



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103513467 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 15

(21) 申请号 201310254783. 1

(22) 申请日 2013. 06. 25

(30) 优先权数据

2012-142104 2012. 06. 25 JP

2013-026071 2013. 02. 13 JP

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 武田淳 岩崎达也 松田由纪

胁田拓 海銓洋行

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 张海涛 于辉

(51) Int. Cl.

G02F 1/13363(2006. 01)

G02B 5/30(2006. 01)

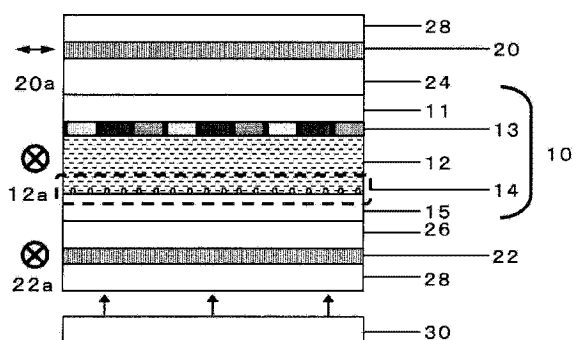
权利要求书2页 说明书45页 附图3页

(54) 发明名称

液晶显示器

(57) 摘要

一种液晶显示器,包括:第一偏振薄膜;第一延迟区;包含夹在一对基板之间的液晶层的液晶单元,其中在黑色显示时液晶层中的液晶分子相对于这对基板表面平行取向;和第二偏振薄膜,在不施加电压的状态下第一延迟区的慢轴相对于在与第一延迟区相邻的液晶单元的基板侧液晶层表面的液晶分子的长轴垂直或平行排列,所述液晶单元以横向电场模式操作,和所述第一延迟区包括本文定义的第一延迟层和第二延迟层。



1. 液晶显示器,包括:

第一偏振薄膜;

第一延迟区;

包含夹在一对基板之间的液晶层的液晶单元,其中在黑色显示时液晶层中的液晶分子相对于这对基板表面平行取向;和

第二偏振薄膜,

其中在不施加电压的状态下第一延迟区的慢轴相对于在与第一延迟区相邻的液晶单元的基板侧液晶层表面的液晶分子的长轴垂直或平行排列,

所述液晶单元以横向电场模式操作,和

所述第一延迟区包括具有彼此不同的延迟值的第一延迟层和第二延迟层并满足下式 1) 和 2):

式 1)

$$0.5 \times (|Rth_{11}| - |Rth_{12}|) \leq |\Delta nd_b - \Delta nd_w|/2 \leq (|Rth_{11}| - |Rth_{12}|)$$

式 2)

$$1.3 \leq |Rth_{12}|/|Re_{12}| + 0.5 \leq 1.6$$

其中 Δnd_b 是波长为 550nm 下所述液晶单元在黑色显示时的延迟值, Δnd_w 是波长为 550nm 下所述液晶单元在白色显示时的延迟值, Rth_{11} 是波长为 550nm 下在所述第一延迟层的厚度方向的延迟值, 并且 Re_{12} 和 Rth_{12} 分别是所述第二延迟层在波长 550nm 下在面内方向的延迟值和面外方向的延迟值。

2. 如权利要求 1 所述的液晶显示器, 其中所述液晶单元在黑色显示时的延迟值 Δnd_b 满足 $275nm < \Delta nd_b < 450nm$ 。

3. 如权利要求 2 所述的液晶显示器, 其中所述液晶单元在黑色显示时的延迟值 Δnd_b 满足 $320nm < \Delta nd_b < 400nm$ 。

4. 如权利要求 1-3 任一项所述的液晶显示器, 其中所述液晶单元满足下式 3) 和 4):

式 3)

$$1.0 \leq \Delta nd_b(450)/\Delta nd_b(550) \leq 1.6$$

式 4)

$$0.5 \leq \Delta nd_b(650)/\Delta nd_b(550) \leq 1.0$$

其中 $\Delta nd_b(\lambda)$ 是所述液晶单元在黑色显示时于测定波长 λ (nm) 下的延迟值。

5. 如权利要求 1-3 任一项所述的液晶显示器, 其中所述第一延迟层满足下式 5) 和 6):

式 5)

$$1.05 \leq Rth_{11}(450)/Rth_{11}(550) \leq 1.15$$

式 6)

$$0.90 \leq Rth_{11}(650)/Rth_{11}(550) \leq 0.98$$

其中 $Rth_{11}(\lambda)$ 是在所述第一延迟层的厚度方向于测定波长 λ (nm) 下的延迟值。

6. 如权利要求 1-3 任一项所述的液晶显示器, 其中所述第二延迟层满足下式 7) 和 8):

式 7)

$$0.95 \leq R_{th_{12}}(450)/R_{th_{12}}(550) \leq 1.10$$

式 8)

$$0.90 \leq R_{th_{12}}(650)/R_{th_{12}}(550) \leq 1.05$$

其中 $R_{th_{12}}(\lambda)$ 是在所述第二延迟层的厚度方向于测定波长 λ (nm) 下的延迟值。

7. 如权利要求 1-3 任一项所述的液晶显示器, 其中所述第一延迟层和第二延迟层分别具有满足 $R_{th_{11}} < 0$ 和 $R_{th_{12}} > 0$ 的延迟值。

8. 如权利要求 1-3 任一项所述的液晶显示器, 其中所述第一延迟区还包括在所述第一延迟层和所述第二延迟层之间没有延迟的层。

9. 如权利要求 1-3 任一项所述的液晶显示器, 其中所述第一延迟区包括: 含有平均酰基取代度 DS 满足 $2.0 < DS < 2.6$ 的纤维素酰化物作为主要成分的层; 含有带极性基团的聚乙烯醇树脂或丙烯酸类树脂的层; 和其中垂直取向的液晶化合物以取向状态被固定的层。

10. 如权利要求 1-3 任一项所述的液晶显示器, 其中所述第一延迟区的总厚度为 $20-50 \mu m$ 。

11. 如权利要求 1-3 任一项所述的液晶显示器, 其中所述第一偏振薄膜和第二偏振薄膜各自的厚度是 $3-15 \mu m$ 。

12. 如权利要求 1-3 任一项所述的液晶显示器, 其还包括在所述第一偏振薄膜的与所述液晶单元相对侧布置的保护薄膜, 并且包含该保护薄膜、第一偏振薄膜和第一延迟区的偏振片的总厚度是 $80-120 \mu m$ 。

液晶显示器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种横向电场模式，例如，面内切换（IPS）模式的液晶显示器，其中通过对水平方向取向的液晶化合物施加横向电场进行显示。

背景技术

[0002] IPS（面内切换）类型或 FFS（边缘场切换）类型的液晶显示器不属于如 TN（扭转向列）类型或 VA（垂直对准）类型中通过在上下基板之间施加电场产生液晶分子驱动的模式，但是属于称之为横向电场系统的系统（模式），其中液晶分子在基板面内方向受含有几乎与基板表面平行的分量的电场而响应。

[0003] 由于该系统理论上对基于其结构的视角的限制小，因此它称之为具有特性的驱动系统，例如，色度波动或色调变化小并且视角宽。近年来，除了用于电视之外，它开始广泛用于从移动终端到高清晰度和高图像质量专业用途的显示器。

[0004] 在横向电场系统的液晶显示器中，也已知这样一种通过使用各向同性薄膜作为夹持液晶单元的偏振片的保护薄膜的结构，可以利用液晶单元的优点而不会破坏它们（参见，例如，JP-A-2010-107953（本文使用的术语“JP-A”是指“未审公布的日本专利申请”））。

[0005] 然而，由于在该结构中没有考虑因偏振薄膜引起的补偿，因此需要进行光学补偿阻止因在特别是倾斜方向观察时漏光引起的对比度降低或色移，因此，提出了横向电场系统的液晶显示器，其中通过安装光学各向异性层来考虑显示器整体的补偿。

[0006] 例如，JP-A-2007-279083 中公开了一种具有堆叠结构的延迟薄膜，包括含有聚乙烯醇树脂的取向薄膜（中间层）和含有提供于纤维素酰化物薄膜（支撑体）上的垂直取向棒状液晶化合物的层。

[0007] 而且，尽管因横向电场系统的驱动引起的延迟的影响小，但是由于来自于取向薄膜的强取向约束力（锚定效应）作用于在取向薄膜表面附近的液晶分子，因此所述液晶分子的取向不因常规液晶显示器所用的电压而变化。更具体地说，仍然相对于基板表面平行取向的所述液晶分子以施加电压以便进行黑色显示的状态存在，这是由于所述液晶分子对垂直液晶层入射的光具有延迟（残留延迟），已知其影响被认为不是较小（参见，例如，JP-A-2003-255347）。

发明内容

[0008] 然而，可以看出，通过 JP-A-2007-279083 中所述的延迟薄膜的光学补偿的设计，在高亮度状态下没有获得所需的补偿效果。

[0009] 为了在 IPS 模式的液晶单元中实现施加电压（45° 方向）时的白色显示，通常需要约 $\lambda/2$ 的 $\Delta n d$ （面内方向延迟），另一方面，当通过安装实际液晶单元进行试验时，可以理解在对液晶单元施加电压时 $\Delta n d$ 降低（下降）并且白色显示时的透光度不足，甚至当不施加电压（取向角为 0°）时所述液晶单元的延迟（ $\Delta n d'$ ）设定为 $\lambda/2$ （275nm），因此，本发明人已增加所述液晶单元在不施加电压（0°）的状态下的 $\Delta n d'$ 以调整白色显示状态

下 $\Delta n d$ 至 $\lambda/2$, 结果发现可以实现白色显示状态下的透光度但是灰色显示时灰度反转性质 (gradation inversion property) 和黑色显示时每一色调的视角的漏光受损。

[0010] 这说明需要对例如 JP-A-2003-255347 中记载的在驱动液晶单元时认为不在理想状态下的残余延迟进行研究。

[0011] 因此, 基于上述情况, 本发明的目的是提供一种液晶显示器, 其中中性色调显示时的灰度反转性质得到改善同时黑色显示状态下的漏光得到抑制并且通过考虑到白色显示时和中性色调显示时的状态设计光学补偿呈现高的对比度。

[0012] 为了解决上述问题而进行了深入研究, 结果本发明人发现, 尽管在不施加电场的黑色显示状态下对光学补偿的设计进行常规研究并且所述液晶单元的驱动液晶最稳定, 但是考虑到状态, 例如白色显示时的状态 (其中在周边与黑色显示时的状态相比驱动液晶的取向状态不均匀, 例如, 在液晶层界面附近的取向性能或者在施加电场的状态下液晶单元内的电场部分地 (例如, 电极周围) 不与夹持液晶单元的基板平行取向), 必须进行光学补偿), 本发明人还发现对由多个延迟层构成的光学补偿区内进行精细控制来实现本发明。

[0013] 具体地说, 根据本发明, 由于白色显示时的理想延迟值 $\Delta n d_w$ 与黑色显示 (不施加电压的状态) 时的延迟值 $\Delta n d_b$ 之差 $|\Delta n d_b - \Delta n d_w|$ 以残余延迟存在, 因此考虑残余延迟进行补偿以提供具有高等级的光学补偿的液晶显示器, 由于在液晶单元内通常填充有液晶分子, 因此厚度方向的残余延迟可以表示为 $|\Delta n d_b - \Delta n d_w|/2$ 。

[0014] 本发明包括下面构造。

[0015] (1) 液晶显示器, 包括:

[0016] 第一偏振薄膜,

[0017] 第一延迟区,

[0018] 包含夹在一对基板之间的液晶层的液晶单元, 其中在黑色显示时液晶层中的液晶分子相对于这对基板表面平行取向, 和

[0019] 第二偏振薄膜,

[0020] 其中在不施加电压的状态下第一延迟区的慢轴相对于在与第一延迟区相邻的液晶单元的基板侧液晶层表面的液晶分子的长轴垂直或平行排列,

[0021] 所述液晶单元以横向电场模式操作, 和

[0022] 所述第一延迟区至少含有具有彼此不同的延迟值的第一延迟层和第二延迟层并满足下面所示的式 1) 和 2):

[0023] 式 1)

$$[0024] \quad 0.5 \times (|Rth_{11}| - |Rth_{12}|) \leq |\Delta n d_b - \Delta n d_w|/2 \leq (|Rth_{11}| - |Rth_{12}|)$$

[0025] 式 2)

$$[0026] \quad 1.3 \leq |Rth_{12}|/|Re_{12}| + 0.5 \leq 1.6$$

[0027] 其中 $\Delta n d_b$ 是波长为 550nm 下所述液晶单元在黑色显示 (在不施加电压的状态下) 时的延迟值, $\Delta n d_w$ 是波长为 550nm 下所述液晶单元在白色显示时的延迟值 (在施加电压的状态下), Rth_{11} 是波长为 550nm 下在构成第一延迟区的第一延迟层的厚度方向的延迟值, 并且 Re_{12} 和 Rth_{12} 分别是构成第一延迟区的第二延迟层在波长为 550nm 下在面内方向的延迟值和和在波长为 550nm 下在厚度方向的延迟值。

[0028] (2) 如上述 (1) 所述的液晶显示器, 其中所述液晶单元在黑色显示时的延迟值

$\Delta n d_b$ 满足 $275\text{nm} < \Delta n d_b < 450\text{nm}$ 。

[0029] (3) 如上述 (2) 所述的液晶显示器, 其中所述液晶单元在黑色显示时的延迟值 $\Delta n d_b$ 满足 $320\text{nm} < \Delta n d_b < 400\text{nm}$ 。

[0030] (4) 如上述 (1)-(3) 任一项所述的液晶显示器, 其中所述液晶单元满足下面所示的式 3) 和 4) :

[0031] 式 3)

[0032] $1.0 \leq \Delta n d_b(450) / \Delta n d_b(550) \leq 1.6$

[0033] 式 4)

[0034] $0.5 \leq \Delta n d_b(650) / \Delta n d_b(550) \leq 1.0$

[0035] 其中 $\Delta n d_b(\lambda)$ 是液晶单元在黑色显示时在测定波长 λ (nm) 下的延迟值。

[0036] (5) 如上述 (1)-(4) 任一项所述的液晶显示器, 其中构成第一延迟区的第一延迟层满足下面所示的式 5) 和 6) :

[0037] 式 5)

[0038] $1.05 \leq Rth_{11}(450) / Rth_{11}(550) \leq 1.15$

[0039] 式 6)

[0040] $0.90 \leq Rth_{11}(650) / Rth_{11}(550) \leq 0.98$

[0041] 其中 $Rth_{11}(\lambda)$ 是在第一延迟区的第一延迟层的厚度方向在测定波长 λ (nm) 下的延迟值。

[0042] (6) 如上述 (1)-(5) 任一项所述的液晶显示器, 其中构成第一延迟区的第二延迟层满足下面所示的式 7) 和 8) :

[0043] 式 7)

[0044] $0.95 \leq Rth_{12}(450) / Rth_{12}(550) \leq 1.10$

[0045] 式 8)

[0046] $0.90 \leq Rth_{12}(650) / Rth_{12}(550) \leq 1.05$

[0047] 其中 $Rth_{12}(\lambda)$ 是在第一延迟区的第二延迟层的厚度方向于测定波长 λ (nm) 下的延迟值。

[0048] (7) 如上述 (1)-(6) 任一项所述的液晶显示器, 其中构成第一延迟区的第一延迟层和第二延迟层分别具有满足 $Rth_{11} < 0$ 和 $Rth_{12} > 0$ 的延迟值。

[0049] (8) 如上述 (1)-(7) 任一项所述的液晶显示器, 其中含有所述第一延迟层和所述第二延迟层的所述第一延迟区由三层或多层并插入没有延迟的层构成。

[0050] (9) 如上述 (1)-(8) 任一项所述的液晶显示器, 其中所述第一延迟区是含有下面三层构成的: 含有平均酰基取代度 DS 满足 $2.0 < DS < 2.6$ 的纤维素酰化物作为主要成分的层、含有带极性基团的聚乙烯醇树脂或丙烯酸类树脂的层、和其中垂直取向的(homeotropically oriented) 液晶化合物以取向状态固定的层。

[0051] (10) 如上述 (1)-(9) 任一项所述的液晶显示器, 其中所述第一延迟区是总厚度为 $20\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ 的叠层。

[0052] (11) 如上述 (1)-(10) 任一项所述的液晶显示器, 其中所述第一偏振薄膜和所述第二偏振薄膜各自的厚度是 $3\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0053] (12) 如上述 (1)-(11) 任一项所述的液晶显示器, 其中在与所述第一偏振薄膜的

液晶单元的相对侧安装有保护薄膜,并且包含该保护薄膜、第一偏振薄膜和第一延迟区的偏振片的总厚度是 80-120 μm 。

[0054] 根据本发明,可以提供适用于在 IPS 模式的液晶显示器的白色显示时光学补偿的光学特性。

[0055] 具体地说,本发明的液晶显示器在高亮度显示状态下可以提供良好质量的图像。

[0056] 附图简述

[0057] 图 1 是本发明的 IPS 类型的液晶显示器的一个实例的示意横截面图。

[0058] 图 2 是显示适用于本发明的像素区的一个实例的示意图。

[0059] 图 3 是本发明的 IPS 类型的液晶显示器的另一实例的示意横截面图。

[0060] 图 4 是本发明的 FFS 类型的液晶显示器的一个实例的示意横截面图。

[0061] 图 5 是本发明的 FFS 类型的液晶显示器的另一实例的示意横截面图。

[0062] [附图标记的描述]

[0063] 2 : 电极

[0064] 3 : 电极

[0065] 4 : 取向薄膜的摩擦方向

[0066] 5a, 5b : 液晶分子在不施加电压的状态下或在施加低电压的状态下的取向方向

[0067] 6a, 6b : 液晶分子在施加电压的状态下的取向方向

[0068] 10 : 液晶单元

[0069] 11 : 第一基板

[0070] 12 : 液晶层

[0071] 12a : 液晶层的慢轴

[0072] 13 : 滤色片

[0073] 14 : 电极

[0074] 15 : 第二基板

[0075] 20 : 第一偏振薄膜

[0076] 20a : 第一偏振薄膜的吸收轴

[0077] 22 : 第二偏振薄膜

[0078] 22a : 第二偏振薄膜的吸收轴

[0079] 24 : 第一光学补偿区(第一延迟区)

[0080] 26 : 第二光学补偿区(第二延迟区)

[0081] 28 : 偏振片的保护薄膜

[0082] 30 : 背光装置

[0083] 发明详述

[0084] 下面依次描述本发明的液晶显示器及其构成元件的实施方式。在本说明书中,用“-”表示的数值范围是指包括“-”之前和之后的数值作为下限值和上限值的范围。

[0085] 在本说明书中,光学轴之间的关系包括本发明所属技术领域可以接受的误差。具体地说,术语“平行”或“垂直”是指落入小于精确角度 $\pm 10^\circ$ 的范围,优选在小于精确角度 $\pm 5^\circ$ 的范围内,更优选在小于精确角度 $\pm 3^\circ$ 的范围内。术语“垂直取向”是指落入小于精确垂直角度 $\pm 20^\circ$ 的范围,优选在小于 $\pm 15^\circ$ 的范围内,更优选在小于 $\pm 10^\circ$ 的范围内。

术语“慢轴”是指折射率最大的方向。

[0086] 尽管第一延迟区在本发明是包括多层的叠层,但是当讨论与液晶单元的排列关系时,通过将该叠层的第一延迟区认为是单层延迟片检测的面内方向的慢轴当作慢轴。

[0087] 除非另有具体说明,测定折射率的波长是可见光区的 $\lambda = 550\text{nm}$ 。

[0088] 除非本说明书中另有具体说明,术语“偏振片”是指既包括长偏振片也包括切割成装入液晶设备中的大小的偏振片(在本说明书中,术语“切割”是指包括“冲切”和“切掉”等)。在本说明书中,术语“偏振薄膜”和“偏振片”分别使用,并且术语“偏振片”是指在“偏振薄膜”至少一面上具有保护该偏振薄膜的透明保护薄膜的叠层。

[0089] 在本说明书中, $\text{Re}(\lambda)$ 和 $\text{Rth}(\lambda)$ 分别代表波长 λ 下的面内延迟和厚度方向的延迟,在本说明书中波长是 550nm ,除非另有具体说明。 $\text{Re}(\lambda)$ 是在薄膜的法线方向对薄膜施加波长 $\lambda \text{ nm}$ 的光,使用 KOBRA21ADH 或 WR(由 Oji Scientific Instruments 制造)测定的。测定波长 $\lambda \text{ nm}$ 的选择可以通过手工改变波长选择性过滤器或通过程序改变测定值等进行。

[0090] 当待测定的薄膜以单轴或双轴折射率椭球表示时,薄膜的 $\text{Rth}(\lambda)$ 是以下面所述的方式计算的。

[0091] 使用面内慢轴(由 KOBRA21ADH 或 WR 确定)作为倾斜轴(旋转轴)(当薄膜没有慢轴时,将薄膜的任意面内方向定义为旋转轴),在相对于薄膜的法线方向从 $0^\circ - 50^\circ$ 以 10° 梯度旋转确定的六个方向,对波长 $\lambda \text{ nm}$ 的入射光测定六个 $\text{Re}(\lambda)$ 值,并通过 KOBRA21ADH 或 WR 基于这六个 $\text{Re}(\lambda)$ 测定值、假定的平均折射率值和输入的薄膜厚度值计算 $\text{Rth}(\lambda)$ 。

