炭素原子に結合する位置を示す。また、ＥＷＧ$^1$とＲ、又はＥＷＧ$^2$とＲが、互いに結合して環を形成してもよい。

[0076] ここで、ＥＷＧ$^1$およびＥＷＧ$^2$における電子求引性基としては、ハメット則のσｐ値が０よりも大きい基が好ましい。σｐ値が正の置換基としては、フッ素（０．０６）、塩素（０．３０）、臭素（０．２７）、ヨウ素（０．３０）等のハロゲン原子、－ＣＨＯ（０．２２）、－ＣＯＣＨ$_3$（０．５０）、－ＣＯＣ$_6$Ｈ$_5$（０．４６）、－ＣＯＮＨ$_2$（０．３６）、－ＣＯＯ$^-$（０．３０）、－ＣＯＯＨ（０．４１）、－ＣＯＯＣＨ$_3$（０．３９）、－ＣＯＯＣ$_2$Ｈ$_5$（０．４５）、等のカルボニルを有する基、－ＳＯＣＨ$_3$（０．４９）、

－$SO_2CH_3$（０．７２）、－$SO_2C_6H_5$（０．６８）、－$SO_2CF_3$（０．９３）、－$SO_2NH_2$（０．５７）、－$SO_2OC_6H_5$（０．２３）、－$SO_3^-$（０．０９）、－$SO_3H$（０．５０）等のスルホニルもしくはスルフィニルを有する基、－ＣＮ（０．６６）、－$NO_2$（０．７８）、－$N(CH_3)_3^+$（０．８２）、－$N(CF_3)_2$（０．５３）等の含窒素置換基、－$CCl_3$（０．４６）、－$CH_2Cl$（０．１８）、－$CHCl_2$（０．３２）、－$CF_3$（０．５４）、等のハロゲン原子置換アルキル基が挙げられる。ここで、カッコ内はσｐ値である。

ハメットのσｐ値は、例えば、Ｃ．Ｈａｒｓｃｈ他、Ｊ．Ｍｅｄ．Ｃｈｅｍ．，１６，１２０７（１９７３）、同，２０，３０４（１９７７）、Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．９１，１６５（１９９１）などにも記載されている。

[0077] ＥＷＧ[1]およびＥＷＧ[2]おける電子求引性基のハメットのσｐ値は、０．２０以上であることが好ましい。電子求引性基として、具体的には、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルもしくはアリールのカルバモイル基（例えば、－ＣＯＮＨＣＨ$_3$（０．３２））、チオアシル基、アルコキシチオカルボニル基、アリールオキシチオカルボニル基、アルキルもしくはアリールのチオカルバモイル基（例えば、－ＣＳＮＨＣＨ$_3$（０．３４））、アルキルもしくはアリールのスルファモイル基（例えば、－$SO_2N(CH_3)_2$（０．６５））、アルキルもしくはアリールのスルホニル基（例えば、－$SO_2CH_3$（０．７２）、－$SO_2C_6H_5$（０．６８））、アルキルもしくはアリールのスルフィニル基（例えば、－ＳＯＣＨ$_3$（０．４９））、シアノ基、ニトロ基またはホスホノ基が挙げられ、これらが好ましく、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルもしくはアリールのカルバモイル基、アルキルもしくはアリールのスルファモイル基、アルキルもしくはアリールのスルホニル基、アルキルもしくはアリールのスルフィニル基、シアノ基、ニトロ基またはホスホノ基がより好ましい。

[0078] アシル基は、芳香族のアシル基でも脂肪族のアシル基でもよく、またホル

ミル基をも含み、炭素数は１～２０が好ましく、２～１０がより好ましい。

該アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、イソブチリル、ピバロイル、ラウロイル、ミリストイル、アクリロイル、メタクリロイル、ベンゾイル、ナフトイルが挙げられる。

該アシル基のうち、分岐アルキル（好ましくはｔｅｒｔ－アルキルカルボニル基）のアシル基、例えば、ピバロイルなどや、オルト位に置換基を有するフェニルカルボニル基が好ましい。

[0079] アルコキシカルボニル基の炭素数は２～２０が好ましく、２～１０がより好ましい。アルコキシカルボニル基としては、分岐アルコキシカルボニル基が好ましく、ｔｅｒｔ－アルキルオキシカルボニル基がより好ましい。アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ｔｅｒｔ－ブチルオキシカルボニル、ｎ－オクチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニルが挙げられる。

[0080] アリールオキシカルボニル基の炭素数は７～２０が好ましく、７～１６がより好ましい。アリールオキシカルボニル基としては、例えば、フェニルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニルが挙げられる。

なお、アリールオキシカルボニル基よりアルコキシカルボニル基の方が好ましい。

[0081] 水素原子の少なくとも一方がアルキル基もしくはアリール基から独立して選択される基で置換されたチオカルバモイル基は、炭素数は１～２０であることが好ましく、１～１０であることがより好ましい。

カルバモイル基としては、例えば、カルバモイル、Ｎ－メチルカルバモイル、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル、Ｎ－フェニルカルバモイル、Ｎ，Ｎ－ジフェニルカルバモイル、Ｎ－メチル－Ｎ－フェニルカルバモイルが挙げられる。

[0082] アルキルもしくはアリールスルホニル基は、炭素数は１～２０が好ましく、１～１０がより好ましい。

スルホニル基としては、例えば、メチルスルホニル、イソプロピルスルホ

ニル、ｔｅｒｔ－ブチルスルホニル、ｔｅｒｔ－オクチルスルホニル、フェニルスルホニルが挙げられる。

[0083] アルキルもしくはアリールのスルフィニル基は、炭素数は１～２０が好ましく、１～１０がより好ましい。

スルフィニル基としては、例えば、メチルスルフィニル、イソプロピルスルフィニル、ｔｅｒｔ－ブチルスルフィニル、ｔｅｒｔ－オクチルスルフィニル、フェニルスルフィニルが挙げられる。

[0084] ホスホノ基は、－Ｐ（＝Ｏ）（ＯＲｂ）$_2$で表され、Ｒｂは置換基を表す。好ましい置換基Ｒｂについては後述する。

[0085] チオアシル基、アルコキシチオカルボニル基、アリールオキシチオカルボニル基、水素原子の少なくとも一方がアルキル基もしくはアリール基から独立して選択される基で置換されたチオカルバモイル基（これらの好ましい範囲および具体例は、対応するアシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、水素原子の少なくとも一方がアルキル基もしくはアリール基から独立して選択される基で置換されたチオカルバモイル基のＣ（＝Ｏ）部分を（Ｃ＝Ｓ）に置き換えたのみ異なるもの）が挙げられる。

[0086] ＥＷＧ$^1$およびＥＷＧ$^2$と結合して環を形成した場合、Ｒが結合する炭素原子に結合する部分は、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｓ）－、－ＳＯ$_2$－、－ＳＯ－または＊－Ｐ（＝Ｏ）（ＯＲｂ）Ｏ－が好ましい。ここで、＊はＲが結合する炭素原子に結合する位置を示し、Ｒｂは置換基を表す。この場合、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｓ）－がより好ましく、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｏ）－または－Ｃ（＝Ｓ）－が更に好ましく、－Ｃ（＝Ｏ）－がなかでも好ましい。

[0087] Ｒ、ＲｘおよびＲｙにおける置換基は、下記置換基Ｓが挙げられる。

ただし、Ｒは、置換基中にフェノール性水酸基や芳香族アミノ基を含む基であることはなく、－ＮＨ$_2$を含む基であることはない。

[0088] 置換基Ｓ：置換基Ｓとしては、アルキル基（好ましくは炭素数１～２０で、例えばメチル、エチル、イソプロピル、ｔｅｒｔ－ブチル、ペンチル、ヘ

プチル、１－エチルペンチル、２－エチルヘキシル、ベンジル、２－エトキシエチル、１－カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０で、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、４－メチルシクロヘキシル等）、アリール基（好ましくは炭素数６～２０で、例えば、フェニル、１－ナフチル、４－メトキシフェニル、２－クロロフェニル、３－メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数０～２０のヘテロ環基で、環構成ヘテロ原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子が好ましく、５員環または６員環でベンゼン環やヘテロ環で縮環していてもよく、該環が飽和環、不飽和環、芳香環であってもよく、例えば、２－ピリジル、４－ピリジル、２－イミダゾリル、２－ベンゾイミダゾリル、２－チアゾリル、２－オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数６～２０で、例えば、フェノキシ、１－ナフチルオキシ、３－メチルフェノキシ、４－メトキシフェノキシ等）、

[0089] アルキルチオ基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等）、アリールチオ基（好ましくは炭素数６～２０で、例えば、フェニルチオ、１－ナフチルチオ、３－メチルフェニルチオ、４－メトキシフェニルチオ等）、アシル基（アルキルカルボニル基、アルケニルカルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロ環カルボニル基を含み、炭素数は２０以下が好ましく、例えば、アセチル、ピバロイル、アクリロイル、メタクロリイル、ベンゾイル、ニコチノイル等）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、エトキシカルボニル、２－エチルヘキシルオキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数７～２０で、例えば、フェニルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル等）、アミノ基（アミノ基、アルキルアミ

ノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含み、好ましくは炭素数０～２０で、例えば、アミノ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ、Ｎ－エチルアミノ、アニリノ、１－ピロリジニル、ピペリジノ、モルホニル等）、アルキルもしくはアリールのスルホンアミド基（好ましくは炭素数０～２０で、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルスルホンアミド、Ｎ－フェニルスルホンアミド等）、アルキルもしくはアリールのスルファモイル基（好ましくは炭素数０～２０で、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルスルファモイル、Ｎ－フェニルスルファモイル等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等）、アルキルもしくはアリールのカルバモイル基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル、Ｎ－フェニルカルバモイル等）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、アセチルアミノ、アクリロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、ニコチンアミド等）、シアノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、スルホ基もしくはその塩、カルボキシ基もしくはその塩、リン酸基もしくはその塩、オニオ基（例えば、スルホニウム塩のスルホニオ基、アンモニウム塩のアンモニオ基、ヨードニウム塩のヨードニオ基、ホスホニウム塩のホスホニオ基）、チオアシル基、アルコキシチオカルボニル基、アリールオキシチオカルボニル基、アルキルもしくはアリールのチオカルバモイル基（これらの好ましい範囲および具体例は、対応するアシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルもしくはアリールのカルバモイル基のＣ（＝Ｏ）部分を（Ｃ＝Ｓ）に置き換えたのみ異なるものが挙げられる）、またはハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）が挙げられる。

[0090] これらの置換基はさらに置換基で置換されていてもよく、そのような置換基としては上記置換基Ｓが挙げられる。

例えば、アルキル基にアリール基が置換したアラルキル基、アルキル基にアルコキシカルボニル基やシアノ基が置換した基などが挙げられる。

[0091] Ｒは、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル

基、アリール基、ニトロ基、ヘテロ環基またはハロゲン原子が好ましく、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、ニトロ基またはハロゲン原子がより好ましく、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基が更に好ましい。

[0092] Ｒにおけるアルキル基の炭素数は、１～２０が好ましく、１～１０がより好ましく、１～５が更に好ましい。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、２－エチルヘキシル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基、ｎ－オクタデシル基、イソオクタデシル基が挙げられる。

[0093] Ｒにおけるアルケニル基の炭素数は、２～２０が好ましく、２～１０がより好ましく、２～５が更に好ましい。

アルケニル基としては、例えば、ビニル、アリル、イソプロペニル、２－ペンテニル、オレイルが挙げられる。

[0094] Ｒにおけるシクロアルキル基の炭素数は、３～２０が好ましく、５～１０がより好ましく、５または６が更に好ましい。

シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルが挙げられる。

[0095] Ｒにおけるシクロアルケニル基の炭素数は、５～２０が好ましく、５～１０がより好ましく、５または６が更に好ましい。

シクロアルケニル基としては、例えば、シクロペンテニル、シクロヘキセニルが挙げられる。

[0096] Ｒにおけるアリール基の炭素数は、６～２０が好ましく、６～１０がより好ましく、６～８が更に好ましい。

アリール基としては、例えば、フェニル、ナフチルが挙げられる。

[0097] Ｒにおけるヘテロ環基は、ヘテロ環基の炭素数は、０～２０が好ましく、１～１０がより好ましく、２～１０が更に好ましく、２～５が特に好ましい。

該ヘテロ環基におけるヘテロ環としては、５員環または６員環のヘテロ環が好ましく、該ヘテロ環は、置換基で置換されていてもよく、またベンゼン環や脂環、ヘテロ環で縮環していてもよい。ここで、置換基としては上記置換基Ｓが挙げられる。

ヘテロ環基におけるヘテロ環を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が挙げられ、ヘテロ芳香環であっても芳香環でないヘテロ環であってもよい。

