



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410005419.2

[43] 公开日 2004 年 8 月 25 日

[11] 公开号 CN 1523376A

[22] 申请日 2004.2.18

[21] 申请号 200410005419.2

[30] 优先权

[32] 2003. 2. 19 [33] JP [31] 041030/2003

[71] 申请人 柯尼卡美能达控股株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 田坂公志 矢岛孝敏 葛原宪康

梅田博纪

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 2 页 说明书 56 页

[54] 发明名称 光学补偿膜、视角补偿整体型偏振片及液晶显示装置

[57] 摘要

本发明提供一种液晶显示装置的视角补偿功能耐久性提高的光学补偿膜用支撑体、光学补偿膜、视角补偿整体型偏振片及液晶显示装置。所述的光学补偿膜用支撑体是，纤维素酯膜的长度方向及宽度方向的光弹性系数  $C(\text{md})$ 、 $C(\text{td})$  为  $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{13} \text{ Pa}^{-1}$ 、并且  $C(\text{md}) < C(\text{td})$ ；各方向在  $80^\circ\text{C}$ 、 $90\%\text{RH}$  下，处理 50 小时前后的尺寸变化率  $S(\text{md})$ 、 $S(\text{td})$  为  $-1 \sim 1\%$ ，并且， $|S(\text{md})| > |S(\text{td})|$ ；下式(I)的  $R_0$  为  $20 \sim 70\text{nm}$ ；下式(II)的  $R_t$  为  $70 \sim 400\text{nm}$ ； $(I) R_0 = (n_x - n_y) \times d$  (II)  $R_t = \{ (n_x + n_y)/2 - n_z \} \times d$ 。

1. 一种光学补偿膜, 其中含有纤维素酯膜, 该纤维素酯膜是:

- 5 (a) 膜的长度方向及宽度方向各自的光弹性系数  $C(md)$ 、 $C(td)$  分别为  $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-13} \text{Pa}^{-1}$ 、并且  $C(md) < C(td)$ ;
- (b) 用下式(I)定义的膜面内的延迟  $R_0$  为  $20 \sim 70 \text{nm}$ ;
- (c) 用下式(II)定义的厚度方向的延迟  $R_t$  为  $70 \sim 400 \text{nm}$ ;
- (d) 在  $80^\circ\text{C}$ 、 $90\%\text{RH}$  环境条件下, 进行 50 小时处理的前后的膜长度方向、宽度方向各自的尺寸变化率  $S(md)$ 、 $S(td)$  为  $-1 \sim 1\%$ , 并且是
- 10  $|S(md)| > |S(td)|$

$$(I) R_0 = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) R_t = \{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d$$

(式中,  $n_x$  为膜面内的位相滞后轴方向(宽度方向)的折射率,  $n_y$  为膜面内的位相超前轴方向(长度方向)的折射率,  $n_z$  为膜的厚度方向的折射率,  $d$  为膜的厚度)。

15

2. 光学补偿膜, 其中, 还具有至少一层以上的光学各向异性层。

3. 权利要求 1 或 2 中所述的光学补偿膜, 其中, 纤维素酯膜中所用的纤维素酯同时满足下式(IV)及(V):

$$(IV) 2.55 \leq X + Y \leq 2.85$$

20  $(V) 1.4 \leq X \leq 2.85$

(X 为乙酰基的取代度, Y 为丙酰基及/或丁酰基的取代度)

4. 按照权利要求 1 ~ 3 中任何一项所述的光学补偿膜, 其中, 纤维素酯膜的纤维素酯的乙酰化度为  $59.0 \sim 61.5\%$ , 相对于纤维素酯 100 质量份, 含有至少有 2 个芳香环的化合物  $0.1 \sim 20$  质量份。

25 5. 按照权利要求 1 ~ 4 中任何一项所述的光学补偿膜, 其中, 具有固定向列杂化取向结构构成的光学各向异性层。

6. 按照权利要求 1 ~ 5 中任何一项所述的光学补偿膜, 其中, 具有含有液晶性化合物的光学各向异性层。

7. 一种视角补偿整体型偏振片, 其中, 在由 2 片保护膜及起偏镜构成的

30 视角补偿整体型偏振片中, 该保护膜的至少 1 片是权利要求 1 ~ 6 中的任何

1 项所述的光学补偿膜, 在该光学补偿膜中的纤维系酯膜的位相滞后轴和该起偏镜透射轴实际上平行。

8. 一种液晶显示装置, 其中具有权利要求 7 中所述的视角补偿整体型偏振片。

光学补偿膜、视角补偿整体型  
偏振片及液晶显示装置

5

技术领域

本发明涉及光学补偿膜用支撑体、光学补偿膜、视角补偿整体型偏振片及液晶显示装置。

10

发明背景

目前，纤维素酯膜(以纤维素三醋酸酯膜为代表)，从其透明性及无光学缺欠特性考虑，在卤化银照相感光材料及光学膜方面已被广泛应用。特别是作为液晶显示装置的偏振片用保护膜，由于性能极好而受到重用。

15

但是，液晶显示装置，从斜向观察时的图像与从正面观察的图像相比，显示质量降低。这是因为液晶显示装置具有的视角特性造成的，为了改良这个问题，已知把具有适当的位相差修正功能的视角补偿膜配置在液晶单元(液晶セル)和起偏镜之间的方法是有效的(例如，参照特开 2000-154201 号、特开 2002-156527 号)。

然而，这些仍不能完全解决问题。

20

[特许文献 1] 特开 2000-154201 号

[特许文献 2] 特开 2002-156527 号

本发明要解决的问题

发明概要

25

本发明人等，探讨了上述问题的解决对策，先前申请了特愿 2002-322323 号。在说明书中所述的视角补偿整体型偏振片，是通过其对偏振片保护膜赋予适当的位相差修正功能，可省去把视角补偿膜粘贴在偏振片上的工序，这是一个达到生产工序简化及液晶显示装置薄型化的非常有效的技术。然而，在上述发明中，由于在宽度方向(td)拉伸膜，则在膜上残留有剩余形变。该剩余形变引起经时尺寸变化，造成粘在液晶单元上的偏振片的膜剥离等，实际

30

使用时有很大的问题。

为了解决上述问题，例如，可采用提高粘贴液晶单元和偏振片的粘合剂的粘合力、物理上抑制尺寸变化的方法。但是，采用该法虽然物理上抑制了尺寸变化，但是使膜处于表观上拉伸或收缩的状态，形成往膜上施加应力的状况。该应力使膜的延迟发生变化，进而对经时的视角特性有较大的影响，从视角特性的耐久性观点看，在实用上有很大问题。

本发明的目的是提供一种具有优良的视角补偿功能的光学补偿膜，提供经时的视角补偿功能的耐久性得到提高的光学补偿膜用支撑体、光学补偿膜、视角补偿整体型偏振片及液晶显示装置。

10

用于解决本课题的办法

本发明的目的，是通过采用下列构成[1]~[9]达到的。

[1] 纤维素酯膜的长度方向及宽度方向各自的光弹性系数  $C(\text{md})$ 、 $C(\text{td})$  为  $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-13} \text{Pa}^{-1}$ 、并且  $C(\text{md}) < C(\text{td})$ ，用下式(I)定义的该纤维素酯膜的面内延迟  $R_0$  为  $20 \sim 70 \text{nm}$ ，用下式(II)定义的该纤维素酯膜的厚度方向延迟  $R_t$  为  $70 \sim 400 \text{nm}$ ，在  $80^\circ \text{C}$ 、 $90\% \text{RH}$  环境条件下，进行50小时处理前后的膜长度、宽度方向各自的尺寸变化率分别是  $S(\text{md})$ 、 $S(\text{td})$  为  $-1 \sim 1\%$ ，并且是  $|S(\text{md})| > |S(\text{td})|$  的光学补偿膜。

20 (I)  $R_0 = (n_x - n_y) \times d$

(II)  $R_t = \{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d$

(式中， $n_x$  为膜面内的位相滞后轴方向(宽度方向)的折射率， $n_y$  为膜面内的位相超前轴方向(长度方向)的折射率， $n_z$  为膜的厚度方向的折射率， $d$  为膜的厚度)。

25 [2] 在[1]中记载的光学补偿膜上再具有至少1层以上的光学各向异性层的光学补偿膜。

[3] 在[1]中记载的光学补偿膜中所用的纤维素酯同时满足下式(IV)及(V)的[1]或[2]中所述的光学补偿膜。

(IV)  $2.55 \leq X + Y \leq 2.85$

30 (V)  $1.4 \leq X \leq 2.85$

(X 为乙酰基取代度，Y 为丙酰基及/或丁酰基的取代度)。

- [4] 纤维素酯膜的纤维素酯乙酰化度为 59.0 ~ 61.5%，相对于纤维素酯 100 质量份，含有至少具有 2 个芳香环的化合物为 0.1 ~ 20 质量份的 [1] ~ [3] 的任何一项所述的光学补偿膜。
- 5 [5] 具有固定向列杂化取向结构构成的光学各向异性层的 [1] ~ [4] 的任何一项所述的光学补偿膜。
- [6] [1] ~ [5][4] 的任何一项所述的光学补偿膜，其特征在于，具有含圆盘状液晶性化合物的光学各向异性层。
- [8] [7] 在由 2 片保护膜及起偏镜构成的视角补偿整体型偏光片中，该保护膜
- 10 的至少 1 片是 [1] ~ [7] 中任何一项所述的光学补偿膜，在该光学补偿膜中的光学补偿膜的纤维素酯膜的位相滞后轴和该起偏镜的透射轴实质上是平行的视角补偿整体型偏振片。
- [8] 中记载的具有视角补偿整体型偏振片的液晶显示装置。

## 15 发明内容

液晶显示装置中一般存在视角特性，当从具有来自液晶元件的法线方向的角度

的位置观察时，存在对比度下降的问题。为了解决该问题，已知在液晶单元和起偏镜之间配置具有适当延迟的位相差膜(光学补偿膜)是有效的。一般情况下，优选面内方向的延迟( $R_0$ )为 20 ~ 70nm，并且深度方向的延迟( $R_t$ )

20 为 70 ~ 400nm。

为了控制纤维素酯膜的延迟，所用的纤维素酯膜的取代度及取代基的种类是重要的。本发明中采用的是纤维素酯膜的乙酰基取代度  $X$ 、丙酰基及/或丁酰基的取代度  $Y$  为  $2.55 \leq X + Y \leq 2.85$ ，并且， $1.4 \leq X \leq 2.85$  的纤维素酯，并通过拉伸膜，可以得到作光学补偿偏振片(视角补偿整体型偏振片)的合适

25 的延迟。

另外，在本发明中，纤维素酯膜的乙酰化度为 59.0 ~ 61.5%，并且，通过对于相对于纤维素酯 100 质量份，含至少有 2 个芳香环的化合物为 0.1 ~ 20 质量份的纤维素酯膜进行拉伸，可以得到作为视角补偿纤维素酯膜合适的延迟。

另外，为了改善液晶显示板的视角特性，在具有适当的位相差的光学补偿纤维素酯膜上设置含有棒状或圆盘状液晶性化合物的层是有效的。即，作为光学各向异性层，使棒状液晶分子取向成为向列杂化结构，或者，通过设

30

置圆盘状液晶分子层，可进一步改善视角特性。

5 为了改善液晶显示装置的视角特性，使光学补偿纤维素酯膜的位相滞后轴和起偏镜的透射轴实质上平行或垂直，这一点从可以抑制黑色显示时的光泄漏来看是重要的。另外，如上所述，通过在纤维素酯膜上涂布含液晶性化合物的光学各向异性层，可以改善视角特性。在这种场合，作为支撑体的纤维素酯膜的位相滞后轴和光学各向异性层的位相滞后轴互相垂直是非常优选的。

10 当考虑工业上大量生产液晶显示装置时，为了涂布液晶性化合物并使液晶性化合物取向，形成含光学各向异性化合物的光学各向异性层，必须把纤维素酯膜以辊筒状态进行磨擦。然而，在宽度方向磨擦非常困难，而在长度方向(前进方向)进行磨擦则容易得多。另一方面，为了使纤维素酯膜的位相滞后轴与其垂直，希望在其宽度方向进行拉伸。在通过拉伸制作起偏镜，因也可在长度方向进行拉伸，所以，起偏镜的吸收轴变成长度方向，而透射轴变成宽度方向，结果是视角补偿纤维素酯膜的位相滞后轴和起偏镜的透射轴实质上平行，是优选的。

15 另外，把向列型高分子液晶性化合物，采取液晶分子的预倾(プレチルト)角在深度方向进行变化的杂化取向的结构作为光学各向异性层而导入，则可进一步改善视角，是优选的。

20 视角特性的经时变化，是起因于经时的延迟变化。本发明人的研究结果发现，通过着眼于光弹性指数的各向异性和尺寸变化的各向异性而完成了本发明。可以认为光弹性指数表示对应力的延迟变化的响应性，尺寸变化是经时作用于膜的应力大小有关的值。例如，使纤维素酯膜在宽度方向(td)拉伸时，宽度方向的经时尺寸变化的绝对值比长度方向(md)大，另外，宽度方向的光弹性系数加大。可以认为光弹性系数越大、尺寸变化的绝对值愈大，延迟变化也愈大，td方向与md方向相比，此2者的协同效果变化大。结果是，视角的经时变化加大，从而生成耐久性差的膜。本发明中，在拉伸后，例如通过进行适当加热等，残留在拉伸方向的形变进行松弛，在光弹性系数大的方向

25 的尺寸变化的绝对值变小，视角补偿功能的耐久性提高。

30 另外，本发明中的所谓实质上平行，意指在不出现明显问题的范围内也可以偏离平行，作为对象的轴的夹角约在 $\pm 10^\circ$ 以内，优选 $\pm 3^\circ$ 以内，更优选 $\pm 1^\circ$ 以内。另一方面，所谓实质上垂直，意指离开 $90^\circ$ 有一定幅度的

值, 所谓幅度, 具体的是  $80^{\circ} \sim 100^{\circ}$  左右, 但  $85^{\circ} \sim 95^{\circ}$  更好,  $90^{\circ}$  最好。

### 发明的实施方案

#### 5 下面详细地说明本发明。

#### [纤维素酯膜的制造]

对本发明涉及的纤维素酯膜的制造方法进行说明(以溶液流延制膜法为代表例)。

#### (1) 溶解工序:

- 10 在溶解釜内, 在以对纤维素酯是良溶剂为主要的有机溶剂中一边搅拌一边溶解, 形成胶浆。溶解, 可以举出: 在主溶剂的沸点以下的温度下在常压下进行溶解; 在主溶剂的沸点以上加压下进行溶解; 在冷却至零度以下进行溶解; 或在高压下进行溶解; 等各种溶解方法。在本发明中, 任何一种均是优选的溶解方法, 但是, 在主溶剂的沸点以上加压状态下进行溶解的高温溶
- 15 解方法是更优选使用的溶解方法。溶解后用过滤材料过滤胶浆, 进行脱泡, 用泵送至下一工序。

- 在胶浆中, 可以添加增塑剂、抗氧剂、紫外线吸收剂、粗糙剂、延迟升高剂等种种具有功能性的添加剂。这些添加剂, 既可以在胶浆制造时, 与纤维素酯和溶剂一起添加, 也可以在胶浆制造中或制造后添加。另外, 还可以
- 20 添加碱土类金属盐等热稳定剂、防静电剂、阻燃剂、润滑剂、油剂等。

- (2) 流延工序: 把胶浆通过加压型计量齿轮泵送至加压模头, 在流延位置, 由加压模头将胶浆流延在表面为镜面的连续运行的环形金属带上或旋转的金属鼓(下面简称金属支撑体)上。采用模头的流延装置, 优选的是可以调整喷嘴部分狭缝形状, 制成均匀的网膜膜厚的易加压模头。对于加压模头优
- 25 选的可以采用涂层吊架模头或 T 模头等任何一种。为了提高成膜速度, 在金属支撑体上设置 2 个以上加压模头, 分配胶浆量形成重叠层也可。

#### (3) 溶剂蒸发工序:

- 在金属支撑体上加热网膜使有机溶剂蒸发。为了蒸发有机溶剂, 可以采用从网膜侧面吹风的方法及/或从金属支撑体的里面用液体传热的方法、通过
- 30 辐射热从表面、背面传热的方法等的任何一种方法。

#### (4) 剥离工序:



把金属支撑体上蒸发了有机溶剂的网膜，从金属支撑体上剥离。剥离下来的网膜送至下面的干燥工序。当在剥离时网膜的残留溶剂量(下述)过大时，则剥离困难，反之，在金属支撑体上充分干燥后进行剥离时，在途中，网膜的一部分被剥下。

- 5 作为提高成膜速度的方法，可以举出：即使残留溶剂多仍可以剥离的凝胶浇铸法；在胶浆中添加对纤维素酯的不良溶剂，胶浆流延后进行凝胶化的方法；降低金属支撑体的温度进行凝胶化的方法等。当在金属支撑体上进行凝胶化时，膜强度加大，即使残留溶剂量多也可以进行剥离。结果是，可以使剥离加快，提高成膜速度。在残留溶剂量较多时刻进行剥离时，网膜过于
- 10 柔软时，剥离时的平面性受损，在剥离张力作用下易发生凹凸不平的条纹，因此，应在经济速度和质量兼备的前提下确定剥离的残留溶剂量。在本发明中，优选在 10 ~ 120 质量%时进行剥离。

#### (5) 干燥工序：

- 利用把网膜交替通过配置成千岛状的导辊进行传送的干燥装置及/或用
- 15 夹钳夹住网膜两端进行传送的拉幅干燥装置，进行网膜干燥。一般的干燥方法是对网膜的两面吹热风，但也可以采用微波加热代替风进行加热的方法。采用相当激烈的干燥速度时，膜的平面性易受损。通过全部样品的干燥温度优选 40 ~ 250 °C，更优选 70 ~ 180 °C。干燥温度、干燥风量及干燥时间因使用的有机溶剂而异，可根据所使用溶剂的种类、组合适当选择干燥条件。

- 20 在从金属支撑体上剥离后的干燥工序，通过溶剂的蒸发，网膜在两方向发生收缩。在高温下干燥愈急速，收缩愈大。一边尽可能地抑制这种收缩一边进行干燥者，制成的膜的平面性良好，是优选的。从这种观点考虑，例如，特开昭 62-46625 号公开的在全部干燥工序或部分工序中，把网膜在宽度方向夹住，一边保持网膜宽度的两端一边进行干燥的方法(拉幅方式)是优选的。
- 25 此时，可通过控制网膜的拉伸倍数、残留溶剂量、温度来控制延迟。

- 在本发明中，例如，膜的残留溶剂量为 5 ~ 30 质量%，膜拉伸时的温度为 60 ~ 140 °C，拉伸倍数 1.0 ~ 2.0 倍，用拉幅机在宽度方向拉伸，可以对视角补偿赋予合适的延迟。另外，此时膜的宽度方向(td 方向)为 nx 方向，长度方向为 ny 方向，厚度方向为 nz 方向。另外，可以同时对其弹性系数赋予
- 30 各向异性的  $C(md) < C(td)$  特性加以控制。

此时，与膜的 md 方向相比，td 方向是形变残留多的状态，具有

$|S(md)| < |S(td)|$  的特性。还有, 用拉幅机在宽度方向拉伸终止后, 于  $40 \sim 120^\circ\text{C}$  的氛围气下, 用张力  $50 \sim 200\text{N}$  的辊一边运送一边松弛  $td$  方向的残留形变, 一边加以干燥, 借此, 可以制成  $|S(md)| > |S(td)|$  的光学补偿膜。此时,  $td$  方向的松弛是重要的条件, 例如, 在上述温度、张力条件下, 用 400 根以上的辊反复运送, 可以达到上述尺寸变化率的特性条件。

特别优选的膜是满足:

$$C(td) \times |S(td)| < 5.0 \times 10^{-14}$$

的膜可以获得优异的视角功能的耐久性。

而且, 同样地, 满足:

$$10 \quad C(td) \times |S(td)| < C(md) \times |S(md)|$$

的膜也可以获得优异的视角功能的耐久性。

这里  $C(td)$  表示  $TD$  方向的光弹性系数(单位:  $\text{Pa}^{-1}$ ),  $S(td)$  表示同方向的尺寸变化率(单位: %),  $C(md)$  表示  $MD$  方向的光弹性系数(单位:  $\text{Pa}^{-1}$ ),  $S(md)$  表示同方向的尺寸变化率(单位: %).

