

**發明專利說明書**

PD1084333

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97/37023

※申請日期：97.9.26

※IPC 分類：G02F 1/1335 (2006.01)

G02F 1/13363 (2006.01)

G08L 33/06 (2006.01)

G08K 5/3492 (2006.01)

G08K 5/45 (2006.01)

**一、發明名稱：(中文/英文)**

液晶顯示裝置

LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

**二、申請人：(共 1 人)**

姓名或名稱：(中文/英文)

富士軟片股份有限公司(富士フイルム株式会社)

FUJIFILM CORPORATION

代表人：(中文/英文)

古森重隆/KOMORI, SHIGETAKA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區西麻布 2 丁目 26 番 30 號

26-30, Nishiazabu 2-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

**三、發明人：(共 3 人)**

姓名：(中文/英文)

1. 大橋祐介/OHASHI, YUSUKE

2. 矢內雄二郎(矢内雄二郎)/YANAI, YUJIRO

3. 中山元/NAKAYAMA, HAJIME

國籍：(中文/英文)

1. ~ 3. 日本/Japan

#### 四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- |       |           |                |
|-------|-----------|----------------|
| 1. 日本 | 2007/9/28 | 特願 2007-256819 |
| 2. 日本 | 2007/9/28 | 特願 2007-256885 |
| 3. 日本 | 2008/9/24 | 特願 2008-245034 |

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於液晶顯示裝置。

### 【先前技術】

液晶顯示裝置由於低電壓・低消耗電力，可小型化・薄膜化等的各式各樣優點，廣泛利用於個人電腦或攜帶式機器的監視器、電視用途。如此的液晶顯示裝置，取決於液晶胞內的液晶分子之排列狀態，有提案各式各樣的模式。

以往，在各種液晶顯示裝置中，以光學補償為目的，使用相位差板。作為如此的相位差板，可舉出光學二軸相位差板，此等主要係可藉由輥間拉引延伸法、輥間壓縮拉伸法、拉幅機橫一軸拉伸法等各種聚合物薄膜拉伸法等或(例如參照專利文獻 1)、二軸拉伸使具有異方向性的方法等來製作(例如參照專利文獻 2)。此外，亦有併用具有正的光學異方向性之一軸拉伸聚合物薄膜、與面內的相位差值小的具有負的光學異方向性之二軸拉伸聚合物薄膜的相位差板(參照專利文獻 3)，或不是如前述的拉伸方法，例如依照聚醯亞胺的性質，在基板上將可溶性聚醯亞胺薄膜化，而賦予負的一軸性之相位差板(例如參照專利文獻 4)。

藉由如前述的薄膜拉伸技術等，對所形成的拉伸薄膜，例如可賦予  $n_x > n_y > n_z$  的光學特性。此處， $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$  各自表示前述薄膜的 X 軸、Y 軸及 Z 軸的折射率，X 軸係

表示薄膜面內的最大折射率之軸方向，Y 軸係相對於前述面內的前述 X 軸呈垂直的軸方向，Z 軸表示與前述 X 軸及 Y 軸垂直的厚度方向。具有如此光學特性的雙折射性薄膜，例如若配置在液晶顯示裝置的液晶胞與偏光鏡之間，則可將前述液晶顯示裝置的顯示特性廣視野角化，故適用作為前述液晶胞的視角補償薄膜。

又，對於各種液晶顯示裝置的顯示模式，用於改善視野角特性等的相位差板、光學補償薄膜之特性係各式各樣，對於彼等所對應的相位差板、光學補償薄膜之支持體的要求性能亦各式各樣。結果，對於提高相位差板或光學補償薄膜的支持體之光學異方向性、或提高光學的等方向性等之要求係多樣化，而且從顯示光學特性，例如正面對比的提高之觀點來看，對相位差板或光學補償薄膜的霧度等之光學性能的要求亦變嚴格。

另外，於偏光板保護膜及許多的相位差板或光學補償薄膜，以往至今使用光學等方向性高、透濕性豐富、與作偏光鏡所用的 PVA 之接著性高的乙酸纖維素薄膜。

然而，最近於液晶顯示裝置中，由於長時間的使用時等，內部的電路或背光的放熱而使面板溫度上升，而且於高溫高濕度或低濕的過苛環境下使用時，上述偏光板的保護膜之三乙醯纖維素薄膜由於溫度、濕度或時間經時， $R_e$ 、 $R_{th}$  等的光學特性、含水率或尺寸等的物理特性發生變化，其光學補償能力發生變化，黑顯示時漏光、色調變化、或影像發生不均係被視為問題。



另一方面，專利文獻 5 中揭示將含有含內酯環的聚合物當作主成分、或是含有含內酯環的聚合物與其它熱塑性樹脂的熱塑性樹脂材料，各在特定條件下進行薄膜化或薄片，除了透明性或耐熱性，還具有適合於光學用保護膜、光學薄膜、光學薄片的光學特性或機械的特性之光學用面狀熱塑性樹脂組成物。

又，作為液晶顯示裝置的模式，以往之主流為 TN 模式，其係在由液晶胞的下側基板朝向上側基板呈約  $90^\circ$  扭曲的排列狀態。

一般地，液晶顯示裝置係由液晶胞、光學補償片、偏光鏡所構成。光學補償片係用於消除影像著色、擴大視野角，其使用在經拉伸的雙折射薄膜或透明薄膜上塗布有液晶的薄膜。例如，專利文獻 6 中揭示將碟狀液晶塗布於三乙醯纖維素薄膜上，使配向而固定化的光學補償片，採用於 TN 模式的液晶胞，以擴大視野角的技術。然而，大畫面之想要從各種角度觀看的電視用途之液晶顯示裝置，對於視野角依賴性的要求係嚴格，即使利用如前述的手法也無法滿足要求。因此，研究 IPS(面內切換)模式、OCB(光學補償彎曲)模式、VA(垂直配向)模式等之與 TN 模式不同的液晶顯示裝置。特別地，VA 模式由於對比高、製造的良率比較高，故作為電視用的液晶顯示裝置(LCD)係受到注目(專利文獻 6)。

作為擴大如此的液晶顯示裝置之視野角度，即使從傾斜方向看時也能維持高對比，不易發生階調反轉的液晶顯

示裝置，亦已知使用視野角補償用的相位差薄膜之液晶顯示裝置。作為視野角補償用的相位差薄膜，例如已知面內的遲滯值( $R_e$ )大約 0 的在薄膜面的垂直方向具有光學軸的負的一軸性相位差薄膜， $R_e$  為 100nm 以下的薄膜之厚度方向的遲滯值( $R_{th}$ )為 100nm 以上的二軸性相位差薄膜等。此等相位差薄膜的材質，例如已知有聚碳酸酯系高分子、聚芳酯系高分子、聚酯系高分子等的芳香族系高分子、或丙烯酸系高分子、環狀聚烯烴系高分子等(專利文獻 7)。

專利文獻 8 中揭示藉由使用具有特定的光彈性係數及  $R_e$ 、 $R_{th}$  展現性的高分子，而具有視野角補償機能且減低高溫暴露時的對比不均之技術。

專利文獻 9 中揭示藉由具有特定的化學構造，以比較薄的膜，在可見光範圍(波長 400~700nm 的範圍)，顯示 1/4 波長板或 1/2 波長板的波長分散特性之相位差板。

專利文獻 10 中揭示以含內酯環的聚合物當作主成分的保護膜，藉由使用它，而獲得偏光鏡與保護膜的接著强度高，具有優異耐濕熱性的偏光板。然而，完全沒有揭示液晶顯示裝置中保護膜的配置位置與液晶顯示裝置的顯示性能之關係。

專利文獻 1：特開平 3-33719 號公報

專利文獻 2：特開平 3-24502 號公報

專利文獻 3：特開平 4-194820 號公報

專利文獻 4：特表平 8-511812 號公報

專利文獻 5：國際公開 WO2006/025445A1 號公報

專利文獻 6：日本發明專利第 2587398 號公報

專利文獻 7：特開平 11-95208 號公報

專利文獻 8：特開 2001-27707 號公報

專利文獻 9：特開 2006-171464 號公報

專利文獻 10：特開 2007-127892 號公報

## 【發明內容】

### 發明所欲解決的問題

因此，本發明之第 1 目的為提供光學性能的環境依賴性，尤其濕度依賴性小，而且正面對比優異，以及耐久性優異的液晶顯示裝置。

又，於專利文獻 7 中，因為使用由芳香族系高分子所成的相位差薄膜，於暴露在高溫時，有容易發生液晶顯示裝置的對比不均之問題。又，由丙烯酸系高分子或環狀聚烯烴系高分子所成的薄膜，因為液晶顯示裝置要求高的  $R_e$ 、 $R_{th}$ ，必須疊合使用 2 片或 3 片以上，於近年的價格競爭激烈之液晶顯示裝置業界中，與高成本、生產性降低有關而不宜，迫切希望以 1 片且減低高溫暴露時的對比不均之技術。

另外，於專利文獻 8 中，可明瞭所改良的高溫暴露時之對比不均的抑制係不充分，無法確保近年要求的液晶顯示裝置之顯示性能品質。再者，於以依順序積層有保護膜、偏光鏡、相位差薄膜的偏光板形態之高溫暴露試驗中，可明瞭發生偏光板的捲曲，對比不均更惡化。該對比不均係為即使在將光學用薄膜及其偏光板裝載於液晶顯示裝置

時，也能目視看到不均者，因此迫切希望開發出能減低高溫暴露時的對比不均之光學用薄膜。

本發明之第 2 目的為提供面內及膜厚方向遲滯值的表現性優異、偏光板加工適性優異、環境變化時耐久性優異、可廉價且生產性佳地製造之液晶顯示裝置。

即，本發明之前述第 1 目的與前述第 2 目的之共通目的為提供顯示性能與耐濕熱性兩者優異的液晶顯示裝置。

#### 解決問題的手段

發明人們為了解決上述問題，重複專心致力的檢討，結果發現以下所示的光學補償片、偏光板及液晶顯示裝置，終於完成本發明。

即，本發明之上述第 1 目的係藉由以下手段來達成。

[1]一種 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，係至少具有：光源；液晶胞，其具一對基板及被該基板所扶持的液晶層；及薄膜，其包含熱塑性樹脂組成物，該熱塑性樹脂組成物含有含內酯環的聚合物；其中該薄膜係配置在該液晶胞之靠近該光源側。

[2]一種 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其特徵為至少具有包含熱塑性樹脂的薄膜，該熱塑性樹脂組成物含有含內酯環的聚合物，該薄膜的面內遲滯值(R<sub>e</sub>)及厚度方向遲滯值(R<sub>th</sub>)各自為 10nm 以下，該薄膜上具有光學異方向性層。

[3]如前述[2]記載的 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其中前述光學異方向性層係藉由在前述薄膜上塗布液狀化的

聚合物而形成。

[4]如前述[2]記載的VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其中前述光學異方向性層包含聚醯亞胺。

本發明係藉由以下手段來達成上述第2目的。

[5]一種VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其具有液晶胞、配置在該液晶胞的外側之2片偏光板、及配置在該液晶胞與該偏光板之間的任一側之光學異方向性層，其中該光學異方向性層含有含內酯環的聚合物，該光學異方向性層的面內遲滯值 $Re$ 與厚度方向的遲滯值 $Rth$ 係滿足下述式(A)、(B)：

$$(A) 40\text{nm} \leq Re(550) \leq 275\text{nm}$$

$$(B) 0\text{nm} \leq Rth(550) \leq 275\text{nm}$$

[式中， $Re(550)$ 、 $Rth(550)$ 表示波長550(nm)的面內及厚度方向的遲滯值(nm)]。

[6]一種VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其具有液晶胞、配置在該液晶胞的外側之2片偏光板、配置在該液晶胞與該偏光板之間的兩側之光學異方向性層，其中該光學異方向性層含有含內酯環的聚合物，該光學異方向性層的面內遲滯值 $Re$ 與厚度方向的遲滯值 $Rth$ 係滿足下述式(C)、(D)：

$$(C) 30\text{nm} \leq Re(550) \leq 80\text{nm}$$

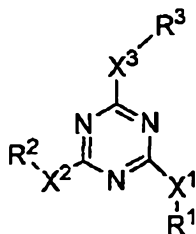
$$(D) 75\text{nm} \leq Rth(550) \leq 155\text{nm}。$$

[7]如[5]或[6]記載的VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其中前述含有含內酯環的聚合物之光學異方向性層，係含

有至少 1 種遲滯展現劑。

[8]如[7]記載的 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其中前述遲滯展現劑係下述通式(I)所示的化合物；

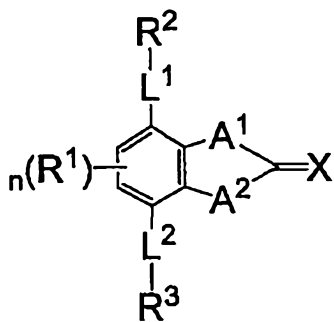
式(I)



(式中， $X^1$  係單鍵、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ 或  $S-$ ； $X^2$  係單鍵、 $-NR^5-$ 、 $-O-$ 或  $S-$ ； $X^3$  係單鍵、 $-NR^6-$ 、 $-O-$ 或  $S-$ 。而且， $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  各自獨立地係烷基、烯基、芳香族環基或雜環基， $R^4$ 、 $R^5$  及  $R^6$  各自獨立地表示氫原子、烷基、烯基、芳基或雜環基)。

[9]如[7]記載的 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其中前述遲滯展現劑係下述通式(II)所示的化合物；

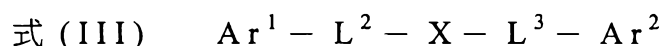
式(II)



(式中， $L^1$  及  $L^2$  各自獨立地表示單鍵或二價連結基。 $A^1$  及  $A^2$  各自獨立地表示從  $-O-$ 、 $-NR-$ ( $R$  表示氫原子或取代基)、 $-S-$ 及  $-CO-$ 所組成族群所選出的基。 $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  各自獨立地表示取代基。 $X$  表示第 6 族、第 5 族或第 4 族原子。 $n$

表示 0 至 2 的整數)。

[10]如[7]記載的 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其中前述遲滯展現劑係下述通式(III)所示的化合物；



(式中， $\text{Ar}^1$  及  $\text{Ar}^2$  各自獨立地係芳香族基， $\text{L}^2$  及  $\text{L}^3$  各自獨立地係從 -O-CO- 或 CO-O- 基中所選出的二價連結基，X 係 1,4-伸環己基、伸乙烯基或伸乙炔基)。

[11]如[5]～[10]記載的 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其中前述含有內酯環聚合物的光學異方向性層係在至少 1 方向被拉伸者。

[12]如[11]記載的液晶顯示裝置，其中前述拉伸時的拉伸倍率為 1.3～5 倍。

#### 發明的效果

依照本發明，可提供顯示性能與耐濕熱性兩者優異的液晶顯示裝置。

依照本發明的一實施形態，提供光學性能的環境依賴性，尤其濕度依賴性小，而且正面對比優異，以及耐久性優異的液晶顯示裝置。又，依照本發明的另一實施形態，可提供在廣範圍的視野角中可顯示高對比的影像，且減輕色移(從傾斜方向觀看時的色調變化)的 VA 模式液晶顯示裝置。而且，依照此實施形態，本發明的液晶顯示裝置係可藉由簡便的方法來製造。

#### **【實施方式】**

#### 實施發明的最佳形態

以下詳細說明本發明的內容。再者，本案說明書中的「 $\sim$ 」係以包含其前後記載的數值當作下限值及上限值的意思來使用。於本說明書中，烷基等的「基」只要沒有特別記載，則可具有取代基，也可不具有取代基。再者，於碳原子數被限定的基時，該碳原子數意味包含取代基所具有的碳原子數之數。又，實質上正交或平行係意味嚴密角度 $\pm 10^\circ$ 的範圍。

另外，於本說明書中， $Re(\lambda)$ 、 $Rth(\lambda)$ 係各自表示波長 $\lambda$ 時面內的遲滯值及厚度方向的遲滯值。 $Re(\lambda)$ 係於 KOBRA 21ADH 或 WR(王子計測機器(股)製)中將波長 $\lambda_{nm}$ 的光入射到薄膜法線方向而測定者。

所測定的薄膜，於以 1 軸或 2 軸的折射率橢圓體表示時，係藉由以下方法來算出  $Rth(\lambda)$ 。

$Rth(\lambda)$ 係將前述  $Re(\lambda)$ 、以面內的遲相軸(藉由 KOBRA 21ADH 或 WR 來判斷)當作傾斜軸(回轉軸)(無遲相軸時，以薄膜面內的任意方向當作回轉軸)，從相對於薄膜法線方向的法線方向起到一側 50 度為止，以 10 個等級從各個傾斜的方向將波長 $\lambda_{nm}$ 的光作入射而全部作 6 點測定，以所測定的遲滯值與平均折射率的假定值及所輸入的膜厚值為基礎，藉由 KOBRA 21ADH 或 WR 來算出。

上述中，於以自法線方向的面內遲相軸當作回轉軸，在某一傾斜角度具有遲滯值成為零的方向之薄膜的情況，將比該傾斜角度還大的傾斜角度之遲滯值的符號轉變為負後，藉由 KOBRA 21ADH 或 WR 來算出。



再者，以遲相軸作為傾斜軸(回轉軸)(無遲相軸時，以薄膜面內的任意方向當作回轉軸)，自任意傾斜的 2 個方向來測定遲滯值，以其值與平均折射率的假定值及所輸入的膜厚值為基礎，藉由下式(10)及式(11)亦可算出 Rth。

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

---式(10)

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

---式(11)

式中，上述的  $Re(\theta)$  表示自法線方向以角度  $\theta$  傾斜的方向中之遲滯值。

又，式(A)中的  $n_x$  表示面內的遲相軸方向之折射率， $n_y$  表示面內中與  $n_x$  正交的方向之折射率， $n_z$  表示與  $n_x$  及  $n_y$  正交的方向之折射率。

於所測定的薄膜無法以 1 軸或 2 軸的折射率橢圓體來表現者，即所謂沒有光學軸(optic axis)的薄膜之情況，係藉由以下方法來算出  $Rth(\lambda)$ 。

$Rth(\lambda)$  係將上述  $Re(\lambda)$ 、以面內的遲相軸(藉由 KOBRA 21ADH 或 WR 來判斷)當作傾斜軸(回轉軸)，從相對於薄膜法線方向自  $-50^\circ$  到  $+50^\circ$  為止的 10 個等級，從各個傾斜的方向將波長  $\lambda nm$  的光作入射而作 11 點測定，以所測定的遲滯值及平均折射率的假定值和所輸入的膜厚值為基礎，藉由 KOBRA 21ADH 或 WR 來算出。

又，於上述測定中，平均折射率的假定值係可使用聚合物手冊(JOHN WILEY & SONS 公司)、各種光學薄膜的型

錄值。於平均折射率的值不是已知的情況下，可使用阿貝折射計來測定。以下例示主要的光學薄膜之平均折射率值：醃化纖維素(1.48)、環烯烴聚合物(1.52)、聚碳酸酯(1.59)、聚甲基丙烯酸甲酯(1.49)、聚苯乙烯(1.59)。藉由將這些平均折射率的假定值及膜厚輸入，KOBRA 21ADH或WR算出 $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ 。由所算出的 $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ 再算出 $N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 。

又，於本說明書中，沒有特別附註測定波長時，係指波長550nm時的 $R_e$ 及 $R_{th}$ 。

#### < 實施形態 1-1 及 1-2 >

本發明的實施形態 1-1 之 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置之特徵為至少具有：光源；液晶胞，其具一對基板及被該基板所扶持的液晶層；及薄膜，其包含熱塑性樹脂組成物，該熱塑性樹脂組成物含有含內酯環的聚合物；其中該薄膜係配置在該液晶胞之靠近該光源側。此處，包含一含有含內酯環的聚合物的熱塑性樹脂組成物之薄膜，係可照原樣地參照後述光學補償片中的“含有含內酯環的聚合物之熱塑性樹脂薄膜”的說明。

此處，「薄膜係配置在液晶胞之靠近光源側」，係意味於液晶胞的光源側設置1層以上的薄膜時，包含一含有含內酯環的聚合物之熱塑性樹脂組成物的薄膜係設置在最表層(即最接近光源側)，該薄膜較佳為設置當作偏光板的保護膜。

依照本發明的實施形態 1-1 之 VA(垂直配向)型液晶顯

示裝置，光學性能的環境依賴性，尤其濕度依賴性小，而且霧度小，正面對比優異，以及耐久性或環境依賴性優異。

本發明的實施形態 1-2 之 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置之特徵為至少具有薄膜，該薄膜包含一含有含內酯環的聚合物之熱塑性樹脂組成物，該薄膜的面內遲滯值(R<sub>e</sub>)及厚度方向遲滯值(R<sub>th</sub>)各為 10nm 以下，該薄膜上具有光學異方向性層。

依照本發明的實施形態 1-2 之 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，面內及膜厚方向遲滯值的表現性優異，偏光板加工適合性優異，環境變化時的耐久性優異，而且可廉價且生產性佳地製造液晶顯示裝置。

第 1 圖中顯示本發明的實施形態 1-1 及 1-2 所可使用的的光學補償片之一例的示意截面圖。

第 1 圖所示的光學補償片 10 係含有特定聚合物的熱塑性樹脂薄膜 12 與光學異方向性層 14 的積層體。光學異方向性層 14 係由塗布所形成的聚合物層所構成。光學補償片 10 係可按照光學補償對象的液晶胞之模式等來調整其光學特性。熱塑性樹脂薄膜 12 可為有助於光學補償的光學異方向性之薄膜，也可為光學等方向性的薄膜，若熱塑性樹脂薄膜 12 為等方向性，則光學補償片 10 的光學特性之最佳化的調整係容易。例如，於熱塑性樹脂薄膜 12 上，藉由塗布來形成聚合物層後，施予拉伸處理，調整光學特性時，亦可不考慮熱塑性樹脂薄膜 12 的貢獻部分，僅

考慮將聚合物層拉伸所得之光學異方向性層 14 的光學特性之貢獻部分，決定拉伸條件。當然，熱塑性樹脂薄膜 12 亦可為光學異方向性。若熱塑性樹脂薄膜 12 為光學異方向性，從可減輕光學異方向性層 14 的光學特性對光學補償能力的貢獻部分，更減薄聚合物層的厚度等之點來看係較宜。

第 2 圖顯示本發明的偏光板之一例的示意截面圖。

第 2 圖所示的偏光板 20 具有光學補償片 10、偏光膜 16 及保護膜 18。光學補償片 10 的熱塑性樹脂薄膜 12 亦具有作為偏光膜 16 的保護膜之機能。保護膜 18 係由醃化纖維素薄膜、環烯烴系聚合物薄膜等的聚合物薄膜所構成，亦可與熱塑性樹脂薄膜 12 相同。

再者，於將偏光板 20 配置在液晶顯示裝置內時，光學補償片 10 較佳為配置在液晶胞側，即在內側。

本實施形態的光學補償片 10，因為係由聚合物層所成光學異方向性層 14 與含有含內酯環的聚合物之熱塑性樹脂薄膜 12 所積層而構成，故光學性能的環境依賴性，尤其環境濕度依賴性小，面內遲滯值 ( $R_e$ ) 或厚度方向的遲滯值 ( $R_{th}$ ) 隨著環境的變動少。結果，具有其當作保護膜的偏光板 20 之性能亦不易依賴於環境而變動，具備其的液晶顯示裝置之對比等的顯示特性之環境依賴性亦小，耐久性優異。另一方面，若僅對熱塑性樹脂薄膜 12 拉伸處理等，使在光學補償能力具有充分的光學特性，則霧度值上升，會損害作為光學補償片的特性。於本實施形態中，藉由

熱塑性薄膜 12 與聚合物層 14 的積層體，不會使霧度上升，可減輕其光學性能的環境依賴性。

本實施形態中的光學補償片係由含有指定聚合物的熱塑性樹脂薄膜與藉由塗布所形成的聚合物層之積層體所構成，藉由該構成，顯示霧度小，而且光學特性的環境濕度依賴性小的特性。具體地，可舉出上述實施形態 1-2 的液晶顯示裝置。

本實施形態的光學補償片之上述熱塑性樹脂薄膜，在 25℃ 10%RH 環境下所測定的面內遲滯 (Re) 值與厚度方向的遲滯 (Rth) 值，及在 25℃ 80%RH 環境下所測定的 Re 值與 Rth 值之差異，較佳為皆 10nm 以下，更佳為皆 0~5nm。

又，本實施形態的光學補償片在 25℃ 80%RH 環境下的平衡含水率較佳為 1.5% 以下。

本實施形態的光學補償片之霧度值較佳為 1.5% 以下，更佳為 0~1.0%。

以下詳細說明本實施形態的光學補償片之製作時所用的各種材料及製造方法。

本實施形態的光學補償片係由藉由塗布所形成的聚合物層所構成的光學性異方向性層、與含有含內酯環的聚合物之熱塑性樹脂薄膜所積層而成的光學補償片。

#### [光學異方向性層]

於本發明中，光學異方向性層較佳為藉由在含有含內酯環的聚合物之熱塑性樹脂薄膜上塗布液狀化的聚合物而形成。即，光學異方向性層較佳係由塗布所形成的聚合物

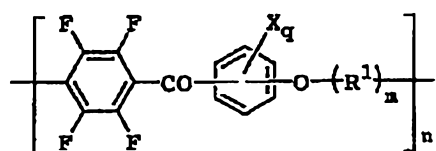
層所構成。更具體地，聚合物層係藉由將聚合物液狀化(亦包含溶解在溶劑中而溶液化者)，將其展開，使該展開層固體化而形成塗膜(以下稱為「塗布方式」)。即，藉由塗布所形成的聚合物層。藉由塗布方式來形成，即使光學異方向性層的厚度為  $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$  左右，也成為充分光學特性的光學異方向性層。於將一片聚合物薄膜拉伸使展現光學特性的拉伸薄膜方式中，從薄膜強度之點看，使厚度成為  $20 \mu\text{m}$  以下係困難，特別地，藉由其厚度來給予目的之相位差特性係困難。於本發明中，因為藉由上述方法來形成聚合物層，故薄型化係可能。從薄型化或目的之相位差特性的賦予性之點來看，聚合物層的厚度較佳為  $15 \mu\text{m}$  以下，更佳為  $12 \mu\text{m}$  以下，特佳為  $10 \mu\text{m}$  以下。

聚合物層之形成時所用的聚合物材料係沒有特別的限制，可藉由塗布方式來形成膜，只要不進行拉伸處理或經過拉伸處理可在光學補償展現充分的光學特性即可，可使用任何材料。較佳為選擇以塗布方式能形成  $\text{Re}(630)$  在  $0 \sim 200\text{nm}$  且  $\text{Rth}(630)$  在  $0 \sim 400$  的範圍之聚合物層的聚合物材料。其中，較佳為選擇能形成光透過率為 75% 以上，尤其 85% 以上的透光性優異之聚合物層的耐熱性良好之聚合物材料。從膜形成性等之點來看，較佳為使用從聚醚酮(尤其聚芳醚酮)、聚醯胺、聚酯、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺及聚酯醯亞胺所選出的 1 種、或 2 種以上混合者等。特別地，光學異方向性層較佳為含有聚醯亞胺，藉此可成為光學特性的安定性優異者。

再者，聚合物層亦可為使聚合性液晶組成物成為指定的配向狀態，藉由聚合等使該配向狀態硬化而形成的聚合物層。

作為前述聚醚酮，尤其聚芳醚酮的具體例，可舉出特開 2001-49110 號公報中記載者，具體地可舉出具有下述通式(1)所示的重複單位者。

通式(1)



上述通式(1)中，X係鹵素、烷基或烷氧基。

作為上述通式(1)中的X之鹵素，例如可舉出氟原子或溴原子、氯原子或碘原子等，其中較佳為氟原子。又，作為烷基，較佳為如甲基、乙基、丙基、異丙基及丁基的碳數1~6的烷基及其鹵素取代烷基，其中較佳為碳數1~4的直鏈或支鏈的烷基及其鹵素取代烷基。更具體地，可舉出甲基、乙基及此等三氟甲基等。

作為X所示的烷氧基，如甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基及丁氧基般，較佳為碳數1~6的烷氧基及其鹵素取代烷氧基，其中較佳為碳數1~4的直鏈或支鏈的烷氧基及其鹵素取代烷氧基。更具體地，可舉出甲氧基、乙氧基及三氟甲氧基等。

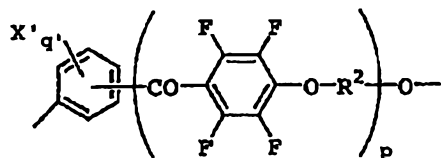
X特佳為氟原子。

前述通式(1)中，q意味X對苯環的鍵結數，為與對四

氟伸苯甲醯基及氧化烯基的鍵結位置以外之氫原子的取代數，即 0~4 的整數。

前述通式(1)中， $R^1$  表示下述通式(2)所示的基， $m$  為 0 或 1。再者， $n$  表示聚合度，為 2~5000，較佳為 5~500。

通式(2)



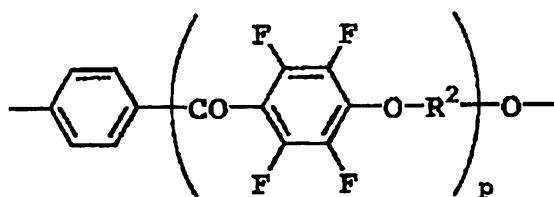
於前述通式(2)所示的基中， $X'$ 係鹵素、烷基或烷氧基， $X'$ 對苯環的鍵結數  $q'$ 之值為 0~4 的整數。作為  $X'$ 的鹵素、烷基或烷氧基，可例示與前述  $X$  相同者。

於  $X'$ 的較佳例中，包含氟原子、甲基或乙基、此等的三氟甲基般之鹵化烷基、甲氧基或乙氧基、此等的三氟甲氧基般之鹵化烷氧基。其中，較佳為氟原子。

前述通式(1)及(2)中， $X$  與  $X'$ 可為相同或不同。又，於通式(1)及(2)中，以  $q$  或  $q'$ 係 2 以上為基礎，分子中 2 個以上存在的  $X$  或  $X'$ 可為相同或不同。

特佳的  $R^1$  係下述通式(3)所示的基。

通式(3)



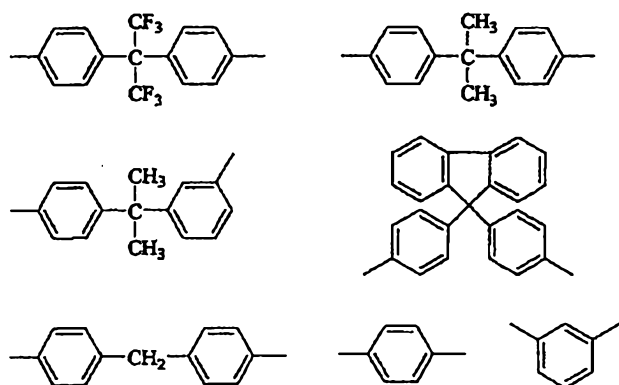
前述通式(2)及(3)中， $R^2$  係 2 價芳香族基， $p$  係 0 或 1。於前述 2 價芳香族基之例中，包含由(o、m 或 p-)伸苯基



、萘基、聯苯基、蒽基、(o、m 或 p-)三聯苯基、菲基、二苯并呋喃基、聯苯醚基、聯苯砜基、及下述群 I 所選出的 2 價芳香族基等。再者，該 2 價芳香族基之直接鍵結於芳香環的氫亦可經前述鹵素、烷基或烷氧基所取代。

前述 2 價芳香族基 ( $R^2$ ) 係由下述式所示者。

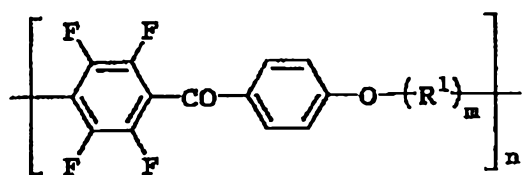
群 I



前述通式 (1) 所示的聚芳醚酮係可由同一重複單位所構成，也可為具有 2 種或 3 種以上的不同重複單位者。於後者的情況中，各重複單位可以嵌段狀存在，也可無規地存在。

於上述通式 (1) 所示的聚芳醚酮之中，較佳為下述通式 (4) 所示者。

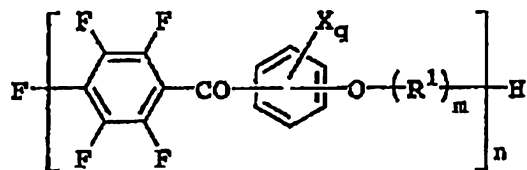
通式 (4)



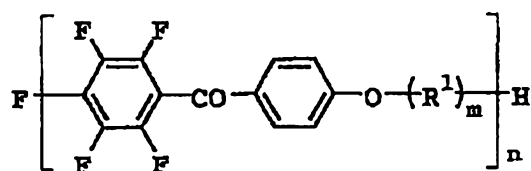
又，於含有分子末端基時，較佳的聚芳醚酮係由對應於通式 (1) 的下述通式 (5) 所示者，對應於通式 (4) 者係下述

通式(6)所示者。此等係在分子內的對四氟伸苯甲醯基側鍵結有氟原子，在氧化烯基側鍵結有氫原子者。

通式(5)



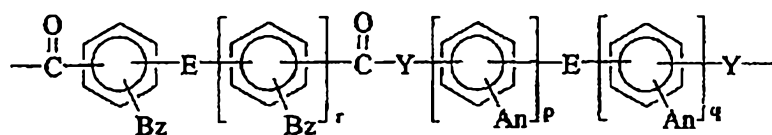
通式(6)



通式(4)~(6)中， $R^1$ 、X、 $m$ 、 $n$  及  $q$  係與通式(1)同義。

另一方面，作為上述聚醯胺或聚酯的具體例，例如可舉出具有下述通式(7)所示的重複單位者。

通式(7)



前述通式(7)中，B 係鹵素、碳數 1~3 的烷基或其鹵化物、經此等的 1 種或 2 種以上所取代的苯基、或未取代的苯基。Z 係 0~3 的整數。

E 係共價鍵、碳數 2 的烯基或其鹵化物、 $CH_2$  基、 $C(CX_3)_2$  基、CO 基、O 原子、S 原子、 $SO_2$  基、 $Si(R)_2$  基、或 NR 基。

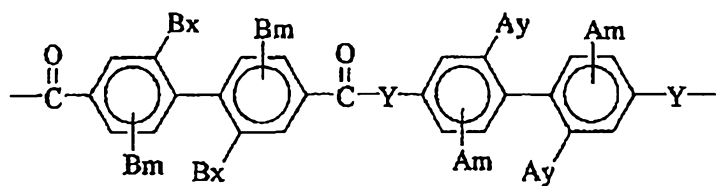
前述  $C(CX_3)_2$  基中的  $X$  係氫原子或鹵素， $Si(R)_2$  基及  $NR$  基中的  $R$  係碳數 1~3 的烷基或其鹵化物。再者， $E$  係羰基或在相對於  $Y$  基的間位或對位。又，鹵素係氟原子、氯原子、碘原子或溴原子(以下與通式(7)中相同)。

再者， $Y$  係  $O$  原子或  $NH$  基。 $A$  係氫原子、鹵素、碳數 1~3 的烷基或其鹵化物、硝基、氰基、碳數 1~3 的硫烷基、碳數 1~3 的烷氧基或其鹵化物、芳基或其鹵化物、碳數 1~9 的烷酯基、碳數 1~12 的芳酯基或其取代衍生物、或碳數 1~12 的芳醯胺基或其取代衍生物。

又， $n$  係 0~4 的整數， $p$  係 0~3 的整數， $q$  係 1~3 的整數， $r$  係 0~3 的整數。

於較佳的聚醯胺或聚酯中，前述  $r$  與  $q$  為 1，其聯苯環的至少 1 個在第 2 位置經取代而成為具有下述通式(8)所示的重複單位者。

通式(8)



