

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

G02B 5/30

G02F 1/1335



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01137082.3

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1204420C

[22] 申请日 2001.7.21 [21] 申请号 01137082.3

[30] 优先权

[32] 2000. 7. 21 [33] JP [31] 220538/2000

[32] 2000. 9. 13 [33] JP [31] 277931/2000

[32] 2000. 12. 7 [33] JP [31] 372741/2000

[71] 专利权人 柯尼卡株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 葛原宪康 久保伸夫 梅田博纪

滝山信行 矢岛孝敏 田坂公志

审查员 胡 婧

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

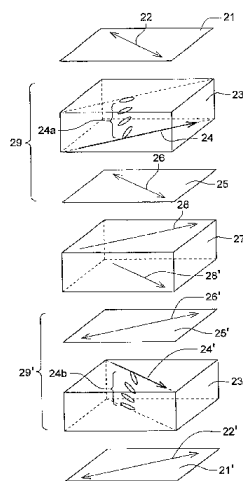
代理人 范明娥 张平元

权利要求书 4 页 说明书 99 页 附图 8 页

[54] 发明名称 光学补偿膜,用该膜的偏振片和液晶显示装置

[57] 摘要

本发明提供一种光学补偿膜,该膜的 TN-TFT 等 TN 型 LCD 视角特性得到改善,即其画面的对比度、显色、明暗反转现象可简单地得到改善,采用此光学补偿膜,可以提供以简单的结构显著改善视角的偏振片和液晶显示装置。



ISSN 1008-4274

1. 一种光学补偿膜, 该光学补偿膜包括:  
支撑体;
- 5 光学各向异性层;  
其特征在于上述光学各向异性层为液晶性化合物的取向固定的层,  
上述支撑体为光学双轴性纤维素酯膜; 且该液晶化合物为杆状。
2. 根据权利要求 1 所述的光学补偿膜, 其特征在于上述支撑体的面内  
方向的光程差( $R_o$ )在 41~95nm 的范围内, 厚度方向的光程差( $R_t$ )与  $R_o$  的比  
10 ( $R_t/R_o$ )在 0.8~4.0 的范围内, 并且  $n_x > n_y > n_z$ ;
- $R_o = (n_x - n_y) \times d$   
 $R_t = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$   
 $n_x$ : 作为上述支撑体的面内的最大折射率方向的 x 方向的折射率;  
 $n_y$ : 作为与 x 方向相垂直的支撑体面内方向的 y 方向的折射率;
- 15  $n_z$ : 厚度方向的支撑体的折射率;  
d: 支撑体的厚度(nm)。
3. 根据权利要求 2 所述的光学补偿膜, 其特征在于厚度方向的光程差  
( $R_t$ )与  $R_o$  的比( $R_t/R_o$ )在 0.8~3.0 的范围内。
4. 根据权利要求 3 所述的光学补偿膜, 其特征在于厚度方向的光程差  
20 ( $R_t$ )与  $R_o$  的比( $R_t/R_o$ )在 0.8~1.4 的范围内。
5. 根据权利要求 4 所述的光学补偿膜, 其特征在于上述支撑体的流涎  
方向的折射率在支撑体的面内的折射率中是最大的。
6. 根据权利要求 3 所述的的光学补偿膜, 其特征在于厚度方向的光程差  
( $R_t$ )与  $R_o$  的比( $R_t/R_o$ )在 1.5~3.0 的范围内。
- 25 7. 根据权利要求 6 所述的光学补偿膜, 其特征在于与上述支撑体的流  
涎方向相垂直的方向的折射率在上述支撑体的面内的折射率中是最大的。
8. 根据权利要求 1 所述的光学补偿膜, 其特征在于其中包括用于使上  
述光学各向异性层中的液晶性化合物进行取向的取向层。
9. 根据权利要求 8 所述的光学补偿膜, 其特征在于上述取向层为对支  
30 撑体表面进行研磨处理的层。
10. 根据权利要求 8 所述的光学补偿膜, 其特征在于上述取向层为光学

取向层。

11. 根据权利要求1所述的光学补偿膜，其特征在于上述光学各向异性层为1层。

12. 根据权利要求1所述的光学补偿膜，其特征在于：

5 上述光学各向异性层中的液晶性化合物为杆状液晶性化合物；

上述光学各向异性层中的杆状液晶性化合物的折射率为最大值的方向与上述支承体面之间的夹角的平均值在 $0^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 的范围内。

13. 根据权利要求12所述的光学补偿膜，其特征在于上述杆状液晶性化合物的折射率为最大值的方向与上述支承体面之间的夹角的平均值在  
10  $0^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 的范围内，沿上述支承体的厚度方向连续地或分级地变化。

14. 根据权利要求13所述的光学补偿膜，其特征在于在上述光学各向异性层的杆状液晶性化合物中，最接近上述支承体的杆状液晶性化合物的折射率为最大值的方向与支承体的面之间的夹角，大于最远离上述支承体的杆状液晶性化合物的相应值。

15 15. 根据权利要求1所述的光学补偿膜，其特征在于：

上述光学各向异性层中的液晶性化合物为杆状液晶性化合物；

上述杆状液晶性化合物的折射率为最大值的方向的支承对面内的投影方向，与上述支承体的折射率为最大值的方向相垂直或基本相垂直。

16. 根据权利要求1所述的光学补偿膜，其特征在于上述光学各向异性  
20 层中的液晶性化合物为光学正的单轴性的杆状液晶性化合物。

17. 根据权利要求16所述的光学补偿膜，其特征在于：

上述光学各向异性层的面内光程差在 $10\sim 300\text{nm}$ 的范围内；

上述光学各向异性层的厚度方向的光程差在 $15\sim 300\text{nm}$ 的范围内。

18. 根据权利要求1所述的光学补偿膜，其特征在于在上述支承体与光  
25 学各向异性层之间具有析出阻挡层。

19. 根据权利要求1所述的光学补偿膜，其特征在于上述纤维素酯膜为乙酰基的取代度在 $2.5\sim 2.86$ 范围内的纤维素酯树脂。

20. 根据权利要求1所述的光学补偿膜，其特征在于上述纤维素酯膜为具有满足下述条件的纤维素酯树脂，该条件指：

30  $2.0\leq(A+B)\leq 3.0$

$A<2.4$

- A: 上述纤维素酯树脂的乙酰基的取代度;  
B: 上述纤维素酯树脂的丙酰基的取代度。
21. 一种偏振片, 该偏振片包括偏振子以及权利要求 1 所述的光学补偿膜。
- 5 22. 一种液晶显示装置, 其中包括:  
第 1 偏振片;  
液晶盒;  
第 2 偏振片, 该第 2 偏振片设置于上述第 1 偏振片和液晶盒的观察侧;  
其特征在于在上述第 1 偏振片与液晶盒之间或在第 2 偏振片和液晶盒之  
10 间, 具有权利要求 1 所述的光学补偿膜。
23. 根据权利要求 22 所述的液晶显示装置, 其特征在于:  
在上述第 1 偏振片与液晶盒之间以及在第 2 偏振片和液晶盒之间的任  
何一种之间, 具有权利要求 1 所述的光学补偿膜。
24. 根据权利要求 22 所述的液晶显示装置, 其特征在于按照使光学补  
15 偿膜中的支承体朝向上述液晶盒的方式, 设置光学补偿膜。
25. 根据权利要求 24 所述的液晶显示装置, 其特征在于上述液晶盒中  
的靠近光学补偿膜一侧的研磨方向, 与支承体的折射率为最大值的方向相垂  
直或基本相垂直。
26. 根据权利要求 25 所述的液晶显示装置, 其特征在于上述液晶盒中  
20 的靠近光学补偿膜一侧的研磨方向, 与光学补偿膜的研磨方向相同, 或基本  
相同。
27. 根据权利要求 22 所述的液晶显示装置, 其特征在于上述光学补偿  
膜中的光学各向异性层为 1 层。
28. 根据权利要求 22 所述的液晶显示装置, 其特征在于:  
25 上述光学补偿膜的光学各向异性层的液晶性化合物的折射率为最大值的  
方向, 与支承体的面之间的夹角在  $0^{\circ}\sim 90^{\circ}$  的范围内, 沿上述支承体的厚度  
方向连续地或分级地变化;  
最接近上述支承体的杆状液晶性化合物的折射率为最大值的方向与支  
承体面之间的夹角, 大于最远离上述支承体的杆状液晶性化合物的相应值。
- 30 29. 根据权利要求 22 所述的液晶显示装置, 其特征在于上述光学补偿膜  
的光学各向异性层的液晶性化合物的折射率为最大值的方向的支承对面内的

投影方向，与上述支承体的折射率为最大值的方向相垂直或基本相垂直。

光学补偿膜，用该膜的偏振片  
和液晶显示装置

5

本发明所述的技术领域

本发明涉及光学补偿膜，采用该膜的偏振片和液晶显示装置。

现有技术

10 目前，个人计算机正在经历多媒体化，即使对于携带式个人计算机，一般仍进行彩色显示。在上述携带式计算机中，主要采用 STN 液晶显示器或 TFT 液晶显示器。另外，近年来，液晶显示器的尺寸正在变大，要求大大改善其视角特性。于是，人们希望获得具有比过去高的补偿性能的光学补偿膜(也称为光学各向异性体)。

15 由于 STN 液晶显示器为采用双折射模式的显示器件，故具有下述问题，即通过由液晶产生的相位差显色，不可能进行黑白显示或彩色显示。为了解决这样的问题，人们尝试 D-STN 方式(采用补偿用液晶盒的方式)，该方式具有下述问题，即在作为液晶显示器的特征(薄、轻)方面，与时代的要求相反，即使在补偿用液晶盒的制作的情况下，仍要求较高的精度，合格率很差。

20 作为解决这些问题的方法，人们提出了各种方案，比如，在日本特开昭 63-149624 号文献中，提出了采用拉伸树脂膜的 F-STN 方式，另外在日本特开平 3-87720 号文献，日本特开平 4-333019 号文献中，提出了下述方法，在该方法中，为了保持 D-STN 方式的补偿性能，减小其质量和厚度，采用使液晶性高分子扭转取向的膜、进行颜色补偿。该液晶显示器的相位差补偿板由  
25 透光性基板和形成于该基板上的取向膜、以及以扭转取向方式固定在该取向膜上的液晶高分子层构成。

另外，最近，作为 TFT-TN 液晶显示器的视角补偿，如日本特开平 7-191217 号文献所描述的那样，人们试图将迪斯科(ディスコチック：discotheque)液晶的膜设置于液晶盒的顶面和底面，以改善液晶盒的视角特  
30 性。该 TN 型液晶显示器用补偿膜与上述日本特开平 3-87720 号文献，日本特开平 4-333019 号文献中所描述的液晶显示器的相位差补偿板相同，由液晶

性化合物在从光学方面来说基本上各向同性的树脂膜上实现取向的光学补偿膜构成。

在过去，作为用于液晶显示器的视角扩大的光学补偿膜，人们尝试采用下述三种方案，每个方案是作为有效的方法提出的。

5 (1)在支承体上保持具有上面描述的负的单轴性的化合物的迪斯科液晶性化合物的方法；

(2)在支承体上保持下述物质的方法，该物质是使具有正的光学各向异性的向列型高分子液晶性化合物沿深度方向改变液晶分子预倾角的混合取向；

10 (3)通过下述方式，以模拟方式提供负的单轴性类似的光学特性的方法，该方式为：在支承体上形成两个具有正的光学各向异性的向列型液晶性化合物的层，使各层的取向方向基本为  $90^\circ$ ；

但是上面描述的各方案具有下述的问题。

15 上述(1)的方法具有在用于 TN 模式的液晶面板的场合，从倾斜方向观看时的画面呈现黄色的迪斯科液晶性化合物本身特有的缺点。

在上述(2)的方法中，液晶发现温度较高，在 TAC(三乙酸纤维素)这样的各向同性的透明支承体上不能够将液晶的取向固定，必须在临时的另一支承体上进行取向固定后，将其转移到 TAC 这样的支承体上，工艺复杂，并且生产性极低。

20 作为上述(3)的方法的一个实例，比如，在日本特开平 8-15681 号文献中公开有下述的 4 层结构的光学各向异性层，在该光学各向异性层中，形成通过具有取向性能的取向层实现取向的杆状的正的单轴性低分子液晶性化合物形成的层，将其固定，在该层上形成再次通过具有取向性能的取向层实现取向的杆状的正的单轴性低分子液晶性化合物形成的层，将其固定。在此场合，投影到 2 个液晶层的平面内的取向方向比如错开  $90^\circ$ ，由此可以模拟方式提供接近圆盘状的特性。

25 因此，由于上述(3)的方法与迪斯科液晶性化合物的场合不同，没有显色的问题，故具有对于强调显色重现性的液晶电视机等的应用极为有利的特征。

30 但是，该方法专门通过 2 个液晶层实现在迪斯科液晶性化合物的场合由 1 层构成的物质来进行，故效率确实很低。

另外，这些方法均具有根本的共有的问题。即，如果采用这些方式，为了获得光学补偿性能，实质上必须在液晶面板的两面分别进行设置。这就意味着即使对于通过简便的光学补偿膜的视角的改善的方式，成本仍非常高。在这些方式中，在具有一个膜时，左右的对称性必然显著降低，视角特性是非对称的。另外，在于设置时以使比如光学补偿膜的面内的取向方向轴旋转错开  $45^\circ$  的方式进行贴合的情况下，以及在具有改善对称性的场合的情况下，视角特性均未改善。按照此方式，尚不具有下述的方法，在该方法中，通过 1 个光学补偿膜，以与 2 个相应的膜的场合相同的程度或超过该场合的程度，改善视角特性。另外，无法获得与 IPS(横向电场模式)、VA(垂直取向模式)相当的程度的视角特性改善的光学补偿膜的实例。

### 本发明要解决的课题

本发明的目的在于提供下述光学补偿膜，该光学补偿膜可简单地改善 TN-TFT 等的 TN 型 LCD 的视角特性，即从倾斜方向观看的场合的画面的对比度、显色、明暗的反转现象，另外采用上述光学补偿膜，可以简单的结构提供显著地改善视角的偏振片和液晶显示装置。

### 用于解决本课题的手段

本发明的目的通过下述方式实现。

本发明涉及一种光学补偿膜，该光学补偿膜包括：  
 支承体；  
 光学各向异性层。

其中，上述光学各向异性层为将液晶性化合物的取向固定的层，从光学方面说上述支承体为双轴性的纤维素酯膜。

上述光学补偿膜，其中，上述支承体的面内方向的光程差( $R_o$ )在  $41 \sim 95\text{nm}$  的范围内，厚度方向的光程差( $R_t$ )与  $R_o$  的比( $R_t / R_o$ )在  $0.8 \sim 4.0$  的范围内，并且  $n_x > n_y > n_z$ ；

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

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

$n_x$ ：作为上述支承体的面内的最大折射率方向的 x 方向的折射率；  
 $n_y$ ：作为与 x 方向相垂直的支承体面内的方向的 y 方向的折射率；

上述光学补偿膜，其中，厚度方向的光程差(Rt)与  $R_o$  的比(Rt /  $R_o$ )在0.8~3.0的范围内。

上述光学补偿膜，其中，厚度方向的光程差(Rt)与  $R_o$  的比(Rt /  $R_o$ )在0.8~1.4的范围内。

- 5 上述光学补偿膜，其中，上述支承体的流涎方向的折射率在支承体的面内的折射率中是最大的。

上述光学补偿膜，其中，厚度方向的光程差(Rt)与  $R_o$  的比(Rt /  $R_o$ )在1.5~3.0的范围内。

- 10 上述光学补偿膜，其中，与上述支承体的流涎方向相垂直的方向的折射率在上述支承体的面内的折射率中是最大的。

上述光学补偿膜，其中，包括用于对上述光学各向异性层中的液晶性化合物进行取向的取向层。

上述光学补偿膜，其中，上述取向层为对支承体表面进行研磨处理的层。

- 15 上述光学补偿膜，其中，上述取向层为光学取向层。

上述光学补偿膜，其中，上述光学各向异性层为1层。

上述光学补偿膜，其中：

上述光学各向异性层中的液晶性化合物为杆状液晶性化合物；

- 20 上述光各向异性层中的杆状液晶性化合物的折射率为最大值的方向与上述支承体面之间的夹角的平均值在 $0^\circ \sim 80^\circ$ 的范围内。

上述光学补偿膜，其中，上述杆状液晶性化合物的折射率为最大值的方向与上述支承体面之间的夹角的平均值在 $0^\circ \sim 90^\circ$ 的范围内，沿上述支承体的厚度方向连续地或分级地变化。

- 25 上述光学补偿膜，其中，在上述光学各向异性层的杆状液晶性化合物中，最接近上述支承体的杆状液晶性化合物，杆状液晶性化合物的折射率为最大值的方向与支承体的面之间的夹角，大于最远离上述支承体的杆状液晶性化合物的相应值。

上述光学补偿膜，其中：

上述光学各向异性层中的液晶性化合物为杆状液晶性化合物；

- 30 上述杆状液晶性化合物的折射率为最大值的方向的支承相对面内的投影方向，与上述支承体的折射率为最大值的方向相垂直或基本相垂直。

上述光学补偿膜，其中上述光学各向异性层中的液晶性化合物从光学方面来说为正的单轴性的杆状液晶性化合物。

上述光学补偿膜，其中：

上述光学各向异性层的面内光程差在 10~300nm 的范围内，

5 上述光学各向异性层的厚度方向的光程差在 15~300nm 的范围内。

上述光学补偿膜，其中，在上述支承体与光学各向异性层之间具有析出阻挡层。

上述光学补偿膜，其中，上述纤维素酯膜包括乙酰基的取代度在 2.5~2.86 范围内的纤维素酯树脂。

10 上述光学补偿膜，其中，上述纤维素酯膜具有满足下述条件的纤维素酯树脂，该条件为：

$$2.0 \leq (A + B) \leq 3.0$$

$$A < 2.4$$

A：上述纤维素酯树脂的乙酰基的取代度；

15 B：上述纤维素酯树脂的丙酰基的取代度。

本发明的第二方面涉及一种偏振片，该偏振片包括偏振子以及权利要求 1 所述的光学补偿膜。

本发明的第三方面涉及一种液晶显示装置，其中包括：

第 1 偏振片；

20 液晶盒；

第 2 偏振片，该第 2 偏振片设置于上述第 1 偏振片和液晶盒的观察侧；

其中，在上述第 1 偏振片与液晶盒之间，或在第 2 偏振片和液晶盒之间，具有权利要求 1 所述的光学补偿膜。

上述液晶显示装置，其中：

25 在上述第 1 偏振片与液晶盒之间以及在第 2 偏振片和液晶盒之间中的任何一种之间，具有权利要求 1 所述的光学补偿膜。

上述液晶显示装置，其中，按照使光学补偿膜中的支承体朝向上述液晶盒的方式，设置光学补偿膜。

30 上述液晶显示装置，其中，上述液晶盒中的靠近光学补偿膜的一侧的研磨方向，与支承体的折射率为最大值的方向相垂直或基本相垂直。

上述液晶显示装置，其中，上述液晶盒中的靠近光学补偿膜的一侧的研

磨方向，与光学补偿膜的研磨方向相同或基本相同。

上述液晶显示装置，其中，上述光学补偿膜中的光学各向异性层为1层。

上述液晶显示装置，其中：

5 上述光学补偿膜的光学各向异性层的液晶性化合物的折射率为最大值的方向与支承体的面之间的夹角在 $0^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 的范围内，沿上述支承体的厚度方向连续地或分级地变化；

最接近上述支承体的杆状液晶性化合物，其杆状液晶性化合物的折射率为最大值的方向与支承体的面之间的夹角，大于最远离上述支承体的杆状液晶性化合物的相应值。

10 上述液晶显示装置，其中，上述光学补偿膜的光学各向异性层的液晶性化合物的折射率为最大值的方向的支承相对面内的投影方向，与上述支承体的折射率为最大值的方向相垂直或基本相垂直。

### 对本发明的实施方案的描述

15 第1方案涉及一种光学补偿膜，其特征在于从光学方面说在双轴性的纤维素膜支承体上涂敷包含液晶性化合物的层，该光学补偿膜包括将该液晶性化合物的取向固定的光学各向异性层：

第2方案涉及上述第1方案所述的光学补偿膜，其特征在于，液晶性化合物为杆状的液晶性化合物，该液晶性化合物的折射率为最大值的方向和纤维素酯膜面之间的夹角的平均值在 $0^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 的范围内。

第3方案涉及上述第2方案所述的光学补偿膜，其特征在于，杆状的液晶性化合物的折射率为最大值的方向和纤维素酯膜面之间的夹角的平均值在 $0^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 的范围内连续地或分级地变化。

25 第4方案涉及上述第2方案所述的光学补偿膜，其特征在于，杆状的液晶性化合物的折射率为最大值的方向和纤维素酯膜面之间的夹角实质上为 $0^{\circ}$ 。

第5方案涉及上述第2方案所述的光学补偿膜，其特征在于，杆状的液晶性化合物的折射率为最大值的方向与纤维素酯膜面之间的夹角实质上为 $90^{\circ}$ 。

30 第6方案涉及上述第1~5方案中的任何一个所述的光学补偿膜，其特征在于，杆状的液晶性化合物的折射率为最大值的方向在纤维素酯膜面内的投影方向，与纤维素酯膜的折射率为最大值的方向相垂直。

第7方案涉及上述第1~5方案中的任何一个所述的光学补偿膜，其特征在于，杆状的液晶性化合物的折射率为最大值的方向在纤维素酯膜面内的投影方向，与纤维素酯膜的折射率为最大值的方向保持一致。

5 第8方案涉及上述第1~5方案中的任何一个所述的光学补偿膜，其特征在于，至少具有两个光学各向异性层A、B，该光学各向异性层A包含杆状的液晶性化合物A，该光学各向异性层B包含杆状的液晶性化合物B，并且，液晶性化合物A的折射率为最大值的方向在纤维素酯膜面内的投影方向A，与液晶性化合物B的折射率为最大值的方向在上述膜面内的投影方向B相垂直，该投影方向A或B中的任何一个方向，与纤维素酯膜的折射率为最大值的方向保持一致。

10

第9方案涉及上述第1~8方案中的任何一个所述的光学补偿膜，其特征在于，杆状的液晶性化合物从光学方面来说为正的单轴性，光学各向异性层的面内光程差在10~300nm的范围内，厚度方向的光程差在15~300nm的范围内。

15 第10方案涉及上述第1~9方案中的任何一个所述的光学补偿膜，其特征在于，从光学方面来说为双轴性的纤维素酯膜的面内光程差在10~300nm的范围内，厚度方向的光程差在15~300nm的范围内。

第11方案涉及上述第1~10方案中的任何一个所述的光学补偿膜，其特征在于，在从光学方面来说为双轴性的纤维素酯膜与光学各向异性层之间，具有至少1层的取向层和至少1层的析出阻挡层。

20

第12方案涉及上述第11方案所述的光学补偿膜，其特征在于，析出阻挡层含有水溶性聚合物。

第13方案涉及上述第10或11方案所述的光学补偿膜，其特征在于，取向层为光学取向层。

25 第14方案涉及上述第1~13方案中的任何一项所述的光学补偿膜，其特征在于，从光学方面来说为双轴性的纤维素酯膜，通过流涎制膜法制作，使该流涎制膜时的宽度方向的折射率达到最大。

第15方案涉及一种光学补偿膜，该光学补偿膜在透明支承体上具有将液晶性化合物的取向加以固定的光学各向异性层，其特征在于，该透明支承体的面内方向的光程差值( $R_0$ )在41~95nm的范围内，厚度方向的光程差值( $R_t$ )与前述光程差值( $R_0$ )之比( $R_t/R_0$ )在0.8~1.4的范围内，并且， $n_x > n_y > n_z$ 。

30

在这里,  $R_o$  和  $R_t$  表示由上述式(a)、(b)定义的透明支承体的光程差值。

第 16 方案涉及一种光学补偿膜, 其特征在于, 透明支承体上包括经研磨处理的取向层、以及光学各向异性层, 该光学异性层与该取向层邻接并且将液晶性化合物的取向固定, 上述光程差( $R_o$ )在 41~95nm 的范围内, 上述光程差之比( $R_t/R_o$ )在 0.8~1.4 的范围内, 并且  $n_x > n_y > n_z$ 。

第 17 方案涉及第 15 或 16 方案所述的光学补偿膜, 其特征在于, 在支承体上, 把含溶剂的树脂溶液进行流涎制膜, 形成网膜, 在网膜的溶剂残留的状态下, 从支承体上剥离上述网膜在对其进行干燥的同时, 对其进行拉伸, 制作透明支承体, 并且, 该透明支承体的流涎方向的折射率实质上为与  $n_y$  相等的折射率, 与该流涎方向相垂直的支承体面内的方向(宽度方向)的折射率实质上为等于  $n_x$  的折射率。

第 18 方案涉及第 15 或 16 方案所述的光学补偿膜, 其特征在于, 在支承体上, 把含溶剂的树脂溶液进行流涎制膜处理, 形成网膜, 在网膜的溶剂残留的状态下, 从支承体上剥离上述网膜, 在对其进行干燥的同时, 对其进行拉伸, 制作透明支承体, 并且, 该透明支承体的流涎方向的折射率实质上为与  $n_x$  相等的折射率, 与该流涎方向相垂直的支承体面内的方向(宽度方向)的折射率实质上为等于  $n_y$  的折射率。

第 19 方案涉及第 15 或 16 方案所述的光学补偿膜, 其特征在于, 在支承体上对树脂溶液进行流涎制膜处理形成网膜, 在从支承体上剥离上述网膜、对其进行干燥后, 在 110℃ 以上的温度条件下对其进行拉伸, 由此制成透明支承体, 并且, 该透明支承体的流涎方向的折射率实质上为与  $n_y$  相等的折射率, 与该流涎方向相垂直的支承体面内的方向(宽度方向)的折射率实质上为等于  $n_x$  的折射率。

第 20 方案涉及第 15 或 16 方案所述的光学补偿膜, 其特征在于, 在支承体上对树脂溶液进行流涎制膜处理形成网膜, 在从支承体上剥离上述网膜、对其进行干燥后, 在 110℃ 以上的温度条件下对其进行拉伸, 由此制成透明支承体, 并且, 该透明支承体的流涎方向的折射率实质上为与  $n_x$  相等的折射率, 与该流涎方向相垂直的支承体面内的方向(宽度方向)的折射率实质上为等于  $n_y$  的折射率。

第 21 方案涉及第 15 或 16 方案所述的光学补偿膜, 其特征在于, 在支承体上对树脂溶液进行流涎制膜处理形成网膜, 在从支承体上剥离上述网

膜、对其进行干燥后，再次使其与溶剂接触并进行拉伸，由此制成透明支承体，并且，该透明支承体的流涎方向的折射率为实质上与  $n_y$  相等的折射率，与该流涎方向相垂直的支承体面内的方向(宽度方向)的折射率为实质上等于  $n_x$  的折射率。

- 5 第 22 方案涉及第 15 或 16 方案所述的光学补偿膜，其特征在于，在支承体上对树脂溶液进行流涎制膜处理形成网膜，在从支承体上剥离上述网膜、对其进行干燥后，再次使其与溶剂接触并进行拉伸，由此制成透明支承体，并且，该透明支承体的流涎方向的折射率为实质上与  $n_x$  相等的折射率，与该流涎方向相垂直的支承体面内的方向(宽度方向)的折射率实质上为等于
- 10  $n_y$  的折射率。

第 23 方案涉及第 15~22 方案中的任何一项所述的光学补偿膜，其特征在于，透明支承体为采用纤维素酯树脂制作的纤维素膜支承体。

第 24 方案涉及第 23 方案所述的光学补偿膜，其特征在于，纤维素酯树脂的乙酰基的取代度在 2.50~2.86 的范围内。

- 15 第 25 方案涉及第 23 方案所述的光学补偿膜，其特征在于，将两种以上的乙酰基的取代度在 2.40~3.00 范围内的纤维素酯树脂混合，并且，混合后的平均的乙酰基取代度在 2.50~2.86 范围内。

第 26 方案涉及第 23 方案所述的光学补偿膜，其特征在于，将乙酰基的取代度在 2.60~3.00 范围内的纤维素酯树脂 A 和乙酰基的取代度在 2.40~

20 2.60 的范围内的纤维素酯树脂 B 混合，混合后的平均的乙酰基取代度在 2.50~2.86 范围内。

第 27 方案涉及第 23 方案所述的光学补偿膜，其特征在于，当以 A 表示纤维素酯树脂的乙酰基的取代度、以 B 表示丙酰基的取代度时，则满足下述关系式(1)和(2)：

25 (1)  $2.0 \leq A + B \leq 3.0$

(2)  $A < 2.4$

第 28 方案涉及第 23 方案所述的光学补偿膜，其特征在于，当以 A 表示纤维素酯树脂的乙酰基的取代度、以 B 表示丙酰基的取代度时，则满足下述式(3)和(4)：

30 (3)  $2.4 \leq A + B \leq 2.8$

(4)  $1.4 \leq A \leq 2.0$

第 29 方案涉及第 15~28 方案中的任何一项所述的光学补偿膜,其特征  
在于,按照质量百分比计,构成透明支承体的树脂中的增塑剂的含量在 2~  
15%(质量)的范围内,紫外线吸收剂的含量在 0.01~3%(质量)的范围内。

5 第 30 方案涉及第 29 方案所述的光学补偿膜,其特征在于,紫外线吸收  
剂为苯并三唑衍生物或二苯甲酮衍生物。

第 31 方案涉及第 15~30 方案中的任何一项所述的光学补偿膜,其特征  
在于,液晶性化合物为呈现正的双折射性的高分子液晶,并且,在对其加热  
处理到该液晶性化合物的玻璃化温度以上进行取向之后,将液晶性化合物的  
温度调整到该玻璃化温度以下,将该液晶性化合物的取向固定。

10 第 32 方案涉及第 15~30 方案中的任何一项所述的光学补偿膜,其特征  
在于,液晶性化合物为呈现正的双折射性的聚合性低分子液晶,并且,在该  
液晶性化合物的液晶转移温度以上的温度下进行取向处理之后,通过光化射  
线照射,将该液晶性化合物的取向固定。

15 第 33 方案涉及第 32 方案所述的光学补偿膜,其特征在于,光化射线为  
紫外线,并且同时采用光聚合引发剂,对液晶性化合物进行固定处理。

第 34 方案涉及第 15~33 方案中的任何一项所述的光学补偿膜,其特征  
在于,配制含液晶性化合物与有机溶剂的溶液,用该溶液进行涂敷并干燥,  
制作光学各向异性层。

20 第 35 方案涉及第 15~34 方案中的任何一项所述的光学补偿膜,其特征  
在于,光学各向异性层相对纤维素酯膜支承体面的光学各向异性层的平均倾  
斜角度在  $15^{\circ}$  ~  $50^{\circ}$  的范围内。

第 36 方案涉及第 35 方案所述的光学补偿膜,其特征在于,光学各向异  
性层中的液晶性化合物的倾斜角度相对厚度方向,从取向层侧增加或减少。

25 第 37 方案涉及第 13~34 方案中的任何一项所述的光学补偿膜,其特征  
在于,光学各向异性层的最大折射率方向在纤维素酯膜支承体面上的投影方  
向而实质上与该纤维素酯膜支承体的  $n_y$  方向相同。

第 38 方案涉及第 14~35 方案中的任何一项所述的光学补偿膜,其特征  
在于,在纤维素酯膜支承体与取向层之间,至少设置 1 层析出阻挡层。

30 第 39 方案涉及第 36 方案所述的光学补偿膜,其特征在于,在透明支承  
体上进行等离子处理或用含有有机酸基的聚合物进行涂敷,接着采用溶解在  
含有 30%(质量)以上的水和至少 1 种有机溶剂的混合溶剂中的非离子性聚合

物的涂敷液，涂敷析出阻挡层。

第 40 方案涉及第 36 方案所述的光学补偿膜，其特征在于，上述析出阻挡层由光化射线硬化树脂形成，通过照射光化射线使该硬化树脂硬化。

5 第 41 方案涉及一种贴合有第 1~40 方案中的任何一项所述的光学补偿膜的偏振片。

第 42 方案涉及第 17、19 和 21 方案中的任何一项所述的光学补偿膜，其特征在于，其以长尺寸的辊制成的。

第 43 方案涉及第 42 方案所述的光学补偿膜，其特征在于，透明支承体为采用纤维素酯树脂制作的纤维素酯膜支承体。

10 第 44 方案涉及第 43 方案所述的光学补偿膜，其特征在于，纤维素酯树脂的乙酰基的取代度在 2.50~2.86 的范围内。

第 45 方案涉及第 43 方案所述的光学补偿膜，其特征在于，将两种以上的乙酰基的取代度在 2.40~3.00 的范围内的纤维素酯树脂加以混合，并且混合后的平均乙酰基取代度在 2.50~2.86 的范围内。

15 第 46 方案涉及第 43 方案所述的光学补偿膜，其特征在于，将乙酰基的取代度在 2.60~3.00 范围内的纤维素酯树脂 A 和乙酰基的取代度在 2.40~2.60 范围内的纤维素酯树脂 B 混合，并且混合后的平均乙酰基取代度在 2.50~2.86 的范围内。

20 第 47 方案涉及第 43 方案所述的光学补偿膜，其特征在于，当以 A 表示纤维素酯树脂的乙酰基取代度，以 B 表示丙酰基取代度时，则满足下述式(1)和(2)：

$$(1) 2.0 \leq A + B \leq 3.0$$

$$(2) A < 2.4$$

25 第 48 方案涉及第 43 方案所述的光学补偿膜，其特征在于，当以 A 表示纤维素酯树脂的乙酰基取代度，以 B 表示丙酰基取代度时，则满足下述式(3)和(4)：

$$(3) 2.4 \leq A + B \leq 2.8$$

$$(4) 1.4 \leq A \leq 2.0$$

30 第 49 方案涉及第 42~48 方案中的任何一项所述的光学补偿膜，其特征在于，按照质量百分比计，构成透明支承体的树脂的增塑剂含量在 2~15 质量%的范围内，紫外线吸收剂的含量在 0.01~3 质量%的范围内。

