

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-237412

(P2010-237412A)

(43) 公開日 平成22年10月21日(2010.10.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>GO2F 1/13363 (2006.01)</b>	GO2F 1/13363	2H191
<b>GO2F 1/1335 (2006.01)</b>	GO2F 1/1335	
	GO2F 1/1335 510	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2009-84742 (P2009-84742)	(71) 出願人	303000408
(22) 出願日	平成21年3月31日 (2009.3.31)		コニカミノルタオプト株式会社
			東京都八王子市石川町2970番地
		(72) 発明者	梅田 博紀
			東京都八王子市石川町2970番地コニカ
			ミノルタオプト株式会社内
		(72) 発明者	前島 勝己
			東京都八王子市石川町2970番地コニカ
			ミノルタオプト株式会社内
		(72) 発明者	木暮 翠
			東京都八王子市石川町2970番地コニカ
			ミノルタオプト株式会社内
		(72) 発明者	岡田 健司
			東京都八王子市石川町2970番地コニカ
			ミノルタオプト株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ツイストネマチック型液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、実用性能で必要な視角による中間調の反転と黒つぶれ、カラーシフトを解決し正面コントラストも高めた液晶表示装置を安価な構成で提供することにある。

【解決手段】本発明の目的は、ツイストネマチック型液晶セル、該液晶セルの視認側に設けられた第1の偏光子、該液晶セルのバックライト側に設けられた第2の偏光子とバックライトユニットとを有するツイストネマチック型液晶表示装置において、前記液晶セルと前記第1の偏光子との間及び前記液晶セルと前記第2の偏光子の間には、それぞれ第1の位相差フィルム、第2の位相差フィルムが設けられ、前記第1の偏光子の視認側には、透明樹脂中に散乱体を分散させた所定の散乱フィルムが設けることによって達成された。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ツイストネマチック型液晶セル、該液晶セルの視認側に設けられた第 1 の偏光子、該液晶セルのバックライト側に設けられた第 2 の偏光子とバックライトユニットとを有するツイストネマチック型液晶表示装置において、

前記液晶セルと前記第 1 の偏光子との間及び前記液晶セルと前記第 2 の偏光子の間には、それぞれ第 1 の位相差フィルム、第 2 の位相差フィルムが設けられ、

前記第 1 の位相差フィルム及び第 2 の位相差フィルムが、いずれも熱可塑性樹脂を含有し、下記 (i) 式で表される  $R_o$  が  $10 \sim 70 \text{ nm}$  の範囲であり、下記 (ii) 式で表される  $R_t$  が  $70 \sim 200 \text{ nm}$  の範囲であり、膜厚が  $10 \sim 55 \mu\text{m}$  の範囲である樹脂フィルムであり、

前記第 1 の偏光子の視認側には、透明樹脂中に散乱体を分散させた散乱フィルムが設けられ、

前記散乱体は体積平均粒径が  $1.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$  の粒子であり、

前記散乱体の単位面積あたりの個数は  $10^2 \sim 10^7$  個 /  $\text{mm}^2$  であり、

前記散乱フィルムの厚み ( $\mu\text{m}$ ) は粒子の体積平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) の 3.0 倍以上 3.5 倍以下であり、

前記散乱フィルムが偏光子に対して吸収軸方向と平行になる方向の弾性率 ( $E_A$ ) と吸収軸方向と直交する方向の弾性率 ( $E_T$ ) が、50 において  $0.6 \leq E_A / E_T \leq 1.5$ 、 $1 \leq (E_A + E_T) / 2 \leq 2.5 \text{ GPa}$  であることを特徴とするツイストネマチック型液晶表示装置。

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

$$(ii) \quad R_t = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

但し、(i)、(ii) においては、 $n_x$  は面内の最大屈折率、 $n_y$  は面内で  $n_x$  と直交方向の屈折率、 $n_z$  はフィルム厚み方向の屈折率、各々の屈折率は波長が  $590 \text{ nm}$  の光に対する値であり、 $d$  はフィルムの膜厚 ( $\text{nm}$ ) を表す。

## 【請求項 2】

前記散乱フィルムの厚さが  $20 \sim 90 \mu\text{m}$  であり、該散乱フィルムと、視認側の偏光子と液晶セルとの間に配置される該位相差フィルムの、50 における平均弾性率と膜厚の積を、それぞれ  $S_A \times d_1$ 、 $R_A \times d_2$  とする時に、 $S_A \times d_1 < R_A \times d_2$  であり、 $20 < S_A \times d_1 < 300$

であることを特徴とする請求項 1 に記載のツイストネマチック型液晶表示装置。

但し、 $S_A$  は該散乱フィルムの平均弾性率 ( $\text{GPa}$ )、 $R_A$  は、該位相差フィルムの平均弾性率 ( $\text{GPa}$ )、 $d_1$  は該散乱フィルムの膜厚 ( $\mu\text{m}$ )、 $d_2$  は該位相差フィルムの膜厚 ( $\mu\text{m}$ ) を表す。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ツイストネマチック型液晶表示装置に関し、特に中間調の反転、黒つぶれ、カラーシフト等の視認性に関する性能や、特に上下方向の表示特性の角度依存性が格段に改善されたツイストネマチック型液晶表示装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ノート PC やデスクトップモニターなどは、液晶 TV のような動画性能や超広視野角特性よりも、低消費電力・薄型化・低価格化等が重要視されることから、旋光モードのツイストネマチック (以下、TN と略す) 型駆動方式を採用している機器が多い。

## 【0003】

一般に、TN 型駆動方式はそのままでは非常に視野角が狭い為、視野角を拡大する必要もあり、特許文献 1 に示されるようなディスコティック液晶を塗布、配向し重合させた位相差フィルムが用いられている。また、近年、TN 方式も応答速度が上がっており、一部

の液晶TVにも採用されていることから、視野角拡大への要求も増加している。

【0004】

しかしながら前記位相差フィルムを用いたTN型表示装置においては、白と黒の光量比で示されるコントラスト視野角は広がるものの、実用性能として重要な中間調の反転、黒つぶれ、あるいはカラーシフトについては大きな課題を残したままであるとともに、額縁ムラと呼ばれる黒表示での画面周辺での光漏れが発生する問題もあった。

【0005】

またディスコティック液晶を塗布した位相差フィルムとされていることから生産性が低く、製造コストの増大を招くという問題もあった。

【0006】

安価にTN型表示装置の視野角特性を改善する方法として、特許文献2に記載されている、二軸性の位相差フィルムを用いる方法がある。この方法によれば適度な視野角を有するTN型表示装置が得られ、またカラーシフトも比較的少なく、額縁ムラの発生も抑えられるが、この視野角特性に対して更なる上下方向の視野角に加えて、階調反転抑制も求められるようになってきている。

【0007】

しかしながら、前記二軸性の位相差フィルムでは、TNセル内の液晶成分に傾斜とねじれの両方が起こっているために補償できる限界があり、上下方向の視野角の改善は十分ではなく、設計上避けられない課題になっていた。

【0008】

垂直配向型液晶表示装置においてではあるが、視角による階調変化を補正するために、波長により異なる散乱能を示す平均が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度の微小領域を含有する拡散フィルムを設ける技術が特許文献3に記載されている。

【0009】

また、特許文献4では同じく垂直配向型液晶表示装置において、層内に屈折率が異なる領域のサイズが可視光に非常に近い $0.5 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ とすることで視覚特性を向上させることが記載されている。

【0010】

本発明者らの検討の結果、TN型液晶表示装置においても体積平均粒径が $1.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の散乱体粒子を透明樹脂中に分散させた厚みが $20 \sim 90 \mu\text{m}$ であり、膜厚が散乱体粒子の3.0倍以上の散乱フィルムを用いることで、全ての波長域の光に対して十分な散乱効果を与えることで、液晶セルに略平行に入射した階調の優れた光を広い範囲に散乱させることができ、ある程度、表示特性の角度依存性を改善することが可能であることを見出した。

【0011】

しかしながら、通常のTN型液晶表示装置においては、特に液晶セルに上下斜め方向から光が入射した場合に、本来なら遮断されるべき光が視認側の偏光板から漏れ出し、その光が正面に散乱されることで、液晶表示装置の正面コントラストを大きく低下させてしまうことが明らかになった。

【0012】

また、TN型液晶表示装置においては、特に上下方向の斜めから液晶セルに入射した光が散乱フィルムで拡散されることで、斜め方向のコントラストも低下させて上下方向の視角特性も悪化させるという問題も明らかになった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2002-156527号公報

【特許文献2】特開2008-64941号公報

【特許文献3】特開2007-199618号公報

【特許文献4】特開2008-129040号公報

10

20

30

40

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0014】

従って本発明の目的は、TN型液晶表示装置の実用上の性能となるコントラスト、カラーシフト抑制に加えて、上下方向の視野角および中間調反転抑制したTN型液晶表示装置を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0015】

本発明の目的は、下記によって達成された。

## 【0016】

10

1. ツイストネマチック型液晶セル、該液晶セルの視認側に設けられた第1の偏光子、該液晶セルのバックライト側に設けられた第2の偏光子とバックライトユニットとを有するツイストネマチック型液晶表示装置において、

前記液晶セルと前記第1の偏光子との間及び前記液晶セルと前記第2の偏光子の間には、それぞれ第1の位相差フィルム、第2の位相差フィルムが設けられ、

前記第1の位相差フィルム及び第2の位相差フィルムが、いずれも熱可塑性樹脂を含有し、下記(i)式で表される $R_o$ が $10 \sim 70 \text{ nm}$ の範囲であり、下記(ii)式で表される $R_t$ が $70 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲であり、膜厚が $10 \sim 55 \mu\text{m}$ の範囲である樹脂フィルムであり、

前記第1の偏光子の視認側には、透明樹脂中に散乱体を分散させた散乱フィルムが設けられ、

20

前記散乱体は体積平均粒径が $1.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$ の粒子であり、

前記散乱体の単位面積あたりの個数は $10^2 \sim 10^7 \text{ 個/mm}^2$ であり、

前記散乱フィルムの厚み( $\mu\text{m}$ )は粒子の体積平均粒径( $\mu\text{m}$ )の3.0倍以上3.5倍以下であり、

前記散乱フィルムが偏光子に対して吸収軸方向と平行になる方向の弾性率( $E_A$ )と吸収軸方向と直交する方向の弾性率( $E_T$ )が、50において $0.6 \leq E_A / E_T \leq 1.5$ 、 $1 \leq (E_A + E_T) / 2 \leq 2.5 \text{ GPa}$ であることを特徴とするツイストネマチック型液晶表示装置。

## 【0017】

30

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

$$(ii) \quad R_t = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

但し、(i)、(ii)においては、 $n_x$ は面内の最大屈折率、 $n_y$ は面内で $n_x$ と直交方向の屈折率、 $n_z$ はフィルム厚み方向の屈折率、各々の屈折率は波長が $590 \text{ nm}$ の光に対する値であり、 $d$ はフィルムの膜厚( $\text{nm}$ )を表す。

## 【0018】

2. 前記散乱フィルムの厚さが $20 \sim 90 \mu\text{m}$ であり、該散乱フィルムと、視認側の偏光子と液晶セルとの間に配置される該位相差フィルムの、50における平均弾性率と膜厚の積を、それぞれ $S_A \times d_1$ 、 $R_A \times d_2$ とする時に、 $S_A \times d_1 < R_A \times d_2$ であり、 $20 < S_A \times d_1 < 300$

40

であることを特徴とする前記1に記載のツイストネマチック型液晶表示装置。

但し、 $S_A$ は該散乱フィルムの平均弾性率( $\text{GPa}$ )、 $R_A$ は、該位相差フィルムの平均弾性率( $\text{GPa}$ )、 $d_1$ は該散乱フィルムの膜厚( $\mu\text{m}$ )、 $d_2$ は該位相差フィルムの膜厚( $\mu\text{m}$ )を表す。

## 【発明の効果】

## 【0019】

本発明は、TN型液晶表示装置の実用上の性能となる、コントラスト、カラーシフト抑制、視野角の拡大及び階調反転抑制性を位相差フィルムと視認側の散乱を組み合わせることによって達成するものである。

## 【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 2 0 】

【 図 1 】 本 発 明 の T N 型 液 晶 表 示 装 置 の 一 例 を 示 す 概 略 図 で あ る

【 発 明 を 実 施 す る た め の 形 態 】

【 0 0 2 1 】

本発明において、上記 ( i ) 式で表される  $R_o$  が  $10 \sim 70 \text{ nm}$  の範囲であり、上記 ( ii ) 式で表される  $R_t$  が  $70 \sim 200 \text{ nm}$  の範囲であり、膜厚が  $10 \sim 55 \mu\text{m}$  である位相差フィルムを、液晶セルの両面に設けたところ、正面コントラストを格段に改善することができ、中間調の反転、黒つぶれ、カラーシフトを抑制できることを見出したものである。

【 0 0 2 2 】

このような位相差フィルムは、液晶セルに対する光学補償機能としては、上述の特許文献 1 に記載されたディスコティック液晶を用いた位相差フィルムよりも弱いものであるが、液晶セルに対して上下方向の斜めから入射する光に与えられる位相差の一部を補償し、斜め方向の光漏れをある程度抑制したことで、表示装置表面から斜め方向に出射する光の内、液晶セルに正面から入射した光が拡散フィルムで散乱される光の成分の割合が高まることで、結果として上下方向の視角特性が良くなっているものと推測される。

【 0 0 2 3 】

また、特に問題となっていた上下斜め方向の光漏れが抑制されたことで、正面方向への散乱が減少し、正面コントラストも同時に改善できたものと推測される。

【 0 0 2 4 】

さらに、前記散乱フィルムの厚さを  $20 \sim 90 \mu\text{m}$  として、該散乱フィルムと該位相差フィルムとの、50 における平均弾性率と膜厚の積  $S_A \times d_1 < R_A \times d_2$  とし、長時間使用することで発生する額縁状のムラを大幅改善することが見出された。

【 0 0 2 5 】

このムラはバックライトから発生する熱による偏光子の収縮が原因と考えられ、収縮応力が偏光子と液晶セルとの間に配置される位相差フィルムにかかると発生すると考えられており、従来は偏光子の外側のフィルムの弾性率と膜厚の積を、液晶セル側の弾性率と膜厚の積よりも大きくすることで改善すると考えられていた。