ヘテロ環基のヘテロ環としては、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、ピリジン環、ピラジン環、トリアゾール環、ピロリジン環、ピロリン環、ピラゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環およびこれらのベンゼン縮環した環（例えば、インドール環、ベンズイミダゾール環等）が挙げられる。

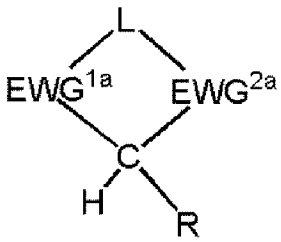
[0098] Ｒにおけるハロゲン原子は、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。

[0099] 一般式（Ｉ）におけるＥＷＧ$^{1}$およびＥＷＧ$^{2}$およびＲのいずれかが、少なくとも１つの環構造を有する基であることが好ましい。

[0100] 一般式（Ｉ）で表される化合物の好ましい態様としては、下記一般式（ＩＩ）で表される化合物を挙げることができる。

[0101] [化16]

一般式（Ⅱ）




[0102] 一般式（ＩＩ）において、Ｒは、一般式（Ｉ）におけるＲと同義であり、好ましい範囲も同じである。ＥＷＧ$^{1a}$およびＥＷＧ$^{2a}$は各々独立に２価の電

子求引性基を表す。Ｌは単結合または２価の連結基を表す。これらの各基はさらに置換基で置換されていてもよい。

[0103] ＥＷＧ$^{1a}$およびＥＷＧ$^{2a}$における２価の電子求引性基としては、－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＳＯ$_2$－、－ＳＯ－または＊－Ｐ（＝Ｏ）（ＯＲｂ）Ｏ－が好ましい。ここで、＊は、Ｒが結合する炭素原子に結合する位置を示す。Ｒｂは置換基を表す。置換基としては、先に記載した置換基Ｓを挙げることができる。

[0104] Ｌにおける２価の連結基は、ＥＷＧ$^{1a}$およびＥＷＧ$^{2a}$に結合するＬの原子が、－Ｃ（Ｒ$^{X1}$）（Ｒ$^{X2}$）－、－Ｎ（Ｒａ）－、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｎ（Ｒａ）－が好ましい。ここで、Ｒ$^{X1}$およびＲ$^{X2}$は各々独立に水素原子または置換基を表し、Ｒａは水素原子または置換基を表す。

[0105] Ｒａ、Ｒｂ、Ｒ$^{X1}$およびＲ$^{X2}$における置換基は、前述の置換基Ｓが挙げられる。

Ｒａにおける置換基は、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基がより好ましく、アルキル基が更に好ましい。

Ｒａは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基が好ましく、水素原子、アルキル基がより好ましく、水素原子が更に好ましい。

[0106] Ｒｂは、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基がより好ましく、アルキル基、アリール基が更に好ましく、アリール基がなかでも好ましい。

[0107] Ｒ$^{X1}$およびＲ$^{X2}$における置換基は、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基が好ましい。

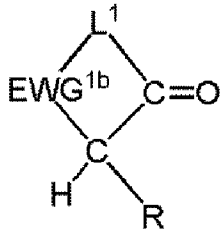
Ｒ$^{X1}$およびＲ$^{X2}$は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基が好ましい。

[0108] ＥＷＧ$^{1a}$、ＥＷＧ$^{2a}$およびＬによって形成される環は５～８員環が好ましく、５～７員環がより好ましく、５または６員環が更に好ましい。

[0109] 一般式（ＩＩＩ）で表される化合物の好ましい態様としては、下記一般式（ＩＩＩ）で表される化合物を挙げることができる。

[0110] [化17]

一般式(Ⅲ)




[0111] 一般式（ＩＩＩ）において、Ｒは、一般式（Ｉ）におけるＲと同義であり、好ましい範囲も同じである。ＥＷＧ$^{1b}$は、－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＳＯ$_2$－、－ＳＯ－または＊－Ｐ（＝Ｏ）（ＯＲｂ）Ｏ－を表す。ここで、＊はＲが置換する炭素原子と結合する位置を示し、Ｒｂは置換基を表す。Ｌ$^1$は２価の連結基を表す。これらの各基はさらに置換基で置換されていてもよい。

[0112] ＥＷＧ$^{1b}$は、－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＳＯ$_2$－、－ＳＯ－が好ましく、－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＳＯ$_2$－がより好ましく、－Ｃ（＝Ｏ）－が更に好ましい。

[0113] Ｌ$^1$における２価の連結基は、ＥＷＧ$^{1b}$および－Ｃ（＝Ｏ）－に結合するＬ$^1$の原子が、－Ｃ（Ｒ$^{X1}$）（Ｒ$^{X2}$）－、－Ｎ（Ｒａ）－、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｎ（Ｒａ）－が好ましい。ここで、Ｒ$^{X1}$およびＲ$^{X2}$は各々独立に水素原子または置換基を表し、Ｒａは水素原子または置換基を表す。

なお、Ｌ$^1$は一般式（ＩＩ）のＬにおける２価の連結基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0114] Ｌ、Ｌ$^1$における２価の連結基としては、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｎ（Ｒａ）－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｓ）－、－ＳＯ$_2$－、－ＳＯ－、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、２価のヘテロ環基が好ましい。アルキレン基の炭素数は１～３が好ましく、例えば、メチレン、エチレン、プロピレンが挙げられる。アルケニレン基の炭素数は２または３が好ましく、例えば、エテニレンが挙げられる。シクロアルキレン基の炭素数は５～１２が好ましく、シクロペンチレン、シク

ロヘキシレンが挙げられ、シクロアルケニレン基の炭素数は５～１２が好ましく、シクロペンテニレン、シクロヘキセニレンが挙げられ、アリーレン基の炭素数は６～１２が好ましく、フェニレン、ナフチレンが挙げられる。２価のヘテロ環基におけるヘテロ環を構成するヘテロ原子は酸素原子、硫黄原子、窒素原子が好ましく、炭素数は１～１２が好ましく、２～１２がより好ましく、３～１２が更に好ましく、例えば、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピロリジン環、ピペラジン環、モルホリン環が挙げられる。

シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、２価のヘテロ環基としては、隣接する２つの原子をオルト位の関係で有するものが好ましい。

なお、－Ｎ（Ｒａ）－は、前述の－Ｎ（Ｒａ）－と同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0115] Ｌは、単結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｎ（Ｒａ）－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｓ）－、－$SO_2$－、－ＳＯ－、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基が好ましい。

$L^1$は、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｎ（Ｒａ）－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｓ）－、－$SO_2$－、－ＳＯ－、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基が好ましい。

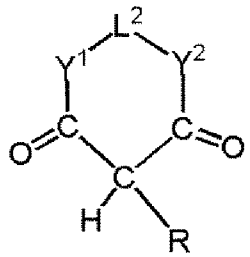
[0116] $EWG^{1b}$、$L^1$、およびＲが置換する炭素原子によって形成される環は５～８員環が好ましく、５～７員環がより好ましく、５または６員環が更に好ましい。

[0117] 一般式（Ｉ）で表される化合物のより好ましい態様としては、下記一般式（ＩＶ）で表される化合物を挙げることができる。

[0118]

[化18]

一般式(IV)



[0119] 一般式（ＩＶ）において、Ｒは、一般式（Ｉ）におけるＲと同義であり、好ましい範囲も同じである。Ｙ$^{1}$およびＹ$^{2}$は各々独立に、－Ｃ（Ｒ$^{Ｘ1}$）（Ｒ$^{Ｘ2}$）－、－Ｎ（Ｒａ）－、－Ｏ－、－Ｓ－または－Ｎ（Ｒａ）－を表す。ここで、Ｒ$^{Ｘ1}$およびＲ$^{Ｘ2}$は各々独立に水素原子または置換基を表し、Ｒａは水素原子または置換基を表す。Ｌ$^{2}$は単結合またはＹ$^{1}$とＹ$^{2}$を原子数１～３個で結合する２価の連結基を表す。Ｙ$^{1}$とＹ$^{2}$、Ｙ$^{1}$とＬ$^{2}$またはＹ$^{2}$とＬ$^{2}$が互いに結合して環を形成してもよい。これらの各基はさらに置換基で置換されていてもよい。

[0120] Ｌ$^{2}$は単結合またはＹ$^{1}$とＹ$^{2}$を原子数１～３個で結合する２価の連結基を表す。Ｒ$^{Ｘ1}$、Ｒ$^{Ｘ2}$およびＲａは、前記一般式（ＩＩ）におけるＲ$^{Ｘ1}$、Ｒ$^{Ｘ2}$およびＲａと同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0121] Ｌ$^{2}$は、Ｌ$^{1}$における２価の連結基で挙げた連結基のうち、Ｙ$^{1}$とＹ$^{2}$を原子数１～３個で結合する２価の連結基が挙げられ、これを満たすもので、Ｌ$^{1}$で好ましいとして挙げたものが好ましい。

従って、Ｌ$^{2}$におけるアルキレン基またはアリーレン基はＬ$^{1}$におけるアルキレン基、アリーレン基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

Ｌ$^{2}$は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基が好ましい。

[0122] 一般式（ＩＶ）におけるＲ、Ｙ$^{1}$、Ｙ$^{2}$、Ｌ$^{2}$のいずれかが、少なくとも１つの環構造を有する基であることが好ましい。

[0123] 一般式（Ｉ）で表される化合物は、水溶性官能基を含むことも偏光子層を

構成するポリビニルアルコール系樹脂との相溶性に優れるため、好ましい。水溶性官能基とは、一般式（Ｉ）で表される化合物の水溶解性に寄与する基である。一般式（Ｉ）で表される化合物が有する水溶性官能基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基もしくはその塩、スルホ基もしくはその塩、リン酸基もしくはその塩などの水溶性基や、エーテル結合を有する基を挙げることができる。

[0124] 一般式（Ｉ）で表される化合物を偏光板保護フィルムに添加するときの化合物の分子量は、３５０～１５００の範囲であることが好ましい。

一般式（Ｉ）で表される化合物を接着剤層または偏光子層に添加するときの化合物の分子量は、１００～１０００の範囲であることが好ましい。 一般式（Ｉ）で表される化合物のＣｌｏｇＰ値は、－８．０～１２．０の範囲であることが好ましく、－５．０～１０．０の範囲であることがより好ましく、－５．０～８．０の範囲であることがさらに好ましい。

なお、ＣｌｏｇＰ値の概算プログラム等の詳細については、先に記載した通りである。

また、一般式（Ｉ）で表される化合物と同じ層に含まれる樹脂の性質、特に親水性であるか疎水性であるかに応じて、好ましい分子量やＣｌｏｇＰ値を有する一般式（Ｉ）で表される化合物を選択することが好ましい。

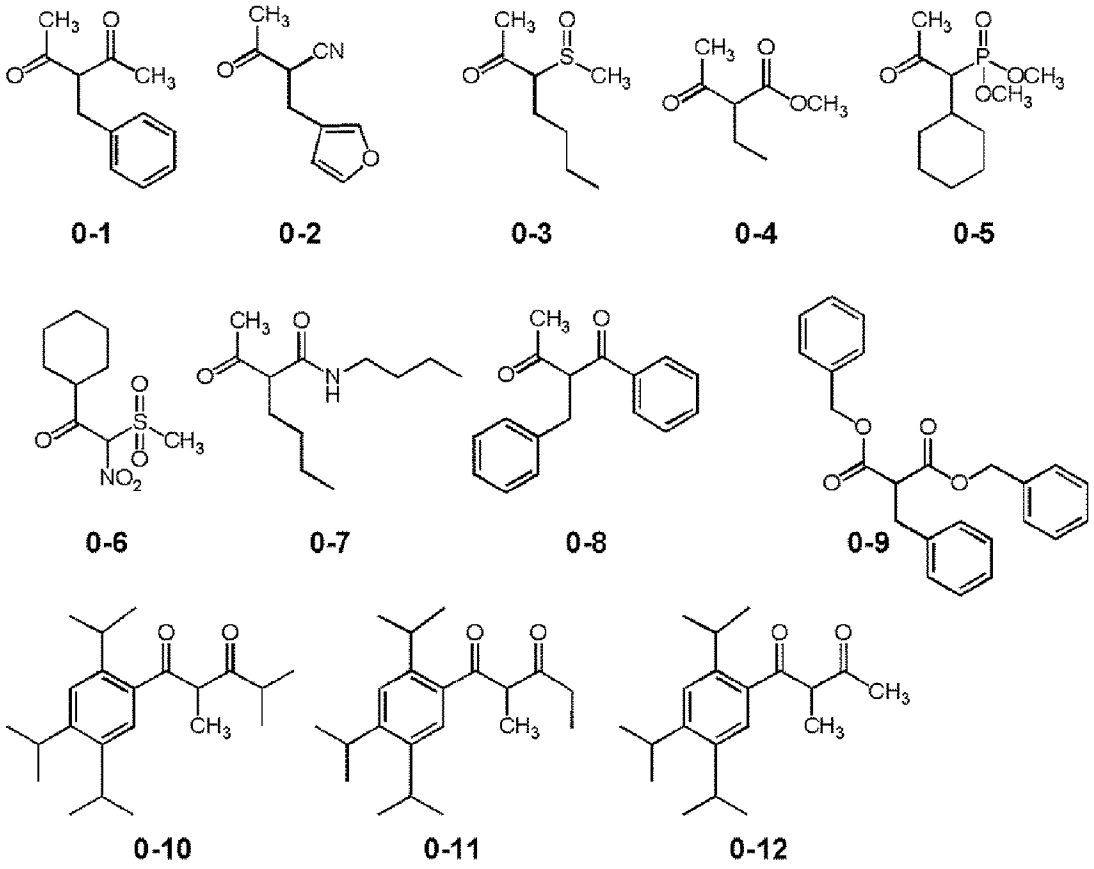
例えば、セルロースエステル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、シクロオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂のような疎水性の樹脂の場合、一般式（Ｉ）で表される化合物の分子量は３５０～１５００の範囲であることが好ましく、４００～１０００の範囲であることがより好ましく、４００～７５０の範囲であることが更に好ましい。また、ＣｌｏｇＰは１．０～９．０の範囲であることが好ましく、２．０～９．０の範囲であることがより好ましく、２．０～８．０の範囲であることがさらに好ましい。

