

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6156367号
(P6156367)

(45) 発行日 平成29年7月5日 (2017.7.5)

(24) 登録日 平成29年6月16日 (2017.6.16)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 B 5/30 (2006.01)

G O 2 B 5/30

G O 2 F 1/13363 (2006.01)

G O 2 F 1/13363

G O 2 F 1/1335 (2006.01)

G O 2 F 1/1335 5 1 0

B 2 9 C 55/02 (2006.01)

B 2 9 C 55/02

B 2 9 C 41/28 (2006.01)

B 2 9 C 41/28

請求項の数 5 (全 87 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-513368 (P2014-513368)
 (86) (22) 出願日 平成25年4月26日 (2013.4.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/062334
 (87) 国際公開番号 W02013/164984
 (87) 国際公開日 平成25年11月7日 (2013.11.7)
 審査請求日 平成27年9月24日 (2015.9.24)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-104351 (P2012-104351)
 (32) 優先日 平成24年5月1日 (2012.5.1)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001270
 コニカミノルタ株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
 (74) 代理人 110001254
 特許業務法人光陽国際特許事務所
 (72) 発明者 高木 隆裕
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
 ニカミノルタ株式会社内

審査官 加藤 昌伸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 位相差フィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均アセチル基置換度が 2 . 0 ~ 2 . 5 の範囲内のセルロースアセテートを含有する、含水率が 1 . 0 質量 % 以下の位相差フィルムの製造方法であって、該位相差フィルムが、ファンデルワールス体積が 4 5 0 ~ 1 0 0 0 ³ の範囲内の化合物を含有し、かつ該位相差フィルムを少なくとも以下の 5 つの工程を経て製造することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

第 1 工程：ハロゲン系有機溶剤を 9 0 質量 % 以上含有する有機溶剤に平均アセチル基置換度が 2 . 0 ~ 2 . 5 の範囲内で、含水率が 3 . 0 % 以上のセルロースアセテートを溶解してドープを調製するドープ調製工程

第 2 工程：前記ドープを金属ベルト上に流延し膜状物を形成する膜状物形成工程

第 3 工程：形成した前記膜状物を前記金属ベルトから引き剥がす膜状物剥離工程

第 4 工程：引き剥がした前記膜状物を延伸する延伸工程

第 5 工程：乾燥温度が 1 4 0 以上である乾燥工程

【請求項 2】

前記第 5 工程を終了してから、前記膜状物が、2 3 . 5 5 % R H 環境下、2 4 時間置かれた後の、当該膜状物の厚さ方向のリターデーション値 $R t_1$ と、その後 6 0 . 9 0 % R H 環境下、5 0 0 時間置かれた後の厚さ方向のリターデーション値 $R t_2$ との差の絶対値を $R t(a)$ とし、前記第 5 工程を終了してから当該膜状物が、2 3 . 5 5 % R H 環境下、2 4 時間置かれた後の、当該膜状物の厚さ方向のリターデーション値 $R t_1$ とそ

の後 23・55%RH 環境下、500 時間置かれた後の厚さ方向のリターデーション値 Rt_3 との差の絶対値を $Rt(b)$ としたとき、前記位相差フィルムの $Rt(b)/Rt(a)$ の比の値が 0.3 ~ 0.8 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項 3】

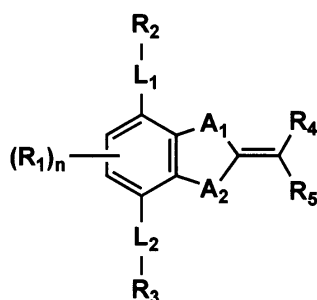
前記位相差フィルムが、前記ファンデルワールス体積が 450 ~ 1000³ の範囲内の化合物を前記セルロースアセテートに対して 5 ~ 10 質量% の範囲内で含有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項 4】

前記ファンデルワールス体積が 450 ~ 1000³ の範囲内の化合物が、下記一般式 (I) ~ (IV) の少なくとも一つで表される化合物であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか一項に記載の位相差フィルムの製造方法。

【化 1】

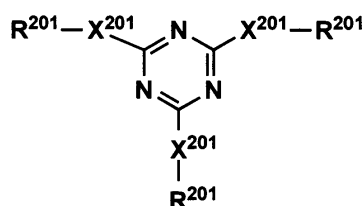
一般式(I)



(一般式 (I) 中、 L_1 及び L_2 は、それぞれ、単結合又は二価の連結基を表す。 A_1 及び A_2 は、 $-O-$ 、 $-NR-$ (R は水素原子又は置換基を表す。)、 $-S-$ 又は $-CO-$ からそれぞれ独立に選ばれる基を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は置換基を表す。 n は 0 ~ 2 の整数を表す。)

【化 2】

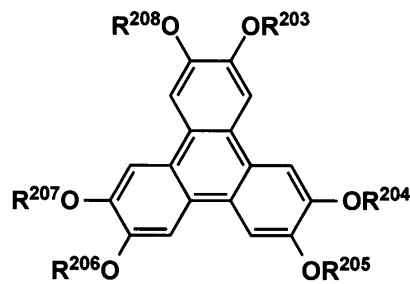
一般式(II)



(一般式 (II) 中、三つの R^{201} は、各々独立に、オルト位、メタ位又はパラ位の少なくともいずれかに置換基を有する芳香族環若しくは複素環を表す。三つの X^{201} は、各々独立に、単結合又は NR^{202} - を表す。ここで、三つの R^{202} は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基又は複素環基を表す。)

【化 3】

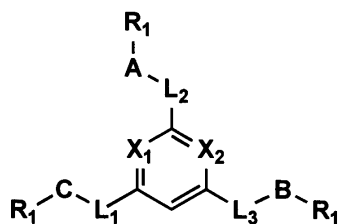
一般式(III)



(上記一般式(III)中、 $R^{203} \sim R^{208}$ は各々独立して、水素原子又は置換基を表す。)

【化 4】

一般式(IV)



(一般式(IV)中、A、B及びCは芳香族環又は芳香族ヘテロ環を表す。 L_1 、 L_2 及び L_3 は、単なる結合手、アルキレン基、 $-COO-$ 、 $-NR_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NHCO-$ 又は $-CONH-$ から選ばれる2価の連結基を表す。 X_1 及び X_2 は、炭素原子又は窒素原子を表す。 R_1 は、置換基を表し、 R_2 は水素原子又は置換基を表す。)

【請求項 5】

前記位相差フィルムが、幅が700～3000mmの範囲内の長尺状の位相差フィルムであることを特徴とする請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の位相差フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、位相差フィルムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、テレビやパソコンモニターなどの液晶表示装置には、色相の角度依存性及び正面コントラストの改良のために、特定のリターデーション値(以下R値ともいう。)を有する位相差フィルム及びその組み合わせが用いられている。

【0003】

位相差フィルムは、合成高分子、セルロースエステルなどから製造されることが知られている。この内、セルロースエステルからなるフィルムは、表面をアルカリ水溶液に浸漬処理して鹸化し親水化することにより、ポリビニルアルコールを主成分とする偏光子に直接貼合することができるという利点を有している。このためセルロースエステルからなるフィルムは、偏光子の位相差補償機能を付加したフィルム(以下位相差フィルム)として広く利用されている。

【0004】

このようなセルロースエステルからなる位相差フィルムの主原料として、セルロースアセテートを用いた場合、フィルムの光学特性がセルロースアセテートのアセチル基置換度に依存することが知られている。特に、低置換度のセルロースアセテートはその固有複屈

10

20

30

40

50

折が高いことから、アセチル基置換度を低減することにより、VA用位相差フィルムとして適切な高い光学特性を実現することが可能であると考えられている。

【0005】

上記のように位相差フィルムを貼合した偏光子は、液晶表示装置に液晶セルとともに組み込まれる。このとき、位相差フィルムは偏光子と液晶セルの間に配置され、フィルムの光学特性が液晶表示装置の色相の角度依存性（カラーシフト）及び正面及び斜めコントラストに大きな影響を及ぼす。近年では、液晶表示装置の広視野角化や高画質化に伴って、位相差の補償性向上が一段と求められるようになっている。

【0006】

更に、位相差フィルムは様々な環境変化に対して安定な光学特性を示すものであることが必要とされる。例えば位相差フィルム生産後、様々な環境変化により、リターデーション値が低下してしまう。特許文献1では、特定の官能基を複数有する化合物を含有させて、使用環境の湿度の変化に対して、リターデーションの変動が小さい透明保護フィルム、光学補償フィルム、及び偏光板が開示されている。

【0007】

しかし、近年位相差フィルムに要求される高い要求品質から、更なる位相差の補償性と環境変化に対する高い安定性を兼ね備えた位相差フィルムが望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2008-89860号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、位相差発現性に優れ、かつ耐湿性の良好な位相差フィルムの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、位相差フィルム生産後、リターデーション値が低下する現象が、低置換度のセルロースアセテートで大きく、ファンデルワールス体積が450～1000³の範囲内の化合物を含む高含水率のセルロースアセテートを溶液流延し、140以上の乾燥工程で乾燥し含水率1.0質量%以下の位相差フィルムとすることによりこの問題が解決できることを見だし本発明に至った。

【0011】

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

【0012】

1. 平均アセチル基置換度が2.0～2.5の範囲内のセルロースアセテートを含有する、含水率が1.0質量%以下の位相差フィルムの製造方法であって、該位相差フィルムが、ファンデルワールス体積が450～1000³の範囲内の化合物を含有し、かつ該位相差フィルムを少なくとも以下の5つの工程を経て製造することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

第1工程：ハロゲン系有機溶剤を90質量%以上含有する有機溶剤に平均アセチル基置換度が2.0～2.5の範囲内で、含水率が3.0%以上のセルロースアセテートを溶解してドープを調製するドープ調製工程

第2工程：前記ドープを金属ベルト上に流延し膜状物を形成する膜状物形成工程

第3工程：形成した前記膜状物を前記金属ベルトから引き剥がす膜状物剥離工程

第4工程：引き剥がした前記膜状物を延伸する延伸工程

第5工程：乾燥温度が140以上である乾燥工程

2. 前記第5工程を終了してから、前記膜状物が、23・55%RH環境下、24時

10

20

30

40

50

間置かれた後の、当該膜状物の厚さ方向のリターデーション値 Rt_1 と、その後 60・90%RH 環境下、500 時間置かれた後の厚さ方向のリターデーション値 Rt_2 との差の絶対値を $Rt(a)$ とし、前記第 5 工程を終了してから当該膜状物が、23・55%RH 環境下、24 時間置かれた後の、当該膜状物の厚さ方向のリターデーション値 Rt_1 とその後 23・55%RH 環境下、500 時間置かれた後の厚さ方向のリターデーション値 Rt_3 との差の絶対値を $Rt(b)$ としたとき、前記位相差フィルムの $Rt(b)/Rt(a)$ の比の値が 0.3～0.8 の範囲内であることを特徴とする前記第 1 項に記載の位相差フィルムの製造方法。

【0013】

3. 前記位相差フィルムが、前記ファンデルワールス体積が 450～1000³ の範囲内の化合物を前記セルロースアセートに対して 5～10 質量%の範囲内で含有することを特徴とする前記第 1 項又は 2 項に記載の位相差フィルムの製造方法。

10

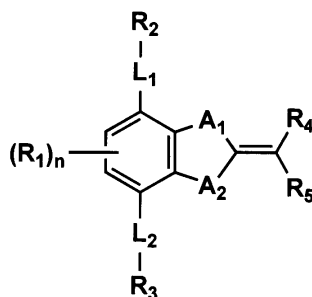
【0014】

4. 前記ファンデルワールス体積が 450～1000³ の範囲内の化合物が、下記一般式 (I)～(IV) の少なくとも一つで表される化合物であることを特徴とする前記第 1 項から 3 項までのいずれか一項に記載の位相差フィルムの製造方法。

【0015】

【化 1】

一般式(I)



20

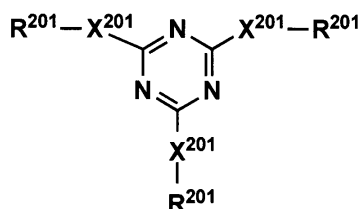
【0016】

(一般式 (I) 中、 L_1 及び L_2 は、それぞれ、単結合又は二価の連結基を表す。 A_1 及び A_2 は、 $-O-$ 、 $-NR-$ (R は水素原子又は置換基を表す。)、 $-S-$ 又は $-CO-$ からそれぞれ独立に選ばれる基を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は置換基を表す。 n は 0～2 の整数を表す。)

30

【化 2】

一般式(II)



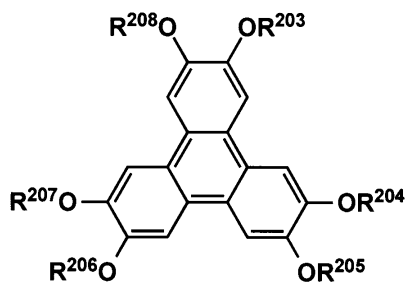
40

【0017】

(一般式 (II) 中、三つの R^{201} は、各々独立に、オルト位、メタ位又はパラ位の少なくともいずれかに置換基を有する芳香族環若しくは複素環を表す。三つの X^{201} は、各々独立に、単結合又は NR^{202} を表す。ここで、三つの R^{202} は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基又は複素環基を表す。)

【化 3】

一般式(III)



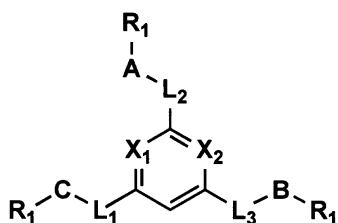
10

【0018】

(上記一般式(III)中、 $R^{203} \sim R^{208}$ は各々独立して、水素原子又は置換基を表す。)

【化 4】

一般式(IV)



20

【0019】

(一般式(IV)中、A、B及びCは芳香族環又は芳香族ヘテロ環を表す。L₁、L₂及びL₃は、単なる結合手、アルキレン基、-COO-、-NR₂-、-OCO-、-OCOO-、-O-、-S-、-NHCO-又は-CONH-から選ばれる2価の連結基を表す。X₁及びX₂は、炭素原子又は窒素原子を表す。R₁は、置換基を表し、R₂は水素原子又は置換基を表す。)

5. 前記位相差フィルムが、幅が700～3000mmの範囲内の長尺状の位相差フィルムであることを特徴とする前記第1項から4項までのいずれか一項に記載の位相差フィルムの製造方法。

30

【発明の効果】

【0022】

位相差発現性に優れ、かつ耐湿性の良好な位相差フィルムの製造方法を提供することができる。

【0023】

本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。低置換度のセルロースアセテートほど水素結合性が高く分子間距離が短くなり、セルロースアセテート分子の配向状態は固定される。このため高湿度条件下、この配向が解除されてリターデーション値の低下が大きい。含水率の大きいセルロースアセテートを用いること、及びファンデルワールス体積が450～1000³の範囲内の化合物を使用することにより、セルロースアセテートが立体障害のため配向状態が固定しにくくなり、水素結合力の緩和、減少につながり、さらに140度以上の高温下で乾燥することにより分子間の間隙が増加し、セルロースアセテート分子の配向状態の固定化が軽減されたものになったと考えられる。このためセルロースアセテートの配向状態が固定化されたものではなく、環境変動によるセルロースアセテート分子の配向状態の変化も小さくなり、性能変化も小さくなったと推定される。

40

【発明を実施するための形態】

【0024】

50

本発明の位相差フィルムの製造方法は、平均アセチル基置換度が2.0～2.5の範囲内のセルロースアセテートを含有する、含水率が1.0質量%以下の位相差フィルムの製造方法であって、該位相差フィルムが、ファンデルワールス体積が450～1000³の範囲内の化合物を含有し、かつ該位相差フィルムを少なくとも以下の5つの工程を経て製造することを特徴とする。

第1工程：ハロゲン系有機溶剤を90質量%以上含有する有機溶剤に平均アセチル基置換度が2.0～2.5の範囲内で、含水率が3.0%以上のセルロースアセテートを溶解してドープを調製するドープ調製工程

第2工程：前記ドープを金属ベルト上に流延し膜状物を形成する膜状物形成工程

第3工程：形成した前記膜状物を前記金属ベルトから引き剥がす膜状物剥離工程

第4工程：引き剥がした前記膜状物を延伸する延伸工程

第5工程：乾燥温度が140℃以上である乾燥工程

この特徴は、請求項1から請求項7までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

【0025】

本発明の実施態様としては、前記第5工程を終了してから、前記膜状物が、23～55%RH環境下、24時間置かれた後の、当該膜状物の厚さ方向のリターデーション値 Rt_1 と、その後60～90%RH環境下、500時間置かれた後の厚さ方向のリターデーション値 Rt_2 との差の絶対値を $Rt(a)$ とし、前記第5工程を終了してから当該膜状物が、23～55%RH環境下、24時間置かれた後の、当該膜状物の厚さ方向のリターデーション値 Rt_1 とその後23～55%RH環境下、500時間置かれた後の厚さ方向のリターデーション値 Rt_3 との差の絶対値を $Rt(b)$ としたとき、前記位相差フィルムの $Rt(b)/Rt(a)$ の比の値が0.3～0.8の範囲内であることが好ましい。また、前記位相差フィルムが、前記ファンデルワールス体積が450～1000³の範囲内の化合物を前記セルロースアセテートに対して5～10質量%の範囲内で含有することが、分子間距離を大きくし、水素結合性を低下させることから好ましい。

【0026】

さらに、本発明においては、前記ファンデルワールス体積が450～1000³の範囲内の化合物が、前記一般式(I)～(IV)の少なくとも一つで表される化合物であることが位相差フィルムとして所望の位相差を発現させる観点から好ましい。

【0027】

また、記位相差フィルムが、幅が700～3000mmの範囲内の長尺状の位相差フィルムであることが、本発明のコストダウン、具体的にはパネル加工時の打ち抜き効率が良いとなる観点から好ましい。

【0028】

本発明の製造方法で製造された位相差フィルムは、偏光板及び液晶表示装置に好適に具備され得る。

【0029】

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

【0030】

《ファンデルワールス体積450～1000³の範囲内の化合物》

本発明の位相差フィルムには、ファンデルワールス体積450³以上1000³以下の化合物が含まれる。

【0031】

本発明の位相差フィルムの製造において、フィルム延伸時の残留溶媒量の変化に対する、位相差フィルムのリターデーション値の変動を小さくすることが求められる。延伸時のフィルムにおける残留溶媒量の変化に対する、位相差フィルムのリターデーション値の変動を抑制するためには、フィルム中のセルロースアセテートの分子間水素結合作用を低く

することが有効であり、水素結合作用を低くするにはアセチル基置換度を高くすればよいが、アセチル基置換度を高くすると、所望のリターデーション値を得にくくなる。つまり、所望のリターデーション値を安定に得るためには、セルロースアセテートのアセチル基置換度を低くしつつ、かつセルロースアセテートの水素結合作用を抑制する、という一見、矛盾する課題を両立させる必要がある。

【0032】

位相差フィルムに含まれるセルロースアセテートの水素結合作用を抑えるために、ファンデルワールス体積が 450 以上 1000 以下の化合物を添加する。この範囲から外れると、いずれの場合も、位相差フィルムとしての光学補償性能が不十分となる。

【0033】

この原因については明確ではないが、ファンデルワールス体積が 450 未満であると、セルロースアセテートの水素結合作用を抑制することができず；ファンデルワールス体積が 1000 より大きくなると、化合物の分子の回転角が抑制されて自由度が低下し、化合物自体の結晶性が高まりアモルファス性が低下するためと考えられる。このように、位相差フィルムを構成するセルロースアセテートに添加する化合物を、立体的な観点で好適化し、かつ高含水率のセルロースアセテートを原料に用い、溶液延法で、製膜し、高乾燥温度で、含水率を 1.0 質量%以下とすることで、位相差フィルムの高いリターデーション発現性と、フィルム延伸時のフィルムの残留溶媒量の変化に対するリターデーション値の変動を抑制することができる。

【0034】

ファンデルワールス体積は、例えば、各原子のファンデルワールス半径と結合距離から計算によって求められる。また、分子軌道計算、分子力場計算等の方法によって求めることもできる。本発明では、アクセルリス社製分子シミュレーションソフトCerius2を用いて求められるパラメーターを用いる。すなわち、Dreiding Force Fieldを用いて、MM計算で分子構造を最適化して、Connolly Surfaceを用いて求めたVolume値をファンデルワールス体積として用いる。

【0035】

本発明において、ファンデルワールス体積が $450 \sim 1000$ の範囲内の化合物は、下記一般式(I)～(IV)の少なくとも一つで表される化合物であることが好ましい。

【0036】

本発明の位相差フィルムは、ファンデルワールス体積が $450 \sim 1000$ の範囲内の化合物をセルロースアセテートに対して $5 \sim 10$ 質量%の範囲内で含有する。前記ファンデルワールス体積が $450 \sim 1000$ の範囲内の化合物は、前記一般式(I)～(IV)の少なくとも一つで表される化合物であることが好ましい。

【0037】

また、前記ファンデルワールス体積が $450 \sim 1000$ の範囲内の化合物を前記セルロースアセテートに対して $5 \sim 10$ 質量%の範囲内で含有することが、分子間距離を大きくし、水素結合性を低下させること好ましい。

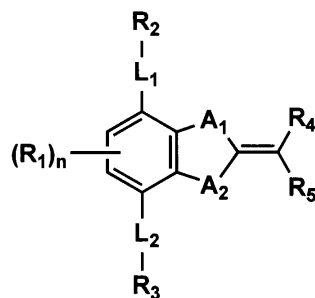
【0038】

以下に、一般式(I)で表される化合物について説明する。一般式(I)で表される構造を有する化合物はベンゼン環を含む縮環構造を介してベンゼン環の両側に長く、かつ嵩高い基を導入することでファンデルワールス体積を本発明の範囲内に設定できる。

【0039】

【化 5】

一般式(I)



10

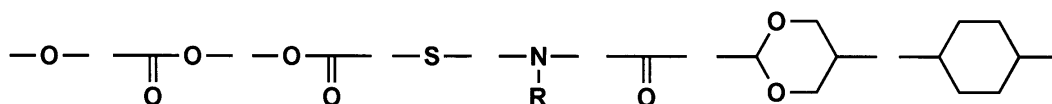
【0040】

(一般式(I)中、 L_1 及び L_2 は、それぞれ、単結合又は二価の連結基を表す。 A_1 及び A_2 は、 $-O-$ 、 $-NR-$ (R は水素原子又は置換基を表す。)、 $-S-$ 又は $-CO-$ からそれぞれ独立に選ばれる基を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は置換基を表す。 n は0～2の整数を表す。)

L_1 及び L_2 は好ましくは下記の例が挙げられる。

【0041】

【化 6】



20

【0042】

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

【0043】

R_1 は置換基であり、複数存在する場合は同じでも異なってもよく、環を形成しても良い。置換基の例としては下記のもの適用できる。 R_1 及び後述する $R_2 \sim R_5$ として適切な、嵩高さの基を選択することで、本発明に係るファンデルワールス体積を本発明の範囲内に設定することが容易にできる。

30

【0044】

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

40

50

(好ましくは炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリール基、例えばフェニル基、p - トリル基、ナフチル基)、ヘテロ環基(好ましくは 5 又は 6 員の置換又は無置換の、芳香族又は非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、さらに好ましくは、炭素数 3 ~ 30 の 5 又は 6 員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2 - フリル基、2 - チエニル基、2 - ピリミジニル基、2 - ベンゾチアゾリル基)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基(好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert - ブトキシ基、n - オクチルオキシ基、2 - メトキシエトキシ基)、アリールオキシ基(好ましくは、炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ基、2 - メチルフェノキシ基、4 - tert - ブチルフェノキシ基、3 - ニトロフェノキシ基、2 - テトラデカノイルアミノフェノキシ基)、シリルオキシ基(好ましくは、炭素数 3 ~ 20 のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ基、tert - ブチルジメチルシリルオキシ基)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換のヘテロ環オキシ基、1 - フェニルテトラゾール - 5 - オキシ基、2 - テトラヒドロピラニルオキシ基)、アシルオキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p - メトキシフェニルカルボニルオキシ基)、カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N, N - ジメチルカルバモイルオキシ基、N, N - ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、N, N - ジ - n - オクチルアミノカルボニルオキシ基、N - n - オクチルカルバモイルオキシ基)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、tert - ブトキシカルボニルオキシ基、n - オクチルカルボニルオキシ基)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数 7 ~ 30 の置換又は無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、p - メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、p - n - ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基)、アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアルキルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアニリノ基、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、N - メチル - アニリノ基、ジフェニルアミノ基)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ基、N, N - ジメチルアミノカルボニルアミノ基、N, N - ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、tert - ブトキシカルボニルアミノ基、n - オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、N - メチル - メトキシカルボニルアミノ基)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数 7 ~ 30 の置換又は無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、p - クロロフェノキシカルボニルアミノ基、m - n - オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数 0 ~ 30 の置換又は無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ基、N, N - ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N - n - オクチルアミノスルホニルアミノ基)、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリールスルホニルアミノ基、例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2, 3, 5 - トリ

10

20

30

40

50

クロロフェニルスルホニルアミノ基、p - メチルフェニルスルホニルアミノ基)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1~30の置換又は無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、n - ヘキサデシルチオ基)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~30の置換又は無置換のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ基、p - クロロフェニルチオ基、m - メトキシフェニルチオ基)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数2~30の置換又は無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2 - ベンゾチアゾリルチオ基、1 - フェニルテトラゾール - 5 - イルチオ基)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~30の置換又は無置換のスルファモイル基、例えば、N - エチルスルファモイル基、N - (3 - ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、N, N - ジメチルスルファモイル基、N - アセチルスルファモイル基、N - ベンゾイルスルファモイル基、N - (N'フェニルカルバモイル)スルファモイル基)、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数1~30の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基、6~30の置換又は無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、p - メチルフェニルスルフィニル基)、アルキル及びアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数1~30の置換又は無置換のアルキルスルホニル基、6~30の置換又は無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p - メチルフェニルスルホニル基)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2~30の置換又は無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7~30の置換又は無置換のアリールカルボニル基、例えば、アセチル基、ピバロイルベンゾイル基)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7~30の置換又は無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル基、o - クロロフェノキシカルボニル基、m - ニトロフェノキシカルボニル基、p - tert - ブチルフェノキシカルボニル基)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2~30の置換又は無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert - ブトキシカルボニル基、n - オクタデシルオキシカルボニル基)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数1~30の置換又は無置換のカルバモイル基、例えば、カルバモイル基、N - メチルカルバモイル基、N, N - ジメチルカルバモイル基、N, N - ジ - n - オクチルカルバモイル基、N - (メチルスルホニル)カルバモイル基)、アリール及びヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数6~30の置換又は無置換のアリールアゾ基、炭素数3~30の置換又は無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ基、p - クロロフェニルアゾ基、5 - エチルチオ - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イルアゾ基)、イミド基(好ましくは、N - スクシンイミド基、N - フタルイミド基)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基)、シリル基(好ましくは、炭素数3~30の置換又は無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル基、tert - ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基)を表す。

【0045】

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

【0046】

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

【0047】

R₂、R₃ は各々独立に置換基を表す。例としては上記 R₁ の例が挙げられる。好ましくは置換若しくは無置換のベンゼン環、置換若しくは無置換のシクロヘキサン環である。より好ましくは置換基を有するベンゼン環、置換基を有するシクロヘキサン環であり、さらに好ましくは4位に置換基を有するベンゼン環、4位に置換基を有するシクロヘキサン環である。

10

【0048】

R₄、R₅ は各々独立に置換基を表す。例としては上記 R₁ の例が挙げられる。好ましくは、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0より大きい電子吸引性の置換基であることが好ましく、 σ_p 値が0～1.5の電子吸引性の置換基を有していることがさらに好ましい。このような置換基としてはトリフルオロメチル基、シアノ基、カルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。また、R₄ と R₅ とが結合して環を形成してもよい。

【0049】

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

20

【0050】

A₁ 及び A₂ は -O-、-NR-（Rは水素原子又は置換基）、-S-、-CO- からそれぞれ独立に選ばれる基である。好ましくは -O-、-NR-（Rは置換基）、-S- からそれぞれ独立に選ばれる基である。

【0051】

nは0又は1が好ましく、0であることが最も好ましい。

【0052】

本発明に係る一般式（I）で表される化合物に関して具体例、及び合成法は、例えば特許4989984号公報に記載されている。

30

【0053】

一般式（I）で表される化合物は、100～300の温度範囲で液晶相を発現することが好ましい。より好ましくは120～200である。液晶相は、ネマチック相又はスメクティック相が好ましい。

【0054】

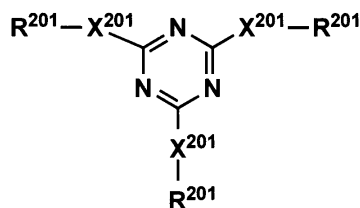
次に一般式（II）で表される化合物について説明する。本発明ではファンデルワールス体積が450～1000³の範囲内の化合物として、下記一般式（II）で表されるトリアジン化合物を用いることも好ましい。一般式（II）で表される構造を有する化合物はトリアジン環に3つの置換基を含み、その3つの置換基にそれぞれ芳香族環基又は複素環を導入することでファンデルワールス体積を本発明の範囲内に設定できる。それぞれの芳香族環基又は複素環にさらに置換基を設けることでファンデルワールス体積をコントロールすることが可能である。

40

【0055】

【化 7】

一般式(II)



【0056】

(一般式(II)中、三つの R^{201} は、各々独立に、オルト位、メタ位又はパラ位の少なくともいずれかに置換基を有する芳香族環若しくは複素環を表す。三つの X^{201} は、各々独立に、単結合又は NR^{202} を表す。ここで、三つの R^{202} は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基又は複素環基を表す。)

R^{201} が表す芳香族環は、フェニル又はナフチルであることが好ましく、フェニルであることが特に好ましい。 R^{201} が表す芳香族環はいずれかの置換位置に少なくとも一つの置換基を有することが好ましい。この置換基として適切な、嵩高さを基を選択することで、本発明に係るファンデルワールス体積を本発明の範囲内に設定することが容易にできる。

