

(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2006-243332

(P2006-243332A)

(43) 公開日 平成18年9月14日(2006.9.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2F 1/1335 (2006.01)	GO2F 1/1335 510	2H049
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2F 1/1335	2H091
	GO2B 5/30	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2005-58611 (P2005-58611)
 (22) 出願日 平成17年3月3日(2005.3.3)

(71) 出願人 000005201
 富士写真フイルム株式会社
 神奈川県南足柄市中沼210番地
 (74) 代理人 100105647
 弁理士 小栗 昌平
 (74) 代理人 100105474
 弁理士 本多 弘徳
 (74) 代理人 100108589
 弁理士 市川 利光
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (72) 発明者 和田 実
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
 真フイルム株式会社内

最終頁に続く

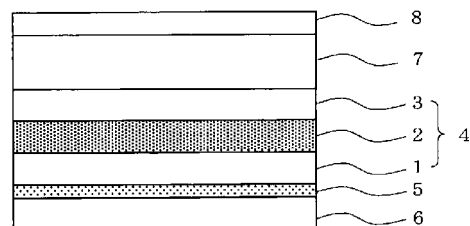
(54) 【発明の名称】 液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 熱等の歪みにより液晶パネルの周辺部に発生する光漏れが少なく表示品位の高い液晶表示装置を提供する。

【解決手段】 液晶セル6に液体5を介して偏光板4を貼り付けて液晶表示装置とする。液体は弾性を持たないので、熱歪みによる光漏れが発生しない。偏光板の少なくとも上面に透明な板7を、その表面に反射防止層や防眩層8を設けることができる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

偏光板を液体を介して液晶セルに貼り付けたことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 2】

上記液体が屈折液であることを特徴とする請求項 1 に記載の液晶表示装置。

【請求項 3】

上記液晶セルに貼り付けた偏光板の少なくとも上面に透明な板を設けたことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の液晶表示装置。

【請求項 4】

上記透明な板の表面に反射防止層及び / または防眩層が設けられていることを特徴とする請求項 3 に記載の液晶表示装置。

10

【請求項 5】

上記偏光板における透明保護膜の少なくとも一方が光学補償シートであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、偏光板を用いた液晶表示装置に関し、さらに詳細には、熱等の歪みによる光漏れなどの問題を生じることがなく、画像表示品位の高い、偏光板を用いた液晶表示装置に関する。

20

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置は、偏光板と液晶セルから構成されている。現在主流である TN モードの TFT 液晶表示装置においては、特許文献 1 に記載のように光学補償シートを偏光板と液晶セルの間に挿入し、表示品位の高い液晶表示装置を実現している。

しかし、この方法によると液晶表示装置自体が厚くなるなどの問題点があった。

そこで、特許文献 2 には、偏光膜の片面に位相差板、他方の面に保護フィルムを有する楕円偏光板を用いることで、液晶表示装置を厚くすることなく、正面コントラストを高くすることができる液晶表示装置が提案されている。しかし、この提案では、位相差フィルム（光学補償シート）に、熱等の歪みにより液晶表示装置の端部に予期しない位相差が発生しやすく、耐久性に問題があることがわかった。つまり、この位相差により液晶表示装置に黒表示時に額縁状の光漏れ（液晶表示装置の端部での透過率の上昇）が生じ、液晶表示装置の表示品位が低下してしまうという問題があった。

30

歪みによる位相差発生の問題に対し、特許文献 3 および特許文献 4 においては、透明支持体上にディスコティック（円盤状）化合物からなる光学異方性層を塗設した光学補償シートを直接偏光板の保護フィルムとして用いることが提案されており、かかる提案により液晶表示装置を厚くすることなく、上述の耐久性に関する問題を解決した。

【0003】

また、特許文献 5 では、光学補償シートの光弾性係数と粘着剤層の弾性率との積を 1.2×10^{-5} 以下とすることが、特許文献 6 では、粘着剤層の弾性率を 0.06 MPa 以下とすることが、特許文献 7 では、偏光板保護層の線膨張係数と粘着剤層の弾性率との積を $1.0 \times 10^{-5} (\text{ }^{-1} \cdot \text{MPa})$ 以下とすることが、特許文献 8 では、偏光板保護層の光弾性係数と粘着剤層の弾性率との積を $8.0 \times 10^{-12} (\text{m}^2 / \text{N} \cdot \text{MPa})$ 以下とすることが、それぞれ提案されており、これらにより上記耐久性に関する問題が解決できるとされている。

40

【0004】

【特許文献 1】特開平 8 - 50206 号公報

【特許文献 2】特開平 2 - 247602 号公報

【特許文献 3】特開平 7 - 191217 号公報

【特許文献 4】欧州特許出願公開第 911656 号明細書

50

【特許文献5】特開2001-264538号公報

【特許文献6】特開2001-272542号公報

【特許文献7】特開2002-122739号公報

【特許文献8】特開2002-122740号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、最近では17インチ以上の大型の液晶表示装置の要望が多く、かかる大型の液晶表示装置用の大型パネルに、上述した各提案にかかる光学補償シートを保護フィルムに用いた偏光板を装着したところ、熱歪みによる額縁状等の光漏れは完全には無くならないことが判明した。 10

本発明の目的は、熱等の歪みによる光漏れを低減させ、画像表示品位の高い、偏光板を用いた液晶表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、鋭意検討を行った結果、光学補償シートに位相差が発生する原因を解明できた。つまり、液晶パネルに熱がかかった場合、偏光板の偏光層が主に収縮し光学補償シートに応力が発生する。この時、偏光板が粘弾性を持つ粘着剤により液晶セルに貼り付けられているために、偏光板が液晶セルに貼り付けられていない場合に比べて偏光板が十分に自由に収縮できない。その為に光学補償シートの周辺部に発生する応力が異方性を持つ。この為に光学補償シートに位相差が発生し、この位相差により上記熱歪みによる光漏れが液晶パネル周辺部に発生していることを発見した。 20

従って、偏光板を液晶セルに貼り付ける場合に偏光板が自由に収縮できるように弾性を示さない液体で貼り付ければ光学補償シートに応力が発生するが異方性を持たず、光学補償シートには位相差が発生せず、上記熱歪みによる光漏れが発生しないことがわかった。

また上記偏光板を、現在市販されている一般的な液晶表示装置に組み込んだ場合、その装置の約6000cd/m²であるバックライトの明るさでは、熱処理による、上記光漏れ量の増加が0.0006以下、すなわち光漏れの透過率の増加が0.06%以下となれば上記熱歪みによる光漏れが肉眼ではほぼ観察できなくなり上記目的を達成できることがわかった。 30

さらに、以上のことは偏光板を液晶セルに貼った場合だけではなく、ガラス板上に貼った場合も同様であることを確認した。

以上を基に鋭意検討を重ねた結果、以下の構成の偏光板により上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

つまり、本発明によれば、下記構成の液晶表示装置により、本発明の上記目的が達成される。

(1) 偏光板を液体を介して液晶セルに貼り付けたことを特徴とする液晶表示装置。

(2) 上記液体が屈折液であることを特徴とする請求項1に記載の液晶表示装置。

(3) 上記液晶セルに貼り付けた偏光板の少なくとも上面に透明な板を設けたことを特徴とする請求項1または2に記載の液晶表示装置。 40

(4) 上記透明な板の表面に反射防止層及び/または防眩層が設けられていることを特徴とする請求項3に記載の液晶表示装置。

(5) 上記偏光板における透明保護膜の少なくとも一方が光学補償シートであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の液晶表示装置。

【発明の効果】

【0008】

本発明の液晶表示装置は、偏光板を液晶セルに貼り付ける場合に偏光板が自由に収縮できるように弾性を示さない液体で貼り付けるので、液晶表示装置に熱等がかかった場合に偏光板の部材に位相差が発生することなく、上記熱歪みによる光漏れを生ずることがなく 50

、表示品位の高い液晶表示装置を提供しうるものである。

また、本発明の液晶表示装置は、画像表示品位に優れ、TNモードの液晶表示装置の他、OCB(Optically Compensatory Bend)、VA(Vertically Aligned)、IPS(In Plane Switching)等に有利に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下に、本発明に用いる偏光板について説明する。また、この偏光板は本発明の液晶表示装置に用いることができる。

【0010】

10

[偏光板]

偏光板は、偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる。そして、本発明では、一方の保護膜として、後述する光学補償シートを用いることが好ましい。他方の保護膜は、光透過率が80%以上の通常のポリマーフィルムを用いることができる。該ポリマーフィルムとしてセルロースアセテートフィルムを用いることが好ましい。セルロースアセテートフィルムについては、光学補償シートに用いられる支持体として記載するものと同じものを用いることができる。

本発明に用いる偏光板は、光学補償シート1、偏光膜2、保護層3を順次積層した層構成を有することが好ましい(図1参照)。本発明の液晶表示装置では偏光板は液体を介して液晶セルに貼り付けられる。

20

【0011】

上記偏光膜としては、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエーテル系偏光膜があげられる。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。製造方法としては、従来公知の方法が適用でき、例えば特許文献5に記載の方法が挙げられる。

【0012】

[液体]

現在、富士写真フィルム製WVフィルムの光学補償シートを液晶セルに貼り付けるために用いられている粘着剤層(サンリツ社製PET-W(S))の弾性率は、測定の結果、約 1×10^6 (dyne/cm²)であった。

30

液晶パネルに熱がかかった場合、偏光板の偏光層が主に収縮し光学補償シート応力が発生するが、偏光板が、このように粘弾性を持つ粘着剤により液晶セルに貼り付けられていると、偏光板が液晶セルに貼り付けられていない場合に比べて偏光板が十分に自由な収縮できない。その為に光学補償シートの周辺部に発生する応力が異方性を持つ。この為に光学補償シートに位相差が発生し、この位相差により上記熱歪みによる光漏れが液晶パネル周辺部に発生する。従って、偏光板を液晶セルに貼り付ける場合に偏光板が自由に収縮できるように液体で貼り付ければ、通常液体は弾性を示さない(ふつう液体はズレ変形に対しては粘性を示すだけで弾性は示さないが、高分子の溶液や融体は粘性とともに弾性をも示す。)ので、上記熱歪みによる光漏れが発生しない。

したがって、本発明に用いる液体は弾性を示さない液体が好ましい。

40

適当な屈折率を有する液体、例えば屈折液、特に標準屈折液が好ましく使用できる。(なお、屈折液は、接触液、マッチングオイル、インデックスオイル等、種々の呼び名がある。)該液体の屈折率は1.3から1.7が好ましく、1.4から1.6がさらに好ましい。

【0013】

[透明な板]

また、液体で液晶セルに貼り付けた偏光板の少なくとも上面には、透明な板を設けて貼り付けた状態を補助することができる。偏光板を貼り付けた液晶セルの両サイドに、透明な板を設けて挟んでもよい。設ける透明な板は、例えば液晶セルに用いるような通常のガラス板でよい。厚さは好ましくは0.1mmから2mm、さらに好ましくは1.3mmか

50

ら 1.5 mm がよい。

この透明な板の表面には液晶表示装置の視認性を向上する目的で、防眩層、反射防止層の何れかあるいは全てを付与することができる。このような防眩層、反射防止層としての望ましい実施態様は、発明協会公開技報公技番号 2001-1745 号 (2001 年 3 月 15 日発行、発明協会) の 54 頁 ~ 57 頁に詳細に記載されており、本発明の透明な板表面に好ましく用いることができる。

【0014】

[光学補償シート]

本発明での光学補償シートは、液晶表示装置の偏光板の液晶セル側に配される光学補償シートである。

本発明で用いられる光学補償シートとしては、例えば、トリアセチルセルロースやノルボルネン類の重合体等の高分子の光学補償性フィルム、または透明支持体上に液晶化合物からなる光学異方性層が備えられているフィルムを用いることができる。

【0015】

(高分子の光学補償シート、透明支持体、偏光板の保護層)

高分子の光学補償シートや光学補償シートの透明支持体としては、特に制限無く使用することができるが、光透過率が 80% 以上であるポリマーフィルムを用いることが好ましい。

また偏光板の保護層としては、上記高分子の光学補償シートや光学補償シートの透明支持体と同様のものを用いることができる。

該ポリマーフィルムを構成するポリマーの例には、セルロースエステル (例、セルロースアセテート、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート (トリアセチルセルロース))、ポリオレフィン (例、ノルボルネン系ポリマー)、ポリカーボネートおよびポリスルホンが含まれる。市販のポリマー (ノルボルネン系ポリマーでは、アトロン (JSR 製)、ゼオノア (日本ゼオン製) など) を用いてもよい。

【0016】

上記支持体としては、さらに、主として、トリアセチルセルロースまたはノルボルネンからなる支持体を用いることが好ましい。本明細書において「主として」とは上記ポリマーが、支持体である高分子フィルム中 50% 以上であることを意味する。

なかでもセルロースエステルがとりわけ好ましく、セルロースの低級脂肪酸エステルがさらに好ましい。低級脂肪酸とは、炭素原子数が 6 以下の脂肪酸を意味する。炭素原子数は、2 (セルロースアセテート)、3 (セルロースプロピオネート) または 4 (セルロースブチレート) であることが好ましい。セルロースアセテートが特に好ましい。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のような混合脂肪酸エステルを用いてもよい。セルロースの低級脂肪酸エステルは、セルロースアセテートであることが最も好ましい。

セルロースアセテートの酢化度は、55.0 乃至 62.5% であることが好ましく、59.0 乃至 61.5% であることがさらに好ましい。酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM D-817-91 (セルロースアセテート等の試験法) におけるアセチル化度の測定および計算に従う。

【0017】

セルロースアセテート (アセチルセルロースとも称する) の粘度平均重合度 (DP) は、250 以上であることが好ましく、290 以上であることがさらに好ましい。

また、本発明に使用するセルロースエステル (セルロースアセテート) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる M_w / M_n (M_w は質量平均分子量、 M_n は数平均分子量) の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な M_w / M_n の値は、1.0 乃至 1.7 の範囲にあることが好ましく、1.3 乃至 1.65 の範囲にあることがさらに好ましく、1.4 乃至 1.6 の範囲にあることが最も好ましい。