一方、ポリビニルアルコールまたはそのアシル化もしくはケタール化体等のような親水性樹脂、水溶性樹脂の場合、一般式（Ｉ）で表される化合物の

分子量は１００～１０００の範囲であることが好ましく、１４０～８００の範囲であることがより好ましく、１４０～６００の範囲であることが更に好ましい。また、ＣｌｏｇＰは－４．０～１．０の範囲であることが好ましく、－４．０～０．５の範囲であることがより好ましく、－４．０～０の範囲であることが更に好ましい。親水性樹脂、水溶性樹脂との相溶性の観点から、一般式（Ｉ）で表される化合物としては、水への溶解度が高いものがより好ましい。詳しくは、２５℃で水１００ｍｌに０．１ｇ以上溶解することが好ましく、１．０ｇ以上溶解することがより好ましく、１．０～３０．０ｇ溶解することが更に好ましい。

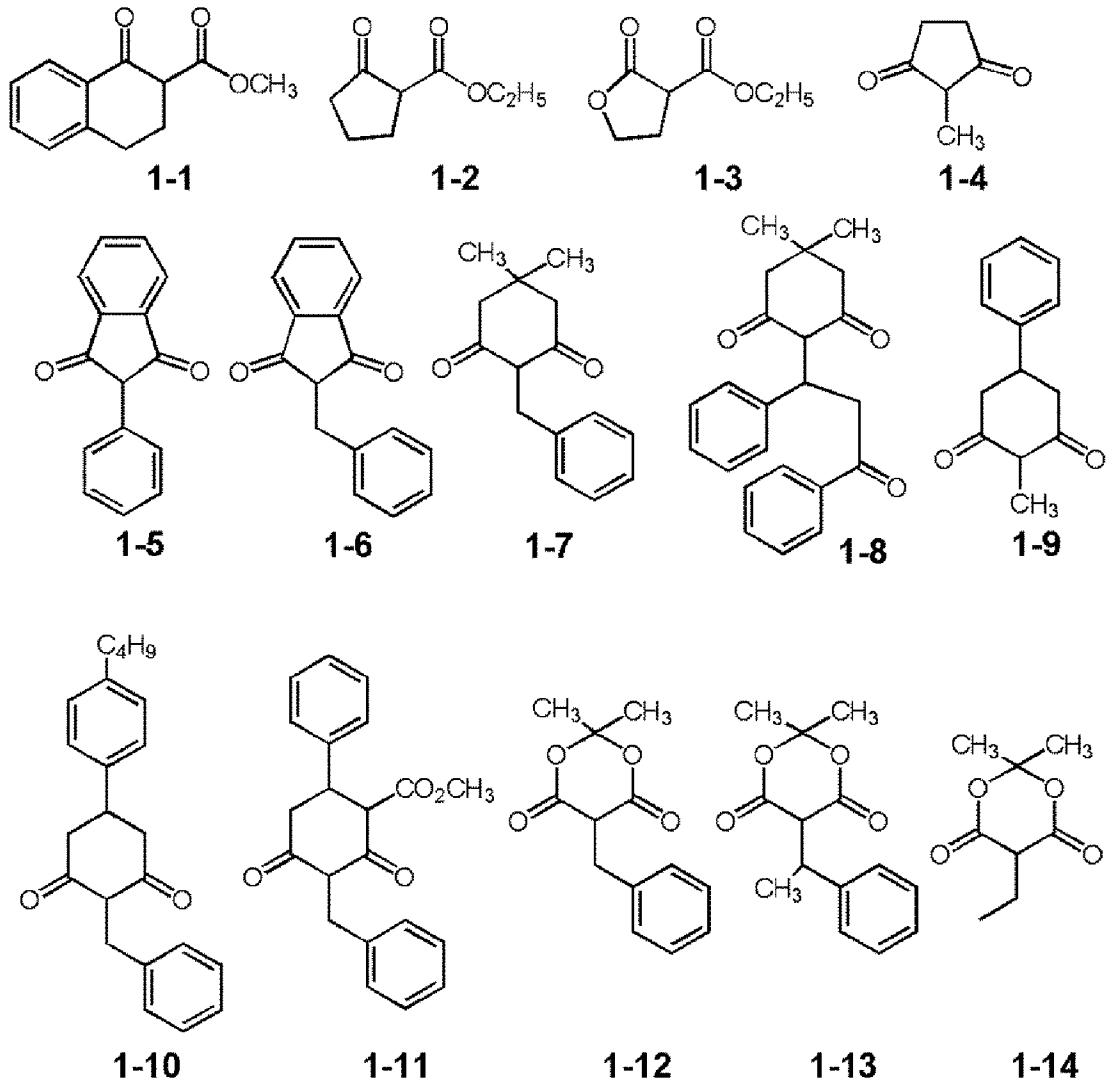
[0125] 以下に、一般式（Ｉ）で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0126] [化19]



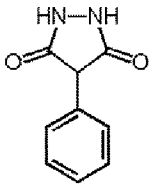

[0127]

[化20]

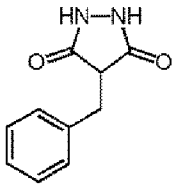



[0128]

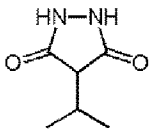
[化21]



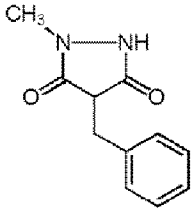
2-1



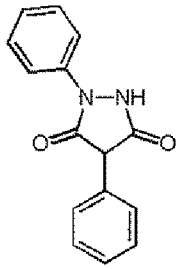
2-2



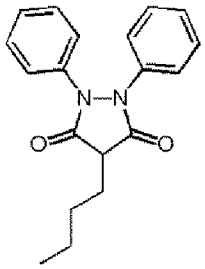
2-3



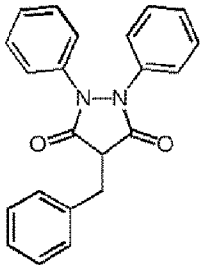
2-4



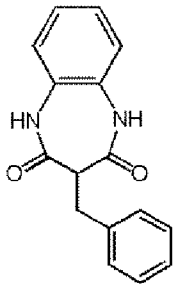
2-5



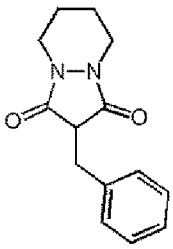
2-6



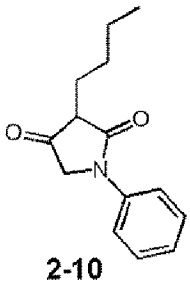
2-7



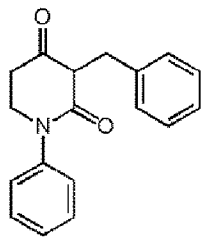
2-8



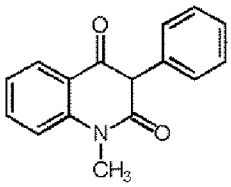
2-9



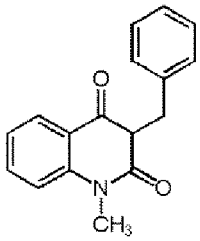
2-10



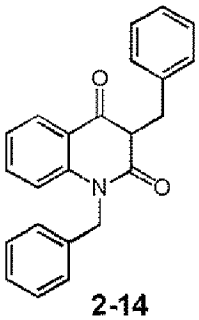
2-11



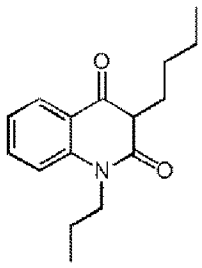
2-12



2-13



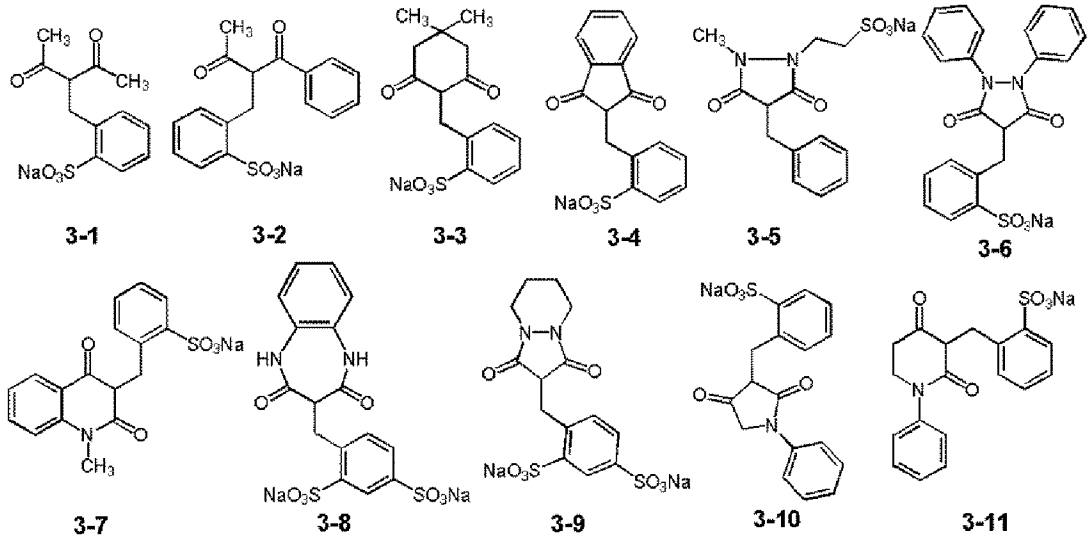
2-14



2-15

[0129]

[化22]




[0130] 以上記載した一般式（Ｉ）で表される化合物は、公知の方法で合成可能である。また、市販品として入手可能なものもある。

[0131] また、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物の具体例としては、下記化合物も例示できる。下記において、Ｍｅはメチル基、Ｅｔはエチル基を表す。

[0132] [化23]

(Dimethyl Methoxymalonate) (Ethyl 2-Cyanopropionate)

[0133] 上記例示化合物の中には、偏光子層に含まれるＰＶＡと相互作用する置換基を有するものがある。そのような置換基としては、例えば、アセタール基、カルボニル基、ホルミル基、ケトン基、ボロニル基、ボロン酸エステル基、トリアルコキシシリル基などの共有結合を形成する置換基、フッ素などの水素結合性基を形成する置換基が挙げられる。かかる置換基をポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物が有することは、この化合物が偏光子層に留まり易くなるため、偏光板の耐久性向上の点で好ましい。

[0134] また、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む層に応じて、以

下の態様も好ましい。

ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む層が偏光板保護フィルムの場合、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物が、置換基として上述したような偏光子層に含まれる成分と相互作用する官能基を１分子中に少なくとも１つ有することが好ましい。置換基は、ホルミル基およびボロニル基から選ばれる少なくとも１つ以上であることが好ましく、そのような置換基が１分子中に２つ以上含まれることがより好ましい。

ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む層が偏光子層および接着剤層の一方または両方の場合、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物が、置換基として、上述したような水溶性官能基および偏光子層に含まれる成分と相互作用する官能基を、１分子中にそれぞれ少なくとも１つ有することが好ましい。より好ましくは、１分子中に、水溶性官能基を少なくとも１つ、かつ、偏光子層に含まれる成分と相互作用する官能基を２つ以上、有することが好ましい。置換基は、水溶性官能基としてスルホ基、かつ、偏光子層に含まれる成分と相互作用する官能基としてホルミル基およびボロニル基から選ばれる少なくとも１つが含まれることが好ましい。