【 0 0 2 6 】

しかしながら本発明者らが検討したところ、外側のフィルムの弾性率と膜厚の積が大きいと、かえって額縁状ムラが強くなることが確認された。これは、外側のフィルムが硬い場合、偏光子と一体になって収縮することでかえって大きな収縮力が発生してしまったものと考えられる。

【 0 0 2 7 】

以下に本発明を更に詳細に述べる。

< 第 1 の位相差フィルムおよび第 2 の位相差フィルム >

本発明に用いられる第 1 の位相差フィルムおよび第 2 の位相差フィルムは、熱可塑性樹脂を含有し、リターデーション値  $R_o$  が  $10 \sim 70 \text{ nm}$ 、リターデーション値  $R_t$  は  $70 \sim 200 \text{ nm}$  の範囲であり、膜厚が  $10 \sim 55 \mu\text{m}$  の範囲である樹脂フィルムである。

【 0 0 2 8 】

また、位相差の制御により上下の視野角を広げるためには、 $R_o$ 、 $R_t$  を  $65 \leq R_o + R_t \leq 200 \text{ nm}$ 、好ましくは、 $70 \leq R_o + R_t \leq 150 \text{ nm}$ 、 $1.0 \leq R_t / R_o \leq 15.0$  とすることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

第 1 の位相差フィルムおよび第 2 の位相差フィルムの  $R_{o1}$ 、 $R_{o2}$  および  $R_{t1}$ 、 $R_{t2}$  は、 $R_{o1} = R_{o2} \pm 5 \text{ nm}$  の範囲で、 $R_{t1} = R_{t2} \pm 15 \text{ nm}$  の範囲の関係を有することが好ましい。

【 0 0 3 0 】

尚、リターデーション値  $R_o$ 、 $R_t$  は自動複屈折率計を用いて測定することができる。例えば、KOBRA-21ADH (王子計測機器 (株)) を用いて、23 、 55 % RH

10

20

30

40

50

の環境下で、波長 590 nm で求めることができる。

【0031】

また、本発明で用いられる位相差フィルムの面内の最大屈折率はフィルムの搬送方向に平行または直交方向にあり、いずれの方向もフィルムの搬送方向  $\pm 1^\circ$  若しくはフィルムの搬送方向に直交する方向  $\pm 1^\circ$  にあることをいう。

【0032】

本発明で用いられる位相差フィルムは、偏光子の液晶セル側に隣接して設けることで、偏光子の液晶セル側の保護フィルムを兼ねることが好ましい構成である。つまり、本発明の位相差フィルムを、偏光板保護フィルムを兼ねさせた構成としてもよい。

【0033】

本発明の位相差フィルムに対して、偏光子のもう一方の面に用いられる偏光板保護フィルムは面内リターデーション  $R_o$  が 0 ~ 20 nm で、 $R_t$  が - 50 ~ 60 nm の光学的に等方性の偏光板保護フィルムであることが好ましい。

【0034】

このような別の偏光板保護フィルムとしては、市販のセルロースエステルフィルム、例えば、コニカミノルタタック KC8UX、KC4UX、KC5UX、KC8UCR3、KC8UCR4、KC8UY、KC4UY、KC12UR、KC8UCR-3、KC8UCR-4、KC8UCR-5、KC8UY-HA、KC8UX-RHA、KC8UX-RHA-N、以上コニカミノルタオプト(株)製、フジタック TD80UF、T80UZ、T40UZ、反射防止フィルム(富士フィルムCVクリアビューUA)富士フィルム(株)製等が好ましく用いられる。

【0035】

また該偏光板保護フィルムには 8 ~ 20  $\mu$ m の厚さのハードコート層若しくはアンチグレア層を有することも好ましく、例えば、特開 2003-114333 号公報、特開 2004-203009 号公報、2004-354699 号公報、2004-354828 号公報等記載のハードコート層若しくはアンチグレア層を有する偏光板保護フィルムが好ましく用いられる。更に、該ハードコート層若しくはアンチグレア層に反射防止層、防汚層等が積層されていることが好ましい。

【0036】

このようにして得られた偏光板が、液晶セルのセル側の一方の面、または両面側に設けられる。いずれにしても、本発明の位相差フィルムは偏光子に対して液晶セルに近い方に配置される。

【0037】

本発明で用いられる位相差フィルムは、鹼化処理を行った後も、光透過率(可視光の) 90% 以上であることが好ましく、より好ましくは 94% 以上、更に 95% 以上であることが好ましく、またヘイズは 1.4% 未満であることが好ましく、より好ましくは 1.0% 未満、更に 0.5% 未満であることが好ましい。特に 0% であることが最も好ましい。

< 熱可塑性樹脂 >

本発明で液晶セルの両側に用いられる位相差フィルムを構成する熱可塑性樹脂としては、セルロースエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、シクロオレフィンポリマー、ポリエステルなどが好ましい例として挙げられるがこれらのみに限定されるものではない。

【0038】

これらの樹脂の中で、本発明の位相差フィルムはセルロースエステルを含有することが好ましく、セルロースエステルフィルムであることが好ましい(以下、本発明で用いられる位相差フィルムを本発明のセルロースエステルフィルムという場合もある)。

【0039】

以下、本発明に用いられるセルロースエステルについて説明する。

【0040】

セルロースエステル

10

20

30

40

50

位相差フィルムを構成するセルロースエステルフィルムはセルロースの低級脂肪酸エステルを使用するのが好ましい。セルロースの低級脂肪酸エステルにおける低級脂肪酸とは炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味し、例えばセルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート等がセルロースの低級脂肪酸エステルの好ましいものとして挙げられる。その他にも、セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレート等の混合脂肪酸エステルを用いることができる。

#### 【0041】

最も好ましいセルロースの低級脂肪酸エステルは炭素原子数2～4のアシル基を置換基として有し、アセチル基置換度をX、プロピオニル基置換度をYとしたとき、下記式を満たすことが好ましい。

#### 【0042】

$$(iii) \quad 2.0 \leq (X + Y) \leq 2.9$$

$$(iv) \quad 0 \leq Y \leq 1.2$$

アシル基で置換されていない部分は通常水酸基として存在しているものである。これらは公知の方法で合成することができる。

#### 【0043】

これらアシル基置換度は、ASTM - D 817 - 96に規定の方法に準じて測定することができる。

#### 【0044】

本発明に用いられるセルロースエステルの分子量は、数平均分子量(Mn)で80000～200000のものを用いることが好ましい。100000～200000のものが更に好ましく、150000～200000が特に好ましい。

#### 【0045】

本発明で用いられるセルロースエステルは、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比、Mw/Mnが、前記のように1.4～3.0が好ましく、更に好ましくは1.7～2.2の範囲である。

#### 【0046】

セルロースエステルの平均分子量及び分子量分布は、高速液体クロマトグラフィーを用いて公知の方法で測定することができる。これを用いて数平均分子量、重量平均分子量を算出し、その比(Mw/Mn)を計算することができる。

#### 【0047】

測定条件は以下の通りである。

溶媒：メチレンクロライド

カラム：Shodex K806, K805, K803G (昭和電工(株)製を3本接続して使用した)

カラム温度：25

試料濃度：0.1質量%

検出器：RI Model 504 (GLサイエンス社製)

ポンプ：L6000 (日立製作所(株)製)

流量：1.0 ml/min

校正曲線：標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン(東ソー(株)製) Mw = 100000～500迄の13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に得ることが好ましい。

#### 【0048】

セルロースエステルは綿花リンター、木材パルプ、ケナフ等を原料として合成されたセルロースエステルを単独或いは混合して用いることができる。特に綿花リンター(以下、単にリンターとすることがある)、木材パルプから合成されたセルロースエステルを単独或いは混合して用いることが好ましい。

#### 【0049】

また、これらから得られたセルロースエステルはそれぞれ任意の割合で混合使用するこ

10

20

30

40

50

とができる。これらのセルロースエステルは、セルロース原料をアシル化剤が酸無水物（無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸）である場合には、酢酸のような有機酸やメチレンクロライド等の有機溶媒を用い、硫酸のようなプロトン性触媒を用いて常法により反応させて得ることができる。

#### 【0050】

アセチルセルロースの場合、酢化率を上げようとすれば、酢化反応の時間を延長する必要がある。但し、反応時間を余り長くとると分解が同時に進行し、ポリマー鎖の切断やアセチル基の分解などが起り、好ましくない結果をもたらす。

#### 【0051】

従って、酢化度を上げ、分解をある程度抑えるためには反応時間はある範囲に設定することが必要である。反応時間で規定することは反応条件が様々であり、反応装置や設備その他の条件で大きく変わるので適切でない。ポリマーの分解は進むにつれ、分子量分布が広がってゆくので、セルロースエステルの場合にも、分解の度合いは通常用いられる重量平均分子量（ $M_w$ ）/数平均分子量（ $M_n$ ）の値で規定できる。

10

#### 【0052】

即ちセルローストリアセテートの酢化の過程で、余り長過ぎて分解が進み過ぎることがなく、かつ酢化には十分な時間酢化反応を行わせしめるための反応度合いの一つの指標として用いられる重量平均分子量（ $M_w$ ）/数平均分子量（ $M_n$ ）の値を用いることができる。

20

#### 【0053】

セルロースエステルの製造法の一例を以下に示すと、セルロース原料として綿化リンター100質量部を解砕し、40質量部の酢酸を添加し、36で20分間前処理活性化をした。その後、硫酸8質量部、無水酢酸260質量部、酢酸350質量部を添加し、36で120分間エステル化を行った。24%酢酸マグネシウム水溶液11質量部で中和した後、63で35分間ケン化熟成し、アセチルセルロースを得た。

#### 【0054】

これを10倍の酢酸水溶液（酢酸：水＝1：1（質量比））を用いて、室温で160分間攪拌した後、濾過、乾燥させてアセチル基置換度2.75の精製アセチルセルロースを得た。このアセチルセルロースは $M_n$ が92000、 $M_w$ が156000、 $M_w/M_n$ は1.7であった。

30

#### 【0055】

同様にセルロースエステルのエステル化条件（温度、時間、攪拌）、加水分解条件を調整することによって置換度、 $M_w/M_n$ 比の異なるセルロースエステルを合成することができる。

#### 【0056】

尚、合成されたセルロースエステルは、精製して低分子量成分を除去したり、未酢化または低酢化度の成分を濾過で取り除くことも好ましく行われる。

#### 【0057】

また、混酸セルロースエステルの場合には、特開平10-45804号公報に記載の方法で得ることができる。アシル基の置換度の測定方法はASTM-D817-96の規定に準じて測定することができる。

40

#### 【0058】

セルロースエステルは、セルロースエステル中の微量金属成分によっても影響を受ける。これらは製造工程で使われる水に関係していると考えられるが、不溶性の核となり得るような成分は少ない方が好ましく、鉄、カルシウム、マグネシウム等の金属イオンは、有機の酸性基を含んでいる可能性のあるポリマー分解物等と塩形成する事により不溶物を形成する場合があります、少ないことが好ましい。

#### 【0059】

鉄（Fe）成分については、1ppm以下であることが好ましい。カルシウム（Ca）成分については、地下水や河川の水等に多く含まれ、これが多いと硬水となり、飲料水と

50



しても不適當であるが、カルボン酸や、スルホン酸等の酸性成分と、また多くの配位子と配位化合物即ち、錯体を形成し易く、多くの不溶なカルシウムに由来するスカム（不溶性の澱、濁り）を形成する。

#### 【0060】

カルシウム（Ca）成分は60ppm以下、好ましくは0～30ppmである。マグネシウム（Mg）成分については、やはり多過ぎると不溶分を生ずるため、0～70ppmであることが好ましく、特に0～20ppmであることが好ましい。鉄（Fe）分の含量、カルシウム（Ca）分含量、マグネシウム（Mg）分含量等の金属成分は、絶乾したセルロースエステルをマイクロダイジェスト湿式分解装置（硫酸分解）、アルカリ溶融で前処理を行った後、ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光分析装置）を用いて分析を行うことによって求めることができる。

10

#### 【0061】

##### 可塑剤

本発明のセルロースエステルフィルムには、可塑剤を添加することが好ましい。好ましくは、多価アルコールエステル系可塑剤、フタル酸エステル、クエン酸エステル、脂肪酸エステル、グリコレート系可塑剤、多価カルボン酸エステル等から選択される可塑剤を少なくとも1種含むことが好ましい。そのうち、少なくとも1種は多価アルコールエステル系可塑剤であることが好ましい。

#### 【0062】

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

20

#### 【0063】

本発明に用いられる多価アルコールは次の一般式（1）で表される。

#### 【0064】

一般式（1）  $R1 - (OH)_n$

但し、R1はn価の有機基、nは2以上の正の整数、OH基はアルコール性、及び/またはフェノール性水酸基を表す。

#### 【0065】

好ましい多価アルコールの例としては、例えば以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。アドニトール、アラビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ジブチレングリコール、1,2,4-ブタントリオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ヘキサントリオール、ガラクトール、マンニトール、3-メチルペンタン-1,3,5-トリオール、ピナコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、キシリトール等を挙げることができる。特に、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、キシリトールが好ましい。

30

40

#### 【0066】

本発明の多価アルコールエステルに用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸を用いると透湿性、保留性を向上させる点で好ましい。

#### 【0067】

好ましいモノカルボン酸の例としては以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0068】

50

脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数 1 ~ 32 の直鎖または側鎖を有する脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数は 1 ~ 20 であることが更に好ましく、1 ~ 10 であることが特に好ましい。酢酸を含有させるとセルロースエステルとの相溶性が増すため好ましく、酢酸と他のモノカルボン酸を混合して用いることも好ましい。

【0069】

好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2 - エチル - ヘキサン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

10

【0070】

好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。

【0071】

好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環にアルキル基を導入したもの、ピフェニルカルボン酸、ナフタレンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を 2 個以上有する芳香族モノカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。特に安息香酸が好ましい。

20

【0072】

多価アルコールエステルの分子量は特に制限はないが、300 ~ 1500 であることが好ましく、350 ~ 750 であることが更に好ましい。分子量が大きい方が揮発し難くなるため好ましく、透湿性、セルロースエステルとの相溶性の点では小さい方が好ましい。