第 50 方案涉及第 49 方案中所述的光学补偿膜，其特征在于，紫外线吸收剂为苯并三唑衍生物或二苯甲酮衍生物。

第 51 方案涉及第 42~50 方案中的任何一项所述的光学补偿膜，其特征在于，液晶性化合物为呈现正的双折射性的高分子液晶，并且在加热处理到该液晶性化合物的玻璃化温度以上而进行取向之后，将该液晶化合物的温度调整到该玻璃化温度以下，将液晶化合物的取向固定。

第 52 方案涉及第 42~51 方案中的任何一项所述的光学补偿膜，其特征在于，液晶性化合物为呈现正的双折射性的聚合性低分子液晶，并且在该液晶性化合物的液晶转移温度以上的温度下进行取向处理之后，通过光化射线照射，将该液晶化合物的取向固定。

第 53 方案涉及第 52 方案所述的光学补偿膜，其特征在于，光化射线为紫外线，并且同时采用光聚合引发剂，将液晶性化合物进行固定处理。

第 54 方案涉及第 40、42~53 中的任何一项所述的光学补偿膜，其特征在于，配制含有液晶性化合物与有机溶剂的溶液，用该溶液进行涂敷并干燥，制作光学各向异性层。

第 55 方案涉及第 40、42~54 中的任何一项所述的光学补偿膜，其特征在于，光学各向异性层相对于纤维素酯膜支承体面的光学各向异性层的平均倾斜角度在  $15^{\circ}$  ~  $50^{\circ}$  的范围内。

第 56 方案涉及第 55 方案所述的光学补偿膜，其特征在于，光学各向异性层中的液晶性化合物的倾斜角度相对厚度方向，从取向层侧增加或减小。

第 57 方案涉及第 40、42~56 中的任何一项所述的光学补偿膜，其特征在于，光学各向异性层的最大折射率方向在纤维素酯膜支承体面上的投影方向，而实质上与该纤维素酯膜支承体的  $n_y$  方向相同。

第 58 方案涉及第 40、42~57 中的任何一项所述的光学补偿膜，其特征在于，在纤维素酯膜支承体与取向层之间，设置至少 1 层析出阻挡层。

第 59 方案涉及第 58 所述的光学补偿膜，其特征在于，在透明支承体上进行等离子处理或用含有机酸基的聚合物涂敷，接着采用溶解于含 30 质量% 以上的水和至少 1 种有机溶剂的混合溶剂中的非离子性聚合物的涂敷液，涂敷析出阻挡层。

第 60 方案涉及第 58 所述的光学补偿膜，其特征在于，析出阻挡层由光化射线硬化树脂构成，通过光化射线的照射使该硬化树脂硬化。

第 61 方案涉及贴合第 42~60 方案中的任何一项所述的光学补偿膜而构成的偏振片。

第 62 方案涉及第 61 方案所述的偏振片，其特征在于，在透明支承体与偏振片之间，设置将液晶性化合物的取向固定的层(也称为光学各向异性层)，并将该透明支承体与偏振片贴合。

第 63 方案涉及液晶显示装置，其中包括第 41、61 和 62 中的任何一项所述的偏振片。

第 64 方案涉及扭转向列型液晶显示装置，该液晶显示装置由驱动用液晶盒构成，该驱动用液晶盒由具有电极的一对透明基板和向列液晶构成，并具有设置于透明基板上下顶侧偏振子和底侧偏振子，其特征在于在该基板与顶侧和底侧偏振片中任何一者之间，或在上述透明基板与顶侧和底侧偏振子之间，至少具有 1 个第 15~40 方案中的任何一项所述的光学补偿膜。

第 65 方案涉及第 64 方案所述的扭转向列型液晶显示装置，其特征在于，在最靠近液晶盒的基板上，沿光学补偿膜的纤维素酯膜支承体面相接触的方向，在该液晶盒的顶侧和底侧，分别各贴合 1 个光学补偿膜，并且沿上述光学补偿膜的纤维素膜支承体的最大折射率方向与最靠近上述液晶盒的基板的研磨方向实质上相垂直的方向，将上述光学补偿膜贴合。

第 66 方案涉及第 64 方案所述的扭转向列型液晶显示装置，其特征在于，将光学各向异性层中的液晶性化合物的取向固定，所形成的光学各向异性分子的平均倾斜角与最接近液晶盒的透明基板位置的该液晶盒中的液晶分子的倾斜角满足下述条件(1)，该条件(1)为：

条件(1):把包含上述光学各向异性分子的取向方向与上述透明基板的研磨方向的截面加以设定，分别观察该截面上的光学各向异性分子和液晶分子，光学各向异性分子的平均倾角在  $0^{\circ} \sim 80^{\circ}$  的范围内，而上述液晶分子的倾角在  $0^{\circ} \sim 90^{\circ}$  的范围内；

并且，通过光学各向异性分子的线 A 与通过液晶分子的线 B 之间的夹角在  $0^{\circ} \sim 170^{\circ}$  的范围内。

### 附图简要说明

图 1 为本发明中对适于大气压等离子放电处理的电极所施加的电压的脉冲波形；

- 图 2 为本发明的光学补偿膜所采用的设置形式的一个实例；  
 图 3 为本发明的光学补偿膜所采用的设置形式的一个实例；  
 图 4(a)、(b)为装配于液晶面板中的本发明的光学补偿膜的剖面图；  
 图 5(a)、(b)为装配于液晶面板中的本发明的光学补偿膜的剖面图；  
 5 图 6 为表示设置有本发明的光学补偿膜的液晶显示装置的一个实例的示意图；  
 图 7 为表示设置有本发明的光学补偿膜的液晶显示装置的一个实例的示意图；  
 图 8 为表示设置有本发明的光学补偿膜的液晶显示装置的一个实例的示意图；  
 10 图 9 为连续大气压等离子放电处理装置。

#### 符号说明

- |    |                         |                    |
|----|-------------------------|--------------------|
|    | 1                       | 偏振片                |
| 15 | 2                       | 偏振片的透过轴            |
|    | 3                       | 光学补偿膜              |
|    | 4                       | 纤维素的酯膜支承体的折射率最大的方向 |
|    | 5                       | 光学补偿膜的研磨轴          |
|    | 6                       | 液晶盒                |
| 20 | 21、21'                  | 偏振子                |
|    | 22、22'                  | 偏振子的透过轴            |
|    | 23、23'                  | 光学各向异性层            |
|    | 24、24'                  | 液晶性化合物的取向方向        |
|    | 24a、24b、24c、24d、24e、24f | 液晶性化合物倾斜角方向示意图     |
| 25 | 25、25'                  | 透明支承体              |
|    | 26、26'                  | 透明支承体面内的最大折射率方向    |
|    | 27                      | 液晶盒                |
|    | 28                      | 液晶盒上部基板的研磨(倾斜)方向   |
|    | 28'                     | 液晶盒下部基板的研磨(倾斜)方向   |
| 30 | 29、29'                  | 光学补偿膜              |
|    | 30                      | 透明树脂基板             |

	31	前室
	32	反应室
	33、34	电极
	35	电源
5	36	地线
	37	压辊
	38	处理气体入口
	39	处理气体出口
	40、41、42	传送器
10	L	电极间隔

### 本发明的详细描述

下面对本发明进行详细描述。

首先对光学补偿膜进行描述。

15 在采用过去的光学补偿膜的场合，实际的情况是通过在液晶盒的两面设置光学补偿膜，获得最初耐用的光线补偿性能。然而，此次本发明人发现，通过采用光学补偿膜，仅仅在液晶盒与偏振片之间的单侧，设置令人吃惊的1枚光学补偿膜，便获得极其优良的光线补偿性能。

20 经判定，本发明的光学补偿膜呈现下述优良的光线补偿性能，即从倾斜方向看到的场合的对比度高，另外，不仅所谓的视角宽，而且从倾斜方向看到的场合的画面也不显色，反转区域也变窄等。

另外，即使在相对1个液晶盒仅仅采用1个膜的情况下，仍呈现足够的光线补偿性能的本发明的光学补偿膜，在制造液晶显示装置时，可供给现有制品2倍量的液晶盒，故可使成本减半。

25 此外，在偏振片的制作中，普通的外面侧(观察者侧)与液晶盒的背面侧处于表面加工状态，比如，在外面侧可采用进行了AG(防眩光)等处理的特殊偏振片。在此场合，由于外面侧的偏振片与内面侧的偏振片是不同的种类，故不得不在相应的偏振片上贴合有光学补偿膜的制品进行调制，另外，如果在与表面加工好的偏振片的贴合过程中产生异常，则不得不使该表面加工好  
30 的偏振片废弃等，不得不使成本增加。

还有，所谓通过1个纤维素酯膜制造光学补偿膜，这样可把起因于该光

学补偿膜的光透射率降低量减小到最大值的一半，在实用方面有较大优点。

本发明可提供仅仅通过1个在实用方面具有足够的光线补偿性能的光学补偿膜、采用该光学补偿膜的偏振片和液晶显示装置，更具体地说，改善扭转向列(TN)型液晶特有的视角引起的对比度的变化，特别是用作全色显示器  
5 的有源矩阵型 TN 型液晶显示装置的显示视角依赖性。

下面对本发明的光学双轴性的纤维素酯膜支承体进行说明。

本发明的光学补偿膜用光学双轴性纤维素酯作支承体，而这样的光学特性可通过下述方式获得，该方式为：在通过流涎方式制造普通的纤维素酯的过程中，沿一定方向施加拉力。比如，在流涎处理后，在纤维素酯膜具有残留溶剂的条件下，进行拉伸操作具有特殊的效果。  
10

作为纤维素酯，最好采用三乙酰基纤维素，另外，为了获得一定值以上的光学补偿性能，采用具有特定的取代基即乙酰基和丙酰基的低级酯肪酸纤维素酯具有非常好的效果。

制作本发明的纤维素酯膜用的纤维素酯具有作为取代基的碳原子在2~4个的范围内的酰基，而同时满足上述式(1)和(2)的是理想的。  
15

另外，在本发明中，最好采用同时满足上述式(3)和(4)的纤维素酯膜。

这些酰基可在葡萄糖单位的2位、3位、6位平均地进行取代，也可进行比如如在6位以较高的比例进行取代。

在这里，所谓取代度，指所谓的结合酯肪酸量的百分率，其是按照  
20 ASTM-D817-91(纤维素醋酸酯等的试验法)中乙酰化度测定和计算而求出的数值。该酰基取代度的测定法可按照 ASTM-D817-96 进行测定。

由于乙酰基与碳原子3~4个的酰基的取代度在上述范围内，故具有长波越长相位差越大的特性，并且，可以得到具有良好的含水率或阻水性的纤维素酯膜。

25 特别是，如果乙酰基的平均取代度小于2.0，由于拉伸时的相位差的误差很小，故是特别优选的。

另外，从获得机械强度优良的光学补偿膜的观点来说，本发明所采用的纤维素酯的粘均聚合度(聚合度)最好在200~700的范围内，而在250~500的范围内是特别好的。

30 上述的粘均聚合度(DP)通过下述的方法计算。

《粘均聚合度(DP)的测定》

准确地称量绝对干燥的纤维素酯 0.2g, 将其溶解于 100ml 的二氯甲烷与乙醇的混合溶剂(质量比为 9:1)中。通过奥斯瓦尔德(Ostwald)粘度计, 在 25℃ 的温度下对其测定落下秒数, 通过下式计算聚合度。

$$\eta_{rel} = T/T_s [\eta] = (\ln \eta_{rel}) / CDP = [\eta] / K m$$

5 式中, T 表示测定试样的落下秒数,  $T_s$  表示溶剂的落下秒数, C 表示纤维素酯的浓度(g/l),  $K m = 6 \times 10^{-4}$ 。

从更好地获得视角扩大效果的观点来说, 本发明的纤维素酯具有由式(I)定义的关系的是优选的。

$$10 \quad \text{式(I)} \quad (n_x + n_y) / 2 - n_z > 0$$

另外, 如果本发明所采用的双轴性的纤维素酯支承体是光学双轴性的, 则可确认其视角改善效果, 而合适的条件可根据厚度方向的光程差  $R_t$ 、面内光程差  $R_o$  来规定, 通过对这些值进行适当控制, 可显著改善视角扩大效果。作为具体的控制方法, 可采用后面将要描述的拉伸方法等。

15 对于厚度方向的光程差  $R_t$ , 优选的是由下式(II)定义的光程差( $R_t$ 值)在 15~300nm 的范围内, 更优选的是在 60~250nm 的范围内。

$$\text{式(II)} \quad ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

在这里,  $n_x$ 、 $n_y$  表示纤维素酯膜的面内的 x 方向、y 方向的折射率,  $n_z$  表示厚度方向的膜的折射率, d 表示膜的厚度(nm)。

另外, 面内方向的光程差  $R_o$  由下式表示。

$$20 \quad R_o = (n_x - n_y) \times d$$

在这里, d 表示膜的厚度(nm)。

25 在本发明中,  $R_o$  优选的是在 10~300nm 的范围内, 更优选的是在 40~150nm 的范围内, 而  $R_o$  为 41~95nm 是特别优选的。另外,  $R_o / R_t$  的值在 0.8~4.0 的范围内是优选的, 在 0.8~3.0 的范围内是更优选的, 而在 0.8~1.4 的范围是尤其优选的。

上述光程差  $R_t$ 、 $R_o$  的测定是采用自动双折射计 KOBRA-21ADH(王子计测机器(株)生产), 在 23℃、55%RH 的环境下, 波长为 590nm 的条件下, 进行 3 维折射率测定, 通过计算折射率  $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$  而获得。

30 本发明的光学双轴性的纤维素酯膜, 光透射率大于 80% 的透明支承体是优选的。另外, 本发明的纤维素酯膜支承体, 其厚度最好在 30~150  $\mu\text{m}$  的范围内。

本发明所采用的纤维素的混合脂肪酸酯，可采用作为酰基化剂的酸酐或酰氯来合成。在酰基化剂为酸酐的场合，反应溶剂采用有机酸(比如乙酸)或二氯甲烷。催化剂采用硫酸这样的酸性催化剂。在酰基化剂为酰氯的场合，催化剂采用碱性化合物。通过工业上最一般的合成方法，通过下述混合有机酸成分，对纤维素进行酯化处理，合成纤维素酯，该下述混合有机酸包括与乙酰基和丙酰基相对应的有机酸(乙酸、丙酸)或它们的酸酐(乙酸酐、丙酸酐)。调整乙酰基化剂和丙酰基化剂的用量使合成的酯在上述的取代度的范围内。反应溶剂的用量，相对纤维素 100 份(质量)，在 100~1000 份(质量)的范围内是优选的，而在 200~600 份(质量)的范围内是更优选的。酸性催化剂的试样用量，相对 100 份(质量)的纤维素，在 0.1~20 份(质量)的范围内是优选的，而在 0.4~10 份(质量)的范围内是更优选的。

反应温度在 10~120℃的范围内是优选的，而在 20~80℃的范围内是更优选的。另外，也可同时采用其它的酰基化剂(比如丁基化剂)或酯化剂(比如硫酸酯化剂)。还有，在酰基化反应结束后，还可根据需要进行水解(皂化)，调整取代度。在反应结束后，采用沉淀这样的惯用方式，对反应混合物进行分离、清洗、干燥，由此获得纤维素的混合脂肪酸酯(纤维素乙酸丙酸酯)。

本发明所采用的纤维素酯可单独地采用由棉绒合成的纤维素醋酸酯和由木纸浆合成的纤维素醋酸酯中的任何一种，或将这些成分混合使用。大多采用从带或圆筒的剥离性良好的棉绒合成的纤维素酯，这样生产效率较高。由棉绒合成的纤维素酯的比例大于 60%(质量)，为了使剥离性的效果显著，大于 60%(质量)是优选的，更优选的是大于 85%(质量)，单独地使用该纤维素酯是最优选的。

另外，本发明所采用的通过乙酰基和碳原子数量为 3 或 4 个的酰基进行酰基化的纤维素酯也称为纤维素的混合脂肪酸酯。

碳原子数为 3 或 4 个的酰基，例如，可以举出丙酰基、丁酰基。从形成膜时的机械强度、溶解的容易度等方面考虑，最好采用丙酰基或正丁酰基，而采用丙酰基是特别优选的。

作为溶解脂肪酸纤维素酯而形成涂料的溶剂，例如，可举出二氯甲烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、丙酮、四氢呋喃、1,3-二噁茂烷、环己酮、2,2,2-三氟乙醇、2,2,3,3-六氟-1-丙醇、1,3-二氟-2-丙醇等。

另外，从技术方面来说，采用二氯甲烷等氯类溶剂是合适的，但是，从

地球环境方面考虑,采用乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酮等是优选的。特别是,乙酸甲酯相对整个有机溶剂含量大于50%是优选的,如果将相对整个有机溶剂含量在5~30%(质量)范围内的丙酮与乙酸甲酯同时采用,则可降低涂料的粘度,是优选的。

- 5 在本发明中,所谓实质上不包含氯类溶剂,系指相对整个有机溶剂量、氯类溶剂小于10%(质量),而小于5%(质量)是优选的,特别是完全不含有该氯类溶剂的是最优选的。

在本发明所采用的脂肪酸纤维素酯涂料中,除了上述有机溶剂以外,含有1~30%(质量)的碳原子数在1~4的范围内的醇是优选的。由此,如果涂  
10 料在流涎用支承体上流涎后,开始蒸发溶剂,醇的比例增加,则网膜(涂料膜)凝胶化,使网膜处于牢固状态,容易与流涎用的支承体剥离开,另外,可以得到脂肪酸纤维素酯对上述有机溶剂溶解的促进效果。碳原子数在1~4个范围内的醇,可举出有甲醇、乙醇、正丙醇、异-丙醇、正丁醇、仲-丁醇,叔-丁醇。在这些成分中,从涂料的稳定性良好、沸点也较低、干燥性也良好,  
15 并且从没有毒性等的方面来说,最好为乙醇。

涂料的固体成分浓度通常最好在10~40%(质量)的范围内,从获得良好的膜的平面性的方面来说,涂料浓度最好调整在10~50Pa·sec的范围内。

按照上述方式调整的涂料,通过过滤材料进行过滤,进行脱泡处理后,通过泵传送到下一步骤。

- 20 在涂料中,也可添加增塑剂、消光剂、紫外线吸收防止剂、氧化防止剂、颜料等。

由于发现本发明所采用的具有乙酰基和丙酰取代基的脂肪酸纤维素酯其本身有作为增塑剂的效果,故即使在不添加增塑剂或稍稍添加一点的情况下,仍获得足够的膜特性,但是也可根据其它目的添加增塑剂。例如,为了  
25 提高膜的耐湿性,可以举出烷基邻苯二甲酰基烷基乙醇酸酯类、磷酸酯或羧酸酯等。

作为烷基邻苯二甲酰基烷基乙醇酸酯类,例如,可以举出甲基邻苯二甲酰基乙醇酸甲酯、乙基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯、丙基邻苯二甲酰基乙醇酸丙酯、丁基邻苯二甲酰基乙醇酸丁酯、辛基邻苯二甲酰基乙醇酸辛酯、甲基  
30 邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯、乙基邻苯二甲酰基乙醇酸甲酯、乙基邻苯二甲酰基乙醇酸丙酯、甲基邻苯二甲酰基乙醇酸丁酯、乙基邻苯二甲酰基乙醇酸丁

酯、丁基邻苯二甲酰基乙醇酸甲酯、丁基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯、丙基邻苯二甲酰基乙醇酸丁酯、丁基邻苯二甲酰基乙醇酸丙酯、甲基邻苯二甲酰基乙醇酸辛酯、乙基邻苯二甲酰基乙醇酸辛酯、辛基邻苯二甲酰基乙醇酸甲酯、辛基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯等。

5 磷酸酯类可列举有，例如磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸甲苯基二苯酯、磷酸苯基二苯酯、磷酸辛基二苯酯、磷酸三辛酯、磷酸三丁酯等。

羧酸酯，可以举出，例如邻苯二甲酸酯类、柠檬酸酯类等。

邻苯二甲酸酯类，可列举有邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二甲氧基乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异辛酯等。

10 柠檬酸酯类可列举有，例如柠檬酸乙酰基三乙酯以及柠檬酸乙酰基三丁酯。

此外，最好单独或同时采用油酸丁酯、乙酰基蓖麻醇酸甲酯、癸二酸二丁酯、三乙酸甘油酯等。根据需要，也可同时采用2种以上的增塑剂。在用于纤维素酯的场合，由于磷酸酯类增塑剂的使用比例小于50%，难于引起纤维素酯膜的水解，耐久性优良，是优选的。磷酸酯类增塑剂比例很小的配方是更优选的，仅使用邻苯二甲酸酯类或乙醇酸酯类的增塑剂是特别优选的。

15 其中，采用甲基邻苯二甲酰基乙醇酸甲酯、乙基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯、丙基邻苯二甲酰基乙醇酸丙酯、丁基邻苯二甲酰基乙醇酸丁酯、辛基邻苯二甲酰基乙醇酸辛酯是优选的，而采用乙基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯是特别优选的。另外，这些烷基邻苯二甲酰基乙醇酸酯也可以2种以上混合使用。

按照此目的使用的增塑剂量相对纤维素酯，最好在1~30质量%的范围内，而在4~13质量%的范围内是特别好的。

25 在配制纤维素酯溶液时，这些化合物既可与纤维素酯或溶剂一起添加，也可在溶液配制过程中或在配制之后添加。

为了改善膜的黄色，可添加颜料。该颜色最好为染成普通的照片用支承体那样的灰色。但是，由于与照片支承体不同，不必防止漏光，故颜料的含量也可很少，其与纤维素酯的质量比例在1~100ppm的范围内是优选的，而在2~50ppm的范围内是更优选的。

30 由于纤维素酯稍呈黄色，故最好采用蓝色或紫色的颜料。也可将多种颜料进行适当组合，使形成灰色。

如果膜难于滑动，膜之间产生粘连，操作性变差。在此场合，本发明的膜最好含有二氧化硅、二氧化钛、烧成硅酸钙、水合硅酸钙、硅酸铝、硅酸镁、磷酸钙等的无机微粒或交联高分子等消光剂。

另外，二氧化硅这样的微粒要用有机物进行表面处理，以便降低膜的混浊度。表面处理中优选的有机物包括卤代硅烷类、烷氧基硅类、硅氮烷、二噁烷等。由于微粒的平均粒径越大、消光效果越高，平均粒径越小、透明性越好，故优选的微粒的一次颗粒的平均粒径最好在5~50nm的范围内，在7~14nm的范围内是更好的。这些微粒最好在膜中通常作为集合体存在，在膜表面上，生成在0.01~1.0 $\mu$ m范围的凹凸部。作为二氧化硅微粒列举有アエロジル(株)生产的AEROSIL200、300、R972、R974、R202、R812、OX50、TT600等，最好为AEROSIL R972、R974、R202、R812等。

这些消光剂的配合量即使混浊度小于0.6%、动摩擦系数小于0.5的是优选的。

用于此目的消光剂的含量对脂肪酸纤维素酯以质量计达到0.005~0.3%的范围内是优选的。

下面对本发明的光学补偿膜的光学特性进行描述。

本发明的光学补偿膜的特征在于，在光学双轴性的纤维素酯膜支承体上，涂敷含有液晶性化合物的层，再叠置1层以上上述液晶性化合物的取向固定的光学各向异性层而构成的。上述光学各向异性层既可为1层，也可为2层。

本发明的液晶性化合物最好采用后面将要描述的杆状的液晶性化合物。

在本发明中，最好采用下述光学补偿膜，即，上述光学各向异性层中包含的杆状液晶性化合物的折射率最大的方向和光学双轴性的纤维素酯膜支承体面之间的夹角在0°~90°之间连续地或分级地变化的光学补偿膜。

在这里，所谓杆状液晶性化合物的折射率最大的方向通常指与作为上述杆状的液晶性化合物的组成单位的分子的长轴方向保持一致的方向。但是，根据液晶分子的取代基，分子的长轴方向与折射率的最大值的方向有时未必一致。

另外，在本发明中，最好采用下述光学补偿膜，即，杆状液晶性化合物的折射率最大的方向与纤维素酯膜支承体面内的投影方向基本上相垂直或

基本上平行。

此外，在本发明中，在纤维素酯膜支承体上，至少具有下述2层的光学各向异性层A、B，该层A、B分别含有相应的杆状液晶性化合物，并将上述液晶性化合物的取向固定，在此场合，最好采用下述配置形式，即含有上述光学各向异性层A的杆状液晶性化合物A的折射率为最大的方向A与在纤维素酯膜支承体面内的投影方向基本上相垂直，而含有上述光学各向异性层B的杆状液晶性化合物B的折射率为最大的方向B与在纤维素酯膜支承体面内的投影方向基本上相平行。

在上面描述中，杆状液晶性化合物A与杆状液晶性化合物B既可以是相同的，也可以是不同的。

在含有上述杆状液晶性化合物的光学各向异性层为1层的场合，更好的是，在光学双轴性的纤维素酯膜支承体的折射率为最大的方向与该层的杆状液晶性化合物的折射率为最大的方向的光学补偿膜面内的投影方向基本上相垂直。

在含有上述杆状液晶性化合物的光学各向异性层为2层的场合，上述2层的杆状液晶性化合物的取向方向与相应的杆状液晶性化合物的折射率为最大的轴向基本上相垂直是优选的。在这里，所谓基本上相垂直，系指在干涉造成的显色等不构成明显问题的范围内，相对 $90^\circ$ 具有一定幅度，但是，实质上，该幅度在 $80^\circ \sim 100^\circ$ 的范围内是优选的，在 $85^\circ \sim 95^\circ$ 的范围内是更优选的，而 $90^\circ$ 是最优选的。

另外，在本发明中，所谓相垂直，表示按照上述方式那样，轴之间基本相垂直，另外，所谓方向保持一致，系指轴彼此的方向基本平行。这里，所谓基本平行，系指相应的轴之间的夹角在 $\pm 10^\circ$ 的范围内，而在 $\pm 3^\circ$ 以内是优选的，在 $\pm 1^\circ$ 以内是更加优选的。

还有，光学双轴性的纤维素酯膜支承体的折射率达到最大的轴(不是光轴)位于光学补偿膜面内，但是，光学各向异性层的折射率达到最大的轴未必位于光学补偿膜面内。

即，在构成一层液晶性化合物的场合，例如，在光学上正的单轴性液晶性化合物的场合，该折射率达到最大的轴为光轴，该光轴与光学补偿膜面之间的夹角以达到 $0^\circ \sim 90^\circ$ 范围内的一定值。该角度最好在 $5^\circ \sim 80^\circ$ 范围内，特别是最好在 $20^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内。

再有，相对其厚度方向的取向状态也可以是在该角度范围内连续地或分级地变化的分布状态的所谓的混合取向。在混合取向的场合，轴的倾斜的变化形式大体上分为2种。

5 即，这两种形式为：该轴(杆状液晶性化合物的折射率椭圆体中的折射率为最大的方向)按照其与光学补偿膜面之间的夹角，从光学补偿膜的其中一个面(A面)朝向另一面(B面)，相对该光学补偿膜的厚度方向增加的方式设置以及减小的方式设置。

10 这里所说的杆状液晶性化合物的组成单位，可理解为具有光轴的单位，例如指杆状液晶性化合物分子的场合，但是，不必限于分子单位，在多个分子的集合体具有一定的光轴的场合，也可指其集合体。另外，所谓上述轴与光学补偿膜面之间的夹角增加或减小系指各层作为整体分别不具有光轴，该角度的增加或减小相对于光学补偿膜的厚度方向既可连续变化，也可间断地变化。相对于这样的光学补偿膜的厚度方向的取向形式，在后面称作混合取向。在此场合，如上所述，作为液晶层整体不具有光轴，但是作为具有相应  
15 光轴的液晶单位的集合体可定义为整个层的表观平均倾角。

该角度可定义为，该夹角指在含有杆状液晶性化合物的光学各向异性层中，从含有作为该整个层的滞相轴与光学补偿膜的法线的面内观看时，正常光与异常光之间的折射率差为最小的方向与光学补偿膜面之间的夹角。

20 由该正的单轴性液晶性化合物形成的液晶层的表观平均倾角在 $0^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 的范围内，最好在 $5^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 的范围内，更好的是在 $20^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 的范围内。另外，该倾角最好在 $10^{\circ} \sim 60^{\circ}$ 的范围内，更好的是在 $25^{\circ} \sim 45^{\circ}$ 的范围内。

25 另外，在支承体与液晶层的光学特性相反的场合，本发明的效果也可通过下述方式获得，该方式为：在正的单轴性的支承体上，设置双轴性的液晶性化合物的层。在此场合，可通过下述方式具体实现，该方式为：例如在沿单轴延伸的膜上，涂敷光学上双轴性的液晶性化合物。在此场合，双轴性的液晶性化合物与前述的场合相同，不仅折射率为最大值的方向的轴与光学补偿膜面之间的夹角在 $0^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 的范围内的一定值，而且在该角度范围内，可形成连续地或分级地变化分布状态的所谓混合取向。

30 下面对本发明的液晶性化合物进行描述。

用该液晶性化合物，通过对取向进行控制可具体形成这样的光学各向异

性层。下面对本发明的液晶性化合物进行具体描述。

本发明的液晶性化合物，既可为低分子液晶性化合物，也可为高分子液晶性化合物。作为光学特性的，使用正的单轴性的杆状液晶性化合物、双轴性的液晶性化合物是优选的。

5 本发明的正的单轴性的具有光学各向异性(也简称为具有正的单轴性)化合物、或光学特性接近杆状液晶性化合物的双轴性的化合物，可作为杆状液晶性化合物的光学特性进行处理，在本发明中，其包含在杆状液晶性化合物中。

10 在这里，所谓具有正的单轴性(光学上单轴性)，系指具有光学各向异性的各向异性元件中的三轴方向的折射率的值  $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$  中仅仅 2 个值为等值，这两个折射率比其余的 1 个轴的折射率小，所谓具有双轴性，表示三轴方向的折射率值  $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$  中的任何一个为不相同的值。

15 更具体地说，对于本发明的正的单轴性的杆状液晶性化合物，其介电常数各向异性既可为正的，也可为负的，从沿光学补偿膜的厚度方向，各个液晶分子的光轴的厚度方向的倾斜易于控制来说，具有正的介电常数各向异性的化合物是优选的，但是，在液晶分子本身，通过取向层的选择等，具有负的介电常数各向异性的相应化合物也可通过使取向倾斜，调整光轴的倾斜角度。

20 所谓杆状液晶性化合物的介电常数( $\Delta \epsilon$ )，由分子的长轴与电解平行的取向状态的介电常数( $\epsilon_{//}$ )和分子的短轴与电解平行的取向状态的介电常数( $\epsilon_{\perp}$ )的值的差  $\Delta \epsilon (= \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp} \neq 0)$  表示。介电常数各向异性( $\Delta \epsilon$ )对通过液晶分子内部的光的折射率的各向异性造成影响，两者的关系为  $\Delta \epsilon = n_{//}^2 - n_{\perp}^2$  (式中， $\Delta n = n_{//} - n_{\perp} = n_e - n_o$ ； $n_e$  表示异常光折射率， $n_o$  表示正常光折射率， $n_{//}$  表示相对于液晶分子的取向矢量方向发生偏离的光的折射率， $n_{\perp}$  表示相对于取向矢量相垂直的方向发生偏离的光的折射率)。

25 另外，该  $\Delta \epsilon$  和  $\Delta n$  的值，在用于驱动普通的 TN 液晶盒等的液晶性化合物的场合，为正值。

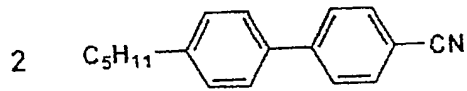
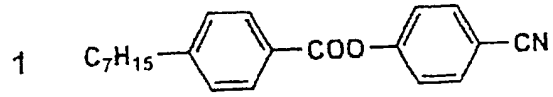
30 本发明的液晶性化合物的光学各向异性(具体来说，折射率的各向异性)在低分子液晶性化合物的场合，由全部分子规定，在高分子液晶性化合物的场合，大体区分为主链型液晶和侧链型液晶，在任何一种情况下，对内消旋配合基部分按照低分子液性化合物加以规定。

所谓上述内消旋配合基(内消旋配合单元), 指在液晶性化合物中获得液晶性所必需的部分, 普通的内消旋配合基(内消旋配合单元)由刚性部分的芯体、柔软部分的间隔基、位于末端的末端基构成, 但是, 只要在液晶性化合物中呈现液晶相结构即可而并非必须要有上述3个部分。

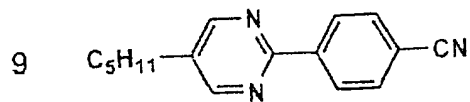
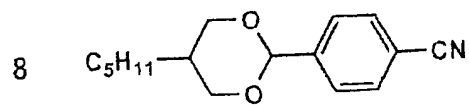
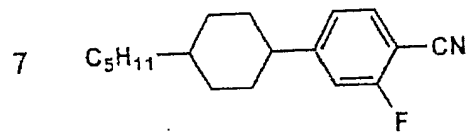
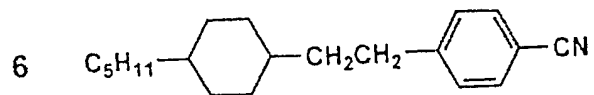
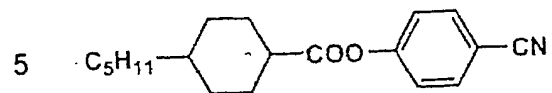
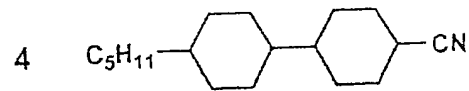
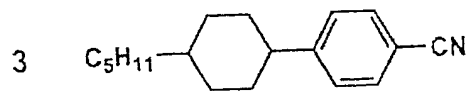
- 5 下面给出正的单轴性杆状液晶性化合物的具体实例, 而本发明又不限于这些实例。

