



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102947751 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 27

(21) 申请号 201180030492. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 06. 20

G02F 1/13363(2006. 01)

(30) 优先权数据

G02B 5/30(2006. 01)

2010-140455 2010. 06. 21 JP

G02F 1/1335(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 12. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/064044 2011. 06. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02011/162202 JA 2011. 12. 29

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京港区西麻布二丁目 26 番 30 号

(72) 发明人 佐藤宽 武田淳

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

有限公司 11205

代理人 臧建明

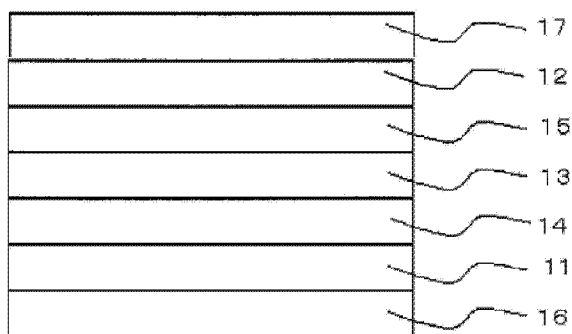
权利要求书 2 页 说明书 33 页 附图 1 页

(54) 发明名称

扭转配向模式液晶显示装置

(57) 摘要

本发明减轻扭转配向模式液晶显示装置的边缘状漏光。本发明的扭转配向模式液晶显示装置的特征在于包括：使彼此的偏光轴正交而配置的一对偏光元件 (11、12)、配置于该一对偏光元件间的 TN 模式液晶单元 (13)、以及含有满足 $2.0 < Z1 < 2.7$ ($Z1$ 为低取代度层的酰化纤维素的总酰基取代度) 的酰化纤维素作为主成分的低取代度层。上述扭转配向模式液晶显示装置的特征在于：在一对偏光元件与上述扭转配向模式液晶单元之间，分别具有上述低取代度层；以及上述扭转配向模式液晶显示装置的特征在于：在一对偏光元件的外侧表面上，分别具有上述低取代度层。



1. 一种扭转配向模式液晶显示装置,包括:使彼此的偏光轴正交而配置的一对偏光元件、配置于所述一对偏光元件间的扭转配向模式液晶单元、以及含有满足下述式(1)的酰化纤维素作为主成分的低取代度层,

$$(1) 2.0 < Z1 < 2.7$$

(式(1)中,Z1表示低取代度层的酰化纤维素的总酰基取代度)。

2. 根据权利要求1所述的扭转配向模式液晶显示装置,其中在所述一对偏光元件与所述扭转配向模式液晶单元之间,分别具有所述低取代度层。

3. 根据权利要求2所述的扭转配向模式液晶显示装置,其中所述低取代度层在波长550nm下的面内延迟 $Re(550)$ 为 $-50nm \sim 150nm$,且在波长550nm下的厚度方向延迟 $Rth(550)$ 为 $-50nm \sim 200nm$ 。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的扭转配向模式液晶显示装置,其中在所述一对偏光元件的外侧表面上,分别具有所述低取代度层。

5. 根据权利要求1所述的扭转配向模式液晶显示装置,其中在所述一对偏光元件的外侧表面上分别具有所述低取代度层,且在所述一对偏光元件与所述扭转配向模式液晶单元之间不具有所述低取代度层,以及在所述一对偏光元件与所述扭转配向模式液晶单元之间分别具有光学异向性层,所述光学异向性层含有已固定成混合配向状态的液晶化合物。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的扭转配向模式液晶显示装置,其中所述低取代度层的厚度为 $30\mu m \sim 80\mu m$ 。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的扭转配向模式液晶显示装置,其中所述低取代度层还含有非磷酸酯化合物。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的扭转配向模式液晶显示装置,其中在所述低取代度层的至少单面上,具有含有满足下述式(2)的酰化纤维素作为主成分的高取代度层,

$$(2) 2.7 < Z2$$

(式(2)中,Z2表示高取代度层的酰化纤维素的总酰基取代度)。

9. 根据权利要求8所述的扭转配向模式液晶显示装置,其中所述低取代度层及所述高取代度层是通过共流铸而积层。

10. 根据权利要求8或9所述的扭转配向模式液晶显示装置,其中所述高取代度层含有非磷酸酯系的化合物作为添加剂,且所述添加剂相对于所述高取代度层所含的酰化纤维素的比例(重量份)少于所述添加剂相对于所述低取代度层所含的酰化纤维素的比例(重量份)。

11. 根据权利要求7-10中任一项所述的扭转配向模式液晶显示装置,其中所述非磷酸酯系的化合物为含有芳香族环的聚酯化合物。

12. 根据权利要求1-11中任一项所述的扭转配向模式液晶显示装置,其中所述低取代度层所含有的酰化纤维素满足下述式(3)~式(5),

$$\text{式(3)} 1.0 < X1 < 2.7$$

$$\text{式(4)} 0 \leq Y1 < 1.5$$

$$\text{式(5)} X1 + Y1 = Z1$$

(式(3)、式(4)及式(5)中,X1表示所述低取代度层的酰化纤维素的乙酰基的取代度,Y1表示所述低取代度层的酰化纤维素的碳数3以上的酰基的取代度的合计值,Z1表示所述

低取代度层的酰化纤维素的总酰基取代度)。

13. 根据权利要求 8-12 中任一项所述的扭转配向模式液晶显示装置,其中所述高取代度层中所用的酰化纤维素满足下述式(6)~式(8),

$$\text{式 (6)} \quad 1.2 < X_2 < 3.0$$

$$\text{式 (7)} \quad 0 \leq Y_2 < 1.5$$

$$\text{式 (8)} \quad X_2 + Y_2 = Z_2$$

(式(6)、式(7)及式(8)中, X_2 表示所述高取代度层的酰化纤维素的乙酰基的取代度, Y_2 表示所述高取代度层的酰化纤维素的碳数3以上的酰基的取代度的合计值, Z_2 表示所述高取代度层的酰化纤维素的总酰基取代度)。

14. 根据权利要求 1-13 中任一项所述的扭转配向模式液晶显示装置,其中所述低取代度层和/或所述高取代度层所含有的酰化纤维素的酰基的碳原子数为 2~4。

15. 根据权利要求 1-14 中任一项所述的扭转配向模式液晶显示装置,其中所述低取代度层和/或所述高取代度层所含有的所述酰化纤维素为醋酸纤维素。

16. 根据权利要求 1-15 中任一项所述的扭转配向模式液晶显示装置,其中在所述一对偏光元件的至少一个的外侧表面上,具有含有选自环状烯烃系树脂、聚烯烃系树脂、聚酯系树脂、聚碳酸酯系树脂、丙烯酸酯系树脂、酰化纤维素系树脂中的至少一种的膜。

扭转配向模式液晶显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种扭转配向模式液晶显示装置。

背景技术

[0002] 扭转向列 (Twisted Nematic, TN) 模式等的扭转配向模式是在上下基板间施加电场,通过液晶分子的立起来进行驱动的模式,是通用的模式。在 TN 模式液晶显示装置中,配置有醋酸纤维素膜 (cellulose acetate film) 等作为用以保护偏光元件的保护膜。近年来,对液晶显示装置的薄型化的要求强烈,而需要使显示装置整体的厚度变薄。因此存在以下问题:液晶面板单元与背光源单元 (backlight unit) 的距离变得更近,来自背光源的热导致光学膜等发生变形,在液晶显示装置的端部产生相位差,黑显示时产生边缘状漏光。关于解决该问题的手段,已提出了使制作偏光板时所利用的黏着剂层的光弹性系数处于特定的范围 (例如专利文献 1 及专利文献 2)。

[0003] 另一方面,已提出了使用酰基取代度低的酰化纤维素来作为液晶显示装置等中所用的偏光板的保护膜的材料 (例如专利文献 3)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1 日本专利特开 2006-91254 号公报

[0007] 专利文献 2 日本专利特开 2006-208465 号公报

[0008] 专利文献 3 日本专利特开 2009-265598 号公报

发明内容

[0009] 发明解决的课题

[0010] 本发明是鉴于上述问题而成,其课题在于减轻扭转配向模式液晶显示装置的黑显示时所产生的边缘状漏光。

[0011] 用以解决课题的手段

[0012] 用以解决上述课题的手段如下。

[0013] [1] 一种扭转配向模式液晶显示装置,包括:使彼此的偏光轴正交而配置的一对偏光元件、配置于该一对偏光元件间的扭转配向模式液晶单元、以及含有满足下述式 (I) 的酰化纤维素作为主成分的低取代度层,

[0014] (1) $2.0 < Z1 < 2.7$

[0015] (式 (1) 中, Z1 表示低取代度层的酰化纤维素的总酰基取代度)。

[0016] [2] 如 [1] 的扭转配向模式液晶显示装置,其中在一对偏光元件与上述扭转配向模式液晶单元之间,分别具有上述低取代度层。

[0017] [3] 如 [2] 的扭转配向模式液晶显示装置,其中上述低取代度层在波长 550nm 下的面内延迟 $Re(550)$ 为 $-50nm \sim 150nm$,且在波长 550nm 下的厚度方向延迟 $Rth(550)$ 为 $-50nm \sim 200nm$ 。

[0018] [4] 如 [1] 至 [3] 中任一项的扭转配向模式液晶显示装置,其中在一对偏光元件的外侧表面上,分别具有上述低取代度层。

[0019] [5] 如 [1] 的扭转配向模式液晶显示装置,其中在一对偏光元件的外侧表面上分别具有上述低取代度层,且在一对偏光元件与上述扭转配向模式液晶单元之间不具有上述低取代度层,以及在一对偏光元件与上述扭转配向模式液晶单元之间分别具有光学异向性层,该光学异向性层含有已固定为混合配向状态的液晶化合物。

[0020] [6] 如 [1] 至 [5] 中任一项的扭转配向模式液晶显示装置,其中上述低取代度层的厚度为 $30\ \mu\text{m} \sim 80\ \mu\text{m}$ 。

[0021] [7] 如 [1] 至 [6] 中任一项的扭转配向模式液晶显示装置,其中上述低取代度层还含有非磷酸酯化合物。

[0022] [8] 如 [1] 至 [7] 中任一项的扭转配向模式液晶显示装置,其中在上述低取代度层的至少单面上,具有含有满足下述式 (2) 的酰化纤维素作为主成分的高取代度层,

[0023] (2) $2.7 < Z2$

[0024] (式 (2) 中, $Z2$ 表示高取代度层的酰化纤维素的总酰基取代度)。

[0025] [9] 如 [10] 的扭转配向模式液晶显示装置,其中上述低取代度层及上述高取代度层是通过共流铸而积层。

[0026] [8] 如 [8] 或 [9] 的扭转配向模式液晶显示装置,其中上述高取代度层含有非磷酸酯系的化合物作为添加剂,且该添加剂相对于该高取代度层所含的酰化纤维素的比例(重量份)少于该添加剂相对于上述低取代度层所含的酰化纤维素的比例(重量份)。

[0027] [11] 如 [7] 至 [10] 中任一项的扭转配向模式液晶显示装置,其中上述非磷酸酯系的化合物为含有芳香族环的聚酯化合物。

[0028] [12] 如 [1] 至 [11] 中任一项的扭转配向模式液晶显示装置,其中上述低取代度层所含有的酰化纤维素满足下述式 (3) ~ 式 (5),

[0029] 式 (3) $1.0 < X1 < 2.7$

[0030] 式 (4) $0 \leq Y1 < 1.5$

[0031] 式 (5) $X1 + Y1 = Z1$

[0032] (式 (3)、式 (4) 及式 (5) 中, $X1$ 表示低取代度层的酰化纤维素的乙酰基的取代度, $Y1$ 表示低取代度层的酰化纤维素的碳数 3 以上的酰基的取代度的合计值, $Z1$ 表示低取代度层的酰化纤维素的总酰基取代度)。

[0033] [13] 如 [8] 至 [12] 中任一项的扭转配向模式液晶显示装置,其中上述高取代度层中所用的酰化纤维素满足下述式 (6) ~ 式 (8),

[0034] 式 (6) $1.2 < X2 < 3.0$

[0035] 式 (7) $0 \leq Y2 < 1.5$

[0036] 式 (8) $X2 + Y2 = Z2$

[0037] (式 (6)、式 (7) 及式 (8) 中, $X2$ 表示高取代度层的酰化纤维素的乙酰基的取代度, $Y2$ 表示高取代度层的酰化纤维素的碳数 3 以上的酰基的取代度的合计值, $Z2$ 表示高取代度层的酰化纤维素的总酰基取代度)。

[0038] [14] 如 [1] 至 [13] 中任一项的扭转配向模式液晶显示装置,其中上述低取代度层和 / 或高取代度层所含有的酰化纤维素的酰基的碳原子数为 2 ~ 4。

[0039] [15] 如 [1] 至 [14] 中任一项的扭转配向模式液晶显示装置,其中上述低取代度层和 / 或高取代度层所含有的上述酰化纤维素为醋酸纤维素。

[0040] [16] 如 [1] 至 [15] 中任一项的扭转配向模式液晶显示装置,其中在上述一对偏光元件的至少一个的外侧表面上,具有含有选自环状烯烃系树脂、聚烯烃系树脂、聚酯系树脂、聚碳酸酯系树脂、丙烯酸酯系树脂、酰化纤维素系树脂中的至少一种的膜。

[0041] 发明的效果

[0042] 根据本发明,可减轻扭转配向模式液晶显示装置的黑显示时所产生的边缘状漏光。

附图说明

[0043] 图 1 是本发明的液晶显示装置的一例的概略剖面图。

[0044] 图 2 是表示使用共流铸用模具通过同时共流铸来流涎三层构造的低取代度酰化纤维素系膜时的一例的概略图。

具体实施方式

[0045] 以下,对本发明加以详细说明。再者,本说明书中使用“~”表示的数值范围是指包含“~”前后所记载的数值作为下限值及上限值的范围。

[0046] 本说明书中, $Re(\lambda)$ 、 $Rth(\lambda)$ 分别表示波长 λ 下的面内的延迟 (retardation)、及厚度方向的延迟。 $Re(\lambda)$ 是在 KOBRA 21ADH 或 WR (王子计测机器 (股) 制造) 中,使波长 λ nm 的光在膜法线方向入射而进行测定。选择测定波长 λ nm 时,可手动交换波长选择滤波器,或利用程序 (program) 等转换测定值来进行测定。在所测定的膜是以单轴或双轴的折射率椭圆体表示的情形时,通过以下方法来计算 $Rth(\lambda)$ 。再者,该测定方法亦部分地用于下文将述的光学异向性层中的圆盘状液晶分子的配向膜侧的平均倾斜角、其相反侧的平均倾斜角的测定。