前述通式(8)中， $m$  為 0~3 的整數，較佳為 1 或 2， $x$  及  $y$  為 0 或 1，而且不同時為 0。再者，其它符號係與前述通式(7)的情況同義，但  $E$  為羰基或相對  $Y$  基的對位配向之共價鍵。

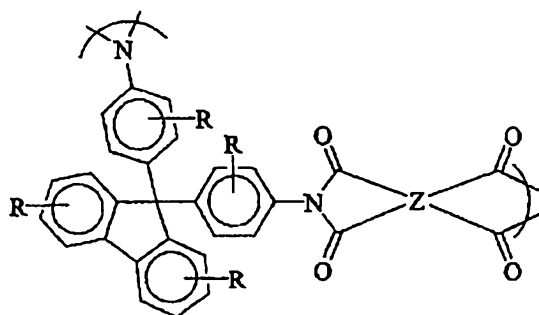
於前述通式(7)及(8)中，當  $B$ 、 $E$ 、 $Y$  或  $A$  以複數存在於分子中時，各自可為相同或不同。 $z$ 、 $n$ 、 $m$ 、 $x$ 、 $y$  同樣

地可為相同或不同。再者，於該情況下，B、E、Y、A、z、n、m、x、y 係各自獨立地判斷。

前述通式(7)所示的聚醯胺或聚酯可由相同的重複單位所構成，也可具有2種或3種以上的不同重複單位者。於後者的情況中，各重複單位可以嵌段狀存在，也可無規地存在。

另一方面，作為上述聚醯亞胺的具體例，例如可舉出包含9,9-雙(胺基芳基)蒽與芳香族四羧酸二酐的縮聚合生成物，具有1單位以上的下述通式(9)所示的重複單位者。

通式(9)

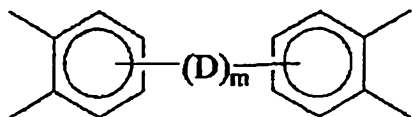


前述通式(9)中，R係氫原子、鹵素、苯基、經具有1~4個鹵素或1~10個碳原子的烷基所取代的苯基、或具有1~10個碳原子的烷基。4個R係可各自獨立地決定，可以0~4個的範圍來取代。其取代基較佳為前述者，亦可一部分含有不同者。再者，鹵素係氟原子、氯原子、碘原子或溴原子(以下，通式(9)中相同)。

Z係具有6~20個碳原子的三取代芳香族基。較佳的Z係均苯四酸基、或伸萘基或伸蒽基、苯并伸蒽基或伸蒽基般的多環式芳香族基或其取代衍生物、或下述通式(10)所

示的基。再者，作為前述多環式芳香族基的取代衍生物中的取代基，可舉出鹵素、具有 1~10 個碳原子的烷基或其氟化物等。

通式(10)

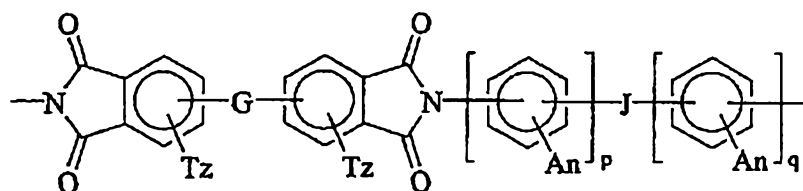


前述通式(10)中，D 係共價鍵、 $C(R^2)_2$  基、CO 基、O 原子、S 原子、 $SO_2$  基、 $Si(C_2H_5)_2$  基、 $N(R^3)_2$  基或此等的組合，m 係 1~10 的整數。

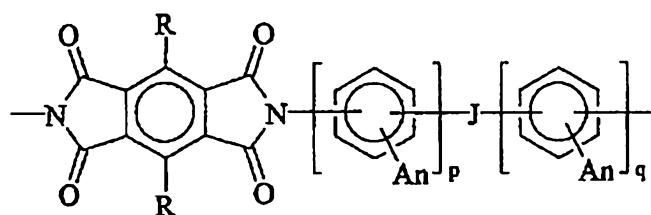
再者，上述 2 個  $R^2$  各自獨立地係氫原子或  $C(R^4)_3$  基。又，上述 2 個  $R^3$  各自獨立地係氫原子、具有 1~約 20 個碳原子的烷基、或具有約 6~約 20 個碳原子的芳基。上述 3 個  $R^4$  各自獨立地係氫原子、氟原子或氯原子。

又，作為前述以外的聚醯亞胺，亦可舉出具有下述通式(11)、(12)所示的單位者等。較佳為具有通式(13)所示的單位之聚醯亞胺。

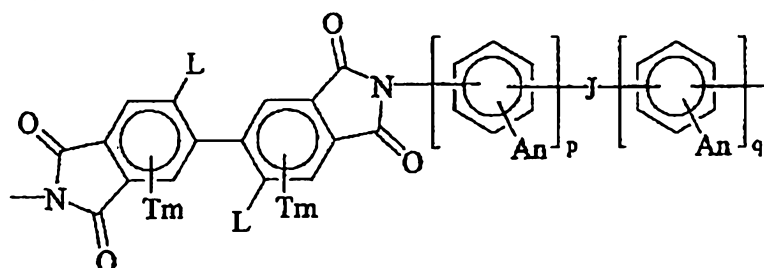
通式(11)



通式 (12)



通式 (13)



上述通式 (11)、(12)、(13) 中，T 及 L 係鹵素、碳數 1 ~ 3 的烷基或其鹵化物、經此等的 1 種或 2 種以上所取代的苯基、或未取代的苯基。前述鹵素係氟原子、氯原子、碘原子或溴原子 (以下，通式 (11)、(12)、(13) 中相同)。z 係 0 ~ 3 的整數。

又，G 及 J 係共價鍵或結合鍵、CH<sub>2</sub> 基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 基、CO 基、O 原子、S 原子、SO<sub>2</sub> 基、Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 基、或 N(CH<sub>3</sub>) 基。前述 C(CX<sub>3</sub>) 基中 X<sub>3</sub> 係氫原子或鹵素。

A 係氫原子、鹵素、烷基或其鹵化物、硝基、氰基、硫烷基、烷氧基或其鹵化物、芳基或其鹵化物、或烷酯基或其取代衍生物。

R 係氫原子、鹵素、苯基或其鹵化物等的取代苯基、或烷基或其鹵化物等的取代烷基。m 係 0 ~ 2 的整數，n 係 0 ~ 4 的整數，p 係 0 ~ 3 的整數，q 係 1 ~ 3 的整數。

再者，前述通式 (11)、(12)、(13) 中的 T、A、R 或 L 各

自獨立地以複數個存在分子中時，此等可為相同或不同。 $z$ 、 $n$ 、 $m$ 亦同樣地可為相同或不同。再者，於該情況下， $T$ 、 $A$ 、 $R$ 、 $L$ 、 $z$ 、 $n$ 、 $m$ 係各自獨立地判斷。

前述通式(9)、(11)、(12)、(13)所示的聚醯亞胺係可由相同的重複單位所構成，也可具有2種或3種以上的不同重複單位者。該不同重複單位亦可將前述以外的酸二酐及二胺的至少任一者共聚合而形成。作為二胺，特佳為芳香族二胺。於後者具有不同重複單位時，各重複單位可以嵌段狀存在，也可無規地存在。

作為用於形成前述不同重複單位的酸二酐，例如可舉出均苯四酸二酐、3,6-二苯基均苯四酸二酐、3,6-雙(三氟甲基)均苯四酸二酐、3,6-二溴均苯四酸二酐、3,6-二氯均苯四酸二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯基酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基羧酸二酐、雙(2,3-二羧苯基)甲烷二酐。

又，亦可舉出雙(2,5,6-三氟-3,4-二羧苯基)甲烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、雙(3,4-二羧苯基)醚二酐(4,4'-氧基二酞酸酐)、雙(3,4-二羧苯基)磺二酐(3,3',4,4'-二苯基磺四羧酸酐)、4,4'-[4,4'-亞異丙基-二(對伸苯氧基)]雙(酞酸酐)當作前述酸二酐之例。

再者，亦可舉出N,N-(3,4-二羧苯基)-N-甲基胺二酐、雙(3,4-二羧苯基)二乙基矽烷二酐、2,3,6,7-萘-四羧酸二酐或1,2,5,6-萘-四羧酸二酐、2,6-二氯-萘-1,4,5,8-四羧酸二酐般的萘四羧酸二酐、噻吩-2,3,4,5-四羧酸二酐或吡咻-

2,3,5,6-四羧酸二酐、吡啶-2,3,5,6-四羧酸二酐般的雜環式芳香族四羧酸二酐等當作前述酸二酐之例。

可較佳使用的酸二酐係 2,2'-二溴-4,4',5,5'-聯苯基四羧酸二酐或 2,2'-二氯-4,4',5,5'-聯苯基四羧酸二酐、2,2'-三鹵取代二酐般的 2,2'-取代二酐等，特佳為 2,2-雙(三氟甲基)-4,4',5,5'-聯苯基四羧酸二酐。

另一方面，作為用於形成前述不同重複單位的二胺，例如可舉出(o、m或p-)苯二胺、2,4-二胺基甲苯、1,4-二胺基-2-甲氧基苯、1,4-二胺基-2-苯基苯、1,3-二胺基-4-氯苯般的苯二胺、4,4'-二胺基聯苯基、4,4'-二胺基二苯基甲烷、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯。

又，亦可舉出 4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、4,4'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基砜、2,2'-二胺基二苯基酮、3,3'-二胺基二苯基酮、1,8-二胺基萘或 1,5-二胺基萘般的萘二胺、2,6-二胺基吡啶或 2,4-二胺基吡啶、2,4-二胺基-S-三吡般的雜環式芳香族二胺等等當作前述二胺之例。

可較佳使用的聚醯亞胺例如係使用 2,2'-雙(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酐或 4,4'-雙(3,4-二羧苯基)-2,2-二苯基丙烷



二酐、萘四羧酸二酐或雙(3,4-二羧苯基)酐二酐等之芳香族系酸二酐所調製的耐熱性之溶劑可溶性聚醯亞胺。

又，作為二胺，例如亦可較佳使用由用 4,4'-(9-亞芴基)-二苯胺或 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯基、3,3'-二氯-4,4'-二胺基二苯基甲烷或 2,2'-二氯-4,4'-二胺基聯苯基、2,2',5,5'-四氯聯苯胺或 2,2'-雙(4-胺基苯氧基苯基)丙烷、2,2'-雙(4-胺基苯氧基苯基)六氟丙烷或 1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯或 1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯等的芳香族系二胺所調製的耐熱性之溶劑可溶性聚醯亞胺。

另一方面，上述聚醯胺醯亞胺或聚酯醯亞胺係沒有特別的限定，可使用 1 種或 2 種以上的適宜者。較佳為使用特開昭 61-162512 號公報中記載的聚醯胺醯亞胺、或特開昭 64-38472 號公報中記載的聚酯醯亞胺等。

藉由導入如通式(9)所示地對於主鏈而言芴環般的環構造之盤面為垂直豎立的單元，於拉伸聚合物層時可增大與拉伸方向成正交的方向之折射率，藉由捲筒薄膜的縱一軸拉伸，可得到寬度方向的折射率大的薄膜。藉由使用如此的薄膜，即使為縱一軸拉伸薄膜，經由與偏光膜以輥對輥貼合，也可製作具有光學補償機能的偏光板。

又，藉由調整如通式(9)所示地對於主鏈而言芴環般的環構造之盤面為垂直豎立的單元、與沿著主鏈方向芳香族環並排的單元之比例，可調整聚合物層的波長分散。

聚合物層形成時所用的聚合物之分子量係沒有特別的

限定，較佳為可溶於溶劑中。從塗布膜的厚度精密度或表面精密度以及表面平滑性、膜強度、薄膜化時的伸縮或畸變等所致的龜裂發生之防止性、在溶劑中的溶解性(防膠化)等之點來看，以質量平均分子量為基礎，較佳為 1 萬～100 萬，更佳為 2 萬～50 萬，特佳為 5 萬～20 萬。再者，質量平均分子量係以聚環氧乙烷當作標準試料，使用二甲基甲醯胺溶劑，以凝膠滲透層析術(GPC)所測定之值。

於聚合物層的形成中，可單獨使用上述聚芳醚酮、聚醯胺、聚酯或聚醯亞胺等的聚合物，也可混合 2 種以上的同種物來使用。又，例如亦可使用聚芳醚酮與聚醯胺之混合物般的具有不同官能基的 2 種以上之聚合物的混合物。

又，為了形成聚合物層，亦可併用上述以外的適宜聚合物之 1 種或 2 種以上。作為該併用聚合物之例，可舉出聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、ABS 樹脂及 AS 樹脂、聚醋酸酯、聚碳酸酯、聚醯胺、聚對酞酸乙二酯、聚對酞酸丁二酯、聚苯硫醚、聚醚砜、聚酮、聚醯亞胺、聚環己烷二甲醇對酞酸酯、聚芳酯、液晶聚合物(包含光聚合性液晶單體)等的熱塑性樹脂。

另外，亦可舉出如環氧樹脂、苯酚樹脂、酚醛清漆樹脂的熱硬化性樹脂等當作前述併用聚合物之例。併用聚合物的使用量係沒有特別的限制，只要在前述聚醚酮等的配向性不顯著降低的範圍，但一般較佳為 50 質量%以下，更佳為 40 質量%以下，特佳為 30 質量%以下。

藉由如上述地併用複數的聚合物，可將光學異方向性、

波長分散特性、強度・彈性模數等的力學物性、透水性、平面性、與聚合物薄膜的密接性、與黏著劑的密接性等各種物性調整到較佳的範圍。

爲了將用於形成聚合物層的固體聚合物液狀化，可採用將熱塑性聚合物加熱熔融的方式，或使固體聚合物溶解在溶劑中而成爲溶液的方法等適宜的方式。因此，該展開層的固體化係可藉由在前者的熔融液中將該展開層冷卻，或在後者的溶液中由該展開層去除溶劑而使乾燥來進行。於聚合物層的形成時，可按照需要摻合安定劑或可塑劑或金屬類等所構成的各種添加劑。

較佳爲減低聚合物層的膜厚不均，因爲其成爲光學補償片的  $R_e(\lambda)$  及  $R_{th}(\lambda)$  之不均的原因。聚合物層的膜厚不均係可藉由塗布手段的調整、乾燥手段的調整來減低，而且亦可藉由提高用於塗布聚合物層的支持體之平滑性來減低。藉由在聚合物層的塗布液中添加均平劑，可顯著地減低膜厚不均。作爲均平劑，使用不使聚合物層的塗布液之表面張力降低的具有界面活性能力之材料。

作爲如此的均平劑，可舉出壬基酚環氧乙烷加成物、硬脂酸環氧乙烷加成物等的聚乙二醇型非離子系界面活性劑；山梨糖醇酐棕櫚酸單酯、山梨糖醇酐硬脂酸單酯、山梨糖醇酐硬脂酸三酯等的元醇型非離子系界面活性劑；全氟烷基環氧乙烷加成物、全氟烷基羧酸鹽、全氟烷基甜菜鹼等的氟系界面活性劑；烷基改性聚矽氧油、聚醚改性聚矽氧油等的聚矽氧系界面活性劑等。更具體地，作爲聚矽

氧系界面活性劑，可舉出 Disparlon LS-009(楠本化成製)，作為氟系界面活性劑，可舉出 Defenser MCF-323、Megafac F-171、F-172、F-177、F-142D、F-144D、F-140NK(以上為大日本油墨化學工業製)、Fluorad FC-430、FC-170、FC-170C(以上為住友 3M 製)，作為丙烯酸系界面活性劑，可舉出 Disparlon L-1980(楠本化成製)、Modaflow(日本 MONSANTO 製)等。又，亦可使用特開平 9-230143 號公報記載者。

上述均平劑由於具有界面活性能力，故大多分布在聚合物層的表面。於所形成的聚合物層之表面上若許多均平劑存在，則在液晶胞上黏貼偏光板時，所使用的黏著劑與聚合物層之接著性變弱，於偏光板有不良情況時，在從液晶胞剝離偏光板的作業中，黏著劑會殘留在液晶胞，需要另外以有機溶劑來擦掉黏著劑等，作業性變差。特別地，於使用氟系界面活性劑時，與黏著劑的接著性會變弱。均平劑係非常有效於減低聚合物層的厚度不均，於形成聚合物層後不需要殘留在聚合物層表面，當然較佳為從聚合物層表面去除。較佳為於將具有聚合物層的光學補償片貼合於偏光膜時，藉由所進行的皂化處理，去除聚合物層表面的均平劑。又，亦可藉由有機溶劑來沖掉均平劑。

塗布聚合物材料後，亦可進行乾燥，形成聚合物層。乾燥係可採用自然乾燥(風乾)方式或加熱乾燥方式，尤其 40～200℃ 的加熱乾燥方式、減壓乾燥方式等的適宜方式之 1 種或 2 種以上。為了減低乾燥時的乾燥不均所致的厚

度不均，較佳為使塗布後立即的環境之風成為層流，而且較佳為使風速成為  $1\text{m/min}$  以下。再者，為了抑制塗布後所立即噴吹的乾燥風之移動所致的塗布膜之厚度不均的發生，較佳為進行不噴吹乾燥風的冷凝乾燥。

作為前述溶劑，例如可舉出氯仿或二氯甲烷、四氯化碳或二氯乙烷、四氯乙烷或三氯乙烯、四氯乙烯或氯苯、鄰二氯苯般的鹵化烴類、苯酚或對氯苯酚般的苯酚類、苯或甲苯、二甲苯或甲氧基苯、1,2-二甲氧基苯般的芳香族烴類、丙酮或甲基乙基酮、甲基異丁基酮或環己酮、環戊酮或2-吡咯啉酮、N-甲基-2-吡咯啉酮般的酮類、醋酸乙酯或醋酸丁酯般的酯類。

又，亦可舉出第三丁醇或甘油、乙二醇或三乙二醇、乙二醇單甲基醚或二乙二醇二甲基醚、丙二醇或二丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇般的醇類、二甲基甲醯胺或二甲基乙醯胺般的醯胺類、乙腈或丁腈般的腈類、二乙基醚或二丁基醚、四氫呋喃般的醚類、以及二氯甲烷或二硫化碳、乙基溶纖劑或丁基溶纖劑等當作前述溶劑之例。

溶劑可為單獨或適宜地組合2種以上來混合使用。從塗布黏度等之點來看，相對於100質量份的溶劑而言，溶液較佳為溶解有2~100質量份的固體聚合物，更佳為溶解有5~50質量份，特佳為溶解有10~40質量份。

上述溶劑當然係選擇具有溶解用於形成聚合物層的材料之機能者，較佳為選擇不侵蝕用於塗布聚合物層溶液的支持體者。

於液狀化的聚合物之展開中，例如可採用旋塗法或輥塗法、流塗法或印刷法、浸塗法或流延成膜法、桿塗法或凹槽輥印刷法等之流延法、擠出法等適宜的薄膜形成方式。其中，從厚度不均或配向畸變不均等少的薄膜之量產性等之點來看，較佳可採用流延法等之溶液製膜法。

從光學補償效果之點來看，聚合物層的  $R_e(630)$  較佳為  $0 \sim 200 \text{ nm}$ ，更佳為  $5 \sim 100 \text{ nm}$ ，特佳為  $10 \sim 50 \text{ nm}$ 。又，聚合物層的  $R_{th}(630)$  較佳為  $0 \sim 400 \text{ nm}$ ，更佳為  $10 \sim 200 \text{ nm}$ ，特佳為  $20 \sim 150 \text{ nm}$ 。

聚合物層，於將展開層固體化後，以控制其  $R_e$  等為目的，按照需要，亦可對面內的分子施予配向處理。即，於僅使該展開層固體化的狀態下， $R_e$  通常係小。附帶一提，於層厚為  $5 \mu\text{m}$  時， $R_e$  一般較佳為  $15 \text{ nm}$  以下，更佳為  $0.1 \sim 10 \text{ nm}$ 。

另一方面，藉由施予前述的配向處理，可提高面內的配向軸之精度，可增大  $R_e$ 。因此，可控制  $R_{th}(\lambda)$ 、 $R_e(\lambda)$  等的相位差特性。

前述在面內將分子配向的處理，可施予伸張處理及收縮處理中至少任一種處理，該伸張處理例如可施予拉伸處理等。拉伸處理係可採用逐次方式或同時方式等所致的二軸拉伸方式、自由端方式或固定端方式等的一軸拉伸方式等適宜方式之 1 種或 2 種以上。從抑制彎曲現象之點來看，較佳為一軸拉伸方式。

另一方面，收縮處理例如可藉由在基材上進行聚合物

層的塗布形成，利用該基材的溫度變化等所伴隨著的尺寸變化，使收縮力起作用的方式等來進行。於該情況下，亦可使用熱收縮性薄膜等之能給予收縮能力的基材，此時宜利用拉伸機等來控制收縮率。

聚合物層的較佳形成方式，係將溶解於溶劑中而液狀化的聚合物溶液展開於後述的熱塑性樹脂薄膜之表面，使乾燥，按照需要經由該薄膜，施予伸張處理或收縮處理中的一者或兩者的方式。依照此方式，可在聚合物層被熱塑性樹脂薄膜所支持的狀態下進行處理，製造效率或處理精度等優異，連續製造亦可能。

[含有含內酯環的聚合物之熱塑性樹脂薄膜]

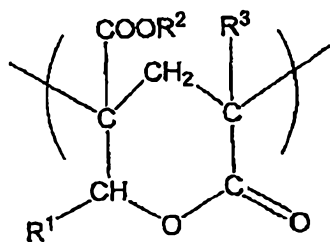
本實施形態中的光學補償片係具有含有含內酯環的聚合物之熱塑性樹脂薄膜。該薄膜可為光學異方向性，也可為光學等方向性。以下，詳細說明本發明之含有含內酯環的聚合物之熱塑性樹脂薄膜，惟本發明的範圍不受此等之說明所拘束，於以下例示的以外中，在不損害本發明的宗旨之範圍內，亦可適宜變更而實施。

《含內酯環的聚合物》

本實施形態所用之含有含內酯環的聚合物的熱塑性樹脂薄膜，較佳為薄膜寬度係 1300mm 以上，更佳為 1500mm 以上。又，該薄膜的膜厚較佳為 20 $\mu$ m $\sim$ 100 $\mu$ m，更佳為 20 $\sim$ 65 $\mu$ m。本發明所用之含有含內酯環的聚合物之熱塑性樹脂薄膜，係含有含內酯環的聚合物當作主成分。亦可含有其它熱塑性樹脂。

含內酯環的聚合物較佳為具有下述式(20)所示的內酯環構造。

式(20)



式中， $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  各自獨立地表示氫原子或碳原子數 1～20 的有機殘基，有機殘基亦可含有氧原子。

有機殘基的碳數較佳為 1～15，更佳為 1～12，尤佳為 1～8，特佳為 1～5。作為有機殘基，可舉出取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的烷氧基等，較佳為烷基(甲基、乙基、異丙基、正丁基、第三丁基等)。作為取代基，可舉出烷基、芳基、烷氧基等。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  較佳為氫原子、甲基、乙基、丙基，更佳為氫原子、甲基、乙基，特佳為氫原子、甲基。

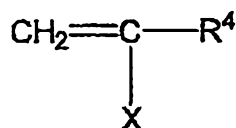
於含內酯環的聚合物之構造中，上述式(20)所示之內酯環構造的含有比例較佳為 5～90 質量%，更佳為 10～70 質量%，尤佳為 10～60 質量%，特佳為 10～50 質量%。藉由使內酯環構造的含有比例成為 5 質量%以上，所得到的聚合物之耐熱性、耐溶劑性及表面硬度有升高的傾向，藉由使內酯環構造的含有比例成為 90 質量%以下，所得到的聚合物之成形加工性有升高的傾向。

含內酯環的聚合物亦可具有上述式(20)所示的內酯環構



造以外的構造。作為上述式(20)所示之內酯環構造以外的構造，例如較佳為以含內酯環的聚合物的製造方法，將由如後述的(甲基)丙烯酸酯、含羥基的單體、不飽和羧酸、下述式(21)所示的單體所組成族群所選出的至少1種單體聚合而形成的聚合物構造單位(重複構造單位)。

式(21)



式中， $\text{R}^4$  表示氫原子或甲基， $\text{X}$  表示氫原子、碳原子數1~20的烷基、芳基、 $-\text{OAc}$ 基、 $-\text{CN}$ 基、 $-\text{CO}-\text{R}^5$ 基、或 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^6$ 基， $\text{Ac}$ 表示乙醯基， $\text{R}^5$ 及 $\text{R}^6$ 表示氫原子或碳原子數1~20的有機殘基。關於碳原子數1~20的有機殘基，可參照上述式(20)中的有機殘基之說明。

此處， $\text{X}$ 較佳為烷基或芳基(甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、環己基、苄基等)。

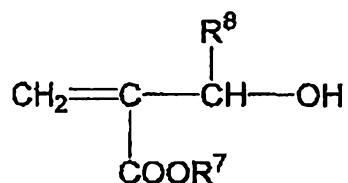
於含內酯環的聚合物之構造中，上述式(20)所示的內酯環構造以外的構造之含有比例，於將(甲基)丙烯酸酯聚合而形成聚合物構造單位(重複構造單位)時，較佳為10~95質量%，更佳為10~90質量%，尤佳為40~90質量%，特佳為50~90質量%；於將含有羥基的單體聚合而形成聚合物構造單位(重複構造單位)時，較佳為0~30質量%，更佳為0~20質量%，尤佳為0~15質量%，特佳為0~10質量%。又，於將不飽和羧酸聚合而形成聚合物構造單位(重

複構造單位)時，較佳為 0～30 質量%，更佳為 0～20 質量%，尤佳為 0～15 質量%，特佳為 0～10 質量%。再者，於將上述式(21)所示的單體聚合而形成聚合物構造單位(重複構造單位)時，較佳為 0～30 質量%，更佳為 0～20 質量%，尤佳為 0～15 質量%，特佳為 0～10 質量%。

含內酯環的聚合物之製造方法係沒有特別的限定，例如可藉由進行在經由聚合步驟以得到分子鏈中具有羥基與酯基的聚合物(a)後，對所得到的聚合物(a)進行加熱處理，而將內酯環構造導入聚合物內的內酯環化縮合步驟來獲得。

於聚合步驟中，例如藉由進行摻合有下述式(22)所示的單體之單體成分的聚合反應，而得到在分子鏈中具有羥基與酯基的聚合物。

式(22)



式中， $\text{R}^7$  及  $\text{R}^8$  互相獨立地表示氫原子或碳原子數 1～20 的有機殘基。

此處，作為碳原子數 1～20 的有機殘基，可參照上述式(20)中有機殘基的說明。

作為上述式(22)所示的單體，例如可舉出 2-(羥甲基)丙烯酸甲酯、2-(羥甲基)丙烯酸乙酯、2-(羥甲基)丙烯酸異丙酯、2-(羥甲基)丙烯酸正丁酯、2-(羥甲基)丙烯酸第三丁酯

等。於此等單體之中，較佳為 2-(羥甲基)丙烯酸甲酯、2-(羥甲基)丙烯酸乙酯，從提高耐熱性的效果高來看，特佳為 2-(羥甲基)丙烯酸甲酯。此等單體可單獨使用，也可併用 2 種以上。

於供應給聚合步驟的單體成分中，上述式(22)所示的單體之含有比例較佳為 5~90 質量%，更佳為 10~70 質量%，尤佳為 10~60 質量%，特佳為 10~50 質量%。上述式(22)所示的單體之含有比例若為 5 質量%以上，則所得到的聚合物之耐熱性、耐溶劑性及表面硬度有升高的傾向。相反地，上述式(22)所示的單體之含有比例若為 90 質量%以下，則在聚合步驟或內酯環化縮合步驟中會改良膠化的發生，或所得到的聚合物之成形加工性有升高的傾向。

於供應給聚合步驟的單體成分中，亦可摻合上述式(22)所示的單體以外之單體。作為如此的單體，並沒有特別的限定，例如可舉出(甲基)丙烯酸酯、含羥基的單體、不飽和羧酸、及上述式(21)所示的單體等。此等單體可單獨使用，也可併用 2 種以上。

作為(甲基)丙烯酸酯，只要是上述式(22)所示的單體以外之(甲基)丙烯酸酯，則沒有特別的限定，例如可舉出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸苄酯等的丙烯酸酯；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸苄酯等的甲基丙

烯酸酯等等。此等(甲基)丙烯酸酯可單獨使用，也可併用 2 種以上。於此等(甲基)丙烯酸酯之中，從所得而的聚合物之耐熱性或透明性優異來看，特佳為甲基丙烯酸甲酯。

於使用上述式(22)所示的單體以外之(甲基)丙烯酸酯時，在供應給聚合步驟的單體成分中，其含有比例較佳為 10～95 質量%，更佳為 10～90 質量%，尤佳為 40～90 質量%，特佳為 50～90 質量%。

作為含羥基的單體，只要是上述式(22)所示的單體以外之含羥基的單體，則沒有特別的限定，例如可舉出  $\alpha$ -羥甲基苯乙烯、 $\alpha$ -羥乙基苯乙烯、2-(羥乙基)丙烯酸甲酯等的 2-(羥烷基)丙烯酸酯、2-(羥乙基)丙烯酸等的 2-(羥烷基)丙烯酸等等。此等含羥基的單體可單獨使用，也可併用 2 種以上。

於使用上述式(22)所示的單體以外之含羥基的單體時，在供應給聚合步驟的單體成分中，其含有比例較佳為 0～30 質量%，更佳為 0～20 質量%，尤佳為 0～15 質量%，特佳為 0～10 質量%。

作為不飽和羧酸，例如可舉出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、 $\alpha$ -取代丙烯酸、 $\alpha$ -取代甲基丙烯酸等。此等不飽和羧酸可單獨使用，也可併用 2 種以上。於此等不飽和羧酸之中，從充分發揮本發明的效果之點來看，特佳為丙烯酸、甲基丙烯酸。

於使用不飽和羧酸時，在供應給聚合步驟的單體成分中，其含有比例較佳為 0～30 質量%，更佳為 0～20 質量%

，尤佳為 0～15 質量%，特佳為 0～10 質量%。

作為上述式(21)所示的單體，例如可舉出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、丙烯腈、甲基乙烯基酮、乙烯、丙烯、醋酸乙烯酯等。此等單體可單獨使用，也可併用 2 種以上。於此等單體之中，特佳為苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯。

於使用上述式(21)所示的單體時，在供應給聚合步驟的單體成分中，其含有比例較佳為 0～30 質量%，更佳為 0～20 質量%，尤佳為 0～15 質量%，特佳為 0～10 質量%。

為了將單體成分聚合以得到在分子鏈中具有羥基與酯基的聚合物，聚合反應的形態較佳為使用溶劑的聚合形態，特佳為溶液聚合。

聚合溫度或聚合時間係隨著所使用的單體種類或比例等而變化，例如較佳為聚合溫度係 0～150℃，聚合時間係 0.5～20 小時，更佳為聚合溫度係 80～140℃，聚合時間係 1～10 小時。

於使用溶劑的聚合形態時，聚合溶劑係沒有特別的限定，例如可舉出甲苯、二甲苯、乙基苯等的芳香族烴系溶劑；甲基乙基酮、甲基異丁基酮等的酮系溶劑；四氫呋喃等的醚系溶劑等。此等溶劑可單獨使用，也可併用 2 種以上。又，溶劑的沸點若過高，由於最終所得之含內酯環的聚合物之殘留揮發分變多，故較佳為沸點係 50～200℃ 的溶劑。

於聚合反應時，視需要亦可添加聚合引發劑。作為聚

合引發劑，並沒有特別的限定，例如可舉出異丙苯氫過氧化物、二異丙基苯氫過氧化物、二第三丁基過氧化物、月桂醯基過氧化物、苯甲醯基過氧化物、第三丁基過氧異丙基碳酸酯、第三戊基過氧-2-乙基己酸酯等的有機過氧化物，2,2'-偶氮雙(異丁腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)等的偶氮化合物等等。此等聚合引發劑可單獨使用，也可併用 2 種以上。聚合引發劑的使用量係可隨著單體的組合或反應條件等來適宜設定，並沒有特別的限定。

於進行聚合時，爲了抑制反應液的膠化，較佳爲將聚合反應混合物中所生成的聚合物之濃度控制在 50 質量%以下。具體地，於聚合反應混合物中若所生成的聚合物之濃度超過 50 質量%時，則較佳爲將聚合溶劑適宜地添加到聚合反應混合物中，以控制在 50 質量%以下。聚合反應混合物中所生成的聚合物之濃度更佳爲 45 質量%以下，特佳爲 40 質量%以下。再者，由於聚合反應混合物中所生成的聚合物之濃度若過低，則生產性會降低，故聚合反應混合物中所生成的聚合物之濃度較佳爲 10 質量%以上，更佳爲 20 質量%以上。

作爲將聚合溶劑適宜地添加到聚合反應混合物中的形態，並沒有特別的限定，例如可連續地添加聚合溶劑，也可間歇地添加聚合溶劑。藉由如此地控制聚合反應混合物中所生成的聚合物之濃度，可更充分地抑制反應液的膠化，特別是在爲了增加內酯環的含有比例以提高耐熱性，而

提高分子鏈中羥基與酯基的比例時，也可充分抑制膠化。作為所添加的聚合溶劑，例如可為與聚合反應之初期投入時所使用的溶劑相同的種類之溶劑，也可為不同種類的溶劑，較佳為與聚合反應之初期投入時所使用的溶劑相同種類的溶劑。又，所添加的聚合溶劑可為僅 1 種的單一溶劑，也可為 2 種以上的混合溶劑。

於完成以上的聚合步驟之時間點所得到的聚合反應混合物中，除了所得到的聚合物以外，通常亦含有溶劑，較佳為不需要完全去除溶劑以取出固體狀態的聚合物，而在含有溶劑的狀態下，接著導入內酯環化縮合步驟中。又，於需要的情況，以固體狀態取出後，接著可再添加適合於內酯環化縮合步驟的溶劑。

聚合步驟所得之聚合物係在分子鏈中具有羥基與酯基的聚合物(a)，聚合物(a)的質量平均分子量較佳為 1,000~2,000,000，更佳為 5,000~1,000,000，尤佳為 10,000~500,000，特佳為 50,000~500,000。聚合步驟所得之聚合物(a)，係接著在內酯環化縮合步驟中，藉由加熱處理而將內酯環構造導入聚合物中，成為含內酯環的聚合物。

在聚合物(a)中導入內酯環構造的反應，係藉由加熱，使聚合物(a)的分子鏈中所存在的羥基與酯基進行環化縮合，而產生內酯環構造的反應，經由該環化縮合而副生成醇。藉由在聚合物的分子鏈中(聚合物的主骨架中)形成內酯環構造，可賦予高的耐熱性。導入內酯環構造的環化縮合反應之反應率若不充分，則無法充分提高耐熱性，或在成

形時藉由加熱處理來成形的途中發生縮合反應，所產生的醇會在成形品中成為氣泡或銀紋(silver streak)存在。

內酯環化縮合步驟所得到之含內酯環的聚合物，較佳為具有上述式(20)所示的內酯環構造。

將聚合物(a)加熱處理的方法係沒有特別的限定，可利用習知的方法。例如，亦可將聚合步驟所得之含有溶劑的聚合反應混合物照原樣地進行加熱處理。或者，在溶劑存在下，視需要亦可使用閉環觸媒進行加熱處理。或者，亦可使用具備用於去除揮發成分的真空裝置或脫揮發分裝置的加熱爐或反應裝置、具備脫揮發分裝置的擠壓機等來進行加熱處理。

於進行環化縮合反應時，除了聚合物(a)，亦可使其它熱塑性樹脂共存。又，於進行環化縮合反應時，視需要地可使用作為環化縮合反應的觸媒所一般使用的對甲苯磺酸等的酯化觸媒或酯交換觸媒，也可使用醋酸、丙酸、苯甲酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等的有機羧酸類當作觸媒。再者，例如像特開昭 61-254608 號公報或特開昭 61-261303 號公報中所揭示地，亦可使用鹼性化合物、有機羧酸鹽、碳酸鹽等。