## 化学式 1

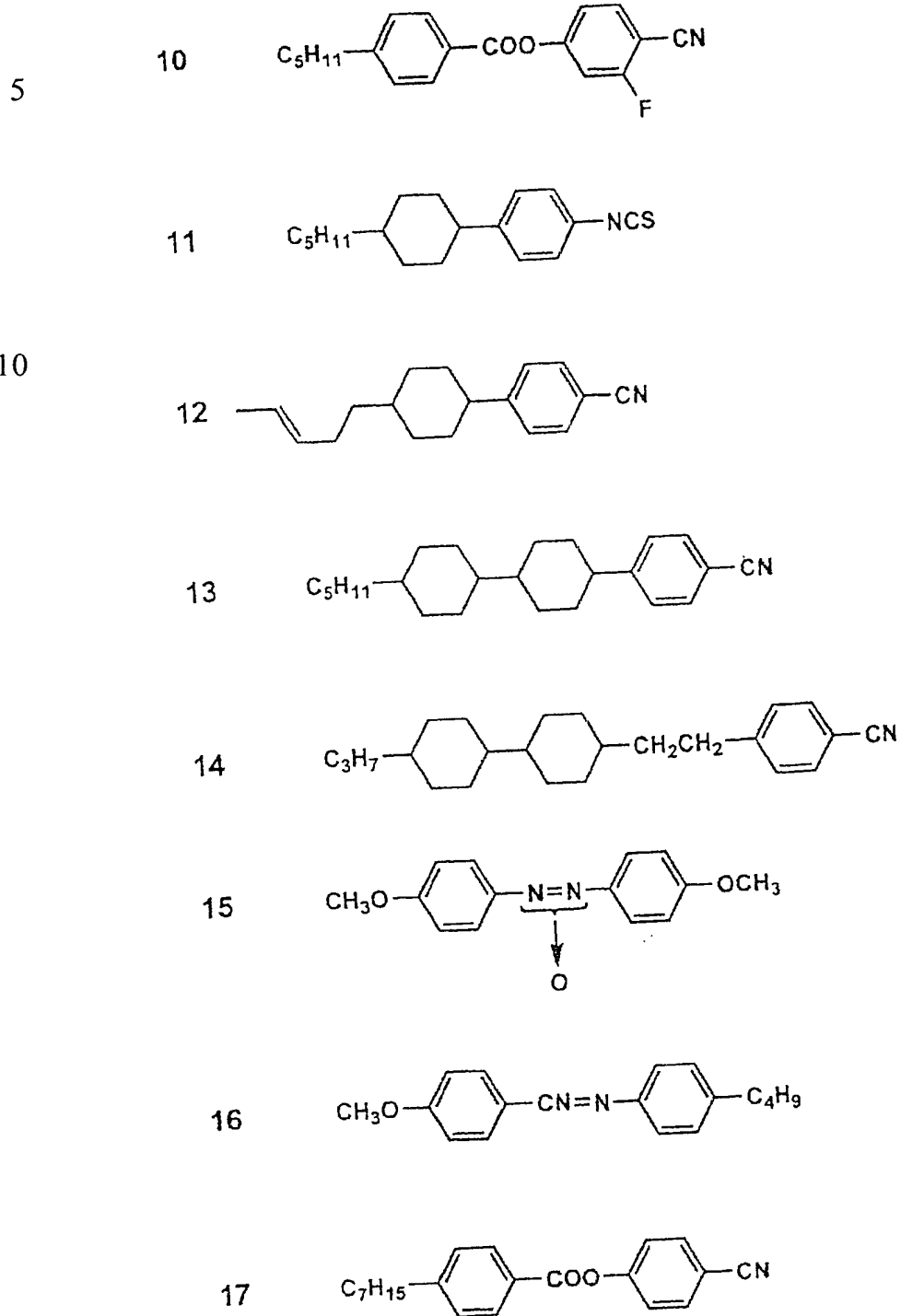
5



10

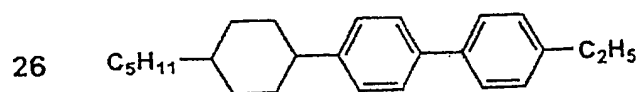
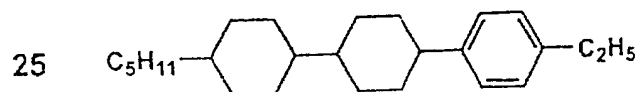
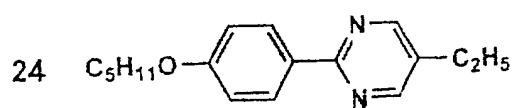
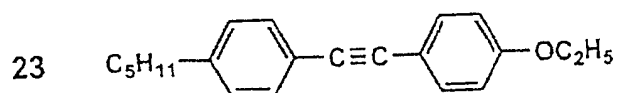
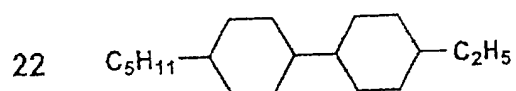
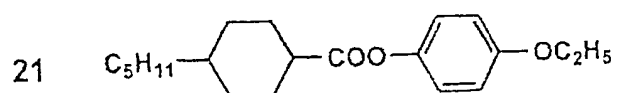
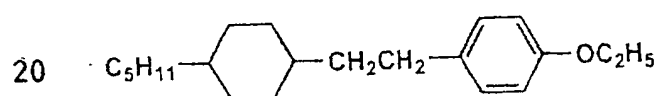
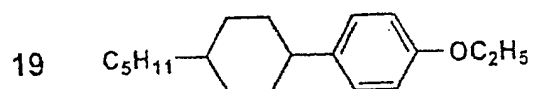
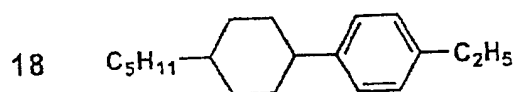


## 化学式 2



## 化学式 3

5



除了上述具体例以外，可采用液晶的化学：季刊 化学总说 No. 22，1994，日本化学会编(学会出版中心)，42、44 页中列举的化合物。另外，显示上述正单轴性的杆状液晶性化合物，可采用用于 TN 盒的普通的杆状向列液晶等。

5 作为本发明的杆状液晶性化合物，最好采用呈现有向列液晶相的化合物。

双轴性液晶性化合物的具体实例，例如可采用有机合成化学，第 49 卷；第 5 号(1991)中的第 124~143 页中描述的化合物、D. W. Bruce 等发表的研究报告[AN EU-SPONSORED ' OXFORD WORKSHOP ON BIAXIAL  
10 NEMATICS ' (St Benet ' s Hall, University of Oxford 20~22 December, 1996), p157~293]、S.CHANDRASEKHAR 等的研究报告[A Thermotropic Biaxial Nematic Liquid Crystal; Mol. Cryst . Liq . Cryst., 1988, Vol .165, pp .123~130]、D . Demus, J . Goodby 等著[Handbook of Liquid Crystals Vol.2B: Low Molecular Weight Liquid Crystals II, pp933~943 : WILEY-VCH  
15 社刊]等中描述的化合物。

对于本发明的液晶性高分子，没有特别限制，但是最好采用具有正的或负的固有双折射值的高分子。在[LIQUID CRYSTALS, 1989, Vol . 5, NO . 1, pp . 159~170]中对这些高分子进行了详细描述。

如果对本发明的液晶性高分子进行大致分类，作为前述内消旋配合基的  
20 组合型包括主链型和侧链型。另外，还可分为热致变型和易溶型。

对于本发明的液晶性高分子，没有特别限制，但是呈现向列液晶是优选的。另外，从取向性方面来说，最好为侧链型，从取向固定方面来说，最好为热致变型。侧链型液晶性高分子所用的骨架最好为乙烯基型聚合物、聚硅氧烷、多肽、聚磷腈、聚乙烯亚胺、纤维素等。

25 此外，在本发明中，可采用不具有液晶性、而具有双折射性的化合物以代替液晶性化合物，此时的光学各向异性层在可视区域的透射率最好大于 80%。例如，对未发现有液晶性而具有氰基或硝基、卤素等的极性基的化合物进行极性调整处理，也可使其具有同等的光学性质。

30 由于本发明的纤维素酯膜支承体装配于液晶显示装置中，多数在屋外使用，故最好具有隔断紫外线的功能。从这样的观点来说，本发明的纤维素酯膜支承体最好含有紫外线吸收剂。

作为紫外线吸收剂，最好采用下述类型，即从液晶的性能退化的观点考虑，波长小于370nm的紫外线的吸收性能优良，并且从良好的液晶显示性的观点考虑，波长大于400nm的可见光吸收尽可能地少。特别是，波长为370nm的透射率必须小于10%，紫外线吸收剂的添加量按照质量百分比计，相对脂肪酸纤维素酯，在0.5~5%的范围内是优选的，在0.6~2.0%的范围内是更优选的。

用于此目的的紫外线吸收剂最好在可见光区域不吸收，可列举有苯并三唑类化合物、二苯甲酮类化合物、水杨酸酯类化合物等。

这些成分的实例为2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3', 5'-二叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、4-十二烷氧基-2-羟基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、水杨酸苯酯、水杨酸甲酯等。

在本发明中，最好采用这些紫外线吸收剂中的1种以上，也可含有不同的2种以上的紫外线吸收剂。

紫外线吸收剂的添加方法，可把紫外线吸收剂溶解于醇或二氯甲烷、二噁茂烷等有机溶剂中，然后将其添加于涂料中，或者直接将紫外线吸收剂添加于涂料组分中。像无机粉体那样的不溶解于有机溶剂的相应吸收剂，可在有机溶剂与纤维素酯中采用溶解器或砂磨机将其分散，然后添加于涂料中。

本发明的紫外线吸收剂的用量，按照相对于纤维素酯的质量百分比计，在0.1~2.5%的范围内，在0.5~2.0%的范围内是优选的，而在0.8~2.0%的范围内是更优选的。如果紫外线吸收剂的用量大于2.5%，则具有透明性变差的倾向，是不理想的。

另外，为了使膜的耐热性提高，最好采用受阻酚类化合物，这些化合物的添加量按照相对于纤维素酯的质量比例计，在1ppm~1.0%的范围内是优选的，而在10~1000ppm的范围内是更优选的。

此外，还可添加钙、镁等的碱土金属盐等热稳定剂。

还有，还可适当地添加静电防止剂、阻燃剂、润滑剂等。

再有，由于本发明的纤维素酯膜支承体设置于偏振片之间，故产生异常的折射光的异物是性能退化的原因。因此，所谓光点状异常会造成问题。

在本发明中，在偏振交叉尼科耳棱镜状态下识别的光点，指在将2块偏

振片正交的状态，将纤维素酯膜放置于其间而观察到的光点。由于这样的光点在偏振交叉尼科耳棱镜状态下，在较暗视野中，仅仅在光点的部位发光而观察到，故容易识别其大小和个数。

对于光点的数量，面积  $250\text{mm}^2$ ，在偏振交叉尼科耳棱镜状态下识别的，大小在  $5\sim 50\ \mu\text{m}$  的范围内的光点小于 200 个，而大于  $50\ \mu\text{m}$  的光点为 0 个是优选的。更优选的是， $5\sim 50\ \mu\text{m}$  的光点小于 100 个。如果这样的光点较多，则对液晶显示器的图象造成很大的不利影响。

下面对本发明所采用的纤维素酯膜支承体的制造方法进行描述。

纤维素酯膜支承体的制造方法最好采用下述溶液流涎成膜法，即在支承体上对涂料液进行流涎处理，进行成膜，将所获得的膜从支承体剥离开，然后，施加拉力，一边传送至干燥区域中一边干燥。下面对溶液流涎成膜法进行描述。

(1)溶解工序：在溶解釜中，在以可溶解纤维素酯薄片的优良溶剂为主的有机溶剂内边搅拌上述薄片边使其溶解，形成纤维素酯溶液(涂料)的工序。在溶解中，包括在常压下进行的方法、在主溶剂的沸点以下进行的方法、在主溶剂的沸点以上进行加压而进行的方法、J.M.G.Cowie 等的 Makromol.chem.143 卷, 105 页(1971)中所描述的，或者在日本特开平 9-95544 号文献和日本特开平 9-95557 号文献中所描述的在低温下进行溶解的冷却溶解法、在高压下进行的方法等各种溶解方法。在溶解后，通过过滤材料对涂料进行过滤，去除气泡，通过泵送向下一工序。

(2)流涎工序：通过加压型定量齿轮泵，将涂料送向加压模头，在流涎位置，在循环传送的环形的金属传送带或旋转的金属滚筒的流涎用支承体(后面也简称为支承体)上，从加压模头对涂料进行流涎处理的工序。流涎支承体的表面为镜面。其它的流涎方法包括通过刮板对经流涎处理的涂料膜厚度进行调节的刮板法，或通过反向旋转辊进行调节的反向辊涂敷器的方法等，但是最好采用可调节喷嘴部分的缝隙形状、容易使膜厚均匀的加压模头。该加压模头具有衣架式模头或 T 型模头等，但任何一种都是优选的。为了提高成膜速度，也可在流涎用支承体上设置 2 个加压模头，将涂料量分开，形成复层。

(3)溶剂蒸发工序：在流涎用支承体上，对(在流涎用支承体上对涂料流涎后的涂料膜称为“网膜”)网膜进行加热，使溶剂蒸发的工序。为了使溶剂蒸发，包括有从网膜侧吹风的方法和/或从支承体的内面通过液体传递热量的

方法，通过辐射热从内外面进行传递热量的方法等，但是，内面液体传递热量的方法的干燥效率较高。另外，采用将这些方法组合而形成的方法也是优选的。

5 (4)剥离工序：在剥离位置将在支承体上溶剂已蒸发的网膜加以剥离的工序。将剥离下来的网膜送向下一工序。如果剥离时刻，网膜的剩余溶剂量(下述)过多，则难于剥离，与此相反，如果于支承体上充分干燥后进行剥离，则在此过程中网膜的一部分剥落。

提高成膜速度的方法(在残留溶剂量尽可能多的期间实现剥离，可提高成膜速度)包括残留溶剂较多时仍可剥离的凝胶流涎法。

10 该方法包括在涂料中添加相对纤维素酯为不良的溶剂，在涂料流涎后进行胶凝处理的方法，降低支承体的温度而进行胶凝处理的方法。另外，还包括在涂料中添加金属盐的方法。通过在支承体上使凝胶处理膜的强度提高，故可快速剥离而提高制膜速度。在剩余溶剂量较多的时刻进行剥离的场合，如果网膜过于柔软，则剥离时或损坏平面性，或因剥离张力造成的表面凹凸  
15 不平或纵向条纹，从经济速度与质量这两个因素考虑来确定剥离的剩余溶剂量。

(5)干燥工序：在呈交错状设置辊上使网膜交替地通过的传送干燥装置和/或通过夹子夹持网膜的两端而传送的拉幅机装置，对网膜进行干燥的工序。干燥装置一般对网膜的两个面吹热风，但是，还有用对微型网膜进行加热的  
20 装置来代替吹风的方式。过急的干燥，容易损害所形成的膜的平面性。高温干燥可在残留溶剂小于8质量%后进行。作为整体，普通的干燥温度在40~250℃的范围内，最好在70~180℃的范围内。干燥温度、干燥风量和干燥时间因所用溶剂而异，最好根据所用溶剂的种类、组合，适当地选择干燥条件。

在从流涎用支承体面剥离后的干燥步骤中，由于溶剂的蒸发，网膜沿宽度方向收缩。在高温下，越急剧地干燥，收缩越大。可在尽可能地抑制该收缩的同时，进行干燥，形成的膜的平面性良好。根据该观点，最好采用下述方法，即，例如在日本特开昭62-46625号文献中所公开的全部干燥工序或一部分干燥工序中，一边沿宽度方向，通过夹子保持网膜横向两端，一边对其  
25 进行干燥的方法(拉幅机方式)。

30 (6)卷绕工序：在网膜的残留溶剂量小于质量2%后，将其作为膜进行卷绕的工序。由于残留溶剂量小于0.4%，故可获得尺寸稳定性良好的膜。卷绕

方法可采用一般使用的方法，其中包括恒定转矩法，恒定张力法，锥度张力法，内部应力恒定的程序张力控制法等，这些方法可分别使用。

5 在脂肪酸纤维素酯膜的厚度的调节中，对涂料浓度、泵的送液量、模头的喷口的缝隙间隙、模头的挤出压力、流涎用支承体的速度进行控制，使形成所希望的厚度。另外，作为使膜厚均匀的装置，最好采用通过膜厚检测设备，将经编程的反馈信息反馈给上述各装置以进行调节。

在从采用溶液流涎制膜法的流涎处理后到干燥的工序中，干燥装置内的氛围气可为空气，但是还可在氮气或碳酸气等惰性气体氛围气中进行。显然，必须经常考虑干燥氛围气中的蒸发溶剂的爆炸极限的危险性。

10 本发明的具有光学双轴性的纤维素酯支承体，可采用光学上呈现双轴性的(呈现  $n_x > n_y > n_z$  的关系)取向的方法，但是，作为最有效的方法之一，可采用拉伸方法。

对于本发明的光学补偿膜，在制造时，通过对后面将要描述的膜中的残留溶剂进行控制，即使在非高温的情况下，仍可进行拉伸，但是在不采用该方法15 方法的场合，也可在高温的条件下进行拉伸。在高温的条件下进行拉伸的场合，作为拉伸温度，是在大于纤维素酯的玻璃化温度的条件下进行拉伸，而采用前述的增塑剂，其效果降低、无法获得足够的延伸性。即使在高温条件下仍可获得足够的拉伸性的增塑剂是必需的。显然，这样的增塑剂，最好具有不挥发性。该不挥发性增塑剂指 200℃ 的温度下的蒸汽压力小于 1330Pa 的化合物，其具有极低的蒸汽压力并且具有低的挥发度的性质。更优选的是蒸汽压小于 665Pa，尤其优选的是小于 133Pa。例如最好采用亚芳基双(二芳基磷酸酯)酯。此外，三甲苯基磷酸酯(38.6Pa, 200℃)、三(2-乙基己基)偏苯三酸酯(66.5Pa, 200℃)等也是优选的。另外，采用日本特表平 6-501040 号中所述的不挥发性磷酸酯也是优选的。此外，使用聚酯、丙烯酸树脂、含聚醋酸25 乙烯酯的共聚物等的聚合物或低聚物等的高分子量增塑剂也是优选的。在此场合，增塑剂的含量，相对于纤维素酯，按照质量百分比计在 0.1~30% 范围内是优选的，而在 0.5~15% 的范围内是特别优选的。通过采用这种增塑剂，可提高高温下的纤维素酯的拉伸性，特别是，可生产性好地制造膜面的质量或平面性优良的纤维素酯膜支承体。

30 作为赋予本发明的纤维素膜支承体光学双轴性的方法，如上所述，可在含溶剂的状态下进行拉伸操作的方法，此法是优选的方法的 1 个实例。下面

对该拉伸方法进行描述。

在本发明的光学补偿膜的纤维素酯膜支承体的制造中，最好在流涎用支承体上对纤维素酯溶解涂料液进行流涎处理后，接着，使从流涎支承体上剥离的网膜(膜)中的残留溶剂量在 10~100 质量%的范围内，至少沿 1 个方向

5 拉伸 1.0~4.0 倍。

另外，残留溶剂量由下式表示。

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

式中，M 表示网膜的任意时刻的质量，N 表示在 110℃ 的温度下使 M 干燥 3 个小时时的质量。

10 如果网膜中的残留溶剂量过多，无法获得拉伸的效果，另外，如果过少，则拉伸显著困难，网膜有时发生破断。网膜的残留溶剂量更优选的范围在 10~50 质量%的范围内，特别是在 20~40 质量%的范围内是最优选的。另外，如果拉伸倍数过小，则无法获得足够的相位差，如果过大，则拉伸困难、有时产生破断。拉伸倍数更理想的范围在 1.0~3.5 倍的范围内。

15 采用本发明的纤维素酯进行溶剂流涎制膜，如在特定范围的残留溶剂量时，即使不在高温下进行加热，仍可拉伸，但是如果同时进行干燥与拉伸，则工艺过程缩短，是理想的。但是，如果网膜的温度过高，增塑剂挥发，故在室温(15℃)~160℃的范围内是优选的。

20 另外，沿相互垂直的 2 轴方向拉伸，是使膜的折射率  $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$  处在本发明的范围内的有效方法。例如，在流涎方向拉伸时，如果宽度方向的收缩过大，则  $n_z$  的值过大。在此场合，可通过抑制膜的宽度收缩，或在宽度方向也进行拉伸的方式加以改善。在沿宽度方向拉伸的场合，折射率沿宽度方向产生分布。该情况是采用拉幅机法看到的情况，但通过沿宽度方向拉伸时，在膜中间部分产生收缩力，这是将端部固定而产生的现象，即所谓弯曲现象。

25 即使在此场合，通过沿流涎方向拉伸，可抑制弯曲现象，但将宽度方向的相位差的分布改善很小。

此外，通过沿相互平行的 2 个轴方向拉伸而获得的膜的厚度的变化量可得到减少。如果纤维素酯膜支承体的膜厚度变化过大，则形成相位差不均匀，产生用作光学补偿膜时的着色等问题。纤维素酯膜支承体的膜厚度变化

30 量在 ±3%，而在 ±1% 的范围内是优选的。对于以上的目的，沿相互垂直的 2 轴方向拉伸的方法是有效的，沿相互垂直的 2 轴方向的拉伸倍数分别在 0.8~

4.0, 0.4~1.2 的范围内是优选的。

对网膜的拉伸方法未作特别限制。例如, 列举有使多个辊产生圆周速度差, 在此期间采用辊圆周速度差, 沿纵向拉伸的方法; 通过用夹子或销子固定网膜的两端, 沿行进方向扩大夹子或销子的间距, 沿纵向拉伸的方法; 同样沿横向扩大间距沿横向拉伸的方法; 或者, 沿纵横向同时扩大间距沿纵横向拉伸的方法等。显然, 上述这些方法也可以组合使用。另外, 在所谓的拉伸幅法的场合, 如果以线性驱动方式驱动夹子部分, 进行平滑的拉伸, 则破断等的危险性减少, 故是优选的方法。

按照上述方式获得的膜, 其最终形成的膜中的残留溶剂量按照质量百分比计最好小于 2%, 而小于 0.4% 更好, 从获得尺寸稳定性良好的膜考虑是优选的。

下面对本发明所采用的取向层进行描述。

本发明所采用的取向层, 一般设置在透明支承体上或底涂层上。该取向层具有规定其上设置的液晶性化合物的取向方向的功能。另外, 该取向给出从光学补偿膜倾斜的光轴。如果只要取向层能使光学各向异性层具有取向性, 则任意的层均可。

本发明所采用的取向层既可通过涂敷等方式设置于支承体上, 也可通过支承体本身的表面质量的改善而形成, 在通过表面质量的改善获得的场合, 把该质量改善的部分(也称为表面区域)称作取向层。

取向层的优选实例可列举有, 对有机化合物(最好为聚合物)进行了研磨处理的层、无机化合物的棱形蒸镀层、及具有微小基团的层, 还有, 采用  $\omega$ -甘三烷酸、双十八烷基甲基氯化铵和硬脂酸甲酯等的通过兰格缪尔喷射法(LB 膜)形成的叠层膜, 或通过施加电场或磁场使电介质取向的层。

作为取向层形成用的有机化合物, 可列举有, 例如聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸/甲基丙烯酸的共聚物、苯乙烯/顺丁烯二酰亚胺的共聚物、聚乙烯醇、聚(N-羟甲基丙烯酰胺)、苯乙烯/乙烯基甲苯的共聚物、氯磺化聚乙烯、硝基纤维素、聚氯乙烯、氯化聚烯烃、聚酯、聚酰亚胺、乙酸乙烯酯/氯乙烯的共聚物、乙烯/醋酸乙烯酯的共聚物、羧甲基纤维素、聚乙烯、聚丙烯和聚碳酸酯等聚合物与硅烷偶合剂等化合物。作为优选的聚合物的实例, 可列举聚酰亚胺、聚苯乙烯、苯乙烯衍生物的聚合物、明胶、聚乙烯醇、以及具有烷基(最好大于 6 个碳原子)的烷基改性聚乙烯醇。通过对这些聚合物的层进行取

向处理而获得的取向层可使液晶性化合物倾斜地取向。

其中，烷基改性的聚乙烯醇是特别优选的，其使液晶性化合物均匀地取向的能力优良。这可以推定是由于取向层表面的烷基链与液晶性化合物的烷基链之间牢固的相互作用所致。另外，烷基的碳原子数量在 6~14 的范围内是优选的，并且，通过-S-、-(CH<sub>3</sub>)C(CN)-，或-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)N-CS-S-，与聚乙烯醇结合是更优选的。上述烷基改性聚乙烯醇，其在末端具有烷基，皂化度大于 80%，聚合度大于 200 是优选的。此外，上述侧链具有烷基的聚乙烯醇，可采用クラレ(株)制造的 MP103、MP203、R1130 等的市场销售产品。

另外，作为 LCD 取向层而广泛采用的聚酰亚胺膜(最好为含有氟原子的聚酰亚胺)作为有机取向层也是优选的。其通过下述方式获得，即，将聚酰胺酸(例如，日立化成(株)生产的 LQ/LX 系列、日产化学(株)生产的 SE 系列等)涂敷于支承体面上，在 100~300℃ 的温度下对其烧成 0.5~1 个小时，然后，对其进行研磨。还有，本发明的取向层为通过下述方式获得的硬化膜，即，通过在上述聚合物中导入反应性基团，或将上述聚合物与异氰酸酯化合物和环氧树脂化合物等交联剂一起使用，使这些聚合物固化。

还有，上述研磨处理可采用 LCD 的液晶取向处理工序中广泛采用的处理方法。即，采用纸或薄纱、毛毡、橡胶或尼龙、聚酯纤维等，沿一定方向研磨取向层表面使其取向的方法。一般，通过植入了长度和粗细均匀的纤维的布等，进行多次研磨的方式实施，由此，可顺利地进行研磨操作。

再有，无机棱形蒸镀膜的蒸镀物质以 SiO<sub>2</sub> 为代表，列举有 TiO<sub>2</sub>、ZnO<sub>2</sub> 等金属氧化物、或 MgF<sub>2</sub> 等的氟化物，以及 Au、Al 等金属。另外，如果金属氧化物具有较高的介电常数，则其可用作棱形蒸镀物质，但是不限于此。无机棱形蒸镀膜可采用蒸镀装置形成。通过将膜(支承体)固定进行蒸镀，或使大尺寸的膜移动，连续地对其进行蒸镀处理，由此，可形成无机棱形蒸镀膜。

用于本发明的取向膜，可将上述成分进行任意的组合，而未作特别限制，通过选择这些取向膜和液晶性化合物的组合方式，如后面所述，在光学补偿膜的厚度方向可得到与基底面之间的某个角度(倾斜角)。

此外，作为使液晶性化合物取向的手段，可采用磁场或电场，特别是如本发明所示，使液晶分子进行倾斜取向的手段最好是磁场。因此，在高分子母体中混合液晶性化合物，使液晶分子分散于高分子母体中，将其涂敷于支承光学补偿膜上，以与支承光学补偿膜表面的法线方向构成的角度，施加外

部磁场，由此，可沿该方向使液晶分子取向。在此场合，磁场强度最好大于500G，但是，液晶的固有粘度较低的即使在小于500G的磁场的情况下，仍获得取向。

5 研磨方法包括，使规定形状膜片一边移动，一边进行研磨的膜片研磨方法(K. Takatori 等，“A Complementary T LCD with Wide-Viewing Angle Grayscale”，Japa Display '92, pp591)、多种取向膜材料的涂敷方法(T. Kamada 等，“Wide Viewing Angle Full-Color TFT LCDs”，Japa Display '92, pp886)等。膜片研磨的方法与涂敷多种取向膜的方法，其工序和工艺是复杂的。

10 还有，由于这些方法仅仅通过使形成取向膜时的液晶的倾斜角度(所谓的预倾角)变化，形成对称的2个预倾角，所以，取向方向单一，故视角的改善限定于规定的方向。

作为研磨方法以外的液晶取向控制方法，除了采用SiO<sub>2</sub>等的倾斜蒸镀膜的棱形蒸镀法(日本特开昭56-66826号文献等)以外，人们还提出有以光刻术等的方法，在取向膜表面上形成格状的凹凸状的光刻法(日本特开昭60-60624号文献等)、在基板上叠置时沿上抬方向使高分子链取向的LB膜法(日本特开昭62-195622号文献等)、以倾斜方式照射离子等的离子照射法(日本特开平3-83017号文献等)、从倾斜方向高速地喷射液体的高速液体喷射法(日本特开昭63-96631号文献)、从倾斜方向喷射冰片的冰塑料法(日本特开昭63-96630号文献)、对高分子表面照射受激激光等，形成周期的细条纹的受激激光法(日本特开平2-196219号文献等)、通过电子束对热塑性材料进行扫描，而形成细微的凹凸的电子束扫描法(日本特开平4-97130号文献等)、对涂敷取向膜的溶液施以离心力，使高分子链取向的离心法(日本特开平63-213819号文献)、通过对已进行了取向处理的基材进行压接，使取向性能转移的压印法(日本特开平6-43457号文献等)、Y.Toko等人的通过添加手性剂实现扭转的任意取向法(J.Appl. Phys. A74(3)、p2071(1993))、长谷川等人的通过偏振紫外光对聚酰亚胺膜进行光解处理的光解法(液晶讨论会予稿集，p232(记事号码2G604)(1994)、或采用通过偏振紫外光使羟基肉桂酸乙烯基聚合物发生光二聚反应的方法等。

30 由于本发明的光学补偿膜的取向状态是根据各种液晶层的接触面(例如支承体或空气面)的表面能以及混合的液晶性化合物的种类的组合，进行上述

那样的所谓的混合取向，其倾斜度也可变化，故可根据这些因素进行控制。

如前面所述，例如可通过选择一般用于本发明的液晶性化合物或取向膜的材料，或选择研磨处理方法，对支承体侧的上述杆状结构单元的倾斜角进行调整。另外，表面侧(空气侧)的液晶结构单元的倾斜角可通过选择一般用于本发明的液晶性化合物或与其一起使用的其它的化合物(比如增塑剂、表面活性剂、聚合性单体和聚合物)加以调整。此外，倾斜角的变化程度也可通过上述选择进行调整。

在上面描述的取向层中，作为用于使本发明的液晶性化合物进行向列混合取向的合适的取向层，可列举有，含有研磨的聚酰亚胺的取向层、含有研磨的聚醚砜的取向层、含有研磨的聚亚苯基亚硫酸酯的取向层、含有研磨的聚对苯二甲酸乙二酯的取向层、含有研磨的聚萘乙二酯的取向层、含有研磨的聚芳基化物的取向层、含有纤维素类塑料的取向层。

下面对本发明的液晶性化合物取向的固定化处理进行描述。

在本发明中，为了使光学补偿膜的光学补偿层更加稳定，对液晶性化合物进行取向后的固定化处理。为了使本发明的液晶性化合物取向固定，为了使低分子液晶之间或高分子母体与低分子液晶之间交联，最好采用在上述那样的低分子液晶的末端含有不饱和键的取代基、有活性氢的取代基等的反应性取代基的化合物。

作为用于将本发明的液晶性化合物的取向状态固定的方法，可采用人们已知的所有方法。通常，取向的固定最好与取向处理同时进行。比如，将本发明的低分子或高分子的液晶性化合物保持在液晶相发现温度(比如在大于室温小于 100℃ 等的范围内，这取决于液晶的种类)而形成液晶层，使其在基板上取向，快速地将其冷却到室温，由此将取向固定。或者，将本发明的液晶性化合物和其它的化合物溶解于溶剂中，将所形成的溶液涂敷于取向层上，对其进行干燥，接着将其加热到向列相形成温度，此后，保持取向状态(向列相)，对其进行固定处理，进行冷却，由此获得经固定处理的相应化合物。或者，将用于本发明的液晶性化合物和其它的化合物(另外，比如聚合性单体、光聚合引发剂)溶解于溶剂中，将由此形成的溶液涂敷于取向膜上，进行干燥，然后，将其加热到向列相形成温度后使其聚合(通过照射 UV 光)，再对其进行冷却，由此获得经固定处理的相应化合物。在这些把取向加以固定的处理过程中，加热到向列相形成温度，保持-固定时，首先保持在高于各

向同性相转移点的温度范围，然后，降低到向列相形成温度，以便确保取向的均匀性，这是非常理想的。

另外，作为把取向加以固定的方法，列举有在采用具有不饱和键的液晶性化合物进行取向的同时，或在取向之前，先添加光引发剂或热引发剂，通过光或热进行聚合，将液晶分子的取向加以固定的方法；采用在液晶性化合物的末端，具有不饱和键的取代基、具有活性氢的取代基等有反应性取代基的液晶性化合物分子，通过热、光或 pH 变化，使具有该反应性取代基的液晶性化合物与高分子母体发生反应，将取向加以固定的方法；通过在相应的液晶区域中将具有反应性取代基的液晶性化合物之间进行交联的方式，将取向加以固定的方法等，但是，本发明不限于上面描述的方法，本发明采用各种已知的技术。