[0047] 相对于将面内的慢轴 (通过 KOBRA 21ADH 或 WR 来判断) 作为倾斜轴 (旋转轴) (在不存在慢轴时,将膜面内的任意方向作为旋转轴) 的膜法线方向,自法线方向起以 10 度为单位直至单侧 50° 为止分别自其倾斜方向使波长 λ nm 的光入射,在总共 6 处测定上述 $Re(\lambda)$,根据该所测定的延迟值与平均折射率的假定值及所输入的膜厚值,由 KOBRA 21ADH 或 WR 计算出 $Rth(\lambda)$ 。上述中,在膜具有自法线方向将面内的慢轴作为旋转轴,在某个倾斜角度处延迟的值成为零的方向的情形时,大于该倾斜角度的倾斜角度处的延迟值是将其符号变更为负后,由 KOBRA 21ADH 或 WR 计算出。再者,亦可将慢轴作为倾斜轴 (旋转轴) (在不存在慢轴时,将膜面内的任意方向作为旋转轴),自任意的倾斜的两个方向测定延迟值,根据该值与平均折射率的假定值及所输入的膜厚值,由以下的式 (A) 及式 (III) 来计算 Rth 。

[0048] [数 1]

$$[0049] \quad Re(\theta) = \left[nx - \frac{ny \times nz}{\sqrt{\{ny \sin(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{nx}))\}^2 + \{nz \cos(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{nx}))\}^2}} \right] \times \frac{d}{\cos(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{nx}))} \quad \text{式}$$

(A)

[0050] 再者,上述 $\text{Re}(\theta)$ 表示自法线方向倾斜角度 θ 的方向的延迟值。另外,式 (A) 中的 n_x 表示面内的慢轴方向的折射率, n_y 表示在面内与 n_x 正交的方向的折射率, n_z 表示与 n_x 及 n_y 正交的方向的折射率。

[0051] $R_{th} = \{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d$ 式 (III)

[0052] 在要测定的膜无法以单轴或双轴的折射率椭圆体来表现、即该膜并无光学轴 (optic axis) 的情形时,通过以下方法来计算 $R_{th}(\lambda)$ 。将面内的慢轴 (通过柯布拉 (KOBRA) 21ADH 或 WR 来判断) 作为倾斜轴 (旋转轴),相对于膜法线方向自 -50° 起以 10° 为单位直至 $+50^\circ$ 为止分别自其倾斜方向使波长 λ nm 的光入射,在 11 处测定上述 $\text{Re}(\lambda)$,根据该所测定的延迟值与平均折射率的假定值及所输入的膜厚值,由柯布拉 (KOBRA) 21ADH 或 WR 计算出 $R_{th}(\lambda)$ 。另外,在上述测定中,平均折射率的假定值可使用聚合物手册 (约翰威立 (JOHN WILEY & SONS, INC)) 各种光学膜的目录 (catalogue) 的值。关于平均折射率的值并非已知的光学膜,可利用阿贝折射计进行测定。以下例示主要的光学膜的平均折射率的值:

[0053] 酰化纤维素 (1.48)、环烯烃聚合物 (1.52)、聚碳酸酯 (1.59)、聚甲基丙烯酸甲酯 (1.49)、聚苯乙烯 (1.59)。

[0054] 通过输入该些平均折射率的假定值与膜厚, KOBRA 21ADH 或 WR 计算出 n_x 、 n_y 、 n_z 。根据所计算出的 n_x 、 n_y 、 n_z 而进一步计算出 $N_z = (n_x - n_z)/(n_x - n_y)$ 。

[0055] 再者,“慢轴”是指折射率达到最大的方向,进而,折射率的测定波长只要无特别记载,则为可见光域 ($\lambda = 550\text{nm}$) 内的值。

[0056] 另外,本说明书中,关于表示光学膜及液晶层等的各构件的光学特性的数值、数值范围、及定性的表达 (例如“同等”、“相等”等的表达),应解释为表示包含液晶显示装置或该液晶显示装置中所用的构件通常所容许的误差的数值、数值范围及性质。

[0057] 本发明是有关于一种具有低取代度层的扭转配向模式液晶显示装置,该低取代度层含有满足特定条件的低取代度的酰化纤维素作为主成分。本发明人进行了研究,结果得知,含有满足特定条件的低取代度的酰化纤维素作为主成分的低取代度层与之前的含有高取代度的酰化纤维素作为主成分(layer)相比较,能以更薄的层来达成偏光板保护膜所要求的光学特性。本发明的扭转配向模式液晶显示装置中,由于利用该低取代度层,故可使液晶面板单元的厚度较之前更薄,结果可减轻由热等所导致的液晶面板、偏光板的变形,从而可减轻黑显示时所产生的边缘状漏光。

[0058] 为了获得本发明的效果,上述低取代度层的厚度若为 $80\mu\text{m}$ 以下则充分,更佳为 $70\mu\text{m}$ 以下,进而佳为 $60\mu\text{m}$ 以下。下限值并无特别限制,通常较佳为 $30\mu\text{m}$ 以上。

[0059] 图 1 是本发明的液晶显示装置的一例的剖面模式图。图 1 的液晶显示装置具有一对偏光元件 11、12,以及配置于该一对偏光元件间的 TN 模式的液晶单元 13。在液晶单元 13 与偏光元件 11 之间,配置有内侧保护膜 14,并且在液晶单元 13 与偏光元件 12 之间,亦配置有内侧保护膜 15。偏光元件 11、12 是使各自的偏光轴彼此正交而配置。液晶单元 13 为通过液晶分子的立起来进行驱动的 TN 模式,对单元基板 (未图示) 的内面所实施的摩擦方向彼此正交。在偏光元件 11、12 的外侧,分别配置有包括酰化纤维素膜等的高分子膜的外侧保护膜 16、17。

[0060] 再者,显示面侧无论为图中上侧还是下侧均可获得同样的效果。

[0061] 本发明的一实施形态中,内侧保护膜 14 及内侧保护膜 15 是包括含有满足下述式(1)的酰化纤维素作为主成分的低取代度层。

[0062] (1) $2.0 < Z1 < 2.7$

[0063] (式(1)中, Z1 表示低取代度层的酰化纤维素的总酰基取代度)。

[0064] 该态样中,内侧保护膜 14 及内侧保护膜 15 较佳为表现出相同的光学特性。另外,该态样中,内侧保护膜 14 及内侧保护膜 15 可有助于亦可无助于 TN 模式液晶单元的光学补偿。在前者的态样的一例中,内侧保护膜 14 及内侧保护膜 15 较佳为双轴性, $Re(550)$ 为 $10nm \sim 150nm$, 且 $Rth(550)$ 为 $60nm \sim 200nm$ 。另外,在后者的态样的一例中,内侧保护膜较佳为 $Re(550)$ 为 $-50nm \sim 10nm$, 且 $Rth(550)$ 为 $-50nm \sim 60nm$ 。

[0065] 该态样中,外侧保护膜 14 及外侧保护膜 15 并无特别限制。例如可使用之前以来偏光板的保护膜所通用的三乙酰纤维素 (Triacetyl cellulose, TAC) 膜等。亦可利用市售品。

[0066] 本发明的其他实施形态为内侧保护膜 14 及内侧保护膜 15、以及外侧保护膜 16 及外侧保护膜 17 全部由上述特定的低取代度层所构成的态样。该态样中,较佳为内侧保护膜 14 及内侧保护膜 15 彼此表现出相同的光学特性。

[0067] 该态样中,内侧保护膜 14 及内侧保护膜 15 可有助于亦可无助于 TN 模式液晶单元的光学补偿。在前者的态样的一例中,内侧保护膜 14 及内侧保护膜 15 较佳为双轴性, $Re(550)$ 为 $10nm \sim 150nm$, 且 $Rth(550)$ 为 $60nm \sim 200nm$ 。另外,在后者的态样的一例中,内侧保护膜较佳为 $Re(550)$ 为 $-50nm \sim 10nm$, 且 $Rth(550)$ 为 $-50nm \sim 60nm$ 。该态样中,在内侧保护膜 14 及内侧保护膜 15 具有面内慢轴的情形时,较佳为相对于偏光元件的吸收轴平行或正交地配置该面内慢轴。

[0068] 另外,该态样中,外侧保护膜 16 及外侧保护膜 17 无助于 TN 模式液晶单元的光学补偿,其光学特性并无特别限制。作为一例, $Re(550)$ 为 $-50nm \sim 200nm$, 且 $Rth(550)$ 为 $-50nm \sim 200nm$ 。

[0069] 本发明的其他态样为外侧保护膜 16 及外侧保护膜 17 包括上述特定的低取代度层,且内侧保护膜 14 及内侧保护膜 15 中不含上述特定的低取代度层的态样。外侧保护膜 16 及外侧保护膜 17 无助于 TN 模式液晶单元的光学补偿,其光学特性并无特别限制。作为一例, $Re(550)$ 为 $-50nm \sim 200nm$, 且 $Rth(550)$ 为 $-50nm \sim 200nm$ 。

[0070] 该态样中,内侧保护膜 14 及内侧保护膜 15 可有助于亦可无助于 TN 模式液晶单元的光学补偿。在前者的态样的一例中,内侧保护膜 14 及内侧保护膜 15 是具有包括高分子膜的支持体、及位于该支持体上的含有已固定为混合配向状态的液晶化合物的光学异向性层的光学补偿膜。通过具有上述特定的低取代度层作为外侧保护膜 16 及外侧保护膜 17,不仅可获得本发明的效果、即边缘状漏光减轻效果,而且通过具有上述特定的光学补偿膜作为内侧保护膜 14 及内侧保护膜 15,可改善视角特性。该光学补偿膜的详细情况将在后述。

[0071] 上述任一态样中,上述低取代度层亦可与其他层形成一体而构成偏光元件的外侧保护膜或内侧保护膜。例如亦可在上述低取代度层的单面或两面上积层含有满足下述式(2)的酰化纤维素作为主成分的高取代度层,用作外侧保护膜或内侧保护膜。

[0072] (2) $2.7 < Z2$

[0073] (式(2)中, Z2 表示高取代度层的酰化纤维素的总酰基取代度)。

[0074] 在用作为内侧保护膜 14 及内侧保护膜 15 的态样中, 在膜制作时将上述高取代度层置于带 (band) 的表面侧的情况下, 自带面的剥离容易, 就制造稳定性的方面而言较佳。另外, 为了不损及本发明的效果, 上述高取代度层较佳为厚度薄于上述低取代度层, 具体而言较佳为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下。另外, 上述低取代度层与上述高取代度层较佳为利用共流铸法而积层。

[0075] 以下, 对本发明的扭转配向模式液晶显示装置中可利用的各种构件加以说明。

[0076] 低取代度层:

[0077] 本发明的扭转配向模式液晶显示装置的特征在于: 具有含有满足下述式 (I) 的酰化纤维素作为主成分的低取代度层。

[0078] (1) $2.0 < Z1 < 2.7$

[0079] (式 (1) 中, Z1 表示低取代度层的酰化纤维素的总酰基取代度)。

[0080] 再者, 本说明书中所谓“含有~作为主成分”, 在原料成分为一种的态样中是指该成分, 在原料成分为两种以上的态样中是指重量分率最高的成分。

[0081] 如上所述, 上述取代度层亦可在其至少一个面上具有含有满足下述式 (2) 的酰化纤维素作为主成分的高取代度层。

[0082] (2) $2.7 < Z2$

[0083] (式 (2) 中, Z2 表示高取代度层的酰化纤维素的总酰基取代度)。

[0084] (酰化纤维素)

[0085] 上述低取代度层及上述高取代度层的制作所用的酰化纤维素有棉花绒或木材纸浆 (阔叶树纸浆、针叶树纸浆) 等, 可使用由任意的原料纤维素所得的酰化纤维素, 视情况亦可混合使用。关于该些原料纤维素的详细记载例如可使用丸泽、宇田着的《塑胶材料讲座 (17) 纤维素系树脂》日刊工业报社 (1970 年发行) 或发明协会公开技报公技编号 2001-1745 号 (7 页~8 页) 中记载的纤维素。

[0086] 上述低取代度层及上述高取代度层的制作所用的原料酰化纤维素可为经一种酰基酰化的酰化纤维素, 亦可为经两种以上的酰基酰化的酰化纤维素。较佳为具有碳数 2~4 的酰基作为取代基。使用两种以上的酰基时, 较佳为其中一种为乙酰基, 碳数 2~4 的酰基较佳为丙酰基或丁酰基。由该些酰化纤维素的膜可制作溶解性佳的溶液, 特别在非氯系有机溶剂中, 可制作良好的溶液。进而可制备黏度低、过滤性佳的溶液。

[0087] 构成纤维素的 β -1,4 键结的葡萄糖单元在 2 位、3 位及 6 位具有游离的羟基。酰化纤维素是通过酰基将该些羟基的一部分或全部酰化而成的聚合物 (polymer)。酰基取代度是指位于 2 位、3 位及 6 位的纤维素的羟基经酰化的比例 (各位上的 100% 的酰化为取代度 1) 的合计值。

[0088] 碳数 2 以上的酰基可为脂肪族基亦可为烯丙基, 并无特别限定。该些酰化纤维素例如为纤维素的烷基羧基酯、烯基羧基酯或芳香族羧基酯、芳香族烷基羧基酯等, 亦可分别具有进一步经取代的基。该些基的较佳例可列举: 乙酰基、丙酰基、丁酰基、庚酰基、己酰基、辛酰基、癸酰基、十二烷酰基、十三烷酰基、十四烷酰基、十六烷酰基、十八烷酰基、异丁酰基、第三丁酰基、环己烷羧基、油酰基、苯甲酰基、萘基羧基、肉桂酰基等。该些基中, 更佳为乙酰基、丙酰基、丁酰基、十二烷酰基、十八烷酰基、第三丁酰基、油酰基、苯甲酰基、萘基羧基、肉桂酰基, 特佳为乙酰基、丙酰基、丁酰基 (酰基为碳原子数 2~4 的情形), 特佳为乙酰

基（酰化纤维素为醋酸纤维素的情形）。

[0089] 纤维素的酰化时，在使用酸酐或酰氯作为酰化剂时，作为反应溶剂的有机溶剂可使用有机酸例如乙酸、二氯甲烷等。

[0090] 关于触媒，在酰化剂为酸酐时，可较佳地使用硫酸之类的质子性触媒，在酰化剂为酰氯（例如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ ）时，可使用碱性化合物。

[0091] 最普遍的纤维素的混合脂肪酸酯的工业合成方法是利用含有与乙酰基及其他酰基对应的脂肪酸（乙酸、丙酸、戊酸等）或该些酸的酸酐的混合有机酸成分将纤维素酰化的方法。