[0092] 在上面计算中,当使用面内慢轴作为旋转轴在法线方向的某一倾斜角度下薄膜的延迟值为零时,大于得到零延迟的该倾斜角的倾斜角的延迟值变为负数,然后通过 KOBRA21ADH 或 WR 计算薄膜的 $\text{Rth}(\lambda)$ 。

[0093] 而且,使用慢轴作为倾斜轴(旋转轴)(当薄膜没有慢轴时,将任意面内方向定义为旋转轴),在任意倾斜的两个方向测定延迟值,并基于该数据、假定的平均折射率值和输入的薄膜厚度值,也可以根据下面所示的式(1)和(2)计算 Rth 。

[0094] 式(1)

[0095]

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

[0096] 式(2)

[0097] $\text{Rth} = \{(nx+ny)/2-nz\} \times d$

[0098] 在上式中, $\text{Re}(\theta)$ 代表从法线方向倾斜角度 θ 的方向的折射率, nx 代表面内慢轴方向的折射率, ny 代表在面内与 nx 垂直的方向的折射率, nz 代表与 nx 和 ny 垂直的方向的折射率,和 d 代表薄膜厚度。

[0099] 当待测定的薄膜不能以单轴或双轴折射率椭球表示时,具体地说,当待测定的薄

膜没有所谓的光学轴（光轴）时，以下面所述的方式计算 $R_{th}(\lambda)$ 。

[0100] 使用面内慢轴（由 KOBRA21ADH 或 WR 确定），作为倾斜轴（旋转轴），在相对薄膜的法线方向从 -50° 至 $+50^\circ$ （以 10° 梯度旋转确定的 11 个方向上，对波长 λ nm 的入射光测定 11 个 $Re(\lambda)$ 值，并通过 KOBRA21ADH 或 WR 基于这 11 个 $Re(\lambda)$ 测定值、假定平均折射率的值假定的平均折射率值和输入的薄膜厚度值计算 $R_{th}(\lambda)$ 。

[0101] 在上面测定中，作为假定的平均折射率值，可以使用 Polymer Handbook (JOHN WILEY&SONS, INC.) 和各种光学薄膜目录中描述的值，当平均折射率值未知时，可以通过 Abbe 折射率计测定该值，下面显示了主要光学薄膜的平均折射率：纤维素酰化物 (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)、和聚苯乙烯 (1.59)，通过输入假定的平均折射率值和厚度值，通过 KOBRA21ADH 或 KOBRA WR 计算 n_x , n_y 和 n_z ，基于该计算的 n_x , n_y 和 n_z ，再计算 $N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 。

[0102] 在本说明书中，该值是使用波长为 550nm 的光在 25°C 和 60%RH 的条件下通过测定获得的，除非另有具体说明。

[0103] 本发明的液晶显示器是这样的液晶显示器，它有第一偏振薄膜、第一延迟区、具有夹在第一基板和第二基板之间的液晶层的液晶单元、和第二偏振薄膜，其中液晶层中包含的液晶分子在黑色显示相对于这对基板的表面平行取向，所述第一延迟区由多个不同延迟层构成，并且当 Δn_{db} 是液晶单元在黑色显示时（在不施加电压的状态下）的延迟值， Δn_{dw} 是液晶单元在白色显示时的延迟值， R_{th11} 是构成第一延迟区的第一延迟层的厚度方向的延迟值，并且 Re_{12} 和 R_{th12} 分别是构成第一延迟区的第二延迟层的面内方向和厚度方向的延迟值时，满足下面所示的式 1) 和 2)。

[0104] 式 1)

$$[0105] \quad 0.5((|R_{th11}| - |R_{th12}|) \leq |\Delta n_{db} - \Delta n_{dw}|/2 \leq (|R_{th11}| - |R_{th12}|)$$

[0106] 式 2)

$$[0107] \quad 1.3 \leq |R_{th12}|/|Re_{12}| + 0.5 \leq 1.6$$

[0108] 下面参照附图详细描述液晶显示器及其各自构成元件的实施方式。

[0109] [液晶显示器的构造]

[0110] 图 1 是作为本发明的液晶显示器的横向电场体系的一个实施方式的 IPS 类型的液晶显示器的一个实例的示意横截面图。

[0111] 图 1 所示的液晶显示器包括至少一对第一偏振薄膜 20 和第二偏振薄膜 22、与第一偏振薄膜 20 相邻的第一光学补偿区（第一延迟区）24、和 IPS 类型液晶单元 10。

[0112] 而且，如果需要的话，提供与第二偏振薄膜 22 相邻的第二光学补偿区（第二延迟区）26。在第一偏振薄膜 20 和第二偏振薄膜 22 的外侧（与液晶单元相对侧），通常布置有偏振片的保护薄膜 28，在第二偏振薄膜 22 的较远的外侧布置有背光装置 30，该背光装置 30 可以适当含有元件，例如，增加光利用率的反射器、增亮薄膜、将点光源和线光源转变为均匀表面光源的散射器、棱镜片或透镜阵列、以及光源。

[0113] 而且，除了上述构造之外，适当地使用光学各向同性功能层，例如，粘合剂或胶粘剂，将其布置在第一偏振薄膜 20 和第二偏振薄膜 22 之间，这是由于它对本发明的功效没有影响。

[0114] [液晶单元]

[0115] 在图 1 的液晶显示器中,液晶单元 10 具有第一基板 11、由向列液晶材料组成的液晶层 12 和第二基板 15,所述液晶层 12 是均匀取向的液晶单元,其中向列液晶材料的液晶分子在黑色显示时相对于基板 11 和 15 对的表面平行取向。在透射模式下,液晶层的厚度 $d(\mu\text{m})$ 和折射率各向异性 Δn 之积 $\Delta n \cdot d$ 通常为约 250–400nm,优选 270–390nm,更优选 280–380nm。当该 $\Delta n \cdot d$ 是 250–400nm 时,白色显示时的亮度高并且黑色显示时的亮度低,因此,可以获得具有亮度和高对比度的显示器。

[0116] 即,控制 $\Delta n d_0$ 和 / 或 $\Delta n d_w$ 使其落入上述范围内。

[0117] 通过控制 Δn 和 d 可以调整 $\Delta n \cdot d$ 。具体地说,单元间隙 d 优选大于 $2.8\mu\text{m}$ 和小于 $4.5\mu\text{m}$,单元间隙 d 可以使用例如聚合物珠、玻璃珠、纤维或由树脂制成的柱状间隔来控制。作为形成上述液晶层(液晶单元)的液晶材料,可以使用具有正介电常数各向异性 $\Delta \epsilon$ 的向列液晶,可以使用任意的这种向列液晶,没有特别的限制。该介电常数各向异性 $\Delta \epsilon$ 值越大,驱动电压就越小,并且折射率各向异性 Δn 越小,液晶层的厚度(间隙)越厚,导致了优点,原因在于可以使得液晶的包含时间减少并且可以降低间隙变化。

[0118] 从降低黑色显示时偏振透射轴方向和垂直方向的透光度与白色显示时延迟之间的兼容性的角度,液晶单元在黑色显示时的延迟值 $\Delta n d_0$ 优选满足 $275\text{nm} < \Delta n d_0 < 450\text{nm}$,更优选满足 $320\text{nm} < \Delta n d_0 < 400\text{nm}$ 。

[0119] 同样,考虑到光学补偿的设计,优选在液晶单元中使用具有满足下面所示的式 3) 和 4) 的波长色散特性的液晶化合物。

[0120] 式 3)

$$[0121] \quad 1.0 \leq \Delta n d_0(450) / \Delta n d_0(550) \leq 1.6$$

[0122] 式 4)

$$[0123] \quad 0.5 \leq \Delta n d_0(650) / \Delta n d_0(550) \leq 1.0$$

[0124] 在这些式中, $\Delta n d_0(\lambda)$ 是液晶单元在黑色显示时于测定波长 λ 下的延迟值。

[0125] 在与液晶层 12 相邻的基板 11 和 15 表面上,取向薄膜(未显示)是通过如下形成的:液晶分子相对于基板表面大致平行地取向,并根据提供于取向薄膜的摩擦处理的方向,控制液晶分子在不施加电压的状态下或在施加低电压的状态下的取向方向。在基板 11 或 15 的内表面,形成能够对液晶分子或滤色片 13 施加电压的(像素)电极 14。

[0126] 在液晶层 12 中,液晶分子在不施加电压的状态下不扭转,并且例如,根据在基板 11 和 15 的内表面上形成的取向薄膜的摩擦处理的方向控制分子并且分子在与基板平行的某一水平方向取向。当对其施加电压时,液晶分子因在面内方向形成的电场而以预定角度水平旋转,并在预定方向取向。至于电极的形状和构造,提出了各种建议并且可以使用它们中的任意种。在图 2 中,示意显示了在液晶层 12 的一个像素区中液晶分子的取向的一个实例。图 2 是图示显示在相当于液晶层 12 的一个像素的极小面积的区域 of 液晶分子的取向以及基板 11 和 15 的内表面上形成的取向薄膜的摩擦方向 4 以及能够对基板 11 和 15 的内表面上形成的液晶分子施加电压的电极 2 和 3 的图的一个实例。当用具有正介电常数各向异性的向列液晶作为场效应类型液晶主动驱动时,在不施加电压的状态下或在施加低电压的状态下液晶分子排列方向的取向方向是 5a 和 5b,并且此时获得黑色显示。当在电极 2 和 3 之间施加电压时,液晶分子随着施加的电压而将它们的取向方向朝向方向 6a 和 6b 改变。通常,在此期间获得白色显示。

[0127] 由于上述操作原理,液晶单元优选具有 $\lambda/2$ 片的延迟值,本发明尤其优选将 Δnd_w 设计为 275nm。

[0128] 至于液晶单元的构造,已知具有液晶分子的取向或驱动方向在像素内不同的区域的多域系统和具有单一区域的单域系统。本发明的效果不仅在单域系统而且在多域系统表现出具有改善灰度反转等的趋势。

[0129] 然而,由于液晶层中一些液晶分子具有一定程度的预倾斜角度,它们未形成完全水平取向状态并且针对从法线方向倾斜的轴,液晶的取向状态不对称,而且,当在除黑色显示之外的时间施加电场时,由于施加的电场局部具有一部分电场不与基板平行,因此液晶分子的取向状态在施加电场时趋于形成背离理想状态的状态,因此,存在因施加或者不施加电场引起延迟残余的担心。根据本发明,考虑到残余延迟进行光学补偿。

[0130] 本发明的液晶显示器具有横向电场系统的液晶单元(优选 IPS 类型或 FFS 类型),各种文献记载了横向电场系统的液晶单元并且其中所述的任意构造都适用于本发明。至于 IPS 类型的液晶显示器,可以参照例如 JP-A-2003-15160、JP-A-2003-75850、JP-A-2003-295171、JP-A-2004-12730、JP-A-2004-12731、JP-A-2005-106967、JP-A-2005-134914、JP-A-2005-241923、JP-A-2005-284304、JP-A-2006-189758、JP-A-2006-194918、JP-A-2006-220680、JP-A-2007-140353、JP-A-2007-178904、JP-A-2007-293290、JP-A-2007-328350、JP-A-2008-3251、JP-A-2008-39806、JP-A-2008-40291、JP-A-2008-65196、JP-A-2008-76849 和 JP-A-2008-96815 中的记载。

[0131] FFS 类型(本文下面,也称之为 FFS 模式)的液晶单元具有反电极和像素电极。这些电极由透明材料制成,例如,ITO,并且彼此间隔一段距离,该距离窄于上下基板之间的距离,使得布置在电极上的所有液晶分子可以被驱动。由于该构造,FFS 模式可以提供比 IPS 模式中高的孔径比,并且另外,由于电极部分透光,因此该 FFS 模式可以获得比 IPS 模式高的透光度。至于 FFS 模式的液晶单元,可以参照例如 JP-A-2001-100183、JP-A-2002-14374、JP-A-2002-182230、JP-A-2003-131248 和 JP-A-2003-233083 中的记载。

[0132] [光学补偿区的排列]

[0133] 再次参照图 1,其中第一偏振薄膜 20 的吸收轴 20a 和第二偏振薄膜 22 的吸收轴 22a 彼此垂直布置。在不施加电压时,液晶层 12 的液晶分子水平取向使得液晶层 12 的慢轴 12a 与第二偏振薄膜 22 的吸收轴 22a 平行。因此,来自背光装置 30 的入射光穿过液晶层 12 同时几乎保持其偏振状态并被第一偏振薄膜 20 的吸收轴 20a 阻断提供黑色状态。然而,由于偏振薄膜 20 和 22 的吸收轴 20a 和 22a 偏离正交关系,由此导致视角对比度降低,因此以倾斜方向进入设备的来自背光装置 30 的入射光引起漏光,同样在倾斜方向观察时也产生相同现象。布置在第一偏振薄膜 20 和液晶单元 10 之间的第一光学补偿区 24 具有降低漏光以改善视角对比度的功能,该改善功能在于通过利用如上所述的 $\lambda/2$ 片的功能补偿偏离的正交关系,并且可以使用具有该功能的光学各向异性层,没有特别限制,并且当第一光学补偿区 24 看做是单层延迟片时的面内延迟优选是 100-250nm,更优选 140-230nm,尤其优选 190-210nm。

[0134] 厚度方向的延迟优选是 -150 至 10nm,更优选 -100 至 -10nm,尤其优选 -50 至 -30nm,优选上述厚度方向的延迟范围,这是由于黑色显示时的漏光和色调变化被减少,从而改善了视角特性。下面详细描述第一光学补偿区 24。

[0135] 在第二偏振片 22 和第二基板 15 之间可以提供第二光学补偿区 26。

[0136] 当相应于第一光学补偿区 24 的光学补偿没有问题时,不需要第二光学补偿区 26 具有光学功能,并因此,可以布置没有延迟从而对光没有作用的各向同性薄膜或者具有低延迟值的光学各向异性薄膜作为偏振片的保护薄膜,或者可以这样构造,其中根本不布置第二光学补偿区 26,例如,其中第二偏振薄膜 22 直接叠在第二基板 15 上。

[0137] 尽管显示了其中图 1 的液晶单元 10 是 IPS 模式的液晶显示器的构造,但是作为衍生构造,可以制成其中光学元件,例如,滤色片叠加到电功能层上的 COA(滤色片排列)构造,如图 3 所示。而且,当液晶单元 10 是上述 FFS 模式时,图 4 或图 5 所示的构造是以常规构造制成的,这是由于黑色显示时的慢轴方向为与 IPS 模式垂直的方向。尽管构造排列被部分替换,但是由于本发明所得效果没有改变,因此下面将在没有特别差异情况下进行描述。

[0138] 下面详细描述元件,例如能够用于本发明的液晶显示器的第一光学补偿区的优选光学特性、和用于这些元件的材料及其制备方法。

[0139] [第一光学补偿区]

[0140] 第一光学补偿区(第一延迟区)是由至少含有具有彼此不同的延迟值的第一延迟层和第二延迟层的多个延迟层构成的叠层。当既精细控制延迟值又控制所需特性,例如,波长色散特性时,极难使用单层设计,并且基于功能分离构成的多个延迟层的组合可以获得第一光学补偿区的所需特性。

[0141] 当第一光学补偿区由多个不同延迟层构成并满足下面所示的式 1) 和 2) 时,达到残余延迟消失或减少的效果。

[0142] 式 1)

$$[0143] \quad 0.5(|R_{th11}| - |R_{th12}|) \leq |\Delta n_{db} - \Delta n_{dw}|/2 \leq (|R_{th11}| - |R_{th12}|)$$

[0144] 式 2)

$$[0145] \quad 1.3 \leq |R_{th12}|/|R_{e12}| + 0.5 \leq 1.6$$

[0146] 在这些式中, Δn_{db} 是液晶元件液晶单元在黑色显示时(在不施加电压的状态下)的延迟值、 Δn_{dw} 是液晶元件液晶单元在白色显示时的延迟值, R_{th11} 是构成第一延迟区的第一延迟层的厚度方向的延迟值,并且 R_{e12} 和 R_{th12} 分别是构成第一延迟区的第二延迟层的面内方向的延迟值和构成第一延迟区的第二延迟层的厚度方向的延迟值。

[0147] 至于第一光学补偿区,其材料和构造没有特别的限制,只要获得上述光学特性,例如,可以使用由双折射聚合物薄膜制成的任意延迟薄膜、通过在透明支撑体上涂覆聚合物化合物并加热获得的薄膜、和通过在透明支撑体上涂覆或转移低分子量或高分子量液晶化合物形成的具有延迟层的延迟薄膜。

[0148] 与光学特性相关的组合也没有限制,并且可以列举有各种构造,例如,可以列举有由具有 $n_x > n_z > n_y$ 的双轴薄膜(B-片)和具有 $n_x \approx n_y > n_z$ 的半单轴薄膜(负C-片)组成的两层组合、由具有 $n_x > n_y > n_z$ 的双轴薄膜(B-片)和具有 $n_x \approx n_y < n_z$ 的半单轴薄膜(正C-片)组成的两层组合、具有 $n_x > n_z > n_y$ 的双轴薄膜和具有 $n_x > n_y > n_z$ 的双轴薄膜、A-片和负C-片、A-片、或正C-片和A-片的组合。从除光学设计之外的角度,和为了有助于降低显示器的厚度,层数少是优选的,这是由于当层数大时,界面的增加会有因界面反射或散射导致光利用率降低和因其加工中步骤增加导致生产能力降低的担心。

[0149] 至于第一延迟区的厚度的降低,叠层的厚度优选是 20-50 μm ,并且具有第一延迟区与厚度为 3-15 μm 的偏振薄膜和在相对表面上提供的保护薄膜的偏振片的厚度优选为 80-120 μm 。

[0150] 至于延迟层的组合,从光学设计、生产能力、材料的选择等的角度,优选使用由具有 $n_x > n_y > n_z$ 的双轴薄膜(B-片)和具有 $n_x \approx n_y < n_z$ 的半单轴薄膜(正C-片)组成的两层的组合。

[0151] 构成第一延迟区的第一延迟层优选具有满足下面所示的式 5) 和 6) 的波长色散特性。

[0152] 构成第一延迟区的第二延迟层优选具有满足下面所示的式 7) 和 8) 的波长色散特性,它们优选有效地限制与波长色散特性有关的色移。

[0153] 式 5)

$$[0154] \quad 1.05 \leq R_{th_{11}}(450)/R_{th_{11}}(550) \leq 1.15$$

[0155] 式 6)

$$[0156] \quad 0.90 \leq R_{th_{11}}(650)/R_{th_{11}}(550) \leq 0.98$$

[0157] 式 7)

$$[0158] \quad 0.95 \leq R_{th_{12}}(450)/R_{th_{12}}(550) \leq 1.10$$

[0159] 式 8)

$$[0160] \quad 0.90 \leq R_{th_{12}}(650)/R_{th_{12}}(550) \leq 1.05$$

[0161] 在这些式中, $R_{th_{11}}(\lambda)$ 是第一延迟区的第一延迟层在厚度方向于测定波长 λ (nm) 下的延迟值, $R_{th_{12}}(\lambda)$ 是第一延迟区的第二延迟层的厚度方向于测定波长 λ (nm) 下的延迟值。

[0162] 从安装构造中漏光和色调变化的角度,构成第一延迟区的第一延迟层和第二延迟层优选具有分别满足 $R_{th_{11}} < 0$ 和 $R_{th_{12}} > 0$ 的延迟值。

[0163] 从第一延迟层和第二延迟层之间的粘性的角度,含有第一延迟层和第二延迟层的第一延迟区优选通过三层或多层并插入没有延迟的层构成。

[0164] 具体地说,第一延迟区优选通过包含以下三层构成:含有平均酰基取代度 DS 满足 $2.0 < DS < 2.6$ 的纤维素酰化物作为主要成分的层(本文下面,也称之为“支撑体”)、含有带极性基团的聚乙烯醇树脂或丙烯酸类树脂的层(本文下面,也称之为“中间层”)、和其中垂直取向的液晶化合物以取向状态固定的层(本文下面,也称之为“延迟层”)。

[0165] 上述延迟层相当于第一延迟层并且上述支撑体相当于第二延迟层。

[0166] 作为包括由具有 $n_x > n_y > n_z$ 的双轴薄膜(B-片)和具有 $n_x \approx n_y < n_z$ 的半单轴薄膜(正C-片)组成的两层的组合的第一延迟区的具体实例,下面描述了其中将用作双轴薄膜的纤维素酰化物薄膜与将用作正C-片的延迟层(其中将棒状液晶化合物垂直取向然后固定)组合的构造。

[0167] 该构造具体是包括由纤维素酰化物组成的双轴薄膜以及延迟层的叠层,其中,在该延迟层中,涂布有含棒状液晶化合物的组合物并且液晶化合物的取向状态被固定。

[0168] 该叠层通过如下构成:在 $R_{e_{12}}$ 为 80-150nm、 $R_{th_{12}}$ 为 -100 至 10nm 并且 $|R_{th}/R_e|$ 为 0.8-1.1 的 20-50 μm 的双轴薄膜(B-片)上提供 $R_{e_{11}}$ 为 -10 至 10nm 和 $R_{th_{11}}$ 为 -250nm 至 -100nm 的 0.5-2.0 μm 的半单轴薄膜(正C-板片)的延迟层。