【0073】

多価アルコールエステルに用いられるカルボン酸は 1 種類でもよいし、2 種以上の混合であってもよい。また、多価アルコール中の OH 基は、全てエステル化してもよいし、一部を OH 基のままで残してもよい。

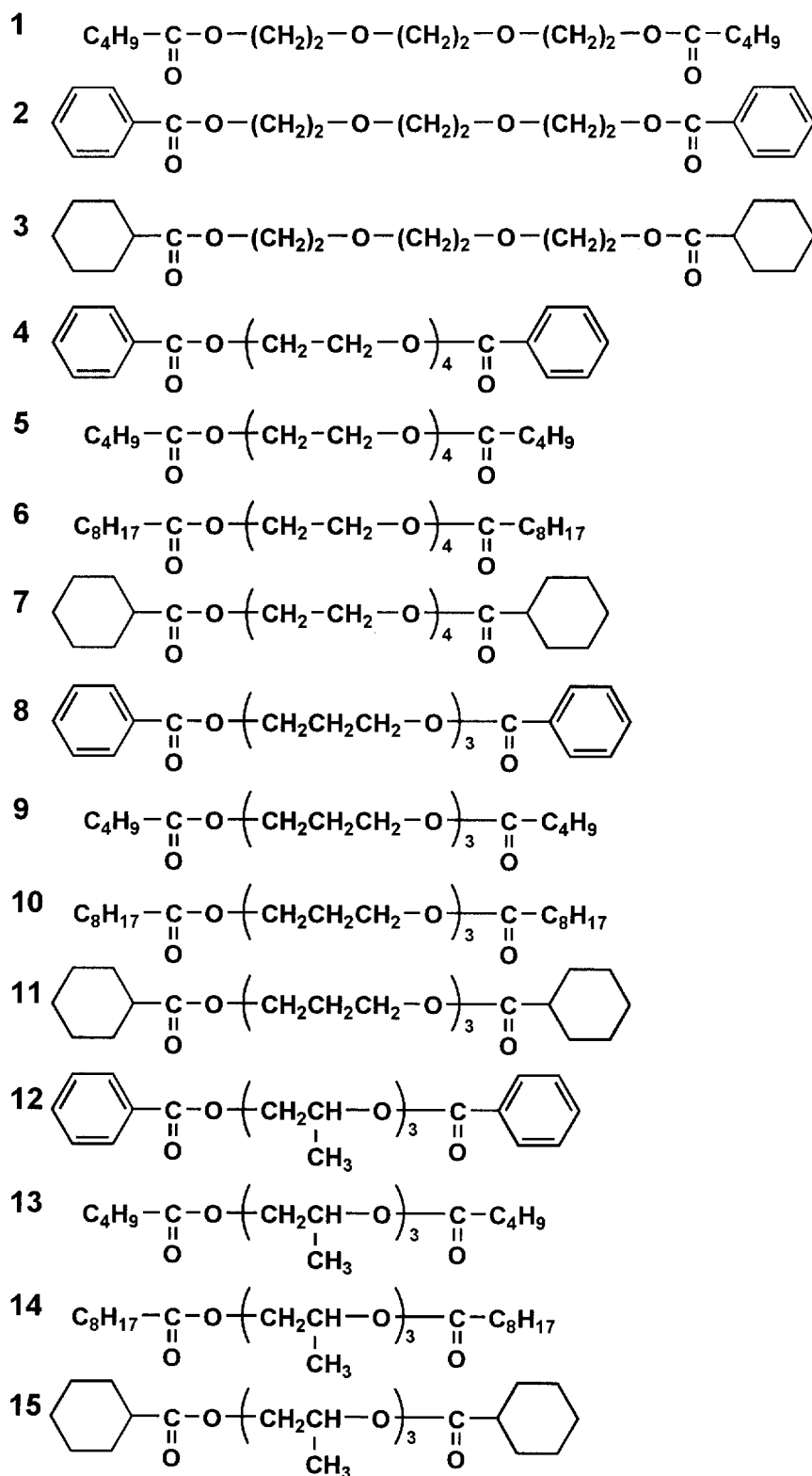
【0074】

以下に、多価アルコールエステルの具体的化合物を例示する。

30

【0075】

【化 1】



10

20

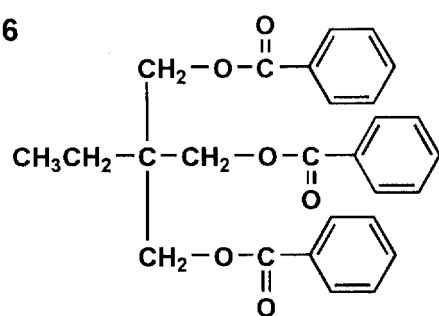
30

40

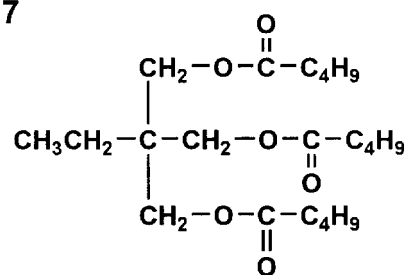
【 0 0 7 6 】

【化 2】

16

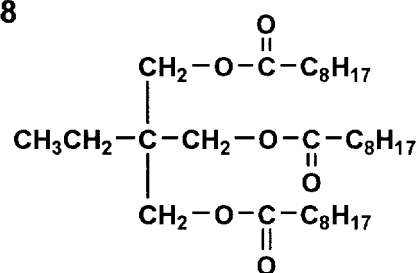


17

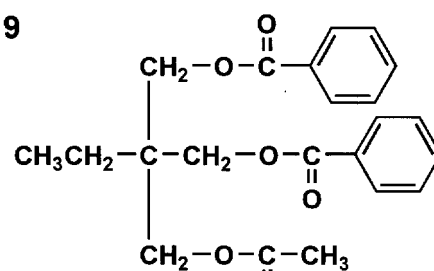


10

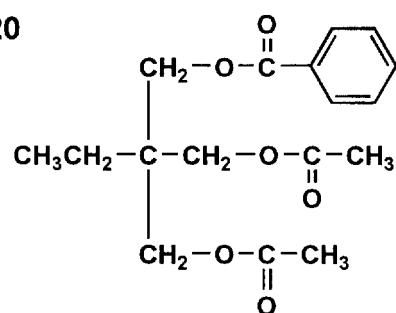
18



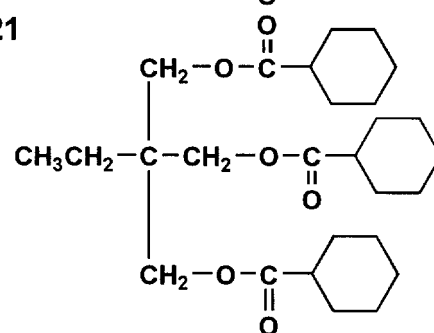
19



20

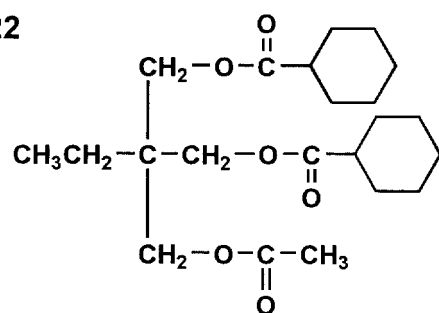


21

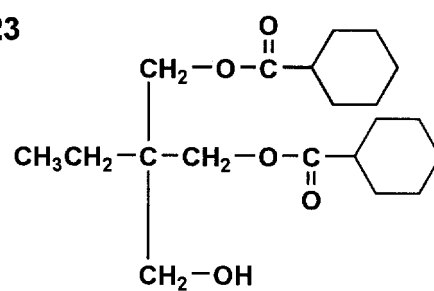


20

22



23



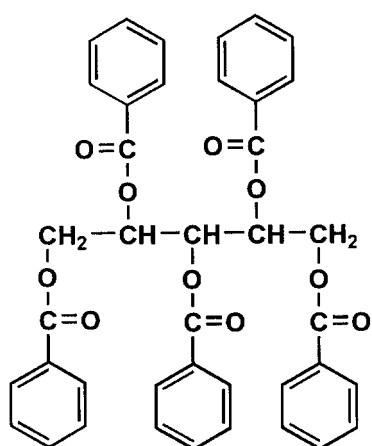
30

【 0 0 7 7 】

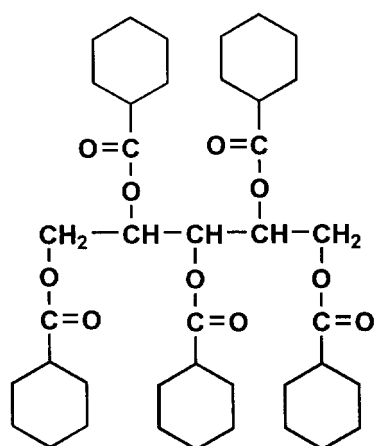
40

【化 3】

24

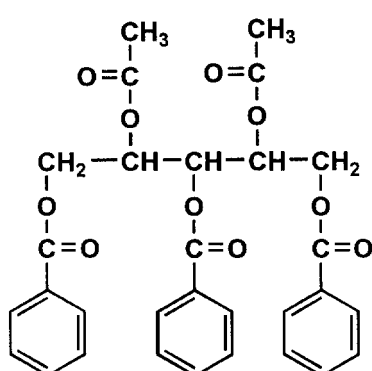


25

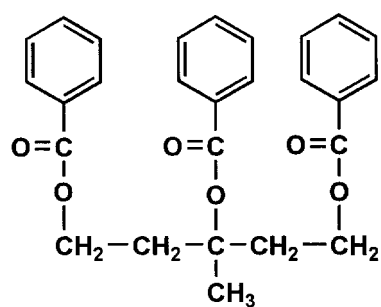


10

26

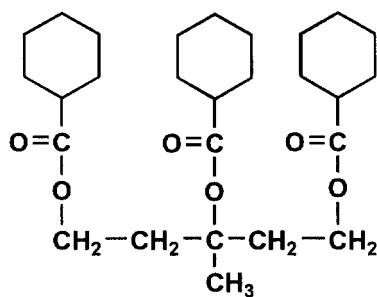


27



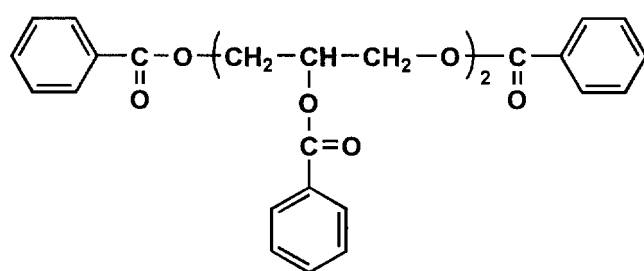
20

28



30

29

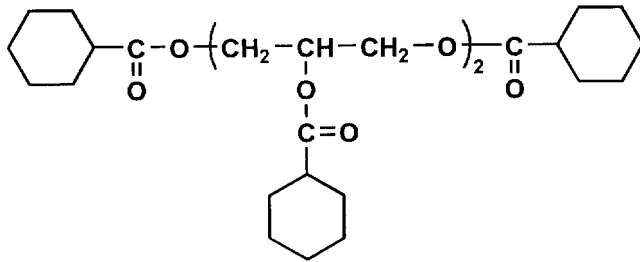


40

【 0 0 7 8 】

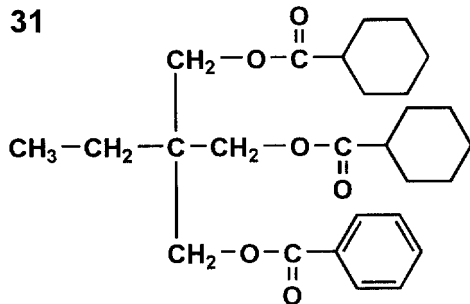
## 【化 4】

30

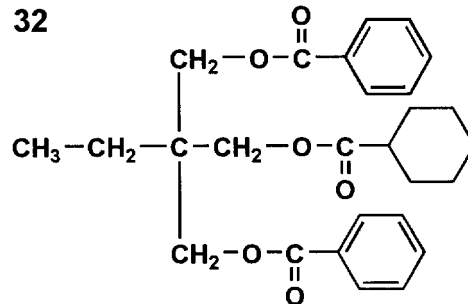


10

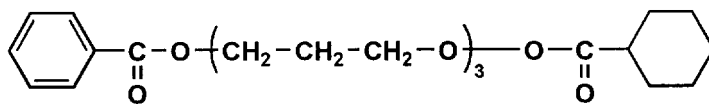
31



32

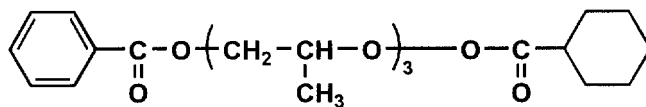


33



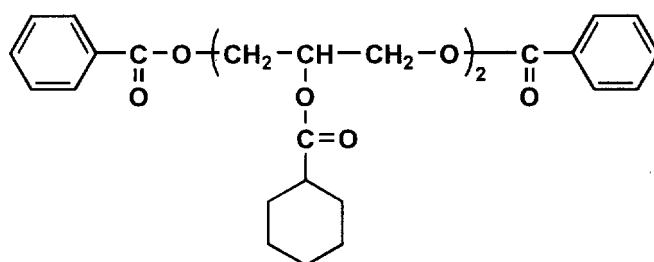
20

34



30

35



40

## 【0079】

グリコレート系可塑剤は特に限定されないが、アルキルフタリルアルキルグリコレート類が好ましく用いることができる。アルキルフタリルアルキルグリコレート類としては、例えばメチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルメチルグリコレート、ブチルフタ

50

リルエチルグリコレート、プロピルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルオクチルグリコレート、エチルフタリルオクチルグリコレート、オクチルフタリルメチルグリコレート、オクチルフタリルエチルグリコレート等が挙げられる。

【 0 0 8 0 】

フタル酸エステル系可塑剤としては、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ - 2 - エチルヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジシクロヘキシルテレフタレート等が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