作为上面描述的热聚合引发剂的实例，列举有偶氮化合物、有机过氧化物、无机过氧化物、亚磺酸类等，另外，作为光聚合引发剂的实例，列举有二苯甲酮类、苯乙酮类、苯偶姻类、硫杂蒽类等。

作为上述增塑剂、表面活性剂和聚合性单体，只要与本发明所采用的液晶性化合物具有相容性，使上述本发明的液晶性化合物的倾斜角发生变化，或不妨碍取向的任何化合物均可采用。在这些化合物中，最好采用聚合性单体(例如，具有乙烯基、乙烯氧基、丙烯腈基、甲酰氧基的化合物)。上述化合物的用量相对于本发明的液晶性化合物，按照质量百分比计，一般在 1~50%的范围内(按照质量计，最好在 5~30%的范围内)。

作为上述聚合物，只要与本发明的液晶性化合物具有相容性，使本发明的液晶性化合物倾斜角发生变化的任何的聚合物均可采用。作为聚合物的一个实例，可列举有纤维素酯。作为纤维素酯的优选实例，可列举有乙酸纤维素、乙酸丙酸纤维素酯、羟丙基纤维素和乙酸丁酸纤维素酯。上述聚合物的用量，相对本发明的液晶性化合物，按照质量百分比计，一般在 0.1~10%的范围内(最好在 0.1~8%的范围内，特别好的在 0.1~5%的范围内)不妨碍本发明的液晶性化合物的取向。乙酸丁酸纤维素中的丁酰化度大于 30%，特别是在 30~80%的范围内是优选的。另外，乙酸酯化度大于 30%，特别是在 30~80%的范围内是优选的。最好乙酸丁酸纤维素的粘度(按照 ASTM D-817-72 的测定获得的值)在 0.01~20 秒范围内的是优选的。

下面对本发明的光学补偿膜的层结构进行描述。

作为本发明的光学补偿膜的层结构，只要在双轴性的支承体上具有单轴性的液晶性化合物，特别是具有正的单轴性的液晶性化合物的层即可而未作特别限制，但是，也存在一层以上的液晶层。该液晶层可直接设置于支承体上，但是通常设置取向层。第2层以后的液晶层也可直接设置于其下层(例如，第1层的液晶层)上，但是，同样，其也可按照通常方式设置取向层。用于使液晶取向的取向层与支承体之间，可以设置后述的析出阻挡层。在设置多个液晶层的场合，例如，在第1液晶层和第2液晶层之间(相应的液晶层于取向层上形成的场合，在第1液晶层和第2取向层之间)，也可以设置析出阻挡层。

- 10 在设置这些液晶层时，最好在其支承体侧的任何层(例如，析出阻挡层或取向层)上设置静电防止层，以便提高液晶的取向控制性。即，在把光学补偿膜作为大尺寸的光学补偿膜而进行连续生产的场合，由于与传送辊或传送带的粘着和剥离过程等的作用，而使支承体侧产生静电，则液晶的取向性产生混乱。为了防止该情况，在支承体侧设置静电防止层是非常有效的。静电防止功能也可不附加在支承体侧而添加至液晶性化合物中，但是，在此场合，
- 15 必须选择实质上不使液晶的取向性发生混乱的材料和浓度。

此外，在支承体的内面侧，即没有设置液晶层的面上，为了提高滑动性，防止粘接等，可设置底涂层。另外，这些层可根据需要，与其他的硬涂层、底涂层、静电防止层、反射防止层、防眩层等相组合的方式设置。

- 20 下面对本发明的析出阻挡层进行描述。

在本发明中，本发明的纤维素酯膜支承体和涂敷液晶性化合物、并且该液晶性化合物的取向被固定的光学各向异性层之间，设置上述取向层时，为了使上述纤维素酯膜支承体与上述取向层之间的粘接性提高，最好设置析出阻挡层。

- 25 所谓析出阻挡层，系指在涂敷取向层或液晶性化合物时，在涂敷这些有机溶剂溶液的场合，可以抑制由于有机溶剂的存在，从透明树脂基板的取向层或液晶性化合物的光学各向异性层的溶出物扩散。在设置作为薄膜的取向层或液晶性化合物的场合，配制这些化合物的有机溶剂溶液，然后将其涂敷是优选的办法。但是，纤维素酯膜支承体等的透明树脂基板由树脂形成，多数含有增塑剂。当溶解树脂或增塑剂的有机溶剂，溶解作为取向层的树脂或
- 30 液晶性化合物时，可容易推测由于涂敷，造成的层间扩散和层间混溶。

通过在其间设置在上述有机溶剂中不溶或难溶的溶剂中溶解的树脂，可抑制上述的涂敷时的层间扩散和层间混溶。另外，尽管是在溶解树脂或增塑剂的有机溶剂中溶解的化合物，当光化射线固化性树脂以单体状态涂敷于透明基板上，进行固化反应时，可以简单地涂敷树脂而设置具有不同的交联结构的多层，作为取向层的树脂或液晶性化合物溶解时，可抑制因涂敷造成的层间扩散和污染。

从提高纤维素酯膜支承体和取向层的密合性的观点考虑，在纤维素酯膜支承体等的透明树脂基板上设置水溶性聚合物，例如，含有具有有机酸基的聚合物的析出阻挡层在制造方面具有突出的优点。

对于具有有机酸基的聚合物，可以举出在聚合物侧链上具有有机酸基的结构，但对该聚合物未作特别限制。作为有机酸基，例如，可以举出-COOH基。对这样的化合物未作特别限制，但是，可以举出例如日本特开平 7-333436号文献描述的以通式(1)或通式(2)表示的结构。-COOH基的氢，也可由氨、碱金属阳离子(钠阳离子、锂阳离子)取代。作为构成具有有机酸基的单体单元，列举有丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸等。另外，作为与马来酸酐共聚的单体，进行高分子量处理后，对酸酐环进行开环处理，获得有机酸基。

作为本发明的析出阻挡层的一种形式，具有设置光化射线硬化树脂层。从光源或材料的获得的容易性方面来说，该光化射线最好采用紫外线。

该光化射线硬化树脂含有2种以上的可聚合的乙烯基、烯丙基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、异丙烯基、环氧基等聚合性基，通过光化射线照射，可形成交联结构或网格结构的是优选的。从聚合速度、反应性方面来说，最好采用这些活性基中的丙烯酰基、甲基丙烯酰基或环氧基，最好采用多官能单体或低聚物。作为实例，最好采用紫外线硬化型的丙烯基氨基甲酸酯类树脂、聚酯丙烯酸酯类树脂、环氧丙烯酸酯类树脂、多元醇丙烯酸酯类树脂。

作为这样的树脂，可例举比如紫外线硬化型丙烯基氨基甲酸酯类树脂、紫外线硬化型聚酯丙烯酸酯类树脂、紫外线硬化型环氧丙烯酸酯类树脂、紫外线硬化型多元醇丙烯酸酯类树脂或紫外线硬化型环氧树脂等。

紫外线硬化型丙烯基氨基甲酸酯类树脂，一般可容易通过聚酯多元醇和异氰酸酯单体或预聚物反应得到的生成物，再与2-羟基乙基丙烯酸酯、2-羟基乙基甲基丙烯酸酯(下述丙烯酸酯中包括甲基丙烯酸酯的化合物而仅用丙

烯酸酯表示)、2-羟基丙基丙烯酸酯等的具有羟基的丙烯酸酯类的单体反应而获得(例如,日本特开昭 59-151110 号文献)。

5 紫外线硬化型聚酯丙烯酸酯类树脂一般可容易通过 2-羟基乙基丙烯酸酯、2-羟基丙烯酸酯类单体,与聚酯多元醇反应(例如日本特开昭 59-151112 号文献)制得。

10 作为紫外线硬化型环氧丙烯酸酯类树脂的具体实例,可列举有将环氧丙烯酸酯作为低聚物,在其内添加反应性稀释剂、光引发剂,进行反应而形成的化合物(比如日本特开平 1-105738 号文献)。作为该光反应引发剂,可从苯偶姻衍生物、肟酮衍生物、二苯甲酮衍生物、硫杂蒽衍生物等中选择 1 种或 2 种以上。

15 此外,作为紫外线硬化型多元醇丙烯酸酯类树脂的具体实例,可列举三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、双季戊四醇六丙烯酸酯、烷基改性双季戊四醇五丙烯酸酯等。这些树脂与通常已知的光敏剂一起使用。此外,上述光反应引发剂还可用作光敏剂。具体来说,可列举乙酰苯、二苯甲酮、羟基二苯甲酮、米蚩酮、 $\alpha$ -戊肟酯、硫杂蒽等和这些成分的衍生物。此外,在使用环氧丙烯酸酯类光反应剂时,可采用正丁胺、三乙胺、三-正丁膦等光敏剂。按照质量百分比计,除去涂敷干燥后挥发的溶剂成分的紫外线硬化性树脂组合物中所含的光反应引发剂或光敏剂,在组合物中占 0.5~5%(质量)是特别优选的。

20 作为紫外线硬化性树脂组合物涂敷液的涂敷方法,可采用凹版式印刷涂布机、旋转式涂敷机、金属丝刷涂布机、辊涂机、反转涂布机、挤压涂布机、气动刮浆涂布机等已知的方法。含紫外线的光化射线硬化树脂层的硬化后的膜厚在 0.05~30  $\mu\text{m}$  的范围内是合适的,最好在 0.1~15  $\mu\text{m}$  的范围内。如果该干燥膜厚过小,则析出阻挡性降低,另外,如果干燥膜厚过大,在光学补偿膜位于膜上时,会发生卷曲。

25 下面对析出阻挡层的涂敷溶剂进行一般性描述。针对本发明的目的,与能溶解树脂或增塑剂的有机溶剂相比,选择难于溶解或不溶的溶剂作为析出阻挡层的涂敷溶剂是优选的。

30 此场合的涂敷溶剂,含水 30 质量%以上的至少 1 种以上的有机溶剂的混合溶剂是好的,而含水 45 质量%以上的至少 1 种以上的有机溶剂的混合溶剂,对实现本发明的目的是更有效的。在用于涂敷本发明的析出阻挡层的溶

剂中，作为与上述水一起使用的有机溶剂，可把醇类、酮类、酯类、乙二醇醚类与其它的溶剂混合使用。

最好选择可溶于水的有机溶剂，但是当少量时，也可采用不溶于水的有机溶剂，还可采用下述经溶解的混合溶剂，而作为与1种以上溶于水的有机溶剂并用的混合溶剂，可以采用溶解3种成分以上的混合溶剂。在这里，可以举出作为醇类有甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇、叔-丁醇、戊醇、2-甲基-2-丁醇、环己醇等，作为酮类，列举有丙酮、丁酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮等，作为酯类，列举有甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸戊酯、乳酸乙酯、乳酸甲酯等，作为乙二醇醚(C1~C4)类，列举有甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丙二醇单甲醚(PGME)、丙二醇单乙醚、丙二醇单正丙醚、丙二醇单异丙醚、丙二醇单丁醚，作为丙二醇单(C1~C4)烷基醚酯类，列举有丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯，作为其它的溶剂，列举有二氯甲烷、N-甲基吡咯烷酮等。但不特别限于这些溶剂。

对于上述混合溶剂的溶解性和本发明的目的来说，析出阻挡层的树脂最好采用非离子性的聚合物。

在这样的混合溶剂中溶解的树脂可选择作为析出阻挡层的树脂。对析出阻挡层的树脂的结构未作特别限制，例如，可采用天然聚合物或半合成的水溶性聚合物等。

此外，与天然物质不同，采用的合成聚合物能够在分子设计上获得非离子性。作为这样的化合物，可采用聚乙烯醇、聚乙烯醇的部分乙缩醛、聚-N-乙基吡咯烷酮、聚乙烯咪唑、聚乙烯吡唑等均聚物，或共聚物等多种合成高分子。

还有，作为用作析出阻挡层的合成聚合物，也可使用下述单体单元的均聚物或共聚物具有在上述混合溶剂中能溶解的聚合物。作为构成聚合物的单体的具体实例，列举有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺类、甲基丙烯酰胺类、巴豆酸酯、乙烯酯、马来酸酯、富马酸酯、衣康酸酯、烯炔类、苯乙烯等。当更加具体地给出这些单体时，作为丙烯酸酯衍生物、这些成分的酯取代化合物的取代基，可列举有下述类型。甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、戊基、己基、2-乙基己基、辛基、叔辛基、月桂基、2-氯乙基、2-溴乙基、4-氯丁基、氰乙基、2-乙酰氧基乙基、二甲基氨基乙基、

苄基、甲氧基苄基、2-氯环己基、环己基、糠基、四氢糠基、苯基、5-羟基戊基、2, 2-二甲基-3-羟基丙基、2-甲氧基乙基、缩水甘油基、乙酰乙酰氧基乙基、3-甲氧基丁基、2-乙氧基乙基、2-异丙氧基、2-丁氧基乙基、2-(2-甲氧基乙氧基)乙基、2-(2-丁氧基乙氧基)乙基、 $\omega$ -甲氧基低氧代亚乙基(氧代亚乙基重复单位数:  $n = 7, 9, 11$  等)、 $\omega$ -羟基低氧代亚乙基(氧代亚乙基重复单位数:  $n = 7, 9, 11$  等)、1-溴-2-甲氧基乙基、1, 1-二氯-2-乙氧基乙基等, 并且通过这些取代基构成的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

此外, 作为丙烯酰胺衍生物或甲基丙烯酰胺衍生物, 具有非取代的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺, 作为这些取代酰胺的取代基, 列举如下, 甲基、乙基、正丙基、正丁基、叔-丁基、正辛基、十二烷基、环己基、苄基、羟甲基、甲氧基乙基、二甲基氨基丙基、苯基、乙酰乙酰氧基丙基、氰乙基等 N-单取代衍生物。作为 N, N-双取代衍生物, 列举含有 N, N-二甲基或 N, N-二乙基的丙烯酰胺衍生物或甲基丙烯酰胺衍生物。

作为乙烯酯类的实例, 列举有醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、甲氧基乙酸乙烯酯、苯基乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、水杨酸乙烯酯等。

还有, 作为烯烃类的实例, 列举有双环戊二烯、乙烯、丙烯、1-丁烯、氯乙烯、偏氯乙烯、异戊二烯、氯丁二烯、丁二烯、2, 3-二甲基丁二烯等。

作为苯乙烯类, 列举有例如苯乙烯、甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、三甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯、氯苯乙烯、二氯苯乙烯、溴苯乙烯、乙烯基苯甲酸甲酯等。

作为巴豆酸酯, 列举有巴豆酸丁酯、巴豆酸己酯等。

另外, 作为衣康酸酯类, 列举有衣康酸单甲酯、衣康酸二甲酯、衣康酸单丁酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯等。

作为富马酸酯, 列举有例如富马酸二乙酯、富马酸二甲酯、富马酸二丁酯等。

作为其它单体的实例, 列举有下述一些。

作为乙烯酮类, 列举有例如丁烯酮、苯乙烯酮、甲氧基乙基乙烯酮等。

作为含有杂环的乙烯单体, 列举有 N-乙烯基吡啶和 2-与 4-乙烯基吡啶、乙烯基咪唑、乙烯基噁唑、乙烯基三唑、N-乙烯基-2-吡咯烷酮等。

作为不饱和腈类, 列举有丙烯腈、甲基丙烯腈等。

对于上述聚合物，为了改善粘合性，还可在高分子侧链中含有不饱和乙烯性基团或环氧基团等化学反应性基团。

本发明要求上述聚合物可溶解于下述混合溶剂中，即按照质量百分比计含 30%以上，最好含 45%以上的水的至少 1 种以上的有机溶剂的混合溶剂。

5 作为由呈现这样的溶解性的聚合物形成的析出阻挡层的树脂，在侧链中具有杂原子的环结构的共聚物是优选的，按照质量百分比计含有 60%以上的 N-乙烯基-2-吡咯烷酮的共聚物是更优选的，而含 N-乙烯基-2-吡咯烷酮的均聚物是特别优选的。此外，采用聚乙烯醇也是优选的。

10 从析出阻挡层的树脂的分子量较高者难于向取向层或液晶层扩散的方面来说，最好数均分子量大于 80 万。

另外，在将上述聚合物用作析出阻挡层的场合，最好在透明树脂基板上的干燥膜厚在 0.1~15  $\mu\text{m}$  的范围内。如果该干燥膜厚过小，则析出阻挡性降低，另外，如果干燥膜厚过大，则当光学补偿膜(也称光学各向异性体)位于膜上时，其发生卷曲。

15 为了在透明树脂基板上涂敷具有有机酸基的聚合物层、析出阻挡层(光化射线硬化单体的硬化层、溶解于含水的上述混合溶剂中的树脂层)、取向层、光学各向异性层(液晶层)等可通过下述方法，使形成 0.1~10  $\mu\text{m}$  的范围内的干燥膜厚进行涂敷，该法包括：刮刀涂布、挤压涂敷、滑动涂敷、辊筒涂布、凹板印刷式涂敷、金属丝刷涂敷、逆辊涂敷、幕式涂敷、挤出涂布或采用 US  
20 2681294 号专利中所描述的料斗挤压涂敷方法等。根据需要，可调整干燥膜厚。

除了防止相对透明支承体的增塑剂、紫外线吸收剂等添加剂的析出的目的以外，该析出阻止层还要求使该支承体与光学各向异性层或取向层之间的贴合性提高，具有防止剥离的性能。为了实现该目的，对透明树脂基板进行  
25 等离子处理是有效的。在传送透明树脂基板的同时，进行等离子处理的过程可连续进行，特别是在非真空而于大气压的条件下，在反应性气体氛围中进行上述处理最好在膜表面上进行必要的反应。

对反应性气体未作特别限定，但是列举有氧气、氢气、一氧化碳、二氧化碳、一氧化氮、二氧化氮、过氧化氢、臭氧等。在本发明中，等离子处理  
30 采用等离子放电，通过放电，产生等离子状态。通过至少 2 个对电极施加电压的方式进行处理是优选的。

在本发明中，处理系统系指在具有上述反应性气体的条件下进行等离子放电处理的空间，具体来说，指通过壁等加以隔开的处理室。上述处理室的气压接近真空的 0.007~27hPa 的条件下进行的真空等离子放电处理的场合，必须调整反应性气体的送入。为了使处理速度增加，必须提高施加于电极上的电压，但是如果过于提高电场强度，有时，造成被处理体损坏，必须给予注意。

此外，作为另一种形式，在上述处理室的气压为大气压或接近大气压的条件下进行的大气压等离子处理的场合，作为送入处理室的气体，除了上述反应性气体以外，还送入惰性气体，以便产生稳定的放电，这样做是优选的。大气压或接近大气压系指在 133~1064hPa 的压力下，最好在 931~1037hPa 的范围内。

惰性气体指在等离子放电的作用下不发生反应的气体，其为氩气、氦气、氙气、氪气。其中优选的气体为氩气和氦气。在大气压下进行等离子处理时，送入处理室的惰性气体最好大于 60 压力%，比反应性气体多时，可稳定地发生放电。如果所施加的电压高，可提高处理速度，但是如果电场强度过高，则必须注意对被处理体造成的损害。

但是，即使在上述大气压下进行等离子处理的情况下，在通过脉冲电场发生等离子体的场合，惰性气体不是必需的，其可提高处理系统中的反应性气体的浓度，可提高生产效率。

对此时的脉冲波形未作特别限制，也可为日本特开平 10-130851 号文献中的图 1(a)~(d)的脉冲波形。

本发明所采用的脉冲波形在图 1 中给出。纵轴(V)表示脉冲电压，横轴(t)表示时间。脉冲电压的上升或下降时间最好同时在 40ns~100 $\mu$ s 的范围内。这里的上升(下降)时间，指在图 1 的脉冲波形中，电压从基线开始上升(下降)后到达最高点(最低点)的时间。脉冲电场的频率最好在 1kHz~100kHz 的范围内。施加 1 个脉冲电场的时间最好在 1~1000 $\mu$ s 的范围内。所谓施加 1 个脉冲电场的时间，系指施加图 1 中的 1 个脉冲波形的脉冲时间。施加于电极上的电压大小，其电场强度在 1~100kV/cm 的范围内是优选的，如果该速度增加过高，则同样会对被处理体造成损坏。

此外，对于大气压下进行等离子处理中用的至少 2 个对电极，最好将固体电介质设置于其对侧。作为固体电介质，采用烧结陶瓷，其体积固有电阻

值最好大于  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

下面通过图 2、图 3，对本发明的光学补偿膜的设置形式进行更具体的描述。

5 作为本发明的光学补偿膜的设置形式，如果在驱动用液晶盒的玻璃或塑料基材与偏振片之间的 TN 型 TFT 液晶装置中以各种形式设置则可使用。本发明的光学补偿膜既可设置于该液晶面板的一个面的偏振片与盒的玻璃或塑料基材之间，在透射型板的场合，还可设置于入射光侧或射出光侧中的任何一侧。不过，也可设置于两个面上，虽然这样会造成成本增加。

10 另外，由于本发明的光学补偿膜在光学补偿膜面内具有各向异性，故随面内的设置方向，视角补偿效果产生差别。发挥补偿效果的设置方法为双轴性支承体的折射率为最大方向的轴，与相邻的偏振片的透射轴基本相平行或基本相垂直的形式。在这里，所谓基本相平行，系指与各轴之间的夹角在  $\pm 10^\circ$  的范围内，最好在  $\pm 3^\circ$  的范围内，更好在  $\pm 1^\circ$  的范围内。另外，所谓基本相垂直，系指与各轴之间的夹角在  $80^\circ \sim 100^\circ$  的范围内，最好在  $87^\circ \sim 15$   $93^\circ$  的范围内，更好在  $89^\circ \sim 91^\circ$  的范围内。此外，在基本相垂直和基本相平行的设置中，基本相平行地设置的补偿效果更加优良。典型的设置方法在图 2、图 3 中给出。

20 在图 2 和图 3 中，在液晶盒 6 上，设置有光学补偿膜 3，接着设置偏振片 1。7a、7b 表示液晶盒的研磨轴，5 表示光学补偿膜的研磨轴。5a、5b 表示研磨的开始或终点，4 表示具有光学双轴性的纤维素酯膜支承体的折射率的最大方向。2 表示偏振片的透射轴。

在本发明的光学补偿膜中，由于在纤维素酯膜支承体上形成液晶层，故外面与内面具有明显区别。于是，在设置于液晶盒(或液晶面板)上的场合，与偏振片相邻的面位于支承体侧或液晶层侧，其视角的改善效果不同。

25 具体来说，从改善效果方面来说，光学双轴性的纤维素酯膜支承体侧设置于液晶盒的玻璃或塑料基材侧，即将液晶层侧设置于与偏振片相邻的一侧，其改善效果更好，而在内外侧相反设置的场合，也确认有改善效果。

30 此外，如果液晶层的各液晶分子的光轴的平均方向与液晶盒的预倾斜方向之间的关系，由液晶盒的研磨轴和预倾角之间的关系表示时，典型方式是采用下面给出的形式。

首先，分为(1)构成光学补偿膜的液晶层的各液晶分子的光轴的平均方向

的光学补偿膜面内的投影方向与液晶盒的邻接的玻璃或塑料基材侧的研磨轴基本上平行地设置的场合,以及(2)该轴基本相垂直的场合,分别通过图2~5进行说明。

在上述(1)的场合,当从图2中的箭头8的方向观看光学补偿膜的剖面时,用图4(a)或图4(b)那样的设置表示。

在图4(a)中,就图2中的光学补偿膜3来说,研磨方向以从5b朝向5a方向的轴表示,在图4(b)中,就图2中的光学补偿膜3来说,研磨轴的研磨方向作为从5a朝向5b方向的轴表示。

在此场合,光学补偿膜3的液晶层9的整体的平均倾斜角可在 $5^{\circ} \sim 85^{\circ}$ 的范围内,最好在 $20^{\circ} \sim 70^{\circ}$ 的范围内,更好在 $30^{\circ} \sim 60^{\circ}$ 的范围内。在图4(a),(b)的各图中,11表示取向形式,但是如前面所述,倾斜角也可以是一定的,但倾斜角最好采用连续或分级变化的形式,从片材面侧朝向空气界面侧,倾斜角可增加,也可减少,但最好是前者。

另一方面,在上述(2)的场合,当从图3中的箭头8的方向观看片材剖面时,以图5(a)或图5(b)那样的设置表示。

在图5(a)中,就图3的光学补偿膜3来说,研磨轴的研磨方向以从5c朝向5d的方向的轴表示,在图5(b)中,就图3的光学补偿膜3来说,研磨轴的研磨方向以从5d朝向5c的方向的轴表示。

在此场合,光学补偿膜3的液晶层的整体的平均倾斜角可在 $5^{\circ} \sim 85^{\circ}$ 的范围内,最好在 $20^{\circ} \sim 70^{\circ}$ 的范围内,更好在 $30^{\circ} \sim 60^{\circ}$ 的范围内。在图5(a),(b)的各图中,11表示取向形式,但是如前面所述,倾斜角也可以是一定的,倾斜角最好采用连续或分级的方式变化,从片材面侧朝向空气界面侧,倾斜角可增加,也可减少,而最好是前者。

还有,液晶层9的平均倾斜角依赖于取向层、液晶材料而确定,但是,其也可随除此以外的各种因素而变化。特别是,容易控制的是液晶层的膜厚变化。通过增加膜厚,一般难于受到取向层(取向层)界面与空气界面的取向控制力的影响,例如,在厚度方向的中间区域,液晶分子处于水平状态的场合,平均倾斜角伴随膜厚的增加而降低。而在中间区域,液晶分子处于垂直状态的场合,平均倾斜角有增加的倾向。

下面对光学补偿膜进行描述。

本发明针对前述的现有技术中的问题,提供一种光学补偿膜和采用该光

学补偿膜的液晶显示装置，其中，采用在具有特定光学特性的透明支承体上，具有经研磨处理的取向层，与该取向层邻接的液晶性化合物的取向被固定的光学各向异性层的光学补偿膜，通过液晶盒本身的结构，该膜呈现与IPS(横向电场模式)方式、VA(垂直电场模式)方式相当的，显著优于过去的视角特性。

下面对本发明的透明支承体进行描述。

本发明的光学补偿膜的透明支承体具有可视区域的透射率大于80%的特性，具体的可以举出，纤维素酯衍生物、聚对苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚砜等。在上面的描述中，从获得所需光学特性的生产性的观点来说，最好采用纤维素酯衍生物。

作为本发明的透明支承体的光学特性，透明支承体的面内方向的光程差( $R_o$ )/厚度方向的光程差( $R_t$ )的比值最好在0.8~4.0的范围内，而在0.8~3.0是更好的。尤其好的是如同上式(a)、式(b)表示的那样，透明支承体的面内方向的光程差( $R_o$ )在41~95nm的范围内，厚度方向的光程差( $R_t$ )与( $R_o$ )的比值( $R_t/R_o$ )在0.8~1.4的范围内，并且要求 $n_x > n_y > n_z$ 。

在 $n_y = n_z$ 的场合，即使在过去的单轴拉伸相位板上设置光学各向异性层的情况下，仍没有获得足够的视角扩大效果。在本发明的光学补偿膜的透明支承体中，由于 $n_z$ 低于 $n_x$ 、 $n_y$ ，则通过将透明支承体与光学各向异性层组合，可从光学上补偿液晶显示装置的驱动用液晶盒特有的双折射性。

从透明支承体的生产性的观点来说，优选的制造方法是，在支承体(比如采用带或卷筒等)上进行流涎制膜，在残留溶剂的状态下，将其与支承体(带或卷筒)剥离，然后，一边干燥，一边对膜进行拉伸的制造方法。即，由于透明支承体的折射率呈现下述的关系，可有效地生产纤维素酯膜支承体。

$n_x$ 表示作为透明支承体的面内的最大折射率方向即x方向， $n_y$ 表示作为与x方向相垂直的该支承体面内的方向即y方向的折射率。 $n_z$ 表示厚度方向的支承体的折射率， $d$ 表示该支承体的厚度(nm)。

另外，在本发明中，透明支承体的流涎方向的折射率为实质上与 $n_x$ 或 $n_y$ 相等的折射率，而与流涎方向相垂直的该支承体面内的方向(宽度方向)的折射率实质上等于 $n_y$ 或 $n_x$ 的折射率是优选的。

在这里，所谓实质上相等，系指其差值在 $\pm 4^\circ$ 的范围内，特别是，最好在 $\pm 2^\circ$ 的范围内。

透明支承体的整体的折射率的测定,可采用普通的折射率仪。在测定整体的折射率后,使用自动双折射率仪 KOBRA-21ADH(王子计测机器(株)制造),在 23℃、55%的 RH 的环境下,在波长 590nm,进行 3 维折射率测定,计算折射率  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$ , 并且测定膜的厚度,可求出光程差  $R_o$ 、 $R_t$ 。

5 作为满足这样的特性的树脂,最好采用纤维素酯衍生物。特别是,为了有效地满足  $0.5 \leq (R_t/R_o) \leq 2.0$  的条件,纤维素酯的乙酰基取代度最好在 2.50~2.86。作为本发明的另一形式,至少采用 2 种以上的纤维素酯的乙酰基取代度在 2.40~3.00 的范围内的纤维素酯。就实现本发明的目的来说,作为此场合的乙酰基取代度,最好采用混合后的平均乙酰基取代度在 2.50~  
10 2.86 的范围内的纤维素酯。作为本发明的再一种形式,从获得本发明中描述的效果的观点来说,最好采用下述纤维素酯,即,用于光学补偿膜的纤维素酯的乙酰基取代度在 2.60~3.00 的范围内的纤维素酯的至少 1 种与乙酰基取代度不在 2.40~2.60 的范围内的纤维素酯的至少 1 种混合,混合后的平均乙酰基取代度在 2.50~2.86 的范围内的纤维素酯。

15 以乙酰基取代度或平均乙酰基取代度在 2.50~2.86 的范围内的纤维素酯作为膜的支承体,提供相对膜面的折射率的平均值与厚度方向的折射率的差值较高的光学特性。另外,由于采用取代度控制在稍低程度的纤维素酯膜,则可得到与较高的乙酰基取代度的纤维素三乙酸酯膜相同光学特性的薄膜。作为视角特性优良的光学补偿膜的支承体,虽然显示器所要求的光学补  
20 偿性能不同,但可以调整适合的液晶层和支承体的光学特性进行设计。本发明的支承体的乙酰基取代度或平均乙酰基取代度的优选范围在 2.55~2.70 的范围内。如果乙酰基的取代度过小,则具有耐湿热性变差的情况。例如,可通过在日本特开平 10-45804 号文献中描述的方法进行合成。乙酰基的取代度的测定方法也可通过 ASTM-D817-96 进行测定。

25 所谓乙酰基的取代度在 2.50~2.86 的范围内的纤维素酯,系指通过乙酰基按照常规方法将纤维素的羟基取代到规定的取代度的纤维素酯。为了获得良好的机械强度,本发明的纤维素酯的数均分子量最好在 70000~300000 的范围内,更好在 80000~200000 的范围内。

30 所谓乙酰基的取代度在 2.60~3.00 的范围内的纤维素酯,系指通过乙酰基,按照常规方法,将纤维素的羟基取代到规定的取代度的纤维素酯。为了获得良好的机械强度,本发明的纤维素酯的数均分子量最好在 70000~

300000 的范围内, 更好在 80000~200000 的范围内。

所谓乙酰基的取代度在 2.40~2.60 的范围内的纤维素酯, 系指通过乙酰基, 按照常规方法, 将纤维素的羟基取代到规定的取代度的纤维素酯。为了获得良好的机械强度, 该纤维素酯的数均分子量最好在 70000~300000 的范围内, 更好在 80000~200000 的范围内。

作为纤维素酯树脂, 最好采用对上述乙酰基取代度进行了控制的纤维素酯树脂, 但是, 采用具有乙酰基和丙酰基的纤维素酯树脂是极其有效的。

作为本发明的纤维素酯膜的制造用的纤维素酯的一个实例, 最好采用乙酰基和丙酰基作为取代基, 同时满足上述(1)和(2)的纤维素酯。

此外, 在本发明中, 采用同时满足上述式(3)和(4)的纤维素酯膜是更优选的。

这些酰基也可平均地取代葡萄糖单位的 2 位、3 位、6 位, 还可在 6 位以较高比率进行取代等。

在这里, 所谓取代度, 系指按照 ASTM-D817-91(醋酸纤维素等试验法) 乙酰化度的测定和计算而求出的数值。乙酰基的取代基的测定法可按照 ASTM-D817-96 进行测定。

特别是, 如果 A 的乙酰基的平均取代度小于 2.0, 由于拉伸时的相位差的误差很小, 故是特别优选的。

此外, 从获得机械强度优良的纤维素酯膜支承体的观点来说, 含有用于本发明的乙酰基和丙酰基这两者的纤维素酯树脂的数均分子量在 70000~300000 的范围内, 最好在 90000~200000 的范围内。

用于本发明的纤维素的混合脂肪酸酯, 可采用与上面描述相同的成分。另外, 由棉绒合成的纤维素酯等也与上述成分同样, 可以采用。

本发明的光学补偿膜所采用的纤维素酯膜支承体的厚度, 只要可保持用于改善液晶显示器的视角特性的光学特性即可, 可通过拉伸倍数和透明支承体的厚度进行控制。该纤维素酯膜支承体的厚度最好在 35~250  $\mu\text{m}$  的范围内, 更好在 60~140  $\mu\text{m}$  的范围内。如果相对该范围, 该纤维素酯膜支承体较薄, 则难于获得所需的光学特性, 如果相对该范围, 该纤维素酯膜支承体较厚, 则形成高于必要程度的光学特性, 反而使液晶显示器视角特性变差。