#### 15 (6) 卷绕工序:

把干燥终止后的网膜作为膜加以卷绕。通过使干燥终止后的残留溶剂量在 2 质量%以下, 优选 0.4 质量%以下, 可以得到尺寸稳定性良好的膜。卷绕方法, 一般采用卷绕机即可, 采用定转矩法、定张力法、锥张力法、内部应力恒定的程序张力辊等张力加以控制的方法, 可以分别使用这些方法。

#### 20 残留溶剂量用下式表示:

$$\text{残留溶剂量(质量\%)} = \{(M-N)/N\} \times 100$$

式中,  $M$  是网膜在任何时间的质量,  $N$  是  $M$  在  $110^\circ\text{C}$  干燥 3 小时时的质量。

纤维素酯膜的厚度, 因使用目的而异, 但是从液晶显示装置的薄型化观点考虑, 作为加工后的膜优选  $10 \sim 75\mu\text{m}$ , 更优选  $10 \sim 60\mu\text{m}$ , 特别优选  $10 \sim 40\mu\text{m}$ 。当过薄时, 作为偏振片用保护膜的必要的强度得不到。当过厚时, 与原有的纤维素酯膜相比, 薄型化的优越性失去。为了调节膜厚至所希望的厚度, 可以控制胶浆的浓度、泵的送液量、模头喷嘴的狭缝间隙、模头的挤出压力、金属支撑体的速度等。另外, 作为使膜厚均匀的办法, 优选的是, 采用膜厚检测装置, 把程序反馈的信息反馈给上述各装置后加以调节。

30 通过溶液流延成膜法, 在从刚流延后至干燥的工序中, 干燥装置内的氛围气可以是空气, 但是可以在氮气或二氧化碳气等惰性气氛下进行。

#### [纤维素酯膜及其组成]

作为本发明中使用的纤维素酯的原料纤维素, 没有特别限定, 可以举出  
35 棉花短绒、木浆、洋麻等。另外从这些原料得到的纤维素酯可以分别以任意

的比例加以混合使用。

本发明中使用的纤维素酯的数均分子量，为了得到机械强度优良的膜，优选 60,000 ~ 300,000，更优选 80,000 ~ 200,000。

如下所示，纤维素酯的数均分子量采用高速液体色谱法按下列条件进行测定。

溶剂：丙酮

色谱柱：MPW × 1(东ソ一社制造)

试样浓度：0.2 质量/体积%

流量：1.0ml/分

10 试样注入量：300μl

标准试样：聚甲基丙烯酸甲酯(Mw=188, 200)

温度：23℃

本发明中使用的纤维素酯，是把纤维素原料进行酰化得到的。酰化剂采用酸酐(醋酸酐、丙酸酐、丁酸酐)时，可以采用醋酸等有机酸及二氯甲烷等有机溶  
15 剂，采用硫酸等质子性催化剂作为催化剂使其反应。在酰化剂采用酰氯(例如， $\text{CH}_3\text{COCl}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$ )时，采用胺等碱性化合物作为催化剂使其反应。具体的可以采用特开平 10-45804 号公报中记载的方法进行合成。

纤维素酯是酰基和纤维素分子的羟基反应得到的。纤维素分子是由多个葡萄糖单元加以连结构成的，葡萄糖单元中有 3 个羟基。该 3 个羟基衍生的  
20 酰基数称作取代度。

本发明中使用的纤维素酯，可以举出纤维素乙酸酯丙酸酯、纤维素乙酸酯丁酸酯、或纤维素乙酸酯丙酸酯丁酸酯等除乙酰基外还链合有丙酰基或丁酰基的纤维素酯。还有，丁酰基，除正丁酰基外还有异丁酰基。丙酰基取代度大的纤维素乙酸酯丙酸酯的耐水性优良，作为液晶显示装置用膜  
25 是合适的。

酰基取代度的测定方法按照 ASTM-D817-96 进行测定。

为了控制纤维素酯膜的延迟及光弹性系数，所用的纤维素酯的取代度及取代基的种类是重要的因子。在本发明中，纤维素酯的乙酰基取代度为 X、丙酰基及/或丁酰基的取代度为 Y 时，优选的是使  $2.3 \leq X+Y \leq 2.85$ ，并且  $1.4 \leq X \leq 2.85$ ，由此则容易得到作为视角补偿偏振片(视角补偿整体型偏振片)合  
30 适的延迟。

另外，本发明中的纤维素酯的乙酰化度为 59.0 ~ 61.5%，并且，至少有 2 个芳香环的化合物，相对于纤维素酯 100 质量份含有 0.01 ~ 20 质量份，借此，可以得到具有作为视角补偿纤维素酯膜合适的延迟及光弹性系数的膜。

[纤维素酯膜(支撑体)的添加剂]

在制造含有具有至少2个芳香族环、并且至少2个芳香族环具有平面结构的化合物的纤维素酯膜时,把含有该化合物和纤维素酯和有机溶剂的胶浆的溶液,采用流延成膜法进行成膜。

- 5 具有至少2个芳香族环、并且至少2个芳香族环具有平面结构的化合物,也可以是2个芳香族环具有近似同一平面的结构。即,优选的是2个芳香族环具有的 $\pi$ 电子、芳香族性杂环具有的 $\pi$ 电子、或含有将它们连结的连结基的芳香族环等具有的 $\pi$ 电子,至少有5个以上,最大有10个 $\pi$ 电子者是优选的。
- 10 另外,该化合物具有的芳香族环的数是2~20个是优选的,2~12个是更优选的,2~8个是尤其优选的。芳香族环包括芳香族烃环、芳香族性杂环。6元芳香族烃环(即苯环)是特别优选的。芳香族杂环一般是不饱和杂环。芳香族性杂环,5元环、6元环、或7元环是优选的,5元环或6元环是尤其优选的。芳香族性杂环,一般具有最多的双键。作为杂原子,氮原子、氧原子及
- 15 硫原子是优选的,氮原子是特别优选的。

- 作为芳香族性杂环的例子,可以举出呋喃环、噻吩环、吡咯环、噁唑环、异噁唑环、噻唑环、异噻唑环、咪唑环、吡唑环、呋咱环、三唑环、吡喃环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环及1,3,5-三吡嗪环。作为芳香族环,优选的是苯环、呋喃环、噻吩环、吡咯环、噁唑环、噻唑环、咪唑环、三唑环、
- 20 吡啶环、嘧啶环、吡嗪环及1,3,5-三吡嗪环。

至少2个芳香环的结合关系,可以分成:(a)形成稠合环的场合;(b)以单键直接键连的场合;(c)通过连结基进行键合的场合及(d)通过具有 $\pi$ 电子的连结基进行键合的场合(因为芳香环不能形成螺键)。但是,在(b)、(c)的场合,2个芳香环必须具有平面结构。

- 25 作为(a)的稠环(2个以上芳香环的稠环)的例子,可以举出茛环、萘环、环、甘菊环、茛环、菲环、蒽环、茈烯环、亚联苯环、萘并萘环、茛环、吲哚环、异吲哚环、苯并呋喃环、苯并噻吩环、吲哚嗪环、苯并噁唑环、苯并噻唑环、苯并咪唑环、苯并三唑环、嘌呤环、咪唑环、色烯环、喹啉环、异喹啉环、喹嗪环、喹唑啉环、噌啉环、喹喔啉环、酞嗪环、喋啶环、咔唑环、
- 30 吡啶环、菲啶环、咕吨环、吩嗪环、吩噻嗪环、吩噻噁环、吩噻嗪环、以及

噻蒽环。萘环、甘菊环、吡啶环、苯并噁唑环、苯并噻唑环、苯并咪唑环、苯并三唑环以及喹啉环是优选的。

(b)的单键，2个芳香环的碳原子间键是优选的。2个芳香环以2个以上的单键键合，在2个芳香环之间形成脂肪环或非芳香族性杂环也可。

- 5 (c)或(d)连结基或有 $\pi$ 电子的连结基，和2个芳香环的碳原子加以键合者是优选的。连结基优选的是亚烷基、亚链烯基、亚炔基、-CO-、-O-、-NH-、-S-或这些的组合是优选的。组合构成的连结基的例子示出如下。还有，下面给出的连结基的例子，也可以反过来。例如，-CO-O-、-CO-NH-、-亚烷基-O-、-NH-CO-NH-、-NH-CO-O-、-O-CO-O-、-O-亚烷基-O-、-CO-亚链烯基-、-CO-亚链烯基-NH-、-CO-亚链烯基-O-、-亚烷基-CO-O-亚烷基-O-CO-亚烷基-、-O-亚烷基-CO-O-亚烷基-O-CO-亚烷基-O-、-O-CO-亚烷基-CO-O-、-NH-CO-亚链烯基-、-O-CO-亚链烯基-等，特别是作为直接连结在芳香环或芳香族杂环上的基团，-CO-或亚链烯基是优选的。
- 10

- 芳香环及连结基也可以具有取代基。但是，取代基必须具有对2个芳香环不起立体阻碍的结构，即具有平面结构。由于立体阻碍，取代基的种类及位置有问题。作为取代基的种类，立体体积大的取代基(例如叔烷基)易引起立体阻碍，而作为取代基的位置，在芳香环键合的相邻位置(苯环的场合为邻位)上取代时，由于易产生立体阻碍，最好避免。
- 15

- 取代基的例子，可以举出卤原子(F、Cl、Br、I)、羟基、羧基、氰基、氨基、硝基、磺基、氨基甲酰基、氨基磺酰基、酰脲基、烷基、链烯基、炔基、脂肪族酰基、脂肪族酰氧基、烷氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氨基、烷硫基、烷基磺酰基、脂肪族酰胺基、脂肪族氨基磺酰胺基、脂肪族取代氨基、脂肪族取代氨基甲酰基、脂肪族取代氨基磺酰基、脂肪族取代酰脲基及非芳香性杂环基。
- 20

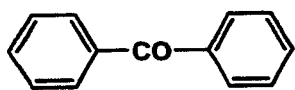
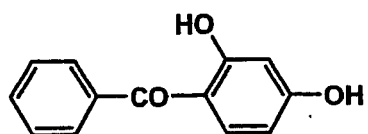
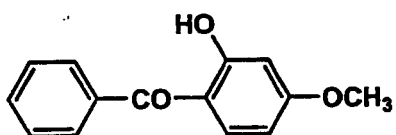
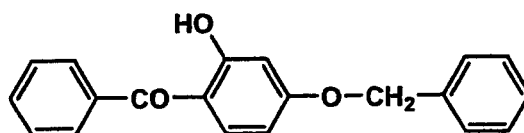
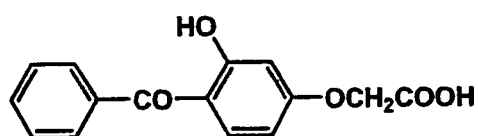
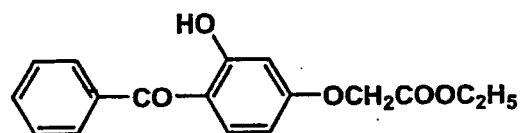
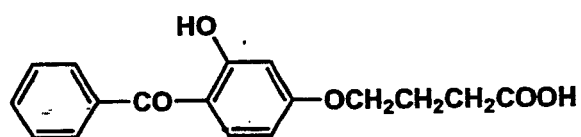
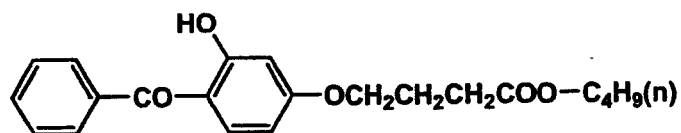
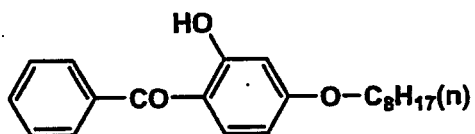
- 25 烷基的碳原子数优选1~8个。与环状烷基相比，链状烷基是优选的，直链状烷基是特别优选的。烷基，也可以再含有取代基(例如，羟基、羧基、烷氧基、烷基取代氨基)。烷基(包括取代烷基)的例子，可以举出甲基、乙基、正丁基、正己基、2-羟基乙基、4-羧基丁基、2-甲氧基乙基及2-二乙基氨基乙基。链烯基的碳原子数优选2~8个。与环状链烯基相比，链状链烯基是优选的，直链状链烯基是特别优选的。链烯基也可以再含有取代基，链烯基的例子，可以举出乙烯基、烯丙基及1-己烯基。炔基的碳原子数优选2~8。与
- 30

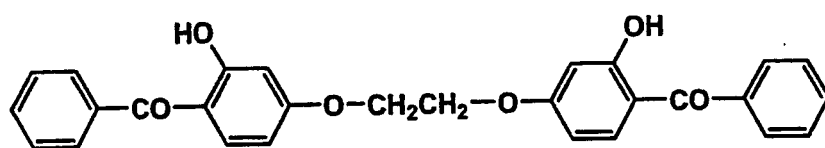
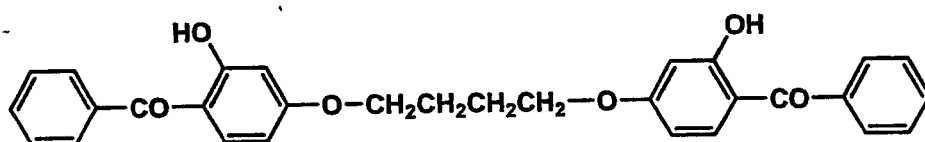
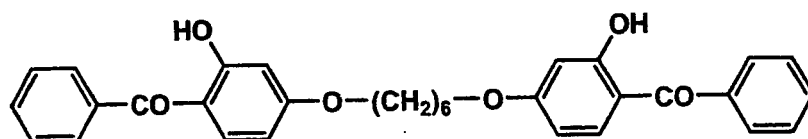
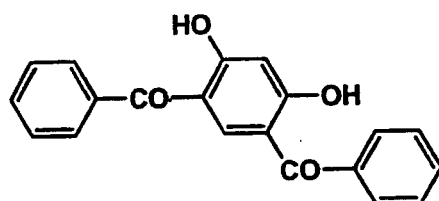
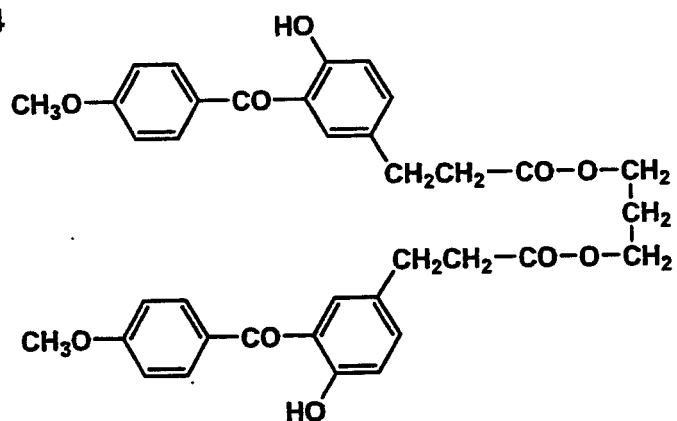
环状炔基相比，链状炔基是优选的，直链状炔基是特别优选的。炔基也可以再含有取代基，炔基的例子，可以举出乙炔基、1-丁炔基及1-己炔基。

- 脂肪族酰基的碳原子数，优选 1~10 个。脂肪族酰基的例子，可以举出乙酰基、丙酰基及丁酰基。脂肪族酰氧基的碳原子数，优选 1~10 个。脂肪族酰氧基的例子，可以举出乙酰氧基。烷氧基的碳原子数，优选 1~8 个。烷氧基还可以再含有取代基(例如烷氧基)。烷氧基(包括取代的烷氧基)的例子，可以举出甲氧基、乙氧基、丁氧基及甲氧基乙氧基。烷氧基羰基的碳原子数优选 2~10 个。烷氧基羰基的例子，可以举出甲氧基羰基及乙氧基羰基。烷氧基羰基氨基的碳原子数优选 2~10 个。烷氧基羰基氨基的例子，可以举出甲氧基羰基氨基及乙氧基羰基氨基。

- 烷基硫基的碳原子数优选 1~12 个。烷基硫基的例子，可以举出甲基硫基、乙基硫基及辛基硫基。烷基磺酰基的碳原子数优选 1~8 个。烷基磺酰基的例子，可以举出甲磺酰基及乙磺酰基。脂肪族酰胺基的碳原子数优选 1~10 个。脂肪族酰胺基的例子，可以举出乙酰胺基。脂肪族磺酰胺基的碳原子数优选 1~8 个。脂肪族磺酰胺基的例子，可以举出甲磺酰胺基、丁磺酰胺基及正辛磺酰胺基。脂肪族取代的氨基的碳原子数优选 1~10 个。脂肪族取代的氨基的例子，可以举出二甲基氨基、二乙基氨基及2-羧基乙基氨基。脂肪族取代的氨基甲酰基的碳原子数优选 2~10 个。脂肪族取代的氨基甲酰基的例子，可以举出甲基氨基甲酰基及二乙基氨基甲酰基。脂肪族取代的氨磺酰基的碳原子数优选 1~8 个。脂肪族取代的氨磺酰基的例子，可以举出甲基氨磺酰基及二乙基氨磺酰基。脂肪族取代的酰脲基的碳原子数优选 2~10 个。脂肪族取代的酰脲基的例子，可以举出甲基酰脲基。非芳香族性杂环基的例子，可以举出1-哌啶基及吗啉代基。

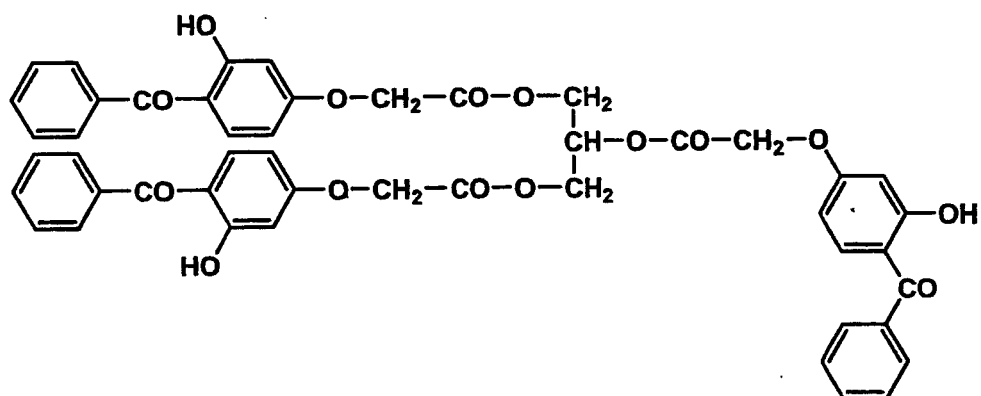
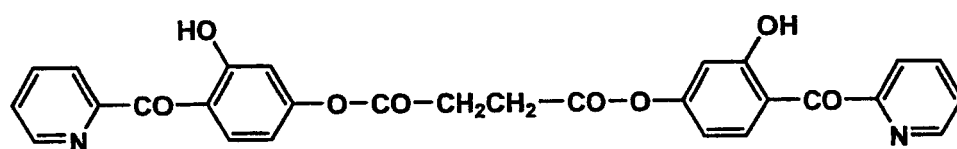
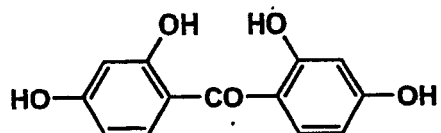
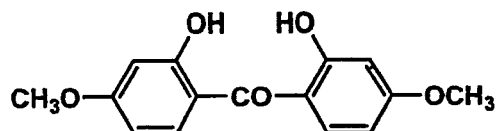
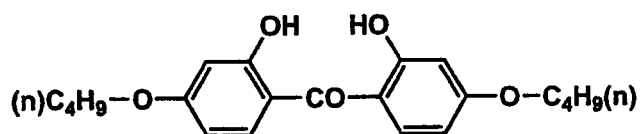
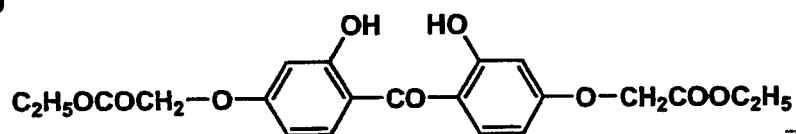
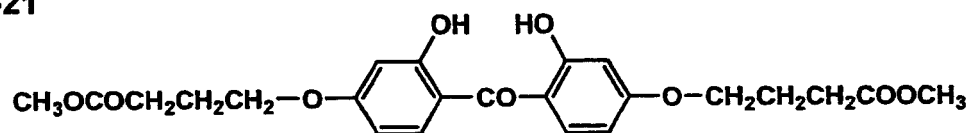
- 这些化合物的分子量优选 300~800。沸点优选 260℃ 以上。沸点用市场销售的测定装置(例如，TG/DTA100，セイコ-电子工业社制造)进行测定。下面示出具体例子：