[0092] 本发明中，就延迟的波长分散性的观点而言，较佳为上述低取代度层的形成所用的アセロースアシレート满足下述式 (3) 及式 (4)。

[0093] 式 (3) $1.0 < X1 < 2.7$

[0094] （式 (3) 中，X1 表示低取代度层的酰化纤维素的乙酰基的取代度）。

[0095] 式 (4) $0 \leq Y1 < 1.5$

[0096] （式 (4) 中，Y1 表示低取代度层的酰化纤维素的碳数 3 以上的酰基的取代度的合计值）。

[0097] 再者，X1 及 Y1 与上述式 (1) 的上述 Z1 之间， $X1+Y1 = Z1$ 的关系成立。

[0098] 另外，就延迟的波长分散性的观点而言，较佳为用于形成上述高取代度层的酰化纤维素满足下述式 (5) 及式 (6)。

[0099] 式 (5) $1.2 < X2 < 3.0$

[0100] （式 (5) 中，X2 表示高取代度层的酰化纤维素的乙酰基的取代度）。

[0101] 式 (6) $0 \leq Y2 < 1.5$

[0102] （式 (6) 中，Y2 表示高取代度层的酰化纤维素的碳数 3 以上的酰基的取代度的合计值）。

[0103] 再者，X2 及 Y2 与上述式 (2) 的上述 Z2 之间， $X2+Y2 = Z2$ 的关系成立。

[0104] 本发明中所用的酰化纤维素例如可通过日本专利特开平 10-45804 号公报所记载的方法来合成。

[0105] （非磷酸酯系的化合物）

[0106] 较佳为上述低取代度层中（更佳为高取代度层中亦）含有非磷酸酯系的化合物。通过含有此种非磷酸酯系的化合物，而发挥低雾度化的效果。

[0107] 另外，本说明书中，所谓“非磷酸酯系的化合物”，是指“具有酯键、且助于该酯键的酸为磷酸以外的化合物”。即，“非磷酸酯系的化合物”是指不含磷酸且为酯系的化合物。

[0108] 另外，上述非磷酸酯系的化合物可为低分子化合物，亦可为聚合物（高分子化合物）。以下，将作为聚合物（高分子化合物）的非磷酸酯系的化合物亦称为非磷酸酯系聚合物。

[0109] 就低雾度化的观点而言，较佳为上述高取代度层含有上述非磷酸酯系的化合物作为添加剂，且该添加剂相对于该高取代度层所含的酰化纤维素的比（重量份）少于该添加剂相对于上述低取代度层所含的酰化纤维素的比（重量份）。以下，对本发明中可使用的非磷酸酯系的化合物加以说明。

[0110] 关于上述非磷酸酯系的化合物，可广泛采用作为酰化纤维素膜的添加剂而公知

的高分子量添加剂及低分子量添加剂。添加剂的含量相对于酰化纤维素较佳为 1wt%～35wt%，更佳为 4wt%～30wt%，进而佳为 10wt%～25wt%。

[0111] 用作非磷酸酯系的化合物的高分子量添加剂在其化合物中具有重复单元，较佳为数量平均分子量为 700～10000。高分子量添加剂在溶液流铸法中亦具有加快溶剂的挥发速度的功能、减少残留溶剂量量的功能。进而，就机械性质提升、柔软性赋予、耐吸水性赋予、水分透过率降低等的膜改质的观点而言，表现出有用的效果。

[0112] 此处，作为本发明的非磷酸酯系的化合物的高分子量添加剂的数量平均分子量更佳为数量平均分子量 700～8000，进而佳为数量平均分子量 700～5000，特佳为数量平均分子量 1000～5000。

[0113] 以下，对本发明中可使用的作为非磷酸酯系的化合物的高分子量添加剂一方面列举其具体例一方面加以详细说明，但本发明中使用的作为非磷酸酯系的化合物的高分子量添加剂当然不限于该些具体例。

[0114] 另外，上述非磷酸酯系的化合物较佳为非磷酸酯系的酯系化合物。其中，上述“非磷酸酯系的酯系化合物”是指不包括磷酸酯且为酯系的化合物。

[0115] 作为非磷酸酯系的化合物的高分子系添加剂可列举聚酯系聚合物（脂肪族聚酯系聚合物、芳香族聚酯系聚合物等）、聚酯系成分与其他成分的共聚物等，较佳为脂肪族聚酯系聚合物、芳香族聚酯系聚合物、聚酯系聚合物（脂肪族聚酯系聚合物、芳香族聚酯系聚合物等）与丙烯酸系聚合物的共聚物以及聚酯系聚合物（脂肪族聚酯系聚合物、芳香族聚酯系聚合物等）与苯乙烯系聚合物的共聚物，更佳为至少含有芳香族环作为共聚成分的一种的聚酯化合物。

[0116] 上述脂肪族聚酯系聚合物是通过碳数 2～20 的脂肪族二羧酸与选自碳数 2～12 的脂肪族二醇、碳数 4～20 的烷基醚二醇中的至少一种以上的二醇的反应而获得，且反应物的两末端可保持反应物的形态，亦可进一步与单羧酸类或者单醇类或酚类反应而实施所谓的末端的封端。就保存性等方面而言，有效的是实施该末端封端以便特别不含自由的羧酸类。本发明的聚酯系聚合物所使用的二羧酸较佳为碳数 4～20 的脂肪族二羧酸残基或碳数 8～20 的芳香族二羧酸残基。

[0117] 本发明中可较佳地使用的碳数 2～20 的脂肪族二羧酸例如可列举草酸、丙二酸、琥珀酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸及 1,4-环己烷二羧酸。

[0118] 该些中较佳的脂肪族二羧酸为丙二酸、琥珀酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、1,4-环己烷二羧酸。特佳为脂肪族二羧酸成分为琥珀酸、戊二酸、己二酸。

[0119] 上述高分子量添加剂所利用的二醇例如是选自碳数 2～20 的脂肪族二醇、碳数 4～20 的烷基醚二醇中。

[0120] 碳原子为 2～20 的脂肪族二醇可列举烷基二醇及脂环式二醇类，例如有乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇（新戊二醇）、2,2-二乙基-1,3-丙二醇（3,3-二羟甲基戊烷）、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇（3,3-二羟甲基庚烷）、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十八烷二醇等，该些二醇可使用一种或以两种以上的

混合物的形式使用。

[0121] 较佳的脂肪族二醇为乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇,特佳为乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇。

[0122] 碳数 4~20 的烷基醚二醇较佳可列举聚四亚甲基醚二醇、聚亚乙基醚二醇及聚亚丙基醚二醇以及该些烷基醚二醇的组合。其平均聚合度并无特别限定,较佳为 2~20,更佳为 2~10,进而佳为 2~5,特佳为 2~4。关于该些烷基醚二醇的例子,典型而言,有用的市售的聚醚二醇类可列举碳蜡 (Carbowax) 树脂、普洛尼克 (Pluronic) 树脂及尼阿克斯 (Niax) 树脂。

[0123] 本发明中,特佳为末端经烷基或芳香族基封端的高分子量添加剂。其要因在于,通过以疏水性官能基来保护末端,而对于高温高湿条件下的经时劣化有效,表现出使酯基的水解延迟的作用。

[0124] 本发明的聚酯添加剂的两末端较佳为由单醇残基或单羧酸残基保护以不成为羧酸或 OH 基。

[0125] 此时,单醇较佳为碳数 1~30 的经取代、未经取代的单醇,可列举甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇、己醇、异己醇、环己醇、辛醇、异辛醇、2-乙基己醇、壬醇、异壬醇、第三壬醇、癸醇、十二烷醇、ドデカヘキサノール、ドデカオクタノール、烯丙醇、油醇等脂肪族醇,苄醇、3-苯基丙醇等的经取代的醇等。

[0126] 可较佳地使用的末端封端用醇为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、异戊醇、己醇、异己醇、环己醇、异辛醇、2-乙基己醇、异壬醇、油醇、苄醇,特别是甲醇、乙醇、丙醇、异丁醇、环己醇、2-乙基己醇、异壬醇、苄醇。

[0127] 另外,在经单羧酸残基封端时,用作单羧酸残基的单羧酸较佳为碳数 1~30 的经取代、未经取代的单羧酸。该些单羧酸可为脂肪族单羧酸亦可为含有芳香族环的羧酸。若记述较佳的脂肪族单羧酸,则可列举乙酸、丙酸、丁酸、辛酸、己酸、癸酸、十二烷酸、硬脂酸、油酸,含有芳香族环的单羧酸例如有苯甲酸、对第三丁基苯甲酸、对第三戊基苯甲酸、邻甲苯甲酸、间甲苯甲酸、对甲苯甲酸、二甲基苯甲酸、乙基苯甲酸、正丙基苯甲酸、胺基苯甲酸、乙酰氧基苯甲酸等,该些单羧酸可分别使用一种或两种以上。

[0128] 上述高分子量添加剂的合成可利用常法通过上述脂肪族二羧酸与二醇和/或末端封端用的单羧酸或单醇的聚酯化反应或酯交换反应的热熔融缩合法、或者该些酸的酰氯与二醇类的界面缩合法的任一方法来容易地合成。关于该些聚酯系添加剂,在村井孝一编着的《添加剂其理论与应用》(幸书房股份有限公司,1973 年 3 月 1 日初版第 1 版发行)中有详细记载。另外,亦可利用日本专利特开平 05-155809 号、日本专利特开平 05-155810 号、日本专利特开平 5-197073 号、日本专利特开 2006-259494 号、日本专利特开平 07-330670 号、日本专利特开 2006-342227 号、日本专利特开 2007-003679 号各公报等中记载的原材料。

[0129] 上述芳香族聚酯系聚合物是通过使具有芳香环的单体与上述聚酯聚合物进行共聚合而获得。具有芳香环的单体为选自碳数 8~20 的芳香族二羧酸、碳数 6~20 的芳香族二醇中的至少一种以上的单体。

[0130] 碳数 8 ~ 20 的芳香族二羧酸有邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、1,5-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,8-萘二甲酸、2,8-萘二甲酸及 2,6-萘二甲酸等。该些中较佳的芳香族二羧酸为邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸。

[0131] 碳数 6 ~ 20 的芳香族二醇并无特别限定,可列举双酚 A、1,2-羟基苯、1,3-羟基苯、1,4-羟基苯、1,4-苯二甲醇,较佳为双酚 A、1,4-羟基苯、1,4-苯二甲醇。

[0132] 本发明中,芳香族聚酯系聚合物是将芳香族二羧酸或芳香族二醇各自的至少一种与上述聚酯组合而使用,其组合并无特别限定,将各成分组合数种亦无问题。本发明中,如上所述,特佳为末端经烷基或芳香族基封端的高分子量添加剂,封端可使用上述方法。

[0133] < 其他添加剂 >

[0134] 作为上述非磷酸酯系的化合物以外的添加剂,亦可添加延迟调整剂(延迟表现剂及延迟减少剂);邻苯二甲酸酯、磷酸酯等的塑化剂;紫外线吸收剂;抗氧化剂;消光剂等的添加剂。

[0135] 本发明中,延迟减少剂可广泛地采用磷酸系的酯系的化合物、或作为酰化纤维素膜的添加剂而公知的非磷酸酯系的化合物以外的化合物。

[0136] 高分子系延迟减少剂是选自磷酸系的聚酯系聚合物、苯乙烯系聚合物及丙烯酸系聚合物以及该些聚合物等的共聚物中,较佳为丙烯酸系聚合物及苯乙烯系聚合物。另外,较佳为含有至少一种苯乙烯系聚合物、丙烯酸系聚合物之类的具有负的固有双折射的聚合物。

[0137] 作为非磷酸酯系的化合物以外的化合物的低分子量延迟减少剂可列举以下化合物。该些化合物可为固体亦可为油状物。即,其熔点或沸点并无特别限定。例如将 20℃ 以下与 20℃ 以上的紫外线吸收材料混合,或同样地混合抗劣化剂等。此外,红外吸收染料例如在日本专利特开平 2001-194522 号公报中有所记载。另外,关于其添加时候,可在酰化纤维素溶液(掺杂物)制作步骤中任意添加,亦可增加在掺杂物制备步骤的最后的制备步骤中添加添加剂而进行制备的步骤。此外,关于各原材料的添加量,只要表现出功能则并无特别限定。

[0138] 作为非磷酸酯系的化合物以外的化合物的低分子量延迟减少剂并无特别限定,详细情况在日本专利特开 2007-272177 号公报的 [0066] ~ [0085] 中有所记载。

[0139] 日本专利特开 2007-272177 号公报的 [0066] ~ [0085] 中记载为通式 (1) 的化合物可通过以下方法来制作。

[0140] 该公报通式 (1) 的化合物可通过磺酰氯衍生物与胺衍生物的缩合反应而获得。

[0141] 日本专利特开 2007-272177 号公报通式 (2) 所记载的化合物可通过使用缩合剂(例如二环己基碳二酰亚胺(Dicyclohexylcarbodiimide, DCC)等)的羧酸类与胺类的脱水缩合反应、或磺酰氯衍生物与胺衍生物的取代反应等而获得。

[0142] 上述延迟减少剂亦可为 Rth 减少剂。上述延迟减少剂中, Rth 减少剂可列举丙烯酸系聚合物及苯乙烯系聚合物、通式 (3) ~ 通式 (7) 的低分子化合物等,其中较佳为丙烯酸系聚合物及苯乙烯系聚合物,更佳为丙烯酸系聚合物。

[0143] 延迟减少剂较佳为相对于酰化纤维素以 0.01wt% ~ 30wt% 的比例而添加,更佳为以 0.1wt% ~ 20wt% 的比例而添加,特佳为以 0.1wt% ~ 10wt% 的比例而添加。

[0144] 通过使上述添加量为 30wt% 以下,可提高与酰化纤维素的相溶性,从而可抑制白

化。在使用两种以上的延迟减少剂时,较佳为其合计量在上述范围内。

[0145] (塑化剂)

[0146] 本发明中所用的塑化剂亦可有效地使用作为酰化纤维素的塑化剂而已知的许多化合物。塑化剂可使用磷酸酯或羧酸酯。磷酸酯的例子中包括磷酸三苯酯(TPP)及磷酸三甲苯酯(TCP)。羧酸酯具代表性的是邻苯二甲酸酯及柠檬酸酯。邻苯二甲酸酯的例子中包括邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPP)及邻苯二甲酸二乙基己酯(DEHP)。柠檬酸酯的例子中包括O-乙酰基柠檬酸三乙酯(OACTE)及O-乙酰基柠檬酸三丁酯(OACTB)。其他羧酸酯的例子中包括油酸丁酯、蓖麻油酸甲基乙酰基酯、癸二酸二丁酯、各种偏苯三酸酯。可较好地使用邻苯二甲酸酯系塑化剂(DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP)。特佳为DEP及DPP。

[0147] (延迟表现剂)

[0148] 上述低取代度酰化纤维素系膜较佳为在上述低取代度层中含有至少一种延迟表现剂以表现出延迟值。上述延迟表现剂并无特别限制,可列举包括棒状或圆盘状化合物的延迟表现剂、或者上述非磷酸酯系的化合物中显示延迟表现性的化合物。关于上述棒状或圆盘状化合物,可较佳地使用具有至少两个芳香族环的化合物作为延迟表现剂。

[0149] 包括棒状化合物的延迟表现剂的添加量较佳为相对于含有酰化纤维素的聚合物成分100重量份而为0.1重量份~30重量份,进而佳为0.5重量份~20重量份。上述延迟表现剂中所含的圆盘状化合物较佳为相对于上述酰化纤维素100重量份而少于3重量份,更佳为少于2重量份,特佳为少于1重量份。