在本发明中, 在将光学补偿膜用作偏振片保护膜的场合, 或将光学补偿膜贴在带有保护膜的偏振子上使用的场合, 该光学补偿膜可设置于液晶盒与

偏振子之间。

偏振子可采用此前已知的类型。例如，可采用通过碘等双色性染料对由聚乙烯醇等亲水性聚合物形成的膜进行处理、然后拉伸而形成的偏振子。

下面对本发明的纤维素酯膜支承体为纤维素酯的场合的膜的制造方法进行描述。

首先，将纤维素酯溶解于有机溶剂中形成涂料，该涂料中的纤维素酯的浓度按照质量百分比计在10~35%的范围内。

作为有机溶剂，可采用乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、丙酮、四氢呋喃、1,3-二噁茂烷、1,4-二噁烷、环己烷、甲酸乙酯、2,2,2-三氟乙醇、2,2,3,3-六氟-1-丙醇、1,3-二氟-2-丙醇、1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基-2-丙醇、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇、2,2,3,3,3-五氟-1-丙醇、硝基乙烷等的非氯的有机溶剂。另外，还可采用二氯甲烷。如果同时采用甲醇、乙醇、丁醇等低级醇，由于可提高纤维素酯在有机溶剂中的溶解性或降低涂料粘度，故是优选的。特别是，沸点低，毒性小的乙醇是优选的。

在涂料中，还可添加上述增塑剂、紫外线吸收剂、消光剂等添加剂。另外，对所获得的涂料在旋转的带或卷筒的支承体上进行流涎处理，干燥至可以剥离，然后，将膜剥离。可在剥离的表干的膜的状态下，对其进行拉伸，并且干燥，将膜中的有机溶剂蒸发至几乎完全除去，但是，也可在干燥后进行拉伸。为了获得良好的膜的尺寸稳定性，作为膜中的有机溶剂的含量按照质量百分比计小于2%是优选的，而小于0.4%是更加优选的。

此外，为了改善本发明的支承体制造中的，特别是涂敷中的滑动性，在制造这些透明树脂膜的涂料中，最好含有例如二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、碳酸钙、陶土、滑石、烧成硅酸钙、水合硅酸钙、硅酸铝、硅酸镁、磷酸钙等的无机微粒或交联高分子等消光剂。其中，由于二氧化硅可减小膜的混浊度，是优选的。微粒的2次颗粒的平均粒径在0.01~1.0 $\mu$ m的范围内，其含量相对纤维素酯，按照质量百分比计在0.005%~0.3%的范围内是优选的。

二氧化硅微粒通过有机物进行表面处理后，其可降低膜的混浊度，故是优选的。表面处理中优选的有机物，列举有卤代硅烷类、烷氧基硅烷类、硅氨烷、硅氧烷等。微粒的平均粒径可以采用与后述的抗卷曲处理用的微粒相同的粒径。

由于本发明的光学补偿膜在支承体上具有光学各向异性层等的涂敷物，故其多数情况下发生卷曲。因此，通过防止卷曲，消除卷曲造成的不利情况，为了不破坏作为光学补偿膜的性能，可在涂敷光学各向异性层的对侧设置抗卷曲层。即，通过把设置有抗卷曲层的面作为内侧，使其具备变圆的性质，从而抵消卷曲的程度。另外，涂敷的抗卷曲层最好同时兼作保护层，在此场合，在涂敷组合物中，可含有无机微粒和/或有机微粒，使其具有保护功能。比如，作为无机微粒，可举出氧化硅、氧化钛、氧化铝、氧化锡、氧化锌、碳酸钙、硫酸钡、滑石、陶土、硫酸钙等，另外，作为有机微粒，可举出聚甲基丙烯酸甲酯丙烯酸酯树脂粉末、丙烯酸苯乙烯系树脂粉末、聚甲基丙烯酸甲酯树脂粉末、硅酮系树脂粉末、聚苯乙烯系树脂粉末、聚碳酸酯树脂粉末、乌粪胺系树脂粉末、三聚氰胺系树脂粉末、聚烯烃系树脂粉末、聚酯系树脂粉末、聚酰胺系树脂粉末、聚酰亚胺系树脂粉末或聚氟化乙烯系树脂粉末等，可将上述成分添加于抗卷曲层涂敷组合物中。二氧化硅这样的微粒通过有机物进行表面处理，由于可降低膜的混浊度，是优选的。作为表面处理优选的有机物，列举有卤代硅烷类、烷氧基硅烷类、硅氨烷、硅氧烷等、

作为二氧化硅的微粒，列举有日本アエロジル(株)生产的AEROSIL200、200V、300、R972、R974、R202、R812、OX50、TT600等，最好为AEROSIL R972、R972V、R974、R974V、R202、R812等。

对于这些颗粒，体积平均粒径在 $0.005\sim 0.1\mu\text{m}$ 范围内的颗粒相对于树脂组合物100份(质量)，添加 $0.1\sim 5$ 份(质量)是优选的。这些微粒的配合最好按照下述方式确定，即使膜的混浊度小于 $0.6\%$ ，光学补偿膜的正反面之间的动摩擦系数小于 $0.5$ 是优选的。

上述微粒可设置含有二乙酰纤维素这样的树脂层。这样的层还采用异氰酸酯衍生物这样的交联剂，使强度提高。

通过涂敷含有使树脂膜基材溶解的溶剂或使该基材膨润的溶剂组合物，可赋予抗卷曲性能。作为所采用的溶剂，除了使上述基材溶解或膨润的溶剂混合物以外，还包括含有不使该基材溶解的溶剂，根据树脂膜的卷曲情况或树脂的种类，采用以适合的比例将它们混合而形成的组合物和涂敷量。在打算增强防卷曲性能的场合，最好增加使所采用的溶剂成分溶解的溶剂或使其膨润的溶剂的混合比例，减小不使该成分溶解的溶剂的比例。该混合比

例最好(使成分溶解的溶剂或使成分膨润的溶剂):(不使成分溶解的溶剂)=10:0~1:9。作为使这样的混合组成物中所包含的使树脂膜基材溶解或膨润的溶剂,例如包括苯、甲苯、二甲苯、二噁烷、丙酮、丁酮、N,N-二甲基甲酰胺、乙酸甲酯、乙酸乙酯、三氯乙烯、二氯甲烷、氯乙烯、四氯乙烷、三氯乙烷、三氯甲烷等。作为不溶解上述成分的溶剂,包括有比如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇等。

这些涂敷组合物采用凹板式涂敷器、浸胶机、逆辊涂敷器、挤压涂敷器等,在树脂膜的表面上,涂敷厚度在1~100 $\mu\text{m}$ 范围内的湿膜是优选的,特别是在5~30 $\mu\text{m}$ 范围内是优选的。作为在这里所采用的树脂,列举有例如氯乙烯/乙酸乙烯共聚物、氯乙烯树脂、乙酸乙烯树脂、乙酸乙烯与乙烯醇的共聚物、经部分水解的氯乙烯/乙酸乙烯共聚物、氯乙烯/偏氯乙烯共聚物、氯乙烯/丙烯腈共聚物、乙烯/乙烯醇共聚物、氯化聚氯乙烯、乙烯/氯乙烯共聚物、乙烯/乙酸乙烯共聚物等的乙烯系聚合物或共聚物、硝化纤维素、醋酸丙酸纤维素、双乙酰纤维素、乙酸丁酸纤维素树脂等纤维素酯系树脂、马来酸和/或丙烯酸共聚物、丙烯酸酯的共聚物、丙烯腈/苯乙烯的共聚物、氯化聚乙烯、丙烯腈/氯化聚乙烯/苯乙烯的共聚物、甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯的共聚物、丙烯酸树脂、聚乙酸乙烯酯、聚丁酸乙烯酯、聚酯聚氨基甲酸酯树脂、聚醚聚氨基甲酸酯树脂、聚碳酸酯聚氨基甲酸酯树脂、聚酯树脂、聚醚树脂、聚酰胺树脂、氨基树脂、苯乙烯/丁二烯树脂、丁二烯/丙烯腈树脂等的橡胶系树脂、硅酮系树脂、氟系树脂等,但是并不限于这些成分。特别理想的是二乙酰纤维素这样的纤维素系树脂层。

下面对本发明经过研磨处理的取向层进行描述。

把经过本发明研磨处理的取向层设置于透明支承体上,与后面将要描述的光学各向异性层邻接,用于将上述光学各向异性层中的液晶性化合物的取向固定。

在这里,对构成取向层的材料进行描述。具体来说,可举出以下的树脂基板,但又不限于这些。例如,可以举出聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰胺、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚酮、聚酮硫醚、聚醚砜、聚砜、聚亚苯硫醚、聚二苯醚、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚缩醛、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、丙烯酸树脂、聚乙烯醇、聚丙烯、纤维素系塑料、环氧树脂、酚树脂等。

可通过下述方式获得取向层，即，将上述取向层涂敷于本发明的透明树脂基板上，进行干燥，形成层后，进行研磨处理。

将作为液晶性化合物取向用的取向层而广泛采用的聚酰亚胺膜(最好为含有氟原子的聚酰亚胺)用作取向膜。其是通过下述方式获得的，即，在透明树脂基板上涂敷聚酰氨酸(例如，日立化成(株)生产的LQ/LX系、日产化学(株)生产的SE系等)，对其进行热处理后，进行研磨处理后进行研磨处理获得的。

上述研磨处理可采用作为LCD的液晶取向处理工序而广泛采用的处理方法。即，可采用通过下述方式获得取向的方法，即，沿一定方向，采用纸、薄纱、毡、橡胶、尼龙、聚酯纤维等，对取向膜的表面沿一定方向进行摩擦。一般，采用长度和直径均匀的纤维进行均匀地植毛的布进行研磨处理来实施。

下面对本发明的光学各向异性层进行描述。

本发明的光学各向异性层含有液晶性化合物，使光学各向异性层与经上述研磨处理的取向层邻接，在液晶性化合物取向的状态下使该取向固定。

由于本发明的光学补偿膜的光学各向异性层改善液晶显示器的视角特性，光学各向异性层的厚度随构成该层的液晶化合物的双折射的值大小以及液晶性化合物的取向状态而不同，该厚度在 $0.2\sim 5\mu\text{m}$ 的范围内，最好在 $0.4\sim 3\mu\text{m}$ 的范围内。如果相对该范围，光学各向异性层的厚度过小，则难于获得所需的光学各向异性，如果相对上述范围，光学各向异性层较厚，则形成必要程度以上的光学各向异性，视角特性反而容易变差，作为另一情况是，光学补偿膜容易卷曲。

本发明的光学各向异性层对于纤维素酯膜支承体至少设置1层。若将液晶显示器的形式制成多种制品时，进行光学补偿的光学补偿膜可设计成适合于显示器的光学特性。还可对1个纤维素酯膜支承体设置多个光学各向异性层，在光学异性层中包含的液晶性化合物于取向状态或液晶性化合物的取向被固定的状态下构成时，可设计把取向方向设计成适合于显示器的光学特性。在两层以上的光学各向异性层设置于纤维素酯膜支承体上的场合，可按照远离纤维素酯膜支承体的方向的顺序，反复设置多个取向层、光学各向异性层。由于上述取向方向由取向膜确定，故要求取向膜和液晶层必须邻接。当这些层设置多个时，可在涂敷于取向膜上的液晶层上直接涂敷取向膜，或设置由其它的已知的树脂层构成的中间层，再在其上涂敷取向膜，在多个取

向层上设置液晶层。

在本发明中，由于纤维素酯膜支承体具有特殊的光学特性，故涂敷于该支承体上的液晶层为1层，这样成本降低，从生产性的观点来说，是理想的。

5 在从光学各向异性层的截面方向观察本发明各向异性层的平均倾斜角度时，倾斜是优选的，倾斜角度可对光学各向异性层的厚度方向保持一定，取向角度也可对厚度方向发生变化。为了对显示器的视角进行补偿，则平均倾斜角度根据显示器的设计而不同，但是，对于TN型液晶显示器，该平均角度在 $15^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 的范围内是特别优选的。构成光学各向异性层的液晶性化合物的倾斜角度，最好相对厚度方向变化，对于本发明来说，该倾斜角度从  
10 取向膜侧增加或减少而变化是更加有效的。

另外，在本发明中，最好把光学各向异性层的最大折射率方向投影在纤维素酯膜支承体面上的方向，实质上等于该纤维素酯膜支承体的ny方向。在这里，实质上等于ny方向系指两个轴之间的夹角在 $\pm 2^{\circ}$ 的范围内。

下面对本发明的液晶性化合物进行描述。

15 只要本发明的液晶性化合物可进行取向即可，而未作特别限定，通过该取向在可视光区域光不发生散射，而赋予光学各向异性。

在本发明的液晶性化合物为高分子液晶的场合，比如可采用日本2592694号专利、日本2687035号专利、日本2711585号专利、日本2660601号专利、日本特开平10-186356号文献、日本特开平10-206637号文献、日本特开平10-333134号文献所描述的化合物，而采用具有正的光学双折射性的化合物是特别优选的。  
20

作为本发明的液晶性化合物为高分子液晶以外的液晶性化合物，一般可以举出杆状的液晶性化合物，而呈现正的光学双折射性的液晶性化合物是优选的，从取向固定的观点来说，具有不饱和乙烯性基的正的双折射性的液晶性化合物是更加优选的，例如，日本特开平9-281480号、日本特开平9-281481号文献中描述结构的化合物，但是又不限定于这些。  
25

对本发明的液晶性化合物的结构未作特别限定，但是为了呈现光学各向异性，要求液晶分子在取向的状态下，通过利用化学反应或温度差的处理，使液晶性化合物的取向被固定的状态下使用。

30 在透明树脂基板上设置上述取向层(取向膜)，再在其上涂敷液晶性化合物进行取向处理是优选的。液晶性化合物的取向处理最好加热到液晶转移温

度以上，而液晶转移温度在低于使透明树脂基板变质的温度的条件下进行处理是优选的。另外，在本发明的液晶性化合物为高分子液晶的场合，为了进行高分子液晶的取向，在液晶的玻璃化温度以上的温度进行处理是优选的。

5 此外，配制含有液晶性化合物和有机溶剂的溶液，把该溶液涂敷、干燥、制作光学各向异性层时，即使不加热到液晶转移温度以上的情况下，也可在该温度以下，进行液晶性化合物的取向处理。

在本发明的液晶性化合物为液晶性高分子的场合，作为化合物结构的主链型液晶性高分子，例如，可以举出聚酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚碳酸酯、聚  
10 酯酰亚胺等。另外，侧链型的液晶性高分子，例如，可以举出聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚硅氧烷、聚丙二酸酯等。

在涂敷含有液晶性化合物的溶液的场合，在涂敷后，对溶剂进行干燥，将其去除，可获得膜厚均匀的液晶层。在液晶层中，可在热或光能的作用下，或同时采用热和光能进行化学反应，将液晶的取向固定。特别是，不是高  
15 分子液晶性化合物的单苯六酸等液晶性化合物其粘度一般较低，液晶的取向容易随热等外因而变化，故采用光聚合引发剂，通过光自由基反应等进行硬化反应，使聚合性液晶化合物取向固定。

在本发明中，由于在使液晶性化合物的取向固定的场合、采用乙烯性不  
20 饱和基作为聚合性基的场合、采用光聚合引发剂的场合，由于反应活性提高，可缩短制造时的硬化时间，是优选的。为了产生游离基，可采用下述的光源。比如最好为可强烈吸收近紫外线的高压水银灯或金属卤化物灯等光源，对在 360~450nm 的范围内的光，摩尔吸光系数的最大值大于 100，特别是大于 50 的光源是优选的。作为光聚合用的光化射线的光线，可根据需要，采用电子线、紫外线、可视光线、红外线(热线)，一般，最好采用紫  
25 外线。作为紫外线的光源，可以举出低压水银灯(杀菌灯、荧光灯、黑光灯)、高压放电灯(高压水银灯、金属卤化物灯)和短弧放电灯(超高压水银灯、氙灯、水银氙灯)。

另一方面，乙烯性不饱和基的聚合反应应用的自由基引发剂，可以举出例  
30 如偶氮化物、过氧化物、氢化过氧化物、氧化还原催化剂等，比如，过硫酸钾、过硫酸铵、叔丁基过辛酸酯、过氧化苯甲酰、异丙基过碳酸酯、过氧化 2,4-二氯苯甲酰、过氧化甲基乙基酮、氢过氧化枯烯、过氧化二异丙苯、偶

氮二异丁腈、2, 2'-偶氮(2-脞基丙烷)氢氯化物或二苯甲酮类、苯乙酮类、苯偶姻类、噻吨酮类等。在《紫外线硬化系统》(综合技术中心), p63~147, 1989年等中对这些化合物进行了详细描述。另外, 在具有环氧基的化合物的聚合中, 作为紫外线活性阳离子催化剂一般采用芳基重氮鎓盐(六氟磷酸盐、四氟硼酸盐)、二芳基碘鎓盐、VIa族芳基鎓盐(具有PF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、SbF<sub>6</sub>等阴离子的芳基鎓盐)。

另外, 在采用自由基反应进行硬化反应的场合, 为了避免空气中的氧的存在而造成的聚合反应的延迟, 在氮气氛中照射上述光化射线, 以便实现反应时间的缩短和以很少的光量实现硬化。

10 为了采用这些反应使液晶性化合物硬化, 重要的是, 即使在液晶性化合物内不是导入反应性基团的高分子液晶性化合物而选择单苯六酸液晶性化合物。通过该硬化反应, 将液晶的取向固定。

另一方面, 在液晶性化合物为高分子液晶的场合, 不必借助上述化学反应进行硬化反应, 而可以使液晶的取向固定。这就是, 透明树脂基板在不因热而变质的温度范围内, 例如, 90℃以上的高分子液晶化合物的玻璃化温度, 在呈现液晶转移温度的场合, 于取向膜上以涂敷方式设置高分子液晶后, 在液晶转移温度范围内加热进行取向, 接着在低于玻璃化温度, 比如室温下放置冷却, 使液晶取向保持。

此外, 高分子液晶的玻璃化温度高于支承体的耐热性温度的场合, 在耐热性支承体上设置上述取向膜, 涂敷高分子液晶后, 将其加热到高分子液晶的玻璃化温度以上, 使其取向。可将其在室温下放置冷却, 将高分子液晶的取向固定, 然后, 在本发明的支承体上, 采用粘接剂进行复制, 制造光学补偿膜。

作为本发明所采用的析出阻挡层, 适于采用与前述相同的层。

25 作为涂敷由液晶性化合物、取向材料、含有有机酸基的聚合物、析出阻挡层的材料的方法, 可在有机溶剂中溶解了液晶性化合物或取向膜材料的溶液, 进行幕式涂敷、挤压涂敷、辊涂敷、浸胶、旋转涂敷、印刷涂敷、喷射涂敷、金属丝刷涂敷和滑动涂敷等实施, 但又不限于这些方式。

30 为了改善本发明的光学补偿膜的物理特性, 可采用增塑剂。作为具体的增塑剂, 最好采用磷酸酯或羧酸酯。作为磷酸酯, 包括磷酸三苯酯(TPP)和磷酸三甲苯酯(TCP)、联苯基-磷酸二苯酯、二甲基乙基磷酸酯。作为羧酸酯,

为以邻苯二甲酸酯和柠檬酸酯为代表的成分。在邻苯二甲酸酯的实例中，采用邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和邻苯二甲酸二乙基己基酯(DEHP)、乙基邻苯二甲酰乙二醇酯等。作为柠檬酸酯，采用柠檬酸乙酰三乙酯(OACTE)和柠檬酸乙酰三丁酯(OACTB)。在其它的羧酸酯的实例中，包括油酸丁酯、蓖麻油酸甲基乙酰酯、癸二酸二丁酯、各种偏苯三酸酯。磷酸酯系增塑剂(TPP、TCP、联苯基磷酸二苯酯、二甲基乙基磷酸酯)、邻苯二甲酸酯系增塑剂(DMP、DEP、DBP、DBP、DOP、DEHP)是优选的。

5 还有，其中，磷酸三苯酯(TPP)和乙基邻苯二甲酰乙二醇酯是特别优选的。

10 由于增塑剂对透明树脂提供耐水性或改善其透湿性，故其为重要的材料，但是，如果其添加量过多，则具有扩大对涂敷层的不利影响的问题。另外，作为增塑剂的添加量，在透明树脂中，通常达到2~15%是优选的。

15 由于透明树脂含有紫外线吸收剂，所以，可获得耐光性优良的光学补偿膜。作为本发明中有用的紫外线吸收剂，可举出水杨酸衍生物、二苯甲酮衍生物、苯并三唑衍生物、苯甲酸衍生物或有机金属络盐等。作为具体实例，不受特别限定，但是，比如作为水杨酸衍生物，可以举出水杨酸苯酯、4-叔丁基苯基水杨酸等，作为二苯甲酮衍生物，列举有2-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮等，作为苯并三唑衍生物，列举有2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二丁基苯基)-5-氯苯并三唑等，作为苯甲酸衍生物，列举有间苯二酚单苯甲酸酯、2',4'-二叔丁基苯基-3,5-叔丁基-4-羟基苯甲酸酯等，作为有机络盐衍生物，列举有镍二辛基苯基磺酰胺、乙基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯基磷酸的镍盐等。在本发明中，最好采用这些紫外线吸收剂的1种以上，也可以含有不同2种以上的紫外线吸收剂，25 另外，也可采用高分子紫外线吸收剂，比如日本特开平6-148430文献中作为实例给出的吸收剂。从紫外线的吸收情况或保存性的观点来说，本发明中优选的紫外线吸收剂最好采用下述吸收剂，从防止液晶劣化的方面来说，波长小于370nm的紫外线的吸收能力优良，并且从良好的液晶显示性的方面来说，波长大于400nm的可视光的吸收要尽可能地小。特别是，波长为370nm的透射率必须小于10%，最好小于5%，更好是小于2%，从这样的观点来说，30 最好采用苯并三唑衍生物或二苯甲酮衍生物。

紫外线吸收剂的添加方法，可在醇或二氯甲烷、二噁茂烷等有机溶剂中溶解紫外线吸收剂，然后将其添加于涂料中，还可直接添加于涂料组分中。像无机粉体那样不溶解于有机溶剂的吸收剂在有机溶剂和纤维素酯中采用溶解器或砂磨机，在将其分散后，将其添加于涂料中。

5 显然，涂敷抗卷曲层的顺序可在于树脂膜基材的相反侧涂敷光学各向异性层之前或之后进行，但是在抗卷曲层同时用作阻挡防止层的场合，最好先进行涂敷处理。

还可在本发明的光学补偿膜的液晶层上设置保护层，以免损伤等而使光学变质。在液晶层为多层的场合，也可设置中间层。作为保护层或中间层的材料，可列举聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸/甲基丙烯酸的共聚物、苯乙烯/马来酸酐缩亚胺的共聚物、聚乙烯醇、聚(N-羟甲基丙烯酰胺)、苯乙烯/乙烯基甲苯的共聚物、硝基纤维素、聚氯乙烯、氯化聚烯烃、聚酯、聚酰亚胺、乙酸乙烯/氯乙烯的共聚物、乙烯/乙酸乙烯的共聚物、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等的聚合物和这些聚合物的衍生物。可通过  
10 上述涂敷方法，调制溶液，对其涂敷，进行干燥，设置这些材料。

在光学补偿膜的纤维素酯膜支承体上设置层的场合，可采用溶剂把构成材料溶解，用配成的溶液进行涂布。从所涂敷的层的均匀性的观点考虑，该方式为优选的制造方法。所采用的溶剂也可单独地采用，另外也可以混合方式采用2种以上的的溶剂，以便对涂敷时的干燥性进行控制。用于涂敷的上述溶液的溶剂最好为有机溶剂。比如作为醇类，列举有甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇、叔丁醇、戊醇、2-甲基-2-丁醇、环己醇等，作为酮类，可举出丙酮、丁酮、甲基异丁酮、环戊酮、环己酮等，作为酯类，可举出蚁酸甲酯、蚁酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸戊酯、乳酸乙酯、乳酸甲酯等，作为乙二醇醚(C1~C4)类，可以举出甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丙二醇单甲醚(PGME)、丙二醇单乙醚、丙二醇单正丙醚、丙二醇单异丙醚、丙二醇单丁醚，或者作为丙二醇单(C1~C4)烷基醚酯类，可以举出丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯，作为其它的溶剂，可以举出二氯甲烷、N-甲基吡咯烷酮等。但不特别限于这些成分。  
20

本发明的纤维素酯膜支承体同样适于采用上述的纤维素酯膜支承体的  
30 制造方法制造。

在本发明的纤维素酯膜支承体的制造方法中，最好进行拉伸操作。下面

对拉伸方法进行描述。

在本发明的纤维素酯膜支承体的制造中，在流涎用支承体上对纤维素酯溶解涂料液进行流涎处理后，从流涎用支承体上剥离的网膜(膜)中的残余溶剂量，可通过计算上述残余溶剂量的公式求出。

5 如果拉伸倍数过小，则无法获得足够的相位差，如果上述倍数过大，则拉伸困难，有时发生断裂。拉伸倍数的更优选的范围在 1.0~2.5 倍的范围内。

如果采用本发明的纤维素酯进行溶液流涎制膜而形成的制品为特定范围的残余溶剂量，则即使不加热至高温下仍可拉伸，如果同时进行干燥和拉伸，则工艺过程缩短，故该方式是优选的。但是，如果网膜的温度过高，则  
10 增塑剂挥发，所以，上述温度在 15~160℃ 的范围内是优选的。

此外，为了使膜的折射率  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  在本发明的范围内，沿相互垂直的 2 轴的方向拉伸是有效的方法。例如，在沿流涎方向拉伸的场合，如果宽度方向的收缩过大，则  $n_z$  值过大。在此场合，抑制膜的宽度收缩，或沿宽度方向进行拉伸，可以改善上述情况。在沿宽度方向拉伸的场合，有时折射率  
15 沿宽度方向分布。该情况在采用拉幅法时可以看到，但是，通过沿宽度方向拉伸，在膜的中间部分产生收缩力，使端部加以固定所产生的现象称为所谓的弯曲现象。即使在此场合，通过沿流涎方向拉伸，可抑制弯曲现象，可将宽度方向的相位差的分布改善到很小程度。

为了获得作为本发明的光学补偿膜的纤维素酯膜支承体而要求的光学  
20 特性，在膜干燥后，将该膜加热到膜树脂的玻璃化温度以上进行拉伸，再将其放置冷却至该温度以下的条件下的方法，另外，即使不加热到该玻璃化温度以上，而采用使膜膨润的溶剂，比如水/丙酮=1/1(质量比)，在通过溶剂使膜膨润的状态下，也可对其拉伸。但是，由于担心在这些拉伸方法中，如果在玻璃化温度以上，位于膜中的增塑剂析出到膜表面上，另外在膨润状态下  
25 进行拉伸的方法因膨润的溶液的种类，增塑剂从膜中析出，对此都必须给予注意。于是，在溶液流涎法中，在制膜时残留溶剂的状态下，在对其干燥的同时，进行拉伸是最优选的。

在本发明的光学补偿膜进行大量生产时，由于下述理由，要调整上述各种条件，使在流涎成膜时，在流涎支承体上形成的纤维素酯膜的宽度方向的  
30 折射率达到最大值。

如上所述，本发明的具有光学双轴性的纤维素酯膜支承体的膜折射率

$n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  满足  $n_x > n_y > n_z$  的关系。在本发明中, 上述“宽度方向的折射率为最大”指宽度方向的折射率  $n_x$  为最大。

5 本发明的光学补偿膜由于与偏振片形成一体而容易处理。作为与偏振片进行一体化的方法, 未作特别限定, 可采用贴合通常的相位差板的偏振片制造方法。特别是, 作为最有效地发挥本发明效果的一种形式, 是在长尺寸  
膜呈辊状的原样状态下, 分别将本发明的光学补偿膜和偏振片连续地贴合。在本发明中, 长尺寸指大于 100m, 但是最好大于 1000m, 而在 1000~5000m 的范围内是特别好的。

10 在此场合, 透明支承体的折射率为最大的方向以及偏振片的光透射轴方向均为该长尺寸膜的宽度方向是优选的。

由此, 在辊状的状态下原样连续贴合后, 与普通的 TN 模式的液晶盒的板尺寸相吻合的形状切割(具体来说, 与长尺寸的机械方向为 45 度, 切割必要尺寸的长方形的块), 可以以良好的生产率, 获得与光学补偿膜成一体的偏振片。

15 本发明的偏振片包括偏振子以及本发明的光学补偿膜。另外, 对于本发明的偏振片, 除了将本发明的光学补偿膜贴合于预先制作的偏振片上的方法以外, 也可将本发明的光学补偿膜用作偏振子的支承体, 直接制作偏振片。比如, 也可把纤维素酯的透明支承体作为偏振子侧, 使液晶层作为外侧, 与偏振片形成一体的场合, 将该纤维素酯用作通常的偏振片用支承体来代替纤  
20 维素酯(比如, 三乙酸纤维素)来制作。

在此场合, 含有双色性物质的偏振子的光透射轴, 与叠置于上述偏光子上的光学补偿片中的光学双轴性的纤维素酯膜的流涎制膜时的宽度方向的拉伸方向基本上平行的方式贴合。另外, 在本发明中, 所谓相垂直, 系指如  
25 上述那样, 轴之间基本相垂直, 另外, 方向一致, 是指轴之间的方向基本相平行。在这里, 基本相平行, 系指相应的轴之间的夹角在  $\pm 10^\circ$  的范围内, 最好在  $\pm 3^\circ$  的范围内, 更好的是在  $\pm 1^\circ$  的范围内。

30 本发明的偏振片按照本发明的光学补偿膜位于偏振片的偏振子与液晶盒之间的方式设置, 使液晶盒接近基板面的研磨轴方向与偏振片的透射轴(在这里偏振子的拉伸方向与光透射轴相垂直)相垂直的方式贴合, 可获得液晶显示装置。

下面对偏振片以及液晶显示装置进行描述。

本发明的偏振片所采用的偏振子，可采用过去已知的类型。比如，采用通过碘等双色性染料对由聚乙烯醇等亲水性聚合物形成的膜进行处理，进行拉伸而获得的偏振子，或对氯乙烯等塑料膜进行处理而实现取向的偏振子。通过纤维素酯膜，对按照此方式获得的偏振子进行叠置。

5 此时，纤维素酯膜中的至少一个必须采用本发明的纤维素酯膜，从前人们已知的偏振片用支承体的三乙酸纤维素(TAC)膜也可在另一偏振子的面上叠置，但是为了最大程度地获得本发明的效果，构成偏振片的所有的纤维素酯膜最好采用本发明的纤维素酯膜。

另外，偏振片是在偏振子的至少一侧叠置本发明的光学补偿膜构成的，  
10 仅位于其一侧时，其另一面可以使用未涂敷液晶层的本发明的纤维素酯膜支承体或其它的透明支承体或TAC(三乙酸纤维素)膜。

按照此方式获得的偏振片可设置于液晶盒的盒侧一面或两面。在设置于一侧的场合，本发明的光学补偿膜贴于偏振子靠近液晶盒的一侧，可制得本发明的液晶显示装置。

15 本发明的液晶显示装置包括第1偏振片、液晶盒、以及第2偏振片，该第2偏振片设置于第1偏振片和液晶盒的观察侧。在第1偏振片和液晶盒之间或在第2偏振片与液晶盒之间，具有本发明的光学补偿膜。

优选形式如下所述。

20 在第1偏振片和液晶盒之间，或第2偏振片和液晶盒之间的任一种场合具有本发明的光学补偿膜是优选的。

按照将光学补偿膜的支承体朝向液晶盒侧的方式，设置光学补偿膜。或者，使液晶盒中的靠近光学补偿膜的一侧的研磨方向与支承体的折射率为最大值的方向相垂直或基本上相垂直是优选的。或者，液晶盒中的靠近光学补偿膜一侧的研磨方向与光学补偿膜的研磨方向相同或基本上相同是优选的。  
25 的。

在本发明的光学补偿膜设置于液晶显示装置中的场合，设置在位于驱动用液晶盒两侧的一对基板上下顶侧偏振子与底侧偏振子以普通方式构成，但是此时，在该基板与顶侧或底侧偏振子中的任何一个之间，或在该基板分别与顶侧和底侧偏振子之间，至少设置1个本发明的光学补偿膜，而为了有效地降低成本，实现本发明的目的，最好分别在与该顶侧、底侧之间，  
30 各设置1个本发明的光学补偿膜。

在液晶显示装置特别是为扭转向列型(TN型)液晶显示装置的场合,在最接近 TN 型液晶盒的基板上,沿上述光学补偿膜的纤维素酯膜支承体面接触的方向,贴合光学补偿膜,并且沿下述方向实现上述贴合,该方向指光学补偿膜的纤维素酯膜支承体面内的最大折射率方向实质上与最靠近上述液晶盒的基板的向列方向相垂直的方向,这样可有效地实现本发明的目的。实质上相垂直指  $90^{\circ} \pm 5^{\circ}$ , 但是最好为  $90^{\circ}$ 。

下面通过图 6、图 7 和图 8 对本发明的光学补偿膜的优选的设置形式进行描述。

作为本发明的光学补偿膜的设置形式,如果位于驱动用液晶盒的玻璃基板或塑料基板与偏振子之间,TN 型 TET 液晶显示装置可采用各种形式设置而使用。

本发明的光学补偿膜可设置于该液晶面板两个面的相应的偏振子与盒的玻璃或塑料基板之间,在透射型面板的场合还可设置于入射光侧或射出光侧的任何一侧。或者,可在一侧上同样地设置 1 个或 2 个光学补偿膜。

