



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I615409 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：104100714

(22)申請日：中華民國 96 (2007) 年 04 月 23 日

(51)Int. Cl. : C08B3/00 (2006.01)

C08K5/103 (2006.01)

G02F1/13363(2006.01)

G02B5/30 (2006.01)

(30)優先權：2006/04/25 日本

2006-120357

(71)申請人：柯尼卡美能達精密光學股份有限公司(日本) KONICA MINOLTA OPTO, INC. (JP)
日本

(72)發明人：玉川美典 TAMAGAWA, MINORI (JP)；葛原憲康 KUZUHARA, NORIYASU (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW I228620

CN 1653123A

審查人員：呂易理

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 65 頁

(54)名稱

相位差薄膜、偏光板及液晶顯示裝置

(57)摘要

本發明係提供抑制先前技術的纖維素系相位差薄膜的缺點之相位差值的濕度變動而顯示品質安定之相位差薄膜、偏光板及液晶顯示裝置；此相位差薄膜其特徵為含有具有 1 個呋喃糖結構或吡喃糖結構之化合物(A)中之或鍵結 2 個以上、12 個以下至少 1 種呋喃糖結構或吡喃糖結構之化合物(B)中的 OH 基全部或一部份被酯化的酯化化合物與纖維素衍生物。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

相位差薄膜、偏光板及液晶顯示裝置

【技術領域】

本發明係關於相位差薄膜、偏光板及液晶顯示裝置。

【先前技術】

爲了實現液晶顯示裝置的視野角擴大或對比提升，因而使用相位差薄膜。

相位差薄膜具有特定的相位差值（遲滯值），此值若變化則特別是從側面觀看時視野角度或色調產生變化（＝劣化），爲了實現對相位差薄膜的各種要求而利用各種素材，但會有此等素材對於環境（特別是濕度環境）的變動產生可逆的變化的情況。

例如在支持體薄膜上層合表現相位差之層（光學各向異性層）之相位差薄膜時，先前技術一直是使用三乙醯基纖維素（以下簡寫爲 TCA）薄膜作爲塗佈液晶層之支持體，惟，已知此 TCA 薄膜其本身具有相位差值（特別是薄膜厚度方向的遲滯值），與水份的吸附脫離有關而該遲滯值隨著變動，特別是水份的吸附脫離與纖維素酯的羥基有關，因此總取代度愈低則水份的吸附脫離愈激烈。

另一方面，最近取代先前技術的 TAC 薄膜，而揭示

一種兼具藉由延伸纖維素衍生物薄膜來表現相位差，將其鹼皂化處理後藉由層壓聚乙烯醇（以下簡寫為 PVA）偏光子之相位差薄膜的機能之偏光板保護薄膜（參考例如專利文獻 1）。惟，該偏光板保護薄膜雖然因為濕度變動所產生的遲滯值變動小於通常的 TCA 薄膜，但仍處於被要求更進一步改善的狀況。

專利文獻 1：特開 2003-270442 號公報

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

本發明的目的在於提供抑制先前技術的纖維素系相位差薄膜的缺點之相位差值的濕度變動而顯示品質安定之相位差薄膜、偏光板及液晶顯示裝置。

〔用以解決課題之手段〕

本發明的上述課題係藉由以下構成而達成。

1.一種相位差薄膜，其特徵係含有具有 1 個呋喃糖結構或吡喃糖結構之化合物（A）中之，或鍵結 2 個以上、12 個以下之呋喃糖結構或吡喃糖結構的至少 1 種之化合物（B）中的 OH 基全部或一部份被酯化的酯化化合物與纖維素衍生物。

2.上述 1 所記載之相位差薄膜，其中該纖維素衍生物係總醯基取代度為 2.0 以上、2.8 以下的纖維素酯。

3.上述 2 所記載之相位差薄膜，其中該總醯基取代度

為 2.2 以上、2.55 以下。

4.如上述 1 至 3 中任一項之相位差薄膜，其係在 23℃、55% RH 的環境下，相對於波長 590nm 的光，下述式 (i) 所表示的薄膜面內相位差值 R_o 為 20nm 以上、80nm 以下的範圍，下述式 (ii) 所表示的薄膜厚度方向相位差值 R_t 為 100nm 以上、250nm 以下的範圍，而且 R_t/R_o 為 2.0 以上、5.0 以下；

式 (i)

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

式 (ii)

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

[式中， n_x 表示薄膜面內遲相軸方向的折射率， n_y 表示與遲相軸垂直之方向的折射率， n_z 表示薄膜厚度方向的折射率， d 為薄膜的厚度 (nm)]。

5.如上述 1 至 4 中任一項之相位差薄膜，其係含有 5 質量%以上、30 質量%以下之該酯化化合物。

6.如上述 1 之相位差薄膜，其中該化合物 (A) 為至少 1 種選自葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、木糖、及阿拉伯糖。