【0057】

前記置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、アルキル置換スルファモイル基、アルケニル置換スルファモイル基、アリール置換スルファモイル基、スルホンアミド基、カルバモイル、アルキル置換カルバモイル基、アルケニル置換カルバモイル基、アリール置換カルバモイル基、アミド基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基及びアシル基が含まれる。

【0058】

R^{201} が表す複素環基は、芳香族性を有することが好ましい。芳香族性を有する複素環は、一般に不飽和複素環であり、好ましくは最多の二重結合を有する複素環である。複素環は5員環、6員環又は7員環であることが好ましく、5員環又は6員環であることがさらに好ましく、6員環であることが最も好ましい。複素環のヘテロ原子は、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子であることが好ましく、窒素原子であることが特に好ましい。芳香族性を有する複素環としては、ピリジン環(複素環基としては、2-ピリジル又は4-ピリジル)が特に好ましい。複素環基は、置換基を有していてもよい。複素環基の置換基の例は、上記アリール部分の置換基の例と同様である。

【0059】

X^{201} が単結合である場合の複素環基は、窒素原子に遊離原子価をもつ複素環基であることが好ましい。窒素原子に遊離原子価をもつ複素環基は、5員環、6員環又は7員環であることが好ましく、5員環又は6員環であることがさらに好ましく、5員環であることが最も好ましい。複素環基は、複数の窒素原子を有していてもよい。また、複素環基は、窒素原子以外のヘテロ原子(例えば、O、S)を有していてもよい。以下に、窒素原子に遊離原子価をもつ複素環基の例を示す。ここで、 $-C_4H_9^n$ は、 $n-C_4H_9$ を示す。

【0060】

10

20

30

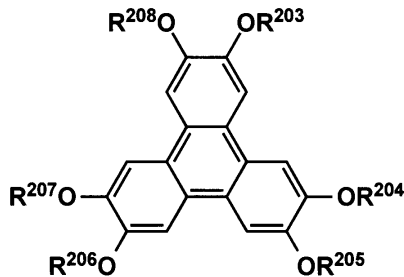
40

て、下記一般式(III)で表されるトリフェニレン化合物を用いることも好ましい。一般式(III)で表される構造を有する化合物は、ファンデルワールス体積の大きいトリフェニレンを基本骨格としたもので、さらにアルコキシ基を導入することでファンデルワールス体積を本発明の範囲内に設定できる。

【0067】

【化9】

一般式(III)



10

【0068】

(上記一般式(III)中、 $R^{203} \sim R^{208}$ は各々独立して、水素原子又は置換基を表す。)

20

$R^{203} \sim R^{208}$ として適切な、嵩高さの基を選択することで、本発明に係るファンデルワールス体積を本発明の範囲内に設定することが容易にできる。

【0069】

$R^{203} \sim R^{208}$ が各々表す置換基としては、アルキル基(好ましくは炭素数1~40、より好ましくは炭素数1~30、特に好ましくは炭素数1~20のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる)、アルケニル基(好ましくは、炭素数2~40、より好ましくは炭素数2~30、特に好ましくは炭素数2~20のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基などが挙げられる)、アルキニル基(好ましくは、炭素数2~40、より好ましくは炭素数2~30、特に好ましくは炭素数2~20のアルキニル基であり、例えば、プロパルギル基、3-ペンチニル基などが挙げられる)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12のアリール基であり、例えば、フェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基などが挙げられる)、置換若しくは無置換のアミノ基(好ましくは炭素数0~40、より好ましくは炭素数0~30、特に好ましくは炭素数0~20のアミノ基であり、例えば、無置換アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基などが挙げられる)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~40、より好ましくは炭素数1~30、特に好ましくは炭素数1~20のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが挙げられる)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~40、より好ましくは炭素数6~30、特に好ましくは炭素数6~20のアリールオキシ基であり、例えば、フェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが挙げられる)、アシル基(好ましくは炭素数1~40、より好ましくは炭素数1~30、特に好ましくは炭素数1~20のアシル基であり、例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピパロイル基などが挙げられる)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~40、より好ましくは炭素数2~30、特に好ましくは炭素数2~20のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~40、より好ましくは炭素数7~30、特に好ましくは炭素数7~20のアリールオキシカルボニル基であり、例えば、フェニルオキシカルボニル基などが挙げられる)、アシルオキシ基(好ましく

30

40

50

は炭素数 2 ~ 40、より好ましくは炭素数 2 ~ 30、特に好ましくは炭素数 2 ~ 20 のアシルオキシ基であり、例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数 2 ~ 40、より好ましくは炭素数 2 ~ 30、特に好ましくは炭素数 2 ~ 20 のアシルアミノ基であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 2 ~ 40、より好ましくは炭素数 2 ~ 30、特に好ましくは炭素数 2 ~ 20 のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 7 ~ 40、より好ましくは炭素数 7 ~ 30、特に好ましくは炭素数 7 ~ 20 のアリーロキシカルボニルアミノ基であり、例えば、フェニロキシカルボニルアミノ基などが挙げられる)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 30、特に好ましくは炭素数 1 ~ 20 のスルホニルアミノ基であり、例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる)、スルファモイル基(好ましくは炭素数 0 ~ 40、より好ましくは炭素数 0 ~ 30、特に好ましくは炭素数 0 ~ 20 のスルファモイル基であり、例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる)、カルバモイル基(好ましくは炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 30、特に好ましくは炭素数 1 ~ 20 のカルバモイル基であり、例えば、無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 30、特に好ましくは炭素数 1 ~ 20 であり、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基などが挙げられる)、アリールチオ基(好ましくは、炭素数 6 ~ 40、より好ましくは炭素数 6 ~ 30、特に好ましくは炭素数 1 ~ 20、例えば、フェニルチオ基などが挙げられる)、スルホニル基(好ましくは炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 30、特に好ましくは炭素数 1 ~ 20 のスルホニル基であり、例えば、メシル基、トシル基などが挙げられる)、スルフィニル基(好ましくは炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 30、特に好ましくは炭素数 1 ~ 20 のスルフィニル基であり、例えば、メタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる)、ウレイド基(好ましくは炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 30、特に好ましくは炭素数 1 ~ 20 のウレイド基であり、例えば、無置換のウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基などが挙げられる)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数 1 ~ 40、より好ましくは炭素数 1 ~ 30、特に好ましくは炭素数 1 ~ 20 のリン酸アミド基であり、例えば、ジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基などが挙げられる)、ヒドロキシ基、メルカプト基、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)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは 1 ~ 12 のヘテロ環基であり、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を有するヘテロ環基であり、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、1, 3, 5 - トリアジル基などが挙げられる)、シリル基(好ましくは、炭素数 3 ~ 40、より好ましくは炭素数 3 ~ 30、特に好ましくは、炭素数 3 ~ 24 のシリル基であり、例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる)が含まれる。これらの置換基はさらにこれらの置換基によって置換されていてもよい。また、置換基を二つ以上有する場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに結合して環を形成していてもよい。

【0070】

$R^{203} \sim R^{208}$ が各々表す置換基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、置換若しくは無置換のアミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はハロゲン原子である。

【0071】

10

20

30

40

50

以下に一般式 (III) で表される化合物は、例えば、特開 2008 - 52267 号公報及び特開 2008 - 89885 号公報に記載されている。また、一般式 (III) で表される化合物は、例えば、特開 2005 - 134884 号公報に記載の方法等、公知の方法により合成することができる。

【0072】

次に一般式 (IV) で表される化合物について説明する。

【0073】

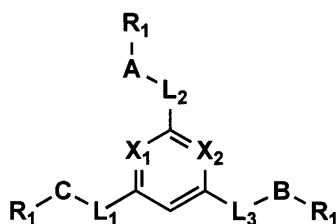
本発明においてファンデルワールス体積が $450 \sim 1000$ ³ の範囲内の化合物として、下記一般式 (IV) で表される化合物も好ましく用いることができる。一般式 (IV) で表される構造を有する化合物はベンゼン環、ピリジン環又はピリミジン環を基本骨格として、3つの置換基を含み、その3つの置換基にそれぞれ芳香族環基又は複素環を導入することでファンデルワールス体積を本発明の範囲内に設定できる。また、それぞれの芳香族環基又は複素環にさらに置換基を設けることでファンデルワールス体積をコントロールすることが可能である。

10

【0074】

【化10】

一般式(IV)



20

【0075】

(一般式 (IV) 中、A、B 及び C は芳香族環又は芳香族ヘテロ環を表す。L₁、L₂ 及び L₃ は、単なる結合手、アルキレン基、-COO-、-NR₂-、-OCO-、-OCOO-、-O-、-S-、-NHCO- 又は -CONH- から選ばれる2個の連結基を表す。X₁ 及び X₂ は、炭素原子又は窒素原子を表す。R₁ は、置換基を表し、R₂ は水素原子又は置換基を表す。)

30

前記一般式 (IV) において、A 及び B 及び C は芳香環若しくは芳香族ヘテロ環を表す。芳香環としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。芳香族ヘテロ環基としては、例えば、ピリジル基、ピリミジル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、イミダゾリル基、カルバゾリル基、インドリル基等を挙げることができ、リターデーション発現性の観点からフェニル基、ピリジル基、オキサジアゾリル基が好ましく、フェニル基、オキサジアゾリル基がさらに好ましい。

【0076】

また、前記一般式 (IV) における L₁ 及び L₂ 及び L₃ は単なる結合手、アルキレン基、-COO-、-NR₂-、-OCO-、-OCOO-、-O-、-S-、-NHCO-、-CONH- から選ばれる2個の連結基を表す。これらの中では、単なる結合手、-COO-、-NR₂-、-NHCO-、-CONH-、が好ましく、単なる結合手、-NR₂-、-NHCO-、-CONH- がさらに好ましい。

40

【0077】

前記一般式 (IV) における R₁ は置換基を表しこの置換基として適切な、嵩高さの基を選択することで、本発明に係るファンデルワールス体積を容易にコントロールすることが可能である。

【0078】

前記一般式 (IV) における R₁ は置換基を表し、置換基としてはアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシ

50

ル基、オクチル基、ドデシル基、トリフルオロメチル基等)、シクロアルキル基(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、アダマンチル基等)、アリアル基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル基、ピリミジル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、イミダゾリル基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等)、アリアルチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、スチリル基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等)、アルキニル基(例えば、プロパルギル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等)、アリアルスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基等)、アルキルスルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基等)、アリアルスルフィニル基(例えば、フェニルスルフィニル基等)、ホスホノ基、アシル基(例えば、アセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、ブチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等)、シアノ基、アルキルオキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等)、アリアルオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、シロキシ基、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホン酸基、スルホン酸の塩、アミノカルボニルオキシ基、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基等)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ基、クロロフェニルアミノ基、トルイジノ基、アニシジノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、イミド基、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニルアミノ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等)、アリアルオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基等)、カルバメート基(例えば、メチルカルバメート基、フェニルカルバメート基)、アルキルオキシフェニル基(例えば、メトキシフェニル基等)、アシルオキシフェニル基(例えば、アセチルオキシフェニル基等)、チオウレイド基、カルボキシ基、カルボン酸の塩、ヒドロキシ基、メルカプト基、ニトロ基の各基を表す。これらの置換基はさらに同様の基でさらに複数置換されていても良く、隣り合う置換基同士が結合して環を形成しても良い。

【0079】

前記一般式(IV)における R_1 としては、アルキル基、炭素数4以下のアルキルオキシ基、アリアルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、カルバメート基、カーボネート基、ヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基が好ましく、炭素数4以下のアルキルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、カルバメート基、アミノ基がさらに好ましく、炭素数4以下のアルキルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、カルバメート基、カーボネート基が特に好ましい。

【0080】

10

20

30

40

50

前記一般式(IV)における R_1 の置換位置としては特に制限は無いが、A及びB及びCが6員環の場合は L_1 及び L_2 及び L_3 に対してパラ位及びメタ位が好ましい。

【0081】

前記一般式(IV)における R_1 は複数置換していても良く、それらは互いに同一でも異なっても良い。好ましい置換基の数としては1～3である。

【0082】

前記一般式(IV)の L_1 及び L_2 及び L_3 が単なる結合手を表す場合、 R_1 で表される置換基としてはアルキル基、アルキルオキシ基が好ましい。

【0083】

前記一般式(IV)における R_2 は水素原子、又は置換基を表し、置換基としては前述した R_1 で表される置換基を上げることができる。

10

【0084】

前記一般式(IV)における R_2 としては、水素原子、アルキル基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0085】

前記一般式(IV)における X_1 及び X_2 は炭素原子若しくは窒素原子を表し、互いに異なっても同一でも良い。

【0086】

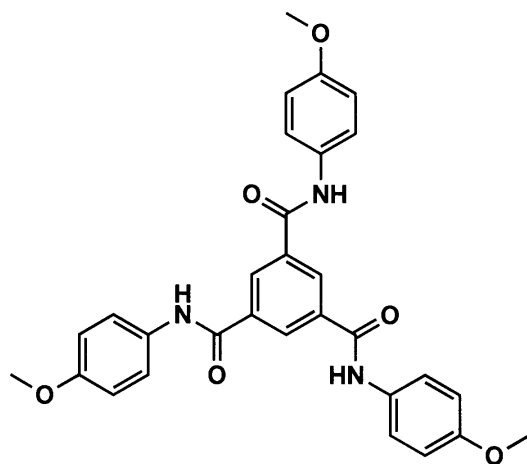
以下に前記一般式(IV)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明は下記具体例に何ら限定されるものではない。

20

【0087】

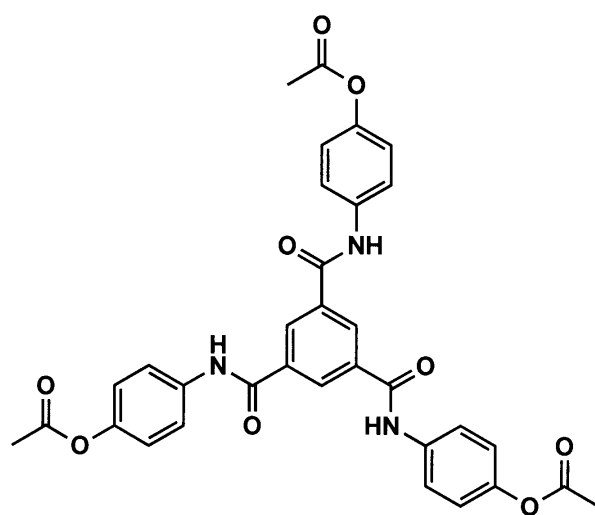
【化 1 1】

IV-(1)



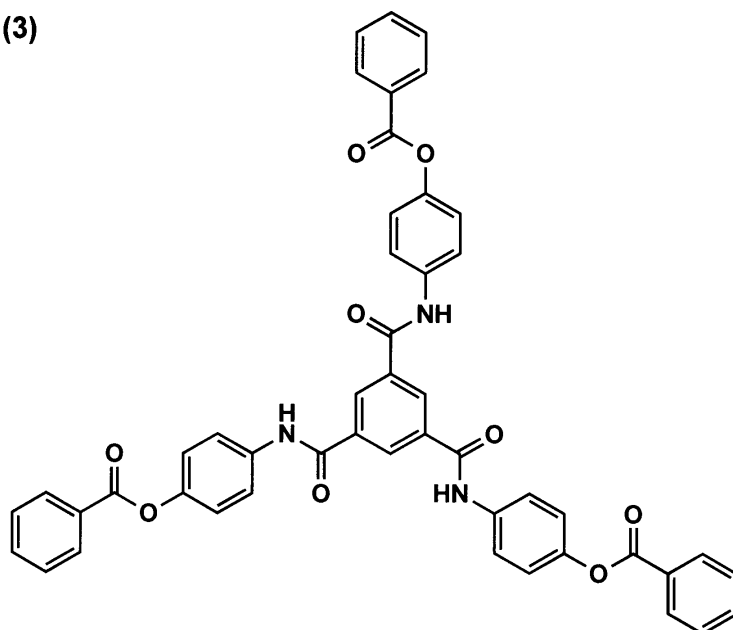
10

IV-(2)



20

IV-(3)



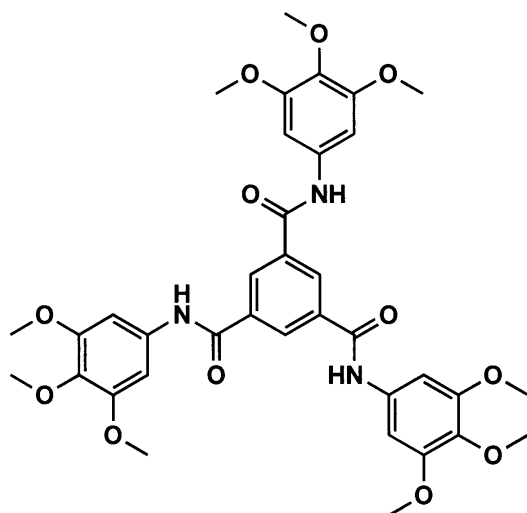
30

40

【 0 0 8 8 】

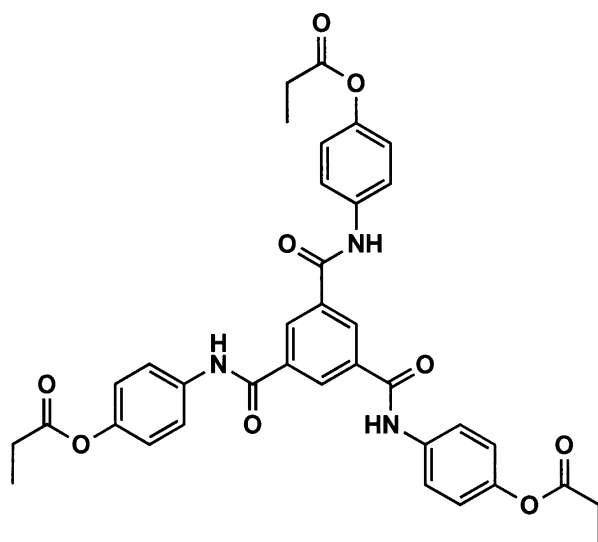
【化 1 2】

IV-(4)



10

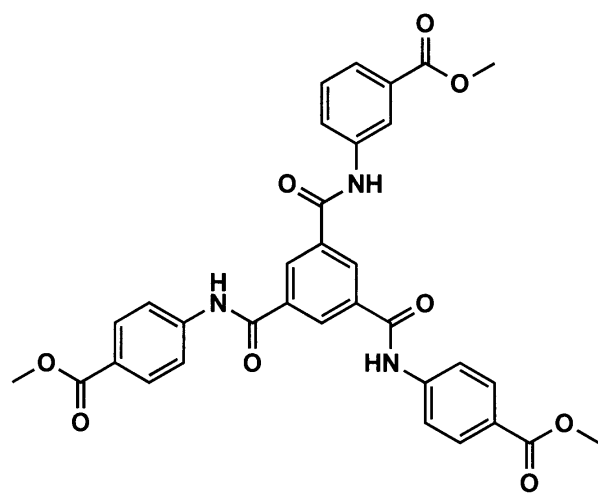
IV-(5)



20

30

IV-(6)

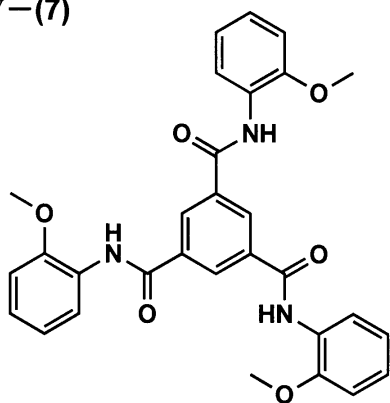


40

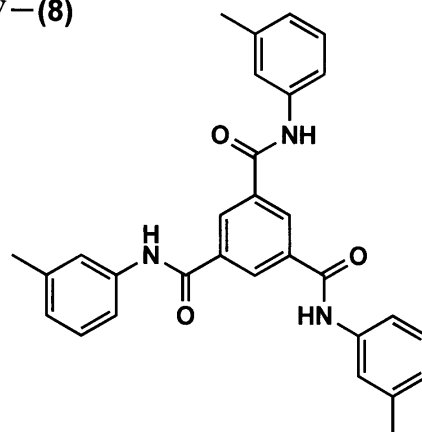
【 0 0 8 9 】

【化 1 3】

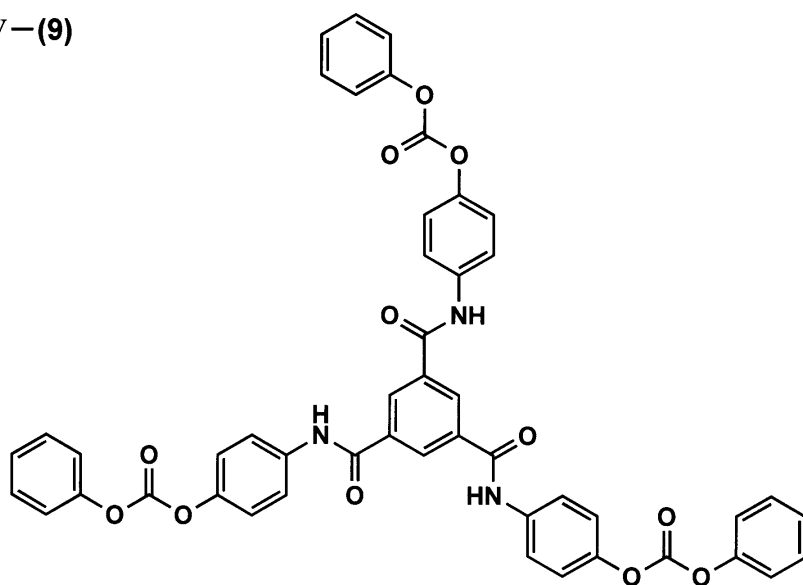
IV-(7)



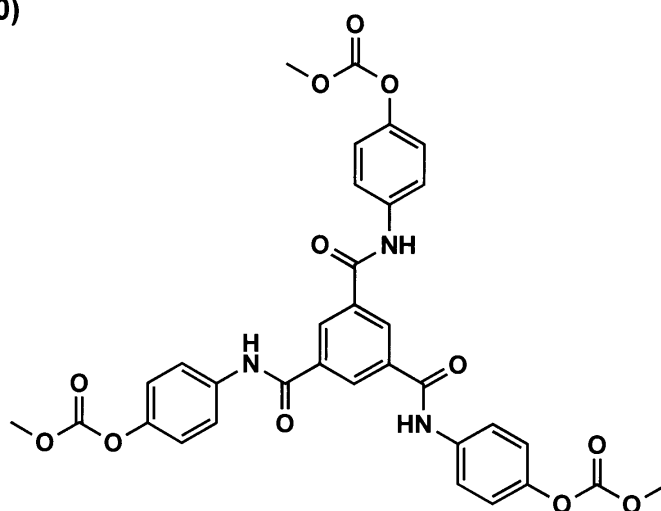
IV-(8)



IV-(9)



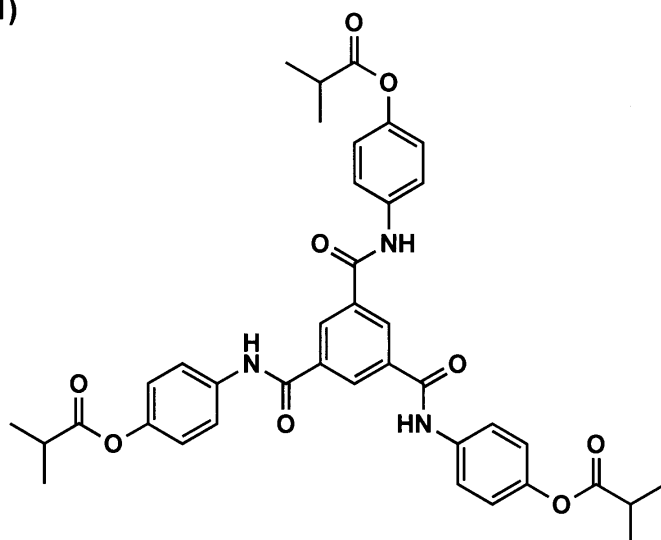
IV-(10)



【 0 0 9 0 】

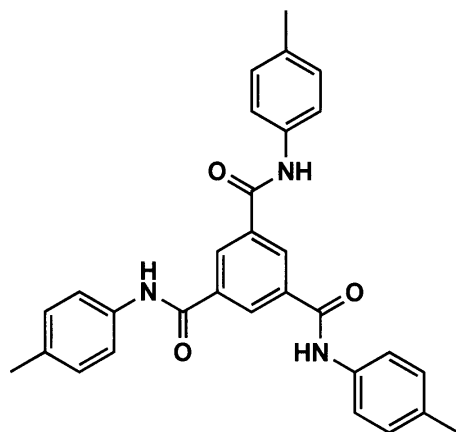
【化 1 4】

IV-(11)



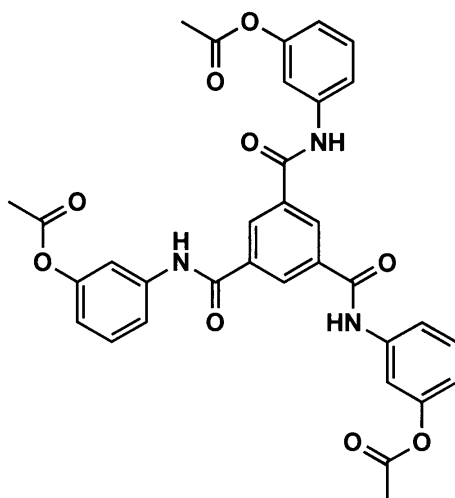
10

IV-(12)



20

IV-(13)



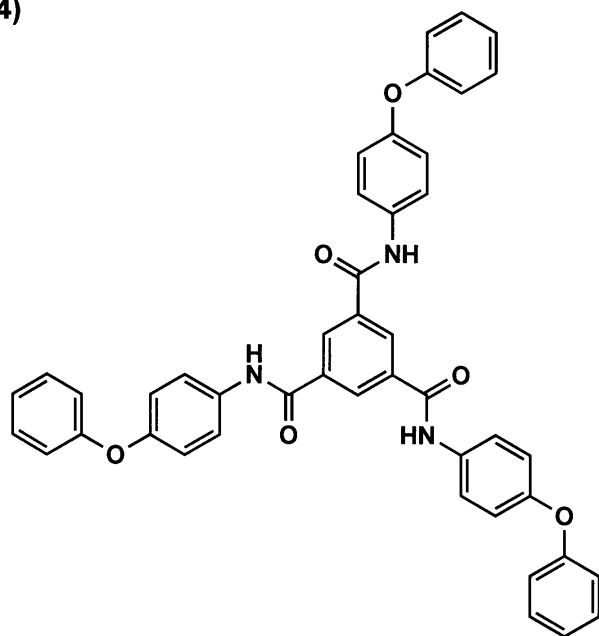
30

40

【 0 0 9 1】

【化 1 5】

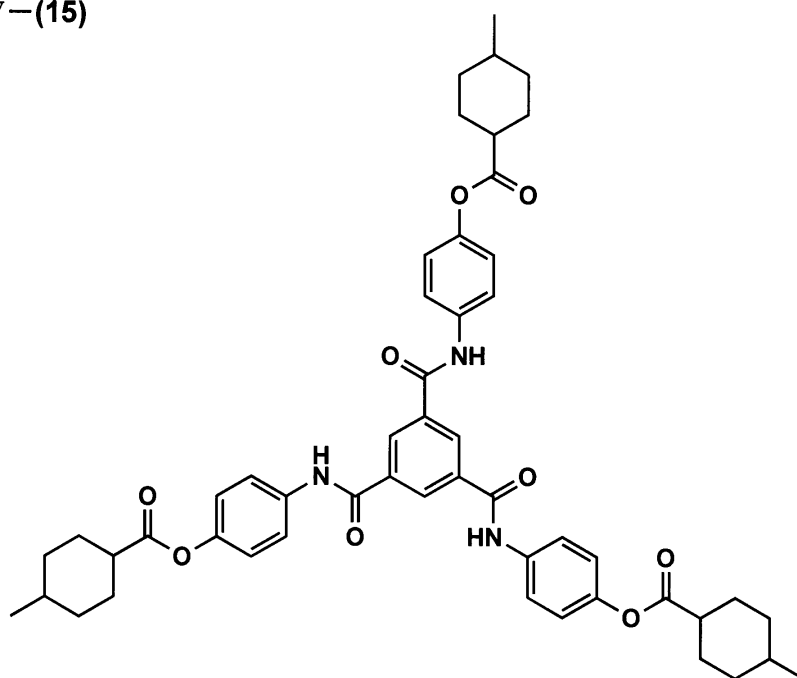
IV-(14)



10

20

IV-(15)