此外,更加有效地实现本发明目的的光学补偿膜的设置方法,按照最靠近上述驱动用液晶盒的基板研磨方向,在上述光学补偿膜的透明支承体接触的方向上设置光学补偿膜,并且最好光学补偿膜的透明支承体的最大折射率方向为基本上和最靠近上述液晶盒的基板接触的研磨方向相垂直的方向。实质上相垂直,指与相应的基准方向的夹角在  $80^{\circ} \sim 100^{\circ}$  的范围内,最好在  $87^{\circ} \sim 93^{\circ}$  的范围内,更好的是  $89^{\circ} \sim 91^{\circ}$  的范围内,但是本质上说最好为  $90^{\circ}$ 。

图 6、图 7、图 8 分别为表示设有本发明的光学补偿膜的液晶显示装置的一个实例的示意图。

在图 6、图 7、图 8 中,在液晶盒 27 的上下设置有光学补偿膜 29、29', 并设有偏振子 21、21'。28、28' 表示液晶盒的研磨方向和倾斜方向。24、24' 表示光学各向异性层的液晶性化合物的取向方向。24a、24b 表示光学各向异性层的液晶性化合物的倾斜方向。如图 6、图 7、图 8 所示,在光学补偿膜的倾斜角的形式是沿厚度方向连续地变化的场合,任何一种情况下,均具有效果。

特别是,光学补偿膜的透明支承体侧的倾斜角大于光学各向异性层形成时的空气界面的倾斜角,对于图 6 中的 24a、24b 的液晶性化合物的示意图

所示的厚度方向，倾斜角连续地变化是有效果的。在光学补偿膜的设置中，透明支承体侧为液晶盒基板侧是更加有效果的。24、24' 的光学各向异性层的液晶性化合物的取向方向为液晶性化合物在支承体面上的投影的方向，要求这些方向，与接近的透明支承体的面内的最大折射率方向 26、26' 均分别实质上相垂直。实质上相垂直，与前面所述的含义相同。在光学补偿膜上适当地设置析出阻挡层、光取向层、透明支承体的等离子处理、含有机酸的有机物层等，这一点在图 6 中省略。光学补偿膜的层的构成在实施例中详细给出。图 6 为最有效地实现本发明目的的形式。

如图 6 所示，本发明的光学补偿膜设置于偏振子与驱动用盒之间。也可在偏振子的上述位置，采用两面贴合有作为偏振片保护膜的 TAC 膜的偏振片，将该偏振片设置于该处，以代替上述偏振子，或者在偏振片保护膜的驱动用盒侧，也可采用本发明的光学补偿膜，以代替偏振片保护膜。

#### 实施例

下面通过实施例对本发明进行具体的描述，但是本发明又不限于这些实施例。

#### 实施例 1

##### 《光学补偿膜 1A、1B 的制作》

按照下述方式分别制作光学补偿膜 1A、1B。

##### 《纤维素酯膜支承体 a1 的制作》

按照质量计，将乙酰基的取代度为 2.00、丙酰基的取代度为 0.80、粘均聚合度为 350 的纤维素乙酸丙酸酯 100 份，乙基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯 5 份，磷酸三苯酯 3 份，二氯甲烷 290 份，乙醇 60 份放入密闭容器中，在对混合物充分地进行搅拌的同时，慢慢地升温，经 60 分钟上升到 45℃，将其溶解。容器内部达到 1.2 大气压。在采用安积滤纸(株)生产的安积滤纸 No.244 对该涂料进行过滤后，静置 24 小时，排除涂料中的气泡。另外，与此不同，按照质量计，将上述纤维素乙酸丙酸酯 5 份，蒂诺吉恩(チヌビン)326(チバ・スペシヤルテイ・ケミカルズ(株)生产)6 份，蒂诺吉恩 109(チバ・スペシヤルテイ・ケミカルズ(株)生产)4 份，蒂诺吉恩 171(チバ・スペシヤルテイ・ケミカルズ(株)生产)5 份，与二氯甲烷 94 份和乙醇 8 份混合，对其搅拌，使其溶解，配制紫外线吸收剂溶液。按照质量计在上述涂料 100 份中，添加上述紫外线吸收剂溶液 2 份，通过固定式混合器，将它们充分混合，然后，从模

具在 30℃ 的温度下使涂料流涎到不锈钢带上。在不锈钢带的内面，使接触 25℃ 的温度的热水而进行温度控制的不锈钢带上，进行 1 分钟的干燥，然后，在不锈钢带的内面上，使其接触 15℃ 的凉水，保持 15 秒钟，然后从不锈钢带上剥离。剥离时的网膜中的残余溶剂量按照质量百分比计为 100%。接着，

5 通过夹子，夹持剥离的网膜的两端，同时使夹子间距沿宽度方向和流涎方向(长度方向)变化同时采用双轴拉伸仪在 120℃ 的温度下，沿宽度方向拉伸 1.65 倍，沿流涎方向(长度方向)拉伸 1.1 倍。在拉伸结束后，在将膜的温度一次冷却到 80℃ 后，采用不同圆周速度的辊，在 130℃ 的温度下，沿长度方向拉伸 1.1 倍。此外，一边进行辊传送，一边在 130℃ 的温度下对其干燥 10 分钟，

10 获得膜厚为 100 μm 的纤维素酯膜(纤维素酯膜支承体 a1)。

纤维素酯膜支承体 a1 在芯体直径为 200mm 的玻璃纤维增强树脂制的芯体上，通过锥度张力法，对其进行卷绕，卷绕成宽度为 1m、长度为 1000m 的膜辊状。此时，将温度为 250℃ 的压花辊压靠于膜端部上，进行厚度加工，防止膜之间粘合。

15 从所获得的膜辊的膜的宽度方向的中间部分进行取样，通过下述方式，测定滞相轴方向的折射率  $n_x$ ，进相轴方向的折射率  $n_y$ ，厚度方向的折射率  $n_z$ ，分别计算  $R_o$ 、 $R_t$ ，此时，在中间部分，相应的值为 84.0nm、175nm。

$$\text{在这里, } R_o = (n_x - n_y) \times d, \quad R_t = ((n_x + n_y)/2 - n_z) \times d$$

式中，d 表示膜的厚度(nm)。另外，对于各样品，滞相轴的方向均相对

20 膜的厚度方向在 ±1.6 度的范围内。

采用自动双折射计 KOBRA-21ADH(王子计测机器(株)生产)，在 22℃、55%RH 的环境下，在波长为 590nm 时，进行 3 维折射率的测定，求出折射率  $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ 。另外，采用下述方法测定回潮率的结果，是 1.8%。

#### 《回潮率测定方法》

25 将纤维素酯膜按照 10cm<sup>2</sup> 的尺寸裁剪，在 23℃、80%RH 的条件下，放置 48 小时，然后，测定其质量，得到 W1。接着，在 120℃ 的温度下，对该膜进行加热干燥处理 45 分钟，然后，测定其质量，得到 W2。根据分别获得的测定值，按照下述计算式，测定 23℃、80%RH 条件下的回潮率。

$$\text{回潮率(\%)} = ((W1 - W2) / W2) \times 100$$

30 《取向膜的制作》

接着，通过下述方法，在纤维素酯膜支承体 a1 上涂敷取向层，按照以

下的方法制作取向层。

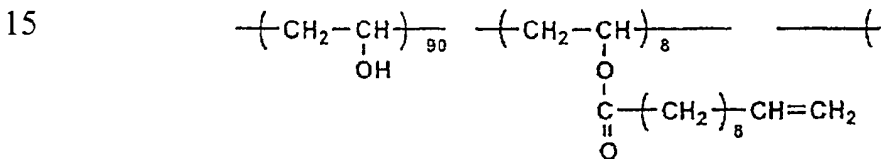
(取向层 A 的制作)

在上述纤维素酯膜支承体 a1 上, 涂敷明胶薄膜(0.1 μm), 通过 3 号金属  
5 丝刷, 涂敷直链烷基改性聚乙烯醇(MP203; クラレ(株)生产): 甲醇/水的比  
例为 1:4 的溶液。在 80℃ 的热风下, 将其干燥, 然后在支承体的面内, 沿  
与纤维素酯膜支承体 a1 的折射率为最大的方向相垂直的方向, 进行研磨处  
理, 形成取向层。将其作为取向层 A。

(取向层 B 的制作)

在上述纤维素酯膜支承体 a1 上, 涂敷明胶薄膜(0.1 μm), 通过 3 号金属  
10 丝刷, 涂敷具有下面结构的烷基改性聚乙烯醇: 甲醇/水为 1:4 的溶液。在  
65℃ 的热风下, 将其干燥, 然后, 在支承体的面内, 沿与纤维素酯膜支承体  
a1 的折射率为最大的方向相垂直的方向, 进行研磨处理, 形成取向层。将其  
作为取向层 B。

化学式 4



另外, 对于进行了研磨处理的光学补偿膜的方向, 从取向层面侧观看涂  
20 敷了取向层的支承体呈直线状的研磨的方向视为 Y 轴的正方向, 将与其相垂  
直的 X 轴以同样方式设定在支承体面内, 形成基准设置。然后, 就光学补偿  
膜面的面内方向的指定来说, 只要没有特别断开, 将研磨方向作为基准, 以  
相同方式进行处理。

按照上述方式制作的取向层 A、B 的特性与通过液晶性化合物的组合获  
25 得的液晶性化合物的取向特性由下述步骤确定。

分别将各取向层(A、B2 种)与下述的溶液 LC-1、LC-2 进行组合, 分析  
各取向层的特性。就液晶性化合物溶液 LC-1、LC-2 的液晶性来说, 经判定  
为均呈现对映现象的扭转层。

作为取向特性的分析方法, 采用涂敷了取向层的滑动玻璃分别进行相应  
30 的取向处理, 在取向层上涂敷溶液 LC-1、LC-2, 然后使溶剂干燥, 使取向  
层于非平行状态加以贴合。另外, 采用热步骤, 在液晶温度范围内, 进行水

检眼镜像、锥光像的观察，另外，采用自动双折射仪，测定进行非平行处理时的平均倾斜角。

还有，在相应的取向层上，涂敷溶液 LC-1、LC-2，进行干燥、热处理，只在液晶性化合物的一个面上设置取向层，制作另一个面成为空气界面的  
5 样，按照与上面所述相同的方式，对其进行观察、测定，通过液晶性化合物和取向层的组合而获得的平均倾斜角的值被测得。

使含有各种液晶性化合物的层硬化的层均为膜厚  $0.9 \mu\text{m}$  的光学各向异性层。采用王子计测制造的 KOBRA，测定这些膜的平均倾斜角。

(LC-1 的组分)

10	MEK	89.5 份
	化合物 1	2 份
	化合物 2	4 份
	化合物 3	3 份
	イルガキュア-369(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)	1.5 份

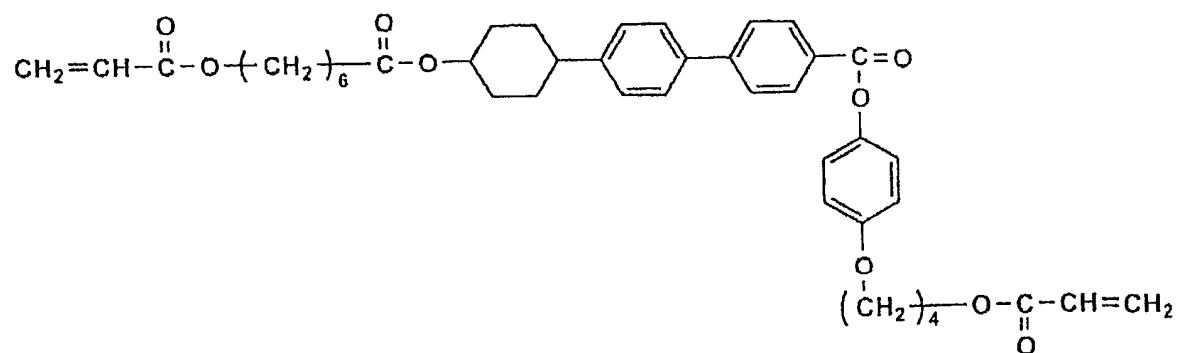
15

(LC-2 的组分)

	MEK	89.5 份
	化合物 1	3 份
	化合物 2	3 份
20	化合物 3	5 份
	イルガキュア-369(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)	1.5 份

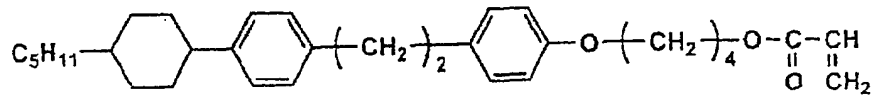
## 化学式 5

化合物1



## 化学式 6

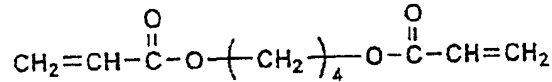
化合物2



5

## 化学式 7

化合物3



取向层 液晶溶液 非平行处理时的平均倾斜角 使一个面作为空气  
10 界面时的平均倾斜角

A	LC-1	4°	36°
A	LC-2	4°	7°
B	LC-1	同向扭转	83°
B	LC-2	同向扭转	47°

15 根据该结果，取向层 A、B 的预倾斜角分别约小于 5° 大于 80°，这表明溶液 LC-1 在空气界面上提供较大的倾斜角，LC-2 在空气界面上提供较小的倾斜角。

## 《光学补偿膜的制作》

接着，按照下述方式制作光学补偿膜。

## 20 (光学补偿膜 1A 的制作)

在按照上述方式制作的取向层 A 上，采用 5 号金属丝刷涂敷上述溶液 LC-1。然后，在 55 度的无风状态下，干燥 30 秒，接着，在 75 度的无风状态下干燥 30 秒，在 98kPa 的压力下，对其用氮气清扫处理 60 秒，然后，在氧气浓度为 0.1% 的条件下，用 450mJ/cm<sup>2</sup> 的紫外线制作硬化膜。获得具有按  
25 照此方式得到的 1 层的液晶取向层的光学补偿膜 1A。

## (光学补偿膜 1B 的制作)

在按照上述方式制作的取向层 B 上，采用 5 号金属丝刷涂敷上述溶液 LC-2。然后，在 55 度的无风状态下，干燥 30 秒，接着，在 75 度的无风状态下干燥 30 秒，在 98kPa 的压力下，对其用氮气清扫处理 60 秒，然后，在  
30 氧气浓度为 0.1% 的条件下，用 450mJ/cm<sup>2</sup> 的紫外线制作硬化膜。获得具有按照此方式得到的 1 层的液晶取向层的光学补偿膜 1B。

分别针对光学补偿膜 1A、2A，按照下述方式将它们设置，贴合于液晶盒的观察侧玻璃基板与偏振片之间，通过面板进行评价。该光学补偿膜按照下述方式设置，液晶盒侧与支承体连接，液晶盒接近的基板面的研磨方向与本发明的光学补偿膜 1A、1B 的研磨轴-Y 方向保持一致，按照研磨轴与偏振片透射轴相垂直的方式贴合。液晶盒是将 NEC 生产的 15 英寸显示器 Multi Sync LCD1525J 中的预先贴合的光学补偿膜和偏振片剥离后使用。采用 ELDIM 公司生产的 EZ-contrast，测定贴合有按照此方式获得的本发明的光学补偿膜的液晶面板的视角。该视角在液晶面板的白色显示与黑色显示时的对比度之比大于 10 的面板面的法线方向的倾角范围内。其结果是针对本发明的光学补偿膜获得的视角的值列于表 1 中。

#### 《光学补偿膜 2A、2B 的制作》

按照质量计，将乙酰基的取代度为 1.60、丙酰基的取代度为 1.20、粘均聚合度为 400 的纤维素乙酰丙酸酯 100 份，乙基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯 5 份，磷酸三苯酯 3 份，二氯甲烷 290 份，乙醇 60 份放入密闭容器中，在慢慢地对混合物进行搅拌的同时，使其温度慢慢上升，经 60 分钟上升到 45℃，将其溶解。容器内部达到 1.2 个大气压。在采用安积滤纸(株)生产的安积滤纸 No.244，对该涂料进行过滤后，静置 24 小时，去除涂料中的气泡。另外，与此不同，按照质量计，将上述纤维素乙酸丙酸酯 5 份，蒂诺吉恩 326(チバ・スペシヤルテイ・ケミカルズ(株)生产)6 份，蒂诺吉恩 109(チバ・スペシヤルテイ・ケミカルズ(株)生产)4 份，蒂诺吉恩 171(チバ・スペシヤルテイ・ケミカルズ(株)生产)，和 AEROSIL R972V(日本アエロジル(株)生产)1 份，与二氯甲烷 94 份和乙醇 8 份进行混合，对其搅拌，使其溶解，配制紫外线吸收剂溶液。按照质量计在上述涂料 100 份中，添加上述紫外线吸收剂溶液 2 份，通过固定式混合器，将它们充分混合，然后，从模具在 30℃ 的温度下将涂料流涎到不锈钢带上。在从不锈钢带的内面，在接触 25℃ 的温度的热水而进行温度控制的不锈钢带上，进行 1 分钟干燥，然后，在不锈钢带的内面上，使其接触 15℃ 的凉水，保持 15 秒钟，然后从不锈钢带上剥离。剥离时的网膜中的残余溶剂量按照质量百分比计为 100%。接着，通过夹子夹持剥离的网膜的两端，同时使夹子间距沿宽度方向和流涎方向(长度方向)变化，采用双轴拉伸仪同时在 120℃ 的温度下沿宽度方向拉伸 1.2 倍，沿流涎方向(长度方向)拉伸 1.05 倍。在拉伸结束后，在将膜的温度冷却到 80℃ 后，采用

不同圆周速度的辊，在 130℃ 的温度下，沿长度方向拉伸 1.1 倍。此外，在进行辊传送的同时，在 130℃ 的温度下对其干燥 10 分钟，获得膜厚为 100 μm 的纤维素酯膜(纤维素酯膜支承体 a2)。

纤维素酯膜支承体 a2 在芯体直径为 200mm 的玻璃纤维增强树脂制的芯体上，通过锥度张力法，对其进行卷绕，卷成宽度为 1m、长度为 1000m 的膜辊状。此时，将温度为 250℃ 的压花辊压靠于膜端部上，进行厚度加工，防止膜之间粘合。

从所获得的膜辊的膜的宽度方向的中间部分进行取样，与光学补偿膜 1A、1B 的制作、评价相同，测定滞相轴方向的折射率  $n_x$ 、进相轴方向的折射率  $n_y$ 、厚度方向的折射率  $n_z$ ，分别计算  $R_o$ 、 $R_t$ ，此时，在中间部分，相应的值为 34.0nm、175nm。

另外，对于各取样，相对膜的宽度方向，滞相轴的方向均在 ±1.3 度的范围内。采用上述方法测定回潮率的结果为 2.1%。

采用该支承体，与光学补偿膜 1A、1B 的制作时的情况相同，在该支承体上，形成取向层，然后，涂敷液晶性化合物，获得光学补偿膜 2A、2B。此外，经研磨处理的光学补偿膜的方向也同样进行处理。

然后，针对所形成的光学补偿膜 2A、2B，测定视角。所获得的视角列于表 1 中。

#### 《光学补偿膜 3A、3B 的制作、评价》

按照质量计，将乙酰基的取代度为 2.30、丙酰基的取代度为 0.5、粘均聚合度为 300 的纤维素乙酰丙酸酯 100 份，乙基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯 5 份，磷酸三苯酯 3 份，二氯甲烷 290 份，乙醇 60 份放入密闭容器中，在慢慢地对混合物进行搅拌的同时，使其温度慢慢上升，经 60 分钟上升到 45℃，将其溶解。容器内部达到 1.2 个大气压。

在采用安积滤纸(株)生产的安积滤纸 No.244 对该涂料进行过滤后，静置 24 小时，排除涂料中的气泡。另外，与此不同，按照质量计，将上述纤维素乙酸丙酸酯 3 份，蒂诺吉恩 326(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)3 份，蒂诺吉恩 109(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)4 份，蒂诺吉恩 171(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)产生)5 份，与二氯甲烷 90 份和乙醇 10 份混合，对其搅拌，使其溶解，配制紫外线吸收剂溶液。

按照质量计在上述涂料 100 份中，添加上述紫外线吸收剂溶液 2 份，通

过固定式混合器，将它们充分混合，然后，从模具在 35℃ 的温度下将涂料流涎到不锈钢带上。在从不锈钢带的内面，在接触 35℃ 的温度的热水而进行温度控制的不锈钢带上，进行 1 分钟干燥，然后，在不锈钢带的内面上，使其接触 15℃ 的凉水，保持 15 秒钟，然后从不锈钢带上剥离。剥离时网膜中的残余溶剂量按照质量百分比计为 70%。

5

接着，在 120℃ 烘箱内一边用辊输送，一边使烘箱出口前的辊圆周速度为烘箱入口后的辊的圆周速度的 2.7 倍，沿流涎方向(膜的长度方向)拉伸 2.7 倍。在拉伸结束后，马上将膜冷却到 60℃。另外，采用拉幅机，用夹钳夹持网膜的两端，固定夹钳的间隔，原样在 140℃ 干燥 5 分钟，获得膜厚为 165

10

$\mu\text{m}$  的纤维素酯膜(纤维素酯膜支承体 a3)。

纤维素酯膜支承体 a3，用锥度张力法，卷在芯体直径为 200mm 的玻璃纤维增强的树脂制的芯体上使成为宽度 1m、长度 1000m 的膜辊状。此时，将 270℃ 的压花辊压靠于膜端部上，使产生 10  $\mu\text{m}$  的厚度进行加工，防止膜之间粘合。

15

按照与上述相同的方式，从所获得的膜辊的膜的宽度方向的中间部分进行取样，按上述同样操作，测定滞相轴方向的折射率  $n_x$ 、进相轴方向的折射率  $n_y$ 、厚度方向的折射率  $n_z$ ，分别计算  $R_o$ 、 $R_t$ ，此时，在中间部分，相应的值为 197.0nm、155nm。

滞相轴的方向在膜的宽度方向的中间部分，相对长尺寸方向(膜形成方向)为 0 度，端部为 0.9 度和 -0.9 度。通过上述方法测定回潮率的结果为 2.0%。

20

采用该支承体，与光学补偿膜 1A、1B 的制作相同，在该支承体上，形成取向层，接着涂敷液晶性化合物，获得光学补偿膜 3A、3B。

另外，经研磨处理的光学补偿膜的方向也同样进行处理。

对于所形成的光学补偿膜 3A、3B，与上述的方法同样操作，测定视角。所获得的视角值列于表 1 中。

25

#### 《光学补偿膜 4A、4B 的制作》

将在纤维素酯膜支承体中所采用的纤维素酯，改为乙酰基的取代度为 1.90、丁酰基的取代度为 0.75、粘均聚合度为 300 的纤维素乙酸丁酸酯，除此以外，与光学补偿膜 1A、1B 的操作相同，制成 100  $\mu\text{m}$  的纤维素酯膜支

30

承体 a4 及其膜辊。

按照与上述相同的方式，从所获得的膜辊的膜的宽度方向的中间部分取

样,测定滞相轴方向的折射率  $n_x$ 、进相轴方向的折射率  $n_y$ 、厚度方向的折射率  $n_z$ ,分别计算  $R_0$ 、 $R_1$ ,此时,在中间部分,相应的值为 150nm、135nm。

滞相轴的方向在膜的宽度方向的中间部分,相对宽度方向为 0 度,端部为 5 度和-5 度。通过上述方法测定回潮率的结果为 1.3%。

- 5 采用该支承体,与上述操作相同,在该支承体上,形成取向层,接着,涂敷液晶性化合物,获得光学补偿膜 4A、4B。

此外,经研磨处理的光学补偿膜的方向与上述情况同样进行处理。对于所形成的光学补偿膜 4A、4B,测定视角。

所获得的视角的值列于表 1 中。

#### 10 《光学补偿膜 5A、5B 的制作》

- 按照质量计,将乙酰基的取代度为 2.00、丙酰基的取代度为 0.80、粘均聚合度为 350 的纤维素乙酸丙酸酯 100 份,乙基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯 5 份,磷酸三苯酯 3 份,醋酸甲酯 175 份,乙醇 75 份放入密闭容器中,在对混合物充分地进行搅拌的同时,慢慢地升温,经 60 分钟上升到 65℃,将其溶解。容器内部达到 1.2 个大气压。在采用安积滤纸(株)生产的安积滤纸 No.244,对该涂料进行过滤后,静置 24 小时,排除涂料中的气泡。另外,与此不同,按照质量计,将上述纤维素乙酸丙酸酯 5 份,蒂诺吉恩 326(チバ・スペシヤルテイ・ケミカルズ(株)生产)6 份,蒂诺吉恩 109(チバ・スペシヤルテイ・ケミカルズ(株)生产)4 份,蒂诺吉恩 171(チバ・スペシヤルテイ・ケミカルズ(株)生产)5 份,与醋酸甲酯 94 份和乙醇 8 份混合,搅拌,使其溶解,配制紫外线吸收剂溶液。在上述涂料按照质量计 100 份中,添加上述紫外线吸收剂溶液 2 份,通过固定式混合器,将它们充分混合,然后,从模具在 50℃的温度下将涂料流涎到不锈钢带上。在从不锈钢带的内面,使接触 55℃的温度的热水而进行温度控制的不锈钢带上,进行 1 分钟干燥,然后,在不锈钢带的内面上,使其接触 15℃的凉水,保持 15 秒钟后从不锈钢带上剥离。剥离时的网膜中的残余溶剂量按照质量百分比计为 70%。接着,用夹钳夹住被剥离的网膜两端,用双轴拉伸机同时使夹子间距沿宽度方向和流涎方向(长度方向)变化,在 150℃的温度下沿宽度方向拉伸 1.9 倍,沿流涎方向(长度方向)拉伸 1.05 倍。在拉伸结束后,在将膜的温度冷却到 80℃后,采用不同圆周速度的辊,在 130℃的温度下,沿长度方向拉伸 1.05 倍。在拉伸结束后,在将膜的温度冷却到 80℃后,采用不同圆周速度的辊,在 130℃的温度下,

沿长度方向拉伸 1.05 倍。此外，一边用辊传送，一边在 130℃ 的温度下干燥 10 分钟，获得膜厚为 120 μm 的纤维素酯膜(纤维素酯膜支承体 a5)。

用锥度张力法，将纤维素酯膜支承体 a5 卷绕到芯体直径为 200mm 的玻璃纤维增强树脂制的芯体上，使呈宽度为 1m、长度为 1000m 的膜辊状。此时，将 250℃ 的压花机压靠在膜端部上，对其进行厚度加工，防止膜之间密合。

从所获得的膜辊的膜的宽度方向的中间部分进行取样，通过与上述相同的方法，测定滞相轴方向的折射率  $n_x$ 、进相轴方向的折射率  $n_y$ 、厚度方向的折射率  $n_z$ ，分别计算  $R_o$ 、 $R_t$ ，此时，在中间部分，相应的值为 165.0nm、185nm。

另外，对于各取样，滞相轴的方向相对膜的宽度方向在  $\pm 1^\circ$  的范围内。通过上述方法，测定回潮率的结果为 1.6%。

采用该支承体，在该支承体上，同样配制取向层，接着，涂敷液晶性化合物，获得光学补偿膜 5A、5B。

此外，经研磨处理的光学补偿膜的方向与上述的场合相同进行处理。接着，对所制作的光学补偿膜 5A、5B，测定视角。

所获得的视角的值在表 1 中给出。

此外，作为比较例，除了将预先贴合有 NEC 生产的 15 英寸的显示装置 Multi Sync LCD 1525J 的光学补偿膜剥离，贴合第 2 实施例所述的纤维素酯膜(保护膜 1，从光学方面来说不是双轴性的)以外，其它与上述的光学补偿膜 1A、1B 同样操作，测定视角。

表 1

光学补偿膜试样 No.	视角左	视角右	视角上	视角下	备注
1A	60°	60°	45°	30°	本发明
1B	60°	60°	40°	30°	本发明
2A	60°	60°	40°	30°	本发明
2B	60°	60°	40°	30°	本发明
3A	65°	65°	45°	30°	本发明
3B	60°	60°	45°	30°	本发明
4A	65°	65°	40°	35°	本发明
4B	60°	60°	45°	30°	本发明
5A	65°	65°	45°	35°	本发明
5B	60°	60°	40°	30°	本发明
保护膜 1	35°	35°	25°	20°	比较例

根据表 1 知道，本发明的光学补偿膜与比较例相比，呈现极高的视角改善效果。

## 5 实施例 2

### 《偏振片的制作》

#### (保护膜 1 的制作)

按照质量计，将乙酰基的取代度为 2.92、粘均聚合度为 300 的纤维素三乙酸酯 100 份，乙基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯为 2 份，磷酸三苯酯 10 份，二氯甲烷 350 份，乙醇 50 份放入密闭容器中，在对混合物充分地进行搅拌的同时，慢慢地升温，经 60 分钟上升到 45℃，将其溶解。容器内部达到 1.2 个大气压状态。

在采用安积滤纸(株)生产的安积滤纸 No.244，对该涂料进行过滤后，静置 24 小时，排除涂料中的气泡。

15 另外，与此不同，按照质量计，将上述纤维素三乙酸酯 5 份，蒂诺吉恩 326(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)3 份，蒂诺吉恩 109(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)7 份，蒂诺吉恩 171(チバ・スペシャル

テイ・ケミカルズ(株)生产)5份,以及 AEROSIL 200V(日本アエロジル(株)生产)1份与二氯甲烷 90份和乙醇 8份混合,搅拌,使其溶解,配制紫外线吸收剂溶液。在上述涂料按照质量计 100份中,添加上述紫外线吸收剂溶液按照质量计 2份,通过固定式混合器,将它们充分混合,然后,从模具在 35  
5 °C 的温度下将涂料流涎到不锈钢带上。在从不锈钢带的内面,在接触 35°C 的温度的热水而进行温度控制的不锈钢带上,进行 1分钟干燥,然后,在不锈钢带的内面上,使其接触 15°C 的凉水,保持 15秒钟后从不锈钢带上剥离。

剥离时网膜中的残余溶剂量按照质量百分比计为 70%。接着,一边将剥离的网膜两端固定,一边在 120°C 的温度下干燥 10分钟,获得膜厚为 80 μm  
10 的纤维素酯膜(保护膜 1)。

将按照实施例 1 获得的光学补偿膜 5A、5B 分别浸渍于 60°C 的 2mol/l 浓度的氢氧化钠水溶液中 2分钟,然后,在 100°C 的温度下,干燥 10分钟,获得碱性皂化处理纤维素酯膜。

此外,将厚度为 120 μm 的聚乙烯醇膜浸渍于,按照质量计含有碘 1份、  
15 硼酸 4份的水溶液 100份中,在 50°C 的温度下,拉伸 4倍,形成偏振膜(偏振子 1)。

对上述偏振子 1 的一个面,把进行了碱性皂化处理的光学补偿膜 5A、5B 的支承体面一侧,而在其另一个面,把同样经碱性皂化处理加以保护的保护膜 1,分别用完全皂化型聚乙烯醇 5% 的水溶液作为粘接剂,加以贴合制成  
20 偏振片(偏振片 A、B)。对于偏振子的偏光轴与纤维素酯膜支承体的宽度方向之间的夹角,按照偏振轴的吸收轴与光学补偿膜的研磨轴保持平行的方式贴合。

把以上述方式制成的偏振片,设置贴合于液晶盒的观察者一侧基板面上,使该基板面的研磨方向与光学补偿膜 5A、5B 的+Y 方向保持一致。另外,  
25 液晶盒的另一侧面上配置仅由保护膜 1 形成的偏振片,使透射轴与接近的基板的研磨轴保持平行。

此外,经研磨处理的光学补偿膜的方向按照实施例 1 进行处理。

接着,按照实施例 1 的方法,对将所形成的偏振片 A、B 的液晶盒测定视角。其结果是,本发明的偏振片获得的视角值如下所示。

30

视角

左	右	上	下
---	---	---	---

液晶面板(采用偏振片 A)	60°	60°	40°	30°
液晶面板(采用偏振片 B)	60°	60°	40°	30°
比较例(采用保护膜 1)	35°	35°	25°	20°

根据上面知道，本发明的偏振片与组合有实施例 1 中的保护膜的比较例 5 的液晶面板相比，呈现极高的视角改善效果。

### 实施例 3

#### 《纤维素酯膜支承体 1~9 的制作》

采用下述的制造方法 1 制造表 2 给出的纤维素酯膜支承体 1~4，采用制造方法 2 制造表 2 给出的纤维素酯膜支承体 5~9。

#### 10 (制造方法 1)

按照质量计，将表 2 所示的纤维素树脂(详细内容在下面描述)100 份，乙基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯 5 份，磷酸三苯酯 3 份，二氯甲烷 290 份，乙醇 60 份放入密闭容器中，在对混合物充分地同时进行搅拌的同时，慢慢地升温，经 60 分钟上升到 45℃，将其溶解。在容器内部，调整到 1.2 个大气压。在 15 采用安积滤纸(株)生产的安积滤纸 No.244，对该涂料进行过滤后，静置 24 小时，排除涂料中的气泡。

另外，与此不同，按照质量计，将上述纤维素乙酸丙酸酯 5 份，蒂诺吉恩 326(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)6 份，蒂诺吉恩 109(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)4 份，蒂诺吉恩 171(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)以及 AEROSIL R927V(日本アエロジル(株)生产)各 1 份，与二氯甲烷 94 份和乙醇 8 份混合，搅拌，使其溶解，配制紫外线吸收剂溶液。按照质量计在上述涂料 100 份中，添加上述紫外线吸收剂溶液按照质量计 2 份，通过固定式混合器，将它们充分混合，然后，从 20 模具在 30℃ 的温度下将涂料流涎到不锈钢带上。在从不锈钢带的内面，在接触 25℃ 的温度的热水而进行温度控制的不锈钢带上，进行 1 分钟干燥，然后，在不锈钢带的内面上，使其接触 15℃ 的凉水，保持 15 秒钟后，从不锈钢带上剥离。剥离时的网膜中的残余溶剂量按照质量百分比计为 100%。