【0018】

一般に、セルロースアセテートの 2, 3, 6 の水酸基は全体の置換度の 1/3 づつに均

10

20

30

40

50

等に分配されるわけではなく、6位水酸基の置換度が小さくなる傾向がある。本発明ではセルロースアセテートの6位水酸基の置換度が、2,3位に比べて多いほうが好ましい。

全体の置換度に対して6位の水酸基が30%以上アセチル基で置換されていることが好ましく、更には31%以上、特に32%以上であることが好ましい。さらにセルロースアセテートの6位アセチル基の置換度が0.88以上であることが好ましい。6位水酸基は、アセチル基以外に炭素数3以上のアシル基であるプロピオニル基、ブチロイル基、バレロイル基、ベンゾイル基、アクリロイル基などで置換されているものも本発明の光学補償シートとして用いることができる。各位置の置換度の測定は、NMRによって求める事ができる。本発明のセルロースアセレートとして、特開平11-5851号公報の段落番号0043~0044に記載の合成例1、段落番号0048~0049に記載の合成例2、そして段落番号0051~0052に記載の合成例3の方法で得られたセルロースアセレートを用いることができる。

10

【0019】

(レターデーション上昇剤)

セルロースアセレートフィルムを光学補償シートの支持体として用いる場合、支持体のレターデーションを調整するため、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物をレターデーション上昇剤として使用することが好ましい。芳香族化合物は、セルロースアセレート100質量部に対して、0.01乃至20質量部の範囲で使用するのが好ましく、0.05乃至15質量部の範囲で使用するのことがより好ましく、0.1乃至10質量部の範囲で使用するのことがさらに好ましい。二種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

20

【0020】

芳香族炭化水素環は、6員環(すなわち、ベンゼン環)であることが特に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。

芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1,3,5-トリアジン環が含まれる。芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1,3,5-トリアジン環が好ましく、ベンゼン環および1,3,5-トリアジン環がさらに好ましい。芳香族化合物は、少なくとも一つの1,3,5-トリアジン環を有することが特に好ましい。

30

【0021】

芳香族化合物が有する芳香族環の数は、2乃至20であることが好ましく、2乃至12であることがより好ましく、2乃至8であることがさらに好ましく、2乃至6であることが最も好ましい。二つの芳香族環の結合関係は、(a)縮合環を形成する場合、(b)単結合で直結する場合および(c)連結基を介して結合する場合に分類できる(芳香族環のため、スピロ結合は形成できない)。結合関係は、(a)~(c)のいずれでもよい。

40

【0022】

(a)の縮合環(二つ以上の芳香族環の縮合環)の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサントン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチン環、フェノキサジン環お

50

よびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環およびキノリン環が好ましい。

(b)の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

【0023】

(c)の連結基は、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。

10

c 1 : $-CO-O-$

c 2 : $-CO-NH-$

c 3 : $-アルキレン-O-$

c 4 : $-NH-CO-NH-$

c 5 : $-NH-CO-O-$

c 6 : $-O-CO-O-$

c 7 : $-O-アルキレン-O-$

c 8 : $-CO-アルケニレン-$

c 9 : $-CO-アルケニレン-NH-$

20

c 10 : $-CO-アルケニレン-O-$

c 11 : $-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-$

c 12 : $-O-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-O-$

c 13 : $-O-CO-アルキレン-CO-O-$

c 14 : $-NH-CO-アルケニレン-$

c 15 : $-O-CO-アルケニレン-$

【0024】

芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルバモイル、スルファモイル、ウレイド、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香族性複素環基が含まれる。

30

なお、本明細書においては、水素原子が水素原子以外の原子で置換されている場合の、該水素原子以外の原子も便宜上置換基として取り扱う。

【0025】

アルキル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、さらに置換基(例、ヒドロキシ、カルボキシ、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基)を有していてもよい。アルキル基の(置換アルキル基を含む)例には、メチル、エチル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチルおよび2-ジエチルアミノエチルが含まれる。

40

アルケニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケニル基の例には、ビニル、アリルおよび1-ヘキセニルが含まれる。アルキニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル、1-ブチニルおよび1-ヘキシニルが含まれる。

50

【0026】

脂肪族アシル基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル、プロパノイルおよびブタノイルが含まれる。

脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシが含まれる。

アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基（例、アルコキシ基）を有していてもよい。アルコキシ基の（置換アルコキシ基を含む）例には、メトキシ、エトキシ、ブトキシおよびメトキシエトキシが含まれる。

アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。

アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノおよびエトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0027】

アルキルチオ基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ、エチルチオおよびオクチルチオが含まれる。

アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびエタンスルホニルが含まれる。

脂肪族アミド基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。

脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミドおよびn-オクタンスルホンアミドが含まれる。

脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミノ、ジエチルアミノおよび2-カルボキシエチルアミノが含まれる。

脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイルおよびジエチルカルバモイルが含まれる。

脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイルおよびジエチルスルファモイルが含まれる。

脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイドが含まれる。

非芳香族性複素環基の例には、ピペリジノおよびモルホリノが含まれる。

【0028】

レターション上昇剤の分子量は、300乃至800であることが好ましい。レターション上昇剤の具体例としては、特開2000-111914号公報、同2000-275434号公報、国際公開第00/065384号パンフレットに記載の化合物が挙げられる。

【0029】

（セルロースアセテートフィルムの製造）

次に、セルロースアセテートフィルムの製造方法について述べる。上記セルロースアセテートフィルムを製造する方法及び設備は、セルロースアセテートフィルム製造に供する、従来公知の溶液流延製膜方法及び溶液流延製膜装置が用いられる。

中でも、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、セルロースアセテートを有機溶媒に溶解した溶液（ドープ）を用いてフィルムを製造する。有機溶媒は、炭素原子数が3乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が3乃至12のエステルおよび炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。エーテル

10

20

30

40

50

、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基（すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ および $-COO-$ ）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0030】

炭素原子数が3乃至12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。

炭素原子数が3乃至12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。

10

炭素原子数が3乃至12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。

二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。

ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25乃至75モル%であることが好ましく、30乃至70モル%であることがより好ましく、35乃至65モル%であることがさらに好ましく、40乃至60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。

20

二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0031】

一般的な方法でセルロースアセテート溶液を調製できる。ここでの一般的な方法とは、0以上の温度（常温または高温）で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドーブの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。セルロースアセテートの量は、得られるセルロースアセテート溶液中に10乃至40質量%含まれるように調整するのが好ましく、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。溶液は、常温（0乃至40）でセルロースアセテートと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースアセテートと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40以上であり、好ましくは60乃至200であり、さらに好ましくは80乃至110である。

30

【0032】

各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。

40

容器は攪拌できるように構成されていることが好ましい。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解できる。調製したドーブは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用い

50

て冷却してもよい。

【0033】

冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもセルロースアセテートを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でセルロースアセテートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるという効果があり好ましい。冷却溶解法では通常、最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアセテートを攪拌しながら徐々に添加する。

セルロースアセテートの量は、この混合物中に10乃至40質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアセテートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

10

【0034】

次に、混合物を-100乃至-10（好ましくは-80乃至-10、さらに好ましくは-50乃至-20、最も好ましくは-50乃至-30）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30乃至-20）中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアセテートと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、4 /分以上であることが好ましく、8 /分以上であることがさらに好ましく、12 /分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、10000 /秒が理論的な上限であり、1000 /秒が技術的な上限であり、そして100 /秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

20

【0035】

さらに、これを0乃至200（好ましくは0乃至150、さらに好ましくは0乃至120、最も好ましくは0乃至50）に加温すると、有機溶媒中にセルロースアセテートが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。加温速度は、4 /分以上であることが好ましく、8 /分以上であることがさらに好ましく、12 /分以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、10000 /秒が理論的な上限であり、1000 /秒が技術的な上限であり、そして100 /秒が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不十分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察することで判断できる。

30

【0036】

冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時に減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。

なお、例えば、酢化度が60.9%、粘度平均重合度が299のセルロースアセテートを冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20質量%の溶液は、示差走査熱量測定(DSC)によると、33近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス10程度の温度で保持する必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

40

【0037】

前述の通り、調製したセルロースアセテート溶液(ドープ)から、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを製造することが好ましい。光学補償シートの支持体として使用するセルロースアセテートの製造の場合には、ドープには前記のレターレーション上昇剤を添加することが好ましい。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、

50

溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドーブは、固形分量が18乃至35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げしておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許第2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許第640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。ドーブは、表面温度が10以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに100から160まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載があり、この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能であり、好ましい。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドーブがゲル化することが必要である。

10

【0038】

調整したセルロースアセテート溶液(ドーブ)を用いて二層以上の流延を行いフィルム化することもできる。この場合、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを作製することが好ましい。ドーブは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドーブは、固形分量が10乃至40%の範囲となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げしておくことが好ましい。

20

【0039】

二層以上の複数のセルロースアセテート液を流延する場合、複数のセルロースアセテート液を流延することが可能で、支持体の進行方向に間隔をおいて設けられた複数の流延口からセルロースアセテートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよい。例えば、特開昭61-158414号、特開平1-122419号、および、特開平11-198285号の各公報に記載の方法を用いることができる。また、2つの流延口からセルロースアセテート溶液を流延することによってもフィルム化することもできる。例えば、特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、および、特開平6-134933号の各公報に記載の方法を用いることができる。また、特開昭56-162617号公報に記載の高粘度セルロースアセテート溶液の流れを低粘度のセルロースアセテート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアセテート溶液を同時に押し出すセルロースアセテートフィルムの流延方法を用いることもできる。

30

【0040】

また、二個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成形したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行うことにより、フィルムを作製することもできる。例えば、特公昭44-20235号公報に記載の方法を挙げることができる。流延するセルロースアセテート溶液は同一の溶液を用いてもよいし、異なるセルロースアセテート溶液を用いてもよい。複数のセルロースアセテート層に機能をもたせるために、その機能に応じたセルロースアセテート溶液を、それぞれの流延口から押し出せばよい。さらにセルロースアセテート溶液は、他の機能層(例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、紫外線吸収層、偏光層など)と同時に流延することもできる。

40

【0041】

従来の単層液では、必要なフィルムの厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースアセテート溶液を押し出すことが必要である。その場合セルロースアセテート溶液の安定性が悪くて固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良となったりして問題となることが多かった。この問題の解決方法として、複数のセルロースアセテート溶液を流延口から流延することにより、高粘度の溶液を同時に支持体上に押し出すことができ、平面

50

性も良化し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースアセテート溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができる。

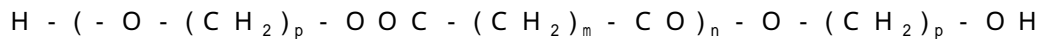
【0042】

(添加剤)

セルロースアセテートフィルムには、機械的物性を改良するためにポリエステルウレタンを添加することが好ましい。またポリエステルウレタンは、下記一般式(1)で表されるポリエステルジオールと、ジイソシアナートとの反応物であることが好ましく、さらに、ジクロロメタンに可溶であることが好ましい。

10

一般式(1)：



一般式(1)中、pは、2乃至4の整数を表し；mは、2乃至4の整数を表し；nは、1乃至100の整数を表す。

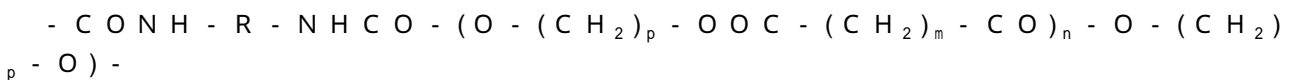
さらに詳細に述べると、その構成ポリエステルは、グリコール成分が、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、または1,4-ブタンジオールであり、二塩基性酸成分が、コハク酸、グルタル酸、またはアジピン酸からなる両末端にヒドロキシル基を有するポリエステルであり、その重合度nは1~100の範囲にある。その最適な重合度は、用いるグリコールおよび二塩基性酸の種類により若干異なり、ポリエステルの分子量として1000乃至4500の範囲となることが特に好ましい。

20

ジクロロメタン可溶のポリエステルウレタン樹脂は、一般式(1)のポリエステルとジイソシアナートとの反応により得られ、下記一般式(2)で表される繰返し単位を有する化合物である。

【0043】

一般式(2)：



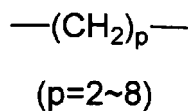
30

一般式(2)中、pは、2乃至4の整数を表し；mは、2乃至4の整数を表し；nは、1乃至100の整数を表し；Rは、2価の原子団残基を表す。2価の原子団残基の例としては、例えば下式のようなものが挙げられる。

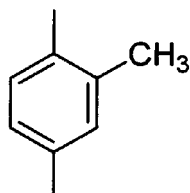
【0044】

【化1】

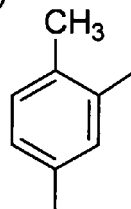
(R1)



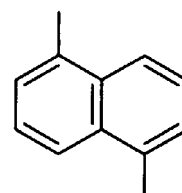
(R2)



(R3)

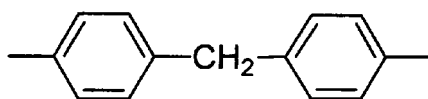


(R4)

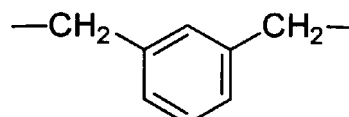


40

(R5)



(R6)



【0045】

50

ポリウレタン化合物に用いられるジイソシアナート成分の例としては、エチレンジイソシアナート、トリメチレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート等で代表されるポリメチレンジイソシアナート（一般式： $\text{OCN}(\text{CH}_2)_p\text{NCO}$ （ p は、2～8の整数を表す））、 p -フェレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、 p 、 p' -ジフェニルメタンジイソシアナート、1,5-ナフチレンジイソシアナート等の芳香族ジイソシアナート、および、 m -キシリレンジイソシアナート等が挙げられるが、これらに制限されるものではない。これらの中でも、トリレンジイソシアナート、 m -キシリレンジイソシアナート、およびテトラメチレンジイソシアナートは、入手も容易であり、比較的安定で取扱いも容易であり、そして、ポリウレタン化した場合にセルロースアセテートとの相溶性が優れているので好ましい。