[0169] 由两层组成的叠层形成具有 R_e 为 100–250nm 和 R_{th} 为 -150 至 10nm 的第一延迟区。

[0170] [支撑体]

[0171] 支撑体优选是纤维素酰化物薄膜。

[0172] [纤维素酰化物薄膜]

[0173] 纤维素酰化物包括纤维素酰化物化合物和具有酰基取代的纤维素骨架的化合物，它是通过向作为原料的纤维素中生物或化学地加入官能团获得的。

[0174] 纤维素酰化物是纤维素和酸的酯。构成该值的酸优选是有机酸，更优选羧酸，甚至更优选具有 2–22 个碳原子的脂肪酸，最优选具有 2–4 个碳原子的低级脂肪酸。

[0175] [纤维素酰化物薄膜的酰基取代度]

[0176] 本发明的纤维素酰化物是通过将纤维素的羟基酰基化获得的化合物。

[0177] 本发明的纤维素酰化物优选含有平均酰基取代度 DS 满足 $2.00 < DS < 2.60$ 的纤维素酰化物作为主要成分。

[0178] 当纤维素酰化物由单一聚合物组成时，术语“作为主要成分”是指该聚合物，当纤维素酰化物由多种聚合物组成时，术语“作为主要成分”是指在多种聚合物中具有最高质量分数的聚合物。

[0179] 纤维素酰化物中纤维素的羟基的取代度的测定没有特别的限制并测定取代纤维素的羟基的乙酸和 / 或具有 3–22 个碳原子的脂肪酸的结合度以通过计算获得该取代度，该测定可以通过按照 ASTM D-817-91 的方法进行。

[0180] 当纤维素酰化物的酰基取代度用 DS 表示时， DS 优选满足 $2.00 < DS < 2.60$ ，更优选满足 $2.00 < DS < 2.50$ ，甚至更优选满足 $2.10 < DS < 2.50$ ，尤其优选满足 $2.20 < DS < 2.45$ 。

[0181] 从获得偏振片足够的水分稳定性和足够的耐用性的角度，酰基取代度优选大于 2.00。优选酰基取代度小于 2.60，这是由于获得光学特性、有机溶剂中的溶解度和与可用作添加剂的缩聚产物的兼容性优异的纤维素酰化物。

[0182] 纤维素酰化物中包含的酰基没有特别的限制，可以是脂肪族酰基或芳香族酰基，并且可以是单一的或者是其两种或更多种的混合物。酰基的碳原子数优选是 2–22，尤其优选 2 或 3。酰基包括，例如，纤维素的烷基羰基酯基、纤维素的烯基羰基酯基、纤维素的芳香族羰基酯基或纤维素的芳香族烷基羰基酯基，这些基团还可以具有取代基。酰基的优选实例包括乙酰基、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、叔丁酰基、环己羰基、油酰基、苯甲酰基、萘羰基和肉桂酰基。其中，优选乙酰基、丙酰基、丁酰基、十二烷酰基、十八烷酰基、叔丁酰基、油酰基、苯甲酰基、萘羰基和肉桂酰基，更优选乙酰基、丙酰基和丁酰基，甚至更优选乙酰基和丙酰基，最优选乙酰基。

[0183] [纤维素酰化物薄膜的制备]

[0184] 可用于本发明的延迟薄膜中包含的支撑体优选是含有上述纤维素酰化物的纤维素酰化物薄膜。

[0185] 纤维素酰化物薄膜的制备方法优选包括将浓液流延到支撑体上并将溶剂蒸发形成纤维素酰化物薄膜的成膜步骤、将薄膜拉伸的拉伸步骤、将薄膜干燥的干燥步骤，和在干燥步骤结束之后使薄膜在 150–200℃ 的温度下经过至少 1 分钟的热处理的步骤。

[0186] (成膜步骤)

[0187] 在本发明中,纤维素酰化物薄膜等的已知成膜方法可以广泛使用,并且优选按照溶液流延成膜法制备,根据溶液流延成膜法,通过使用将纤维素酰化物溶解在有机溶剂中制得的溶液(浓液)制备薄膜。

[0188] 有机溶剂优选含有选自以下的溶剂:具有 3-12 个碳原子的醚、具有 3-12 个碳原子的酮、具有 3-12 个碳原子的酯和具有 1-6 个碳原子的卤代烃。该醚、酮和酯可以具有环结构。也可以使用具有醚、酮和酯(即,-O-、-CO- 和 -COO-)中任意两个或更多个的官能团的化合物作为有机溶剂,有机溶剂可以具有其它官能团,例如,醇羟基。当为具有两种或更多种官能团的有机溶剂时,所包含的碳原子数可以落入具有任意这些官能团的化合物中包含的碳原子数的范围内。

[0189] 具有 3-12 个碳原子的醚的实例包括二异丙醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、茴香醚和苯乙醚。

[0190] 具有 3-12 个碳原子的酮的实例包括丙酮、甲基乙基酮、二乙酮、二异丁酮、环己酮和甲基环己酮。

[0191] 具有 3-12 个碳原子的酯的实例包括甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸戊酯。

[0192] 具有两种或更多种官能团的有机溶剂的实例包括乙酸 2-乙氧基乙酯、2-甲氧基乙醇和 2-丁氧基乙醇。

[0193] 卤化烃中包含的碳原子数优选为 1 或 2,最优选为 1。卤化烃的卤素优选为氯原子。卤化烃的氢原子用卤素取代的比例优选为 25 摩尔%-75 摩尔%,更优选为 30 摩尔%-70 摩尔%,甚至更优选为 35 摩尔%-65 摩尔%,最优选为 40 摩尔%-60 摩尔%,二氯甲烷是代表性的卤化烃。

[0194] 两种或多种有机溶剂可以混合物使用。

[0195] 纤维素酰化物溶液可以按照常规方法制得。在常规方法中,在不低于 0℃(室温或高温)的温度下处理溶液。可以使用通常的溶液流延成膜法中的浓液的制备方法和装置进行溶液的制备。在常规方法中,作为有机溶剂优选使用卤化烃(特别是二氯甲烷)。

[0196] 将纤维素酰化物的量调整为在该溶液中含有 10 重量%-40 重量%。纤维素酰化物在溶液中的量优选为 10 重量%-30 重量%。有机溶剂(主溶剂)中可以添加后述的适当添加剂。

[0197] 该溶液可以通过在常温(0~40℃)下搅拌纤维素酰化物和有机溶剂进行制备。高浓度的溶液也可以在加压和加热条件下搅拌。具体而言,将纤维素酰化物和有机溶剂加入加压容器中密闭,在加压下溶剂的常温的沸点以上、且溶剂不沸腾的范围的温度下边加热边搅拌。加热温度通常为 40℃以上,优选为 60-100℃,更优选为 80-110℃。

[0198] 由制得的纤维素酰化物溶液(浓液),通过溶液流延成膜法能够制得纤维素酰化物薄膜。

[0199] 浓液在滚筒或带上流延,使溶剂蒸发而形成薄膜。流延前的浓液优选以固体成分量为 18 重量%-35 重量%的方式调整浓度。滚筒或带的表面优选经镜面抛光。溶液流延成膜法中的流延和干燥方法,在美国专利 2,336,310、2,367,603、2,492,078、2,492,977、2,492,978、2,607,704、2,739,069, 和 2,739,070、英国专利 640,731 和 736,892、

JP-B-45-4554(本文使用的术语“JP-B”是指“已审日本专利公报”)、JP-B-49-5614、JP-A-60-176834、JP-A-60-203430 和 JP-A-62-115035 中有记载。

[0200] 浓液优选在表面温度为 10℃ 以下的滚筒或带上流延。流延之后优选用空气干燥至少 2 秒钟。将得到的薄膜从滚筒或带上剥离,再以温度从 100℃ 逐渐改变至 160℃ 的高温风进行干燥,使残留溶剂蒸发。以上方法在 JP-B-5-17844 中有记载。根据该方法,可以缩短从流延到剥离的时间。为了实施该方法,必须在流延时的滚筒或带的表面温度下使浓液凝胶化。

[0201] (共流延)

[0202] 可用于本发明的纤维素酰化物薄膜优选是通过溶液流延成膜法成膜之后通过拉伸制得的。而且,溶液流延成膜优选是按照共流延法同时或者连续多层流延成膜。其原因在于获得具有所需延迟值的薄膜。

[0203] 在本发明中,制得的纤维素酰化物溶液可以流延在用作金属支撑体的光滑带或滚筒上,因为可以将单层溶液或两层或多层的多个纤维素酰化物溶液共流延其上。当共流延多个纤维素酰化物溶液时,可以将纤维素酰化物溶液通过在金属支撑体的前进方向间隔设置的多个流延口分别流延到金属支撑体上以层叠在支撑体上,由此形成薄膜。例如,使用 JP-A-61-158414、JP-A-1-122419 和 JP-A-11-198285 中记载的方法。也能够通过从 2 个流延口流延纤维素酰化物溶液来成膜。例如使用 JP-B-60-27562、JP-A-61-94724、JP-A-61-947245、JP-A-61-104813、JP-A-61-158413 和 JP-A-6-134933 中记载的方法。而且,也能够使用 JP-A-56-162617 中记载的将高粘度纤维素酰化物溶液的液流由低粘度的纤维素酰化物溶液包裹并同时挤出所得的高粘度、低粘度的纤维素酰化物溶液的纤维素酰化物薄膜的流延方法,而且,优选 JP-A-61-94724 或 JP-A-61-94725 中记载的表面侧溶液含有作为差溶剂的醇的量大于内侧溶液中的实施方式。

[0204] 此外,也能够通过使用 2 个流延口形成薄膜,其中通过第一流延口在金属支撑体上形成薄膜然后将其剥离,和在与金属支撑体接触的薄膜的表面上通过第二流延口进行第二流延。例如,使用 JP-B-44-20235 中记载的方法。流延的纤维素酰化物溶液彼此可以相同或不同,没有特别的限制。为了赋予多个纤维素酰化物层各种功能,可以从各个流延口将对应功能的纤维素酰化物溶液流延。可用于本发明的纤维素酰化物溶液也能够与其他功能层(例如粘合层、染料层、防静电层、防光晕层、紫外线吸收层或偏振层)同时流延。

[0205] 当按照常规技术使用单层溶液时,优选将高浓度且高粘度纤维素酰化物溶液挤出以实现薄膜所需的厚度。这种情况下,然而,纤维素酰化物溶液的稳定性差而产生固体材料,由此经常带来问题,例如,因外来物质产生缺陷或者平面度降低。为了解决这些问题,通过不同流延口流延多种纤维素酰化物溶液可以同时将高密度溶液挤到金属支撑体上,结果平面度得到改善并且可以制得具有优异薄膜性能的薄膜。此外,由于可以使用稠纤维素酰化物溶液,因此可以降低干燥载荷并且可以提高薄膜的加工速度。

[0206] 按照共流延的情况,通过共流延纤维素酰化物的取代度不同的纤维素酰化物溶液,可以制得层叠结构的纤维素酰化物薄膜。

[0207] 而且,将添加剂,例如增塑剂、紫外线吸收剂或细粒的浓度不同的纤维素酰化物溶液共流延制得具有层叠结构的纤维素酰化物薄膜。例如,可以将细粒大量加入到表面层或者可以仅加入到表面层。增塑剂和紫外线吸收剂可以大量加入到内层而不是表面层,或者

可以仅加入到内层。在内层和表面层之间的增塑剂或紫外线吸收剂的类型可以不同。例如，低挥发性增塑剂和 / 或紫外线吸收剂可以加入到表面层中，并且可以将塑性优异的增塑剂或紫外线吸收性能优异的紫外线吸收剂加入到内层。也优选仅将脱模剂加入到金属支撑体侧表面层中的实施方式。为了在冷却滚筒法中通过冷却金属支撑体来使溶液胶凝，优选将作为差溶剂的醇以比加入到内层的量大的量加入到表面层。在表面层和内层之间的 T_g 可以不同，并且内层的 T_g 优选低于表面层的。流延的纤维素酰化物溶液的粘度在表面层和内层之间可以不同，并且表面层的溶液的粘度低于内层的粘度，但是，内层的溶液的粘度可以小于表面层的粘度。

[0208] 从由金属支撑体剥离的角度，支撑体优选是由平均酰基取代度 DS 满足 $2.0 < DS < 2.6$ 的纤维素酰化物和平均酰基取代度为 $2.6-3.0$ 的纤维素酰化物组成的叠层的支撑体。

[0209] (薄膜的厚度)

[0210] 作为延迟薄膜的支撑体的可用于本发明的纤维素酰化物薄膜的厚度优选是 $10-80\ \mu\text{m}$ ，更优选 $20-60\ \mu\text{m}$ ，甚至更优选 $20-40\ \mu\text{m}$ 。考虑到加工成偏振片等时的操作性以及抑制偏振片卷曲，优选厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 以上。而且，在任意运输方向和宽度方向，可用于本发明的纤维素酯薄膜的厚度的不匀性优选是 $0-2\%$ ，更优选 $0-1.5\%$ ，尤其优选 $0-1\%$ 。

[0211] (薄膜的雾度)

[0212] 可用于本发明的纤维素酰化物薄膜或延迟薄膜的雾度优选是 $0.01-1.0\%$ ，更优选 $0.05-0.8\%$ ，甚至更优选 $0.1-0.7\%$ ，优选高透明度的薄膜作为光学薄膜，这是由于可以使用大量来自光源的光而没有任何光损失。使用雾度仪 HGM-2DP (由 Suga Test Instruments Co., Ltd. 制造) 按照 JIS K-6714 测定薄膜的雾度。

[0213] (薄膜的尺寸变化)

[0214] 就可用于本发明的纤维素酰化物薄膜的尺寸稳定性而言，薄膜在 60°C 和 $90\%\text{RH}$ 的条件下静置 24 小时 (高湿度下) 时的尺寸变化率和薄膜在 80°C 和 $5\%\text{RH}$ 的条件下静置 24 小时 (高温下) 时的尺寸变化率均优选是 0.5% 以下，更优选 0.3% 以下，甚至更优选 0.15% 以下。

[0215] (添加剂)

[0216] 可用于本发明的延迟薄膜的支撑体含有至少一种选自由下面所示的 i) 和 ii) 组成的组的化合物。

[0217] 添加该化合物可以容易地调整因赋予疏水性引起的透湿性和水分含量并容易地调整因赋予塑性引起的机械性能。

[0218] i) 缩聚酯，含有至少一个芳香二羧酸残基的平均碳数为 $5.5-10.0$ 的二羧酸残基，和

[0219] ii) 糖酯，含有 $1-12$ 个吡喃糖结构或呋喃糖结构，其中至少一个羟基用芳香酯酯化。

[0220] 化合物 i) 或 ii) 具有增塑剂的功能，并且当将包含其中将化合物 i) 或 ii) 加入到上述平均酰基取代度 DS 满足 $2.00 < DS < 2.60$ 的纤维素酰化物中的纤维素酰化物薄膜的延迟薄膜用作偏振片的保护薄膜时，偏振片的耐用性得到改善。

[0221] [i) 缩聚酯]

[0222] 含有至少一个芳香二羧酸残基的平均碳数为 5.5-10.0 的二羧酸残基的缩聚酯 i) 是由至少一种含有芳香环的二羧酸（也称之为芳香二羧酸）和至少一种二醇获得的化合物。

[0223] 至于该缩聚酯的具体结构和特征，可以参照 JP-A-2012-56995 的第 [0039]-[0054] 段的记载。

[0224] 纤维素酰化物薄膜中缩聚酯相对于纤维素酰化物的含量优选是 1-30 重量%，更优选 3-25 重量%，甚至更优选 5-20 重量%。

[0225] [ii) 糖酯]

[0226] 下面描述含有 1-12 个吡喃糖结构或呋喃糖结构，其中至少一个羟基用芳香酯酯化的糖酯 ii)（也称之为“ii) 糖酯”）。

[0227] 通过向纤维素酰化物薄膜中加入糖酯化合物，在拉伸之后对该薄膜进行湿度和热处理时内部雾度不受损，而且不损害光学特性呈现性能。而且，当在液晶显示器中使用可用于本发明的纤维素酰化物薄膜时，可以大大改善面内对比度。

[0228] 至于糖酯的具体结构和特性，可以参见 JP-A-2012-56995 的第 [0100]-[0124] 段的记载。

[0229] 纤维素酰化物薄膜中糖酯化合物相对于纤维素酰化物的含量优选是 2-30 重量%，更优选 3-25 重量%，甚至更优选 5-20 重量%。

[0230] 当将具有下面所述的负固有双折射的添加剂与糖酯化合物一起使用时，糖酯化合物的添加量（重量份）相对于具有负固有双折射的添加剂的量（重量份）优选是 2-10 倍（重量比），更优选 3-8 倍（重量比）。

[0231] 而且，当将下面所述的聚酯增塑剂与糖酯化合物一起使用时，糖酯化合物的添加量（重量份）相对于聚酯增塑剂的量（重量份）优选是 2-10 倍（重量比），更优选 3-8 倍（重量比）。

[0232] 糖酯化合物可以单个使用或者两种或更多种混合使用。

[0233] 各种低分子量或聚合物添加剂（例如，劣化防止剂、紫外线防止剂、延迟（光学各向异性）调整剂、剥离促进剂、红外线吸收剂或细粒）可以在纤维素酰化物薄膜加工的任意步骤根据所需用途加入到纤维素酰化物薄膜中。添加剂可以是固体或油性材料。即，其熔点或沸点没有特别的限制。至于具体化合物的实例，可以参见 JP-A-2012-56995 的第 [0055]-[0099] 段的记载。其添加时间可以是纤维素酰化物溶液（浓液）的制备步骤期间的任意时间，并且该添加也可以在浓液制备步骤的最后阶段通过加入添加剂制备浓液的步骤来进行。每种添加剂的添加量没有特别的限制，只要呈现功能。当纤维素酰化物树脂层由多层组成时，添加的添加剂的类型和量可以变化。

[0234] （延迟呈现剂）

[0235] 为了呈现延迟，可以使用具有至少两个芳香环的化合物作为延迟呈现剂。

[0236] 具有至少两个芳香环的化合物当其均匀取向时优选呈现出光学正单轴性，并且该化合物优选是还呈现出液晶性并且其中这两个芳香环形成牢固部分的化合物。

[0237] 具有至少两个芳香环的化合物的分子量优选是 300-1,200，更优选 400-1,000。

[0238] 为了将光学特性特别是 Re 调整至优选值，拉伸是有效的。为了提升 Re，必需提高薄膜面内的折射率各向异性，并且其一种方法是通过拉伸来强化聚合物薄膜的主链的取

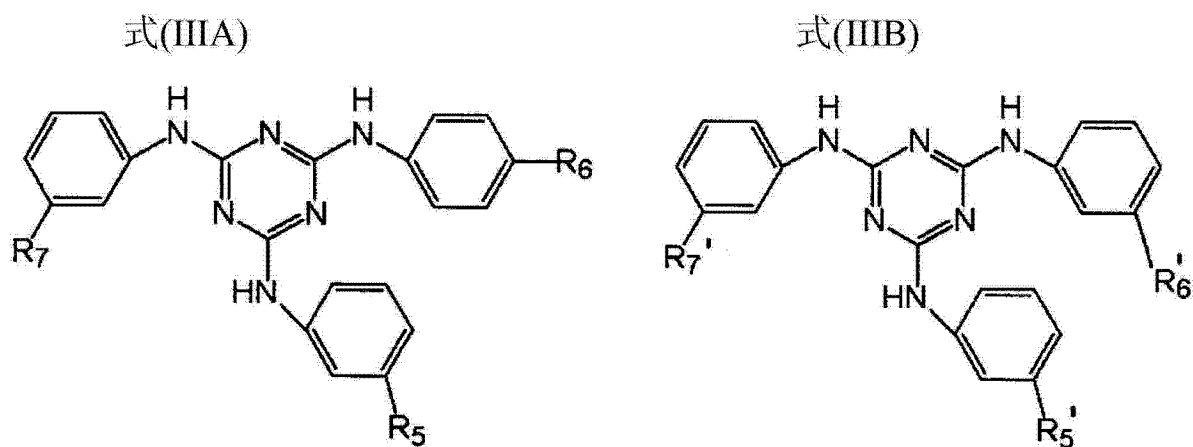
向。而且,通过使用具有大折射率各向异性的化合物作为添加剂,也可以进一步提升薄膜的折射率各向异性。例如,在具有至少两个芳香环的化合物中,当排列聚合物主链的力因拉伸而运动时,化合物的取向性能得到强化,由此容易调整薄膜以具有所需光学特性。

[0239] 具有至少两个芳香环的化合物的实例包括 JP-A-2003-344655 中记载的三嗪化合物、JP-A-2002-363343 中记载的棒状化合物、以及 JP-A-2005-134884 和 JP-A-2007-119737 中记载的结晶化合物。更优选三嗪化合物和棒状化合物。

[0240] 可以组合使用两种以上具有至少两个芳香环的化合物。

[0241] 支撑体优选含有下面所示的式 (IIIA) 或 (IIIB) 代表的化合物作为延迟呈现剂。通过含有式 (IIIA) 或 (IIIB) 代表的化合物,单位层厚度的光学特性呈现性能增加有助于降低层厚度。

[0242]