[0135] ＜ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む層＞

以上説明したポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物は、偏光板を構成する層のいずれか一層以上に含まれる。ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物は、一種のみ用いてもよく、二種以上を併用してもよい。なおポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を二種以上併用する場合、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物の含有量とは、併用される化合物の合計量をいうものとする。

ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物が偏光子層以外の層に含まれる場合には、かかる層から偏光子層へ経時的に移行することにより、高温高湿下に置かれた後の偏光性能の維持または向上に寄与しているのではないかと、本発明者らは推察している。

また、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物が偏光子層に含まれる

場合、偏光子層全体に均一に含まれる態様であってもよく、偏光子層の一部領域に偏在している態様であってもよい。先に記載した通り、１つの推定メカニズムでは、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物は、酸素と反応し酸化活性化合物に転換すると考えられる。空気中から偏光板へ取り込まれた酸素と上記化合物との反応は、偏光子層の表面や表面から偏光子層の厚み方向に向かう一部領域（表層領域）において、他の領域よりも、より進行しやすいと考えられる。表面や表層領域は、偏光子層に隣接する層を通過して偏光子層に到達した酸素と上記化合物との反応が起こりやすい部分だからである。したがって、偏光子層の表面または表面を含む表層領域に、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物が存在することも、好ましい。一例として、表層領域は、偏光子層の表面から、例えばフィルム厚みの１／１０～１／３程度の厚さの領域であることができる。ただし表層領域の厚みは特に限定されるものではない。また、偏光子層においては、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物の濃度が、例えば内部から表面に向かって連続的または段階的に変化する濃度勾配があってもよい。

[0136] 上記のように、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を偏光子層の表面や表層領域に存在させるための手段としては、偏光子層表面に、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物をそのまま、または溶液として塗布する方法を挙げることができる。

また、偏光子層等の各層を作製するための組成物に、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を添加する方法、各層の作製工程においてポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を添加する方法等を用いることにより、偏光板を構成する偏光子層等の層の少なくとも一層に、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む偏光板を得ることもできる。

また、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を偏光子層の内部に存在させるための手段としては、各層の作製工程において延伸操作を行う場合、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含有させた溶液を用いる方法等を挙げることができる。

以上の詳細については、後述する。

[0137] ［偏光板の製造方法］

本発明の更なる態様は、上述の偏光板の製造方法に関する。

上記製造方法は、ヨウ化化合物含有溶液中でポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む層を少なくとも一層形成する工程を含む。

以下、上記製造方法の詳細について説明する。

[0138] ＜ヨウ素染色されたポリビニルアルコール系フィルムの準備＞

ポリビニルアルコール系フィルムは、市販品を用いてもよく、公知の方法で製膜したものを用いてもよい。ポリビニルアルコール系フィルムの製膜方法としては、例えば、特開２００７－８６７４８号公報の段落０２１３～０２３７に記載の方法を用いることができる。また、特許登録第３３４２５１６号明細書、特開平０９－３２８５９３号公報、特開２００１－３０２８１７号公報、特開２００２－１４４４０１号公報等を参考にして、ポリビニルアルコール系フィルムを製膜することもできる。なおポリビニルアルコール系フィルムとは、フィルムを構成する樹脂としてポリビニルアルコール系樹脂を含むフィルムを意味する。フィルムを構成する樹脂の最も多くを、例えば８０質量％以上を、ポリビニルアルコール系樹脂が占めることが好ましい。フィルムを構成する樹脂のすべてがポリビニルアルコール系樹脂であってもよい。ポリビニルアルコール系樹脂は、通常、ポリ酢酸ビニルを鹸化（けん化）したものであるが、例えば不飽和カルボン酸、不飽和スルホン酸、オレフィン類、ビニルエーテル類のように酢酸ビニルと共重合可能な成分を含んでいてもよい。また、アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基等を含有する変性ポリビニルアルコール系樹脂であってもよい。

[0139] ヨウ素染色されたポリビニルアルコール系フィルムからなる偏光子（偏光子層）の製造工程は、通常、染色工程（ヨウ素染色）、架橋工程、延伸工程を含む。更に任意に、膨潤工程、洗浄工程、乾燥工程等を含むこともできる。以上の工程は、任意の順序で、同時または順次、実施することができる。

[0140] 延伸工程は、通常、一軸延伸を施すことにより行うことができる。延伸工程は、例えば、米国特許２，４５４，５１５号明細書などに記載されているような、縦一軸延伸方式、または特開２００２－８６５５４号公報に記載されているようなテンター方式により、実施することができる。好ましい延伸倍率は２倍～１２倍であり、更に好ましくは３倍～１０倍である。延伸工程は、通常、湿潤式延伸により行うことができる。膨潤工程後に行ってもよい。また、延伸工程は、複数回実施することもできる。例えば、染色工程前に延伸したフィルムを、染色工程、架橋工程、またはこれらの両工程中に更に延伸することができる。

[0141] 湿潤式延伸に用いる処理液（以下、延伸浴とも記載する。）にヨウ化化合物を含有させることもできる。処理液にヨウ化化合物を含有させる場合、ヨウ化化合物濃度は、例えば０．１～１０質量％とすることができ、０．２～５質量％とすることが好ましい。湿潤式延伸における延伸浴の液温度は、通常、２５℃以上であり、好ましくは３０～８５℃、更に好ましくは５０～７０℃の範囲である。浸漬時間は、通常、１０～８００秒間であり、好ましくは３０～５００秒間である。

[0142] 染色工程（ヨウ素染色）は、気相または液相において行うことができる。液相で行う染色方法の一例としては、ヨウ素－ヨウ化カリウム水溶液（以下、染色浴とも記載する。）にポリビニルアルコール系フィルムを浸漬させる方法を挙げることができる。上記ヨウ素－ヨウ化カリウム水溶液としては、ヨウ素濃度は０．１～２０ｇ／ｌ、ヨウ化カリウム濃度は１～２００ｇ／ｌ、ヨウ素とヨウ化カリウムの質量比は１～２００が好ましい。染色時間は１０～５０００秒が好ましく、染色時の染色浴の液温度は５～６０℃が好ましい。染色手段としては浸漬だけでなく、染色液の塗布または噴霧等、任意の手段を用いることができる。染色工程は、延伸工程前、延伸工程後のいずれで行ってもよい。また、液相での染色中に延伸を行うこともできる。フィルムが適度に膨潤され延伸が容易になることから、延伸工程前または延伸しながら液相で染色することが好ましい。フィルムを複数回延伸する場合におい

て、延伸工程とは、延伸を行う複数の工程の中で、延伸倍率が最も大きい工程をいうものとする。

[0143] 架橋工程は、通常、架橋剤としてホウ素化合物を用いて行われる。架橋工程の順序は特に制限されない。架橋工程は、染色工程、延伸工程とともに行うことができる。また、架橋工程は１回または複数回行ってもよい。ホウ素化合物としては、ホウ酸、ホウ砂等が挙げられる。ホウ素化合物は、水溶液または水と有機溶媒との混合溶媒を溶媒として含む溶液の形態で、一般に用いられる。通常は、ホウ酸水溶液が用いられる。ホウ酸水溶液のホウ酸濃度は、溶媒１００質量部に対して、例えば１～１０質量部、好ましくは２～７質量部の範囲である。また、ホウ酸水溶液等（以下、架橋浴とも記載する。）には、ヨウ化カリウム等のヨウ化化合物を含有させることができる。ホウ酸水溶液にヨウ化化合物を含有させる場合、ヨウ化化合物濃度は、溶媒１００質量部に対して、例えば０．１～１０質量部、好ましくは０．５～８質量部の範囲である。架橋工程を実施することでポリビニルアルコールを架橋し安定化することができるため、偏光性能向上の観点から好ましい。

[0144] 架橋工程を、ポリビニルアルコール系フィルムを架橋浴へ浸漬することにより行う場合、通常、架橋浴の液温度は、２５℃以上、好ましくは３０～８５℃、更に好ましくは３０～６０℃の範囲である。浸漬時間は、通常、５～８００秒間、好ましくは８～５００秒間程度である。

[0145] 膨潤工程は、染色工程前または後のポリビニルアルコール系フィルムを処理液に浸漬することにより行うことができる。処理液としては、通常、水、蒸留水、純水が用いられる。処理液は、最も多くを占める成分が水であることが好ましい。処理液には、ヨウ化化合物、界面活性剤等の添加剤、アルコール等の有機溶媒が少量入っていてもよい。また、処理液にヨウ化化合物を含有させる場合、ヨウ化化合物濃度は、例えば０．１～１０質量％であり、０．２～５質量％であることが好ましい。

[0146] 膨潤工程における処理液の液温度は、通常、２０～４５℃程度に調整することが好ましい。さらには、２５～４０℃であることが好ましい。処理液へ

の浸漬時間は、通常１０～３００秒間、好ましくは２０～２４０秒間の範囲である。

[0147] 洗浄工程は、洗浄液として、ヨウ化カリウム溶液を用いて行うことができる。ヨウ化カリウム溶液におけるヨウ化カリウム濃度は、通常、０．５～１０質量%、好ましくは０．５～８質量%、より好ましくは１～６質量%の範囲である。

[0148] 洗浄液の液温度は、通常１５～６０℃、好ましくは２５～４０℃である。洗浄液への浸漬時間は、通常１～１２０秒間、好ましくは３～９０秒間の範囲である。

[0149] また、洗浄工程としては、水洗を行ってもよい。水洗は、通常、イオン交換水、蒸留水などの純水にポリビニルアルコール系フィルムを浸漬することにより行うことができる。水洗に用いる水の液温度は、通常、５～５０℃、好ましくは１０～４５℃、更に好ましくは１５～４０℃の範囲である。水への浸漬時間は、通常、５～３００秒間、好ましくは１０～２４０秒間程度である。

[0150] 上記各工程を施した後には、最終的に、乾燥工程を施すことができる。乾燥工程は、例えば、３０℃～１００℃の雰囲気において３０秒～６０分程度行うことができる。

[0151] なお偏光子の製造工程については、特開２０１１－２３７５８０号公報の段落００３９～００５０も参照できる。

[0152] ＜ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む層を少なくとも一層形成する工程＞

先に記載した偏光板は、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む層を、少なくとも一層有する。上記化合物を含む層は、一態様では、偏光子層であり、他の一態様では偏光板保護フィルムであり、また他の一態様では、接着剤層である。

[0153] （ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む偏光子層を形成する方法）

上記化合物を偏光子層に含めるための方法の一例としては、ポリビニルアルコール系フィルムを製膜するために用いる製膜用組成物に、上記化合物を添加する方法を挙げることができる。

また他の一例としては、染色工程前、染色工程中、染色工程後の少なくともいずれかにおいて、上記化合物をポリビニルアルコール系フィルムに適用する方法を挙げることができる。ここで適用とは、塗布、浸漬、噴霧等の任意の手段によりポリビニルアルコール系フィルムと上記化合物を接触させ、好ましくは吸着ないし浸透させることをいう。そのためには、例えば、先に記載した延伸浴、染色浴、架橋浴、処理液、洗浄液等の液相に、上記化合物を添加する方法を用いることができる。また、他の一例としては、ヨウ素染色後のポリビニルアルコール系フィルムの少なくとも一方の表面に、上記化合物を含む溶液を塗布する方法を挙げることができる。なお上記のように塗布により適用することは、表面または表面を含む表層領域に上記化合物が存在する偏光子層を得る方法として、好ましい。

以上の方法は、１つのみ実施してもよく、２つ以上を組み合わせて実施してもよい。上記いずれの方法を用いる場合にも、偏光子層にポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を所望量含めることができるように製造条件を設定することが好ましい。偏光子層におけるポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物の含有量は、上記化合物とポリビニルアルコール系樹脂との相溶性も考慮すると、ポリビニルアルコール系樹脂１００質量部に対して、０．０１～３０質量部の範囲とすることが好ましく、０．０１～１０質量部の範囲とすることがより好ましく、１～１０質量部の範囲とすることが更に好ましい。

[0154] ヨウ素染色後のポリビニルアルコール系フィルムの少なくとも一方の表面に、上記化合物を含む溶液を塗布する方法を用いる場合、塗布液の溶媒としては、特に限定されるものではない。１種または２種以上の溶媒を任意の割合で混合して用いることができる。溶媒としては、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物が高い溶解性を示す溶媒が好ましく、ポリヨウ化物イオ

ンＩ$_5^-$形成能を示す化合物に応じて適宜選択すればよい。一例として、メチルエチルケトン、メチレンクロライド、メタノール、酢酸メチル、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

また、塗布液におけるポリヨウ化物イオンＩ$_5^-$形成能を示す化合物濃度は、例えば、０．０００５～５０ｍｏｌ／Ｌ程度とすることができる。塗布液の塗布量は、例えば、１～６０ｍｌ／ｍ$^2$程度とすることができる。