10

【0046】

ポリエステルウレタン樹脂の分子量は、2,000乃至50,000の範囲にあることが好ましく、成分ポリエステル類またはこれらの連結グループであるジイソシアナート成分の種類又は分子量等により、適宜選定できる。ポリエステルウレタン樹脂の分子量は、セルロースアセテートフィルムの機械的物性の向上とセルロースアセテートに対する相溶性の点で、5,000乃至15,000の範囲にあることがさらに好ましい。ジクロロメタン可溶性ポリエステルウレタンの合成は、一般式(1)で表わされるポリエステルジオールとジイソシアナートとを混合し、攪拌下加熱することにより容易に得ることができる。一般式(1)で表されるポリエステルジオールは、相当する二塩基性酸もしくはそのアルキルエステル類と、グリコール類とのポリエステル化反応もしくはエステル交換反応による熱溶融縮合法、あるいは、これらの酸の酸クロリドとグリコール類との界面縮合法のいずれかの方法により、末端基がヒドロキシル基となるよう適宜調整して容易に合成できる。

20

本発明に用いるジクロロメタン可溶性ポリエステルウレタン樹脂は、酢化度58%以上のセルロースアセテートと極めて相溶性がよい。樹脂の構造により若干の相異は認められるが、ポリエステルウレタンの分子量が10,000以下の場合、酢酸繊維素100質量部に対してポリエステルウレタン200質量部でも相溶する。

【0047】

従って、ポリエステルウレタン樹脂をセルロースアセテートに混合し、その皮膜の機械的物性を改善しようとする場合、ポリエステルウレタン樹脂の含有量は、ウレタン樹脂の種類、分子量、所望の機械的物性により適当に定めればよい。セルロースアセテートの特性を保持したまま機械的物性を改善しようとする場合には、セルロースアセテートに対して、ポリエステルウレタン樹脂を10乃至50質量%含有させることが好ましい。また、このポリエステルウレタン樹脂は、少なくとも180℃までは安定で熱分解しない。このジクロロメタン可溶性のポリエステルウレタン類は、特に58%以上の酢化度のセルロースアセテートに対して極めて相溶性がよい。従って、両者を混合して製膜すると、極めて透明度の高いフィルムが得られる。しかも、これらのポリエステルウレタン類は、その平均分子量が高いため、従来の低分子の可塑剤とは異なり、高温においても揮発性は殆んどない。従って、これらの混合物より製膜して得られた皮膜は、その後の加工において、従来の可塑剤においてみられた可塑剤の揮発や、移行による不都合が少ない。

30

40

【0048】

ポリエステルウレタンをセルロースアセテートフィルムに添加することにより、高温および低温における耐折強度および引裂き強度が大きくなり、フィルムが裂けにくくなり好ましい。

従来、皮膜の耐折強度や引裂き強度を向上するのに、低分子可塑剤が用いられていた。

この方法では、常温、高湿状態においてはある程度の効果はあるが、低温、高湿状態においては皮膜の柔軟性がなくなり、必ずしも満足すべき結果は得られなかった。さらに、低分子可塑剤により機械的性質の改善を試みると、可塑剤の添加量と共に引張り強度の様な機械的性質が著しく低下するのが一般的であった。ジクロロメタン可溶性ポリエステルウレタン樹脂をセルロースアセテートに添加した場合は、樹脂の添加量と共に若干の引張

50

り強度の低下は認められるが、低分子可塑剤添加の場合と比較して、明らかに強度の低下が少なく、無添加の場合とほぼ同等の耐折強度の大きい強靱なフィルムが得られる。

さらに、ポリエステルウレタンを混合することにより、低温、高湿における可塑剤の移行を防止できる。そのため、フィルム相互が接着せず、かつ非常に柔軟性があり、しわもきしむことのない透明で光沢のあるフィルムが得られる。

【0049】

セルロースアセテートフィルムには機械的物性を改良するために、上記のポリエステルウレタンに代え、またはポリエステルウレタンと併用して、以下の可塑剤を用いることができる。

可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート(TPP)およびトリクレジルホスフェート(TCP)が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート(DMP)、ジエチルフタレート(DEP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジフェニルフタレート(DPP)およびジエチルヘキシルフタレート(DEHP)が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル(OACTE)およびO-アセチルクエン酸トリブチル(OACTB)が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、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、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤(DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP)が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。可塑剤の添加量は、セルロースエステルの量の0.1乃至25質量%であることが好ましく、1乃至20質量%であることがさらに好ましく、3乃至15質量%であることが最も好ましい。

【0050】

セルロースアセテートフィルムには、劣化防止剤(例、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン)を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液(ドープ)の0.01乃至1質量%であることが好ましく、0.01乃至0.2質量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1質量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト(しみ出し)が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)、トリベンジルアミン(TBA)を挙げることができる。

【0051】

(二軸延伸)

セルロースアセテートフィルムは、仮想歪みを低減させるために、延伸処理をすることが好ましい。延伸することにより、延伸方向の仮想歪みが低減できるので、面内すべての方向で歪みを低減するために二軸延伸することがさらに好ましい。二軸延伸には、同時二軸延伸法と逐次二軸延伸法があるが、連続製造の観点から逐次二軸延伸方法が好ましく、ドープを流延した後、バンドもしくはドラムよりフィルムを剥ぎ取り、幅方向(長手方法)に延伸した後、長手方向(幅方向)に延伸される。幅方向に延伸する方法は、例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、同4-284211号、同4-298310号、同11-48271号などの各公報に記載されている。

フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施する。加熱温度は、フィルムのガラス転移温度以下であることが好ましい。フィルムは、乾燥中の処理で延伸することができ、特に溶媒が残存する場合は有効である。長手方向の延伸の場合、例えば、フィルムの搬送ローラーの速度を調節して、フィルムの剥ぎ取り速度よりもフィルムの巻き取り速度の方を速くするとフィルムは延伸される。幅方向の延伸の場合、フィルムの巾をテンターで保持しながら搬送して、テンターの巾を徐々に広げることによってもフィルムを延伸できる

。フィルムの乾燥後に、延伸機を用いて延伸すること（好ましくはロング延伸機を用いる一軸延伸）もできる。フィルムの延伸倍率（元の長さに対する延伸による増加分の比率）は、5乃至50%の範囲にあることが好ましく、10乃至40%の範囲にあることがさらに好ましく、15乃至35%の範囲にあることが最も好ましい。

【0052】

これら流延から後乾燥までの工程は、空気雰囲気下でもよいし窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下でもよい。本発明に用いるセルロースアセテートフィルムの製造に用いる巻き取り機は一般的に使用されているものでよく、定テンション法、定トルク法、テーパテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法などの巻き取り方法で巻き取ることができる。

10

【0053】

（セルロースアセテートフィルムの表面処理）

セルロースアセテートフィルムは、表面処理を施すことが好ましい。具体的方法としては、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理または紫外線照射処理が挙げられる。また、特開平7-333433号公報に記載のように、下塗り層を設けることも好ましい。フィルムの平面性を保持する観点から、これら処理においてセルロースアセテートフィルムの温度をT_g（ガラス転移温度）以下、具体的には150以下とすることが好ましい。

セルロースアセテートフィルムを偏光板の透明保護膜として使用する場合、偏光膜との接着性の観点から、酸処理またはアルカリ処理、すなわちセルロースアセテートに対するケン化処理を実施することが特に好ましい。表面エネルギーは55mN/m以上であることが好ましく、60mN/m以上75mN/m以下であることが更に好ましい。

20

【0054】

以下、アルカリ鹼化処理を例に、具体的に説明する。セルロースアセテートフィルムのアルカリ鹼化処理は、フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられ、水酸化イオンの規定濃度は0.1乃至3.0mol/Lの範囲にあることが好ましく、0.5乃至2.0mol/Lの範囲にあることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温乃至90の範囲にあることが好ましく、40乃至70の範囲にあることがさらに好ましい。

30

【0055】

固体の表面エネルギーは、「ぬれの基礎と応用」リアライズ社（1989.12.10発行）に記載のように接触角法、湿潤熱法、および吸着法により求めることができる。本発明のセルロースアセテートフィルムの場合、接触角法を用いることが好ましい。具体的には、表面エネルギーが既知である2種の溶液をセルロースアセテートフィルムに滴下し、液滴の表面とフィルム表面との交点において、液滴に引いた接線とフィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と定義し、計算によりフィルムの表面エネルギーを算出できる。

上記支持体の厚さは、10~200μmとするのが好ましく、20~150μmとするのがさらに好ましい。

40

【0056】

（配向膜）

光学補償シートは、支持体（以下、上記支持体の好ましい例示であるセルロースアセテートフィルムを支持体の代表として用いて説明する）の上に、液晶性化合物から形成された光学異方性層を設けることにより作製されるものであるが、セルロースアセテートフィルム上に設ける光学異方性層との間に、配向膜を設けることができる。このように、本明細書において「支持体上」というのは、支持体に直接設けられることその他、配向膜などの他の層を介して設けられる場合も含む意である。

配向膜は、光学異方性層に用いる液晶性化合物を一定の方向に配向させるように機能する。従って、光学補償シートを製造する上では、配向膜は必須である。しかし、液晶性化

50

合物を配向後にその配向状態を固定してしまえば、配向膜はその役割を果たしてしまい、光学補償シート自体には特に必要のないものであるため、光学補償シートの層構成上は必須の構成要素ではない。よって、一旦配向膜上で光学異方性層の配向を行い、さらに形成した配向状態を固定し、配向状態が固定された配向膜上の光学異方性層のみをセルロースアセテートフィルム上に転写して、配向膜のない支持体と光学異方性層とからなる光学補償シートを作製することも可能である。

【0057】

配向膜は、液晶性化合物の配向方向を規定する機能を有する。配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・プロジェクト法（LB膜）による有機化合物（例、
- トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリル酸メチル）の累積のような手段で、設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。

10

【0058】

配向膜は、ポリマーのラビング処理により形成することが好ましい。ポリビニルアルコールが、好ましいポリマーである。疎水性基が結合している変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。配向膜は、一種類のポリマーから形成することもできるが、架橋された二種類のポリマーからなる層をラビング処理することにより形成することがさらに好ましい。少なくとも一種類のポリマーとして、それ自体架橋可能なポリマーか、架橋剤により架橋されるポリマーのいずれかを用いることが好ましい。配向膜は、官能基を有するポリマーあるいはポリマーに官能基を導入したものを、光、熱、PH変化等により、ポリマー間で反応させて形成するか；あるいは、反応活性の高い化合物である架橋剤を用いてポリマー間に架橋剤に由来する結合基を導入して、ポリマー間を架橋することにより形成することができる。

20

【0059】

このような架橋は、上記ポリマーまたはポリマーと架橋剤の混合物を含む配向膜塗布液を、セルロースアセテートフィルム上に塗布したのち、加熱等を行なうことにより実施される。光学補償シートの耐久性が確保できれば良いので、配向膜をセルロースアセテートフィルム上に塗設した後から、光学補償シートを得るまでのいずれの段階で架橋させる処理を行なっても良い。配向膜上に形成される液晶性化合物からなる層（光学異方性層）の配向性を考えると、液晶性化合物を配向させたのちに、充分架橋を行なうことも好ましい。配向膜の架橋は、セルロースアセテートフィルム上に配向膜塗布液を塗布し、加熱乾燥することで行われることが一般的である。この塗布液の加熱温度を低く設定して、後述の光学異方性層を形成する際の加熱処理の段階で配向膜の充分な架橋を行うことが好ましい。

30

【0060】

配向膜に用いるポリマーとしては、それ自体架橋可能なポリマーあるいは架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができる。勿論両方可可能なポリマーもある。

ポリマーの例としては、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸/メタクリル酸共重合体、スチレン/マレインイミド共重合体、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、スチレン/ビニルトルエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル/塩化ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびポリカーボネート等のポリマー、ゼラチンおよびシランカップリング剤等の化合物を挙げることができる。好ましいポリマーの例としては、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーが挙げられる。ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールを用いることが好ましく、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールを用いることがさらに好ましい。また、重合度の異なるポリビニルアル

40

50

コールまたは変性ポリビニルアルコールを二種類併用することが最も好ましい。

【0061】

ポリビニルアルコールの例としては、鹸化度が70乃至100%の範囲にあるポリビニルアルコールが挙げられる。一般に鹸化度は80乃至100%の範囲にあり、85乃至95%の範囲にあることがさらに好ましい。また、ポリビニルアルコールの重合度は、100乃至3000の範囲にあることが好ましい。変性ポリビニルアルコールの例としては、共重合変性、連鎖移動による変性、またはブロック重合による変性をしたポリビニルアルコールなどを挙げることができる。共重合変性する場合の変性基の例としては、COONa、Si(OH)₃、N(CH₃)₃・Cl、C₉H₁₉COO、SO₃、Na、C₁₂H₂₅などが挙げられる。連鎖移動による変性をする場合の変性基の例としては、COONa、SH、C₁₂H₂₅などが挙げられる。また、ブロック重合による変性をする場合の変性基の例としては、COOH、CONH₂、C₆H₅などが挙げられる。これらの中でも、鹸化度が80乃至100%の範囲にある未変性もしくは変性ポリビニルアルコールが好ましい。また、鹸化度が85乃至95%の範囲にある未変性ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールがさらに好ましい。

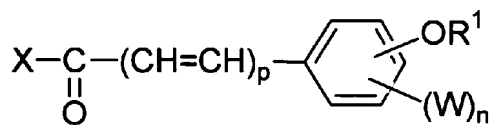
10

【0062】

変性ポリビニルアルコールとしては、特に、下記一般式で表される化合物により変性されたポリビニルアルコールの変性物を用いることが好ましい。この変性ポリビニルアルコールを、以下、特定の変性ポリビニルアルコールと記載する。