[0243] 在式 (IIIA) 和 (IIIB) 中, R_5 - R_7 各自独立地代表 $-OCH_3$ 或 $-CH_3$, 并且 R_5' 至 R_7' 各自独立地代表 $-OCH_3$ 或 $-CH_3$ 。

[0244] 基于与纤维素酰化物的重量比,加入到纤维素酰化物薄膜中的具有至少两个芳香环的化合物的量优选是 0.05-10%,更优选 0.5-8%,甚至更优选 1-5%。

[0245] [其它添加剂]

[0246] 此外,可以向纤维素酰化物薄膜中加入例如抗氧化剂、剥离促进剂或细粒的添加剂。

[0247] (抗氧化剂)

[0248] 为了防止降解,例如,因氧化解聚,可以在本发明的延迟薄膜中使用抗氧化剂,可以使用的抗氧化剂包括 JP-A-2012-181516 的第 [0120] 段记载的酚或氢醌抗氧化剂和磷抗氧化剂。基于 100 重量份的纤维素酰化物,添加到纤维素酰化物薄膜中的抗氧化剂的量优选是 0.05-5.0 重量份。

[0249] (剥离促进剂)

[0250] 作为减少纤维素酰化物薄膜从流延用金属支撑体上的剥离耐性的添加剂,已知有许多表面活性剂具有显著效果。作为优选的剥离促进剂,磷酸酯表面活性剂、羧酸或羧酸盐表面活性剂、磺酸或硫酸盐表面活性剂或硫酸酯表面活性剂是有效的。而且,与上述表面活性剂的烃链相连的氢原子用氟原子进行部分取代的氟化表面活性剂是有效的。

[0251] 至于其具体实例,可以参见 JP-A-2012-181516 的第 [0124]-[0138] 段中“有机酸”

项中记载的化合物。

[0252] 添加到纤维素酰化物薄膜中的剥离促进剂相对于纤维素酰化物的量优选是 0.05-5 重量%，更优选 0.1-2 重量%，最优选 0.1-0.5 重量%。

[0253] (细粒)

[0254] 从薄膜滑动性和生产稳定性的角度，可以向本发明的延迟薄膜中加入细粒。细粒可以称之为消光剂并且可以是无机化合物或有机化合物。

[0255] 至于细粒的优选实例，可以参照 JP-A-2012-177894 的第 [0024]-[0027] 段的“消光剂细粒”项和 JP-A-2012-181516 的第 [0122]-[0123] 段的“消光剂”项中记载的细粒作为其具体实例。

[0256] 由于细粒小于光的波长，因此仅当细粒大量添加时薄膜的雾度才增加，并且当其实用于 LCD 时几乎不导致缺陷，例如，对比度降低或者产生亮点。当其量不太小时，防止吱吱嘎嘎声并获得耐擦伤性。基于上面，相对于纤维素酰化物薄膜的细粒的含量优选在 0.01-5.0 重量%的范围内，更优选在 0.03-3.0 重量%的范围内，尤其优选在 0.05-1.0 重量%的范围内。

[0257] [中间层]

[0258] 当层叠两个延迟层时，在这两个延迟层之间可以插入一适当层以改善这两个延迟层之间的粘性并调整界面（层叠时的表面）（下面，将该层称之为中间层）的状态。

[0259] 中间层优选是含有带极性基团的聚乙烯醇树脂或丙烯酸类树脂的层。

[0260] (聚乙烯醇树脂)

[0261] 作为中间层的材料，可以使用聚乙烯醇树脂。作为聚乙烯醇树脂，可以使用改性或未改性的聚乙烯醇。

[0262] 该材料可以选自用于水平取向薄膜的已知材料以及用于垂直取向薄膜的已知材料。该改性或未改性的聚乙烯醇已用作垂直取向薄膜，并且通过向用于形成延迟层的组合中添加后面所述的鎘盐化合物，由于鎘盐化合物和中间层之间的相互作用、鎘盐化合物和液晶化合物之间的相互作用等，因此所述液晶分子可以在中间层界面垂直取向。在改性聚乙烯醇中，优选使用含有带可聚合基团的单元的聚乙烯醇的中间层，这是由于与延迟层的粘性进一步提高。

[0263] 优选至少一个羟基用具有环氧乙基部分或氮杂环丙基部分的基团取代的聚乙烯醇，例如，优选日本专利 3,907,735 的第 [0071]-[0095] 段中记载的改性聚乙烯醇。

[0264] (具有极性基团的丙烯酸类树脂)

[0265] 作为中间层的材料，也可以使用具有极性基团的丙烯酸类树脂。考虑到产率，使用具有极性基团的丙烯酸类树脂形成中间层的情形是优选的，这是由于即使作为支撑体的纤维素酰化物薄膜不经过皂化处理也能够获得足够的粘性，并因此可以简化延迟薄膜的制备方法。

[0266] 具有极性基团的丙烯酸类树脂优选是含有得自带有极性基团和（甲基）丙烯酰基的化合物的重复单元的树脂。

[0267] 在本发明中，丙烯酰基和甲基丙烯酰基总称为“（甲基）丙烯酰基”。

[0268] 极性基团是指两个彼此相连的原子的电负性之差大，具体包括至少一种选自羟基、羰基、羧基、氨基、硝基、铵基和氰基的组成的组的极性基团，尤其优选羟基。

[0269] 本发明的具有极性基团的丙烯酸类树脂可以含有没有极性基团的重复单元或者可以含有除得自具有(甲基)丙烯酰基的化合物的重复单元之外的重复单元。

[0270] 从增加支撑体层的粘性的角度,具有极性基团的丙烯酸类树脂优选是含有得自每个分子中有三个以上官能团的化合物的重复单元和得自具有极性基团和一个(甲基)丙烯酰基的化合物的重复单元的树脂。

[0271] (每个分子中具有三个以上官能团的化合物)

[0272] 每个分子中具有三个以上官能团的化合物包括具有可聚合官能团(可聚合不饱和和双键),例如,(甲基)丙烯酰基、乙烯基、苯乙烯基或烯丙基的化合物,并优选具有(甲基)丙烯酰基或 $-C(O)OCH=CH_2$ 的化合物。尤其优选下面所述的每个分子中具有三个以上(甲基)丙烯酰基的化合物。

[0273] 具有可聚合官能团的化合物的具体实例包括亚烷基二醇的二(甲基)丙烯酸酯、聚氧亚烷基二醇的二(甲基)丙烯酸酯、多元醇的二(甲基)丙烯酸酯、氧化乙烯或氧化丙烯加成物的二(甲基)丙烯酸酯、环氧基(甲基)丙烯酸酯、尿烷(甲基)丙烯酸酯和聚酯(甲基)丙烯酸酯。

[0274] 其中,优选多元醇和(甲基)丙烯酸的酯。例如,季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO-改性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、PO-改性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO-改性的磷酸三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、1,2,3-环己烷四甲基丙烯酸酯、尿烷丙烯酸酯、聚酯聚丙烯酸酯和己内酯-改性的三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯。

[0275] 作为每个分子中具有三个以上官能团的化合物,也可以使用可商购获得的产品。例如,作为具有(甲基)丙烯酰基的多官能丙烯酸酯化合物,列举有Nippon Kayaku Co., Ltd. 生产的KAYARAD PET30、KAYARAD DPHA、KAYARAD DPCA-30和KAYARAD DPCA-120。作为尿烷丙烯酸酯,列举有Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. 生产的U15HA、U4HA和A-9300和Daicel UCB Co., Ltd. 生产的EB5129。

[0276] 中间层尤其优选含有具有极性基团的丙烯酸类树脂的层,其中丙烯酸类树脂层是其中丙烯酸单体经光或热交联并且极性基团是羟基的层。因此,该中间层可以使得棒状液晶化合物在延迟层中有效地垂直取向。

[0277] (中间层的形成方法)

[0278] 中间层可以通过在作为支撑体的纤维素酰化物薄膜上直接涂布用于形成中间层的组合物或者通过其它层并干燥形成。

[0279] 当中间层的材料是聚乙烯醇树脂时,优选使用含有水或醇性溶剂作为主要成分并向其中适当添加有机溶剂的溶剂。

[0280] 当中间层的材料是具有极性基团的丙烯酸类树脂时,优选使用具有能够溶解纤维素酰化物的性能的溶剂或者具有能够溶胀纤维素酰化物的性能的溶剂。

[0281] 随着具有能够溶胀纤维素酰化物的性能的溶剂溶胀纤维素酰化物薄膜,形成具有极性基团的丙烯酸类树脂的化合物渗透到纤维素酰化物薄膜中。而且,具有能够溶解纤维素酰化物的性能的溶剂溶解纤维素酰化物薄膜从而将纤维素酰化物扩散到中间层中。因

此,纤维素酰化物薄膜呈现出与中间层的优异粘性,即使其不经过皂化处理。

[0282] [具有能够溶解纤维素酰化物的性能的溶剂]

[0283] 具有能够溶解纤维素酰化物的性能的溶剂是指具有这样性能的溶剂:当尺寸为 24mm x36mm(厚度:80 μ m)的纤维素酰化物薄膜在一 15cm³的其中装有该溶剂的瓶中于室温(25℃)浸泡 60 秒钟然后取出,接着将浸泡后的溶液经凝胶渗透色谱法(GPC)分析,纤维素酰化物的峰面积是 400mV/sec 以上。或者,具有能够溶解纤维素酰化物的性能的溶剂也是指具有这样性能的溶剂:当尺寸为 24mm x36mm(厚度:80 μ m)的纤维素酰化物薄膜在一 15cm³的其中装有该溶剂的瓶中于室温(25℃)静置 24 小时随后适当摇晃瓶等时,薄膜完全溶解失去其形状。

[0284] 具有能够溶解纤维素酰化物的性能的溶剂可以单独使用或者两种以上混合使用。

[0285] 具有能够溶解纤维素酰化物的性能的溶剂包括,例如乙酸甲酯、丙酮和二氯甲烷,优选乙酸甲酯或丙酮。

[0286] [具有能够溶胀纤维素酰化物的性能的溶剂]

[0287] 具有能够溶胀纤维素酰化物的性能的溶剂是指具有这样性能的溶剂:当将尺寸为 24mm x36mm(厚度:80 μ m)的纤维素酰化物薄膜垂直放入一 15cm³其中装有该溶剂的瓶中于室温(25℃)浸泡 60 秒钟并在适当摇晃瓶的同时观察,发现弯曲或变形(薄膜内,观察到其溶胀部分的尺寸随弯曲或变形而变化,而当为没有能够溶胀纤维素酰化物的性能的溶剂时,没有发现诸如弯曲或变形的变化)。

[0288] 作为具有能够溶胀纤维素酰化物的性能的溶剂,可以使用 JP-A-2008-112177 的第[0026]段中记载的溶剂。

[0289] 例如,使用具有 3-12 个碳原子的醚,例如,二丁基醚或四氢呋喃,具有 3-12 个碳原子的酮,例如,丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、环戊酮或环己酮,具有 3-12 个碳原子的酯,例如,乙酸甲酯或乙酸乙酯,或者具有两个以上官能团的有机溶剂。具有能够溶胀纤维素酰化物的性能的溶剂可以单独使用或者两种以上混合使用。

[0290] 而且,为了控制上述溶剂的影响,可以一起使用既没有能够溶解纤维素酰化物的性能也没有能够溶胀纤维素酰化物的性能的溶剂。

[0291] 作为既没有能够溶解纤维素酰化物的性能也没有能够溶胀纤维素酰化物的性能的溶剂,使用 JP-A-2008-112177 的第[0027]段中记载的溶剂。

[0292] 该溶剂的实例包括甲基异丁基酮(MIBK)、甲醇、乙醇、1-丁醇、2-丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-丙醇、2-甲基-2-丁醇、环己醇、2-辛酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、3-戊酮、3-庚酮、4-庚酮和乙酸异丁酯。

[0293] 作为该溶剂,可以使用既没有能够溶解纤维素酰化物的性能也没有能够溶胀纤维素酰化物的性能的溶剂,并且该既没有能够溶解纤维素酰化物的性能也没有能够溶胀纤维素酰化物的性能的溶剂的量优选是 90 重量%以下,更优选 85 重量%以下,甚至更优选 80 重量%以下。

[0294] 从溶胀支撑体并增加粘性的角度,该溶剂优选含有乙酸甲酯、丙酮和甲基乙基酮中的至少一种。该溶剂优选是含有乙酸甲酯或丙酮和甲基乙基酮的混合溶剂。

[0295] 从在支撑体的适度溶解和粘性之间的平衡的角度,具有能够溶解纤维素酰化物的性能或者能够溶胀纤维素酰化物的性能的溶剂与没有能够溶胀纤维素酰化物的性能的溶

剂之比优选是 10 :90-60 :40。

[0296] 至于用于形成中间层的组合物中溶剂的总量,该组合物中固体含量浓度优选是 1-70 重量%,更优选 2-50 重量%,甚至更优选 3-40 重量%。

[0297] 本发明的延迟薄膜优选在支撑体与中间层之间具有含支撑体的主组成和中间层的主组成的混合层,并且该混合层的厚度优选是 0.3-5.0 μm ,更优选 0.5-4 μm 。

[0298] 混合层的存在强化了支撑体和中间层之间的粘性。优选地,由于足够的粘性,混合层的厚度是 0.3 μm 以上;并且由于当将混合层安装在液晶面板上时,混合层的浓度分布不会引起相分离并且对比度不会降低,混合层的厚度是 5.0 μm 以下。

[0299] 混合层的厚度测定可以通过如下进行:使用切片机在厚度方向切割其横截面,用钨酸染色然后用 SEM 观察横截面。

[0300] 混合层可以通过将具有能够溶解纤维素酰化物的性能或者能够溶胀纤维素酰化物的性能的溶剂加入到用于形成中间层的组合物中来形成。通过选择该具有能够溶解纤维素酰化物的性能或者能够溶胀纤维素酰化物的性能的溶剂的类型和浓度可以控制混合层的厚度。

[0301] [液晶化合物的取向状态被固定的延迟层(延迟层)]

[0302] 下面描述可用于本发明的延迟薄膜中含有的液晶化合物的取向状态固定的延迟层(延迟层)。

[0303] 该延迟层是液晶化合物的垂直取向状态被固定的层。

[0304] 垂直取向是一种液晶分子在层的法线方向取向并且慢轴与该层的法线方向平行的取向状态。尽管尤其优选延迟层的慢轴与该层的法线方向平行,但是可以根据液晶分子的取向状态具有一倾斜角。该倾斜角优选是 3.5° 以下,这是由于面内延迟可以控制在 10nm 以下。

[0305] (液晶化合物)

[0306] 至于液晶化合物,从延迟薄膜的光学特性的角度,优选将含有棒状液晶化合物作为主要成分的组合物垂直取向固定的层。

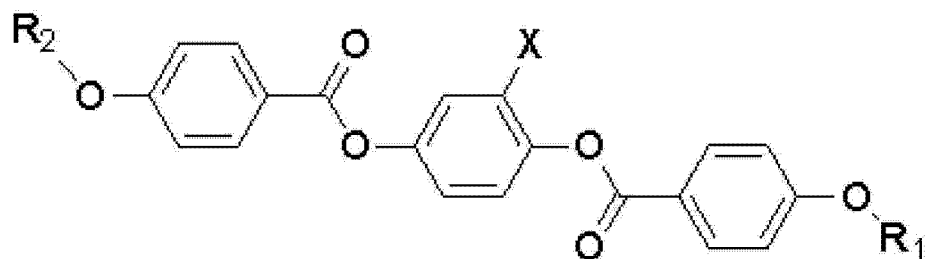
[0307] 棒状液晶化合物的垂直取向固定的层可以起正 C-板的作用。

[0308] 至于可以使用的棒状液晶化合物,JP-A-2009-217256 的第 [0045]-[0066] 段中有记载并且可以参照它们。至于本发明的可用于延迟层的添加剂、可以使用的取向薄膜和垂直液晶层的形成方法,在 JP-A-2009-237421 的第 [0076]-[0079] 段有记载并且可以参照它们。

[0309] 从呈现光学特性的角度,用于形成延迟层的液晶化合物优选是至少一种选自由下面所示的式 (IIA) 代表的化合物和下面所示的式 (IIB) 代表的化合物组成的组的化合物。

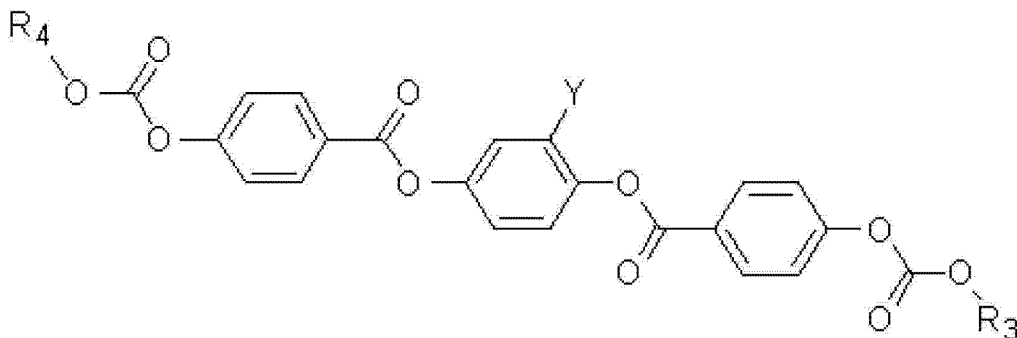
[0310]

式(IIA)



[0311]

式(IIB)



[0312] 在式 (IIA) 和 (IIB) 中 R_1 - R_4 各自独立地代表 $-(CH_2)_n-OOC-CH=CH_2$, n 代表 1-5 的整数, 并且 X 和 Y 各自独立地代表氢原子或甲基。

[0313] 从防止结晶沉淀的角度, 式 (IIA) 和 (IIB) 中的 X 和 Y 中每个优选代表甲基。从呈现作为液晶的性能的角度, n 优选是 1-5 的整数。

[0314] 而且, 从防止结晶沉淀的角度, 延迟层中用于形成延迟层的液晶化合物的含量优选是 70 重量 % 以上, 尤其优选 80 重量 % 以上。当使用式 (IIA) 代表的化合物和式 (IIB) 代表的化合物作为液晶化合物时, 基于延迟层的总固体含量, 其含量优选分别是 3 重量 % 以上, 更优选 5 重量 % 以上, 尤其优选 8 重量 % 以上。

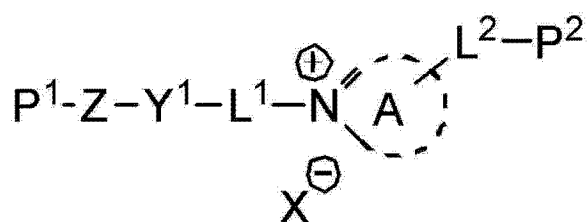
[0315] (式 (I) 代表的鎘盐化合物)

[0316] 可用于本发明的延迟薄膜中含有的延迟层优选含有下面所示的式 (I) 代表的鎘盐化合物。该鎘盐化合物起垂直取向剂的作用, 它加速液晶化合物在取向薄膜界面处垂直取向并且也有助于改善在延迟层和中间层之间的界面的粘性。如果需要的话, 该延迟层可以含有空气界面侧取向控制剂 (例如, 含有带氟脂族基团的重复单元的共聚物), 它控制空气界面侧的取向。

[0317] 加入式 (I) 代表的鎘盐化合物以控制液晶化合物在中间层界面的取向, 并且该鎘盐化合物具有增加在中间层界面附近的液晶分子的倾斜角的作用。

[0318]

式(I)



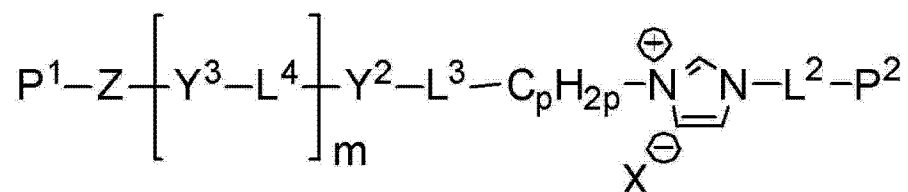
[0319] 在式 (I) 中, 环 A 代表由含氮杂环组成的季铵离子, X 代表阴离子, L¹ 代表二价连接基团, L² 代表单键或二价连接基团, Y¹ 代表含有 5- 元或 6- 元环作为部分结构的二价连接基团, Z 代表含有具有 2-20 个碳原子的亚烷基作为部分结构的二价连接基团, 并且 P¹ 和 P² 各自独立地代表氢原子、羟基、羰基、羧基、氨基、硝基、铵基、氰基或具有可聚合烯键式不饱和基团的一价取代基。

[0320] 环 A 代表由含氮杂环组成的季铵离子。形成环 A 的环的实例包括吡啶环、甲基吡啶环、2, 2'- 双吡啶基环、4, 4'- 双吡啶基环、1, 10- 菲咯啉环、喹诺酮环、噁唑环、噻唑环、咪唑环、吡嗪环、三唑环和四唑环。季铵离子优选是季咪唑鎓离子或季吡啶鎓离子。