[0150] 圆盘状化合物由于R_{th}延迟表现性优于棒状化合物,故在需要特别大的R_{th}延迟时可较佳地使用。亦可将两种以上的延迟表现剂并用。

[0151] 延迟表现剂较佳为在250nm~400nm的波长范围内具有最大吸收,较佳为在可见范围内实质上不具有吸收。

[0152] 对圆盘状化合物加以说明。圆盘状化合物可使用具有至少两个芳香族环的化合物。

[0153] 本说明书中,“芳香族环”除了芳香族烃环以外,包括芳香族性杂环。

[0154] 芳香族烃环特佳为六元环(即苯环)。

[0155] 芳香族性杂环通常为不饱和杂环。芳香族性杂环较佳为五元环、六元环或七元环,进而佳为五元环或六元环。芳香族性杂环通常具有最多的双键。杂原子较佳为氮原子、氧原子及硫原子,特佳为氮原子。芳香族性杂环的例子中包括呋喃环、噻吩环、吡咯环、恶唑环、异恶唑环、噻唑环、异噻唑环、咪唑环、吡唑环、呋咕环、三唑环、吡喃环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环及1,3,5-三嗪环。

[0156] 芳香族环较佳为苯环、缩合苯环、联苯类。特别可较佳地使用1,3,5-三嗪环。具体而言,例如可较佳地使用日本专利特开2001-166144号公报所揭示的化合物。

[0157] 延迟表现剂所具有的芳香族环的碳数较佳为2~20,更佳为2~12,进而佳为2~8,最佳为2~6。

[0158] 两个芳香族环的键结关系可分类为:(a)形成缩合环的情形、(b)以单键直接键结的情形及(c)经由连结基而键结的情形(由于为芳香族环,故无法形成螺键)。键结关系可为(a)~(c)的任一种。

[0159] (a) 的缩合环（两个以上的芳香族环的缩合环）的例子中包括茛环、萘环、萸环、茛环、菲环、蒽环、茛环、茛环、联苯环、稠四苯环、茛环、吡啶环、异吡啶环、苯并呋喃环、苯并噻吩环、吡啶噻吩环、苯并恶唑环、苯并噻唑环、苯并咪唑环、苯并三唑环、嘌呤环、吡唑环、苯并吡喃 (chromene) 环、喹啉环、异喹啉环、喹啉环、喹啉环、辛啉 (cinnoline) 环、喹恶啉环、酞嗪环、喋啶环、呋唑环、吡啶环、二苯并吡喃环、吩嗪环、吩噻嗪环、啡恶噻 (phenoxathiine) 环、啡恶噻环及噻蒽 (thianthrene) 环。较佳为萘环、萸环、吡啶环、苯并恶唑环、苯并噻唑环、苯并咪唑环、苯并三唑环及喹啉环。

[0160] (b) 的单键较佳为两个芳香族环的碳原子间的键结。亦可以两个以上的单键将两个芳香族环键结，在两个芳香族环之间形成脂肪族环或非芳香族性杂环。

[0161] (c) 的连结基亦较佳为与两个芳香族环的碳原子键结。连结基较佳为亚烷基、亚烯基、亚炔基、-CO-、-O-、-NH-、-S- 或该些基的组合。以下示出由组合构成的连结基的例子。再者，以下连结基的例子的左右关系亦可相反。

[0162] c1 : -CO-O-

[0163] c2 : -CO-NH-

[0164] c3 : - 亚烷基 -O-

[0165] c4 : -NH-CO-NH-

[0166] c5 : -NH-CO-O-

[0167] c6 : -O-CO-O-

[0168] c7 : -O- 亚烷基 -O-

[0169] c8 : -CO- 亚烯基 -

[0170] c9 : -CO- 亚烯基 -NH-

[0171] c10 : -CO- 亚烯基 -O-

[0172] c11 : - 亚烷基 -CO-O- 亚烷基 -O-CO- 亚烷基 -

[0173] c12 : -O- 亚烷基 -CO-O- 亚烷基 -O-CO- 亚烷基 -O-

[0174] c13 : -O-CO- 亚烷基 -CO-O-

[0175] c14 : -NH-CO- 亚烯基 -

[0176] c15 : -O-CO- 亚烯基 -

[0177] 芳香族环及连结基亦可具有取代基。

[0178] 取代基的例子中包括卤素原子 (F、Cl、Br、I)、羟基、羧基、氰基、胺基、硝基、磺基、胺甲酰基、胺磺酰基、脲基、烷基、烯基、炔基、脂肪族酰基、脂肪族酰氧基、烷氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基胺基、烷硫基、烷基磺酰基、脂肪族酰胺基、脂肪族磺酰胺基、脂肪族取代胺基、脂肪族取代胺甲酰基、脂肪族取代胺磺酰基、脂肪族取代脲基及非芳香族性杂环基。

[0179] 烷基的碳原子数较佳为 1 ~ 8。相较于环状烷基，链状烷基更佳，特佳为直链状烷基。烷基亦可进一步具有取代基（例如羟基、羧基、烷氧基、烷基取代胺基）。烷基（包括取代烷基）的例子中包括甲基、乙基、正丁基、正己基、2- 羟基乙基、4- 羧基丁基、2- 甲氧基乙基及 2- 二乙基胺基乙基的各基。

[0180] 烯基的碳原子数较佳为 2 ~ 8。相较于环状烯基，链状烯基更佳，特佳为直链状烯基。烯基亦可进一步具有取代基。烯基的例子中包括乙烯基、烯丙基及 1- 己烯基。

[0181] 炔基的碳原子数较佳为 2 ~ 8。相较于环状炔基，链状炔基更佳，特佳为直链状炔

基。炔基亦可进一步具有取代基。炔基的例子中包括乙炔基、1-丁炔基及 1-己炔基。

[0182] 脂肪族酰基的碳原子数较佳为 1 ~ 10。脂肪族酰基的例子中包括乙酰基、丙酰基及丁酰基。

[0183] 脂肪族酰氧基的碳原子数较佳为 1 ~ 10。脂肪族酰氧基的例子中包括乙酰氧基。

[0184] 烷氧基的碳原子数较佳为 1 ~ 8。烷氧基亦可进一步具有取代基（例如烷氧基）。烷氧基（包括取代烷氧基）的例子中包括甲氧基、乙氧基、丁氧基及甲氧基乙氧基。

[0185] 烷氧基羰基的碳原子数较佳为 2 ~ 10。烷氧基羰基的例子中包括甲氧基羰基及乙氧基羰基。

[0186] 烷氧基羰基胺基的碳原子数较佳为 2 ~ 10。烷氧基羰基胺基的例子中包括甲氧基羰基胺基及乙氧基羰基胺基。

[0187] 烷硫基的碳原子数较佳为 1 ~ 12。烷硫基的例子中包括甲硫基、乙硫基及辛硫基。

[0188] 烷基磺酰基的碳原子数较佳为 1 ~ 8。烷基磺酰基的例子中包括甲磺酰基及乙磺酰基。

[0189] 脂肪族酰胺基的碳原子数较佳为 1 ~ 10。脂肪族酰胺基的例子中包括乙酰胺基。

[0190] 脂肪族磺酰胺基的碳原子数较佳为 1 ~ 8。脂肪族磺酰胺基的例子中包括甲磺酰胺基、丁磺酰胺基及正辛烷磺酰胺基。

[0191] 脂肪族取代胺基的碳原子数较佳为 1 ~ 10。脂肪族取代胺基的例子中包括二甲基胺基、二乙基胺基及 2-羧基乙基胺基。

[0192] 脂肪族取代胺甲酰基的碳原子数较佳为 2 ~ 10。脂肪族取代胺甲酰基的例子中包括甲基胺甲酰基及二乙基胺甲酰基。

[0193] 脂肪族取代胺磺酰基的碳原子数较佳为 1 ~ 8。脂肪族取代胺磺酰基的例子中包括甲基胺磺酰基及二乙基胺磺酰基。

[0194] 脂肪族取代脲基的碳原子数较佳为 2 ~ 10。脂肪族取代脲基的例子中包括甲基脲基。

[0195] 非芳香族性杂环基的例子中包括哌啶基及吗啉基。

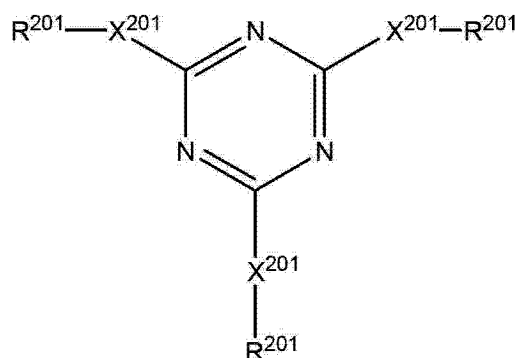
[0196] 延迟表现剂的分子量较佳为 300 ~ 800。

[0197] 圆盘状化合物较佳为使用下述通式 (I) 所表示的三嗪化合物。

[0198] [化 1]

[0199] 通式 (I)

[0200]



[0201] 上述通式 (I) 中：

[0202] R^{201} 分别独立表示在邻位、间位及对位的至少任一位上具有取代基的芳香族环或

杂环。

[0203] X^{201} 分别独立表示单键或 $-NR^{202}-$ 。此处, R^{202} 分别独立表示氢原子、经取代或未经取代的烷基、烯基、芳基或杂环基。

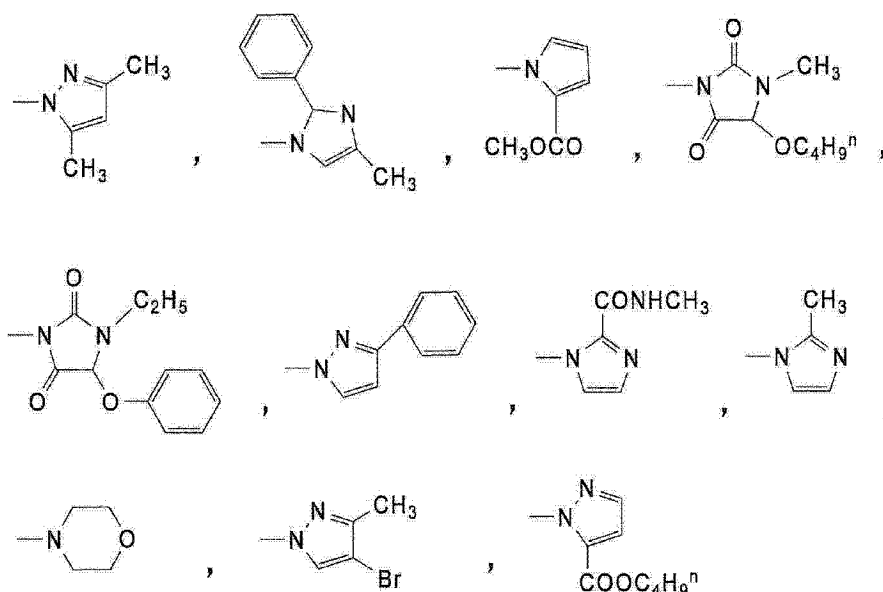
[0204] R²⁰¹ 所表示的芳香族环较佳为苯基或萘基, 特佳为苯基。R²⁰¹ 所表示的芳香族环亦可在任一取代位置具有至少一个取代基。上述取代基的例子中包括卤素原子、羟基、氰基、硝基、羧基、烷基、烯基、芳基、烷氧基、烯氧基、芳氧基、酰氧基、烷氧基羰基、烯氧基羰基、芳氧基羰基、胺磺酰基、烷基取代胺磺酰基、烯基取代胺磺酰基、芳基取代胺磺酰基、磺酰胺基、胺甲酰基、烷基取代胺甲酰基、烯基取代胺甲酰基、芳基取代胺甲酰基、酰胺基、烷硫基、烯硫基、芳硫基及酰基。

[0205] R^{201} 所表示的杂环基较佳为具有芳香族性。具有芳香族性的杂环通常为不饱和杂环, 较佳为具有最多的双键的杂环。杂环较佳为五元环、六元环或七元环, 进而佳为五元环或六元环, 最佳为六元环。杂环的杂原子较佳为氮原子、硫原子或氧原子, 特佳为氮原子。具有芳香族性的杂环特佳为吡啶环 (杂环基为 2-吡啶基或 4-吡啶基)。杂环基亦可具有取代基。杂环基的取代基的例子与上述芳基部分的取代基的例子相同。

[0206] X^{201} 为单键时的杂环基较佳为氮原子上具有自由价 (free valence) 的杂环基。氮原子上具有自由价的杂环基较佳为五元环、六元环或七元环, 进而佳为五元环或六元环, 最佳为五元环。杂环基亦可具有多个氮原子。另外, 杂环基亦可具有氮原子以外的杂原子 (例如 O、S)。以下示出氮原子上具有自由价的杂环基的例子。此处, $-C_4H_9n$ 表示 $n-C_4H_9$ 。

[0207] [化2]

[0208]



[0209] R^{202} 所表示的烷基可为环状烷基亦可为链状烷基, 较佳为链状烷基, 相较于具有分支的链状烷基, 直链状烷基更佳。烷基的碳原子数较佳为 1 ~ 30, 更佳为 1 ~ 20, 进而佳为 1 ~ 10, 进一步佳为 1 ~ 8, 最佳为 1 ~ 6。烷基亦可具有取代基。取代基的例子中包括卤素原子、烷氧基 (例如甲氧基、乙氧基) 及酰氧基 (例如丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基)。

[0210] R^{202} 所表示的烯基可为环状烯基亦可为链状烯基, 较佳为表示链状烯基, 相较于具有分支的链状烯基, 更佳为表示直链状烯基。烯基的碳原子数较佳为 $2 \sim 30$, 更佳为 $2 \sim 20$, 进而佳为 $2 \sim 10$, 进一步佳为 $2 \sim 8$, 最佳为 $2 \sim 6$ 。烯基亦可具有取代基。取代基的例

子中,与上述烷基的取代基相同。

[0211] R^{202} 所表示的芳香族环基及杂环基与 R^{201} 所表示的芳香族环及杂环相同,较佳范围亦相同。芳香族环基及杂环基亦可进一步具有取代基,取代基的例子中,与 R^{201} 的芳香族环及杂环的取代基相同。

[0212] 通式 (I) 所表示的化合物例如可通过日本专利特开 2003-344655 号公报所记载的方法等公知的方法来合成。延迟表现剂的详细情况在公开技报 2001-1745 的 49 页中有所记载。

[0213] 本发明的延迟表现剂与上述低分子化合物相同,亦可使用高分子系添加剂。此处,本发明中用作上述非磷酸系酯系聚合物的聚合物亦可兼具作为延迟表现剂的功能。亦作为上述非磷酸酯系聚合物的高分子系的延迟表现剂较佳为上述芳香族聚酯系聚合物及上述芳香族聚酯系聚合物与其他树脂的共聚物。

[0214] 本发明的延迟表现剂就有效率地表现出 R_e 、实现适当的 N_z 因数的观点而言,更佳为 R_e 表现剂。上述延迟表现剂中, R_e 表现剂例如可列举圆盘状化合物及棒状化合物等。

[0215] 本发明中,视需要可适当使用抗劣化剂、紫外线吸收剂、剥离促进剂、消光剂、润滑剂、上述塑化剂等。

[0216] (抗劣化剂)