クエン酸エステル系可塑剤としては、クエン酸アセチルトリメチル、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル等が挙げられる。

【 0 0 8 2 】

脂肪酸エステル系可塑剤として、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル等が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

多価カルボン酸エステル系可塑剤も好ましく用いることができる。具体的には特開 2 0 0 2 - 2 6 5 6 3 9 号公報の段落番号 [ 0 0 1 5 ] ~ [ 0 0 2 0 ] 記載の多価カルボン酸エステルを可塑剤の一つとして添加することが好ましい。

【 0 0 8 4 】

リン酸エステル系可塑剤としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等が挙げられる。

【 0 0 8 5 】

ポリエステル系可塑剤は特に限定されないが、分子内に芳香環またはシクロアルキル環を有するポリエステル系可塑剤を好ましく用いることができる。好ましいポリエステル系可塑剤としては、特に限定されないが、例えば、下記一般式 ( 2 ) で表せる芳香族末端エステル系可塑剤が好ましい。

【 0 0 8 6 】

一般式 ( 2 )  $B - ( G - A )_n - G - B$

( 式中、B はベンゼンモノカルボン酸残基、G は炭素数 2 ~ 1 2 のアルキレングリコール残基または炭素数 6 ~ 1 2 のアリーलगリコール残基または炭素数が 4 ~ 1 2 のオキシアルキレングリコール残基、A は炭素数 4 ~ 1 2 のアルキレンジカルボン酸残基または炭素数 6 ~ 1 2 のアリールジカルボン酸残基を表し、また n は 1 以上の整数を表す。 )

一般式 ( 2 ) 中、B で示されるベンゼンモノカルボン酸残基と G で示されるアルキレングリコール残基またはオキシアルキレングリコール残基またはアリーलगリコール残基、A で示されるアルキレンジカルボン酸残基またはアリールジカルボン酸残基とから構成されるものであり、通常のポリエステル系可塑剤と同様の反応により得られる。

【 0 0 8 7 】

本発明で使用するポリエステル系可塑剤のベンゼンモノカルボン酸成分としては、例えば、安息香酸、パラターシャリブチル安息香酸、オルソトルイル酸、メタトルイル酸、パラトルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、ノルマルプロピル安息香酸、アミノ安息香酸、アセトキシ安息香酸等があり、これらはそれぞれ 1 種または 2 種以上の混合物として使用することができる。

【 0 0 8 8 】

ポリエステル系可塑剤の炭素数 2 ~ 1 2 のアルキレングリコール成分としては、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、2 - メチル 1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、2, 2

10

20

30

40

50

- ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール (ネオペンチルグリコール)、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール (3, 3 - ジメチロ - ルペンタン)、2 - n - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール (3, 3 - ジメチロールヘプタン)、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、2, 2, 4 - トリメチル 1, 3 - ペンタンジオール、2 - エチル 1, 3 - ヘキサジオール、2 - メチル 1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - オクタデカンジオール等があり、これらのグリコールは、1 種または 2 種以上の混合物として使用される。特に炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコールがセルロースエステルとの相溶性に優れているため、特に好ましい。

【0089】

また、芳香族末端エステルの炭素数 4 ~ 12 のオキシアルキレングリコール成分としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等があり、これらのグリコールは、1 種または 2 種以上の混合物として使用できる。

【0090】

芳香族末端エステルの炭素数 4 ~ 12 のアルキレンジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等があり、これらは、それぞれ 1 種または 2 種以上の混合物として使用される。炭素数 6 ~ 12 のアリーレンジカルボン酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1, 5 ナフタレンジカルボン酸、1, 4 ナフタレンジカルボン酸等がある。

【0091】

本発明で使用するポリエステル系可塑剤は、数平均分子量が、好ましくは 300 ~ 1500、より好ましくは 400 ~ 1000 の範囲が好適である。また、その酸価は、0.5 mg KOH / g 以下、水酸基価は 25 mg KOH / g 以下、より好ましくは酸価 0.3 mg KOH / g 以下、水酸基価は 15 mg KOH / g 以下のものが好適である。

【0092】

以下、芳香族末端エステル系可塑剤の合成例を示す。

【0093】

サンプル No. 1 (芳香族末端エステルサンプル)

反応容器にフタル酸 410 部、安息香酸 610 部、ジプロピレングリコール 737 部、及び触媒としてテトライソプロピルチタネート 0.40 部を一括して仕込み窒素気流中で攪拌下、還流凝縮器を付して過剰の 1 価アルコールを還流させながら、酸価が 2 以下になるまで 130 ~ 250 で加熱を続け生成する水を連続的に除去した。次いで 200 ~ 230 で 100 ~ 最終的に 4 x 10<sup>2</sup> Pa 以下の減圧下、留出分を除去し、この後濾過して次の性状を有する芳香族末端エステル系可塑剤を得た。

【0094】

粘度 (25、mPa・s) ; 43400

酸価 ; 0.2

サンプル No. 2 (芳香族末端エステルサンプル)

反応容器に、フタル酸 410 部、安息香酸 610 部、エチレングリコール 341 部、及び触媒としてテトライソプロピルチタネート 0.35 部を用いる以外はサンプル No. 1 と全く同様にして次の性状を有する芳香族末端エステルを得た。

【0095】

粘度 (25、mPa・s) ; 31000

酸価 ; 0.1

サンプル No. 3 (芳香族末端エステルサンプル)

反応容器に、フタル酸 410 部、安息香酸 610 部、1, 2 - プロパンジオール 418 部、及び触媒としてテトライソプロピルチタネート 0.35 部を用いる以外はサンプル No. 1 と全く同様にして次の性状を有する芳香族末端エステルを得た。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 9 6 】

粘度 ( 2 5 、 m P a ・ s ) ; 3 8 0 0 0

酸価 ; 0 . 0 5

サンプル N o . 4 ( 芳香族末端エステルサンプル )

反応容器に、フタル酸 4 1 0 部、安息香酸 6 1 0 部、 1 , 3 - プロパンジオール 4 1 8 部、及び触媒としてテトライソプロピルチタネート 0 . 3 5 部を用いる以外はサンプル N o . 1 と全く同様にして次の性状を有する芳香族末端エステルを得た。