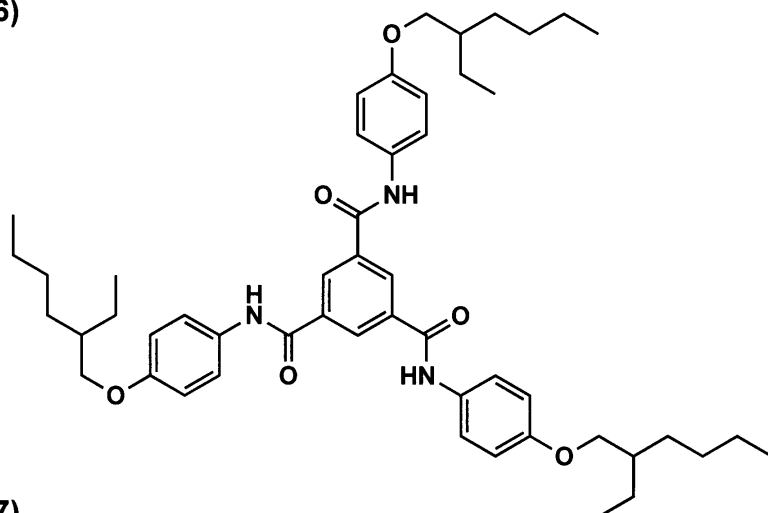
30

【 0 0 9 2 】

40

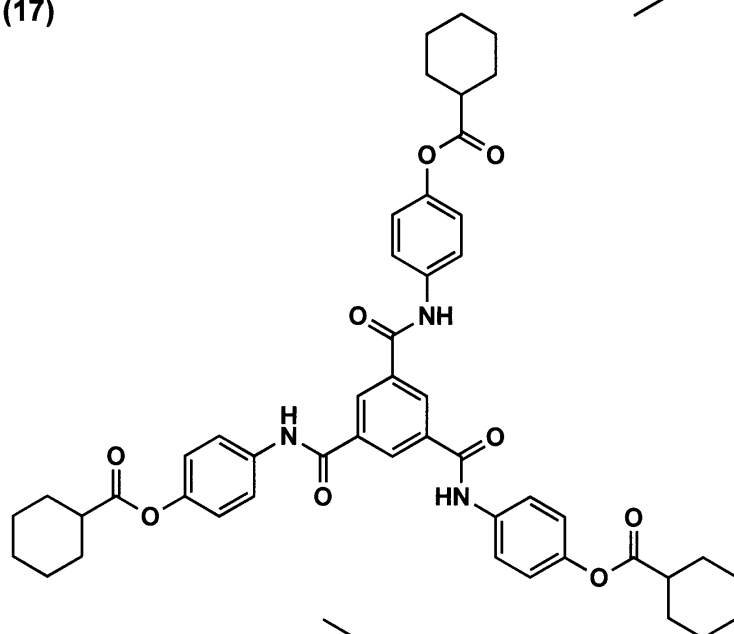
【化 1 6】

IV-(16)



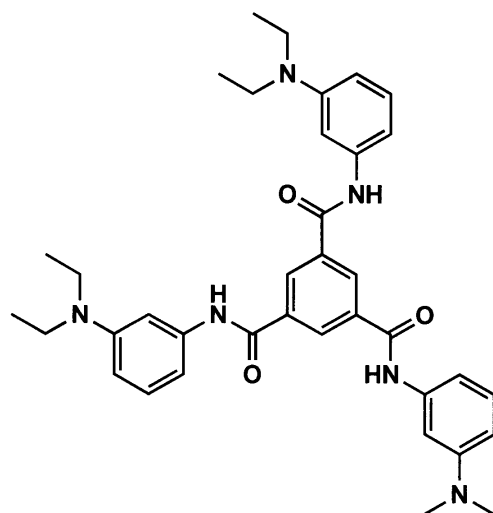
10

IV-(17)



20

IV-(18)



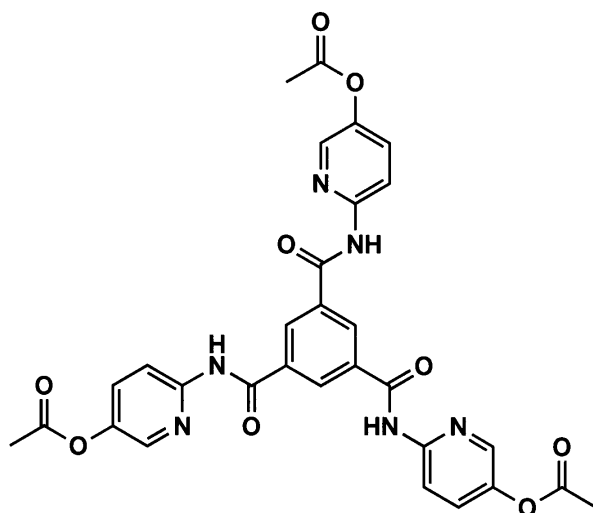
30

40

【 0 0 9 3 】

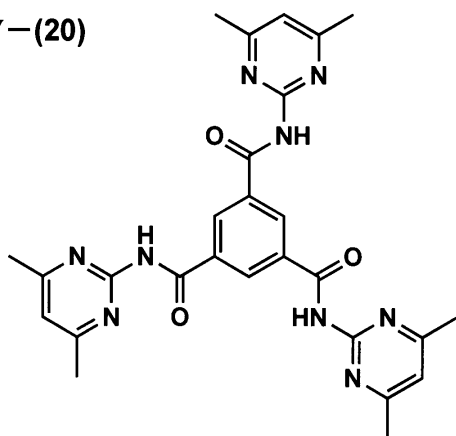
【化 1 7】

IV-(19)

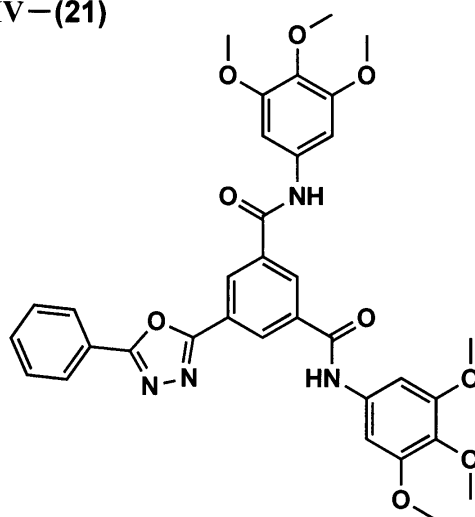


10

IV-(20)

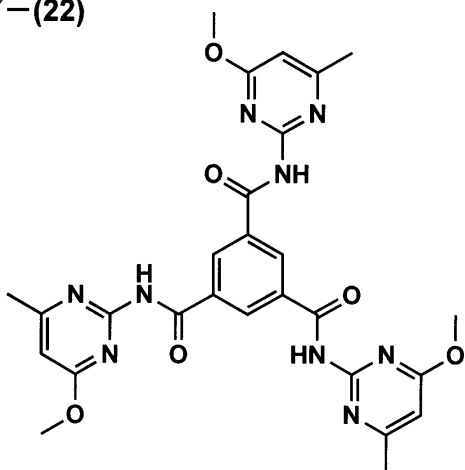


IV-(21)



20

IV-(22)

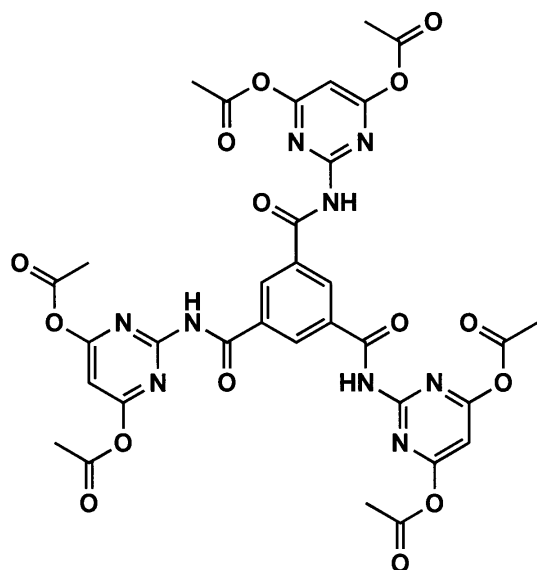


30

40

【 0 0 9 4 】

IV-(23)



10

Cc1cc(C)nc(NC(=O)c2ccc(cc2C(=O)Nc3cc(C)nc(C)c3)c4nn(C5=CC=CC=C5)O4)c1

20

COc1ccc2nc(s2)NC(=O)c3ccc(cc3C(=O)Nc4nc5ccc(OC)cc5s4)C(=O)Nc6nc7ccc(OC)cc7s6

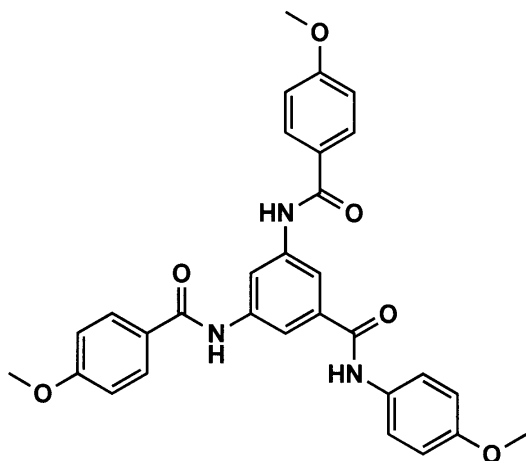
30

40

【 0 0 9 5 】

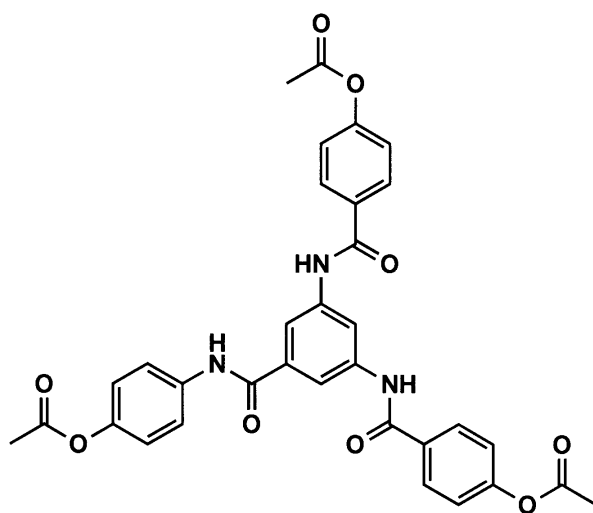
【化 1 9】

IV-(26)



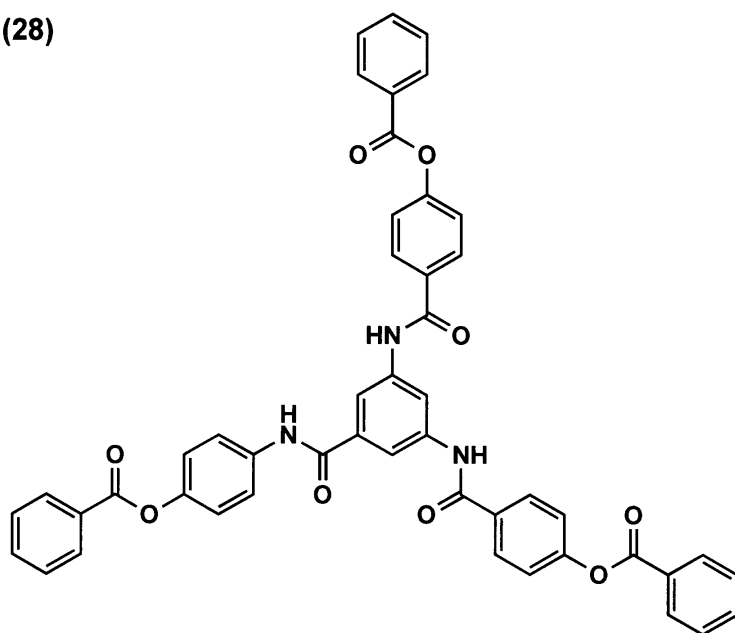
10

IV-(27)



20

IV-(28)



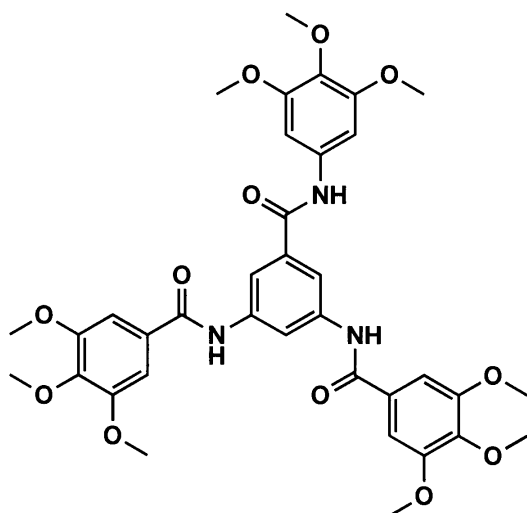
30

40

【 0 0 9 6】

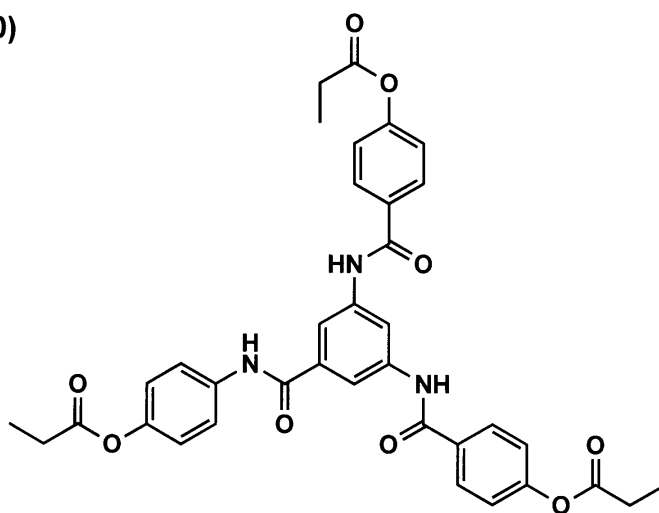
【化 20】

IV-(29)



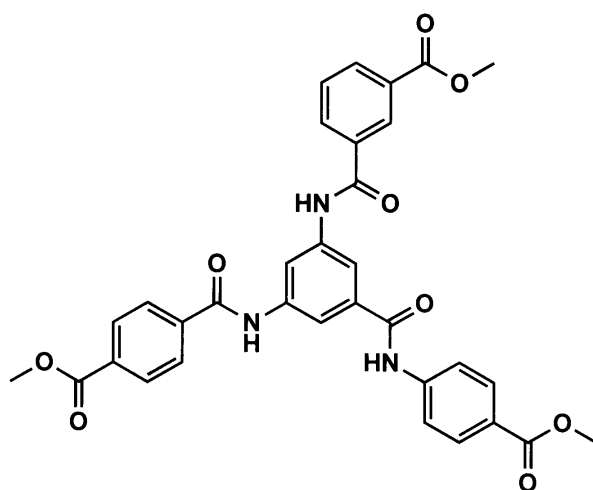
10

IV-(30)



20

IV-(31)

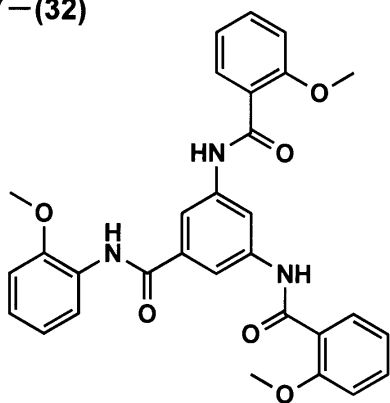


40

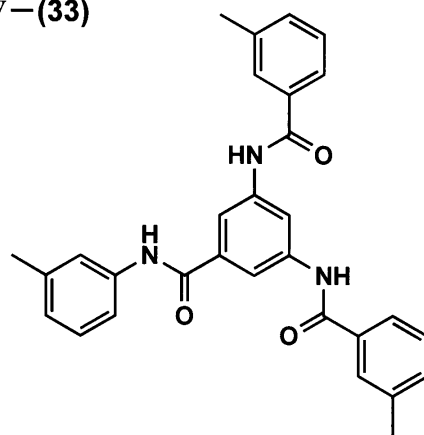
【 0 0 9 7 】

【化 2 1】

IV-(32)

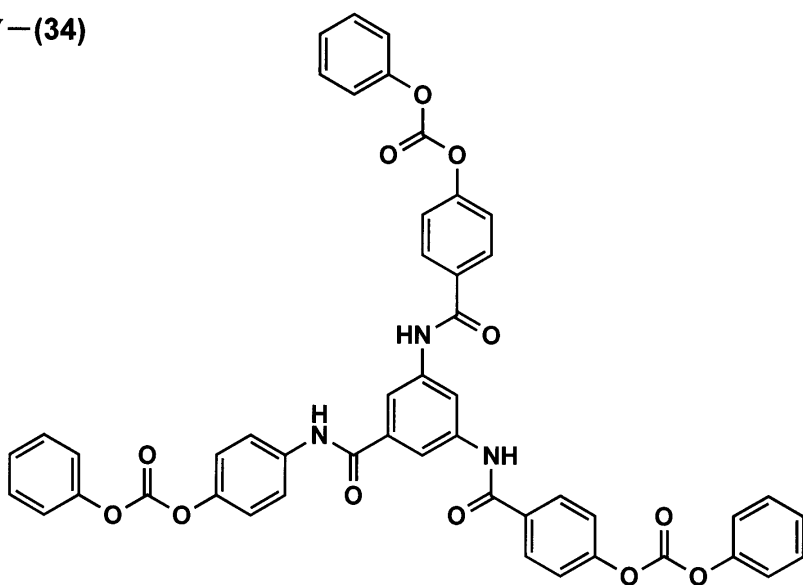


IV-(33)



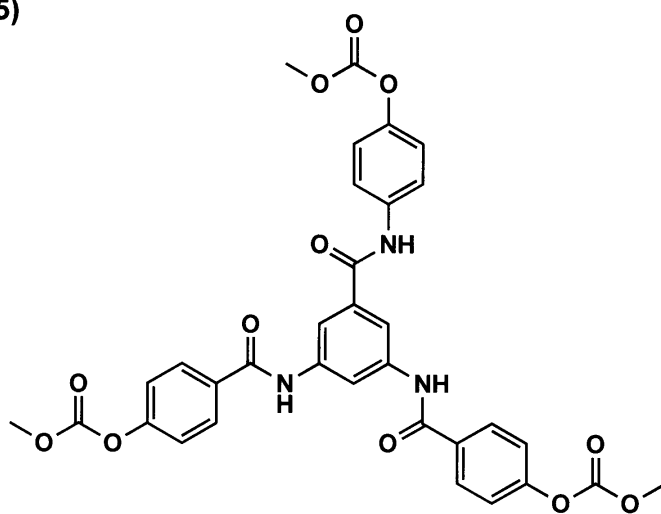
10

IV-(34)



20

IV-(35)



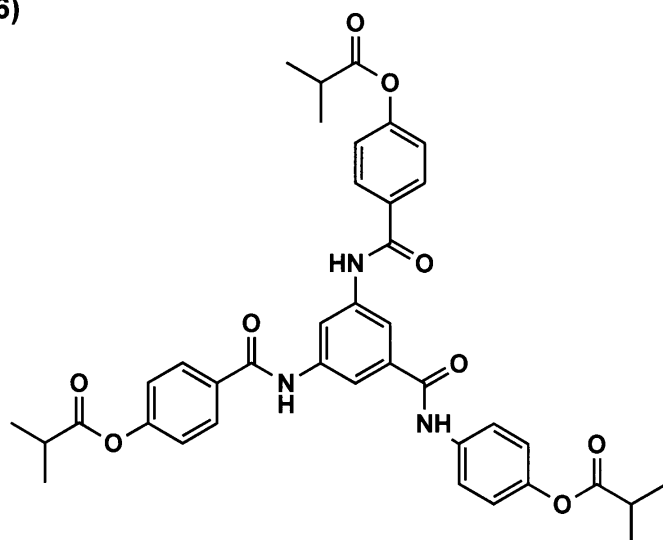
30

40

【 0 0 9 8 】

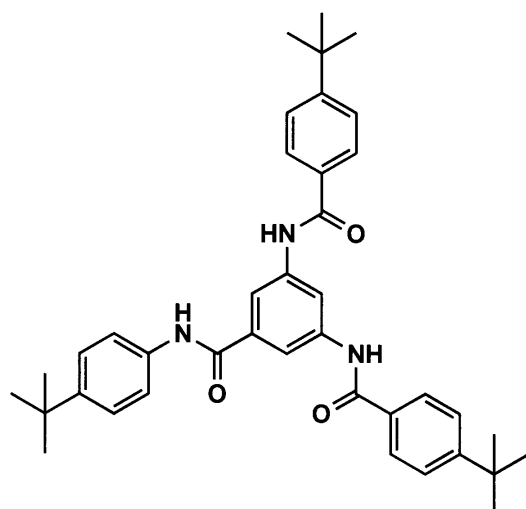
【化 2 2】

IV-(36)



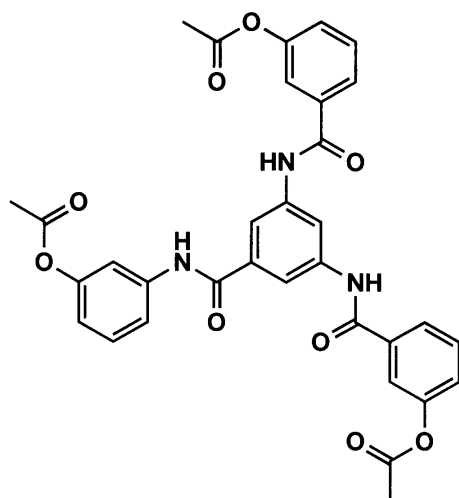
10

IV-(37)



20

IV-(38)



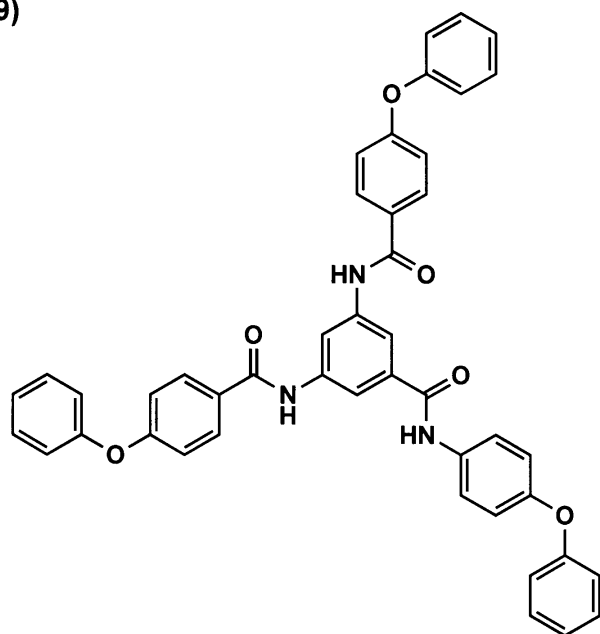
30

40

【 0 0 9 9】

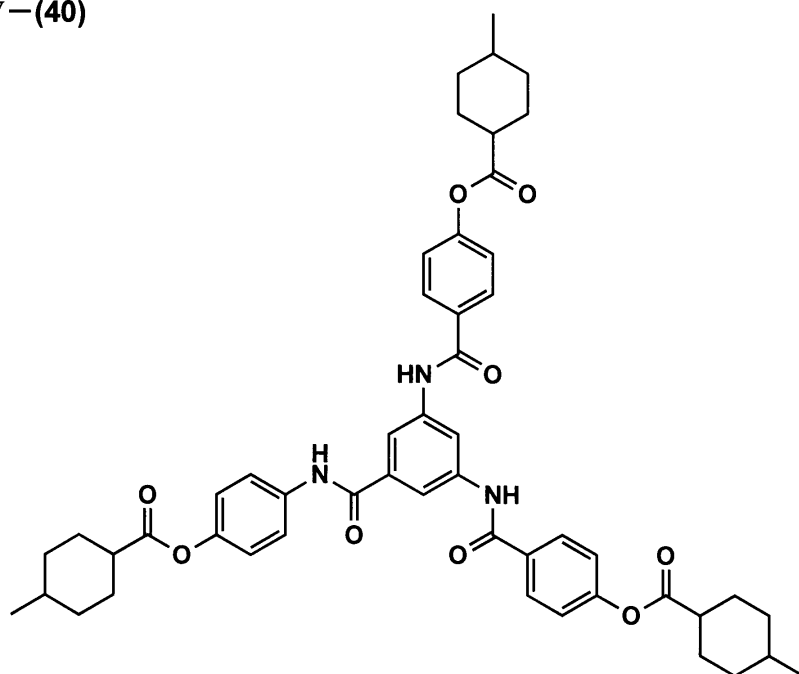
【化 2 3】

IV-(39)



10

IV-(40)



20

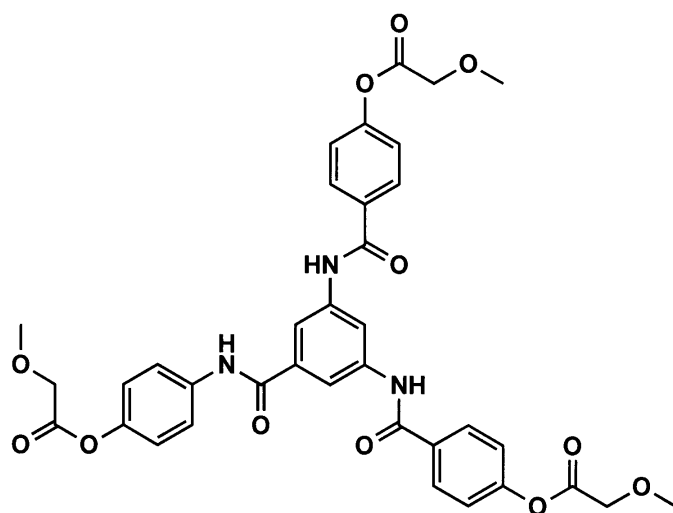
30

【 0 1 0 0 】

40

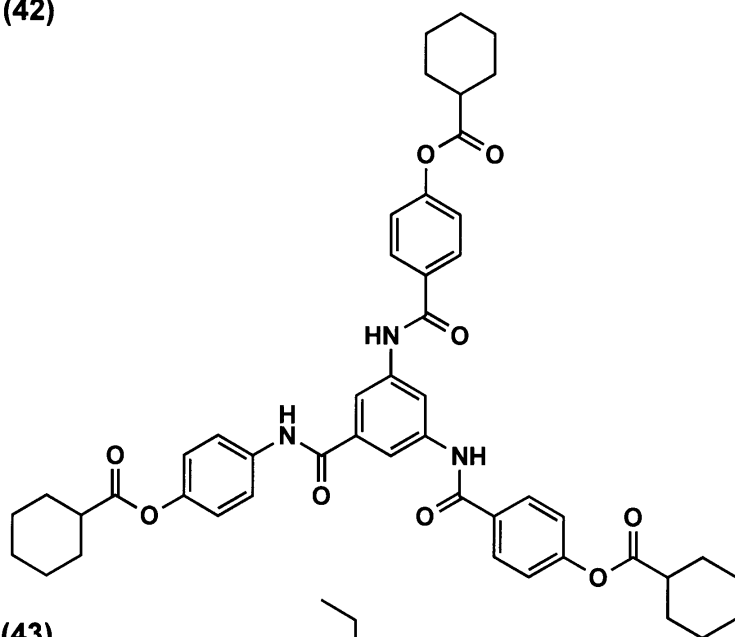
【化 2 4】

IV-(41)



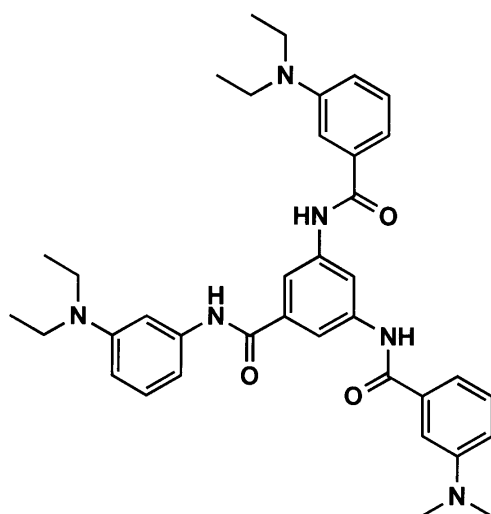
10

IV-(42)



20

IV-(43)

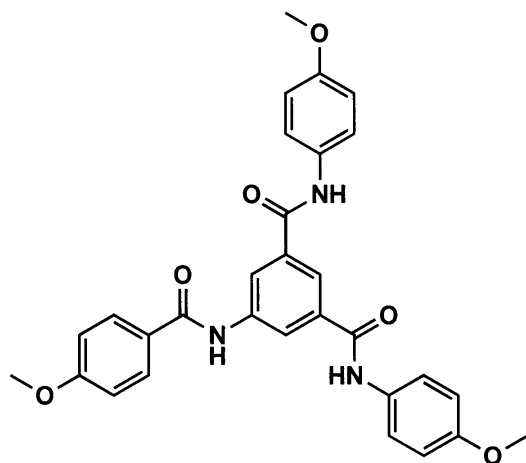


40

【 0 1 0 1】

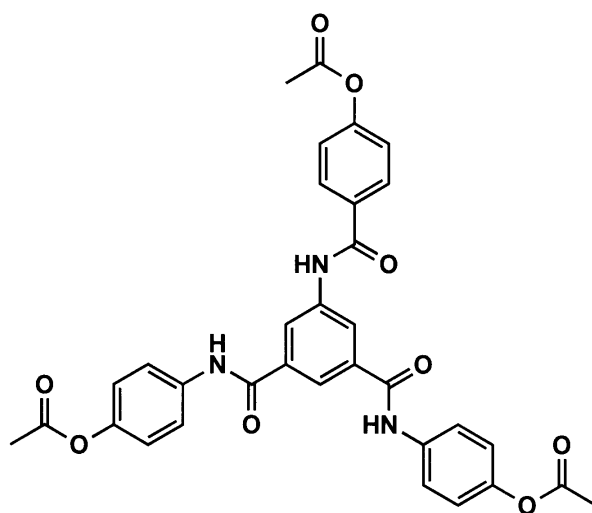
【化 2 5】

IV-(44)



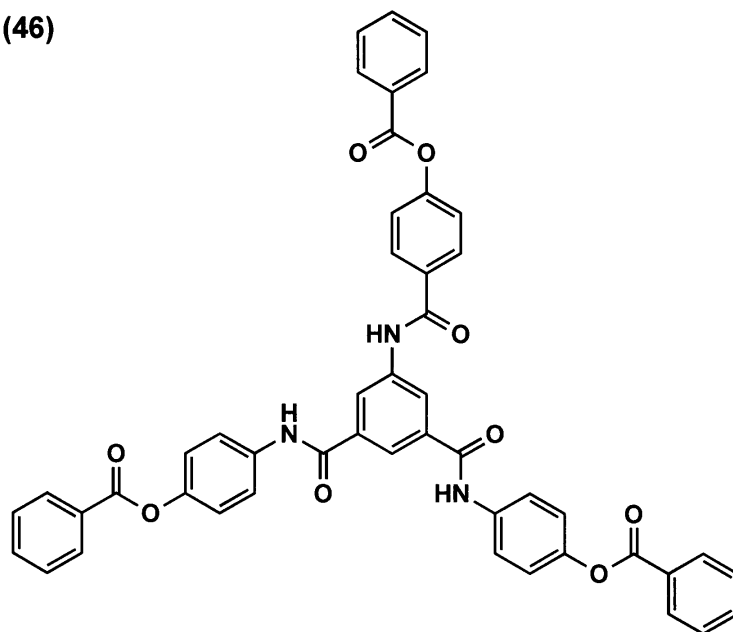
10

IV-(45)