[0155] （ポリヨウ化物イオンＩ$_5^-$形成能を示す化合物を含む接着剤層を形成する方法）

偏光板には、偏光子層と他の層との密着性、または偏光板と他の部材との密着性を高めるために、偏光子層に隣接する層として、接着剤層が設けられることがある。そのような場合、接着剤層に、ポリヨウ化物イオンＩ$_5^-$形成能を示す化合物を含めることもできる。接着剤層におけるポリヨウ化物イオンＩ$_5^-$形成能を示す化合物の含有量は、樹脂との相溶性も考慮すると、接着剤層を構成する樹脂１００質量部に対して、０．０１～３０質量部の範囲であることが好ましく、０．０１～１０質量部の範囲であることがより好ましく、１～１０質量部の範囲であることが更に好ましい。

[0156] 接着剤層に用いられる樹脂としては、特に限定されず、接着剤を有する公知の樹脂を何ら制限なく用いることができる。接着剤として、粘性を有するもの（粘着剤）を用いてもよく、乾燥や反応により接着性を発現する接着剤を用いてもよい。本発明における接着剤は、接着剤および粘着剤の両方を意味するものである。

接着剤層は、通常、樹脂を最も多くを占める成分（主成分）として含む。樹脂は、通常、例えば接着剤層の３０質量％以上、９０質量％以下、を占める。好ましくは接着剤層の７０質量％以上を占める。樹脂は、複数の樹脂を混合させた混合物であってもよい。混合物としては、例えば、樹脂の一部を変性したポリマーの混合物、または異なるモノマーを反応させて合成した樹脂などのように、主骨格の構造がほぼ同一の成分の混合体などが挙げられる

。なお樹脂が混合物の場合には、混合物の総量が上記範囲であることをいう。

[0157] 接着剤層は例えば、接着剤を所定の割合で含有する塗布液を、偏光子層、任意に設けられる他の層（例えば偏光板保護フィルム）等の少なくとも一方の表面に塗布し、乾燥させることで形成される。塗布液の調製方法としては、任意の適切な方法が採用され得る。塗布液としては、例えば、市販の溶液または分散液を用いてもよく、市販の溶液または分散液にさらに溶剤を添加して用いてもよく、固形分を各種溶剤に溶解または分散して用いてもよい。

[0158] 接着剤としては、目的に応じて任意の適切な性質、形態および接着機構を有する接着剤が用いられ得る。具体的には、接着剤として、例えば、水溶性接着剤、紫外線硬化型接着剤、エマルジョン型接着剤、ラテックス型接着剤、マスチック接着剤、複層接着剤、ペースト状接着剤、発泡型接着剤、サポーテッドフィルム接着剤、熱可塑型接着剤、熱溶融型接着剤、熱固化接着剤、ホットメルト接着剤、熱活性接着剤、ヒートシール接着剤、熱硬化型接着剤、コンタクト型接着剤、感圧性接着剤、重合型接着剤、溶剤型接着剤、溶剤活性接着剤等が挙げられ、水溶性接着剤および紫外線硬化型接着剤が好ましい。特に、偏光子層に隣接する接着剤層には、ポリビニルアルコール系樹脂との親和性の観点から、水溶性接着剤、紫外線硬化型接着剤が好ましく用いられる。

[0159] 水溶性接着剤は、例えば、水に可溶な天然高分子および合成高分子の少なくとも一方を含有してもよい。天然高分子としては、例えば、たんぱく質や澱粉等が挙げられる。合成高分子としては、例えば、レゾール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ポリビニルアルコール系樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリビニルアルコール系樹脂を含有する水溶性接着剤が好ましく用いられる。ポリビニルアルコール系樹脂を含有する水溶性接着剤は、ポリビニルアルコール系フィルム（偏光子層）との密着性に優れるため、偏光子層に隣接する接着剤層に用いること

が好ましい。

[0160] なお、ポリビニルアルコール系樹脂を含有する水溶性接着剤から形成した接着剤層が偏光子層に隣接する場合、接着剤層と偏光子層が一体化し一層とみなし得る状態になる場合がある。

[0161] また、接着剤層は、金属化合物、好ましくは金属化合物コロイドを含むことができる。その詳細については、特開２０１２－０１４１４８号公報段落００７９～００８３を参照できる。

[0162] その他の添加剤としては、例えば、連鎖移動剤、増感剤、粘着付与剤、熱可塑性樹脂、充填剤、流動調整剤、可塑剤、消泡剤などの、通常、偏光板の接着剤層に用いられる各種添加剤の一種または二種以上を用いてもよい。添加剤を配合する場合、その量は、樹脂（接着剤）に対し、４０質量％以下であることが好ましく、０．１質量％以上３０質量％であることがより好ましい。

[0163] また、接着剤層は、ホウ酸などの架橋剤を含んでもよい。ホウ酸については、接着剤層中に含有させることで、接着剤層を構成する樹脂中のヒドロキシル基の結合と架橋構造（ホウ酸架橋）を形成することにより、偏光子層と接着剤層との層間や、任意に設けられる偏光板保護フィルムと接着剤層との層間において、層間の密着性を向上させることができると考えられる。例えば、偏光板保護フィルムは、通常、鹸化処理等が行われるため、表面にヒドロキシル基を有する。セルロースエステル系樹脂から形成された偏光板保護フィルムは、鹸化処理により表面に多数のヒドロキシル基を有するものとなる。また、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂やシクロオレフィン系樹脂から形成された偏光板保護フィルムも、鹸化などの表面処理等により表面にヒドロキシル基を有するものとなり得る。このように鹸化処理等により表面にヒドロキシル基を有するものとなった偏光板保護フィルムと隣接する接着剤層に、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物、中でも一般式（Ｉ）で表される化合物とホウ酸とを含めることにより、接着剤層と偏光子層との間、および接着剤層と偏光板保護フィルムとの間のホウ酸

架橋を促進することができる。これにより、偏光子層と偏光板保護フィルムとの密着性を、より向上することができる。

ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む接着剤層においては、ホウ酸を配合する場合、その量は、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物１００質量部に対し、０．１質量部以上１００００質量部以下とすることが好ましく、１質量部以上１０００質量部以下とすることがより好ましい。上記のような架橋剤とポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む接着剤層は、ヒドロキシル基を多数有する樹脂であるポリビニルアルコール系樹脂やセルロースエステル系樹脂から形成された層と隣接する層として設けることがいっそう好ましい。

[0164] 接着剤層の厚みは、適宜、設定することができる。具体的には、接着剤層に粘着剤を用いる場合、接着剤層の厚みは、好ましくは、０．１～５０μｍの範囲であり、より好ましくは、０．５～２０μｍの範囲であり、更に好ましくは、１～１５μｍの範囲であり、特に好ましくは、５～１０μｍの範囲である。一方、接着剤層に接着剤を用いる場合、接着剤層の厚みは、好ましくは、１０～５００ｎｍの範囲であり、より好ましくは、１０～４００ｎｍの範囲であり、更に好ましくは、２０～３５０ｎｍの範囲である。接着剤層は、接着剤や粘着剤を、スピンコート法、ロールコート法、フローコート法、ディップコート法、バーコート法等の公知の塗布方法により、偏光子層や任意に設けられる偏光板保護フィルムの表面に塗布することにより、形成することができる。

[0165] 接着剤層は、使用する形態に応じて偏光子層の一方の表面上に直接またはプライマー層（易接着層とも称する）等の他の層を介して間接的に設けてもよく、両方の表面上に設けてもよい。なお接着剤層は、偏光子層に隣接しない層としても形成することができ、その場合の接着剤層にポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物が含まれていてもよい。別態様では、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物は、偏光子層に隣接する接着剤層に含めることができる。

[0166] （ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む偏光板保護フィルムを形成する方法）

偏光板は、任意に、一層以上の偏光板保護フィルムを有することもできる。ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物は、偏光板保護フィルムに含まれていてもよい。

[0167] 偏光板保護フィルムにおけるポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物の含有量は、樹脂との相溶性も考慮すると、偏光板保護フィルムを構成する樹脂１００質量部に対して、０．０１～３０質量部の範囲であることが好ましく、０．０１～１０質量部の範囲であることがより好ましく、１．０～１０質量部の範囲であることが更に好ましい。

[0168] 偏光板保護フィルムの原料として、セルロースエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステルカーボネート系樹樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ノルボルネン系樹脂等のシクロオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリエステル系樹脂、オレフィンマレイミド系樹脂やグルタルイミド系樹脂などのイミド系樹脂を挙げることができ、これらを単独または混合して用いることができる。上記樹脂のなかでも、分子の配向による複屈折、および、光弾性係数の比較的小さい、セルロースエステル系樹脂、シクロオレフィン系樹脂やポリスチレン系樹脂、イミド系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂を好ましく用いることができる。偏光板保護フィルムにおいて、樹脂は５～９９質量％を占めることができ、２０～９９質量％を占めることが好ましく、５０～９５質量％を占めることがより好ましい。

[0169] 偏光板保護フィルムにポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含めるためには、偏光板保護フィルム製膜用組成物（ドープ）に、上記化合物を添加して製膜を行う方法や、前述の塗布方法によりフィルムの表面に吸着または表層領域に浸透させる方法などを用いることができる。偏光板保護フィルム製膜用組成物中のポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物の含有量

は、偏光板保護フィルムを構成する樹脂１００質量部に対して、０．０１～３０質量部であることが好ましく、０．０１～１０質量部であることがより好ましく、１．０～１０質量部であることが更に好ましい。

[0170] ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む偏光板保護フィルムは、偏光板保護フィルム製膜用組成物に上記化合物を添加する点を除けば、偏光板保護フィルムの製膜方法として公知の方法を、何ら制限なく用いることができる。例えば、溶融製膜法または溶液製膜法（ソルベントキャスト法）により、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む偏光板保護フィルムを製膜することができる。

[0171] 偏光板保護フィルムを構成する樹脂や添加剤とその製造方法については、特開２００５－１０４１４９号公報や、特開２０１２－０１４１４８号公報の段落００３４～００４０も参照できる。

[0172] なおポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含まない偏光板保護フィルムとして、市販の、または公知の偏光板保護フィルムを用いることもできる。一例としては、市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックＴＤ８０ＵＦ、富士フイルム（株）製）、特開２００６－５８３２２号公報に記載の脂環式構造含有重合体樹脂フィルム、特開２００９－１２２６４４号公報に記載のアクリル系樹脂フィルムなどを挙げることができる。

[0173] 偏光板保護フィルムは、偏光子層表面上に直接、または接着剤層等の他の層を一層以上介して間接的に設けることができる。また、偏光子層の片面または両面に、偏光板保護フィルムを設けることができる。

[0174] 本発明の一態様にかかる偏光板が２枚の偏光板保護フィルムを含む場合は、ともに同じ偏光板保護フィルムであっても、異なる偏光板保護フィルムであってもよい。偏光板保護フィルムの厚さは、通常、５～３００μｍであり、好ましくは１０～２００μｍ、更に好ましくは１５～１００μｍであり、特に好ましくは１５～６０μｍである。

[0175] ＜偏光板に設けられ得る他の層＞

本発明の一態様にかかる偏光板は、ディスプレイの視認性や機械特性向上

のために、位相差層、反射防止層、ハードコート層、前方散乱層、アンチグレア（防眩）層等の機能層を有することもできる。そのような機能層を、偏光板保護フィルムに積層する形態や、機能層を有するフィルムや光学補償フィルム、輝度向上フィルムなどの光学フィルムと複合した機能化偏光板として構成してもよい。機能化のための反射防止フィルム、輝度向上フィルム、他の機能性光学フィルム、ハードコート層、前方散乱層、アンチグレア層については、特開２００７－８６７４８号公報の段落０２５７～０２７６を参照できる。

[0176] 本発明の一態様にかかる偏光板は、さらに、ガスバリア層、滑り層、帯電防止層、下塗り層や保護層等の機能層を設けた機能性光学フィルムとして使用することもできる。これらの機能層は、偏光子層側および偏光子層と反対面（より空気側の面）のどちらか片面、または両面に設けて使用できる。これらの偏光板保護フィルムに複合化できる機能については、特開２００５－１０４１４９号公報や、特開２０１２－０１４１４８号公報段落０１３９～０１６０などを参照することができる。

[0177] なお上記偏光板の一態様としては、偏光子層に、ヨウ化化合物およびヨウ素含有溶液中でポリヨウ化物イオン$I_5^-$低減能を示す化合物を含まない偏光板を挙げることもできる。ここで、ヨウ化化合物およびヨウ素含有溶液中でのポリヨウ化物イオン$I_5^-$低減能は、以下の方法により測定される値とする。以下に記載の操作は、特記しない限り、大気中、室温下（２５℃、相対湿度４０％ＲＨ）で行うこととする。そのような化合物の具体例としては、アスコルビン酸、エリソルビン酸、クロロゲン酸、クエン酸、ロスマリン酸、チオ硫酸、亜硫酸、およびこれらの塩からなる群から選択される化合物を挙げることができる。また、塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩等を挙げることができる。ここで「含まない」とは、偏光子層を形成するための成分として用いられていないことを意味し、偏光板の作製後、偏光子層以外の層から移行してきた結果、上記化合物が偏光子層に含まれることは「含まない」には包含されないものとする。また、以下では、ヨウ