【0063】

【化2】



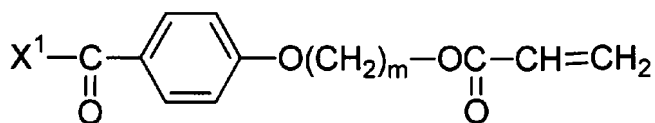
【0064】

式中、R¹は、アルキル基、アクリロイルアルキル基、メタクリロイルアルキル基、またはエポキシアルキル基を表し；Wは、ハロゲン原子、アルキル基、またはアルコキシ基を表し；Xは、活性エステル、酸無水物、または酸ハロゲン化物を形成するために必要な原子群を表し；pは、0または1を表し；そしてnは、0乃至4の整数を表す。上記の特定の変性ポリビニルアルコールは、さらに下記一般式で表される化合物によるポリビニルアルコールの変性物であることが好ましい。

30

【0065】

【化3】



【0066】

式中、X¹は、活性エステル、酸無水物、または酸ハロゲン化物を形成するために必要な原子群を表し、そしてmは2乃至24の整数を表す。

40

【0067】

これらの一般式により表される化合物と反応させるために用いるポリビニルアルコールとしては、前述の、未変性のポリビニルアルコール、および、共重合変性したもの、即ち連鎖移動により変性したもの、ブロック重合による変性をしたものなどのポリビニルアルコールの変性物を挙げることができる。特定の変性ポリビニルアルコールの好ましい例は、特開平9-152509号公報に詳しく記載されている。これらポリマーの合成方法、可視吸収スペクトル測定、および変性基導入率の決定方法等は、特開平8-338913号公報に詳しく記載がある。

【0068】

50

架橋剤の例としては、アルデヒド類、N-メチロール化合物、ジオキサン誘導体、カルボキシル基を活性化することにより作用する化合物、活性ビニル化合物、活性ハロゲン化合物、イソオキサゾール類、およびジアルデヒド澱粉などを挙げることができる。アルデヒド類の例としては、ホルムアルデヒド、グリオキサール、およびグルタルアルデヒドが挙げられる。N-メチロール化合物の例としては、ジメチロール尿素およびメチロールジメチルヒダントインが挙げられる。ジオキサン誘導体の例としては、2,3-ジヒドロキシジオキサンが挙げられる。カルボキシル基を活性化することにより作用する化合物の例としては、カルベニウム、2-ナフタレンスルホナート、1,1-ビスピロリジノ-1-クロロピリジニウム、および1-モルホリノカルボニル-3-(スルホナトアミノメチル)が挙げられる。活性ビニル化合物の例としては、1,3,5-トリアクロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス(ビニルスルホン)メタン、およびN,N'-メチレンビス-[(ビニルスルホン)プロピオンアミド]が挙げられる。そして、活性ハロゲン化合物の例としては、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンが挙げられる。これらは、単独または組合せて用いることができる。これらは上記水溶性ポリマー、特にポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール(上記特定の変性物も含む)と併用する場合に好ましい。生産性を考慮した場合、反応活性の高いアルデヒド類、とりわけグルタルアルデヒドの使用が好ましい。

10

【0069】

ポリマーに対する架橋剤の添加量に特に限定はない。耐湿性は、架橋剤を多く添加した方が良好傾向にある。しかし、架橋剤をポリマーに対して50質量%以上添加した場合には、配向膜としての配向能が低下する。従って、ポリマーに対する架橋剤の添加量は、0.1乃至20質量%の範囲にあることが好ましく、0.5乃至15質量%の範囲にあることがさらに好ましい。配向膜は、架橋反応が終了した後も、反応しなかった架橋剤をある程度含んでいるが、その架橋剤の量は、配向膜中に1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。配向膜中の未反応の架橋剤の量が上記の範囲であると、液晶表示装置に使用した場合、長期使用、あるいは高温高湿の雰囲気下に長期間放置した場合に、レチキュレーションが発生せず、十分な耐久性が得られ、好ましい。

20

【0070】

配向膜は、上記ポリマーを含む溶液、あるいは上記ポリマーと架橋剤を含む溶液を、セルロースアセテートフィルム上に塗布した後、加熱乾燥し(架橋させ)、ラビング処理することにより形成することができる。架橋反応は、塗布液をセルロースアセテートフィルム上に塗布した後、任意の時期に行なっても良い。そして、ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーを配向膜形成材料として用いる場合、その塗布液を作製するための溶媒は、消泡作用のあるメタノール等の有機溶媒とするか、あるいは有機溶媒と水の混合溶媒とすることが好ましい。有機溶媒としてメタノールを用いる場合、その比率は質量比で水:メタノールが、0:100~99:1が一般的であり、0:100~91:9であることがさらに好ましい。これにより、泡の発生が抑えられ、配向膜、更には光学異方性層の表面の欠陥が著しく減少する。

30

塗布方法としては、スピンコーティング法、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、バーコーティング法及びE型塗布法を挙げることができる。この中でも、特にE型塗布法が好ましい。

40

【0071】

配向膜の膜厚は、0.1乃至10 μ mの範囲にあることが好ましい。加熱乾燥は、加熱温度が20乃至110の範囲で行なうことができる。十分な架橋を形成させるためには、加熱温度は60乃至100の範囲にあることが好ましく、80乃至100の範囲にあることが好ましい。乾燥時間は1分~36時間で行なうことができる。好ましくは5乃至30分間である。pHも、使用する架橋剤に最適な値に設定することが好ましく、グルタルアルデヒドを使用する場合は、pH4.5乃至5.5の範囲にあることが好ましく、特にpH5であることが好ましい。

50

【 0 0 7 2 】

ラビング処理は、液晶表示装置の液晶配向処理工程として広く採用されている処理方法を利用することができる。即ち、配向膜の表面を、紙やガーゼ、フェルト、ゴムあるいはナイロン、ポリエステル繊維などを用いて一定方向に擦ることにより配向を得る方法を用いることができる。一般的には、長さ及び太さが均一な繊維を平均的に植毛した布などを用いて数回程度ラビングを行うことにより実施される。

【 0 0 7 3 】

〔 光学異方性層 〕

本発明において、液晶性化合物から形成される光学異方性層は、セルロースアセテートフィルム上に直接または配向膜などの他の層を介して形成される。光学異方性層に用いる重合性基を有する液晶性化合物には、棒状液晶性化合物および円盤状液晶性化合物が用いられる。光学異方性層は、液晶性化合物および必要に応じて重合性開始剤や任意の成分を含む塗布液を、配向膜の上に塗布し、重合反応により、液晶性化合物の配向を固定することで形成できる。

10

【 0 0 7 4 】

塗布液の調整に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド（例、N, N - ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、ベンゼン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1, 2 - ジメトキシエタン）が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。塗布液の塗布は、公知の方法（例、ワイヤーバーコーティング法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバーズグラビアコーティング法、ダイコーティング法）により実施できる。

20

光学異方性層の厚さは、0.1乃至20 μm であることが好ましく、0.5乃至15 μm であることがさらに好ましく、1乃至10 μm であることが最も好ましい。本発明に用いる液晶性化合物としては、棒状液晶性化合物、円盤状液晶性化合物が挙げられ、特に円盤状液晶性化合物を用いることが好ましい。

【 0 0 7 5 】

30

（ 棒状液晶性化合物 ）

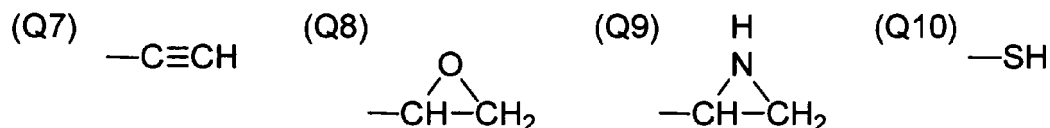
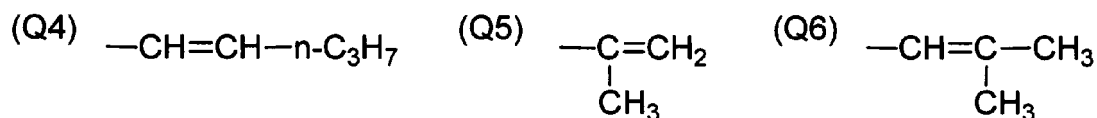
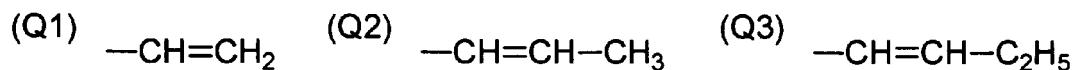
棒状液晶性化合物としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。なお、棒状液晶性化合物には、金属錯体も含まれる。

棒状液晶性化合物については、日本化学会編「季刊化学総説第22巻液晶の化学」（1994）の第4章、第7章および第11章、および日本学術振興会第142委員会編「液晶デバイスハンドブック」の第3章に記載がある。棒状液晶性化合物の複屈折率は、0.001乃至0.7の範囲にあることが好ましい。棒状液晶性化合物は、その配向状態を固定するために、重合性基を有することが必要である。重合性基（Q）の例を、以下に示す。

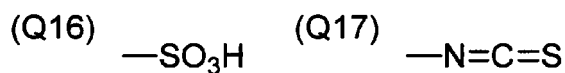
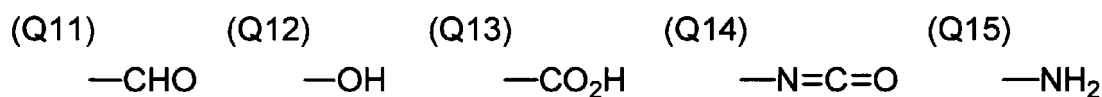
40

【 0 0 7 6 】

【化4】



10



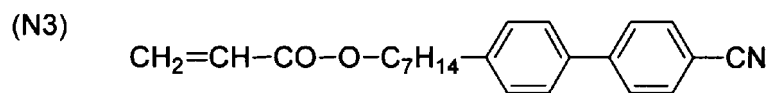
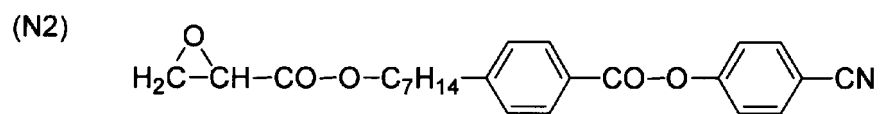
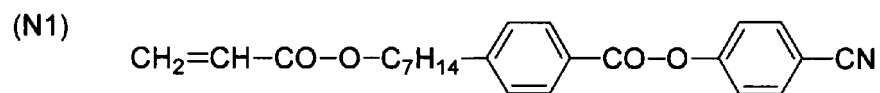
【0077】

20

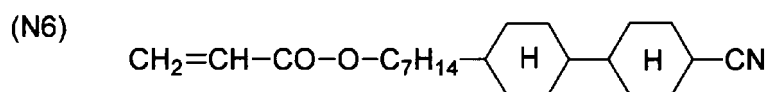
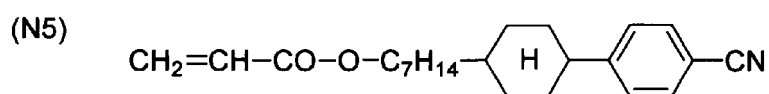
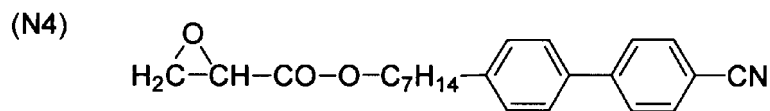
重合性基(Q)は、不飽和重合性基(Q1~Q7)、エポキシ基(Q8)またはアジリジニル基(Q9)であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基(Q1~Q6)であることが最も好ましい。棒状液晶性化合物は、短軸方向に対してほぼ対称となる分子構造を有することが好ましい。そのためには、棒状分子構造の両端に重合性基を有することが好ましい。以下に、棒状液晶性化合物の例を示す。

【0078】

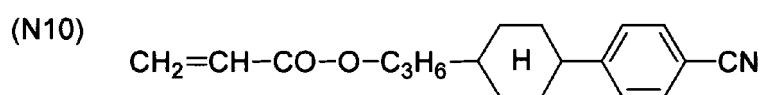
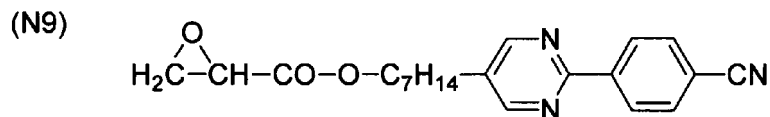
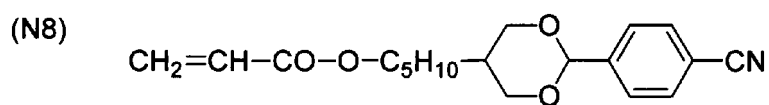
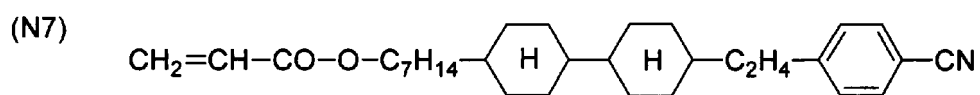
【化5】



10



20

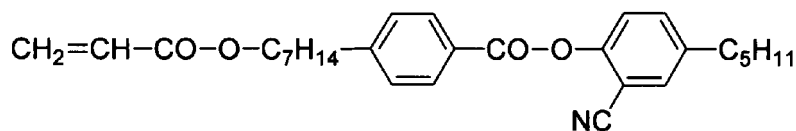


30

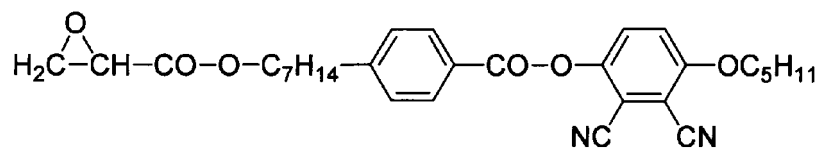
【0079】

【化 6】

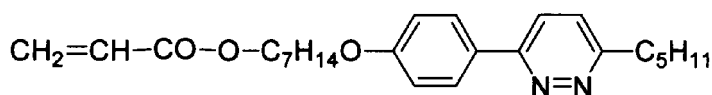
(N11)