[0321] 式 (I) 代表的鎓盐化合物包括下面所示的式 (I-1) 和 (I-2) 代表的鎓盐化合物。

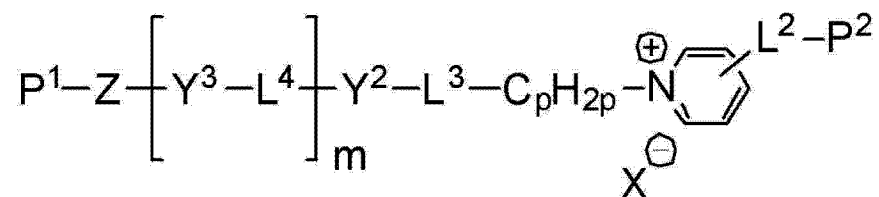
[0322]

式(I-1)



[0323]

式(I-2)

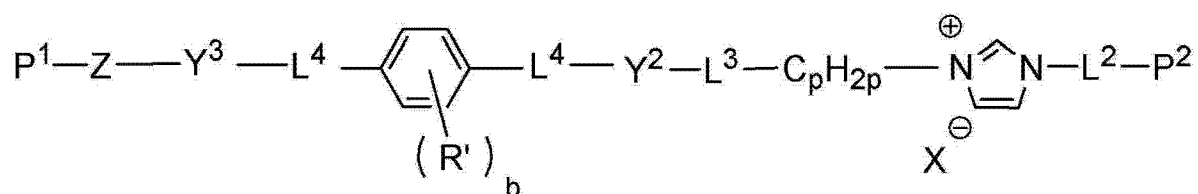


[0324] 在式 (I-1) 和 (I-2) 中, X、L²、Z、P¹ 和 P² 分别具有与式 (I) 中相同的定义, L³ 和 L⁴ 各自独立地代表二价连接基团, Y² 和 Y³ 各自独立地代表可以具有取代基的 6- 元环, m 代表 1 或 2, 当 m 是 2, 两个 L⁴ 和两个 Y³ 彼此可以相同或不同, 并且 p 代表 1-10 的整数。

[0325] 式 (I) 代表的鎓盐化合物包括下面所示的式 (I-3) 和 (I-4) 代表的鎓盐化合物。

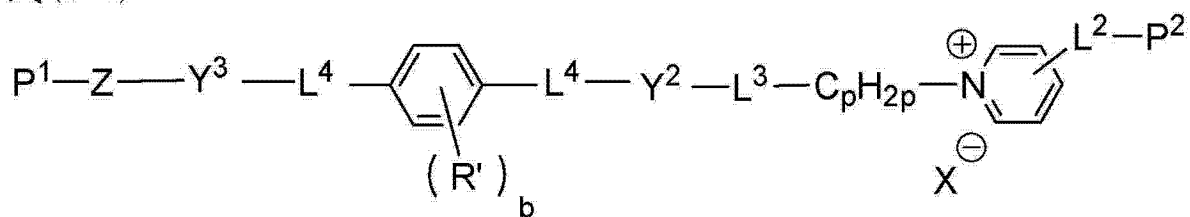
[0326]

式(I-3)



[0327]

式(I-4)



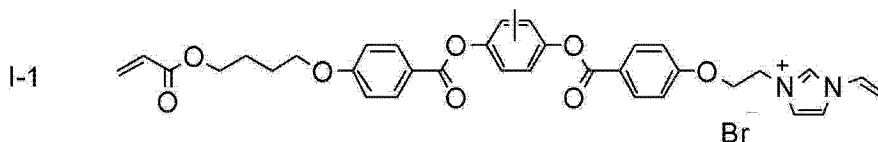
[0328] 在式 (I-3) 和 (I-4) 中, X、L²、Z、P¹、P²、L³、L⁴、Y²、Y³ 和 p 分别具有与式 (I-1) 和 (I-2) 中相同的含义, R' 代表取代基, 并且 b 代表 1-4 的整数。

[0329] R' 代表的取代基的实例与 (I-1) 或 (I-2) 中 Y² 和 Y³ 代表的 6- 元环可以具有的取代基的实例相同, 并且优选范围也相同。具体地说, R' 优选是卤原子、烷基或烷氧基。

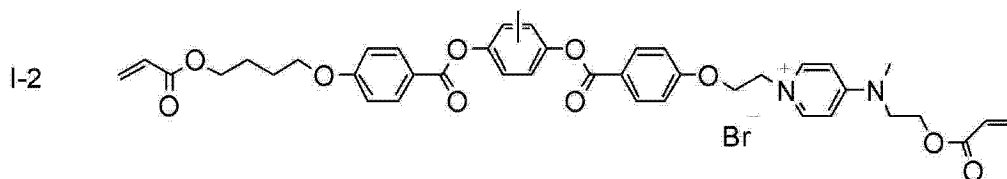
[0330] b 代表 1-4 的整数, 并且优选 1-3, 更优选 2 或 3。

[0331] 下面描述式 (I) 代表的化合物的具体实例。

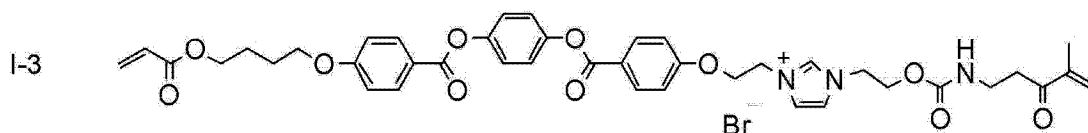
[0332]



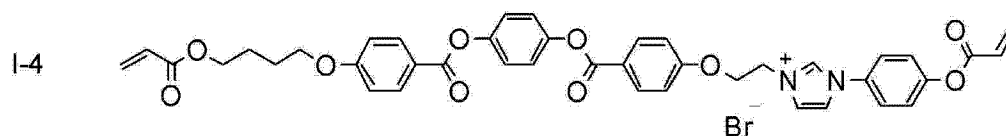
[0333]



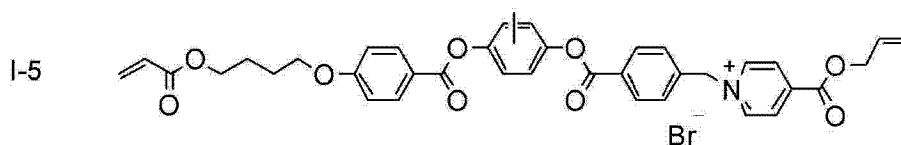
[0334]



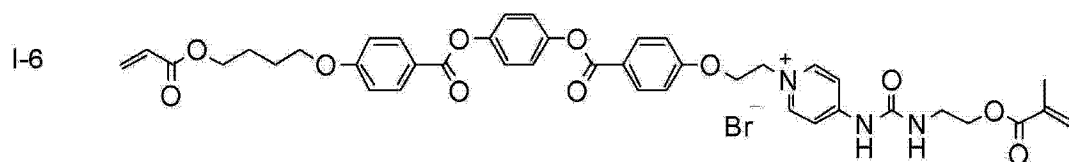
[0335]



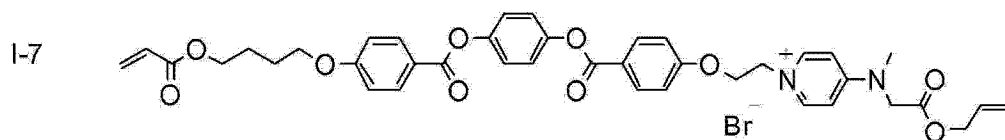
[0336]



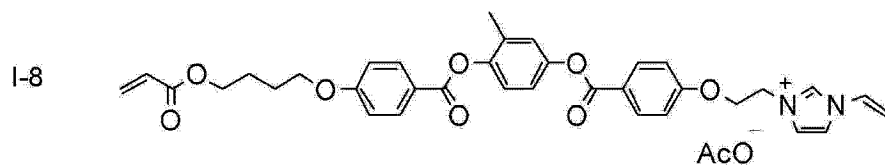
[0337]



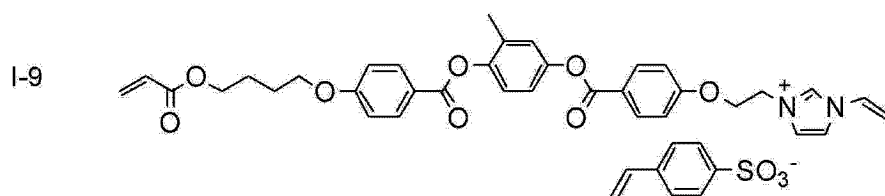
[0338]



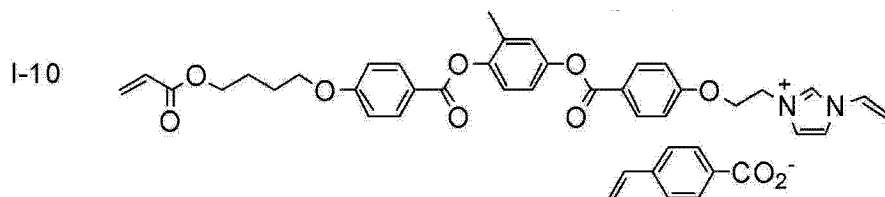
[0339]



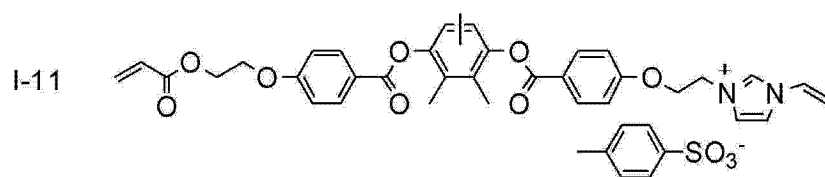
[0340]



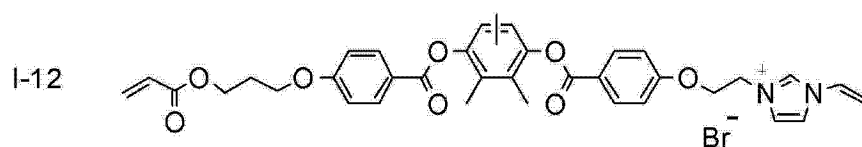
[0341]



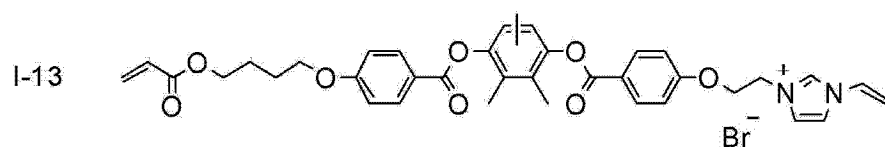
[0342]



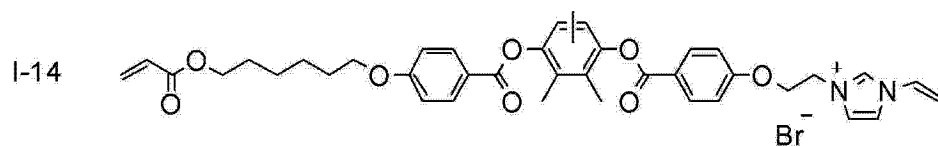
[0343]



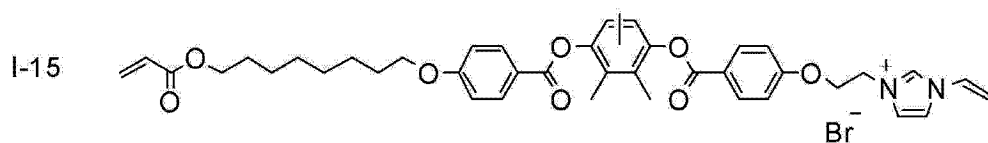
[0344]



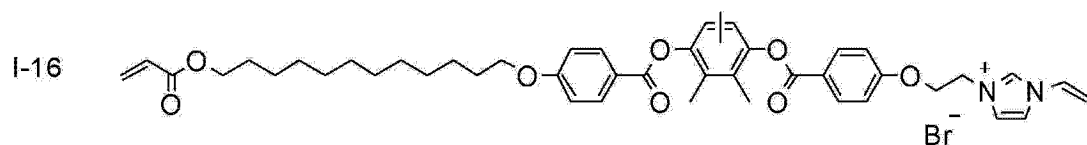
[0345]



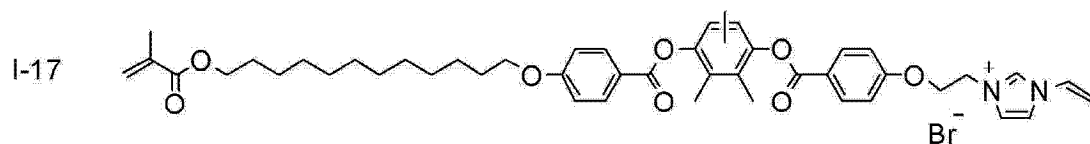
[0346]



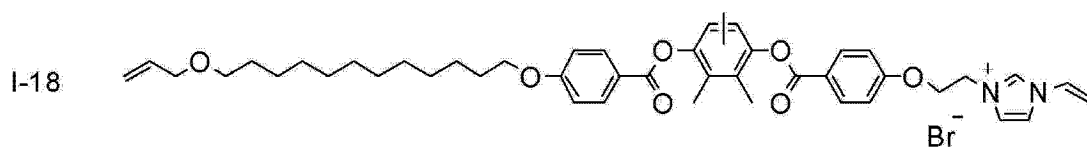
[0347]



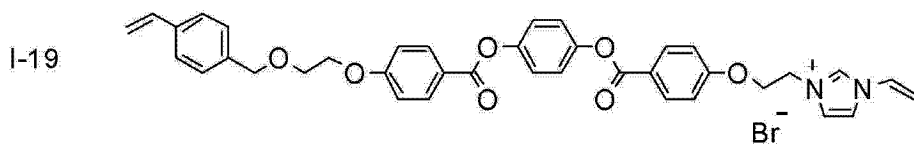
[0348]



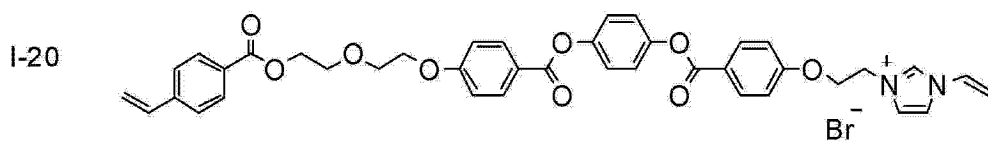
[0349]



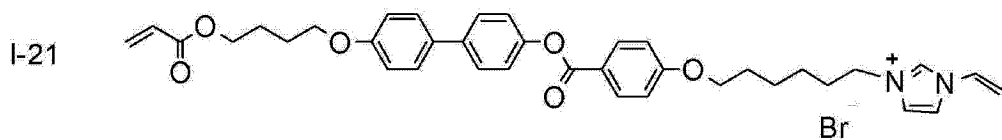
[0350]



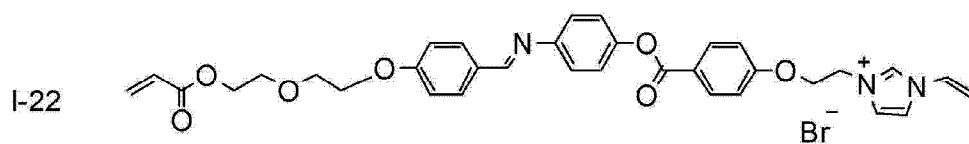
[0351]



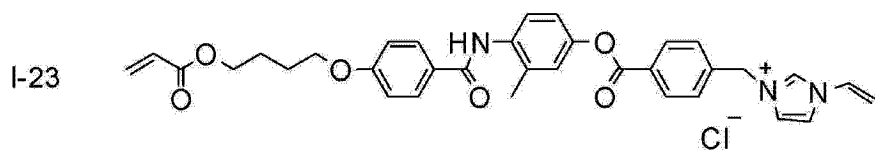
[0352]



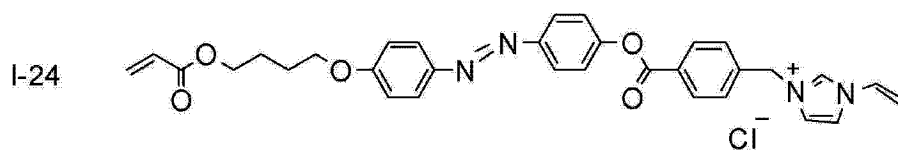
[0353]



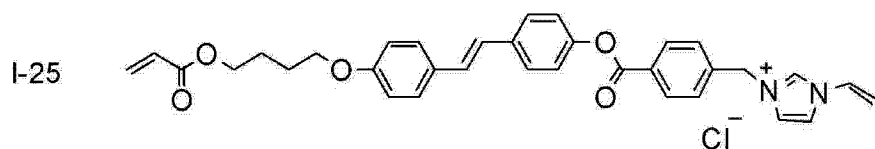
[0354]



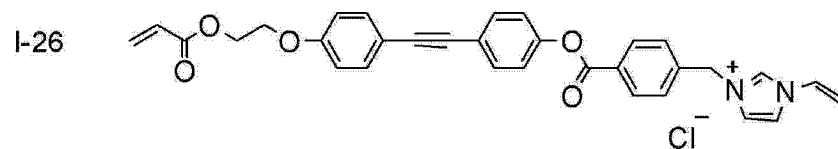
[0355]



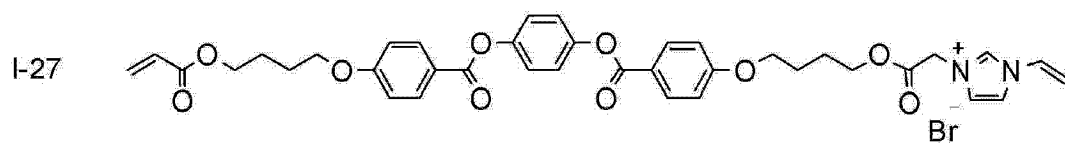
[0356]



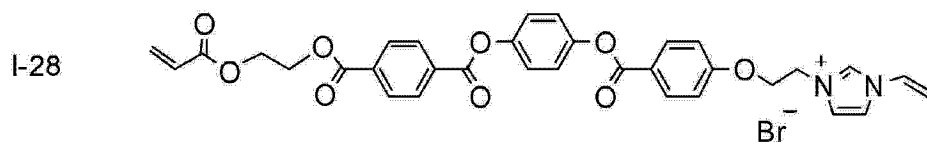
[0357]



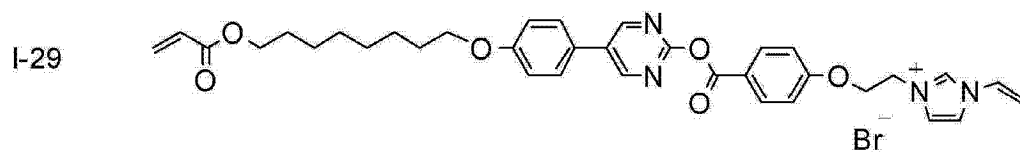
[0358]



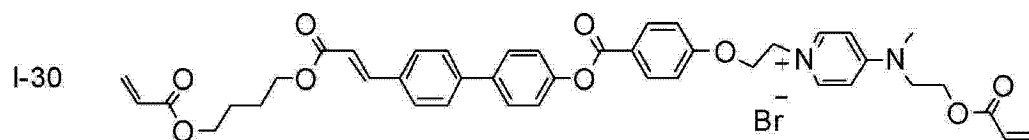
[0359]



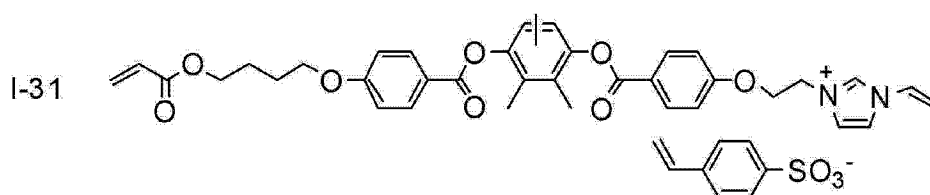
[0360]



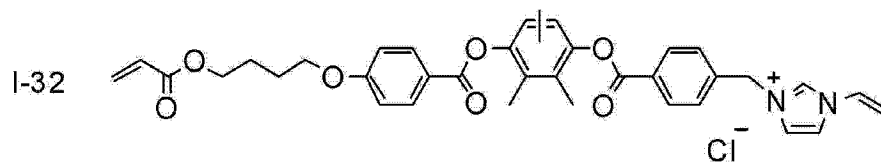
[0361]



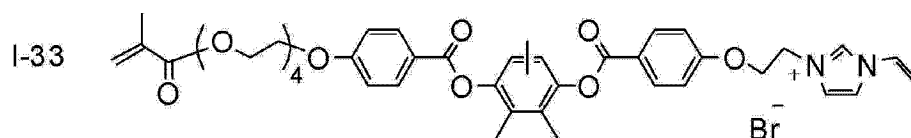
[0362]



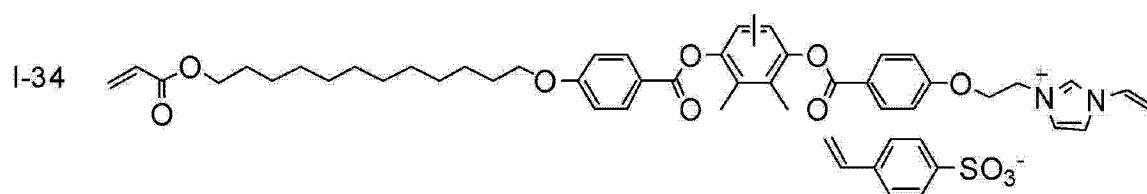
[0363]