20

IV-(46)



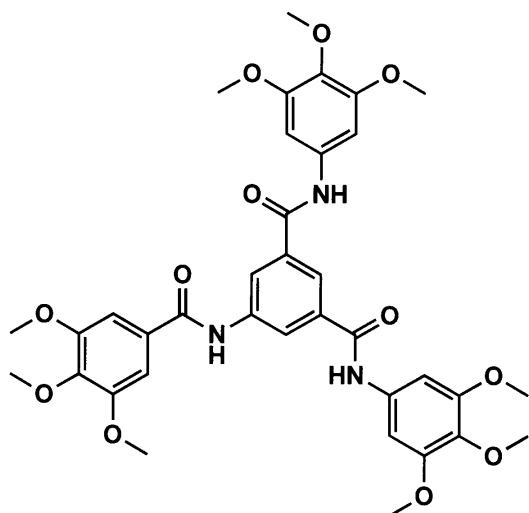
30

40

【 0 1 0 2】

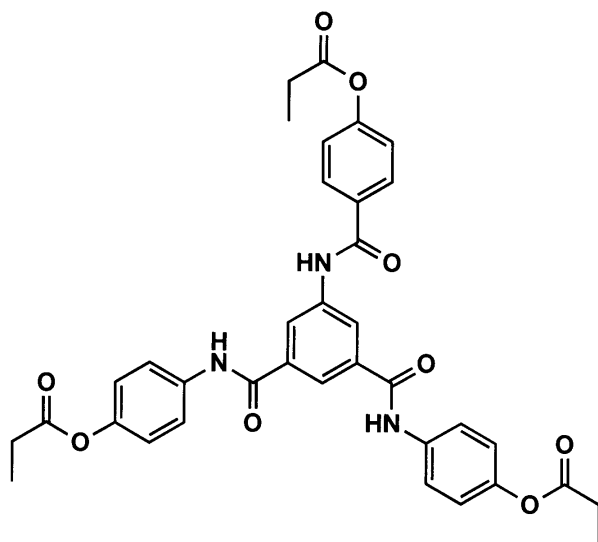
【化 2 6】

IV-(47)



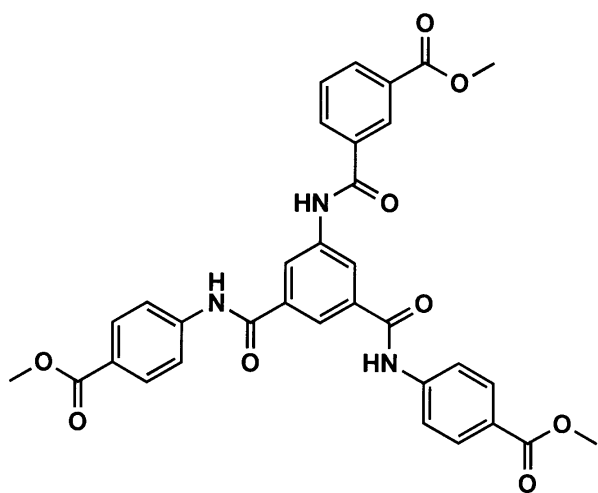
10

IV-(48)



20

IV-(49)



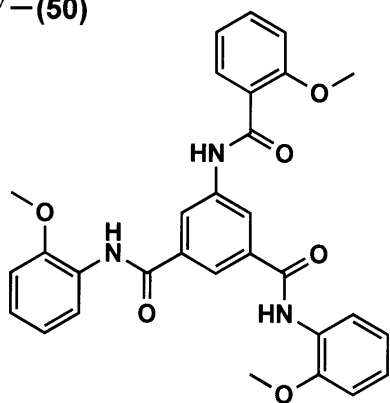
30

40

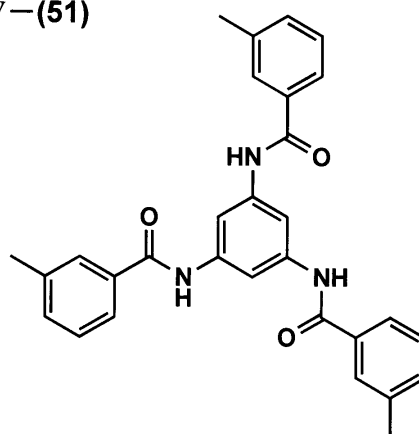
【 0 1 0 3】

【化 2 7】

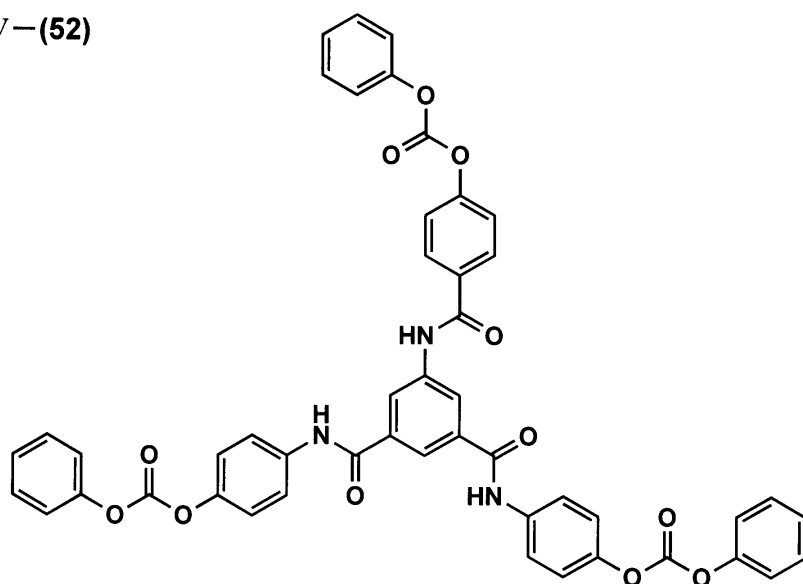
IV-(50)



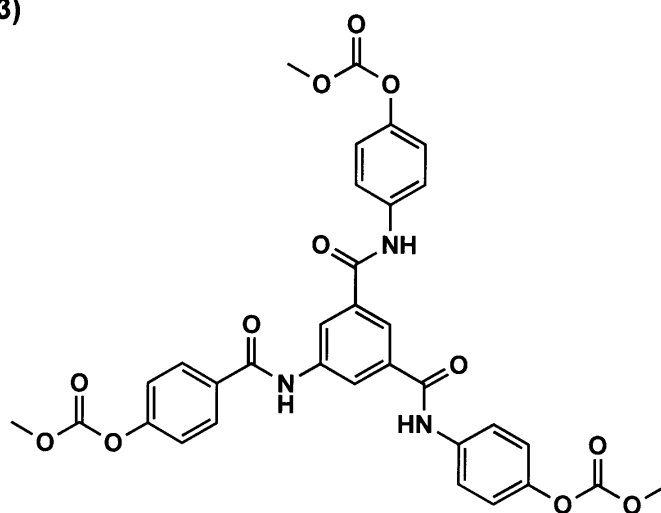
IV-(51)



IV-(52)



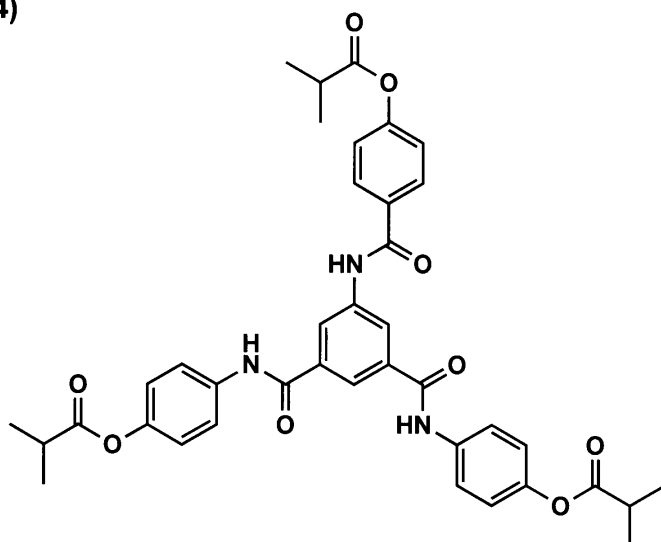
IV-(53)



【 0 1 0 4】

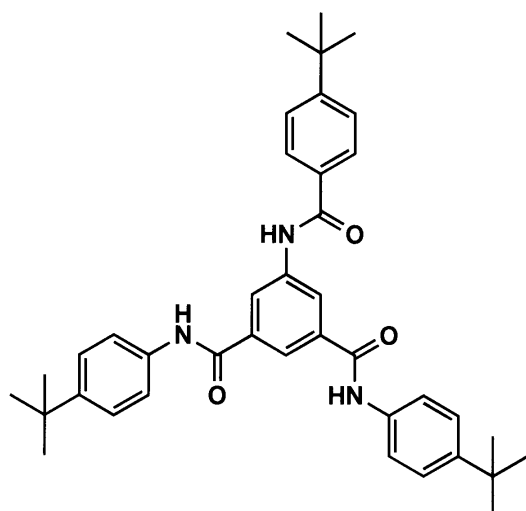
【化 2 8】

IV-(54)



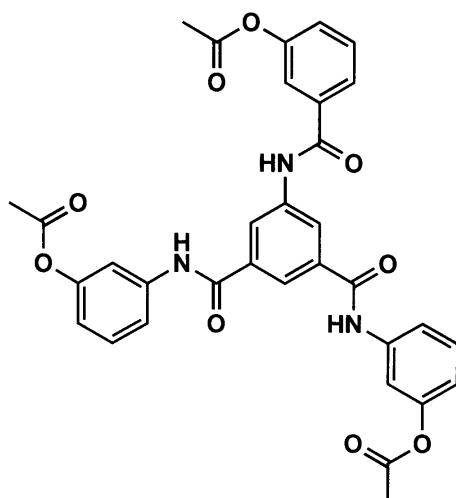
10

IV-(55)



20

IV-(56)



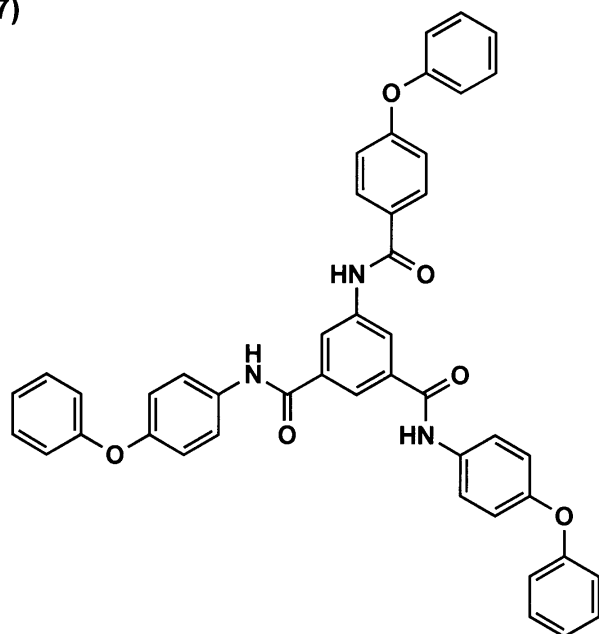
30

40

【 0 1 0 5】

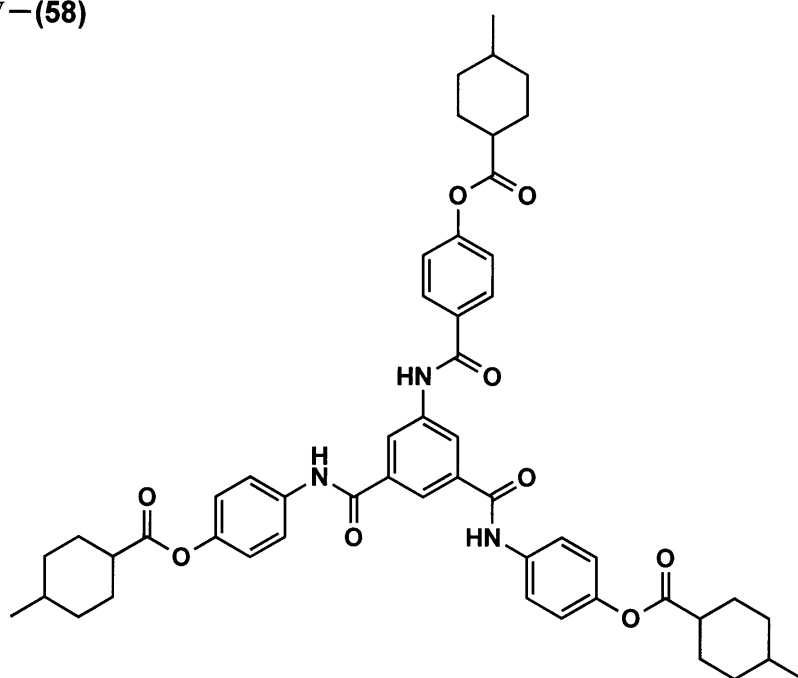
【化 2 9】

IV-(57)



10

IV-(58)



20

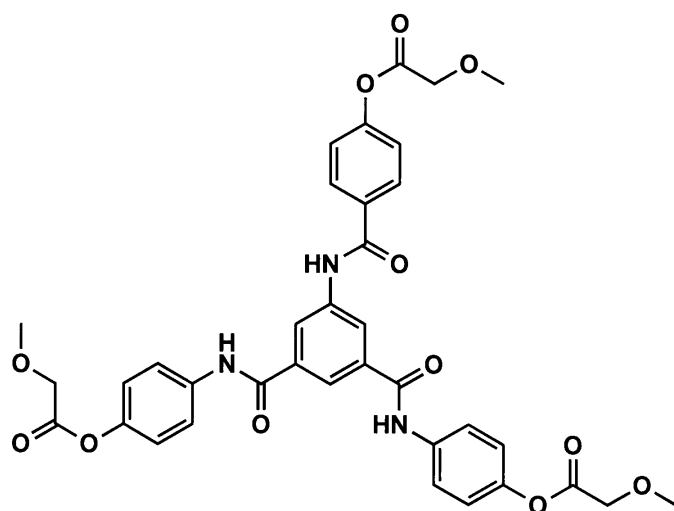
30

【 0 1 0 6】

40

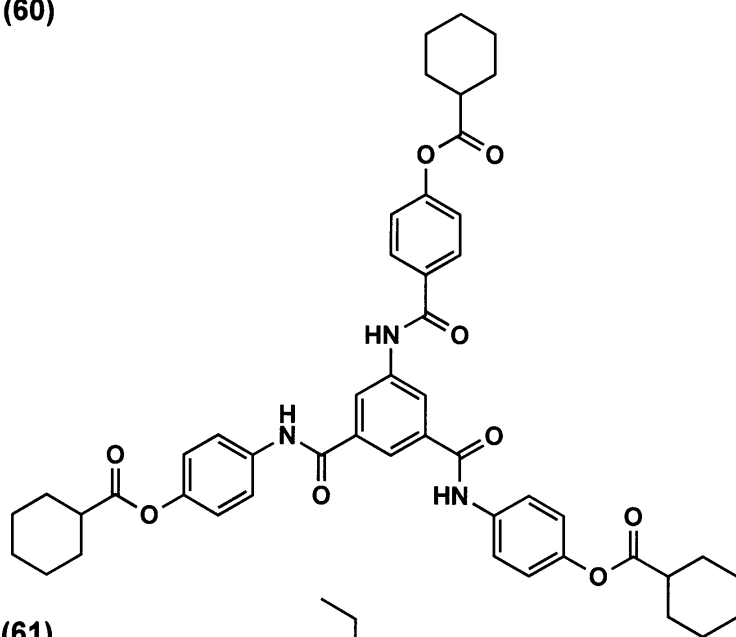
【化 3 0】

IV-(59)



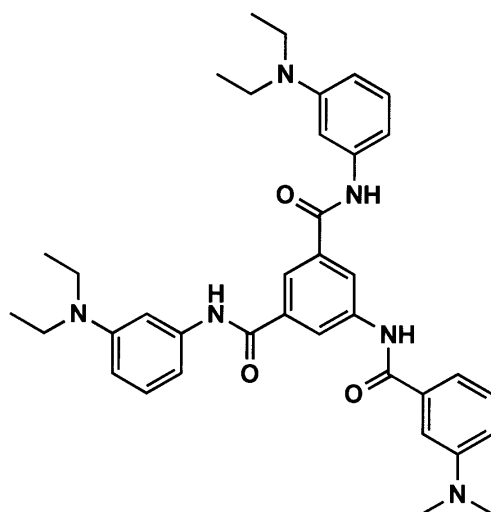
10

IV-(60)



20

IV-(61)

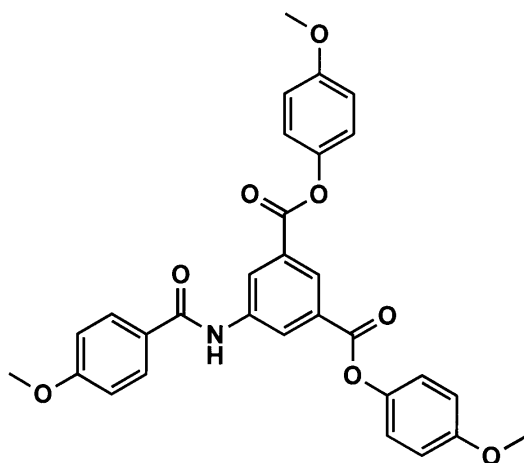


40

【 0 1 0 7】

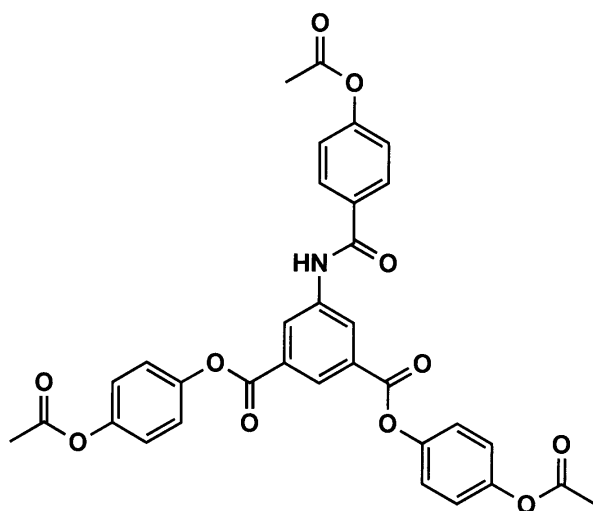
【化 3 1】

IV-(62)



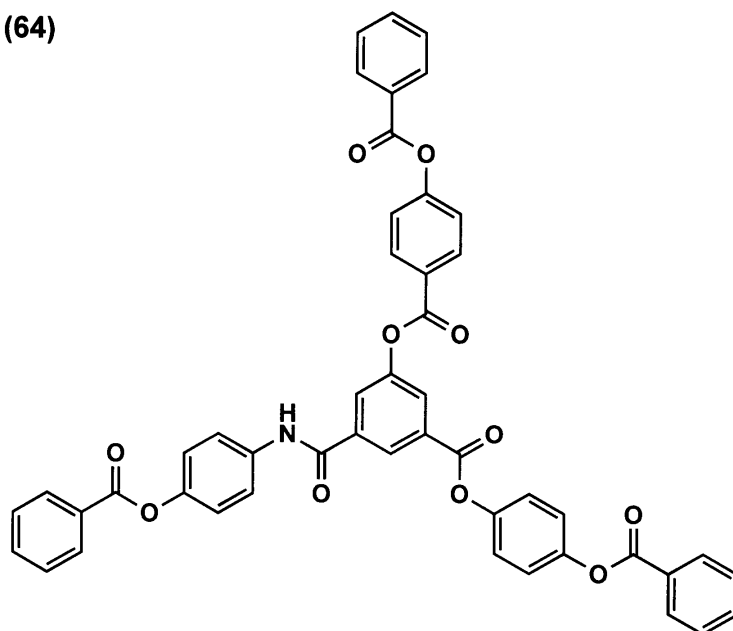
10

IV-(63)



20

IV-(64)



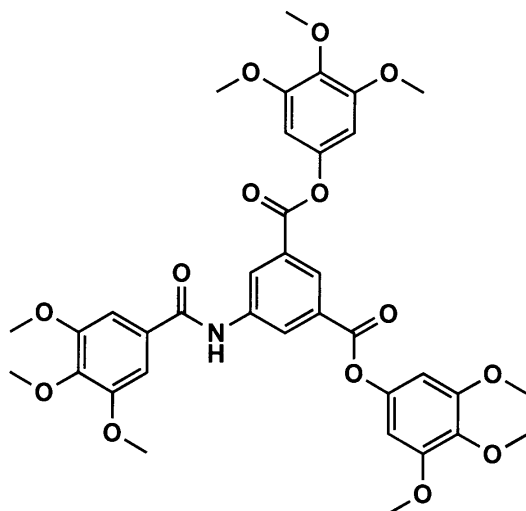
30

40

【 0 1 0 8 】

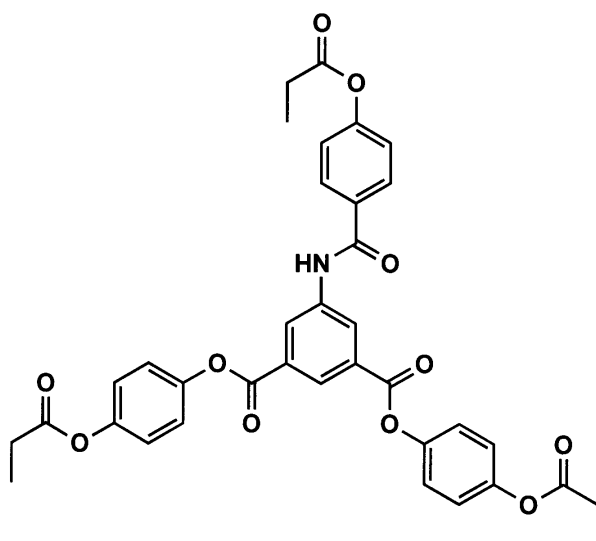
【化 3 2】

IV-(65)



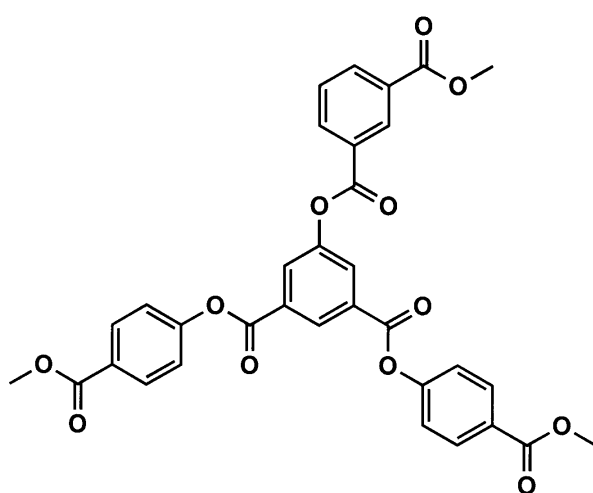
10

IV-(66)



20

IV-(67)

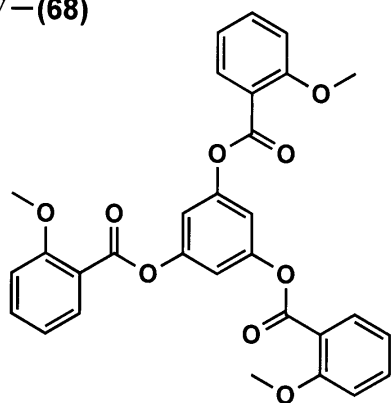


40

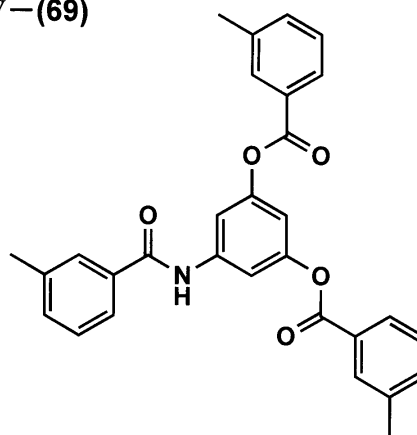
【 0 1 0 9 】

【化 3 3】

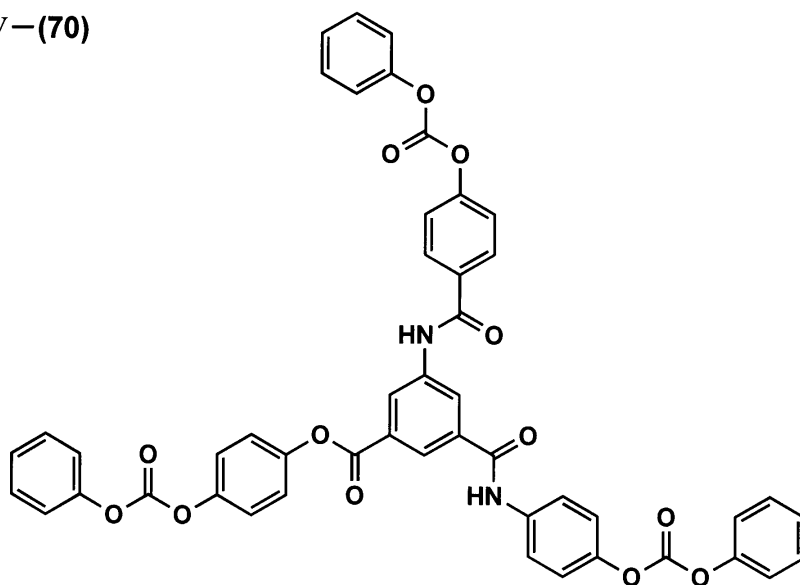
IV-(68)



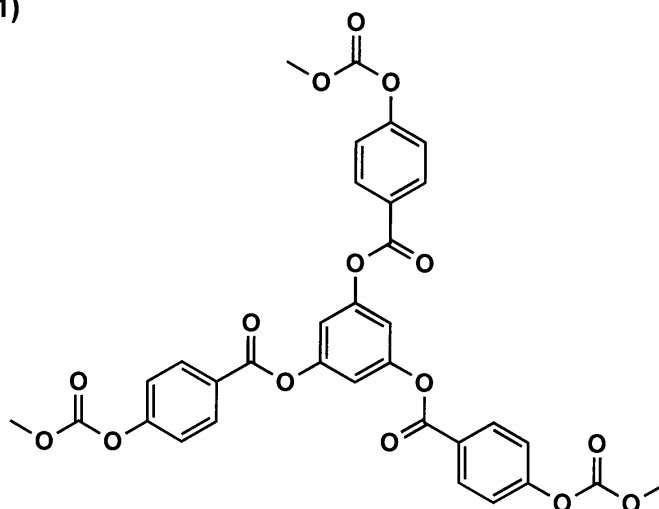
IV-(69)



IV-(70)



IV-(71)



【 0 1 1 0 】

10

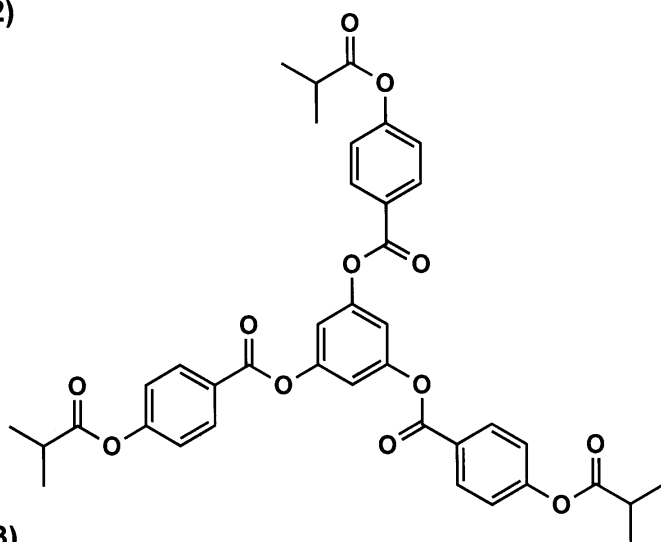
20

30

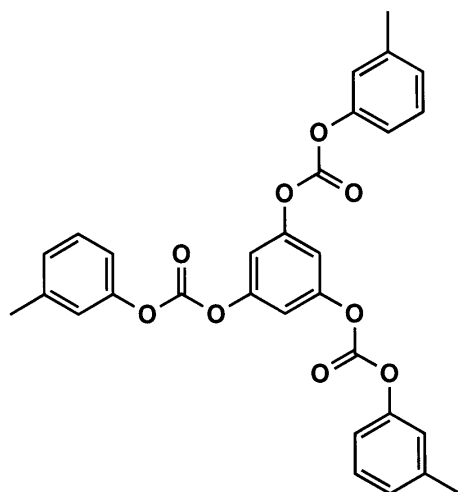
40

【化 3 4】

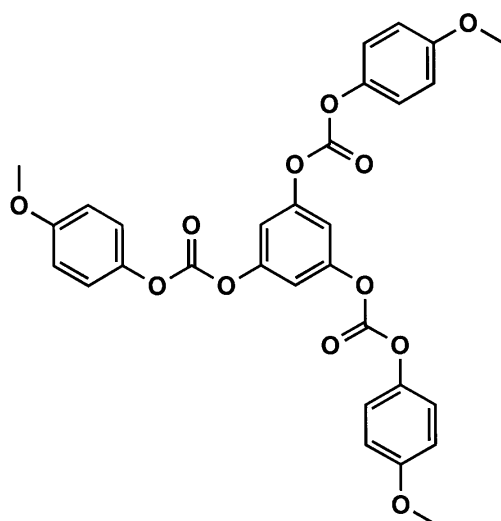
IV-(72)



IV-(73)