或者，如特開 2001-151814 號公報中所示地，亦可使用有機磷化合物當作環化縮合反應的觸媒。藉由使有機磷化合物當作觸媒，可提高環化縮合反應率，同時可大幅減低所得到之含內酯環的聚合物之著色。再者，藉由使用有機磷化合物當作觸媒，於併用後述的脫揮發分步驟時，可抑



制可能發生的分子量降低，可給予優異的機械強度。

作為可用作為環化縮合反應的觸媒之有機磷化合物，例如甲基亞磷酸、乙基亞磷酸、苯基亞磷酸等的烷基(芳基)亞磷酸(但是亦可成為互變異構物的烷基(芳基)次磷酸)及此等的單酯或二酯；二甲基次磷酸、二乙基次磷酸、二苯基次磷酸、苯基甲基次磷酸、苯基乙基次磷酸等的二烷基(芳基)次磷酸及此等的酯；甲基磷酸、乙基磷酸、三氟甲基磷酸、苯基磷酸等的烷基(芳基)磷酸及此等的單酯或二酯；甲基亞次磷酸、乙基亞次磷酸、苯基亞次磷酸等的烷基(芳基)亞次磷酸及此等的酯；亞磷酸甲酯、亞磷酸乙酯、亞磷酸苯酯、亞磷酸二甲酯、亞磷酸二乙酯、亞磷酸二苯酯、亞磷酸三甲酯、亞磷酸三乙酯、亞磷酸三苯酯等的亞磷酸單酯、二酯或三酯；磷酸甲酯、磷酸乙酯、磷酸 2-乙基己酯、磷酸辛酯、磷酸異癸酯、磷酸月桂酯、磷酸硬脂基酯、磷酸異硬脂基酯、磷酸苯酯、磷酸二甲酯、磷酸二乙酯、磷酸二-2-乙基己酯、磷酸二異癸酯、磷酸二月桂酯、磷酸二硬脂基酯、磷酸二異硬脂基酯、磷酸二苯酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三異癸酯、磷酸三月桂酯、磷酸三硬脂基酯、磷酸三異硬脂基酯、磷酸三苯酯等的磷酸單酯、二酯或三酯；甲基磷、乙基磷、苯基磷、二甲基磷、二乙基磷、二苯基磷、三甲基磷、三乙基磷、三苯基磷等的單-、二-或三-烷基(芳基)磷；甲基二氯磷、乙基二氯磷、苯基二氯磷、二甲基氯磷、二乙基氯磷、二苯基氯磷等的烷基(芳基)鹵素磷；氧化甲基磷、氧化乙基磷、氧化

苯基磷、氧化二甲基磷、氧化二乙基磷、氧化二苯基磷、氧化三甲基磷、氧化三乙基磷、氧化三苯基磷等的氧化單、二-或三-烷基(芳基)磷；氯化四甲基磷、氯化四乙基磷、氯化四苯基磷等的鹵化四烷基(芳基)磷；等等。此等有機磷化合物可單獨使用，也可併用 2 種以上。於此等有機磷化合物之中，從觸媒活性高、著色性低來看，較佳為烷基(芳基)亞磷酸、亞磷酸單酯或二酯、磷酸單酯或二酯、烷基(芳基)磷酸，更佳為烷基(芳基)亞磷酸、亞磷酸單酯或二酯、磷酸單酯或二酯，特佳為烷基(芳基)亞磷酸、磷酸單酯或二酯。

環化縮合反應時所用的觸媒之使用量係沒有特別的限定，例如相對於聚合物(a)而言，較佳為 0.001~5 質量%，更佳為 0.01~2.5 質量%，尤佳為 0.01~1 質量%，特佳為 0.05~0.5 質量%。藉由使觸媒的使用量成為 0.001 質量%以上，則有提高環化縮合反應的反應率之傾向。相反地，藉由使觸媒的使用量成為 5 質量%以下，則所得到的聚合物有不易著色的傾向，而且有可抑制因聚合物交聯而使熔融賦形變困難的傾向。

觸媒的添加時期係沒有特別的限定，例如可於反應初期添加，也可於反應途中添加，亦可在此等兩種期間添加。

較佳為在溶劑的存在下進行環化縮合反應，或在環化縮合反應時併用脫揮發分步驟。於此情況下，可舉出通過環化縮合反應之全體併用脫揮發分步驟的形態，及在經過

環化縮合反應的過程全體不併用脫揮發分步驟，而僅在過程的一部分中併用的形態等。於併用脫揮發分步驟的方法中，由於強制地脫除稠環化反應所副生成的醇，故反應的平衡有利於生成側。

脫揮發分步驟係意味將溶劑、殘留單體等的揮發分、由導入內酯環構造的環化縮合反應所副生的醇，按照需要地在減壓加熱條件下，去除處理的步驟。該去除處理若不充分，則所得到的聚合物中之殘留揮發分變多，由於成形時的變質等而著色，或發生氣泡或銀紋等的成形不良。

於通過環化縮合反應的全體併用脫揮發分步驟之形態時，所用的裝置係沒有特別的限定，例如為了更有效地進行本發明，較佳為使用由熱交換器與脫揮發分槽所成構的脫揮發分裝置或附排氣口的擠壓機，以及使用脫揮發分裝置與擠壓機串聯配置者，更佳為使用由熱交換器與脫揮發分槽所構成的脫揮發分裝置或附排氣口的擠壓機。

於使用由熱交換器與脫揮發分槽所構成的脫揮發分裝置時，反應處理溫度較佳為  $150 \sim 350^{\circ}\text{C}$ ，更佳為  $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 。若反應處理溫度為  $150^{\circ}\text{C}$  以上，則有環化縮合反應變充分、殘留揮發分變少的傾向，而若反應處理溫度為  $350^{\circ}\text{C}$  以下，則所得到的聚合物之著色或分解有不易發生的傾向。

於使用由熱交換器與脫揮發分槽所構成的脫揮發分裝置時，反應處理壓力較佳為  $931\text{hPa} \sim 1.33\text{hPa}$  ( $700\text{mmHg} \sim 1\text{mmHg}$ )，更佳為  $798\text{hPa} \sim 66.5\text{hPa}$  ( $600\text{mmHg} \sim 50\text{mmHg}$ )。

藉由使反應處理壓力成爲  $931\text{hPa}(700\text{mmHg})$  以上，則含有醇的揮發分係不易殘留。相反地，藉由使反應處理壓力成爲  $1.33\text{hPa}(1\text{mmHg})$  以下，則有工業上容易實施的傾向。

於使用附排氣口的擠壓機時，可具有 1 個或數個排氣口，較佳爲具有數個排氣口。

於使用附排氣口的擠壓機時，反應處理溫度較佳爲  $150\sim 350^{\circ}\text{C}$ ，更佳爲  $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。若反應處理溫度爲  $150^{\circ}\text{C}$  以上，則有環化縮合反應容易充分進行、殘留揮發分變少的傾向。相反地，若反應處理溫度爲  $350^{\circ}\text{C}$  以下，則所得到的聚合物之著色或分解有不易發生傾向。

於使用附排氣口的擠壓機時，反應處理壓力較佳爲  $931\text{hPa}\sim 1.33\text{hPa}(700\text{mmHg}\sim 1\text{mmHg})$ ，更佳爲  $798\text{hPa}\sim 13.3\text{hPa}(600\text{mmHg}\sim 10\text{mmHg})$ 。藉由使反應處理壓力成爲  $931\text{hPa}(700\text{mmHg})$  以上，則含有醇的揮發分變不易殘留，而若反應處理壓力爲  $1.33\text{hPa}(1\text{mmHg})$  以下，則工業上有容易進行實施的傾向。

再者，於通過環化縮合反應的全體併用脫揮發分步驟的形態時，如後述地，由於在嚴苛的熱處理條件下所得之含內酯環的聚合物的物性會劣化，故較佳爲使用前述的脫醇反應之觸媒，在盡可能溫和的條件下，使用附排氣口的擠壓機等來進行。

又，於通過環化縮合反應的全體併用脫揮發分步驟的形態時，較佳爲將聚合步驟所得之聚合物(a)與溶劑一起導入環化縮合反應裝置系統中；於此情況下，視需要亦可再

度通過附排氣口的擠壓機等之環化縮合反應裝置。

亦可進行於經過環化縮合反應的過程全體不併用脫揮發分步驟，而僅在過程的一部分中併用的形態等。例如，將製造聚合物(a)的裝置進一步地加熱，視需要地併用一部分的脫揮發分步驟，預先進行某一程度的環化縮合反應，然後接著進行同時併用脫揮發分步驟的環化縮合反應，完成反應的形態。

於先前所述的通過環化縮合反應的全體併用脫揮發分步驟的形態中，例如，於使用二軸擠壓機，在 250℃ 附近或在其以上的高溫熱處理聚合物(a)時，由於熱經歷的不同，在環化縮合反應進行之前發生一部分解等，所得到之含內酯環的聚合物之物性會劣化。因此，於進行同時併用脫揮發分步驟的環化縮合反應之前，若預先進行某一程度的環化縮合反應，則可緩和後半的反應條件，可抑制所得之含內酯環的聚合物之物性的劣化，故較宜。作為特佳的形態，例如可舉出於自環化縮合反應的開始起隔一時間開始脫揮發分步驟的形態，即是使由聚合步驟所得之聚合物(a)的分子鏈中所存在的羥基與酯基預先進行環化縮合反應，以將環化縮合反應率提高某一程度，接著進行同時併用脫揮發分步驟的環化縮合反應之形態等。具體地，較佳可舉出例如預先使用鍋型反應器，在溶劑的存在下使環化縮合反應進行到某一程度的反應率為止，然後藉由具備脫揮發分裝置的反應器，例如由熱交換器與脫揮發分槽所構成的脫揮發分裝置，或藉由附排氣口的擠壓機等，完成環化縮

合反應的形態。特別地，於此形態時，更佳為有環化縮合反應用的觸媒存在著。

如前述地，使由聚合步驟所得之聚合物(a)的分子鏈中所存在的羥基與酯基預先進行環化縮合反應，以將環化縮合反應率提高某一程度，接著進行同時併用脫揮發分步驟的環化縮合反應之方法，係本發明中得到含內酯環的聚合物之較佳形態。藉由此形態，可得到玻璃轉移溫度更高，環化縮合反應率亦更高，耐熱性優異之含內酯環的聚合物。於此情況下，作為環化縮合反應率的目標，例如實施例所示的動態 TG 測定在 150~300℃ 的範圍內之質量減少率，較佳為 2%以下，更佳為 1.5%以下，特佳為 1%以下。

於同時併用脫揮發分步驟的環化縮合反應之前所預先進行的環化縮合反應時，可採用的反應器係沒有特別的限定，例如可舉出高壓釜、鍋型反應器、由熱交換器與脫揮發分槽所構成的脫揮發分裝置等，再者，亦可使用於同時併用脫揮發分步驟的環化縮合反應中所適合之附排氣口的擠壓機。於此等反應器之中，特佳為高壓釜、鍋型反應器。然而，於使用附排氣口的擠壓機等之反應器時，使排氣口條件成溫和，或不作排氣，藉由調整溫度條件或機筒條件、螺桿形狀、螺桿運轉條件等，亦可能在與高壓釜或鍋型反應器之反應狀態同樣的狀態下進行環化縮合反應。

於同時併用脫揮發分步驟的環化縮合反應之前所預先進行環化縮合反應時，例如可舉出對含有由聚合步驟所得之聚合物(a)與溶劑的混合物，(i)添加觸媒，使加熱反應的

方法，(ii)在無觸媒下使加熱反應的方法，及在加壓下進行前述(i)或(ii)的方法等。

再者，於內酯環化縮合步驟中導入環化縮合反應的「含有聚合物(a)與溶劑的混合物」，係意味由聚合步驟所得之聚合反應混合物本身，或一旦去除溶劑後再添加適合於環化縮合反應的溶劑而得之混合物。

於同時併用脫揮發分步驟的環化縮合反應之前所預先進行的環化縮合反應時，作為可再添加的溶劑，並沒有特別的限定，例如可舉出甲苯、二甲苯、乙苯等的芳香族烴類；甲基乙基酮、甲基異丁基酮等的酮類；氯仿、二甲亞砜、四氫呋喃；等等。此等溶劑可單獨使用，也可併用2種以上。較佳為使用與聚合步驟中所用的溶劑相同種類的溶劑。

作為方法(i)中所添加的觸媒，例如可舉出一般使用的對甲苯磺酸等的酯化觸媒或酯交換觸媒、鹼性化合物、有機羧酸鹽、碳酸鹽等，本發明中較佳為使用前述的有機磷化合物。觸媒的添加時期係沒有特別的限定，例如可於反應初期添加，也可於反應途中添加，亦可在此等兩種期間添加。觸媒的添加量係沒有特別的限定，例如相對於聚合物(a)的質量而言，較佳為0.001~5質量%，更佳為0.01~2.5質量%，尤佳為0.01~0.1質量%，特佳為0.05~0.5質量%。方法(i)的加熱溫度及加熱時間係沒有特別的限定，例如加熱溫度較佳為室溫~180℃，更佳為50℃~150℃，加熱時間較佳為1~20小時，更佳為2~10小時。藉由使

加熱溫度成爲室溫以上，或藉由使加熱時間成爲 1 小時以上，環化縮合反應率有升高的傾向。相反地，藉由使加熱溫度成爲 180℃ 以下，或藉由使加熱時間成爲 20 小時以下，樹脂的著色或分解變成不易發生。

方法(ii)例如可使用耐壓性的鍋型反應器等，將聚合步驟所得之聚合反應混合物照原樣地加熱。方法(ii)的加熱溫度或加熱時間係沒有特別的限定，例如加熱溫度較佳爲 100~180℃，更佳爲 100~150℃，加熱時間較佳爲 1~20 小時，更佳爲 2~10 小時。藉由使加熱溫度成爲 100℃ 以上，或藉由使加熱溫度成爲 1 小時以上，環化縮合反應率有升高的傾向。相反地，藉由使加熱溫度成爲 180℃ 以下，或藉由使加熱時間成爲 20 小時以下，樹脂的著色或分解變成不易發生。

於任一方法中，視條件而定，亦可在加壓下而毫無問題。

於同時併用脫揮發分步驟的環化縮合反應之前所預先進行的環化縮合反應時，即使溶劑的一部分在反應中自然揮發，也毫無問題。

於同時併用脫揮發分步驟的環化縮合反應之前所預先進行的環化縮合反應之結束時，即在緊鄰脫揮發分步驟開始之前，動態 TG 測定在 150~300℃ 的範圍內之質量減少率，較佳爲 2% 以下，更佳爲 1.5% 以下，特佳爲 1% 以下。藉由使質量減少率成爲 2% 以下，則在接著進行同時併用脫揮發分步驟的環化縮合反應時，環化縮合反應率係容易進



行，所得到之含內酯環的聚合物之物性有升高的傾向。再者，於進行上述的環化縮合反應時，除了聚合物(a)，亦可使其它熱塑性樹脂共存。

於使由聚合步驟所得之聚合物(a)的分子鏈中所存在的羥基與酯基預先進行環化縮合反應，以將環化縮合反應率提高某一程度，接著進行同時併用脫揮發分步驟的環化縮合反應之形態時，亦可將預先進行環化縮合反應所得之聚合物(分子鏈中所存在的羥基與酯基的至少一部分已進行環化縮合反應的聚合物)與溶劑，照原樣地導入同時併用脫揮發分步驟的環化縮合反應中，視需要地，也可前述聚合物(分子鏈中所存的羥基與酯基的至少一部分已環化縮合反應的聚合物)分離後，經由再添加溶劑等的其它處理，然後導入同時併用脫揮發分步驟的環化縮合反應中。

脫揮發分步驟不一定要與環化縮合反應同時結束，也可在環化縮合反應的結束起隔一時間結束。

含內酯環的聚合物的質量平均分子量，較佳為 1,000～2,000,000，更佳為 5,000～1,000,000，尤佳為 10,000～500,000，特佳為 50,000～500,000。

含內酯環的聚合物在動態 TG 測定的 150～300℃ 之範圍內的質量減少率，較佳為 1%以下，更佳為 0.5%以下，特佳為 0.3%以下。

含內酯環的聚合物，由於環化縮合反應率高，可回避在成形後的成形品中發生氣泡或銀紋的缺點。再者，因為藉由高的環化縮合反應率，可在聚合物內充分導入內酯環

構造，故所得到之含內酯環的聚合物具有充分高的耐熱性。

當含內酯環的聚合物成為濃度 15 質量%的氯仿溶液時，其著色度(YI)較佳為 6 以下，更佳為 3 以下，尤佳為 2 以下，特佳為 1 以下。著色度(YI)若為 6 以下，則防止著色而有容易得到更高的透明性之傾向。

含內酯環的聚合物在熱質量分析(TG)的 5%質量減少溫度，較佳為 280℃ 以上，更佳為 290℃ 以上，尤佳為 300℃ 以上，而且尤更佳為 330℃ 以上，特佳為 350℃ 以上，最佳為 360℃ 以上。熱質量分析(TG)的 5%質量減少溫度係熱安定性的指標，藉由使其成為 280℃ 以上，則有容易發揮充分的熱安定性之傾向。

含內酯環的聚合物的玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)較佳為 115℃ 以上，更佳為 125℃ 以上，尤佳為 130℃ 以上，特佳為 135℃ 以上，最佳為 140℃ 以上。

含內酯環的聚合物中所含有的殘留揮發分之總量，較佳為 5,000ppm 以下，更佳為 2,000ppm 以下，尤佳為 1,500ppm，特佳為 1,000ppm。殘留揮發分的總量若為 5000ppm 以下，則有更有效地防止成形時的變質等所致的著色、或發泡、銀紋等的成形不良之傾向。

含內酯環的聚合物，以根據對射出成形所得之成形品的 ASTM-D-1003 之方法所測定的全光線透過率，較佳為 85%以上，更佳為 88%以上，特佳為 90%以上。全光線透過率係透明性的指標，若使其成為 85%以上，則透明性有

升高的傾向。

#### [其它熱塑性樹脂]

前述熱塑性樹脂薄膜亦可含有其它熱塑性樹脂。其它熱塑性樹脂與含內酯環的聚合物混合而薄膜化時，若玻璃轉移溫度為  $120^{\circ}\text{C}$  以上，面方向的厚度每  $100\mu\text{m}$  的相位差為  $20\text{nm}$  以下，全光線透過率為  $85\%$  以上的性能，則不拘於特別的種類，但從可提供具有透明性或耐熱性、低相位差、優異的機械強度之性能的光學薄膜之觀點來看，較佳為熱力學上相溶的熱塑性樹脂。

於前述熱塑性樹脂薄膜中，含內酯環的聚合物与其它熱可塑樹脂的含有比例較佳為  $60\sim 99:1\sim 40$  質量%，更佳為  $70\sim 97:3\sim 30$  質量%，特佳為  $80\sim 95:5\sim 20$  質量%。

作為其它熱塑性樹脂，例如可舉出聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、聚(4-甲基-1-戊烯)等的烯烴系聚合物；氯乙烯、氯化乙烯基樹脂等的含鹵素系聚合物；聚甲基丙烯酸甲基等的丙烯酸系聚合物；聚苯乙烯、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物等的苯乙烯系聚合物；聚對酞酸乙二酯、聚對酞酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯等的聚酯；耐隆 6、耐隆 66、耐隆 610 等的聚醯胺；聚縮醛；聚碳酸酯；聚苯醚；聚苯硫醚；聚醚醚酮；聚砒；聚醚砒；聚氧化苯；聚醯胺醯亞胺；聚丁二烯系橡膠、摻合有丙烯酸系橡膠的 ABS 樹脂或 ASA 樹脂等的橡膠質聚合物；等等。橡膠質聚合物較佳為表面具有能與含內酯環的聚合物相溶的組成之

接枝部分，而且橡膠質聚合物的平均粒子大小，從提高成為薄膜狀時的透明性之觀點來看，較佳為 100nm 以下，更佳為 70nm 以下。

作為與含內酯環的聚合物在熱力學上相溶的熱塑性樹脂，可舉出具有氰乙烯系單體單位與芳香族乙烯基系單體單位的共聚物，具體地為丙烯腈-苯乙烯系共聚物、或聚氯乙烯樹脂、含有 50 質量%以上的甲基丙烯酸酯類之聚合物。於此等熱塑性樹脂之中，若使用丙烯腈-苯乙烯系共聚物，則可容易得到玻璃轉移溫度為 120℃ 以上，面方向的厚度每 100 $\mu$ m 的相位差為 20nm 以下，全光線透過率為 85% 以上的光學薄膜。再者，所謂之含內酯環的聚合物與其它熱塑性樹脂在熱力學上相溶的，係可藉由測定將此等混合而得之熱塑性樹脂組成物的玻璃轉移溫度來確認。具體地，對含內酯環的聚合物與其它熱塑性樹脂之混合物，藉由差示掃描熱量測定器所測定的玻璃轉移溫度僅觀測到 1 點，則稱為熱力學上相溶。

於使用丙烯腈-苯乙烯系共聚物當作其它熱塑性樹脂時，其製造方法係可使用乳化聚合法或懸浮聚合法、溶液聚合法、整體聚合法等，從所得到的熱塑性樹脂薄膜之透明性或光學性能的觀點來看，較佳為使用溶液聚合法或整體聚合法。

前述熱塑性樹脂薄膜的原料之熱可塑樹脂組成物，亦可含有各種添加劑。作為添加劑，例如可舉出受阻酚系、磷系、硫系等的抗氧化劑；耐光安定劑、耐候安定劑、熱

安定劑等的安定劑，玻璃纖維、碳纖維等的補強材；水楊酸苯酯、(2,2'-羥基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-羥基二苯基酮等的紫外線吸收劑；近紅外線吸收劑；參(二溴丙基)磷酸酯、磷酸三烯丙酯、氧化銻等的難燃劑，陰離子系、陽離子系、非離子系的界面活性劑等之抗靜電劑，無機顏料、有機顏料、染料等的著色劑，有機填料或無機填料，樹脂改質劑，有機填充劑或無機填充劑，可塑劑，滑劑，抗靜電劑，難燃劑等等。

於前述熱塑性樹脂薄膜中，前述添加劑的含有比例較佳為 0～5 質量%，更佳為 0～2 質量%，特佳為 0～0.5 質量%。

前述熱塑性樹脂薄膜的製造，例如可藉由習知的混合方法，將含內酯環的聚合物與依所欲的其它熱塑性樹脂及添加劑等充分混合，將其成形為薄膜狀而製造。

前述熱塑性樹脂薄膜的玻璃轉移溫度為 120℃ 以上，較佳為 125℃ 以上，更佳為 130℃ 以上。

前述熱塑性樹脂薄膜的面方向之厚度每 100 $\mu\text{m}$  的相位差較佳為 20nm 以下，更佳為 10nm 以下。

前述熱塑性樹脂薄膜的全光線透過率較佳為 85% 以上，更佳為 87% 以上，特佳為 90% 以上。

前述熱塑性樹脂薄膜之相位差的入射角依賴性小，入射角 0° 的厚度每 100 $\mu\text{m}$  的相位差  $R_0$  與入射角 40° 的厚度每 100 $\mu\text{m}$  的相位差  $R_{40}$  之差 ( $R_{40}-R_0$ ) 較佳為小於 20nm，更佳為小於 10nm。

前述熱塑性樹脂薄膜的厚度較佳為  $1\mu\text{m}$  以上且小於  $100\mu\text{m}$ ，更佳為  $10\mu\text{m}$  以上  $80\mu\text{m}$  以下，特佳為  $60\mu\text{m}$  以下。藉由使厚度成為  $1\mu\text{m}$  以上，機械強度有升高的傾向，進行拉伸時不易發生斷裂等。

本實施形態之含有含內酯環的聚合物之熱塑性樹脂薄膜，根據 ASTM-D-882-61T 所測定的拉伸強度較佳為  $10\text{MPa}$  以上且低於  $100\text{MPa}$ ，更佳為  $30\text{MPa}$  以上且低於  $100\text{MPa}$ 。藉由使拉伸強度成為  $10\text{MPa}$  以上，則有容易展現充分的機械的強度之傾向，藉由使拉伸強度成為低於  $100\text{MPa}$ ，則加工性有提高的傾向而較宜。

本實施形態之含有含內酯環的聚合物之熱塑性樹脂薄膜，根據 ASTM-D-882-61T 所測定的伸長率較佳為 1% 以上，更佳為 3% 以上。伸長率的上限係沒有特別的限定，一般較佳為 100% 以下。藉由使伸長率成為 1% 以上，則韌性有提高的傾向而較宜。

本實施形態之含有含內酯環的聚合物之熱塑性樹脂薄膜，根據 ASTM-D-882-61T 所測定的拉伸彈性模數較佳為  $0.5\text{GPa}$  以上，更佳為  $1\text{GPa}$  以上，特佳為  $2\text{GPa}$  以上。拉伸彈性模數的上限係沒有特別的限定，一般較佳為  $20\text{GPa}$  以下。藉由使拉伸彈性模數成為  $0.5\text{GPa}$  以上，機械強度有升高的傾向而較宜。

本發明之含有含內酯環的聚合物之熱塑性樹脂薄膜的製造方法係沒有特別的限定。例如藉由習知的混合方法，將含內酯環的聚合物與依所欲的其它熱可塑樹脂及添加劑

等混合，預先成爲熱塑性樹脂組成物，將其成形爲薄膜狀而製造。該熱塑性樹脂組成物的製造方法，例如可採用藉由勻漿機(omnimixer)等的混合機來摻合後，將所得到的混合物擠出混煉的方法。於此情況下，擠出混煉時所用的混煉機係沒有特別的限定，例如可使用單軸擠壓機、二軸擠壓機等的擠壓機或加壓捏合機等習知的混煉機。

作爲薄膜的成形方法，可使用習知的薄膜成形方法，例如溶液流鑄法(溶液流延法)、熔融擠出法、壓延法、壓縮成形法等。於此等薄膜成形方法之中，特佳爲溶液流鑄法(溶液流延法)、熔融擠出法。於此情況下，可使用如前述地經預先擠出混煉的熱塑性樹脂組成物，也可在將含內酯環的聚合物與其它熱可塑樹脂以及視需要的添加劑等，分別溶解於溶液中而成爲均勻混合液後，交付給溶液流鑄法(溶液流延法)或熔融擠出法的薄膜成形步驟。

作爲溶液流鑄法(溶液流延法)所使用的溶劑，例如可舉出氯仿、二氯甲烷等的氯系溶劑，甲苯、二甲苯、苯等的芳香族系溶劑；甲醇、乙醇、異丙醇、正丁醇、2-丁醇等的醇系溶劑，甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、二甲基甲醯胺、二甲亞砷、二噁烷、環己酮、四氫呋喃、丙酮、甲基乙基酮、醋酸乙酯、二乙基醚等。此等溶劑可單獨使用，也可併用2種以上。

作爲用於進行溶液流鑄法(溶液流延法)的裝置，例如可舉出筒式流延機、帶式流延機、旋塗機等。

作爲熔融擠出法，可舉出T模頭法、吹塑法等，該情

況下的薄膜之成形溫度較佳為  $150 \sim 350^{\circ}\text{C}$ ，更佳為  $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

溶液流鑄法、熔融擠出法等製膜速度係沒有特別的限制，從生產性的觀點來看，較佳為  $20\text{m/min}$  以上的速度。但是若加快製膜速度，則表面的平滑性變差，霧度顯著惡化，或輸送性或捲繞性變差，故  $50\text{m/min}$  以下為較佳的範圍。

於以 T 模頭法來進行薄膜成形時，在眾所周知的單軸擠壓機或二軸擠壓機的前端部安裝 T 模頭，將擠出成薄膜狀的薄膜捲繞，可得到捲筒狀的薄膜。於此情況下，藉由適宜調整捲繞輥的溫度，在擠出方向施加拉伸，亦可能成為一軸拉伸步驟。又，於與擠出方向呈垂直的方向中施加拉伸薄膜的步驟，亦可能施加逐次二軸拉伸、同時二軸拉伸等的步驟。

本發明中的光學薄膜可為未拉伸薄膜，也可為拉伸薄膜。拉伸的情況可為一軸拉伸薄膜，也可為二軸拉伸薄膜。於成為二軸拉伸薄膜時，可為同時二軸拉伸者，也可為逐次二軸拉伸者。於二軸拉伸時，機械強度上升而提高薄膜性能。本發明中的光學薄膜，經由混合其它熱塑性樹脂，則即使進行拉伸也可抑制相位差的增大，可保持光學等方向性。

拉伸較佳為在薄膜原料的熱可塑樹脂組成物之玻璃轉移溫度附近進行。具體的拉伸溫度較佳為(玻璃轉移溫度 -  $30^{\circ}\text{C}$ ) ~ (玻璃轉移溫度 +  $100^{\circ}\text{C}$ )，更佳為(玻璃轉移溫度 -



20℃)~(玻璃轉移溫度+80℃)。拉伸溫度若低於(玻璃轉移溫度-30℃)，則會得不到充分的拉伸倍率。相反地，拉伸溫度若超過(玻璃轉移溫度+100℃)，則樹脂流動而無法進行安定的拉伸。

以面積比所定義的拉伸倍率較佳為 1.1~25 倍，更佳為 1.3~10 倍。若拉伸倍率為 1.1 倍以上，則有藉由拉伸提高韌性的傾向。相反地，若拉伸倍率為 25 倍以下，則有容易發揮提高拉伸倍率的效果之傾向。

拉伸速度(單向)較佳為 10~20,000%/分鐘，更佳為 100~10,000%/分鐘。若拉伸速度為 10%/分鐘以上，則有可縮短得到充分拉伸倍率的時間之傾向，容易壓低製造成本。相反地，藉由使拉伸速度成為 20,000%/分鐘以下，有不易發生拉伸薄膜的斷裂等之傾向。

為了安定化薄膜的光學等方向性或機械特性，在拉伸處理後亦可進行熱處理(退火)等。

#### [光學補償片的製造]

本實施形態的光學補償片係可藉由在上述熱塑性樹脂薄膜的表面上，塗布聚合物溶液或聚合物熔融液，進行乾燥以形成聚合物層來製造。聚合物層的形成係如上述。

又，如上述地，在熱塑性樹脂薄膜上形成聚合物層後，為了控制聚合物層的  $R_{th}(\lambda)$ 、 $R_e(\lambda)$  等的相位差特性，較佳為進行拉伸處理或收縮處理。拉伸處理及收縮處理的較佳例亦如上述。

本實施形態的光學補償片係可用於各種模式的液晶顯

示裝置。本發明的光學補償片係可照原樣地當作單獨的構件，用於液晶顯示裝置。又，亦可與偏光膜貼合，當作偏光板的一構件而用於液晶顯示裝置。以下說明具有本實施形態的光學補償片之偏光板。

#### [偏光板]

本實施形態的偏光板係至少具有偏光膜與本發明的光學補償片。亦可將前述光學補償片直接貼合於偏光膜的表面，利用作為偏光膜的保護膜。於該態樣中，較佳為將熱塑性樹脂薄膜的背面(沒有形成光學異方向性層側之面)貼合於偏光膜的表面。又，較佳為在偏光膜的另一面上亦貼合醃化纖維素薄膜等的保護膜。

#### < 偏光膜 >

偏光膜係有碘系偏光膜、使用二色性染料的染料系偏光膜或聚烯系偏光膜，本發明中可使用任一者。碘系偏光膜及染料系偏光膜一般係使用聚乙烯醇系薄膜來製造。

#### < 保護膜 >

另一側表面上所貼合的保護膜較佳為使用透明的聚合物薄膜。透明係意味光透過率為 80%以上。作為保護膜，較佳為醃化纖維素薄膜及含有聚烯烴的聚烯烴薄膜。於醃化纖維素薄膜之中，較佳為三乙醃纖維素(：TriAcetyl Cellulose, 以下記載為 TAC)薄膜。又，於聚烯烴薄膜之中，較佳為含有環狀聚烯烴的聚原冰片烯薄膜。保護膜的厚度較佳為 20～500 $\mu\text{m}$ ，更佳為 50～200 $\mu\text{m}$ 。

再者，於保護膜的表面上亦可更配置抗反射層等的機

能層。

< 實施形態 2-1 及 2-2 >

本發明的實施形態 2-1 之 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置的特徵為具有液晶胞、配置在該液晶胞的外側之 2 片偏光板、及配置在該液晶胞與該偏光板之間的任一側之光學異方向性層，其中該光學異方向性層含有含內酯環的聚合物，該光學異方向性層的面內遲滯值  $R_e$  與厚度方向的遲滯值  $R_{th}$  係滿足下述式(A)、(B)：

$$(A) 40\text{nm} \leq R_e(550) \leq 275\text{nm}$$

$$(B) 0\text{nm} \leq R_{th}(550) \leq 275\text{nm}$$

[式中， $R_e(550)$ 、 $R_{th}(550)$ 表示波長 550(nm)的面內及厚度方向的遲滯值(nm)]。

本發明的實施形態 2-2 之 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置的特徵為具有液晶胞、配置在該液晶胞的外側之 2 片偏光板、配置在該液晶胞與該偏光板之間的兩側之光學異方向性層，其中該光學異方向性層含有含內酯環的聚合物，該光學異方向性層的面內遲滯值  $R_e$  與厚度方向的遲滯值  $R_{th}$  係滿足下述式(C)、(D)：

$$(C) 30\text{nm} \leq R_e(550) \leq 80\text{nm}$$

$$(D) 75\text{nm} \leq R_{th}(550) \leq 155\text{nm}。$$

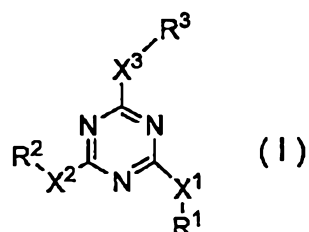
本實施形態的光學異方向性層較佳為由含有含內酯環的聚合物的熱塑性樹脂組成物所構成；關於含內酯環的聚合物，可照原樣地參照上述實施形態 1-1 及 1-2 中之含內酯環的聚合物之說明。又，本實施形態的熱塑性樹脂組成

物，與實施形態 1-1 及 1-2 同樣地，亦可含有其它熱塑性樹脂及其它添加劑；關於此等，亦包含種類或含量，可照原樣地參照上述實施形態 1-1 及 1-2 中的說明。

爲了滿足作爲前述光學異方向性層的條件，光學異方向性層較佳爲含有至少 1 種的遲滯展現劑。此處的遲滯展現劑」係在光學異方向性層的面內方向或厚度方向具有表現雙折射的性質之化合物。以下詳述遲滯展現劑。

[遲滯展現劑]

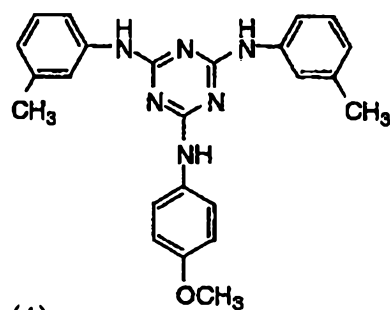
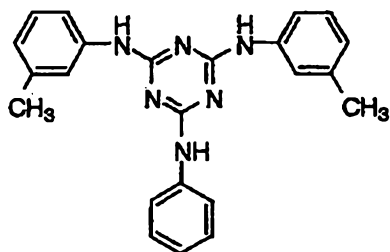
作爲前述遲滯展現劑較佳爲在 250nm～380nm 的波長範圍具有吸收極大的極化率異方向性大之化合物。作爲前述遲滯展現劑，特佳可使用下述通式(I)所示的化合物。