7.上述 1 至 5 中任一項所記載之相位差薄膜，其中該化合物 (B) 係具有呋喃糖結構及吡喃糖結構之化合物。

8.上述 1 至 5 中任一項所記載之相位差薄膜，其中該

化合物 (B) 為至少 1 種選自乳糖、蔗糖、蔗果四糖 (nystose)、1F-果糖基蔗果四糖、水蘇糖、麥芽糖醇、乳糖醇、乳果糖 (lactulose)、纖維雙糖、麥芽糖、纖維丙糖、麥芽三糖、棉子糖、蔗果三糖、龍膽二糖、龍膽三糖、龍膽四糖、木三糖或半乳糖基蔗糖。

9. 上述 8 所記載之相位差薄膜，其中該化合物 (B) 為蔗糖。

10. 一種偏光板，其特徵係偏光子的至少一側的面上設置上述 1 至 9 中任一項所記載之相位差薄膜。

11. 一種液晶顯示裝置，其特徵係具有 1 至 9 中任一項所記載之相位差薄膜。

12. 一種液晶顯示裝置，其特徵係具有上述 10 所記載之偏光板。

13. 上述 11 或 12 所記載之液晶顯示裝置，其特徵係液晶盒為 VA 型液晶盒。

〔發明之效果〕

依據本發明可提供抑制先前技術的纖維素系相位差薄膜的缺點之相位差值的濕度變動而顯示品質安定之相位差薄膜、偏光板及液晶顯示裝置。

〔實施發明之最佳形態〕

以下，詳細說明實施本發明的最佳形態，惟本發明不限定於此。

本發明者等鑑於上述課題經過精心研究的結果，發現藉由其特徵為含有具有 1 個呋喃糖結構或吡喃糖結構之化合物（A）中之，或鍵結 2~12 個之呋喃糖結構或吡喃糖結構的至少 1 種之化合物（B）中的 OH 基全部或一部份被酯化的化合物（以下亦稱為糖酯化化合物）與纖維素衍生物之相位差薄膜，可得到抑制相位差值的濕度變動而顯示品質安定之相位差薄膜、偏光板及液晶顯示裝置，進而達成本發明。

以下，詳細的說明本發明的各要素。

< 纖維素衍生物 >

本發明中，液晶顯示用薄膜為較佳的有機材料，係使用低複折射・波長分散特性為正的纖維素衍生物。

本發明所使用的纖維素衍生物，可列舉例如甲基纖維素、乙基纖維素、羥基乙基纖維素、羥基丙基纖維素、氰基乙基纖維素等之纖維素醚類，與三乙醯基纖維素（TAC）、二乙醯基纖維素（DAC）、纖維素乙酸酯丙酸酯（CAP）、纖維素乙酸酯丁酸酯（CAB）、纖維素乙酸酯酞酸酯、纖維素乙酸酸偏苯三酸酯、硝酸纖維素等之纖維素酯類，較佳為纖維素酯類。

作為本發明所使用的纖維素衍生物的原料使用之纖維素，並沒特別的限制，但可列舉棉花棉絨、木材漿料、洋麻等。此外，由此等所得到的纖維素衍生物，可各自單獨使用或以任意比例混合使用，但較佳為使用 50 質量%以

上的棉花棉絨。

纖維素酯薄膜的分子量大則彈性率變大，但因為分子量提高太多則纖維素酯的溶解液的黏度變太高而生產性降低，所以，纖維素酯的分子量以數平均分子量（ M_n ）為 30000~200000 者為佳，50000~200000 者更佳。本發明所使用的纖維素酯係 M_w/M_n 比為 1~5 為佳，更佳為 1~3，特別佳為 1.4~2.3。

纖維素酯的平均分子量及分子量分佈，可使用高速液體色譜法測量，使用其計算出數平均分子量（ M_n ）、質量平均分子量（ M_w ），可計算出其比值。

測量條件如下所示。

溶劑：二氯甲烷

管柱：Shodex K806，K805，K803G（昭和電工（股）製，連接 3 支使用）

管柱溫度：25℃

試料濃度：0.1 質量%

檢測器：RI Model 504（GLScience 公司製）

幫浦：L6000（日立製作所（股）製）

流量：1.0ml/min

校正曲線：使用標準聚苯乙烯 STK Standard 聚苯乙烯（東曹（股）製） $M_w = 1,000,000 \sim 500$ 為止之 13 個試料所得之校正曲線，13 個試料使用於約相等間隔較佳。

本發明所使用的纖維素衍生物，較佳為下述的總醯基取代度為 2.0~2.8 的纖維素酯。

特別佳的纖維素酯，係具有碳原子數 2~4 的醯基作為取代基，乙醯基的取代度定為 X，丙醯基或丁醯基的取代度定為 Y 時，同時符合下述式 (I) 及 (II) 之纖維素酯。

