

(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2010-39087

(P2010-39087A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
G 0 2 F 1/13363 (2006.01)	G O 2 F 1/13363	2 H 1 9 1
G 0 2 F 1/1335 (2006.01)	G O 2 F 1/1335 5 1 0	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願2008-200265 (P2008-200265)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成20年8月1日(2008.8.1)		富士フイルム株式会社
			東京都港区西麻布2丁目26番30号
		(74) 代理人	100115107
			弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100132986
			弁理士 矢澤 清純
		(72) 発明者	佐竹 亮
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	久門 義明
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士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】ディスプレイの白表示・黒表示時の色味視角依存性を補正し、かつコントラストの低下を抑制した液晶表示装置を提供する。

【解決手段】光源、光源側偏光フィルム、液晶セルおよび表示側偏光フィルムがこの順に配置された液晶表示装置であって、該液晶セルと該光源側偏光フィルムとの間または該液晶セルと該表示側偏光フィルムとの間に光学補償シートが配置され、該表示側偏光フィルムの最表面側に光散乱シートが配置され、該光散乱シートを除外して黒色を表示したときの、該液晶表示装置法線方向での輝度が 0.3 cd/m^2 以下であり、該法線方向に対して極角 60° 以内の範囲における黒輝度の最大値が 2.0 cd/m^2 以下であり、かつ、該光散乱シートの全ヘイズ値が $30 \sim 90\%$ である液晶表示装置。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光源、光源側偏光フィルム、液晶セルおよび表示側偏光フィルムがこの順に配置された液晶表示装置であって、該液晶セルと該光源側偏光フィルムとの間または該液晶セルと該表示側偏光フィルムとの間に光学補償シートが配置され、該表示側偏光フィルムの最表面側に光散乱シートが配置され、該光散乱シートを除外して黒色を表示したときの、該液晶表示装置法線方向での輝度が 0.3 cd/m^2 以下であり、該法線方向に対して極角 60° 以内の範囲における黒輝度の最大値が 2.0 cd/m^2 以下であり、かつ、該光散乱シートの全ヘイズ値が $30 \sim 90\%$ である液晶表示装置。

【請求項 2】

10

前記光散乱シートが、透明支持体と、該透明支持体上に具備された光散乱層とを含み、該光散乱層が熱および電離放射線のうち少なくとも 1 種によって硬化した透光性樹脂と、該透光性樹脂と屈折率の異なる散乱体により構成される請求項 1 に記載の液晶表示装置。

【請求項 3】

前記光散乱シートにおいて、前記散乱体が透光性粒子である請求項 2 に記載の液晶表示装置。

【請求項 4】

前記光散乱シートにおいて、前記透光性樹脂の屈折率 (n_B) と前記透光性粒子の屈折率 (n_P) の差が 0.03 以上 0.2 以下である請求項 3 に記載の液晶表示装置。

【請求項 5】

20

前記光散乱シートにおいて、前記透光性樹脂の屈折率 (n_B) が前記透光性粒子の屈折率 (n_P) よりも低い請求項 4 に記載の液晶表示装置。

【請求項 6】

前記光散乱シートに含まれる散乱体の粒径が $0.5 \sim 6 \mu\text{m}$ である請求項 2 ～ 5 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 7】

光散乱シート上に反射防止層として屈折率 1.20 乃至 1.46 の低屈折率層が少なくとも設けられている請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項 8】

前記光学補償シートが、少なくとも 1 枚のポリマーフィルムを含む第 1 の光学異方性層、および透明支持体上に低分子または高分子液晶性化合物から形成された第 2 の光学異方性層のうち少なくとも一種を有するフィルムである請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の液晶表示装置。

30

【請求項 9】

前記光学補償シートの前記第 1 の光学異方性層が、光学的に正の一軸性又は二軸性を有するとともに、波長 630 nm の面内レタデーション $\text{Re}(630)$ が、波長 450 nm の面内レタデーション $\text{Re}(450)$ より大きい請求項 8 に記載の液晶表示装置。

【請求項 10】

前記光学補償シートの第 1 の光学異方性層が、下記式 (A) を満足する請求項 8 または 9 に記載の液晶表示装置。

40

$$(A) \quad 5 \text{ nm} \leq \Delta \text{Re}(630 - 450) \leq 45 \text{ nm}$$

式中、 $\Delta \text{Re}(\lambda_1 - \lambda_2)$ は、 $\text{Re}(\lambda_1)$ と $\text{Re}(\lambda_2)$ の差である。

【請求項 11】

前記光学補償シートの第 1 の光学異方性層が、下記式 (B) 及び (C) を満足する請求項 8 ～ 10 のいずれかに記載の液晶表示装置。

$$(B) \quad 50 \text{ nm} \leq \text{Re}(550) \leq 140 \text{ nm}$$

$$(C) \quad 0.5 \leq \text{Rth}(550) / \text{Re}(550) \leq 6.0$$

式中、 $\text{Re}(\lambda)$ は、波長 $\lambda \text{ nm}$ の光に対する面内レタデーション値であり、 $\text{Rth}(\lambda)$ は、波長 $\lambda \text{ nm}$ の光に対する厚さ方向のレタデーション値である。

【請求項 12】

50

さらに、前記光学補償シートの第1の光学異方性層が、下記式(D)を満足する請求項8～11のいずれかに記載の液晶表示装置。

$$(D) \quad \Delta Rth(630 - 450) \quad 30 \text{ nm}$$

式中、 $\Delta Rth(\lambda_1 - \lambda_2)$ は、 $Rth(\lambda_1)$ と $Rth(\lambda_2)$ の差である。

【請求項13】

液晶セルがTNモードである請求項1～12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、ディスプレイの白表示・黒表示時の色味視角依存性を補正し、かつコントラストの低下を抑制した液晶表示装置に関する。

10

【背景技術】

【0002】

(表示装置)

液晶ディスプレイ(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、CRT、EL等に代表される画像表示装置は、テレビやコンピュータをはじめとしてさまざまな分野で使用されており、目覚しい発展を遂げている。特にLCDは薄く、軽量で、かつ汎用性に富むディスプレイとして、薄型テレビや携帯電話、パーソナルコンピュータ、デジタルカメラ、PDAその他各種デバイス用の表示媒体として普及が著しい。

【0003】

20

これらの表示媒体においては、文字の情報だけでなく人の顔や風景等の映像のような、中間階調を多く有する画像をさまざまな角度から視聴する機会が多い。したがって、どの角度からみても映像の印象が変化しないことが求められている。

【0004】

LCDの表示形式としては、TNモード、VAモード、IPSモード、OCBモード等が開発されてきた。これらの液晶表示装置の表示形式は、液晶の配向形態が異なっており、それぞれ異なる画像表示特性を有する。特に、TNモードにおける下方向視聴時の階調反転特性やVAモードにおける白飛び特性など、液晶配向形態に特有の画像品位を低下する問題も生じてしまうため、適宜視角性能を補う必要がある。

【0005】

30

(光学補償シート)

ディスプレイの視角性能を向上させる技術として、LCDやPDP等のディスプレイ部材に用いられる光学機能性シートがある。保護膜としても機能するトリアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)等を支持体として、各種用途に応じた機能が付与されている。このうち、光学補償シートは、画像着色の解消や視野角を拡大するために、様々な液晶表示装置で用いられている。光学補償シートとしては、延伸複屈折ポリマーフィルムが従来から使用されていたが、延伸複屈折フィルムのほか、透明支持体上に低分子あるいは高分子液晶性化合物から形成された光学異方性層を有する光学補償シートが提案されている。液晶性化合物には多様な配向形態があるため、液晶性化合物を用いることで、従来の延伸複屈折ポリマーフィルムでは得ることができない光学的性質を実現することが可能となる。

40

【0006】

例えば、特許文献1には、透明支持体及びその上に設けられた光学異方層からなる光学補償シートであって、該光学異方層が、ディスコティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折を有する層であり、そして該ディスコティック構造単位の円盤面が、透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化していることを特徴とする光学補償シートが提案されている。

また、特許文献2には、面内レタレーション(R_e)及び厚み方向のレタレーション(R_{th})が所定の範囲である透明支持体上に、上記光学異方性層を有する光学補償シート

50

が提案されている。

また、特許文献 3 には、光学的に性の一軸性または光学的に二軸性を有し、且つ最大屈折率の方向がポリマー面と実質的に平行であるポリマーフィルムと、その上に、上記光学異方性層を有し、ポリマーフィルムの最大屈折率の方向が、光学異方性層中のディスコティック液晶性分子の円盤面の法線をポリマーフィルムの面に投影して得られる線の平均方向と、実質的に平行または直交していることを特徴とする光学補償シートが提案されている。

【0007】

(光散乱シート)

また、ディスプレイの透過光を散乱させ、ディスプレイ固有の視角特性を改善することを目的として、光散乱シートが用いられている。光散乱シートは、シートを形成するためのバインダーと、バインダーとの屈折率差によって透過光を散乱するための光散乱粒子から構成される。(特許文献 4)。

ところが、従来の光散乱シートは視角拡大効果または反転防止効果は有するものの、十分に色味の変化を抑制するものではない。

【0008】

近年では、特にサブミクロンスケールの小径粒子を用いて、短波長の光を強く散乱させる光散乱シートを搭載することにより、VAモードの液晶表示装置に関して色味変化およびガンマ変化を抑制しようとする試みもなされている。(特許文献 5 ~ 8)ただし、上記の表示装置は、光散乱シートに起因する散乱光が広角に拡がるために正面のコントラストが低下し、また、液晶表示装置の中でもVAモードのみに適用可能な技術であるために汎用性に乏しいという難点があった。

【0009】

【特許文献 1】特開平 8 - 50206 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 196146 号公報

【特許文献 3】特開 2001 - 100031 号公報

【特許文献 4】特開 2006 - 259003 号公報

【特許文献 5】特開 2007 - 248803 号公報

【特許文献 6】特開 2007 - 249038 号公報

【特許文献 7】特開 2008 - 58386 号公報

【特許文献 8】特開 2008 - 64835 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、前記問題点に鑑み、特に透過型液晶表示装置において、ディスプレイの白表示・黒表示時の色味視角依存性を補正し、かつコントラストの低下を抑制した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】

【0011】

本発明者は、鋭意検討の結果、以下の構成の液晶表示装置により上記課題が改良できることを見出した。

1. 光源、光源側偏光フィルム、液晶セルおよび表示側偏光フィルムがこの順に配置された液晶表示装置であって、該液晶セルと該光源側偏光フィルムとの間または該液晶セルと該表示側偏光フィルムとの間に光学補償シートが配置され、該表示側偏光フィルムの最表面側に光散乱シートが配置され、該光散乱シートを除外して黒色を表示したときの、該液晶表示装置法線方向での輝度が 0.3 cd/m^2 以下であり、該法線方向に対して極角 60° 以内の範囲における黒輝度の最大値が 2.0 cd/m^2 以下であり、かつ、該光散乱シートの全ヘイズ値が $30 \sim 90\%$ である液晶表示装置。

2. 前記光散乱シートが、透明支持体と、該透明支持体上に具備された光散乱層とを含み、該光散乱層が熱および電離放射線のうち少なくとも 1 種によって硬化した透光性樹脂

10

20

30

40

50

と、該透光性樹脂と屈折率の異なる散乱体により構成される上記 1 に記載の液晶表示装置。

3. 前記光散乱シートにおいて、前記散乱体が透光性粒子である上記 2 に記載の液晶表示装置。

4. 前記光散乱シートにおいて、前記透光性樹脂の屈折率 (n_B) と前記透光性粒子の屈折率 (n_P) の差が 0.03 以上 0.2 以下である上記 3 に記載の液晶表示装置。

5. 前記光散乱シートにおいて、前記透光性樹脂の屈折率 (n_B) が前記透光性粒子の屈折率 (n_P) よりも低い上記 4 に記載の液晶表示装置。

6. 前記光散乱シートに含まれる散乱体の粒径が 0.5 ~ 6 μm である上記 2 ~ 5 のいずれかに記載の液晶表示装置。

10

7. 光散乱シート上に反射防止層として屈折率 1.20 乃至 1.46 の低屈折率層が少なくとも設けられている上記 1 ~ 6 のいずれかに記載の液晶表示装置。

8. 前記光学補償シートが、少なくとも 1 枚のポリマーフィルムを含む第 1 の光学異方性層、および透明支持体上に低分子または高分子液晶性化合物から形成された第 2 の光学異方性層のうち少なくとも一種を有するフィルムである上記 1 ~ 7 のいずれかに記載の液晶表示装置。

9. 前記光学補償シートの前記第 1 の光学異方性層が、光学的に正の一軸性又は二軸性を有するとともに、波長 630 nm の面内レタデーション $Re(630)$ が、波長 450 nm の面内レタデーション $Re(450)$ より大きい上記 8 に記載の液晶表示装置。

10. 前記光学補償シートの第 1 の光学異方性層が、下記式 (A) を満足する上記 8 または 9 に記載の液晶表示装置。

20

$$(A) \quad 5 \text{ nm} \quad \Delta Re(630 - 450) \quad 45 \text{ nm}$$

式中、 $\Delta Re(\lambda_1 - \lambda_2)$ は、 $Re(\lambda_1)$ と $Re(\lambda_2)$ の差である。

11. 前記光学補償シートの第 1 の光学異方性層が、下記式 (B) 及び (C) を満足する上記 8 ~ 10 のいずれかに記載の液晶表示装置。

$$(B) \quad 50 \text{ nm} \quad Re(550) \quad 140 \text{ nm}$$

$$(C) \quad 0.5 \quad Rth(550) / Re(550) \quad 6.0$$

式中、 $Re(\lambda)$ は、波長 λ nm の光に対する面内レタデーション値であり、 $Rth(\lambda)$ は、波長 λ nm の光に対する厚さ方向のレタデーション値である。

12. さらに、前記光学補償シートの第 1 の光学異方性層が、下記式 (D) を満足する上記 8 ~ 11 のいずれかに記載の液晶表示装置。

30

$$(D) \quad \Delta Rth(630 - 450) \quad 30 \text{ nm}$$

式中、 $\Delta Rth(\lambda_1 - \lambda_2)$ は、 $Rth(\lambda_1)$ と $Rth(\lambda_2)$ の差である。

13. 液晶セルが TN モードである上記 1 ~ 12 のいずれかに記載の液晶表示装置。

【発明の効果】

【0012】

本発明により、ディスプレイの白表示・黒表示時の色味視角依存性を補正し、かつコントラストの低下を抑制した透過型液晶表示装置が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

40

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

なお、本明細書において「~」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

【0014】

本明細書において、 $Re(\lambda)$ 及び $Rth(\lambda)$ は各々、波長 λ における面内のレタデーション (nm) 及び厚さ方向のレタデーション (nm) を表す。 $Re(\lambda)$ は KOBRA 21ADH 又は WR (商品名、王子計測機器 (株) 製) において波長 λ nm の光をフィルム法線方向に入射させて測定される。

【0015】

測定されるフィルムが 1 軸又は 2 軸の屈折率楕円体で表されるものである場合には、以

50

下の方法により $Rth(\lambda)$ は算出される。

$Rth(\lambda)$ は、前記 $Re(\lambda)$ を、面内の遅相軸 (K O B R A 2 1 A D H 又は W R により判断される) を傾斜軸 (回転軸) として (遅相軸がない場合にはフィルム面内の任意の方向を回転軸とする) のフィルム法線方向に対して法線方向から片側 50 度まで 10 度ステップで各々その傾斜した方向から波長 λ nm の光を入射させて全部で 6 点測定し、その測定されたレタレーション値と平均屈折率の仮定値及び入力された膜厚値を基に K O B R A 2 1 A D H 又は W R において算出される。

【0016】

上記において、法線方向から面内の遅相軸を回転軸として、ある傾斜角度にレタレーションの値がゼロとなる方向をもつフィルムの場合には、その傾斜角度より大きい傾斜角度でのレタレーション値はその符号を負に変更した後、K O B R A 2 1 A D H 又は W R において算出される。

10

尚、遅相軸を傾斜軸 (回転軸) として (遅相軸がない場合にはフィルム面内の任意の方向を回転軸とする)、任意の傾斜した 2 方向からレタレーション値を測定し、その値と平均屈折率の仮定値及び入力された膜厚値を基に、以下の数式 (1) 及び数式 (2) により Rth を算出することもできる。

【0017】

【数 1】

数式 (1)

20

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

【0018】

【数 2】

数式 (2)

30

$$Rth = \left[\frac{nx+ny}{2} - nz \right] \times d$$

【0019】

式中、 $Re(\theta)$ は法線方向から角度 θ 傾斜した方向におけるレタレーション値を表す。 nx は面内における遅相軸方向の屈折率を表し、 ny は面内において nx に直交する方向の屈折率を表し、 nz は nx 及び ny に直交する方向の屈折率を表す。 d はフィルムの膜厚を表す。

【0020】

測定されるフィルムが 1 軸や 2 軸の屈折率楕円体で表現できないもの、いわゆる光学軸 (optical axis) がないフィルムの場合には、以下の方法により $Rth(\lambda)$ が算出される。

40

$Rth(\lambda)$ は、前記 $Re(\lambda)$ を、面内の遅相軸 (K O B R A 2 1 A D H 又は W R により判断される) を傾斜軸 (回転軸) としてフィルム法線方向に対して - 50 度から + 50 度まで 10 度ステップで各々その傾斜した方向から波長 λ nm の光を入射させて 11 点測定し、その測定されたレタレーション値と平均屈折率の仮定値及び入力された膜厚値を基に K O B R A 2 1 A D H 又は W R により算出される。

【0021】

上記の測定において、平均屈折率の仮定値は、ポリマーハンドブック (JOHN WILEY & SONS, INC)、各種光学フィルムのカタログの値を使用することができる

50

。平均屈折率の値が既知でないものについてはアッペ屈折計で測定することができる。主な光学フィルムの平均屈折率の値を以下に例示する：

セルロースアシレート（１．４８）、シクロオレフィンポリマー（１．５２）、ポリカーボネート（１．５９）、ポリメチルメタクリレート（１．４９）、ポリスチレン（１．５９）である。

これら平均屈折率の仮定値と膜厚を入力することで、K O B R A 2 1 A D H又はW Rにおいて n_x 、 n_y 、 n_z が算出される。この算出された n_x 、 n_y 、 n_z により $N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ が更に算出される。

【００２２】

また、本明細書において、測定波長を特に付記しない場合は、波長５５０nmにおけるRe及びRthであるとする。

10

【００２３】

< 液晶表示装置 >

〔液晶表示装置の構成〕

以下、本発明の実施の形態を説明する。

本発明の液晶表示装置は、光源、光源側偏光フィルム、液晶セルおよび表示側偏光フィルムがこの順に配置されてなる液晶表示装置であって、該液晶セルと該光源側偏光フィルムとの間または該液晶セルと該表示側偏光フィルムとの間に光学補償シートが配置され、該表示側偏光フィルムの最表面側に光散乱シートが配置され、該光散乱シートを除外して黒色を表示したときの、該液晶表示装置法線方向での輝度が 0.3 cd/m^2 以下であり、該法線方向に対して極角 60° 以内の範囲における黒輝度の最大値が 2.0 cd/m^2 以下であり、かつ、該光散乱シートの全ヘイズ値が $30 \sim 90\%$ であることを特徴とする。

20

本発明の液晶表示装置に用いられる光学補償シートは、光学異方性層を有し、液晶セルと一方の偏光フィルムとの間に一枚配置されるか、あるいは液晶セルと双方の偏光フィルムとの間に二枚配置されることが好ましい。また、光散乱シートは、液晶表示装置の特に色味の改良に有利に用いることができ、ディスプレイの最表層に用いることが好ましい。なお、以下の記載において偏光フィルムを偏光板ということがある。