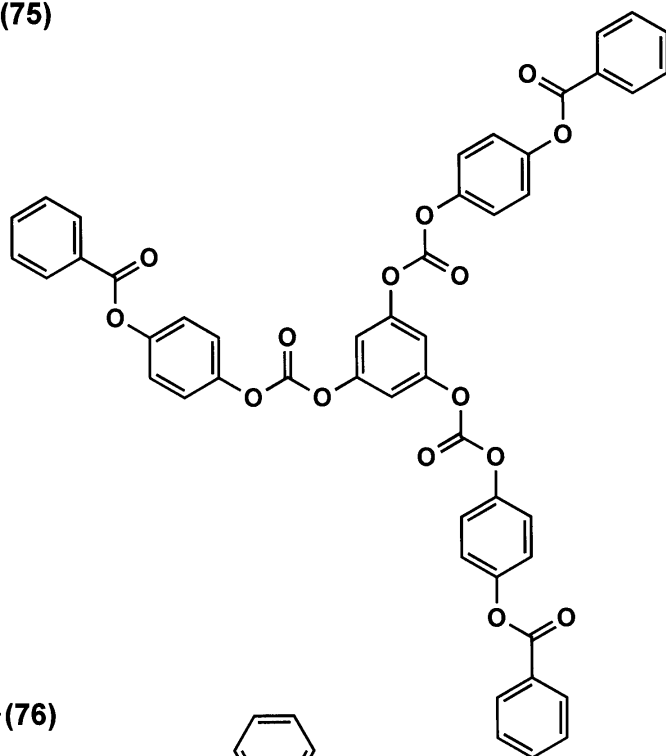
IV-(74)



【 0 1 1 1】

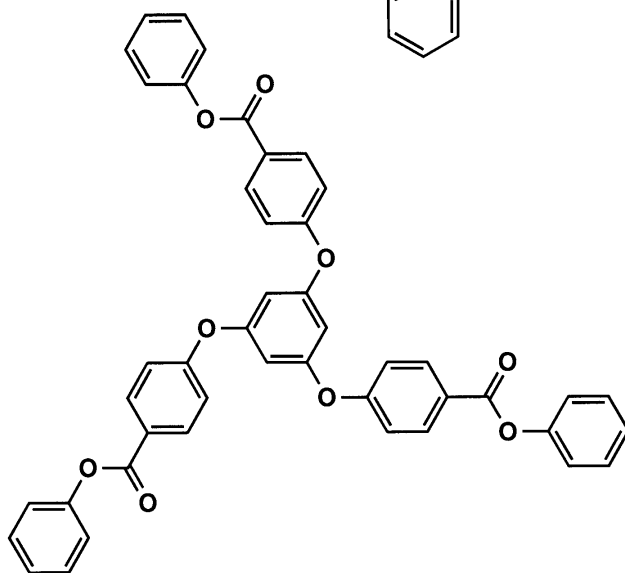
【化 3 5】

IV-(75)



10

IV-(76)



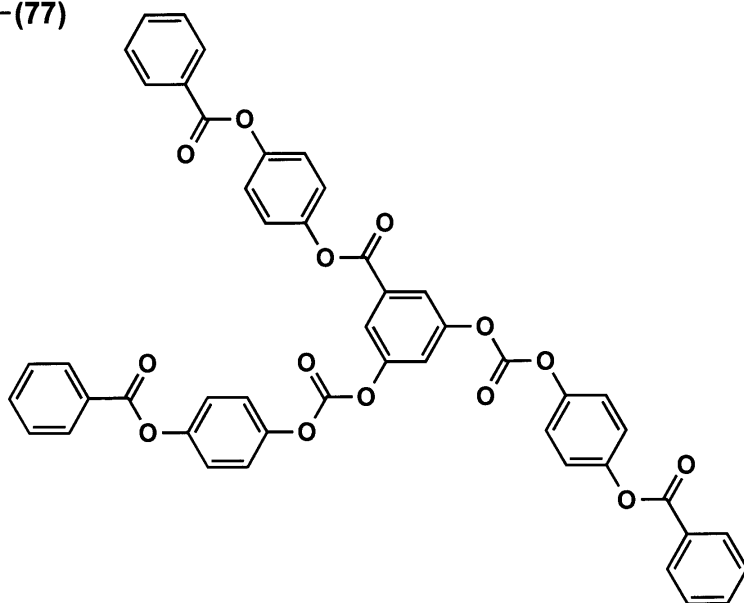
20

30

【 0 1 1 2】

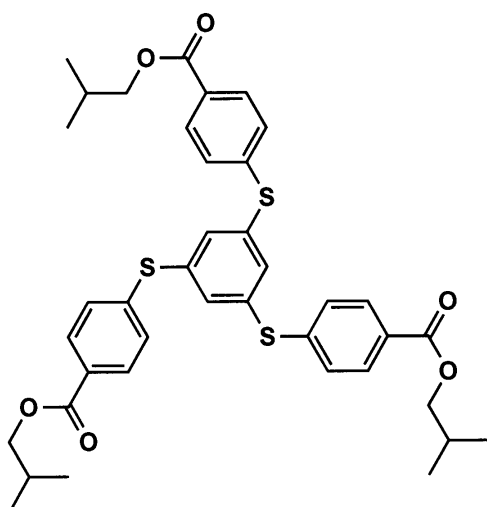
【化 3 6】

IV-(77)



10

IV-(78)



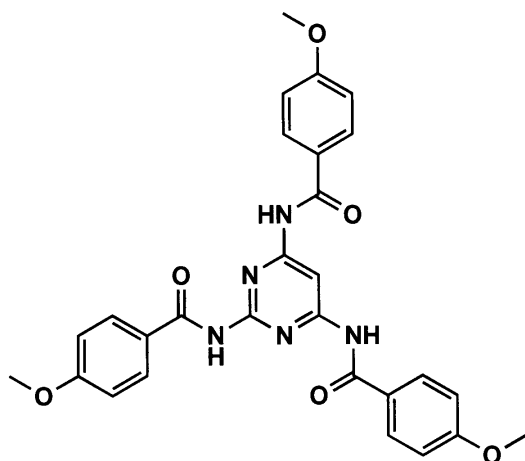
20

30

【 0 1 1 3 】

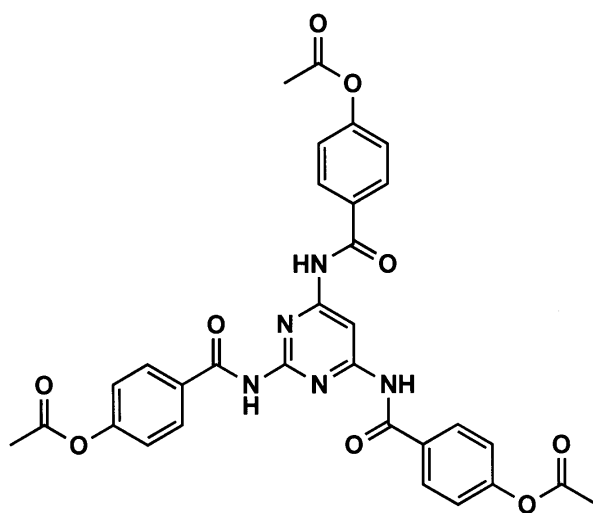
【化 3 7】

IV-(79)



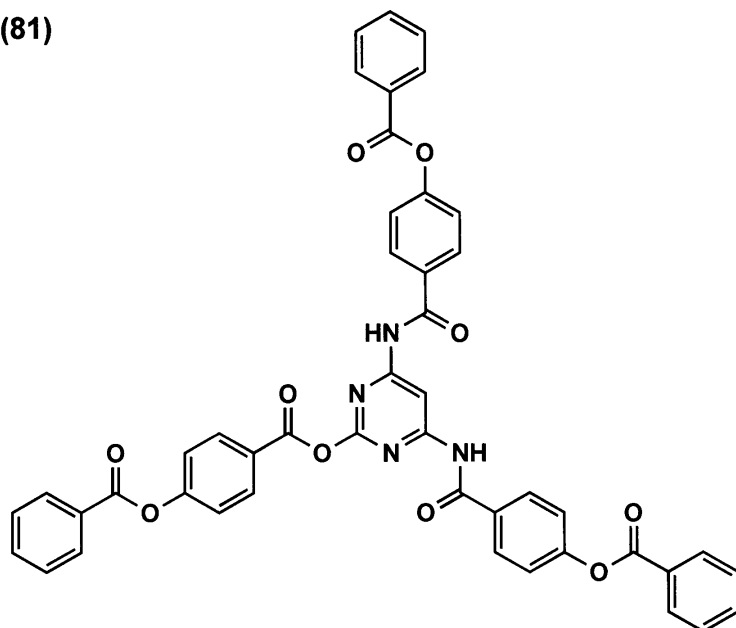
10

IV-(80)



20

IV-(81)



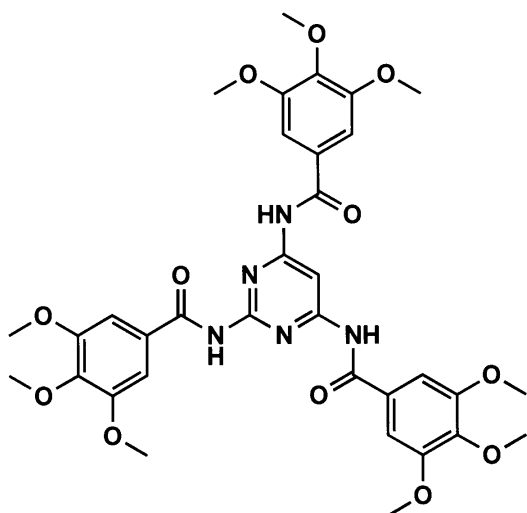
30

40

【 0 1 1 4】

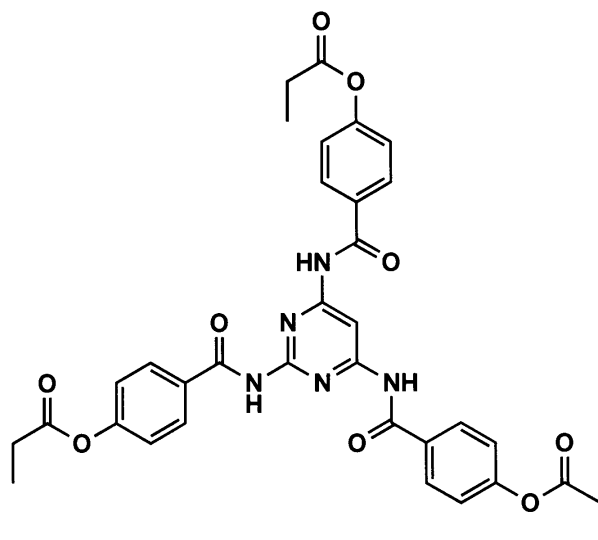
【化 3 8】

IV-(82)



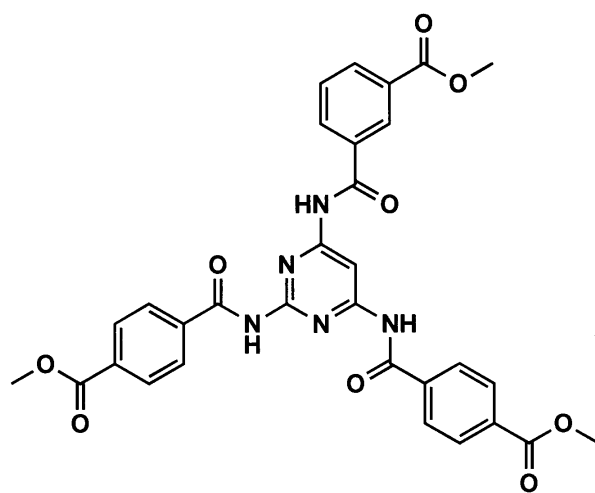
10

IV-(83)



20

IV-(84)



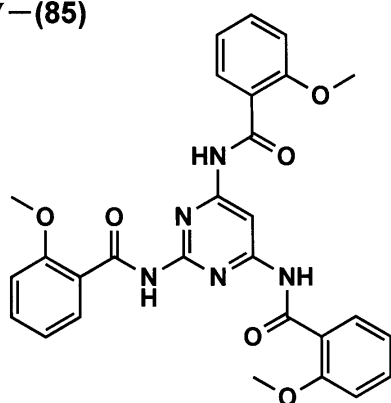
30

40

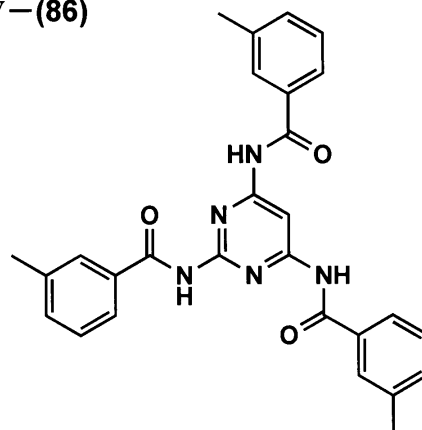
【 0 1 1 5 】

【化 3 9】

IV-(85)

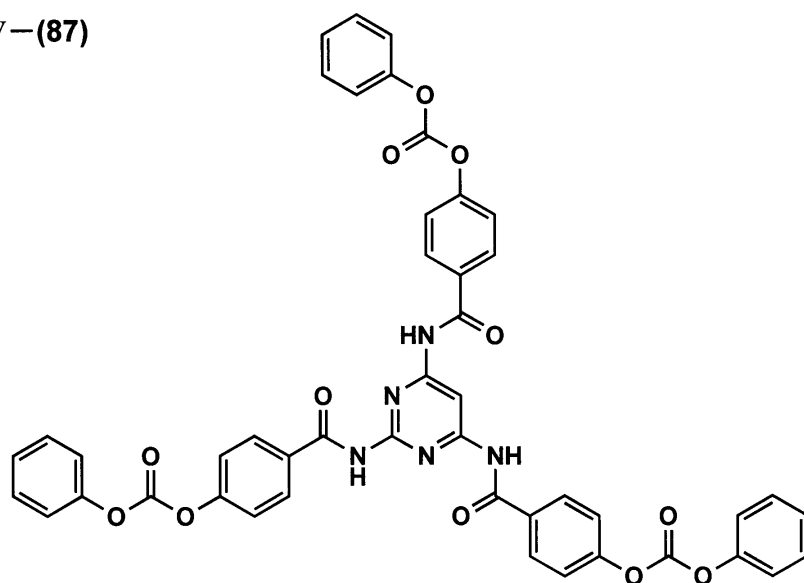


IV-(86)



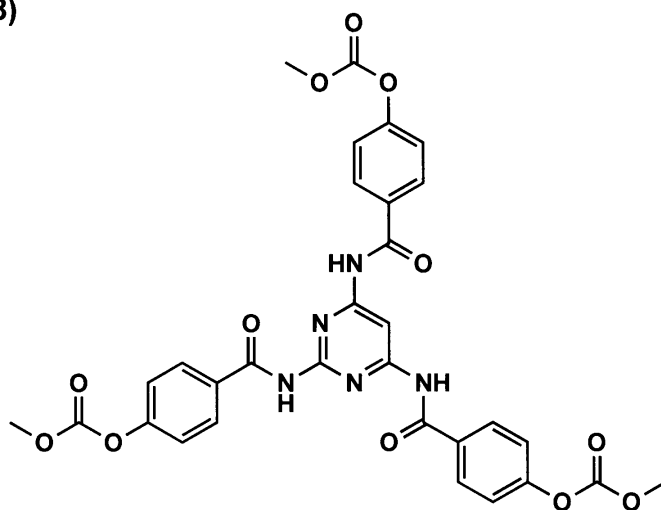
10

IV-(87)



20

IV-(88)



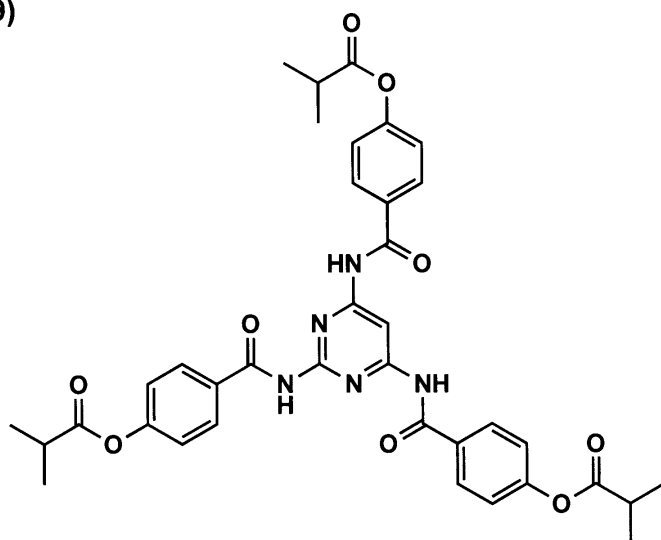
30

40

【 0 1 1 6 】

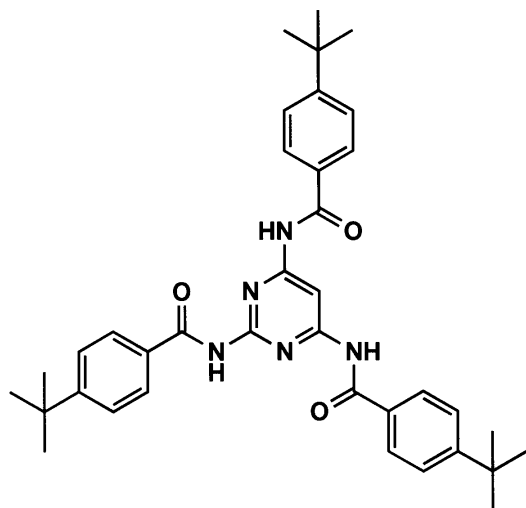
【化 4 0】

IV-(89)



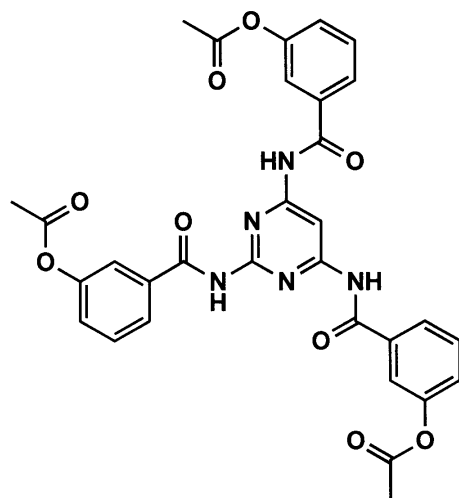
10

IV-(90)



20

IV-(91)



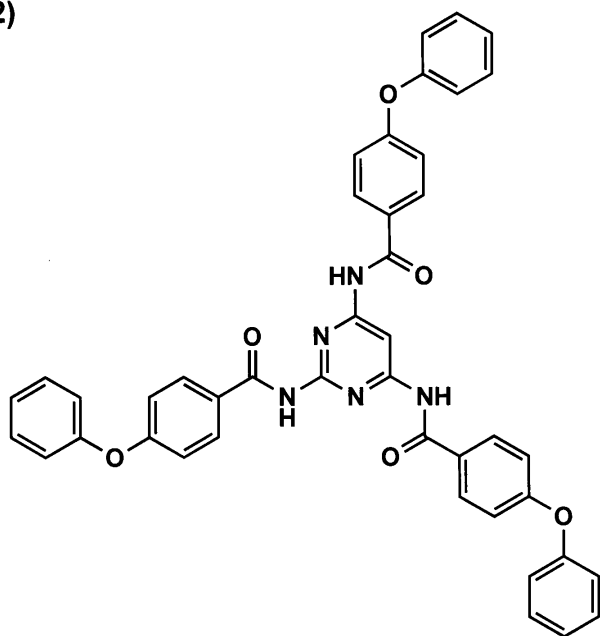
30

40

【 0 1 1 7】

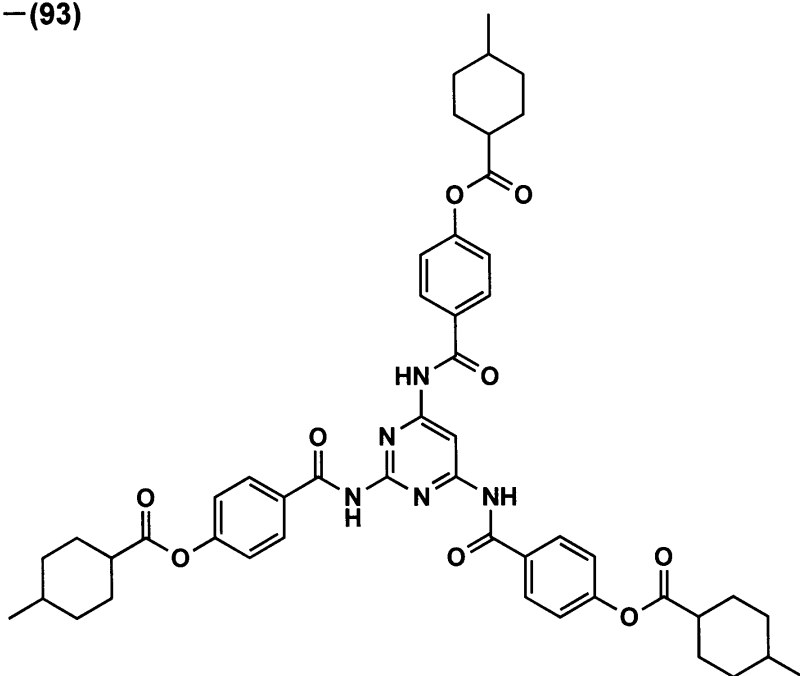
【化 4 1】

IV-(92)



10

IV-(93)



20

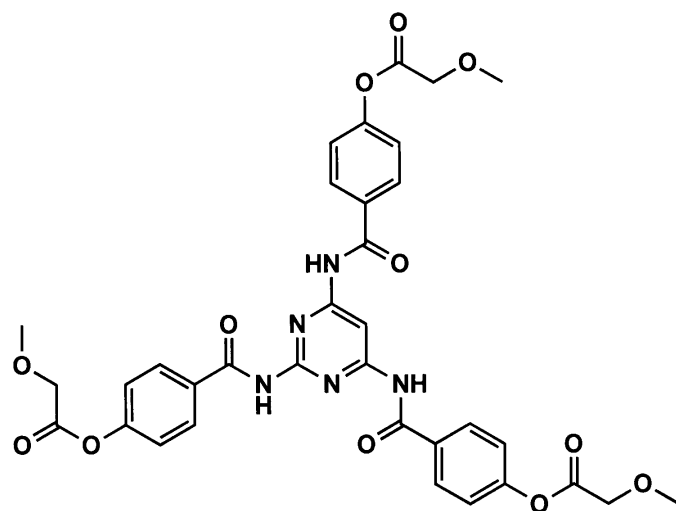
30

【 0 1 1 8 】

40

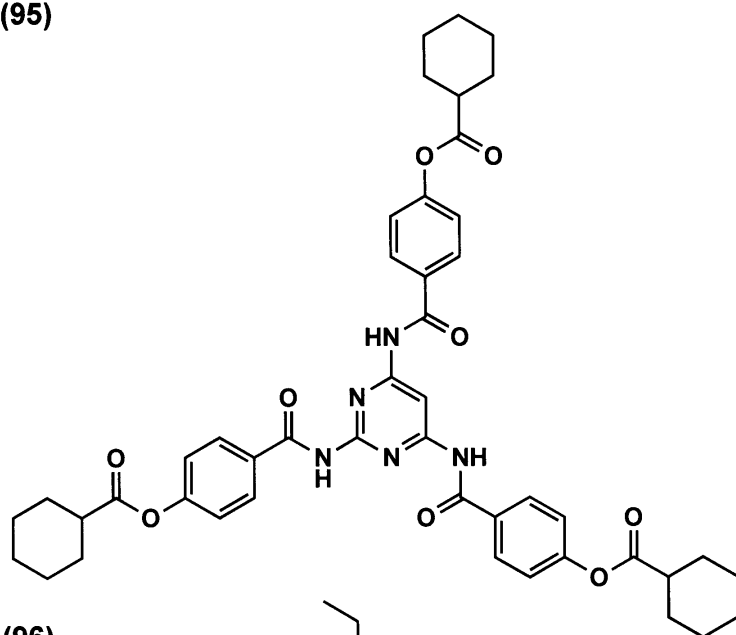
【化 4 2】

IV-(94)



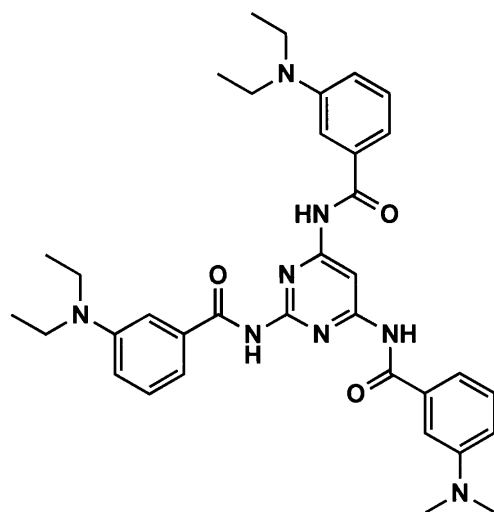
10

IV-(95)



20

IV-(96)

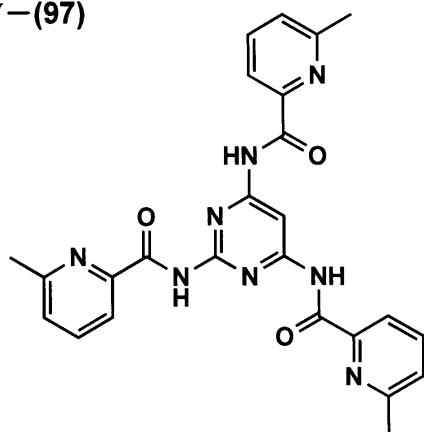


40

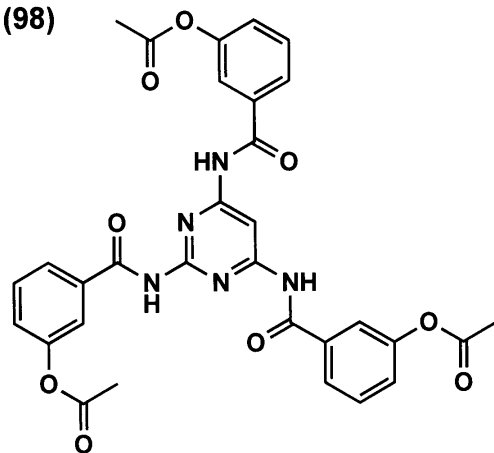
【 0 1 1 9 】

【化 4 3】

IV-(97)

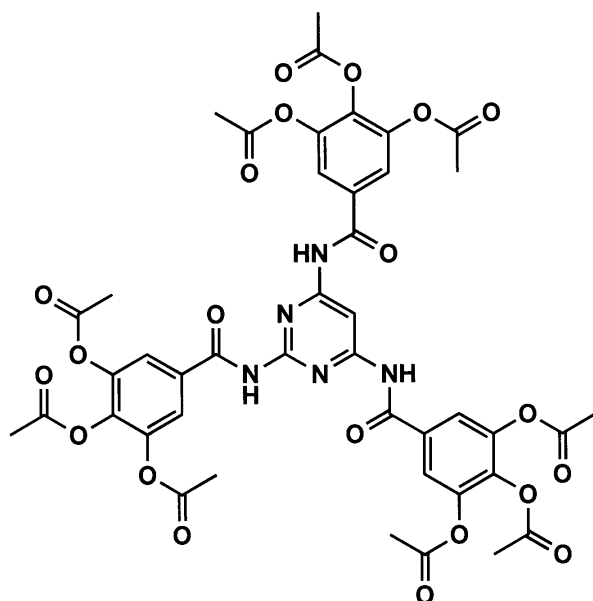


IV-(98)



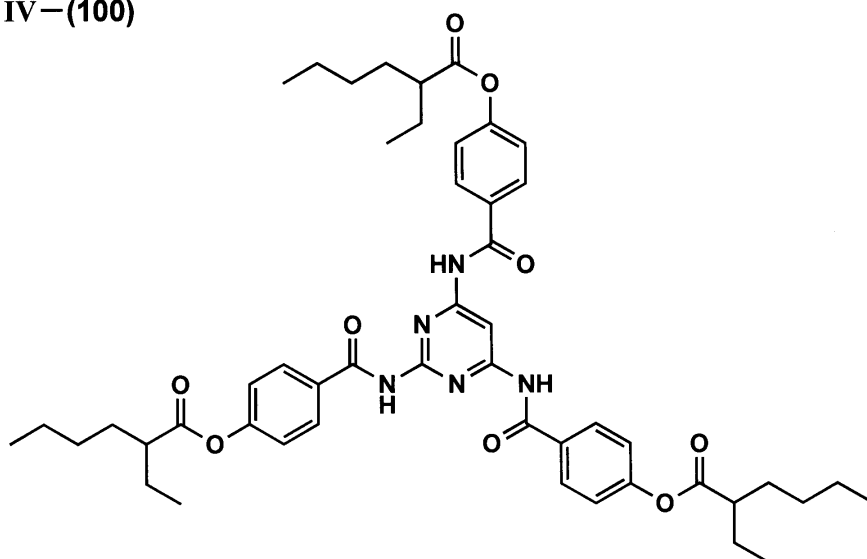
10

IV-(99)



20

IV-(100)