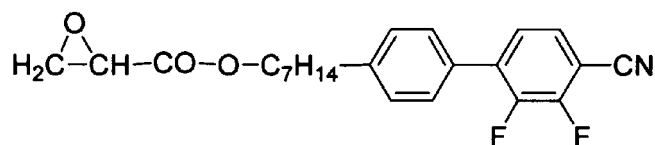
(N12)



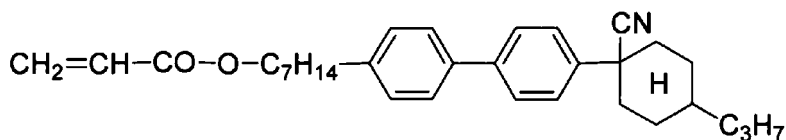
(N13)



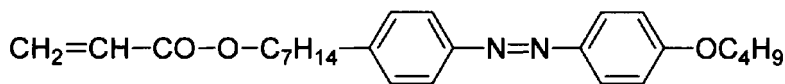
(N14)



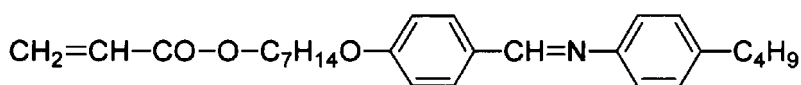
(N15)



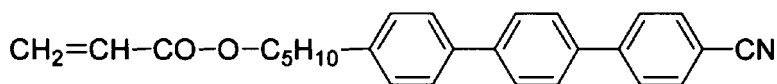
(N16)



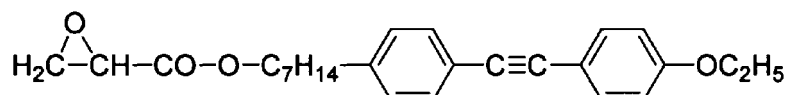
(N17)



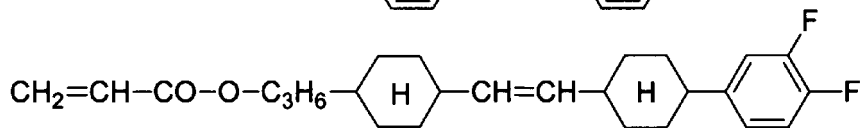
(N18)



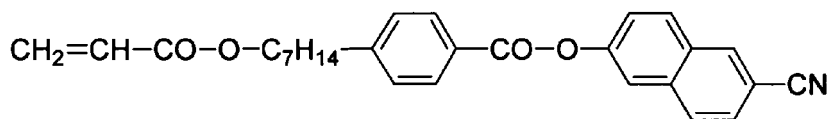
(N19)



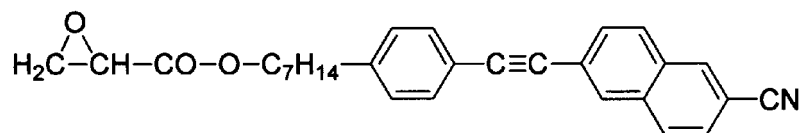
(N20)



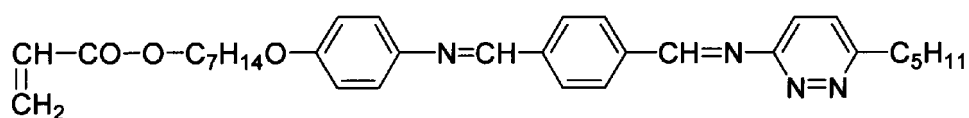
(N21)



(N22)



(N23)



10

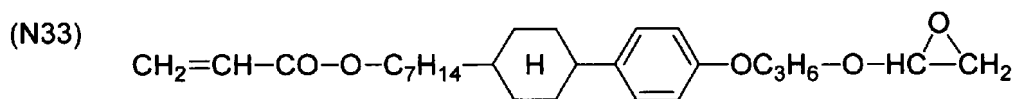
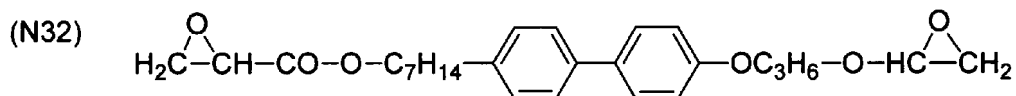
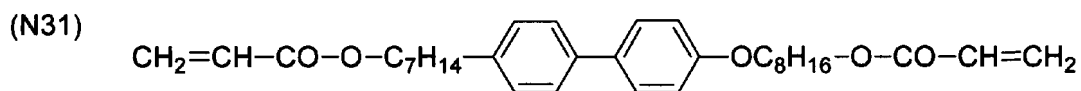
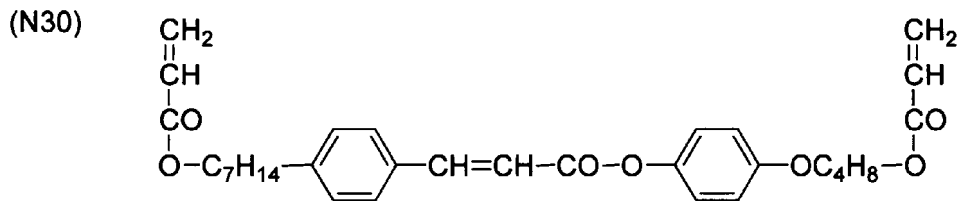
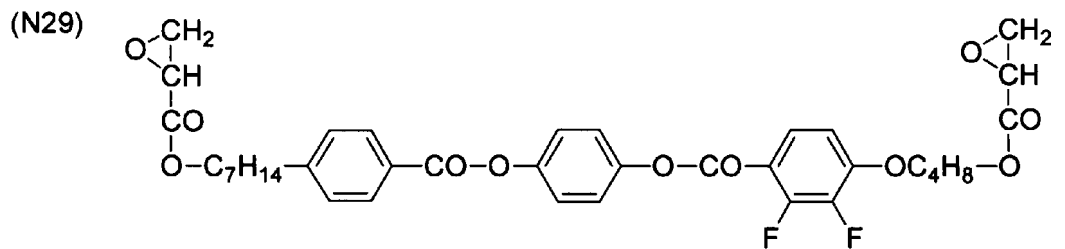
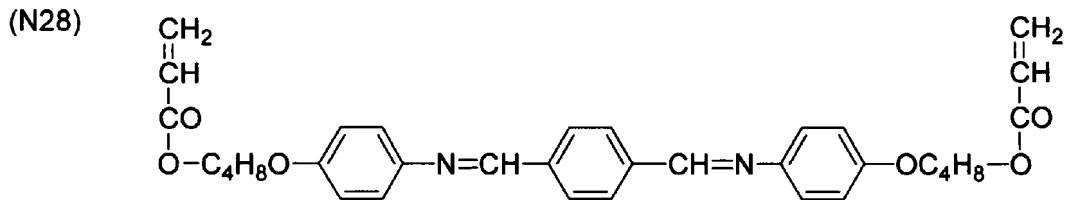
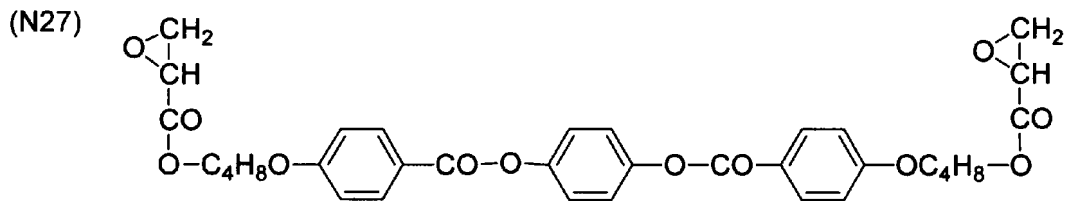
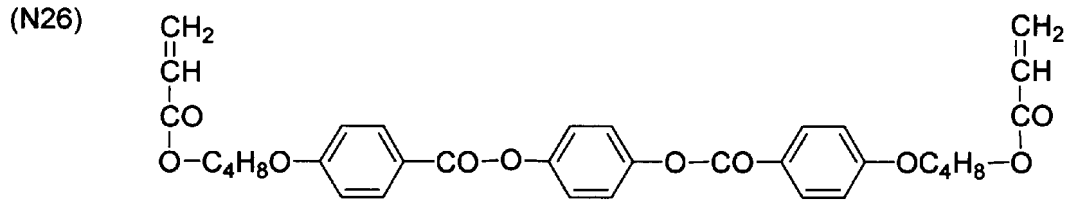
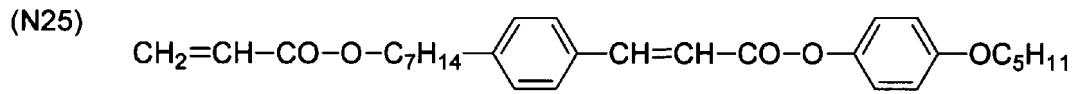
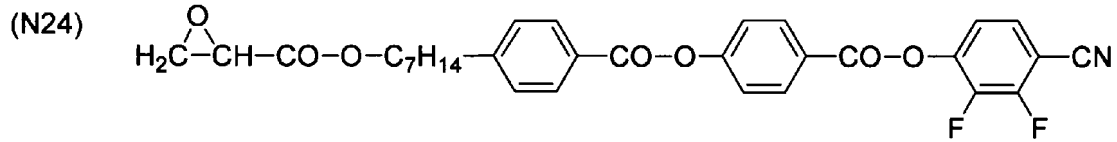
20

30

40

【 0 0 8 0 】

【化 7】



【 0 0 8 1 】

10

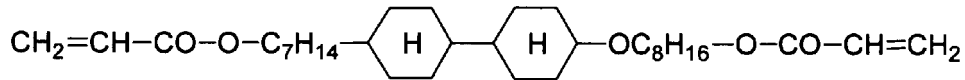
20

30

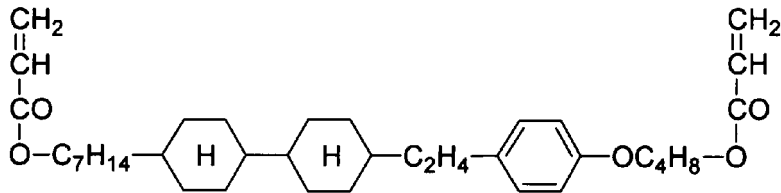
40

【化 8】

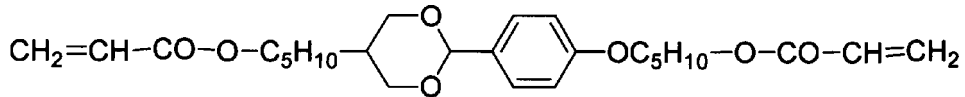
(N34)



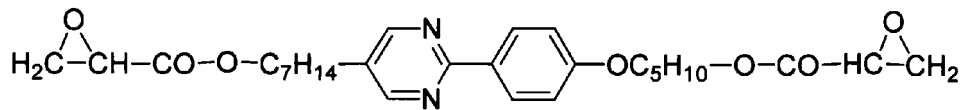
(N35)



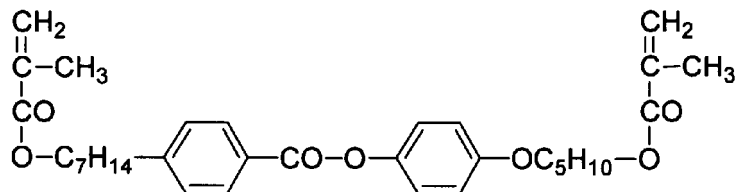
(N36)



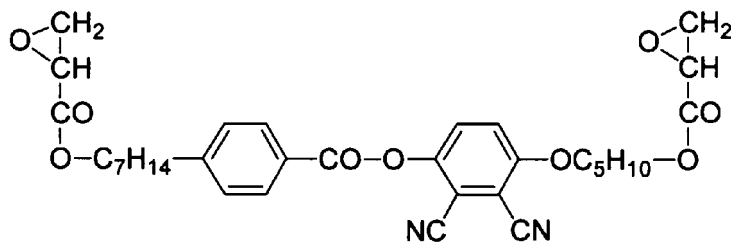
(N37)



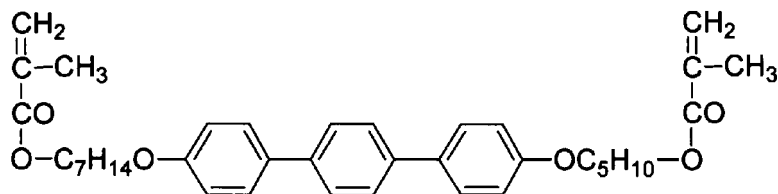
(N38)



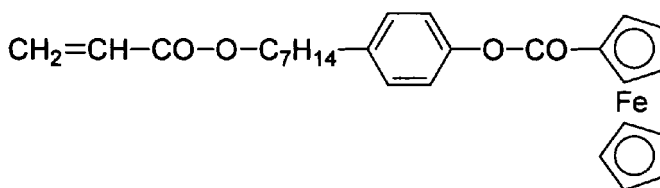
(N39)



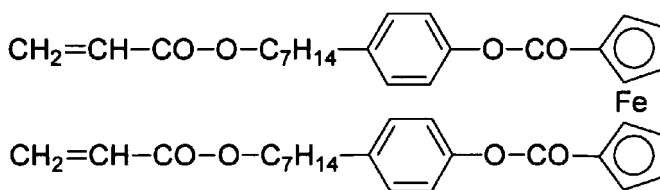
(N40)



(N41)



(N42)