[0217] 上述低取代度层及高取代度层可添加抗劣化(氧化)剂例如 2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚(2,6-di-tert butyl-4-methyl phenol)、4,4'-硫代双(6-第三丁基-3-甲基苯酚)、1,1'-双(4-羟基苯基)环己烷、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-第三丁基苯酚)、2,5-二-第三丁基对苯二酚、季戊四醇基-四[3-(3,5-二-第三丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]等酚系或对苯二酚系抗氧化剂。进而,较佳为亚磷酸三(4-甲氧基-3,5-二苯基)酯(tris(4-methoxy-3,5-diphenyl)phosphite)、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二-第三丁基苯基)酯、双(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二-第三丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯等的磷系抗氧化剂。关于抗劣化剂的添加量,相对于酰化纤维素 100 重量份而添加 0.05 重量份~5.0 重量份。

[0218] (紫外线吸收剂)

[0219] 上述低取代度层及高取代度层亦可含有紫外线吸收剂。作为紫外线吸收剂,就波长 370nm 以下的紫外线的吸收能力优异、且良好的液晶显示性的观点而言,可较佳地使用波长 400nm 以上的可见光的吸收少的紫外线吸收剂。关于本发明中可较佳地使用的紫外线吸收剂的具体例,例如可列举受阻酚系化合物、羟基二苯甲酮系化合物、苯并三唑系化合物、水杨酸酯系化合物、二苯甲酮系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物、镍错盐系化合物等。受阻酚系化合物的例子可列举 2,6-二-第三丁基-对甲酚、季戊四醇基-四[3-(3,5-二-第三丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、N,N'-六亚甲基双(3,5-二-第三丁基-4-羟基-氢化桂皮酰胺)(N,N'-hexamethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamide))、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-第三丁基-4-羟基苯基)苯、三-(3,5-二-第三丁基-4-羟基苯基)-异三聚氰酸酯等。苯并三唑系化合物的例子可列举 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基双(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2H-苯并三唑-2-基)苯酚)、(2,4-双-(正辛硫基)-6-(4-羟基-3,5-二-第三丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪、三乙二醇-双[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、N,N'-六

亚甲基双(3,5-二-第三丁基-4-羟基-氢化桂皮酰胺)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-第三丁基-4-羟基苄基)苯、2(2'-羟基-3',5'-二-第三丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2(2'-羟基-3',5'-二-第三戊基苯基)-5-氯苯并三唑、2,6-二-第三丁基-对甲酚、季戊四醇基-四[3-(3,5-二-第三丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]等。该些防紫外线剂的添加量在光学膜整体中以重量比例计较佳为 1ppm ~ 1.0%,进而佳为 10ppm ~ 1000ppm。

[0220] (剥离促进剂)

[0221] 上述低取代度层及高取代度层中亦可含有剥离促进剂。剥离促进剂例如是为了在利用溶液制膜法制作上述低取代度酰化纤维素系膜时,使自带等的支持体的膜的剥离稳定、容易而添加的。剥离促进剂例如能以 0.001wt% ~ 1wt% 的比例而含有,若添加 0.5wt% 以下则难以发生剥离剂的自膜的分离等故较佳,若剥离促进剂为 0.005wt% 以上则可获得所需的剥离减少效果故较佳,因此较佳为以 0.005wt% ~ 0.5wt% 的比例而含有,更佳为以 0.01wt% ~ 0.3wt% 的比例而含有。剥离促进剂可采用公知的剥离促进剂,可使用有机、无机的酸性化合物、界面活性剂、螯合剂等。其中,有效的是多元羧酸及其酯,特别可有效地使用柠檬酸的乙酯类。

[0222] 再者,在上述低取代度层积层在上述高取代度层上的态样中,较佳为将高取代度层置于带等的支持体的表面侧,较佳为在该高取代度层中添加上述剥离促进剂。

[0223] (消光剂)

[0224] 就膜平滑性及稳定制造的观点而言,较佳为上述高取代度层的至少一层含有消光剂。上述消光剂可为无机化合物的消光剂,亦可为有机化合物的消光剂。

[0225] 上述无机化合物的消光剂的较佳具体例较佳为含硅的无机化合物(例如二氧化硅、煅烧硅酸钙、水合硅酸钙、硅酸铝、硅酸镁等)、氧化钛、氧化锌、氧化铝、氧化钡、氧化锆、氧化锶、氧化锑、氧化锡、氧化锡锑、碳酸钙、滑石、黏土、煅烧高岭土及磷酸钙等,更佳为含硅的无机化合物或氧化锆,由于可降低酰化纤维素膜的浊度,故可特佳地使用二氧化硅。上述二氧化硅的微粒子例如可使用具有 Aerosil R972、Aerosil R974、Aerosil R812、Aerosil 200、Aerosil 300、Aerosil R202、Aerosil OX50、Aerosil TT600(以上为日本 Aerosil(股)制造)等的商品名的市售品。上述氧化锆的微粒子例如可使用以 Aerosil R976 及 Aerosil R811(以上为日本艾罗西尔(Aerosil)(股)制造)等的商品名而市售的商品。

[0226] 关于上述有机化合物的消光剂的较佳具体例,例如较佳为聚硅氧树脂、氟树脂及丙烯酸系树脂等的聚合物,其中,可较佳地使用聚硅氧树脂。聚硅氧树脂中,特佳为具有三维的网状结构的聚硅氧树脂,例如可使用具有 Tospearl 103、Tospearl 105、Tospearl 108、Tospearl 120、Tospearl 145、Tospearl 13120 及 Tospearl 240(以上为东芝聚硅氧(股)制造)等的商品名的市售品。

[0227] 在向酰化纤维素溶液中添加该些消光剂时,其方法并无特别限定,无论是哪种方法,只要可获得所需的酰化纤维素溶液则并无问题。例如,可在混合酰化纤维素与溶剂的阶段中含有添加物,亦可在以酰化纤维素与溶剂制作混合溶液后,添加添加物。进而,亦可在即将流铸掺杂物之前添加混合,该方法是所谓的即将流铸前添加方法,其混合是以在线(online)形式设置螺杆式混炼而使用。具体而言,较佳为管线混合器(inline mixer)之

类的静态混合机,另外,管线混合器例如较佳为 Static Mixer SWJ(东丽静止型管内混合器 Hi-Mixer)(东丽工程(Toray Engineering)制造)之类的混合器。再者,关于管线添加,为了消除浓度不均、粒子的凝聚等,在日本专利特开 2003-053752 号公报中记载有以下发明:在酰化纤维素膜的制造方法中,将混合与主原料掺杂物不同组成的添加液的添加喷嘴前端、与管线混合器的始端部的距离 L 设定为主原料配管内径 d 的 5 倍以下,藉此消除浓度不均、消光粒子等的凝聚。作为更好的态样,记载有:将与主原料掺杂物不同组成的添加液供给喷嘴的前端开口部、与管线混合器的始端部之间的距离(L)设定为供给喷嘴前端开口部的内径(d)的 10 倍以下,管线混合器为静态非搅拌型管内混合器或动态搅拌型管内混合器。更具体揭示有:酰化纤维素膜主原料掺杂物/管线添加液的流量比为 10/1 ~ 500/1,较佳为 50/1 ~ 200/1。进而,在以添加剂渗出少、且无层间的剥离现象、而且平滑性良好且透明性优异的相位差膜为目的的发明的日本专利特开 2003-014933 号中亦记载有:作为添加添加剂的方法,可添加至溶解釜中,亦可在溶解釜~共流铸模具之间将添加剂或者溶解或分散有添加剂的溶液添加至送液中的掺杂物中,后者的情况提高混合性,故较佳为设置静态混合器等混合手段。

[0228] 在上述低取代度层与上述高取代度层的积层体的态样中,较佳为使上述低取代度层为芯层,且在该芯层的两面上形成上述高取代度层,就由膜面的摩擦系数减小所得的耐擦伤性、防止以长条形态卷取宽幅膜时产生的摩擦、防止膜弯折的观点而言,较佳为在该高取代度层的任一个中添加上述消光剂,就耐擦伤性、有效地减少摩擦的观点而言,特佳为在两侧的高取代度层两者中含有消光剂。

[0229] 上述消光剂只要不大量添加则膜的雾度不会变大,在实际用于 LCD 时,不易产生对比度的下降、亮点的产生等的不良状况。另外,只要上述消光剂不过少则可实现上述摩擦、耐擦伤性。就该些观点而言,上述消光剂较佳为以 0.01wt% ~ 5.0wt% 的比例而含有,更佳为以 0.03wt% ~ 3.0wt% 的比例而含有,特佳为以 0.05wt% ~ 1.0wt% 的比例而含有。

[0230] (雾度)

[0231] 上述低取代度层、或上述低取代度层与高取代度层的积层体较佳为雾度小于 0.20%,更佳为小于 0.15%,特佳为小于 0.10%。通过使雾度小于 0.2%,可改善组入至液晶显示装置中时的对比度。另外,有膜的透明性变得更高、更易用作光学膜的优点。

[0232] 较佳为将上述特定的低取代度层、与位于该低取代度层的至少单面上的上述特定的高取代度层积层的态样。各层中的酰化纤维素的酰基取代度可均匀,亦可使多种酰化纤维素混合在一个层中,就光学特性的调整的观点而言,较佳为各层中的酰化纤维素的酰基取代度全部一定。

[0233] 另外,就进一步改善溶液制膜时的自支持体的剥离性的观点而言,较佳为利用溶液制膜进行制造时与支持体接触的层(以下亦称为表皮 B 层)为上述高取代度层,其他层为上述低取代度层。

[0234] 就尺寸稳定性或伴随着环境湿热变化的卷曲量减少的观点而言,较佳为具有三层以上的积层构造。另外,在上述低取代度层的两面上具有上述高取代度层时,就实现所需的光学特性的步骤中的自由度提升的观点而言较佳。进而,更佳为具有三层以上的积层构造,至少一个内部层中所含的酰化纤维素全部为满足上述式(3)及式(4)的酰化纤维素,两面的表面层中所含的酰化纤维素全部为满足上述式(5)及式(6)的酰化纤维素。再者,只要

在具有三层以上的积层构造时,便将膜的制膜时不与支持体接触的一侧的表面层亦称为表皮 A 层。

[0235] 本发明中,较佳为表皮 B 层 / 芯层 / 表皮 A 层三层构造。三层构造的情况下,可为高取代度层 / 低取代度层 / 高取代度层的构成,亦可为低取代度层 / 高取代度层 / 低取代度层的构成,就改善溶液制膜时的自支持体的剥离性的观点及尺寸稳定性的观点而言,较佳为高取代度层 / 低取代度层 / 高取代度层的构成。

[0236] 为三层构造时,就制造成本、尺寸稳定性及伴随着环境湿热变化的卷曲量减少的观点而言,较佳为两面的表面层中所含的酰化纤维素是使用相同酰基取代度的酰化纤维素。

[0237] (膜厚)

[0238] 上述低取代度层的平均膜厚较佳为 $30\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$,更佳为 $30\mu\text{m} \sim 80\mu\text{m}$,进而佳为 $30\mu\text{m} \sim 70\mu\text{m}$ 。通过设定为 $30\mu\text{m}$ 以上,制作网状的膜时的操作性提升而较佳。另外,通过设定为 $70\mu\text{m}$ 以下,容易与湿度变化相对应,容易维持光学特性。

[0239] 就以下观点而言,较佳为上述高取代度层的至少一层的平均膜厚为上述低取代度层平均膜厚的 0.2% 以上、小于 25%,即,若为 0.2% 以上,则剥离性变充分,可抑制条纹状的不均、膜的膜厚不均匀或光学特性不均匀,若小于 25%,则可有效地利用芯层的光学表现性,积层膜可获得充分的光学特性。更佳为上述高取代度层的至少一层的平均膜厚为上述低取代度层平均膜厚的 0.5% ~ 15%,特佳为 1.0% ~ 10%。另外,更佳为上述表皮 A 层及上述表皮 B 层的平均膜厚均为上述芯层平均膜厚的 0.2% 以上、小于 25%。

[0240] 另外,就延迟的波长分散性的观点而言,较佳为上述低取代度层的平均膜厚为 $30\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$,上述高取代度层的至少一层的平均膜厚为该低取代度层平均膜厚的 0.2% 以上、小于 25%。进而,更佳为上述低取代度层的平均膜厚为 $30\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$,上述高取代度层两层的平均膜厚为该低取代度层平均膜厚的 0.2% 以上、小于 25%。

[0241] 另外,具有两层以上的积层构造时,上述低取代度层(较佳为芯层)的膜厚较佳为 $30\mu\text{m} \sim 70\mu\text{m}$,更佳为 $30\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$,特佳为 $30\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。

[0242] 具有两层以上的积层构造时,更佳为上述高取代度层(较佳为膜两面的表面层)的膜厚均为 $0.5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$,特佳为 $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$,更佳为 $0.5\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 。

[0243] 内部层(芯层)为上述低取代度层、表面层(表皮 B 层及表皮 A 层)为上述高取代度层的积层构造可列举为三层的积层构造的例子。更佳为上述表皮 B 层及表皮 A 层的膜厚薄于上述芯层。上述表面层的膜厚的较佳条件与三层以上的积层构造的情形相同。

[0244] (膜宽)

[0245] 包括上述低取代度层的膜、或包括上述低取代度层与上述高取代度层的膜较佳为膜宽为 $700\text{mm} \sim 3000\text{mm}$,更佳为 $1000\text{mm} \sim 2800\text{mm}$,特佳为 $1500\text{mm} \sim 2500\text{mm}$ 。

[0246] 另外,上述膜较佳为膜宽为 $700\text{mm} \sim 3000\text{mm}$,且 ΔRe 为 10nm 以下。

[0247] (低取代度酰化纤维素系膜的制造方法)

[0248] 上述低取代度酰化纤维素系膜(是指包括上述低取代度层的膜、或包括上述低取代度层与上述高取代度层的膜)的制造方法的一例为包括以下步骤的方法:将含有满足上述式(1)的酰化纤维素及视需要的非磷酸酯系的化合物的低取代度层用的酰化纤维素溶液、与含有满足上述式(2)的酰化纤维素的高取代度层用的酰化纤维素溶液逐次流铸或同

时共流铸,制造酰化纤维素积层膜;对所制造的膜在相对于膜整体的重量而含有 5wt% 以上的残留溶剂的状态下、在 $T_g-30^{\circ}\text{C}$ 以上的温度下进行延伸(其中, T_g 表示酰化纤维素积层膜的玻璃化转变温度)。

[0249] 上述酰化纤维素积层膜较佳为通过溶剂浇铸(solvent cast)法来制膜。关于利用溶剂浇铸法的酰化纤维素膜的制造例,可参考美国专利第 2,336,310 号、美国专利 2,367,603 号、美国专利 2,492,078 号、美国专利 2,492,977 号、美国专利 2,492,978 号、美国专利 2,607,704 号、美国专利 2,739,069 号及美国专利 2,739,070 号的各说明书,英国专利第 640731 号及英国专利 736892 号的各说明书,以及日本专利特公昭 45-4554 号、日本专利特公昭 49-5614 号、日本专利特开昭 60-176834 号、日本专利特开昭 60-203430 号及日本专利特开昭 62-115035 号等的公报。另外,上述酰化纤维素膜亦可实施延伸处理。关于延伸处理的方法及条件,例如可参考日本专利特开昭 62-115035 号、日本专利特开平 4-152125 号、日本专利特开平 4-284211 号、日本专利特开平 4-298310 号、日本专利特开平 11-48271 号等的各公报。