【００２４】

本発明の液晶表示装置は、上記構成に限定されず、他の部材を含んでもよい。例えば、液晶セルと偏光膜との間にカラーフィルターを配置してもよい。また、透過型として使用する場合は、冷陰極あるいは熱陰極蛍光管、あるいは発光ダイオード、フィールドエミッション素子、エレクトロルミネッセント素子を光源とするバックライトを背面に配置することができる。また、本発明の液晶表示装置は、反射型であってもよく、かかる場合は、偏光板は観察側に１枚配置したのみでよく、液晶セル背面あるいは液晶セルの下側基板の内面に反射膜を設置する。もちろん該光源を用いたフロントライトを液晶セル観察側に設けることも可能である。さらに本発明の液晶表示装置は、透過と反射のモードの両立をはかるため、表示装置の１画素の中で反射部と透過部を設けた半透過型であってもよい。

30

【００２５】

本発明の液晶表示装置には、画像直視型、画像投影型や光変調型が含まれる。本発明は、TFTやMIMのような３端子または２端子反導体素子を用いたアクティブマトリックス液晶表示装置に適用した態様が特に有効である。勿論、時分割駆動と呼ばれるSTN型に代表されるパッシブマトリックス液晶表示装置に適用した態様も有効である。

40

【００２６】

< 液晶モード >

本発明の液晶表示装置としては、前述のように液晶セルの配向モードにより、VA型液晶表示装置、TN型液晶表示装置、OCB型液晶表示装置、ECB型液晶表示装置、IPS型液晶表示装置等の種類がある。本発明の態様にて最も効果が大きいのはTNモードである。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

50

、さらに $60 \sim 120^\circ$ 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。TN型以外のいずれのモードの液晶表示装置においても、液晶セルの配向に伴う色味変化の視野角依存性が生じるため、本発明の効果が得られる。よって本発明の態様はTNモードに限定されない。

【0027】

(第1の光学異方性層)

光学補償シートの第1の光学異方性層は、少なくとも一枚のポリマーフィルムからなることが好ましい。第1の光学異方性層は、光学補償シートの透明支持体の役割も兼ねることが好ましい。複数のポリマーフィルムで透明支持体を構成して、本発明が定義する光学異方性を達成することもできる。ただし、本発明が定義する光学異方性は、一枚のポリマーフィルムで実現することも可能である。したがって、第1の光学異方性層は、一枚のポリマーフィルムからなることが特に好ましい。

10

【0028】

ポリマーフィルムの遅相軸角度の平均値は 3° 以下であることが好ましく、 2° 以下であることがさらに好ましく、 1° 以下であることが最も好ましい。遅相軸角度の平均値の方向を遅相軸の平均方向と定義する。また、遅相軸角度の標準偏差は 1.5° 以下であることが好ましく、 0.8° 以下であることがさらに好ましく、 0.4° 以下であることが最も好ましい。ポリマーフィルム面内における遅相軸の角度は、ポリマーフィルムの延伸方向を基準線(0°)とし、遅相軸と基準線のなす角度で定義する。ロール形態のフィルムを幅方向に延伸する時は幅方向を基準線とし、長手方向に延伸する時は長手方向を基準線とする。ポリマーフィルムは、光透過率が80%以上であることが好ましい。ポリマーフィルムは、 $60 \times 10^{-12} \text{ m}^2 / \text{N}$ 以下の光弾性係数を有することが好ましい。

20

【0029】

光学補償シートを使用した透過型液晶表示装置において、通電後時間が経過すると画面周辺部に「額縁状の表示ムラ」が発生することがある。このムラは、画面周辺部の透過率の上昇によるものであり、特に黒表示時において顕著となる。透過型液晶表示装置では、バックライトから発熱しており、しかも液晶セル面内で温度分布が生じる。この温度分布により光学補償シートの光学特性(レタデーション値、遅相軸の角度)が変化することが「額縁状の表示ムラ」の発生原因である。光学補償シートの光学特性の変化は、温度上昇による光学補償シートの膨張または収縮が液晶セルまたは偏光板との粘着により抑制されるために、光学補償シートに弾性変形が生じることに起因する。

30

【0030】

透過型液晶表示装置に生じる「表示ムラ」を抑制するために、光学補償シートの透明支持体に熱伝導率が高いポリマーフィルムを使用することが好ましい。熱伝導率が高いポリマーの例には、セルロースアセテート(熱伝導率(以下同様): $0.22 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$)のようなセルロース系ポリマー、ポリカーボネート($0.19 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$)のようなポリエステル系ポリマーおよびノルボルネン系ポリマー($0.20 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$)のような環状オレフィンポリマーが含まれる。

40

【0031】

市販のポリマー、例えば、市販のノルボルネン系ポリマー(アートン、JSR(株)製;ゼオノア、日本ゼオン(株)製、ゼオネックス;日本ゼオン(株)製)を用いてもよい。ポリカーボネート系コポリマーについては、下記特許文献に記載がある。

特許文献9:特開平10-176046号公報

特許文献10:特開2001-253960号公報

【0032】

ポリマーフィルムのレタ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デーション上昇剤として使用することができる。

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場合、芳香族化合物は、セルロースアセテート100質量部に対して、 0.01 乃至 20 質量部の範囲で使用する

50

る。芳香族化合物は、セルロースアセテート 100 質量部に対して、0.05 乃至 15 質量部の範囲で使用することが好ましく、0.1 乃至 10 質量部の範囲で使用する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。

【0033】

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。

【0034】

レタデ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。レタデーション上昇剤については、下記特許文献に記載されている。

特許文献 11：特開 2000 - 111914 号公報

特許文献 12：特開 2000 - 275434 号公報

特許文献 13：特開 2001 - 166144 号公報

特許文献 14：国際公開第 00 / 02619 号パンフレット

10

【0035】

(ポリマーフィルムの製造)

ソルベントキャスト法によりポリマー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、ポリマー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 2 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 2 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、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ヒドロキシル基のような他の官能基を有してもよい。

20

【0036】

エーテルの例には、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。ケトンの例には、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。エステルの例には、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。二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

30

【0037】

一般的な方法でポリマー溶液を調製できる。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、通常ソルベントキャスト法におけるドープ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。ポリマーの量は、得られる溶液中に 10 乃至 40 質量%含まれるように調整する。ポリマーの量は、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)でポリマー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、ポリマー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 6

40

50

0 乃至 2 0 0 であり、さらに好ましくは 8 0 乃至 1 1 0 である。

【0 0 3 8】

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。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。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もよい。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。

【0 0 3 9】

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。

10

【0 0 4 0】

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する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0 0 4 1】

ポリマー溶液（ドープ）の調製は、冷却溶解法に従い実施してもよい。まず室温近辺の温度（- 1 0 ~ 4 0 ）で有機溶媒中にポリマーを攪拌しながら徐々に添加される。複数の溶媒を用いる場合は、その添加順は特に限定されない。例えば、主溶媒中にポリマーを添加した後に、他の溶媒（例えばアルコールなどのゲル化溶媒など）を添加してもよいし、逆にゲル化溶媒を予めポリマーに湿らせた後の主溶媒を加えてもよく、不均一溶解の防止に有効である。ポリマーの量は、この混合物中に 1 0 ~ 4 0 質量%含まれるように調整することが好ましい。

20

ポリマーの量は、1 0 ~ 3 0 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。

【0 0 4 2】

次に、混合物は - 1 0 0 ~ - 1 0 （好ましくは - 8 0 ~ - 1 0 、さらに好ましくは - 5 0 ~ - 2 0 、最も好ましくは - 5 0 ~ - 3 0 ）に冷却される。冷却は、例えばドライアイス・メタノール浴（- 7 5 ）や冷却したジエチレングリコール溶液（- 3 0 ~ - 2 0 ）中で実施できる。このように冷却すると、ポリマーと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、特に限定されないがバッチ式での冷却の場合は、冷却に伴いポリマー溶液の粘度が上がり冷却効率が劣るために所定の冷却温度に達するために効率よい溶解釜とすることが必要である。

30

【0 0 4 3】

冷却溶解法においては、ポリマー溶液を膨潤させたあと、所定の冷却温度にした冷却装置内を短時間で移送してもよい。冷却速度は、速いほど好ましいが、1 0 0 0 0 / 秒が理論的な上限であり、1 0 0 0 / 秒が技術的な上限であり、そして 1 0 0 / 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。さらに、これを 0 ~ 2 0 0 （好ましくは 0 ~ 1 5 0 、さらに好ましくは 0 ~ 1 2 0 、最も好ましくは 0 ~ 5 0 ）に加温すると、有機溶媒中にポリマーが流動する溶液となる。昇温は、室温中に放置するだけでもよく、温浴中で加温してもよい。

40

【0 0 4 4】

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だけで判断することができる。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、加温時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を

50

実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。

【 0 0 4 5 】

なお、セルロースアセテート（酢化度：60.9%、粘度平均重合度：299）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 程度の温度で保存する必要がある。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。

【 0 0 4 6 】

調製したポリマー溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法によりポリマーフィルムを製造する。またドープに、前記のレタデーション上昇剤を添加することが好ましい。

【 0 0 4 7 】

ドープは、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。流延前のドープは、固形分量が10乃至40%、より好ましくは15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、下記特許文献15～29に記載がある。ドープは、表面温度が40 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、特許文献30の公報に記載がある。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る。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プがゲル化することが必要である。

【 0 0 4 8 】

- 特許文献15：米国特許第2336310号明細書
- 特許文献16：米国特許第2367603号明細書
- 特許文献17：米国特許第2492078号明細書
- 特許文献18：米国特許第2492977号明細書
- 特許文献19：米国特許第2492978号明細書
- 特許文献20：米国特許第2607704号明細書
- 特許文献21：米国特許第2739069号明細書
- 特許文献22：米国特許第2739070号明細書
- 特許文献23：英国特許第640731号明細書
- 特許文献24：英国特許第736892号明細書
- 特許文献25：特公昭45-4554号公報
- 特許文献26：特公昭49-5614号公報
- 特許文献27：特開昭60-176834号公報
- 特許文献28：特開昭60-203430号公報
- 特許文献29：特開昭62-115035号公報
- 特許文献30：特公平5-17844号公報

【 0 0 4 9 】

複数のポリマー溶液を流延してもよい。複数のポリマー溶液を流延する場合、支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からポリマー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することができる（特許文献31～33の各公報記載）。また、2つの流延口からポリマー溶液を流延することによってもフィルムを製造できる（特許文献34～39の各公報記載）。さらに、高粘度ポリマー溶液の流れを低粘度のポリマー溶液で包み込み、その高・低粘度のポリマー溶液を同時に押出すポリマーフィルム流延方法（特許文献40）も採用できる。

【 0 0 5 0 】

特許文献 31 : 特開昭 61 - 158414 号公報
 特許文献 32 : 特開平 1 - 122419 号公報
 特許文献 33 : 特開平 11 - 198285 号公報
 特許文献 34 : 特公昭 60 - 27562 号公報
 特許文献 35 : 特開昭 61 - 94724 号公報
 特許文献 36 : 特開昭 61 - 94724 号公報
 特許文献 37 : 特開昭 61 - 104813 号公報
 特許文献 38 : 特開昭 61 - 158413 号公報
 特許文献 39 : 特開平 6 - 134933 号公報
 特許文献 40 : 特開昭 56 - 162617 号公報

10

【0051】

二個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成型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でより、フィルムを作製する方法（特公昭 44 - 20235 号公報記載）も実施できる。複数のポリマー溶液は、同一の溶液でもよい。複数のポリマー層に異なる機能を持たせるためには、その機能に応じたポリマー溶液を、それぞれの流延口から押出せばよい。

【0052】

ポリマー溶液は、他の機能層（例、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV吸収層、偏光層）の塗布液と同時に流延することもできる。

従来の単層液では、必要なフィルム厚さにするためには高濃度で高粘度のポリマー溶液を押出すことが必要である。その場合、ポリマー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、平面性が不良であったりして問題となることが多かった。この解決として、複数のポリマー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出すことができ、平面性も良化し優れた面状のフィルムが作製できる。さらに、濃厚なポリマー溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、さらに、フィルムの生産スピードを高めることができる。

20

【0053】

ポリマーフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するために可塑剤を添加することができる。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、DEPおよびDPPが特に好ましい。

30

40

【0054】

可塑剤の添加量は、ポリマーの量の0.1乃至2.5質量%であることが好ましく、1乃至2.0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。

【0055】

ポリマーフィルムには、劣化防止剤（例、酸化防止剤、過酸化物分解剤、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下記特許文献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

50

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は、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）およびトリベンジルアミン（TBA）である。

特許文献41：特開平3-199201号公報

特許文献42：特開平5-1907073号公報

特許文献43：特開平5-194789号公報

特許文献44：特開平5-271471号公報

特許文献45：特開平6-107854号公報

【0056】

作製したポリマーフィルムは、さらに延伸処理によりレタデーションを調整することができる。延伸倍率は、3乃至100%であることが好ましい。延伸後のポリマーフィルムの厚さは、20乃至200 μm であることが好ましく、30乃至100 μm であることがさらに好ましい。延伸処理の条件を調整することにより、光学補償シートの遅相軸の角度の標準偏差を小さくすることができる。延伸処理は、テンターを用いて実施できる。ソルベントキャスト法により作製したフィルムに、テンターを用いて横延伸を実施する際に、延伸後のフィルムの状態を制御することにより、フィルム遅相軸角度の標準偏差を小さくすることができる。具体的には、テンターを用いてレタデーション値を調整する延伸処理を行い、そして延伸直後のポリマーフィルムを最大延伸倍率から最大延伸倍率の1/2の延伸倍率の間の延伸倍率で、フィルムのガラス転移温度近傍で保持することで、遅相軸角度の標準偏差を小さくすることができる。この保持の際、フィルムの温度をガラス転移温度よりも低い温度で行うと、標準偏差が大きくなってしまう。

また、ロール間にて縦延伸を行う際に、ロール間距離を広くすることによっても、遅相軸の標準偏差を小さくできる。

【0057】

ポリマーフィルムを、光学補償シートの透明支持体としての機能に加えて、偏光膜の透明保護膜としても機能させる場合、ポリマーフィルムを表面処理することが好ましい。

【0058】

表面処理としては、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を実施する。酸処理またはアルカリ処理を実施することが好ましく、アルカリ処理を実施することがさらに好ましい。ポリマーがセルロースアセレートである場合、酸処理またはアルカリ処理は、セルロースアセレートに対するケン化処理として実施される。

【0059】

（第2の光学異方性層）

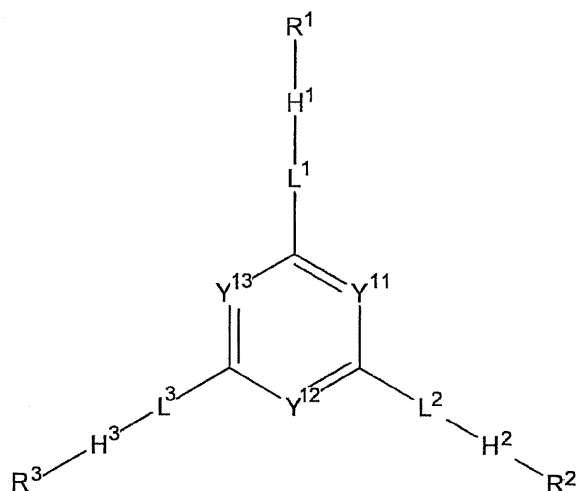
光学補償シートは、光学補償機能を発現するために、上記のような延伸ポリマーフィルムのほか、透明支持体上に低分子あるいは高分子液晶性化合物から形成された第2の光学異方性層を設けてもよい。

第2の光学異方性層は、液晶組成物から形成するのが好ましく、円盤状液晶化合物の少なくとも一種を含有する液晶組成物から形成するのが好ましい。円盤状液晶化合物としては、下記一般式（DI）で表される化合物が好ましい。これらは、高い複屈折性を示すので好ましい。下記一般式（DI）表される化合物の中でも、ディスコティック液晶性を示す化合物が好ましく、特に、ディスコティックネマチック相を示す化合物が好ましい。

【0060】

【化 1】

一般式 (DI)



10

【0061】

一般式 (DI) 中、 Y^{11} 、 Y^{12} 、 Y^{13} は、それぞれ独立にメチン又は窒素原子を表す。 L^1 、 L^2 、 L^3 は、それぞれ独立に単結合又は2価の連結基を表す。 H^1 、 H^2 、 H^3 はそれぞれ独立に、下記一般式 (DI-A) 又は下記一般式 (DI-B) を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に下記一般式 (DI-R) を表す。

20

【0062】

一般式 (DI) 中、 Y^{11} 、 Y^{12} 及び Y^{13} はそれぞれ独立に、メチン又は窒素原子を表す。 Y^{11} 、 Y^{12} 及び Y^{13} がそれぞれメチンの場合、メチンが有する水素原子は置換基によって置換されていてもよい。メチンが有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、ハロゲン原子及びシアノ基を挙げることができる。これらの中では、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、ハロゲン原子及びシアノ基がより好ましく、炭素原子数（置換基が有する炭素原子数をいう、以下、ディスコティック液晶化合物が有していてもよい置換基について同じ）1～12のアルキル基、炭素原子数1～12のアルコキシ基、炭素原子数2～12アルコキシカルボニル基、炭素原子数2～12アシルオキシ基、ハロゲン原子及びシアノ基がさらに好ましい。

30

【0063】

Y^{11} 、 Y^{12} 、 Y^{13} は、すべてメチンであることが好ましく、またメチンは無置換であることが好ましい。

【0064】

一般式 (DI) 中、 L^1 、 L^2 及び L^3 はそれぞれ独立に、単結合又は2価の連結基である。前記2価の連結基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、2価の環状基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる2価の連結基であることが好ましい。上記 R^7 は炭素原子数が1～7のアルキル基又は水素原子であり、炭素原子数1～4のアルキル基又は水素原子であることがより好ましく、メチル基、エチル基又は水素原子であることがさらに好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

40

【0065】

L^1 、 L^2 、 L^3 で表される2価の環状基は、5員環、6員環又は7員環であることが好ましく、5員環又は6員環であることがより好ましく、6員環であることがさらに好ましい。環状基に含まれる環は、縮合環であってもよい。ただし、縮合環よりも単環であることがより好ましい。また、環状基に含まれる環は、芳香族環、脂肪族環、及び複素環のいずれでもよい。芳香族環の例には、ベンゼン環及びナフタレン環が含まれる。脂肪族環の

50

例には、シクロヘキサン環が含まれる。複素環の例には、ピリジン環及びピリミジン環が含まれる。環状基は、芳香族環及び複素環を含んでいるのが好ましい。

【 0 0 6 6 】

前記 2 価の環状基のうち、ベンゼン環を有する環状基としては、1, 4 - フェニレン基が好ましい。ナフタレン環を有する環状基としては、ナフタレン - 1, 5 - ジイル基及びナフタレン - 2, 6 - ジイル基が好ましい。シクロヘキサン環を有する環状基としては 1, 4 - シクロヘキシレン基であることが好ましい。ピリジン環を有する環状基としてはピリジン - 2, 5 - ジイル基が好ましい。ピリミジン環を有する環状基としては、ピリミジン - 2, 5 - ジイル基が好ましい。

【 0 0 6 7 】

L^1 、 L^2 又は L^3 で表される前記 2 価の環状基は、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、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数 1 ~ 16 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 16 のアルケニル基、炭素原子数 2 ~ 16 のアルキニル基、炭素原子数 1 ~ 16 のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素原子数が 1 ~ 16 のアルコキシ基、炭素原子数が 2 ~ 16 のアシル基、炭素原子数が 1 ~ 16 のアルキルチオ基、炭素原子数が 2 ~ 16 のアシルオキシ基、炭素原子数が 2 ~ 16 のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数が 2 ~ 16 のアルキル基で置換されたカルバモイル基及び炭素原子数が 2 ~ 16 のアシルアミノ基が含まれる。