【 0 0 8 2 】

10

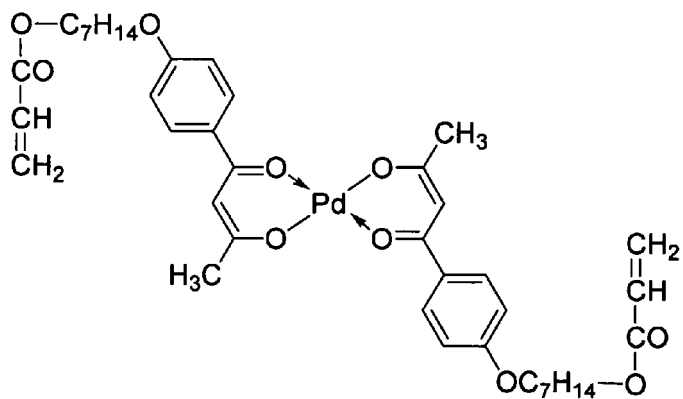
20

30

40

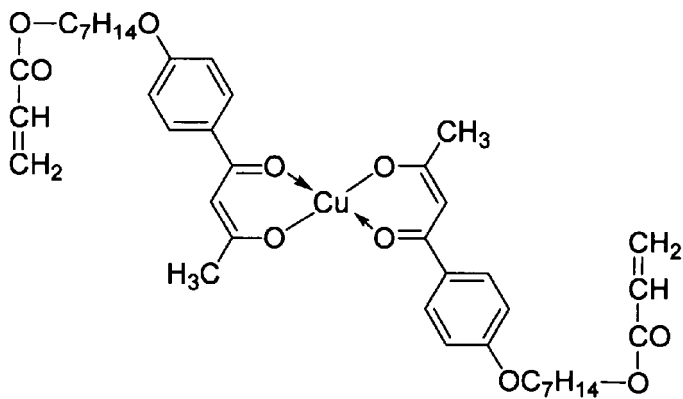
【化 9】

(N43)



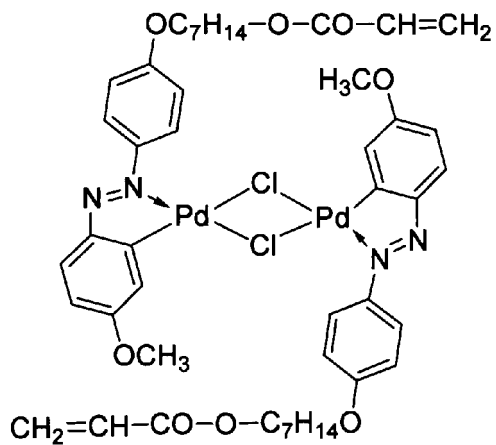
10

(N44)

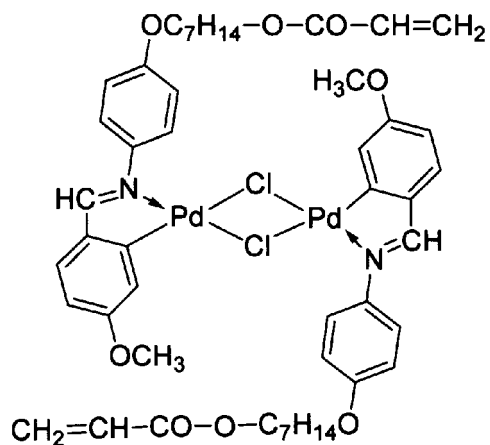


20

(N45)



(N46)

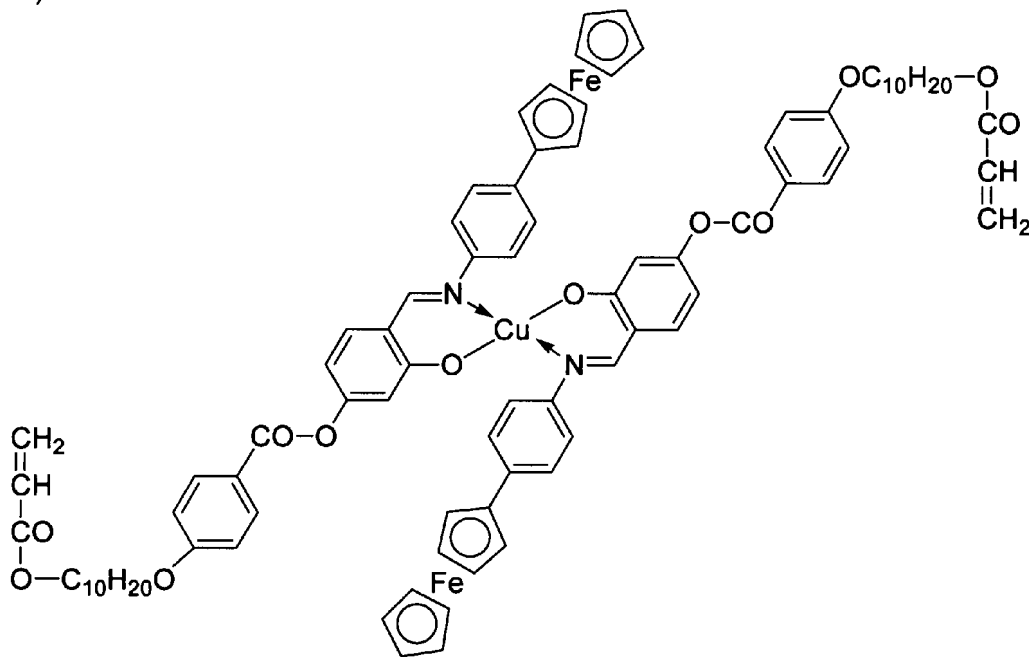


30

【 0 0 8 3 】

【化 1 0】

(N47)



10

20

【 0 0 8 4】

光学異方性層は、棒状液晶性化合物あるいは後述の重合性開始剤や、従来公知の任意の添加剤（例、可塑剤、モノマー、界面活性剤、セルロースエステル、1, 3, 5-トリアジン化合物、カイラル剤）を含む液晶組成物（塗布液）を、配向膜の上に塗布し、重合反応により、液晶性化合物の配向を固定することで形成することができる。

【 0 0 8 5】

(円盤状液晶性化合物)

円盤状（ディスコティック）液晶性化合物の例としては、C. Destradereらの研究報告、Mol. Cryst. 71巻、111頁（1981年）に記載されているベンゼン誘導体、C. Destradereらの研究報告、Mol. Cryst. 122巻、141頁（1985年）、Physics Lett, A, 78巻、82頁（1990）に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohneらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁（1984年）に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Commun., 1794頁（1985年）、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁（1994年）に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルなどを挙げることができる。さらに、円盤状液晶性化合物としては、一般的にこれらを分子中心の母核とし、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等がその直鎖として放射線状に置換された構造のものも含まれ、液晶性を示す。ただし、分子自身が負の一軸性を有し、一定の配向を付与できるものであればこれらに限定されるものではない。

30

40

【 0 0 8 6】

円盤状液晶性化合物を重合により固定するためには、円盤状液晶性化合物の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。従って、重合性基を有する円盤状液晶性化合物は、下記一般式（3）で表される化合物であることが好ましい。

【 0 0 8 7】

一般式（3）： $D(-L-P)_n$

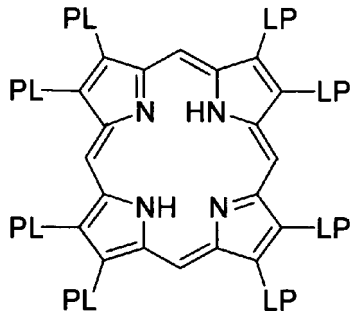
50

一般式(3)中、Dは円盤状コアであり；Lは二価の連結基であり、Pは重合性基であり、そして、nは4乃至12の整数である。一般式(3)の例を以下に示す。以下の各例において、LP(またはPL)は、二価の連結基(L)と重合性基(P)との組み合わせを意味する。

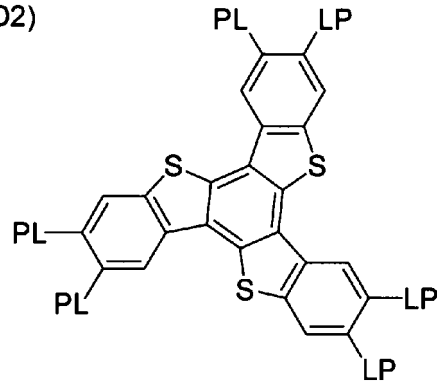
【0088】

【化11】

(D1)

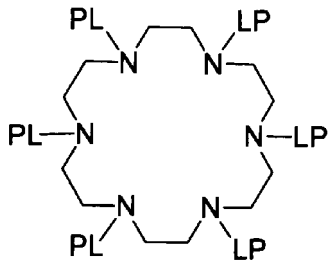


(D2)

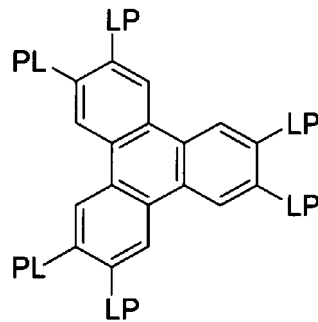


10

(D3)

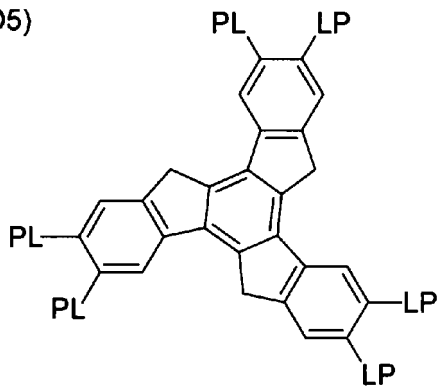


(D4)

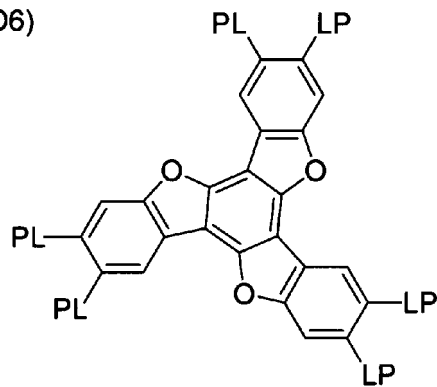


20

(D5)

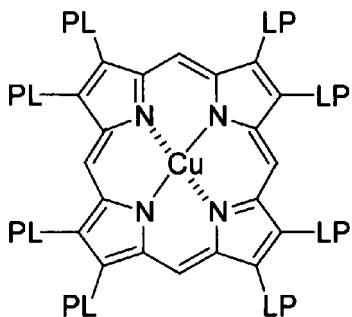


(D6)

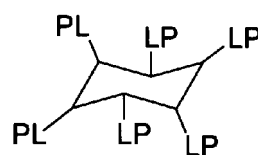


30

(D7)



(D8)



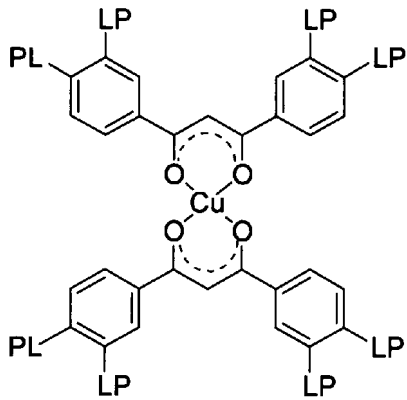
40

【0089】

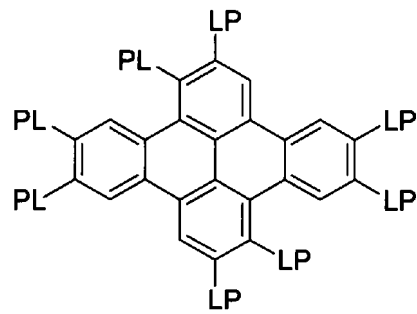
50

【化 1 2】

(D9)

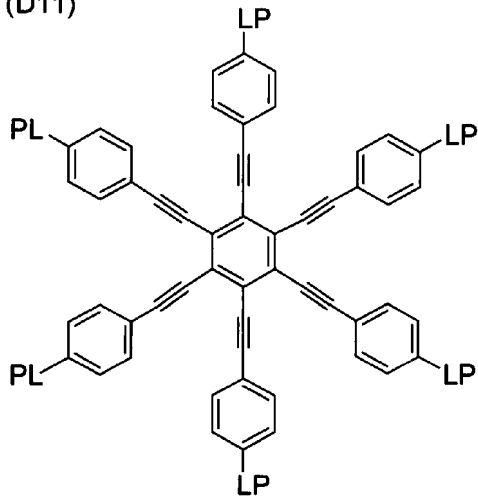


(D10)

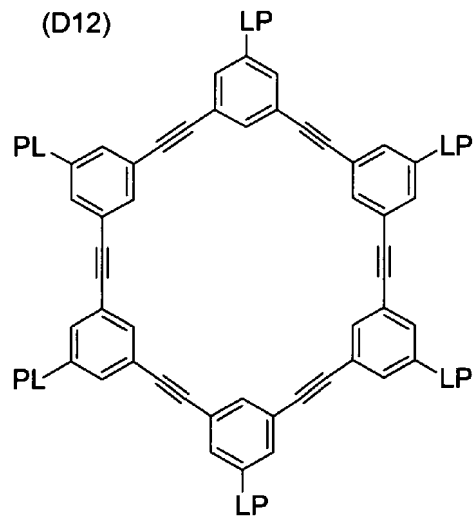


10

(D11)

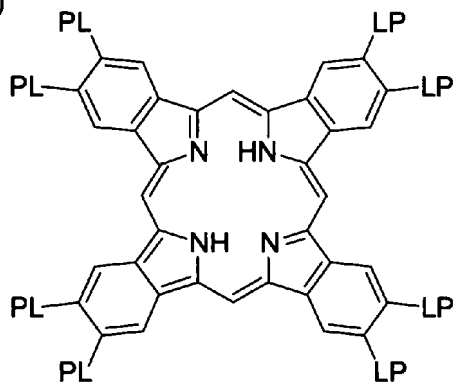


(D12)

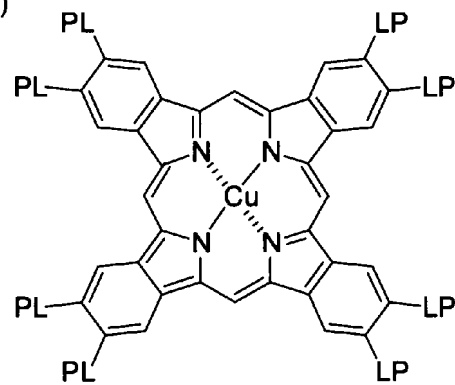


20

(D13)