**A-1****A-2****A-3****A-4****A-5****A-6****A-7****A-8****A-9**

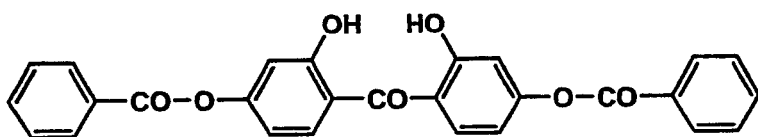
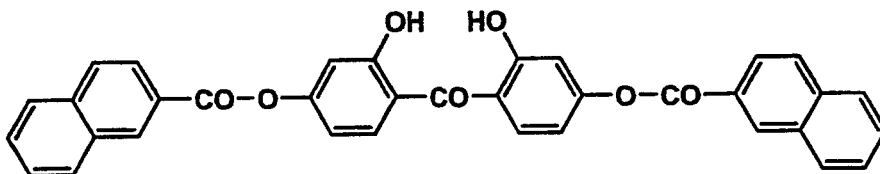
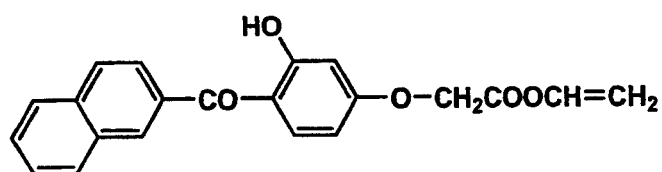
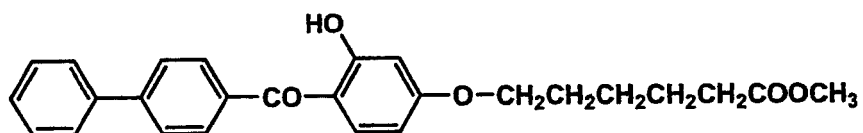
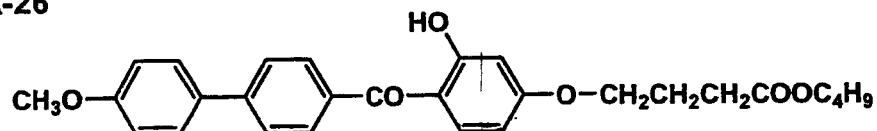
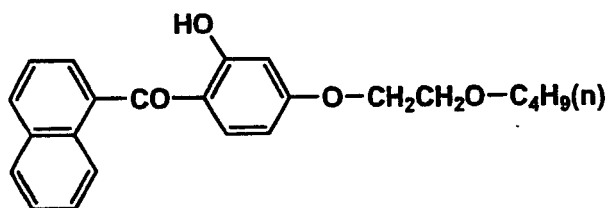
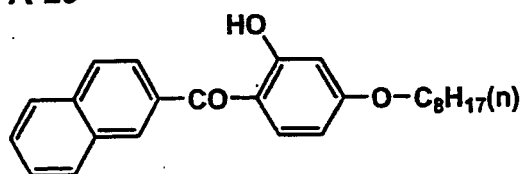
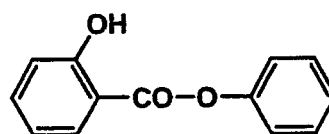
**A-10****A-11****A-12****A-13****A-14**

[0070]



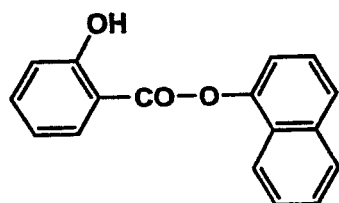
**A-15****A-16****A-17****A-18****A-19****A-20****A-21**

[0071]

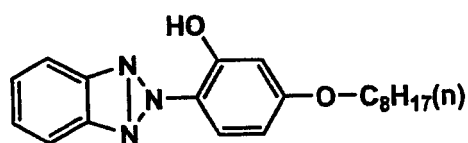
**A-22****A-23****A-24****A-25****A-26****A-27****A-28****A-29**

[0072]

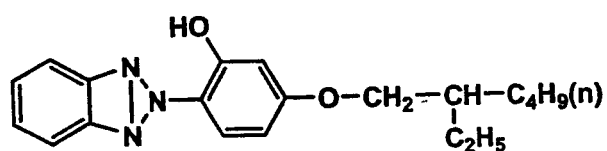
A-30



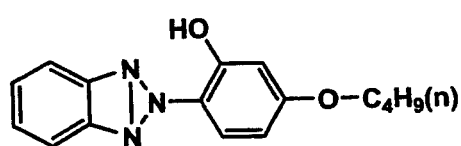
A-31



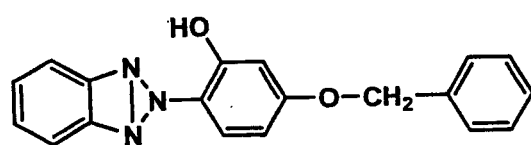
A-32



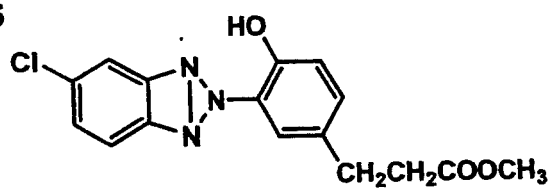
A-33



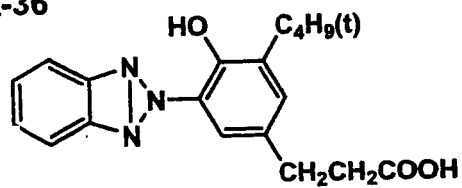
A-34



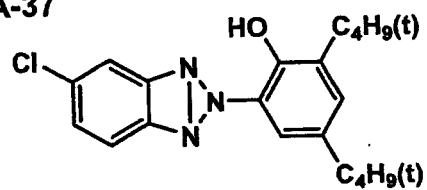
A-35



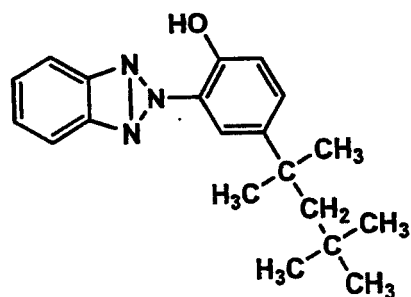
A-36



A-37

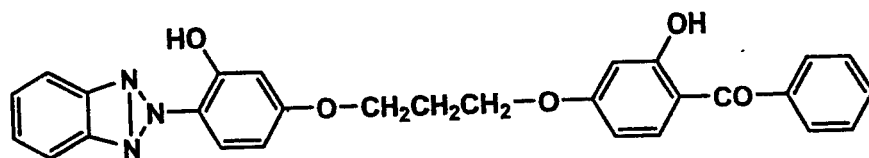


A-38

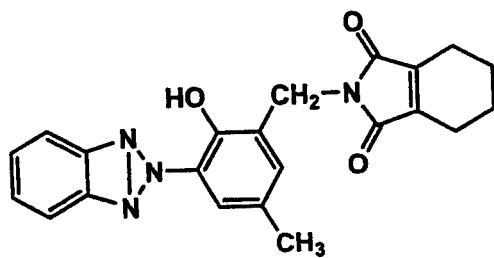


[0073]

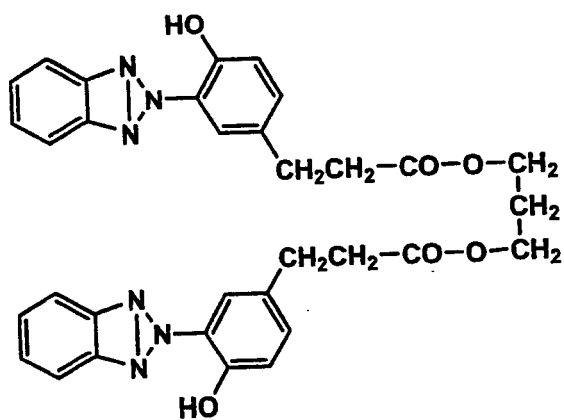
A-39



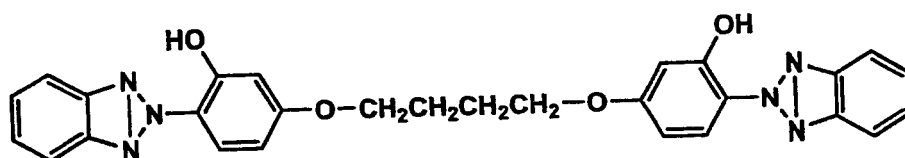
A-40



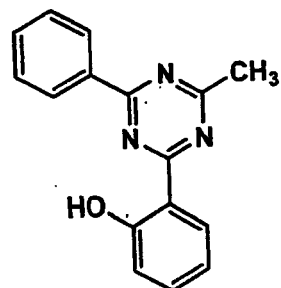
A-41



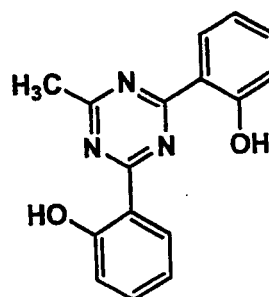
A-42



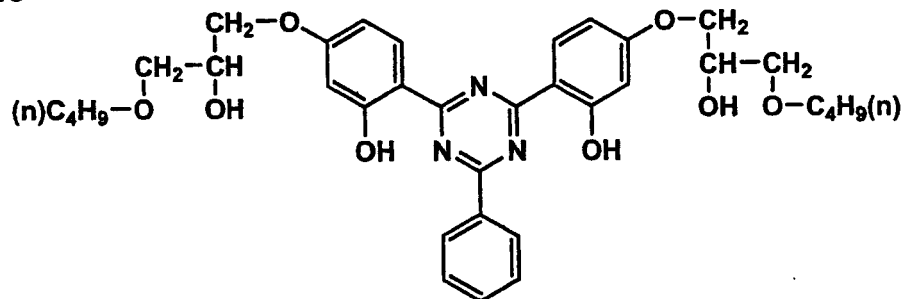
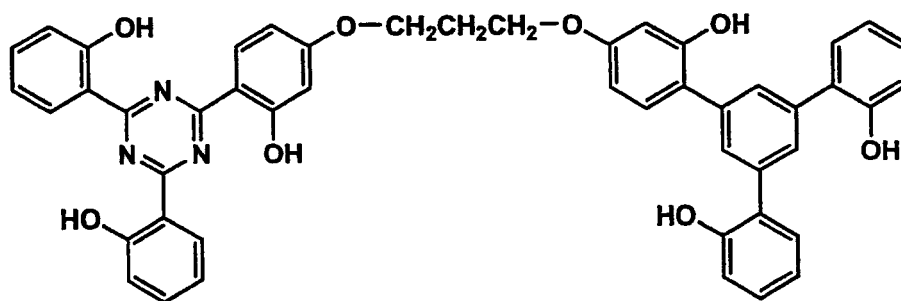
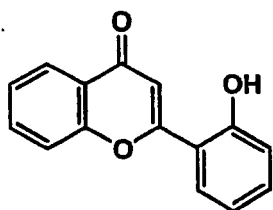
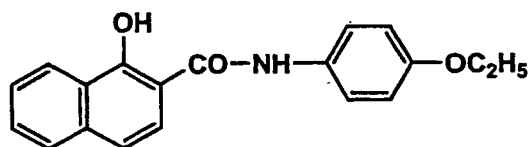
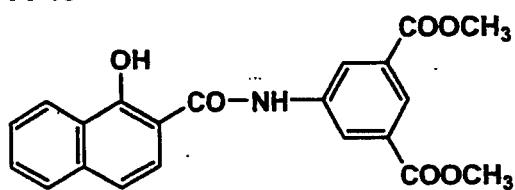
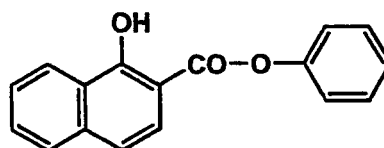
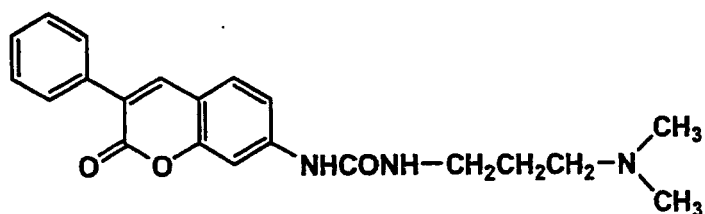
A-43

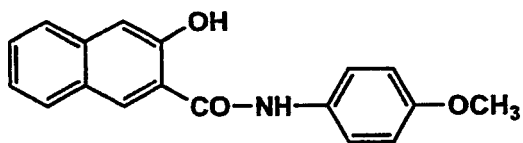
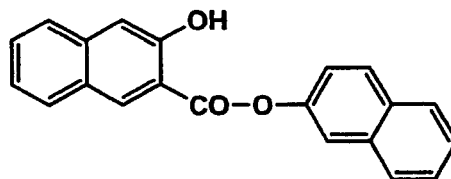
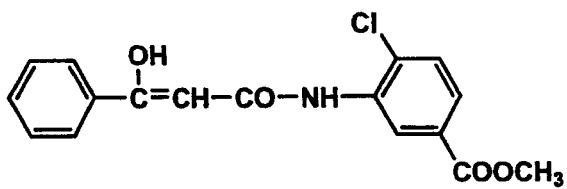
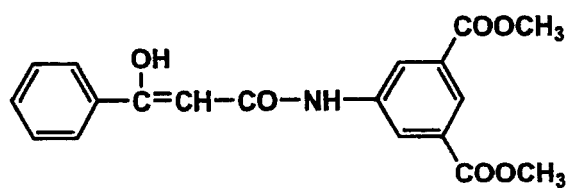
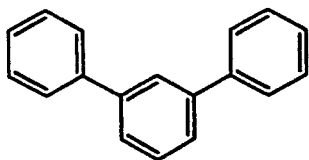
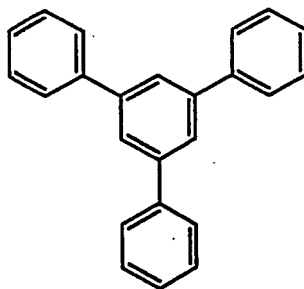
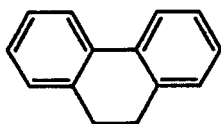
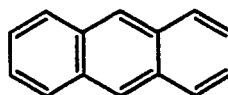
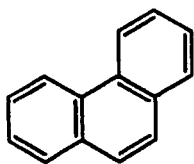
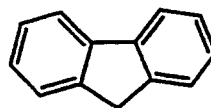
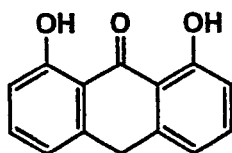
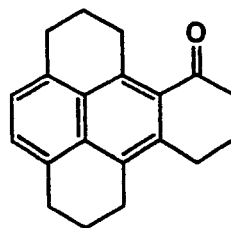


A-44

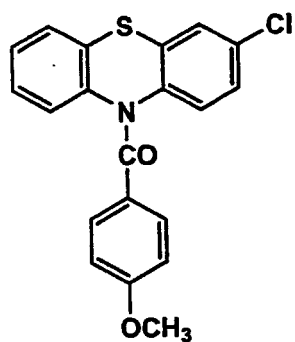


[0074]

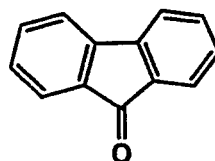
**A-45****A-46****A-47****A-48****A-49****A-50****A-51**

**A-52****A-53****A-54****A-55****A-56****A-57****A-58****A-59****A-60****A-61****A-62****A-63**

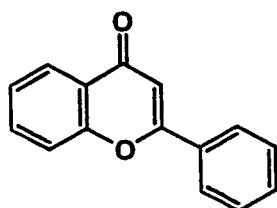
A-64



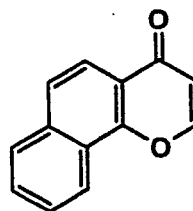
A-65



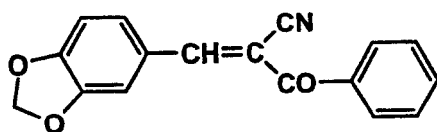
A-66



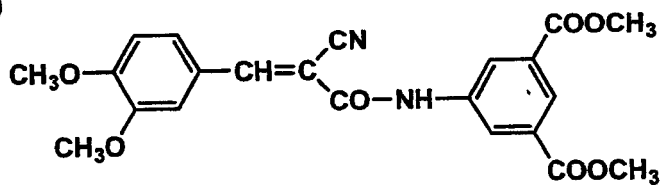
A-67



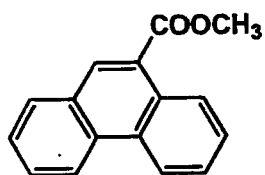
A-68



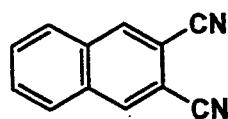
A-69



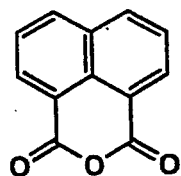
A-70



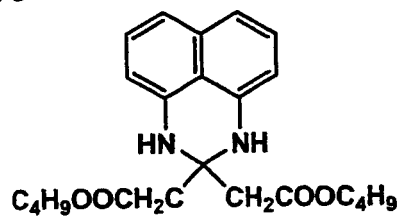
A-71



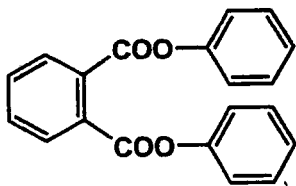
A-72



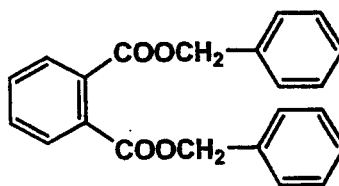
A-73



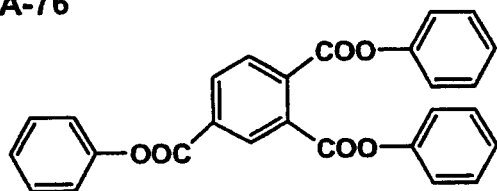
A-74



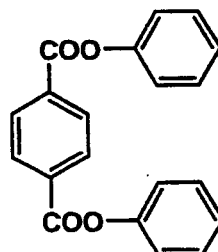
A-75



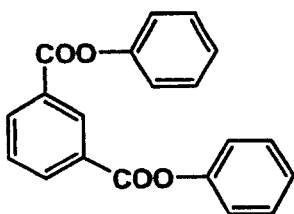
A-76



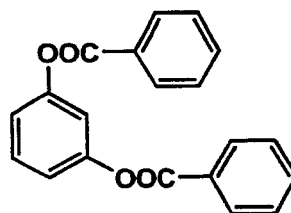
A-77



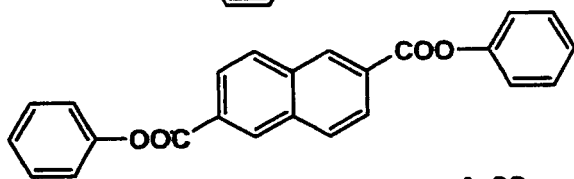
A-78



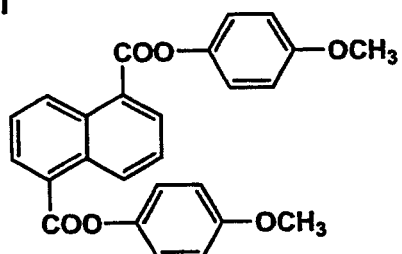
A-79



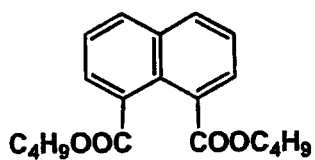
A-80



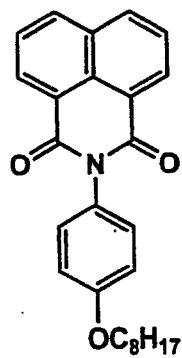
A-81



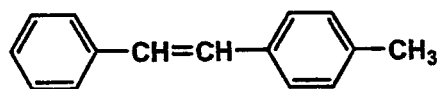
A-82



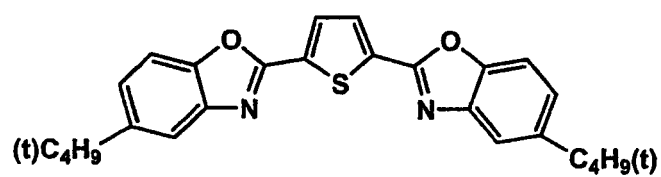
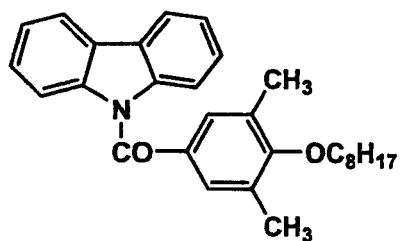
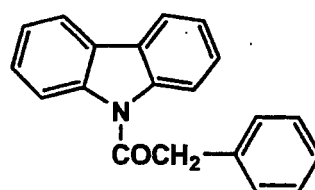
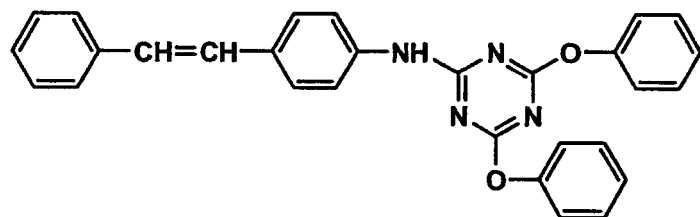
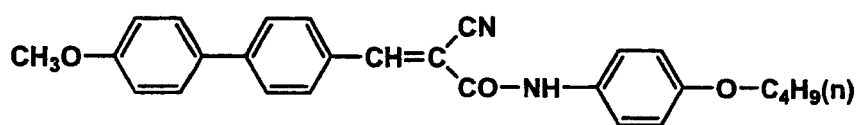
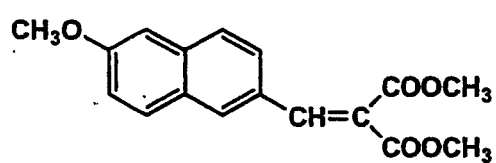
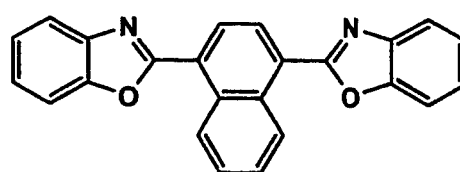
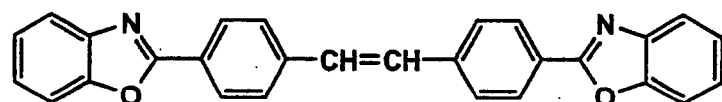
A-83