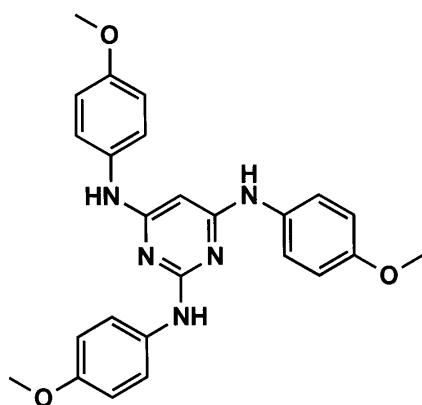
30

40

【 0 1 2 0 】

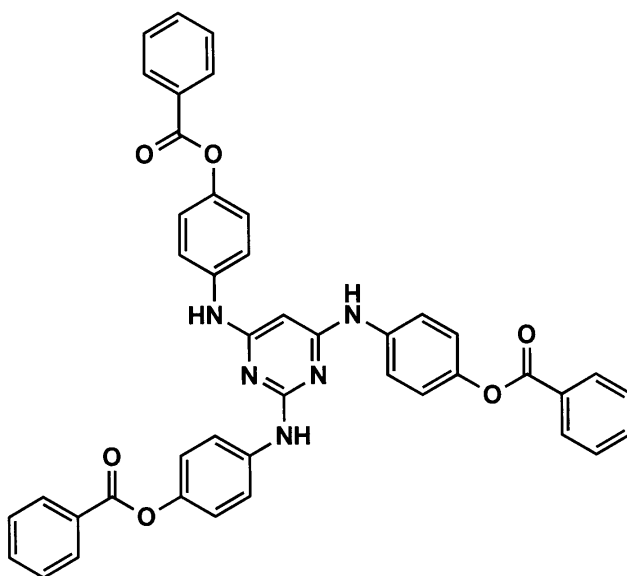
【化 4 4】

IV-(101)



10

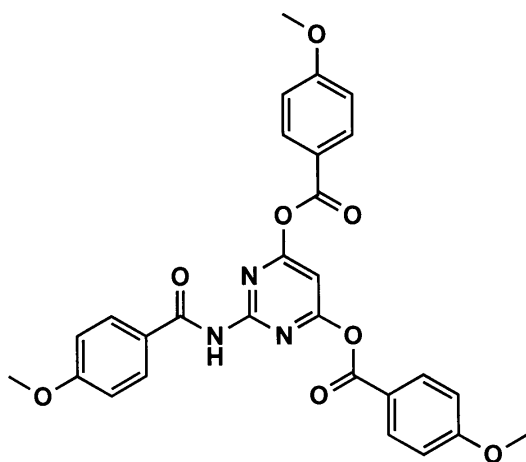
IV-(102)



20

30

IV-(103)

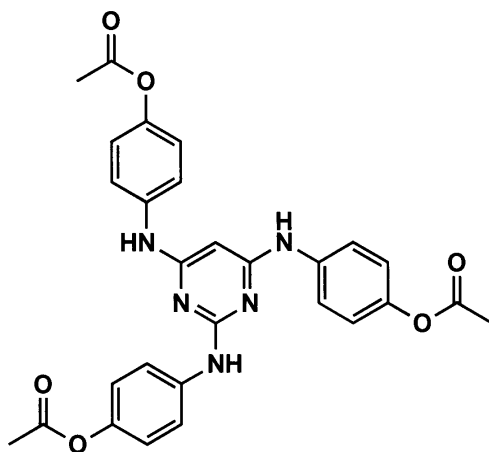


40

【 0 1 2 1】

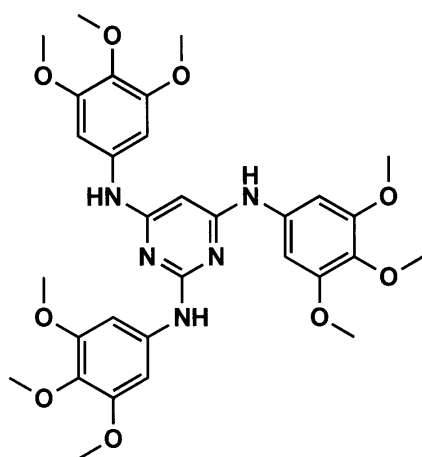
【化 4 5】

IV-(104)



10

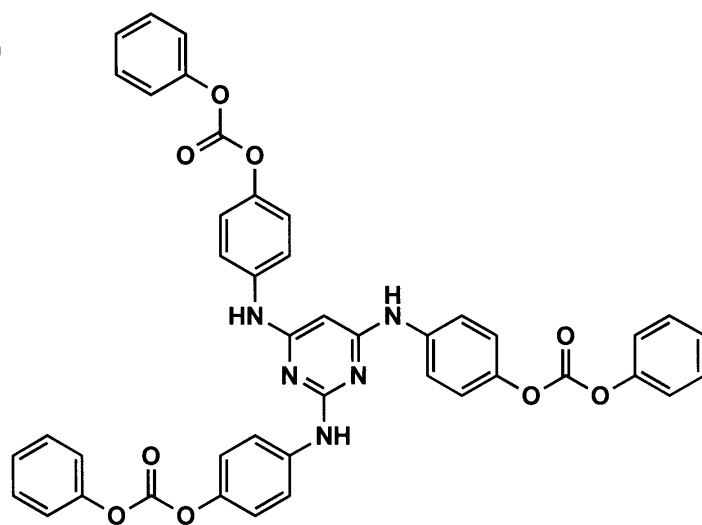
IV-(105)



20

30

IV-(106)

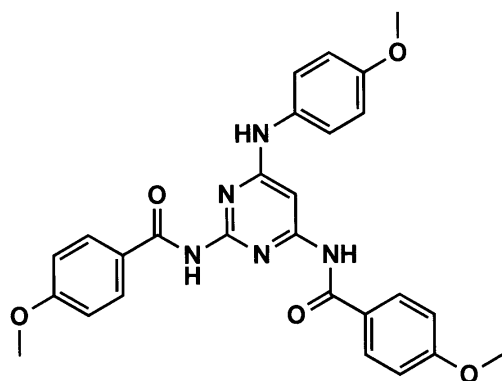


40

【 0 1 2 2 】

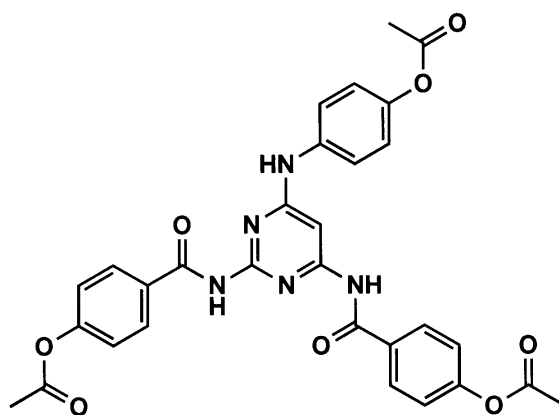
【化 4 6】

IV-(107)



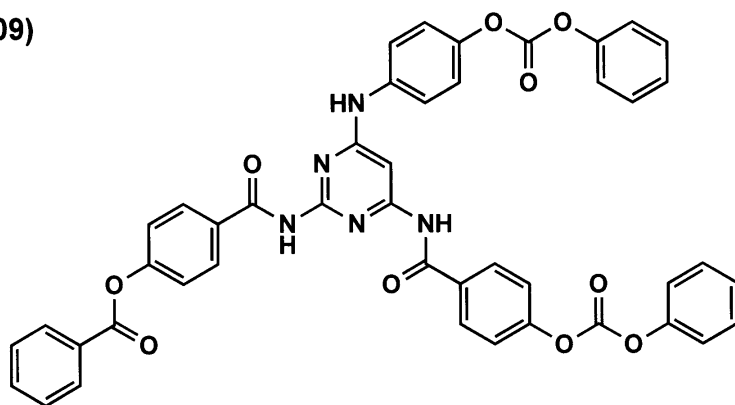
10

IV-(108)



20

IV-(109)



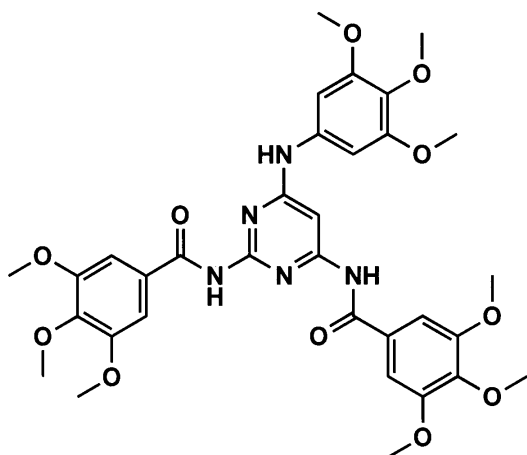
30

【 0 1 2 3】

40

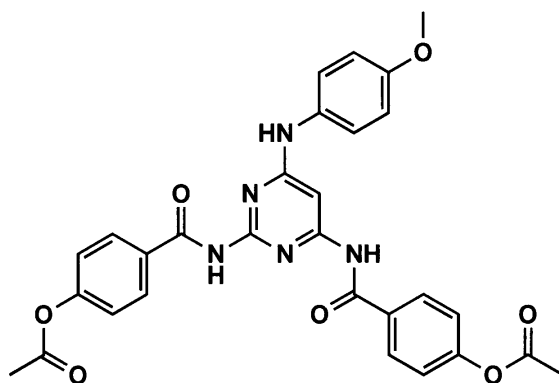
【化 4 7】

IV-(110)



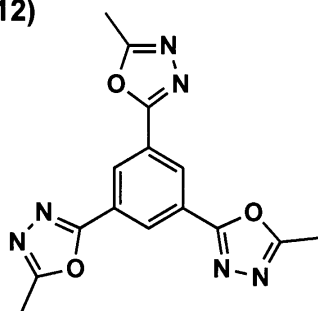
10

IV-(111)

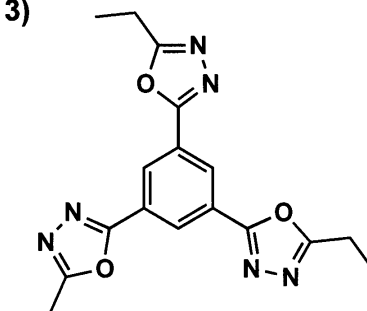


20

IV-(112)



IV-(113)

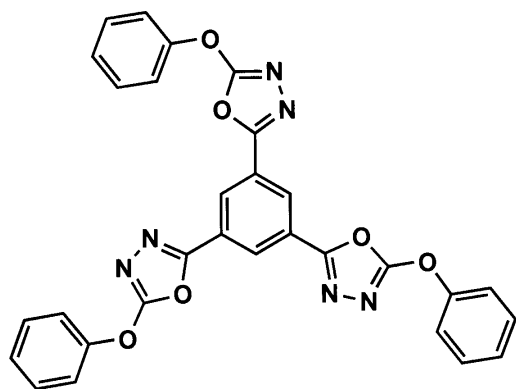


30

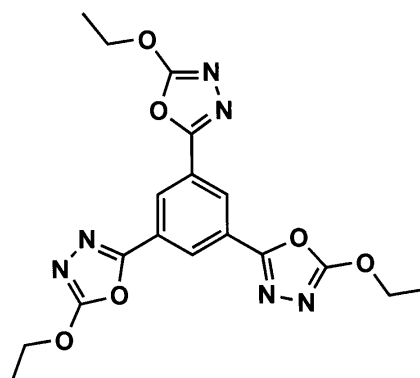
【 0 1 2 4 】

【化 4 8】

IV-(114)

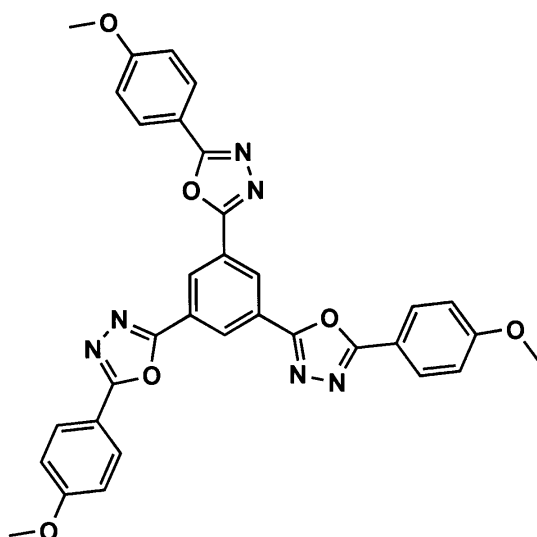


IV-(115)



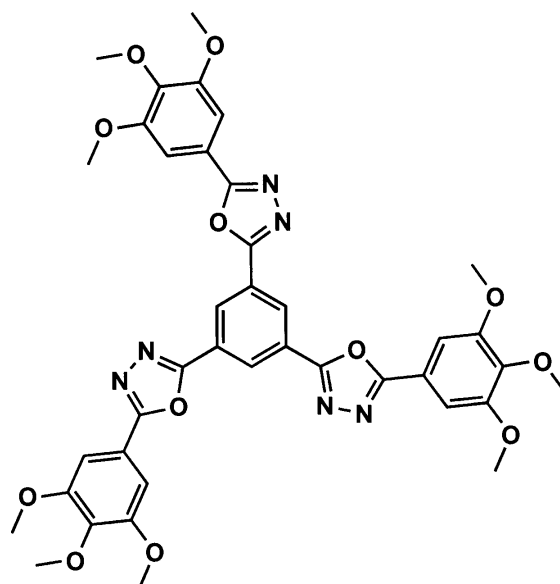
10

IV-(116)



20

IV-(117)



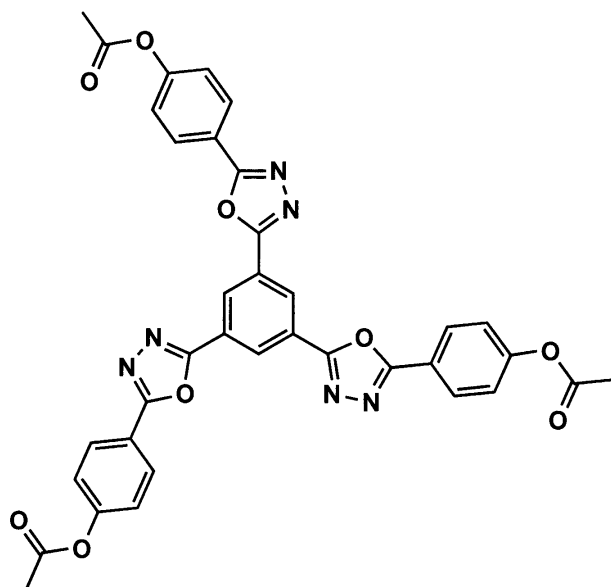
30

40

【 0 1 2 5 】

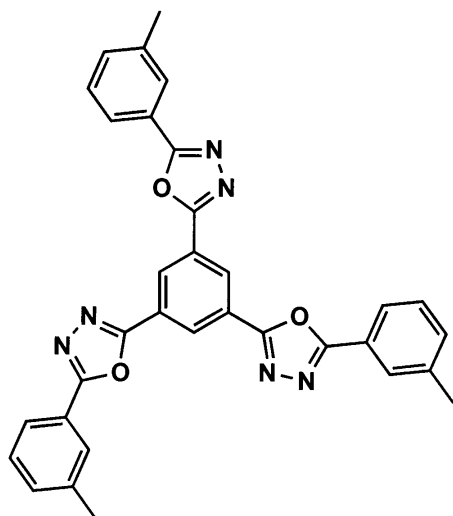
【化 4 9】

IV-(118)



10

IV-(119)



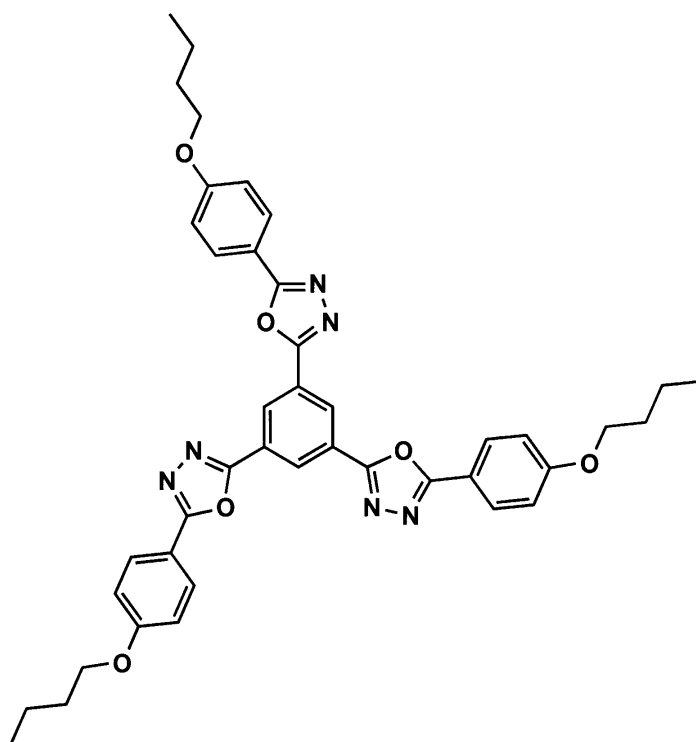
20

30

【 0 1 2 6 】

【化 5 0】

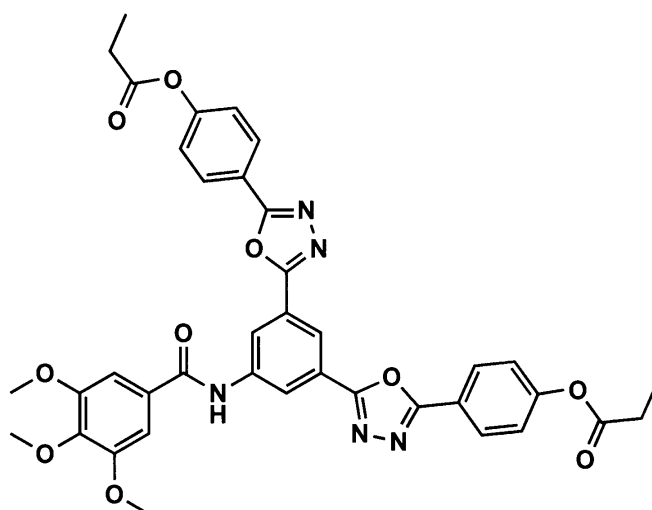
IV-(120)



10

20

IV-(121)

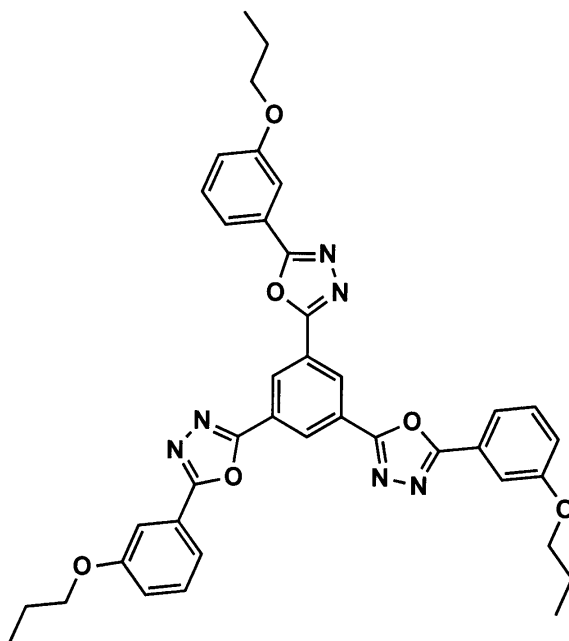


30

【 0 1 2 7】

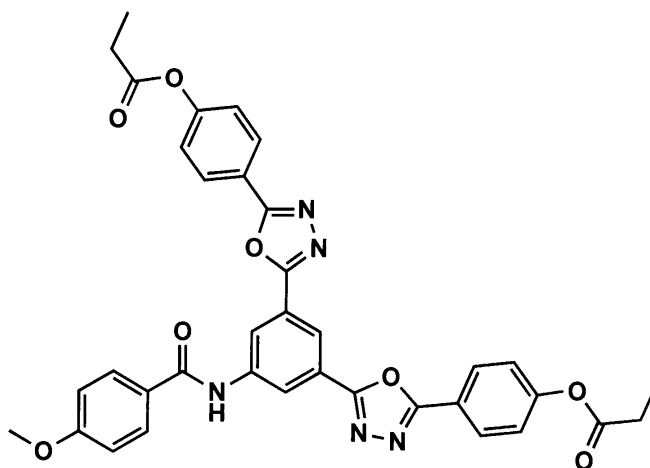
【化 5 1】

IV-(122)



10

IV-(123)



20

30

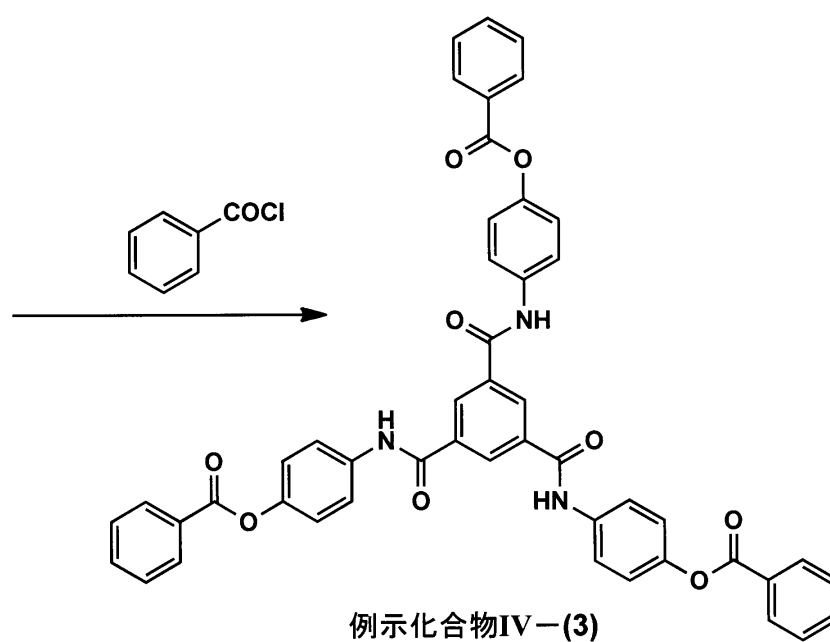
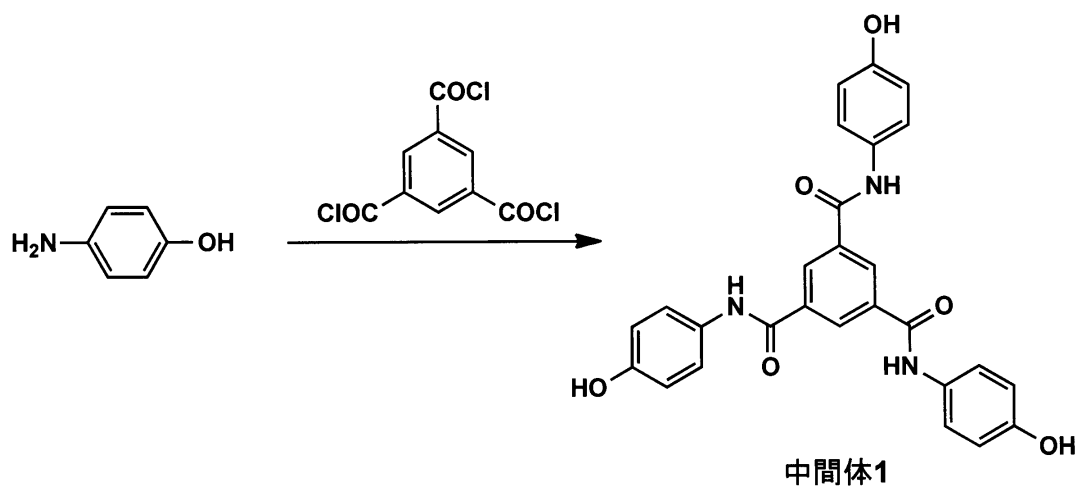
【 0 1 2 8 】

一般式(IV)で表される化合物は、一般的な方法で合成可能である。例えば、以下の方法で合成することができる。

【 0 1 2 9 】

(例示化合物IV-(3)の合成例)

【化 5 2】



【0130】

200 ml のナスフラスコにパラアミノフェノール 8.57 g、ピリジン 6.3 g、ジメチルアセトアミド 50 ml を加えて 0 で攪拌した。この溶液中に 1,3,5-ベンゼントリカルボニルトリクロリド 5.0 g を滴下した後に室温まで昇温した。室温で 3 時間攪拌した後に純水 40 ml を加えて攪拌することで固体が析出した。析出した固体をろ過、メタノールで洗浄した後に乾燥することで中間体 1 を 9.21 g 得た。

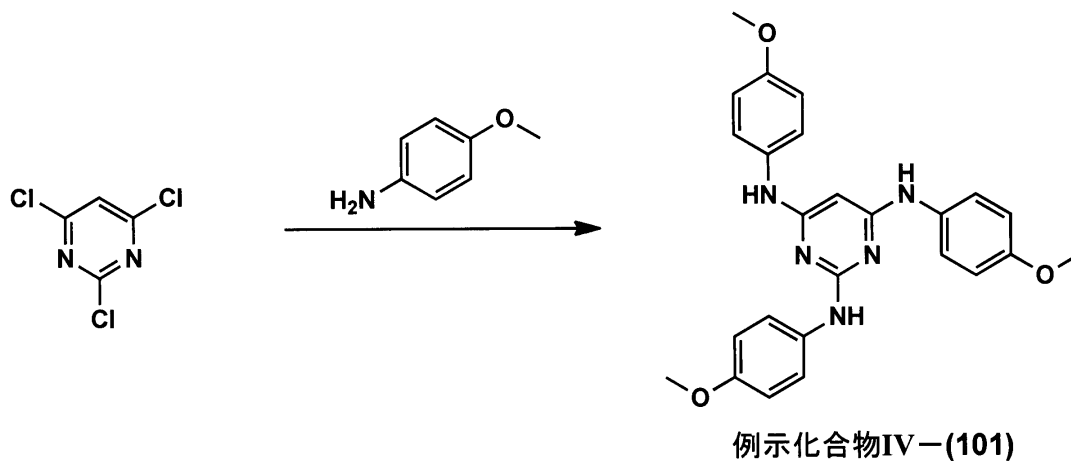
【0131】

100 ml のナスフラスコに中間体 1 を 2.0 g、ジメチルアセトアミド 10 ml、ピリジン 1.13 g を加えて 15 で攪拌した。この溶液中に塩化ベンゾイル 1.98 g を滴下した後に室温まで昇温した。室温で 1 時間攪拌した後に 80 まで昇温してさらに 1 時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、酢酸エチル 50 ml、水 50 ml を加えて攪拌した。有機層を取り出し、1 N 塩酸で分液、純水で 5 回分液した後に有機層を減圧濃縮した。この濃縮液をカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：トルエン/アセトン = 4/1）で精製することで、例示化合物 IV-(3) を 1.2 g 得た。得られた IV-(3) は NMR 及びマスペクトルにより同定した。

【0132】

（例示化合物 IV-(101) の合成例）

【化 5 3】



10

【0133】

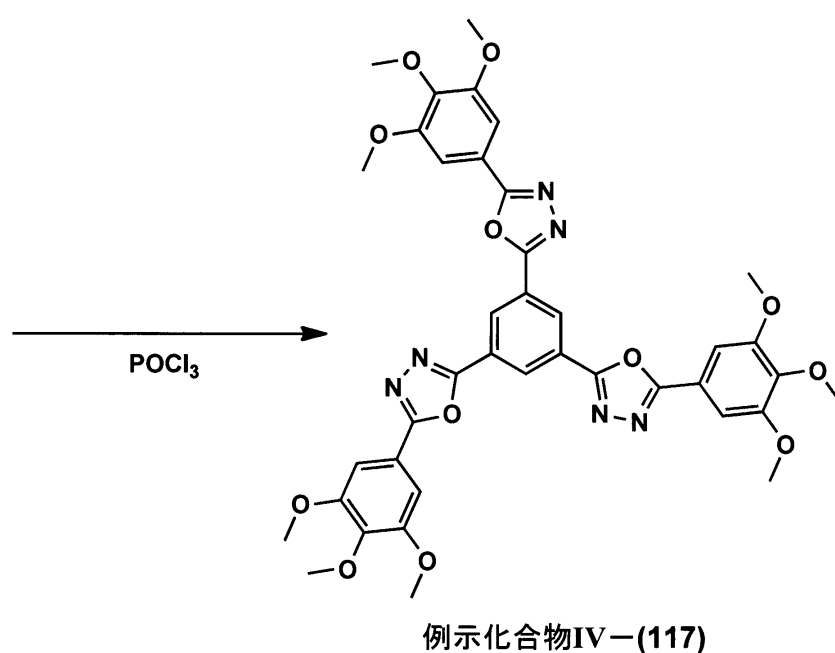
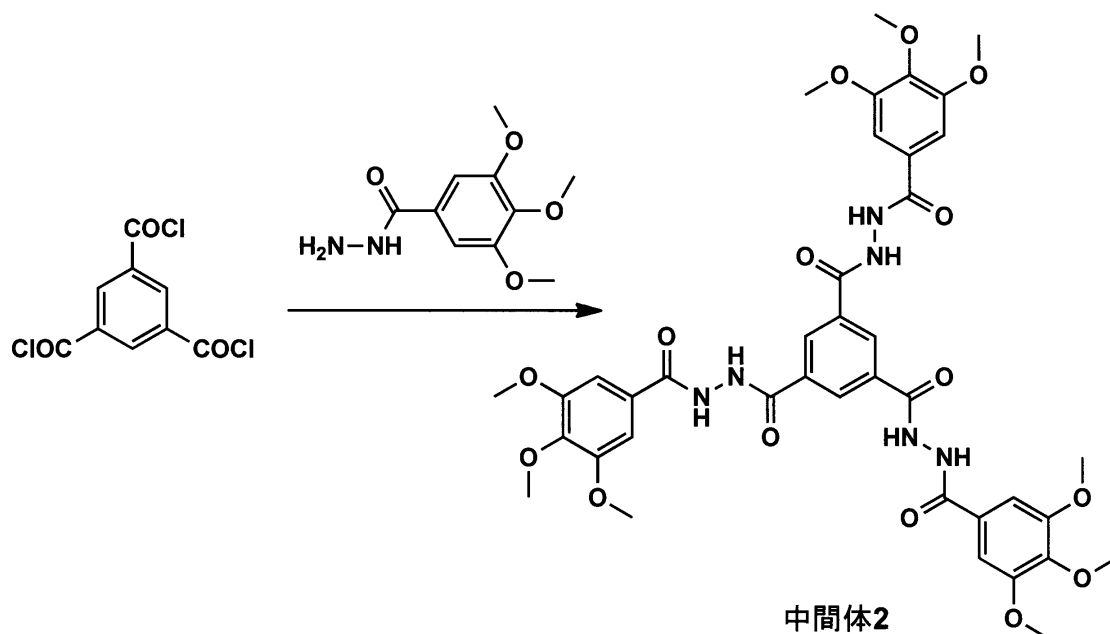
100 ml のナスフラスコにトリクロロピリミジン 2.0 g、パラアニシジン 4.43 g、スルホラン 10 ml を加えて 180 まで昇温して 3 時間攪拌した。室温まで冷却後に酢酸エチル 70 ml、純水 40 ml を加えて攪拌することで固体が析出した。析出した固体をろ過し得られた固体を酢酸エチル 50 ml、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液の中で攪拌することで溶解し、有機層を純水で 3 回分液した後に有機層を減圧濃縮した。この濃縮液をカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：トルエン / アセトン = 10 / 1）で精製することで例示化合物 IV - (101) を 1.2 g 得た。得られた IV - (101) は NMR 及びマススペクトルにより同定した。