## 【 0 0 9 7 】

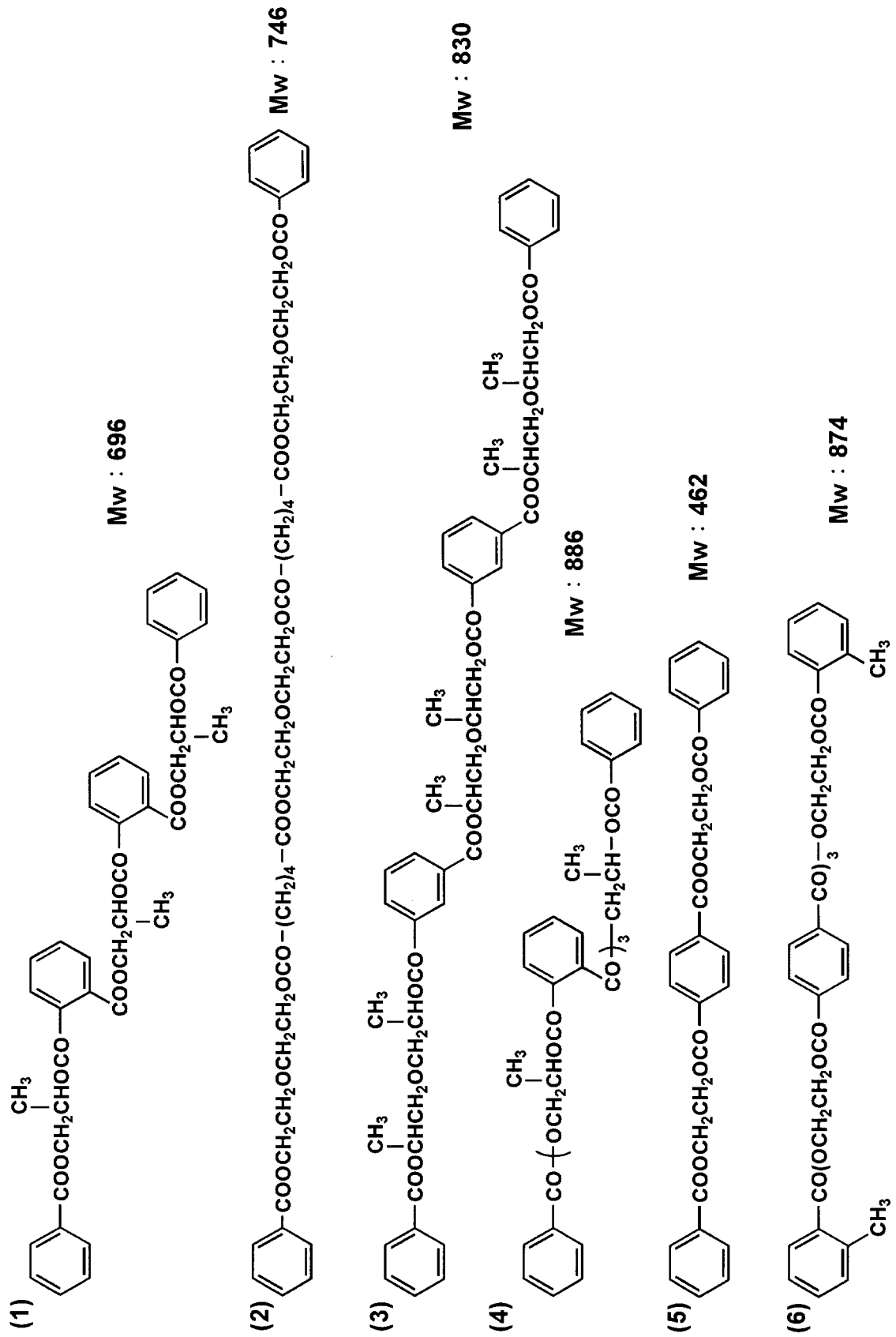
粘度 ( 2 5 、 m P a ・ s ) ; 3 7 0 0 0

酸価 ; 0 . 0 5

以下に、芳香族末端エステル系可塑剤の具体的化合物を示すが、本発明はこれに限定されない。

## 【 0 0 9 8 】

【化 5】



【 0 0 9 9 】

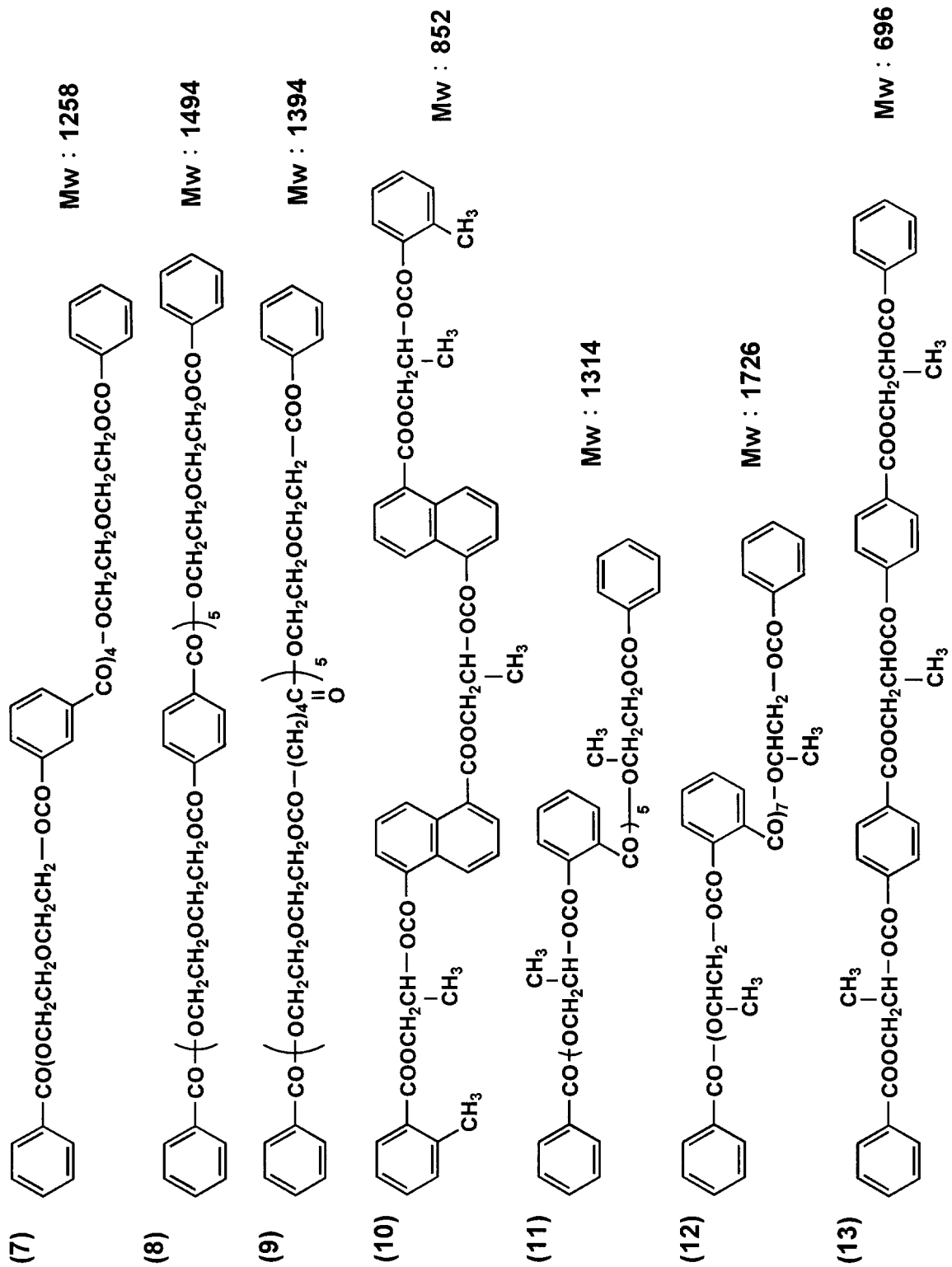
10

20

30

40

【化 6】



10

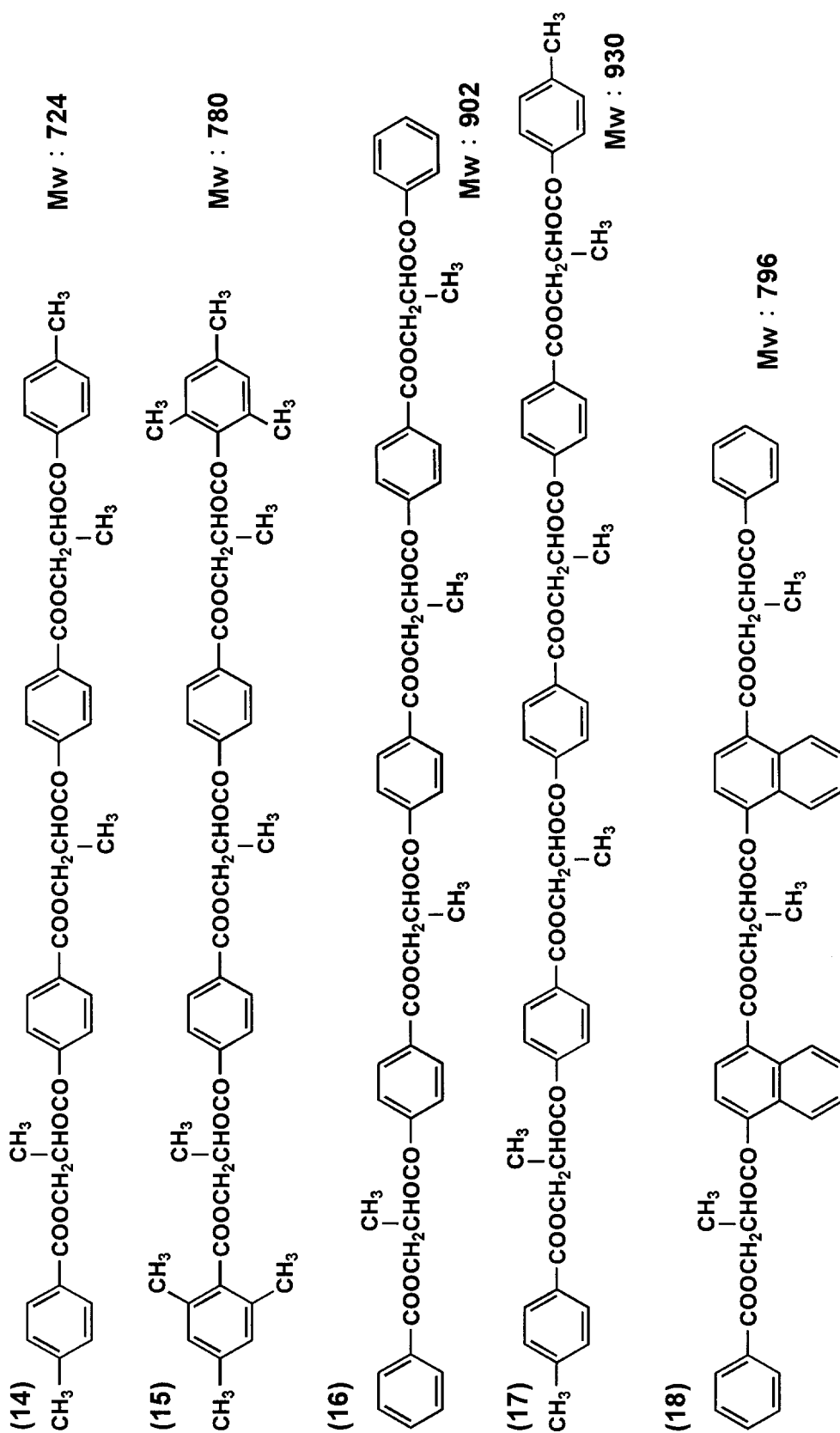
20

30

40

【 0 1 0 0 】

【化 7】



10

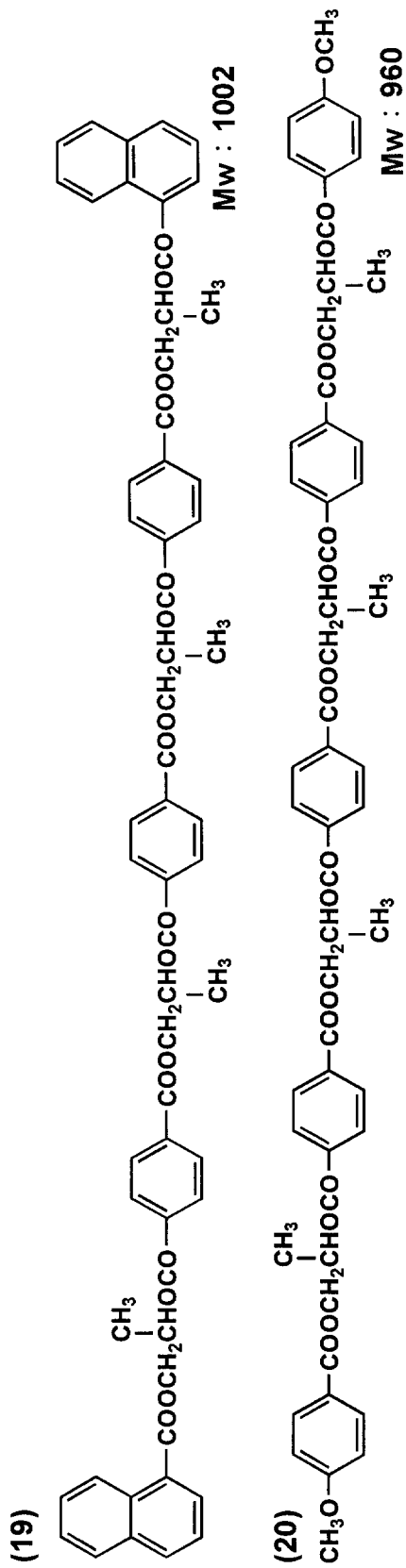
20

30

40

【 0 1 0 1 】

【化 8】



10

20

30

40

【 0 1 0 2 】

セルロースエステルフィルム中の可塑剤の総含有量は、固形分総量に対し、5 ~ 30 質

50

量%含有させることが好ましい。更に5～20質量%が好ましく、6～16質量%がより好ましく、特に好ましくは8～13質量%である。また、2種の可塑剤の含有量は各々少なくとも1質量%以上であり、好ましくは各々2質量%以上含有することである。

#### 【0103】

多価アルコールエステル系可塑剤は1～12質量%含有することが好ましく、特に3～11質量%含有することが好ましい。少ないと平面性の劣化が認められ、多過ぎるとブリードアウトがしやすい。多価アルコールエステル系可塑剤とその他の可塑剤との質量比率は1：4～4：1の範囲であることが好ましく、1：3～3：1であることが更に好ましい。可塑剤の添加量が多過ぎても、また少な過ぎてもフィルムが変形し易く好ましくない。

10

#### 【0104】

##### 紫外線吸収剤

本発明に係る位相差フィルムは紫外線吸収剤を含有しても良い。紫外線吸収剤は400nm以下の紫外線を吸収することで、耐久性を向上させることを目的としており、特に波長370nmでの透過率が10%以下となるように添加されていることが好ましく、より好ましくは5%以下、更に好ましくは2%以下である。

#### 【0105】

本発明に用いられる紫外線吸収剤は特に限定されないが、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、トリアジン系化合物、ニッケル錯塩系化合物、無機粉体等が挙げられる。

20

#### 【0106】

更に、本発明で好ましく用いられる紫外線吸収剤は、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤やトリアジン系紫外線吸収剤がある。

#### 【0107】

##### 微粒子

本発明の位相差フィルムには、微粒子を含有することが好ましい。

#### 【0108】

本発明に用いられる微粒子としては、無機化合物の例として、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、ITO、酸化アンチモン或いはこれらの複合酸化物、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子は珪素を含むものが濁度が低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。

30

#### 【0109】

微粒子の一次粒子の平均径は5nm～1μmが好ましく、更に好ましいのは5～50nmである。これらは主に粒径0.05～1μm好ましくは0.05～0.3μmの一次粒子若しくは2次凝集体として含有されることが好ましい。位相差フィルム中のこれらの微粒子の含有量は0.05～10質量%であることが好ましく、特に0.1～1質量%が好ましい。

40

#### 【0110】

二酸化珪素の微粒子は、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

#### 【0111】

酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976及びR811（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

#### 【0112】

ポリマーの例として、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、架橋アクリル樹脂及び架橋ポリスチレン樹脂を挙げることができる。シリコーン樹脂が好ましく、特に三次元の網状構造を

50

有するものが好ましく、例えば、トスパール 103、同 105、同 108、同 120、同 145、同 3120 及び同 240（以上東芝シリコン（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

【0113】

これらの中でもアエロジル 200V、アエロジル R972V が位相差フィルムの濁度を低く保ちながら、摩擦係数を下げる効果が大きいため特に好ましく用いられる。

【0114】

染料

本発明の位相差フィルムには、色味調整のため染料を添加することもできる。例えば、フィルムの黄色味を抑えるために青色染料を添加してもよい。好ましい染料としてはアンスラキノン系染料が挙げられる。

10

【0115】

アンスラキノン系染料は、アンスラキノンの 1 位から 8 位迄の任意の位置に任意の置換基を有することができる。好ましい置換基としてはアニリノ基、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、または水素原子が挙げられる。特に特開 2001-154017 号公報の段落番号 [0034] ~ [0037] 記載の青色染料、特にアントラキノン系染料を含有することが好ましい。又、赤外吸収染料を含有することが好ましく、特に特開 2001-154017 号公報のチオピリリウムスクアリリウム染料、チオピリリウムクロコニウム染料、ピリリウムスクアリリウム染料、ピリリウムクロコニウム染料のうちのいずれかであることが好ましい。具体的には該公報の一般式（1）若しくは一般式（2）で示されている赤外吸収染料を好ましく添加することができる。

20

【0116】

また、本発明には各種添加剤を用いることができる。

【0117】

例えば、酸化防止剤の含有は有用であり、含有させる酸化防止剤はその種類につき特に限定はなく、各種の酸化防止剤を使用することができるが、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物、チオエーテル系化合物等の酸化防止剤を挙げることができる。中でも透明性の点でヒンダードフェノール系化合物の酸化防止剤が好ましい。酸化防止剤の含有量は、通常、ポリエステルに対して 0.01 ~ 2 質量%、好ましくは 0.1 ~ 0.5 質量%である。

30

【0118】

更に着色防止剤、結晶核剤、すべり剤、安定剤、ブロッキング防止剤、剥離助剤、蛍光増白剤、粘度調節剤、消泡剤、透明化剤、帯電防止剤、pH 調整剤等を添加させてもよい。

【0119】

各種添加剤は製膜前のセルロースエステル含有溶液であるドープにバッチ添加してもよいし、添加剤溶解液を別途用意してインライン添加してもよい。特に微粒子は濾過材への負荷を減らすために、一部または全量をインライン添加することが好ましい。

【0120】

添加剤溶解液をインライン添加する場合は、ドープとの混合性をよくするため、少量のセルロースエステルを溶解するのが好ましい。好ましいセルロースエステルの量は、溶剤 100 質量部に対して 1 ~ 10 質量部で、より好ましくは、3 ~ 5 質量部である。

40

【0121】

本発明においてインライン添加、混合を行うためには、例えば、スタチックミキサー（東レエンジニアリング製）、SWJ（東レ静止型管内混合器 Hi-Mixer）等のインラインミキサー等が好ましく用いられる。

< 位相差フィルムの製造方法 >

次に、本発明の位相差フィルムの製造方法について熱可塑性樹脂としてセルロースエステルを例にとって説明する。

【0122】

50

### セルロースエステルフィルムの製造方法

本発明のセルロースエステルフィルムの製造は、セルロースエステル及び添加剤を溶剤に溶解させてドープを調製する工程、ドープをベルト状若しくはドラム状の金属支持体上に流延する工程、流延したドープをウェブとして乾燥する工程、金属支持体から剥離する工程、延伸または幅保持する工程、更に乾燥する工程、仕上がったフィルムを巻取る工程により行われる。

#### 【0123】

ドープを調製する工程について述べる。ドープ中のセルロースエステルの濃度は、濃度が高い方が金属支持体に流延した後の乾燥負荷が低減できて好ましいが、セルロースエステルの濃度が高過ぎると濾過時の負荷が増えて、濾過精度が悪くなる。これらを両立する濃度としては、10～35質量%が好ましく、更に好ましくは、15～25質量%である。

10

#### 【0124】

本発明のドープで用いられる溶剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよいが、セルロースエステルの良溶剤と貧溶剤を混合して使用することが生産効率の点で好ましく、良溶剤が多い方がセルロースエステルの溶解性の点で好ましい。良溶剤と貧溶剤の混合比率の好ましい範囲は、良溶剤が70～98質量%であり、貧溶剤が2～30質量%である。良溶剤、貧溶剤とは、使用するセルロースエステルを単独で溶解するものを良溶剤、単独で膨潤するかまたは溶解しないものを貧溶剤と定義している。そのため、セルロースエステルのアシル基置換度によっては、良溶剤、貧溶剤が変わり、例えばアセトンを溶剤として用いる時には、セルロースエステルの酢酸エステル（アセチル基置換度2.4）、セルロースアセテートプロピオネートでは良溶剤になり、セルロースの酢酸エステル（アセチル基置換度2.8）では貧溶剤となる。

20

#### 【0125】

本発明に用いられる良溶剤は特に限定されないが、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物やジオキソラン類、アセトン、酢酸メチル、アセト酢酸メチル等が挙げられる。特に好ましくはメチレンクロライドまたは酢酸メチルが挙げられる。

#### 【0126】

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

30

#### 【0127】

上記記載のドープを調製する時の、セルロースエステルの溶解方法としては、一般的な方法を用いることができる。加熱と加圧を組み合わせると常圧における沸点以上に加熱できる。溶剤の常圧での沸点以上でかつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら攪拌溶解すると、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生を防止するため好ましい。また、セルロースエステルを貧溶剤と混合して湿潤或いは膨潤させた後、更に良溶剤を添加して溶解する方法も好ましく用いられる。