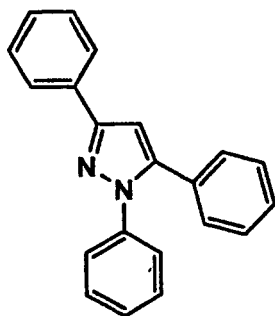
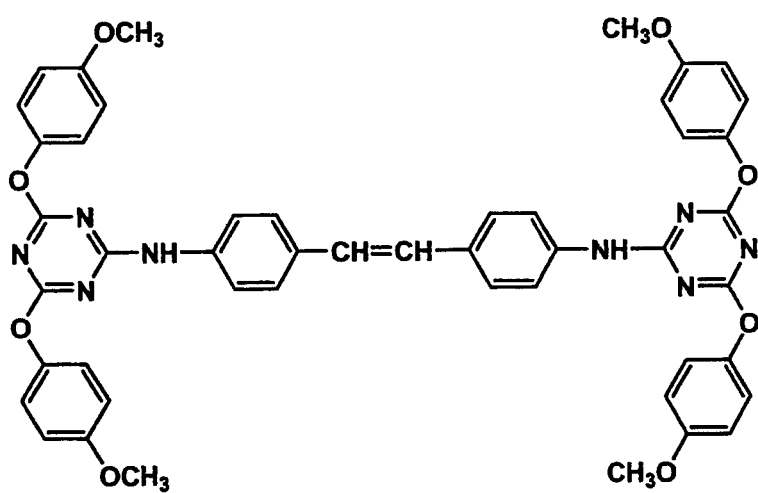


A-84

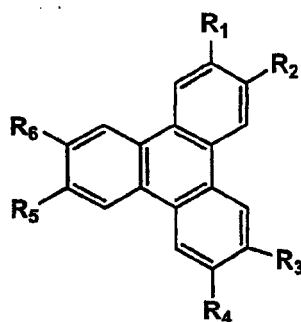




**A-85****A-86****A-87****A-88****A-89****A-90****A-91****A-92**

**A-93****A-94**

另外, 本发明涉及的至少有 2 个芳香环, 且至少 2 个芳香环具有平面结构的化合物, 除上述以外, 采用具有以下列通式(1)表示的三亚苯基环的化合物也是优选的:



10

通式(1)中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及  $R_6$  各自独立地为氢原子、卤原子、硝基、磺基、脂肪族基、芳香族基、杂环基、 $-O-R_{11}$ 、 $-S-R_{12}$ 、 $-CO-R_{13}$ 、 $-O-CO-R_{14}$ 、 $-CO-O-R_{15}$ 、 $-O-CO-O-R_{16}$ 、 $-NR_{17}R_{18}$ 、 $-CO-NR_{19}R_{20}$ 、 $-NR_{21}-CO-R_{22}$ 、 $-O-CO-NR_{23}R_{24}$ 、 $-SiR_{25}R_{26}R_{27}$ 、 $-O-SiR_{28}R_{29}R_{30}$ 、 $-S-CO-R_{31}$ 、 $-O-SO_2-R_{32}$ 、 $-SO-R_{33}$ 、 $-NR_{34}-CO-O-R_{35}$ 、 $-SO_2-R_{36}$  或  $-NR_{37}-CO-NR_{38}R_{39}$ ,  $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ 、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ 、 $R_{29}$ 、 $R_{30}$ 、 $R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{34}$ 、 $R_{35}$ 、 $R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$  及  $R_{39}$  分别独立地为氢原子、脂肪族基团、芳香族基团或杂环基团; 而且  $R_1$  和  $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  或  $R_5$  和  $R_6$  互相结合形成环也可。

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$ , 优选的是  $-O-R_{11}$ 、 $-S-R_{12}$ 、 $-O-CO-R_{14}$ 、 $-O-CO-O-R_{16}$ 、 $-NR_{17}R_{18}$ 、 $-NR_{21}-CO-R_{22}$  或  $-O-CO-NR_{23}R_{24}$ ,  $-O-R_{11}$ 、 $-S-R_{12}$ 、 $-O-CO-R_{14}$ 、 $-O-CO-O-R_{16}$  或  $-O-CO-NR_{23}R_{24}$  是更优选的,  $-O-R_{11}$  或  $-O-CO-R_{14}$  是尤其优选的,  $-O-CO-R_{14}$  是最优选的。

$R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ 、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ 、 $R_{29}$ 、 $R_{30}$ 、 $R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{34}$ 、 $R_{35}$ 、 $R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$  及  $R_{39}$  分别独立地为氢原子、脂肪族基团、芳香族基团是优选的。 $-O-CO-R_{14}$  中的  $R_{14}$  为芳香族基团是最优选的。另外在通式(1)中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  为相同的基团是优选的。

在本发明中, 脂肪族基团意指烷基、链烯基、炔基、取代的烷基、取代的链烯基及取代的炔基。烷基也可以是环状的(环烷基)。另外烷基也可以带支链。烷基的碳原子数优选 1~30 个, 更优选 1~20 个, 最优选 1~10 个。烷

基的例子, 可以举出甲基、乙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、叔戊基、己基、辛基、叔辛基、十二烷基及二十四烷基。链烯基也可以是环状的(环状链烯基)。另外, 链烯基也可以有支链。链烯基也可以有 2 个以上的双键。

5 链烯基的碳原子数优选 2 ~ 30 个, 更优选 2 ~ 20 个, 最优选 2 ~ 10 个。链烯基的例子, 可以举出乙烯基、烯丙基及 3-庚烯基。炔基也可以是环状(环炔基)。另外, 炔基也可有支链。炔基也可以有 2 个以上的三重键。炔基的碳原子数优选 2 ~ 30 个, 更优选 2 ~ 20 个, 最优选 2 ~ 10 个。炔基的例子, 可以举出乙炔基、2-丙炔基、1-戊炔基、及 2, 4-辛二炔基。

10 作为取代的烷基、取代的链烯基及取代的炔基的取代基例子, 可以举出卤原子、硝基、磺基、芳香族基、杂环基、-O-R<sub>41</sub>、-S-R<sub>42</sub>、-CO-R<sub>43</sub>、-O-CO-R<sub>44</sub>、-CO-O-R<sub>45</sub>、-O-CO-O-R<sub>46</sub>、-N R<sub>47</sub> R<sub>48</sub>、-CO-N R<sub>49</sub> R<sub>50</sub>、-N R<sub>51</sub>-CO-R<sub>52</sub>、-O-CO-N R<sub>53</sub> R<sub>54</sub>、-Si R<sub>55</sub> R<sub>56</sub> R<sub>57</sub> R<sub>58</sub>、以及-O-Si R<sub>59</sub> R<sub>60</sub> R<sub>61</sub> R<sub>62</sub>。R<sub>41</sub>、R<sub>42</sub>、R<sub>43</sub>、R<sub>44</sub>、R<sub>45</sub>、R<sub>46</sub>、R<sub>47</sub>、R<sub>48</sub>、R<sub>49</sub>、R<sub>50</sub>、R<sub>51</sub>、R<sub>52</sub>、R<sub>53</sub>、R<sub>54</sub>、  
15 R<sub>55</sub>、R<sub>56</sub>、R<sub>57</sub>、R<sub>58</sub>、R<sub>59</sub>、R<sub>60</sub>、R<sub>61</sub>、R<sub>62</sub> 分别独立地为氢原子、脂肪族基团、芳香族基团或杂环基团。

取代的烷基的烷基部分, 与上述烷基是相同的。取代的烷基的例子, 可以举出苄基、苄乙基、2-甲氧基乙基、乙氧基甲基、2-(2-甲氧基乙氧基)乙基、2-羟基乙基、羟基甲基、2-羧基乙基、羧基甲基、乙氧基羧基甲基、4-  
20 丙烯酰氧基丁基、三氯甲基及全氟戊基。取代的链烯基的链烯基部分, 与上述链烯基是相同的。取代的链烯基的例子, 可以举出苯乙烯基、及 4-甲氧基苯乙烯基。取代的炔基的炔基部分, 与上述炔基是相同的。取代的炔基的例子, 可以举出 4-丁氧基苯基乙炔基、4-丙基苯基乙炔基及三甲基甲硅烷基乙炔基。

25 在本发明中, 芳香族基团意指芳基及取代的芳基。芳基的碳原子数优选 6 ~ 30 个, 更优选 6 ~ 20 个, 最优选 6 ~ 10 个。芳基的例子, 可以举出苯基、1-萘基及 2-萘基。取代的芳基的取代基例子, 可以举出卤原子、硝基、磺酸基、脂肪族基、芳香族基、杂环基、-O-R<sub>71</sub>、-S-R<sub>72</sub>、-CO-R<sub>73</sub>、-O-CO-R<sub>74</sub>、  
-CO-O-R<sub>75</sub>、-O-CO-O-R<sub>76</sub>、-N R<sub>77</sub> R<sub>78</sub>、-CO-N R<sub>79</sub> R<sub>80</sub>、-N R<sub>81</sub>-CO-R<sub>82</sub>、-  
30 O-CO-N R<sub>83</sub> R<sub>84</sub>、-Si R<sub>85</sub> R<sub>86</sub> R<sub>87</sub> R<sub>88</sub> 以及-O-Si R<sub>89</sub> R<sub>90</sub> R<sub>91</sub> R<sub>92</sub>。

R<sub>71</sub>、R<sub>72</sub>、R<sub>73</sub>、R<sub>74</sub>、R<sub>75</sub>、R<sub>76</sub>、R<sub>77</sub>、R<sub>78</sub>、R<sub>79</sub>、R<sub>80</sub>、R<sub>81</sub>、R<sub>82</sub>、

R<sub>83</sub>、R<sub>84</sub>、R<sub>85</sub>、R<sub>86</sub>、R<sub>87</sub>、R<sub>88</sub>、R<sub>89</sub>、R<sub>90</sub>、R<sub>91</sub>、R<sub>92</sub> 分别独立地为氢原子、脂肪族基、芳香族基或杂环基。

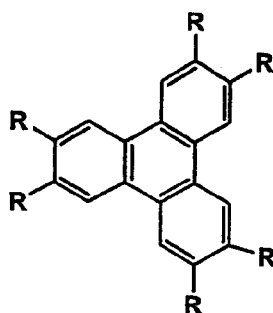
取代的芳基的芳基部分，与上述芳基是相同的。取代的芳基的例子，可以举出对-联苯基、4-苯基乙炔基苯基、2-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、2-乙氧基苯基、3-乙氧基苯基、4-乙氧基苯基、2-丙氧基苯基、3-丙氧基苯基、4-丙氧基苯基、2-丁氧基苯基、3-丁氧基苯基、4-丁氧基苯基、2-己氧基苯基、3-己氧基苯基、4-己氧基苯基、2-辛氧基苯基、3-辛氧基苯基、4-辛氧基苯基、2-十二烷氧基苯基、3-十二烷氧基苯基、4-十二烷氧基苯基、2-二十四烷氧基苯基、3-二十四烷氧基苯基、4-二十四烷氧基苯基、3,4-二甲氧基苯基、3,4-二乙氧基苯基、3,4-二己氧基苯基、2,4-二甲氧基苯基、2,4-二乙氧基苯基、2,4-二己氧基苯基、3,5-二甲氧基苯基、3,5-二乙氧基苯基、3,5-二己氧基苯基、3,4,5-三甲氧基苯基、3,4,5-三乙氧基苯基、3,4,5-三己氧基苯基、2,4,6-三甲氧基苯基、2,4,6-三乙氧基苯基、2,4,6-三己氧基苯基、2-氟苯基、3-氟苯基、4-氟苯基、2-氯苯基、3-氯苯基、4-氯苯基、2-溴苯基、3-溴苯基、4-溴苯基、3,4-二氟苯基、3,4-二氯苯基、3,4-二溴苯基、2,4-二氟苯基、2,4-二氯苯基、2,4-二溴苯基、3,5-二氟苯基、3,5-二氯苯基、3,5-二溴苯基、3,4,5-三氟苯基、3,4,5-三氯苯基、3,4,5-三溴苯基、2,4,6-三氟苯基、2,4,6-三氯苯基、2,4,6-三溴苯基、五氟苯基、五氯苯基、五溴苯基、2-碘苯基、3-碘苯基、4-碘苯基、2-甲酰基苯基、3-甲酰基苯基、4-甲酰基苯基、2-苯(甲)酰基苯基、3-苯(甲)酰基苯基、4-苯(甲)酰基苯基、2-羧基苯基、3-羧基苯基、4-羧基苯基、邻-甲苯基、间-甲苯基、对-甲苯基、2-乙基苯基、3-乙基苯基、4-乙基苯基、2-(2-甲氧基乙氧基)苯基、3-(2-甲氧基乙氧基)苯基、4-(2-甲氧基乙氧基)苯基、2-乙氧基羰基苯基、3-乙氧基羰基苯基、4-乙氧基羰基苯基、2-苯甲酰氧基苯基、3-苯甲酰氧基苯基及4-苯甲酰氧基苯基。

在本发明中，杂环基也可以具有取代基。杂环基的杂环，优选5元环或6元环。在杂环基的杂环上也可以稠合脂肪族环、芳香环或其他杂环。杂环的杂原子，可以举出B、N、O、S、Se及Te。杂环基的例子，可以举出吡咯烷环、吗啉环、2-硼-1,3-二氧杂戊环及1,3-噻唑啉环。不饱和杂环的例子，可以举出咪唑环、噻唑环、苯并噻唑环、苯并噁唑环、苯并三唑环、苯并硒唑环、吡啶环、嘧啶环及喹啉环。杂环基的取代基的例子，与取

代芳香基的取代基例子相同。

具有三亚苯基环的化合物分子量优选 300 ~ 2000。化合物的沸点优选 260 °C 以上。沸点用市场销售的测定装置(例如, TG/DTA100, セイコー電子工業社制造)进行测定。上述通式(1)中的 R1 ~ R6 的取代基是具有 6 个同

5 样的三亚苯基环的化合物, 用对应于下列通式(2)的 R 的具体例子表示。



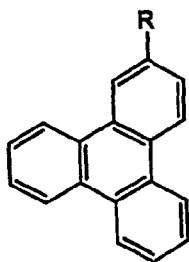
10

作为 R, 可以举出: (B-1)氟、(B-2)氯、(B-3)溴、(B-4)甲酰基、(B-5)苯  
甲酰基、(B-6)羧基、(B-7)丁基氨基、(B-8)二苄基氨基、(B-9)三甲基甲硅烷  
氧基、(B-10)1-戊炔基(ペンチニル)、(B-11)乙氧基羰基、(B-12)2-羟基乙氧基  
15 羰基、(B-13)苯氧基羰基、(B-14)N-苄基氨基甲酰基、(B-15)N, N-二乙基氨  
基甲酰基、(B-16)4-甲氧基苯甲酰氧基、(B-17)N-苄基氨基甲酰氧基、(B-18)  
己氧基、(B-19)4-己氧基苯甲酰氧基、(B-20)乙氧基、(B-21)苯甲酰氧基、(B-22)  
间-十二烷氧基苯基硫、(B-23)叔辛基硫、(B-24)对-氟苯甲酰基硫、(B-25)异  
丁酰基硫、(B-26)对-甲基苯亚硫酰基、(B-27)乙烷亚硫酰基、(B-28)苯磺酰基、  
20 (B-29)甲烷磺酰基、(B-30)2-甲氧基乙氧基、(B-31)丙氧基、(B-32)2-羟基乙氧  
基、(B-33)2-羧基乙氧基、(B-34)3-庚烯氧基、(B-35)2-苄基乙氧基、(B-36)三  
氯甲氧基、(B-37)2-丙炔氧基、(B-38)2, 4-辛二炔氧基、(B-39)全氟戊氧基、  
(B-40)乙氧基羰基甲氧基、(B-41)对-甲氧基苯氧基、(B-42)间-乙氧基苯氧基、  
(B-43)邻-氟苯氧基、(B-44)间-十二烷氧基苯氧基、(B-45)4-吡啶氧基、(B-46)  
25 五氟苯甲酰氧基、(B-47)对-己氧基苯甲酰氧基、(B-48)1-萘酰氧基、(B-49)2-  
萘酰氧基、(B-50)5-咪唑羰氧基、(B-51)邻-苯氧基羰基苯甲酰氧基、(B-52)间  
-(2-甲氧基乙氧基)苯甲酰氧基、(B-53)邻-羧基苯甲酰氧基、(B-54)对-甲酰基  
苯甲酰氧基、(B-55)间-乙氧基羰基苯甲酰氧基、(B-56)对-三甲基乙酰基苯甲  
酰氧基、(B-57)丙酰氧基、(B-58)苄基乙酰氧基、(B-59)肉桂酰氧基、(B-60)  
30 羟基乙酰氧基、(B-61)乙氧基羰基乙酰氧基、(B-62)间-丁氧基苯基丙炔酰氧  
基、(B-63)丙炔酰氧基、(B-64)三甲基甲硅烷基丙烯酰氧基、(B-65)4-辛炔酰

氧基、(B-66)3-羟基丙烯酰氧基、(B-67)2-甲氧基乙氧基乙酰氧基、(B-68)全氟丁酰氧基、(B-69)甲烷磺酰氧基、(B-70)对-甲苯磺酰氧基、(B-71)三乙基甲基硅烷基、(B-72)间-丁氧基苯氧基羰基氨基、(B-73)己基、(B-74)苯基、(B-75)4-吡啶基、(B-76)苄氧基羰基、(B-77)间-氯苯酰胺基、(B-78)4-甲基苯胺基等。