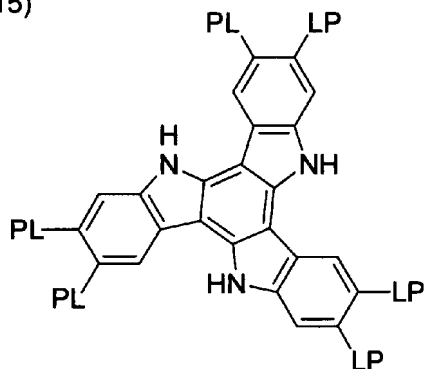


(D14)



30

(D15)



40

【 0 0 9 0 】

一般式(3)において、二価の連結基(L)は、アルキレン基、アルケニレン基、アリ

50

ーレン基、-CO-、-NH-、-O-、-S- およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。二価の連結基(L)は、アルキレン基、アリーレン基、-CO-、-NH-、-O- および -S- からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基であることがさらに好ましい。二価の連結基(L)は、アルキレン基、アリーレン基、-CO- および -O- からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基であることが最も好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2乃至12であることが好ましい。アリーレン基の炭素原子数は、6乃至10であることが好ましい。

【0091】

二価の連結基(L)の例を以下に示す。左側が円盤状コア(D)に結合し、右側が重合性基(P)に結合する。ALはアルキレン基またはアルケニレン基、ARはアリーレン基を意味する。なお、アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基は、置換基(例、アルキル基)を有していてもよい。

L 1 : -AL-CO-O-AL-

L 2 : -AL-CO-O-AL-O-

L 3 : -AL-CO-O-AL-O-AL-

L 4 : -AL-CO-O-AL-O-CO-

L 5 : -CO-AR-O-AL-

L 6 : -CO-AR-O-AL-O-

L 7 : -CO-AR-O-AL-O-CO-

L 8 : -CO-NH-AL-

L 9 : -NH-AL-O-

L 10 : -NH-AL-O-CO-

L 11 : -O-AL-

L 12 : -O-AL-O-

L 13 : -O-AL-O-CO-

L 14 : -O-AL-O-CO-NH-AL-

L 15 : -O-AL-S-AL-

L 16 : -O-CO-AR-O-AL-CO-

L 17 : -O-CO-AR-O-AL-O-CO-

L 18 : -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-CO-

L 19 : -O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-AL-O-CO-

L 20 : -S-AL-

L 21 : -S-AL-O-

L 22 : -S-AL-O-CO-

L 23 : -S-AL-S-AL-

L 24 : -S-AR-AL-

【0092】

一般式(3)の重合性基(P)は、重合反応の種類に応じて決定することができる。重合性基(P)の例を以下に示す。

【0093】

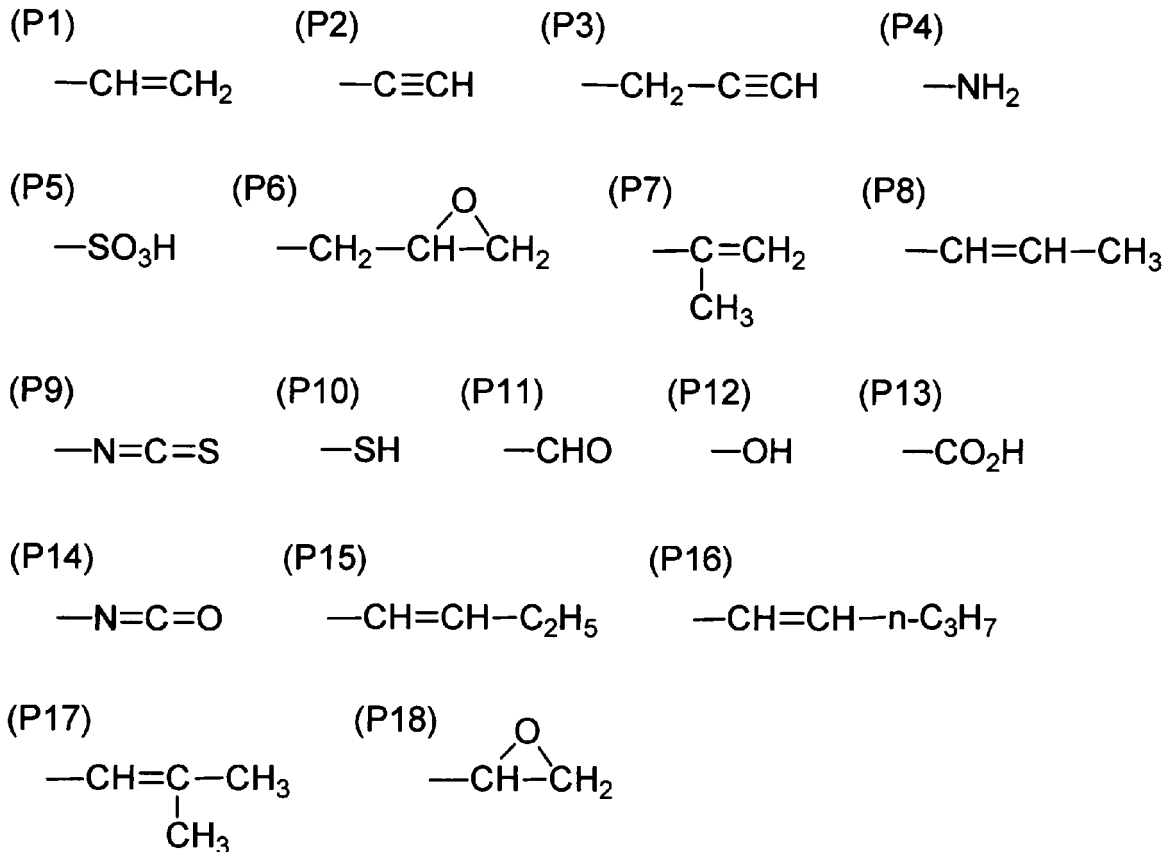
10

20

30

40

【化 1 3】



10

20

【0094】

重合性基 (P) は、不飽和重合性基 (P1、P2、P3、P7、P8、P15、P16、P17) またはエポキシ基 (P6、P18) であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基 (P1、P7、P8、P15、P16、P17) であることが最も好ましい。

一般式 (3) において、上記したように、n は 4 乃至 12 の整数である。具体的な数字は、円盤状コア (D) の種類に応じて決定することができる。なお、複数の L と P の組み合わせは、異なってもよいが、同一であることが好ましい。

30

【0095】

円盤状液晶性化合物を用いる場合、円盤状構造単位の面が、セルロースアセテートフィルム表面に対して傾き、且つ円盤状構造単位の面とセルロースアセテートフィルム表面とのなす角度が、光学異方性層の深さ方向に変化していることが好ましい。

【0096】

円盤状構造単位の面の角度 (傾斜角) は、一般に、光学異方性層の深さ方向でかつ光学異方性層の底面からの距離の増加と共に増加または減少している。傾斜角は、距離の増加と共に増加することが好ましい。さらに、傾斜角の変化としては、連続的増加、連続的減少、間欠的増加、間欠的減少、連続的増加と連続的減少を含む変化、及び増加及び減少を含む間欠的变化などを挙げることができる。間欠的变化は、厚さ方向の途中で傾斜角が変化しない領域を含んでいる。傾斜角は、傾斜角が変化しない領域を含んでいても、全体として増加または減少していることが好ましい。さらに、傾斜角は全体として増加していることが好ましく、特に連続的に変化することが好ましい。

40

【0097】

支持体側の円盤状単位の傾斜角は、一般に円盤状液晶性化合物あるいは配向膜の材料を選択することにより、またはラビング処理方法の選択することにより、調整することができる。また、表面側 (支持体とは反対側) の円盤状単位の傾斜角は、一般に円盤状液晶性化合物あるいは円盤状液晶性化合物とともに使用する他の化合物を選択することにより調

50

整することができる。円盤状液晶性化合物とともに使用する化合物の例としては、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマー及びポリマーなど、従来公知の化合物を挙げることができる。更に、傾斜角の変化の程度も、上記と同様の選択により調整できる。

【0098】

円盤状液晶性化合物とともに使用する可塑剤、界面活性剤及び重合性モノマーとしては、円盤状液晶性化合物と相溶性を有し、円盤状液晶性化合物の傾斜角の変化を与えられるか、あるいは配向を阻害しない限り、どのような化合物も使用することができる。これらの中で、重合性モノマー（例、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基及びメタクリロイル基を有する化合物）が好ましい。上記化合物の添加量は、円盤状液晶性化合物に対して一般に1～50質量%の範囲にあり、5～30質量%の範囲にあることが好ましい。

10

【0099】

円盤状液晶性化合物とともに使用するポリマーとしては、円盤状液晶性化合物と相溶性を有し、円盤状液晶性化合物に傾斜角の変化を与えられる限り、どのようなポリマーでも使用することができる。ポリマーの例としては、セルロースエステルを挙げることができる。セルロースエステルの好ましい例としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース及びセルロースアセテートブチレートを挙げることができる。円盤状液晶性化合物の配向を阻害しないように、上記ポリマーの添加量は、円盤状液晶性化合物に対して一般に0.1～10質量%の範囲にあり、0.1～8質量%の範囲にあることがより好ましく、0.1～5質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

20

【0100】

光学異方性層は、一般に円盤状液晶性化合物および他の化合物を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱し、その後配向状態（ディスコティックネマチック相）を維持して冷却することにより得られる。あるいは、上記光学異方性層は、円盤状液晶性化合物及び他の化合物（更に、例えば重合性モノマー、光重合開始剤）を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱したのち重合させ（UV光の照射等により）、さらに冷却することにより得られる。本発明に用いる円盤状液晶性化合物のディスコティックネマチック液晶相-固相転移温度としては、70～300が好ましく、特に70～170が好ましい。

30

【0101】

（液晶性化合物の配向状態の固定）

本発明においては、液晶性化合物が重合性基を有しているため配向させた液晶性化合物の配向状態を維持して固定することができ、これにより光学異方性層の配向性が固定される。固定化は、重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。光重合反応が好ましい。

光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物（米国特許第2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許第2448828号明細書記載）、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許第2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許第3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許第3549367号明細書記載）、アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許第4239850号明細書記載）およびオキサジアゾール化合物（米国特許第4212970号明細書記載）が含まれる。

40

光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01乃至20質量%の範囲にあることが好ましく、0.5乃至5質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

液晶性化合物の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、20mJ/cm²乃至50J/cm²の範囲にあることが好ましく、20乃至5000mJ/cm²の範囲にあることがより好ましく、100乃至800mJ/cm²の範囲に

50

あることがさらに好ましい。

また、光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。保護層を、光学異方性層の上に設けてもよい。以上のように、セルロースアセテートフィルム上に光学異方性層を設けることにより光学補償シートを作製することができる。

【0102】

[液晶表示装置]

上記の光学補償シートと偏光膜とを貼り合わせて作製される偏光板は、本発明の液晶表示装置、特に透過型液晶表示装置に用いられる。

すなわち、本発明の液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に液体を介して張り合わされた二枚の偏光板からなる。液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を担持している。

TNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向し、さらに60乃至120°にねじれ配向している。TNモードの液晶セルは、カラーTFT液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。

また本発明の光学補償シートは、TNモードの液晶セル以外にも、OCB(Optically Compensatory Bend)、VA(Vertically Aligned)、IPS(In Plane Switching)等の液晶表示装置にも有利に利用できる。

すなわち、本発明の液晶表示装置は、TNモード、OCB、VA、IPSなどに適用することができる。

【実施例】

【0103】

以下に実施例等をあげて本発明を詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0104】

[偏光板の作製1]

(セルロースアセテートフィルムの作製)

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

【0105】

<セルロースアセテート溶液組成>

酢化度60.9%のセルロースアセテート	100質量部
トリフェニルホスフェート(可塑剤)	8.0質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート(可塑剤)	4.0質量部
メチレンクロライド(第1溶媒)	250質量部
メタノール(第2溶媒)	20質量部

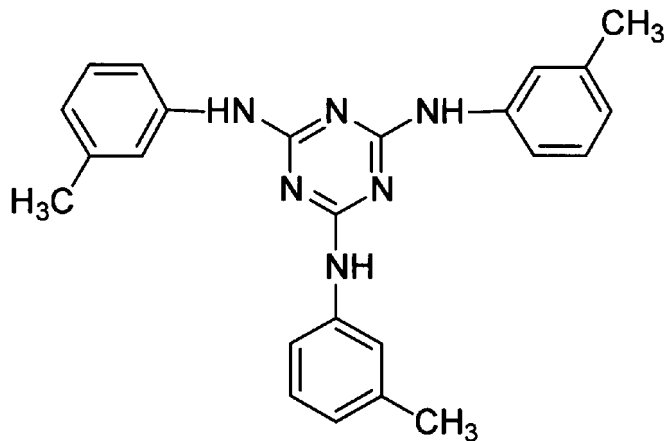
【0106】

別のミキシングタンクに、下記のレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。セルロースアセテート溶液477質量部にレターデーション上昇剤溶液22質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.0質量部であった。

【0107】

【化 1 4】

レターデーション上昇剤



10

【0108】

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。残留溶剤量が40質量%のフィルムをバンドから剥がし、120の熱風を吹かせながら、搬送方向に101%のドローをかけながら搬送しつつ、テンターで幅方向に3%拡幅しながら乾燥させた。次いでテンタークリップを外した後、フィルムを140の熱風で20分乾燥し、残留溶剤量が0.3

20

質量%のセルロースアセテートフィルム(厚さ:107 μ m)を製造した。

作製したセルロースアセテートフィルムを2.0Nの水酸化カリウム溶液(25)に2分間浸漬した後、硫酸で中和し、純水で水洗、乾燥し鹼化処理を行った。

【0109】

(配向膜の形成)

作製したセルロースアセテートフィルム上に、下記の組成の塗布液を#14のワイヤーバーコーターで24ml/m²塗布した。60の温風で60秒、さらに90の温風で150秒乾燥した。次に、セルロースアセテートフィルムの長手方向と平行な方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