#### 【0128】

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

40

#### 【0129】

溶剤を添加しての加熱温度は、高い方がセルロースエステルの溶解性の観点から好ましいが、加熱温度が高過ぎると必要とされる圧力が大きくなり生産性が悪くなる。好ましい加熱温度は45～120であり、60～110がより好ましく、70～105が更に好ましい。また、圧力は設定温度で溶剤が沸騰しないように調整される。

#### 【0130】

若しくは冷却溶解法も好ましく用いられ、これによって酢酸メチルなどの溶媒にセルロースエステルを溶解させることができる。

50



## 【0131】

次に、このセルロースエステル溶液を濾紙等の適当な濾過材を用いて濾過する。濾過材としては、不溶物等を除去するために絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さ過ぎると濾過材の目詰まりが発生し易いという問題がある。このため絶対濾過精度0.008mm以下の濾材が好ましく、0.001~0.008mmの濾材がより好ましく、0.003~0.006mmの濾材が更に好ましい。

## 【0132】

濾材の材質は特に制限はなく、通常 of 濾材を使用することができるが、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）等のプラスチック製の濾材や、ステンレススチール等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。濾過により、原料のセルロースエステルに含まれていた不純物、特に輝点異物を除去、低減することが好ましい。

10

## 【0133】

輝点異物とは、2枚の偏光板をクロスニコル状態にして配置し、その間にセルロースエステルフィルムを置き、一方の偏光板の側から光を当てて、他方の偏光板の側から観察した時に反対側からの光が漏れて見える点（異物）のことであり、径が0.01mm以上である輝点数が200個/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましい。より好ましくは100個/cm<sup>2</sup>以下であり、更に好ましくは50個/m<sup>2</sup>以下であり、更に好ましくは0~10個/cm<sup>2</sup>以下である。また、0.01mm以下の輝点も少ない方が好ましい。

## 【0134】

ドープの濾過は通常の方法で行うことができるが、溶剤の常圧での沸点以上で、かつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら濾過する方法が、濾過前後の濾圧の差（差圧という）の昇が小さく、好ましい。好ましい温度は45~120であり、45~70がより好ましく、45~55であることが更に好ましい。

20

## 【0135】

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

## 【0136】

ここで、ドープの流延について説明する。

## 【0137】

流延（キャスト）工程における金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススチールベルト若しくは鋳物で表面をメッキ仕上げしたドラムが好ましく用いられる。キャストの幅は1~4mとすることができる。流延工程の金属支持体の表面温度は-50~溶剤が沸騰して発泡しない温度以下に設定される。温度が高い方がウェブの乾燥速度が速くできるので好ましいが、余り高過ぎるとウェブが発泡したり、平面性が劣化する場合がある。好ましい支持体温度としては0~100で適宜決定され、5~30が更に好ましい。或いは、冷却することによってウェブをゲル化させて残留溶媒を多く含んだ状態でドラムから剥離することも好ましい方法である。金属支持体の温度を制御する方法は特に制限されないが、温風または冷風を吹きかける方法や、温水を金属支持体の裏側に接触させる方法がある。温水を用いる方が熱の伝達が効率的に行われるため、金属支持体の温度が一定になるまでの時間が短く好ましい。温風を用いる場合は溶媒の蒸発潜熱によるウェブの温度低下を考慮して、溶媒の沸点以上の温風を使用しつつ、発泡も防ぎながら目的の温度よりも高い温度の風を使う場合がある。特に、流延から剥離するまでの間で支持体の温度及び乾燥風の温度を変更し、効率的に乾燥を行うことが好ましい。

30

40

## 【0138】

セルロースエステルフィルムが良好な平面性を示すためには、金属支持体からウェブを剥離する際の残留溶媒量は10~150質量%が好ましく、更に好ましくは20~40質量%または60~130質量%であり、特に好ましくは、20~30質量%または70~120質量%である。

## 【0139】

50

本発明においては、残留溶媒量は下記式で定義される。

【0140】

残留溶媒量（質量％）＝ $\{ (M - N) / N \} \times 100$

尚、Mはウェブまたはフィルムを製造中または製造後の任意の時点で採取した試料の質量で、NはMを115で1時間の加熱後の質量である。

【0141】

残留溶媒中の貧溶媒比率は以下の測定法により測定できる。

【0142】

（残留溶媒量中での貧溶媒量）

残留溶媒を含んだサンプルから、残留溶媒を捕集し、ガスクロマトグラフィー測定により各溶媒の定量を行う。

【0143】

残留溶媒中の貧溶媒比率（％）＝ $\{ \text{貧溶媒含有量（g）} / \text{全残留溶媒量（g）} \} \times 100$

以下に示す方法によって溶媒の種類別に残留溶媒量を測定することができる。

【0144】

一定面積のフィルムを切り出し、これを5mm程度に細かく刻み専用バイアル瓶に収納し、セプタムとアルミキャップで密閉した後、ヒューレット・パッカード社製ヘッドスペースサンプラーHP7694型にセットする。ヘッドスペースサンプラーと接続したガスクロマトグラフィー（GC）は検出器として水素炎イオン化検出器（FID）を装着したヒューレット・パッカード社製5971型を使用する。測定条件は以下の通りである。

【0145】

ヘッドスペースサンプラー加熱条件：120、20分GC導入温度150

カラム：J&W社製DB-624

昇温：45、3分保持100（8/分）

上記の測定条件を用いてガスクロマトグラムを得る。測定対象溶媒の各々ブタノールにて希釈された一定量をバイアル瓶に収納した後、上記と同様に測定して得られたクロマトグラムのピーク面積を用いて作製した検量線を使用して各溶媒ごとのフィルム中の残留溶媒量を得て、上式より残留溶媒中の貧溶媒比率を求めた。

【0146】

具体的にはメチレンクロライド若しくは酢酸メチル等の良溶媒と炭素数1～4のアルコール等の貧溶媒の比率を求めて残留溶媒中の貧溶媒比率とすることができる。

【0147】

残留溶媒中の貧溶媒比率（％）＝ $\{ \text{貧溶媒含有量（炭素数1～4のアルコール（g））} / \text{全残留溶媒量（炭素数1～4のアルコール＋メチレンクロライド若しくは酢酸メチル（g））} \} \times 100$

また、セルロースエステルフィルムの乾燥工程においては、ウェブを金属支持体より剥離し、更に乾燥し、残留溶媒量を1質量％以下にすることが好ましく、更に好ましくは0.1質量％以下であり、特に好ましくは0～0.01質量％以下である。

【0148】

フィルム乾燥工程では一般にロール乾燥方式（上下に配置した多数のロールをウェブを交互に通し乾燥させる方式）やテンター方式でウェブを搬送させながら乾燥する方式が採られる。

【0149】

本発明の位相差フィルム用のセルロースエステルフィルムを作製するためには、金属支持体より剥離した後、搬送方向と直交方向に1.05～1.3倍の延伸を行うことが好ましい。

【0150】

その場合同時もしくは逐次で搬送方向（MD方向ともいう）にも延伸してもよい。その場合、剥離直後に剥離張力及びその後の搬送張力によって延伸することが好ましい。例え

10

20

30

40

50

ば剥離張力を  $210 \text{ N/m}$  以上で剥離することが好ましく、特に好ましくは  $220 \sim 300 \text{ N/m}$  である。

【0151】

延伸時の温度は該フィルムの温度がガラス転移点  $-30 \sim +20$  の範囲であることが効果的であり、好ましくは  $100 \sim 160$  である。

【0152】

上記テンター工程において、熱伝達係数は一定でもよいし、変化させてもよい。熱伝達係数としては、 $41.9 \sim 419 \times 10^3 \text{ J/m}^2 \text{ hr}$  の範囲の熱伝達係数を持つことが好ましい。更に好ましくは、 $41.9 \sim 209.5 \times 10^3 \text{ J/m}^2 \text{ hr}$  の範囲であり、 $41.9 \sim 126 \times 10^3 \text{ J/m}^2 \text{ hr}$  の範囲が最も好ましい。

10

【0153】

幅手方向への延伸速度は、一定で行ってもよいし、変化させてもよい。延伸速度としては、 $50 \sim 500 \% / \text{min}$  が好ましく、更に好ましくは  $100 \sim 400 \% / \text{min}$ 、 $200 \sim 300 \% / \text{min}$  が最も好ましい。

【0154】

テンター工程で処理した後更に後乾燥工程（以下、工程D1）を設けるのが好ましい。

【0155】

ウェブを乾燥させる手段は特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ロール、マイクロ波等で行うことができるが、簡便さの点で熱風で行うことが好ましい。

20

【0156】

ウェブの乾燥工程における乾燥温度は  $30 \sim 150$  で段階的に高くしていくことが好ましく、 $50 \sim 140$  の範囲で行うことが寸法安定性を良くするため更に好ましい。

【0157】

位相差フィルムの膜厚は、本発明の効果を得る上で  $10 \sim 55 \mu\text{m}$  の範囲であることが必要であり、好ましくは  $20 \sim 40 \mu\text{m}$  の範囲である。

【0158】

本発明では、上記膜厚の範囲であれば共流延法によって多層構成とした位相差フィルムでよい。位相差フィルムが多層構成の場合は、前記可塑剤、紫外線吸収剤、その他添加剤は、それが基層、表層、若しくはその両方に適宜配合することができる。

30

【0159】

位相差フィルムの膜厚の変動は幅方向、長手方向とも  $\pm 3 \%$  以内が好ましく、更に好ましくは  $\pm 2 \%$  以内であり、特に好ましくは  $\pm 0.5 \%$  以内である。

【0160】

本発明の位相差フィルムは、幅  $1 \sim 4 \text{ m}$  のものが好ましく用いられる。好ましくは  $1.4 \sim 4 \text{ m}$ 、より好ましくは  $1.5 \sim 3 \text{ m}$  の範囲である。

【0161】

セルロースエステルフィルムの物性

本発明の位相差フィルムの透湿度は、 $40$ 、 $90 \% \text{ RH}$  で  $1200 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$  以下であり、好ましくは  $20 \sim 1000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$  であり、 $20 \sim 900 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$  であることが特に好ましい。透湿度は JIS Z 0208 に記載の方法に従い測定することができる。

40

【0162】

（ヘイズ値）

JIS K-6714 に従って、ヘイズメーター（1001DP型、日本電色工業（株）製）を用いて測定し、透明性の指標とすることができる。

【0163】

（透過率の測定）

透過率  $T$  は、分光高度計 U-3400（日立製作所（株））を用い、各試料を  $350 \sim 700 \text{ nm}$  の波長領域で  $10 \text{ nm}$  おきに求めた分光透過率（ ）から、 $380$ 、 $400$

50

、500nmの透過率を算出することができる。

#### < 散乱フィルム >

本願発明で用いられる散乱フィルムは、透明樹脂中に散乱体を分散させたフィルムである。

##### 【0164】

本願発明に用いられる散乱フィルムは、視認側偏光板の偏光子の視認側に設けられる。散乱フィルムを視認側偏光板の偏光子の視認側の最表面に設けた場合、防眩フィルムとの兼用が可能となる。

##### 【0165】

散乱フィルムは、厚さ20 $\mu\text{m}$ ～90 $\mu\text{m}$ のフィルムであり、より好ましくは、厚さ20 $\mu\text{m}$ ～65 $\mu\text{m}$ のフィルムである。また、十分な散乱効果を得る為、散乱フィルムの厚みは散乱体の粒径の3.0倍以上35倍以下である必要がある。これより大きな値になると、階調反転抑制の性能を同じくした場合にコントラストの低下が著しくなってしまう。

##### 【0166】

散乱体の単位面積あたりの個数は $10^2 \sim 10^7$ 個/ $\text{mm}^2$ である。個数は、光学顕微鏡に備えたデジタルカメラより画像取り込みを行い、画像を二値化して数量計測を行う方法で計測できる。倍率は100～500倍の範囲で行い、同一倍率にて、20視野を計測した平均値より、 $1\text{mm}^2$ あたりの個数を計算する。この個数とすることで、階調反転抑制の効果と、にじみ発生の低減効果を有する。

##### ( 散乱体 )

散乱体は、散乱効果を得るため、透明樹脂と屈折率異なる粒子であることが必要であるが、特に透明樹脂との屈折率の差が0.02以上である粒子であることが好ましい。より好ましくは、透明樹脂との屈折率の差が0.05以上である粒子である。屈折率の差が大きいほど、散乱効率を向上させることができる。

##### 【0167】

また、散乱体の屈折率は透明樹脂の屈折率よりも大きくても良いし、小さくても良い。散乱体の屈折率が透明樹脂の屈折率よりも大きい場合には前方散乱の強度を大きくでき、小さい場合には散乱の広がり角度を大きくすることができる。

##### 【0168】

散乱体は、体積平均粒径が1.0 $\mu\text{m}$ ～7.0 $\mu\text{m}$ の粒子であり、より好ましくは体積平均粒径が1.0 $\mu\text{m}$ ～5 $\mu\text{m}$ の粒子である。粒子径の調整により、光散乱の角度分布を得ることが可能である。しかし、表示品位という点で正面の明るさを維持するためには、できる限り透過率を高めることが必要である。前記粒子径を1.0 $\mu\text{m}$ 未満とした場合、散乱の効果が大きく、視角特性は飛躍的に向上するが、後方散乱が大きくなり明るさの減少が激しい。一方、7 $\mu\text{m}$ 超の場合は、散乱効果が小さくなり、視角特性の向上は小さくなる。

##### 【0169】

なお、本発明において体積平均粒径は、レーザー回折散乱法により測定することができる。例えばベックマン・コールター製LS13320などを用いて計測できる。測定は、有機溶媒に分散して測定を実施するが、製膜する溶媒組成と同じ組成にして測定を行うことが好ましい。

##### 【0170】

前記散乱体の粒径が1.0 $\mu\text{m}$ ～7.0 $\mu\text{m}$ の範囲である場合、可視光の波長に比べて散乱体の粒径は十分に大きく、従って、散乱フィルム内での個々の散乱は、周知のミー散乱理論で近似的に記述できる。

##### 【0171】

散乱体としては、透光性微粒子を用いることが好ましい。前記透光性微粒子としては、特に限定はないが、透明度の高い透光性粒子であることが好ましく、より好ましくはシリカ粒子、シリコン樹脂粒子である。また、散乱体の形状としては球状であることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 7 2 】