- 5 在上述通式(1)的  $R_1 \sim R_6$  的取代基中, 具有 5 个为氢、6 个相同 R 的三亚苯基环的化合物, 对应于下列通式(3)的 R 具体例子如下所示:

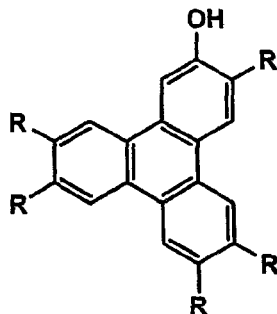
10



作为 R, 可以举出(B-79)硝基、(B-80)磺基、(B-81)甲酰基、(B-82)羧基、(B-83)甲氧基羰基、(B-84)苄氧基羰基、(B-85)苯氧基羰基。

- 15 上述通式(1)中的  $R_1$  为羟基,  $R_2 \sim R_6$  的 5 个取代基具有相同的 R 为三亚苯基环的化合物, 对应于下列通式(4)的 R 的具体例子如下所示:

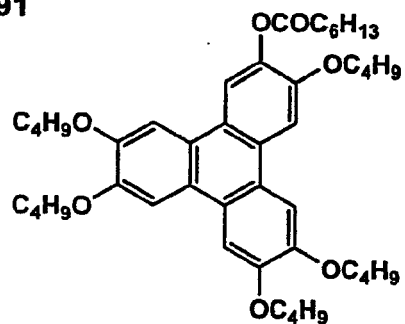
20



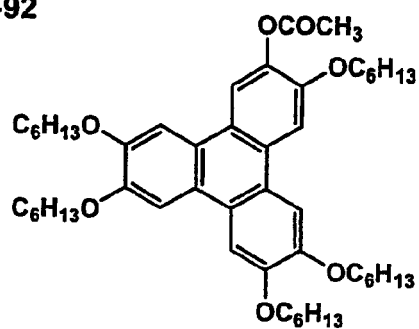
作为 R, 可以举出(B-86)丁氧基、(B-87)己氧基、(B-88)十二烷氧基、(B-89)己酰氧基、(B-90)羧基甲氧基。

- 25 另外, 作为上述通式(1)中的  $R_1 \sim R_5$  的其他例子, 可以举出下列 B-91 ~ B100。

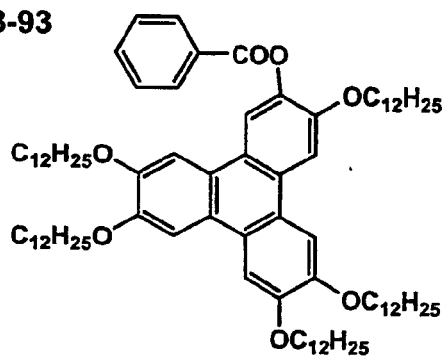
B-91



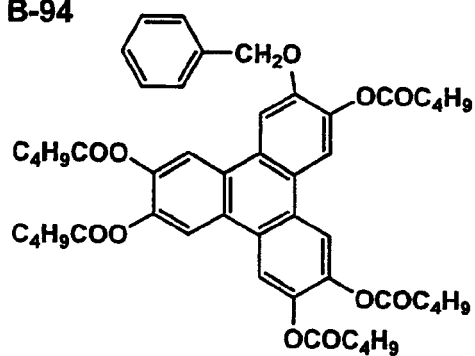
B-92



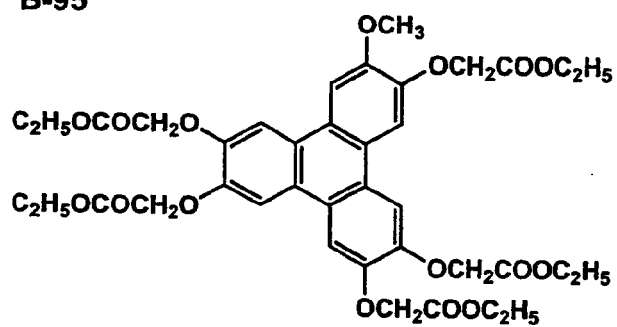
B-93



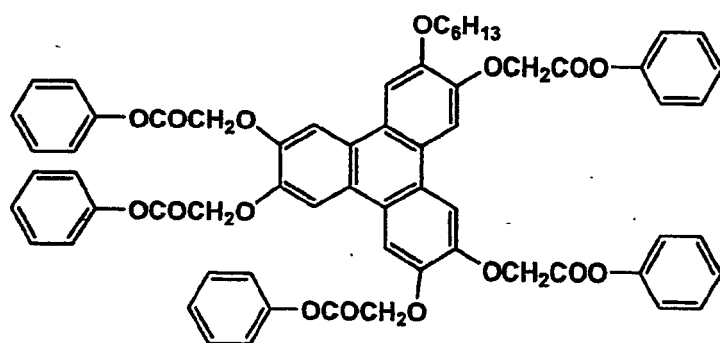
B-94



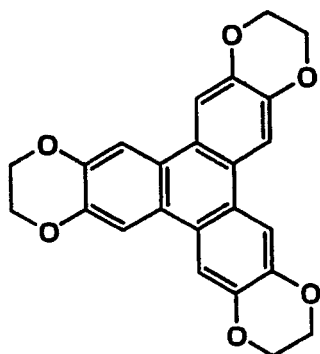
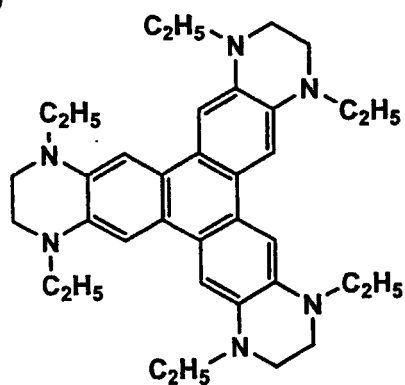
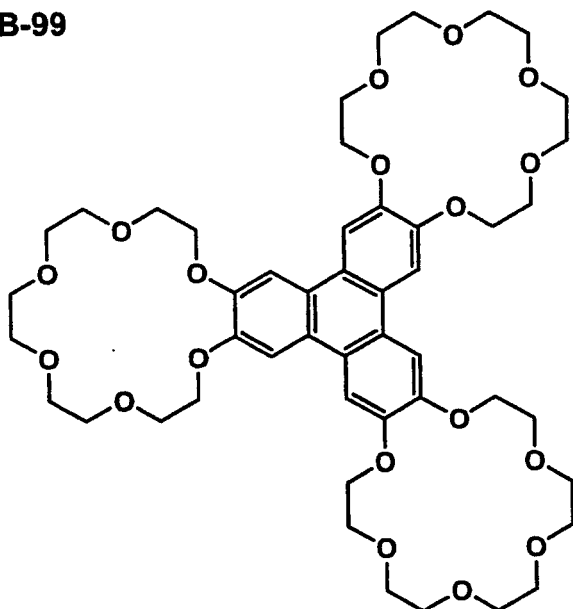
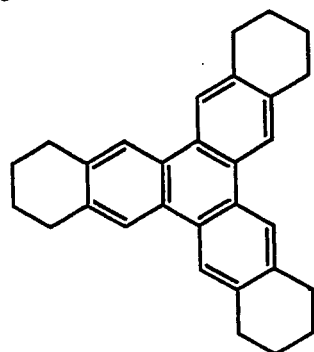
B-95



B-96





**B-97****B-98****B-99****B-100**

含有至少有2个芳香环、并且至少2个芳香环具有平面结构的化合物的化合物向胶浆中的添加量，从防止渗出的观点看，在纤维素酯的胶浆中配合0.4~10质量%是优选的，更优选配合1.5~10质量%。另外，作为纤维素酯膜中所含的量，相对于纤维素酯100质量份为0.01~20质量%是优选的，更优选5~30质量%，特别优选8~30质量%。

在本发明涉及的液晶显示装置中使用的纤维素酯膜，为了防止劣化，优选在纤维素酯膜中含有抗氧化剂及自由基捕捉剂等劣化防止剂。

作为上述防劣化剂，优选采用受阻酚类化合物，可以举出2,6-二叔丁基-对-甲酚、季戊四醇基-四-[3-(3,5-二叔丁基-羟基苯基)丙酸酯]、三甘醇-双-[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,4-双-(正辛基硫)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三吡嗪、2,2-硫-二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-三聚异氰尿酸酯等。特别是，2,6-二叔丁基-对-甲酚、季戊四醇基-四-[3-(3,5-二叔丁基-羟基苯基)丙酸酯]、三甘醇-双-[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]是优选的。另外，例如N,N'-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]胍等胍类的金属钝化剂和三(2,4-二叔丁基苯基)磷化物等磷类加工稳定剂并用也可。这些化合物的添加量，相对于纤维素酯的质量比例为1ppm~1.0%是优选的，10~1000ppm是更优选的。

另外，为了防止本发明涉及的纤维素酯膜受紫外线作用而劣化，除上述防劣化剂外，优选采用切断或减弱射入液晶显示装置的紫外线的紫外线吸收剂。作为紫外线吸收剂，对波长370nm以下的紫外线吸收能力优良的，并且，从液晶显示性的观点看，对波长400nm以上的可见光吸收少者是优选的。例如，可以举出羟基二苯甲酮类化合物、苯并三唑类化合物、水杨酸酯类化合物、二苯甲酮类化合物、氰基丙烯酸酯类化合物、镍络盐类化合物等。特别优选的紫外线吸收剂，是苯并三唑类化合物及二苯甲酮类化合物。其中，苯并三唑类化合物因为对纤维素酯产生不必要的着色少，是优选的。例如，使用チバ-スペシャルティ・ケミカルズ社制造的チヌビン109、チヌビン171、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328等是优选的，但是低分子的紫外线吸收剂，由于用量与增塑剂同样在制膜时于网膜中析出或有挥发之虑，

所以,其添加量相对于纤维素酯为 0.01~5 质量%,优选 0.13~3 质量%。还有,这些紫外线吸收剂,也可以是与本发明中有用的至少具有 2 个芳香环、并且至少 2 个芳香环具有平面结构的化合物一样的物质。

在本发明中,纤维素酯膜中含有微粒者是优选的,作为微粒,例如,优选的是含有二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、碳酸钙、高岭土、滑石、煅烧的硅酸钙、水合硅酸钙、硅酸铝、硅酸镁、磷酸钙等无机微粒或交联高分子微粒。其中,二氧化硅在膜中可以产生低雾度,所以是优选的。微粒的 2 次粒子的平均粒径在 0.01~1.0 $\mu\text{m}$ 、其含量相对于纤维素酯为 0.005~0.3 质量%是优选的。对二氧化硅等微粒,用有机物进行表面处理的场合多,由于这样做可以降低膜的雾度,是优选的。作为表面处理中优选的有机物,可以举出卤硅烷类、烷氧基硅烷类(特别是具有甲基的烷氧基硅烷类)、硅氧烷、硅氧烷等。微粒的平均粒径大者的遮光效果大,反之,微粒的平均粒径小者的透明性优良,所以,优选微粒的一次粒子的平均粒径为 5~50nm,更优选 7~16nm。这些微粒在纤维素酯膜中通常以凝聚体存在,在纤维素酯膜表面上生成 0.01~1.0 $\mu\text{m}$  的凹凸者是优选的。作为二氧化硅微粒,可以举出アエロジル社制造的 AEROSIL(アエロジル)200、200V、300、R972、R972V、R974、R202、R812、OX50、TT600 等,优选的是 AEROSIL(アエロジル)200V、R972、R972V、R974、R202、R812。这些微粒也可 2 种以上并用。2 种以上并用时,可以用任意的比例加以混合。此时,平均粒径和材质不同的微粒,例如 AEROSIL(アエロジル)200V 和 R972V,可以以质量比 0.1: 99.9~99.9: 0.1 加以使用。在本发明中,在配制胶浆时,微粒与纤维素酯、其他添加剂和有机溶剂一起含有进行分散也可,但是采用纤维素酯溶液和其他的微粒分散液等加以充分分散的状态配制胶浆的方式是优选的。为了使微粒分散,先将其在有机溶剂中浸渍后再用具有高剪切力的分散机(高压分散装置)加以细分散者是优选的。然后,在更大量的有机溶剂中分散,使与纤维素酯溶液合流,用在线混合机加以混合,制成胶浆是优选的。此时,往微粒分散液中添加紫外线吸收剂,作成紫外线吸收剂液也行。

上述防劣化剂、紫外线吸收剂及/或微粒,在配制纤维素酯溶液时,既可与纤维素酯及溶剂一起添加,也可在溶液配制中或配制后添加。

用于形成本发明涉及的胶浆的有用的有机溶剂,只要能同时溶解纤维素酯、至少有 2 个芳香环并且至少 2 个芳香环具有平面结构的化合物、其他的

添加剂者即可没有特别限定。例如,作为氯系有机溶剂,可以举出二氯甲烷,作为非氯系有机溶剂,可以举出醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸戊酯、丙酮、四氢呋喃、1,3-二氧杂戊环、1[4-二噁烷、环己酮、甲酸乙酯、2,2,2-三氟乙醇、2,2,3,3-六氟-1-丙醇、1,3-二氟-2-丙醇、1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基-2-丙醇、5 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇、2,2,3,3,3-五氟-1-丙醇、硝基乙烷等,使用二氯甲烷、醋酸甲酯、醋酸乙酯、丙酮是优选的。醋酸甲酯是特别优选的。

在本发明涉及的胶浆中,除上述有机溶剂外,含有1~40质量%的碳原子数1~4个的醇类是优选的。当胶浆中的醇的比例升高时,网膜发生凝胶化,从金属支撑体上剥离变得容易,另外,当醇的比例小时,也有促进纤维酯在10 采用非氯系有机溶剂体系中的溶解作用。作为碳原子数1~4个的醇,可以举出甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇。从胶浆的稳定性、沸点较低、干燥性优良、并且无毒性等方面考虑,乙醇是优选的。

将胶浆中的纤维素酯的浓度调至15~40质量%,将胶浆粘度调整至100~500泊(P)时,可以得到良好的膜面的质量,所以是优选的。

15 在本发明涉及的胶浆中可以添加增塑剂。作为增塑剂,采用磷酸酯类增塑剂、酞酸酯类的增塑剂、乙醇酸酯类增塑剂、柠檬酸酯类增塑剂等是优选的。作为磷酸酯类增塑剂可以举出上述磷酸三苯酯(TPP)、磷酸三甲苯酯、甲苯基二苯基磷酸酯、辛基二苯基磷酸酯、二苯基联苯基磷酸酯、磷酸三辛酯、磷酸三丁酯等,作为酞酸酯类增塑剂,可以举出酞酸二乙酯、二甲氧基乙基20 酞酸酯、酞酸二甲酯、酞酸二辛酯、酞酸二丁酯、二-2-乙基己基酞酸酯、丁基苄基酞酸酯、二苄基酞酸酯,作为柠檬酸酯,可以举出柠檬酸乙酰基三乙酯、柠檬酸乙酰三丁酯,作为乙醇酸酯类增塑剂,可以举出烷基钛酰烷基乙醇酸酯等,其他还有油酸丁酯、蓖麻酸甲基乙酰酯、癸二酸二丁酯、三乙酸甘油酯等。在本发明中,采用乙醇酸酯类增塑剂是优选的,可以举出烷基酞酰烷基乙醇酸酯的烷基是碳原子数1~8个的烷基。作为优选的乙醇酸酯类25 增塑剂,可以举出甲基酞酰甲基乙醇酸酯、乙基酞酰乙基乙醇酸酯(EPEG)、丙基酞酰丙基乙醇酸酯、丁基酞酰丁基乙醇酸酯、辛基酞酰辛基乙醇酸酯、甲基酞酰乙基乙醇酸酯、乙基酞酰甲基乙醇酸酯、乙基酞酰丙基乙醇酸酯、丙基酞酰乙基乙醇酸酯、甲基酞酰丙基乙醇酸酯、甲基酞酰丁基乙醇酸酯、30 乙基酞酰丁基乙醇酸酯、丁基酞酰甲基乙醇酸酯、丁基酞酰乙基乙醇酸酯、丙基酞酰丁基乙醇酸酯、丁基酞酰丙基乙醇酸酯、甲基酞酰辛基乙醇酸酯、

乙基酞酰辛基乙醇酸酯、辛基酞酰甲基乙醇酸酯、辛基酞酰乙基乙醇酸酯等，优选的是甲基酞酰甲基乙醇酸酯、乙基酞酰乙基乙醇酸酯、丙基酞酰丙基乙醇酸酯、丁基酞酰丁基乙醇酸酯、辛基酞酰辛基乙醇酸酯，特别优选的是乙基酞酰乙基乙醇酸酯。另外，这些烷基酞酰烷基乙醇酸酯也可以两种以上进

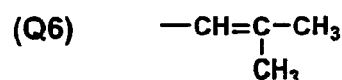
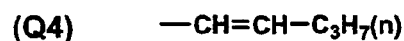
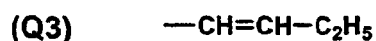
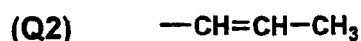
5 行混合后使用。

烷基酞酰烷基乙醇酸酯的添加量，从抑制粘合力的降低及从膜的渗出等观点考虑，相对于纤维素酯为1~10质量%是优选的。在本发明中，烷基酞酰烷基乙醇酸酯也可与其它上述增塑剂混合。

## 10 [光学各向异性层]

光学各向异性层是把含有棒状液晶性化合物或下述的聚合性引发剂以及任意的添加剂(例如增塑剂、单体、表面活性剂、纤维素酯、1,3,5-三丫噁化合物、手性试剂)的液晶组合物(涂布液)，在取向膜上涂布，把上述液晶性化合物的取向性加以固定而形成的。

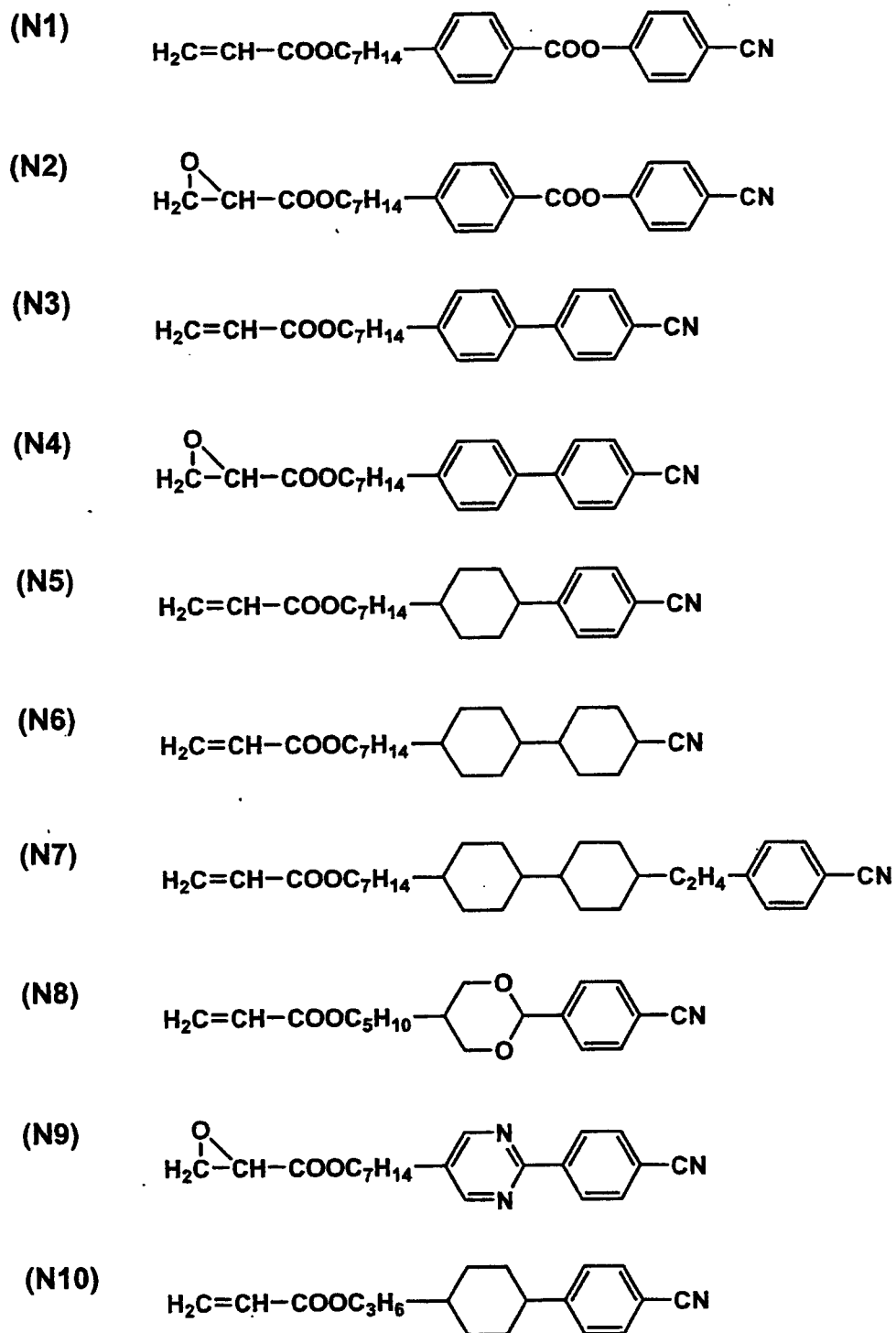
- 15 其次，作为本发明涉及的棒状液晶性化合物，优选的是采用甲亚胺类、氧化偶氮类、氰基联苯类、氰基苯基酯类、苯甲酸酯类、环己羧酸苯基酯类、氰基苯基环己烷类、氰基取代苯基嘧啶类、烷氧基取代苯基嘧啶类、苯基二噁烷类、二苯乙炔(トラン)类以及链烯基环己基苯并腈类。还有，棒状液晶性化合物中还可以含有金属络合物。另外，在重复单元中含棒状液晶性化合物的液晶聚合物，也可以用作棒状液晶性化合物。换一句话说，棒状液晶性化合物也可以与(液晶)聚合物结合。关于棒状液晶性化合物，在季刊化学总说，第22卷：液晶化学(1994)，日本化学会编的第4章、第7章及第11章，以及液晶装置手册，日本学术振兴会第142委员会编的第3章均有记载。棒状液晶性化合物的双折射率优选0.001~0.7。棒状液晶性化合物，为了将其
- 20 取向状态加以固定，具有聚合性基团的是优选的。聚合性基团(Q)举例如下：
- 25