【0110】

< 配向膜塗布液組成 >

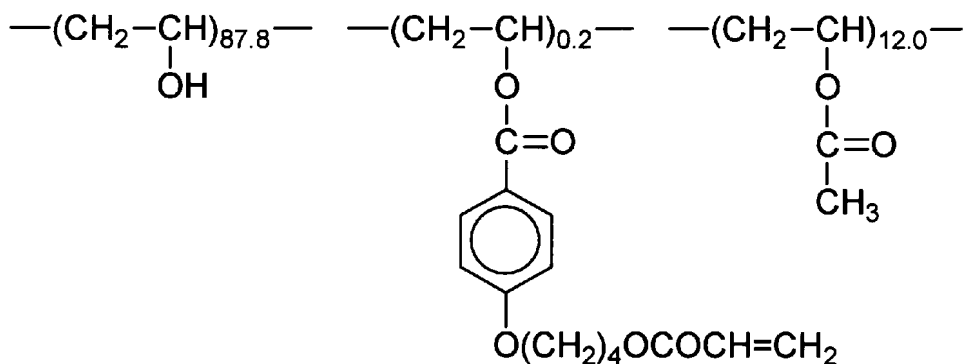
下記の変性ポリビニルアルコール	20質量部
水	360質量部
メタノール	120質量部
グルタルアルデヒド(架橋剤)	1.0質量部

30

【0111】

【化 1 5】

変性ポリビニルアルコール



40

50

【0112】

(光学異方性層の形成・光学補償シートの作製)

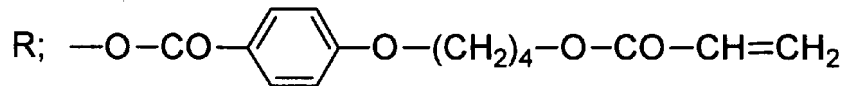
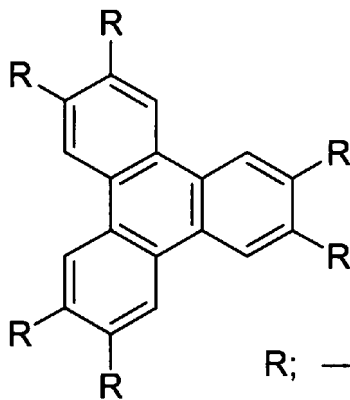
配向膜上に、下記の円盤状(液晶性)化合物 91.0 g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製) 9.0 g、セルロースアセテートブチレート(CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製) 2.0 g、セルロースアセテートブチレート(CAB531-1、イーストマンケミカル社製) 0.5 g、光重合開始剤(イルガキュアー907、チバガイギー社製) 3.0 g、増感剤(カヤキュアーDET X、日本化薬(株)製) 1.0 gを、207 gのメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#3.6のワイヤーバーで6.2 cc/m²塗布した。これを130の恒温ゾーンで2分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に、60の雰囲気下で120 W/cm高圧水銀灯を用いて、1分間UV照射し円盤状化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層を形成し、光学補償シートを作製した。

10

【0113】

【化16】

液晶性化合物



20

【0114】

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、以上のように作製した光学補償シートを、上記記載の鹼化処理を行った後、セルロースアセテートフィルムが偏光膜側となるように偏光膜の片側に貼り付けた。偏光膜の透過軸とセルロースアセテートフィルムの遅相軸とは平行になるように配置した。市販のセルローストリアセテートフィルム(厚さ80 μm、フジタックTD80UF、富士写真フィルム(株)製)にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に透明保護膜として貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

30

【0115】

[偏光板の作製2]

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

40

【0116】

<セルロースアセテート溶液組成>

酢化度60.9%のセルロースアセテート	100質量部
トリフェニルホスフェート(可塑剤)	7.8質量部
ピフェニルジフェニルホスフェート(可塑剤)	3.9質量部
メチレンクロライド(第1溶媒)	300質量部
メタノール(第2溶媒)	54質量部
1-ブタノール(第3溶媒)	11質量部

50

【0117】

別のミキシングタンクに、実施例1と同様のレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。セルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション上昇剤溶液25質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.5質量部であった。

【0118】

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。残留溶剂量が15質量%のフィルムを、130の条件で、テンターを用いて25%の延伸倍率で横延伸して、VA用光学補償シートとして使用できるセルロースアセテートフィルム(厚さ:80 μ m)を製造した。

10

【0119】

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。作製したセルロースアセテートフィルムにケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。偏光膜の透過軸と作製したセルロースアセテートフィルムの遅相軸とは平行になるように配置した。次に[偏光板の作製1]で偏光板の保護膜として用いたセルローストリアセテートフィルム(厚さ80 μ m)にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

20

【0120】

[偏光板の作製3]

下記の(A)の共重合体10質量部に、下記(B)のモノマー混合物90質量部をグラフト重合させたスチレン系ポリマー170gを二塩化メチレン830gに溶解させた。

(A)スチレン/ブタジエン共重合体(質量比:20/80)

(B)スチレン/アクリロニトリル/ -メチルスチレン(質量比:60/20/20)

この溶液を乾燥後の膜厚が70 μ mとなるようにガラス板上に流延し、5分間室温で放置した後、45の温風で20分間乾燥させ、得られたフィルム(膜)をガラス板から剥した。このフィルムを矩形の枠に張り付け、70で1時間乾燥させた。更に110で15時間乾燥させた後、115の条件でテンターを用いて、1.9倍の倍率で一軸延伸を行なった。上記のようにして、IPS用光学補償シートとして使用できる17インチ大のスチレン系ポリマーの一軸延伸フィルムを作製した。(株)島津製作所製エリプソメーター(AEP-100)を用いて得られたフィルムのレターデーションを測定した。面内リターデーションは122nmであり、厚さ方向のリターデーションは0nmであった。

30

また、シートの光軸はフィルム面に平行な方向にあった(即ちフィルム面内にあった)。

【0121】

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。作製したセルロースアセテートフィルムにケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。偏光膜の透過軸と作製したセルロースアセテートフィルムの遅相軸とは平行になるように配置した。次に[偏光板の作製1]で偏光板の保護膜として用いたセルローストリアセテートフィルム(厚さ80 μ m)にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

40

【0122】

[実施例1]

[偏光板の作製1]で得られた偏光板を屈折率が1.51である屈折液(カルニユー光学工業社製)を介して石英ガラス板の両面に、一枚ずつ貼り付けた。2枚の偏光板の透過軸は直交するように配置した。さらに以上のガラス板の両面を厚さ1mmのガラス板で挟んだ。

50

以上のガラス板を、80 度のドライの乾燥機に120時間入れ取り出した後、全面黒表示状態を暗室にて目視で観察して光漏れを評価した。その結果、偏光板周辺において光漏れはほとんど観測されなかった。また輝度計にて輝度分布を測り漏れ光量を測定した。その結果、上記熱処理による最大漏れ光の透過率の増加は0.04%であった。

【0123】

〔実施例2〕

〔偏光板の作製2〕で得られた偏光板を屈折率が1.51である屈折液（カルニユー光学工業社製）を介して石英ガラス板の両面に、一枚ずつ貼り付けた。2枚の偏光板の透過軸は直交するように配置した。さらに以上のガラス板の両面を厚さ1mmのガラス板で挟んだ。

10

以上のガラス板を、80 度のドライの乾燥機に120時間入れ取り出した後、全面黒表示状態を暗室にて目視で観察して光漏れを評価した。その結果、偏光板周辺において光漏れはほとんど観測されなかった。また輝度計にて輝度分布を測り漏れ光量を測定した。その結果、上記熱処理による最大漏れ光の透過率の増加は0.03%であった。

【0124】

〔実施例3〕

〔偏光板の作製3〕で得られた偏光板を屈折率が1.51である屈折液（カルニユー光学工業社製）を介して石英ガラス板の両面に、一枚ずつ貼り付けた。2枚の偏光板の透過軸は直交するように配置した。さらに以上のガラス板の両面を厚さ1mmのガラス板で挟んだ。

20

以上のガラス板を、80 度のドライの乾燥機に120時間入れ取り出した後、全面黒表示状態を暗室にて目視で観察して光漏れを評価した。その結果、偏光板周辺において光漏れはほとんど観測されなかった。また輝度計にて輝度分布を測り漏れ光量を測定した。その結果、上記熱処理による最大漏れ光の透過率の増加は0.02%であった。

【0125】

〔比較例1〕

粘着剤層（サンリッツ社製PET-W(S)）を、ラミネータを用いて〔偏光板の作製1〕で得られた偏光板に積層加工した。

石英ガラス板の両面に、以上のようにして作製した偏光板を、一枚ずつ貼り付けた。2枚の偏光板の透過軸は直交するように配置した。

30

本発明の偏光板を貼り付けたガラス板を、80 度のドライの乾燥機に120時間入れ取り出した後、全面黒表示状態を暗室にて目視で観察して光漏れを評価した。その結果、偏光板周辺において光漏れが観測された。また輝度計にて輝度分布を測り漏れ光量を測定した。その結果、上記熱処理による最大漏れ光の透過率の増加は0.1%であった。

【0126】

〔比較例2〕

粘着剤層（サンリッツ社製PET-W(S)）を、ラミネータを用いて〔偏光板の作製2〕で得られた偏光板に積層加工した。

石英ガラス板の両面に、以上のようにして作製した偏光板を、一枚ずつ貼り付けた。2枚の偏光板の透過軸は直交するように配置した。

40

本発明の偏光板を貼り付けたガラス板を、80 度のドライの乾燥機に120時間入れ取り出した後、全面黒表示状態を暗室にて目視で観察して光漏れを評価した。その結果、偏光板周辺において光漏れが観測された。また輝度計にて輝度分布を測り漏れ光量を測定した。その結果、上記熱処理による最大漏れ光の透過率の増加は0.08%であった。

【0127】

〔比較例3〕

粘着剤層（サンリッツ社製PET-W(S)）を、ラミネータを用いて〔偏光板の作製3〕で得られた偏光板に積層加工した。

石英ガラス板の両面に、以上のようにして作製した偏光板を、一枚ずつ貼り付けた。2枚の偏光板の透過軸は直交するように配置した。

50

本発明の偏光板を貼り付けたガラス板を、80℃ドライの乾燥機に120時間入れ取り出した後、全面黒表示状態を暗室にて目視で観察して光漏れを評価した。その結果、偏光板周辺において光漏れが観測された。また輝度計にて輝度分布を測り漏れ光量を測定した。その結果、上記熱処理による最大漏れ光の透過率の増加は0.07%であった。

【0128】

(まとめ)

以上の実施例および比較例の結果から、本発明の液晶表示装置は、熱歪みによる光漏れを低減させることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0129】

【図1】本発明に用いられる偏光板の代表的な構成例を示す。

【図2】本発明の液晶表示装置の構成の一例を示す。

【符号の説明】

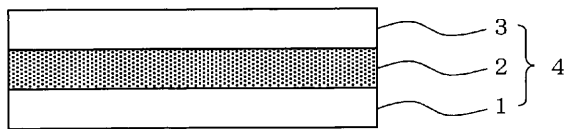
【0130】

- 1 光学補償シート
- 2 偏光膜
- 3 保護層
- 4 偏光板
- 5 液体
- 6 液晶セル
- 7 透明な板(ガラス板)
- 8 反射防止層、防眩層等

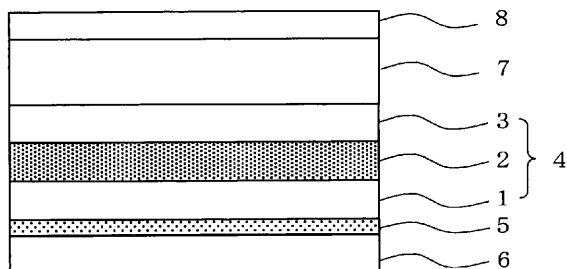
10

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA06 BB03 BB49 BB63 BC22
2H091 FA07X FA07Z FB02 FD11 FD15 LA03 LA04 LA05 LA16

专利名称(译)	液晶表示装置		
公开(公告)号	JP2006243332A	公开(公告)日	2006-09-14
申请号	JP2005058611	申请日	2005-03-03
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	和田 実		
发明人	和田 実		
IPC分类号	G02F1/1335 G02B5/30		
FI分类号	G02F1/1335.510 G02F1/1335 G02B5/30		
F-TERM分类号	2H049/BA02 2H049/BA06 2H049/BB03 2H049/BB49 2H049/BB63 2H049/BC22 2H091/FA07X 2H091/FA07Z 2H091/FB02 2H091/FD11 2H091/FD15 2H091/LA03 2H091/LA04 2H091/LA05 2H091/LA16 2H149/AA06 2H149/AA07 2H149/AB02 2H149/AB13 2H149/BA02 2H149/CA02 2H149/CA04 2H149/DA02 2H149/DA12 2H149/EA02 2H149/EA12 2H149/FA02X 2H149/FA02Y 2H149/FA02Z 2H149/FA03W 2H149/FA03Z 2H149/FA06Y 2H149/FA08Y 2H149/FA24Y 2H149/FA34Y 2H149/FA53X 2H149/FA53Y 2H149/FA53Z 2H149/FA57X 2H149/FA57Y 2H149/FA57Z 2H149/FA58Y 2H149/FA59Y 2H149/FA59Z 2H149/FA63 2H149/FC02 2H149/FC06 2H191/FA21X 2H191/FA21Z 2H191/FB02 2H191/FD31 2H191/FD35 2H191/LA03 2H191/LA04 2H191/LA05 2H191/LA21 2H291/FA21X 2H291/FA21Z 2H291/FB02 2H291/FD31 2H291/FD35 2H291/LA03 2H291/LA04 2H291/LA05 2H291/LA21		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种具有高显示质量的液晶显示装置，该液晶显示装置具有较少的因热变形等在液晶面板的外围部分中产生的光泄漏。偏光板(4)通过液体(5)附接到液晶盒(6)上以形成液晶显示装置。由于液体不具有弹性，所以不会发生由于热应变引起的漏光。可以在偏光板的至少上表面上设置透明板7，并且可以在其表面上设置防反射层或防眩层8。[选择图]图2