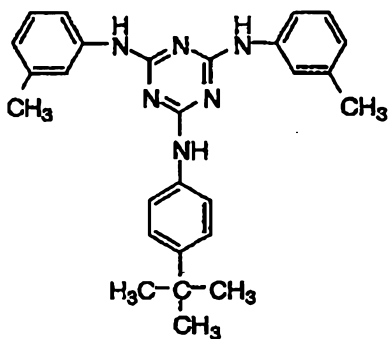
式中， $\text{X}^1$  係單鍵、 $-\text{NR}^4-$ 、 $-\text{O}-$ 或  $\text{S}-$ ； $\text{X}^2$  係單鍵、 $-\text{NR}^5-$ 、 $-\text{O}-$ 或  $\text{S}-$ ； $\text{X}^3$  係單鍵、 $-\text{NR}^6-$ 、 $-\text{O}-$ 或  $\text{S}-$ 。又， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  各自獨立地係烷基、烯基、芳香族環基或雜環基； $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  及  $\text{R}^6$  各自獨立地係氫原子、烷基、烯基、芳基或雜環基。

以下顯示前述通式(I)所示的化合物之較佳例(I-(1)～IV-(10))，惟本發明不受此等具體例所限定。

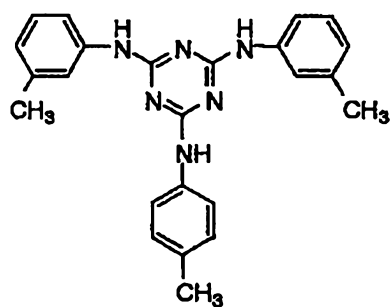
I-(2)



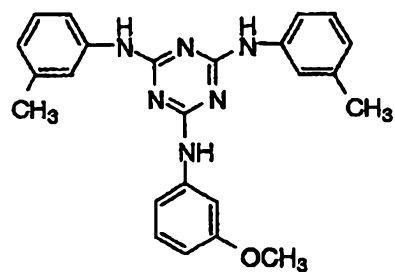
I-(3)



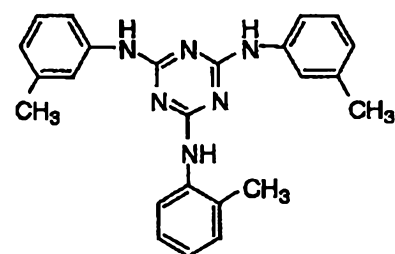
I-(4)



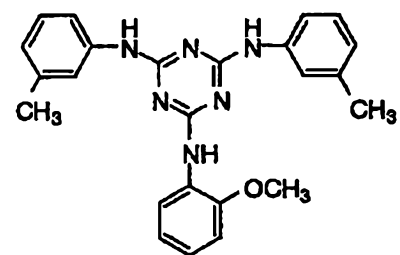
I-(5)



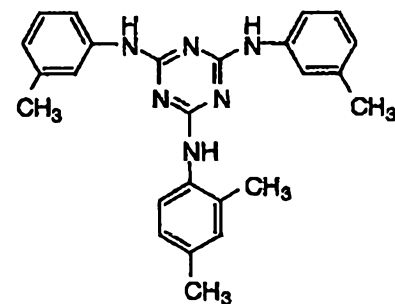
I-(6)



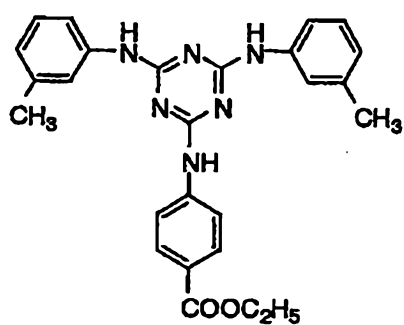
I-(7)



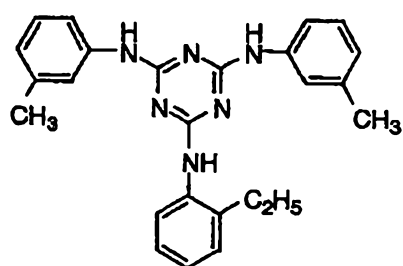
I-(8)



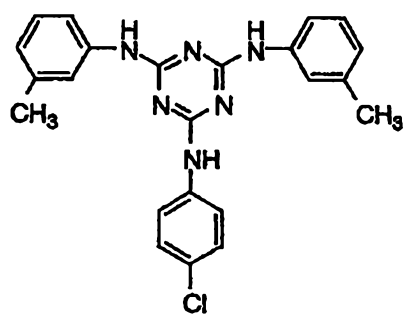
I-(9)



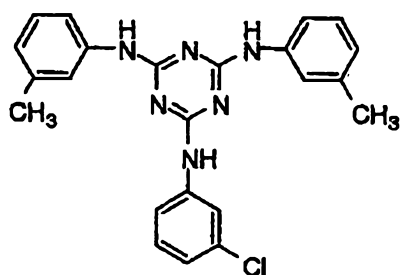
I-(10)



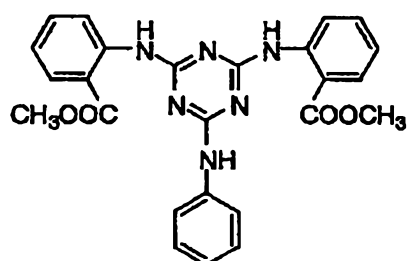
I-(11)



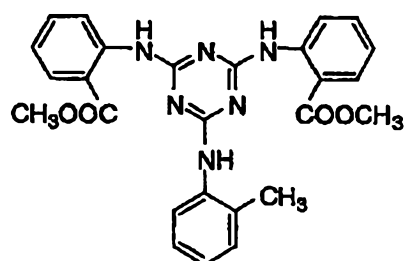
I-(12)



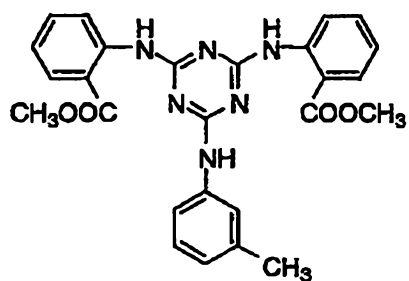
I-(13)



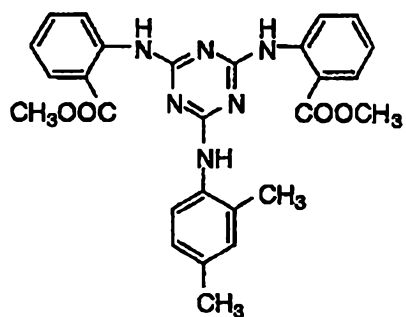
I-(14)



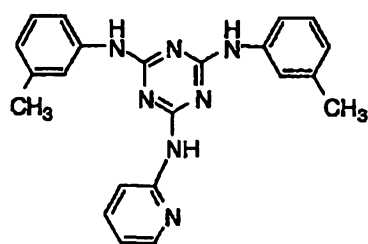
I-(15)



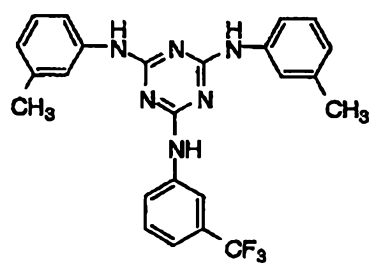
I-(16)



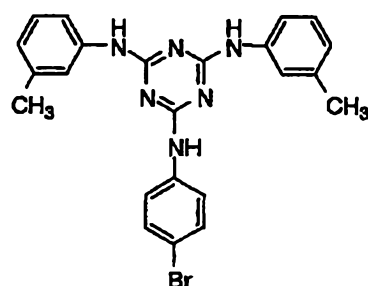
I-(17)



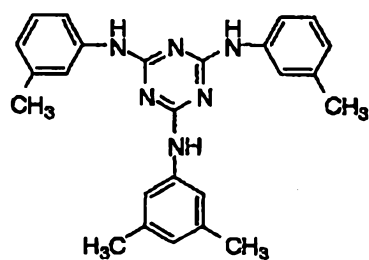
I-(18)



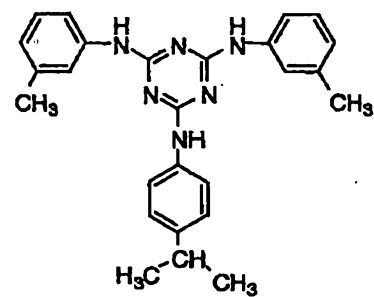
I-(19)



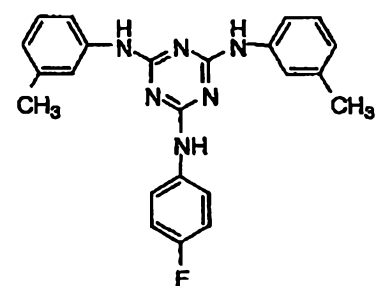
I-(20)



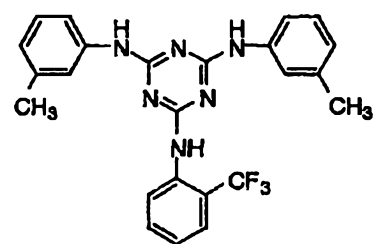
I-(21)



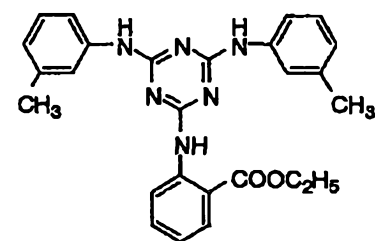
I-(22)



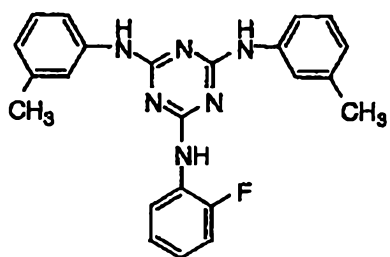
I-(23)



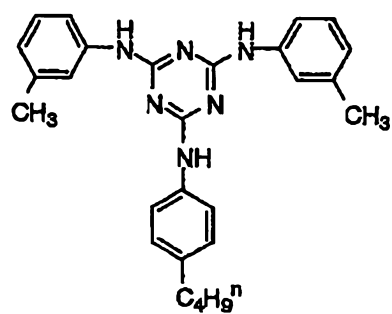
I-(24)



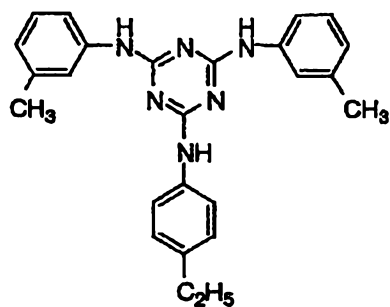
I - (25)



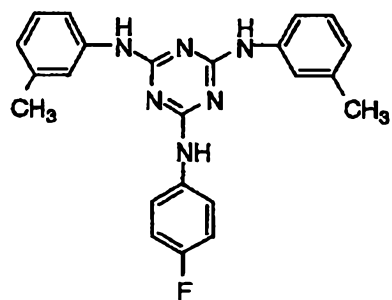
I - (26)



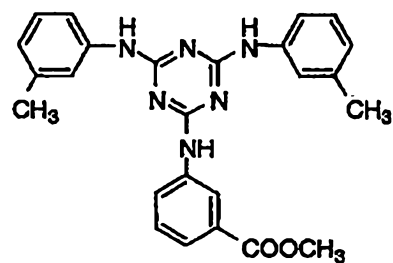
I - (27)



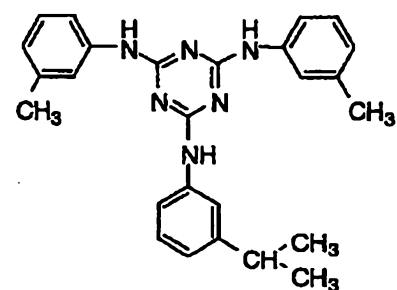
I - (28)



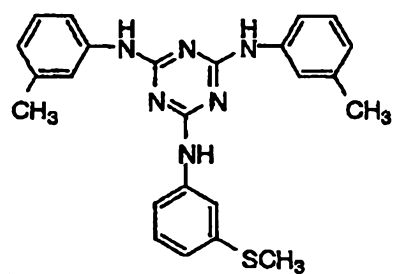
I - (29)



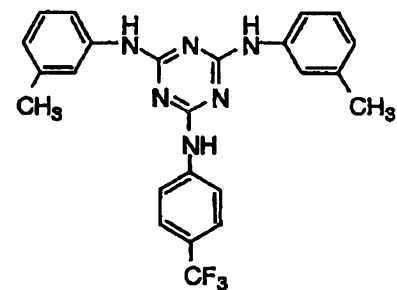
I - (30)



I - (31)

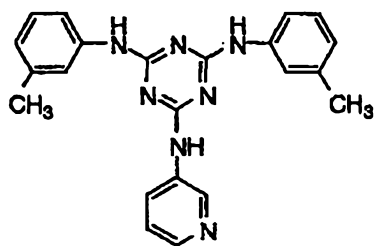


I - (32)

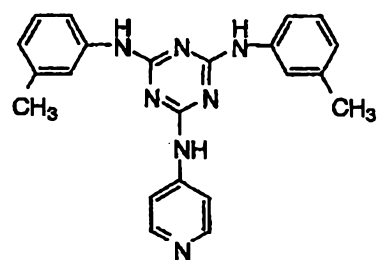




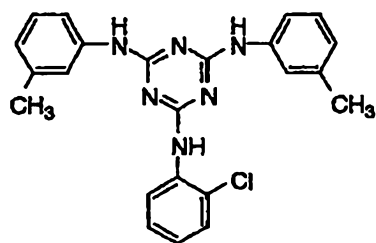
I - (33)



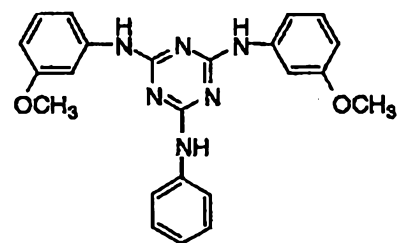
I - (34)



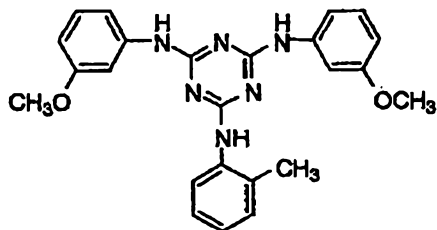
I - (35)



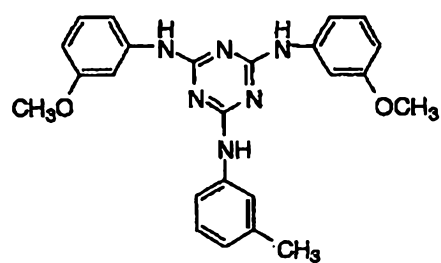
I - (36)



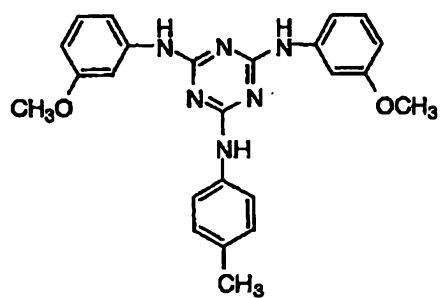
I - (37)



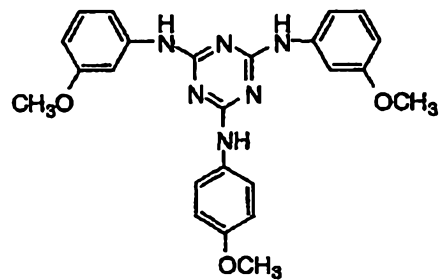
I - (38)



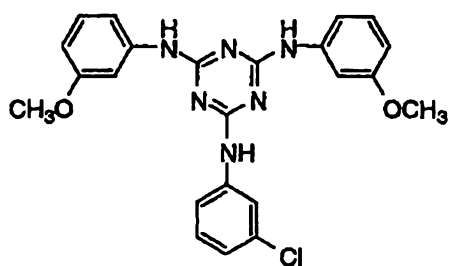
I - (39)



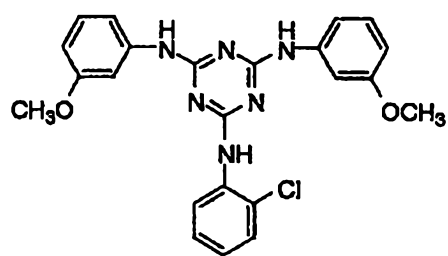
I - (40)



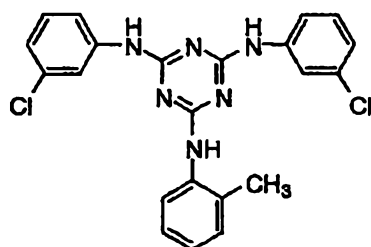
I - (41)



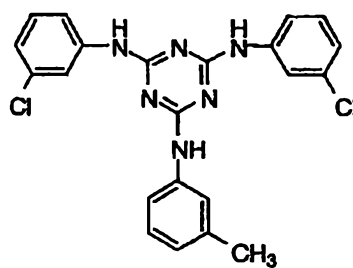
I - (42)



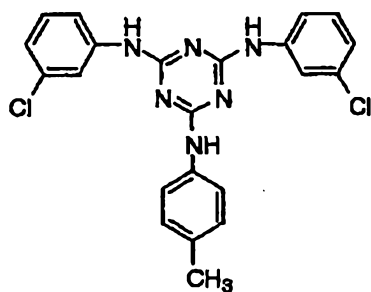
I - (43)



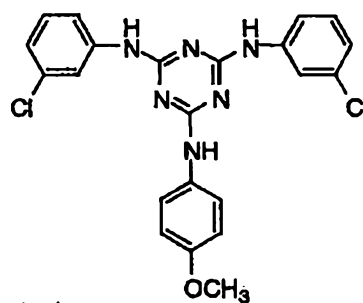
I - (44)



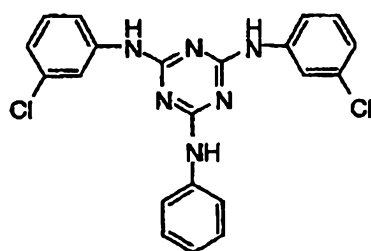
I - (45)



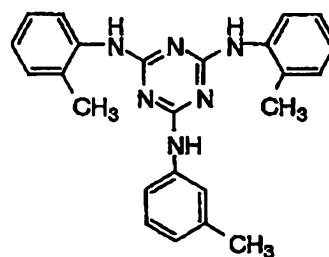
I - (46)



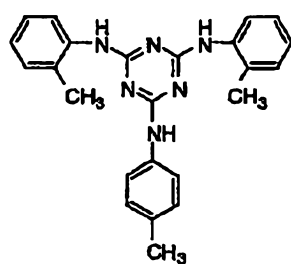
I - (47)



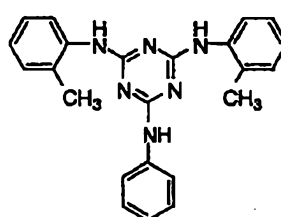
I - (48)



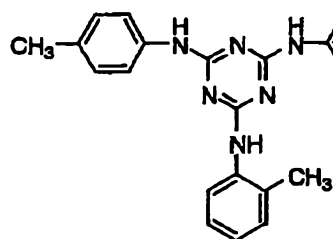
I - (49)



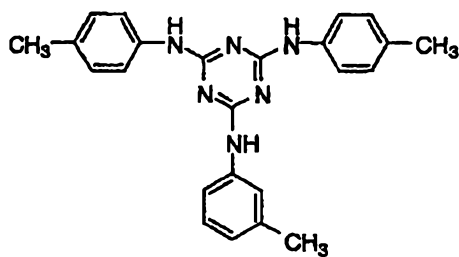
I - (50)



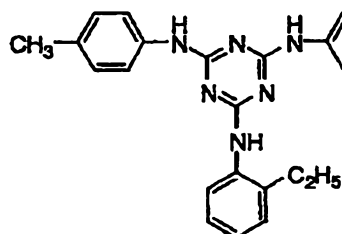
II-(1)



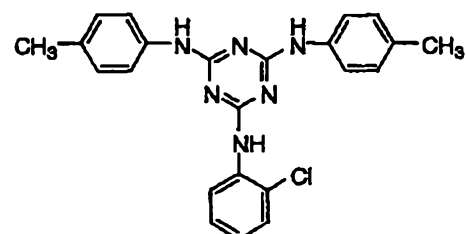
II-(2)



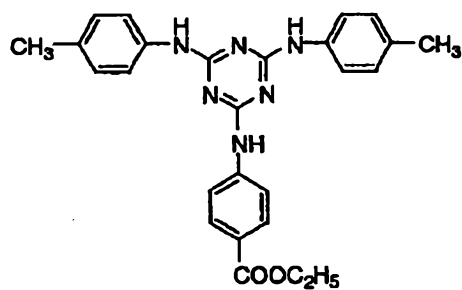
II-(3)



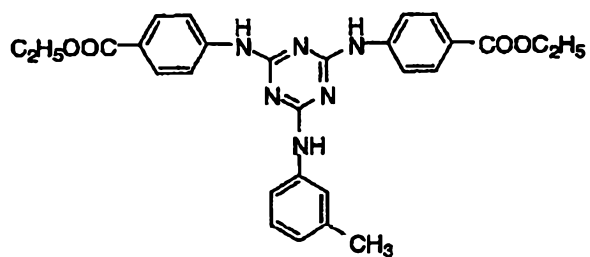
II-(4)



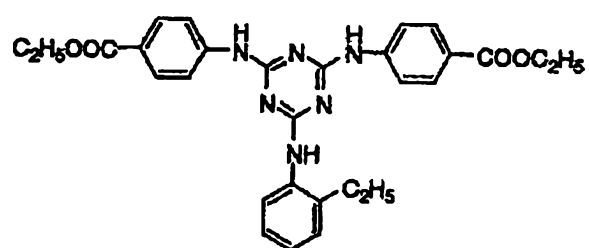
II-(5)



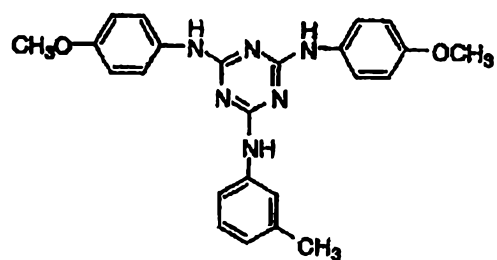
II-(6)



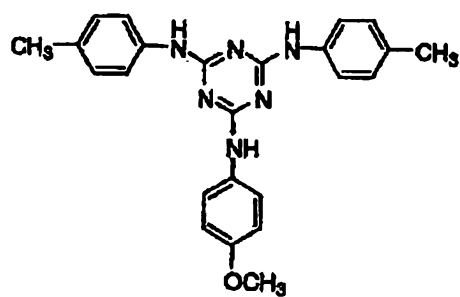
II-(7)



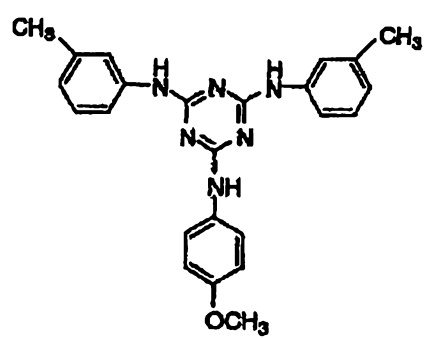
II-(8)



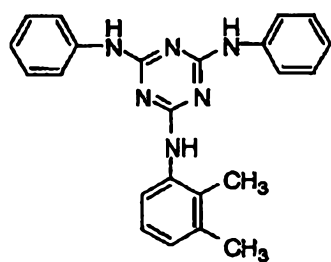
II-(9)



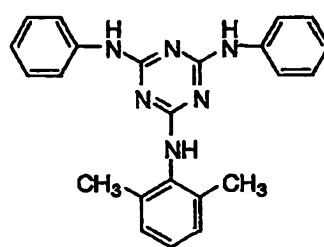
II-(10)



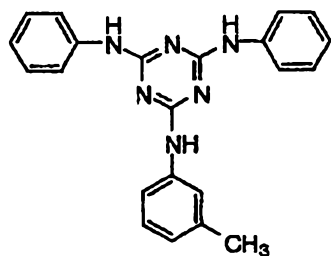
III-(1)



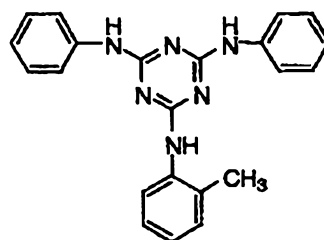
III-(2)



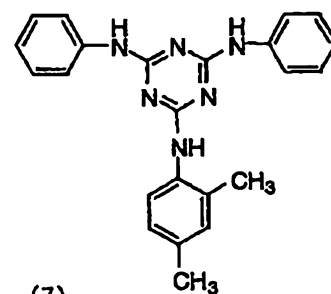
III-(3)



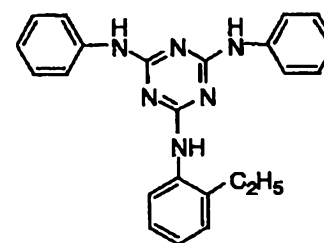
III-(4)



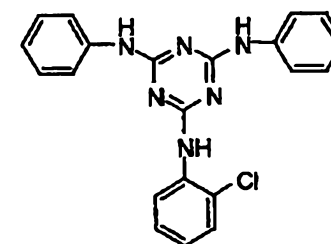
III-(5)



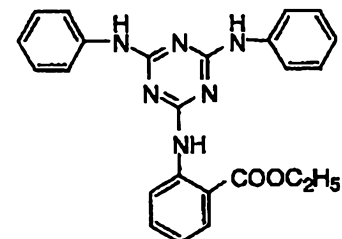
III-(6)



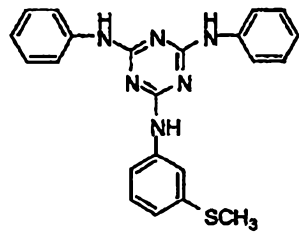
III-(7)



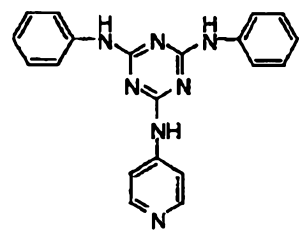
III-(8)



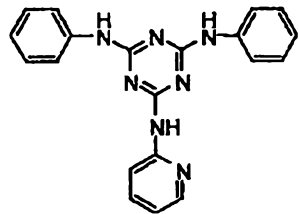
III-(9)



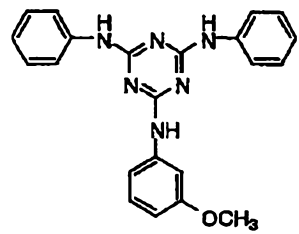
III-(10)



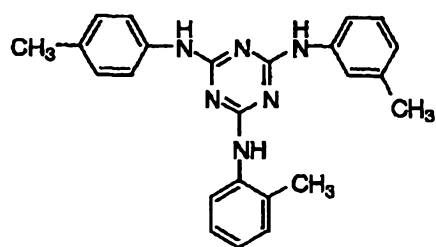
III-(11)



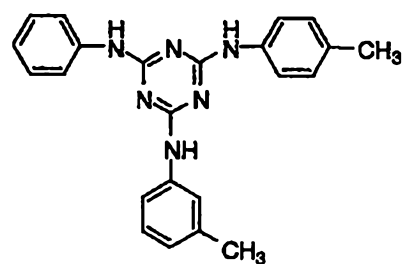
III-(12)



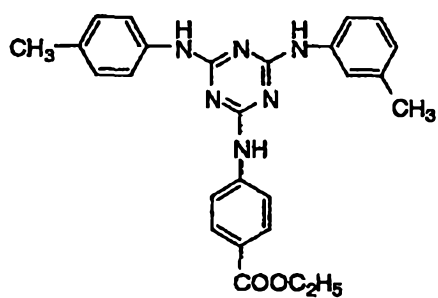
IV-(1)



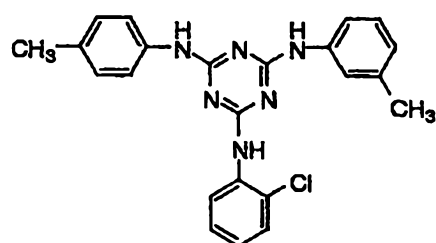
IV-(2)



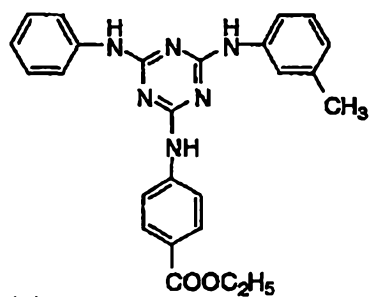
IV-(3)



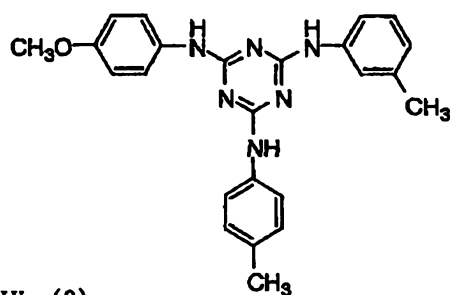
IV-(4)



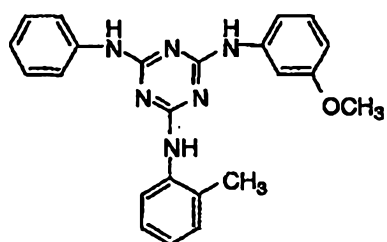
IV-(5)



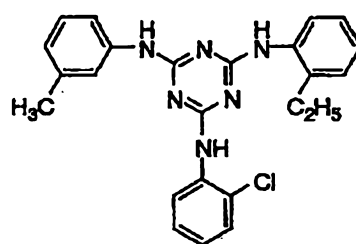
IV-(6)



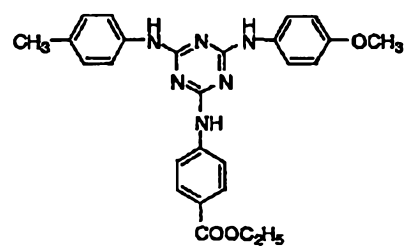
IV-(7)



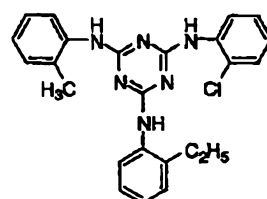
IV-(8)



IV-(9)

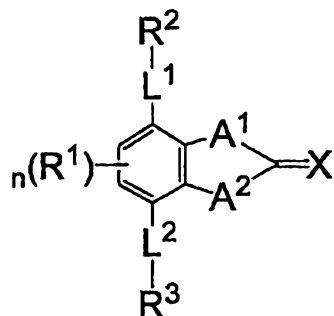


IV-(10)



作為前述遲滯展現劑，亦可含有下述通式(II)-1所示的化合物中至少一種。

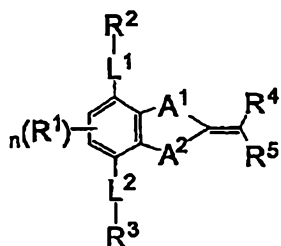
式(II)-1



式中， $L^1$  及  $L^2$  各自獨立地表示單鍵或二價連結基； $A^1$  及  $A^2$  各自獨立地表示從 -O-、-NR- (R 表示氫原子或取代基)、-S- 及 -CO- 所組成族群所選出的基； $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  各自獨立地表示取代基；X 表示第 14~16 族的非金屬原子 (但是，對 X 亦可鍵結氫原子或取代基)；n 表示 0~2 中的任一個整數。

於前述通式(II)-1所示的化合物之中，作為遲滯展現劑，較佳為下述通式(II)-2所示的化合物。

式(II)-2

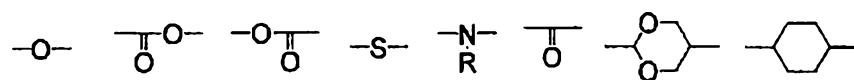


通式(II)-2中， $L^1$  及  $L^2$  各自獨立地表示單鍵或二價連結基。 $A^1$  及  $A^2$  各自獨立地表示從 -O-、-NR- (R 表示氫原子或取代基)、-S- 及 -CO- 所組成族群所選出的基。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、



$R^4$  及  $R^5$  各自獨立地表示取代基。 $n$  表示 0~2 的整數。

於通式 (II)-1 或 (II)-2 中，作為  $L^1$  及  $L^2$  所表示的二價連結基，較佳可舉出下述例。



更佳為 -O、-COO-、-OCO-。

通式 (II)-1 或 (II)-2 中， $R^1$  係取代基，於複數個存在時可為相同或不同、也可形成環。作為取代基之例，可採用下述者。

表示鹵素原子(例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、烷基(較佳為碳數 1~30 的烷基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、正辛基、2-乙基己基)、環烷基(較佳為碳數 3~30 的取代或未取代的環烷基，例如環己基、環戊基、4-正十二基環己基)、雙環烷基(較佳為碳數 5~30 的取代或未取代的雙環烷基，即從碳數 5~30 的雙環烷去掉一個氫原子後的一價基。例如雙環[1,2,2]庚烷-2-基、雙環[2,2,2]辛烷-3-基)、烯基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代之烯基，例如乙烯基、烯丙基)、環烯基(較佳為碳數 3~30 的取代或未取代之環烯基，即去掉碳數 3~30 的環烯之氫原子後的一價基。例如 2-環戊烯-1-基、2-環己烯-1-基)、雙環烯基(取代或未取代的雙環烯基，較佳為碳數 5~30 的取代或未取代之雙環烯基，即去掉具有一個雙鍵的雙環烯之氫原子後的一價基。例如雙環[2,2,1]庚-2-烯-1-基、雙環[2,2,2]辛-2-烯-4-基)、炔基(較佳為碳數 2~

30 的取代或未取代之炔基，例如乙炔基、炔丙基)、芳基(較佳為碳數 6~30 的取代或未取代之芳基，例如苯基、對甲苯基、萘基)、雜環基(較佳為 5 或 6 員的取代或未取代之從芳香族或非芳香族的雜環化合物去掉一個氫原子後的一價基，更佳為碳數 3~30 的 5 或 6 員之芳香族雜環基。例如 2-呋喃基、2-噻吩基、2-嘧啶基、2-苯并噻唑基)、氰基、羥基、硝基、羧基、烷氧基(較佳為碳數 1~30 的取代或未取代之烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、異丙氧基、第三丁氧基、正辛氧基、2-甲氧基乙氧基)、芳氧基(較佳為碳數 6~30 的取代或未取代之芳氧基，例如苯氧基、2-甲基苯氧基、4-第三丁基苯氧基、3-硝基苯氧基、2-十四醯基胺基苯氧基)、矽烷氧基(較佳為碳數 3~20 的矽烷氧基，例如三甲基矽烷氧基、第三丁基二甲基矽烷氧基)、雜環氧基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代之雜環氧基、1-苯基四唑-5-氧基、2-四氫吡喃氧基)、醯氧基(較佳為甲醯氧基、碳數 2~30 的取代或未取代之烷基羧氧基、碳數 6~30 的取代或未取代之芳基羧氧基，例如甲醯氧基、乙醯氧基、三甲基乙醯氧基、硬脂醯氧基、苯甲醯氧基、對甲氧基苯基羧氧基)、胺甲醯氧基(較佳為碳數 1~30 的取代或未取代之胺甲醯氧基，例如 N,N-二甲基胺甲醯氧基、N,N-二乙基胺甲醯氧基、嗎啉基羧氧基、N,N-二正辛基胺基羧氧基、N-正辛基胺甲醯氧基)、烷氧基羧氧基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代烷氧基羧氧基，例如甲氧基羧氧基、乙氧基羧氧基、第三丁氧基羧氧基、正辛基羧氧基)、芳