【 0 0 6 8 】

L^1 、 L^2 及び L^3 としては、単結合、* - O - CO - 、* - CO - O - 、* - CH = CH - 、* - C $\equiv$ C - 、* - 2 価の環状基 - 、* - O - CO - 2 価の環状基 - 、* - CO - O - 2 価の環状基 - 、* - CH = CH - 2 価の環状基 - 、* - C $\equiv$ C - 2 価の環状基 - 、* - 2 価の環状基 - O - CO - 、* - 2 価の環状基 - CO - O - 、* - 2 価の環状基 - CH = CH - 又は* - 2 価の環状基 - C $\equiv$ C - が好ましい。特に、単結合、* - CH = CH - 、* - C $\equiv$ C - 、* - CH = CH - 2 価の環状基 - 又は* - C $\equiv$ C - 2 価の環状基 - がより好ましく、単結合がさらに好ましい。ここで、* は一般式 (DI) 中の Y^{11} 、 Y^{12} 及び Y^{13} を含む 6 員環に結合する位置を表す。

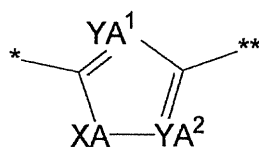
【 0 0 6 9 】

一般式 (DI) 中、 H^1 、 H^2 及び H^3 はそれぞれ独立に、下記一般式 (DI - A) もしくは下記一般式 (DI - B) を表す。

【 0 0 7 0 】

【化 2】

一般式 (DI-A)



【 0 0 7 1 】

一般式 (DI - A) 中、 YA^1 及び YA^2 はそれぞれ独立に、メチン又は窒素原子を表す。 YA^1 及び YA^2 は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、双方が窒素原子であることがより好ましい。 XA は酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表す。 XA は、酸素原子であることが好ましい。* は $L^1 \sim L^3$ と結合する位置を表し、** は $R^1 \sim R^3$ と結合する位置を表す。

【 0 0 7 2 】

10

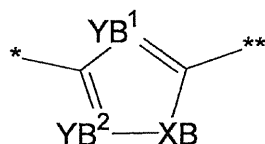
20

30

40

【化 3】

一般式 (DI-B)



【0073】

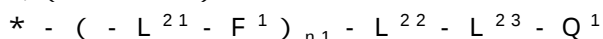
一般式 (DI-B) 中、 YB^1 及び YB^2 は、それぞれ独立にメチン又は窒素原子を表す。 YB^1 及び YB^2 は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、双方が窒素原子であることがより好ましい。 XB は酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表す。 XB は、酸素原子であることが好ましい。 $*$ は $L^1 \sim L^3$ と結合する位置を表し、 $**$ は $R^1 \sim R^3$ と結合する位置を表す。

10

【0074】

R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に下記一般式 (DI-R) を表す。

一般式 (DI-R)



【0075】

一般式 (DI-R) 中、 $*$ は一般式 (DI) 中の H^1 、 H^2 又は H^3 に結合する位置を表す。 F^1 は少なくとも 1 種類の環状構造を有する 2 価の連結基を表す。 L^{21} は単結合又は 2 価の連結基を表す。 L^{21} が 2 価の連結基の場合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ 、及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる 2 価の連結基であることが好ましい。上記 R^7 は炭素原子数が 1 ~ 7 のアルキル基又は水素原子であり、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基又は水素原子であることがより好ましく、メチル基、エチル基又は水素原子であることがさらに好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

20

【0076】

L^{21} は単結合、 $** - O - CO -$ 、 $** - CO - O -$ 、 $** - CH = CH -$ 又は $** - C \equiv C -$ (ここで、 $**$ は一般式 (DI-R) 中の L^{21} の左側を表す) が好ましい。特に、単結合が好ましい。

30

【0077】

一般式 (DI-R) 中の F^1 は少なくとも 1 種類の環状構造を有する 2 価の環状連結基を表す。環状構造は、5 員環、6 員環又は 7 員環であることが好ましく、5 員環又は 6 員環であることがより好ましく、6 員環であることがさらに好ましい。環状構造は、縮合環であってもよい。ただし、縮合環よりも単環であることがより好ましい。また、環状基に含まれる環は、芳香族環、脂肪族環、及び複素環のいずれでもよい。芳香族環の例には、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環が含まれる。脂肪族環の例には、シクロヘキサン環が含まれる。複素環の例には、ピリジン環及びピリミジン環が含まれる。

40

【0078】

F^1 のうち、ベンゼン環を有するものとしては、1, 4 - フェニレン基、1, 3 - フェニレン基が好ましい。ナフタレン環を有するものとしては、ナフタレン - 1, 4 - ジイル基、ナフタレン - 1, 5 - ジイル基、ナフタレン - 1, 6 - ジイル基、ナフタレン - 2, 5 - ジイル基、ナフタレン - 2, 6 - ジイルナフタレン - 2, 7 - ジイル基が好ましい。シクロヘキサン環を有するものとしては 1, 4 - シクロヘキシレン基であることが好ましい。ピリジン環を有するものとしてはピリジン - 2, 5 - ジイル基が好ましい。ピリミジン環を有するものとしては、ピリミジン - 2, 5 - ジイル基が好ましい。 F^1 は、特に、1, 4 - フェニレン基、1, 3 - フェニレンナフタレン - 2, 6 - ジイル基及び 1, 4 - シクロヘキシレン基が好ましい。

50

【0079】

F^1 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（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～16のアルキル基、炭素原子数1～16のアルケニル基、炭素原子数2～16のアルキニル基、炭素原子数1～16のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素原子数1～16のアルコキシ基、炭素原子数2～16のアシル基、炭素原子数1～16のアルキルチオ基、炭素原子数2～16のアシルオキシ基、炭素原子数2～16のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2～16のアルキル基で置換されたカルバモイル基及び炭素原子数2～16のアシルアミノ基が含まれる。該置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のハロゲン原子で置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のハロゲン原子で置換されたアルキル基がより好ましく、特に、ハロゲン原子、炭素原子数1～3のアルキル基、トリフルオロメチル基が好ましい。

10

【0080】

n_1 は0～4整数を表す。 n_1 としては、1～3の整数が好ましく、1又は2が好ましい。なお、 n_1 が0の場合は、式(DI-R)中の L^{22} が直接、前記一般式(DI)中の $H^1 \sim H^3$ と結合する。 n_1 が2以上の場合、それぞれの $-L^{21}-F^1$ は同一でも異なってもよい。

【0081】

L^{22} は、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $-C \equiv C-$ を表す。好ましくは、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $-C \equiv C-$ であり、より好ましくは、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 又は $-CH_2-$ である。

20

ここで、上記のうち水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わってもよい。他の置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数2～6のアシル基、炭素原子数1～6のアルキルチオ基、炭素原子数2～6のアシルオキシ基、炭素原子数2～6のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2～6のアルキル基で置換されたカルバモイル基及び炭素原子数2～6のアシルアミノ基が含まれる。特に、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基が好ましい。

30

【0082】

L^{23} は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 及び $-C \equiv C-$ 並びにこれらの2個以上を連結して形成される基から選択される2価の連結基である。ここで、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ の水素原子は、他の置換基に置き換えられていてもよい。他の置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数2～6のアシル基、炭素原子数1～6のアルキルチオ基、炭素原子数2～6のアシルオキシ基、炭素原子数2～6のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2～6のアルキル基で置換されたカルバモイル基及び炭素原子数2～6のアシルアミノ基が含まれる。特に、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基が好ましい。これらの置換基に置き換えられることにより、前記一般式(DI)で表される化合物の溶媒に対する溶解性を向上させることができ、容易に、塗布液として本発明の組成物を調製することができる。

40

【0083】

L^{23} は、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 及び $-C \equiv C-$ 並びにこれらの組み合わせからなる群から選ばれる連結基であることが好ましい。 L^{23} は、炭素原子を1～20個含有することが好ましく、炭素原子を2～14個含有することがより好ましい。さらに、 L^{23} は $-CH_2-$ を1～16個含有することが好ましく、 $-CH_2-$ を2～12個含有することがより好ましい。

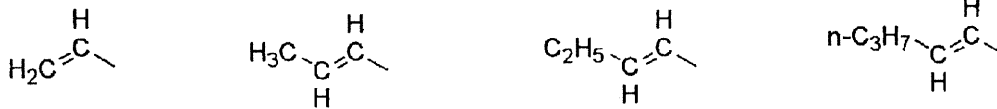
50

【 0 0 8 4 】

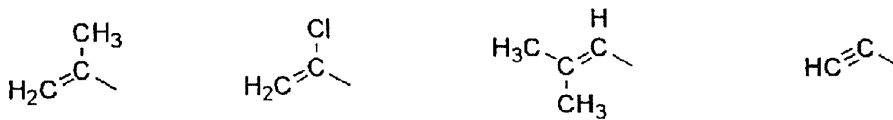
Q¹は重合性基又は水素原子である。一般式(D I)で表される化合物を、光学補償フィルムのような位相差の大きさが熱により変化しないことを必要とする光学フィルム等の作製に用いる場合には、Q¹は重合性基であることが好ましい。重合反応は、付加重合(開環重合を含む)又は縮合重合であることが好ましい。言い換えると、重合性基は、付加重合反応又は縮合重合反応が可能な官能基であることが好ましい。以下に重合性基の例を示す。

【 0 0 8 5 】

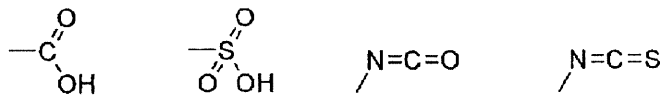
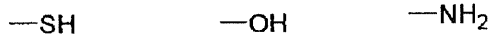
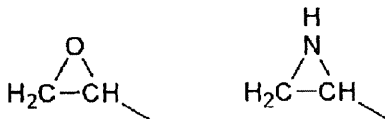
【 化 4 】



10



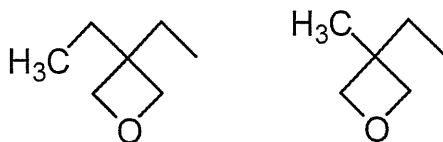
20



30

【 0 0 8 6 】

【 化 5 】



【 0 0 8 7 】

さらに、重合性基は付加重合反応が可能な官能基であることが特に好ましい。そのような重合性基としては、重合性エチレン性不飽和基又は開環重合性基が好ましい。

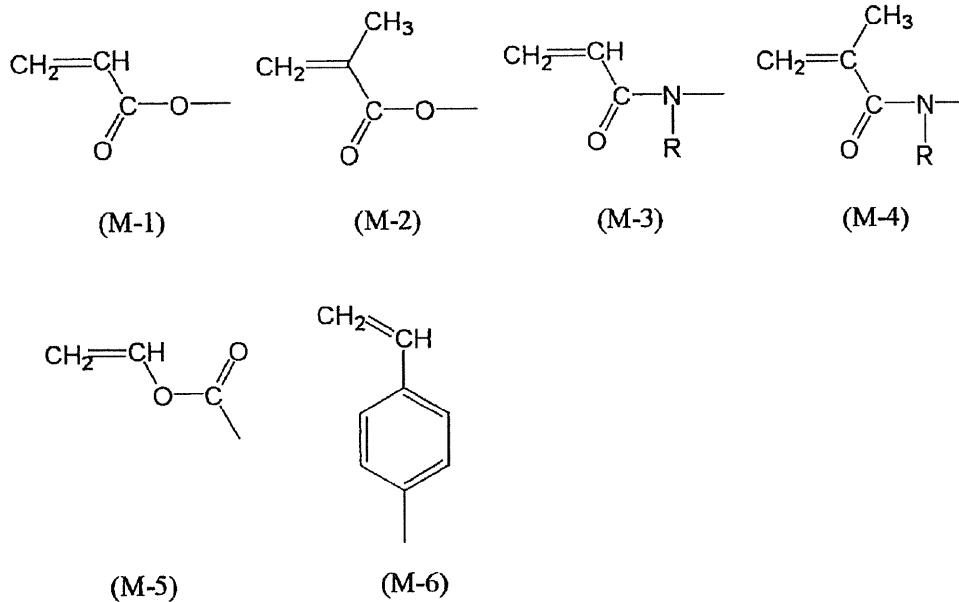
40

【 0 0 8 8 】

重合性エチレン性不飽和基の例としては、下記の式(M - 1) ~ (M - 6)が挙げられる。

【 0 0 8 9 】

【化 6】



10

【 0 0 9 0 】

式 (M - 3)、式 (M - 4) 中、R は水素原子又はアルキル基を表す。R としては、水素原子又はメチル基が好ましい。上記 (M - 1) ~ (M - 6) の中でも、(M - 1) 又は (M - 2) が好ましく、(M - 1) がより好ましい。

20

【 0 0 9 1 】

開環重合性基として好ましいのは、環状エーテル基であり、中でもエポキシ基又はオキサニル基がより好ましく、エポキシ基が最も好ましい。

【 0 0 9 2 】

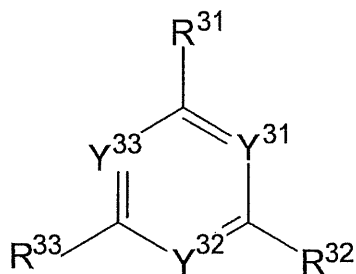
また、本発明では、ディスコティック液晶化合物として下記一般式 (D I I) で表される化合物又は下記一般式 (D I I I) で表される化合物を用いることも好ましい。

【 0 0 9 3 】

【化 7】

30

一般式 (D I I)



【 0 0 9 4 】

40

(一般式 (D I I) 中、Y³¹、Y³²、Y³³ はそれぞれ独立にメチン又は窒素原子を表す。R³¹、R³²、R³³ はそれぞれ独立に下記一般式 (D I I - R) で表される。)

【 0 0 9 5 】

一般式 (D I I) 中、Y³¹、Y³²、Y³³ はそれぞれ独立にメチン又は窒素原子を表す。Y³¹、Y³² 及び Y³³ は各々、一般式 (D I) 中の Y¹¹、Y¹² 及び Y¹³ の定義とそれぞれ同一であり、好ましい範囲も同義である。

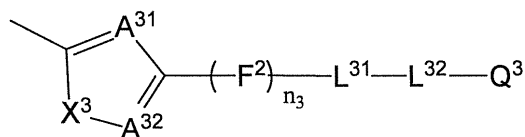
【 0 0 9 6 】

R³¹、R³²、R³³ はそれぞれ独立に一般式 (D I I - R) で表される。

【 0 0 9 7 】

【化 8】

一般式 (D I I - R)



【0098】

一般式 (D I I - R) 中、 A^{31} 、 A^{32} は、それぞれ独立にメチン又は窒素原子を表す。 A^{31} 及び A^{32} としては、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、双方が窒素原子であることがより好ましい。

X^3 は酸素原子、硫黄原子、メチレン、又はイミノを表す。 X^3 としては、酸素原子であることが好ましい。

【0099】

一般式 (D I I - R) 中、 F^2 は6員環状構造を有する2価の環状連結基を表す。 F^2 に含まれる6員環は、縮合環であってもよい。ただし、縮合環よりも単環であることがより好ましい。 F^2 に含まれる6員環は、芳香族環、脂肪族環及び複素環のいずれでもよい。

芳香族環の例には、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環及びフェナントレン環が含まれる。脂肪族環の例には、シクロヘキサン環が含まれる。複素環の例には、ピリジン環及びピリミジン環が含まれる。

【0100】

2価の環状基のうち、ベンゼン環を有する環状基としては、1,4-フェニレン基及び1,3-フェニレン基が好ましい。ナフタレン環を有する環状基としては、ナフタレン-1,4-ジイル基、ナフタレン-1,5-ジイル基、ナフタレン-1,6-ジイル基、ナフタレン-2,5-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基及びナフタレン-2,7-ジイル基が好ましい。シクロヘキサン環を有する環状基としては1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。ピリジン環を有する環状基としてはピリジン-2,5-ジイル基が好ましい。ピリミジン環を有する環状基としては、ピリミジン-2,5-ジイル基が好ましい。2価の環状基としては、特に、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、ナフタレン-2,6-ジイル基及び1,4-シクロヘキシレン基が好ましい。

【0101】

F^2 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（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～16のアルキル基、炭素原子数2～16のアルケニル基、炭素原子数2～16のアルキニル基、炭素原子数1～16のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素原子数1～16のアルコキシ基、炭素原子数2～16のアシル基、炭素原子数1～16のアルキルチオ基、炭素原子数2～16のアシルオキシ基、炭素原子数2～16のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2～16のアルキル基で置換されたカルバモイル基及び炭素原子数2～16のアシルアミノ基が含まれる。2価の環状基の置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のハロゲン原子で置換されたアルキル基が好ましく、さらに、ハロゲン原子、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のハロゲン原子で置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数1～3のアルキル基、トリフルオロメチル基がより好ましい。

【0102】

n_3 は、1～3整数を表す。 n_3 としては、1又は2が好ましい。 n_3 が2以上の場合、それぞれの F^2 は同一でも異なってもよい。

【0103】

L^{31} は、-O-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-S-、-NH-、-SO₂-、-CH₂-、-CH=CH-、-C≡C-、を表し、上述の基が水素原子を含

む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わってもよい。L³¹の好ましい範囲は、一般式(DI-R)中のL²²と同一である。

【0104】

L³²は-O-、-S-、-C(=O)-、-SO₂-、-NH-、-CH₂-、-CH=CH-、-C≡C-ならびにこれらの2個以上を連結して形成される基から選択される2価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わってもよい。L³²の好ましい範囲は、一般式(DI-R)中のL²³と同一である。

【0105】

Q³は重合性基又は水素原子を表し、好ましい範囲は、一般式(DI-R)中のQ¹と同一である。

10

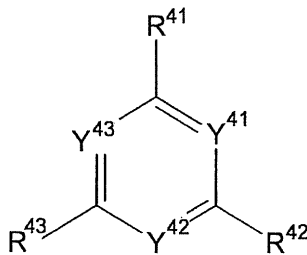
【0106】

次に、一般式(DIII)で表される化合物の詳細を記す。

【0107】

【化9】

一般式(DIII)



20

【0108】

一般式(DIII)中、Y⁴¹、Y⁴²及びY⁴³は、それぞれ独立にメチン又は窒素原子を表し、Y⁴¹、Y⁴²及びY⁴³がそれぞれメチンの場合、メチンが有する水素原子は、置換基によって置換されていてもよい。メチンが有していてもよい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリーロチオ基、ハロゲン原子及びシアノ基を好ましい例として挙げることができる。これらの置換基の中では、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、ハロゲン原子及びシアノ基がさらに好ましく、炭素原子数1~12のアルキル基、炭素原子数1~12のアルコキシ基、炭素原子数2~12のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2~12のアシルオキシ基、ハロゲン原子及びシアノ基が特に好ましい。

30

Y⁴¹、Y⁴²及びY⁴³は、いずれもメチンであることがより好ましく、メチンは無置換であることがより好ましい。

【0109】

R⁴¹、R⁴²及びR⁴³は、それぞれ独立に下記一般式(DIII-A)、又は下記一般式(DIII-B)、又は下記一般式(DIII-C)を表す。

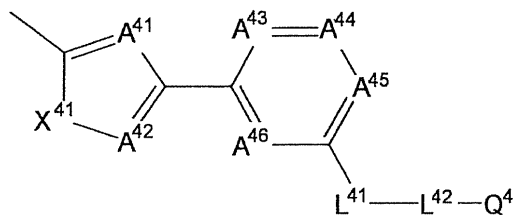
波長分散性の小さい位相差板等を作製する場合は、R⁴¹、R⁴²及びR⁴³は、それぞれ、一般式(DIII-A)又は一般式(DIII-C)で表されるものが好ましく、一般式(DIII-A)で表されるものがより好ましい。

40

【0110】

【化 1 0】

一般式 (DIII-A)