化化合物としてヨウ化カリウムを用いる方法を例にとり説明するが、ヨウ化化合物としては、例えば先に記載したヨウ化化合物を用いてもよい。

（１）混合溶媒（水：メタノール＝４：６（体積比））にヨウ化カリウム（ＫＩ）およびヨウ素$I_2$を添加し十分に撹拌して、ＫＩ／$I_2$溶液（ＫＩ濃度：９６．４ｍｍｏｌ／Ｌ、$I_2$濃度：０．６３ｍｍｏｌ／Ｌ）を調製する。調製したＫＩ／$I_2$溶液の一部を、以下の対象化合物溶液の調製に使用し、他の一部を以下の参照溶液として用いる。

（２）ＫＩ／$I_2$溶液中でポリヨウ化物イオン$I_5^-$低減能を示すか否かを判定する対象化合物を、上記ＫＩ／$I_2$溶液に０．６３ｍｍｏｌ／Ｌの濃度となるように添加し十分に撹拌し混合する。こうして調製された対象化合物溶液を含むビーカーを、参照溶液を含むビーカーとともに、温湿制御なしの室温下で４８時間放置する。なお放置時間は、対象化合物をＫＩ／$I_2$溶液に添加した時点を開始時として計測するものとする。

（３）その後、ビーカーから対象化合物溶液の一部を採取し、混合溶媒（水：メタノール＝４：６（体積比））で１０倍に希釈して、幅（透過光の透過距離）１ｃｍのセルを用いて分光光度計により波長３５５ｎｍにおける吸光度を測定する。

（４）参照溶液についても、対象化合物溶液と同様に吸光度測定を行う。

（５）対象化合物溶液の波長３５５ｎｍにおける吸光度（$A_{sample}$）が、参照溶液の波長３５５ｎｍにおける吸光度（$A_{ref.}$）を下回る場合、即ち、$A_{sample} < A_{ref.}$である場合、対象化合物はヨウ化化合物およびヨウ素含有溶液中でポリヨウ化物イオン$I_5^-$低減能を示す化合物であると判定する。

また、以上の測定によって求められた波長３５５ｎｍにおける吸光度（$A_{sample}$）が、参照溶液の波長３５５ｎｍにおける吸光度（$A_{ref.}$）を下回らなかった対象化合物溶液については、溶液に不活性ガスを通気させ溶液中の残存酸素を排除した後に、再度吸光度測定を行う。その結果得られた吸光度（$A_{sample}$）が、参照溶液の波長３５５ｎｍにおける吸光度（$A_{ref.}$）を下回った場合、対象化合物はヨウ化化合物およびヨウ素含有溶液中でポリヨウ

化物イオン$I_5^-$低減能を示す化合物であると判定する。不活性ガスの通気は、窒素ガスを、例えば１０～２０分間バブリングすることにより行うことができる。バブリングした後に温度制御なしの室温下で４８時間放置する間は、空気中の酸素に触れないように密閉して保管する。

ただし、調製直後の対象化合物溶液が、波長３５５ｎｍに吸収を有する場合には、室温放置前、例えば上記開始時から１０分以内、の対象化合物溶液の波長３５５ｎｍにおける吸光度を、上記測定で求めた吸光度から差し引いた値を、ポリヨウ化物イオン$I_5^-$低減能を示すか否かの判定に用いることとする。

なお上記の通り、分光光度計による吸光度測定は、測定対象溶液の測定結果とブランク溶液の測定結果との対比により行われる。ブランク溶液の測定（ブランク試験）は、セルの影響を排除ないし低減するため、対象化合物溶液の吸光度測定に用いたセルと同じセルを用いて行うこととする。ブランク溶液としては、対象化合物溶液の調製に用いた混合溶媒（対象化合物ならびにヨウ化化合物およびヨウ素未含有）を用いる。

[0178] ＜偏光板の形状＞

偏光板の形状としては、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以上や３９００ｍ以上の態様）の偏光板も含まれる。大画面液晶表示装置用偏光板とするためには、偏光板の幅は１０００ｍｍ以上とすることが好ましい。

[0179] ＜偏光板の性能＞

本発明の一態様にかかる偏光板は、少なくともいずれかの層に、ヨウ化化合物含有溶液中でポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含むものである。これにより、高温高湿下での偏光性能低下を防ぐことができ、一態様では、偏光性能が改善されることもあり得る。

偏光板の性能および耐久性は、特定の環境下における偏光板の直交透過率

変化を測定することにより評価することができる。具体的評価方法を、以下に記載する。

[0180] （直交透過率ＣＴ）

波長４１０ｎｍの直交透過率ＣＴは、ＣＴ≦２．０であることが好ましく、より好ましい範囲としてはＣＴ≦１．３であり、更に好ましくはＣＴ≦０．６（単位はいずれも％）、いっそう好ましくはＣＴ≦０．０５である。波長４１０ｎｍの直交透過率が低いほど、波長４１０ｎｍ付近での光漏れは少ない。これに対し、波長４１０ｎｍの直交透過率が高いほど波長４１０ｎｍ付近での光漏れが多くディスプレイの黒表示が青みを呈するようになる。したがって、色再現性の観点からは、波長４１０ｎｍの直交透過率は低いことが好ましい。上記の直交透過率が低いことは、偏光性能が良好であることを意味している。直交透過率は、例えば、後述の実施例で用いた測定装置により測定することができる。

[0181] （直交透過率変化量）

高温高湿下での耐久性評価の指標としては、偏光板が高温高湿下に所定期間置かれた前後の上記直交透過率の変化量を用いることができる。例えば、温度６０℃、相対湿度９０％の環境下に５００時間放置したときの波長４１０ｎｍの直交透過率の変化量［変化量＝（放置後の直交透過率（％））－（放置前の直交透過率（％））］が０．０３％以下であることが好ましく、変化量がゼロ以下であることがより好ましく、変化量が負の値、即ち放置後の直交透過率が放置前の直交透過率よりも小さくなることが更に好ましい。これは、高温高湿下での静置中に、偏光性能が向上したことを意味する。本発明の一態様では、高温高湿下での偏光性能低下を防ぐことに加えて、偏光性能を向上させることも可能である。

[0182] なお、以上記載した直交透過率は、１０回の測定値の平均値を用いるものとする。また、直交透過率変化量は、上記の放置前および放置後に、それぞれ１０回測定を行い得られた平均値の差分として求めるものとする。

[0183] （その他の特性）

偏光板が有することが好ましい光学特性等については特開２００７－０８６７４８号公報の段落０２３８～０２５５に記載されている。本発明の一態様にかかる偏光板は、これらの特性を満たすことが好ましい。

[0184] ＜偏光板の製造工程＞

偏光板は、偏光子層等の各層を、必要に応じて接着剤層を介して、貼り合わせることにより製造することができる。

[0185] 偏光子層と偏光板保護フィルムを貼り合わせる際には、偏光子層の透過軸と偏光板保護フィルムの遅相軸が平行、直交または４５°となるように貼り合せることが好ましい。

なお平行、直交、４５°等については、本発明が属する技術分野において許容される誤差の範囲を含むものとする。例えば、平行、直交に関する厳密な角度から±１０°未満の範囲内であることを意味し、厳密な角度との誤差は、５°以下であることが好ましく、３°以下であることがより好ましい。偏光子層の透過軸と偏光板保護フィルムの遅相軸についての平行とは、偏光板保護フィルムの主屈折率ｎｘの方向と偏光板の透過軸の方向とのずれが５°以内であることが好ましく、より好ましくは１°以内、更に好ましくは０．５°以内である。ずれが１°以内であれば、偏光板クロスニコル下での偏光性能が低下しにくく、光漏れが特に生じにくく好ましい。

[0186] 偏光板の構成部材としては上記の各層に加えて、液晶セルや有機ＥＬパネル等の表示デバイスの透明基板や、表示装置の保護のために配置される前面板などの部材を挙げることもできる。

[0187] [液晶表示装置]

次に本発明の一態様にかかる液晶表示装置について説明する。

[0188] 図１は、本発明の一態様にかかる液晶表示装置の例を示す概略図の一例である。

図１において、液晶表示装置１０は、液晶層５とこの上下に配置された液晶セル上電極基板３および液晶セル下電極基板６とを有する液晶セル、液晶セルの両側に配置された上側偏光板１および下側偏光板８からなる。液晶セル

の上側偏光板１の吸収軸２と下側偏光板８の吸収軸９は直交に積層する。液晶セルと各偏光板との間にカラーフィルターを配置してもよい。液晶表示装置１０を透過型として使用する場合は、冷陰極もしくは熱陰極蛍光管、または発光ダイオード、フィールドエミッション素子、エレクトロルミネッセント素子を光源とするバックライトを背面に配置する。なお図１において、符号４および７は、配向制御方向である。

[0189] 上側偏光板１および下側偏光板８は、それぞれ２枚の偏光板保護フィルムで偏光子を挟むように積層した構成で用いられることが多いが、液晶表示装置１０は、偏光板の液晶セル側の保護フィルムに光学補償フィルムを用いてもよい。または、保護フィルムを有さずに偏光子層と電極基板３や６と接着剤層で直接貼り合わされていてもよい。

液晶表示装置１０は、画像直視型、画像投影型、光変調型であってもよい。液晶層５の駆動モードとしては、ＴＮモード、ＶＡモード、ＩＰＳモードを含む横電界モード、ＯＣＢモード、ＥＣＢモード等の既知のいかなるモードを用いることができる。

[0190] なお、例示していないが、他の構成として、反射型や半透過型の液晶表示装置や有機ＥＬ等の自発光素子の反射防止用途として配置される円偏光版の一部として、本発明の一態様にかかる偏光板を用いることもできる。

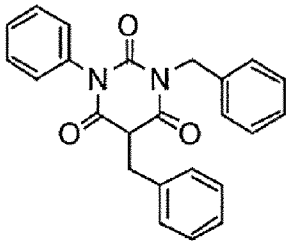
## 実施例

[0191] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、物質量とその割合、操作等は本発明の趣旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下の具体例に制限されるものではない。

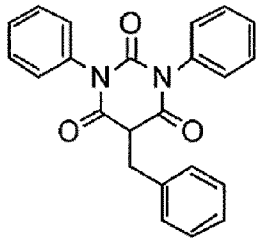
[0192] 実施例においては、以下の化合物１－１～１－６を用いた。

[0193]

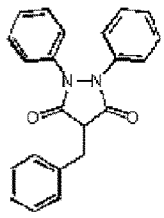
[化24]



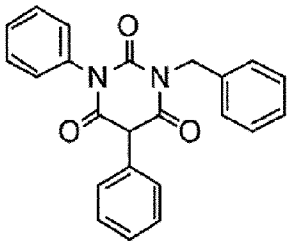
化合物１－１
（例示化合物 A-4）



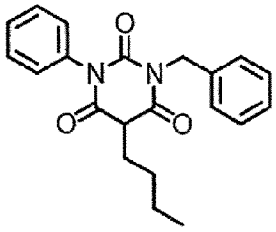
化合物１－２
（例示化合物 A-3）



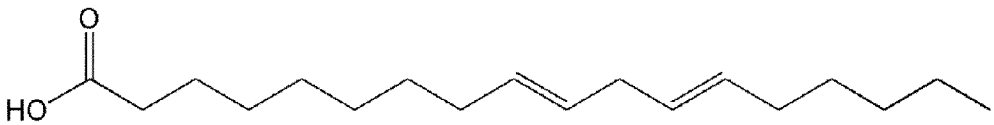
化合物１－３
（例示化合物 2-7）



化合物１－４
（例示化合物 A-2）



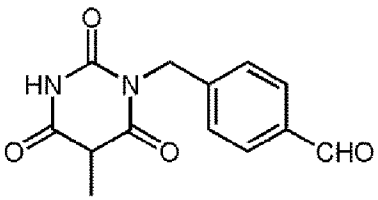
化合物１－５
（例示化合物 A-46）



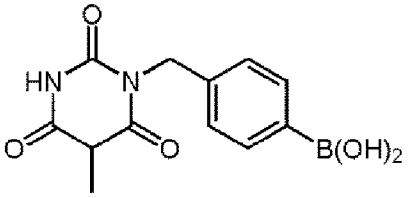
化合物１－６（リノール酸）

[0194]

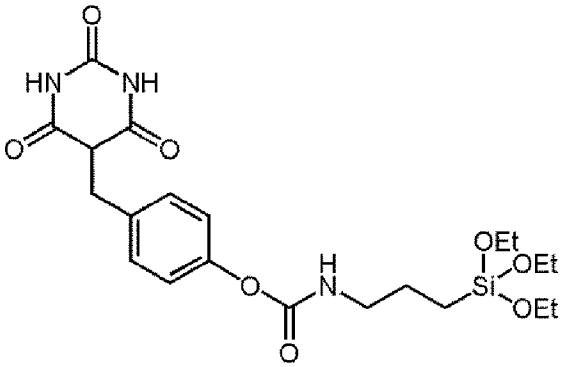
[化25]