[0250] 溶液的流铸方法有将所制备的掺杂物自加压模具均匀挤出至金属支持体上的方法、对暂且流铸至金属支持体上的掺杂物使用刀片来调节膜厚的利用刮刀的方法、使用逆旋转的辊来进行调节的利用反辊涂布机(reverse rollcoater)的方法等,较佳为利用加压模具的方法。加压模具中有衣架式及 T 模式等,均可较佳地使用。另外,除了此处列举的方法以外,可利用之前已知的对三乙酰纤维素溶液进行流铸制膜的各种方法来实施,通过考虑所使用的溶剂的沸点等的不同来设定各条件,可获得与各公报所记载的内容相同的效果。

[0251] 上述低取代度酰化纤维素系膜是利用包括以下步骤的制程来制造:将含有满足上述式(1)的酰化纤维素及视需要的非磷酸酯系的化合物的低取代度层用的酰化纤维素溶液(流铸用掺杂物)、与含有满足上述式(2)的酰化纤维素的高取代度层用的酰化纤维素溶液流铸至支持体上进行制膜;以及将所得的膜在特定的条件下进行延伸。

[0252] 上述制造方法中,就积层膜层的宽度方向分布及积层膜的制造适性的观点而言,较佳为上述低取代度层用的酰化纤维素溶液在 25°C 时的黏度较上述高取代度层用的酰化纤维素溶液在 25°C 时的黏度高 10% 以上。

[0253] 形成上述低取代度酰化纤维素系膜时,较佳为使用共流铸法、逐次流铸法、涂布法等积层流铸法。特别就稳定制造及生产成本降低的观点而言,特佳为同时共流铸法。

[0254] 在通过共流铸法及逐次流铸法进行制造时,首先制备各层用的醋酸纤维素溶液(掺杂物)。共流铸法(迭层同时流铸)是在流铸用支持体(带或筒)上自将各层(亦可为三层或三层以上)各自的流铸用掺杂物自不同的狭缝等同时挤出的流铸用模具将掺杂物挤出,将各层同时流铸,在适当的时候自支持体剥取,加以干燥而形成膜的流铸法。图 2 中,以剖面图来表示使用共流铸模具 3 在流铸用支持体 4 上将表层用掺杂物 1 与芯层用掺杂物 2 进行三层同时挤出并流铸的状态。

[0255] 逐次流铸法是在流铸用支持体上首先自流铸用模具挤出第 1 层用的流铸用掺杂物并进行流铸,进行干燥或不加干燥并在其上自流铸用模具挤出第 2 层用的流铸用掺杂物并进行流铸,以该要领视需要逐次将掺杂物流铸、积层直至第三层以上,在适当的时候自支持体剥取,进行干燥而形成膜的流铸法。涂布法通常为将芯层的膜通过溶液制膜法而形成

为膜,制备涂布于表层的涂布液,使用适当的涂布机在各单面或两面同时对膜涂布涂布液并进行干燥,成形积层构造的膜的方法。

[0256] 制造上述低取代度酰化纤维素系膜所使用的循环移动的金属支持体可使用表面通过镀铬而加工成镜面的筒或通过表面研磨而加工成镜面的不锈钢带(亦可称为带)。所使用的加压模具亦可在金属支持体的上方设置1台或2台以上。较佳为1台或2台。在设置2台以上时,可将要流铸的掺杂物量以各种比例分至各模具,亦可自多个精密定量齿轮泵以各比例将掺杂物送液至模具。流铸时所用的酰化纤维素溶液的温度较佳为 $-10^{\circ}\text{C}\sim 55^{\circ}\text{C}$,更佳为 $25^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。此时,整个步骤的溶液温度可相同,或亦可在步骤的各处而不同。不同之时,只要在即将流铸前为所需温度即可。

[0257] 上述制造方法中包括以下步骤:将所制造的膜在相对于膜整体的重量而含有5wt%以上的残留溶剂的状态下、在 $T_g-30^{\circ}\text{C}$ 以上的温度下进行延伸。例如,关于膜的波长分散特性,可通过延伸处理而赋予此种光学性能,进而可对酰化纤维素膜赋予所需的相位レーダーション。酰化纤维素膜的延伸方向为膜搬送方向及与搬送方向正交的方向(宽度方向)均较佳,就后续的使用该膜的偏光板加工制程的观点而言,特佳为与膜搬送方向正交的方向(宽度方向)。

[0258] 在宽度方向上进行延伸的方法例如在日本专利特开昭 62-115035 号、日本专利特开平 4-152125 号、日本专利特开平 4-284211 号、日本专利特开平 4-298310 号、日本专利特开平 11-48271 号等的各公报中有所记载。在在长度方向上进行延伸时,例如若调节膜的搬送辊的速度,使膜的卷取速度较膜的剥取速度更快,则膜得以延伸。在在宽度方向上进行延伸时,一方面利用拉幅机(tenter)保持膜的宽度一方面进行搬送,并逐渐扩大拉幅机的宽度,藉此亦可将膜延伸。在膜干燥后,亦可使用延伸机进行延伸(较佳为使用长(long)延伸机的单轴延伸)。

[0259] 上述低取代度酰化纤维素系膜的延伸倍率较佳为5%以上、200%以下,进而佳为5%以上、100%以下,特佳为5%以上、50%以下。

[0260] 在将上述低取代度酰化纤维素系膜用作偏光元件的保护膜时,为了抑制倾斜观察偏光板时的漏光,必须将偏光元件的透过轴与上述低取代度酰化纤维素系膜的面内的慢轴配置成平行或正交。连续地制造的辊膜状的偏光元件的透过轴通常与辊膜的宽度方向平行,因此为了将上述辊膜状的偏光元件与包括辊膜状的上述低取代度酰化纤维素系膜的保护膜连续地贴合,辊膜状的保护膜的面内慢轴必须与膜的宽度方向平行或正交。因此,较佳为在宽度方向上更多地延伸。另外,延伸处理可在制膜步骤的中途进行,亦可对制膜并卷取而成的整幅膜进行延伸处理,由于上述制造方法中在含有残留溶剂的状态下进行延伸,因此较佳为在制膜步骤的中途进行延伸。

[0261] 就延迟表现性的观点而言,较佳为上述延伸步骤后包括将酰化纤维素积层膜干燥的步骤、及将干燥后的酰化纤维素积层膜在 $T_g-10^{\circ}\text{C}$ 以上的温度下进行延伸的步骤。

[0262] 关于与上述低取代度酰化纤维素系膜的制造相关的金属支持体上的掺杂物的干燥,通常有自金属支持体(筒或带)的表面侧、即位于金属支持体上的网的表面吹附热风的方法,自筒或带的背面吹附热风的方法,使经温度控制的液体自带或筒的掺杂物流铸面的相反侧即背面接触,以及通过导热而将筒或带加热来控制表面温度的背面液体导热方法等,较佳为背面液体导热方式。关于流铸前的金属支持体的表面温度,只要为掺杂物所用的

溶剂的沸点以下则可为任何温度。然而为了促进干燥,另外为了使金属支持体上的流动性丧失,较佳为设定成较所使用的溶剂中沸点最低的溶剂的沸点低 $1^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ 的温度。再者,将流铸掺杂物冷却并不加干燥而剥取时,不限于此。

[0263] 关于膜厚度的调整,只要以成为所需厚度的方式来调节掺杂物中所含的固体成分浓度、模具的喷嘴的狭缝间隙、自模具的挤出压力、金属支持体速度等即可。

[0264] 关于以如上方式而获得的上述低取代度酰化纤维素系膜的长度,较佳为每 1 个辊以 $100\text{m} \sim 10000\text{m}$ 而卷取,更佳为 $500\text{m} \sim 7000\text{m}$,进而佳为 $1000\text{m} \sim 6000\text{m}$ 。卷取时,较佳为对至少单端赋予滚花 (knurling),滚花的宽度较佳为 $3\text{mm} \sim 50\text{mm}$,更佳为 $5\text{mm} \sim 30\text{mm}$,高度为 $0.5\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$,更佳为 $1\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 。其可为单压亦可为双压。

[0265] 光学补偿膜:

[0266] 在本发明的一态样、即具有上述低取代度层作为偏光元件的外侧保护膜的一态样中,可在一对偏光元件各自与液晶单元之间配置光学补偿膜。关于该光学补偿膜,可配置具有包括高分子膜的支持体、及已固定为混合配向状态的光学异向性层的光学补偿膜。通过配置上述低取代层并且配置光学补偿膜,不仅可获得作为本发明的效果的边缘状漏光的减轻效果,亦可获得视角特性的改善效果。

[0267] 上述光学异向性层的形成所用的液晶化合物可为棒状液晶,亦可为圆盘状液晶。就视角特性改善的观点而言,较佳为圆盘状液晶。圆盘状液晶的例子中包括联亚三苯化合物及三取代苯化合物等。其中,较佳为三取代苯化合物,该化合物的例子中包括日本专利特开 2009-98645 号公报的 [0033] ~ [0098] 中记载的通式 (DI) 的化合物及其具体例。除此以外,上述光学异向性层的形成可利用的添加剂及形成方法亦可参照该公报的记载。

[0268] 在上述光学异向性层中,液晶化合物的分子是固定为混合配向状态。所谓混合配向,棒状液晶的情况下是指分子长轴与层面所成的角度、圆盘状液晶的情况下是指分子的圆盘面与层面所成的角度(以下称为“倾斜角”) 在层厚度方向上变化(增加或减少)的配向状态。该光学异向性层通常是在配向膜的表面上使含有圆盘状液晶化合物的组成物配向而形成,因此该层中存在配向膜界面与空气界面。混合配向中,有上述倾斜角在配向膜界面侧变大、在空气界面侧变小的态样(即,倾斜角自配向膜界面朝向空气界面减少的态样,以下称为“逆混合配向”)以及上述倾斜角在配向膜界面侧变小、在空气界面侧变大的态样(即,倾斜角自配向膜界面朝向空气界面增加的态样,以下称为“正混合配向”)两种态样。就视角对比度的观点而言,可为任一态样,就正面对比度的观点而言,较佳为逆混合配向。

[0269] 具有含有已固定为混合配向状态的圆盘状液晶的光学异向性层的光学补偿膜较佳为显示以下光学特性。

[0270] 较佳为自光学补偿膜的法线方向测定的对波长 550nm 的入射光的延迟 $R[0^{\circ}]$ 满足下述关系式

[0271] $10\text{nm} \leq R[0^{\circ}] \leq 150\text{nm}$; 以及

[0272] 在与光学补偿膜的面内慢轴正交并且包含法线的面内(入射面),从自该法线朝上述相位差层的面方向倾斜 $+40^{\circ}$ 的方向测定的延迟 $R[+40^{\circ}]$ 、与从相对于该法线反向倾斜 40° 的方向测定的延迟 $R[-40^{\circ}]$ (其中,设定为 $R[-40^{\circ}] < R[+40^{\circ}]$) 之比满足下述关系式

[0273] $1 < R[+40^{\circ}]/R[-40^{\circ}]$ 。

[0274] $R[0^\circ]$ 较佳为 $10\text{nm} \sim 150\text{nm}$, $R[+40^\circ]/R[-40^\circ]$ 更佳为 1.1 以上。

[0275] 形成上述光学异向性层时亦可利用配向膜,配向膜可利用对以聚乙烯醇或改质聚乙烯醇为主成分的膜的表面进行了摩擦处理而成的膜等。

[0276] 用作支持上述光学异向性层的支持体的高分子膜并无特别限制。可用作支持体的高分子膜的例子中包括酰化纤维素(其中,上述低取代度层除外)、聚碳酸酯、聚砜、聚醚砜、聚丙烯酸酯及聚甲基丙烯酸酯、环状聚烯烃等的膜。较佳为酰化纤维素膜,进而佳为醋酸纤维素膜。

[0277] 第 1 偏光元件及第 2 偏光元件:

[0278] 本发明中,第 1 偏光元件及第 2 偏光元件并无特别限制。可利用通常所用的直线偏光膜。直线偏光膜较佳为欧普提凡公司(Optiva Inc.)所代表的涂布型偏光膜、或者包括黏合剂与碘或二色性色素的偏光膜。直线偏光膜中的碘及二色性色素通过在黏合剂中配向而表现偏光性能。较佳为碘及二色性色素沿着黏合剂分子而配向,或二色性色素通过液晶般的自组化而朝一个方向配向。目前,市售的偏光元件通常是通过将经延伸的聚合物浸渍于浴槽中的碘或二色性色素的溶液中,在黏合剂中使碘、或使二色性色素在黏合剂中渗透而制作。

[0279] 外侧保护膜:

[0280] 本发明的液晶显示装置较佳为具有分别配置于第 1 偏光元件及第 2 偏光元件的外侧的外侧保护膜。外侧保护膜并无特别限制。可使用醋酸纤维素膜、环状聚烯烃系聚合物膜、聚烯烃系聚合物膜、聚酯系聚合物膜、聚碳酸酯系聚合物膜、丙烯酸酯系聚合物膜、聚苯乙烯系聚合物膜、聚酰胺系聚合物膜等。另外,亦可利用市售品的醋酸纤维素膜(例如富士胶片公司制造的“TD80U”)等。

[0281] 就边缘状漏光的减轻的观点而言,较佳为两个外侧保护膜中的至少一个是包括上述低取代度酰化纤维素系膜。

[0282] 另一方面,就对湿度的耐久性的观点而言,较佳为两个外侧保护膜中的至少一个(更佳为两个)为含有选自环状烯烃系树脂、聚烯烃系树脂、聚酯系树脂、聚碳酸酯系树脂、丙烯酸酯系树脂、酰化纤维素系树脂中的至少一种的膜。

[0283] 扭转配向模式液晶单元:

[0284] 扭转配向模式(例如 TN 模式、超扭转向列(Super Twisted Nematic,STN)模式)的液晶单元并无特别限制。可采用各种之前公知的构成。例如,TN 模式液晶单元通常是以如下方式而构成:具有包括向列液晶材料的液晶层,液晶层在未施加驱动电压时成为扭转配向状态,并且在施加驱动电压时相对于基板面成为垂直配向状态。上下的偏光元件是使其透过轴彼此正交而配置,故在未施加驱动电压时,自配置于下偏光元件背后的背光源入射至液晶单元的直线偏光沿着液晶层的扭转配向而旋转 90° ,通过上偏光元件的透过轴,成为白显示。另一方面,施加驱动电压时,入射至液晶单元的直线偏光维持偏光状态而通过,故由上偏光元件所遮蔽,成为黑显示。TN 模式的液晶单元的液晶层通常厚度 d (微米)与折射率异向性 Δn 之积 $\Delta n \cdot d$ 为 $0.1\mu\text{m} \sim 1.5\mu\text{m}$ 左右。

[0285] 再者,本发明的效果在不利用扭转配向的例如电控双折射(Electrically Controlled Birefringence, ECB)模式及光学补偿双折射(Optical Compensated Birefringence, OCB)模式等的液晶显示装置的态样下亦可同样地获得。

[0286] [实例]