【0 1 1 1】

10

一般式 (DIII-A) 中、 A^{41} 、 A^{42} 、 A^{43} 、 A^{44} 、 A^{45} 、 A^{46} は、それぞれ独立にメチン又は窒素原子を表す。 A^{41} 及び A^{42} は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、双方が窒素原子であることがより好ましい。 A^{43} 、 A^{44} 、 A^{45} 及び A^{46} は、少なくとも3つがメチンであることが好ましく、全てメチンであることがより好ましい。 A^{43} 、 A^{44} 、 A^{45} 及び A^{46} がそれぞれメチンの場合、メチンが有する水素原子は置換基によって置換されていてもよい。メチンが有する置換基の例には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数 1 ~ 16 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 16 のアルケニル基、炭素原子数 2 ~ 16 のアルキニル基、炭素原子数 1 ~ 16 のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素原子数 1 ~ 16 のアルコキシ基、炭素原子数 2 ~ 16 のアシル基、炭素原子数 1 ~ 16 のアルキルチオ基、炭素原子数 2 ~ 16 のアシルオキシ基、炭素原子数 2 ~ 16 のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数 2 ~ 16 のアルキル基で置換されたカルバモイル基及び炭素原子数 2 ~ 16 のアシルアミノ基が含まれる。これらの中でも、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 6 のハロゲンで置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 4 のハロゲンで置換されたアルキル基がより好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基、トリフルオロメチル基がさらに好ましい。

20

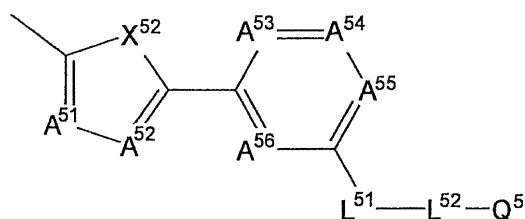
X^{41} は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し、酸素原子が好ましい。

【0 1 1 2】

30

【化 1 1】

一般式 (DIII-B)



【0 1 1 3】

40

一般式 (DIII-B) 中、 A^{51} 、 A^{52} 、 A^{53} 、 A^{54} 、 A^{55} 及び A^{56} はそれぞれ独立に、メチン又は窒素原子を表す。 A^{51} 及び A^{52} は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、双方が窒素原子であることがより好ましい。 A^{53} 、 A^{54} 、 A^{55} 及び A^{56} は、少なくとも3つがメチンであることが好ましく、全てメチンであることがより好ましい。 A^{53} 、 A^{54} 、 A^{55} 及び A^{56} がそれぞれメチンの場合、メチンが有する水素原子は置換基によって置換されていてもよい。メチンが有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数 1 ~ 16 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 16 のアルケニル基、炭素原子数 2 ~ 16 のアルキニル基、炭素原子数 1 ~ 16 のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素原子数 1 ~ 16 のアルコキシ基、炭素原子数 2 ~ 16 のアシル基、炭素原子数 1 ~ 16 のアルキルチオ基、炭

50

素原子数 2 ~ 16 のアシルオキシ基、炭素原子数 2 ~ 16 のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数 2 ~ 16 のアルキル基で置換されたカルバモイル基及び炭素原子数 2 ~ 16 のアシルアミノ基が含まれる。これらの中でも、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 6 のハロゲン原子で置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 4 のハロゲン原子で置換されたアルキル基がより好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基、トリフルオロメチル基がさらに好ましい。

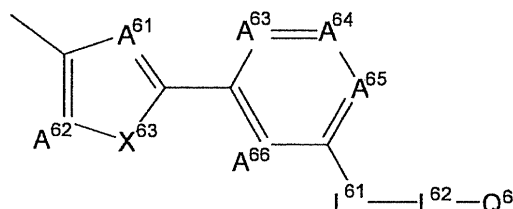
X^{52} は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し、酸素原子が好ましい。

【0114】

【化12】

10

一般式 (DIII-C)



【0115】

一般式 (DIII-C) 中、 A^{61} 、 A^{62} 、 A^{63} 、 A^{64} 、 A^{65} 及び A^{66} はそれぞれ独立に、メチン又は窒素原子を表す。 A^{61} 及び A^{62} は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、双方が窒素原子であることがより好ましい。 A^{63} 、 A^{64} 、 A^{65} 及び A^{66} は、少なくとも3つがメチンであることが好ましく、全てメチンであることがより好ましい。 A^{63} 、 A^{64} 、 A^{65} 及び A^{66} がそれぞれメチンの場合、該メチンが有する水素原子は置換基によって置換されていてもよい。メチンが有していてもよい置換基の例には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数 1 ~ 16 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 16 のアルケニル基、炭素原子数 2 ~ 16 のアルキニル基、炭素原子数 1 ~ 16 のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素原子数 1 ~ 16 のアルコキシ基、炭素原子数 2 ~ 16 のアシル基、炭素原子数 1 ~ 16 のアルキルチオ基、炭素原子数 2 ~ 16 のアシルオキシ基、炭素原子数 2 ~ 16 のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数 2 ~ 16 のアルキル基で置換されたカルバモイル基及び炭素原子数 2 ~ 16 のアシルアミノ基が含まれる。これらの中でも、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 6 のハロゲンで置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 4 のハロゲンで置換されたアルキル基がより好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 ~ 3 のアルキル基、トリフルオロメチル基がさらに好ましい。

20

30

X^{63} は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し、酸素原子が好ましい。

【0116】

一般式 (DIII-A) 中の L^{41} 、一般式 (DIII-B) 中の L^{51} 、一般式 (DIII-C) 中の L^{61} はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $-C\equiv C-$ を表す。好ましくは、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ であり、より好ましくは、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 又は $-CH_2-$ である。上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わってもよい。

40

このような置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 6 のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素原子数 2 ~ 6 のアシル基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキルチオ基、炭素原子数 2 ~ 6 のアシルオキシ基、炭素原子数 2 ~ 6 のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数 2 ~ 6 のアルキルで置換されたカルバモイル基及び炭素原子数 2 ~

50

6のアシルアミノ基が好ましい例として挙げられ、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基がより好ましい。

【0117】

一般式(D I I I - A)中の L^{42} 、一般式(D I I I - B)中の L^{52} 、一般式(D I I I - C)中の L^{62} はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 及び $-C\equiv C-$ ならびにこれらの2個以上を連結して形成される基から選択される2価の連結基を表す。ここで、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。このような置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数2～6のアシル基、炭素原子数1～6のアルキルチオ基、炭素原子数2～6のアシルオキシ基、炭素原子数2～6のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2～6のアルキルで置換されたカルバモイル基及び炭素原子数2～6のアシルアミノ基が好ましい例として挙げられ、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基がより好ましい。

10

【0118】

L^{42} 、 L^{52} 及び L^{62} はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 及び $-C\equiv C-$ ならびにこれらの2個以上を連結して形成される基から選択される2価の連結基であることが好ましい。 L^{42} 、 L^{52} 、 L^{62} はそれぞれ独立して、炭素原子を1～20個含有することが好ましく、炭素原子を2～14個含有することがより好ましい。さらに、 L^{42} 、 L^{52} 、 L^{62} はそれぞれ独立して、 $-CH_2-$ を1～16個含有することが好ましく、 $-CH_2-$ を2～12個含有することがさらに好ましい。

20

【0119】

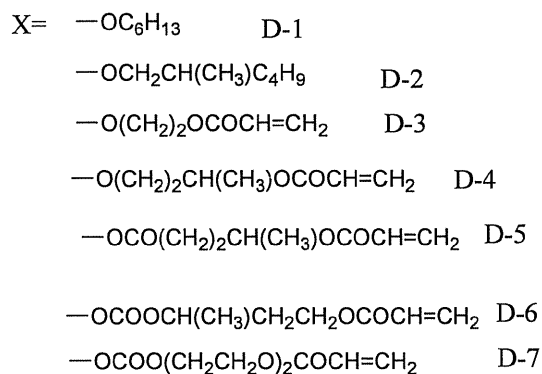
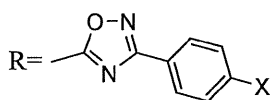
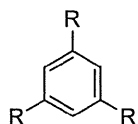
一般式(D I I I - A)中の Q^4 、一般式(D I I I - B)中の Q^5 及び一般式(D I I I - C)中の Q^6 は、それぞれ独立して、重合性基又は水素原子を表す。これらの好ましい範囲は、一般式(D I - R)中の Q^1 と同一である。

【0120】

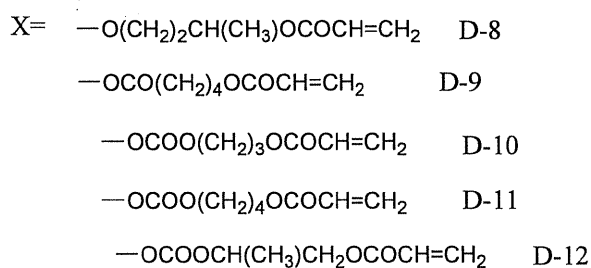
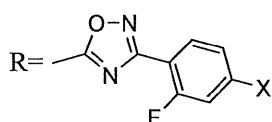
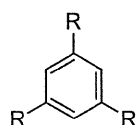
以下に、一般式(D I)、一般式(D I I)及び一般式(D I I I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0121】

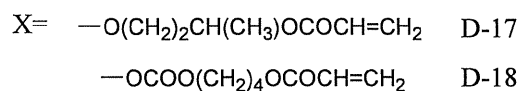
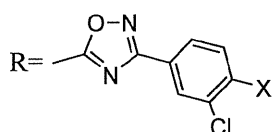
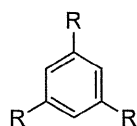
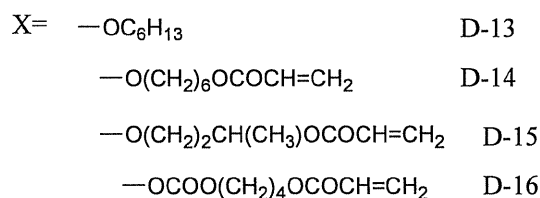
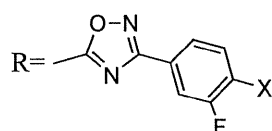
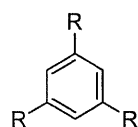
【化 1 3】



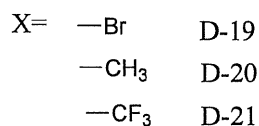
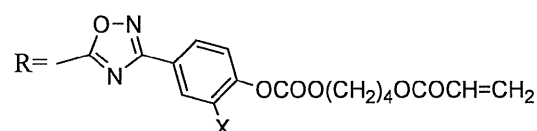
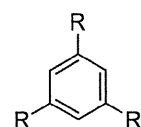
10



20

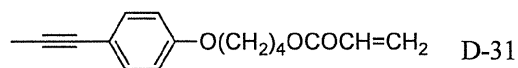
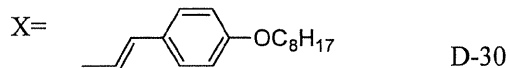
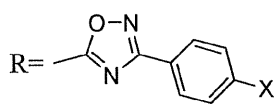
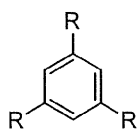
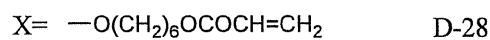
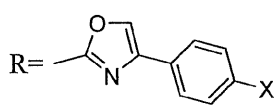
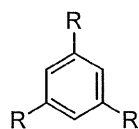
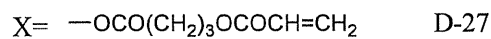
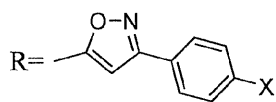
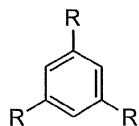
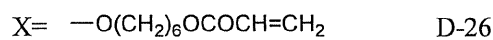
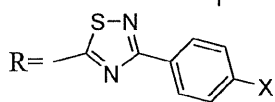
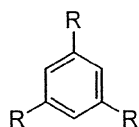
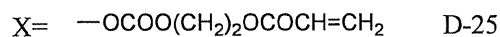
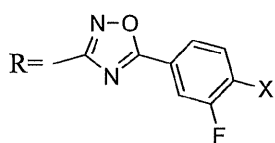
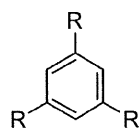
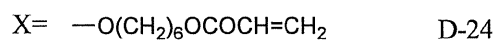
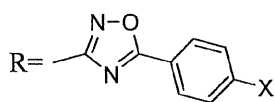
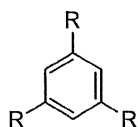
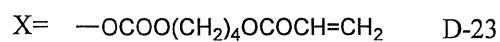
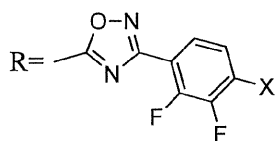
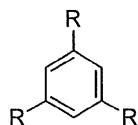
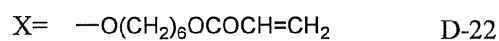
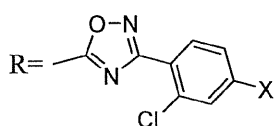
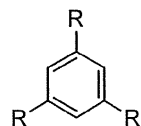


30



【 0 1 2 2】

【化 1 4】



【 0 1 2 3】

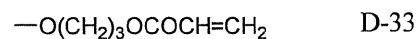
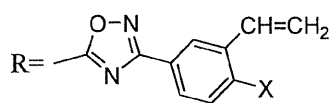
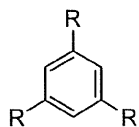
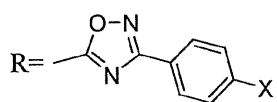
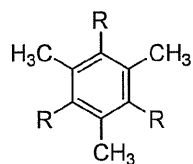
10

20

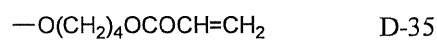
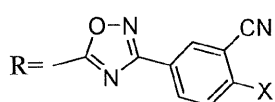
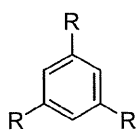
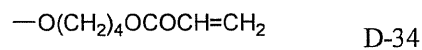
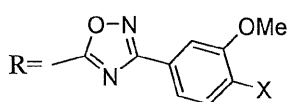
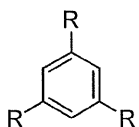
30

40

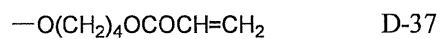
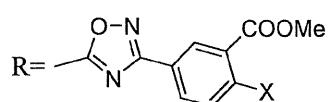
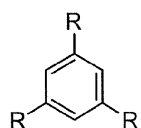
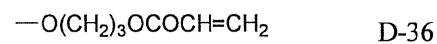
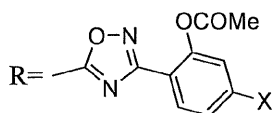
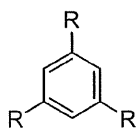
【化 1 5】



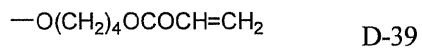
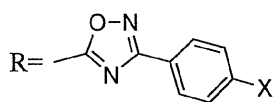
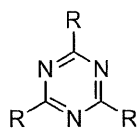
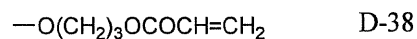
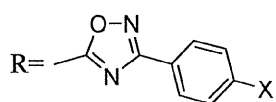
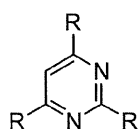
10



20



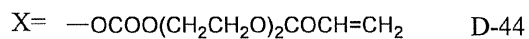
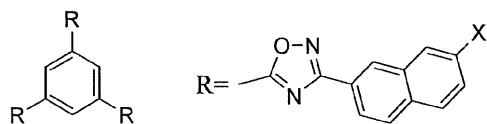
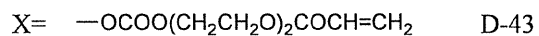
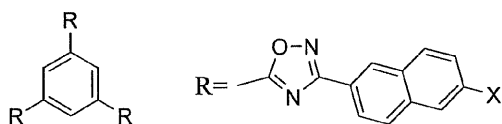
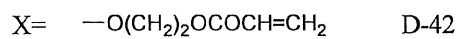
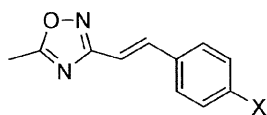
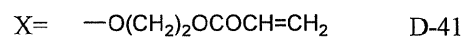
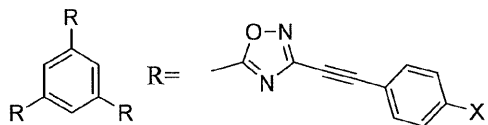
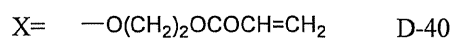
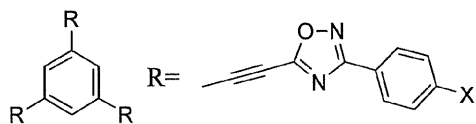
30



40

【 0 1 2 4】

【化 1 6】



10

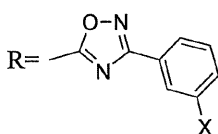
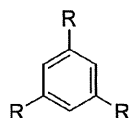
20

【 0 1 2 5】

以下一般式 (D I I I) で表される化合物を示す。

【 0 1 2 6】

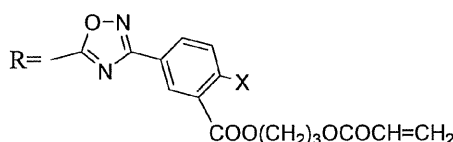
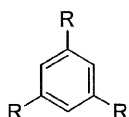
【化 17】



X=	$-\text{OC}_6\text{H}_{13}$	D3-1
	$-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	D3-2
	$-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	D3-3
	$-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$	D3-4
	$-\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	D3-5
	$-\text{OCOO}(\text{CH}_2)_5\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	D3-6
	$-\text{OCOO}(\text{CH}_2)_6\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	D3-7
	$-\text{COOC}_6\text{H}_{13}$	D3-8
	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	D3-9
	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	D3-10
	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	D3-11
	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_5\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	D3-12
	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	D3-13
	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	D3-14

10

20



X=	$-\text{F}$	D3-15
	$-\text{Br}$	D3-16
	$-\text{CH}_3$	D3-17
	$-\text{CF}_3$	D3-18
	$-\text{COOCH}_3$	D3-19

30

【0127】

上記一般式(DI)、一般式(DII)及び一般式(DIII)で表される化合物の合成は、既知の方法を適用して合成することができる。

【0128】

本発明では、円盤状液晶化合物として、上記一般式(DI)、一般式(DII)及び一般式(DIII)で表される化合物の1種のみを使用してよいし、2種以上を使用してよい。

【0129】

また、前記円盤状液晶化合物の好ましい例には、特開2005-301206号公報に記載の化合物も含まれる。

【0130】

前記第2の光学異方性層は、液晶化合物を少なくとも一種含有する組成物を、表面(例えば、配向膜表面)に配置し、液晶化合物の分子を所望の配向状態とし、重合により硬化させ、その配向状態を固定して形成するのが好ましい。固定する配向状態は、ハイブリッド配向状態であるのが好ましい。ハイブリッド配向とは、層の厚み方向で液晶分子のダイレクタの方向が連続的に変化する配向状態をいう。棒状分子の場合は、ダイレクタは長軸方向、円盤状分子の場合にはダイレクタは円盤面の任意の径となる。

【0131】

40

50

液晶性化合物の分子を所望の配向状態とするため、及び組成物の塗布性もしくは硬化性の良化のために、前記組成物は一種以上の添加剤を含んでもよい。

液晶化合物（特に棒状液晶化合物）の分子をハイブリッド配向させるために、層の空気界面側の配向を制御し得る添加剤（以下、「空気界面配向制御剤」という）を添加してもよい。該添加剤として、フッ化アルキル基及びスルホニル基等の親水性基を有する低分子量もしくは高分子量の化合物が挙げられる。使用可能な空気界面配向制御剤の具体例には、特開 2 0 0 6 - 2 6 7 1 7 1 号公報等に記載の化合物が含まれる。