シリカ粒子、シリコン樹脂粒子の例としては、球状シリカ微粒子などがあり、例えばアドマテックス製 高純度合成球状シリカ S O シリーズや、株式会社トクヤマ製 エクセリカシリーズ ファインカットグレード U F シリーズ、株式会社龍森製 球状シリカのファインカットグレード、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン製 トスパールシリーズ、日本触媒製 K E P シリーズ、などを用いることができる。

## ( 透明樹脂 )

散乱フィルムに用いられる透明樹脂としては、製造が容易であること、光学的に等方性である、光学的に透明であること等が好ましい要件として挙げられる。

## 【 0 1 7 3 】

本発明でいう透明とは、可視光の透過率 6 0 % 以上であることを指し、好ましくは 8 0 % 以上であり、特に好ましくは 9 0 % 以上である。

## 【 0 1 7 4 】

上記の性質を有していれば特に限定はないが、例えば、セルロースエステル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン（ポリエーテルスルホンも含む）、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール誘導体、シクロオレフィンポリマー（アートン（ J S R 社製）、ゼオネックス、ゼオノア（以上、日本ゼオン社製））、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート等のアクリル誘導体、アクリル等を挙げることができる。本発明に係る透明樹脂としては、特にセルロースエステル、またはアクリル樹脂とセルロースエステル樹脂をブレンドした材料を使用することが好ましい。

## 【 0 1 7 5 】

以下、図を用いて本発明の液晶表示装置の説明をする。

## 【 0 1 7 6 】

電極やカラーフィルター、バックライトなどのユニットは図が煩雑になり、本発明における光学的に重要な部分が見にくくなるため表示していない。

## 【 0 1 7 7 】

図 1 は T N 型液晶表示装置の一例を示す概略図である。

## 【 0 1 7 8 】

図 1 ( a ) は液晶モニター A を表す模式図で、液晶部の a の部分（菱形）を取り出して、その部分構成の偏光板 1 を図 1 ( b ) に、液晶セル 3 を図 1 ( c ) に、もう一方の偏光板 4 を図 1 ( d ) に示した。

## 【 0 1 7 9 】

図 1 ( b )、( d )において、5、21 は偏光板保護フィルムであり、6、20 が偏光子で、隣接して、位相差フィルム 7、19 がある。

## 【 0 1 8 0 】

図 1 ( b )、( d )における、矢印 9、22 は偏光子の吸収軸、10、18 は位相差フィルムシートの面内遅相軸である。

## 【 0 1 8 1 】

図 1 ( c )において、11、13 は基板であり、14、15 がラビング軸であり、12 が液晶である。

## 【 0 1 8 2 】

尚、本図面においては、散乱フィルムが示されていないが、偏光板保護フィルム 5 を散乱フィルムとしてもよいし、偏光板保護フィルム 5 の視認側または偏光子 6 の側に別途付けてもよい。

## &lt; 弾性率 &gt;

（偏光子に対して吸収軸と平行する方向の弾性率  $E_A$ 、偏光子に対して吸収軸と直交する方向の弾性率  $E_T$ 、50 における平均弾性率  $E_{SA}$ 、 $E_{RA}$ ）

10

20

30

40

50

偏光子に対して吸収軸方向と平行になる方向の弾性率 ( $E_A$ ) と偏光子に対して吸収軸と直交する方向 (透過軸方向ともいう) の弾性率 ( $E_T$ ) が、50 において  $0.6 E_A / E_T = 1.5$ 、1000 ( $(E_A + E_T) / 2 = 2500$  MPa) であることが好ましい。

#### 【0183】

液晶表示装置はバックライトの熱により偏光子が収縮し、その収縮応力により偏光子と液晶セルとの間に配置した保護フィルムに位相差が発生するため、黒表示にすると光漏れが生じる。この光漏れはTN方式では、額縁ムラなどと呼ばれている。

#### 【0184】

これを改善するためには、偏光子と液晶セルとの間に配置する保護フィルムの光弾性係数、あるいは弾性率を小さくすることが効果的であることが知られている。

#### 【0185】

しかし、光弾性係数を小さくすることができても、ゼロにできないフィルムを用いる場合は、それだけでは根本的な解決には至らない。

#### 【0186】

また、偏光子の、液晶セルと反対側の保護フィルムの弾性率を高くして、膜厚を厚くすることで光モレを抑制する方法が知られているが、この方法も十分な効果は得られない。これは、保護フィルムにより偏光子の収縮を抑制することを目的としているが、実際は偏光子の収縮を抑制する効果はほとんど得られない。

#### 【0187】

それに対して、偏光子の液晶セルと反対側の保護フィルムの50における弾性率を、吸収軸方向と透過軸方向とで平均値を1000~2500 MPaにすることで光漏れが抑制される。これは偏光子の収縮により発生する収縮応力を開放する形で緩和することができるのではないかと考えている。

#### 【0188】

弾性率の比  $E_A / E_T$  を  $0.6 \sim 1.5$  にすることでさらに光漏れが抑えられたが、この理由はいまだ明確ではない。面内の弾性率の異方性のある程度抑えることで、本来偏光子の軸と重なることで見えない方向であるが、偏光子の吸収軸方向もしくは透過軸方向に発生する収縮応力の異方性起因の光漏れが、軸とずれた方向の光漏れを誘発しているため、これを抑制する効果があると推定している。

#### 【0189】

弾性率を制御するためには、フィルムに使用する高分子材料自身を柔らかくするか、もしくは可塑剤量を増やす、あるいは可塑剤の変更などの方法で制御することができる。セルロースエステルの場合、置換度を上げるか、側鎖にプロピオニルもしくはブチリル基など、アセチル基と比較して炭素数の多い置換基に変更する、などの方法があり、その他に添加剤の選択により低下させることができる。

#### 【0190】

弾性率の異方性は、延伸を行う条件で制御することができる。より高温において高倍率で一軸延伸することで、異方性が大きくなり、低温、もしくは二軸延伸することで異方性が小さくなる。

#### 【0191】

散乱フィルムと、視認側の偏光子と液晶セルとの間に配置される該位相差フィルムの、50における平均弾性率と膜厚の積を、それぞれ  $S_A \times d_1$ 、 $R_A \times d_2$  とする時に、 $S_A \times d_1 < R_A \times d_2$  であり、 $20 < S_A \times d_1 < 300$  であることが、バックライトの発熱によって発生する光漏れを抑制する観点で好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0192】

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

< 散乱フィルムの作製 >

10

20

30

40

50

(シリコーン樹脂粒子の作製)

以下の球状粒子 S 1 - S 5 (屈折率 1.43) を参考文献特開 2003-335860 号公報に記載の方法をもとに作製した。球状粒子の比重は全て 1.4 であった。

【0193】

S 1 : 真球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、体積平均粒径 0.9 μm  
 S 2 : 真球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、体積平均粒径 1.1 μm  
 S 3 : 真球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、体積平均粒径 1.7 μm  
 S 4 : 真球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、体積平均粒径 4.5 μm  
 S 5 : 真球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、体積平均粒径 7.0 μm  
 S 6 : 真球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、体積平均粒径 7.3 μm

10

(粒子液 S 1 作製)

メチレンクロライド 100 質量部  
 エタノール 13.3 質量部  
 S 1 30 質量部

上記溶媒を混合した後、超音波分散しながら S 1 を添加して、添加終了後に超音波分散し粒子液 S 1 を作製した。

【0194】

S 1 を S 2 ~ S 6 に変更した他は同様にして、粒子液 S 2 ~ S 6 を作製した。

(散乱フィルム用ドープ S S 1 の作製)

下記処方の散乱フィルム用ドープ S S 1 を作製した。

20

【0195】

メチレンクロライド 300 質量部  
 エタノール 40 質量部  
 トリアセチルセルロース (アセチル基置換度 2.87) 100 質量部  
 芳香族末端エステル系可塑剤例示化合物 (14) 8 質量部  
 チヌビン 928 (チバ・ジャパン (株) 製) 2.2 質量部  
 粒子液 S S 1 48 質量部

上記組成のドープ S S 1 は、次のようにして作製した。まず加圧溶解タンクにメチレンクロライドとエタノールを添加した。溶剤の入った加圧溶解タンクにセルロースエステルを攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、更に添加剤を添加、溶解させた。

30

【0196】

これを安積濾紙 (株) 製の安積濾紙 No. 244 を使用して濾過し、主ドープ S S 1 を調製した。また、粒子液を S S 2 ~ S S 6 に変えた他は同様にしてドープ S S 2 ~ S S 6 を作製した。なお、ドープ S S 2 ~ S S 6 は、粒子液 S 2 ~ S 6 をそれぞれ 12 質量部添加した。

【0197】

ドープ液 S S 1 を 100 質量部をインラインミキサー (東レ静止型管内混合機 Hi-Mixer、SWJ) で十分に攪拌しながら、次いでベルト流延装置を用い、幅 2 m のステンレスバンド支持体に均一に流延した。ステンレスバンド支持体上で、剥離張力 130 N/m、残留溶媒量 100 質量%、冷風温度 20 の条件で剥離を行い、更に剥離部分の張力をカットする部分 (ロール) とその次の搬送張力をかける部分 (ロール) との速度差をつけた状態で搬送を行った。

40

【0198】

次いで、左右把持手段によってウェブの把持長 (把持開始から把持終了までの距離) を左右で独立に制御できるテンター装置でウェブ両端部をクリップで把持し、145 にて 1.05 倍の横延伸を行い、更に 145 にて幅を保持した後保持を解放し、更に 145 に設定された乾燥ゾーンで 30 分間多数のロールで搬送させて乾燥を行い、幅 1.4 m、かつ端部に幅 1 cm、高さ 8 μm のナーリングを有する膜厚 45 μm の散乱フィルム S S 1 を作製した。

50

## 【 0 1 9 9 】

さらに、同様にして表 1 に記載の散乱フィルム S S 1 ~ S S 6 を作製した。なお、S S 3 - 1 ~ S S 3 - 3、S S 5 - 1 は、表 1 記載の膜厚、粒子個数に調整して作製した。S S 3 - 4 は、1 6 0 にて 1 . 4 倍の横延伸を行い、S S 3 - 5 は、1 6 0 にて 1 . 4 倍に横延伸に加え縦延伸も同倍率行った。

## 【 0 2 0 0 】



【表 1】

散乱フィルム	膜厚 $\mu\text{m}$	体積平均粒径 $\mu\text{m}$	単位面積あたりの個数 個/ $\text{mm}^2$	厚み/体積平均粒径	$\varepsilon_A/\varepsilon_T$	$(\varepsilon_A + \varepsilon_T)/2$	$\varepsilon_{SA} \times d1$
SS1	62	0.9	$1.0 \times 10^7$	69	1.2	1.6	99.2
SS2	45	1.7	$1.4 \times 10^7$	26	1.3	1.4	105
SS3	45	1.7	$1.0 \times 10^4$	26	1.1	1.6	81
SS3-1	62	1.7	$1.0 \times 10^4$	36	1.3	1.8	111.6
SS3-2	20	1.7	$1.0 \times 10^4$	12	1.1	1.6	32
SS3-3	18	1.7	$1.0 \times 10^4$	11	1.1	1.6	28.8
SS3-4	45	1.7	$2.5 \times 10^4$	26	0.5	1.7	76.5
SS3-5	45	1.7	$2.5 \times 10^4$	26	1.1	2.6	117
SS4	90	4.5	$1.3 \times 10^3$	20	1.2	1.6	305.6
SS5	45	7.0	$1.2 \times 10^2$	6	1.1	1.8	74
SS5-1	39	7.0	$0.9 \times 10^2$	6	1.1	1.8	45

【0201】

《粒子個数の測定》

10

20

30

40

50

光学顕微鏡を用いて、500倍で透過光により計測した。本実施例では試料を移動させて無作為に20視野を選び画像を二値化して計数カウントし、それらを平均してから、視野の面積 $1\text{ mm}^2$ あたりの個数を算出した。

#### 《弾性率の測定》

23、55%RHの環境下で試料を24時間調湿し、JIS K7127に記載の方法に準じて、引っ張り試験器オリエンテック(株)社製テンシロンRTA-100を使用し、試験片の形状は1号形試験片で、試験速度は10mm/分の条件で、それぞれの方向について測定した。

#### 《膜厚の測定》

23、55%RHの環境下、東京精密株式会社製の膜厚測定器DH-150を使用し  
て行なった。

#### <位相差フィルムの作製>

##### 位相差フィルムC1の作製

##### (ドープC1の作製)

下記組成のドープC1を調製した。まず加圧溶解タンクにメチレンクロライドとエタノールを添加した。溶剤の入った加圧溶解タンクにセルロースエステルを攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、更に可塑剤及び紫外線吸収剤を添加、溶解させた。これを安積濾紙(株)製の安積濾紙No.244を使用して濾過し、ドープC1を調製した。

#### 【0202】

メチレンクロライド 300質量部

エタノール 40質量部

トリアセチルセルロース(アセチル基置換度2.87) 100質量部

芳香族末端エステル系可塑剤例示化合物(14) 10質量部

#### (二酸化珪素分散液)

アエロジル972V(日本アエロジル(株)製) 10質量部

(一次粒子の平均径16nm、見掛け比重90g/リットル)

エタノール 90質量部

以上をディゾルバーで30分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。分散後の液濁度は200ppmであった。

#### 【0203】

ドープC1を450質量部と二酸化珪素分散液を2.5質量部となるように加えて、インラインミキサー(東レ静止型管内混合機Hi-Mixer、SWJ)で十分に混合し、次いでベルト流延装置を用い、幅2mのステンレスバンド支持体に均一に流延した。ステンレスバンド支持体上で、剥離張力130N/m、残留溶媒量100質量%、冷風温度20の条件で剥離を行い、更に剥離部分の張力をカットする部分(ロール)とその次の搬送張力をかける部分(ロール)との速度差をつけた状態で搬送を行った。

#### 【0204】

次いで、左右把持手段によってウェブの把持長(把持開始から把持終了までの距離)を左右で独立に制御できるテンター装置でウェブ両端部をクリップで把持し、130にて1.3倍の横延伸を行い、更に130に設定された乾燥ゾーンで30分間多数のロールで搬送させて乾燥を行い、幅1.4m、かつ端部に幅1cm、高さ8μmのナーリングを有する膜厚45μmの位相差フィルムC1を作製した。