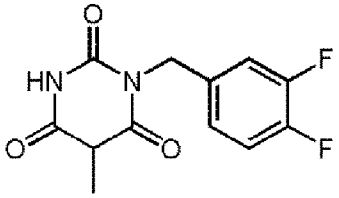
化合物1-7
(例示化合物A-84)



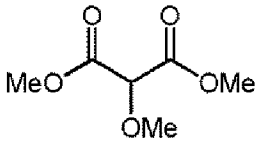
化合物1-8
(例示化合物A-91)



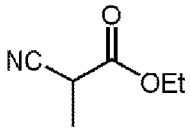
化合物1-9
(例示化合物A-95)



化合物1-10
(例示化合物A-98)



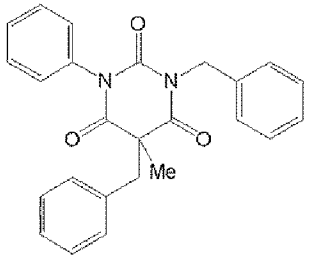
化合物1-11
(Dimethyl Methoxymalonate)



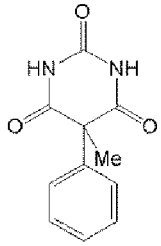
化合物1-12
(Ethyl 2-Cyanopropionate)

[0195] 比較例２、３においては、以下の比較化合物を用いた。

[0196] [化26]



比較化合物２－１



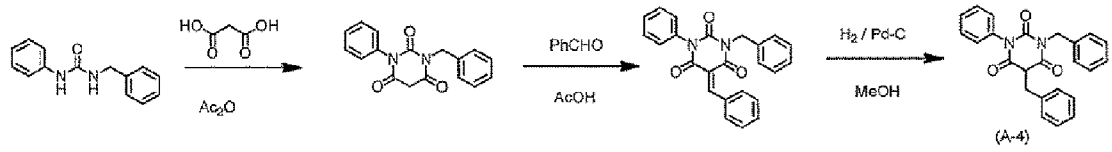
比較化合物２－２

[0197] １．化合物の合成例

＜化合物１－１（例示化合物Ａ－４）の合成＞

以下のスキームにしたがって、例示化合物Ａ－４を合成した。

[0198] [化27]




[0199] １）中間体Ｎ－ベンジル－Ｎ’－フェニル尿素の合成

温度計、還流冷却管および攪拌機を付した５Ｌのガラス製フラスコにベンジルアミン３２１ｇとアセトニトリル２Ｌを仕込み、水浴で冷却して攪拌しながらイソシアン酸フェニル３５８ｇを反応液の内温が４０℃以下になる速度で滴下した。そのまま２時間攪拌した後に、ここに水２Ｌを加えて吸引ろ過して析出した結晶をろ取し、水１Ｌで３回洗浄した。得られた結晶を８０℃で減圧乾燥して中間体Ｎ－ベンジル－Ｎ’－フェニル尿素６１０ｇを得た。

[0200] ２）中間体１－ベンジル－３－フェニルバルビツール酸の合成

温度計、還流冷却管および攪拌機を付した３００ｍｌのガラス製フラスコに上記１）で合成したＮ－ベンジル－Ｎ’－フェニル尿素５．０ｇ、マロン酸２．５ｇ、トルエン２０ｍＬ、および無水酢酸５．６ｇを仕込み、攪拌しながら内温が８０℃になるように加熱し、そのまま８０℃で３時間攪拌を続けた。その後５０℃まで冷却し、ここに水１５ｍＬを加えて分液し、水相を廃棄した。有機層を室温で攪拌しながらイソプロパノール５mLを滴下した。さらにこの溶液を１０℃以下で０．５時間攪拌した後に吸引ろ過して析出した結晶をろ取し、冷却したイソプロパノールで洗浄後、乾燥し、中間体１－ベンジル－３－フェニルバルビツール酸４．６ｇを得た。

[0201] ３）中間体１－ベンジル－５－ベンジリデン－３－フェニルバルビツール酸の合成

温度計、還流冷却管および攪拌機を付した３００ｍｌのガラス製フラスコ

に上記２）で合成した１－ベンジル－３－フェニルバルビツール酸４．０ｇ、ベンズアルデヒド１．６ｇ、酢酸４０ｍＬを仕込み、硫酸１滴を加えて攪拌しながら内温が１００℃になるように加熱し、そのまま１００℃で３時間攪拌を続けた。その後この溶液を５０℃まで冷却し、イソプロパノール３９mLと水１７ｍＬの混合溶液を加えて１０℃以下で１時間攪拌した後に吸引ろ過して析出した結晶をろ取し、メタノールで洗浄後、中間体１－ベンジル－５－ベンジリデン－３－フェニルバルビツール酸３．９ｇを得た。

得られた化合物の構造は、$^{1}$Ｈ－ＮＭＲスペクトルで確認した。

[0202] $^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$）、δ：８．７０（ｓ，１Ｈ）、８．１０（ｄ，２Ｈ）、７．５８－７．２０（ｍ，１５Ｈ）、５．２０（ｓ，２Ｈ）

[0203] ４）例示化合物Ａ－４の合成

５０ｍｌのオートクレーブに上記３）で合成した１－ベンジル－５－ベンジリデン－３－フェニルバルビツール酸３．５ｇ、メタノール８ｍＬを仕込み、Ｐｄ－Ｃ（１０％）０．１ｇを加えて攪拌しながら、Ｈ$_{2}$を充填し内温が５０℃になるように加熱し、そのまま５０℃で３時間攪拌を続けた。その後Ｐｄ－Ｃを濾別し、５℃まで冷却し、さらに水４ｍＬを加えて５℃で１時間攪拌した後に吸引ろ過して析出した結晶をろ取し、メタノール／水＝１／１の混合溶媒で洗浄後、乾燥し、例示化合物Ａ－４を３．０ｇ得た。

得られた化合物の構造は、$^{1}$Ｈ－ＮＭＲスペクトル、ＩＲスペクトルおよびマススペクトルで確認した。

[0204] $^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$）、δ：７．５２－７．１６（ｍ，１０Ｈ）、５．１０（ｓ，２Ｈ）、３．８６（ｓ，２Ｈ）

[0205] 実施例、比較例で用いたその他化合物も、上記合成法に準じて、または公知の方法により合成した。得られた化合物の構造は、$^{1}$Ｈ－ＮＭＲスペクトル、ＩＲスペクトルおよびマススペクトルで確認した。

[0206] ２．ヨウ化化合物含有溶液中でポリヨウ化物イオンＩ$_{5}^{-}$形成能を示すか否かの判定

上記各化合物について、先に記載した方法（湯浴中での耐圧試験管の放置時間は２時間とした）によりヨウ化化合物（ヨウ化カリウム）溶液中でポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示すか否かを判定した。分光光度計としては、島津製作所社製、ＵＶ３１００ＰＣを用いた。

各測定において、参照溶液の波長３５５ｎｍにおける吸光度は０．０であったため、判定には対象化合物溶液の波長３５５ｎｍにおける吸光度を用いた。

結果を、下記表２に示す。

[0207] [表2]

| | 波長 355nm<br>における吸光度 | ポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能 |
|---|---|---|
| 化合物１－１ | 2.1 | 示す |
| 化合物１－２ | 2.2 | 示す |
| 化合物１－３ | 1.8 | 示す |
| 化合物１－４ | 0.1 | 示す |
| 化合物１－５ | 1.3 | 示す |
| 化合物１－６ | 0.5 | 示す |
| 化合物１－７ | 5.0 以上* | 示す |
| 化合物１－８ | 3.0 | 示す |
| 化合物１－９ | 5.0 以上* | 示す |
| 化合物１－１０ | 5.0 以上* | 示す |
| 化合物１－１１ | 1.8 | 示す |
| 化合物１－１２ | 0.3 | 示す |
| 比較化合物２－１ | 0.0 | 示さない |
| 比較化合物２－２ | 0.0 | 示さない |

（*上記で測定される吸光度の測定限界（上限）は 5.0 であるため、測定限界以上と測定されたものは 5.0 以上と表記した。）

[0208] ３．偏光板に関する実施例、比較例

［実施例１～６、比較例１～２］

＜偏光子（偏光子層）の作製＞

原反フィルムとして、ポリビニルアルコールフィルム（クラレ製ＶＦ－ＰＳ７５００；厚さ７５μｍ）を用いた。このポリビニルアルコールフィルム

に、下記の順番にて、下記各工程を施した。

[0209]（膨潤工程）

膨潤浴の処理液としては、純水を用いた。上記ポリビニルアルコールフィルムを膨潤浴に搬送し、３０℃に調整した純水中に１分間浸漬して膨潤させつつ、２．２倍に延伸し、膨潤させた。

[0210]（染色工程）

染色浴の処理液としては、ヨウ素０．０４５質量％およびヨウ化カリウム０．３１５質量％を含む３０℃のヨウ素染色溶液を用いた。上記膨潤処理されたポリビニルアルコールフィルムを染色浴に搬送し、３０℃に調整したヨウ素染色溶液に、３０秒間浸漬しながら、元長に対して延伸倍率３．３倍になるように延伸して染色した。

[0211]（架橋工程）

架橋浴の処理液としては、ホウ酸を３質量％、ヨウ化カリウムを３質量％含有する混合水溶液（１）を用いた。上記処理されたポリビニルアルコールフィルムを架橋浴に搬送し、３０℃に調整した混合水溶液（１）に、３０秒間浸漬しながら、元長に対して延伸倍率３．６倍になるように延伸した。

[0212]（延伸工程）

延伸浴の処理液としては、ホウ酸を４質量％、ヨウ化カリウムを５質量％含有する混合水溶液（２）を用いた。上記処理されたポリビニルアルコールフィルムを延伸浴に搬送し、６０℃に調整した混合水溶液（２）に、６０秒間浸漬しながら、元長に対して延伸倍率６．０倍になるように延伸した。

[0213]（洗浄工程）

洗浄浴の処理液としては、ヨウ化カリウムを３質量％含有する水溶液を用いた。上記処理されたポリビニルアルコールフィルムを洗浄浴に搬送し、３０℃に調整した上記水溶液に、１０秒間浸漬した。

[0214]（乾燥工程）

次いで、上記処理されたポリビニルアルコール系フィルムを水切りし、テンションをかけた状態で６０℃のオーブンで４分間乾燥して、偏光子を得た

。

[0215] ＜偏光板保護フィルムの貼り付け＞

富士フイルム製セルロースアセテートフィルム（商品名フジタックＴＤ８０ＵＦ）を、２．３ｍｏｌ／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液に、５５℃で３分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、３０℃で０．０５ｍｏｌ／Ｌの硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに１００℃の温風で乾燥した。このようにして、セルロースアセテートフィルム系の偏光板保護フィルムについて表面の鹸化処理を行った。

実施例１～１２については、鹸化処理したセルロースアセテートフィルム系の偏光板保護フィルムを、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、上記にて作製した偏光子層の片側の表面に貼り付けた。この際、偏光子の透過軸と偏光板保護フィルムの遅相軸とが平行になるように配置した。

実施例１３については、上述の方法で鹸化処理したセルロースアセテートフィルム系の偏光板保護フィルムに代えて、東洋紡（株）社製　易接着処理済ポリエステルフィルム（商品名：コスモシャイン 超複屈折タイプ、厚み８０μｍ）を偏光板保護フィルムとして用いて、このフィルムの易接着処理面側を偏光子層側に配置し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、上記にて作製した偏光子層の片側の表面に貼り付けた。

[0216] ＜偏光子層への化合物の適用＞

実施例１～１３、比較例２、３については、表２に示した各化合物をＭＥＫ（メチルエチルケトン）に溶解し、０．１７ｍｏｌ／Ｌの溶液とした。この溶液を偏光子層の偏光板保護フィルムを貼付した面と反対側の表面に塗布量が２６ｃｃ／$m^2$（２６ｍｌ／$m^2$）となるようにバーコーターにて塗布し、８０℃で９０秒間乾燥させた。

作製した偏光板の一部を下記直交透過率測定に付し、他の一部をメタノール/アセトニトリルの混合溶液中に３．５時間浸漬して化合物を抽出して高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）測定を行った。測定の結果、各化合物の含有量は、ポリビニルアルコール樹脂１００質量部に対して０．１質量部

であった。

こうして、少なくとも表面または表面を含む表層領域に各化化合物を含む偏光板を作製した。

[0217] ［比較例１］

偏光子層への化合物の適用を行わなかった点以外、実施例１～１２と同様に偏光板を作製した。

[0218] ［比較例４］

偏光子層への化合物の適用を行わなかった点以外、実施例１３と同様に偏光板を作製した。

[0219] ４．直交透過率および直交透過率変化量の測定

実施例１～１３、比較例２、３で作製した偏光板を、上記各化合物を適用した表面を粘着剤（綜研化学ＳＫ－２０５７）を介してガラス板と貼り付けることにより偏光板試料（約５ｃｍ×５ｃｍ）を作製した。