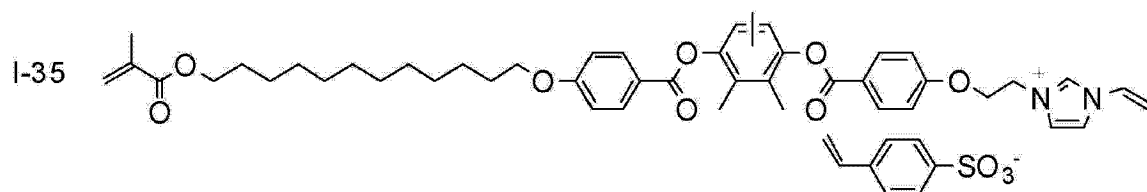
[0364]



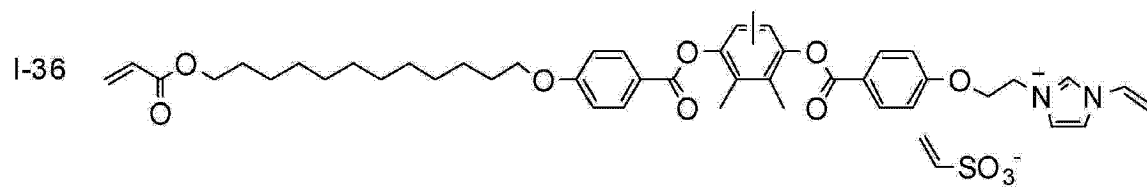
[0365]



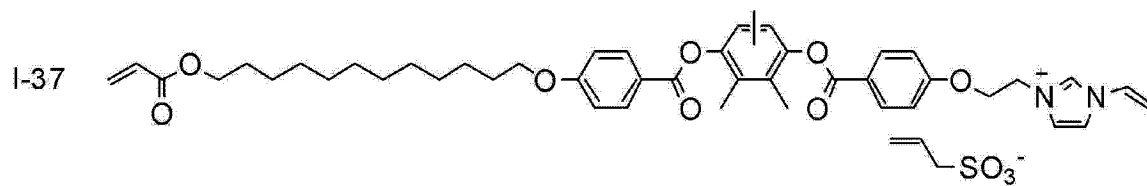
[0366]



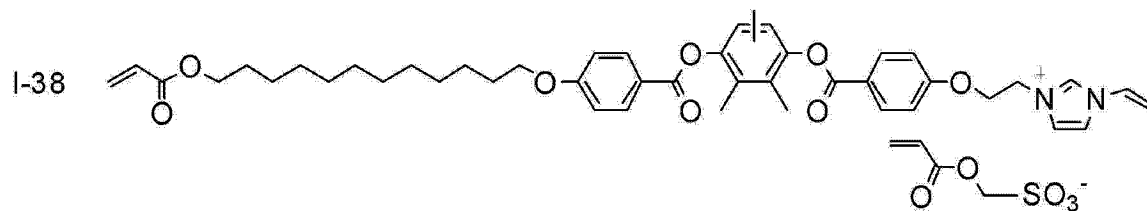
[0367]



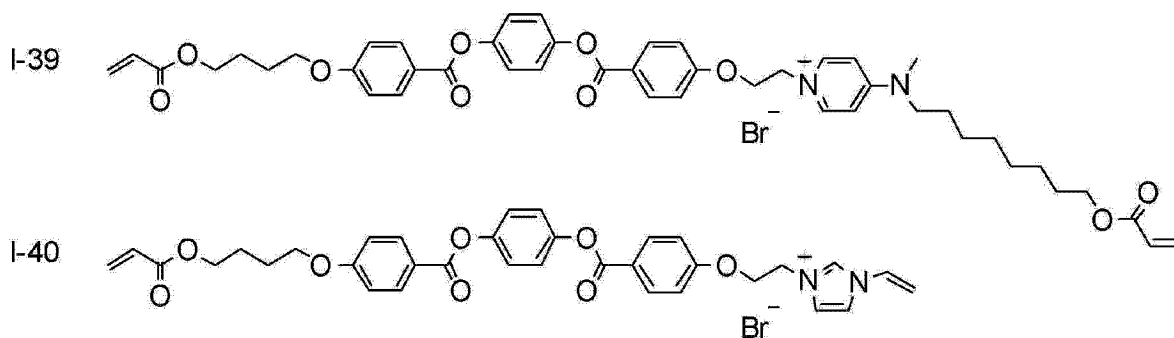
[0368]



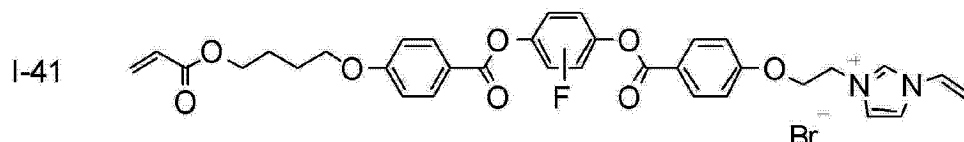
[0369]



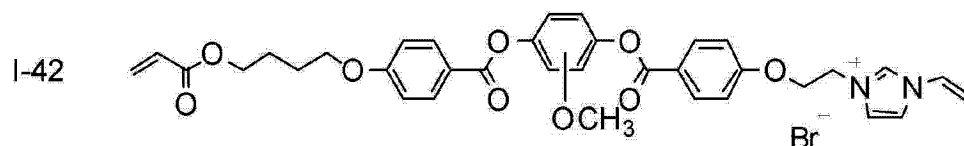
[0370]



[0371]



[0372]



[0373] 式(I)代表的鎘鹽化合物可以通过含氮杂环的烷基化(Menschutkin 反应)常规合成。

[0374] 从容易引起垂直取向剂相对于具有极性基团的中间层的不均匀分布的角度,延迟层优选含有至少一种选自溴、硼和硅的元素。更优选至少一种选自溴、硼和硅的元素更不均匀地分布在靠近中间层侧。

[0375] 至于垂直取向剂相对于中间层的不均匀分布度,存在于中间层侧的支撑体侧界面的垂直取向剂与存在于表面侧界面的垂直取向剂之比优选是3倍以上。

[0376] (延迟层的光学特性)

[0377] 延迟层的 Re 值优选是 0-3nm, 更优选 0-2nm, 甚至更优选 0-1nm。

[0378] 延迟层的 Rth 值优选是 -100nm 至 -250nm, 更优选 -120nm 至 -230nm, 甚至更优选 -140nm 至 -210nm。

[0379] 延迟层的延迟可以通过测定依次在玻璃板上涂布中间层和延迟层制得的薄膜的值来确定。

[0380] Re 和 Rth 分别代表在 25℃和 60%RH 的条件下用波长为 550nm 的光测定的面内延迟值和厚度方向的延迟值。

[0381] (延迟层的厚度)

[0382] 从有助于降低厚度和改善薄膜的固化的角度,延迟层的厚度优选是 0.5-2.0 μm , 更优选 1.0-2.0 μm 。

[0383] 通过在支撑体上提供液晶化合物的取向状态被固定的延迟层,获得可用于本发明的第一延迟区。

[0384] 第一延迟区优选提供在液晶单元的观察侧。

[0385] 「偏振片的保护薄膜」

[0386] 当使用本发明的第一延迟区作为偏振薄膜的表面保护薄膜（偏振片的保护薄

膜)时,第一延迟区与含有聚乙烯醇作为主要成分的偏振薄膜的粘性可以通过亲水化得到改善,具体地说,对第一延迟区的支撑体的表面,即,与偏振薄膜粘附侧的表面进行 JP-A-2010-91603 中记载的皂化处理或紫外线粘合。

[0387] [偏振片]

[0388] 在本发明的液晶显示器中,观察侧的偏振片包括第一偏振薄膜和保护所述第一偏振薄膜的保护薄膜,并且至少一个保护薄膜是上述叠层(第一延迟区)。

[0389] 从偏振片制备之后该偏振片卷曲的角度,优选这两个保护薄膜中,一个是第一延迟区,另一个是由丙烯酸类树脂制成的薄膜。由丙烯酸类树脂制成的薄膜包括,例如,ACRYPLANE(由 Mitsubishi Rayon Co., Ltd. 生产)、TECHNOLLOY(由 Sumitomo Chemical Co., Ltd. 生产)和 SUNDUREN(由 Kaneka Corp. 生产)。

[0390] 第一延迟区优选是在液晶单元侧的保护薄膜。

[0391] 第一偏振薄膜和第二偏振薄膜包括碘类偏振薄膜,使用二色性染料的染料类偏振薄膜和多烯类偏振薄膜。碘类偏振薄膜和染料类偏振薄膜通常是使用聚乙烯醇薄膜制成的。

[0392] 优选这样的结构:其中第一延迟区(如果需要的话通过例如由聚乙烯醇组成的粘合层)粘附到第一偏振薄膜上,第一偏振薄膜的另一侧布置保护薄膜。另一保护薄膜可以在布置偏振薄膜的相对侧上具有粘合层。

[0393] 偏振片的整个厚度(延迟薄膜、偏振薄膜和保护薄膜的总厚度(S))优选是 80-120 μm 。

[0394] 在本发明的液晶显示器中,可以在第二偏振薄膜和液晶单元之间提供第二延迟区。

[0395] 至于第二延迟区的光学特性,优选具有 R_e 和 R_{th} 值都在 0 附近的光学特性的薄膜,并且可以使用已知的延迟层。

[0396] 而且,偏振片的保护薄膜可以提供在与提供第二延迟区侧相对的第二偏振薄膜侧上,并且可以使用已知的偏振片用保护薄膜。

[0397] 实施例

[0398] 下面参照实施例更详细地描述本发明。这些实施例中所述的材料、用量、比例、处理的内容、处理步骤等都可以适当改变,只要不超出本发明的范围。因此,本发明的范围不应解释为限制在下面所述的具体实施例。1. 支撑体的制备

[0399] (1) 纤维素酰化物薄膜的制备

[0400] 按照下面所述的方法制备各个纤维素酰化物薄膜。

[0401] (1)-1 浓液的制备

[0402] 纤维素酰化物溶液的制备:

[0403] 将下表所示的基础化合物、添加剂和溶剂倒入混合槽,搅拌溶解各组分,在 90℃ 下加热约 10 分钟,然后通过平均孔径为 34 μm 的过滤纸和平均孔径为 10 μm 的烧结金属过滤器过滤。

[0404] 添加剂的添加量用基于 100 重量份的下表中的基础化合物的重量份表示。溶剂 1 和溶剂 2 的组成比用表中的重量比表示。而且,纤维素酰化物溶液的固态浓度(单位:重量%)描述在“浓度”表示的栏中。

[0405] 细粒分散体的制备：

[0406] 将包括上述方法制得的每一纤维素酰化物溶液的下面所示的组分倒入分散器中制备细粒分散体。

[0407] 细粒分散体

[0408] 细粒 (AEROSIL R972, 由 Nippon Aerosil 0.2 重量份

[0409] Co., Ltd. 生产)

[0410] 二氯甲烷 72.4 重量份

[0411] 甲醇 10.8 重量份

[0412] 纤维素酰化物溶液 10.3 重量份

[0413] 将该细粒分散体与 100 重量份的每一纤维素酰化物溶液混合使得无机细粒相对于纤维素酰化物的含量是 0.02 重量份, 制得成膜用浓液。

[0414] (1)-2 流延

[0415] 用带流延机将该浓液流延。带由不锈钢制成。

[0416] (1)-3 干燥

[0417] 从带上将流延形成的料片(薄膜)剥离并在 120℃ 的干燥温度下干燥 20 分钟同时通过传递辊运输。本文使用的干燥温度是指薄膜的表面温度。

[0418] (1)-4 拉伸

[0419] 将所得料片(薄膜)从带上剥离, 夹住并使用拉幅机在薄膜的正交方向(TD)至运输方向(MD)于下表所示的拉伸温度和拉伸比下在固定末端单轴拉伸的条件下拉伸。

[0420] (1)-5 皂化处理

[0421] 当进行皂化处理时, 以下面所示方式对支撑体进行皂化处理。

[0422] 将制得的支撑体在 2.3mol/L 氢氧化钠水溶液中于 55℃ 下浸泡 3 分钟。将该支撑体在水洗浴中于室温下洗涤并用 0.05mol/L 硫酸中和。支撑体再次在水洗浴中于室温下洗涤并经 100℃ 的热风干燥。因此, 进行支撑体的皂化处理。

[0423]

表 1

实施 例	第二延迟层													
	基础化合物		添加剂 1		添加剂 2			溶剂				拉伸条件		
	类型	取代度	化合物	添加量	化合物	添加量	羧酸的平均碳数	溶剂 1	溶剂 2	溶剂 1/溶剂 2 的组成比	浓度(重量%)	温度 (°C)	比例 (%)	
#01	TAC	2.43	RH01	3.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#02	TAC	2.43	RH01	3.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#03	TAC	2.43	RH01	3.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#04	TAC	2.43	RH01	3.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#05	TAC	2.43	RH01	3.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#06	TAC	2.43	RH01	3.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#07	TAC	2.43	RH01	3.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#08	TAC	2.43	RH01	3.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#09	TAC	2.43	RH01	3.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#10	TAC	2.43	RH01	3.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#11	TAC	2.43	RH01	3.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#12	TAC	2.43	RH01	3.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#13	TAC	2.43	RH01	3.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#14	TAC	2.43	-	-	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#15	TAC	2.43	RH01	8.0	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#16	TAC	2.43	RH01	3.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#17	TAC	2.43	RH01	3.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#18	TAC	2.43	RH01	3.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#19	TAC	1.9	-	-	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#20	TAC	2.68	RH02	8.0	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#21	CAP	AC/PR = 1.3/0.7	-	-	-	-	-	T-1	9	二氯甲烷	乙醇	85/15	20	
#22	ZF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
#23	TAC	2.51	-	-	E-2	9	8	T-2	6	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#24	TAC	2.43	RH01	5.0	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#25	TAC	2.43	RH01	6.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#26	TAC	2.43	RH02	8.0	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#27	TAC	2.43	RH03	4.0	-	-	-	T-3	12	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#28	TAC	2.43	RH02	6.0	-	-	-	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	18	
#29	TAC	2.43	RH01	3.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#30	TAC	2.43	RH01	3.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#31	TAC	2.81/2.43/2.81	RH01	3.5	E-1	19	6.2	-	-	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	
#32	TAC	2.43	RH03	3.5	E-3	10	5.2	T-1	3	二氯甲烷	甲醇	87/13	22	

[0424]

表 1 (续)

实施例	第二延迟层				光学特性					支撑体的皂化处理	
	拉伸条件		厚度 (μm)	Re ₂ (nm)	Rth ₁₀ (nm)	Rth(450)/Rth(550)	Rth(650)/Rth(550)	NZ			
	温度 (°C)	比例 (%)									
#01	185	67	40	95	96	1.00	1.00	1.51		无	
#02	185	67	40	95	96	1.00	1.00	1.51		无	
#03	185	67	40	95	96	1.00	1.00	1.51		无	
#04	182	57	38	102	98	1.00	1.00	1.46		无	
#05	180	57	43	110	118	1.00	1.00	1.57		无	
#06	180	55	43	105	120	1.00	1.00	1.64		无	
#07	182	56	38	100	109	1.00	1.00	1.59		无	
#08	184	64	40	95	100	1.00	1.00	1.55		无	
#09	182	59	41	105	110	1.00	1.00	1.55		无	
#10	185	70	38	104	98	1.00	1.00	1.44		无	
#11	185	67	40	95	96	1.00	1.00	1.51		无	
#12	185	67	40	95	96	1.00	1.00	1.51		无	
#13	185	67	40	95	96	1.00	1.00	1.51		无	
#14	184	80	36	110	100	0.94	1.06	1.41		无	
#15	185	85	30	110	100	1.11	0.91	1.41		无	
#16	185	67	40	95	96	1.00	1.00	1.51		无	
#17	185	67	40	95	96	1.00	1.00	1.51		无	
#18	185	67	40	95	96	1.00	1.00	1.51		无	
#19	200	70	40	130	140	0.97	1.03	1.58		无	
#20	180	70	40	90	90	1.03	0.98	1.50		无	
#21	165	75	40	90	90	0.98	1.02	1.50		无	
#22	142	120	35	85	75	1.00	1.00	1.38		无	
#23	182	70	40	100	95	1.02	0.98	1.45		无	
#24	182	70	38	104	98	1.03	0.97	1.44		无	
#25	182	70	38	110	100	1.05	0.96	1.41		无	
#26	185	80	30	110	100	1.11	0.91	1.41		无	
#27	190	75	40	110	100	0.99	1.01	1.41		有	
#28	195	75	40	100	108	1.01	0.99	1.58		无	
#29	185	67	40	95	96	1.00	1.00	1.51		无	
#30	185	67	40	95	96	1.00	1.00	1.51		有	
#31	185	67	42	97	96	1.00	1.00	1.49		无	
#32	185	67	40	95	96	1.00	1.00	1.51		无	

[0425] 下面显示所用的化合物。

[0426] 在该表中,“TAC”代表三乙酸纤维素,数值是指乙酰基的取代度,“CAP”代表乙酰基

的取代度为 1.3 和丙酰基的取代度为 0.7 的乙酸丙酸纤维素酯。

[0427] 实施例 #31 的支撑体是通过在由乙酰基的取代度为 2.43 的三乙酸纤维素组成的基础层的两侧(正面和背面)上共流延乙酰基的取代度为 2.81 的三乙酸纤维素作为表面层制得的薄膜。支撑体 31 的三乙酸纤维素的乙酰基的总取代度是 2.45。

[0428] “ZF”代表 Zeon Corp 生产的厚度为 100 μm 的环烯烃树脂。

[0429] 表 2

[0430]

	二醇			二羧酸			
	EG (摩尔%)	PG (摩尔%)	平均碳 数	TAP (摩尔%)	AA (摩尔%)	SA (摩尔%)	平均碳 数
E-1	50	50	2.5	55	0	45	6.2
E-2	0	100	3	100	0	0	8
E-3	50	50	2.5	20	20	60	5.2

[0431] E-1、E-2 和 E-3 各自的重均分子量是 1,000。

[0432] EG : 乙二醇

[0433] PG : 1, 2- 丙二醇

[0434] TPA : 对苯二甲酸

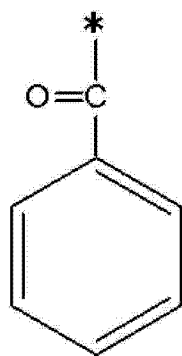
[0435] AA : 己二酸

[0436] SA : 琥珀酸

[0437] T-1 是下面所示的式 (10) 代表的化合物, 其中五个 R 用下面所示的取代基 (苯甲酰基) 取代, 剩余三个 R 是氢原子。

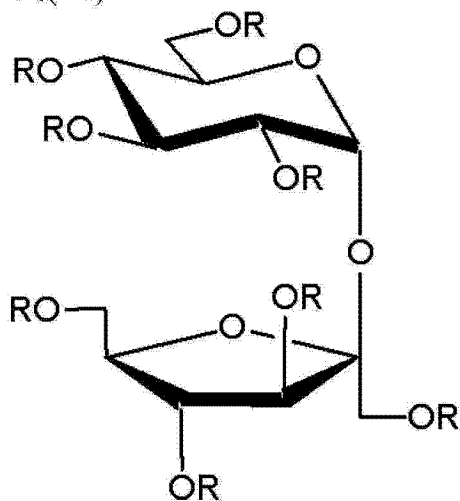
[0438] T-2 是下面所示的式 (10) 代表的化合物, 其中六个 R 用下面所示的取代基 (苯甲酰基) 取代并且剩余两个 R 是氢原子。

[0439]



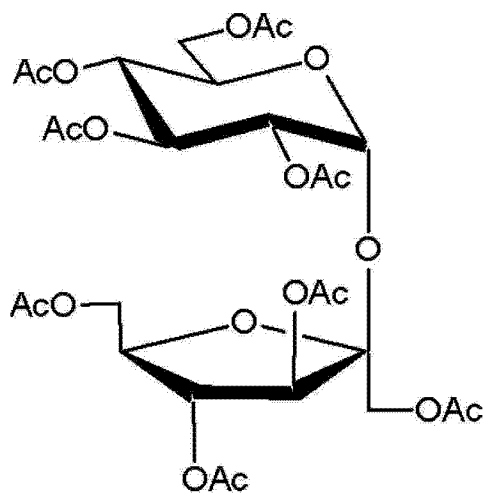
[0440]

式(10)



[0441] T-3 是具有下面所示结构的化合物,其中 Ac 代表乙酰基。

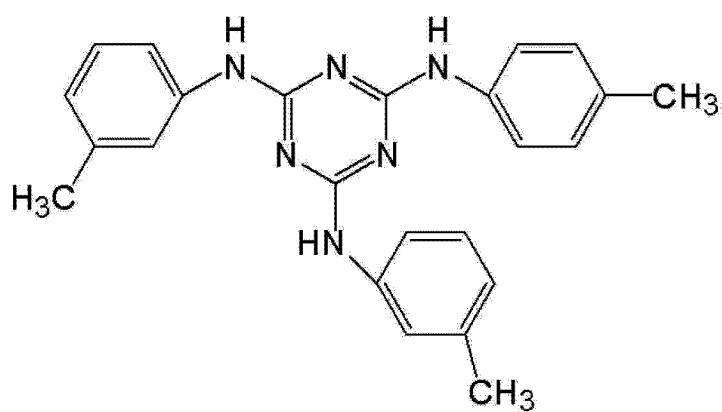
[0442]