氧基羰氧基(較佳為碳數 7~30 的取代或未取代之芳氧基羰氧基, 例如苯氧基羰氧基、對甲氧基苯氧基羰氧基、對正十六醯氧基苯氧基羰氧基)、胺基(較佳為、胺基、碳數 1~30 的取代或未取代之烷基胺基、碳數 6~30 的取代或未取代之苯胺基, 例如胺基、甲基胺基、二甲基胺基、苯胺基、N-甲基-苯胺基、二苯基胺基)、醯基胺基(較佳為甲醯胺基、碳數 1~30 的取代或未取代之烷基羰基胺基、碳數 6~30 的取代或未取代之芳基羰基胺基, 例如甲醯胺基、乙醯胺基、三甲基乙醯胺基、月桂醯胺基、苯甲醯胺基)、胺基羰基胺基(較佳為碳數 1~30 的取代或未取代之胺基羰基胺基, 例如胺甲醯胺基、N,N-二甲基胺基羰基胺基、N,N-二乙基胺基羰基胺基、嗎啉基羰基胺基)、烷氧基羰胺基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代烷氧基羰胺基, 例如甲氧基羰胺基、乙氧基羰胺基、第三丁氧基羰胺基、正十八醯氧基羰胺基、N-甲基-甲氧基羰胺基)、芳氧基羰胺基(較佳為碳數 7~30 的取代或未取代之芳氧基羰胺基, 例如苯氧基羰胺基、對氯苯氧基羰胺基、間正辛氧基苯氧基羰胺基)、胺磺醯基胺基(較佳為碳數 0~30 的取代或未取代之胺磺醯基胺基, 例如胺磺醯基胺基、N,N-二甲基胺基磺醯胺基、N-正辛基胺基磺醯胺基)、烷基及芳基磺醯胺基(較佳為碳數 1~30 的取代或未取代之烷基磺醯胺基、碳數 6~30 的取代或未取代之芳基磺醯胺基, 例如甲基磺醯胺基、丁基磺醯胺基、苯基磺醯胺基、2,3,5-三氯苯基磺醯胺基、對甲基苯基磺醯胺基)、巯基、烷硫基(較佳為碳數

1~30 的取代或未取代之烷硫基，例如甲硫基、乙硫基、正十六基硫基)、芳硫基(較佳為碳數 6~30 的取代或未取代之芳硫基，例如苯硫基、對氯苯硫基、間甲氧基苯硫基)、雜環硫基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代之雜環硫基，例如 2-苯并噻唑硫基、1-苯基四唑-5-基硫基)、胺磺醯基(較佳為碳數 0~30 的取代或未取代之胺磺醯基，例如 N-乙基胺磺醯基、N-(3-十二氧基丙基)胺磺醯基、N,N-二甲基胺磺醯基、N-乙醯胺磺醯基、N-苯甲醯胺磺醯基、N-(N'-苯基胺甲醯)胺磺醯基)、磺基、烷基及芳基亞磺醯基(較佳為碳數 1~30 的取代或未取代之烷基亞磺醯基、碳數 6~30 的取代或未取代之芳基亞磺醯基，例如甲基亞磺醯基、乙基亞磺醯基、苯基亞磺醯基、對甲基苯基亞磺醯基)、烷基及芳基磺醯基(較佳為碳數 1~30 的取代或未取代之烷基磺醯基、碳數 6~30 的取代或未取代之芳基磺醯基，例如甲基磺醯基、乙基磺醯基、苯基磺醯基、對甲基苯基磺醯基)、醯基(較佳為甲醯基、碳數 2~30 的取代或未取代之烷基羰基、碳數 7~30 的取代或未取代之芳基羰基，例如乙醯基、三甲基乙醯苯甲醯基)、芳氧基羰基(較佳為碳數 7~30 的取代或未取代之芳氧基羰基，例如苯氧基羰基、鄰氯苯氧基羰基、間硝基苯氧基羰基、對第三丁基苯氧基羰基)、烷氧羰基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代之烷氧羰基，例如甲氧羰基、乙氧羰基、第三丁氧羰基、正十八醯氧基羰基)、胺甲醯基(較佳為碳數 1~30 的取代或未取代之胺甲醯基，例如胺甲醯基、N-甲基胺甲醯基、

N,N-二甲基胺甲醯基、N,N-二正辛基胺甲醯基、N-(甲基磺醯)胺甲醯基)、芳基及雜環偶氮基(較佳為碳數 6~30 的取代或未取代之芳基偶氮基、碳數 3~30 的取代或未取代之雜環偶氮基,例如苯基偶氮基、對氯苯基偶氮基、5-乙硫基-1,3,4-噻二唑-2-基偶氮基)、醯亞胺基(較佳為 N-琥珀醯亞胺基、N-酞醯亞胺基)、膦基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代之膦基,例如二甲基膦基、二苯基膦基、甲基苯氧基膦基)、氧膦基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代之氧膦基,例如氧膦基、二辛氧基氧膦基、二乙氧基氧膦基)、氧膦基氧基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代之氧膦基氧基,例如二苯氧基氧膦基氧基、二辛氧基氧膦基氧基)、氧膦基胺基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代之氧膦基胺基,例如二甲氧基氧膦基胺基、二甲基胺基氧膦基胺基)、矽烷基(較佳為碳數 3~30 的取代或未取代之矽烷基,例如三甲基矽烷基、第三丁基二甲基矽烷基、苯基二甲基矽烷基)。

於上述取代基之中,具有氫原子者亦可將其去掉而再經上述基所取代。作為如此的官能基之例,可舉出烷基羰基胺基磺醯基、芳基羰基胺基磺醯基、烷基磺醯胺基羰基、芳基磺醯胺基羰基。作為其例,可舉出甲基磺醯胺基羰基、對甲基苯基磺醯胺基羰基、乙醯胺基磺醯基、苯甲醯胺基磺醯基。

R<sup>1</sup> 較佳為鹵素原子、烷基、烯基、芳基、雜環基、羥基、羧基、烷氧基、芳氧基、磺氧基、氰基、胺基,更佳

爲鹵素原子、烷基、氰基、烷氧基。

$R^2$ 、 $R^3$  各自獨立地表示取代基。作爲例子，可舉出上述  $R^1$  之例。較佳爲取代或未取代的苯環、取代或未取代的環己烷環。更佳爲具有取代基的苯環、具有取代基的環己烷環，特佳爲在第 4 位置具有取代基的苯環、在第 4 位置具有取代基的環己烷環。

$R^4$ 、 $R^5$  各自獨立地表示取代基。作爲例子，可舉出上述  $R^1$  之例。較佳哈米特 (hammett) 取代基常數  $\sigma_p$  值比 0 大的吸電子性取代基，更佳爲具有 0~1.5 的  $\sigma_p$  值之吸電子性取代基。作爲如此的取代基，可舉出三氟甲基、氰基、羰基、硝基等。又， $R^4$  與  $R^5$  亦可鍵結形成環。

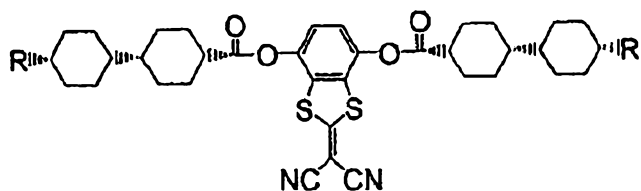
再者，關於哈米特取代基常數的  $\sigma_p$ 、 $\sigma_m$ ，例如在稻本直樹著「哈米特法則 - 構造與反應性 -」(丸善)、日本化學會編「新實驗化學講座 14 有機化合物的合成與反應 V」2605 頁(丸善)、仲谷忠雄著「理論有機化學解說」217 頁(東京化學同人)、化學評論，91 卷，第 165~195 頁(1991 年)等的出版書中有詳細的解說。

$A^1$  及  $A^2$  各自獨立地表示從 -O-、-NR-(R 表示氫原子或取代基)、-S- 及 -CO- 所組成族群所選出的基，較佳爲 -O-、-NR-(R 表示取代基，例子可舉出上述  $R^1$  之例)或 S-。

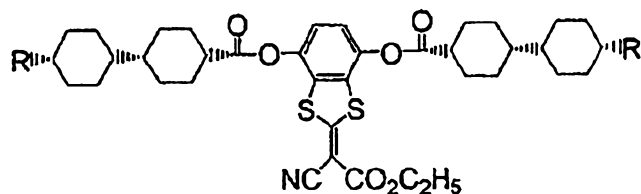
X 表示第 14~16 族的非金屬原子。但是，對 X 亦可鍵結氫原子或取代基。X 較佳爲 =O、=S、=NR、=C(R)R(此處，R 表示取代基，例子可舉出上述  $R^1$  之例)。

n 表示 0~2 的整數，較佳爲 0、1。

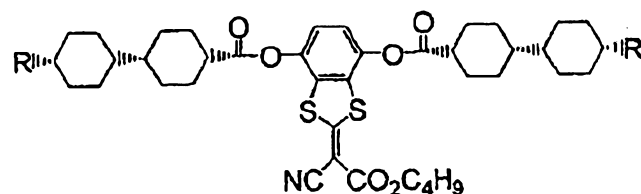
以下顯示 (II)-1 或 (II)-2 所示的化合物之具體例，惟前述遲滯展現劑之例係不受以下的具體例所限定。關於下述化合物，只要沒有指定，則括弧 ( ) 內的數字表示例示化合物 (X)。



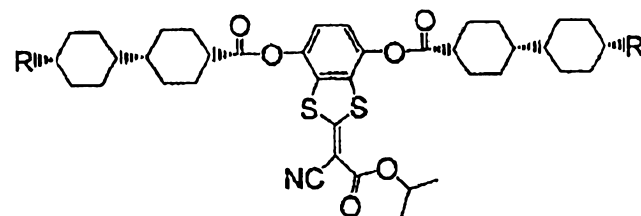
- R=  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$  (1)  
 $-\text{C}_4\text{H}_9$  (2)  
 $-\text{C}_3\text{H}_7$  (3)  
 $-\text{C}_2\text{H}_5$  (4)



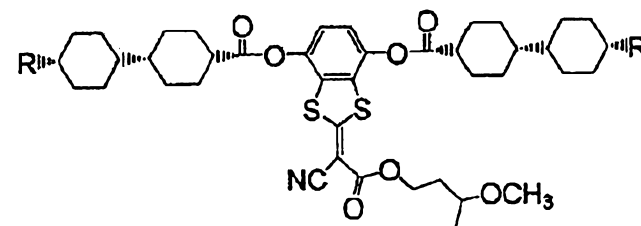
- R=  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$  (5)  
 $-\text{C}_4\text{H}_9$  (6)  
 $-\text{C}_3\text{H}_7$  (7)  
 $-\text{C}_2\text{H}_5$  (8)



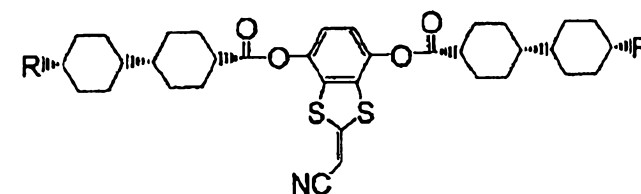
- R=  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$  (9)  
 $-\text{C}_4\text{H}_9$  (10)  
 $-\text{C}_3\text{H}_7$  (11)  
 $-\text{C}_2\text{H}_5$  (12)



- R=  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$  (13)  
 $-\text{C}_4\text{H}_9$  (14)  
 $-\text{C}_3\text{H}_7$  (15)  
 $-\text{C}_2\text{H}_5$  (16)

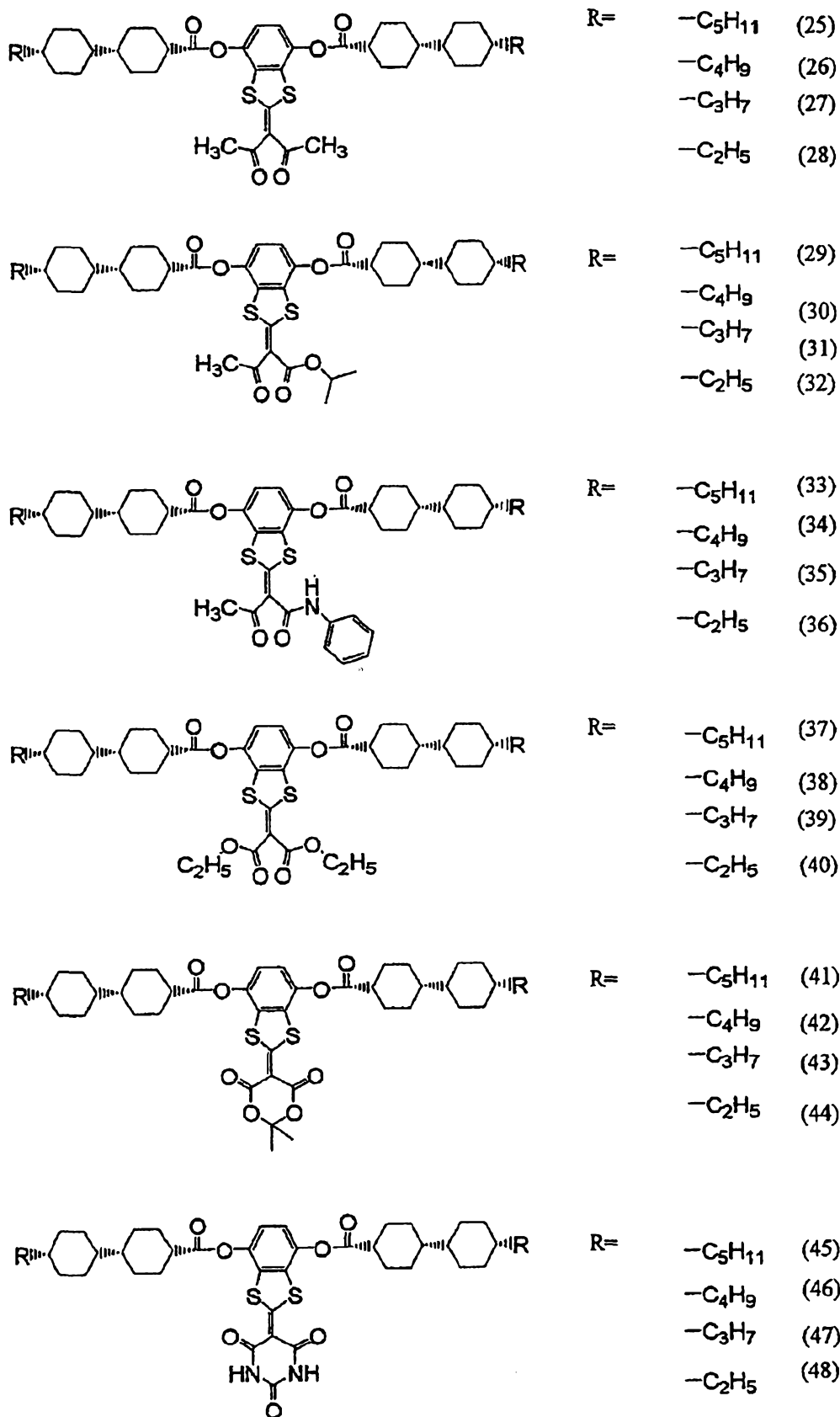


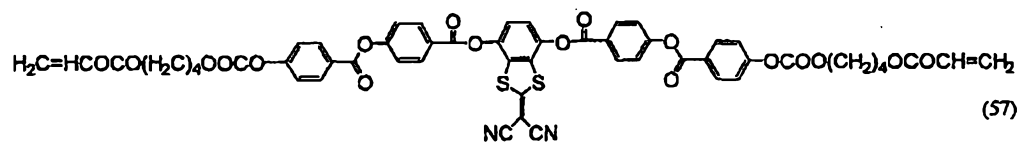
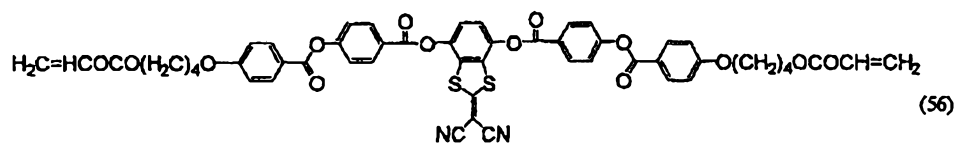
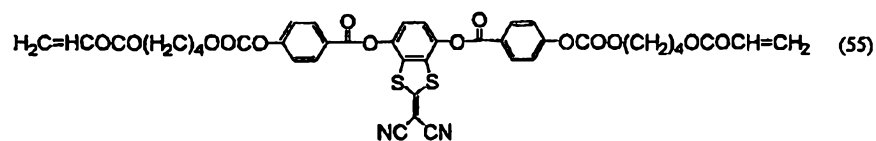
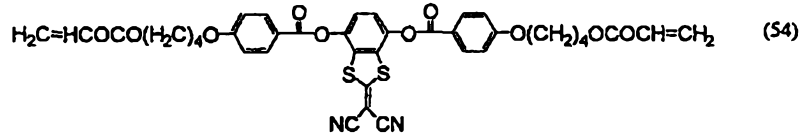
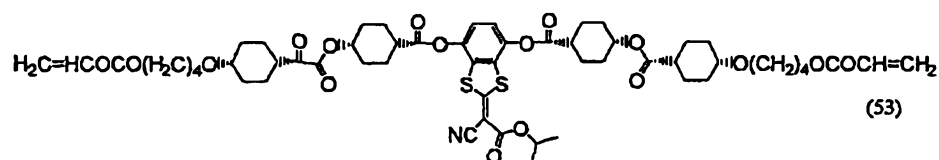
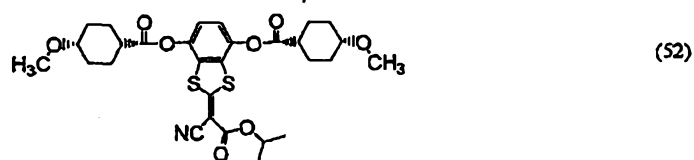
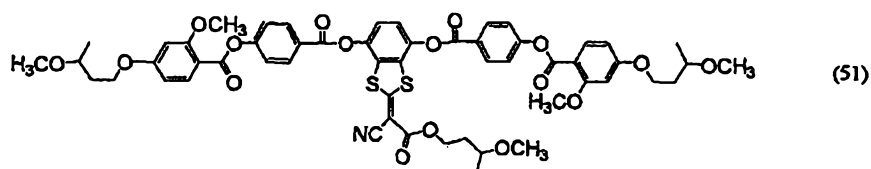
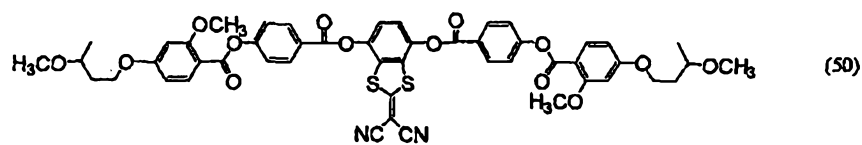
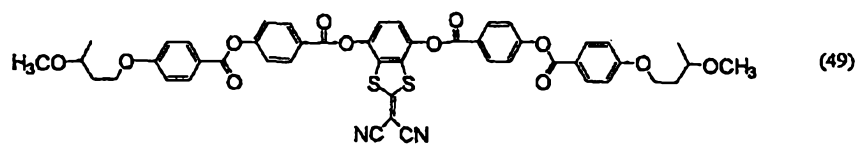
- R=  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$  (17)  
 $-\text{C}_4\text{H}_9$  (18)  
 $-\text{C}_3\text{H}_7$  (19)  
 $-\text{C}_2\text{H}_5$  (20)

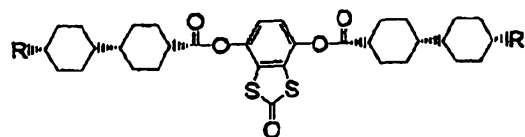


- R=  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$  (21)  
 $-\text{C}_4\text{H}_9$  (22)  
 $-\text{C}_3\text{H}_7$  (23)  
 $-\text{C}_2\text{H}_5$  (24)

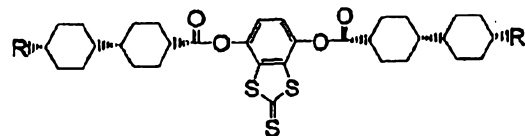




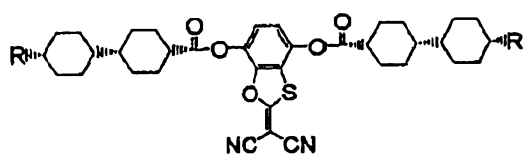
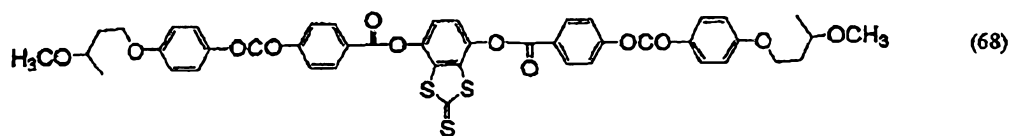
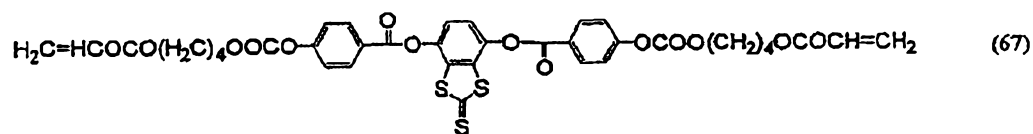
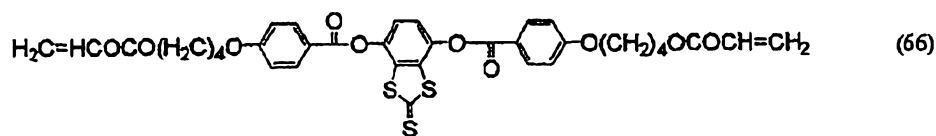




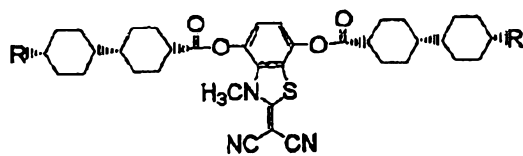
R=  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$  (58)  
 $-\text{C}_4\text{H}_9$  (59)  
 $-\text{C}_3\text{H}_7$  (60)  
 $-\text{C}_2\text{H}_5$  (61)



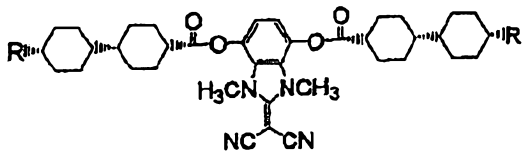
R=  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$  (62)  
 $-\text{C}_4\text{H}_9$  (63)  
 $-\text{C}_3\text{H}_7$  (64)  
 $-\text{C}_2\text{H}_5$  (65)



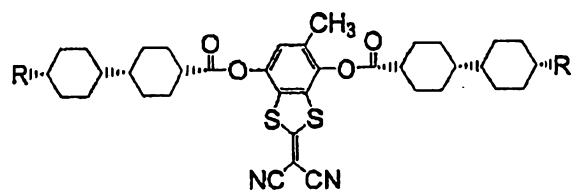
R=  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$  (69)  
 $-\text{C}_4\text{H}_9$  (70)  
 $-\text{C}_3\text{H}_7$  (71)  
 $-\text{C}_2\text{H}_5$  (72)



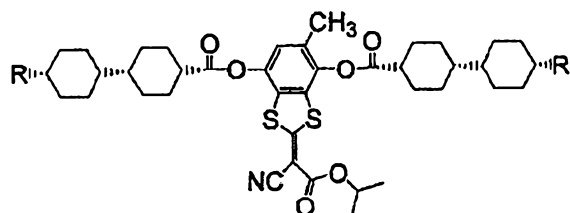
R=  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$  (73)  
 $-\text{C}_4\text{H}_9$  (74)  
 $-\text{C}_3\text{H}_7$  (75)  
 $-\text{C}_2\text{H}_5$  (76)



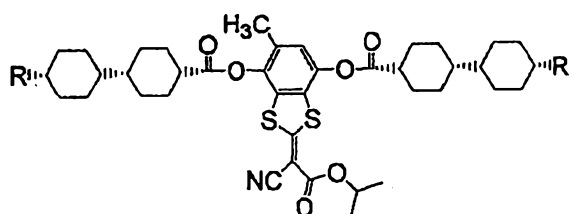
R=  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$  (77)  
 $-\text{C}_4\text{H}_9$  (78)  
 $-\text{C}_3\text{H}_7$  (79)  
 $-\text{C}_2\text{H}_5$  (80)



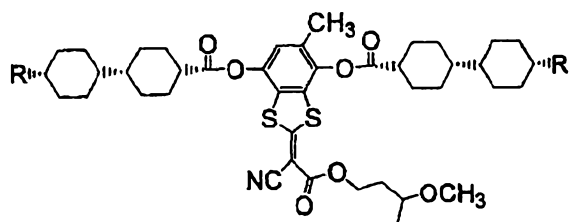
- R= -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (81)  
 -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (82)  
 -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (83)  
 -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (84)



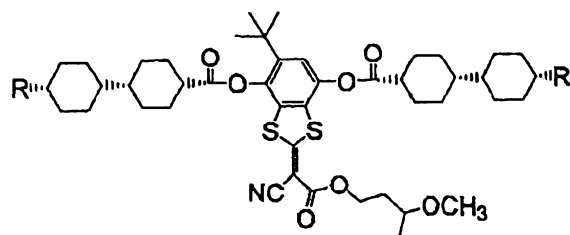
- R= -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (85)  
 -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (86)  
 -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (87)  
 -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (88)



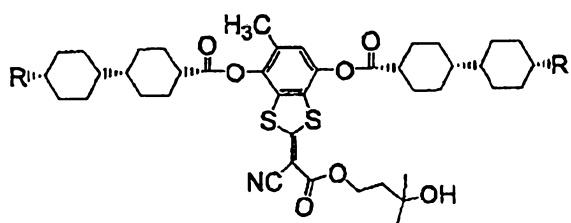
- R= -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (89)  
 -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (90)  
 -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (91)  
 -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (92)



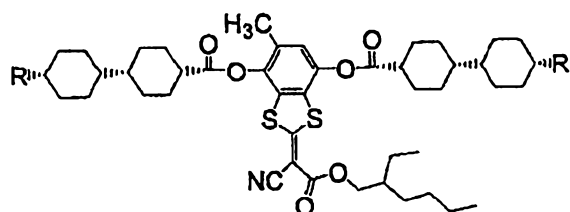
- R= -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (93)  
 -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (94)  
 -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (95)  
 -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (96)



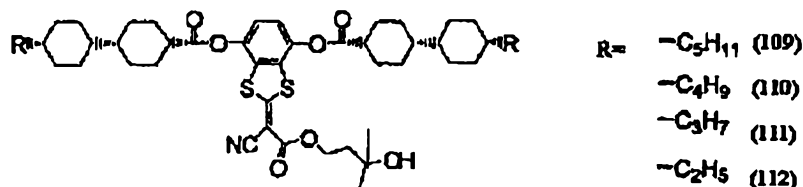
- R= -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (97)  
 -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (98)  
 -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (99)  
 -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (100)



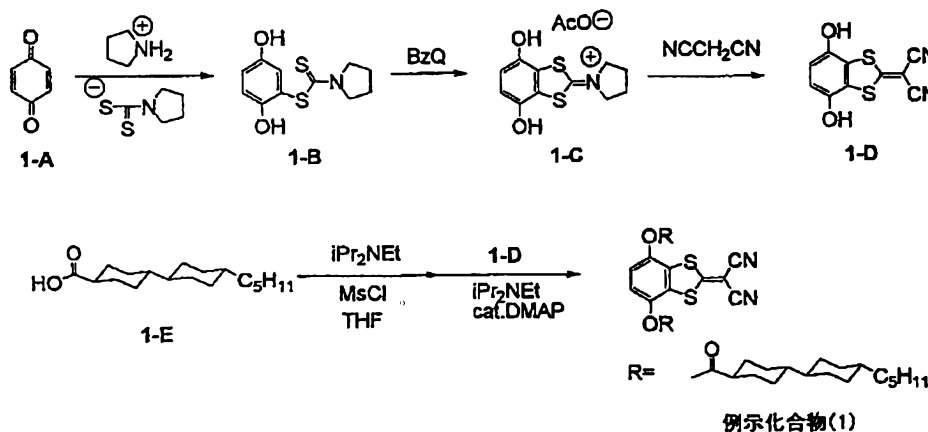
- R= -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (101)  
 -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (102)  
 -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (103)  
 -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (104)



- R= -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (105)  
 -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (106)  
 -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (107)  
 -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (108)



前述 (II)-1 或 (II)-2 所示的化合物之合成係可參照已知的方法來進行。例如，例示化合物 (1) 係可依照下述方案來合成



前述方案中，從化合物 (1-A) 到化合物 (1-D) 為止的合成，係可參照、“Journal of Chemical Crystallography” (1997)；27(9)；p. 515-526 中記載的方法來進行。

再者，如前述流程圖所示地，藉由於化合物 (1-E) 的四氫呋喃溶液中添加甲磺醯氯，滴下 N,N-二異丙基乙基胺及攪拌後，添加 N,N-二異丙基乙基胺，滴下化合物 (1-D) 的四氫呋喃溶液，然後滴下 N,N-二甲基胺基吡啶 (DMAP) 的四氫呋喃溶液，可得到例示化合物 (1)。

又，亦可使用特開 2004-50516 號公報的第 11~14 頁中記載的棒狀芳香族化合物當作前述遲滯展現劑。

另外，作為遲滯展現劑，可單獨使用一種化合物，或

混合使用二種類以上的化合物。作為遲滯展現劑，若使用互相不同的二種類以上之化合物，則遲滯值的調整範圍廣，可容易地調整到所欲的範圍，故較宜。

作為前述遲滯展現劑，亦可含有下述通式(II)所示的化合物中至少一種。



上述通式(III)中， $\text{Ar}^1$  及  $\text{Ar}^2$  各自獨立地為芳香族基， $\text{L}^{12}$  及  $\text{L}^{13}$  各自獨立地表示從 -O-CO- 或 CO-O- 基中所選出的二價連結基，X 係 1,4-伸環己基、伸乙烯基或伸乙炔基。

於本說明書中，芳香族基包含芳基(芳香族性烴基)、取代芳基、芳香族性雜環基及取代芳香族性雜環基。

芳基及取代芳基更佳為芳香族性雜環基及取代芳香族性雜環基。芳香族性雜環基的雜環一般為不飽和。芳香族性雜環較佳為 5 員環、6 員環或 7 員環，更佳為 5 員環或 6 員環。芳香族性雜環一般具有最多的雙鍵。作為雜原子，較佳為氮原子、氧原子或硫原子，更佳為氮原子或硫原子。

作為芳香族基的芳香族環，較佳為苯環、呋喃環、噻吩環、吡咯環、呋唑環、噻唑環、咪唑環、三唑環、吡啶環、嘧啶環及吡嗪環，特佳為苯環。

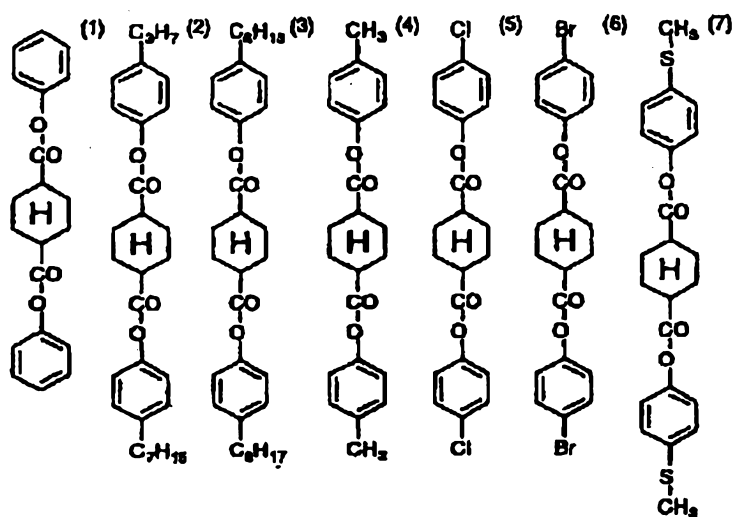
於取代芳基及取代芳香族性雜環基的取代基之例中，包含鹵素原子(F、Cl、Br、I)、烴基、羧基、氰基、胺基、烷基胺基(例如甲胺基、乙胺基、丁胺基、二甲基胺基)、硝基、磺基、胺甲醯基、烷基胺甲醯基(例如 N-甲基胺

甲醯基、N-乙基胺甲醯基、N,N-二甲基胺甲醯基)、胺磺醯基、烷基胺磺醯基(例如 N-甲基胺磺醯基、N-乙基胺磺醯基、N,N-二甲基胺磺醯基)、脲基、烷基脲基(例如 N-甲基脲基、N,N-二甲基脲基、N,N,N'-三甲基脲基)、烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、庚基、辛基、異丙基、第二丁基、第三戊基、環己基、環戊基)、烯基(例如乙烯基、烯丙基、己烯基)、炔基(例如乙炔基、丁炔基)、醯基(例如甲醯基、乙醯基、丁醯基、己醯基基、月桂醯基基)、醯氧基(例如乙醯氧基、丁醯氧基、己醯氧基、月桂醯氧基基)、烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、庚氧基、辛氧基)、芳氧基(例如苯氧基)、烷氧羰基(例如甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、丁氧基羰基、戊氧羰基、庚氧羰基)、芳氧基羰基(例如苯氧基羰基)、烷氧基羰胺基(例如丁氧基羰胺基、己氧基羰胺基)、烷硫基(例如甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基、庚硫基、辛硫基)、芳硫基(例如苯硫基)、烷基磺醯基(例如甲基磺醯基、乙基磺醯基、丙基磺醯基、丁基磺醯基、戊基磺醯基、庚基磺醯基、辛基磺醯基)、醯胺基(例如乙醯胺基、丁基醯胺基、己基醯胺基、月桂基醯胺基)及非芳香族性雜環基(例如嗎啉基、吡咩基)。

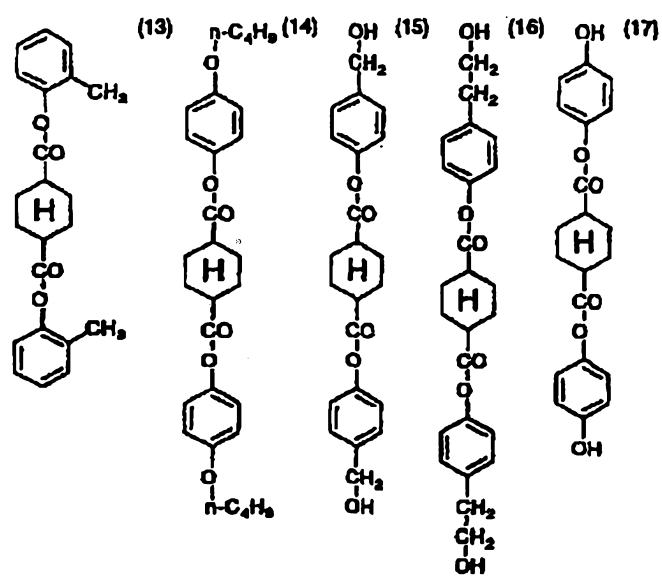
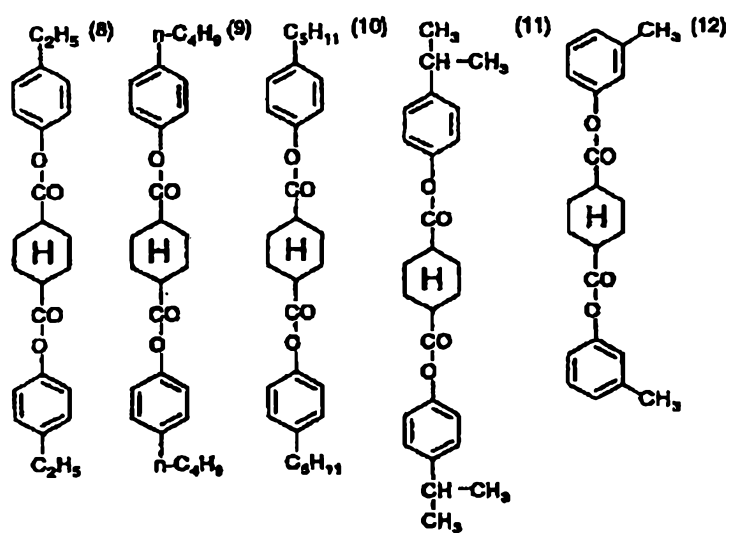
作為取代芳基及取代芳香族性雜環基的取代基，較佳為鹵素原子、氰基、羧基、羥基、胺基、烷基取代胺基、醯基、醯氧基、醯胺基、烷氧羰基、烷氧基、烷硫基及烷基。