比較例１、４については、偏光板保護フィルムを貼付した面の反対の表面に、粘着剤を介してガラス板を貼り付けた点以外は、上記と同様として偏光板試料を作製した。

こうして準備した偏光板試料の透過率を、日本分光（株）製自動偏光フィルム測定装置ＶＡＰ－７０７０を用いて３８０ｎｍ～７８０ｎｍの範囲で測定し、１０回の測定の平均値として、波長４１０ｎｍにおける透過率（直交透過率）を求めた。その他測定の詳細は、先に記載した通りとした。

その後、６０℃、相対湿度９０％ＲＨの環境下で各偏光板試料を５００時間経時保存した後に同様の方法で、１０回の測定の平均値として、波長４１０ｎｍにおける直交透過率を測定した。

なお、経時前、経時後の直交透過率の測定は、それぞれ、２５℃相対湿度６０％ＲＨの環境下で行った。

経時前後の直交透過率の変化を求め、これを偏光板耐久性として評価した。

結果を、下記表３に示す。

[0220] [表3]

| | 偏光子層へ適用した化合物 | 直交透過率 | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 経時間前(1) [%] | 60℃90%RH 500時間経時後(2) [%] | 直交透過率変化量 (2)-(1) [%] |
| 実施例1 | 化合物1－1 | 0.02 | 0.01 | -0.01 |
| 実施例2 | 化合物1－2 | 0.02 | 0.00 | -0.02 |
| 実施例3 | 化合物1－3 | 0.02 | 0.01 | -0.01 |
| 実施例4 | 化合物1－4 | 0.02 | 0.02 | 0.00 |
| 実施例5 | 化合物1－5 | 0.02 | 0.01 | -0.01 |
| 実施例6 | 化合物1－6 | 0.02 | 0.02 | 0.00 |
| 実施例7 | 化合物1－7 | 0.02 | 0.00 | -0.02 |
| 実施例8 | 化合物1－8 | 0.02 | 0.01 | -0.01 |
| 実施例9 | 化合物1－9 | 0.02 | 0.00 | -0.02 |
| 実施例10 | 化合物1－10 | 0.02 | 0.00 | -0.02 |
| 実施例11 | 化合物1－11 | 0.02 | 0.02 | 0.00 |
| 実施例12 | 化合物1－12 | 0.02 | 0.01 | -0.01 |
| 実施例13 | 化合物1－1 | 0.02 | 0.02 | 0.00 |
| 比較例1 | なし | 0.02 | 0.07 | 0.05 |
| 比較例2 | 比較化合物2－1 | 0.02 | 0.07 | 0.05 |
| 比較例3 | 比較化合物2－2 | 0.02 | 0.07 | 0.05 |
| 比較例4 | なし | 0.02 | 0.07 | 0.05 |

[0221] 表３に示す結果から、表２に示すようにヨウ化化合物溶液中でポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む実施例１～１３の偏光板では、高温高湿下での波長４１０ｎｍでの直交透過率変化が抑制されていることが確認できる。なお、実施例１～１３の偏光板では、測定した４１０ｎｍ以外の他の波長においても良好な耐久性が得られている。

波長４１０ｎｍの直交透過率が低い偏光板を組み込んだ液晶表示装置は、波長４１０ｎｍ付近での光漏れが少なく、ディスプレイの黒表示が青みを呈することが抑制されている。したがって、優れた色再現性を示すことができる。即ち、上記のように高温高湿下での波長４１０ｎｍでの直交透過率変化が抑制されている偏光板を組み込むことにより、高温高湿経時後にも色再現性に優れる液晶表示装置を提供することが可能となる。

## 符号の説明

[0222] １　上側偏光板

２　上側偏光板吸収軸の方向

３　液晶セル上電極基板

４　上基板の配向制御方向

５　液晶層

６　液晶セル下電極基板

７　下基板の配向制御方向

８　下側偏光板

９　下側偏光板吸収軸の方向

１０　液晶表示装置

# 請求の範囲

[請求項1] 少なくとも、ヨウ素染色されたポリビニルアルコール系フィルムを含む偏光子層、

を有し、

ヨウ化化合物含有溶液中でポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む偏光板。

[請求項2] 前記化合物が、前記偏光子層に含まれる請求項１に記載の偏光板。

[請求項3] 前記化合物が、少なくとも、前記偏光子層の表面または表面を含む表層領域に存在している請求項２に記載の偏光板。

[請求項4] 前記化合物は、

電子求引性基と単結合を介して結合している炭素原子であって、他の炭素原子と二重結合を介して結合していない炭素原子を含む請求項１～３のいずれか１項に記載の偏光板。

[請求項5] 前記化合物は、

２つの電子求引性基とそれぞれ単結合を介して結合している炭素原子であって、他の炭素原子と二重結合を介して結合していない炭素原子を含む請求項１～４のいずれか１項に記載の偏光板。

[請求項6] 前記電子求引性基は、カルボニル基である請求項４または５に記載の偏光板。

[請求項7] 前記化合物は、１つ以上のヘテロ原子を含む請求項４～６のいずれか１項に記載の偏光板。

[請求項8] 前記化合物は、前記炭素原子を含む環状構造を有する請求項４～７のいずれか１項に記載の偏光板。

[請求項9] 前記環状構造は、複素環である請求項８に記載の偏光板。

[請求項10] 前記環状構造は、５員または６員環である請求項８または請求項９に記載の偏光板。

[請求項11] 前記環状構造は、含窒素複素環である請求項９または１０に記載の偏光板。

[請求項12] 請求項１～１１のいずれか１項に記載の偏光板の製造方法であって、

前記ヨウ化化合物含有溶液中でポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を含む層を少なくとも一層形成する工程を含む、偏光板の製造方法。

[請求項13] ポリビニルアルコール系フィルムをヨウ素染色する染色工程、

を少なくとも含み、

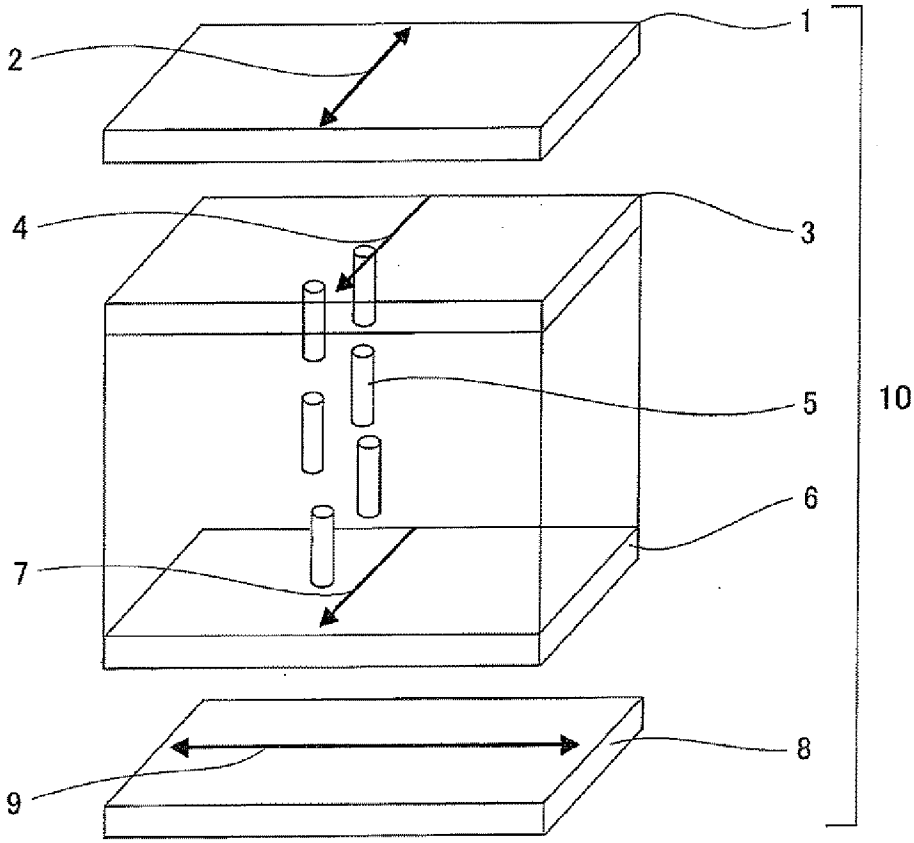
前記染色工程の前、染色工程中、および染色工程後の少なくともいずれかにおいて、前記ヨウ化化合物含有溶液中でポリヨウ化物イオン$I_5^-$形成能を示す化合物を、前記ポリビニルアルコール系フィルムに適用することにより、前記化合物を含む偏光子層を形成する工程を含む、請求項１２に記載の偏光板の製造方法。

[請求項14] 前記適用することは、前記化合物を含む溶液を、ヨウ素染色された前記ポリビニルアルコール系フィルムの少なくとも一方の表面に塗布することである請求項１３に記載の偏光板の製造方法。

[請求項15] 請求項１～１１のいずれか１項に記載の偏光板を含む液晶表示装置。

WO 2015/133188 PCT/JP2015/051084

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/051084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*G02B5/30*(2006.01)i, *G02F1/1335*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02B5/30, G02F1/1335

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

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2015 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2015 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2015 |

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | JP 2011-237580 A (Fujifilm Corp.), 24 November 2011 (24.11.2011), paragraphs [0154] to [0163] (Family: none) | 1-7,12-13,15 |
| X | JP 3-45905 A (Research Frontiers Inc.), 27 February 1991 (27.02.1991), claim 1; page 2, lower left column, line 1 to page 7, lower right column, line 20 (Family: none) | 1-13,15 |
| X | JP 2006-139166 A (Nitto Denko Corp.), 01 June 2006 (01.06.2006), paragraphs [0002], [0005], [0007], [0015], [0016], [0035], [0036] (Family: none) | 1-7,12-13,15 |

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 11 March 2015 (11.03.15) | 31 March 2015 (31.03.15) |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| Japan Patent Office<br>3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915,Japan | Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2015/051084

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | JP 2013-254190 A (Fujifilm Corp.), 19 December 2013 (19.12.2013), paragraphs [0208], [0227] to [0245] & WO 2013/168656 A1 & TW 201403145 A & US 2015/055062 A1 & KR 2015-0013742 A & CN 104285170 A | 1-15 |
| X | US 2014/0057060 A1 (FUJIFILM Corp.), 27 February 2014 (27.02.2014), claim 5; paragraphs [0136], [0290], [0318] & JP 2014-59547 A | 1-15 |
| X | JP 2013-174851 A (Fujifilm Corp.), 05 September 2013 (05.09.2013), claim 10; paragraphs [0001], [0043], [0100], [0273] & CN 102749668 A | 1-15 |
| X | JP 2011-118135 A (Fujifilm Corp.), 16 June 2011 (16.06.2011), claim 5; paragraphs [0033], [0090], [0129], [0133] & US 2011/0134374 A1 | 1-15 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５１０８４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/30, G02F1/1335

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１５年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１５年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１５年 |

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

CAplus/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X | JP 2011-237580 A（富士フイルム株式会社）2011.11.24, 段落[０１５４]－[０１６３]（ファミリーなし） | １－７，１２－１３，１５ |
| X | JP 3-45905 A（リサーチ フロンテイアーズ インコーポレーテツド）1991.02.27, 請求項１，第２頁左下欄第１行目－第７頁右下欄第２０行目（ファミリーなし） | １－１３，１５ |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| １１．０３．２０１５ | ３１．０３．２０１５ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｏ　３４９１
池田　博一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X | JP 2006-139166 A（日東電工株式会社）2006.06.01, 段落[０００２], [０００５], [０００７], [００１５], [００１６], [００３５], [００３６]（ファミリーなし） | １－７，１２－１３，１５ |
| X | JP 2013-254190 A（富士フイルム株式会社）2013.12.19, 段落[０２０８], [０２２７]－[０２４５] & WO 2013/168656 A1 & TW 201403145 A & US 2015/055062 A1 & KR 2015-0013742 A & CN 104285170 A | １－１５ |
| X | US 2014/0057060 A1 (FUJIFILM Corporation) 2014.02.27, claim 5, [0136], [0290], [0318] & JP 2014-59547 A | １－１５ |
| X | JP 2013-174851 A（富士フイルム株式会社）2013.09.05, 請求項１０, 段落[０００１], [００４３], [０１００], [０２７３] & CN 102749668 A | １－１５ |
| X | JP 2011-118135 A（富士フイルム株式会社）2011.06.16, 請求項５, 段落[００３３], [００９０], [０１２９], [０１３３] & US 2011/0134374 A1 | １－１５ |