20

【0134】

（例示化合物 IV - (117) の合成例）

【化 5 4】



【0135】

200 ml のナスフラスコに 3, 4, 5 - トリメチルベンズヒドラジド 14.1 g、ピリジン 10 g、N - メチルピロリドン 50 ml を加えて 80 で攪拌した。この溶液中に 1, 3, 5 - ベンゼントリカルボニルトリクロリド 5.0 g を滴下した。3 時間攪拌した後に室温まで冷却し、純水 100 ml を加えて攪拌することで固体が析出した。析出した固体をろ過、アセトンで洗浄した後に乾燥することで中間体 2 を 8.75 g 得た。

【0136】

100 ml のナスフラスコに中間体 2 を 3.0 g、オキシ塩化リン 20 ml を加えて 110 に加熱、攪拌した。反応液を室温まで冷却し、0 に冷却した純水 1 L 中に反応液を滴下した。析出した固体をろ過、純水で洗浄した後に得られた固体とメタノール 30 ml を 100 ml ナスフラスコに加えた。70 で 3 時間加熱還流した後に室温まで冷却した。固体をろ過、メタノールで洗浄することで 2.43 g の例示化合物 IV - (117) を得た。得られた IV - (117) は NMR 及びマスペクトルにより同定した。

【 0 1 3 7 】

その他の一般式 (IV) で表される化合物も、本願明細書の開示と公知技術を参照して合成することができる。

【 0 1 3 8 】

《位相差フィルム》

本発明に係る位相差フィルム（以下、本発明に係るフィルムともいう）は以下の製造方法により製造される。

【 0 1 3 9 】

本発明の位相差フィルムの製造方法は、平均アセチル基置換度が 2 . 0 ~ 2 . 5 の範囲内のセルロースアセテート含有する、含水率が 1 . 0 質量 % 以下の位相差フィルムの製造方法であって、該位相差フィルムが、ファンデルワールス体積が 4 5 0 ~ 1 0 0 0³ の範囲内の化合物を含有し、かつ該位相差フィルムを少なくとも以下の 5 つの工程を経て製造することを特徴とする。

第 1 工程：ハロゲン系有機溶剤を 9 0 質量 % 以上含有する有機溶剤に平均アセチル基置換度が 2 . 0 ~ 2 . 5 の範囲内で、含水率が 3 % 以上のセルロースアセテートを溶解してドープを調整するドープ調整工程

第 2 工程：前記ドープを金属ベルト上に流延し膜状物を形成する膜状物形成工程

第 3 工程：形成した前記膜状物を前記金属ベルトから引き剥がす膜状物剥離工程

第 4 工程：引き剥がした前記膜状物を延伸する延伸工程

第 5 工程：乾燥温度が 1 4 0 以上である乾燥工程

本発明の製造方法で製造された位相差フィルムの膜厚は、2 0 ~ 8 0 μ m の範囲内でいることができる。好ましくは 2 0 ~ 6 0 μ m であり、更に好ましくは 2 0 ~ 4 0 μ m の範囲内である。

【 0 1 4 0 】

位相差フィルムは複数の層から構成されていても良い。例えばコア層に薄いスキン層をコア層の両面に設けることができる。この場合 3 層とも本発明の製造方法で製造された位相差フィルムの構成をとることが好ましいが、主となるコア層は少なくとも本発明の製造方法で製造された位相差フィルムの構成であることが好ましい。

【 0 1 4 1 】

本発明の製造方法で製造された位相差フィルムは、幅 7 0 0 ~ 4 0 0 0 m m m の範囲内のものが用いられるが、幅が 7 0 0 ~ 3 0 0 0 m m の範囲内の長尺状の位相差フィルムであることが本発明のコストダウン、具体的にはパネル加工時の打ち抜き効率が良好となる観点から好ましい。また、この範囲内であればフィルム搬送時の負荷は少ない。

【 0 1 4 2 】

本発明の製造方法で製造された位相差フィルムの含水率は温度 2 3 、 5 5 % R H の環境下で測定した値で、巻き取り後 2 時間以内に測定した値であり、1 . 0 質量 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 0 . 5 ~ 0 . 9 質量 % である。1 . 0 質量 % を超えると巻き保存性の観点から、貼り付きなどが発生し好ましくない。

【 0 1 4 3 】

位相差フィルムの含水率の測定は、公知の方法で測定できる。例えばサンプルフィルムをメチレンクロライドで溶解し、カールフィッシャー法により滴定定量することができる。

【 0 1 4 4 】

（厚さ方向のリターデーション値 R_t ）

前記位相差フィルムの厚さ方向のリターデーション値 R_t は下記式により求められる。

【 0 1 4 5 】

$$R_t = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times d$$

[式中、 R_t は温度 2 3 、 相対湿度 5 5 %、光波長 5 9 0 n m で測定したときの位相差フィルムの厚さ方向のリターデーション値である。 n_x は該フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y は該フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z は該フィルム

10

20

30

40

50

の厚み方向の屈折率であり、 d は該フィルムの厚さである。]

また、前記位相差フィルムの面内のリターデーション値 R_o は下記式により求められる。

【0146】

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

面内のリターデーション値 R_o は30～90nmの範囲内であり、厚さ方向のリターデーション値 R_t が70～300nmの範囲内であることが、例えばVA型(MVA, PVA)の液晶表示装置の視野角を拡大する上で好ましい。

【0147】

なお、リターデーション値 R_o 、 R_t は、自動複屈折率計を用いて測定することができる。例えば、KOBRA-21ADH(王子計測機器株式会社製)を用いて、温度23、相対湿度55%の環境下で、光波長が590nmで求めることができる。

10

【0148】

本発明で上記の好ましいリターデーション値 R_o 、 R_t を得るには、搬送張力の制御、延伸操作により屈折率制御を行うことが好ましい。

【0149】

例えば、長手方向の張力を低く又は高くすることでリターデーション値を変動させることが可能となる。

【0150】

本発明の製造方法で製造された位相差フィルムは、前記第5工程を終了してから、前記膜状物が、23・55%RH環境下、24時間置かれた後の、当該膜状物の厚さ方向のリターデーション値 R_{t1} と、その後60・90%RH環境下、500時間置かれた後の厚さ方向のリターデーション値 R_{t2} との差の絶対値を $R_t(a)$ とし、前記第5工程を終了してから当該膜状物が、23・55%RH環境下、24時間置かれた後の、当該膜状物の厚さ方向のリターデーション値 R_{t1} とその後23・55%RH環境下、500時間置かれた後の厚さ方向のリターデーション値 R_{t3} との差の絶対値を $R_t(b)$ としたとき、前記位相差フィルムの $R_t(b)/R_t(a)$ の比の値が0.3～0.8の範囲内であることが好ましい。

20

【0151】

該位相差フィルムを用いることにより、液晶表示装置の色相変動及び正面コントラストを改善できる。 $R_t(b)/R_t(a)$ が0.3以上の場合は、製造後、実際に使用する際の R_t の変動が小さく好ましい。この値が0.8以下場合は、配向緩和が発生したり、所望の R_t 値を発現するにあたり、高延伸倍率が必要となることもなく、コントラストが低下しやすくなることもない。

30

【0152】

《セルロースアセテート》

まず、本発明に好ましく用いられるセルロースアセテートについて詳細に記載する。

【0153】

本発明に係るセルロースアセテートの原料セルロースとしては、綿花リントや木材パルプ(広葉樹パルプ、針葉樹パルプ)などが挙げられるが、いずれの原料セルロースから得られるセルロースアセテートでも使用でき、場合により混合して使用してもよい。

40

【0154】

特に本発明に好ましいセルロースアセテートは、木材パルプから得られたものであることが偏光子との貼合性の観点から好ましい。

【0155】

セルロースを構成する β -1,4結合しているグルコース単位は、2位、3位及び6位に遊離のヒドロキシ基(水酸基)を有している。セルロースアセテートは、これらのヒドロキシ基(水酸基)の一部又は全部をアセチル基によりアセチル化した重合体(ポリマー)である。アセチル基置換度は、2位、3位及び6位に位置するセルロースのヒドロキシ基(水酸基)がアセチル化している割合(100%のアセチル化は置換度3)を意味する

50

。

【0156】

本発明に用いられるセルロースアセテートは、平均アセチル基置換度が2.0～2.5の範囲内であれば特に定めるものではない。本発明における、セルロースのアセチル化において、アセチル化剤としては、酸無水物や酸クロライドを用いた場合、反応溶媒である有機溶媒としては、有機酸、例えば、酢酸、メチレンクロライド等が使用される。

【0157】

触媒としては、アセチル化剤が酸無水物である場合には、硫酸のようなプロトン性触媒が好ましく用いられ、アセチル化剤が酸クロライド（例えば、 CH_3COCl ）である場合には、塩基性化合物が用いられる。

10

【0158】

最も一般的なセルロースの脂肪酸エステル工業的合成方法は、セルロースをアセチル基及び他のアシル基に対応する脂肪酸（酢酸、プロピオン酸、吉草酸等）又はそれらの酸無水物を含有する混合有機酸成分でアシル化する方法である。

【0159】

本発明に用いるセルロースアセテートは、例えば、特開平10-45804号公報に記載されている方法により合成できる。

【0160】

本発明に係るセルロースエステルは、重量平均分子量 M_w が50,000～500,000の範囲内のものが好ましく、より好ましくは100,000～300,000であり、更に好ましくは150,000～250,000の範囲内である。

20

【0161】

セルロースアセテートの重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比 M_w/M_n の値は、1.4～3.0の範囲内であることが好ましい。

【0162】

セルロースアシレートの重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n は、それぞれゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定できる。

【0163】

具体的な測定条件の一例を、以下に示す。

【0164】

溶媒：メチレンクロライド

カラム：Shodex K806、K805、K803G（昭和電工（株）製のカラムを3本接続して使用した）

カラム温度：25

試料濃度：0.1質量%

検出器：RI Model 504（GLサイエンス社製）

ポンプ：L6000（日立製作所（株）製）

流量：1.0ml/min

校正曲線：標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン（東ソー（株）製）で M_w が100000～500の範囲内にある13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

30

40

【0165】

本発明で使用するセルロースエステルは、含水率が3.0%以上である。含水率の調節は、所定の環境にセルロースアセテート放置することで可能である。例えば相対湿度80%の環境下での放置時間変化で含水率を調節することができる。セルロースアセテートの含水率は、前記ハロゲン系有機溶剤を90質量%以上含有する有機溶媒に溶解する時に3.0質量%以上になっていけばよい。

【0166】

含水率の測定は、カールフィッシャー法により滴定定量することができる。

【0167】

50

(平均アセチル基置換度)

アセチル基置換度の異なるセルロースアセテートを混合して用いる場合、各セルロースアセテートのアセチル基置換度と質量分率の積の和を平均アセチル基置換度と呼ぶ。

【0168】

《ハロゲン系溶剤》

本発明では、ハロゲン系有機溶剤を90質量%以上含有する有機溶剤をセルロースアセテートに対する溶剤として用いる。ハロゲン有機系溶剤としては、例えばジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタンなどが挙げられる。

【0169】

《その他の添加剤》

本発明の位相差フィルムは、本発明の効果をj得る上で必要に応じて、下記に述べる可j塑剤や種々の化合物等を添加剤として含有させることができる。例えば位相差発現剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、微粒子、酸捕捉剤、光安定剤、光学異方性制御剤、帯電防止剤、剥離剤、等を含有させることができる。

【0170】

可塑剤

可塑剤は特に限定されないが、好ましくは、多価カルボン酸エステル系可塑剤、グリコレート系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、脂肪酸エステル系可塑剤及び多価アルコールエステル系可塑剤、エステル系可塑剤、アクリル系可塑剤等から選択される。

【0171】

そのうち、可塑剤を2種以上用いる場合は、少なくとも1種は多価アルコールエステル系可塑剤であることが好ましい。

【0172】

多価アルコールエステル系可塑剤は2価以上の脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステルよりなる可塑剤であり、分子内に芳香環又はシクロアルキル環を有することが好ましい。好ましくは2~20価の脂肪族多価アルコールエステルである。

【0173】

酸化防止剤

酸化防止剤は、例えば、位相差フィルム中の残留溶媒量のハロゲンやリン酸系可塑剤のリン酸等により位相差フィルムが分解するのを遅らせたり、防いだりする役割を有するので、前記位相差フィルム中に含有させるのが好ましい。

【0174】

このような酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、例えば、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,2-チオ-ジエチレンビス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート等を挙げるjことができる。

【0175】

特に、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕が好ましい。また、例えば、N,N'-ビス〔3-(3,5-ジ-t-

10

20

30

40

50

ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニル) ヒドラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス (2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル) フォスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。

【 0 1 7 6 】

これらの化合物の添加量は、セルロースエステル の 総質量 に対して質量割合で 1 p p m ~ 1 . 0 % の範囲内が好ましく、 1 0 ~ 1 0 0 0 p p m の範囲内が更に好ましい。

【 0 1 7 7 】

微粒子

本発明の製造方法で製造された位相差フィルムには、取扱性を向上させるため、例えば二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機微粒子や架橋高分子などの微粒子 (以下マット剤ともいう) を含有させることが好ましい。中でも二酸化ケイ素がフィルムのヘイズを小さくできるので好ましい。

【 0 1 7 8 】

微粒子の 1 次平均粒子径としては、 2 0 n m 以下が好ましく、更に好ましくは、 5 ~ 1 6 n m の範囲内であり、特に好ましくは、 5 ~ 1 2 n m の範囲内である。

【 0 1 7 9 】

これらの微粒子は 0 . 1 ~ 5 μ m の粒径の 2 次粒子を形成して位相差フィルムに含まれることが好ましく、好ましい平均粒径は 0 . 1 ~ 2 μ m の範囲内であり、更に好ましくは 0 . 2 ~ 0 . 6 μ m の範囲内である。これにより、フィルム表面に高さ 0 . 1 ~ 1 . 0 μ m 程度の凹凸を形成し、これによってフィルム表面に適切な滑り性を与えることができる。

【 0 1 8 0 】

《 位相差フィルムの製造方法 》

本発明の位相差フィルムの溶液流延法での製造方法は、ドーブを調製するドーブ調製工程 (第 1 工程) 、ドーブを金属ベルト上に流延し膜状物を形成する膜状物形成工程 (第 2 工程) 、形成した前記膜状物を前記金属ベルトから引き剥がす膜状物剥離工程 (第 3 工程) 、引き剥がした前記膜状物を延伸する延伸工程 (第 4 工程) 、乾燥工程 (第 5 工程) の 5 つの工程を経て行われる。

【 0 1 8 1 】

(第 1 工程)

第 1 工程では、ハロゲン系有機溶剤を 9 0 質量 % 以上含有する有機溶剤に平均アセチル基置換度が 2 . 0 ~ 2 . 5 の範囲内で、含水率が 3 % 以上のセルロースアセテートを溶解してドーブを調製する。

【 0 1 8 2 】

ドーブ中のセルロースアセテートの濃度は、濃い方が金属支持体に流延した後の乾燥負荷が低減できて好ましいが、セルロースアセテートの濃度が濃過ぎると濾過時の負荷が増えて、濾過精度が悪くなる。これらを両立する濃度としては、 1 0 ~ 3 5 質量 % が好ましく、更に好ましくは、 1 5 ~ 2 5 質量 % である。

【 0 1 8 3 】

ドーブで用いられる溶剤は、良溶剤であるハロゲン系有機溶剤を 9 0 質量 % 以上含有する。溶剤は単独で用いても 2 種以上を併用してもよいが、ハロゲン系有機溶剤とセルロースアセテートの貧溶剤を混合して使用することが生産効率の点で好ましく、ハロゲン系有機溶剤が多い方がセルロースアセテートの溶解性の点で好ましい。

【 0 1 8 4 】

ハロゲン系有機溶剤と貧溶剤の混合比率の好ましい範囲は、ハロゲン系有機溶剤が 9 0 ~ 1 0 0 質量 % であり、貧溶剤が 0 ~ 1 0 質量 % である。良溶剤、貧溶剤とは、使用するセルロースアセテートを単独で溶解するものを良溶剤、単独で膨潤するか又は溶解しないものを貧溶剤と定義している。

【 0 1 8 5 】

そのため、セルロースアセテートの平均酢化度（アセチル基置換度）によって良溶剤、貧溶剤が変わる。

【 0 1 8 6 】

また、本発明に用いられる貧溶剤は特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、シクロヘキサン、シクロヘキサノン等が好ましく用いられる。また、ドープ中には水が0.01～2質量%含有していることが好ましい。

【 0 1 8 7 】

また、セルロースアセテートの溶解に用いられる溶媒は、フィルム膜状物形成工程で乾燥によりフィルムから除去された溶媒を回収し、これを再利用して用いられることが好ましい。

10

【 0 1 8 8 】

回収溶剤中に、セルロースアセテートに添加されている添加剤、例えば可塑剤、紫外線吸収剤、ポリマー、モノマー成分などが微量含有されていることもあるが、これらが含まれていても好ましく再利用することができるし、必要であれば精製して再利用することもできる。

【 0 1 8 9 】

上記記載のドープを調製する時の、セルロースアセテートの溶解方法としては、一般的な方法を用いることができる。加熱と加圧を組み合わせると常圧における沸点以上に加熱できる。

20

【 0 1 9 0 】

溶剤の常圧での沸点以上でかつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら攪拌溶解すると、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生を防止するため好ましい。

【 0 1 9 1 】

また、セルロースアセテートを貧溶剤と混合して湿潤あるいは膨潤させた後、更に良溶剤を添加して溶解する方法も好ましく用いられる。

【 0 1 9 2 】

加圧は窒素ガス等の不活性気体を圧入する方法や、加熱によって溶剤の蒸気圧を上昇させる方法によって行ってもよい。加熱は外部から行うことが好ましく、例えばジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。

30

【 0 1 9 3 】

溶剤を添加しての加熱温度は、高い方がセルロースアセテートの溶解性の観点から好ましいが、加熱温度が高過ぎると必要とされる圧力が大きくなり生産性が悪くなる。

【 0 1 9 4 】

好ましい加熱温度は45～120であり、60～110がより好ましく、70～105が更に好ましい。また、圧力は設定温度で溶剤が沸騰しないように調整される。

【 0 1 9 5 】

次に、このセルロースアセテート溶液を濾紙等の適当な濾過材を用いて濾過する。濾過材としては、不溶物等を除去するために絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さ過ぎると濾過材の目詰まりが発生し易いという問題がある。

40

【 0 1 9 6 】

このため絶対濾過精度0.008mm以下の濾材が好ましく、0.001～0.008mmの濾材がより好ましく、0.003～0.006mmの濾材が更に好ましい。

【 0 1 9 7 】

濾材の材質は特に制限はなく、通常の濾材を使用することができるが、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）等のプラスチック製の濾材や、ステンレススティール等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。

【 0 1 9 8 】

濾過により、原料のセルロースアセテートに含まれていた不純物、特に輝点異物を除去、低減することが好ましい。

50

【0199】

輝点異物とは、2枚の偏光板をクロスニコル状態にして配置し、その間に光学フィルム等を置き、一方の偏光板の側から光を当てて、他方の偏光板の側から観察した時に反対側からの光が漏れて見える点（異物）のことであり、径が0.01mm以上である輝点数が200個/cm²以下であることが好ましい。

【0200】

より好ましくは100個/cm²以下であり、更に好ましくは50個/cm²以下であり、更に好ましくは0~10個/cm²以下である。また、0.01mm以下の輝点も少ない方が好ましい。

【0201】

ドープの濾過は通常の方法で行うことができるが、溶剤の常圧での沸点以上で、かつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら濾過する方法が、濾過前後の濾圧の差（差圧という）の上昇が小さく、好ましい。

【0202】

好ましい温度は45~120 であり、45~70 がより好ましく、45~55 であることが更に好ましい。

【0203】

濾圧は小さい方が好ましい。濾圧は1.6MPa以下であることが好ましく、1.2MPa以下であることがより好ましく、1.0MPa以下であることが更に好ましい。

【0204】

（第2工程）

第2工程では、前記ドープを金属ベルト上に流延し膜状物を形成する（膜状物形成工程）。

【0205】

流延（キャスト）工程における金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススチールベルト若しくは鋳物で表面をメッキ仕上げしたドラムが好ましく用いられる。

【0206】

キャストの幅は1~4mとすることができる。流延工程の金属支持体の表面温度は-50 ~ 溶剤の沸点未満の温度で、温度が高い方が膜状物（以下ウェブともいう。）の乾燥速度が速くできるので好ましいが、余り高過ぎるとウェブが発泡したり、平面性が劣化する場合がある。

【0207】

好ましい支持体温度は0~55 であり、25~50 が更に好ましい。あるいは、冷却することによってウェブをゲル化させて残留溶媒を多く含んだ状態でドラムから剥離することも好ましい方法である。

【0208】

金属支持体の温度を制御する方法は特に制限されないが、温風又は冷風を吹きかける方法や、温水を金属支持体の裏側に接触させる方法がある。温水を用いる方が熱の伝達が効率的に行われるため、金属支持体の温度が一定になるまでの時間が短く好ましい。温風を用いる場合は目的の温度よりも高い温度の風を使う場合がある。

【0209】

金属支持体上でのウェブの乾燥について説明する。

【0210】

上記のように金属支持体の温度をコントロールし、温度調節した乾燥風を当てることにより金属支持体上で、第3工程に好適な残留溶媒量まで乾燥させる。

【0211】

（第3工程）

第3工程では、形成した前記膜状物を前記金属ベルトから引き剥がす（膜状物剥離工程）。

10

20

30

40

50

【 0 2 1 2 】

位相差フィルムが良好な平面性を示すためには、金属支持体からウェブを剥離する際の残留溶媒量は 1 0 ~ 1 5 0 質量% が好ましく、更に好ましくは 2 0 ~ 4 0 質量% 又は 6 0 ~ 1 3 0 質量% であり、特に好ましくは、 2 0 ~ 3 0 質量% 又は 7 0 ~ 1 2 0 質量% である。

【 0 2 1 3 】

本発明においては、残留溶媒量は下記式で定義される。

【 0 2 1 4 】

残留溶媒量 (質量%) = { (M - N) / N } × 1 0 0

なお、M はウェブ又はフィルムを製造中又は製造後の任意の時点で採取した試料の質量で、N は M を 1 1 5 で 1 時間の加熱後の質量である。

10

【 0 2 1 5 】

ウェブの両端をクリップ等で把持するテンター方式で幅方向 (横方向) に延伸を行いながら、剥離張力 3 0 0 N / m 以下で剥離することが好ましい。剥離中及び剥離してから延伸工程までに、延伸に好適な残留溶媒量となるように溶剤の乾燥を継続しても良い。

【 0 2 1 6 】

(第 4 工程)

第 4 工程では、引き剥がした前記膜状物を延伸する (延伸工程) 。

【 0 2 1 7 】

目標とする厚さ方向のリターデーション値 R_t を得るには、位相差フィルムが更に搬送張力の制御、延伸操作により屈折率制御を行うことが好ましい。

20

【 0 2 1 8 】

例えば、長手方向の張力を低く又は高くすることでリターデーション値を調整することが可能となる。

【 0 2 1 9 】

また、フィルムの長手方向 (製膜方向) 及びそれとフィルム面内で直交する方向、即ち幅手方向に対して、逐次又は同時に 2 軸延伸又は 1 軸延伸することができる。

【 0 2 2 0 】

互いに直交する 2 軸方向の延伸倍率は、それぞれ最終的には流延方向に 0 . 8 ~ 1 . 5 倍、幅方向に 1 . 1 ~ 2 . 5 倍の範囲とすることが好ましく、流延方向に 0 . 8 ~ 1 . 0 倍、幅方向に 1 . 2 ~ 2 . 0 倍に範囲で行うことが好ましい。

30

【 0 2 2 1 】

延伸温度は 1 2 0 ~ 2 0 0 が好ましく、さらに好ましくは 1 5 0 ~ 2 0 0 であり、さらに好ましくは 1 5 0 を超えて 1 9 0 以下で延伸するのが好ましい。

【 0 2 2 2 】

フィルム中の残留溶媒は 2 0 ~ 0 % が好ましく、さらに好ましくは 1 5 ~ 0 % で延伸することが好ましい。

【 0 2 2 3 】

具体的には 1 5 5 で残留溶媒が 1 1 % で延伸する、あるいは 1 5 5 で残留溶媒が 2 % で延伸するのが好ましい。若しくは 1 6 0 で残留溶媒が 1 1 % で延伸するのが好ましく、あるいは 1 6 0 で残留溶媒が 1 % 未満で延伸するのが好ましい。

40

【 0 2 2 4 】

ウェブを延伸する方法には特に限定はない。例えば、複数のローラに周速差をつけ、その間でローラ周速差を利用して縦方向に延伸する方法、ウェブの両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を進行方向に広げて縦方向に延伸する方法、同様に横方向に広げて横方向に延伸する方法、あるいは縦横同時に広げて縦横両方向に延伸する方法などが挙げられる。もちろんこれ等の方法は、組み合わせで用いてもよい。

【 0 2 2 5 】

また、いわゆるテンター法の場合、リニアドライブ方式でクリップ部分を駆動すると滑らかな延伸を行うことができ、破断等の危険性が減少できるので好ましい。

50

【0226】

製膜工程のこれらの幅保持あるいは横方向の延伸はテンターによって行うことが好ましく、ピンテンターでもクリップテンターでもよい。

【0227】

(第5工程)

第5工程は、乾燥温度が140 以上である乾燥工程である。

【0228】

延伸後、巻き取られるまでに乾燥工程を通過することにより、その後の偏光板の製造工程及び液晶表示装置の製造の工程に適した残留溶媒量に調整することができる。

【0229】

本発明では乾燥温度を140 以上とすることでフィルムの含水量を低下させ、分子間の間隙を増加させ、セルロースエステルの分子の配向性を弱めることができると考えられる。

【0230】

乾燥温度はフィルムの軟化点の観点から140～170 の範囲内であることが好ましい。より好ましくは140～150 の範囲内である。

【0231】

《偏光板》

本発明の製造方法で製造された位相差フィルムは、偏光板、及びそれを用いた液晶表示装置に使用することができる。本発明に係る偏光板は、本発明に係る位相差フィルムを偏光子の少なくとも一方の面に貼合して作製することができる。

【0232】

本発明に係る偏光板は一般的な方法で作製することができる。本発明の製造方法で製造された位相差フィルムの偏光子側をアルカリ鹼化処理し、沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の少なくとも一方の面に、完全鹼化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせることが好ましい。

【0233】

もう一方の面には該位相差フィルムを用いても、また他のフィルムを貼合することでもできる。

【0234】

例えば、市販のセルロースエステルフィルム（例えば、コニカミノルタタック KC8UX、KC5UX、KC8UCR3、KC8UCR4、KC8UCR5、KC8UY、KC4UY、KC8UA、KC6UA、KC4UA、KC4UE、KC8UE、KC8UY-HA、KC8UX-RHA、KC8UXW-RHA-C、KC8UXW-RHA-NC、KC4UXW-RHA-NC、以上コニカミノルタアドバンストレイヤー社製）も好ましく用いられる。

【0235】

《液晶表示装置》

本発明に係る液晶表示装置は、本発明に係る偏光板を用いたことを特徴とする。少なくとも一方の液晶セル面に、本発明に係る偏光板を、粘着層等を介して貼り合わされて作製することができる。本発明に係る位相差フィルムを貼合した偏光板を液晶表示装置に用いることによって、種々のコントラストに優れたに優れた液晶表示装置を作製することができる。

【0236】

本発明に係る位相差フィルムは、STN、TN、OCB、HAN、VA(MVA、PVA)、IPS、OCBなどの各種駆動方式の液晶表示装置に用いることができる。好ましくはVA(MVA、PVA)型液晶表示装置である。

【実施例】

【0237】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるもの

10

20

30

40

50

【 0 2 3 8 】

以下の実施例に用いた、本発明に係る一般式（Ⅰ）～一般式（Ⅲ）で表される化合物構造を示す。

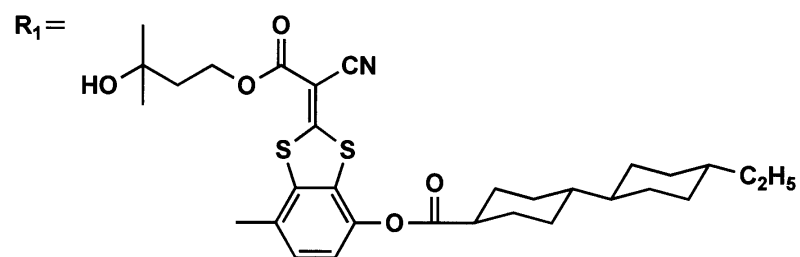
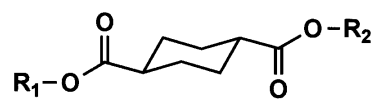
【 0 2 3 9 】