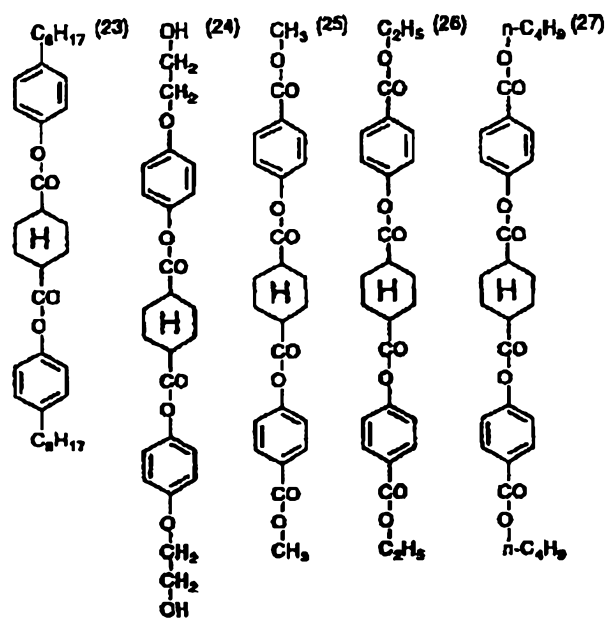
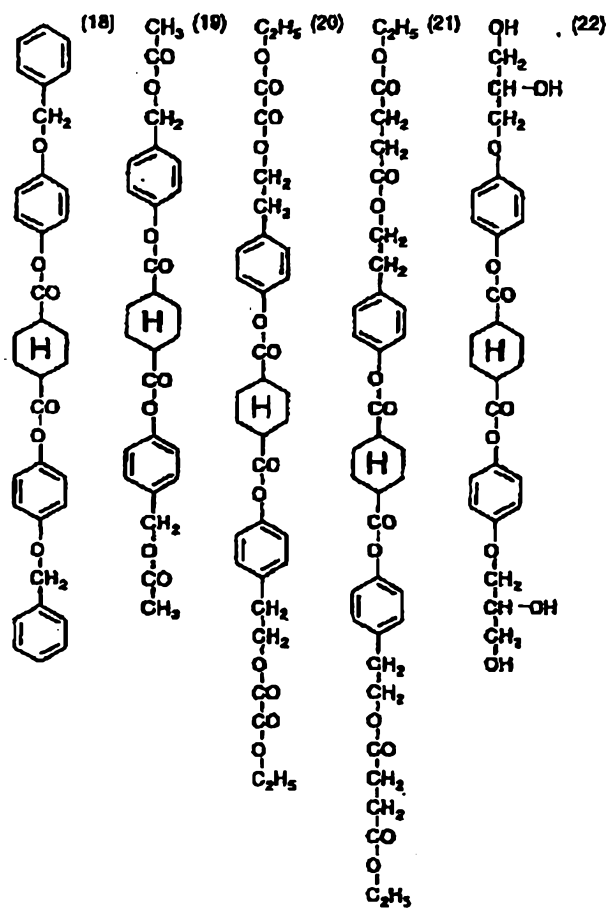
烷基胺基、烷氧羰基、烷氧基及烷硫基的烷基部分及烷基亦可更具有取代基。於烷基部分及烷基的取代基之例中，包含鹵素原子、羥基、羧基、氰基、胺基、烷基胺基、硝基、磺基、胺甲醯基、烷基胺甲醯基、胺磺醯基、烷基胺磺醯基、脲基、烷基脲基、烯基、炔基、醯基、醯氧基、醯基胺基、烷氧基、芳氧基、烷氧羰基、芳氧羰基、烷氧羰胺基、烷硫基、芳硫基、烷基磺醯基、醯胺基及非芳香族性雜環基。作為烷基部分及烷基的取代基，較佳為鹵素原子、羥基、胺基、烷基胺基、醯基、醯氧基、醯基胺基、烷氧羰基及烷氧基。

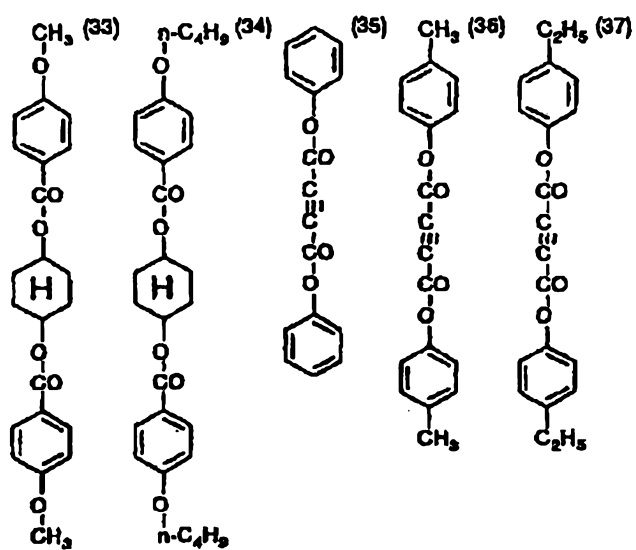
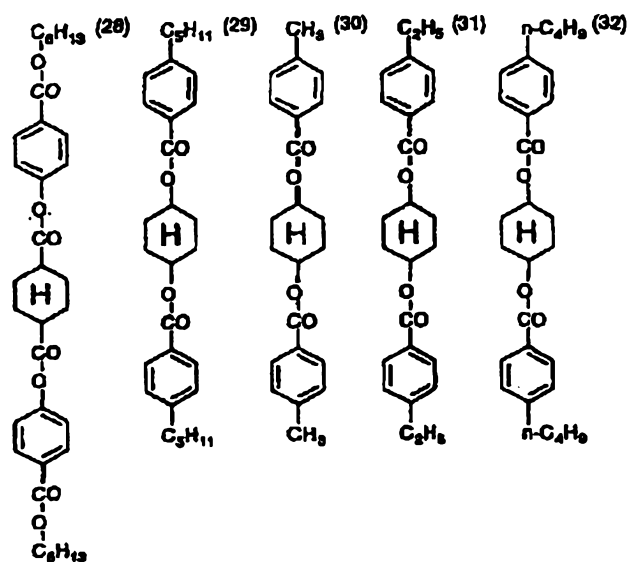
以下顯示通式(III)所示的化合物之具體例，惟前述遲滯展現劑之例係不受以下的具體例所限定。

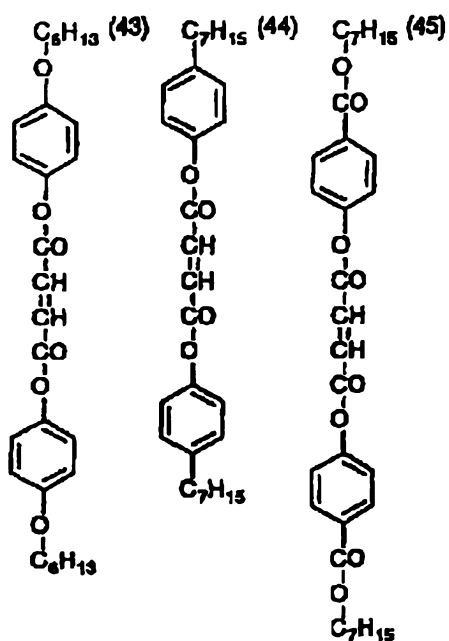
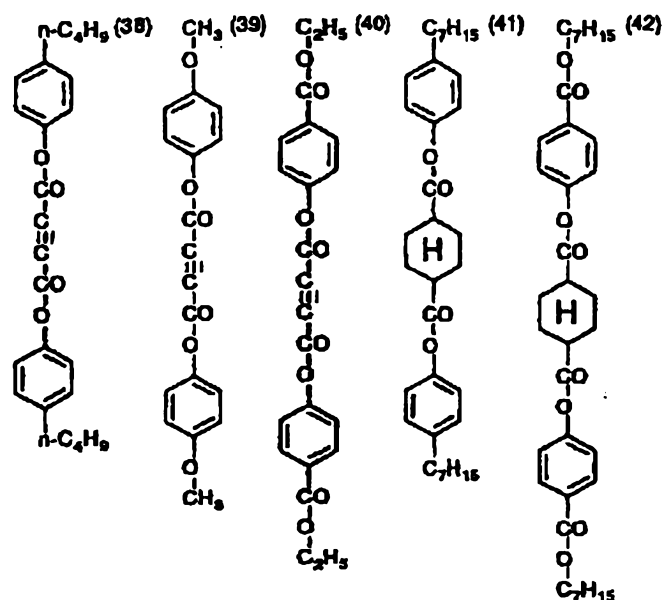




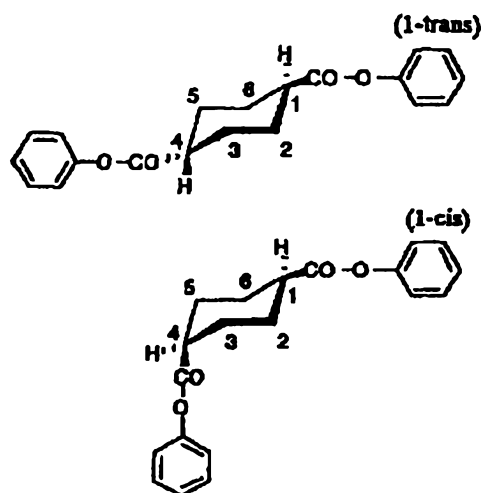








具體例(1)~(34)、(41)、(42)係在環己烷環的第1位置及第4位置具有二個不對稱碳原子。但是，具體例(1)、(4)~(34)、(41)、(42)由於具有對稱的內消旋型分子構造，故沒有光學異構物(光學活性)，而僅有幾何異構物(反式型與順式型)存在。以下顯示具體例(1)的反式型(1-trans)與順式型(1-cis)。



如前述地，棒狀化合物較佳為具有直線的分子構造。  
因此，反式型係比順式型好。

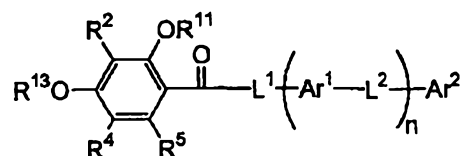
具體例(2)及(3)除了具有幾何異構物，亦具有光學異構物(合計 4 種的異構物)。關於幾何異構物，同樣地反式型係比順式型好。關於光學異構物，沒有特別的優劣，可為 D、L 或外消旋體中任一者。

於具體例(43)~(45)中，在中心的伸乙烯鍵有反式型及順式型。

與上述同樣的理由，反式型係比順式型好。

作為前述遲滯展現劑，亦較佳為下述通式(V)所示的化合物。

式(V)



通式(V)中， $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  各自獨立地表示氫原子或取代基， $R^{11}$ 、 $R^{13}$  各自獨立地表示氫原子或烷基， $L^1$ 、 $L^2$  各自

獨立地表示單鍵或二價連結基。 $\text{Ar}^1$  表示伸芳基或芳香族雜環， $\text{Ar}^2$  表示芳基或芳香族雜環， $n$  表示 3 以上的整數， $n$  種類存在的  $\text{L}^2$ 、 $\text{Ar}^1$  係可各自相同或不同。但是， $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{13}$  係互相不同， $\text{R}^{13}$  所示的烷基係不含有雜原子。

通式(V)中， $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  各自獨立地表示氫原子或取代基。

作為通式(V)中的  $\text{R}^2$ ，較佳為氫原子、烷基、烷氧基、胺基、羥基，尤佳為氫原子、烷基、烷氧基，更佳為氫原子、烷基(較佳為碳數 1~4，更佳為甲基)、烷氧基(較佳為碳數 1~12，尤佳為碳數 1~8，更佳為碳數 1~6，特佳為碳數 1~4)。特佳為氫原子、甲基、甲氧基，最佳為氫。

作為通式(V)中的  $\text{R}^4$ ，較佳為氫原子或供電子性基，尤佳為氫原子、烷基、烷氧基、胺基、羥基，更佳為氫原子、碳數 1~4 的烷基、碳數 1~12 的烷氧基(較佳為碳數 1~12，尤佳為碳數 1~8，更佳為碳數 1~6，特佳為碳數 1~4)，特佳為氫原子、碳數 1~4 的烷基、碳數 1~4 的烷氧基，最佳為氫原子、甲氧基。

作為通式(V)中的  $\text{R}^5$ ，較佳為氫原子、鹵素原子、烷基、烷氧基、胺基、羥基，尤佳為氫原子、烷基、烷氧基，更佳為氫原子、烷基(較佳為碳數 1~4，更佳為甲基)、烷氧基(較佳為碳數 1~12，尤佳為碳數 1~8，更佳為碳數 1~6，特佳為碳數 1~4)。特佳為氫原子、甲基、甲氧基。最佳為氫原子。

通式(V)中的  $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{13}$  各自獨立地表示氫原子或烷基，

$R^{11}$ 、 $R^{13}$  係互相不同， $R^{13}$  所示的烷基係不含有雜原子。

此處的雜原子表示氫原子、碳原子以外的原子，可舉出氧原子、氮原子、硫原子、磷、矽、鹵素原子 (F、Cl、Br、I)、硼等。

$R^{11}$ 、 $R^{13}$  所示的烷基係直鏈、分枝或環狀，表示取代或未取代的烷基，較佳為取代或未取代的碳數 1~30 之烷基、碳數 3~30 之取代或未取代的環烷基、碳數 5~30 的取代或未取代的雙環烷基 (即從碳數 5~30 的雙環烷去掉一個氫原子後的一價基)，而且可舉出環構造多的三環構造等。

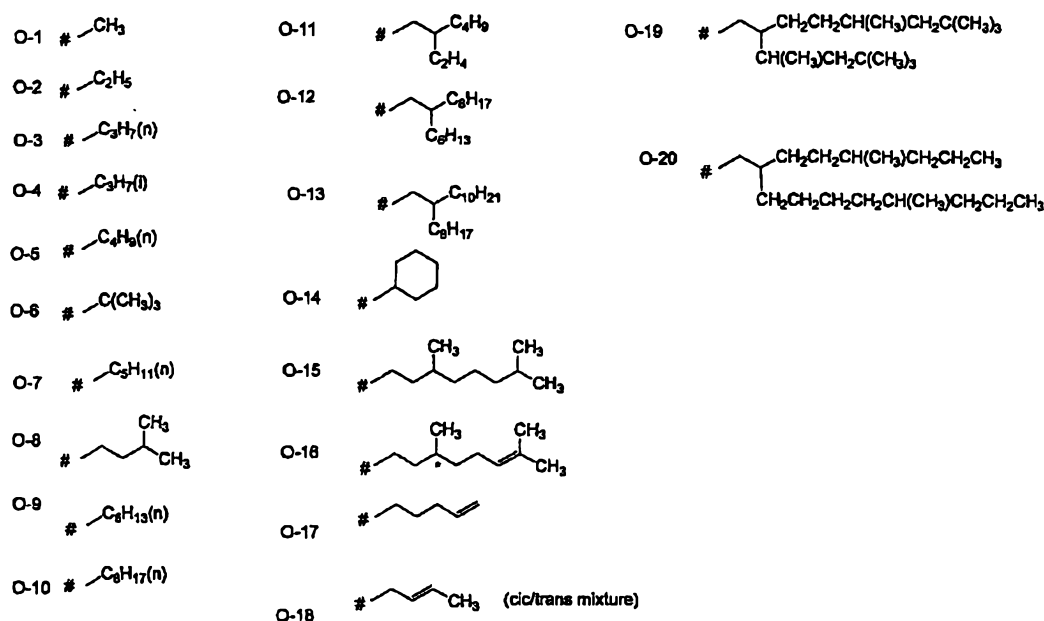
作為  $R^{11}$ 、 $R^{13}$  所示的烷基之較佳例，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、正己基、正庚基、正辛基、第三辛基、2-乙基己基、正壬基、1,1,3-三甲基己基、正癸基、2-己基癸基、環己基、環庚基、2-己烯基、油基、亞油基、亞麻基等。又，作為環烷基，可舉出環己基、環戊基、4-正十二基環己基；作為雙環烷基，可舉出雙環 [1,2,2]庚烷-2-基、雙環 [2,2,2]辛烷-3-基等。

作為  $R^{11}$ ，更佳為氫原子、甲基、乙基、正丙基、異丙基，特佳為氫原子、甲基，最佳為甲基。

作為  $R^{13}$ ，特佳為含有 2 個以上的碳原子之烷基，更佳為含有 3 個以上的碳原子之烷基。特佳為使用具有支鏈或環狀構造者。

以下舉出  $R^{13}$  所示的烷基之具體例 (O-1~O-20)來說明

，惟本發明完全不受以下的具體例所限定。再者，於下述具體例中，「#」意味氧原子側。



通式(V)中的  $Ar^1$  表示伸芳基或芳香族雜環，重複單位中的  $Ar^1$  可皆相同或不同。又， $Ar^2$  表示芳基或芳香族雜環。

通式(V)中，作為  $Ar^1$  所示的伸芳基，較佳為碳數 6～30 的伸芳基，可為單環，也可與其它環形成稠環。又，於可能的情況下，亦可具有取代基，取代基係可採用後述的取代基 T。作為  $Ar^1$  所示的伸芳基，更佳為碳數 6～20，特佳為碳數 6～12，例如可舉出伸苯基、對甲基伸苯基、伸萘基等。

通式(V)中，作為  $Ar^2$  所示的芳基，較佳為碳數 6～30 的芳基，可為單環，也可與其它環形成稠環。又，於可能的情況下，亦可具有取代基，取代基係可採用後述的取代基 T。作為  $Ar^2$  所示的芳基，更佳為碳數 6～20，特佳為碳



數 6~12，例如苯基、對甲基苯基、萘基等。

通式(V)中， $Ar^1$ 、 $Ar^2$  所示的芳香族雜環，可為含有氧原子、氮原子或硫原子中至少一個的芳香族雜環，較佳為5~6員環的含有氧原子、氮原子或硫原子中至少一個的芳香族雜環。又，於可能的情況下，亦可具有取代基，取代基係可採用後述的取代基T。

通式(V)中，作為 Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup> 所示的芳香族雜環之具體例，例如可舉出呋喃、吡咯、噻吩、咪唑、吡唑、吡啶、吡嗪、嘧啶、三唑、三嗪、四唑、咪唑、噁吩、噻吩、噻二唑、噁二唑、噁三唑、喹啉、異喹啉、酞嗪、萘啶、喹啉、喹唑啉、噌啉、蝶啶、吡啶、菲繞啉、啡啉、四唑、苯并咪唑、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并三唑、四氮雜茚、吡咯并三唑、吡唑并三唑等。作為芳香族雜環，較佳為苯并咪唑、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并三唑。

通式(V)中， $L^1$ 、 $L^2$  各自獨立地表示單鍵或 2 價連結基。 $L^1$ 、 $L^2$  可為相同或不同。又，重複單位中的  $L^2$  可皆相同或不同。

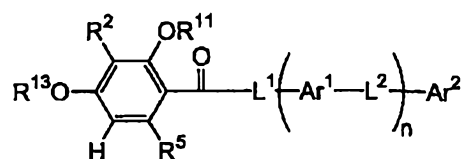
作為前述二價連結基，較佳為-O-、-NR-(R表示氫原子或可有取代基的烷基或芳基)、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、-S-、伸烷基、取代伸烷基、伸烯基、取代伸烯基、伸炔基及組合2個以上的此等二價基而得之基，其中較佳為-O-、-NR-、-CO-、-SO<sub>2</sub>NR-、-NRSO<sub>2</sub>-、-CONR-、-NRCO-、-COO-、及OCO-、伸炔基。R較佳表示氫原子。

於本發明的通式(V)所示的化合物中，當  $\text{Ar}^1$  與  $\text{L}^1$  及  $\text{L}^2$  鍵結，但  $\text{Ar}^1$  為伸苯基時， $\text{L}^1\text{-Ar}^1\text{-L}^2$  及  $\text{L}^2\text{-Ar}^1\text{-L}^2$  互相為對位(1,4-位)的關係係特佳。

通式(V)中， $n$  表示 3 以上的整數，較佳為 3~7，更佳為 3~6，特佳為 3~5。

作為前述通式(V)所示的化合物，特佳可使用下述通式(V)-1及(V)-2所示的化合物。

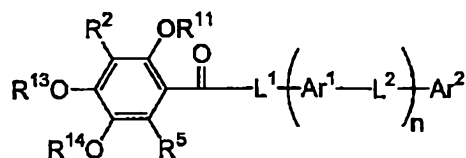
式(V)-1



通式(V)-1中， $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5$  各自獨立地表示氫原子或取代基， $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{13}$  各自獨立地表示氫原子或烷基， $\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$  各自獨立地表示單鍵或二價連結基。 $\text{Ar}^1$  表示伸芳基或芳香族雜環， $\text{Ar}^2$  表示芳基或芳香族雜環， $n$  表示 3 以上的整數， $n$  種類存在的  $\text{L}^2$ 、 $\text{Ar}^1$  可各自相同或不同。但是， $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{13}$  係互相不同， $\text{R}^{13}$  所示的烷基係不含有雜原子。

通式(V)-1中， $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{13}$  係與通式(V)中者同義，而且較佳的範圍亦同樣。又， $\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$ 、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  亦與通式(V)中者同義，較佳的範圍亦同樣。

式(V)-2



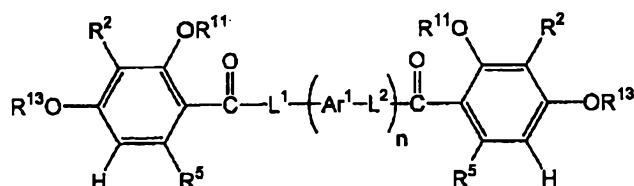
通式(V)-2 中， $R^2$ 、 $R^5$  各自獨立地表示氫原子或取代基， $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  各自獨立地表示氫原子或烷基， $L^1$ 、 $L^2$  各自獨立地表示單鍵或二價連結基。 $Ar^1$  表示伸芳基或芳香族雜環， $Ar^2$  表示芳基或芳香族雜環， $n$  表示 3 以上的整數， $n$  種類存在的  $L^2$ 、 $Ar^1$  可各自相同或不同。但是， $R^{11}$ 、 $R^{13}$  係互相不同， $R^{13}$  所示的烷基係不含有雜原子。

通式(V)-2 中， $R^2$ 、 $R^5$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{13}$  係與通式(V)中者同義，而且較佳的範圍亦同樣。又， $L^1$ 、 $L^2$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  亦與通式(V)中者同義，較佳的範圍亦同樣。

通式(V)-2 中， $R^{14}$  表示氫原子或烷基，烷基較宜使用  $R^{11}$ 、 $R^{13}$  之較佳例所示的烷基。作為前述  $R^{14}$ ，較佳為氫原子或碳數 1~4 的烷基，更佳為氫原子或碳數 1~3 的烷基，特佳為甲基。 $R^{11}$  與  $R^{14}$  可相同或不同，特佳為皆是甲基。

又，作為前述通式(V)-2 所示的化合物，亦較佳為通式(V)-2-A 或通式(V)-2-B 所示的化合物。

式(V)-2-A

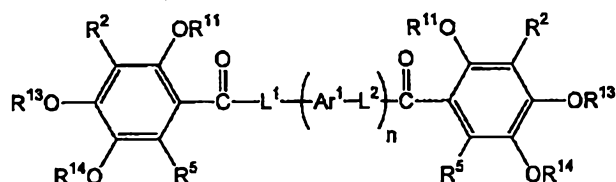


通式(V)-2-A 中， $R^2$ 、 $R^5$  各自獨立地表示氫原子或取代基， $R^{11}$ 、 $R^{13}$  各自獨立地表示氫原子或烷基， $L^1$ 、 $L^2$  各自獨立地表示單鍵或二價連結基。 $Ar^1$  表示伸芳基或芳香族雜環， $n$  表示 3 以上的整數， $n$  種類存在的  $L^2$ 、 $Ar^1$  可各自

相同或不同。但是， $R^{11}$ 、 $R^{13}$  係互相不同， $R^{13}$  所示的烷基係不含有雜原子。

通式 (V)-2-A 中， $R^2$ 、 $R^5$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $Ar^1$ 、 $n$  係與通式 (V) 中者同義，而且較佳的範圍亦同樣。

式 (V)-2-B



通式 (V)-2-B 中， $R^2$ 、 $R^5$  各自獨立地表示氫原子或取代基， $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  各自獨立地表示氫原子或烷基， $L^1$ 、 $L^2$  各自獨立地表示單鍵或二價連結基。 $Ar^1$  表示伸芳基或芳香族雜環， $n$  表示 3 以上的整數， $n$  種類存在的  $L^1$ 、 $Ar^1$  可各自相同或不同。但是， $R^{11}$ 、 $R^{13}$  係互相不同， $R^{13}$  所示的烷基係不含有雜原子。

通式 (V)-2-B 中， $R^2$ 、 $R^5$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $Ar^1$ 、 $n$  係與通式 (V) 及 (V)-2 中者同義，而且較佳的範圍亦同樣。

以下說明前述取代基 T。

作為取代基 T，較佳表示鹵素原子(例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、烷基(較佳為碳數 1~30 的烷基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、正辛基、2-乙基己基)、環烷基(較佳為碳數 3~30 的取代或未取代之環烷基，例如環己基、環戊基、4-正十二基環己基)、雙環烷基(較佳為碳數 5~30 的取代或未取代之雙環烷基，即

從碳數 5~30 的雙環烷去掉一個氫原子後的一價基。例如雙環[1,2,2]庚烷-2-基、雙環[2,2,2]辛烷-3-基)、烯基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代之烯基，例如乙烯基、烯丙基)、環烯基(較佳為碳數 3~30 的取代或未取代之環烯基，即掉碳數 3~30 的環烯之氫原子後的一價基。例如 2-環戊烯-1-基、2-環己烯-1-基)、雙環烯基(取代或未取代的雙環烯基，較佳為碳數 5~30 的取代或未取代之雙環烯基，即去掉具有一個雙鍵的雙環烯之氫原子後的一價基。例如雙環[2,2,1]庚-2-烯-1-基、雙環[2,2,2]辛-2-烯-4-基)、炔基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代之炔基，例如乙炔基、炔丙基)、芳基(較佳為碳數 6~30 的取代或未取代之芳基，例如苯基、對甲苯基、萘基)、雜環基(較佳為 5 或 6 員的取代或未取代之從芳香族或非芳香族的雜環化合物去掉一個氫原子後的，更佳為碳數 3~30 的 5 或 6 員的芳香族雜環基。例如 2-呋喃基、2-噻吩基、2-嘧啶基、2-苯并噻唑基)、

氰基、羥基、硝基、羧基、烷氧基(較佳為碳數 1~30 的取代或未取代之烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、異丙氧基、第三丁氧基、正辛氧基、2-甲氧基乙氧基)、芳氧基(較佳為碳數 6~30 的取代或未取代之芳氧基，例如苯氧基、2-甲基苯氧基、4-第三丁基苯氧基、3-硝基苯氧基、2-十四醯基胺基苯氧基)、矽烷氧基(較佳為碳數 3~20 的矽烷氧基，例如三甲基矽烷氧基、第三丁基二甲基矽烷氧基)、雜環氧基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代之雜環氧基、1-

苯基四唑-5-氧基、2-四氫吡喃氧基)、醯氧基(較佳為甲醯氧基、碳數 2~30 的取代或未取代之烷基羰氧基、碳數 6~30 的取代或未取代之芳基羰氧基, 例如甲醯氧基、乙醯氧基、三甲基乙醯氧基、硬脂醯氧基、苯甲醯氧基、對甲氧基苯基羰氧基)、胺甲醯氧基(較佳為碳數 1~30 的取代或未取代之胺甲醯氧基, 例如 N,N-二甲基胺甲醯氧基、N,N-二乙基胺甲醯氧基、嗎啉基羰氧基、N,N-二正辛基胺基羰氧基、N-正辛基胺甲醯氧基)、烷氧基羰氧基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代烷氧基羰氧基, 例如甲氧基羰氧基、乙氧基羰氧基、第三丁氧基羰氧基、正辛基羰氧基)、芳氧基羰氧基(較佳為碳數 7~30 的取代或未取代之芳氧基羰氧基, 例如苯氧基羰氧基、對甲氧基苯氧基羰氧基、對正十六醯氧基苯氧基羰氧基)、

胺基(較佳為胺基、碳數 1~30 的取代或未取代之烷基胺基、碳數 6~30 的取代或未取代之苯胺基, 例如胺基、甲基胺基、二甲基胺基、苯胺基、N-甲基-苯胺基、二苯基胺基)、醯基胺基(較佳為甲醯胺基、碳數 1~30 的取代或未取代之烷基羰基胺基、碳數 6~30 的取代或未取代之芳基羰基胺基, 例如甲醯胺基、乙醯胺基、三甲基乙醯胺基、月桂醯胺基、苯甲醯胺基)、胺基羰基胺基(較佳為碳數 1~30 的取代或未取代之胺基羰基胺基, 例如胺甲醯基胺基、N,N-二甲基胺基羰基胺基、N,N-二乙基胺基羰基胺基、嗎啉基羰基胺基)、烷氧基羰胺基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代烷氧基羰胺基, 例如甲氧基羰胺基、乙氧基羰胺

基、第三丁氧基羰胺基、正十八醯氧基羰胺基、N-甲基-甲氧基羰胺基)、芳氧基羰胺基(較佳為碳數 7~30 的取代或未取代之芳氧基羰胺基,例如苯氧基羰胺基、對氯苯氧基羰胺基、間正辛氧基苯氧基羰胺基)、胺磺醯基胺基(較佳為碳數 0~30 的取代或未取代之胺磺醯基胺基,例如胺磺醯基胺基、N,N-二甲基胺基磺醯胺基、N-正辛基胺基磺醯胺基)、烷基及芳基磺醯胺基(較佳為碳數 1~30 的取代或未取代之烷基磺醯胺基、碳數 6~30 的取代或未取代之芳基磺醯胺基,例如甲基磺醯胺基、丁基磺醯胺基、苯基磺醯胺基、2,3,5-三氯苯基磺醯胺基、對甲基苯基磺醯胺基)、  
 巯基、烷硫基(較佳為碳數 1~30 的取代或未取代之烷硫基,例如甲硫基、乙硫基、正十六基硫基)、芳硫基(較佳為碳數 6~30 的取代或未取代之芳硫基,例如苯硫基、對氯苯硫基、間甲氧基苯硫基)、雜環硫基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代之雜環硫基,例如 2-苯并噻唑硫基、1-苯基四唑-5-基硫基)、  
 胺磺醯基(較佳為碳數 0~30 的取代或未取代之胺磺醯基,例如 N-乙基胺磺醯基、N-(3-十二氧基丙基)胺磺醯基、N,N-二甲基胺磺醯基、N-乙醯胺磺醯基、N-苯甲醯胺磺醯基、N-(N'苯基胺甲醯基)胺磺醯基)、磺基、烷基及芳基亞磺醯基(較佳為碳數 1~30 的取代或未取代之烷基亞磺醯基、6~30 的取代或未取代之芳基亞磺醯基,例如甲基亞磺醯基、乙基亞磺醯基、苯基亞磺醯基、對甲基苯基亞磺醯基)、烷基及芳基磺醯基(較佳為碳數 1~30 的取代或未取

代之烷基磺醯基、6~30 的取代或未取代之芳基磺醯基，例如甲基磺醯基、乙基磺醯基、苯基磺醯基、對甲基苯基磺醯基)、醯基(較佳為甲醯基、碳數 2~30 的取代或未取代之烷基羰基、碳數 7~30 的取代或未取代之芳基羰基，例如乙醯基、三甲基乙醯基、苯甲醯基)、芳氧基羰基(較佳為碳數 7~30 的取代或未取代之芳氧基羰基，例如苯氧基羰基、鄰氯苯氧基羰基、間硝基苯氧基羰基、對第三丁基苯氧基羰基)、烷氧羰基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代之烷氧羰基，例如甲氧羰基、乙氧羰基、第三丁氧羰基、正十八醯氧基羰基)、胺甲醯基(較佳為碳數 1~30 的取代或未取代之胺甲醯基，例如胺甲醯基、N-甲基胺甲醯基、N,N-二甲基胺甲醯基、N,N-二正辛基胺甲醯基、N-(甲基磺醯)胺甲醯基)、芳基及雜環偶氮基(較佳為碳數 6~30 的取代或未取代之芳基偶氮基、碳數 3~30 的取代或未取代之雜環偶氮基，例如苯基偶氮基、對氯苯基偶氮基、5-乙硫基-1,3,4-噻二唑-2-基偶氮基)、醯亞胺基(較佳為 N-琥珀醯亞胺基、N-酞醯亞胺基)、膦基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代之膦基，例如二甲基膦基、二苯基膦基、甲基苯氧基膦基)、氧膦基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代之氧膦基，例如氧膦基、二辛氧基氧膦基、二乙氧基氧膦基)、氧膦基氧基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代之氧膦基氧基，例如二苯氧基氧膦基氧基、二辛氧基氧膦基氧基)、氧膦基胺基(較佳為碳數 2~30 的取代或未取代之氧膦基胺基，例如二甲氧基氧膦基胺基、二甲基胺基氧膦基胺基)、



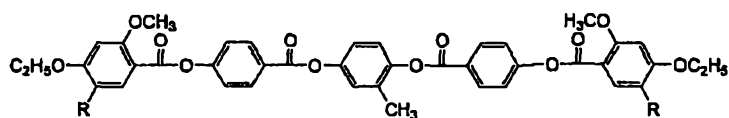
矽烷基(較佳為碳數 3~30 的取代或未取代之矽烷基，例如三甲基矽烷基、第三丁基二甲基矽烷基、苯基二甲基矽烷基)。

於上述取代基之中，具有氫原子者亦可將其去掉而再經上述基所取代。作為如此的官能基之例，可舉出烷基羰基胺基磺醯基、芳基羰基胺基磺醯基、烷基磺醯胺基羰基、芳基磺醯胺基羰基；作為具體例，可舉出甲基磺醯胺基羰基、對甲基苯基磺醯胺基羰基、乙醯胺基磺醯基、苯甲磺醯胺基磺醯基。

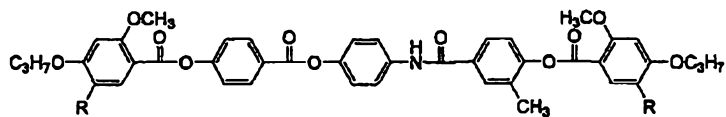
又，於取代基為二個以上時，可為相同或不同。又，於可能的情況下，亦可互相連結形成環。

作為通式(V)-2-A 所示的化合物，較佳可舉出  $R^{11}$  皆係甲基， $R^2$ 、 $R^5$  皆係氫原子， $R^{13}$  為具有碳原子 3 個以上的烷基， $L^1$  係單鍵、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-SO_2NR-$ 、 $-NRSO_2-$ 、 $-CONR-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-COO-$ 、及  $OCO-$ 、伸炔基(R 表示氫原子、可有取代基的烷基、芳基，較佳為氫原子)， $L^2$  表示  $-O-$  或  $NR-$ (R 表示氫原子、可有取代基的烷基、芳基，較佳為氫原子)， $Ar^1$  係伸芳基， $n$  係 3~6 者。

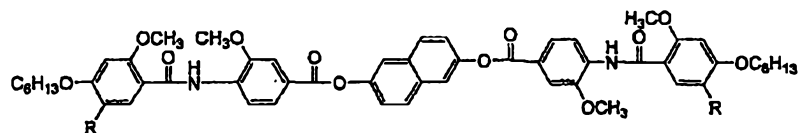
以下舉出與通式(V)-2-A 及(V)-2-B 所示的化合物有關的具體例來詳細說明，惟本發明完全不受以下的具體例所限定。