#### 【0205】

位相差フィルムC2は、145にて、1.55倍の横延伸を行い、膜厚を55μmとしたほかは、C1と同様に作製した。

##### 位相差フィルムC3の作製

下記組成のドープC3を使用し、温度165、1.35倍で横延伸した以外は、位相差フィルムC1と同様にして位相差フィルムC3を作製した。

#### 【0206】

(ドープ C 3 の組成)

メチレンクロライド

3 0 0 質量部

エタノール

4 0 質量部

セルロースアセテートプロピオネート

(アセチル基置換度 1 . 6、プロピオニル基置換度 0 . 9

総アシル基置換度 2 . 5 )

1 0 0 質量部

トリフェニルホスフェート

1 0 質量部

位相差フィルム C 4 は、1 4 5 にて、1 . 1 5 倍で横延伸し、膜厚を 6 5  $\mu\text{m}$  としたほかは、位相差フィルム C 3 と同様にして作製した。

【0 2 0 7】

10

物性値は、表 2 に示す。

【0 2 0 8】

【表 2】

位相差フィルム	$R_{onm}$	$R_{tnm}$	$R_o + R_t$	$R_t / R_o$	膜厚 $\mu\text{m}$	$\varepsilon_{RA} \times d^2$
C 1	18	85	103	4.7	45	81
C 2	68	90	158	1.3	55	81
C 3	72	90	162	1.3	45	90
C 4	20	210	230	10.5	65	117

20

【0 2 0 9】

〔リターデーション値  $R_o$ 、 $R_t$  の測定〕

アッペ屈折率計 ( 1 T ) と分光光源を用いてフィルム試料の平均屈折率を測定した。また、市販のマイクロメーターを用いてフィルムの厚さを測定した。

【0 2 1 0】

自動複屈折計 K O B R A - 2 1 A D H ( 王子計測機器 ( 株 ) 製 ) を用いて、2 3 、5 5 % R H の環境下 2 4 時間放置したフィルムにおいて、同環境下、波長が 5 8 9 n m においてフィルムのリターデーション測定を行った。上述の平均屈折率と膜厚を下記式に入力し、面内位相差値  $R_o$ 、厚み方向の位相差値  $R_t$  を求める。また、フィルム幅手方向に対する遅相軸の方向も同時に測定する。

30

【0 2 1 1】

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

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

(式中、 $n_x$  はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 $n_y$  はフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、 $n_z$  はフィルムの厚み方向の屈折率であり、 $d$  はフィルムの厚さ ( n m ) である。)

40

《視認側の偏光板の作製》

次いで、各位相差フィルムと散乱フィルムを用いて偏光板を作製した。

【0 2 1 2】

厚さ、1 2 0  $\mu\text{m}$  のポリビニルアルコールフィルムを、一軸延伸 ( 温度 1 1 0 、延伸倍率 5 倍 ) した。これをヨウ素 0 . 0 7 5 g、ヨウ化カリウム 5 g、水 1 0 0 g からなる水溶液に 6 0 秒間浸漬し、次いでヨウ化カリウム 6 g、ホウ酸 7 . 5 g、水 1 0 0 g からなる 6 8 の水溶液に浸漬した。これを水洗、乾燥し偏光子を得た。

【0 2 1 3】

次いで、下記工程 1 ~ 5 に従って偏光子と偏光子の液晶セル側に前記第 1 の位相差フィルム、液晶セルの視認側に散乱フィルムを表 3 に記載のような組合せで貼り合わせて偏光

50

板を作製した。

【0214】

尚、偏光子と位相差フィルム及び散乱フィルムは下記の工程により接着した。

【0215】

工程1：位相差フィルム及び散乱フィルムを、50 の1モル/Lの水酸化ナトリウム溶液に60秒間浸漬し、次いで水洗し乾燥して、偏光子と貼合する側を鹼化処理した。

【0216】

工程2：前記偏光子を固形分2質量%のポリビニルアルコール接着剤槽中に1～2秒浸漬した。

【0217】

工程3：工程2で偏光子に付着した過剰の接着剤を軽く拭き除き、これを工程1で処理した位相差フィルム及び散乱フィルムで前記偏光子を挟み、配置した。

【0218】

工程4：工程3で積層した位相差フィルムと偏光子と散乱フィルムを圧力20～30N/cm<sup>2</sup>、搬送スピードは約2m/分で貼合した。

【0219】

工程5：80 の乾燥機中に工程4で作製した偏光子と散乱フィルムと位相差フィルムとを貼り合わせた試料を2分間乾燥し、視認側偏光板を作製した。

【0220】

《バックライト側偏光板の作製》

前記視認側の偏光板と同様の偏光子と第2の位相差フィルムとして前記位相差フィルムを用い、バックライト側の保護フィルムとして、コニカミノルタタックKC8UX-RHA（コニカミノルタオプト（株）製）を貼り合わせて、視認側の偏光板と同様の方法でバックライト側の偏光板を作製した。

【0221】

《液晶セル、液晶表示装置の作製》

ITO透明電極が設けられたガラス基板の上に、ポリイミド配向膜を設け、ラビング処理を行った。4.3μmのスペーサーを介して、二枚の基板を配向膜が向き合うように重ねた。二枚の基板は、配向膜のラビング方向が直交するように配置した。

【0222】

基板の間に、棒状液晶性分子（ZLI-4792、メルク社製）を注入し、以上のように作製したTN液晶セルの両側に視認側偏光板とバックライト側偏光板を位相差フィルム液晶セル側となるように粘着剤を用いて二枚貼り付けて、液晶表示装置を作製した。

【0223】

液晶表示装置の液晶セルに、55Hzの矩形波電圧を印加し、白表示1.6V、黒表示4.8Vにおける白表示と黒表示との透過率をコントラスト比として、上下左右でコントラスト比10および20が得られる視野角を測定した。尚、偏光板を貼り付ける側の基板のラビング軸と偏光板の吸収軸とが一致するように偏光板を液晶セルに貼合した。

【0224】

液晶表示装置の構成は表3に示した通りである。表3において、第1の位相差フィルムはT2、第2の位相差フィルムは、T3と表す。

【0225】

10

20

30

40

【表 3】

液晶表示 装置	視認側偏光板		バックライト側偏光板		視野角	コントラスト	中間調の 階調反転	カラーシフト (白表示)	文字の にじみ	額縁 ムラ	考 備
	散乱フィルム	T 2		T 3							
101	S S 3	C 1		C 1	◎	○	◎	◎	○	○	本発明
102	S S 3	C 2		C 2	○	○	○	◎	○	○	本発明
103	S S 3	C 3		C 3	×	○	×	○	○	○	比較例
104	S S 3	C 4		C 4	×	○	×	×	○	×	比較例
105	S S 3 - 1	C 1		C 1	○	○	△	○	○	△	本発明
106	S S 3 - 2	C 1		C 1	○	○	○	○	○	○	本発明
107	S S 3 - 3	C 1		C 1	○	○	△	○	○	○	本発明
108	S S 1	C 1		C 1	○	○	×	×	△	△	比較例
109	S S 2	C 1		C 1	○	×	○	○	×	△	比較例
110	S S 3 - 4	C 1		C 1	○	○	○	○	△	×	比較例
111	S S 3 - 5	C 1		C 1	○	○	○	○	△	×	比較例
112	S S 5	C 1		C 1	○	○	○	○	○	○	本発明
113	S S 5 - 1	C 1		C 1	○	○	×	×	○	○	比較例

【 0 2 2 6 】

《 評 価 》

視野角測定は E L D I M 製 E Z - c o n t r a s t 1 6 0 R を用いて行い、正面の白と黒の輝度比を正面コントラストとし、コントラスト比 1 0 : 1 の角度を視野角とした。また、実用評価は以下を表示して目視にて評価を行った。

10

20

30

40

50

- ( 1 ) 画像の中間調反転
- ( 2 ) 白表示
- ( 3 ) 文字と線のにじみ
- ( 視野角 )

T N 視野角評価基準 :

: 下記市販の T N と比較して左右それぞれ 3 0 ° 以上改善

: 下記市販の T N と比較して左右それぞれ 1 5 ° 以上改善

: 下記市販の T N と比較して左右それぞれ 1 0 ° 以上改善

× : 下記市販の T N と比較して改善なし

市販の T N 型液晶表示装置の視野角 :

視野角	上	下	左右	反転左右
T N	2 7 °	6 0 °	4 5 ° × 2	4 0 °

10

- ( 正面コントラスト )

正面コントラストが製品比 7 0 % 以上で実用上問題ない

正面コントラストが製品比 4 0 % 以上で実用上問題ない

正面コントラストが製品比 1 5 % 以上で実用上問題ない

× 正面コントラストが製品比 1 5 % 未満で実用上問題ある

- ( 実用評価 )

- ( 1 ) 画像の中間調反転

: 反転がほとんどわからない

: 軽微な反転が認められるがほとんど気にならない

× : 反転が見えて実用上問題

20

- ( 2 ) 白表示 ( カラーシフト )

: 色変化が見られない

: 軽微な色変化が認められるがほとんど気にならない

× : カラーシフトが明らかにわかり実用上問題

- ( 3 ) 文字と線のにじみ

: にじみは気にならない

× : にじみが実用上問題になる

30

- ( 額縁むら )

作製した各液晶表示装置を 1 0 0 0 時間点灯した後、黒表示での画面周辺の光漏れ ( 額縁むら ) の有無を目視で確認した。

- 【 0 2 2 7 】

: 周辺の光漏れは全く認められない

: 周辺の光漏れが認められる

× : 周辺の光漏れが著しい

以上の評価結果を表 1 に示す。

- 【 0 2 2 8 】

表 3 から、本発明の構成の位相差フィルムを用いた偏光板は、視野角、色味変化、額縁むらが、比較例に対して改善されることが明らかである。

40

- 【 符号の説明 】

- 【 0 2 2 9 】

1、4 偏光板

3 液晶セル

5、散乱フィルム

6、2 0 偏光子

7 第 1 の位相差フィルム

9、2 2 偏光子の吸収軸

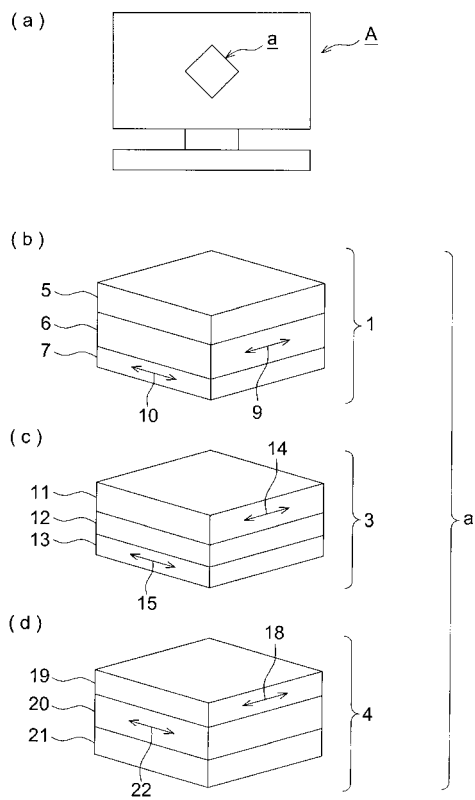
1 0、1 8 位相差フィルムの面内遅相軸

1 1、1 3 液晶セル用基板

50

- 1 2 液晶層  
 1 4、1 5 ラビング軸  
 1 9 第 2 の位相差フィルム  
 2 1 偏光板保護フィルム

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 三島 賢治

東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地コニカミノルタオプト株式会社内

(72)発明者 稲垣 真治

東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地コニカミノルタオプト株式会社内

F ターム(参考) 2H191 FA22X FA22Z FA30X FA30Z FA40X FA42X FA46X FA81Z FB02 FC09  
FC32 FD12 FD35 HA06 KA02 LA03 LA22 LA25 LA27 PA23  
PA65



专利名称(译)	扭曲向列液晶显示装置		
公开(公告)号	<a href="#">JP2010237412A</a>	公开(公告)日	2010-10-21
申请号	JP2009084742	申请日	2009-03-31
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达精密光学株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达精密光学株式会社		
[标]发明人	梅田博紀 前島勝己 木暮翠 岡田健司 三島賢治 稲垣真治		
发明人	梅田 博紀 前島 勝己 木暮 翠 岡田 健司 三島 賢治 稲垣 真治		
IPC分类号	G02F1/13363 G02F1/1335		
FI分类号	G02F1/13363 G02F1/1335 G02F1/1335.510		
F-TERM分类号	2H191/FA22X 2H191/FA22Z 2H191/FA30X 2H191/FA30Z 2H191/FA40X 2H191/FA42X 2H191/FA46X 2H191/FA81Z 2H191/FB02 2H191/FC09 2H191/FC32 2H191/FD12 2H191/FD35 2H191/HA06 2H191/KA02 2H191/LA03 2H191/LA22 2H191/LA25 2H191/LA27 2H191/PA23 2H191/PA65 2H291/FA22X 2H291/FA22Z 2H291/FA30X 2H291/FA30Z 2H291/FA40X 2H291/FA42X 2H291/FA46X 2H291/FA81Z 2H291/FB02 2H291/FC09 2H291/FC32 2H291/FD12 2H291/FD35 2H291/HA06 2H291/KA02 2H291/LA03 2H291/LA22 2H291/LA25 2H291/LA27 2H291/PA23 2H291/PA65		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

## 摘要(译)

要解决的问题：提供一种具有廉价配置的液晶显示装置，通过该液晶显示装置，解决了半色调反转，曝光不足和实际性能所需视角的色移问题，并且还增强了正面对比度。ŽSOLUTION：具有扭曲向列型液晶单元的扭曲向列液晶显示装置，设置在液晶单元视觉侧的第一偏振器，以及设置在液晶单元的背光侧的第二偏振器和背光单元通过在液晶盒和第一偏振器之间分别提供第一延迟膜和第二延迟膜，以及液晶盒和第二偏振器，并且还提供具有分散在透明树脂中的散射体的预定散射膜。第一偏振器的视觉侧。Ž