接着，用夹钳夹持剥离的网膜的两端，同时使夹子间距沿宽度方向和流涎方向(长度方向)变化，采用双轴拉伸仪同时在 120℃ 的温度下沿宽度方向拉伸 1.05 倍，沿流涎方向(长度方向)拉伸 1.15 倍。在拉伸结束后，在将膜的温度冷却到 80℃ 后，采用不同圆周速度的辊，在 130℃ 的温度下，沿长度方向 30

拉伸 1.05 倍。然后，一边用辊传送，一边在 130℃ 的温度下，干燥 10 分钟，获得膜厚为 100 μm 的纤维素酯膜。通过制造方法 1 形成的纤维素酯膜，借助锥度张力法卷于芯体直径为 200mm 的玻璃纤维增强树脂形成的芯体上，形成宽度为 1m、长度 1000m 的膜辊状，此时，将温度为 250℃ 的压花机压靠于膜端部上，对其进行厚度加工，防止膜之间粘合。

(制造方法 2)

按照质量计，将表 2 所示的纤维素树脂(详细内容在下面描述)100 份，乙基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯 5 份，磷酸三苯酯 3 份，二氯甲烷 290 份，乙醇 60 份放入密闭容器中，一边对混合物充分地进行搅拌，一边慢慢地升温，经 60 分钟上升到 45℃，将其溶解。在容器内部，调整达到 1.2 个大气压。

在采用安积滤纸(株)生产的安积滤纸 No.244，对该涂料进行过滤后，静置 24 小时，排除涂料中的气泡。另外，与此不同，按照质量计，将上述纤维素乙酸丙酸酯 3 份，蒂诺吉恩 326(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)3 份，蒂诺吉恩 109(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)4 份，蒂诺吉恩 171(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)5 份，与二氯甲烷 90 份和乙醇 10 份混合，搅拌，使其溶解，配制紫外线吸收剂溶液。

在上述涂料按照质量计 100 份中，添加上述紫外线吸收剂溶液按照质量计 2 份，通过固定式混合器，将它们充分混合，然后，从模具在 35℃ 的温度下将涂料流涎到不锈钢带上。在从不锈钢带的内面，在接触 35℃ 的温度的热水而进行温度控制的不锈钢带上，进行 1 分钟干燥，然后，在不锈钢带的内面上，使其接触 15℃ 的凉水，保持 15 秒钟后，从不锈钢带上剥离。剥离时的网膜中的残余溶剂量按照质量百分比计为 70%。

接着，在于 120℃ 的烘箱内一边用辊传送，一边使烘箱出口前的辊的圆周速度为烘箱入口后的辊的圆周速度的 1.15 倍，沿流涎方向(膜的长尺寸方向)拉伸 1.15 倍。在拉伸后，马上冷却到 60℃。另外，用夹钳夹持网膜的两端，在固定夹钳间距的状态下，在 140℃ 的温度下，干燥 5 分钟，获得膜厚为 80 μm 的纤维素酯膜。

该纤维素酯膜，通过锥度张力法卷于芯体直径为 200mm 的玻璃纤维增强树脂形成的芯体上，使呈宽度为 1m、长度 1000m 的膜辊状，此时，将温度为 270℃ 的压花机压靠于膜端部上，对其进行厚度加工，防止膜之间粘合。

上述制造方法 1 和 2 各自采用的纤维素树脂的具体成分如下所述。

纤维素树脂 1：乙酰基取代度为 2.65 的醋酸纤维素 (数均分子量为 170000)

纤维素树脂 2：将乙酰基取代度为 2.92 的醋酸纤维素 (数均分子量为 200000)与乙酰基取代度为 2.45 的醋酸纤维素 (数均分子量为 100000)混合，  
5 使混合后的平均乙酰基取代度调整为 2.65。

纤维素树脂 3：将乙酰基取代度为 2.51 的醋酸纤维素 (数均分子量为 150000)与乙酰基取代度为 2.86 的醋酸纤维素 (数均分子量为 180000)混合，  
使混合后的平均乙酰基取代度调整为 2.65。

纤维素树脂 4：乙酰基取代度为 2.10，丙酰基取代度为 0.80(数均分子量为 120000)  
10 为 120000)

纤维素树脂 5：乙酰基取代度为 1.80，丙酰基取代度为 0.90(数均分子量为 120000)

本发明的纤维素酯树脂的数均分子量是采用高速液体色谱法的 GPC(凝胶渗透色谱法)测定。测定条件如下所示。

15 《测定条件》

溶剂 : 二氯甲烷

柱 : Shodex K806, K805, K803G(昭和电工(株)生产, 3 个连接使用。)

柱温度 : 25℃

20 试样浓度 : 按照质量计 0.1%

检测器 : RI Mode 1 504(GL サイエンス社生产)

泵 : L6000(日立制作所(株)生产)

流量 : 1.0ml/min

校正曲线 : 准备多种分子量的标准聚苯乙烯 STK standard(聚苯乙烯(东ソ-(株)生产)), 制成校正曲线, 将其换算为纤维素酯的数均分子量。  
25

此外, 对于所获得的每个纤维素酯膜支承体 1~9, 在面内方向的光程差 ( $R_o$ (nm), 厚度方向的光程差  $R_t$ (nm),  $R_t/R_o$ )的测定中, 采用自动双折射计 KOBRA-21ADH(王子计测机器(株)生产), 在 23℃、55%RH 的环境下, 波长为 590nm 的条件下, 测得延迟(光程差)的角度特性值。

30 上述纤维素酯膜支承体 1~9 的特性列于表 2。

表 2

纤维素酯膜 支承体 No.	树脂	制造方法	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	$R_0$ (nm)	$R_t$ (nm)	$R_t/R_0$
1	1	制造方法 1	100	66.0	70.1	1.06
2	2	制造方法 1	100	65.0	72.1	1.11
3	3	制造方法 1	100	70.0	64.1	0.92
4	4	制造方法 1	100	69.0	73.5	1.07
5	1	制造方法 2	80	55.2	50.8	0.92
6	2	制造方法 2	80	54.6	58.8	1.08
7	3	制造方法 2	80	60.1	52.5	0.87
8	4	制造方法 2	80	63.2	70.8	1.12
9	5	制造方法 2	80	65.0	72.3	1.11

## 《光学补偿膜试样 A 的制作》

如表 3 所示，在对纤维素酯膜支承体 1 进行后面所述的等离子处理后，依次叠置后述的析出阻挡层 2、取向层 2、光学各向异性层(LC-2)，制成光学补偿膜试样 A。

## 《光学补偿膜试样 B~M 的制作》

除了表 3 所示的组成以外，按照与光学补偿膜试样 A 的制作相同的方式，分别按照表 3 所示的方式，制成光学补偿膜 B~M。

表 3

光学各向异性体		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
光学补偿膜	液晶层 2	○	-	○	-	-	-	○	○	○	○	○	○	-
	液晶层 1	-	○	-	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-
光取向层	取向层 2	○	-	○	-	-	-	○	○	○	○	○	○	-
	取向层 1	-	○	-	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-
析出阻挡层	2	○	-	-	-	-	○	-	-	-	○	-	-	-
	1	-	-	-	-	○	-	○	○	○	-	○	○	-
有机酸聚合物层		-	○	○	○	-	-	-	-	-	○	-	-	-
等离子处理		○	-	-	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-
纤维素酯膜支承体 No.		1	2	3	4	1	3	4	6	7	8	9	10	-

○：使用

-：不使用

5 制作光学补偿膜试样时采用的等离子处理，含有机酸的聚合物层的涂敷，析出阻挡层 1 或 2 的制作，取向层 1 或 2 的涂敷，液晶层 1 或 2 的涂敷等在下面进行描述。

#### 《等离子处理》

装置 1：连续大气压等离子放电处理装置(图 9 表示示意图)

电源：ハイデン研究社生产的 PHF-4K

10 电源频率：10kHz

采用装置 1，按照表 2 列出的组成，对透明树脂膜中的必要的材料进行等离子处理。

电源输出：400W/m<sup>2</sup>

15 用质量流量控制器控制流量，使达到氩气：氧气：氢气 = 10：1：0.38(压力比)，用混合机混合后导入处理室，处理时间为 60 秒。

#### 《含有有机酸基的聚合物层的涂敷》

将乙酸乙烯：马来酸酐：马来酸 = 2：1：1(摩尔比)的共聚物 50g 溶解于无水丙酮 500g 和乙酸乙酯 500g 中，用金属丝刷在纤维素酯膜支承体上，涂敷上述溶液，进行干燥，使达到干燥膜厚 100nm。

20 《析出阻挡层的制作》

(析出阻挡层 1 的制作)

在纤维素酯膜支承体上，用金属丝刷涂敷下述光化射线硬化层用涂敷组合物，干燥后，在氩气气氛下，照射 200mJ/cm<sup>2</sup>(365nm 的光量)的紫外线，使其硬化。硬化后的析出阻挡层的膜厚为 3 μm。

25 (光化射线硬化层用涂敷组合物)

二季戊四醇六丙烯酸酯单体 70g

二季戊四醇六丙烯酸酯二聚体 15g

二季戊四醇六丙烯酸酯 3 聚体以上的成分 15g

二乙氧基二苯甲酮光反应引发剂 4g

30 丙二醇单甲醚 75g

丁酮 75g

(析出阻挡层 2 的制作)

在纤维素酯膜支承体上，用金属丝刷涂布调整的下述聚合物涂敷液，使干燥膜厚达到  $0.2 \mu\text{m}$ 。

(聚合物涂敷液的配制)

- 5 聚乙烯吡咯烷酮(数均分子量为 110 万) 1g  
溶剂组分 水：甲醇：丙二醇单甲基醚 = 50：45：5(质量比) 200g

《取向层的涂敷》

(取向层 1 的涂敷)

- 10 在涂敷于纤维素酯膜支承体上的析出阻挡层上，通过挤压涂敷机涂敷サンエバ-5291(日产化学生产)使达到干燥膜厚  $0.1 \mu\text{m}$ 。在于  $110^\circ\text{C}$  的温度下对其进行干燥 3 小时后，进行研磨处理，形成取向层。研磨处理的方向为在支承体面内与 x 方向相垂直的方向。

(取向层 2 的涂敷)

- 15 在纤维素酯膜支承体上进行上述等离子处理，或涂敷含有有机酸基的聚合物，制作直链烷基改性聚乙烯醇(MP203；クレ(株)生产)中的水：甲醇 = 60：40(质量比)的 1 质量%的溶液，用挤压涂敷机进行涂敷，使干燥厚度达到  $0.2 \mu\text{m}$ 。通过  $80^\circ\text{C}$  的热风，对它们进行干燥后，进行研磨处理，形成取向层。研磨处理的方向为支承体面内与 x 方向相垂直的方向。该取向层也具有析出阻挡层的功能。

- 20 《液晶层的涂敷》

(液晶层 1 的涂敷)

- 25 在涂敷于纤维素酯膜支承体的经研磨处理的取向膜上，把 LC-1(5g)溶解于 45g 的三氯甲烷中的 10 质量%的溶液，用印刷法进行涂敷。在  $110^\circ\text{C}$  的加热板上进行干燥，通过烘箱实现取向，在  $110^\circ\text{C}$  的温度下进行 30 分钟的热处理后，取出，在室温中冷却，使 LC-1 取向进行固定处理。LC-1 的玻璃化温度为  $90^\circ\text{C}$ 。液晶层的膜厚为  $1.5 \mu\text{m}$ 。

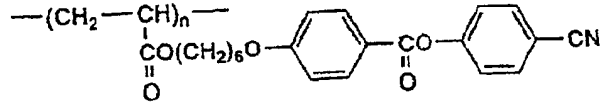
(液晶层 2 的涂敷)

- 30 在涂敷于纤维素酯膜支承体的经研磨处理的取向膜上，通过挤压涂敷机涂敷涂敷液，该涂敷液是将 LC-2 1.6g，苯氧基二甘醇丙烯酸脂(M101；东亚合成(株)生产)0.4g 以及光聚合引发剂(イルガキュア-907；チバ・カイギ-社生产)0.01g，溶解于 3.65g 丁酮中获得的。将金属框粘贴固定于它们上，用于

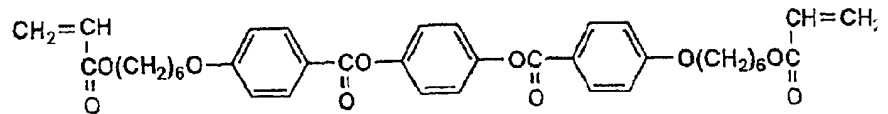
干燥和取向，在 120℃ 的高温槽中，加热 3 分钟，使液晶性化合物取向。接着，采用高压水银灯，在氮气气氛下，在照度为 10mW/cm<sup>2</sup> 的条件下，照射紫外线 30 秒，通过交联反应，使取向固定。将其放置冷却到室温，获得试样。液晶层的膜厚为 1.2 μm。

5 化学式 8

LC-1



LC-2



10

分别对按照上述方式获得的光学补偿膜 A~M 进行下述的评价。

#### 《光学各向异性层的平均倾斜角测定》

采用自动双折射计 KOBRA-21ADH(王子计测机器(株)生产)，测定光学补偿膜和只采用光学补偿膜的纤维素酯膜支承体的光程差的角度依赖性(在 15 40° ~ +40° 的范围内，每 10° 进行测定)。对光学补偿膜中的光学各向异性层包含的最大折射率的方向进行测定。与光学补偿膜整体的光程差的角度依赖性相比，求出相对应的纤维素酯膜支承体的各角度成分的光程差值。将提供依赖于测定角度的光程差的最大值的观测角度，作为构成光学各向异性层的液晶性化合物的平均倾斜角。在本实施例中，从给予最大值的观测角度与 20 对试样面的法线方向(0°)偏离，可以确认光学各向异性层液晶分子的倾斜。另外，由于光程差的最小值不为 0，可以确认液晶分子对应于厚度方向，角度发生变化。

#### 《光学各向异性层的取向膜侧的倾斜角测定》

采用 1.5cm × 2.5cm 的透明玻璃基板代替上述实施例的纤维素酯膜支承 25 体，涂敷取向膜，以相同方式进行研磨处理。准备经同样的研磨处理的 2 块玻璃基板，在 1 块基板上，在液晶性化合物的各向同性温度气氛下，在取向膜上，涂敷 LC-1 或 LC-2 的液晶性化合物与 5 μm 的球形隔离层。对研磨方向相反，并且基本上保持平行的另一块研磨处理过的玻璃基板进行加压，以便与液晶接触，进行调节使厚度保持均匀，通过硅酮树脂，将其周围密封， 30 使其硬化。

在这里，基本上保持平行系指 2 个轴之间的夹角在 ±2° 以内。

由此，制成含有液晶性化合物的玻璃盒。把与上述光学补偿膜的制作相同的方式制成的玻璃盒进行热处理。含有 LC-1 的玻璃盒原样放置冷却到室温。另一方面，含有 LC-2 的玻璃盒在紫外线硬化后，放置冷却到室温。

按照与上述相同的方式，测定光程差的角度依赖性，平均倾斜角与通过光学补偿膜计算的平均倾斜角相比，比图 4 所示的相对应的试样均高  $50^\circ$  以上。由此，可以确认构成光学补偿膜的液晶性化合物的厚度方向的倾斜角变化，与取向膜侧接触的倾斜角较高，而与取向膜相反的(空气界面)一侧，倾斜角较小，或为  $0^\circ$ 。根据该结果，如图 6 所示，可以推测 24a、24b 的液晶性化合物的倾斜角方向的概念。

#### 10 《视角的评价》

在将 NEC 生产的 LA-1529HM 型的 TFT-TN 液晶面板中的偏振片剥离后，将按照图 6 所示的结构(采用偏振片，以代替偏振子本身的结构)制作的光学补偿膜，以角度保持一致的方式贴合于驱动用液晶盒上，按照相同的角度，再次将被剥离的偏振片贴合。针对各试样，通过个人计算机，驱动监视器，采用 ELDIM 社的 Ez-Contrast，测定白色/黑色显示时的对比度比，针对上下左右，分别测定对比度大于 10 的液晶面板的法线方向的角度，得出视角。

但是，光学补偿膜试样 M 为不存在光学各向异性层时的结果。所获得的结果列于表 4 中。

20

表 4

光学各向异性体	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
光学各向异性层的平均倾角( $^\circ$ )	30	27	30	27	27	27	30	30	30	30	30	30	-
视角(上)( $^\circ$ )	48	51	45	52	45	43	53	47	49	48	52	53	24
视角(下)( $^\circ$ )	65	69	65	72	62	63	73	69	73	70	73	75	47
视角(左)( $^\circ$ )	69	71	61	74	67	60	75	64	67	63	75	76	41
视角(右)( $^\circ$ )	69	71	61	74	67	60	75	64	67	63	75	76	41
	本 发 明	本 发 明	本 发 明	本 发 明	本 发 明	本 发 明	本 发 明	本 发 明	本 发 明	本 发 明	本 发 明	本 发 明	比 较 例

从表 4 可知,与比较例相比较,本发明的光学补偿膜可显著改善液晶显示装置的视角特性。

#### 实施例 4

- 5 除了不进行等离子处理以外,按照与实施例 3 中描述的光学补偿膜试样 A 的相同制作方式制作 A'。光学特性完全相同。

除了不设置含有有机酸基的聚合物层以外,按照与实施例 3 中的 J 相同的方式制作 J'。光学特性完全相同。

针对这些试样进行下述粘着性试验。

- 10 按照 JIS K 5400 进行网格试验。具体来说,在涂敷面上,按照 1mm 的间距,沿纵、横向形成 11 个缝隙,构成 100 个宽度为 1mm 角的网格。在其上贴着塞璐玢带,按照 90 度的角度,快速剥离,未剥离而残留的网格的数量由 m 表示, m/100 值表示如下。

- |    |                       |                        |
|----|-----------------------|------------------------|
|    | ○ : $0 \leq m < 30$   | 粘着性高, 优良               |
| 15 | △ : $31 \leq m < 50$  | 在一定程度上剥离, 实际应用没有问题的水平。 |
|    | × : $51 \leq m < 100$ | 剥离显著, 实际应用有问题。         |

试样 No.	A	A'	J	J'
粘着性	○	△	○	△

- 20 从上述结果知道,通过在纤维素酯膜支承体上进行等离子处理,或设置含有机酸基的聚合物层,本发明的光学补偿膜的粘着性显著提高。

即使对于实施例 3 的其它试样,以相同方式进行等离子处理或含有机酸基的聚合物层的设置效果进行比较仍可以确认粘着性提高。

#### 实施例 5

- 25 除了在支承体 1 的制作中,未添加乙基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯 5 份(质量),磷酸三苯酯 3 份(质量)以外,按照与制造方法 1 相同的方式,制作支承体 1'。在其上,制作具有与表 2 的光学补偿膜相同的层结构的光学补偿膜 G'。按照 1m×50cm 的尺寸裁剪光学补偿膜 G 和 G',在 80℃、90%RH 的气氛下进行 50 个小时老化试验。

- 30 在上述老化试验的前后,对提供光学补偿膜的纤维素酯膜支承的面内的最大折射率的方向的尺寸变化进行比较。

$$\text{尺寸变化(\%)} = (\text{老化试验后的长度} / \text{老化试验前的长度} - 1) \times 100$$

	光学补偿膜 H	光学补偿膜 H'
尺寸变化	0.02%	-0.5%

根据上述结果判定，纤维素酯膜支承体的增塑剂添加可减小尺寸变化。

- 5 特别是，在光学特性重要的液晶显示装置采用光学补偿膜の場合，因尺寸变化所造成的光学特性的变化小，是可喜的。

同样对于实施例 3 的其它试样，也以相同方式制作试样进行评价时，所有试样的尺寸变化均减小。

#### 实施例 6

- 10 通过下述方法制作偏振片保护膜。

(树脂膜 1 的制作)

	按照质量计
纤维素三乙酸酯	100 份
乙基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯	2 份
磷酸三苯酯	8.5 份
15 二氯甲烷	430 份
甲醇	90 份
二氧化硅超细颗粒(アエロジル 200：日本アエロジル(株)生产)	0.01 份

- 20 将上述组合物放入密闭容器中，在加压下于 80℃ 下保温，一边进行搅拌，一边使完全溶解，获得涂料组合物。接着，将该涂料组合物过滤，进行冷却，保持在 35℃，在不锈钢带上均匀流涎，蒸发溶剂至可以剥离，然后，从玻璃板上剥离。在剥离后的残余溶剂量按照质量计在 5~50% 的范围内的干燥区域内，通过拉幅机，一边保持宽度，一边进行干燥，另外，一边通过多个辊进行传送一边进行干燥，直至残余溶剂量按照质量计达到 1% 以下，
- 25 获得膜厚为 50 μm 的膜。

#### 《偏振片的制作》

- 将厚度为 120 μm 的聚乙烯醇膜浸渍于按照质量计含有碘 1 份、硼酸 4 份的水溶液 100 份中，在 50℃ 的温度下拉伸 4 倍，制成偏振子。采用完全皂化型聚乙烯醇 5% 的水溶液作粘接剂，在该偏振子的两个表面上，贴合偏振片保护膜，该保护膜是这样形成的，在 60℃ 的温度下，浸渍于 2 摩尔/L 的氢氧化钠水溶液中达 2 分钟，对其进行水洗后，在 100℃ 的温度下进行 10 分钟
- 30

干燥，其厚度为 80  $\mu\text{m}$ 。

使按照实施例 3 制作的各种光学补偿膜和偏振片与下述方向基本保持平行，该方向指相对偏振片的透射轴提供光学补偿膜的纤维素酯膜支承体的面内最大折射率的方向，并且光学各向异性层位于偏振片保护膜一侧，采用丙烯酸系粘接剂，将上述膜与偏振片贴合。

另一方面，作为实施例 3 制作的纤维素酯膜支承体的紫外线吸收剂，即蒂诺吉恩 326(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)6 份(质量)，蒂诺吉恩 109(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)4 份(质量)，蒂诺吉恩 171(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)1 份(质量)，改变为添加 2-羟基-4-苄氧基二苯甲酮 2 份(质量)，以相同方式制作光学补偿膜，同样将其与偏振片贴合。

另外，作为按照实施例 3 制作的纤维素酯膜支承体的紫外线吸收剂，除了不添加蒂诺吉恩 326(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)6 份(质量)，蒂诺吉恩 109(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)4 份(质量)，蒂诺吉恩 171(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)1 份(质量)以外，以相同的方式，制作光学补偿膜，同样将其与偏振片贴合。

从贴合有光学补偿膜的一侧，沿膜面的法线方向，通过氙长久耐候试验仪(xenon long live weather meter)以 7 万勒克斯(lux)的照度，在 40 $^{\circ}\text{C}$  的温度下，对这些贴合有光学补偿膜的偏振片进行强制老化处理达 500 个小时。将这些贴合有光学补偿膜的偏振片设置于液晶显示器中，以形成与实施例 3 同样的结构。老化试验前的全部试样在液晶显示器中为白色显示及黑色显示。

即使在老化试验后，在光学补偿膜的纤维素酯膜支承体中含有 2-[5-氯代(2H)苯并三唑]-2-基]-4-甲基-6-(叔丁基)苯酚与 2-[2H-苯并三唑-2-基]-4, 6-二叔戊基苯酚的试样，以及含 2-羟基-4-苄氧基二苯甲酮的试样，老化试验后未确认黑白显示发生变化。而呈现与实施例 3 相同的视角特性。但是，对于在光学补偿膜中的纤维素酯膜支承体中不含紫外线吸收剂的试样，通过老化试验，由于黑白显示稍有退化，特别是在黑色显示时，产生一定程度的漏光，故确认对比度降低。

由此，可以判定从提高耐久性的方面考虑，在光学补偿膜中的纤维素酯膜支承体上含有紫外线吸收剂是更优选的。

实施例 7

在实施例6制作的偏振子上贴合偏振片保护膜的偏振片中,将位于液晶盒一侧的偏振片保护膜改为按照实施例3制作的光学补偿膜D、K、L,制作偏振片。即,分别在60℃的温度下,在2摩尔/L的氢氧化钠水溶液中,浸渍光学补偿膜D、K、L达2分钟,对其进行水洗后,在100℃的温度下对其干燥10分钟,接着,采用丙烯酸系粘接剂,使具有光学补偿膜的各向异性层的一侧为偏振子一侧,使偏振子的透射轴与提供光学补偿膜的支承体的最大折射率的方向保持一致,将它们贴合,分别制成偏振片。

使用这些光学补偿膜D、L、M制成的偏振片,与实施例3同样操作,将NEC生产的LA-1529HM的TFT-TN液晶面板中的偏振片剥离后,用上述光学补偿膜D、L、M制成的偏振片来代替它,按照光学补偿膜与液晶盒的研磨方向保持一致的方式装配。与实施例3和实施例6同样,对液晶显示器的白色/黑色显示时的对比度之比、上下左右的视角进行评价后,确认本发明的效果。

#### 实施例8

《纤维素酯膜支承体10~18的制作》

通过下述的制造方法3,分别制作表5中列出的纤维素酯膜支承体10~13,采用制造方法4,分别制作表5中列出的纤维素酯膜支承体14~18。

#### (制造方法3)

按照质量计,将表5中列出的纤维素树脂(详细内容在下面描述)100份,乙基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯5份,磷酸三苯酯3份,二氯甲烷290份,乙醇60份放入密闭容器中,一边对混合物充分地进行搅拌,一边慢慢地升温,经60分钟上升到45℃,将其溶解。在容器内部,调整达到1.2个大气压。在采用安积滤纸(株)生产的安积滤纸No.244对该涂料进行过滤后,静置24小时,排除涂料中的气泡。

另外,与此不同,按照质量计,将上述纤维素三乙酸酯5份,蒂诺吉恩326(チバ・スペシヤルテイ・ケミカルズ(株)生产)6份,蒂诺吉恩109(チバ・スペシヤルテイ・ケミカルズ(株)生产)4份,蒂诺吉恩171(チバ・スペシヤルテイ・ケミカルズ(株)生产)以及AEROSIL R972V(日本アエロジル(株)生产)各1份,与二氯甲烷94份和乙醇8份混合,搅拌,使其溶解,配制紫外线吸收剂溶液。

按照质量计在上述涂料100份中,添加上述紫外线吸收剂溶液按照质量

计2份,通过固定式混合器,将它们充分混合,然后,从模具在30℃的温度下将涂料流涎到不锈钢带上。在从不锈钢带的内面,使接触25℃的温度的热水而进行温度控制的不锈钢带上,进行1分钟干燥,然后,在不锈钢带的内面上,使其接触15℃的凉水,保持15秒钟后,从不锈钢带上剥离。剥离时

5 网膜中的残余溶剂量按照质量百分比计为100%。

接着,通过夹钳夹持剥离的网膜的两端,同时使夹子间距沿宽度方向和流涎方向(长度方向)变化,采用双轴拉伸仪同时在120℃的温度下沿宽度方向拉伸1.21倍,沿流涎方向(长度方向)拉伸1.04倍。在拉伸结束后,一次将膜的温度冷却到80℃后,采用不同圆周速度的辊,在130℃的温度下沿长度方向

10 拉伸1.01倍。然后,一边用辊传送,一边在130℃的温度下,干燥10分钟,获得膜厚为100 $\mu$ m的纤维素酯膜。通过制造方法4制成的纤维素酯膜,通过锥度张力法卷于芯体直径为200mm的玻璃纤维增强树脂芯体上,使呈宽度为1m、长度1000m的膜辊状。此时,将温度为250℃的压花机压靠于膜端部上,对其进行厚度加工,防止膜之间粘接。

15 (制造方法4)

按照质量计,将表5中列出的纤维素树脂(详细内容在下面描述)100份,乙基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯5份,磷酸三苯酯3份,二氯甲烷290份,乙醇60份放入密闭容器中,一边对混合物充分地进行搅拌,一边慢慢地升温,经60分钟上升到45℃,将其溶解。在容器内部,调整达到1.2个大气压。

20 在采用安积滤纸(株)生产的安积滤纸No.244对该涂料进行过滤后,静置24小时,排除涂料中的气泡。另外,与此不同,按照质量计,将上述纤维素三乙酸酯3份,蒂诺吉恩326(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)3份,蒂诺吉恩109(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)4份,蒂诺吉恩171(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)5份,与二氯甲烷90

25 份和乙醇10份混合,搅拌,使其溶解,配制紫外线吸收剂溶液。

按照质量计在上述涂料100份中,添加上述紫外线吸收剂溶液按照质量计2份,通过固定式混合器,将它们充分混合,然后,从模具在35℃的温度下将涂料流涎在不锈钢带上。在从不锈钢带的内面,使接触35℃的温度的热水而进行温度控制的不锈钢带上,进行1分钟干燥,然后,在不锈钢带的内

30 面上,使其接触15℃的凉水,保持15秒钟后,从不锈钢带上剥离。剥离时网膜中的残余溶剂量按照质量百分比计为70%。

接着,通过夹钳夹持剥离的网膜的两端,同时使夹子间距沿宽度方向和流涎方向(长度方向)变化,采用双轴拉伸仪同时在 120℃ 的温度下沿宽度方向拉伸 1.33 倍,沿流涎方向(长度方向)拉伸 1.00 倍。在拉伸结束后,在将膜的温度冷却到 80℃ 后,采用不同圆周速度的辊,在 130℃ 的温度下,沿长度方向拉伸 1.01 倍。然后,一边用辊传送,一边在 130℃ 的温度下,干燥 10 分钟,获得膜厚为 80 μm 的纤维素酯膜。

该纤维素酯膜通过锥度张力法卷于芯体直径为 200mm 的玻璃纤维增强树脂芯体上,使呈宽度为 1m、长度 1000m 的膜辊状。此时,将温度为 250℃ 的压花机压靠于膜端部上,对其进行厚度加工,防止膜之间粘合。

10 上述制造方法 3 和 4 分别采用的纤维素树脂的具体成分如下所述。

纤维素树脂 11:乙酰基取代度为 2.65 的醋酸纤维素(数均分子量为 170000)

纤维素树脂 12:将乙酰基取代度为 2.92 的醋酸纤维素(数均分子量为 200000)与乙酰基取代度为 2.45 的醋酸纤维素(数均分子量为 100000)混合,按照混合后的平均乙酰基取代度为 2.65 的方式进行调整。

纤维素树脂 13:将乙酰基取代度为 2.51 的醋酸纤维素(数均分子量为 150000)与乙酰基取代度为 2.86 的醋酸纤维素(数均分子量为 180000)混合,按照混合后的平均乙酰基取代度为 2.65 的方式进行调整。

纤维素树脂 14:乙酰基取代度为 2.10,丙酰基取代度为 0.80(数均分子量为 120000)。

纤维素树脂 15:乙酰基取代度为 1.80,丙酰基取代度为 0.90(数均分子量为 120000)

按照与实施例 3 相同的方式,测定纤维素酯树脂的数均分子量。另外,分别针对所获得的纤维素酯膜支承体 10~18,在面内方向的光程差( $R_o$ )(nm),厚度方向的光程差  $R_t$ (nm、 $R_t/R_o$ )的测定中,采用自动双折射计 KOBRA-21ADH(王子计测机器(株)生产),在 23℃、55%RH 的环境下,获得波长为 590nm 的条件下的光程差的角度特性值。

上述的纤维素酯膜支承体 10~18 的特性列于表 5 中。

表 5

纤维素酯膜 支承体 No.	树脂	制造方法	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	$R_o$ (nm)	$R_t$ (nm)	$R_t/R_o$
12	11	制造方法 3	100	67.3	70.8	1.05
13	12	制造方法 3	100	66.3	72.8	1.10
14	13	制造方法 3	100	71.4	64.7	0.91
15	14	制造方法 3	100	70.4	74.2	1.05
17	11	制造方法 4	80	54.6	50.3	0.92
18	12	制造方法 4	80	54.1	58.2	1.08
19	13	制造方法 4	80	59.5	52.0	0.87
20	14	制造方法 4	80	62.6	70.1	1.12
21	15	制造方法 4	80	64.4	71.6	1.11

这些膜的面内最大折射率方向基本上与制造方法 4~6 中的流涎方向约相垂直(也称为基本相垂直), 相对流涎方向均在  $\pm 1^\circ$  的范围内。

#### 5 《光学补偿膜 AA 的制作》

如表 6 所示, 在对纤维素酯膜支承体 12 进行后述等离子处理后, 将后述的析出阻挡层 2、取向层 2、光学各向异性层(LC-2), 依次以长尺寸(涂敷长度为 200m, 涂敷宽度为 0.97m)涂敷并加以叠置制作光学补偿膜试样 AA。各种工序与实施例 3 的工序相同, 使长尺寸的辊进行传送, 连续地进行处理, 10 通过卷绕成辊状设置 1 层。在该工序中依次进行叠置, 得到表 5 构成的光学补偿膜。

#### 《光学补偿膜试样 BB~MM 的制作》

除了采用表 6 给出的构成以外, 与光学补偿膜试样 AA 同样制作, 制成的光学补偿膜试样 BB~MM 分别示于表 6。

15 制作光学补偿膜试样时所采用的等离子处理、含有有机酸基的聚合物层的涂敷、析出阻挡层 1 或 2 的制作、取向层 1 或 2 的涂敷、液晶层 1 或 2 的涂敷等按照与实施例 3 相同的方式进行, 按照前述的方式, 涂敷长尺寸并加以设置。各试样的涂敷长度为 200m, 相对 1m 的支承体宽度, 以涂敷宽度 0.97m 进行涂敷, 按照与实施例 3 相同的方式进行处理。另一方面, 采用研 20 磨辊, 使取向层 1 和 2 的研磨处理的方向与支承体的流涎方向保持一致进行旋转, 在传送膜的同时进行处理。