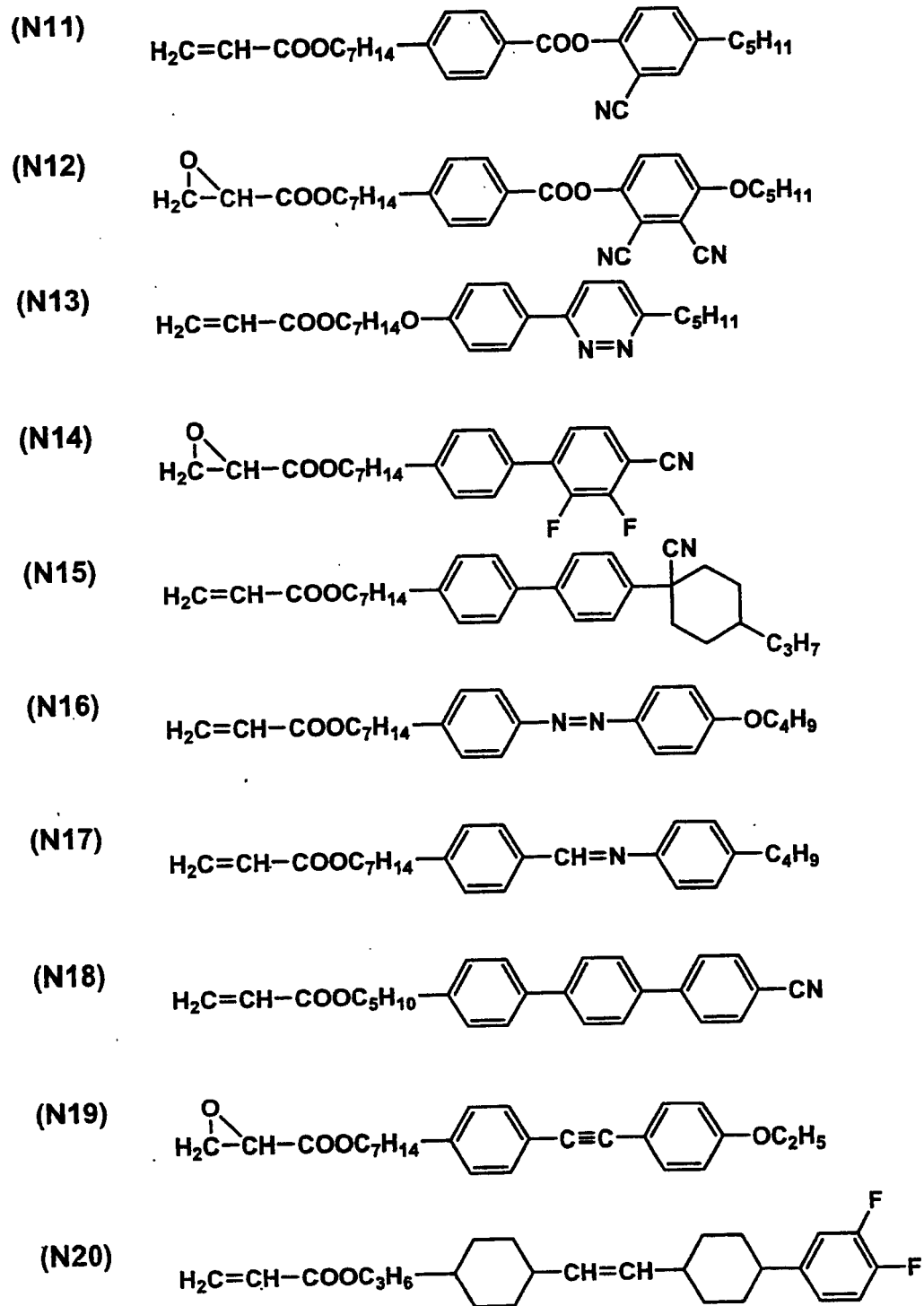


30

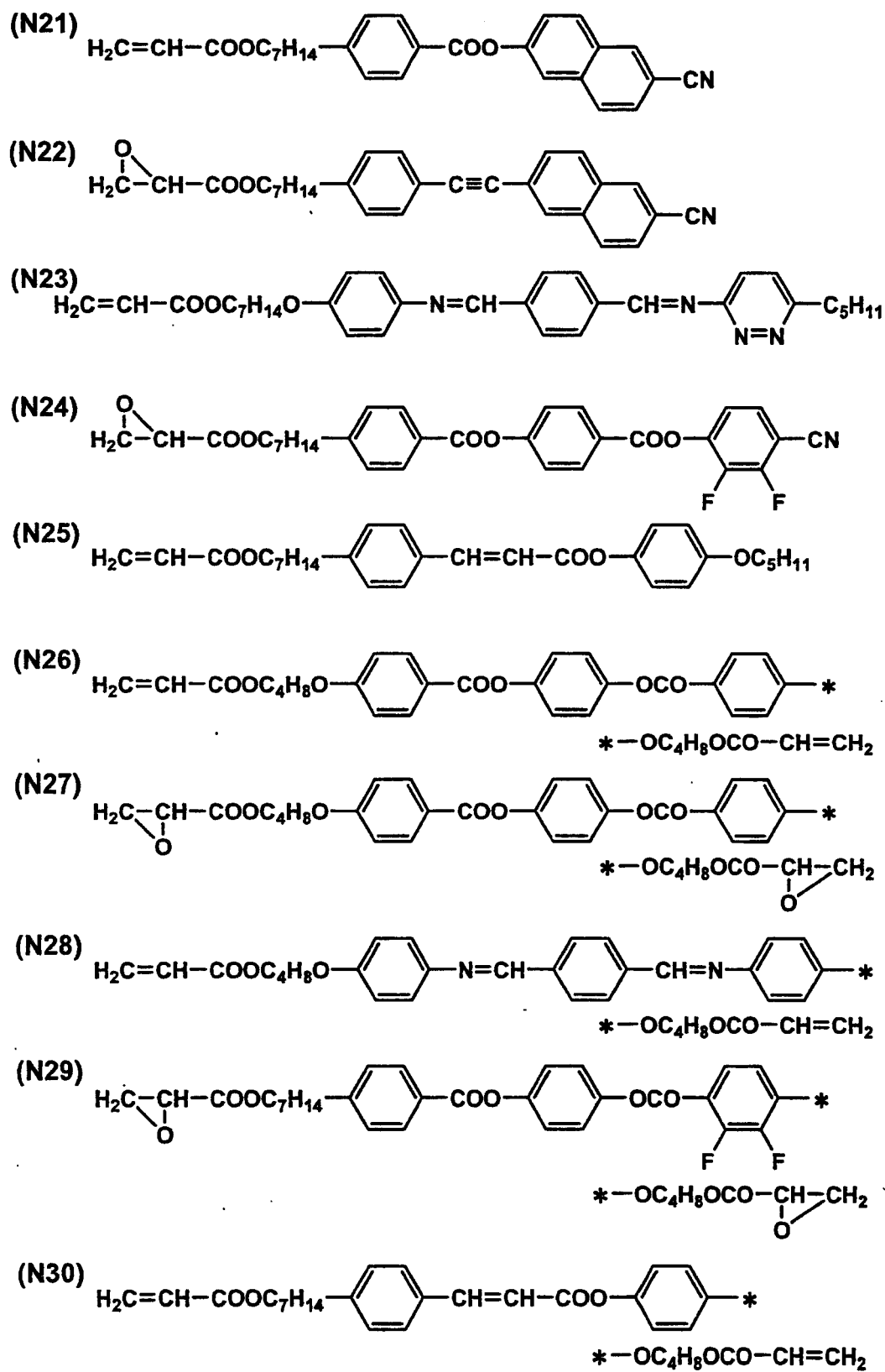
5	(Q7)	$-\text{C}\equiv\text{CH}$	(Q8)	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$
	(Q9)	$\begin{array}{c} \text{HN} \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	(Q10)	$-\text{SH}$
	(Q11)	$-\text{CHO}$	(Q12)	$-\text{OH}$
	(Q13)	$-\text{CO}_2\text{H}$	(Q14)	$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$
	(Q15)	$-\text{NH}_2$	(Q16)	$-\text{SO}_3\text{H}$
	(Q17)	$-\text{N}=\text{C}=\text{S}$		

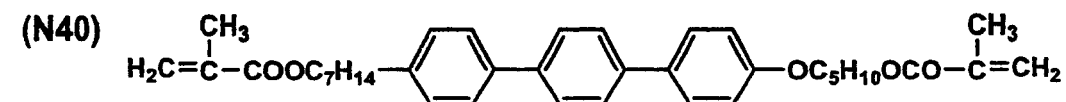
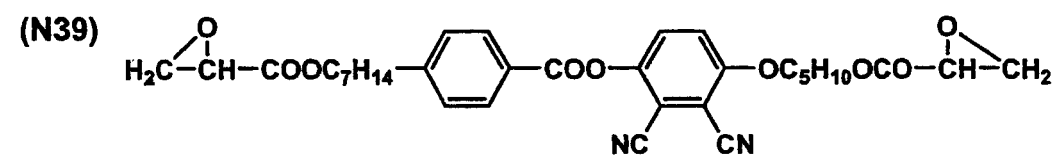
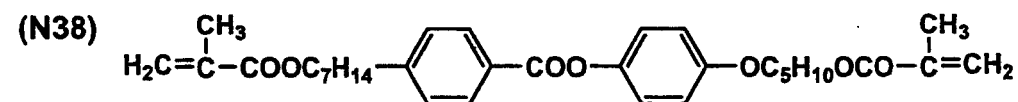
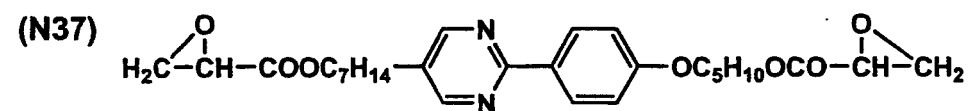
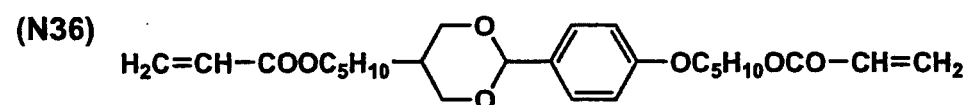
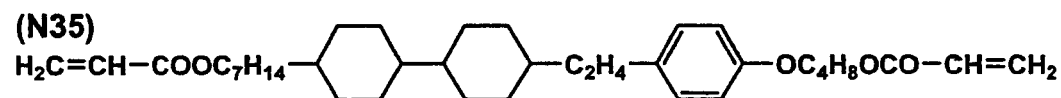
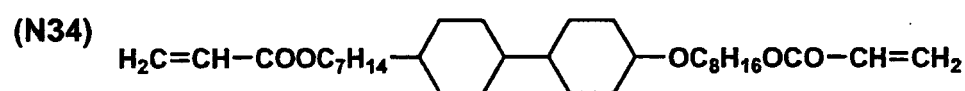
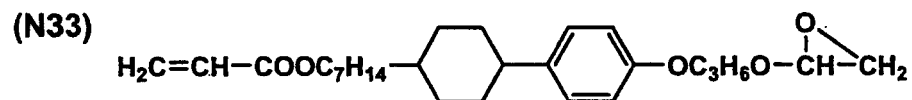
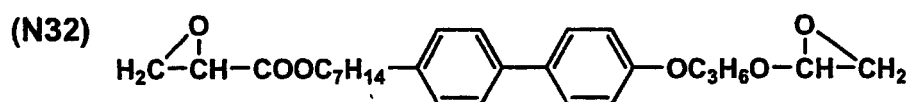
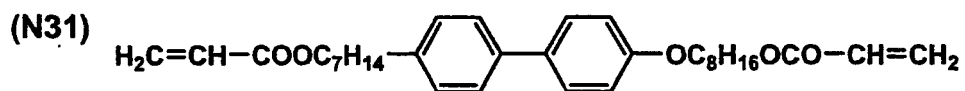
- 10 作为聚合性基团 Q，优选的是不饱和聚合性基团(Q1 ~ Q7)、环氧基团(Q8)或者氮丙啶基(Q9)，更优选的是不饱和聚合性基团，最优选的是乙烯性不饱和聚合性基团(Q1 ~ Q6)。棒状液晶性化合物，优选的是具有对短轴方向成为大致对称的分子结构的化合物。因此，在棒状分子结构的两端具有聚合性基团的是优选的。下面示出棒状液晶性化合物的例子。



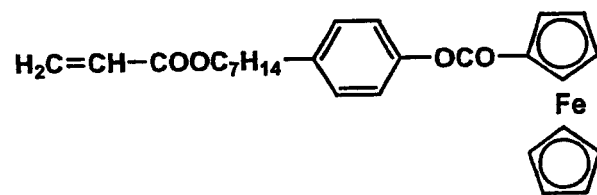




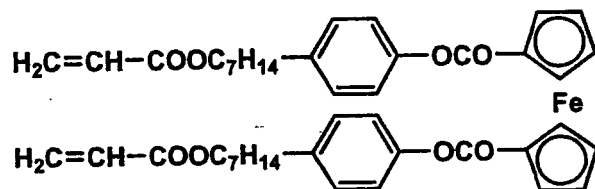




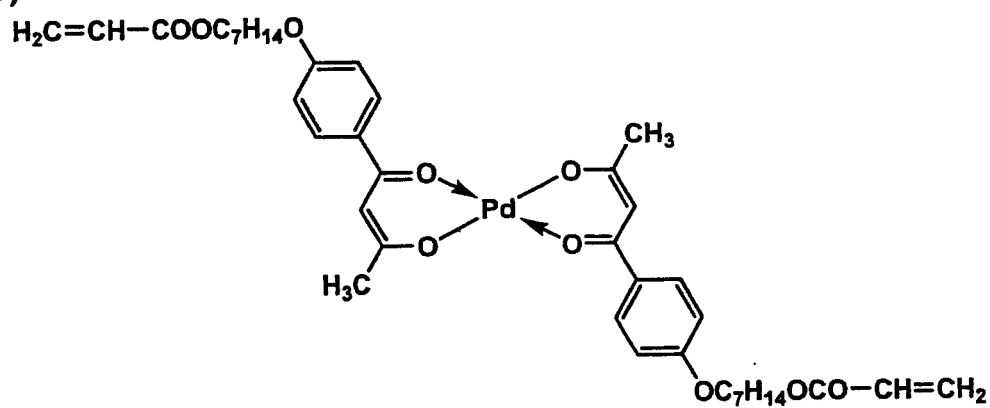
(N41)



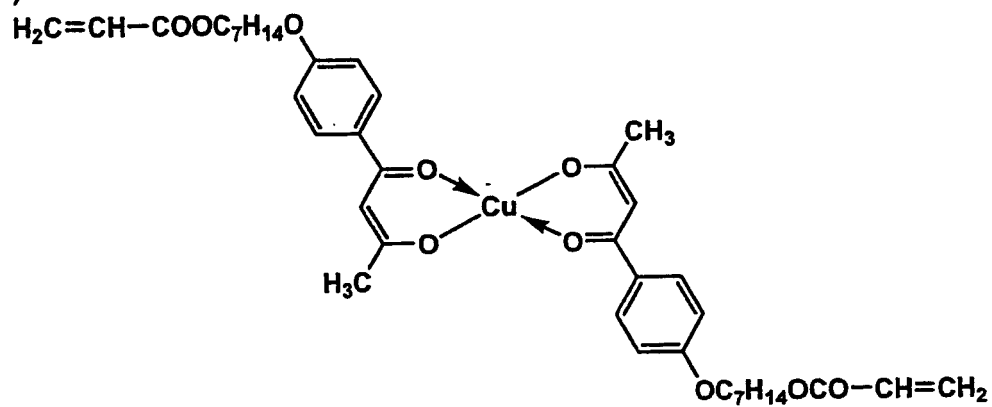
(N42)



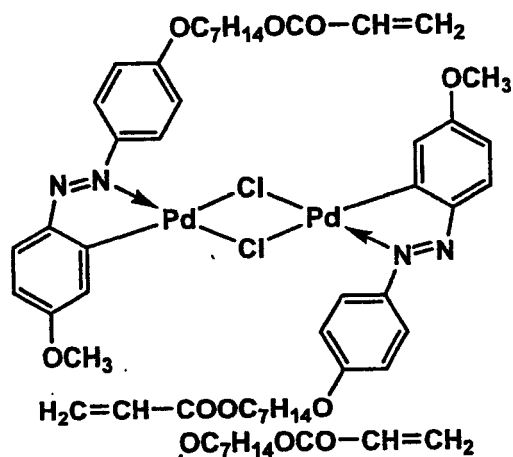
(N43)



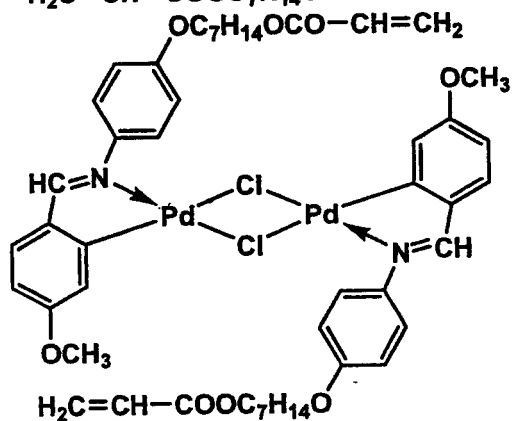
(N44)