[0287] 以下列举实例对本发明加以更具体说明。以下的实例中所示的材料、试剂、物质量及其比例、操作等只要不偏离本发明的主旨,则可适当变更。因此,本发明的范围不限于以下的具体例。

[0288] 1. 酰化纤维素系膜的制作例

[0289] (酰化纤维素的制备)

[0290] 利用日本专利特开平 10-45804 号公报、日本专利特开平 08-231761 号公报所记载的方法来合成酰化纤维素,并测定其取代度。具体而言,添加硫酸(相对于纤维素 100 重量份而为 7.8 重量份)作为触媒,并添加成为酰基取代基的原料的羧酸,在 40℃ 下进行酰化反应。此时,通过调整羧酸的种类、量来调整酰基的种类、取代度。另外,酰化后在 40℃ 下进行熟化。进而,以丙酮将该酰化纤维素的低分子量成分洗净去除。

[0291] (酰化纤维素溶液“C01”~酰化纤维素溶液“C12”的制备)

[0292] 将下述组成物投入至混合槽(mixing tank)中,搅拌而溶解各成分,制备酰化纤维素溶液。以各酰化纤维素溶液的固体成分浓度成为 22wt% 的方式来适当调整溶剂(二氯甲烷及甲醇)的量。然而,关于 C05,以固体成分浓度成为 19wt% 的方式来适当调整溶剂的量。

[0293]

• 醋酸纤维素(取代度示于下述表中)	100.0 重量份
• 下述表中记载的添加剂	下述表中记载的量
• 二氯甲烷	365.5 重量份
• 甲醇	54.6 重量份

[0294] [表 1]

[0295]

溶液 No.	酰化纤维素		添加剂	
	取代度	添加量 (重量份)	化合物	添加量 (重量份)
C01	2.45	100	A*1	40
C02	1.95	100	A*1	40
C03	2.2	100	A*1	40
C04	2.65	100	A*1	40
C05	2.8	100	A*1	20
C06	2.45	100	B*2	34
C07	2.45	100	C*3	32
C08	2.45	100	D*4	33
C09	2.81	100	A*1	28
C10	2.81	100	A*1	12
C11	2.45	100	A*1	19
C12	2.8	100	A*1	10

[0296] *1:化合物A表示对苯二甲酸/琥珀酸/乙二醇/丙二醇共聚物(共聚合比[mol%]=27.5/22.5/25/25)。

[0297] *2:化合物B表示对苯二甲酸/邻苯二甲酸/己二酸/琥珀酸/乙二醇共聚物(共聚合比[mol%]=22.5/2.5/10/15/50)。

[0298] *3:化合物C表示对苯二甲酸/邻苯二甲酸/己二酸/乙二醇共聚物(共聚合比[mol%]=22.5/2.5/25/50)。

[0299] *4:化合物D表示对苯二甲酸/邻苯二甲酸/琥珀酸/プロピレンクリコール/乙二醇共聚物(共聚合比[mol%]=22.5/2.5/25/37.5/12.5)。

[0300] 化合物A~化合物D均为非磷酸酯系的化合物,且亦为延迟表现剂。化合物A~化合物C的末端是由乙酰基所封端,化合物D的末端未经封端。

[0301] (酰化纤维素系膜的制作)

[0302] 使用一种以上的酰化纤维素溶液,通过以下的单流铸或共流铸的任一种来制作膜。延伸温度及延伸倍率示于下述表中。

[0303] 单流铸:

[0304] 使用带延伸机来流铸上述表中的任一种酰化纤维素溶液以成为60 μ m的膜厚。接着,将所得的网(膜)自带剥离,夹持于夹具(clip),使用拉幅机进行横向延伸。延伸温度及延伸倍率示于下述表中。其后,自膜卸除夹具,在130℃下干燥20分钟而获得膜。

[0305] 共流铸:

[0306] 使用带延伸机来流铸酰化纤维素溶液C01或酰化纤维素溶液C11中的任一种以成为56 μ m的膜厚的芯层,并使用带延伸机来流铸酰化纤维素溶液C09或酰化纤维素溶液C10

以成为 $2\mu\text{m}$ 的膜厚的表皮 A 层。接着,将所得的网(膜)自带剥离,夹持于夹具,使用拉幅机进行横向延伸。延伸温度及延伸倍率示于下述表中。其后,自膜卸除夹具,在 130°C 下干燥 20 分钟而获得膜。

[0307] 以下的表中分别示出所得的膜的构成、延伸条件及膜的特性。

[0308] [表 2]

[0309]

试样 No.	芯层构成		表皮 A 层构成		延伸条件		膜的特性		
	溶液	膜厚 (μm)	溶液	膜厚 (μm)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	倍率	厚度 (μm)	Re (550) (nm)	Rth (550) (nm)
膜 1	C01	60	-	-	195	15%	60	9	40
膜 2	C02	25	-	-	195	13%	25	7	38
膜 3	C03	35	-	-	195	14%	35	8	39
膜 4	C04	70	-	-	195	15%	70	10	40
膜 5	C05	85	-	-	195	15%	85	9	41
膜 6	C06	59	-	-	195	15%	59	9	40
膜 7	C07	60	-	-	195	15%	60	10	41
膜 8	C08	61	-	-	195	15%	61	9	40
膜 9	C01	56	C09	2	172	30%	58	10	40
膜 10	C11	56	C10	2	172	30%	58	49	120
膜 11	C11	61	-	-	195	22%	61	21	82
膜 12	C11	60	-	-	172	30%	60	50	120
膜 13	C12	85	-	-	180	12%	85	10	90
膜 14*1	C11	56	C10	2	172	30%	60	48	118

[0310] *1:膜 14 的制作中,将 C10/C11/C10 三种共流铸,在芯层的两个表面上形成表皮 A 层。

[0311] 膜 2 由于膜厚薄,故制作网状的膜时的操作性差,就制造稳定性的观点而言欠佳。另外,膜 2 由于膜厚薄,因此出现皱褶等而膜面上恶化。

[0312] 在带面上设有高取代度的酰化纤维素的表皮 A 层的膜 9 及膜 10 与其他膜相比较,自带剥离时所受的负荷小,自带的剥离容易,就制造稳定性的观点而言较佳。

[0313] 2. 偏光板的制作例

[0314] 将任意 2 片上述所制作的酰化纤维素系膜组合,分别贴合于直线偏光膜的表面而制作偏光板。再者,对各膜的贴合面实施利用碱的碱化处理。另外,直线偏光膜是使用将厚度 $80\mu\text{m}$ 的聚乙烯醇膜在碘水溶液中连续延伸至 5 倍并加以干燥而制作的厚度 $20\mu\text{m}$ 的直

线偏光膜,另外,黏接剂是使用聚乙烯醇(可乐丽(Kuraray)制造的PVA-117H)3%水溶液。另外,关于作为低取代度层与高取代度层的积层体的膜3及膜4,将高取代度层的表面贴合于偏光膜表面。

[0315] 3. 液晶显示装置的制作例及评价结果

[0316] (1)TN 模式液晶显示装置的制作

[0317] 将设置于使用 TN 型液晶单元的液晶显示装置(V2200eco,佳世达日本(BenQ Japan)(股)制造)的一对偏光板剥除,取而代之,选择2片上述所制作的偏光板,经由黏着剂而在观察者侧及背光源侧各贴附一片。此时,使观察者侧的偏光板的透过轴与背光源侧的偏光板的透过轴正交而进行配置。

[0318] 分别制作下述表的构成的 TN 模式液晶显示装置。

[0319] (3) 液晶显示装置的评价

[0320] (边缘状漏光的评价)

[0321] 将上述所制作的各液晶显示装置以 70℃ 的干燥温度放入至干燥机中 170 小时,取出后使其为全面黑显示状态,在暗室中目测观察而评价漏光。

[0322] ◎:偏光板周边完全观察不到漏光(实用上无问题)。

[0323] ○:偏光板周边几乎观察不到漏光(实用上无问题)。

[0324] △:偏光板周边观察到漏光,但实用上无问题。

[0325] ×:偏光板周边观察到漏光,实用上有问题。

[0326] (正面 CR 的评价)

[0327] 对各液晶显示装置使用测定机“EZ-Contrast XL88”(艾尔迪姆(ELDIM)公司制造),在黑显示及白显示状态下测定正面方向(相对于显示面为法线方向)的亮度,计算出对比度(白亮度/黑亮度),按以下基准进行评价。

[0328] ○:正面 CR 为 900 以上、小于 1200

[0329] △:正面 CR 为 800 以上、小于 900

[0330] ×:正面 CR 小于 800

[0331] (CR 视角的评价)

[0332] 对各液晶显示装置使用测定机“EZ-Contrast XL88”(艾尔迪姆(ELDIM)公司制造),在黑显示及白显示状态下测定视角。在上下左右,求出对比度(白亮度/黑亮度)为 10 以上的范围作为视角。按以下基准进行评价。结果示于下述表中。

[0333] 若达成对比度 10 以上的上下左右视角合计为 320° 以上,则实用上显示特性优异。

[0334] < 评价 >

[0335] ◎:达成上下左右 CR ≥ 10 的角度合计为 320° 以上

[0336] ○~◎:达成上下左右 CR ≥ 10 的角度合计超过 240°、小于 320°

[0337] ○:达成上下左右 CR ≥ 10 的角度合计超过 200°、小于 240°

[0338] △:达成上下左右 CR ≥ 10 的角度合计超过 160°、小于 200°

[0339] ×:达成上下左右 CR ≥ 10 的角度合计为 160° 以下

[0340] [表 3]

[0341]

		实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5	实例 6	实例 7	实例 8	实例 9	比较例 1
外侧保护膜 (目测侧)	膜 No.	膜 5	膜 5	膜 5	膜 5	膜 1	膜 1	膜 1	膜 5	膜 5	膜 5
	构造*1	高	高	高	高	低	低	低	高	高	高
	取代度	2.8	2.8	2.8	2.8	2.45	2.45	2.45	2.8	2.8	2.8
	厚度	85	85	85	85	60	60	60	85	85	85
	Re (550)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	Rth (550)	41	41	41	41	40	40	40	41	41	41
第 1 偏光元件		PVA 系直线偏光膜									
内侧保护膜	膜 No.	膜 1	膜 3	膜 4	膜 9	膜 10	膜 5	膜 1	膜 11	膜 12	膜 5
	构造*1	低	低	低	高+低	高+低	高	低	低	低	高
	取代度	2.45	2.2	2.65	2.45	2.45	2.8	2.45	2.45	2.45	2.8
	厚度	60	35	70	58	58	85	60	61	60	85
	Re (550)	9	8	10	0	49	9	9	21	50	9
	Rth (550)	40	39	40	40	120	41	40	82	120	41
液晶单元		TN 模式液晶单元									
内侧保护膜	膜 No.	膜 1	膜 3	膜 4	膜 9	膜 10	膜 5	膜 1	膜 11	膜 12	膜 5
	构造*1	低	低	低	高+低	高+低	高	低	低	低	高
	取代度	2.45	2.2	2.65	2.45	2.45	2.8	2.45	2.45	2.45	2.8
	厚度	60	35	70	58	58	85	60	61	60	85
	Re (550)	9	8	10	0	49	9	9	21	50	9
	Rth (550)	40	39	40	40	120	41	40	82	120	41
第 1 偏光元件		PVA 系直线偏光膜									
外侧保护膜 (BL 侧)	膜 No.	膜 5	膜 5	膜 5	膜 5	膜 1	膜 1	膜 1	膜 5	膜 5	膜 5
	构造*1	高	高	高	高	低	低	低	高	高	高
	取代度	2.8	2.8	2.8	2.8	2.45	2.45	2.45	2.8	2.8	2.8
	厚度	85	85	85	85	60	60	60	85	85	85
	Re (550)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	Rth (550)	41	41	41	41	40	40	40	41	41	41

[0342]

边缘状漏光	评价	○	◎	△	○	◎	○	◎	○	○	×
正面 CR	评价	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
CR 视角	评价	△	△	△	△	○~◎	△	△	○	○~◎	△

[0343] *1：“高”是指高取代度层的单层构造，“低”是指低取代度层的单层构造，“高+低”是指高取代度层与低取代度层的积层体，且高取代度层位于偏光元件侧。

[0344] 将实例 1 中的内侧保护膜（支持体）由膜 1 换成膜 6、膜 7、膜 8 及膜 14，除此以外，与实例 1 同样地分别制作液晶显示装置，并进行与实例 1 相同的显示性能评价。其结果如以下的表所示，分别使用膜 6、膜 7、膜 8 及膜 14 而制作的各液晶显示装置亦与实例 1 同样地减轻了边缘状漏光，以及改善了显示特性。以下的表中亦一并示出实例 1 的结果。

[0345] [表 4]

[0346]

		实例 1	实例 10	实例 11	实例 12	实例 13
外侧保护膜 (目测侧)	膜 No.	膜 5	膜 5	膜 5	膜 5	膜 5
	构造*1	高	高	高	高	高
	取代度	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	厚度	85	85	85	85	85
	Re (550)	9	9	9	9	9
	Rth (550)	41	41	41	41	41
第 1 偏光元件		PVA 系直线偏光膜				
内侧保护膜	膜 No.	膜 1	膜 6	膜 7	膜 8	膜 14
	构造*1	低	低	低	低	高 + 低 + 高
	取代度	2.45	2.45	2.45	2.45	高: 2.81 低: 2.45
	厚度	60	59	60	61	60
	Re (550)	9	9	10	9	48
	Rth (550)	40	40	41	40	118
液晶单元		TN 模式液晶单元				
内侧保护膜	膜 No.	膜 1	膜 6	膜 7	膜 8	膜 14
	构造*1	低	低	低	低	高 + 低 + 高
	取代度	2.45	2.45	2.45	2.45	高: 2.81 低: 2.45
	厚度	60	59	60	61	60
	Re (550)	9	9	10	9	48
	Rth (550)	40	40	41	40	118
第 1 偏光元件		PVA 系直线偏光膜				
外侧保护膜 (BL 侧)	膜 No.	膜 5	膜 5	膜 5	膜 5	膜 5
	构造*1	高	高	高	高	高
	取代度	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	厚度	85	85	85	85	85
	Re (550)	9	9	9	9	9

[0347]

	Rth (550)	41	41	41	41	41
边缘状漏光	评价	○	○	○	○	◎
正面 CR	评价	○	○	○	○	○
CR 视角	评价	△	△	△	△	○ ~ ◎

[0348] *1:“高”是指高取代度层的单层构造,“低”是指低取代度层的单层构造,“高+低+高”是指高取代度层/低取代度层/高取代度层的积层体,且任一高取代度层位于偏光元件侧。

[0349] 可理解,本发明的实例的液晶显示装置均减轻了边缘状漏光。一般认为该效果的原因在于,在实例的液晶显示装置中,将包括低取代度层或含有低取代度层的膜(厚度为60 μm左右)配置为偏光元件的内侧和/或外侧保护膜,因此可使光学补偿膜的厚度为20 μm左右而较比较例的液晶显示装置更薄,结果可减轻由热等导致的液晶面板、偏光板的变形。

[0350] 4. 实例 14

[0351] 对实例 5 的液晶显示装置进行以下修正,制作实例 14 的液晶显示装置。

[0352] (配向膜的形成)