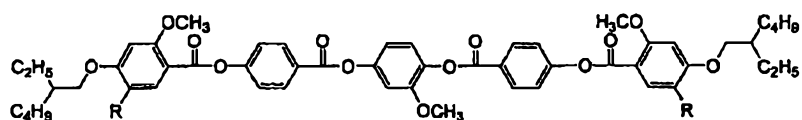
A-101; R=H  
B-101; R=OCH<sub>3</sub>



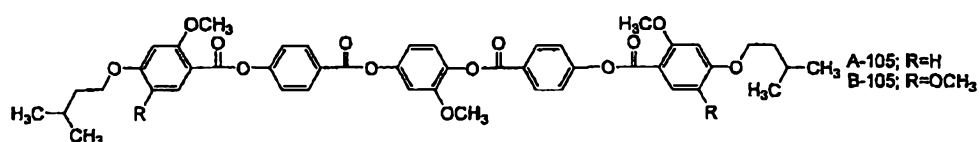
A-102; R=H  
B-102; R=OCH<sub>3</sub>



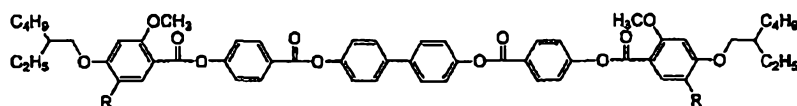
A-103; R=H  
B-103; R=OCH<sub>3</sub>



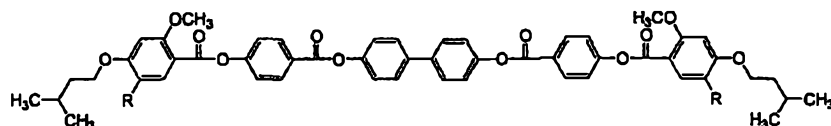
A-104; R=H  
B-104; R=OCH<sub>3</sub>



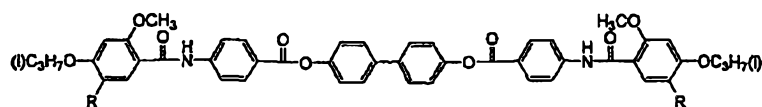
A-105; R=H  
B-105; R=OCH<sub>3</sub>



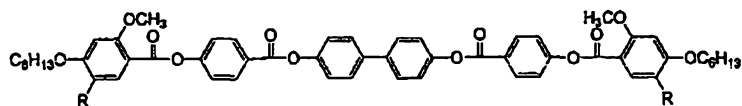
A-106; R=H  
B-106; R=OCH<sub>3</sub>



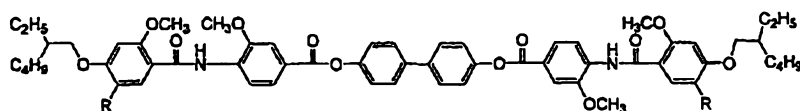
A-107; R=H  
B-107; R=OCH<sub>3</sub>



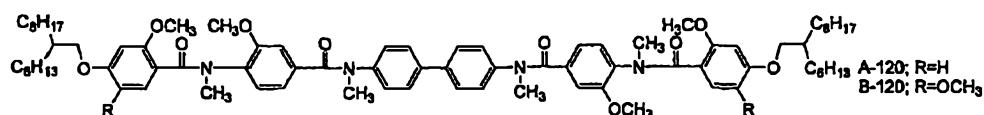
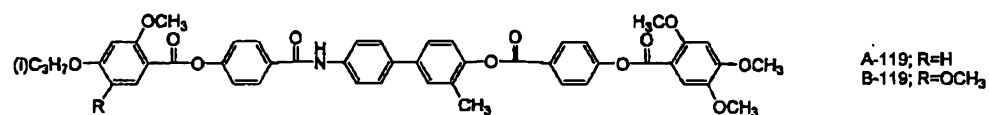
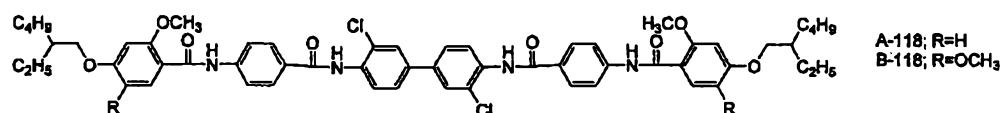
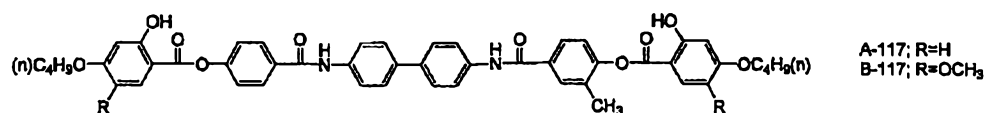
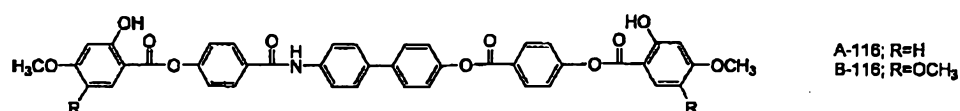
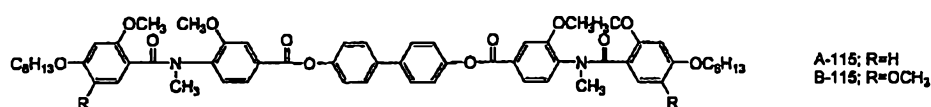
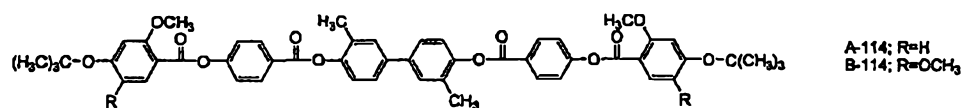
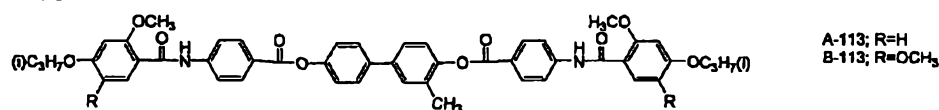
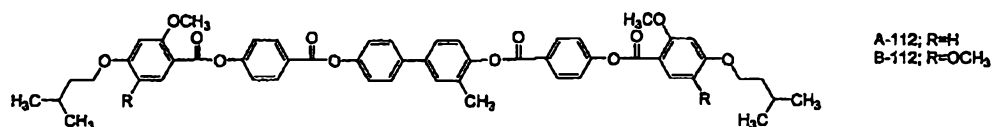
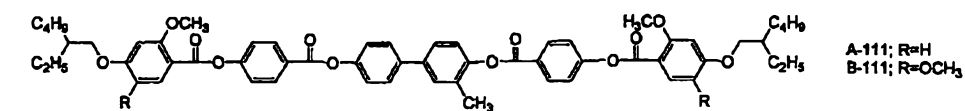
A-108; R=H  
B-108; R=OCH<sub>3</sub>

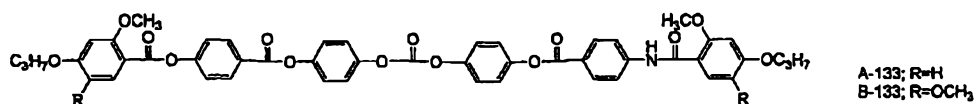
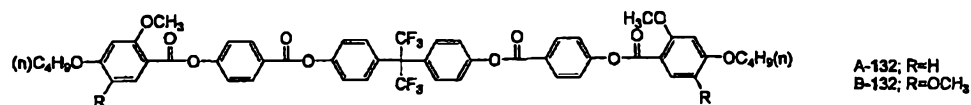
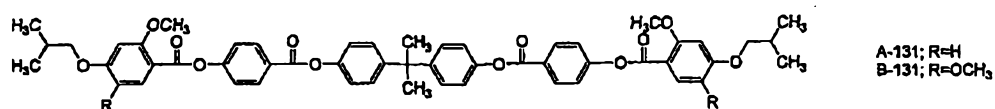
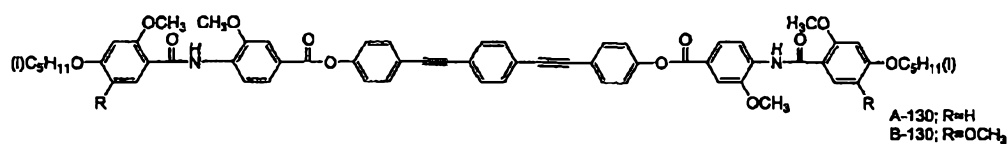
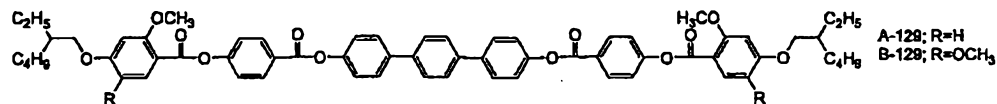
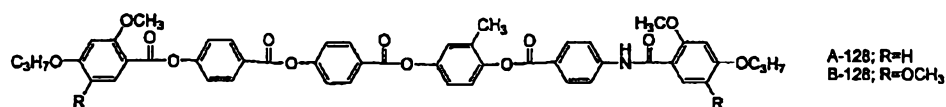
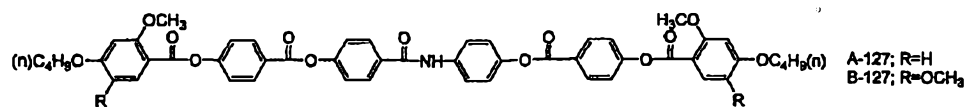
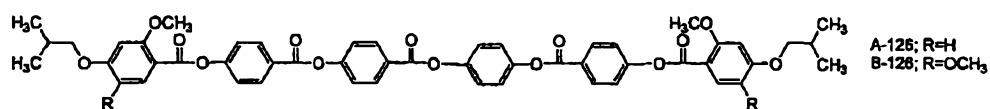
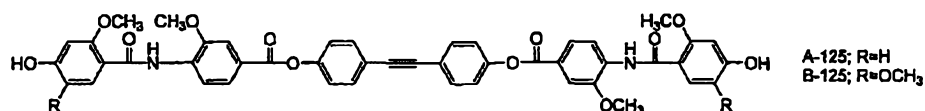
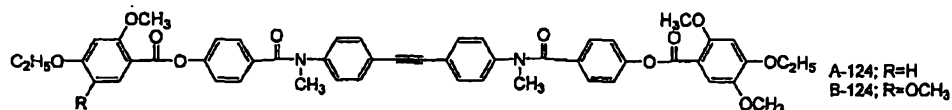
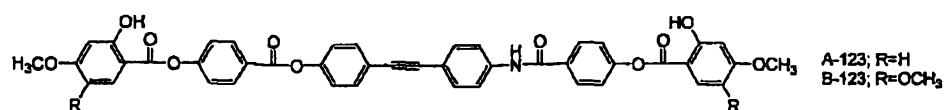
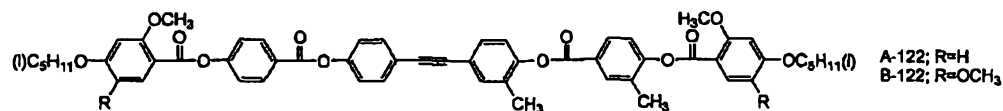
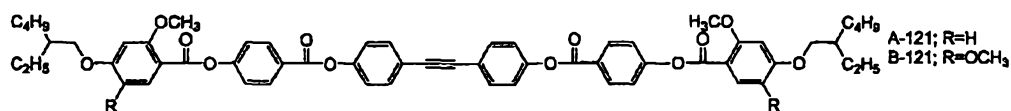


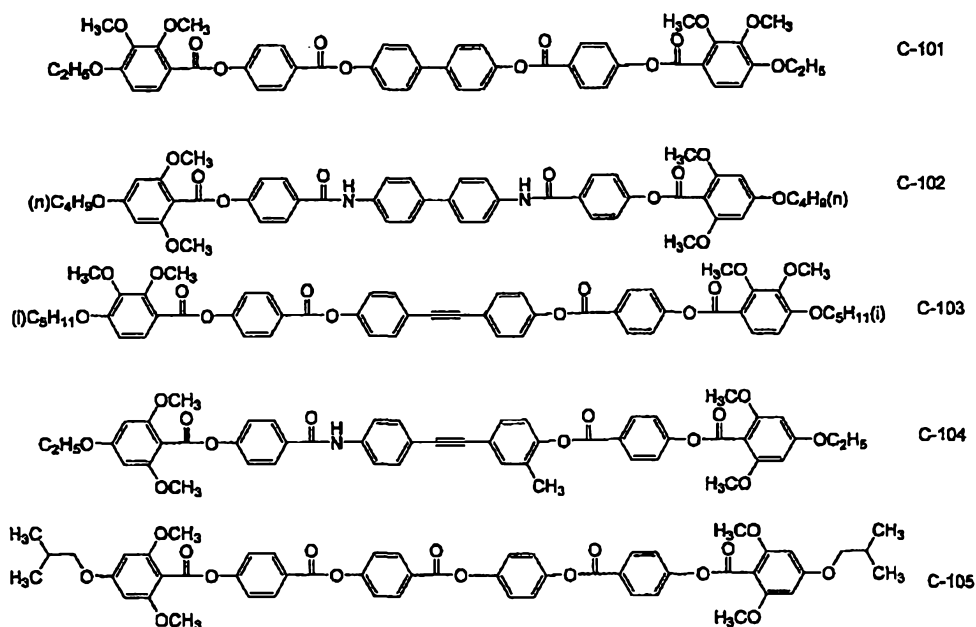
A-109; R=H  
B-109; R=OCH<sub>3</sub>



A-110; R=H  
B-110; R=OCH<sub>3</sub>







通式(V)所示的化合物係可藉由將取代苯甲酸合成後，以該取代苯甲酸與苯酚衍生物或苯胺衍生物的一般酯反應或醯胺化反應來合成，只要為酯鍵、醯胺鍵形成反應，則可使用任何的反應。例如可舉出將取代苯甲酸進行官能基轉換成醯基鹵後，與苯酚衍生物或苯胺衍生物縮合的方法，使用縮合劑或觸媒將取代苯甲酸與苯酚衍生物或苯胺衍生物脫水縮合的方法等。

作為通式(V)所示的化合物之製造方法，若考慮製程等，則較佳為在將取代苯甲酸進行官能基轉換成醯基鹵後，與苯酚衍生物或苯胺衍生物縮合的方法。

於通式(V)所示的化合物之製造方法中，作為反應溶劑，可使用烴系溶劑(較佳可舉出甲苯、二甲苯)、醚系溶劑(較佳可舉出二甲基醚、四氫呋喃、二噁烷等)、酮系溶劑、酯系溶劑、乙腈、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等。此等溶劑可為單獨或混合數種來使用，前述溶劑較佳為甲苯、

乙腈、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺。

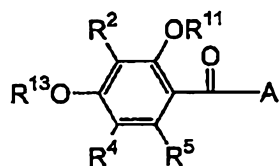
反應溫度較佳為  $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，尤佳為  $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，更佳為  $0 \sim 90^{\circ}\text{C}$ ，特佳為  $20^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 。

又，本反應較佳為不用鹼。使用鹼時，可為有機鹼、無機鹼中任一者，較佳為有機鹼、吡啶、3級烷基胺(較佳可舉出三乙胺、乙基二異丙基胺等)。

通式(V)-2-A及(V)-2-B所示的化合物係可藉由眾所周知的方法來合成、例如，於  $n=4$  的化合物時，可將由具有下述構造體A的原料化合物與具有羥基、胺基等反應性部位的衍生物之反應所得到的下述中間體B2分子，以1分子的下述化合物C來連結而獲得。

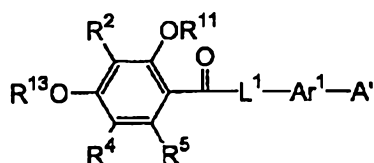
但是，通式(V)-2-A及(V)-2-B所示的化合物之合成法係不受此例所限定。

構造體A



式中，A表示羥基、鹵素原子等的反應性基， $R^{11}$ 、 $R^2$ 、 $R^{13}$ 及 $R^5$ 係如先前記載， $R^4$ 係氫原子或前述 $OR^{14}$ 所示的取代基。

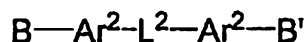
中間體B



式中，A表示羧基等的反應性基， $R^{11}$ 、 $R^2$ 、 $R^{13}$ 、 $R^4$ 、

$R^5$ 、 $Ar^1$  及  $L^1$  係如先前記載。

化合物 C



式中，B 及 B' 表示羥基、胺基等的反應性基， $Ar^2$  及  $L^2$  係與先前記載的  $Ar^1$ 、 $L^1$  同義。

亦可單獨地使用前述通式 (V)、(V)-1、(V)-2 所示的化合物之一種，可混合 2 種類以上來使用。

作為適用於本發明的苯并三唑系紫外線吸收劑之具體例，可舉出 2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-3',5'-二第三丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-3'-第三丁基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-3',5'-二第三丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-3'-(3'',4'',5'',6''-四氫酞醯亞胺甲基)-5'-甲基苯基)苯并三唑、2,2-亞甲基雙(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2H-苯并三唑-2-基)苯酚)、2-(2'-羥基-3'-第三丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-(直鏈及側鏈十二基)-4-甲基苯酚、辛基-3-[3-第三丁基-4-羥基-5-(氯-2H-苯并三唑-2-基)苯基]丙酸酯與 2-乙基己基-3-[3-第三丁基-4-羥基-5-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)苯基]丙酸酯的混合物等，惟不受此等所限定。又，作為市售品，較宜使用廷納芬 (TINUVIN)109、廷納芬 (TINUVIN)171、廷納芬 (TINUVIN)326 (皆為汽巴特殊化學品 (股) 製)。

[可塑劑]

於前述光學異方向性層中，可添加磷酸三苯酯、磷酸

聯苯酯等的可塑劑。

一般地，於大畫面顯示裝置中，由於傾斜方向的對比降低及帶色調係變顯著，故本實施形態的含光學異方向性層之光學薄膜（亦稱為光學補償片）係特別適用於大畫面液晶顯示裝置。於用作為大畫面用液晶顯示裝置用的光學薄膜時，例如較佳為以薄膜寬度為 1470mm 以上來成形。又，於本發明的光學薄膜中，不僅包含裁切成可照原樣地併入液晶顯示裝置中的大小之薄膜片態樣的薄膜，亦包含經由連續生產，製作成長條狀，捲繞成捲筒狀態樣的薄膜。後者態樣的光學薄膜，係以該狀態保管・搬運等，於實際併入液晶顯示裝置中而與偏光鏡等貼合時，裁切成所欲的大小而使用。又，同樣地若為由製作成長條狀的聚乙炔基醇薄膜等所構成的偏光鏡等，則在照長條狀原樣地貼合後，於實際併入液晶顯示裝置時，裁切成所欲的大小而使用。作為捲繞成捲筒狀的光學薄膜之一態樣，可舉出捲筒長為 2500m 以上之捲繞成捲筒狀的態樣。

#### [偏光板]

又，本實施形態亦關於偏光板，其具有偏光鏡及在該偏光鏡的一面上之本發明的光學薄膜。與本實施形態中的光學薄膜同樣地，本發明的偏光板之態樣係不僅包含裁切成可照原樣地併入液晶顯示裝置中的大小之薄膜片態樣的偏光板，亦包含經由連續生產，製作成長條狀，捲繞成捲筒狀態樣（例如捲筒長 2500m 或 3900m 以上）的偏光板。為了作為大畫面液晶顯示裝置用，如上述地，偏光板的寬度



較佳為 1470mm 以上。

第 8 圖、第 9 圖中顯示本實施形態的液晶顯示裝置之一例的示意模型圖。VA 模式液晶顯示裝置係具有液晶胞 LC(由上側基板 1、下側基板 3 及液晶層 5 所構成)、以及扶持液晶胞 LC 而配置的一對上側偏光板 P1 及下側偏光板 P2。再者，偏光膜一般係作為兩表面具有保護膜的偏光板而併入液晶顯示裝置中，但於第 8 圖、第 9 圖中，為了圖面的簡單化，省略偏光膜的外側保護膜。偏光板 P1 及 P2 各具有偏光膜 8a 及 8b，其吸收軸 9a 及 9b 係在互相正交的方向中配置。液晶胞 LC 係 VA 模式的液晶胞，黑顯示時液晶層 5 成垂直配向。上側基板 1 與下側基板 3 在各自的內面具有配向膜(未圖示)及電極層(未圖示)，而且於觀察者側的基板 1 之內面具有彩色濾光層(未圖示)。

於上側基板 1 與上側偏光膜 8a 之間、及下側基板 3 與下側偏光膜 8b 之間，分別配置有前述本實施形態的光學異方向性層 10a 及 10b。

實施形態 2-1 的第 8 圖之光學異方向性層 10b 的  $Re(550)$  及  $Rth(550)$  係滿足下述式(A)及(B)，光學異方向性層 10b 的面內遲相軸 11b 係與下側偏光膜 8b 的吸收軸 9b 成正交地配置。即，光學異方向性層 10b 係各遲相軸成正交地配置。

$$(A) 40nm \leq Re(550) \leq 275nm$$

$$(B) 0nm \leq Rth(550) \leq 275nm$$

以，光學異方向性層 10a 的面內遲滯值較佳係實質上

為 0nm，厚度方向的 Rth 較佳為 0～350nm。此處，可調換 10a 與 10b 的位置而毫無問題。

實施形態 2-2 的第 9 圖之光學異方向性層 10a 與 10b 係各自滿足 (C) 及 (D)，光學異方向性層 10a、10b 的面內遲相軸 11a、11b 係與上側偏光膜 8a 及下側偏光膜 8b 的吸收軸 9a、9b 成正交地配置。即，光學異方向性層 10a 及 10b 係各遲相軸成交地配置。

$$(C) 30\text{nm} \leq Re(550) \leq 80\text{nm}$$

$$(D) 75\text{nm} \leq Rth(550) \leq 155\text{nm}$$

於本實施形態中，Re(550) 較佳為 30～80nm，更佳為 40～70nm；而且相位差膜的 Rth(550) 較佳為 70～155nm，更佳為 80～130nm。

本實施形態的液晶顯示裝置，由於是 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，因此述藉由相位差(Re、Rth)而有效於傾斜視野的光學補償效果的。於 VA 模式之中，若為將一畫素分割為複數的區域之稱為多域的構造，上下左右的視野角特性係被平均化，可提高顯示品質而較宜(於上述實施形態 1-1、1-2 中亦同樣)。

本實施形態的液晶顯示裝置，依照驅動方法，有適用於如 TFT(薄膜電晶體)或 MIM(金屬絕緣體金屬)的使用 3 端子或 2 端子半導體元件的主動矩陣液晶顯示裝置與稱為時間分割驅動的 STN 型所代表的被動矩陣液晶顯示裝置之態樣，本發明在任一者中皆有效(於上述實施形態 1-1、1-2 中亦同樣)。

本實施形態的光學薄膜之相位差的入射角依賴性小，入射角  $0^\circ$  的每  $100\mu\text{m}$  的相位差  $R_0$  與入射角  $40^\circ$  的厚度每  $100\mu\text{m}$  的相位差  $R_{40}$  之差 ( $R_{40}-R_0$ ) 較佳為  $20\text{nm}$  以下，更佳為  $10\text{nm}$  以下。

本實施形態的光學薄膜之膜厚較佳為  $1\mu\text{m}$  以上且小於  $500\mu\text{m}$ ，更佳為  $10\mu\text{m}$  以上且小於  $300\mu\text{m}$ 。膜厚比  $1\mu\text{m}$  還薄的光學薄膜係不宜，因為缺乏強度，進行拉伸時容易發生斷裂。

本實施形態的光學薄膜之製造方法係沒有特別的限定，例如可以藉由習知的混合方法，將含內酯環的聚合物與其它熱可塑樹脂或其它添加劑等混合，預先成為熱塑性樹脂組成物，然後製造光學薄膜。該熱塑性樹脂組成物的製造方法，例如可採用藉由勻漿機 (omnimixer) 等的混合機來摻合後，將所得到的混合物擠出混煉的方法。於此情況下，擠出混煉時所用的混煉機係沒有特別的限定，例如可使用單軸擠壓機、二軸擠壓機等的擠壓機或加壓捏合機等習知的混煉機。

作為薄膜的成形方法，可舉出溶液流鑄法 (溶液流延法)、熔融擠出法、壓延法、壓縮成形法等、眾所周知的薄膜成形方法。於此等之中，較佳為溶液流鑄法 (溶液流延法)、熔融擠出法。於此情況下，可使用如前述地經預先擠出混煉的熱塑性樹脂組成物，也可在將含內酯環的聚合物與其它熱可塑樹脂或其它添加劑等，分別溶解於溶液中而成為均勻混合液後，供應給溶液流鑄法 (溶液流延法) 或熔融

擠出法的薄膜成形步驟。

作為溶液流鑄法(溶液流延法)所使用的溶劑，例如可舉出氯仿、二氯甲烷等的氯系溶劑；甲苯、二甲苯、苯、及此等的混合溶劑等芳香族系溶劑；甲醇、乙醇、異丙醇、正丁醇、2-丁醇等的醇系溶劑；甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、二甲基甲醯胺、二甲亞砷、二噁烷、環己酮、四氫呋喃、丙酮、甲基乙基酮(MEK)、醋酸乙酯、二乙基醚等。此等溶劑可僅使用1種，也可併用2種以上。

作為用於進行溶液流鑄法(溶液流延法)的裝置，例如可舉出筒式流延機、帶式流延機、旋塗機等。

作為熔融擠出法，可舉出T模頭法、吹塑法等，該情況下的薄膜之成形溫度較佳為150~350℃，更佳為200~300℃。以上述T模頭法來進行薄膜成形時，在眾所周知的單軸擠壓機或二軸擠壓機的前端部安裝T模頭，將擠出成薄膜狀的薄膜捲繞，可得到捲筒狀的薄膜。於此情況下，藉由適宜調整捲繞輥的溫度，在擠出方向施加拉伸，亦可能成為一軸拉伸步驟。又，於與擠出方向呈垂直的方向中施加拉伸薄膜的步驟，亦可能施加逐次二軸拉伸、同時二軸拉伸等的步驟。

本實施形態的光學薄膜較佳為進行用於展現遲滯值的拉伸。該情況可為一軸拉伸薄膜，也可為2軸拉伸薄膜。於成為2軸拉伸薄膜時，可為同時2軸拉伸者，也可逐次2軸拉伸者。於2軸拉伸時，可提高機械強度，提高薄膜性能。本發明的光學薄膜，經由混合其它熱塑性樹脂，則

即使進行拉伸也可抑制相位差的增大，可保持光學等方向性。

又，本實施形態之含有含內酯環的聚合物之光學異方向性層，較佳為至少一個方向被拉伸，藉此可賦予相位差。此處，拉伸時的拉伸倍率較佳為 1.3～5 倍（相當於拉伸倍率 30%～400%），藉此尤其可得到所欲的相位差。

#### [液晶顯示裝置]

本實施形態的光學補償片及偏光板係可用於各種模式的液晶表示裝置。又，亦可用於透射型、反射型及半透射型中任一種的液晶顯示裝置。

#### 實施例

以下舉出實施例與比較例來更具體地說明本發明的特徵。以下實施例中所示的材料、使用量、比例、處理內容、處理程序等，只要不脫離本發明的宗旨，則可適宜變更。因此，本發明的範圍在解釋上應不受下所示的具體例所限定。

第 3 圖中顯示本發明的實施形態 1-1 及 1-2 中的液晶顯示裝置之實施例的構成示意圖。第 3 圖的 VA（：Vertical Alignment，垂直配向）型液晶顯示裝置係具有由在至少一側具有電極的對向配置之一對基板 105・107、與在該一對基板之內側含有液晶性分子的液晶層 106 所構成的液晶胞，具有一對偏光板，該偏光板具有夾持該液晶層而配置的偏光膜 102・110 與在該偏光膜的至少一面上設置的保護膜 101・111。又，於該液晶層與該一對偏光板的至少一側

之間，亦可具有光學異方向性層 104・108。液晶層 106 內的液晶分子在無施加電壓時，即黑顯示時，係對基板面呈垂直配向。若施加電壓，則液晶分子傾斜，透過率上升。

第 4 圖顯示第 3 圖的示意截面圖，以下說明的實施例及比較例的層構成係以其為根據。而且，於第 4 圖及以後說明的第 5 圖～第 7 圖中，在上側偏光板外側保護膜 101 之上，圖示表面層(表面 FILM)，此顯示本發明中的薄膜積層體之一實施形態，但亦可不設置表面層(表面 FILM)，實際上在實施例及比較例中，沒有設置如此的表面層(表面 FILM)。於藉由干涉式膜厚計來測定，結果上側・下側偏光板外側保護膜(相當於構件 101、111)的厚度為  $80\mu\text{m}$ ，上側・下側偏光板偏光膜(相當於構件 102、110)的厚度為  $25\mu\text{m}$ ，支持體(相當於構件 103、109)的厚度為  $80\mu\text{m}$ ，上側・下側光學異方向性層(相當於構件 104、108)的厚度為  $80\mu\text{m}$ 。

< 關於實施例及比較例中的各層 >

(1)作為上側・下側偏光板外側保護膜的內酯薄膜(含有熱塑性樹脂組成物的薄膜，該熱塑性樹脂組成物含有含環的聚合物)(後述實施例 1-1～1-4 及比較例 1-6～1-8 所使用)

依照國際公開 WO2006/025445A1 的 [0230]～[0232]中記載的合成方法，得到含內酯環的聚合物之丸粒。接著，使用具有  $20\text{mm}\phi$  的螺桿之二軸擠壓機，將該丸粒從寬度  $200\text{mm}$  的衣架型 T 模頭熔融擠出，製作當作上側・下側偏光板外側保護膜的內酯薄膜(厚度  $80\mu\text{m}$ )。

(2)作為支持體的內酯薄膜(後述實施例 1-2、1-3、1-5~1-8、比較例 1-2、1-3、1-5~1-8、實施例 2-1~2-3 及實施例 3-1~3-3 所使用)

藉由與上述之作爲上側・下側偏光板外側保護膜的內酯薄膜之製造方法同樣的方法，製作當作支持體的內酯薄膜(厚度  $80\mu\text{m}$ )。

(3)作為上側・下側偏光板外側保護膜的 TAC 薄膜(後述實施例 1-1~1-3、比較例 1-1~1-3、1-5~1-8、實施例 2-1~2-3、比較例 2-1~2-3、實施例 3-1~3-3 及比較例 3-1~3-3 所使用)

使用 Fujitec TD80UL(富士軟片株式會社製)(厚度  $80\mu\text{m}$ )。

(4)作為支持體的 TAC 薄膜(後述實施例 1-1~1-4、1-6、比較例 1-1~1-4、1-6、1-7、實施例 2-1、2-2、比較例 2-1~2-3、實施例 3-1、實施例 3-2 及比較例 3-1~3-3 所使用)

使用 Fujitec TD80UL(富士軟片株式會社製)(厚度  $80\mu\text{m}$ )。

(5)作為光學異方向性層的 TAC 薄膜(後述實施例 1-1~1-8、及比較例 1-1~1-8)

使用依照特開 2001-249223 號公報的[0039]~[0043]所製作的乙酸纖維素薄膜(厚度  $80\mu\text{m}$ )。

(6)作為光學異方向性層的塗布層(後述實施例 2-1~2-3、及比較例 2-1~2-3)

使用依照特開平 6-214116 號公報的[0085][實施例 2]所

製作的液晶溶液(SE-1)之經光照射的硬化層當作塗布層。

(7)作為光學異方向性層的聚醯亞胺層(後述實施例 2-1～2-3、及比較例 2-1～2-3)

使用依照特開 2005-208676 號公報的[0087](實施例 1)所製作的聚醯亞胺層。

#### < 光學補償片的製造方法 >

於實施例 1-1～1-8 及比較例 1-1～1-8 中，光學補償片係藉由在支持體上，以聚乙烯醇(Kuraray 製 PVA-117H)3%水溶液當作接著劑，黏貼光學異方向性層用的薄膜而得。

於實施例 2-1～2-3 中，在作為支持體的內酯薄膜上設有當作光學異方向性層的塗布層之光學補償片，係藉由將特開平 6-214116 號公報的[0085][實施例 2]之支持體的聚對酞酸乙二酯薄膜換成如上述製作的當作支持體之內酯薄膜而得。

於比較例 2-1～2-3 中，在作為支持體的 TAC 薄膜上設有當作光學異方向性層的塗布層之光學補償片，係藉由將特開平 6-214116 號公報的[0085][實施例 2]之支持體的聚對酞酸乙二酯薄膜換成如上述當作支持體的 TAC 薄膜而得。

於實施例 3-1～3-3 中，在作為支持體的內酯薄膜上設有當作光學異方向性層的聚醯亞胺層之光學補償片，係藉由將特開 2005-208676 號公報的[0087](實施例 1)之支持體的 TAC 薄膜換成如上述製作的當作支持體的內酯薄膜而得。



於比較例 3-1~3-3 中，在作為支持體的 TAC 薄膜上設有當作光學異方向性層的聚醯亞胺層之光學補償片，係藉由將特開 2005-208676 號公報的[0087](實施例 1)之支持體的 TAC 薄膜(UZ-TAC；富士軟片株式會社製)換成上述當作支持體的 TAC 薄膜(Fujitec TD80UL；富士軟片株式會社製)而得。

#### < 偏光板的製造方法 >

對如上述所製作的偏光板外側保護膜及光學補償片的支持體側之面，分別進行鹼皂化處理。又，關於實施例 2-1、2-2 及比較例 2-1、2-2(參照第 6 圖)及實施例 3-1、3-2 以及比較例 3-1、3-2(參照第 7 圖)所使用的“不設有光學異方層的支持體(以下僅稱為支持體)”，係將該支持體鹼皂化處理。

更具體地，將此等保護膜/光學補償片/支持體浸漬在 55℃、1.5 當量的氫氧化鈉水溶液中 2 分鐘，在室溫的水洗浴槽中洗淨，使用 30℃、0.1 當量的硫酸來中和。接著，再度在室溫的水洗浴槽中洗淨，再藉由 100℃ 的溫風進行乾燥。

另一方面，將厚度 80 $\mu$ m 的捲筒狀聚乙烯醇薄膜在碘水溶液中連續拉伸 5 倍，進行乾燥而得到厚度 20 $\mu$ m 的偏光膜。

以聚乙烯醇(Kuraray 製 PVA-117H)3%水溶液當作接著劑，對經鹼皂化處理的偏光板外側保護膜、與經鹼皂化處理的光學補償片或支持體，以它們的皂化面成為偏光膜側

的方式，將偏光膜挾持在其間而貼合，以分別製作偏光板。

#### < 光學特性評價 >

於後述實施例 2-1~2-3、比較例 2-1~2-3、實施例 3-1~3-3 及比較例 3-1~3-3 中， $R_e$  及  $R_{th}$  的值係藉由自動雙折射計 (KOBRA 21ADH, 新王子計測器(股)製) 的相位差測定之標準模式來測定。 $R_{th}$  係以平均折射率為 1.48 來算出。

對自所製作的光學補償片(於支持體 103、109 上設有光學異方向性層 104、108 者)之兩端去除 25mm 的部分，在寬度方向以 10mm 間隔，在長度方向中 1000mm 以 10mm 間隔測定  $R_e$ 、 $R_{th}$ ，算出平均值。結果實施例 2-1~2-3 所用的上述光學補償片之支持體的  $R_e$  為 3nm， $R_{th}$  為 52nm。又，實施例 3-1~3-3 所用的上述光學補償片之支持體的  $R_e$  為 3nm， $R_{th}$  為 52nm。另一方面，比較例 2-1~2-3 所用的上述光學補償片之支持體的  $R_e$  為 3nm， $R_{th}$  為 52nm。又，比較例 3-1~3-3 所用的上述光學補償片之支持體的  $R_e$  為 3nm， $R_{th}$  為 52nm。