分别针对按照上述方式获得的光学补偿膜 AA~MM，按照与实施例 3 相同的方式，测定光学各向异性层的平均倾斜角、光学各向异性层的取向膜一侧的倾斜角。另外，按照与实施例 3 相同的方式，进行视角的评价，各试样的结果列于表 7 中。但是，光学补偿膜试样 MM 为光学补偿膜不存在时的结果。所获得的结果列于表 7 中。

表 6

光学补偿膜		AA	BB	CC	DD	EE	FF	GG	HH	II	JJ	KK	LL	MM
光学各向异性层	液晶层 2	○	-	○	-	-	-	○	○	○	○	○	○	-
	液晶层 1	-	○	-	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-
光取向层	取向层 2	○	-	○	-	-	-	○	○	○	○	○	○	-
	取向层 1	-	○	-	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-
析出阻挡层	2	○	-	-	-	-	○	-	-	-	○	-	-	-
	1	-	-	-	-	○	-	○	○	○	-	○	○	-
有机酸聚合物层		-	○	○	○	-	-	-	-	-	○	-	-	-
等离子处理		○	-	-	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-
纤维素酯膜支承体 No.		12	13	14	15	12	14	15	17	18	19	20	21	-

○：使用

-：未使用

10

表 7

光学补偿膜	AA	BB	CC	DD	EE	FF	GG	HH	II	JJ	KK	LL	MM
光学各向异性层的平均倾角	30	27	30	27	27	27	30	30	30	30	30	30	-
视角(上)	49	52	47	53	46	44	54	46	48	47	51	52	24
视角(下)	68	71	66	73	64	65	74	68	72	69	72	73	47
视角(左)	70	72	63	75	69	62	76	63	66	62	73	74	41
视角(右)	70	72	63	75	69	62	76	63	66	62	73	74	41
	本 发 明	本 发 明	本 发 明	本 发 明	本 发 明	本 发 明	本 发 明	本 发 明	本 发 明	本 发 明	本 发 明	本 发 明	比 较 例

从表 7 知道, 与比较例的试样相比较, 本发明的光学补偿膜(光学各向异性体)可显著地改善液晶显示装置的视角特性。

#### 实施例 9

除了不进行等离子处理以外, 按照与实施例 8 中描述的光学补偿膜(光学各向异性体)试样 AA 的制作相同的方式制作 AA'。光学特性完全相同。

除了不设置含有机酸基的聚合物层以外, 按照与实施例 8 中的 JJ 相同的方式制作 JJ'。光学特性完全相同。

针对这些试样, 进行下述的粘接性试验。

按照 JIS K 5400 进行网格试验。具体来说, 在涂敷面上按照 1mm 的间距, 沿纵、横向形成 11 个缝隙, 构成 100 个 1mm 方形网格。在其上粘贴塞璐玢胶带, 按照 90 度的角度, 快速剥离, 未剥离而残留的网格的数量由 m 表示, 表示为 m/100。

○ :  $0 \leq m < 30$

粘接性高, 优良

△ :  $31 \leq m < 50$

在一定程度上剥离, 实际应用没有问题的水平。

15

× :  $51 \leq m < 100$

剥离显著, 实际应用有问题。

试样 No.	AA	AA'	JJ	JJ'
粘接性	○	△	○	△

根据上述结果知道, 通过在纤维素酯膜支承体上进行等离子处理, 或设置含有机酸基的聚合物层, 本发明的光学补偿膜的粘接性显著提高。

20

对于实施例 8 的其它试样也进行等离子处理或设置包含有机酸基的聚合物层, 对其效果同样进行比较, 可以确认粘接性提高。

#### 实施例 10

在支承体 12 的制作中, 除了未添加乙基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯 5 份(质量), 磷酸三苯酯 3 份(质量)以外, 与支承体 12 相同, 按照与制造方法 4 相同的方式, 制作支承体 12'。在其上, 制作与表 5 的光学补偿膜 GG 相同的层结构的光学补偿膜 GG'。按照 1m×50cm 的尺寸裁剪光学补偿膜 GG 和 GG', 在 80℃、90%RH 的气氛下, 进行 50 个小时老化试验。

25

在上述老化试验的前后, 对提供光学补偿膜中的纤维素酯膜支承体面内的最大折射率方向的尺寸变化进行比较。

30

$$\text{尺寸变化}(\%) = (\text{老化试验后的长度} / \text{老化试验前的长度} - 1) \times 100$$

## 光学补偿膜 GG

## 光学补偿膜 GG'

尺寸变化

0.02%

-0.6%

根据上述结果判定，纤维素酯膜支承体的增塑剂添加可减小尺寸变化。特别是在光学特性重要的液晶显示装置采用光学补偿膜の場合，因尺寸变化所造成的光学特性的变化较小，这是可喜的。

5

即使实施例 8 的其它试样，也制成同样的试样进行评价时，所有试样的尺寸变化均减小。

## 实施例 11

按照与实施例 8 相同的方式制作偏振片保护膜。此时，所采用的保护膜通过锥度张力法卷绕成宽度 1m、长度 1000m 的膜辊状，将其作为偏振片保护膜。

10

## 《偏振片的制作》

按照与实施例 6 相同的方式，对 120 μm 厚度的聚乙烯醇膜进行处理，制作长度为 800m 的长尺寸偏振片辊。

15

通过与实施例 6 相同的方法，把按照实施例 8 制作的各种光学补偿膜的 80m 辊一边把长尺寸偏振片辊传送一边连续地贴合。此时，偏振片的透射轴相对辊的传送方向，在辊膜面内相垂直。相对该偏振片辊透射轴，与给出已贴合的光学补偿膜的纤维素酯膜支承体的面内最大折射率的方向基本上相平行，并且按照光学各向异性层位于偏振片保护膜一侧的方式，采用丙烯酸系粘接剂连续地以长尺寸贴合。

20

作为按照实施例 8 制作的纤维素酯膜支承体的紫外线吸收剂，即蒂诺吉恩 326(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)6 份，蒂诺吉恩 109(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)4 份，蒂诺吉恩 171(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)产生)1 份，用添加 2-羟基-4-苄氧基二苯甲酮 2 份来代替，制作同样的光学补偿膜，以相同方式将其与偏振片贴合。

25

另外，作为按照实施例 8 制作的纤维素酯膜支承体的紫外线吸收剂，除了不添加蒂诺吉恩 326(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)6 份，蒂诺吉恩 109(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)4 份，蒂诺吉恩 171(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)产生)1 份以外，以相同的方式制作光学补偿膜，以相同方式将其与偏振片贴合。

30

裁剪贴合有这些光学补偿膜的偏振片，从贴合有光学补偿膜的一侧，沿

膜面的法线方向，通过氙长久耐候试验仪以 7 万勒克斯(lux)的照度，在 40℃ 的温度下，对该偏振片进行强制老化处理达 500 个小时。将这些贴合有光学补偿膜的偏振片设置于液晶显示装置中，以形成与实施例 8 相同的构成，老化试验前的全部试样为液晶显示器中的白色显示以及黑色显示。

- 5 对于在光学补偿膜的纤维素酯膜支承体中含有 2-[5-氯代(2H)-苯并三唑-2-基]-4-甲基-6-(叔丁基)苯酚与 2-[2H-苯并三唑-2-基]-4, 6-二叔戊基苯酚的试样，以及含 2-羟基-4-苄氧基二苯甲酮的试样，即使在老化试验后，也未发现黑白显示发生变化。另外，呈现与实施例 8 相同的视角特性。但是，对于在光学补偿膜的纤维素酯膜支承体中不包含紫外线吸收剂的试样，通过老化
- 10 试验，黑白显示稍有退化，特别是在黑色显示时，产生一定程度的漏光，故确认对比度降低。

由此判定从提高耐久性的方面来说，在光学补偿膜中的纤维素酯膜支承体上含有紫外线吸收剂是更优选的。

#### 实施例 12

- 15 在实施例 11 制作的偏振子上贴合偏振片保护膜的偏振片辊中，将位于液晶盒一侧的偏振片保护膜改为按照实施例 8 制作的光学补偿膜 DD、KK、LL，与实施例 11 同样制作偏振片。即，分别在 60℃ 的温度下，在 2 摩尔/L 的氢氧化钠水溶液中，浸渍光学补偿膜 DD、KK、LL 达 2 分钟，对其进行水洗后，在 100℃ 的温度下干燥 10 分钟，接着，按照具有光学补偿膜的各向
- 20 异性层的一侧为偏振子的一侧的方式，采用丙烯酸系粘接剂，使偏振子的透射轴与提供光学补偿膜的支承体的最大折射率的方向保持一致，将它们贴合，分别制成偏振片。

- 使用这些光学补偿膜 DD、KK、LL 制作的偏振片，与实施例 8 相同的方式，将 NEC 生产的 LA-1529HM 的 TFT-TN 液晶面板中的偏振片剥离后，
- 25 用上述光学补偿膜 DD、KK、LL 制作的偏振片来代替它，按照光学补偿膜与液晶盒的研磨方向保持一致的方式装配。按照与实施例 8 和实施例 11 相同的方式，确认液晶显示器的白色/黑色显示时的对比度之比，在对上下左右的视角进行评价后，可以确认本发明的效果。

#### 实施例 13

- 30 在耐热性聚酰亚胺膜上涂敷サンエバ-5291(日产化学社生产)使达到干燥膜厚 0.1 μm。在 110℃ 的温度下，对其进行 3 小时干燥，然后进行研磨处

理，获得取向膜。接着，通过相同的处理设置实施例3的取向层1和液晶层1。

其次，在该液晶层上涂敷紫外线硬化型粘接剂后，沿液晶层1的最大折射率方向投影到聚酰亚胺膜面上的方向与本发明的支承体1的x方向保持垂直的方向，进行叠置，照射高压水银灯的光，使粘接剂硬化，然后，将聚酰亚胺膜剥离，将其去除，制作光学补偿膜P。此时，液晶层通过粘接剂在本发明的支承体上形成。从光学方面来说，粘接层是各向同性的。

与实施例3相同，按照图6的构成，设置本发明的光学补偿膜P。光学各向异性层的平均倾斜角通过与实施例3相同的方法进行测定的结果表明，其与光学补偿膜A的场合相同。但是，光学补偿膜中的液晶性化合物的倾斜角度，具有与图6的光学各向异性层相反的结构。这是因为通过上述方法进行叠置所造成的。因此，图6中的24a指在光学各向异性层中的取向层一侧倾斜角较高、相对厚度方向倾斜角减小的构成，但是光学补偿膜P与此相反，取向层一侧的倾斜角较低，相对厚度方向增加。

在按照与实施例3相同的方式对光学补偿膜P进行评价时，可以确认与光学补偿膜A具有相同的效果。

由此表明，通过改变取向层的材料或液晶材料，按照实施例3的方式，直接涂敷在本发明的支承体上则可以得到光学补偿膜P的构成，该法也包含在本发明中，而涂敷方法并不限于本发明的实施例。

## 20 实施例14

### (制造方法5)

按照质量计，将表5中列出的100份纤维素树脂11，乙基邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯5份，磷酸三苯酯3份，二氯甲烷290份，乙醇60份放入密闭容器中，一边对混合物充分地搅拌，一边慢慢地升温，经60分钟上升到45℃，将其溶解。在容器内部调整达到1.2个大气压。在采用安积滤纸(株)生产的安积滤纸No.244对该涂料进行过滤后，静置24小时，排除涂料中的气泡。

另外，与此不同，按照质量计，将上述100份纤维素树脂11，蒂诺吉恩326(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)6份，蒂诺吉恩109(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)4份，蒂诺吉恩171(チバ・スペシャルテイ・ケミカルズ(株)生产)以及AEROSIL R972V(日本アエロジル(株)生产)

各 1 份，与二氯甲烷 94 份和乙醇 8 份混合，搅拌，使其溶解，配制紫外线吸收剂溶液。按照质量计在上述涂料 100 份中，添加上述紫外线吸收剂溶液按照质量计 2 份，通过固定式混合器，将它们充分混合，然后，从模具在 30℃ 的温度下将涂料流涎到不锈钢带上。在从不锈钢带的内面，在接触 25℃ 的温度的热水而进行温度控制的不锈钢带上，进行 1 分钟干燥，然后，在不锈钢带的内面上，使其接触 15℃ 的凉水，保持 15 秒钟后从不锈钢带上剥离。剥离时网膜中的残余溶剂量按照质量百分比计为 100%。

接着，通过夹钳夹持剥离的网膜的两端，同时使夹钳间距沿宽度方向和流涎方向(长度方向)变化，采用双轴拉伸仪同时在 120℃ 的温度下沿宽度方向拉伸 1.1 倍，沿流涎方向(长度方向)拉伸 1.1 倍。另外，一边传送辊筒，一边在 130℃ 的温度下，干燥 10 分钟，获得纤维素酯膜。该纤维素酯膜通过锥度张力法卷于芯体直径为 200mm 的玻璃纤维增强树脂芯体上，使形成宽度为 1m、长度 1000m 的膜辊状。此时，将温度为 250℃ 的压花机压靠于膜端部上，对其进行厚度加工，防止膜之间粘接，制作支承体 23。此时的光学特性为： $R_o=4\text{nm}$ ， $R_t=95\text{nm}$ 。

在长度为 15m、温度为 140 的热处理区域内，通过拉幅机拉伸法，沿宽度方向拉伸 1.2 倍，并且沿传送方向拉伸 1.02 倍。此时的传送速度为 1m/秒。在 80℃ 的温度下对传送到热处理区域之外的膜处理 5 分钟后，一边在室温下，将其放置冷却，一边将膜卷起，制作支承体 12'。

此时的光学特性为： $R_o=65\text{nm}$ 、 $R_t=70.1\text{nm}$ 、膜厚=95nm。另外，x 方向与拉伸过的宽度方向保持一致。

在该支承体 12' 上，按照与实施例 3 的光学补偿膜 A 相同的方式制作光学补偿膜，此时，与实施例 3 相比较，可以确认本发明的效果。

#### 实施例 15

#### 25 (制造方法 6)

与制造方法 5 的支承体 23 同样操作制作支承体 24。

在该支承体 24 的辊膜上，设置二氯甲烷浴(1.5m×0.5m×1.5m)，将支承体 24 的辊膜卷绕到不锈钢辊( $\phi=100\text{mm}$ ，长度 1.3m)上，使不锈钢辊移动，浸渍涂敷二氯甲烷。一边使浸渍涂敷的辊膜干燥，一边与实施例 12 相同，将其传送到热处理区域。位于热处理区域入口处的辊膜的二氯甲烷溶剂量，按照质量百分比计，为辊膜的干燥质量 70%。在 50℃ 的热处理区域内，通过

拉幅机拉伸法，沿宽度方向拉伸 1.35 倍，并且沿传送方向拉伸 1.02 倍。此时的传送速度为 1m/秒。在 80℃ 的温度下对传送到热处理区域之外的膜处理达 5 分钟后，一边在室温下放置冷却，一边将其卷起，制作支承体 24'。

此时的光学特性为： $R_o=61\text{nm}$ 、 $R_t=68.5\text{nm}$ 、膜厚=98nm。另外，x 方向  
5 与上述拉伸的宽度方向保持一致。

在支承体 24' 上，按照与实施例 3 的光学补偿膜 A 相同的方式，制作光学补偿膜 R，与实施例 3 相比较可确认本发明的效果。

### 本发明的效果

10 本发明提供一种光学补偿膜，其 TN-TFT 等 TN 型 LCD 的视角特性，即从倾斜方向观看到画面的对比度、显色、明暗的反转现象可简单地得到改善，另外，采用上述光学补偿膜，可以提供以简单的结构显著改善视角的偏振片和液晶显示装置。

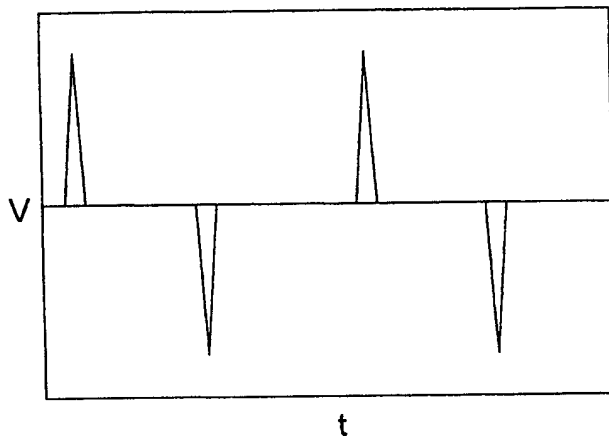


图 1

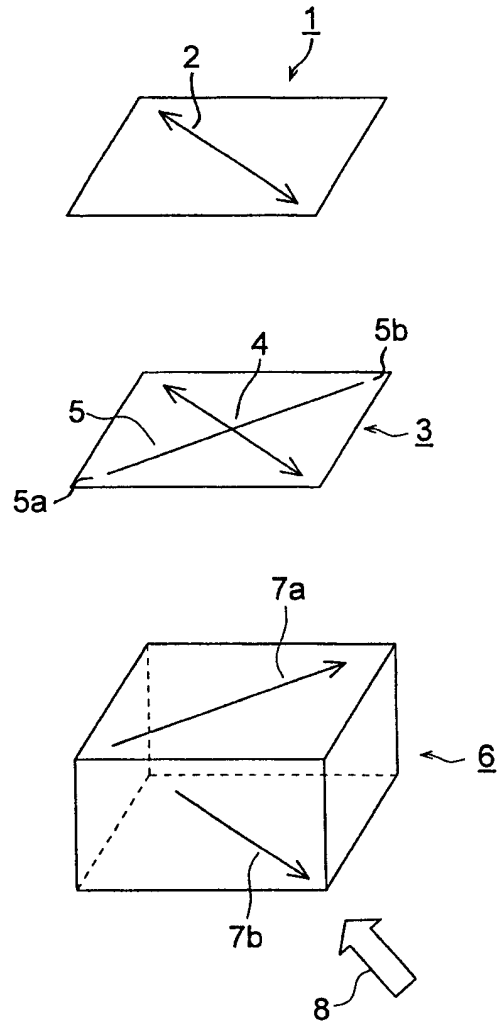


图 2

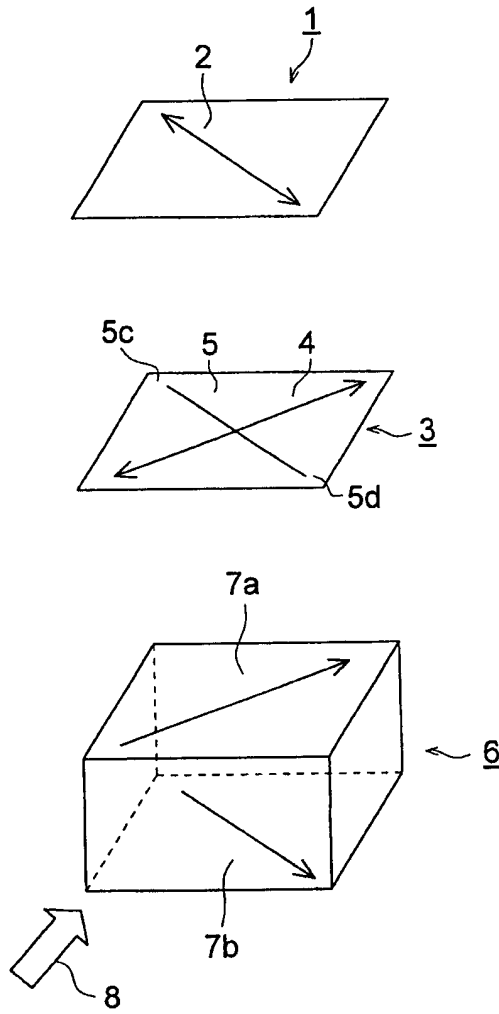


图 3

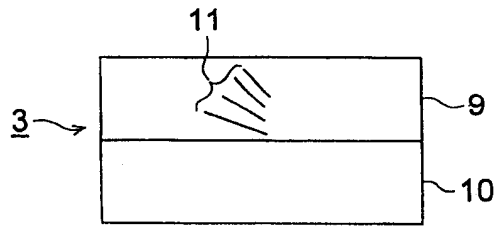


图 4(a)

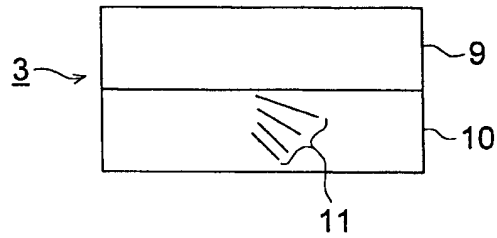


图 4(b)

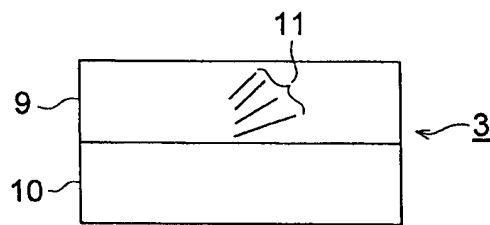


图 5(a)

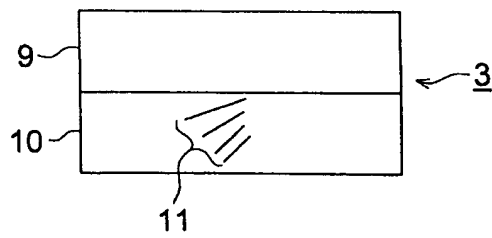


图 5(b)

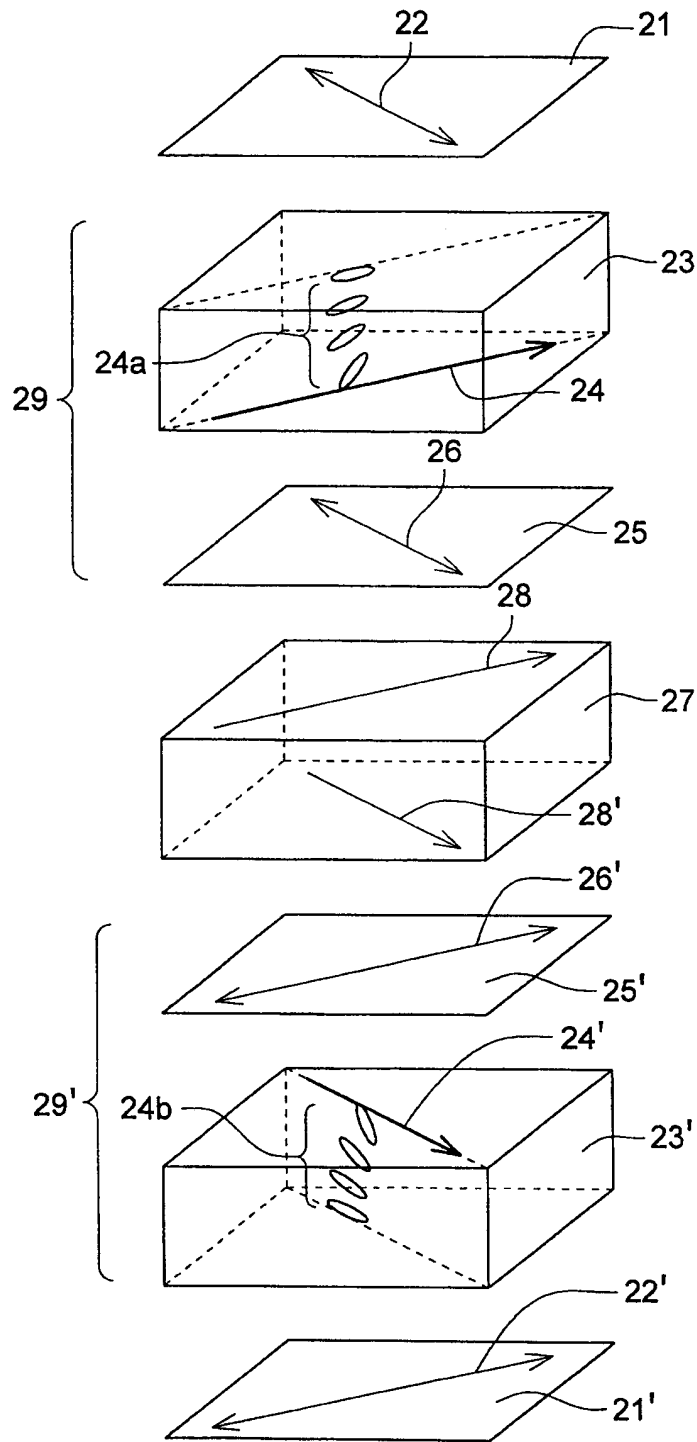


图 6

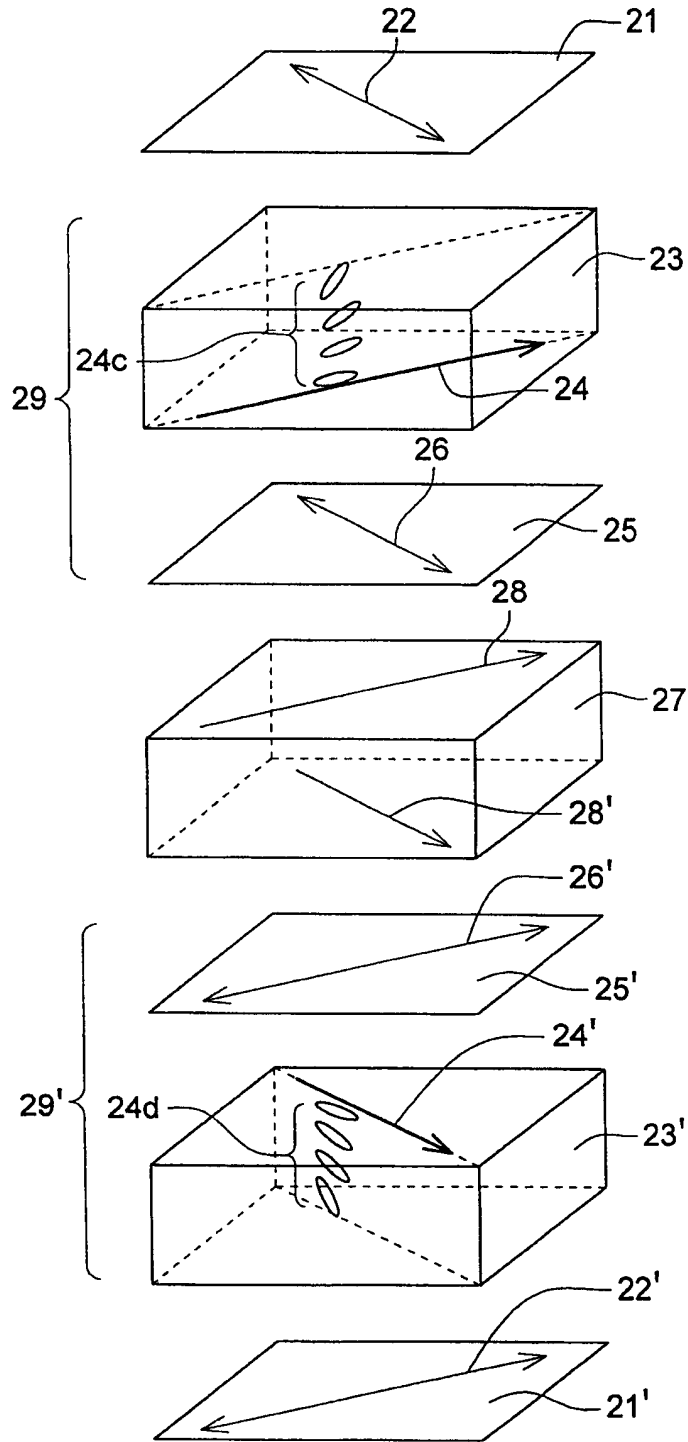


图 7

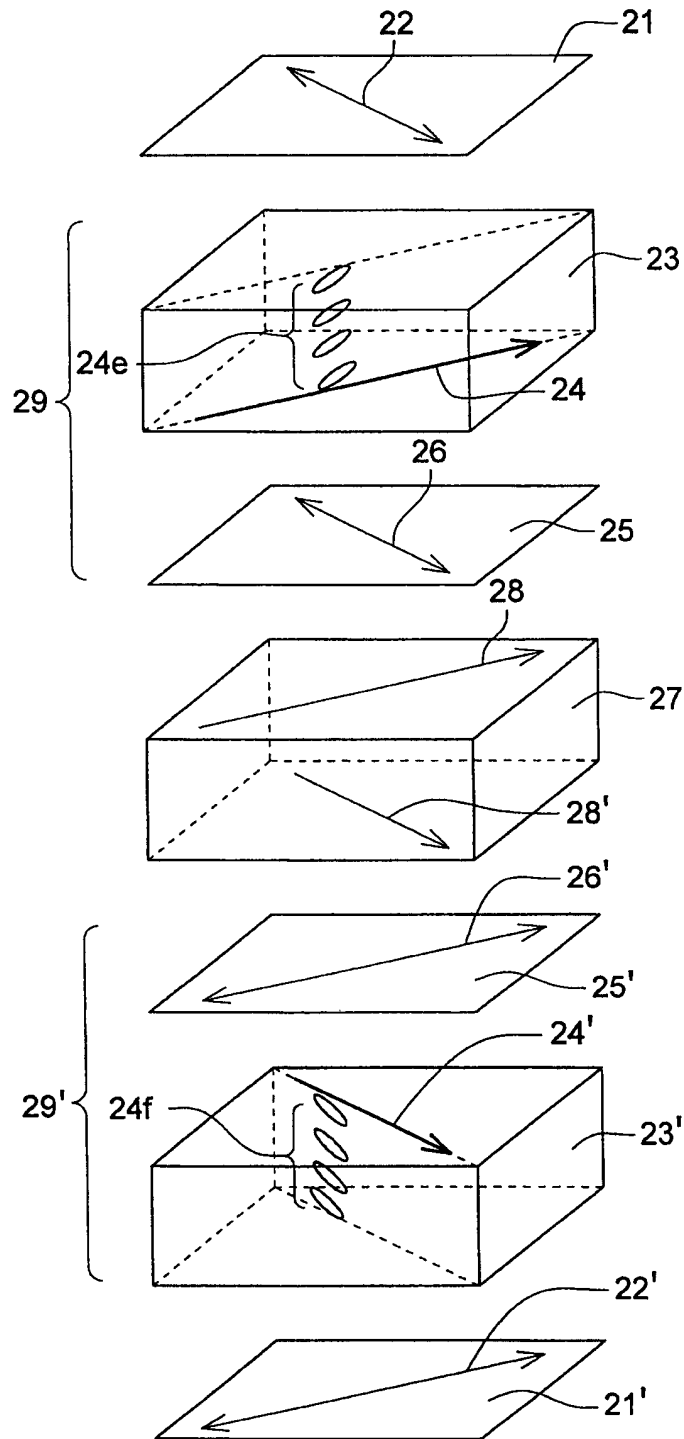


图 8

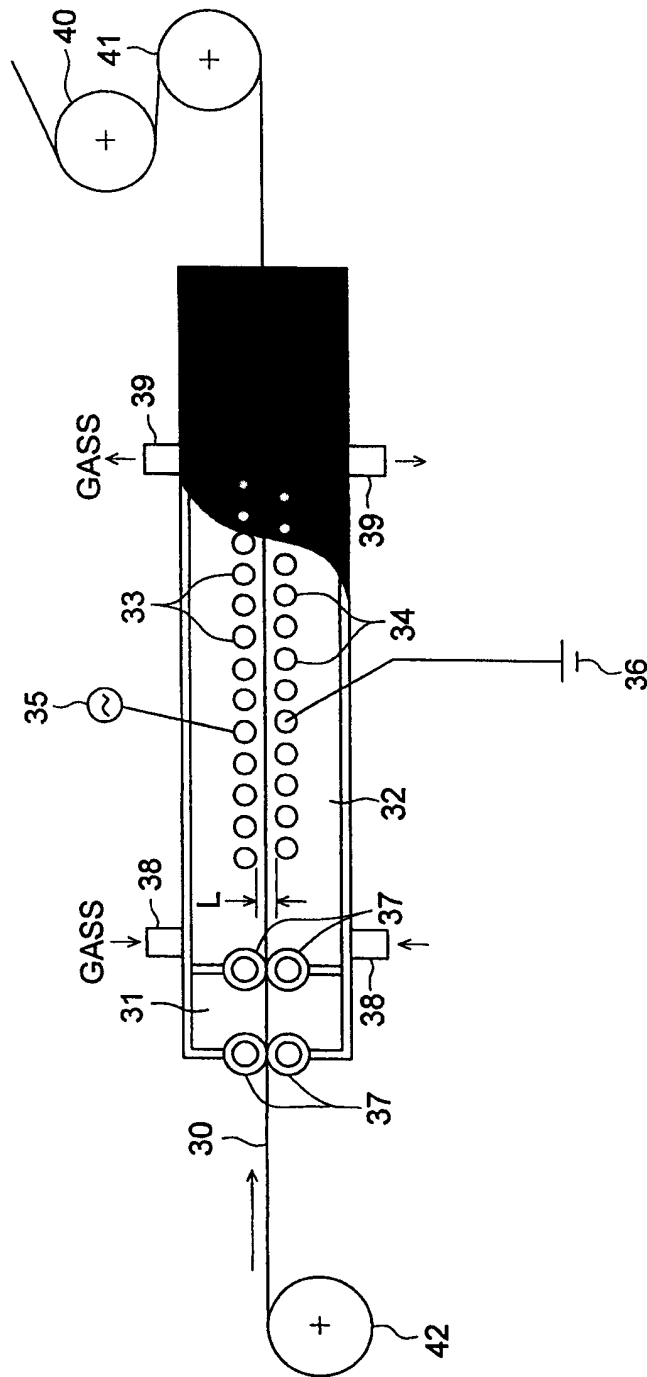


图 9