[0443] RH01-RH03 是具有下面所示结构的化合物。

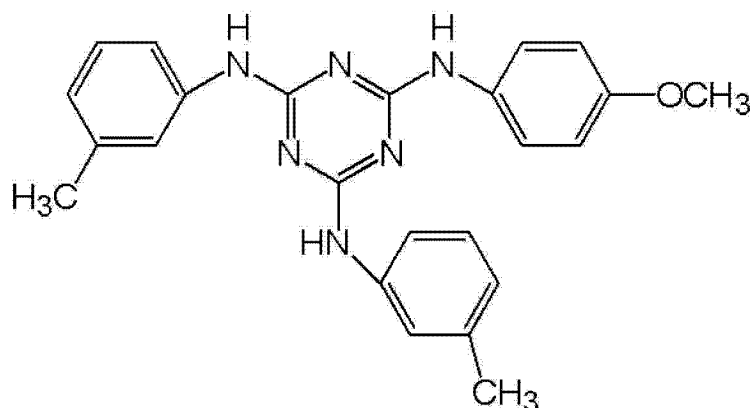
[0444] (RH01)

[0445]



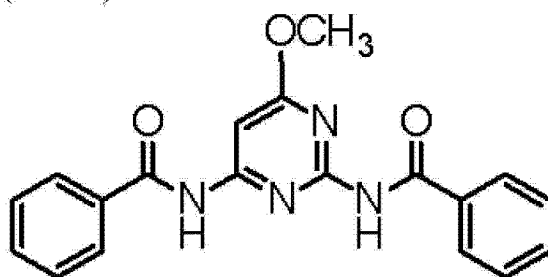
[0446]

(RH02)



[0447]

(RH03)



[0448] 2. 中间层的形成

[0449] 将下表所述的内容物和溶剂混合制备用于形成中间层的组合物。

[0450] (丙烯酸层)

[0451] 将两种丙烯酸类化合物 (100 重量份)、3 重量份的光聚合引发剂 (IRGACURE127, 由 Ciba Specialty Chemicals Ltd. 生产) 和溶剂混合使得固体含量浓度为 20 重量 %, 制备用于形成丙烯酸层的组合物。

[0452] 作为用于形成中间层的组合物, 将该用于形成丙烯酸层的组合物通过 #1.6 的绕线棒涂器涂覆在支撑体上, 在 60°C 下干燥 0.5 分钟, 然后用紫外线以 40mW/cm² 的照度和 120mJ/cm² 的剂量使用高压汞灯在氮气冲洗下于 30°C 和约 0.1% 的氧浓度下照射 30 秒钟以固化中间层。

[0453] (PVA 层)

[0454] 将下面所示的式 PVA 代表的化合物 (PVA1) (100 重量份) 和 5 重量份的下面所示的 T1 溶解在水: 甲醇 = 75:25 (重量比) 的溶剂中使得固体含量浓度为 2.5 重量 %, 从而制备用于形成 PVA 层的组合物。

[0455] 内容物与溶剂的组成比以重量比显示在下表。而且, 用于形成中间层的组合物的固体含量浓度 (单位: 重量 %) 记载在标示“浓度”的栏中。

[0456] 作为用于形成中间层的组合物, 用 #8 的绕线棒涂器将用于形成 PVA 层的组合物涂布在支撑体上并在 60°C 下干燥 0.5 分钟以形成中间层。

[0457] 下表显示了制得的中间层的厚度。

[0458]

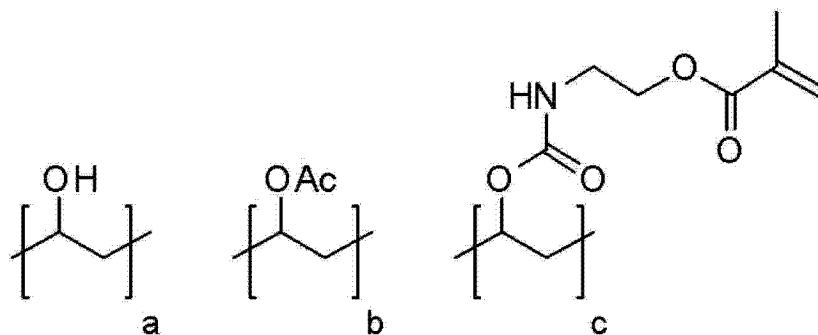
表 3

中间层	浓度 (重量%)	溶剂 1	溶剂 2	溶剂 1/溶剂 2 的组成比	内容物 1	内容物 2	内容物 1/内容物 2 的组成比	厚度 (μm)
#01	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#02	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#03	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#04	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#05	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#06	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#07	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#08	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#09	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#10	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#11	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#12	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#13	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#14	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#15	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#16	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#17	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#18	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#19	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#20	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#21	20	乙酸甲酯	MIBK	60/40	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#22	20	环己酮	MEK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#23	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#24	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#25	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#26	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#27	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#28	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#29	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#30		PVA 层						
#31	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5
#32	20	乙酸甲酯	MIBK	70/30	ACR1	ACR2	100: 50	0.5

[0459] 下面显示所用的化合物。

[0460] MIBK : 甲基异丁基酮

[0461]



PVA

[0462] a、b 和 c 各自代表每一单元的摩尔比。

[0463] PVA1 是上面所示的式 PVA 代表的化合物,其中 a 是 96, b 是 2 和 c 是 2。

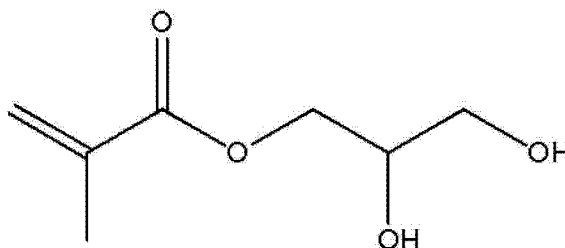
[0464]



T1

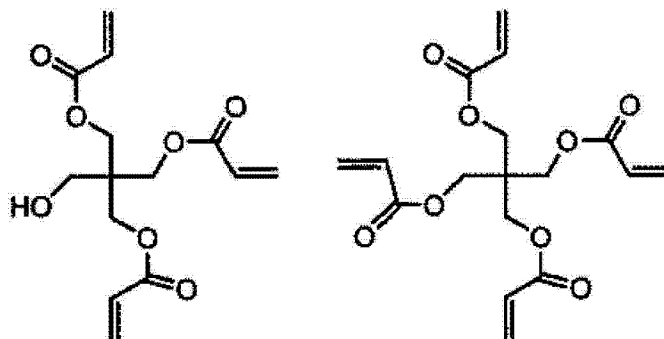
[0465] ACR1 :BLEMME GLM (由 NOF Corp. 生产),具有下面所示结构的化合物:

[0466]



[0467] ARC2 :KAYARAD PET30 (由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 生产),具有下面所示结构的化合物:

[0468]



[0469] 3. 延迟层的形成

[0470] 用 #3.2 的绕线棒在中间层上涂布通过在甲基乙基酮 (MEK)/ 环己酮 (86/14 重量%) 中溶解 1.8g 的液晶化合物 (以下表所示的组成比 (重量比)) 含有下表所示的化合物

1 和化合物 2 的混合物)、0.06g 的光聚合引发剂 (IRGACURE907, 由 Ciba Geigy Co., Ltd. 生产)、0.02g 的增感剂 (KAYACURE DETX, 由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 生产)、0.002g 的垂直取向剂 (S01) 和表 4 所示以与相对该液晶化合物的比例的丙烯酸类化合物制得的溶液。将所得涂层粘附到金属框上并在 100℃ 的恒温浴中加热 2 分钟使棒状液晶化合物取向 (垂直取向)。将该叠层冷却至 50℃ 并用紫外线以 190mW/cm² 的照度和 300mJ/cm² 的剂量用气冷金属卤化物灯 (由 Eye Graphics Co., Ltd. 生产) 在氮气冲洗下以约 0.1% 的氧浓度照射以固化涂布层, 然后冷却至室温。

[0471]

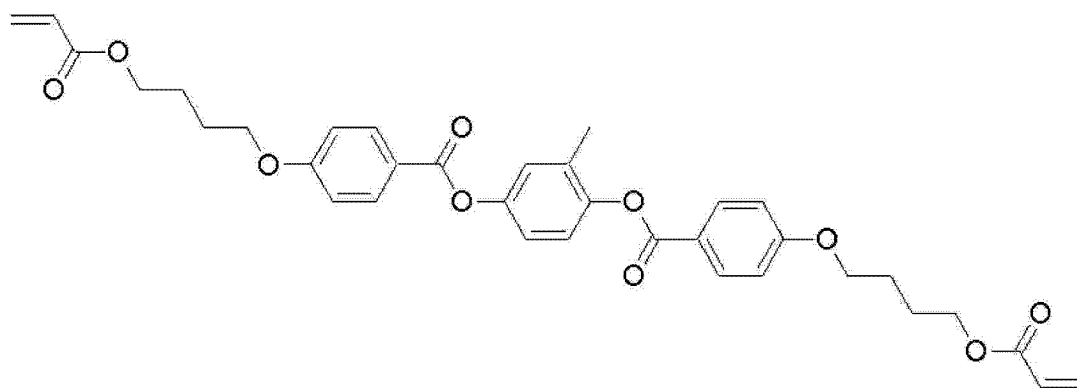
表 4

	液晶化合物			垂直取向 剂	丙烯酸类 化合物的 量(%)	厚度 (μm)	光学特性		波长色散性		第一延迟 区的总厚 度(μm)
	化合物 1	化合物 2	化合物 1/化合物 2 的组 成比				Re ₁₁ (nm)	Rth ₁₁ (nm)	Rth ₁₁ (450)/ Rth ₁₁ (550)	Rth ₁₁ (650)/ Rth ₁₁ (550)	
#01	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.6	0.1	-180	1.09	0.95	42
#02	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.5	0.1	-170	1.09	0.95	42
#03	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.4	0.1	-155	1.09	0.95	42
#04	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.4	0.1	-155	1.09	0.95	40
#05	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.4	0.1	-155	1.09	0.95	45
#06	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.5	0.1	-170	1.09	0.95	45
#07	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.0	0.1	-115	1.09	0.95	40
#08	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.2	0.1	-130	1.09	0.95	42
#09	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.4	0.1	-155	1.09	0.95	43
#10	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.4	0.1	-155	1.09	0.95	40
#11	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.4	0.1	-155	1.09	0.95	42
#12	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.7	0.1	-185	1.09	0.95	42
#13	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.4	0.1	-155	1.09	0.95	42
#14	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.3	0.1	-140	1.09	0.95	38
#15	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.3	0.1	-140	1.09	0.95	32
#16	LC01	LC02	9: 1	有	25	2.5	0.0	-140	1.04	0.99	43
#17	LC03	-	10: 0	有	0	1.3	0.1	-155	1.16	0.89	42
#18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	41
#19	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.4	0.1	-182	1.09	0.95	42
#20	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.2	0.1	-155	1.09	0.95	42
#21	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.3	0.1	-165	1.09	0.95	42
#22	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.2	0.1	-155	1.09	0.95	37
#23	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.2	0.1	-155	1.09	0.95	42
#24	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.2	0.1	-155	1.09	0.95	40
#25	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.2	0.1	-155	1.09	0.95	40
#26	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.2	0.1	-155	1.09	0.95	32
#27	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.2	0.1	-155	1.09	0.95	42
#28	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.2	0.1	-155	1.09	0.95	42
#29	LC01	-	10: 0	有	8	1.1	0.1	-140	1.09	0.95	42
#30	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.1	0.1	-140	1.09	0.95	41
#31	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.2	0.1	-155	1.09	0.95	44
#32	LC01	LC02	9: 1	有	8	1.2	0.1	-155	1.09	0.95	42

[0472] 下面显示所用的化合物。

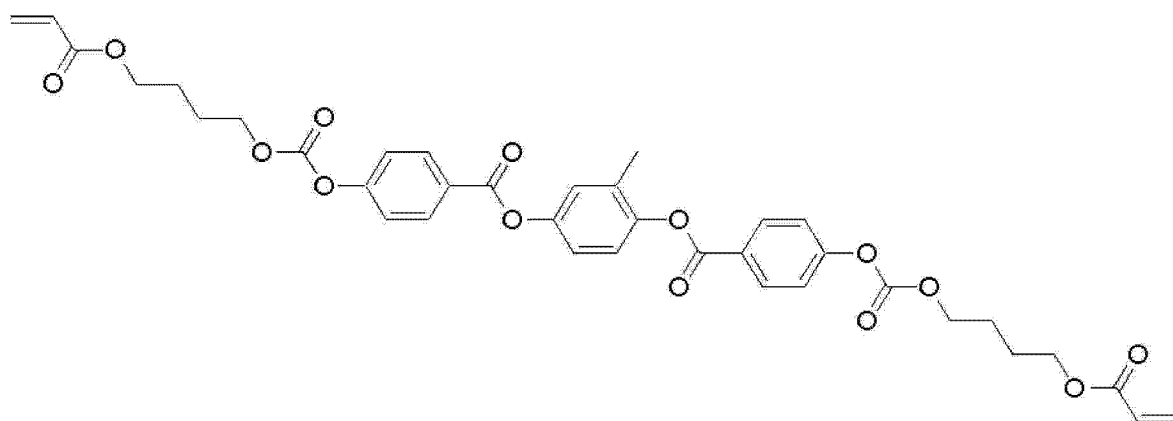
[0473]

(LC01)



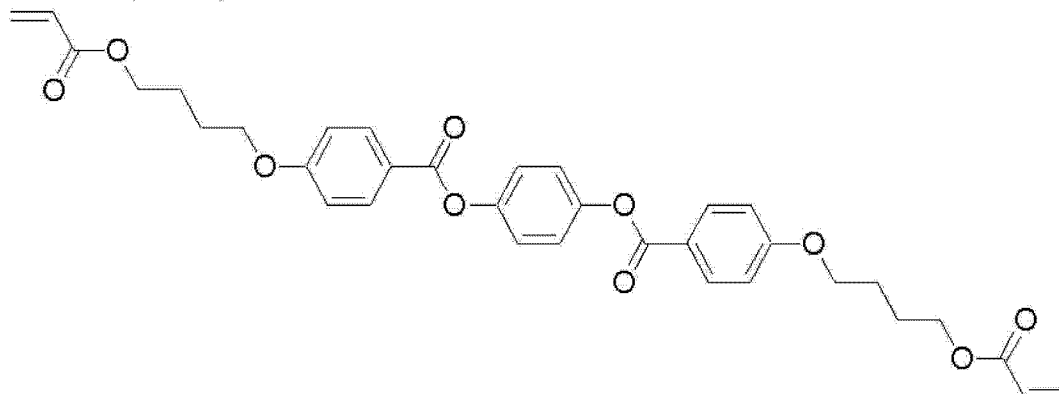
[0474]

(LC02)



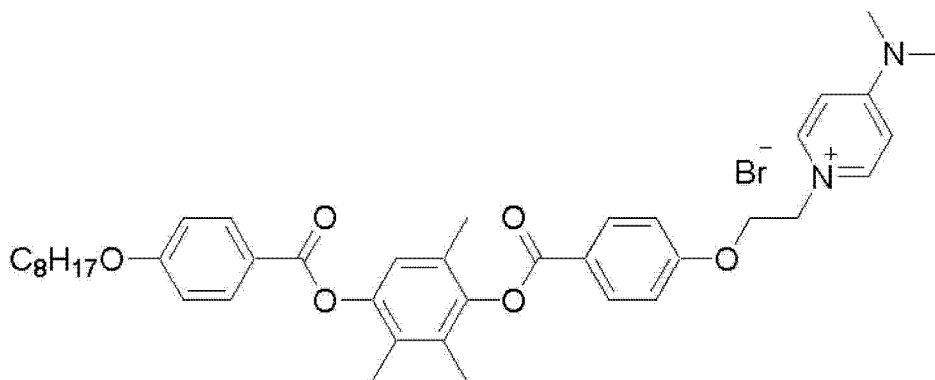
[0475]

(LC03)



[0476]

(垂直取向剂)

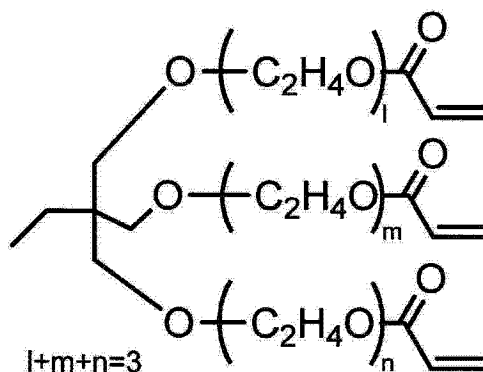


S O 1

[0477] (丙烯酸类化合物)

[0478] VISCOTE360(由 Osaka Organic Chemical Industry Ltd. 生产)

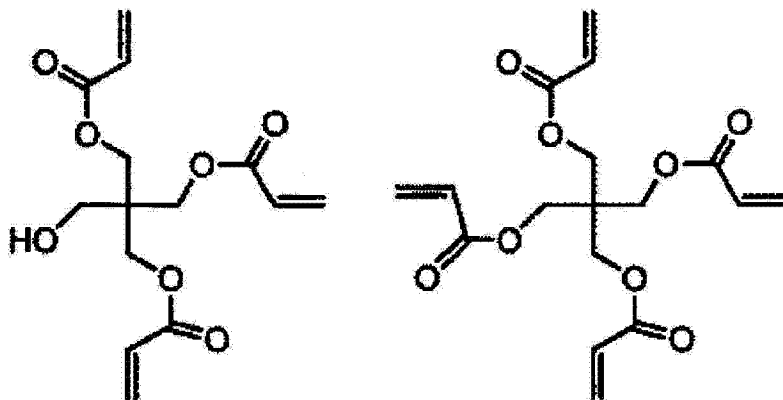
[0479]



[0480] 表 4 中的“丙烯酸类化合物”是上述的 VISCOTE360。

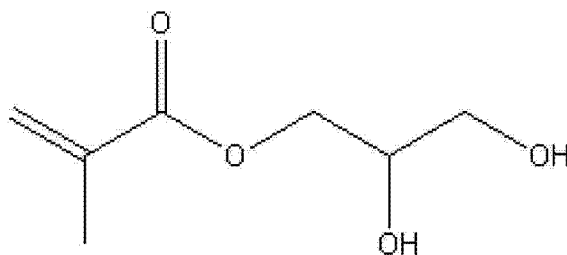
[0481] ACR1 :KAYARAD PET30(由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 生产)(季戊四醇三丙烯酸酯 / 季戊四醇四丙烯酸酯的混合物)

[0482]



[0483] ACR2 :BLEMMER GLM(由 NOF Corp. 生产)

[0484]



[0485] 因此,制得层叠类型的各个延迟薄膜,它们具有在中间层上其中液晶化合物的取向状态以垂直取向被固定的延迟层。

[0486] < 延迟薄膜的评价 >

[0487] 针对所得延迟薄膜,评价厚度、 R_e 、 R_{th} 和 $|R_{th}/R_e|$ 。

[0488] 4. 偏振片的制备

[0489] 将上面制得的每一延迟薄膜用粘合剂粘在聚乙烯醇起偏器上,并将 FUJIFILM Corp. 生产的 FUJITAC TD60UL 薄膜(厚度为 $60\ \mu\text{m}$) 类似地粘在起偏器的另一表面上以制备偏振片。在粘附延迟薄膜和起偏器时,将支撑体的纤维素酰化物薄膜的表面粘附在起偏器的表面上。

[0490] 将偏振片安装在液晶显示器上时,排列偏振片使得延迟薄膜布置在液晶单元和起偏器之间。

[0491] 使用上面制得的偏振片作为下面所述的显示侧偏振片。作为与显示侧偏振片组合使用的背光侧偏振片,使用通过将 FUJIFILM Corp. 生产的 Z-TAC 薄膜粘附到起偏器的一个表面并将 FUJIFILM Corp. 生产的 FUJITAC TD60UL 薄膜(厚度为 $60\ \mu\text{m}$) 粘附到起偏器的另一面上制得的偏振片。在将该偏振片安装在液晶显示器上时,将该偏振片排列使得 Z-TAC 薄膜布置在液晶单元和起偏器之间。

[0492] 5. 液晶显示器的制备和评价

[0493] 将上面制得的具有层叠类型的延迟薄膜的每一偏振片安装在 IPS 模式液晶单元(液晶层的 $d \cdot \Delta n$ 值: 300nm) 的显示侧并将上面制得的具有 Z-TAC 薄膜的偏振片安装在 IPS 模式液晶单元的背光侧,制得 IPS 模式液晶显示器。

[0494] < 液晶显示器的评价 >

[0495] (IPS 类型液晶单元的制备)