[0353] 对膜 13 的表面进行碱化处理,以 #16 的线棒 (wire bar) 连续涂布下述组成的配向膜涂布液。以 60℃ 的温风干燥 60 秒,进而以 90℃ 的温风干燥 150 秒。在所形成的膜表面,利用摩擦辊在与搬送方向平行的方向以 500 转 / 分钟而旋转,进行摩擦处理,制作配向膜。

[0354] (配向膜涂布液的组成)

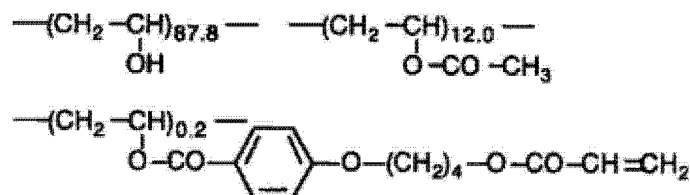
[0355]

下述改质聚乙烯醇	20 重量份
水	360 重量份
甲醇	120 重量份
戊二醛 (交联剂)	1 重量份

[0356] [化3]

[0357] 改质聚乙烯醇

[0358]



[0359] (光学异向性层的形成)

[0360] 使用 #3.2 的线棒将上述涂布液连续涂布于膜 13 的配向膜面。在自室温连续加温至 100℃ 的步骤中使溶剂干燥,其后,在 135℃ 的干燥区中,使吹至圆盘状液晶化合物层

的膜面风速与膜搬送方向平行而为 1.5m/sec,加热约 90 秒钟,使圆盘状液晶化合物配向。继而,搬送至 80℃的干燥区中,在膜的表面温度为约 100℃的状态下,通过紫外线照射装置(紫外线灯:输出为 160W/cm,发光长为 1.6m)照射照度为 600mW 的紫外线 4 秒钟,进行交联反应,将圆盘状液晶化合物固定为该配向。其后,放置冷却至室温为止,在膜 13 的表面形成光学异向性层,制作光学补偿膜。

[0361] (光学异向性层涂布液组成)

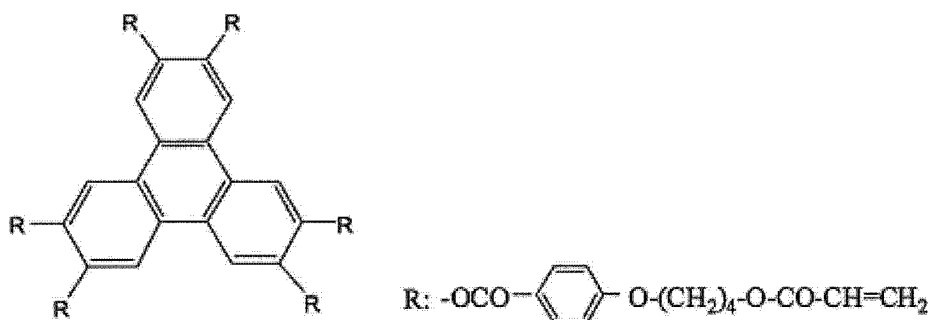
[0362]

甲基乙基酮	98 重量份
下述圆盘状液晶性化合物 1	41.01 重量份
环氧乙烷变成三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (V#360, 大阪有机化学(股)制造)	4.06 重量份
醋酸丁酸纤维素 (CAB551-0.2, 伊士曼化学(Eastman Chemical)公司制造)	
0.34 重量份	
醋酸丁酸纤维素 (CAB531-1, 伊士曼化学(Eastman Chemical)公司制造)	
0.11 重量份	
下述含有氟脂肪族基的聚合物 1	0.13 重量份
下述含有氟脂肪族基的聚合物 2	0.03 重量份
光聚合起始剂(Irgacure 907, Ciba Gaigy 公司制造)	1.35 重量份
增敏剂(Kayacure DETX, 日本化药(股)制造)	0.45 重量份

[0363] [化 4]

[0364] 圆盘状液晶性化合物 1

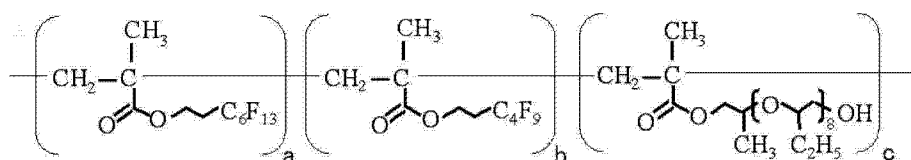
[0365]



[0366] [化 5]

[0367] 含有氟脂肪族基的聚合物 1 (a/b/c = 20/20/60wt%)

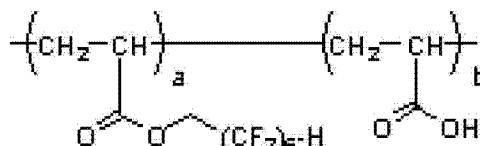
[0368]



[0369] [化 6]

[0370] 含有氟脂肪族基的聚合物 2 (a/b = 98/2wt%)

[0371]



[0372] (光学特性的测定)

[0373] 对所制作的光学补偿膜使用 KOBRA-WR (王子计测器 (股) 制造) 测定波长 550nm 的面内延迟 Re(550), 结果面内延迟 Re(550) 为 44nm。在与光学补偿膜的慢轴正交的面内, 从自法线方向倾斜 $\pm 40^\circ$ 的方向使波长 550nm 的光入射并测定延迟 R[$+40^\circ$] 及 R[-40°], 计算出 R[$+40^\circ$]/R[-40°], 结果为 3.2。此处, 设定为 R[$+40^\circ$] > R[-40°] 的方向而进行测定。

[0374] 由此, 确认到光学异向性层中圆盘状液晶化合物为混合配向。

[0375] 使用 2 片上述所制作的光学补偿膜, 代替膜 5 而作为内侧保护膜贴合于偏光元件的表面, 除此以外, 制作与实例 5 相同构成的 TN 模式液晶显示装置。

[0376] 所制作的 TN 模式液晶显示装置与实例 5 同样地减轻了边缘状漏光。进而, 所制作的 TN 模式液晶显示装置与实例 5 相比较, CR 视角特性得到了明显改善。

[0377] CR 视角评价: ◎

[0378] 5. 实例 15 ~ 实例 19

[0379] 对市售的降冰片烯 (norbornene) 系聚合物膜 “ZEONOR ZF14-060” (欧普贴斯 (Optes) (股) 制造) 的表面通过固态电晕处理机 6KVA (皮拉 (Pillar) (股) 制造) 来进行电晕放电处理。使用该膜作为膜 15。该膜的厚度为 60 μm 。另外, 膜 15 为 Re(550) = 2nm、Rth(550) = 3nm。

[0380] 对市售的环烯烃系聚合物膜 “ARTON FLZR50” (捷时雅迈科 (JSR) (股) 制造) 的表面利用与膜 15 相同的方法进行电晕放电处理。使用该膜作为膜 16。该膜的厚度为 50 μm 。另外, 膜 16 为 Re(550) = 2nm、Rth(550) = 2nm。

[0381] 根据日本专利特开 2007-127893 号公报的 [0223] ~ [0226] 的记载来制作延伸膜 (保护膜 A)。在该保护膜 A 的表面, 根据该公报的 [0232] 的记载来制备易黏接层涂布组成物 P-2, 根据该公报的 [0246] 所记载的方法将该组成物涂布于上述延伸膜的表面, 形成易黏接层。使用该膜作为膜 17。该膜的厚度为 31 μm 。另外, 膜 17 为 Re(550) = 1nm、Rth(550) = 1nm。

[0382] 对含有约 5wt% 的乙烯单元的丙烯 / 乙烯无规共聚物 (住友 Noblen W151, 住友化学 (股) 制造) 利用在单轴熔融挤出机上配置 T 模而成的熔融挤出成形机, 在 260℃ 的熔融温度下进行挤出成形, 获得整幅膜。其后, 对该整幅膜的表背面两面实施电晕放电处理。使用该膜作为膜 18。该膜的厚度为 81 μm 。另外, 膜 18 为 Re(550) = 7nm、Rth(550) = 28nm。

[0383] 将通过常法而合成的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 制成碎片状, 在亨舍尔混合机 (Henschel mixer) 及桨式干燥机内干燥至含水率为 50ppm 以下后, 在将加热器温度设定为 $280^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的挤出机内进行熔融。使经熔融的聚酯树脂自模具部喷出至经施加静电的冷却辊上, 获得非结晶基质。将该非结晶基质在基质流动方向上延伸至延伸比 3.3 倍后, 在宽度方向上延伸至延伸比 3.9 倍。使用该膜作为膜 19。该膜的厚度为 $78\mu\text{m}$ 。另外, 膜 19 为 $\text{Re}(550) = 1400\text{nm}$ 、 $\text{Rth}(550) = 7000\text{nm}$ 。

[0384] 将实例 1 中的外侧保护膜 (目测侧) 及 (BL 侧) 由膜 5 分别换成膜 15、膜 16、膜 17、膜 18 及膜 19, 除此以外, 与实例 1 同样地分别制作液晶显示装置 (实例 15 ~ 实例 19), 并进行与实例 1 相同的显示性能评价。其结果为, 可确认使用膜 15、膜 16、膜 17、膜 18 及膜 19 而分别制作的实例 15 ~ 实例 19 的各液晶显示装置亦与实例 1 同样地减轻了边缘状漏光, 以及改善了显示特性。

[0385] (高湿度条件下的漏光的评价)

[0386] 将实例 1 及使用上述膜 15、膜 16、膜 17、膜 18 及膜 19 而分别制作的实例 15 ~ 实例 19 的各液晶显示装置在 60°C 、90% 的条件下放入至恒温恒湿室内 100 小时, 取出后, 使其为全面黑显示状态并在暗室中目测观察, 按照以下基准来评价漏光。

[0387] ◎ : 几乎观察不到漏光 (实用上无问题)。

[0388] ○ : 观察到漏光, 但实用上无问题。

[0389] 实例 1 的液晶显示装置的评价为“○”, 相对于此, 实例 15 ~ 实例 19 的液晶显示装置的评价为“◎”, 可知对湿度的耐久性优异。

[0390] 符号说明

[0391] 11、12 : 偏光元件

[0392] 13 : TN 模式液晶单元

[0393] 14、15 : 内侧保护膜

[0394] 16、17 : 外侧保护膜

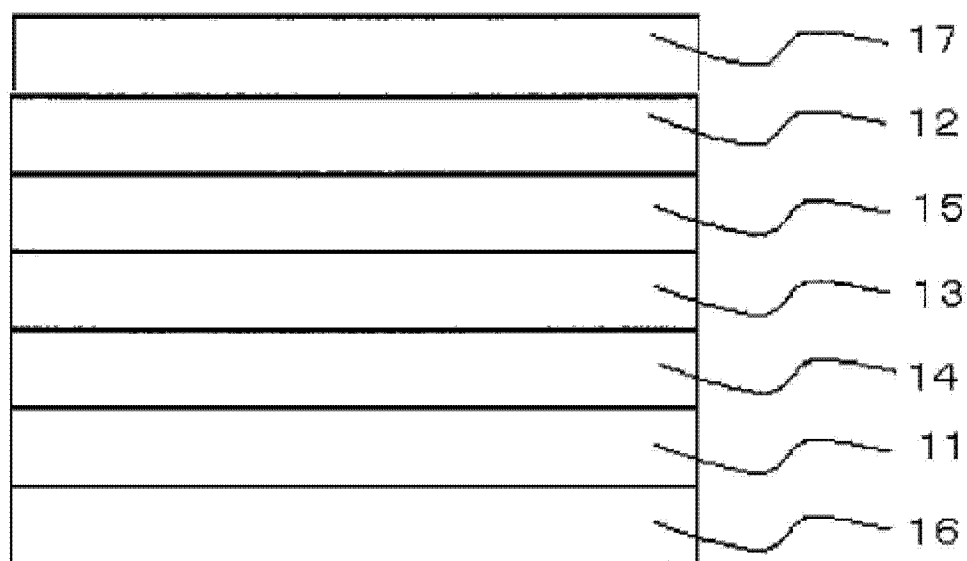


图 1

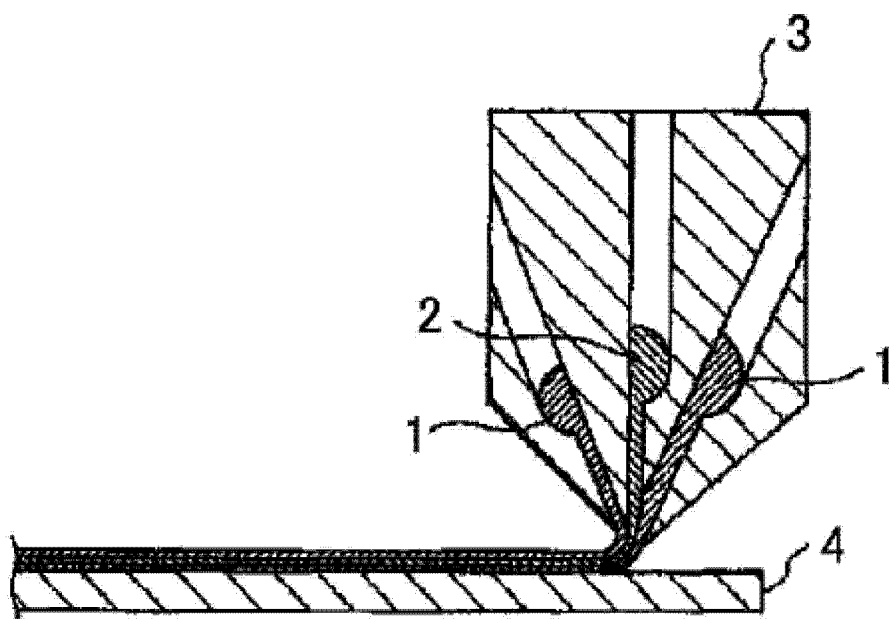


图 2

专利名称(译)	扭转配向模式液晶显示装置		
公开(公告)号	CN102947751A	公开(公告)日	2013-02-27
申请号	CN201180030492.3	申请日	2011-06-20
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	佐藤寛 武田淳		
发明人	佐藤寛 武田淳		
IPC分类号	G02F1/13363 G02B5/30 G02F1/1335		
CPC分类号	G02F1/133528 C09K19/00 G02B5/305 Y10T428/105		
优先权	2010140455 2010-06-21 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明减轻扭转配向模式液晶显示装置的边缘状漏光。本发明的扭转配向模式液晶显示装置的特征在于包括：使彼此的偏光轴正交而配置的一对偏光元件(11、12)、配置于该一对偏光元件间的TN模式液晶单元(13)、以及含有满足 $2.0 < Z1 < 2.7$ (Z1为低取代度层的酰化纤维素的总酰基取代度)的酰化纤维素作为主成分的低取代度层。上述扭转配向模式液晶显示装置的特征在于：在一对偏光元件与上述扭转配向模式液晶单元之间，分别具有上述低取代度层；以及上述扭转配向模式液晶显示装置的特征在于：在一对偏光元件的外侧表面上，分别具有上述低取代度层。