【化 5 5】

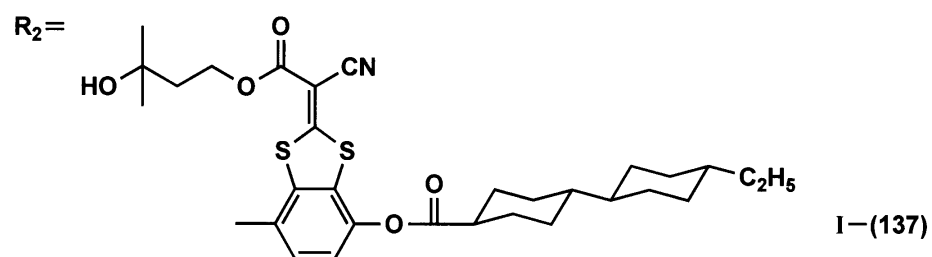


【 0 2 4 0 】

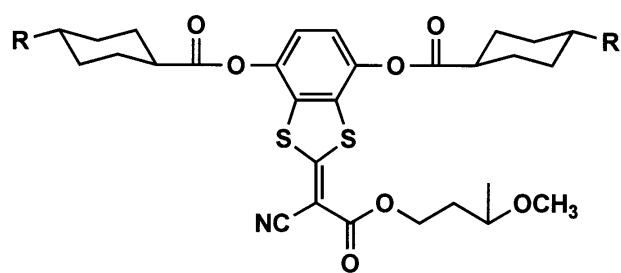
【化 5 6】



10

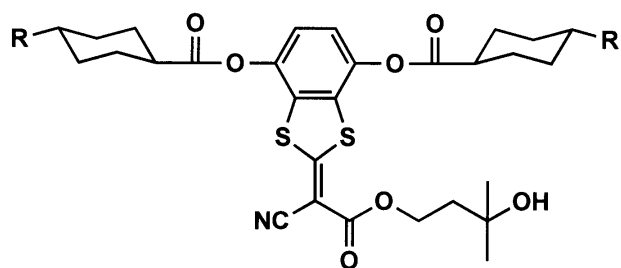


20



R = —H I-(151)

30



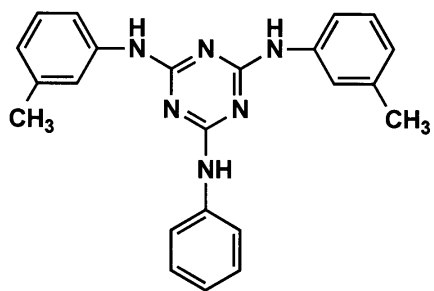
R = —H I-(154)

40

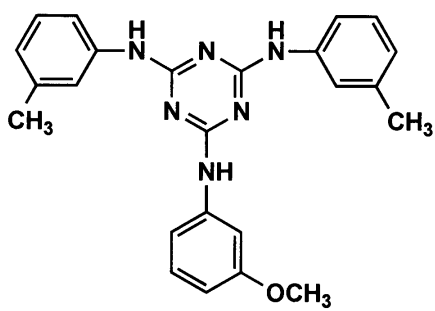
【 0 2 4 1】

【化 5 7】

II-(1)

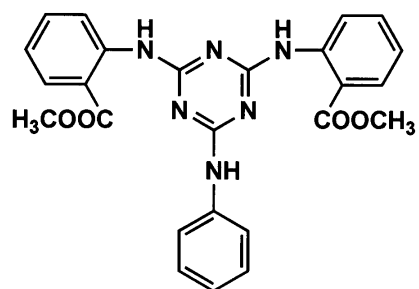


II-(5)

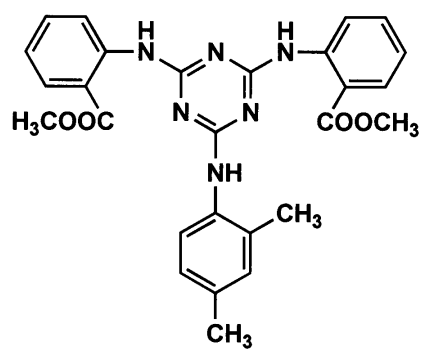


10

II-(13)



II-(16)

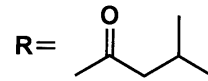
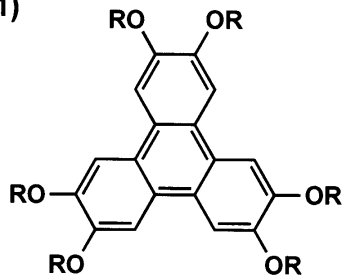


20

【 0 2 4 2】

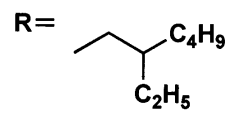
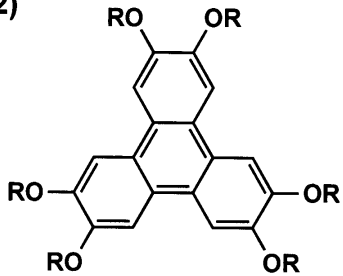
【化 5 8】

III-(1)



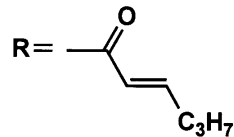
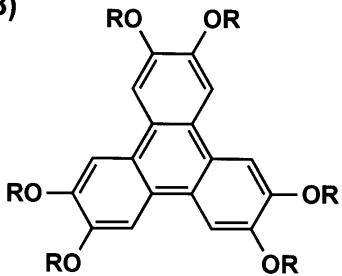
10

III-(2)

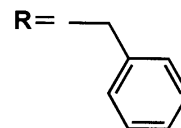
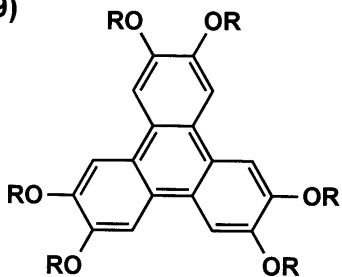


20

III-(8)



III-(9)



30

【 0 2 4 3 】

(実施例 1)

< 位相差フィルム 1 0 1 の作製 >

〔 ドープ調製工程 〕

微粒子分散液 1

微粒子 (アエロジル R 8 1 2 V 日本アエロジル (株) 製)

1 1 質量部

エタノール

8 9 質量部

以上をディゾルバーで 5 0 分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。

【 0 2 4 4 】

微粒子添加液 1

メチレンクロライドを入れた溶解タンクに十分攪拌しながら、微粒子分散液 1 をゆっく

40

50

りと添加した。更に、二次粒子の粒径が所定の大きさとなるようにアトライターにて分散を行った。これを日本精線（株）製のファインメットNFで濾過し、微粒子添加液1を調製した。

【0245】

メチレンクロライド

99質量部

微粒子分散液1

5質量部

下記組成のドープを調製した。まず加圧溶解タンクにメチレンクロライドとエタノールを添加した。溶剤の入った加圧溶解タンクにセルロースアセテート、ファンデルワールス体積450 - 1000³の範囲内の化合物、化合物A、化合物D及び微粒子添加液1を攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し。これを安積濾紙（株）製の安積濾紙No. 244を使用して濾過し、ドープを調製した。

10

【0246】

ドープの組成

メチレンクロライド

420.0質量部

エタノール

36.0質量部

セルロースアセテートA（含水率3.9%）

100.0質量部

ファンデルワールス体積450 - 1000³の範囲内の化合物I - (51)

5.0質量部

化合物A（可塑剤）

3.0質量部

化合物D（可塑剤）

2.0質量部

微粒子添加液1

1.0質量部

（可塑剤）

20

なお、実施例では以下の可塑剤を用いた。

化合物A：ジオクチルフタレート

化合物B：トリフェニルフォスフェート

化合物C：ビスフェニルビフェニルフォスフェート

化合物D：エチルフタリルエチルグリコレート

〔膜状物形成工程〕

ドープの温度を33℃として、無端ベルト流延装置を用い、ドープを温度33℃、1500mm幅でステンレスベルト支持体上に均一に流延した。ステンレスベルトの温度は30℃に制御した。

30

【0247】

ステンレスベルト支持体上で、流延（キャスト）したフィルム中の残留溶媒量が75質量%になるまで溶媒を蒸発させた。

【0248】

〔膜状物剥離工程〕

次いで剥離張力200N/mで、ステンレスベルト支持体上から剥離した。

【0249】

〔延伸工程〕

剥離したセルロースアセテートフィルムを、155℃の熱をかけながらテンターを用いて幅方向に37%延伸した。延伸開始時の残留溶媒は10%であった。

40

【0250】

〔乾燥工程〕

次いで、乾燥ゾーンを多数のロールで搬送させながら乾燥を終了させた。乾燥温度は140℃で、搬送張力は100N/mとした。

【0251】

以上のようにして、乾燥膜厚45μmの位相差フィルム101を得た。

【0252】

<位相差フィルム102～122の作製>

位相差フィルム101の作製において、セルロースアセテート、その含水率、可塑剤及

50

びファンデルワールス体積 $450 - 1000$ の範囲内の化合物の種類と添加量を表 2 に示すように変更した以外は同様にして位相差フィルム 102 ~ 122 を作製した。

【0253】

表 2 に記載のセルロースアセテートのアセチル基置換度及び重量平均分子量を表 1 に示す。

【0254】

なお、セルロースアセテート A から E のそれぞれに対して、40%、相対湿度 80% の環境下での放置時間変化で含水率を調節した。

【0255】

《評価》

[Rt の測定]

通常条件

KOBR A - 21ADH (王子計測機器(株))を用いて、23%、55%RH の環境下で、第 5 工程(乾燥工程)後、24 時間後と、その後 500 時間の 2 回、上記作製した位相差フィルム 101 ~ 122 の厚さ方向のリターデーション値を、波長 590 nm で測定し、 Rt_1 (24 時間後) 及び Rt_3 (500 時間) を求めた。前記測定した位相差フィルムの、第 5 工程(乾燥工程)後、24 時間後の位相差 Rt_1 とその後 500 時間 23%、55%RH の環境下で置かれた後の位相差 Rt_3 の差の絶対値を $|Rt_1 - Rt_3|$: $Rt(b)$ として表 2 に記した。

【0256】

耐久条件

KOBR A - 21ADH (王子計測機器(株))を用いて、第 5 工程(乾燥工程)後、24 時間後と、60%、90%RH の環境下で、その後 500 時間置いた後の 2 回、上記作製した位相差フィルム 101 ~ 122 の厚さ方向のリターデーション値を、波長 590 nm で測定し、 Rt_1 (24 時間後) 及び Rt_2 (500 時間後) を求めた。前記測定した位相差フィルムの、第 5 工程(乾燥工程)後、24 時間後の位相差 Rt_1 と、60%、90%RH の環境下で、その後 500 時間置いた後位相差 Rt_2 の差の絶対値を $|Rt_1 - Rt_2|$: $Rt(a)$ として表 2 に記した。

【0257】

[含水率の測定]

位相差フィルムの含水率はカールフィッシャー法にて、下記のように測定した。測定装置としては、三菱化学(株)製の水分測定装置 CA - 03、同試料乾燥装置 VA - 05 を用いた。カールフィッシャー試薬としては、同社製の AKS、CKS を用いた。測定は温度 23%、55%RH の環境下で、巻き取り後 2 時間以内に行った。

【0258】

セルロースアセテートの含水率も、ペレット状のセルロースアセテートを同様にカールフィッシャー水分計を用いて測定した。

【0259】

なお、重量平均分子量は、前記したゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いた測定により算出し、表 1 に記載した。

【0260】

【表 1】

ポリマー名	アセチル基置換度	重量平均分子量(Mw)
セルロースアセテート A	2.4	185,000
セルロースアセテート B	2.0	170,000
セルロースアセテート C	2.5	190,000
セルロースアセテート D	1.9	160,000
セルロースアセテート E	2.6	200,000

【 0 2 6 1 】

【 表 2 】

位相差 フィルム No.	セルロース アセテート	セルロース アセテート 含水率 (質量%)	可塑剤 1		可塑剤 2		ファンデルワールス 体積450~1000 Å ³ の化合物			フィルム 含水率 (質量%)	乾燥 温度 (°C)	膜厚 (μm)	Rt			備考
			化合物	添加量 (質量部)	化合物	添加量 (質量部)	化合物	ファンデル ワールス 体積 (Å ³)	添加量 (質量部)				Rt (b) (nm)	Rt (a) (nm)	Rt (b) / Rt (a)	
101	A	3.9	A	3.0	D	2.0	I-(51)	958	5.0	0.8	140	45	3.0	6.0	0.5	本発明
102	A	3.8	A	3.0	D	3.0	I-(1)	695	3.0	0.8	140	45	3.0	7.0	0.4	本発明
103	A	4.3	A	3.0	D	2.0	I-(1)	695	5.0	0.8	140	45	3.0	8.0	0.4	本発明
104	A	3.5	A	3.0	B	2.0	I-(151)	529	5.0	0.8	140	45	3.0	9.0	0.3	本発明
105	A	4.3	B	2.0	—	—	II-(5)	453	10.0	0.8	140	45	4.0	6.0	0.7	本発明
106	C	4.1	B	5.0	—	—	II-(13)	516	5.0	0.9	145	50	5.0	7.0	0.8	本発明
107	B	4.8	B	5.0	—	—	II-(16)	549	5.0	0.8	140	40	5.0	8.0	0.6	本発明
108	A	3.8	B	7.0	—	—	III-(2)	989	3.0	0.8	145	45	5.0	9.0	0.6	本発明
109	C	4.1	A	3.0	B	2.0	III-(8)	765	5.0	0.8	150	50	4.0	8.0	0.5	本発明
110	B	4.7	A	3.0	B	2.0	III-(1)	704	5.0	0.8	140	40	4.0	8.5	0.5	本発明
111	A	3.8	A	3.0	B	2.0	IV-(99)	869	5.0	0.8	140	45	4.0	7.5	0.5	本発明
112	A	4.1	A	3.0	B	2.0	IV-(9)	759	5.0	0.8	140	45	4.0	6.5	0.6	本発明
113	A	4.2	A	3.0	B	3.0	IV-(9)	759	3.0	0.8	140	45	3.0	6.5	0.5	本発明
114	A	3.8	—	—	—	—	IV-(2)	548	11.0	0.8	140	45	3.5	7.0	0.5	本発明
115	A	3.3	A	3.0	D	3.0	II-(1)	420	3.0	0.9	140	45	1.5	6.5	0.2	比較例
116	A	4.2	A	3.0	—	—	I-(17)	788	7.0	1.2	130	45	1.5	7.0	0.9	比較例
117	A	2.5	A	2.0	B	4.0	III-(9)	734	5.0	0.9	140	45	3.5	7.0	0.3	比較例
118	E	3.2	B	3.0	C	3.0	I-(154)	504	3.0	1.0	140	50	6.0	8.0	0.3	比較例
119	D	4.1	B	3.0	C	2.0	I-(51)	958	5.0	0.9	140	40	1.5	8.0	0.2	比較例
120	B	4.5	B	6.0	C	4.0	—	—	—	0.9	140	40	1.5	7.5	0.1	比較例
121	B	4.1	C	6.0	D	4.0	I-(137)	1154	3.0	0.9	140	40	6.0	8.0	0.3	比較例
122	A	4.8	—	—	—	—	I-(50)	864	11.0	0.9	130	45	6.0	7.5	1.0	比較例

【 0 2 6 2 】

表 2 の結果からわかるように、本発明の製造方法で製造された位相差フィルムはファン

10

20

30

40

50

デルワールス体積が $450 \sim 1000$ の範囲内の化合物が含有されており、含水量が 3.0% 以上のセルロースアセテートを使用して製造した位相差フィルムが、所望の R_t 変動範囲内となる。これにより製造後の輸送時に急激な環境変動が発生しても、 R_t 変動が無くなり光学性能が向上する。

【0263】

(実施例2)

<ハードコートフィルム1の作製>

位相差フィルム101の作製において、ドーブを下記の組成に変更した他は同様にして、セルロースアセテートフィルムFを作製した。

【0264】

(ドーブの組成)

メチレンクロライド	420.0 質量部
エタノール	36.0 質量部
セルロースアセテートF (アセチル基置換度2.9、重量平均分子量190000)	100.0 質量部
化合物B (可塑剤)	5.0 質量部
化合物D (可塑剤)	5.0 質量部
微粒子添加液1	1.0 質量部

(ハードコート層の形成)

下記のハードコート層塗布組成物を孔径 $0.4 \mu m$ のポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層塗布液を調製し、マイクログラビアコーターを用いて、上記作製したセルロースアセテートフィルムFに塗布し、 $80^\circ C$ で乾燥の後、紫外線ランプを用いて、照射部の照度が $80 mW/cm^2$ 、照射量を $80 mJ/cm^2$ として塗布層を硬化させ、ドライ膜厚 $9 \mu m$ のハードコート層1を形成し、巻き取り、ロール状のハードコートフィルム1を作製した。

【0265】

(ハードコート層塗布組成物)

下記材料を攪拌、混合しハードコート層塗布組成物とした。

【0266】

バイロンUR1350 (ポリエステルウレタン樹脂、東洋紡績(株)製、固形分濃度 33% (トルエン/メチルエチルケトン: $65/35$))

	6.0 質量部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	30.0 質量部
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	30.0 質量部
イルガキュア184 (BASFジャパン社製、光重合開始剤)	3.0 質量部
イルガキュア907 (BASFジャパン社製、光重合開始剤)	1.0 質量部

ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (BYK-UV3510、ビュッケミージャパン社製)

	2.0 質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	150.0 質量部
メチルエチルケトン	150.0 質量部

<偏光板201の作製>

(アルカリ鹼化処理)

ハードコートフィルム1と位相差フィルム101の各々1枚を偏光板の保護フィルムとして用いて、下記の工程により偏光板201を作製した。

【0267】

(偏光子の作製)

ケン化度 99.95% 、重合度2400のポリビニルアルコール (以下、PVAと

略記する) 100質量部に、グリセリン10質量部、及び水170質量部を含浸させたものを溶融混練し、脱泡後、Tダイから金属ロール上に溶融押出し、製膜した。その後、乾燥・熱処理して、PVAフィルムを得た。

【0268】

得られたPVAフィルムは、平均厚さが25 μ m、水分率が4.4%、フィルム幅が3mであった。次に、得られたPVAフィルムを予備膨潤、染色、湿式法による一軸延伸、固定処理、乾燥、熱処理の順番で、連続的に処理して、偏光子を作製した。すなわち、PVAフィルムを温度30 $^{\circ}$ Cの水中に30秒間浸して予備膨潤し、ヨウ素濃度0.4g/リットル、ヨウ化カリウム濃度40g/リットルの温度35 $^{\circ}$ Cの水溶液中に3分間浸して膨潤した。続いて、ホウ酸濃度4%の50 $^{\circ}$ Cの水溶液中でフィルムにかかる張力が700N/mの条件下で、6倍に一軸延伸を行い、ヨウ化カリウム濃度40g/リットル、ホウ酸濃度40g/リットル、塩化亜鉛濃度10g/リットルの温度30 $^{\circ}$ Cの水溶液中に5分間浸漬して固定処理を行った。その後、PVAフィルムを取り出し、温度40 $^{\circ}$ Cで熱風乾燥し、更に温度100 $^{\circ}$ Cで5分間熱処理を行った。得られた偏光子は、平均厚さが13 μ m、偏光性能については透過率が43.0%、偏光度が99.5%、2色性比が40.1であった。

【0269】

(貼合)

下記工程a~eに従って、偏光子と、位相差フィルム101とハードコートフィルム1を貼り合わせた。

【0270】

工程a：前述の偏光子を、固形分2質量%のポリビニルアルコール接着剤溶液の貯留槽中に1~2秒間浸漬した。

【0271】

工程b：位相差フィルム101とハードコートフィルム1に下記条件でアルカリ蝕食処理し、水洗、中和、水洗の順に行い、次いで100 $^{\circ}$ Cで乾燥した。次いで、工程aでポリビニルアルコール接着剤溶液に浸漬した偏光子に付着した過剰の接着剤を軽く取り除き、この偏光子に位相差フィルム101と、ハードコートフィルム1とを挟み込んで、積層配置した。

【0272】

(アルカリ蝕食処理)

ケン化工程	1.5M-KOH	50	45秒
水洗工程	水	30	60秒
中和工程	10質量部HCl	30	45秒
水洗工程	水	30	60秒

工程c：積層物を、二つの回転するローラにて20~30N/cm²の圧力で約2m/minの速度で貼り合わせた。このとき、気泡が入らないように注意して実施した。

【0273】

工程d：工程cで作製した試料を、温度80 $^{\circ}$ Cの乾燥機中にて5分間乾燥処理し偏光板201を作製した。

【0274】

工程e：工程dで作製した偏光板201の位相差フィルム101側に市販のアクリル系粘着剤を乾燥後の厚さが25 μ mとなるように塗布し、110 $^{\circ}$ Cのオーブンで5分間乾燥して粘着層を形成し、粘着層に剥離性の保護フィルムを張り付けた。この偏光板を576 $\times$ 324mmサイズに裁断(打ち抜き)し、偏光板201と粘着層の積層体を作製した。なお、偏光板201は視認側の偏光板として用いられる。

【0275】

<偏光板202~222の作製>

偏光板201の作製において、位相差フィルム101を位相差フィルム102~122に変更した以外は同様にして、それぞれ偏光板202~222を作製した。なお、偏光板

202 ~ 222 は偏光板 201 と同様に視認側の偏光板として用いられる。

【0276】

< 偏光板 223 の作製 >

偏光板 201 の作製において、ハードコートフィルム 1 に代えて、セルロースアセテートフィルム F を用いた他は同様にして偏光板 223 を作製した。なお、偏光板 223 はバックライト側の偏光板として用いられる。

【0277】

< 偏光板 224 ~ 244 の作製 >

偏光板 223 の作製において、位相差フィルム 101 に代えて、位相差フィルム 102 ~ 122 を用いた他は同様にして、それぞれ偏光板 224 ~ 244 を作製した。なお、偏光板 224 ~ 244 は偏光板 223 と同様にバックライト側の偏光板として用いられる。

10

【0278】

《評価》

[光漏れ量の評価]

作製した偏光板を 2 枚クロスニコルに配置して、(株)日立製作所製の分光光度計 U3100 を用いて 590 nm の透過率 (T1) を測定し、光漏れ量とした。更に、偏光板を 2 枚とも 60 ~ 90 % の条件で 500 時間処理した後、上記と同様にしてクロスニコルに配置した時の透過率 (T2) を測定して、サーモ処理前後の透過率の変化を調べ、次式に従って透過率の変化を求め、光漏れ量の変化 ($\Delta\%$) とした。光漏れ量はコントラストの指標であり、光漏れ量が大きいとコントラストが低くなり、特に暗部 (黒) の再現が劣ってしまう。

20

【0279】

光漏れ量 (透過率の変化) (%) = $T2(\%) - T1(\%)$

光漏れ量は 0 ~ 5 % であれば実用上問題ないが、0 ~ 4 (%) であることが好ましく、更に好ましくは 0 ~ 3 (%) であり、0 ~ 1 (%) であることが特に好ましい。

【0280】

以上の評価結果を表 3、4 に示した。

【0281】

【表 3】

視認側 偏光板No.	液晶セル側 位相差フィルムNo.	光漏れ量 (%)	光漏れ量の変化 (Δ %)	備考
201	101	0.7	0.8	本発明
202	102	1.2	1.5	本発明
203	103	1.4	1.6	本発明
204	104	0.6	0.8	本発明
205	105	0.9	1.0	本発明
206	106	0.7	1.0	本発明
207	107	1.1	1.4	本発明
208	108	0.7	0.9	本発明
209	109	1.3	1.5	本発明
210	110	1.6	1.8	本発明
211	111	1.4	1.5	本発明
212	112	1.1	1.1	本発明
213	113	1.3	1.6	本発明
214	114	1.4	1.7	本発明
215	115	1.2	3.1	比較例
216	116	1.4	5.3	比較例
217	117	1.8	5.2	比較例
218	118	2.1	3.8	比較例
219	119	1.9	5.5	比較例
220	120	1.4	3.7	比較例
221	121	2.2	6.1	比較例
222	122	2.0	5.8	比較例

【 0 2 8 2 】

【表 4】

バックライト側 偏光板No.	液晶セル側 位相差フィルムNo.	光漏れ量 (%)	光漏れ量の変化 (Δ %)	備考
223	101	0.6	0.7	本発明
224	102	1.1	1.4	本発明
225	103	1.2	1.4	本発明
226	104	0.7	0.9	本発明
227	105	0.8	0.9	本発明
228	106	0.5	0.8	本発明
229	107	0.9	1.2	本発明
230	108	0.6	0.8	本発明
231	109	1.2	1.4	本発明
232	110	1.5	1.7	本発明
233	111	1.3	1.4	本発明
234	112	0.9	0.9	本発明
235	113	1.2	1.5	本発明
236	114	1.4	1.7	本発明
237	115	1.4	3.4	比較例
238	116	1.5	4.8	比較例
239	117	0.9	4.7	比較例
240	118	1.2	3.5	比較例
241	119	1.5	5.2	比較例
242	120	1.4	3.5	比較例
243	121	2.0	5.5	比較例
244	122	2.0	5.8	比較例

【0283】

表3、4の結果から判るように、本発明の製造方法で製造された位相差フィルムを用いた偏光板は、光漏れ量が少なくコントラストが良好であることがわかる。

【0284】

(実施例3)

<液晶表示装置401の作製>

SONY製40型ディスプレイKDL-40V5の液晶パネルの偏光板を剥がし、視認側の偏光板として上記作製した偏光板201を、ハードコート層が視認側となるようにして、粘着剤層と液晶セルの視認側ガラスとを接して貼合した。また、バックライト側には、偏光板223を、粘着剤と液晶セルガラスとが接するように貼合して、液晶パネル301を作製した。次に液晶パネル301を液晶テレビにセットし、液晶表示装置401を作製した。

【0285】

<液晶表示装置402～422の作製>

液晶表示装置401の作製において、表5に示したように、視認側偏光板201を202～222に、バックライト側偏光板223を224～244にそれぞれ変更した以外は同様にして液晶表示装置402～422を作製した。

【0286】

(液晶表示装置)

[色相変動]

上記作製した各液晶表示装置401～422について、測定機(EZ-Contrast

t 1 6 0 D、E L D I M社製)を用いて色相変動を測定した。C I E 1 9 7 6、U C S 座標において、上下方向(表示法線から上80°~下80°)に角度2°間隔で色相を測定し、下記式に示す色相変動幅の内、測定した角度間で最大となる色相変動幅を最大色相変動幅とし、下記評価基準に従って判定した結果を色相変動として、表5に記した。

【0287】

$$\text{色相変動幅} = [(\Delta u^*)^2 + (\Delta v^*)^2]^{1/2}$$

(式中、 Δu^* は測定した2角度間の u^* の差であり、 Δv^* は測定した2角度間の v^* の差である。)

[正面コントラスト]

1:23 55%RHの環境、2:60 90%RHの環境で500時間後23 55%RHの環境としたもの、各々の液晶表示装置のバックライトを1週間連続点灯した後、測定を行った。測定にはE L D I M社製E Z - C o n t r a s t 1 6 0 Dを用いて、液晶表示装置で白表示と黒表示の表示画面の法線方向からの輝度を測定し、その比を正面コントラストとした。

【0288】

正面コントラスト = (表示装置の法線方向から測定した白表示の輝度) / (表示装置の法線方向から測定した黒表示の輝度)

上記評価結果を表5に示す。

【0289】

【表5】

液晶 表示装置 No.	視認側 偏光板 No.	バックライト側 偏光板 No.	色相変動		正面コントラスト		備考
			23°C55%	60°C90% 500時間後	23°C55%	60°C90% 500時間後	
401	201	223	0.06	0.06	1170	1160	本発明
402	202	224	0.08	0.10	1150	1120	本発明
403	203	225	0.07	0.08	1120	1100	本発明
404	204	226	0.08	0.09	1180	1160	本発明
405	205	227	0.07	0.07	1130	1120	本発明
406	206	228	0.05	0.07	1170	1140	本発明
407	207	229	0.05	0.07	1140	1110	本発明
408	208	230	0.06	0.07	1120	1100	本発明
409	209	231	0.06	0.07	1110	1090	本発明
410	210	232	0.06	0.07	1150	1130	本発明
411	211	233	0.06	0.06	1150	1140	本発明
412	212	234	0.07	0.07	1150	1150	本発明
413	213	235	0.08	0.10	1150	1120	本発明
414	214	236	0.07	0.07	1110	1110	本発明
415	215	237	0.11	0.17	1080	940	比較例
416	216	238	0.09	0.16	1090	890	比較例
417	217	239	0.10	0.17	1100	870	比較例
418	218	240	0.11	0.18	1090	950	比較例
419	219	241	0.12	0.19	1140	830	比較例
420	220	242	0.13	0.18	1100	970	比較例
421	221	243	0.11	0.23	1100	880	比較例
422	222	244	0.11	0.22	1070	870	比較例

【0290】

表 5 の結果からわかるように、本発明の製造方法で製造された位相差フィルムを用いた偏光板を使用した液晶表示装置は環境変化により色相変動の変動巾、正面コントラストが劣化しないことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【 0 2 9 1 】

本発明の製造方法により製造された位相差フィルムは、位相差発現性に優れ、かつ耐湿が良好であり、偏光板に好適に使用できる。またカラーシフトが少なく、コントラストの高い液晶表示装置に利用することができる。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 8 J	5/18	(2006.01)	C 0 8 J	5/18	C E P
B 2 9 K	1/00	(2006.01)	B 2 9 K	1:00	
B 2 9 L	7/00	(2006.01)	B 2 9 L	7:00	
B 2 9 L	11/00	(2006.01)	B 2 9 L	11:00	

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 1 0 4 1 4 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 0 5 2 3 2 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 0 5 1 2 1 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 2 8 1 6 6 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 2 B 5 / 3 0
 B 2 9 C 4 1 / 2 8
 B 2 9 C 5 5 / 0 2
 C 0 8 J 5 / 1 8
 G 0 2 F 1 / 1 3 3 5
 G 0 2 F 1 / 1 3 3 6 3
 B 2 9 K 1 / 0 0
 B 2 9 L 7 / 0 0
 B 2 9 L 1 1 / 0 0