【 0 1 3 2 】

また、前記組成物を塗布液として調製し、塗布により前記第 2 の光学異方性層を形成する場合は、塗布性の良化のために界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系化合物が好ましく、具体的には、例えば特開 2 0 0 1 - 3 3 0 7 2 5 号公報明細書中の段落番号 [0 0 2 8] ~ [0 0 5 6] 記載の化合物が挙げられる。また市販の「メガファック F 7 8 0」（大日本インキ製）などを用いてもよい。

【 0 1 3 3 】

また、前記組成物は、重合開始剤を含有しているのが好ましい。前記重合開始剤は、熱重合開始剤であっても光重合開始剤であってもよいが、制御が容易である等の観点から、光重合開始剤が好ましい。光の作用によりラジカルを発生させる光重合開始剤の例としては、 α -カルボニル化合物（米国特許第 2 3 6 7 6 6 1 号、同 2 3 6 7 6 7 0 号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許第 2 4 4 8 8 2 8 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 2 7 2 2 5 1 2 号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許第 3 0 4 6 1 2 7 号、同 2 9 5 1 7 5 8 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 3 5 4 9 3 6 7 号明細書記載）、アクリジン及びフェナジン化合物（特開昭 6 0 - 1 0 5 6 6 7 号公報、米国特許第 4 2 3 9 8 5 0 号明細書記載）及びオキサジアゾール化合物（米国特許第 4 2 1 2 9 7 0 号明細書記載）、アセトフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ベンジル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物等が好ましい。アセトフェノン系化合物としては、例えば、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシメチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、p-ジメチルアミノアセトン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン等が挙げられる。ベンジル系化合物としては、例えば、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジル- β -メトキシエチルアセタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。ベンゾインエーテル系化合物としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン-n-プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラーズケトン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン等が挙げられる。チオキサントン系化合物としては、例えば、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。このような芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤の中でも、アセトフェノン系化合物及びベンジル系化合物が、硬化特性、保存安定性、臭気等の面で特に好ましい。これらの芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤は、1 種又は 2 種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用することができる。

また、感度を高める目的で重合開始剤に加えて、増感剤を用いてもよい。増感剤の例には、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン、及びチオキサントン等が含まれる。

【 0 1 3 4 】

光重合開始剤は複数種を組み合わせてもよく、使用量は、塗布液の固形分の 0.01 ~ 20 質量%であることが好ましく、0.5 ~ 5 質量%であることがより好ましい。液晶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。

【0135】

前記組成物は、重合性液晶化合物とは別に、非液晶性の重合性モノマーを含有していてもよい。重合性モノマーとしては、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基又はメタクリロイル基を有する化合物が好ましい。なお、重合性の反応性官能基数が2以上の多官能モノマー、例えば、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパンアクリレートを用いると、耐久性が改善されるので好ましい。

前記非液晶性の重合性モノマーは、非液晶性成分であるので、その添加量が、液晶化合物に対して15質量%を超えることはなく、0 ~ 10 質量%程度であるのが好ましい。

10

【0136】

前記第2の光学異方性層は、前記組成物を塗布液として調製し、該塗布液を、例えば、支持体上に形成された配向膜の表面に塗布し、乾燥して溶媒を除去するとともに、液晶化合物の分子を配向させ、その後、重合により硬化させて、形成することができる。

塗布方法としてはカーテンコーティング法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、印刷コーティング法、スプレーコーティング法、スロットコーティング法、ロールコーティング法、スライドコーティング法、ブレードコーティング法、グラビアコーティング法、ワイヤーバー法等の公知の塗布方法が挙げられる。

塗膜を乾燥する際には、加熱してもよい。塗膜を乾燥して溶媒を除去すると同時に、塗膜中の液晶化合物の分子を配向させて、所望の配向状態を得る。

20

【0137】

次に、紫外線照射等によって重合を進行させて、配向状態を固定化し、第2の光学異方性層を形成する。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、 $20 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 50 \text{ J} / \text{cm}^2$ であることが好ましく、 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 800 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。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。

【0138】

第2の光学異方性層の厚さについては特に制限されないが、0.1 ~ 10 μm であるのが好ましく、0.5 ~ 5 μm であるのがより好ましい。

30

【0139】

前記第2の光学異方性層は、配向膜を利用して形成するのが好ましい。利用可能な配向膜の例としては、ポリビニルアルコール膜やポリイミド膜等が挙げられる。

【0140】

[黒表示の色味]

正面の色味は偏光膜に依存するが、特に斜め方向からの色味は光学補償シートの光学異方性層の波長分散と、セルに用いられる液晶の波長分散によって変化する。

【0141】

(光学補償シートの波長分散)

本発明における光学補償シートは、 $R_e(630)$ が $R_e(450)$ より大きいことが好ましい。とくに、第1の光学異方性層が、光学的に正の一軸性又は二軸性を有するとともに、波長630 nmの面内レタデーション $R_e(630)$ が、波長450 nmの面内レタデーション $R_e(450)$ より大きいことが好ましい。第1の光学異方性層は、可視光全域の光に対して、いわゆる逆波長分散依存性を示しているのがより好ましい。ここで、 R_e が可視光域において逆波長分散依存性であるとは、入射光(可視光)が長波長であるほど、大きい R_e を示すことを意味する。具体的には、前記第1の光学異方性層は、下記式(A)を満足しているのが好ましく、下記式(A)'を満足しているのがより好ましい。

40

$$(A) \quad 5 \text{ nm} \leq \Delta R_e(630 - 450) \leq 45 \text{ nm}$$

$$(A)' \quad 5 \text{ nm} \leq \Delta R_e(630 - 450) \leq 35 \text{ nm}$$

50

なお、 $\Delta R e (\lambda_1 - \lambda_2)$ は、 $R e (\lambda_1)$ と $R e (\lambda_2)$ の差である。

【0142】

本発明にかかる光学補償シートの一例では、前記第1の光学異方性層が、上記条件を満足するポリマーフィルムからなり、前記第2の光学異方性層が、ハイブリッド配向状態に固定したディスコティック液晶化合物を含有する光学異方性層からなる。本態様では、前記第1の光学異方性層であるポリマーフィルムは、下記式(B)及び(C)を満足することが好ましい。

$$(B) \quad 50 \text{ nm} \leq R e (550) \leq 140 \text{ nm}$$

$$(C) \quad 0.5 \leq R t h (550) / R e (550) \leq 6.0$$

さらに、下記式(B)'及び(C)'を満足することがより好ましく、

$$(B)' \quad 50 \text{ nm} \leq R e (550) \leq 120 \text{ nm}$$

$$(C)' \quad 0.5 \leq R t h (550) / R e (550) \leq 5.0$$

下記式(B)"及び(C)"を満足することがさらに好ましい。

$$(B)" \quad 50 \text{ nm} \leq R e (550) \leq 100 \text{ nm}$$

$$(C)" \quad 0.5 \leq R t h (550) / R e (550) \leq 5.0$$

【0143】

さらに、本発明における光学補償シートの第1の光学異方性層であるポリマーフィルムは、下記式(D)を満足することが好ましく、下記式(D)'を満足することがより好ましい。

$$(D) \quad \Delta R t h (630 - 450) \leq 30 \text{ nm}$$

$$(D)' \quad \Delta R t h (630 - 450) \leq 5 \text{ nm}$$

なお、 $\Delta R t h (\lambda_1 - \lambda_2)$ は、 $R t h (\lambda_1)$ と $R t h (\lambda_2)$ の差である。

【0144】

本発明では、第1の光学異方性層として上記性質を有する光学異方性層を利用することにより、液晶表示装置に対する光学補償能を改善し、従来と比較してより広い視野角において、黒輝度の低下による高コントラストを実現している。

【0145】

ただし、前記光学補償シートにおいて、上記の波長分散性を有することは、同時に黒表示時の青味変化、および白表示時の黄色味変化を生じてしまう。これらの色味変化を補正するため、本発明では下記の光散乱シートを用いる。

【0146】

(光散乱シート)

表示側偏光フィルムの最表面側(視認側)には、光散乱シートが配置される。光散乱シートの最表面に、防汚性及び耐擦傷性を有する反射防止層を設けることもできる。反射防止層は、従来公知のいずれのものも用いることができる。

【0147】

本発明の光散乱シートは、透明支持体上に光散乱層を有する光散乱シートであることが好ましい。光散乱層は、光を散乱する機能を有していればよく、他の機能を有していてもよいが、内部散乱性及び/又は表面散乱性(防眩性)を有し、好ましくはハードコート性を兼ね備える形態がよい。また、本発明にかかる光散乱シートは、光散乱層のほかに光学干渉の原理を用いて反射率を低減する反射防止層を有する反射防止シートであることが好ましい。尚、以下の説明において、特に断りのない限りは、光散乱シートは上記構成の反射防止シートも含めて意味する。

【0148】

光散乱層は、透光性樹脂と透光性樹脂中に分散された散乱体とを有することが好ましく、製造上の観点から、散乱体は透光性粒子であることが好ましい。以下の項においては特に散乱体のうち透光性粒子についてのみ記載したが、記載に限定されるものではない。

【0149】

光散乱シートにより画像表示装置の表示品位を上げる(視野角を改善する)ため、適度に入射した光を適度に散乱させることが必要である。散乱効果が大きければ大きいほど、

10

20

30

40

50

視角特性は向上する。一方、表示品位の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。

【0150】

(光散乱シートの散乱特性)

上記適度な散乱性は、ヘイズ値および散乱プロファイルによって規定できる。ヘイズ値が低すぎると満足な視角改良効果が得られず、一方でヘイズ値が高すぎると正面の明るさが低下する。したがって、光散乱フィルムのヘイズ値は30%~90%であり、35%~80%が好ましく、40%~65%がより好ましい。

【0151】

本発明における光散乱シートの好ましい散乱プロファイルを下記に示す。光学補償シートを含めた光学特性検討の結果、表示装置の正面コントラスト低下率と、光散乱シートに対して垂直な方向から26°傾いた方向への散乱光強度が強い相関を持つことを見出した(図1)。すなわち、光散乱シートの垂直方向から26°傾いた方向への散乱光の強度が低いほど正面コントラストが高くなる。そこで、本発明の光散乱シートでは、垂直方向から光を入射したときの透過光量をI0、26°方向への散乱光量をI26としたとき、I26/I0が0.0005~0.0015の範囲にあることが好ましく、0.0005~0.0012の範囲がさらに好ましく、0.0007~0.0009の範囲にあることが特に好ましい。上記範囲の上限の数値を超えると、散乱量が多すぎて正面コントラストの低下が顕著となり、黒輝度値の低い表示装置に搭載した際の優位性が減少する。また、上記の下限の数値以下では、散乱量が少なく、色味補正効果が不足する場合がある。

10

20

【0152】

従来の散乱フィルムは、特開2008-83294号公報の記載にみられるように、60°以上の広角方向への散乱が正面輝度低下の抑制に効果を発揮していた。これに対し、本発明は、特に黒輝度値の低い液晶表示装置を意図したものであり、これは、黒輝度の低下に伴う正面コントラストの改善効果にすぐれている。すなわち、正面方向から離れた角度方向の黒輝度値が低い表示装置では、光散乱シートの光散乱効果によって広角側から正面方向に配分される光量自体が減少するため、正面コントラストの低下を抑制するためには黒表示時を考慮した散乱プロファイル設計が必要である。よって、従来の光散乱シートの光散乱プロファイル設計では十分な効果が得ることができない。

26°方向の散乱が特異的に正面コントラスト低下の抑制に効果を発揮するという設計は、従来の設計思想とは全く異なり、容易に想到できるものではない。

30

散乱プロファイルの測定装置としては、例えば(株)村上色材研究所社製の「ゴニオフォトメータ」を用いることができる。

【0153】

(光散乱シートの散乱体の粒径)

本発明において、適度な散乱性を得るための散乱体の粒径は、0.5~6.0μmが好ましく、更に好ましくは0.6~5.0μm、最も好ましくは0.7~4.0μmである。この範囲の粒径の粒子を用いることで、本発明に適した光散乱の角度分布が得られる。前記粒径を0.5μm以下とした場合、光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、6.0μm以上とした場合は、光散乱効果が小さくなり、視角特性の向上は小さくなる。本発明において、光散乱粒子の形状に特に制限はなく、球状、扁平状、紡錘状等様々な形状をとることができるが、球状が好ましい。

40

【0154】

光散乱層の透光性樹脂と散乱体は、透光性樹脂の屈折率(nB)が前記透光性粒子の屈折率(nP)よりも低いことが好ましく、その屈折率差(Δn)は、0.03~0.20が好ましく、0.04~0.18が特に好ましく、0.05~0.15がもっとも好ましい。光散乱層の屈折率が小さすぎると、低屈折率層との屈折率差が小さくなり、反射防止性が低減する。一方、屈折率を高くしすぎると、使用できる素材が限定され、高コストになる、色味が強くなるなどで、好ましくない。なお、本発明において光散乱層の屈折率は

50

散乱体を除いた固形分を含む塗膜の屈折率から求めた値である。

【0155】

前記透光性粒子は、光散乱層全固形分中に3～30質量%含有されるように配合されることが好ましい。より好ましくは3～25質量%、更に好ましくは5～20質量%である。3質量%未満であると、添加効果が不足する。一方で30質量%を超えると、散乱光量が多くなりすぎるため、画像ボケの増加やコントラスト低下が著しく、本発明の効果を損なう。

【0156】

また、透光性粒子の塗布量は、好ましくは30～2500mg/m²、より好ましくは100～2400mg/m²、更に好ましくは600～2300mg/m²、特に好ましくは、1000～2000mg/m²である。

10

【0157】

光散乱層の平均膜厚は、2～30μmが好ましく、5～20μmがより好ましく、8～15μmが更に好ましい。薄すぎるとハードコート性が不足し、厚すぎるとカールや脆性が悪化して加工適性が低下する場合があるので、前記範囲内とするのが好ましい。拡散層の平均膜厚は、電子顕微鏡で5000倍に断面を拡大し、コクヨ社製トレーシングペーパー（セ-TD58：50g/m²）で光散乱層を写し切り、質量を測定することで測定する。

【0158】

光散乱層の平均膜厚は透光性粒子の平均粒子径の1.4～3.5倍であり、1.5～3.0倍が好ましく、1.5～2.5倍がさらに好ましく、1.6～2.0倍が特に好ましい。光散乱層の平均膜厚が透光性粒子の平均粒子径の1.4～3.5倍の場合、防眩性の膜厚依存性、粒子径依存性が小さくなる。そのため、塗布時に発生するスジや乾燥ムラによる膜厚変動が生じたとしても、スジやムラ等の面状欠陥を認識しずらくできる。防眩性は複数の粒子の集合体で形成される3次元立体構造起因の突起により表面凹凸で形成されることが、膜厚や粒子径がわずかに変化しても、表面の凹凸の大きさがほとんど変化しないため、防眩性の変化は小さく好ましい。平均膜厚み/平均粒子比率が小さすぎると、粒子は膜中1層で存在するため膜厚や粒子径がわずかに変化すると、表面の凹凸の大きさが変化し、防眩性が大きく変わり、コントラストが悪化し易い。また、大きすぎると、複数の粒子が膜中に層方向に分布するために散乱プロファイルが変化し、必要な散乱特性を得ることができない。平均膜厚み/平均粒子比率が1.4～3.5の場合にすると粒子ロットにより平均粒子径が変動してフィルムの防眩性に変動が起こることが少なくなり、ロット変動の少ないフィルムを得ることもできる。

20

30

【0159】

本発明にかかる光散乱フィルムはディスプレイの表面に用いる場合、鉛筆硬度が高いことが好ましい。鉛筆硬度は、2H以上が好ましく、3H～7Hがより好ましく、4H～6Hが更に好ましい。

【0160】

本発明においては、光散乱フィルムは必要により、フィルム表面に凹凸形状をつけることで防眩性を付与することも可能である。画像の鮮明性を維持する目的で、クリアな表面を得る為には、表面粗さを示す特性のうち、例えば中心線平均粗さ(Ra)を0.08μm以下とすることが好ましい。Raは、より好ましくは0.07μm以下であり、更に好ましくは0.06μm以下である。

40

【0161】

以下本発明の光散乱層に用いることのできる材料について説明する。

[透光性樹脂]

本発明の透光性樹脂は、特にその材料の種類に制限はなく、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電離放射線硬化型樹脂を適宜用いることができる。

【0162】

熱可塑性樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタ

50

レート（PEN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリカーボネート（PC）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、シクロオレフィンコポリマー（COC）、含ノルボルネン樹脂、ポリエーテルスルホン等の各種樹脂を使用することができる。

【0163】

熱硬化型樹脂としては、フェノール樹脂、フラン樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂、ケトン・ホルムアルデヒド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アニリン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数混合して使用しても良い。

【0164】

電離放射線硬化型樹脂は、硬化膜の硬度上昇の点から多官能モノマーや多官能オリゴマーが好ましい。重合性官能基としては、光、電子線、放射線重合性のものが好ましく、中でも光重合性官能基が好ましい。

光重合性官能基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の不飽和の重合性官能基等が挙げられ、中でも、（メタ）アクリロイル基が好ましい。二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ジクロヘキサジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,3,5-シクロヘキサントリオールトリメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、ビニルベンゼンの誘導体（例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが含まれる。これらのなかでも、少なくとも3つの官能基を有するアクリレートもしくはメタアクリレートモノマー、さらには少なくとも5つの官能基を有するアクリレートモノマーが、膜硬度、即ち耐傷性の観点で好ましい。ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物が市販されており、特に好ましく用いられる。

【0165】

上記の重合性不飽和基を有するモノマーの代わりまたはそれに加えて、架橋性の官能基をバインダーに導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を有するモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。これら架橋性官能基を有するバインダーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

【0166】

[光散乱粒子]

本発明にかかる光散乱シートにおいては、散乱体として透光性粒子を用いることができる。透光性粒子は、単分散の有機微粒子であっても、無機微粒子であってもよい。粒径にばらつきがないほど、光散乱特性にばらつきが少なくなり、光散乱シートの設計が容易となる。前記透光性微粒子としては、プラスチックビーズが好適であり、特に透明度が高く、透光性樹脂との屈折率差が前述のような数値になるものが好ましい。有機微粒子としては、ポリメチルメタクリレートビーズ（屈折率1.49）、アクリル-スチレン共重合体

10

20

30

40

50

ビーズ（屈折率 1.54）、メラミンビーズ（屈折率 1.65）、ポリカーボネートビーズ（屈折率 1.57）、スチレンビーズ（屈折率 1.60）、架橋ポリスチレンビーズ（屈折率 1.61）、ポリ塩化ビニルビーズ（屈折率 1.60）、ベンゾグアナミン-メラミンホルムアルデヒドビーズ（屈折率 1.68）等が用いられる。無機微粒子としては、チタン/シリカビーズ（屈折率 1.53 ~ 2.00）、アルミナビーズ（屈折率 1.63）等が用いられる。透光性微粒子は、透光性樹脂 100 質量部に対して 5 ~ 30 質量部含有させるとよい。

【0167】

上記のような透光性微粒子の場合には、樹脂組成物（透光性樹脂）中で透光性微粒子が沈降し易いので、沈降防止のためにシリカ等の無機フィラーを添加してもよい。なお、無機フィラーは添加量が増す程、透光性微粒子の沈降防止に有効であるが、塗膜の透明性に悪影響を与える。従って、好ましくは、粒径 0.5 μm 以下の無機フィラーを、透光性樹脂に対して塗膜の透明性を損なわない程度に、0.1 質量%未満程度含有させるとよい。

10

【0168】

[光開始剤]

光ラジカル重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類（特開 2001-139663 号等）、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類、芳香族スルホニウム類、ロフィンダイマー類、オニウム塩類、ボレート塩類、活性エステル類、活性ハロゲン類、無機錯体、クマリン類などが挙げられる。

20

【0169】

これらの開始剤は単独でも混合して用いても良い。

「最新 UV 硬化技術」, (株) 技術情報協会, 1991 年, p. 159、及び、「紫外線硬化システム」 加藤清視著、平成元年、総合技術センター発行、p. 65 ~ 148 にも種々の例が記載されており本発明に有用である。