[0496] 在一玻璃基板上安装电极使得相邻电极之间的距离为 $20\ \mu\text{m}$, 然后在其上提供聚酰亚胺薄膜作为取向薄膜并对其进行摩擦处理。在另一玻璃基板的一表面上提供聚酰亚胺薄膜并对其进行摩擦处理以制备取向薄膜。将两个玻璃基板以面对各自取向薄膜的方式粘附以使得摩擦方向彼此平行,将折射率各向异性 (Δn) 为 0.0889 且介电常数各向异性 ($\Delta \epsilon$) 为 +4.5 的向列液晶组合物注入其间并将单元间距设定为 $3.5\ \mu\text{m}$ 来制得 $\Delta n \cdot d$ 为 311nm 的液晶单元。该预倾斜角设定为 1° 。

[0497] 随着液晶单元的单元间隙 d 变化,具有不同 $\Delta n \cdot d$ 值的单元 1-8 以上述方式制得。

[0498] 表 5

[0499]

	折射率各向异性	$\Delta\epsilon$	单元间距 (d) (μm)	$\Delta n \cdot d_b$
单元 1	0.0889	4.5	3	267
单元 2	0.0889	4.5	3.2	284
单元 3	0.0889	4.5	3.5	311
单元 4	0.0889	4.5	3.62	322
单元 5	0.0889	4.5	4	356
单元 6	0.0889	4.5	4.4	391
单元 7	0.0889	4.5	5	445
单元 8	0.0889	4.5	5.2	462

[0500] (5) 液晶显示器的制备

[0501] 将具有延迟层的偏振片粘附到 IPS 模式液晶单元的显示侧表面使得延迟层的面内慢轴方向与液晶单元的摩擦方向（例如，图 2 的方向 4）一致。

[0502] 因此，制得 IPS 模式液晶显示器 LCD。作为背光设备，使用 Apple Inc. 生产的 iPad2（商品名）破坏之后获得的背光装置。

[0503] (6) 液晶显示器的评价

[0504] 针对由此制得的液晶显示器，进行下面所述的评价。在相当于 550nm（该波长大致为可见光区（400–700nm）的中心值）的半波长的 275nm 下计算 $\Delta n d_w$ 。

[0505] （白色亮度）

[0506] 使用对比度测定设备（EZContrast，由 ELDIM Co. 生产）测定白色亮度的视角特性，并根据下面所示的标准评价。

[0507] A：450cd/m² 以上

[0508] B：430cd/m² 以上

[0509] C：410cd/m² 以上

[0510] D：390cd/m² 以上

[0511] （灰度反转性质）

[0512] 使用图案产生器，在将灰度分成从作为 0 灰度的黑色显示到作为 255 灰度的白色显示的 255 级时显示黑色显示（0 灰度）和中性色调显示（23 灰度）。

[0513] 而且，使用对比度测定设备（EZContrast，由 ELDIM Co. 生产）测定黑色显示下的亮度 Y(L0) 和中性色调显示下的亮度 Y(L23) 的视角特性，并根据下面所示的标准评价。

[0514] A：所有视角下 Y(L0) < Y(L23)

[0515] B：所有视角中满足 Y(L0) < Y(L23) 的角度区域是 95% 至小于 100%。

[0516] C：所有视角中满足 Y(L0) < Y(L23) 的角度区域是 90% 至小于 95%。

[0517] D：所有视角中满足 Y(L0) < Y(L23) 的角度区域是小于 90%。

[0518] （黑色亮度 X、黑色亮度 Y、黑色亮度 Z）

[0519] 使用对比度测定设备（EZContrast，由 ELDIM Co. 生产）测定黑色色调的视角特性

Y、x、y 以根据式 (1) 和式 (2) 计算 X 和 Z 并根据下面所示的标准评价。

[0520] $x=X/(X+Y+Z)$ 式 (1)

[0521] $y=Y/(X+Y+Z)$ 式 (2)

[0522] 计算之后,基于所有视角中的最大值,根据下面所示的标准进行评价。

[0523] X A :小于 0.95

[0524] B :0.95 至小于 1.15

[0525] C :1.15 至小于 1.35

[0526] D :1.35 以上

[0527] Y A :小于 0.75

[0528] B :0.75 至小于 0.95

[0529] C :0.95 至小于 1.15

[0530] D :1.15 以上

[0531] Z A :小于 2.50

[0532] B :2.50 至小于 3.50

[0533] C :3.50 至小于 4.50

[0534] D :4.50 以上

[0535] 评价结果示于下表。在该表中, #n 是指具有支撑体 #n、中间层 #n 和延迟层 #n 的液晶显示器的编号, n 代表 01-32。

[0536]

表 6

	单元号	Δnd_b	$(\Delta nd_b - \Delta nd_w)/2$	$(\Delta nd_b - \Delta nd_w)/(2 \cdot (R_{th1} - R_{th2}))$	白色 亮度	灰度区 转性质	黑色亮度 X	黑色亮度 Y	黑色亮度 Z	
#01	单元 5	356	40	0.48	A	C	C	D	D	对比例
#02	单元 5	356	40	0.54	A	B	B	B	B	实施例
#03	单元 5	356	40	0.68	A	A	A	B	A	实施例
#04	单元 5	356	40	0.71	A	A	A	A	A	实施例
#05	单元 5	356	40	1.09	A	C	C	D	D	对比例
#06	单元 5	356	40	0.81	A	C	C	C	D	对比例
#07	单元 2	284	5	0.79	C	B	B	B	B	实施例
#08	单元 3	311	18	0.60	B	A	B	B	B	实施例
#09	单元 4	322	23	0.52	A	A	A	A	B	实施例
#10	单元 5	356	40	0.71	A	A	A	A	A	实施例
#11	单元 6	391	58	0.98	A	B	A	B	A	实施例
#12	单元 7	445	85	0.95	C	B	B	B	C	实施例
#13	单元 8	462	94	1.59	D	D	C	C	C	对比例
#14	单元 4	322	23	0.59	A	A	A	B	B	实施例
#15	单元 4	322	23	0.59	A	A	B	B	A	实施例
#16	单元 5	365	40	0.92	A	B	A	A	B	实施例
#17	单元 5	365	40	0.68	A	A	B	B	B	实施例
#18	单元 5	365	40	-0.42	A	D	D	D	D	对比例
#19	单元 5	365	40	0.96	A	B	A	A	B	实施例
#20	单元 5	365	40	0.62	A	A	A	A	B	实施例
#21	单元 5	365	40	0.54	A	A	A	B	B	实施例
#22	单元 5	365	40	0.50	A	A	A	B	B	实施例
#23	单元 5	365	40	0.67	A	A	A	A	A	实施例
#24	单元 5	365	40	0.71	A	A	A	A	A	实施例
#25	单元 5	365	40	0.73	A	A	A	A	A	实施例
#26	单元 5	365	40	0.73	A	A	A	A	A	实施例
#27	单元 5	365	40	0.73	A	A	A	A	A	实施例
#28	单元 5	365	40	0.86	A	B	B	B	B	实施例
#29	单元 5	365	40	0.92	A	B	A	A	A	实施例
#30	单元 5	365	40	0.92	A	B	A	A	A	实施例
#31	单元 5	365	40	0.68	A	A	A	A	A	实施例
#32	单元 5	365	40	0.68	A	A	A	A	A	实施例

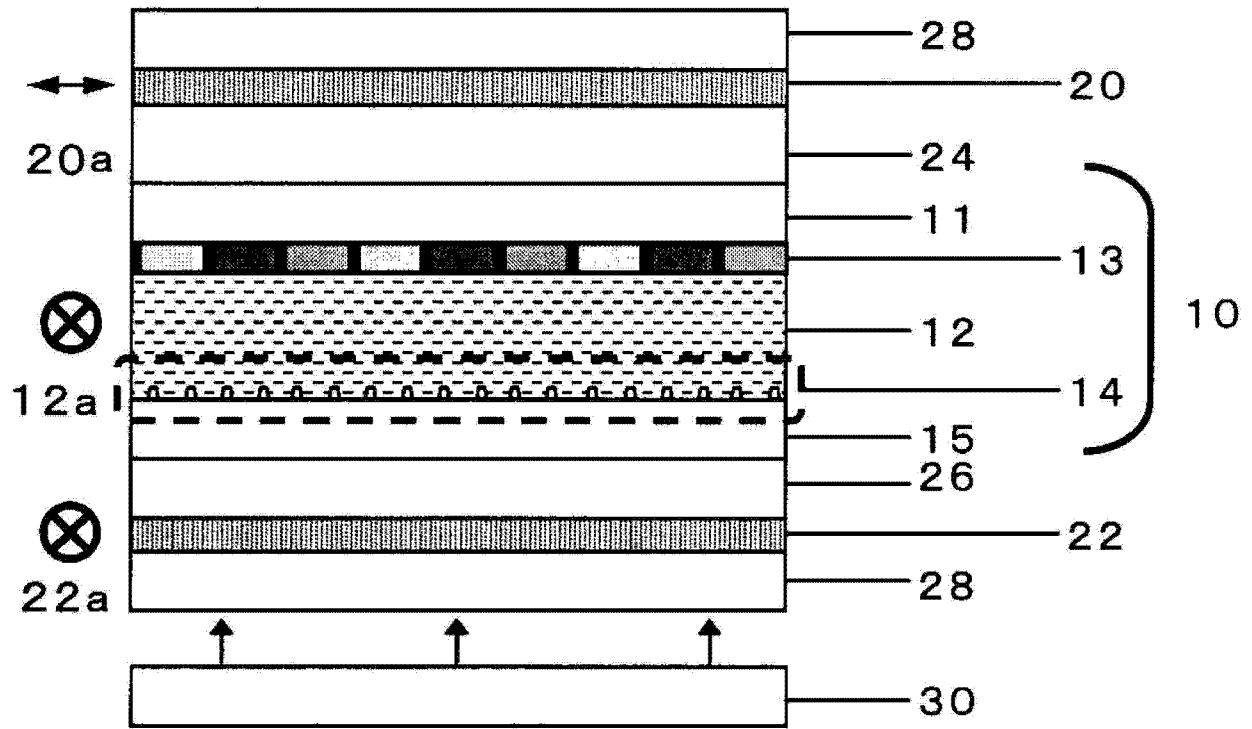


图 1

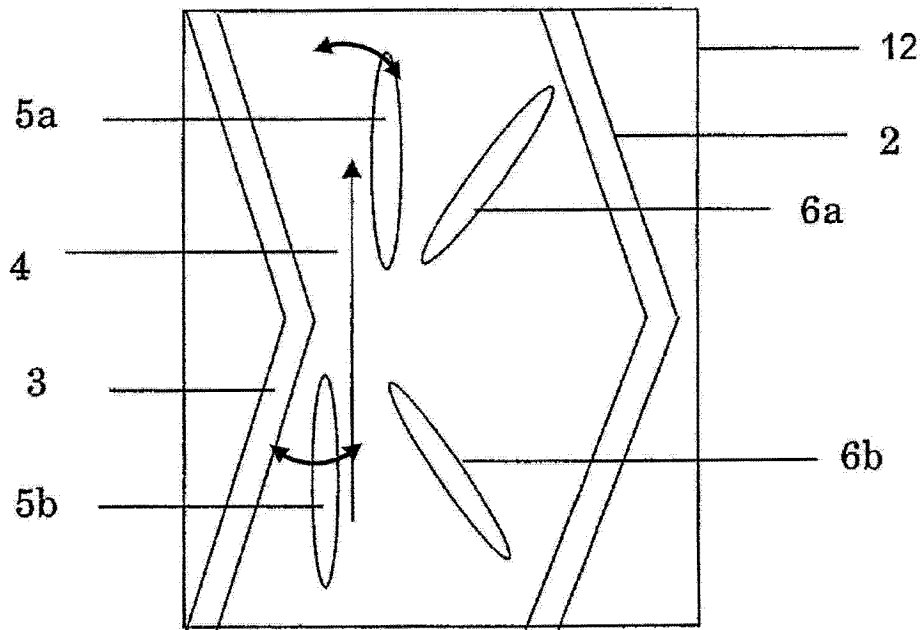


图 2

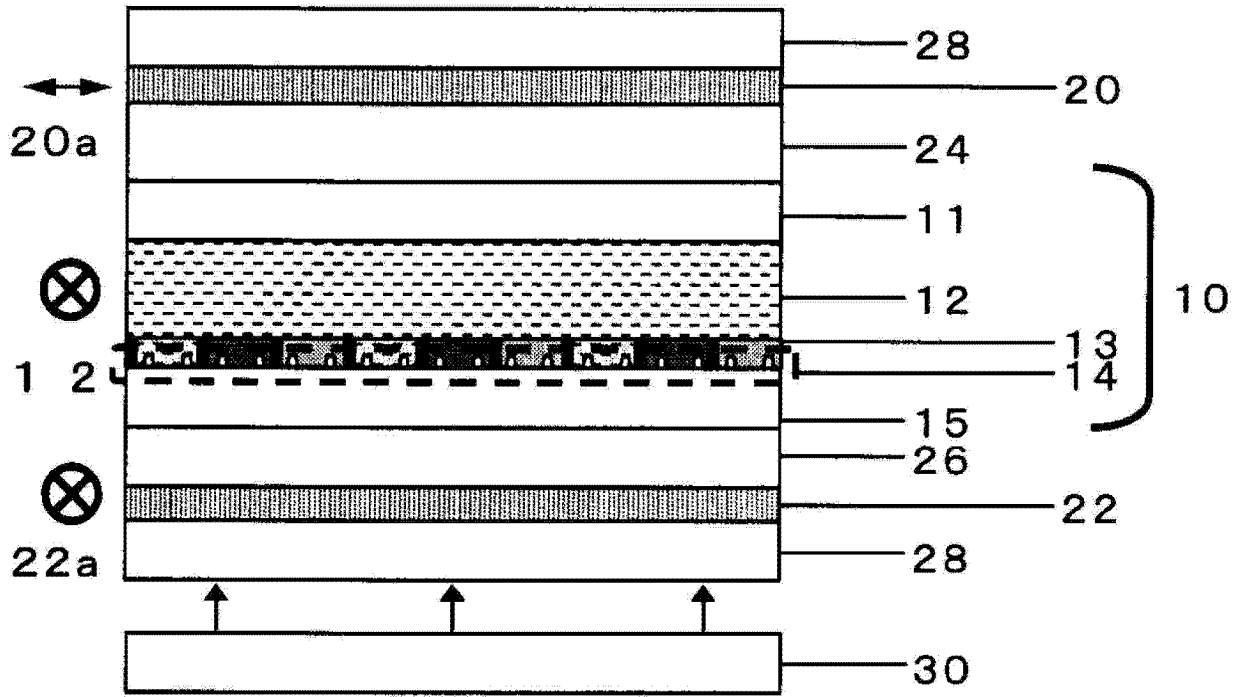


图 3

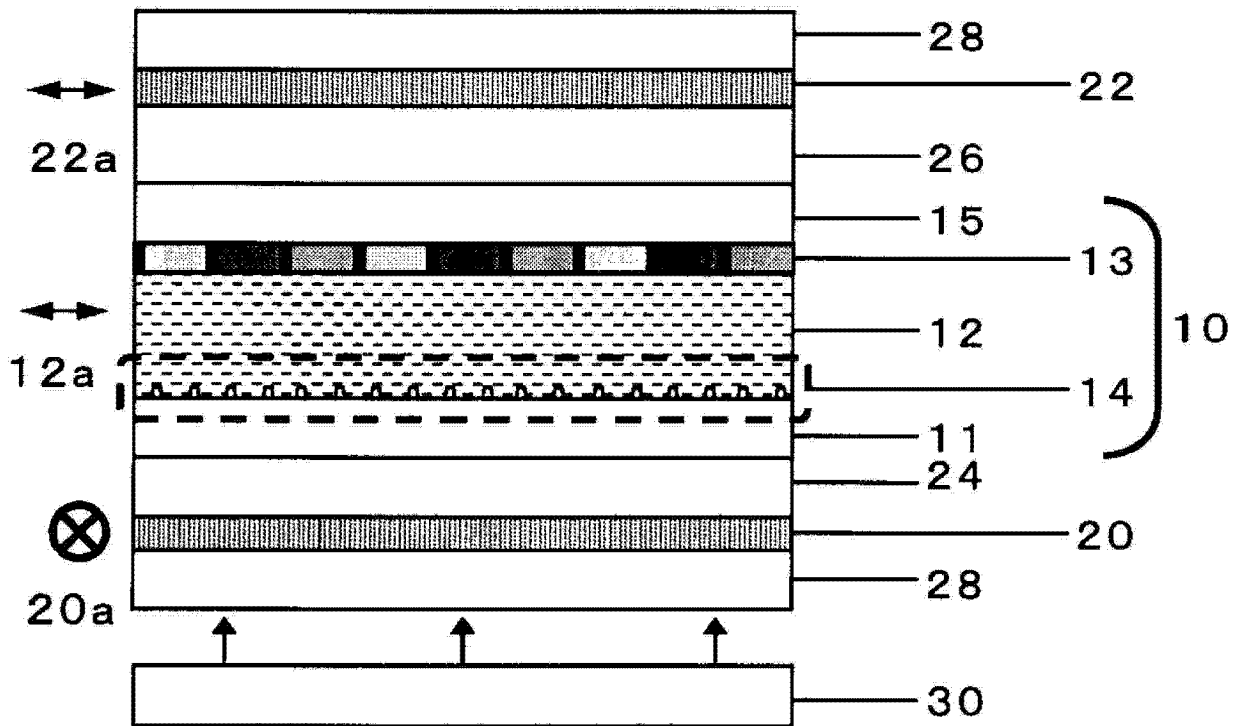


图 4

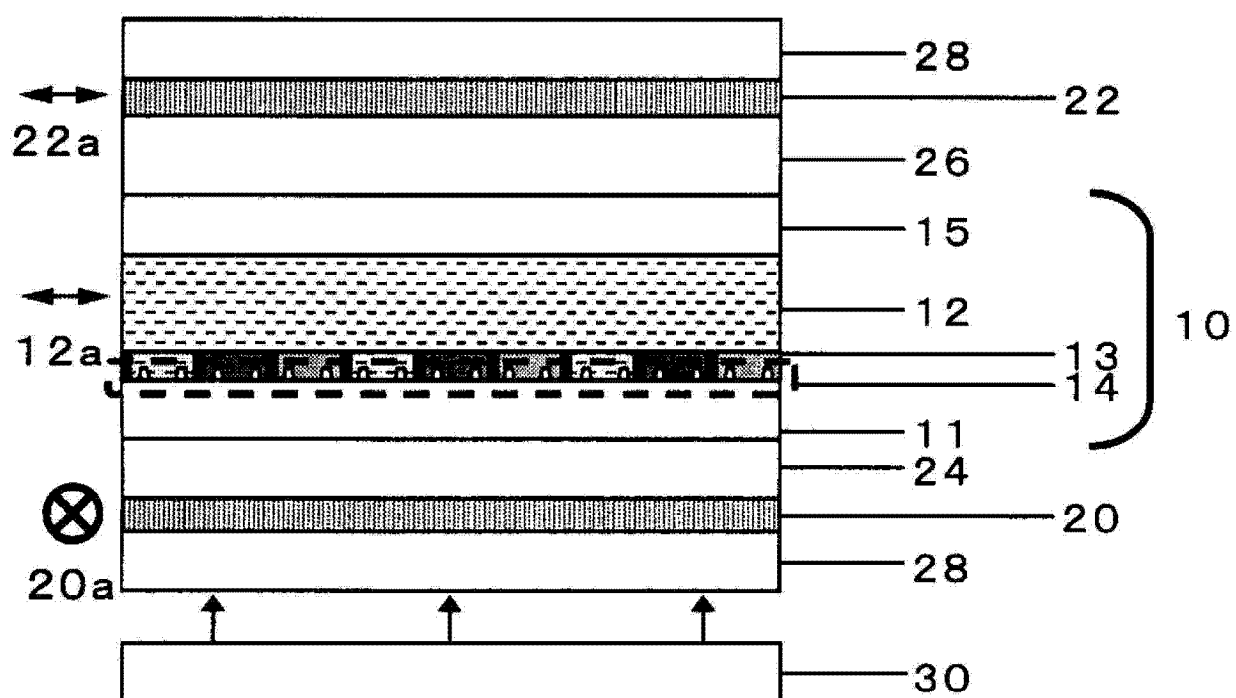


图 5

专利名称(译)	液晶显示器		
公开(公告)号	CN103513467A	公开(公告)日	2014-01-15
申请号	CN201310254783.1	申请日	2013-06-25
[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	武田淳 岩崎达也 松田由纪 胁田拓 海銓洋行		
发明人	武田淳 岩崎达也 松田由纪 胁田拓 海銓洋行		
IPC分类号	G02F1/13363 G02B5/30		
CPC分类号	G02F1/133634 G02F1/134363 G02F2413/02 G02F2413/05 G02F2413/08 G02F2413/13 Y10T428/1036 Y10T428/105 B32B2457/202 G02F1/1335		
代理人(译)	张海涛 于辉		
优先权	2012142104 2012-06-25 JP 2013026071 2013-02-13 JP		
其他公开文献	CN103513467B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种液晶显示器，包括：第一偏振薄膜；第一延迟区；包含夹在一对基板之间的液晶层的液晶单元，其中在黑色显示时液晶层中的液晶分子相对于这对基板表面平行取向；和第二偏振薄膜，在不施加电压的状态下第一延迟区的慢轴相对于在与第一延迟区相邻的液晶单元的基板侧液晶层表面的液晶分子的长轴垂直或平行排列，所述液晶单元以横向电场模式操作，和所述第一延迟区包括本文定义的第一延迟层和第二延迟层。