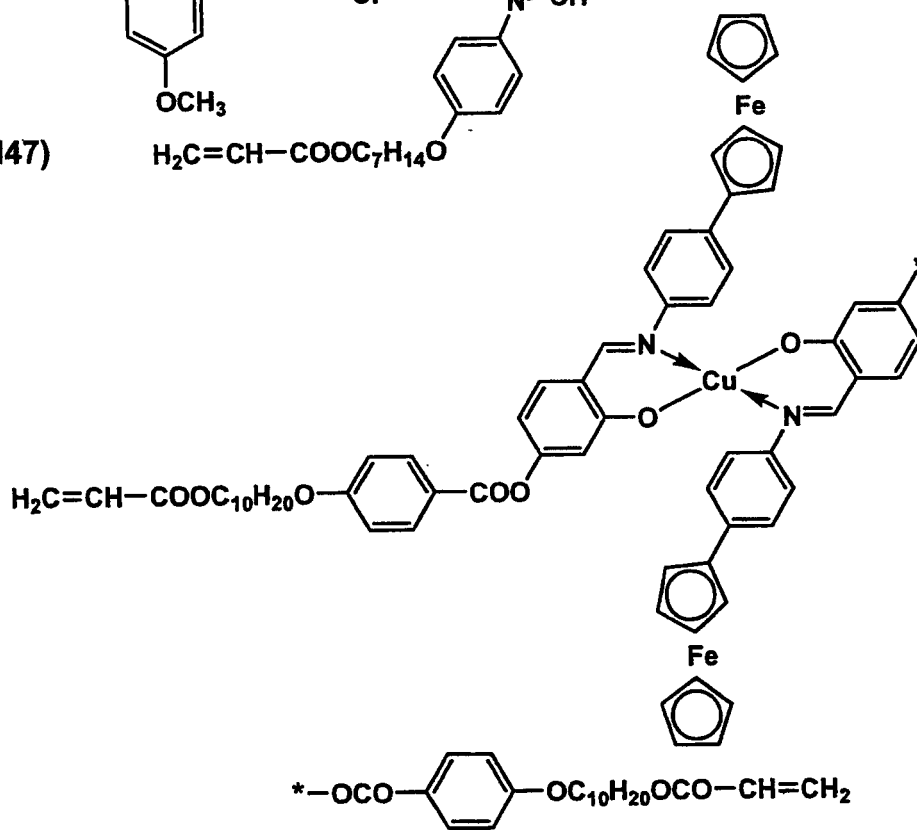
(N45)



(N46)



(N47)

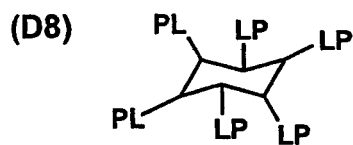
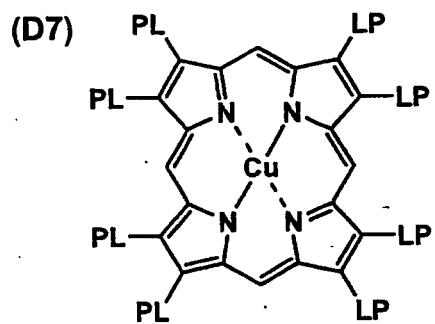
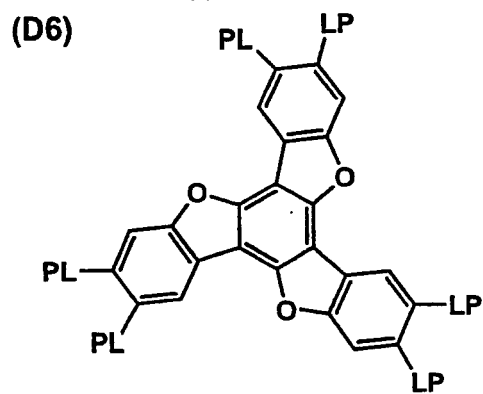
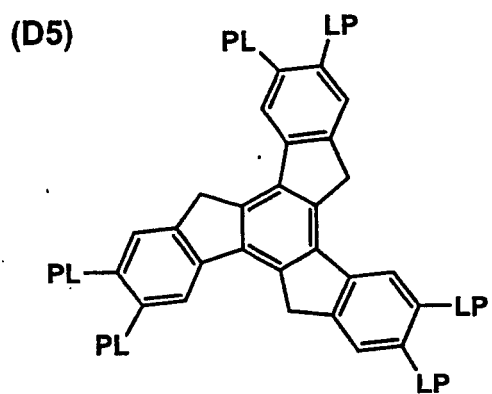
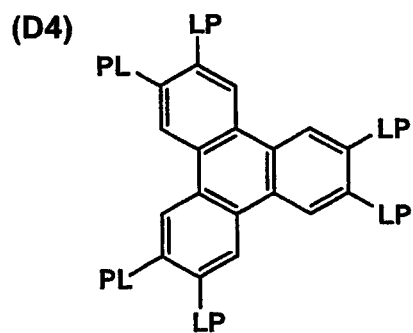
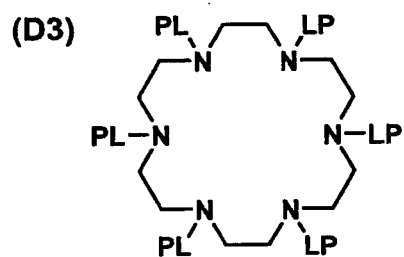
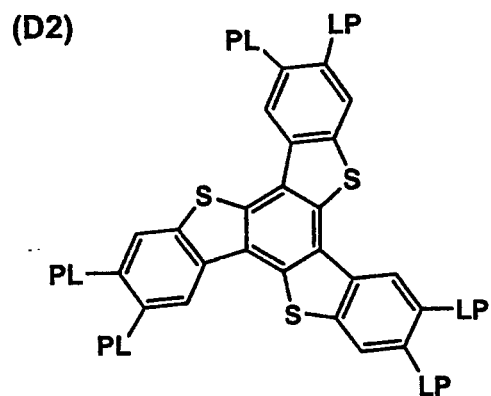
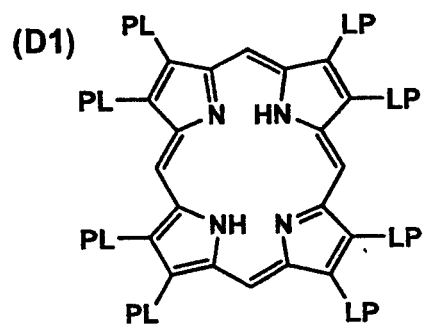


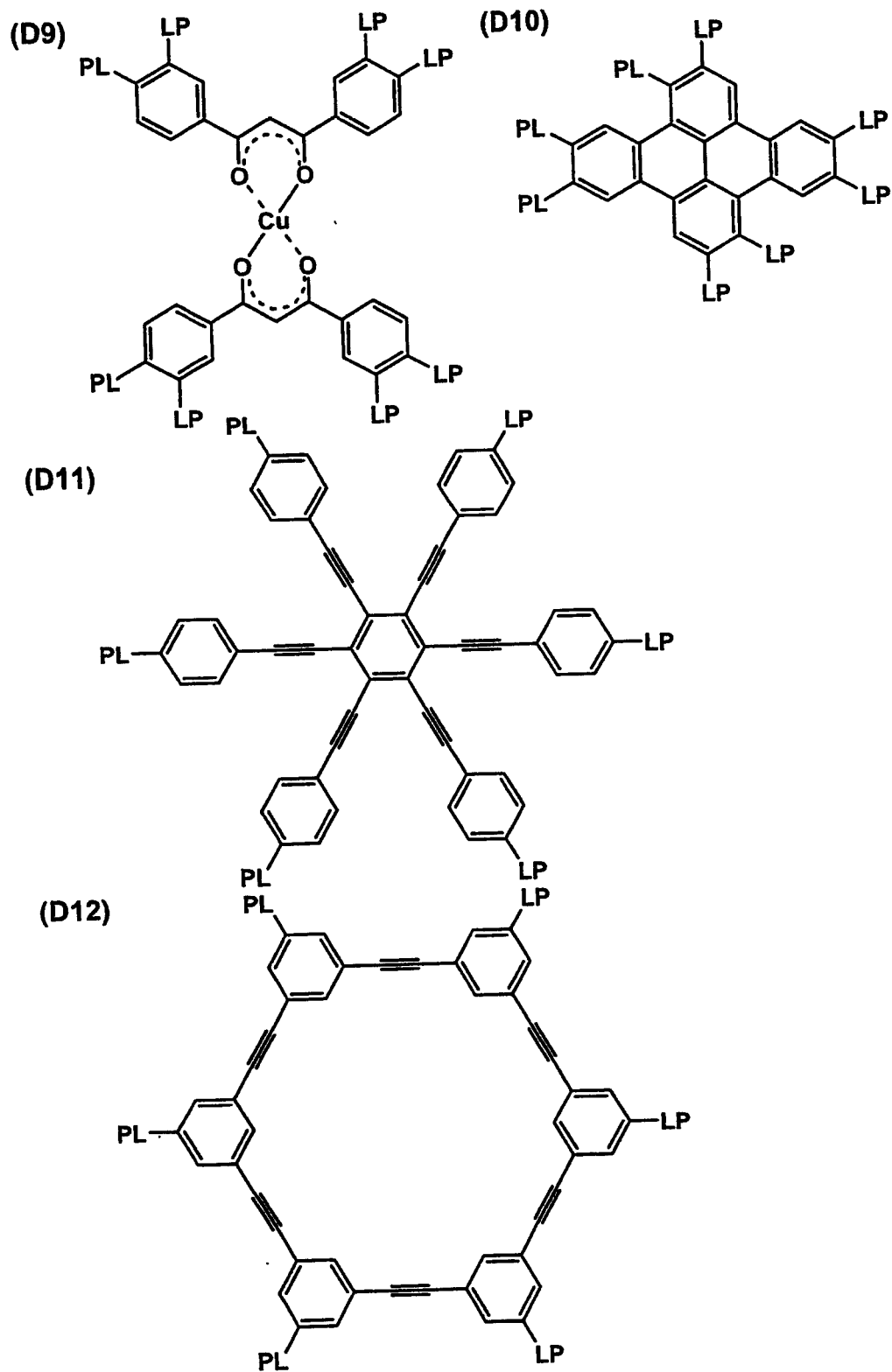
另一方面，作为采用圆盘状液晶性化合物的例子，可以举出 C.Destrade 等人的研究报告，Mol.Cryst., 71 卷，111 页(1981)中所述的苯衍生物，C.Destrade 等人的研究报告，Mol.Cryst., 122 卷，141 页(1985)、Physics lett. , A, 78 卷，82 页(1990)中所述的三亚茛衍生物，B.Kohne 等人的研究报告，Angew.Chem.,96 卷，70 页(1984 年)中所述的环己烷衍生物以及 J.M.Lehn 等人的研究报告，J. Chem. Commun., 1794 页(1985 年)、J. Zhang 等人的研究报告，J. Am. Chem.Soc. , 116 卷，2655 页(1994 年)所述的氮杂冠醚(アザクラウン)类及苯基乙炔类大环化合物等。另外，作为圆盘状结晶性化合物，一般含有以其作为分子中心的母核，以直链烷基或烷氧基、取代的苯甲酰氧基等作为其直链，成放射状地取代的结构，显示液晶性。但是，只要分子本身具有负的单轴性，赋予一定的方向即可，对它们没有特别的限定，另外，在本发明中，由圆盘状液晶性化合物所形成的光学各向异性层，其最终的产物不必是上述化合物，例如，低分子圆盘状液晶性化合物具有在光、热等作用下进行反应的基团，结果是通过在光、热等作用下进行反应加以聚合或者交联，并进行高分子量化，从而失去液晶性者也包括在内。圆盘状液晶性化合物的优选的例子，在特开平 8-50206 号公报中已有记载。另外，关于圆盘状液晶性化合物的聚合，在特开平 8-27284 号公报中已有记载。

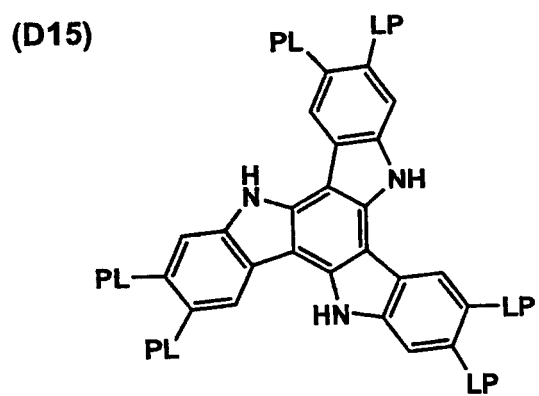
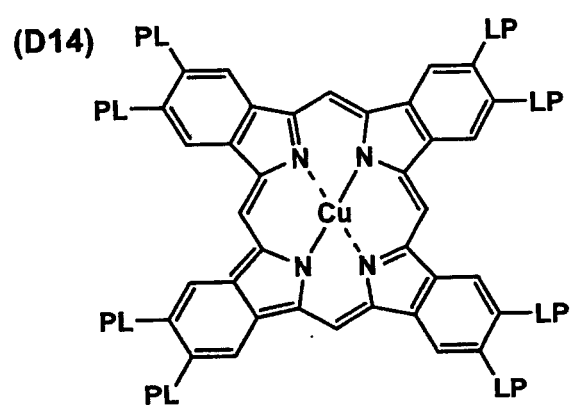
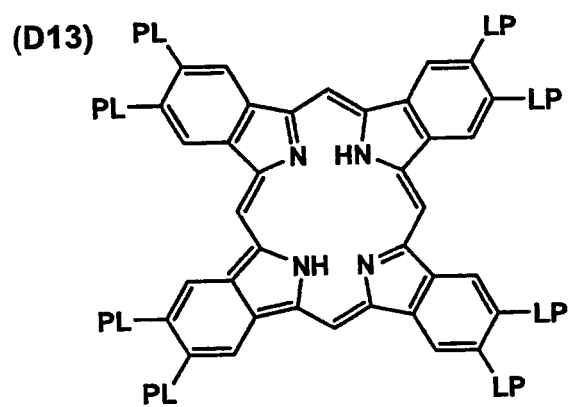
为了通过聚合把圆盘状液晶性化合物加以固定，必须在圆盘状液晶性化合物的圆盘状的芯上结合作为取代基的聚合性基团。但是当圆盘状的芯上直接连接聚合性基团时，在聚合反应中难以保持取向状态。在这里往圆盘状的芯和聚合性基团之间导入连接基团。因此，具有聚合性基团的圆盘状液晶性化合物优选的是以下列通式(5)表示的化合物。

通式(5) $D(-L-P)_n$

式中的 D 为圆盘状的芯；L 为 2 价连接基团，P 为聚合性基团，而且 n 为 4 ~ 12 的整数。圆盘状的芯(D)的例子如下所示。在以下的各例中，LP(或者 PL)意指二价的连接基(L)和聚合性基团(P)的组合。









优选的基、是选自亚炔基(アリーレン)、-CO-、-NH-、-O-、-S-以及它们的组合的2价的连接基团。二价的连接基团(L)，优选的是将选自亚烷基、亚炔基、-CO-、-NH-、-O-以及-S-的二价基团至少两个加以组合的二价连接基团是更优选的。二价的连接基团(L)，将选自亚烷基、炔基、--CO-以及-O-的二价基团至少两个加以组合的二价连接基团是最优选的。亚烷基的碳原子数优选1~12。亚链烯基的碳原子数优选2~12。亚炔基的碳原子数优选6~10。

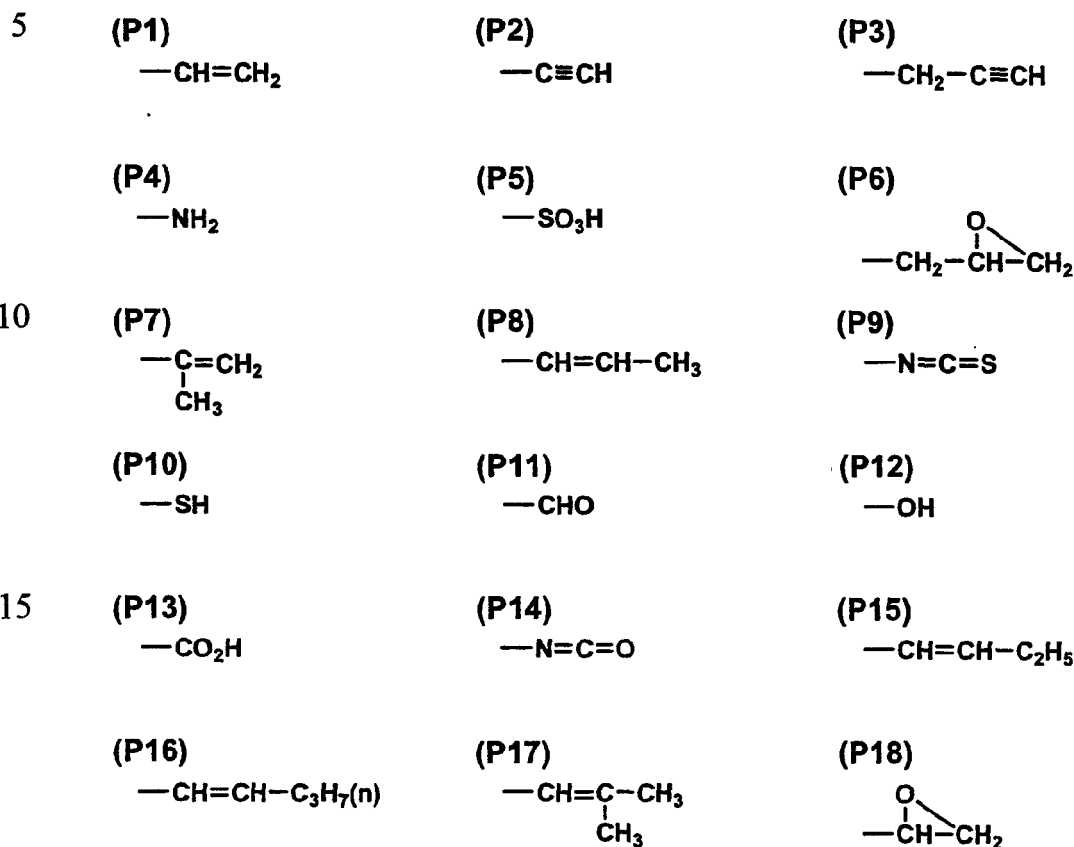
二价的连接基团(L)的基团例子如下所示。左侧结合在圆盘状芯(D)上，右侧结合在聚合性基团(P)上。AL表示亚烷基或亚链烯基，AR表示亚炔基。还有亚烷基、亚链烯基及亚炔基也可以具有取代基(例如烷基)。

- 10 L1: -AL-CO-O-AL-  
L2: -AL-CO-O-AL-O-  
L3: -AL-CO-O-AL-O-AL-  
L4: -AL-CO-O-AL-O-CO-  
L5: -CO-AR-O-AL-  
15 L6: -CO-AR-O-AL-O-  
L7: -CO-AR-O-AL-O-CO-  
L8: -CO-NH-AL-  
L9: -NH-AL-O-  
L10: -NH-AL-O-CO-  
20 L11: -O-AL-  
L12: -O-AL-O-  
L13: -O-AL-O-CO-  
L14: -O-AL-O-CO-NH-AL-  
L15: -O-AL-S-AL-  
25 L16: -O-CO-AR-O-AL-CO-  
L17: -O-CO-AR-O-AL-O-CO-  
L18: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-CO-  
L19: -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-AL-O-CO-  
L20: -S-AL-  
30 L21: -S-AL-O-  
L22: -S-AL-O-CO-

L23: -S-AL-S-AL-

L24: -S-AR-AL-

通式(5)中的聚合性基团(P), 根据聚合反应的种类确定。聚合性基团(P)的例子如下所示:



20 聚合性基团(P), 优选的是不饱和性基团(P1、P2、P3、P7、P8、P15、P16、P17)或环氧基团(P6、P18), 不饱和聚合性基团是更优选的, 乙烯性不饱和聚合性基团(P1、P7、P8、P15、P16、P17)是最优选的。在通式(5)中, n 为 4 ~ 12 的整数。具体的数字可根据圆盘状芯(D)的种类来决定。还有, 多个 L 和 P 的组合也可以不同, 但是, 相同的是优选的。

25 采用圆盘状结晶性化合物时, 光学各向异性层是具有负的双折射的层, 圆盘状结构单元的面对纤维素乙酸酯膜表面是倾斜的, 并且, 圆盘状结构单元的面和纤维素乙酸酯膜表面的夹角, 在光学各向异性层的深度方向变化者是优选的。

30 圆盘状结构单元的面角度(倾斜角), 一般在光学各向异性层的深度方向并且随着离开光学各向异性层底面的距离增加而增加或减小而减小。倾斜角, 随着距离的增加而增加者是优选的。另外, 作为倾斜角的变化, 可以举

出：包括连续增加、连续减少、间歇增加、间歇减少、含连续增加和连续减少的变化，以及包括增加及减少的间歇变化等。间歇变化包括在厚度方向的中途倾斜角不发生变化的区域。倾斜角即使包括倾斜角不发生变化的区域，作为整体增加或减少者是优选的。另外，倾斜角作为整体增加者是优选的，