【0170】

市販の光ラジカル重合開始剤としては、日本化薬(株)製の KAYACURE (DET X-S, BP-100, BDMK, CTX, BMS, 2-EAQ, ABQ, CPTX, EPD, ITX, QTX, BTC, MCA など)、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製のイルガキュア (651, 184, 500, 819, 907, 369, 1173, 1870, 2959, 4265, 4263 など)、サートマー社製の Esacure (KIP100F, KB1, EB3, BP, X33, KT046, KT37, KIP150, TZT) 等およびそれらの組み合わせが好ましい例として挙げられる。

30

【0171】

光重合開始剤は、多官能モノマー 100 質量部に対して、0.1 ~ 15 質量部の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは 1 ~ 10 質量部の範囲である。

【0172】

[面状改良剤]

支持体上のいずれかの層を作製するのに用いる塗布液には、面状故障（塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥など）を改良するために、フッ素系及びシリコン系の少なくともいずれかの面状改良剤を添加することが好ましい。

40

【0173】

面状改良剤は、塗布液の表面張力を 1 mN/m 以上変化させることが好ましい。ここで、塗布液の表面張力が 1 mN/m 以上変化するとは、面状改良剤を添加後の塗布液の表面張力が、塗布/乾燥時での濃縮過程を含めて、面状改良剤を添加していない塗布液の表面張力と比較して、1 mN/m 以上変化することを意味する。好ましくは、塗布液の表面張力を 1 mN/m 以上下げる効果がある面状改良剤であり、更に好ましくは 2 mN/m 以上下げる面状改良剤、特に好ましくは 3 mN/m 以上下げる面状改良剤である。

【0174】

50

フッ素系の面状改良剤の好ましい例としては、フルオロ脂肪族基を含有する化合物が挙げられる。好ましい化合物の例は、特開 2 0 0 5 - 1 1 5 3 5 9 号、特開 2 0 0 5 - 2 2 1 9 6 3 号、特開 2 0 0 5 - 2 3 4 4 7 6 号に記載の化合物を挙げることができる。

【 0 1 7 5 】

[塗布溶剤]

本発明の各層を形成するための塗布組成物に用いられる溶剤としては、各成分を溶解または分散可能であること、塗布工程、乾燥工程において均一な面状となり易いこと、液保存性が確保できること、適度な飽和蒸気圧を有すること、等の観点で選ばれる各種の溶剤が使用できる。

溶媒は 2 種類以上のものを混合して用いることができる。特に、乾燥負荷の観点から、常圧室温における沸点が 1 0 0 以下の溶剤を主成分とし、乾燥速度の調整のために沸点が 1 0 0 以上の溶剤を少量含有することが好ましい。

【 0 1 7 6 】

沸点が 1 0 0 以下の溶剤としては、例えば、ヘキサン（沸点 6 8 . 7 ）、ヘプタン（ 9 8 . 4 ）、シクロヘキサン（ 8 0 . 7 ）、ベンゼン（ 8 0 . 1 ）などの炭化水素類、ジクロロメタン（ 3 9 . 8 ）、クロロホルム（ 6 1 . 2 ）、四塩化炭素（ 7 6 . 8 ）、1, 2 - ジクロロエタン（ 8 3 . 5 ）、トリクロロエチレン（ 8 7 . 2 ）などのハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル（ 3 4 . 6 ）、ジイソプロピルエーテル（ 6 8 . 5 ）、ジブチルエーテル（ 9 0 . 5 ）、テトラヒドロフラン（ 6 6 ）などのエーテル類、ギ酸エチル（ 5 4 . 2 ）、酢酸メチル（ 5 7 . 8 ）、酢酸エチル（ 7 7 . 1 ）、酢酸イソプロピル（ 8 9 ）などのエステル類、アセトン（ 5 6 . 1 ）、2 - ブタノン（メチルエチルケトンと同じ、 7 9 . 6 ）などのケトン類、メタノール（ 6 4 . 5 ）、エタノール（ 7 8 . 3 ）、2 - プロパノール（ 8 2 . 4 ）、1 - プロパノール（ 9 7 . 2 ）などのアルコール類、アセトニトリル（ 8 1 . 6 ）、プロピオニトリル（ 9 7 . 4 ）などのシアノ化合物類、二硫化炭素（ 4 6 . 2 ）などがある。このうちケトン類、エステル類が好ましく、特に好ましくはケトン類である。ケトン類の中では 2 - ブタノンが特に好ましい。

【 0 1 7 7 】

沸点が 1 0 0 を以上の溶剤としては、例えば、オクタン（ 1 2 5 . 7 ）、トルエン（ 1 1 0 . 6 ）、キシレン（ 1 3 8 ）、テトラクロロエチレン（ 1 2 1 . 2 ）、クロロベンゼン（ 1 3 1 . 7 ）、ジオキサン（ 1 0 1 . 3 ）、ジブチルエーテル（ 1 4 2 . 4 ）、酢酸イソブチル（ 1 1 8 ）、シクロヘキサノン（ 1 5 5 . 7 ）、2 - メチル - 4 - ペンタノン（ M I B K と同じ、 1 1 5 . 9 ）、1 - ブタノール（ 1 1 7 . 7 ）、N, N - ジメチルホルムアミド（ 1 5 3 ）、N, N - ジメチルアセトアミド（ 1 6 6 ）、ジメチルスルホキシド（ 1 8 9 ）などがある。好ましくは、シクロヘキサノン、2 - メチル - 4 - ペンタノンである。

【 0 1 7 8 】

以下本発明の光散乱シートに付加することのできる構成層について説明する。

[光散乱シートの層構成]

本発明にかかる光散乱シートは、上述の光散乱層に加えて目的に応じて必要な機能層を設けることにより作製することができる。

好ましい一つの態様としては、基材上に光学干渉によって反射率が減少するように屈折率、膜厚、層の数、層順等を考慮して積層された反射防止フィルムを挙げることができる。反射防止フィルムは、最も単純な構成では、基材上に低屈折率層のみを塗設した構成である。更に反射率を低下させるには、反射防止層を、基材よりも屈折率の高い高屈折率層と、基材よりも屈折率の低い低屈折率層を組み合わせる構成することが好ましい。構成例としては、基材側から高屈折率層 / 低屈折率層の 2 層のものや、屈折率の異なる 3 層を、中屈折率層（基材又はハードコート層よりも屈折率が高く、高屈折率層よりも屈折率の低い層） / 高屈折率層 / 低屈折率層の順に積層されているもの等があり、更に多くの反射防止層を積層するものも提案されている。中でも、耐久性、光学特性、コストや生産性等か

ら、ハードコート層を有する基材上に、中屈折率層／高屈折率層／低屈折率層の順に塗布することが好ましく、例えば、特開平 8 - 1 2 2 5 0 4 号公報、同 8 - 1 1 0 4 0 1 号公報、同 1 0 - 3 0 0 9 0 2 号公報、特開 2 0 0 2 - 2 4 3 9 0 6 号公報、特開 2 0 0 0 - 1 1 1 7 0 6 号公報等に記載の構成が挙げられる。

また、各層に他の機能を付与させてもよく、例えば、防汚性の低屈折率層、帯電防止性の高屈折率層としたもの（例、特開平 1 0 - 2 0 6 6 0 3 号公報、特開 2 0 0 2 - 2 4 3 9 0 6 号公報等）等が挙げられる。

【 0 1 7 9 】

本発明にかかる反射防止シートの好ましい層構成の例を下記に示す。本発明の反射防止シートは、光学干渉により反射率を低減できるものであれば、特にこれらの層構成のみに限定されるものではない。下記構成において基材フィルムは、フィルムで構成された支持体を指している。この構成において、光散乱層に防眩性の機能を持たせることも可能である。

- ・ 基材フィルム／光散乱層／低屈折率層
- ・ 基材フィルム／光散乱層／帯電防止層／低屈折率層
- ・ 基材フィルム／ハードコート層／光散乱層／低屈折率層
- ・ 基材フィルム／ハードコート層／光散乱層／帯電防止層／低屈折率層
- ・ 基材フィルム／ハードコート層／帯電防止層／光散乱層／低屈折率層
- ・ 基材フィルム／光散乱層／高屈折率層／低屈折率層
- ・ 基材フィルム／光散乱層／帯電防止層／高屈折率層／低屈折率層
- ・ 基材フィルム／光散乱層／中屈折率層／高屈折率層／低屈折率層
- ・ 基材フィルム／光散乱層／高屈折率層／低屈折率層
- ・ 帯電防止層／基材フィルム／光散乱層／中屈折率層／高屈折率層／低屈折率層
- ・ 基材フィルム／帯電防止層／光散乱層／中屈折率層／高屈折率層／低屈折率層
- ・ 帯電防止層／基材フィルム／光散乱層／中屈折率層／高屈折率層／低屈折率層
- ・ 帯電防止層／基材フィルム／光散乱層／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層

【 0 1 8 0 】

また、別の態様として、光学干渉を積極的には用いずに、ハードコート性、防湿性、ガスバリア性、防眩性、防汚性などの付与の目的のために必要な層を設けた光学フィルムも好ましい。

【 0 1 8 1 】

上記態様のフィルムの好ましい層構成の例を下記に示す。下記構成において基材フィルムは、フィルムで構成された支持体を指している。

- ・ 基材フィルム／光散乱層／ハードコート層
- ・ 基材フィルム／光散乱層
- ・ 基材フィルム／光散乱層／防眩層
- ・ 基材フィルム／ハードコート層／光散乱層
- ・ 基材フィルム／光散乱層／ハードコート層
- ・ 基材フィルム／帯電防止層／光散乱層
- ・ 基材フィルム／防湿層／光散乱層
- ・ 基材フィルム／ガスバリア層／光散乱層
- ・ 基材フィルム／光散乱層／防汚層
- ・ 帯電防止層／基材フィルム／光散乱層
- ・ 光散乱層／基材フィルム／帯電防止層

【 0 1 8 2 】

これらの層は、蒸着、大気圧プラズマ、塗布などの方法により形成することができる。生産性の観点からは、塗布により形成することが好ましい。

【 0 1 8 3 】

以下各構成層について説明する。

【 0 1 8 4 】

(1) ハードコート層

本発明のフィルムには、フィルムの物理的強度を付与するために、好ましくは透明支持体の一方の面にハードコート層を設けることができる。ハードコート層は、二層以上の積層から構成されてもよい。

【 0 1 8 5 】

本発明におけるハードコート層の屈折率は、反射防止性のフィルムを得るための光学設計からは、屈折率が 1 . 4 8 ~ 2 . 0 0 の範囲にあることが好ましく、より好ましくは 1 . 5 2 ~ 1 . 9 0 であり、更に好ましくは 1 . 5 5 ~ 1 . 8 0 である。本発明の好ましい態様である、ハードコート層の上に低屈折率層が少なくとも 1 層ある態様では、屈折率がこの範囲より小さ過ぎると反射防止性が低下し、大き過ぎると反射光の色味が強くなる傾向がある。

10

【 0 1 8 6 】

ハードコート層の膜厚は、フィルムに十分な耐久性、耐衝撃性を付与する観点から、ハードコート層の厚さは通常 0 . 5 μm ~ 5 0 μm 程度とし、好ましくは 1 μm ~ 2 0 μm 、さらに好ましくは 2 μm ~ 1 0 μm 、最も好ましくは 3 μm ~ 7 μm である。

また、ハードコート層の強度は、鉛筆硬度試験で、H 以上であることが好ましく、2 H 以上であることがさらに好ましく、3 H 以上であることが最も好ましい。

さらに、J I S K 5 4 0 0 に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

20

【 0 1 8 7 】

ハードコート層は、電離放射線硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成されることが好ましい。例えば、電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーを含む塗布組成物を透明支持体上に塗布し、多官能モノマーや多官能オリゴマーを架橋反応、又は、重合反応させることにより形成することができる。

電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーの官能基としては、光、電子線、放射線重合性のものが好ましく、中でも光重合性官能基が好ましい。

光重合性官能基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の不飽和の重合性官能基等が挙げられ、中でも、(メタ)アクリロイル基が好ましい。

【 0 1 8 8 】

30

ハードコート層のバインダーには、ハードコート層の屈折率を制御する目的で、高屈折率モノマーまたは無機粒子、或いは両者を加えることができる。無機粒子には屈折率を制御する効果に加えて、架橋反応による硬化収縮を抑える効果もある。本発明では、ハードコート層形成後において、前記多官能モノマーおよび/又は高屈折率モノマー等が重合して生成した重合体、その中に分散された無機粒子を含んでバインダーと称する。

【 0 1 8 9 】

一方、ハードコート層の表面散乱にて、防眩機能を付与する場合は、表面ヘイズが 5 % ~ 1 5 % であることが好ましく、5 % ~ 1 0 % であることがより好ましい。

【 0 1 9 0 】

40

(2) 防眩層

防眩層は、表面散乱による防眩性と、好ましくはフィルムの耐擦傷性を向上するためのハードコート性をフィルムに寄与する目的で形成される。

【 0 1 9 1 】

防眩性を付与する方法としては、特開平 6 - 1 6 8 5 1 号記載のような表面に微細な凹凸を有するマット状の賦型フィルムをラミネートして形成する方法、特開 2 0 0 0 - 2 0 6 3 1 7 号記載のように電離放射線照射量の差による電離放射線硬化型樹脂の硬化収縮により形成する方法、特開 2 0 0 0 - 3 3 8 3 1 0 号記載のように乾燥にて透光性樹脂に対する良溶媒の重量比が減少することにより透光性微粒子および透光性樹脂とをゲル化させつつ固化させて塗膜表面に凹凸を形成する方法、特開 2 0 0 0 - 2 7 5 4 0 4 号記載のように外部からの圧力により表面凹凸を付与する方法、特開 2 0 0 0 - 2 7 5 4 0 4 号記載

50

のように外部からの圧力により表面凹凸を付与する方法、特開 2005-195819 号記載のように複数のポリマーの混合溶液から溶媒が蒸発する過程で相分離することを利用して表面凹凸を形成する方法、などが知られており、これら公知の方法を利用することができる。

【0192】

(3) 高屈折率層、中屈折率層

本発明にかかる光散乱シートには、高屈折率層、中屈折率層を設け、後述の低屈折率層とともに光学干渉を利用すると反射防止性を高めることができる。

以下の本明細書では、この高屈折率層と中屈折率層を高屈折率層と総称して呼ぶことがある。なお、本発明において、高屈折率層、中屈折率層、低屈折率層の「高」、「中」、「低」とは層相互の相対的な屈折率の大小関係を表す。また、透明支持体との関係で言えば屈折率は、透明支持体 > 低屈折率層、高屈折率層 > 透明支持体の関係を満たすことが好ましい。

10

また、本明細書では高屈折率層、中屈折率層、低屈折率層を総称して反射防止層と総称して呼ぶことがある。

【0193】

高屈折率層の上に低屈折率層を構築して、反射防止シートを作製するためには、高屈折率層の屈折率は 1.55 ~ 2.40 であることが好ましく、より好ましくは 1.60 ~ 2.20、更に好ましくは、1.65 ~ 2.10、最も好ましくは 1.80 ~ 2.00 である。

20

【0194】

支持体から近い順に中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層を塗設し、反射防止シートを作成する場合、高屈折率層の屈折率は、1.65 乃至 2.40 であることが好ましく、1.70 乃至 2.20 であることがさらに好ましい。中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1.55 乃至 1.80 であることが好ましい。

【0195】

高屈折率層および中屈折率層に用いられる無機粒子の具体例としては、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、ITO と SiO_2 等が挙げられる。 TiO_2 及び ZrO_2 が高屈折率化の点で特に好ましい。該無機フィラーは、表面をシランカップリング処理又はチタンカップリング処理されることも好ましく、フィラー表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。

30

【0196】

高屈折率層における無機粒子の含有量は、高屈折率層の質量に対し 10 ~ 90 質量%であることが好ましく、より好ましくは 15 ~ 80 質量%、特に好ましくは 15 ~ 75 質量%である。無機粒子は高屈折率層内で二種類以上を併用してもよい。

高屈折率層の上に低屈折率層を有する場合、高屈折率層の屈折率は透明支持体の屈折率より高いことが好ましい。

高屈折率層に、芳香環を含む電離放射線硬化性化合物、フッ素以外のハロゲン化元素（例えば、Br, I, Cl 等）を含む電離放射線硬化性化合物、S, N, P 等の原子を含む電離放射線硬化性化合物などの架橋又は重合反応で得られるバインダーも好ましく用いることができる。

40

【0197】

高屈折率層の膜厚は用途により適切に設計することができる。高屈折率層を後述する光学干渉層として用いる場合、30 ~ 200 nm が好ましく、より好ましくは 50 ~ 170 nm、特に好ましくは 60 ~ 150 nm である。

【0198】

高屈折率層のヘイズは、防眩機能を付与する粒子を含有しない場合、低いほど好ましい。5% 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 3% 以下、特に好ましくは 1% 以下である。高屈折率層は、前記透明支持体上に直接、又は、他の層を介して構築することが

50

好ましい。

【0199】

(4) 低屈折率層

本発明にかかる光散乱シートの反射率を低減するため、低屈折率層を用いることが好ましい。

低屈折率層の屈折率は、1.20～1.46であることが好ましく、1.25～1.46であることがより好ましく、1.30～1.40であることが特に好ましい。低屈折率層の屈折率が高すぎると、反射率が高くなる、反射率を低下するために光散乱層の屈折率を高くする必要が生じるなど、好ましくない。一方、屈折率を低くしすぎると、低屈折率層の強度が低下し、好ましくない。また、使用できる素材が限定され、高コストになるため、好ましくない。

10

低屈折率層の厚さは、50～200nmであることが好ましく、70～100nmであることがさらに好ましい。低屈折率層のヘイズは、3%以下であることが好ましく、2%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。具体的な低屈折率層の強度は、500g荷重の鉛筆硬度試験でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

また、光散乱シートの防汚性能を改良するために、表面の水に対する接触角が90度以上であることが好ましい。更に好ましくは95度以上であり、特に好ましくは100度以上である。

20

【0200】

好ましい硬化物組成の態様としては、(A)架橋性若しくは重合性の官能基を有する含フッ素ポリマーを含有する組成物、(B)含フッ素のオルガノシラン材料の加水分解縮合物を主成分とする組成物、(C)2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーと中空構造を有する無機微粒子を含有する組成物、が挙げられる。

【0201】

(A) 架橋性若しくは重合性の官能基を有する含フッ素化合物

架橋性若しくは重合性の官能基を有する含フッ素化合物としては、含フッ素モノマーと架橋性または重合性の官能基を有するモノマーの共重合体を挙げることができる。含フッ素モノマーとしては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール等）、(メタ)アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類（例えばビスコート6FM（大阪有機化学製）やM-2020（ダイキン製）等）、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等である。

30

【0202】

架橋性基付与のためのモノマーとしては、1つの態様としては、グリシジルメタクリレートのように分子内にあらかじめ架橋性官能基を有する(メタ)アクリレートモノマーを挙げることができる。又別の態様としては、水酸基等の官能基を有するモノマーを用い含フッ素共重合体を合成後、さらにそれら置換基を修飾して架橋性若しくは重合性の官能基を導入するモノマーを使用する方法である。これらモノマーとしては、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、スルホン酸基等を有する(メタ)アクリレートモノマー（例えば(メタ)アクリル酸、メチロール(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アリルアクリレート等）が挙げられる。後者の態様は特開平10-25388号公報および特開平10-147739号公報により開示されている。

40

【0203】

上記含フッ素共重合体には、溶解性、分散性、塗布性、防汚性、帯電防止性などの観点から、適宜共重合可能な成分を含むことができる。特に防汚性・滑り性付与のためには、シリコーンを導入することが好ましく、主鎖にも側鎖にも導入することができる。