#### < 顯示特性的評價 >

對所製作的液晶顯示裝置，使用測定機 (EZ-Contrast 160D, ELDIM 公司製)，測定黑顯示與白顯示的全方位視野角之亮度。正面對比(正面 CR)係將液晶顯示裝置的垂直方向之白亮度除以黑亮度而得之值。再者，表 1-1 中亦顯示各實施例及各比較例的黑亮度之值。

### < 顯示性能的濕度依賴性 >

將所製作的液晶顯示裝置放置在 25℃ 60%RH 的環境下 72 小時後，使用上述測定機來測定黑亮度。

接著，在 25℃ 10%RH 的環境下放置 72 小時後，使用上述測定機來測定黑亮度。

以 25℃ 60%RH 的環境下測定的黑亮度當作基準，藉由算出 25℃ 10%RH 的環境下測定的黑亮度之變化率，評價顯示性能的濕度變化。

更具體地，顯示性能的濕度變化係求得下式所算出的變化率，依照下述基準，進行評價。

「變化率(%)」= (「25℃ 10%RH 的環境下放置 72 小時後的液晶顯示裝置之黑亮度」 / 「25℃ 60%RH 的環境下放置 72 小時後的液晶顯示裝置之黑亮度」 - 1) × 100

☆：小於 10%

◎：10%以上、小於 20%

○：20%以上、小於 25%

△：25%以上、小於 30%

×：30%以上

[實施例 1-1 ~ 1-8]

第 5 圖中顯示在從液晶胞看在最靠近光源側使用內酯薄膜的液晶顯示裝置之層構成。光學異方向性層中皆使用上述的 TAC 薄膜。

剝離 VA 模式的液晶 TV(LC30-AD1, Sharp(股)製)的面板之表裏的偏光板(含光學補償片)，以偏光板的透過軸成

為畫面的垂直方向之方式，將所製作的偏光板黏貼在視覺辨識側，以偏光板的透過軸成為畫面的水平方向之方式，將所製作的偏光板黏貼在光源側。

[比較例 1-1～1-8]

第 5 圖中顯示在偏光板的光源側使用 TAC 薄膜的液晶顯示裝置之層構成。光學異方向性層中皆使用 TAC。與實施例 1 同樣地，將偏光板黏貼在 VA 液晶面板上。

[實施例 2-1～2-3]

第 6 圖中顯示在顯示面側及光源側中至少一側，使用在內酯薄膜上設有當作光學異方向性層的塗布層之薄膜的液晶顯示裝置之層構成。與實施例 1 同樣地，將偏光板黏貼於 VA 液晶面板。

[比較例 2-1～2-3]

第 6 圖中顯示在顯示面側及光源側中至少一側，使用在 TAC 薄膜上設有當作光學異方向性層的塗布層之薄膜的液晶顯示裝置之層構成。與實施例 1 同樣地，將偏光板黏貼於 VA 液晶面板。

[實施例 2-1～2-3]

第 7 圖中顯示在顯示面側及光源側中至少一側，使用在內酯薄膜上設有當作光學異方向性層之含聚醯亞胺的層之薄膜的液晶顯示裝置之層構成。與實施例 1 同樣地，將偏光板黏貼於 VA 液晶面板。

[比較例 2-1～2-3]

第 7 圖中顯示在顯示面側及光源側中至少一側，使用

在 TAC 薄膜上設有當作光學異方向性層之含聚醯亞胺的層之薄膜的液晶顯示裝置之層構成。與實施例 1 同樣地，將偏光板黏貼於 VA 液晶面板。

表 1-1 中顯示以上的結果。

可知於內酯薄膜在液晶胞的光源側之偏光板的更多使用之液晶顯示裝置中，正面對比更高，在 25℃ 10%RH 的環境下及 25℃ 60%RH 的環境下之顯示性能差異小，比使用比較例之薄膜的情況優異。再者，表 1-1 中，光源側的“外側”、“內側”及“光學異方向性層”係分別對應於第 4 圖及第 5 圖的構件 111、構件 109 及構件 108，顯示面的“外側”、“內側”及“光學異方向性層”係分別對應於構件 101、構件 103 及構件 104。又，表中的“-”係意味沒有設置對應的構件。

(表 1-1)

	液晶顯示裝置的層構成						黑亮度	變化率	顯示性能 濕度變化	正面 CR
	光源側			顯示面側						
	外側	內側	光學異方向性層	光學異方向性層	內側	外側				
實施例 1-1		TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	0.55	22%	○	655
實施例 1-2			TAC	TAC	TAC	TAC	0.51	13%	◎	706
實施例 1-3		TAC	TAC	TAC		TAC	0.52	16%	◎	692
實施例 1-4		TAC	TAC	TAC	TAC		0.54	20%	○	667
實施例 1-5			TAC	TAC		TAC	0.48	7%	☆	750
實施例 1-6			TAC	TAC	TAC		0.50	11%	◎	720
實施例 1-7		TAC	TAC	TAC			0.51	13%	◎	706
實施例 1-8			TAC	TAC			0.47	4%	☆	766
比較例 1-1	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	0.60	33%	×	600
比較例 1-2	TAC		TAC	TAC	TAC	TAC	0.56	24%	○	643
比較例 1-3	TAC	TAC	TAC	TAC		TAC	0.57	27%	△	632
比較例 1-4	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC		0.59	31%	×	610
比較例 1-5	TAC		TAC	TAC		TAC	0.53	18%	◎	679
比較例 1-6	TAC		TAC	TAC	TAC		0.55	22%	○	655
比較例 1-7	TAC	TAC	TAC	TAC			0.56	24%	○	643
比較例 1-8	TAC		TAC	TAC			0.52	16%	◎	692

實施例 2-1	TAC	內側	塗布層	—	TAC	TAC	0.57	27%	△	632
實施例 2-2	TAC	TAC	—	塗布層	內側	TAC	0.58	29%	△	621
實施例 2-3	TAC	內側	塗布層	塗布層	內側	TAC	0.54	20%	○	667
比較例 2-1	TAC	TAC	塗布層	—	TAC	TAC	0.61	36%	×	590
比較例 2-2	TAC	TAC	—	塗布層	TAC	TAC	0.61	36%	×	590
比較例 2-3	TAC	TAC	塗布層	塗布層	TAC	TAC	0.62	38%	×	581

實施例 3-1	TAC	內側	聚醯亞胺層	—	TAC	TAC	0.57	27%	△	632
實施例 3-2	TAC	TAC	—	聚醯亞胺層	內側	TAC	0.58	29%	△	621
實施例 3-3	TAC	內側	聚醯亞胺層	聚醯亞胺層	內側	TAC	0.54	20%	○	667
比較例 3-1	TAC	TAC	聚醯亞胺層	—	TAC	TAC	0.61	36%	×	590
比較例 3-2	TAC	TAC	—	聚醯亞胺層	TAC	TAC	0.61	36%	×	590
比較例 3-3	TAC	TAC	聚醯亞胺層	聚醯亞胺層	TAC	TAC	0.62	38%	×	581

接著，說明對應於本發明的實施形態 2-1 及 2-2 的實施例。

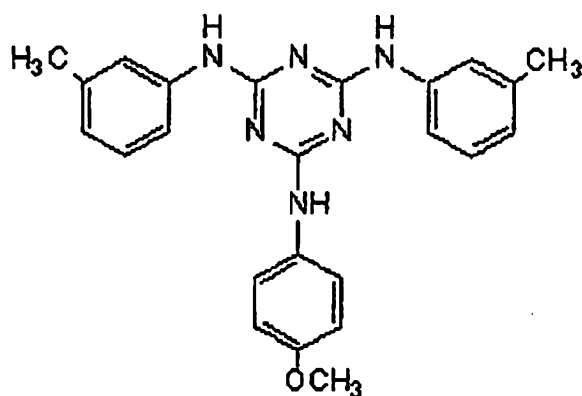
[含內酯環的聚合物]

依照國際公開 WO2006/025445A1 的 [0230]～[0232]中記載的合成方法，得到含內酯環的聚合物。

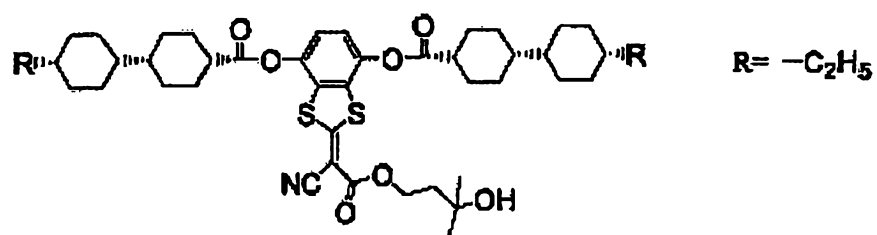
[實施例 101～109 的光學補償薄膜之製作]

以成為表 2-1 中記載的比例，混合各成分以調製內酯溶液。表 2-1 的磷酸三苯酯、磷酸聯苯酯、遲滯展現劑之值係以上述含內酯環的聚合物為 100 質量份時的值(單位為質量份)。又，於此等中混合當作溶劑的各 430 質量份的二氯甲烷、64 質量份的甲醇。對此等所調製的內酯溶液，使用帶式流延機來流延，從帶子剝離所得到的料片，然後在 120℃ 的條件下，於 TD 方向中以表 2-1 記載的拉伸率拉伸後，進行乾燥，製作表 2-1 記載的各膜厚及  $Re(550)/Rth(550)$  的當作光學異方向性層之光學補償薄膜 101～109。表 2-1 記載的遲滯展現劑係各自為以下的構造式所示之物質，表 2-2 亦同樣。

(遲滯展現劑 1)



(遲滯展現劑 2)



(遲滯展現劑 3)

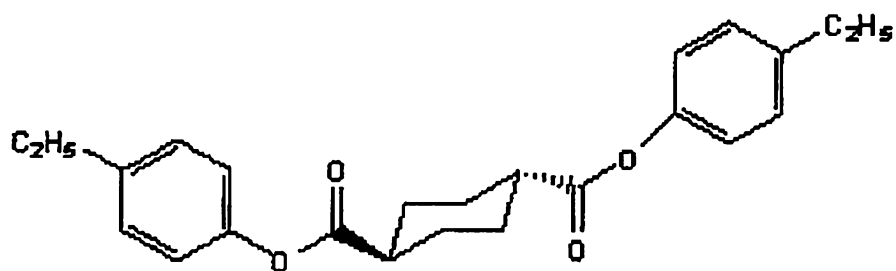




表 2-1. 光學補償薄膜 101~109 的調製比例及光學特性

薄膜 No.	101	102	103	104	105	106	107	108	109
磷酸三苯酯	7	5	5	5	5	7	3	3	3
磷酸聯苯酯	5	2.4	2.4	2.4	2.4	5	2	2	2
遲滯展現劑 1	9	—	—	—	—	5	—	—	—
遲滯展現劑 2	—	10	7.2	6	4.3	—	2.6	2.4	2.2
遲滯展現劑 3	—	8	6	5	3.6	—	8	7.2	6.6
拉伸倍率(%)	30	30	35	45	60	30	30	35	40
膜厚(μm)	80	50	50	50	50	55	55	55	55
Re(550)/Rth(550)(nm)	55/200	80/170	100/125	125/100	150/75	45/125	50/120	60/110	70/100

## [比較例 201～208 的光學補償薄膜之製作]

以成爲表 2-2 中記載的比例之方式，混合各成分以調製內酯溶液。表 2-2 的磷酸三苯酯、磷酸聯苯酯、遲滯展現劑之值係以上述含內酯環的聚合物爲 100 質量份時的值(單位爲質量份)。又，於此等中混合當作溶劑的各 430 質量份的二氯甲烷、64 質量份的甲醇。對此等所調製的內酯溶液，使用帶式流延機來流延，從帶子剝離所得到的料片，然後在 120℃ 的條件下，於 TD 方向中以表 2-2 記載的拉伸率拉伸後，進行乾燥，製作表 2-2 記載的各膜厚及  $Re(550)Rth(550)$  的當作光學異方向性層之光學補償薄膜 201～208。

## [比較例 209～210 的光學補償薄膜之製作]

以成爲表 2-2 中記載的比例之方式，混合各成分以調製醃化纖維素溶液。表 2-2 的磷酸三苯酯、磷酸聯苯酯、遲滯展現劑之值係以醃化纖維素爲 100 質量份時的值(單位爲質量份)。又，於此等中混合當作溶劑的各 430 質量份的二氯甲烷、64 質量份的甲醇。對此等所調製的醃化纖維素溶液，使用帶式流延機來流延，從帶子剝離所得到的料片，然後在 120℃ 的條件下，於 TD 方向中以表 2 記載的拉伸率拉伸後，進行乾燥，製作表 2-2 記載的各膜厚及  $Re(550)Rth(550)$  的當作光學異方向性層之光學補償薄膜 209～210。

表 2-2. 光學補償薄膜 201~210 的調製比例及光學特性

薄膜 No.	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210
醯化纖維素 乙醯取代度(209, 210)	—	—	—	—	—	—	—	—	2.92	2.86
磷酸三苯酯	7	5	7	5	7	3	7	5	3	3
磷酸聯苯酯	5	2.4	5	2.4	5	2	5	2.4	2	2
遲滯展現劑 1	5.8	—	13.5	—	5	—	5.8	—	—	—
遲滯展現劑 2	—	3.5	—	7.2	—	2.4	—	4.7	6	2
遲滯展現劑 3	—	2.8	—	6	—	7.2	—	3.7	5	6
拉伸倍率(%)	15	10	55	35	30	50	15	8	20	20
膜厚(μm)	80	50	80	140	75	55	105	50	50	55
Re(550)/Rth(550)(nm)	30/130	30/60	100/300	280/350	60/170	90/110	40/160	25/80	100/125	60/110

[實施例的偏光板 101~109 及比較例的偏光板 201~210 之製作]

對作為支持體的上述所製作之各光學補償薄膜進行鹼皂化處理。更具體地，將此等光學補償薄膜浸漬在 55℃、1.5 當量的氫氧化鈉水溶液中 2 分鐘，在室溫的水洗浴槽中洗淨，使用 30℃、0.1 當量的硫酸來中和。接著，再度於室溫的水洗浴槽中洗淨，再藉由 100℃ 的溫風進行乾燥。

另一方面，將厚度 80 $\mu$ m 的捲筒狀聚乙烯醇薄膜在碘水溶液中連續拉伸 5 倍，進行乾燥而得到厚度 20 $\mu$ m 的偏光膜。

以聚乙烯醇 (Kuraray 製 PVA-117H) 3% 水溶液當作接著劑，準備前述鹼皂化處理的各光學補償薄膜及上述同樣鹼皂化處理的 Fujitec TD80UL (富士軟片公司製)，以它們的皂化面成為偏光膜側的方式，將偏光膜挾持在其間而貼合，以分別製作偏光板 101~109 及 201~210，其中各薄膜與 TD80UL 成為偏光膜的保護膜。

[本發明的 LCD101~109 及比較例的 LCD201~210 之製作]

使用 2 片所製作的各偏光板，剝離市售的 VA 型液晶 TV (LC42RX1W Sharp (股) 製) 之表裏的偏光板及光學異方向性層，以保護膜成為外側的方式，將所製作的各偏光板黏貼於液晶胞，分別製作 VA 型液晶顯示裝置 101~109 及 201~210。於配置偏光板時，以視覺辨識側的偏光板之吸收軸成為畫面之水平方向，背光側的偏光板之吸收軸成為

畫面的垂鉛直方向之方式，進行黏貼。

[黑顯示性能及黑顯示性能的濕度依賴性(黑顯示性能變動)]

(黑顯示性能) 將所製作的 VA 型液晶顯示裝置在 25℃ 60%RH 的環境下放置 72 小時後(相當於表 2-3 的“初期性能”)，成為黑顯示，藉由 BM-5A(Topcon 公司製)來測定與正面與傾斜方向(極角 60 度、方位角 0~360 度(每隔 5 度))的顯示性能，算出正面與傾斜的黑色調變化  $\Delta u'v'$  成為最大的角度、及傾斜方向的亮度，當作判斷基準，將市售品同等以下(黑色調變化( $\Delta u'v'$ ): 0.06 以下、傾斜方向的黑亮度洩漏  $3[\text{cd}/\text{m}^2]$  以下)時當作可容許，將不滿足任一者時當作不可容許。

此處，黑色調變化  $\Delta u'v'$  係根據下式來算出。

$$\Delta u'v' = \sqrt{((u' \text{ 傾斜} - u' \text{ 正面})^2 + (v' \text{ 傾斜} - v' \text{ 正面})^2)}$$

此處，「 $u'$  正面(傾斜)」及「 $v'$  正面(傾斜)」分別表示正面(傾斜)方向的色調(CIE1976  $u'v'$  色度圖)。

○：黑色調變化、黑亮度洩漏皆可容許

×：黑色調變化或黑亮度洩漏係不可容許

(黑顯示性能變動)

接著，將 VA 型液晶顯示裝置在 25℃ 10%RH 的環境下放置 72 小時後(相當於表 2-3 的“變動後”)，確認黑顯示性能，以上述同樣的判斷基準為根據來確認濕度是否導致顯示性能的變動。

○：黑色調變化、黑亮度洩漏的變動係可容許

×：黑色調變化或黑亮度洩漏的變動係不可容許

表 2-3 中顯示此等的結果。由此結果可知，於使用本發明的內酯薄膜當作光學補償薄膜的液晶顯示裝置中，黑顯示性能佳，不拘於濕度的安定性能，係比使用比較例的薄膜之情況優異。

表 2-3. 黑顯示性能與濕度所致的黑顯示性能變動

	初期性能				變動後(在 25℃10%RH 下 放置 72 小時後)	
	黑顯示 性能	黑顯示 性能變動	傾斜方向的 色調變化	傾斜方向的 黑亮度洩漏	傾斜方向的 色調變化	傾斜方向的 黑亮度洩漏
實施例 101	○	○	0.05	2.8	0.053	2.7
實施例 102	○	○	0.03	1.8	0.04	2
實施例 103	○	○	0.02	1.5	0.03	1.6
實施例 104	○	○	0.04	1.8	0.045	1.7
實施例 105	○	○	0.05	2.5	0.04	2.5
實施例 106	○	○	0.04	2.8	0.045	3
實施例 107	○	○	0.04	2	0.04	2.2
實施例 108	○	○	0.03	1.5	0.035	1.8
實施例 109	○	○	0.04	2	0.04	2.3
比較例 201	×	○	0.04	5.5	0.03	5.8
比較例 202	×	○	0.06	7.2	0.07	7.4
比較例 203	×	○	0.02	9.3	0.02	9.1
比較例 204	×	○	0.02	15	0.02	14.5
比較例 205	×	○	0.07	4.1	0.08	4.6
比較例 206	×	○	0.05	5	0.05	4.7
比較例 207	×	○	0.03	5.5	0.04	5.8
比較例 208	×	○	0.04	6.2	0.04	6.5
比較例 209	○	×	0.02	1.4	0.04	5
比較例 210	○	×	0.03	1.6	0.05	5.5

#### 產業上的利用可能性

依照本發明的一實施形態，可提供光學性能的環境依賴性，尤其濕度依賴性小，而且正面對比優異，以及耐久

性優異的液晶顯示裝置。又，依照本發明的另一實施形態，可提供在廣範圍的視野角中可顯示高對比的影像，且減輕色移(從傾斜方向觀看時的色調變化)的VA模式液晶顯示裝置。而且，依照此實施形態，本發明的液晶顯示裝置係可藉由簡便的方法來製造。

雖然已詳細地且參照特定的實施態樣來說明本發明，惟在不脫離本發明的精神與範圍內，可加以各式各樣的變更或修正，此為熟習該項技術者所可明瞭。

本申請案係以2007年9月28日申請的日本申請案(特願2007-256819及特願2007-256885)及2008年9月24日申請的日本申請案(特願2008-245034)為基礎，其內容在此處當作參照而納入。

#### 【圖式簡單說明】

第1圖係本發明的實施形態1-1及1-2中光學補償片的一例之截面示意圖。

第2圖係本發明的實施形態1-1及1-2中偏光板的一例之截面示意圖。

第3圖係實施例及比較例的液晶顯示裝置之截面示意圖。

第4圖係實施例及比較例的液晶顯示裝置之截面示意圖。

第5圖係實施例1-1~1-8及比較例1-1~1-8的液晶顯示裝置之截面示意圖。

第6圖係實施例2-1~2-3及比較例2-1~2-3的液晶顯

示裝置之截面示意圖。

第 7 圖係實施例 3-1～3-3 及比較例 3-1～3-3 的液晶顯示裝置之截面示意圖。

第 8 圖係與本發明的實施形態 2-1 有關的液晶顯示裝置之示意模型圖。

第 9 圖係與本發明的實施形態 2-2 有關的液晶顯示裝置之示意模型圖。

【主要元件符號說明】

1	液晶胞上側基板
3	液晶胞下側基板
5	液晶層(液晶分子)
8a、8b	偏光膜
9a、9b	偏光膜吸收軸
10a、10b	光學異方向性層
11a、11b	光學異方向性層遲相軸
10	光學補償片
12	熱塑性樹脂薄膜
14	光學異方向性層
16	偏光膜
18	保護膜
20	偏光板
101	上側偏光板外側保護膜
102	上側偏光板偏光膜
103	支持體



104	上側光學異方向性層
105	液晶胞上側基板
106	液晶層
107	液晶胞下側基板
108	下側光學異方向性層
109	支持體
110	下側偏光板偏光膜
111	下側偏光板外側保護膜

## 五、中文發明摘要：

本發明提供顯示性能與耐濕熱性兩者優異的液晶顯示裝置。

本發明的液晶顯示裝置係至少具有：光源；液晶胞，其具一對基板及被該基板所扶持的液晶層；及薄膜，其包含熱塑性樹脂組成物，該熱塑性樹脂組成物含有含內酯環的聚合物；其中該薄膜係配置在該液晶胞之靠近該光源側。又，本發明的液晶顯示裝置之特徵為至少具有包含熱塑性樹脂的薄膜，該熱塑性樹脂組成物含有含內酯環的聚合物，該薄膜的面內遲滯值(Re)及厚度方向遲滯值(Rth)各自為10nm以下，該薄膜上具有光學異方向性層。

## 六、英文發明摘要：

The present invention provides a liquid crystal display device excellent in both display performance and moisture and heat resistance.

The liquid crystal display device of the present invention comprises at least a light source, a liquid crystal cell having a pair of substrates and a liquid crystal layer supported by the substrates, and a film having a thermoplastic resin composition comprising a lactone ring-containing polymer, wherein the film is disposed on the side of the liquid crystal cell close to the light source. Moreover, the liquid crystal display device of the present invention is characterized in that it comprises at least a film having a thermoplastic resin composition comprising a lactone ring-containing polymer, the film has an in-plane retardation (Re) and a thickness direction retardation (Rth) of 10 nm or less respectively, and the film has an optically anisotropic layer.

## 十、申請專利範圍：

1. 一種 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，係至少具有：  
光源，  
液晶胞，其具一對基板及被該基板所扶持的液晶層，  
及  
薄膜，其包含熱塑性樹脂組成物，該熱塑性樹脂組成物含有含內酯環的聚合物；  
其中該薄膜係配置在該液晶胞之靠近該光源側。
2. 一種 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其特徵為至少具有包含熱塑性樹脂的薄膜，該熱塑性樹脂組成物含有含內酯環的聚合物，該薄膜的面內遲滯值(Re)及厚度方向遲滯值(Rth)各自為 10nm 以下，該薄膜上具有光學異方向性層。
3. 如申請專利範圍第 2 項之 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其中該光學異方向性層係藉由在該薄膜上塗布液狀化的聚合物而形成。
4. 如申請專利範圍第 2 項之 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其中該光學異方向性層包含聚醯亞胺。
5. 一種 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其具有：  
液晶胞，  
配置在該液晶胞的外側之 2 片偏光板，及  
配置在該液晶胞與該偏光板之間的任一側之光學異方向性層，  
其中該光學異方向性層含有含內酯環的聚合物，該光學異方向性層的面內遲滯值 Re 與厚度方向的遲滯值 Rth 係

滿足下述式(A)、(B)：

$$(A) 40 \text{ nm} \leq \text{Re}(550) \leq 275 \text{ nm}$$

$$(B) 0 \text{ nm} \leq \text{Rth}(550) \leq 275 \text{ nm}$$

[式中， $\text{Re}(550)$ 、 $\text{Rth}(550)$ 表示波長 550(nm)的面內及厚度方向的遲滯值(nm)]。

6.一種 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其具有：

液晶胞，

配置在該液晶胞的外側之 2 片偏光板，及

配置在該液晶胞與該偏光板之間的兩側之光學異方向性層，

其中該光學異方向性層含有含內酯環的聚合物，該光學異方向性層的面內遲滯值  $\text{Re}$  與厚度方向的遲滯值  $\text{Rth}$  係滿足下述式(C)、(D)：

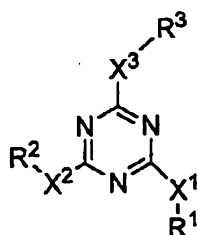
$$(C) 30 \text{ nm} \leq \text{Re}(550) \leq 80 \text{ nm}$$

$$(D) 75 \text{ nm} \leq \text{Rth}(550) \leq 155 \text{ nm}。$$

7.如申請專利範圍第 5 或 6 項之 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其中該含有含內酯環的聚合物之光學異方向性層，係含有至少 1 種遲滯展現劑。

8.如申請專利範圍第 7 項之 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其中該遲滯展現劑係下述通式(I)所示的化合物；

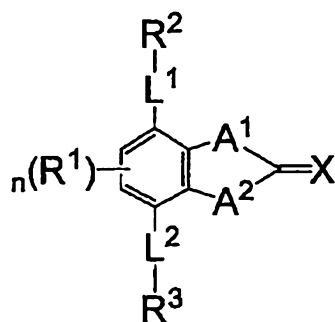
式(I)



(式中， $X^1$  係單鍵、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ 或  $S-$ ； $X^2$  係單鍵、 $-NR^5-$ 、 $-O-$ 或  $S-$ ； $X^3$  係單鍵、 $-NR^6-$ 、 $-O-$ 或  $S-$ ；而且， $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  各自獨立地係烷基、烯基、芳香族環基或雜環基， $R^4$ 、 $R^5$  及  $R^6$  各自獨立地表示氫原子、烷基、烯基、芳基或雜環基)。

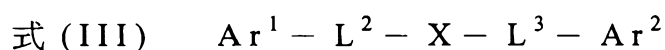
9. 如申請專利範圍第 7 項之 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其中前述遲滯展現劑係下述通式(II)所示的化合物；

式(II)



(式中， $L^1$  及  $L^2$  各自獨立地表示單鍵或二價連結基； $A^1$  及  $A^2$  各自獨立地表示從  $-O-$ 、 $-NR-$ ( $R$  表示氫原子或取代基)、 $-S-$ 及  $-CO-$ 所組成族群所選出的基； $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  各自獨立地表示取代基； $X$  表示第 6 族、第 5 族或第 4 族原子； $n$  表示 0 至 2 的整數)。

10. 如申請專利範圍第 7 項之 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其中該遲滯展現劑係下述通式(III)所示的化合物，



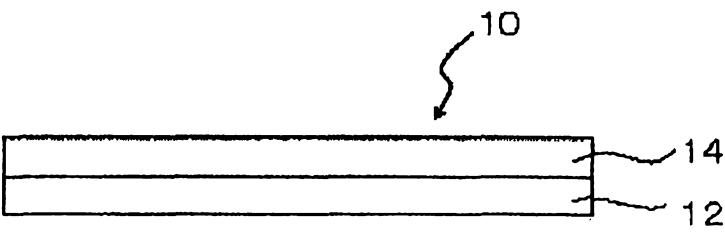
(式中， $Ar^1$  及  $Ar^2$  各自獨立地係芳香族基， $L^2$  及  $L^3$  各自獨立地係從  $-O-CO-$ 或  $CO-O-$ 基中所選出的二價連結基， $X$  係 1,4-伸環己基、伸乙烯基或伸乙炔基)。

11.如申請專利範圍第 5 或 6 項之 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其中該含有內酯環聚合物的光學異方向性層係在至少 1 方向被拉伸者。

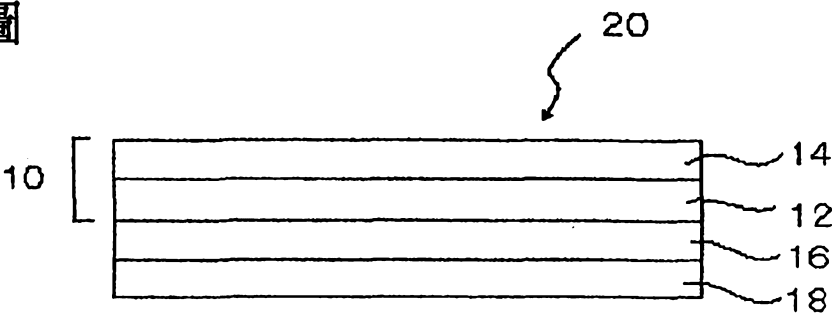
12.如申請專利範圍第 11 項之 VA(垂直配向)型液晶顯示裝置，其中該拉伸時的拉伸倍率為 1.3～5 倍。

十一、圖式：

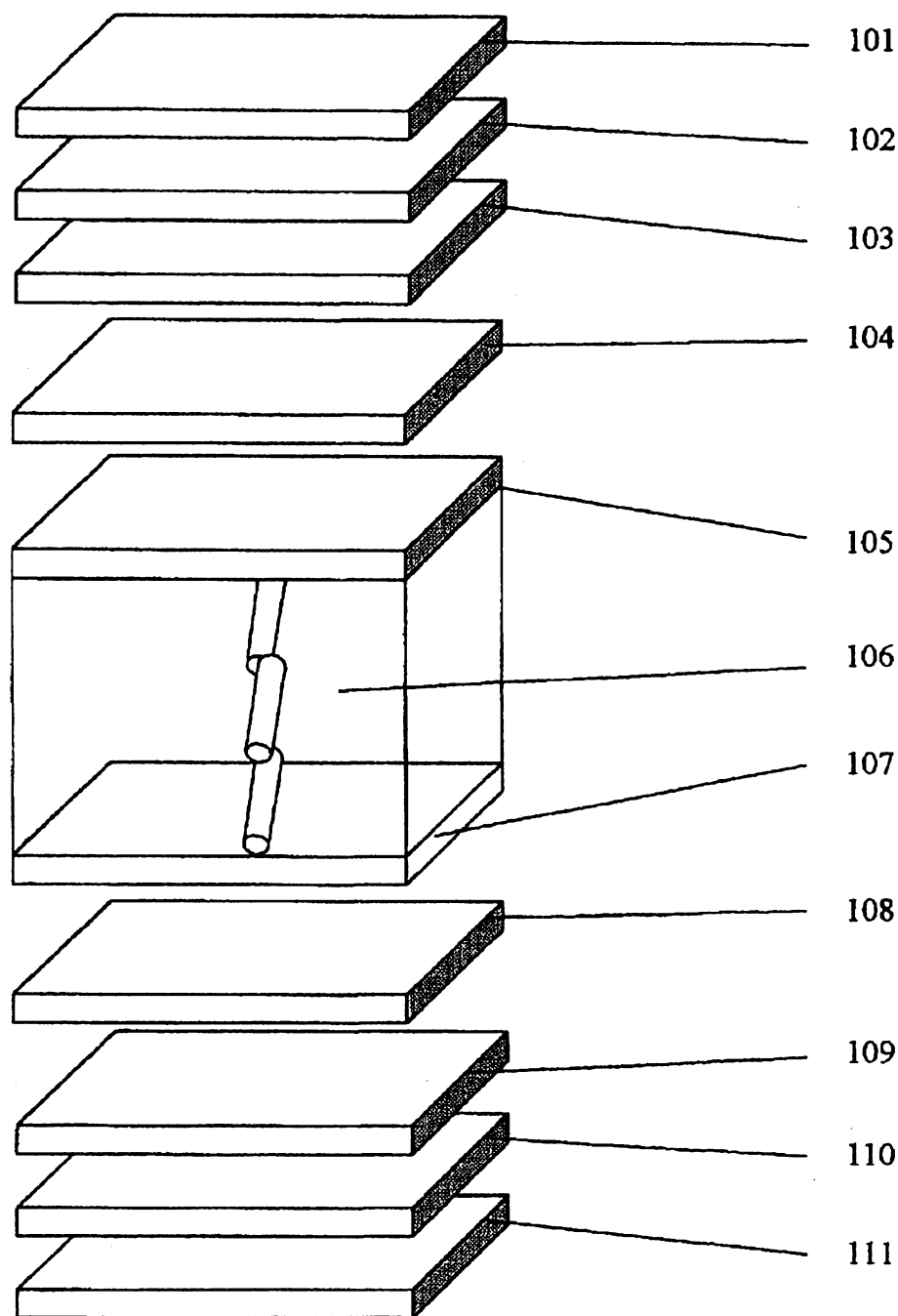
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖





### 實施例 1-4

### 實施例 1-8

### 比較例 1-4

### 比較例 1-8

- 3 -

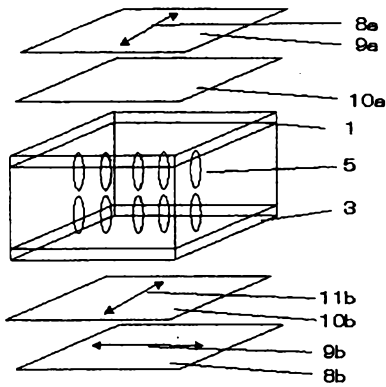
## 第 6 圖

	實施例 2-1	實施例 2-2	實施例 2-3	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3
101	表面 FILM	表面 FILM	表面 FILM	表面 FILM	表面 FILM	表面 FILM
102	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC
103	偏光鏡	偏光鏡	偏光鏡	偏光鏡	偏光鏡	偏光鏡
104	TAC	塗布層	塗布層	TAC	TAC	TAC
106	液晶層	液晶層	液晶層	液晶層	液晶層	液晶層
108	塗布層		塗布層	塗布層		塗布層
109	偏光鏡	TAC	偏光鏡	TAC	TAC	TAC
110	偏光鏡	偏光鏡	偏光鏡	偏光鏡	偏光鏡	偏光鏡
111	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC

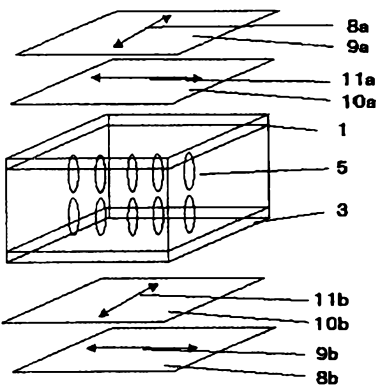
## 第 7 圖

	實施例 3-1	實施例 3-2	實施例 3-3	比較例 3-1	比較例 3-2	比較例 3-3
101	表面 FILM	表面 FILM	表面 FILM	表面 FILM	表面 FILM	表面 FILM
102	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC
103	偏光鏡	偏光鏡	偏光鏡	偏光鏡	偏光鏡	偏光鏡
104	TAC	聚醯亞胺層	聚醯亞胺層	TAC	TAC	TAC
106	液晶層	液晶層	液晶層	液晶層	液晶層	液晶層
108	聚醯亞胺層		聚醯亞胺層	聚醯亞胺層		聚醯亞胺層
109	偏光鏡	TAC	偏光鏡	TAC	TAC	TAC
110	偏光鏡	偏光鏡	偏光鏡	偏光鏡	偏光鏡	偏光鏡
111	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC	TAC

第 8 圖



第 9 圖



**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 10      光學補償片
- 12      熱塑性樹脂薄膜
- 14      光學異方向性層

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

無。