5 连续变化者是特别优选的。

支撑体侧的圆盘状单元的倾斜角，一般通过选择圆盘状液晶性化合物或取向膜的材料，或通过选择进行摩擦处理的方法，可以加以调整。另外，表面侧(空气侧)的圆盘状单元的倾斜角，一般可以通过选择圆盘状液晶性化合物或与圆盘状液晶性化合物同时使用的其他化合物加以调整。作为与圆盘状液晶性化合物同时使用的其他化合物的例子，可以举出增塑剂、表面活性剂、聚合性单体及聚合物等。另外，倾斜角的变化程度，可以通过上述同样的选择进行调整。

作为与圆盘状液晶性化合物同时使用的增塑剂、表面活性剂及聚合性单体，只要具有与圆盘状液晶性化合物的相容性、能使圆盘状液晶性化合物的倾斜角发生变化、或不影响取向的任何一种化合物都可以使用。其中，聚合性单体(例如，具有乙烯基、乙烯氧基、丙烯酰基及甲基丙烯酰基的化合物)是优选的。上述化合物的添加量相对于圆盘状液晶性化合物一般是 1 ~ 50 质量%，优选 5 ~ 30 质量%。

作为与圆盘状液晶性化合物同时使用的聚合物，只要具有与圆盘状液晶性化合物的相容性、能使圆盘状液晶性化合物的倾斜角发生变化的任何一种化合物都可以使用。作为聚合物的例子，可以举出纤维素酯。作为纤维素酯的优选例子，可以举出纤维素乙酸酯、纤维素乙酸酯丙酸酯、羟丙基纤维素及纤维素乙酸酯丁酸酯。为使不妨碍圆盘状液晶性化合物的取向，上述聚合物的添加量相对于圆盘状液晶性化合物一般为 0.1 ~ 10 质量%，更优选 0.1 ~ 8 质量%，尤其优选 0.1 ~ 5 质量%。

光学各向异性层，一般是通过把圆盘状液晶性化合物及其他化合物溶解在溶剂中的溶液，涂布在取向膜上、并进行干燥，然后加热至形成迪斯科盘式向列(ディスコティックネマチック)相的形成温度，然后保持该取向状态(迪斯科盘式向列相)并进行冷却得到的。或者，上述光学各向异性层，把圆盘状液晶性化合物及其它化合物(还有，例如聚合性单体，光聚合引发剂)溶解在溶剂中的溶液，在取向膜上涂布、干燥，然后加热至迪斯科盘式向列相

的形成温度后, 通过照射紫外光等使其聚合, 再通过冷却得到的。作为本发明所用的圆盘状液晶性化合物的迪斯科盘式向列相液晶相-固相转变温度, 优选 70 ~ 300 °C, 特别优选 70 ~ 170 °C。

## 5 实施例

下面对本发明的实施方案及其效果进一步加以说明。

首先, 对各种物性的测定方法说明如下。

(纤维树脂膜的取代度以及乙酰化度的测定)

- 10 乙酰基的取代度(DSa)以及丙酰基的取代度(DSp)的测定, 按照 ASTM-D817-96 进行测定。所说的取代度(DSa), 用纤维素酯的分子中的与几个醋酸反应取代了的所有的羟基数或者将其用吡喃葡萄糖单元表示, 因此 DSa 值为 0 ~ 3。

另外, 乙酰化度是纤维素酯中的醋酸质量%, 按照 下列公式算出:

- 15 乙酰化度 = { DSa × (CH<sub>3</sub>COOH 的分子量) } / { (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) 的分子量 + DSa × (CH<sub>2</sub>CO 的分子量) + DSp × (CH<sub>3</sub>CHCO 的分子量) }

(R<sub>o</sub>、R<sub>t</sub> 为位相滞后轴方向)

- 20 用阿贝折射仪求出试样的平均折射率。另外, 采用自动双折射仪 KOBRA-21ADH(王子计测机器社制造), 在 23 °C、55%RH 的环境下, 在波长 590nm 测定双折射率, 从所得到的位相差的测定值和平均折射率进行计算, 求出折射率 N<sub>x</sub>、N<sub>y</sub>、N<sub>z</sub>。另外, 同时在位相滞后轴方向也进行测定。

(光弹性系数 C(md)、C(td)的测定)

- 25 向制成的干燥后的膜一边施加负重一边测定膜的面内延迟(R), 将其用膜的厚度除, 求出 Δn (=R/d)。一边改变负重一边求出 Δn, 制成负重-Δn 曲线, 将其斜率作为光弹性系数。膜的面内延迟(R), 用延迟测定装置(KOBURA 31PR, 王子计测机器社制造), 在 23 度、55%RH 的环境下, 在波长 589nm 进行测定的值。在膜的 md、td 方向施加负重、由此求出的光弹性系数分别为 C(md)Pa<sup>-1</sup> 及 C(td)Pa<sup>-1</sup>。

30

(尺寸变化率)

用切割机在膜上切割约 10cm 宽的标记, 在 23 ℃、 50%RH 的环境下, 放置 24 小时后测定长度。然后, 把膜在 80 ℃、 90%RH 环境下处理 50 小时。处理后的膜再次于 23 ℃、 50%RH 的环境下, 放置 24 小时, 再次测其距离。

从处理前后的变化, 分别求出 md、 td 方向的各尺寸变化率 S(md)、

5 S(td)。

(视角特性及耐久性)

为了进行视角特性评价, 采用 ELDIM 社制造的 EZ-contrast, 测定黑显示及白显示时的透光量。计算对比度=(白显示时的透光量)/(黑显示时的透光量), 进行视角评价。

视角功能的耐久性评价, 是在 60 ℃、 90%RH 条件下处理 500 小时前后, 测定视角特性, 观察表示对比度 10 的视角的角度变化。

评价

15 ○: 上下左右均无变化

△: 在上下左右的任何方向有 2° 以上不到 5° 的视角变化

×: 在上下左右的任何方向均有 5° 以上的视角变化

此时, ○、△等级是可以实用的。

20 实施例 1

胶浆 A 的配制

把 1 质量份アエロジル R972 和 9 质量份乙醇在容器内混合, 用具有 30MPa 剪切力的マントソコーリン分散机加以细分散, 作为微粒原液, 在耐压密闭容器内用 9 质量份二氯甲烷稀释, 得到填料分散稀释液。

25 在 14.2 质量份二氯甲烷中溶解 1.2 质量份紫外线吸收剂和 0.7 质量份的纤维素酯(表 1 中的 A), 添加上述填料分散稀释液 3.0 质量份, 加以搅拌, 作为填料添加液。在另一个耐压密闭容器内导入下列纤维素酯溶液组合物, 采用高温溶解方法, 配制纤维素酯溶液。使耐压密闭容器内压力为 0.2MPa, 边搅拌边溶解。其次, 把上述填料添加液 0.04 质量份注入纤维素酯溶液 1.0  
30 质量份中, 充分搅拌后原样放置 1 夜。然后, 用安昙滤纸社制造的安昙滤纸 No.244 进行过滤, 制成胶浆 A

表 1

纤维素酯	X	Y	X+Y	乙酰化度
A	1.9	0.75	2.65	40 %
B	2.8	0	2.8	60 %

(纤维素酯溶液组合物)

- 纤维素酯(表 1 中的 A)      100 质量份
- TPP      8.5 质量份
- 5      EPEG      2 质量份
- 二氯甲烷      300 质量份
- 乙醇      57 质量份

(胶浆 B 的配制)

- 10      用乙酰化度 60% 的纤维素酯 B 代替胶浆 A 制造时的纤维素酯(表 1 中的 A)，另外，把上述列举的化合物 A-7 相对于纤维素酯 100 质量份添加 6 质量份，与上述胶浆 A 配制时的同样操作，配制胶浆 B。

(胶浆 C 的配制)

- 15      在胶浆 B 配制中不添加化合物 A-7，其他同样地操作，配制胶浆 C。

(光学补偿纤维素酯膜的制作)

- 采用上述胶浆 A，把胶浆温度调整至 35℃、把支撑体温度调整至 35℃，从模头向不锈钢制支撑体带上流延。支撑体上的干燥风温度为 40℃。然后，
- 20      把支撑体的温度调至 20℃，从支撑体上剥离残留溶剂量 80 质量%的网膜。其次，用拉幅机，把网膜的两端用夹具夹住拉伸倍率为 1.3 倍，拉伸时网膜温度 80℃、拉伸时网膜残留溶剂 20%的条件下进行拉伸。把网膜再次用传送张力 100N、干燥温度 100℃、500 根辊筒，在宽度方向边进行松弛边干燥，制成筒状光学补偿纤维素酯膜 D。

25

(视角补偿整体型偏振片(光学补偿偏振片)的制作)

把辊筒状光学补偿纤维素酯膜 D，分别在 60℃、2 摩尔/升浓度的氢氧化钠水溶液中处理 2 分钟、水洗后，于 100℃干燥 10 分钟，制成碱皂化处理

偏振片用保护膜。

另一方面，把厚度 120 $\mu\text{m}$  的聚乙烯醇膜，于含有溴 1 质量份、硼酸 4 质量份的水溶液 100 质量份中浸渍，于 50  $^{\circ}\text{C}$  拉伸 4 倍，制成起偏镜(偏光膜)。

- 5 在起偏镜的两面，以完全皂化型聚乙烯醇 5%水溶液作为粘合剂，粘贴偏振片用保护膜，制成视角补偿整体型偏振片 E。还有，此时的粘贴应使起偏镜的透射轴和光学补偿纤维素酯膜的位相滞后轴平行。

另外，除了在制造辊筒状光学补偿纤维素酯膜 D 时，宽度方向拉伸后不进行膜的松弛而加以干燥外，同样进行操作，制造辊筒状光学补偿纤维素酯膜 F(比较例)。

- 10 下面，采用与上述同样的方法粘贴起偏镜，制成视角补偿整体型偏振片 G(比较例)。

在制造辊筒状光学补偿纤维素酯膜 D 时，用胶浆 B 代替胶浆 A，进行同样的松弛干燥，制作光学补偿纤维素酯膜 H。

- 15 在制造辊筒状光学补偿纤维素酯膜 F 时，用胶浆 B 代替胶浆 A，制作辊筒状光学补偿纤维素酯膜 I(比较例)。

采用所得到的 H 及 I，分别进行制作视角补偿整体型偏振片 M(本发明)、N(比较例)进行评价。

另外，用胶浆 C 制作进行松弛干燥的光学补偿纤维素酯膜 J。用得到的 J，分别制作视角补偿整体型偏振片 K(本发明)进行评价。

- 20 下表 2 汇总了视角补偿纤维素酯膜的物性及用它的光学补偿偏振片的性能。

表 2

偏振片	$R_0$	$R_t$	$C(\text{md})$	$C(\text{td})$	$ S(\text{md}) $	$ S(\text{td}) $
E	35	135	$1.26 \times 10^{-11}$	$1.40 \times 10^{-11}$	0.009	0.003
G	38	138	$1.26 \times 10^{-11}$	$1.38 \times 10^{-11}$	0.002	0.008
M	40	130	$1.26 \times 10^{-11}$	$1.31 \times 10^{-11}$	0.002	0.001
N	43	140	$1.27 \times 10^{-11}$	$1.30 \times 10^{-11}$	0.003	0.005
K	25	85	$1.26 \times 10^{-11}$	$1.38 \times 10^{-11}$	0.002	0.001

偏振片	$C(\text{md}) \times  S(\text{md}) $		$C(\text{td}) \times  S(\text{td}) $	视角功能的耐久性
E	$1.1 \times 10^{-13}$	>	$4.2 \times 10^{-14}$	A
G	$2.5 \times 10^{-14}$	<	$1.1 \times 10^{-13}$	C
M	$2.5 \times 10^{-14}$	>	$1.3 \times 10^{-14}$	A
N	$3.8 \times 10^{-14}$	<	$6.5 \times 10^{-14}$	C
K	$2.5 \times 10^{-14}$	>	$1.4 \times 10^{-14}$	A



如上所述, 本发明内的视角补偿整体型偏振片 E、M、K 的光学补偿膜,  $|S(md)| > |S(td)|$  并且,  $C(md) < C(td)$ , 在尺寸变化大的方向, 光弹性系数小, 由于对视角的影响小, 结果是视角的耐久性评价时可以达到“○”。

但是, 比较例的视角补偿整体型偏振片 G、N 的光学补偿膜, 在尺寸变化大的方向, 光弹性系数大, 由于位相差发生变化, 无法得到充分的视角耐久性。

采用不含 2 个以上芳香环的化合物的纤维素酯膜的视角补偿整体型偏振片 K, 在膜的雾度高的方面产生问题。

## 10 实施例 2

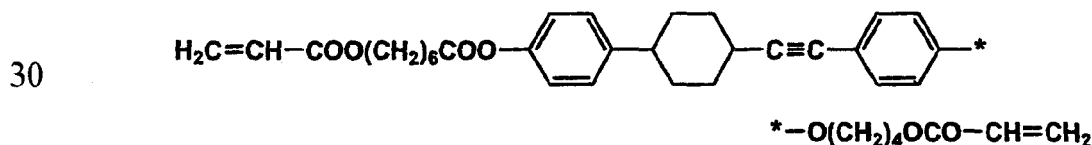
在上述实施例 1 制成的视角补偿整体型偏振片 E 及 G 的 1 个面上涂布烷基改性的聚乙烯醇(0.1 $\mu$ m), 用 65℃ 热风干燥后, 与膜的长度方向(起偏镜的吸收轴方向)平行地进行摩擦处理, 形成取向层。

另外, 在取向层上涂布下列组成的溶液 LC-1。在氧浓度 0.1% 以下的条件下, 用 450mJ/cm<sup>3</sup> 的紫外线进行取向固定, 在 1 个面上涂布具有向列杂化结构的光学各向异性层, 分别得到对应于视角补偿整体型偏振片 E 及 G 的视角补偿偏振片 L 及 O。还有, 上述处理通过辊传送进行。

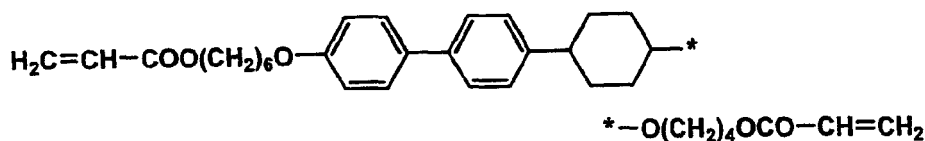
光学各向异性层配置在液晶元件的玻璃面侧那样地进行粘贴, 与实施例 1 同样地进行评价。结果是, 本发明的视角补偿偏振片 L, 在视角补偿耐久性评价中为“○”, 但比较的视角补偿偏振片 O 评价为“×”。

(LC-1 的组成)

	MEK(丁酮)	88 质量份
	化合物 1	3 质量份
	化合物 2	3 质量份
25	化合物 3	3 质量份
	化合物 4	2 质量份
	イルガキュアー 369(チバスペシヤリテイケミカル社制造)	1 质量份
	化合物 1	

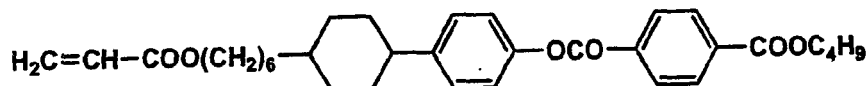


化合物 2

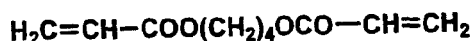


化合物 3

5



化合物 4



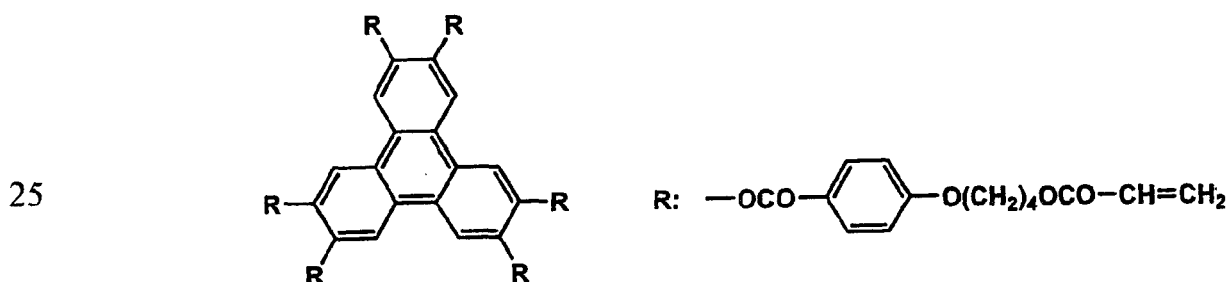
## 10 实施例 3

在上述实施例 1 制成的视角补偿整体型偏振片 E、G、M、N 的 1 个面上涂布烷基改性的聚乙烯醇(0.1 $\mu\text{m}$ ), 用 65 $^{\circ}\text{C}$  热风干燥后, 与膜的长度方向(起偏镜的吸收轴方向)平行地进行摩擦处理, 形成取向层。

把下列圆盘状液晶性化合物 41.01g、环氧乙烷改性的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(V#360, 大阪有机化学社制造)4.06g、纤维素乙酸酯丁酸酯(CAB551-0.2, イーストマンケミカル社制造)0.90g、纤维素乙酸酯丁酸酯(CAB531-1, イーストマンケミカル社制造)0.23g、光聚合引发剂(イルガキュアー 907, チバガイギー社制造)1.35g、增敏剂(カヤキュー DETX, 日本化药社制造)0.45g 溶于 102g 丁酮中, 制成涂布液。

20

圆盘状液晶化合物



下面, 在烷基改性的聚乙烯醇取向层上, 用 3.6 号钢丝刷涂布上述涂布液。将其在 130 $^{\circ}\text{C}$  的恒温区域加热 2 分钟, 使圆盘状化合物取向。然后, 在 60 $^{\circ}\text{C}$  的氛围气中, 用 120W/cm 高压水银灯照射紫外线 1 分钟, 使圆盘状化合物聚合。然后, 放置冷却至室温。

30

采用上述方法，制造光学补偿偏振片 P、Q、R、S，它们分别对应于光学补偿纤维素酯膜 D、F、H、I 涂布光学各向异性层。与实施例 2 同样地进行评价的结果表明，本发明的光学补偿偏振片 P 及 R，可以达到视角补偿耐久性改善效果，但本发明以外的比较例 Q 及 S，视角补偿耐久性评价为“×”，此时，本发明的效果也被确认。

按照本发明，可以提供具有优良的视角补偿功能的光学补偿膜，提供视角补偿功能的经时耐久性提高的光学补偿膜用支撑体、光学补偿膜、视角补偿整体型偏振片及液晶显示装置。

专利名称(译)	光学补偿膜、视角补偿整体型偏振片及液晶显示装置		
公开(公告)号	<a href="#">CN1523376A</a>	公开(公告)日	2004-08-25
申请号	CN200410005419.2	申请日	2004-02-18
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达控股株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达控股株式会社		
[标]发明人	田坂公志 矢岛孝敏 葛原宪康 梅田博纪		
发明人	田坂公志 矢岛孝敏 葛原宪康 梅田博纪		
IPC分类号	G02F1/1335 C09K19/32 G02B5/30 G02B1/08		
CPC分类号	C09K2019/328 G02B5/3083 C09K19/32 Y10T428/10 Y10T428/1036 Y10T428/105		
优先权	2003041030 2003-02-19 JP		
其他公开文献	CN1312491C		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

### 摘要(译)

本发明提供一种液晶显示装置的视角补偿功能耐久性提高的光学补偿膜用支撑体、光学补偿膜、视角补偿整体型偏振片及液晶显示装置。所述的光学补偿膜用支撑体是，纤维素酯膜的长度方向及宽度方向的光弹性系数C(md)、C(td)为 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{13} \text{Pa}$  - 1、并且 $C(\text{md}) < C(\text{td})$ ；各方向在80°C、90%RH下，处理50小时前后的尺寸变化率S(md)、S(td)为-1~1%，并且， $|S(\text{md})| > |S(\text{td})|$ ；下式(I)的R0为20~70nm；下式(II)的Rt为70~400nm； $(I) R_0 = (n_x - n_y) \times d(I) R_t = \{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d$ 。