主鎖へのポリシロキサン部分構造導入方法は、例えば特開平6-93100号公報に記載のアゾ基含有ポリシロキサンアミド（市販のものではVPS-0501、1001（商

50

品名；ワコー純薬工業（株）社製））等のポリマー型開始剤を用いる方法が挙げられる。また、側鎖に導入する方法は、例えばJ.Appl.Polym.Sci.2000,78,1955、特開昭56-28219号公報等に記載のごとく、反応性基を片末端に有するポリシロキサン（例えばサイラプレーンシリーズ（チッソ株式会社製）など）を高分子反応によって導入する方法、ポリシロキサン含有シリコンマクロマーを重合させる方法によって合成することができ、どちらの方法も好ましく用いることができる。

【0204】

上記のポリマーに対しては特開2000-17028号公報に記載のごとく適宜重合性不飽和基を有する硬化剤を併用してもよい。また、特開2002-145952号に記載のごとく含フッ素の多官能の重合性不飽和基を有する化合物との併用も好ましい。多官能の重合性不飽和基を有する化合物の例としては、上記の2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを挙げることができる。また、特開2004-170901号公報に記載のオルガノランの加水分解縮合物も好ましく、特に（メタ）アクリロイル基を含有するオルガノシランの加水分解縮合物が好ましい。

これら化合物は、特にポリマー本体に重合性不飽和基を有する化合物を用いた場合に耐擦傷性改良に対する併用効果が大きく好ましい。

【0205】

ポリマー自身が単独で十分な硬化性を有しない場合には、架橋性化合物を配合することにより、必要な硬化性を付与することができる。例えばポリマー本体に水酸基含有する場合には、各種アミノ化合物を硬化剤として用いることが好ましい。架橋性化合物として用いられるアミノ化合物は、例えば、ヒドロキシアルキルアミノ基及びアルコキシアルキルアミノ基のいずれか一方又は両方を合計で2個以上含有する化合物であり、具体的には、例えば、メラミン系化合物、尿素系化合物、ベンゾグアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物等を挙げることができる。これら化合物の硬化には、有機酸又はその塩を用いるのが好ましい。

【0206】

これら含フッ素ポリマーの具体例は、特開2003-222702号公報、特開2003-183322号公報等に記載されている。

【0207】

（B）含フッ素のオルガノシラン材料の加水分解縮合物

含フッ素のオルガノシラン化合物の加水分解縮合物を主成分とする組成物も屈折率が低く、塗膜表面の硬度が高く好ましい。フッ素化アルキル基に対して片末端又は両末端に加水分解性のシラノールを含有する化合物とテトラアルコキシシランの縮合物が好ましい。具体的組成物は、特開2002-265866号公報、317152号公報に記載されている。

【0208】

（C）2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーと中空構造を有する無機微粒子を含有する組成物

更に別の好ましい態様として、低屈折率の粒子とバインダーからなる低屈折率層が挙げられる。低屈折率粒子としては、有機でも無機でも良いが、内部に空孔を有する粒子が好ましい。中空粒子の具体例は、特開2002-79616号公報に記載のシリカ系粒子に記載されている。粒子屈折率は1.15～1.40が好ましく、1.20～1.30が更に好ましい。バインダーとしては、上記光拡散層の頁で述べた2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを挙げることができる。

【0209】

本発明の低屈折率層には、上記の光散乱層の頁で述べた重合開始剤を添加することが好ましい。ラジカル重合性化合物を含有する場合には、該化合物に対して1～10質量%、好ましくは1～5質量%の重合開始剤を使用できる。

【0210】

本発明の低屈折層には、無機粒子を併用することができる。耐擦傷性を付与するために

10

20

30

40

50

、低屈折率層の厚みの15%~150%、好ましくは30%~100%、更に好ましくは45%~60%の粒径を有する微粒子を使用することができる。

【0211】

本発明の低屈折率層には、防汚性、耐水性、耐薬品性、滑り性等の特性を付与する目的で、公知のポリシロキサン系あるいはフッ素系の防汚剤、滑り剤等を適宜添加することができる。

【0212】

(5) 帯電防止層

本発明においては、帯電防止層を設けることがシート表面での静電気防止の点で好ましい。帯電防止層を形成する方法は、例えば、導電性微粒子と反応性硬化樹脂を含む導電性塗工液を塗工する方法、或いは透明膜を形成する金属や金属酸化物等を蒸着やスパッタリングして導電性薄膜を形成する方法等の従来公知の方法を挙げることができる。導電性層

は、支持体に直接又は支持体との接着を強固にするプライマー層を介して形成することができる。また、帯電防止層を反射防止膜の一部として使用することもできる。この場合、最表層から近い層で使用する場合には、膜の厚さが薄くても十分に帯電防止性を得ることができる

【0213】

帯電防止層の厚さは、0.01~10 μ mが好ましく、0.03~7 μ mであることがより好ましく、0.05~5 μ mであることがさらに好ましい。帯電防止層の表面抵抗は、 $10^5 \sim 10^{12} \Omega / sq$ であることが好ましく、 $10^5 \sim 10^9 \Omega / sq$ であることがさらに好ましく、 $10^5 \sim 10^8 \Omega / sq$ であることが最も好ましい。帯電防止層の表面抵抗は、四探針法により測定することができる。

【0214】

帯電防止層は、実質的に透明であることが好ましい。具体的には、帯電防止層のヘイズが、10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましく、3%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。波長550nmの光の透過率が、50%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましく、65%以上であることがさらに好ましく、70%以上であることが最も好ましい。

本発明の帯電防止層は、強度が優れており、具体的な帯電防止層の強度は、1kg荷重の鉛筆硬度で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがより好ましく、3H以上であることがさらに好ましく、4H以上であることが最も好ましい。

【0215】

[塗布溶媒]

上記各構成層のうち、基材フィルムに隣接して塗布される層には、基材フィルムを溶解する少なくとも一種類以上の溶剤と、基材フィルムを溶解しない少なくとも一種類以上の溶剤を含有することが好ましい。このような態様にすることで、基材フィルムへの隣接層成分の過剰な染み込み防止と、隣接層と基材フィルムとの密着性確保の両立を図ることができる。また、基材フィルムを溶解する溶剤のうちの少なくとも一種類が、基材フィルムを溶解しない溶剤のうちの少なくとも一種類よりも高沸点であることがより好ましい。さらに好ましくは、基材フィルムを溶解する溶剤のうち最も沸点の高い溶剤と、基材フィルムを溶解しない溶剤のうち、最も沸点の高い溶剤との沸点温度差が30以上であり、最も好ましくは40以上であることである。

【0216】

透明基材フィルムを溶解する溶剤の総量(A)と透明基材フィルムを溶解しない溶剤の総量(B)の質量割合(A/B)は、5/95~50/50が好ましく、より好ましくは10/90~40/60であり、さらに好ましく15/85~30/70である。

【0217】

<光散乱シートの支持体>

本発明の光散乱シートの支持体としては、透明樹脂フィルム、透明樹脂板、透明樹脂シートや透明ガラスなど、特に限定は無い。透明樹脂フィルムとしては、セルロースアシレ

10

20

30

40

50

ートフィルム（例えば、セルローストリアセレートフィルム（屈折率 1.48）、セルロースジアセレートフィルム、セルロースアセートブチレートフィルム、セルロースアセートプロピオネートフィルム）、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、（メタ）アクリルニトリルフィルムポリオレフィン、脂環式構造を有するポリマー（ノルボルネン系樹脂（アトーン：商品名、J S R 社製、非晶質ポリオレフィン（ゼオネックス：商品名、日本ゼオン社製））、などが挙げられる。このうちトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、脂環式構造を有するポリマーが好ましく、特にトリアセチルセルロースが好ましい。

支持体の厚さは通常 $25\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ 程度のものを用いることができるが、好ましくは $25\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$ であり、 $30\mu\text{m} \sim 90\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

支持体の巾は任意のものを使うことができるが、ハンドリング、得率、生産性の点から通常は $100 \sim 5000\text{mm}$ のものが用いられ、 $800 \sim 3000\text{mm}$ であることが好ましく、 $1000 \sim 2000\text{mm}$ であることがさらに好ましい。支持体はロール形態の長尺で取り扱うことができ、通常 $100\text{m} \sim 5000\text{m}$ 、好ましくは $500\text{m} \sim 3000\text{m}$ のものである。

支持体の表面は平滑であることが好ましく、平均粗さ R_a の値が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.0001 \sim 0.5\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.001 \sim 0.1\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

【0218】

<セルロースアシレートフィルム>

上記各種フィルムの中でも、透明性が高く、光学的に複屈折が少なく、製造が容易であり、偏光板の保護フィルムとして一般に用いられているセルロースアシレートフィルムが好ましい。

セルロースアシレートフィルムについては力学特性、透明性、平面性などを改良する目的のため、種々の改良技術が知られており、公開技報 2001-1745 に記載された技術は公知のものとして本発明のフィルムに用いることができる。

【0219】

(偏光フィルムの作製)

【0220】

以下に偏光フィルムに用いることのできる材料について説明する。偏光膜の片側ないし両側に保護フィルムを配置し、偏光フィルムとして使用することができる。

偏光膜には、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。

反射防止フィルムの透明支持体やセルロースアセレートフィルムの遅相軸と偏光膜の透過軸とは、実質的に平行になるように配置する。

【0221】

偏光板の生産性には保護フィルムの透湿性が重要である。偏光膜と保護フィルムは水系接着剤で貼り合わせられており、この接着剤溶剤は保護フィルム中を拡散することで、乾燥される。保護フィルムの透湿性が高ければ、高いほど乾燥は早くなり、生産性は向上するが、高くなりすぎると、液晶表示装置の使用環境（高湿下）により、水分が偏光膜中に入ることで偏光能が低下する。

保護フィルムの透湿性は、透明支持体やポリマーフィルム（および重合性液晶化合物）の厚み、自由体積、親疎水性、等により決定される。

保護フィルムの透湿性は $100 \sim 1000\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs}$ であることが好ましく、 $300 \sim 700\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs}$ であることが更に好ましい。

【0222】

10

20

30

40

50

液晶表示装置のコントラスト比を高めるためには、偏光板の透過率は高い方が好ましく、偏光度も高い方が好ましい。偏光板の透過率は、波長 550 nm の光において、30 ~ 50 % の範囲にあることが好ましく、35 ~ 50 % の範囲にあることがさらに好ましく、40 ~ 50 % の範囲にあることが最も好ましい。偏光度は、波長 550 nm の光において、90 ~ 100 % の範囲にあることが好ましく、95 ~ 100 % の範囲にあることがさらに好ましく、99 ~ 100 % の範囲にあることが最も好ましい。

【0223】

偏光膜としては公知の偏光膜や、偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜から切り出された偏光膜を用いてもよい。偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜は以下の方法により作成される。

10

即ち、連続的に供給されるポリマーフィルムの両端を保持手段により保持しつつ張力を付与して延伸した偏光膜で、少なくともフィルム幅方向に 1.1 ~ 20.0 倍に延伸し、フィルム両端の保持装置の長手方向進行速度差が 3 % 以内であり、フィルム両端を保持する工程の出口におけるフィルムの進行方向と、フィルムの実質延伸方向のなす角が、20 ~ 70° 傾斜するようにフィルム進行方向を、フィルム両端を保持させた状態で屈曲させてなる延伸方法によって製造することができる。特に 45° 傾斜させたものが生産性の観点から好ましく用いられる。

【0224】

偏光膜の保護フィルムとして、前述の延伸ポリマーフィルムもしくは光学異方性層を有する光学補償シートを用いることが好ましい。また、一方の保護フィルムとして、本発明の光散乱シートを液晶表示装置の最表面側に用いることが好ましい。

20

光学補償シート（位相差フィルム）と光散乱シートの併用により、液晶表示画面の色味特性およびコントラストを改良することができる。

【0225】

（光学補償シートと光散乱シートの組み合わせ）

本発明にかかる態様では、光散乱シートを除外して黒色を表示したときの、該表示装置法線方向での輝度が 0.3 cd/m^2 以下であり、かつ該法線方向に対して極角 60° 以内の範囲における黒輝度の最大値が 2.0 cd/m^2 以下となる光学補償シートと全ヘイズ値が 30 ~ 90 % である光散乱シートを組み合わせることにより、ディスプレイの白表示・黒表示時の色味視角依存性を補正し、かつコントラストの低下を抑制した液晶表示装置が得られる。

30

【0226】

本発明において、「該光散乱シートを除外して黒色を表示したとき」は、「表示側偏光フィルムの保護フィルムを光散乱層や防眩層を有さないプレーンの TAC とした表示装置において黒色を表示したとき」という意味で用いる。すなわち、本発明での輝度の測定は、通常の表示装置のように光散乱シートを表示面側に備えておらず、光散乱機能を有さない状態での表示装置の輝度測定を指す。

【0227】

光学補償シートは、液晶表示装置の液晶セルの配向に伴うレタデーション変化を幅広い視野角方向で補償する。ここで、黒表示は十分に補償することができるが、一方で液晶表示装置の色味変化については完全に補償することができない。このため、全方位に対し黒輝度値が低い液晶表示装置においては、特に斜め方向の黒表示時および白表示時の色味変化が大きいというデメリットが生じる。これは前述のように、主に光学補償シートの光学異方性層の波長分散とセルに用いられる液晶の波長分散に起因する。

40

一方、光散乱シートにより、上記の課題である色味変化を改良可能であるが、色味変化を改良するに十分な光量を散乱させた場合、正面に回りこむ光が強くなりコントラスト低下を生じる。すなわち、表示装置法線方向での輝度が 0.3 cd/m^2 を超えると、正面の黒輝度が高いために、表示装置本来の正面コントラストが低下してしまう。また、法線方向に対して極角 60° 以内の範囲における黒輝度の最大値が 2.0 cd/m^2 を超える場合、光散乱シートを配置したときの正面コントラストの低下が著しい。光散乱シートの

50

ヘイズが30%未満である場合、色味変化を補正するのに不十分であり、90%を超えると散乱光量が多すぎて正面コントラストが低下してしまう。

【0228】

本発明では、黒輝度の最大値が 2.0 cd/m^2 以下となるが、表示装置において、黒表示時の輝度が0に近ければ近いほど黒表示の黒味が増す（明るさが下がる）ので、輝度は低ければ低いほどよく、黒輝度の最大値は0を含む。ただし、セルの性質上、光源からの透過光を完全に内部に閉じこめることはできないが、黒表示時の黒（黒輝度の最大値）が0に近づくことが好ましい。本発明では、黒輝度の最大値が 0.1 cd/m^2 以上 2.0 cd/m^2 以下が好ましく、 0.2 cd/m^2 以上 2.0 cd/m^2 以下がより好ましく、 0.3 cd/m^2 以上 2.0 cd/m^2 以下がさらに好ましい。

10

【0229】

したがって、黒表示時の全方位の黒輝度値を低く抑えることができる光学補償シートを具備する液晶表示装置に対し、カラーシフトを改良できる光散乱シートを組み合わせることによって、はじめて色味変化の補正とコントラスト低下率の抑制とを両立することができ、上記のような液晶表示装置は、上記の範囲外では正面コントラストおよび色味視角依存性の両立が不可能である。

【0230】

従来の光学補償シートと光散乱シートの組み合わせにおいては、光学補償シートに色味変化抑制の性能を持たせるといった目的があったために、上記の黒輝度の数値範囲をもつ光学補償シートは、表示性能が不適であった。また、光散乱シートは従来の黒輝度の数値範囲をもつ液晶表示装置に用いた場合、コントラストの低下を招き不適であるか、あるいはコントラストの低下が少ない光散乱シートはカラーシフトの抑制が不十分であるかのどちらかであった。本発明の態様である光学補償フィルムと光散乱フィルムの組み合わせは、従来の着想と異なる範囲に最適範囲が存在するため、従来技術から容易に想到しうるものではなく、また設計の範囲ではない。

20

【実施例】

【0231】

以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

30

【0232】

[光学補償シートの作製例]

(第1の光学異方性層CA-1の作製)

下表に記載の各成分を混合して、セルロースアシレート組成物を調製した。これを真空排気付き2軸混練押出し機を用い、スクリー回転数 300 rpm 、混練時間40秒間、押出し量 200 kg/hr でダイから押出し60の水中で固化した後、裁断し、直径2mm、長さ3mmの円柱状のペレットを得た。その後、前記ペレットを用い、特開2007-2216号公報の実施例1に記載と同様の手法で熔融製膜し、 $85 \mu\text{m}$ のフィルムを得た。このフィルムをMD方向に110で60%延伸し、フィルムCA-1を作製した。なお、MD方向とは、搬送方向を意味する。延伸後のフィルムの厚さは $67 \mu\text{m}$ であった。

40

【0233】

【表 1】

成分	
プロピオニル置換度2.60、アセチル置換度0.10のセルロースアシレート	100 重量部
グリセリンジアセテートオレート	10 重量部
ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト	0.15 重量部
二酸化珪素部微粒子(アエロジル972V)	0.05 重量部
2-(2'-ヒドロキシ-3',5-ジ-tert-ブチルフェニル)-ベンゾトリアゾール	0.05 重量部
2,4'-ヒドロキシ-4-メトキシ-ベンゾフェノン	0.1 重量部

10

【0234】

(第1の光学異方性層CA-2の作製)

下表に記載の各成分を混合して、セルロースアシレート溶液を調製した。このセルロースアシレート溶液を、金属支持体上に流延し、得られたウェブを支持体から剥離し、その後、TD方向に185で20%延伸しCA-2を作製した。延伸後のフィルムの厚さは80μmであった。

【0235】

【表 2】

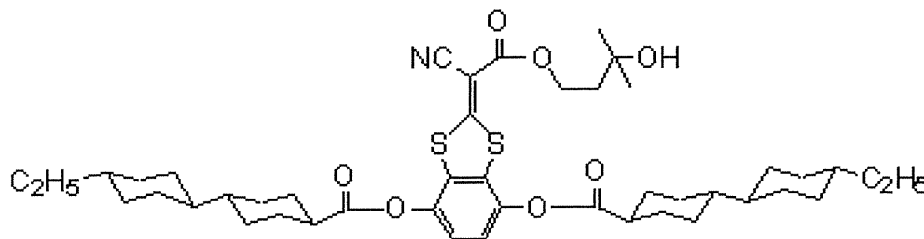
成分	
アセチル置換度2.94のセルロースアシレート	100 質量部
トリフェニルフォスフェート	3 質量部
ビフェニルフォスフェート	2 質量部
レターデーション制御剤(1)	5 質量部
レターデーション制御剤(2)	2 質量部
メチレンクロライド	644 質量部
メタノール	56 質量部

20

【0236】

【化18】

レターデーション制御剤(1)



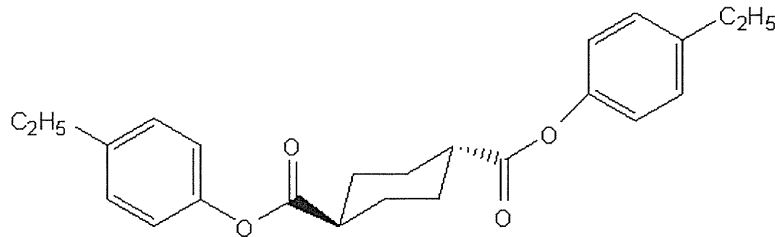
30

【0237】

40

【化 19】

レターデーション制御剤 (2)



10

【0238】

(第1の光学異方性層CA-3の作製)

CA-1と同様に溶融製膜したセルロースアシレートフィルムを、MD方向に110で95%延伸することでCA-3を作製した。延伸後のフィルムの厚さは100 μ mであった。

【0239】

作製したCA-1~3の光学特性は下記のとおりであった。

【0240】

【表3】

	CA-1	CA-2	CA-3
Re	80	80	150
Rth	60	60	75
Rth/Re	0.8	0.8	0.5
Δ Re(630-450)	11	30	21
Δ Rth(630-450)	8	23	15

20

【0241】

単位：nm (ただしRth/Reは除く)

【0242】

< 鹼化処理 >

前記第1の光学異方性層CA-1~3上に1.0Nの水酸化カリウム溶液(溶媒：水/イソプロピルアルコール/プロピレングリコール=69.2質量部/15質量部/15.8質量部)を10mL/m²塗布し、約40 $^{\circ}$ Cの状態に30秒間保持した後、アルカリ液を掻き取り、純水で水洗し、エアナイフで水滴を削除した。その後、100 $^{\circ}$ Cで15秒間乾燥した。

30

【0243】

< 配向膜の作製 >

鹼化処理及び表面処理した前記第1の光学異方性層CA-1~3に、下記の組成の配向膜塗布液を#16のワイヤーバーコーターで28mL/m²塗布した。60 $^{\circ}$ Cの温風で60秒、更に90 $^{\circ}$ Cの温風で150秒乾燥し、配向膜を作製した。乾燥後の配向膜の厚みは、1.1 μ mであった。

40

【0244】

変性ポリビニルアルコール(下記)

10質量部

水

371質量部

メタノール

119質量部

グルタルアルデヒド(架橋剤)

0.5質量部

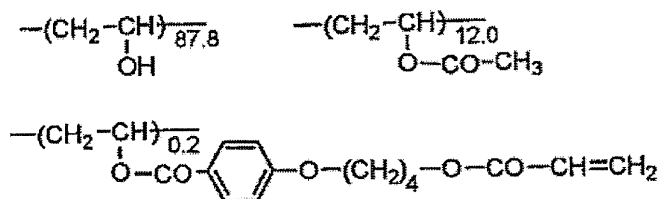
クエン酸エステル(三協化学(株)製 AS-3)

0.35質量部

【0245】

【化 2 0】

変性ポリビニルアルコール



【 0 2 4 6 】

10

< 配向処理 >

CA - 1 ~ 3 をそれぞれ、速度 20 m / 分で搬送し、延伸方向に対して 90 ° にラビング処理されるようにラビングロール (300 mm 直径) を設定し、750 rpm で回転させて、配向膜設置表面にラビング処理を施した。

【 0 2 4 7 】

(光学補償シート CB - 1 の作製)

CA - 1 のラビング処理面に、下記表に示した組成の塗布液を乾燥膜厚 1 . 1 μ m となるように塗布した。その後、130 の恒温槽中で90秒間加熱し、ディスコティック液晶化合物を配向させた。次に、80 で160 W / cm 高圧水銀灯を用いて、1分間紫外線照射し架橋反応を進行させて、ディスコティック液晶化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。得られた光学異方性層の、波長 546 nm で測定した R e レターデーション値は 28 nm であった。このようにして CB - 1 を作製した。

20

【 0 2 4 8 】

【表 4】

成分	
メチルエチルケトン	328 質量部
下記構造のディスコティック液晶性化合物(1)	91.0 質量部
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	9.0 質量部
“V#360”大阪有機化学(株)製	
セルロースアセテートブチレート	0.5 質量部
“CAB531-1”イーストマンケミカル社製	
フルオロ脂肪族基含有共重合体「メガファックF780」	0.3 質量部
大日本インキ化学工業(株)製	
光重合開始剤「イルガキュア907」チバガイギー社製	3.0 質量部
増感剤「カヤキュア-DETX」日本化薬(株)製	1.0 質量部

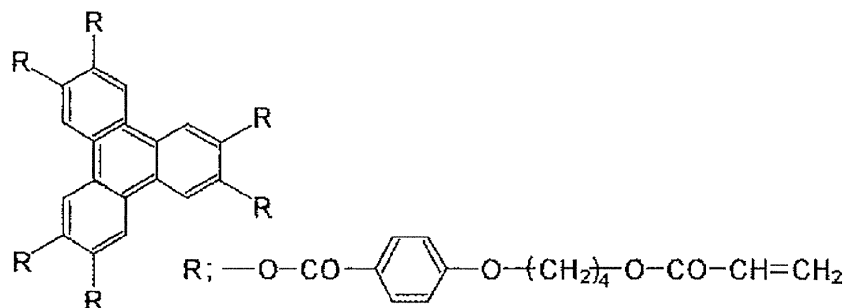
30

【 0 2 4 9 】

【化 2 1】

ディスコティック液晶性化合物 (1)

40



【 0 2 5 0 】

(光学補償シート CB - 2 の作製)

50

第1の光学異方性層として、C A - 1に代えてC A - 2を用いた以外は、C B - 1と同様に第2の光学異方性層を形成し、C B - 2を作製した。

【0251】

(光学補償シートC B - 3の作製)

第1の光学異方性層として、C A - 1に代えてC A - 3を用いた以外は、C B - 1と同様に第2の光学異方性層を形成し、C B - 3を作製した。

【0252】

[光散乱層用塗布液(D A - 1)の調製]

光散乱層を構成する透光性樹脂としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬(株)製)を100質量部、透光性粒子としてメラミン(日産化学(株)製 オプトビーズ2000M、粒径 1.5 μm)を5質量部、および重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製 イルガキュア184)6重量部を混合してメチルエチルケトン/メチルイソブチルケトン(30/70 質量比)により固形分50 %になるように調製した。以上により光散乱層用塗布液D A - 1を得た。

10

【0253】

[光散乱層用塗布液(D A - 2)の調製]

光散乱層用塗布液D A - 1の調製において、透光性粒子をメラミン(日産化学(株)製 オプトビーズ2000M、粒径 3.5 μm)に変更した以外は、すべて同様にして光散乱層用塗布液D A - 2を得た。

20

【0254】

[光散乱層用塗布液(D A - 3)の調製]

光散乱層用塗布液D A - 1の調製において、透光性粒子をメラミン(日産化学(株)製 オプトビーズ2000M、粒径 1.5 μm)5質量部、メラミン(日産化学(株)製 オプトビーズ2000M、粒径 3.5 μm)5質量部に変更した以外は、すべて同様にして光散乱層用塗布液D A - 3を得た。

【0255】

[光散乱層用塗布液(D A - 4)の調製]

光散乱層用塗布液D A - 1の調製において、透光性粒子をメラミン(日産化学(株)製 オプトビーズ2000M、粒径 6.5 μm)10質量部に変更した以外は、すべて同様にして光散乱層用塗布液D A - 4を得た。

30

【0256】

[光散乱層用塗布液(D A - 5)の調製]

光散乱層用塗布液D A - 1の調製において、透光性粒子をP M M A(綜研化学(株)製 M X 3 0 0、粒径 3.0 μm)10質量部に変更した以外は、すべて同様にして光散乱層用塗布液D A - 5を得た。

【0257】

[低屈折率層用塗布液(L A - 1)の調製]

エチレン性不飽和基含有含フッ素ポリマー(特開2005-89536号公報製造例3に記載のフッ素ポリマー(A - 1))固形分として45.0 gをメチルイソブチルケトン500 gに溶解し、更に、分散液Aを195質量部(シリカ+表面処理剤固形分として39.0質量部)、コロイダルシリカ分散物(シリカ、M E K - S Tの粒子径違い品、平均粒径45 nm、固形分濃度30 %、日産化学(株)製)30.0質量部(固形分として9.0質量部)、ゾル液B 17.0質量部(固形分として5.0質量部)、P M 9 8 0 M(光重合開始剤、和光純薬製)2.0質量部を添加した。塗布液全体の固形分濃度が6質量%になるようにメチルエチルケトンで希釈して低屈折率用塗布液(L n - 1)を調製した。塗布液調製に使用したゾル液B 1及び分散液Aの調製法を以下に示す。

40

【0258】

(ゾル液B 1の調製)

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器、メチルエチルケトン120部、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(K B M - 5 1 0 3、信越化学工業(株)製)100部、

50

ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート 3 部を加え混合したのち、イオン交換水 30 部を加え、60 で 4 時間反応させたのち、室温まで冷却し、ゾル液 a を得た。質量平均分子量は 1600 であり、オリゴマー成分以上の成分のうち、分子量が 1000 ~ 20000 の成分は 100 % であった。また、ガスクロマトグラフィー分析から、原料のアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランは全く残存していなかった。

【0259】

(分散液 A の調製)

中空シリカ微粒子ゾル (イソプロピルアルコールシリカゾル、平均粒子径 60 nm、シェル厚み 10 nm、シリカ濃度 20 質量%、シリカ粒子の屈折率 1.31、特開 2002-79616 の調製例 4 に準じサイズを変更して作成) 500 g に、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業 (株) 製) 30 g、およびジイソプロポキシアルミニウムエチルアセテート 1.5 g 加え混合した後に、イオン交換水を 9 g を加えた。60 で 8 時間反応させた後に室温まで冷却し、アセチルアセトン 1.8 g を添加した。この分散液 500 g にほぼシリカの含量一定となるようにシクロヘキサノンを添加しながら、減圧蒸留による溶媒置換を行った。分散液に異物の発生はなく、固形分濃度をシクロヘキサノンで調整し 20 質量%にした。

10

【0260】

[光散乱シート DB-1 の作製]

支持体としてトリアセチルセルロースフィルム (富士フィルム (株) 製 TD-80U) 上に、乾燥膜厚 5.0 μm となるように光散乱層用塗布液 (DA-1) を塗工、溶剤乾燥後、160 W / cm の空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度 1.5 kW / cm²、照射量 95 mJ / cm² の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、光散乱シート DB-1 を作製した。

20

【0261】

[光散乱シート DB-2 の作製]

光散乱シート DB-1 の作製において、光散乱層用塗布液 (DA-1) の代わりに (DA-2) を用い、乾燥膜厚を 7.0 μm としたこと以外は同様にして光散乱シート DB-2 を作製した。

【0262】

[光散乱シート DB-3 の作製]

光散乱シート DB-1 の作製において、光散乱層用塗布液 (DA-1) の代わりに (DA-3) を用い、乾燥膜厚を 7.0 μm としたこと以外は同様にして光散乱シート DB-3 を作製した。

30

【0263】

[光散乱シート DB-4 の作製]

光散乱シート DB-1 の作製において、光散乱層用塗布液 (DA-1) の代わりに (DA-4) を用い、乾燥膜厚を 12 μm としたこと以外は同様にして光散乱シート DB-4 を作製した。

【0264】

[光散乱シート DB-5 の作製]

光散乱シート DB-1 の作製において、光散乱層用塗布液 (DA-1) の代わりに (DA-5) を用い、乾燥膜厚を 7.0 μm としたこと以外は同様にして光散乱シート DB-5 を作製した。

40

【0265】

[光散乱シート DB-6 の作製]

光散乱シート DB-1 の上に、低屈折率層用塗布液 (LA-1) を乾燥・硬化後の膜厚が 95 nm となるように塗設した。溶剤乾燥後、160 W / cm の空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度 1.5 kW / cm²、酸素濃度が約 100 ppm となるように窒素パージしながら照射量 500 mJ / cm² の紫外線を照射して低屈折率層を硬化させ、光散乱シート DB-6 を得た。

50

【 0 2 6 6 】

下記に光散乱シートの光学特性値を示す。ここで、光散乱シートの垂直方向から光を入射したとき、透過光量を I 0、26° の方向への散乱光量を I 26 として示す。

【 0 2 6 7 】

【表 5】

光散乱シート	透光性樹脂	nB	透光性粒子	nP	全ヘイズ値	I26/I0
DB-1	DPHA	1.52	メラミン	1.65	47	0.00089
DB-2	DPHA	1.52	メラミン	1.65	32	0.00046
DB-3	DPHA	1.52	メラミン	1.65	52	0.00097
DB-4	DPHA	1.52	メラミン	1.65	24	0.00052
DB-5	DPHA	1.52	PMMA	1.50	12	0.00032
DB-6	DPHA	1.52	メラミン	1.65	56	0.00089

10

【 0 2 6 8 】

次に、作製した光学補償シート C B - 1 ~ C B - 3 を保護フィルムとして有するバックライト側偏光板 1 R ~ 3 R、および光学補償シート C B - 1 ~ C B - 3 と光散乱シートをそれぞれ保護フィルムとして有する観察者側偏光板 1 1 F ~ 1 5 F、2 1 F ~ 2 5 F、3 1 F ~ 3 5 F をそれぞれ作製した。

【 0 2 6 9 】

(バックライト側偏光板の作製)

まず、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。

20

その後、前記 C B - 1 ~ C B - 3 のそれぞれについて、第 2 の光学異方性層が形成されていない面を、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、前記偏光膜の一方の面に貼り付け、前記偏光膜の他方の面には、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、鹼化処理を行った市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタック T D 8 0 U F、富士フィルム（株）製）を貼り付けた。このとき第 1 の光学異方性層に施したラビング処理の方向と偏光膜の吸収軸が平行になるようにした。このようにして、3 種類のバックライト側偏光板を作製した（偏光板 1 R ~ 3 R）。

【 0 2 7 0 】

(観察者側偏光板の作製)

バックライト側偏光板の作製において、セルローストリアセテートフィルム（フジタック T D 8 0 U F、富士フィルム（株）製）を光散乱シート D B - 1 ~ 6 に変更した以外はすべて同様にして、下記のとおり観察者側偏光板を作製した（1 1 F ~ 1 6 F、2 1 F ~ 2 5 F、3 1 F ~ 3 5 F）。

30

【 0 2 7 1 】

【表 6】

偏光板	保護フィルム1 (光学補償シート)	保護フィルム2 (光散乱シート)
1R	CB-1	セルローストリアセテート
2R	CB-2	セルローストリアセテート
3R	CB-3	セルローストリアセテート
11F	CB-1	DB-1
12F	CB-1	DB-2
13F	CB-1	DB-3
14F	CB-1	DB-4
15F	CB-1	DB-5
16F	CB-1	DB-6
21F	CB-2	DB-1
22F	CB-2	DB-2
23F	CB-2	DB-3
24F	CB-2	DB-4
25F	CB-2	DB-5
31F	CB-3	DB-1
32F	CB-3	DB-2
33F	CB-3	DB-3
34F	CB-3	DB-4
35F	CB-3	DB-5

10

【0272】

< 輝度測定用の液晶表示装置の作製 >

TN型液晶セルを使用した22インチの液晶表示装置(ACER製 AL2216W)に設けられている一対の偏光板(上側偏光板、及び下側偏光板)を剥がし、代わりに作製した偏光板1R~3Rを、第2の光学異方性層が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側及びバックライト側に一枚ずつ貼り付けて、偏光板1R~3Rをそれぞれ有する液晶表示装置10、20、30をそれぞれ作製した。このとき、観察者側の偏光板(上側偏光板)の透過軸と、バックライト側の偏光板(下側偏光板)の透過軸とが直交するように各偏光板を配置した。

20

【0273】

< 黒表示時の輝度測定 >

常温常湿(25 60%RH)の部屋で1週間放置した前記液晶表示装置を測定機(EZ-Contrast160D、ELDIM社製)を用いて、黒表示時の輝度を評価した。評価結果を下記表に示す。表より、光学補償シートCB-1およびCB-2が、表示装置法線方向(正面黒輝度(cd/m^2))、および法線方向に対して極角60°以内の範囲における黒輝度の最大値(cd/m^2)がいずれも低く抑えられていることがわかる。

30

【0274】

【表 7】

液晶表示 装置	光学補償 シート	正面 黒輝度	極角60° 黒輝度最大値
10	CB-1	0.26	1.89
20	CB-2	0.28	1.71
30	CB-3	0.32	2.73

40

【0275】

< 本発明の液晶表示装置の作製 >

TNモード液晶セルを使用した22インチの液晶表示装置(ACER製 AL2216W)に設けられている一対の偏光板(上側偏光板、及び下側偏光板)を剥がし、代わりに作製した上記偏光板を、第2の光学異方性層が液晶セル側となるように粘着剤を介して、下記のとおり貼り付けて、液晶表示装置11~16、21~25、31~35をそれぞれ作製した。このとき、観察者側の偏光板(上側偏光板)の透過軸と、バックライト側の偏光板(下側偏光板)の透過軸とが直交するように各偏光板を配置した。

50

【0276】

<表示性能評価>

次に、常温常湿（25 60%RH）の部屋で1週間放置した前記液晶表示装置を測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L0）から白表示（L7）までの8段階で色味、正面コントラスト（白表示時の透過率/黒表示時の透過率）を評価した。評価結果を下記表に示す。

なお、下記表において、 $\Delta Cu'v'$ は、画面正面を基準に極角60°まで視野を傾けた際の $u'v'$ （ $u'v'$ ：CIE LAB空間における色座標）空間上の軌跡から、正面（表示面の法線方向）の $u'v'$ 値と最も距離の離れた地点での $u'v'$ との距離を示す。

10

正面コントラストは白表示時の透過率/黒表示時の透過率から算出した値である。

【0277】

<評価基準>

[$\Delta Cu'v'$ の評価基準]

- $\Delta Cu'v'$ が、0.02を超え0.04以下
 $\Delta Cu'v'$ が、0.04を超え0.06以下
 $\Delta Cu'v'$ が、0.06を超え0.08以下
 × $\Delta Cu'v'$ が、0.08を超え0.10以下

【0278】

[コントラスト視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない極角範囲）の評価基準]

20

- 上下左右で、340°を超え360°以下
 上下左右で、320°を超え340°以下
 上下左右で、300°を超え320°以下
 × 上下左右で、280°を超え300°以下

【0279】

【表8】

液晶表示装置	バックライト側偏光板	観察者側偏光板	正面コントラスト	コントラスト視野角	色味 $\Delta Cu'v'$	実施例
10	1R	1R	1100	△	×	比較例
11	1R	11F	900	◎	◎	実施例
12	1R	12F	950	◎	○	実施例
13	1R	13F	850	◎	◎	実施例
14	1R	14F	1000	○	×	比較例
15	1R	15F	1000	○	×	比較例
16	1R	16F	950	◎	◎	実施例
20	2R	2R	1050	○	×	比較例
21	2R	21F	900	◎	◎	実施例
22	2R	22F	950	◎	○	実施例
23	2R	23F	850	◎	◎	実施例
24	2R	24F	1000	○	×	比較例
25	2R	25F	1000	○	×	比較例
30	3R	3R	750	△	×	比較例
31	3R	31F	650	○	◎	比較例
32	3R	32F	650	△	○	比較例
33	3R	33F	600	△	◎	比較例
34	3R	34F	700	×	△	比較例
35	3R	35F	700	×	△	比較例

30

40

【0280】

上記表に示す結果から、光散乱シートを表示装置法線方向での輝度が0.3cd/m²以下であり、かつ該法線方向に対して極角60°以内の範囲における黒輝度の最大値が2.0cd/m²以下であり、光散乱シートの全ヘイズ値が30～90%である液晶表示装置、はいずれも正面CRが高く、しかもコントラスト視野角及び $\Delta Cu'v'$ という視野角特性の観点においても良好な表示特性を示していることがわかる。特に、26°方向の散乱光量が0.0005～0.0015の範囲の実施例は正面コントラストと色味補正の両

50

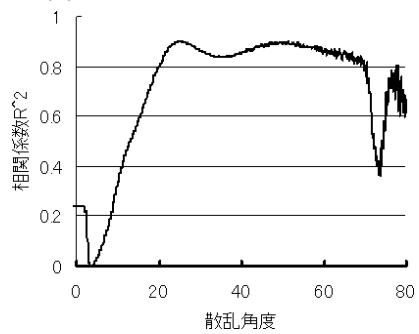
立にすぐれていると理解できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 2 8 1 】

【図 1】本発明における光散乱シートの好ましい散乱プロファイルを示す図である。

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 渡部 淳

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H191 FA22X FA22Z FA30X FA30Z FA40X FA45X FA81Z FB02 FC07 FC13

FC32 FC33 FD12 GA22 GA23 HA06 KA02 LA22 LA25 LA27

PA04 PA24 PA53 PA62 PA86