式 (I)

$$2.2 \leq (X+Y) \leq 2.55$$

式 (II)

$$0 \leq X \leq 2.1$$

其中特佳為 $1.0 \leq X \leq 2.1$ 、 $0.1 \leq Y \leq 1.55$ 的纖維素乙酸酯丙酸酯（總醯基取代度 = $X + Y$ ），此等的醯基取代度可依據 ASTM-D817-96 所規定的方法測量。未被醯基所取代之部份通常以羥基存在，此等的纖維素酯可用習知之方法合成。

< 溶劑 >

本發明相關的纖維素衍生物，係溶解於溶劑後形成膠漿，使其流延於基材上形成薄膜；此時因為擠壓出或流延後必須蒸發溶劑，故使用揮發性的溶劑較佳。

此處，對上述纖維素衍生物具有優良的溶解性之有機溶劑稱為良溶劑，此外主要在溶解上顯示效果，且於其中大量使用之有機溶劑稱為主（有機）溶劑或主要（有機）溶劑。

良溶劑之例，可列舉丙酮、甲基乙基酮、環戊酮、環己酮等之酮類，四氫呋喃（THF）、1,4-二噁烷、1,3-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷等之醚類，甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、 γ -丁內酯等之酯類之外，甲基溶纖劑、二甲基咪唑酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、乙腈、二甲基亞砷、砷、硝基乙烷、二氯甲烷、乙醯乙酸甲酯等，但較佳為 1,3-二噁烷、THF、甲基乙基酮、丙酮、乙酸甲酯及二氯甲烷。

膠漿中除了上述有機溶劑以外，以 1~40 質量%的範圍含有溶劑碳原子數 1~4 的醇等之弱溶劑較佳，此等係作為將膠漿流延於金屬支持體後，藉由開始蒸發溶劑後醇的比率變多而鹼化纖維網（將纖維素衍生物的膠漿流延於支持體上以後的膠漿膜稱為纖維網），使纖維網變堅固而從金屬支持體剝離變容易之鹼化溶劑使用，此等的比例少時，非鹵系有機溶劑亦具有促進纖維素衍生物的溶解的作用。

弱溶劑為碳數 1~4 的醇，具體而言可列舉甲醇、乙醇、n-丙醇、iso-丙醇、n-丁醇、sec-丁醇、tert-丁醇、或丙二醇單甲基醚等，此等中由膠漿的安定性優異、沸點亦比較低、乾燥性亦優良等而言，使用乙醇較佳，此等的有機溶劑，因為單獨則對於纖維素衍生物不具有溶解性，而稱為弱溶劑。

作為以高濃度溶解符合如此的條件的較佳高分子化合物之纖維素衍生物之溶劑的最佳溶劑，係二氯甲烷：乙醇

之比為 95 : 5~80 : 20，或者，乙酸甲酯：乙醇 60 : 40~95 : 5 的混合溶劑亦較適合使用。

< 添加劑 >

本發明中之相位差薄膜，亦可含有賦予薄膜加工性・柔軟性・防濕性之可塑劑、賦予紫外線吸收機能之紫外線吸收劑、防止薄膜的劣化之抗氧化劑、賦予薄膜滑性之微粒子（消光劑）、調整薄膜的遲滯值之遲滯值調整劑等。

< 本發明相關的具有呋喃結構或吡喃結構之化合物 >

本發明的相位差薄膜，其特徵係同時含有纖維素衍生物、與具有 1 個呋喃糖結構或吡喃糖結構之化合物（A）中之，或鍵結 2 個以上、12 個以下至少 1 種呋喃糖結構或吡喃糖結構之化合物（B）中的 OH 基全部或一部份被酯化的酯化化合物。本發明中，本發明相關的化合物（A）的酯化化合物及化合物（B）的酯化化合物亦總稱為糖酯化合物。

較佳的化合物（A）及化合物（B）之例，可列舉例如下述者，但本發明並不限定於此等。

化合物（A）之例，可列舉葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、木糖、或阿拉伯糖。

化合物（B）之例，可列舉乳糖、蔗糖、蔗果四糖（nystose）、1F-果糖基蔗果四糖、水蘇糖、麥芽糖醇、乳糖醇、乳果糖（lactulose）、纖維雙糖、麥芽糖、纖維

丙糖、麥芽三糖、棉子糖或蔗果三糖，此外，亦可列舉龍膽二糖、龍膽三糖、龍膽四糖、木三糖或半乳糖基蔗糖。此等的化合物（A）及化合物（B）中，以具有呋喃糖結構及吡喃糖結構兩者之化合物為佳，例如以蔗糖、蔗果三糖、蔗果四糖、1F-果糖基蔗果四糖、水蘇糖等較佳，更佳為蔗糖。此外，化合物（B）中，鍵結 2 個以上、3 個以下至少 1 種呋喃糖結構或吡喃糖結構之化合物，亦為較佳形態之一。

被使用於酯化本發明該相關的化合物（A）及化合物（B）的 OH 基全部或一部份之單羧酸，並沒有特別的制限，可使用習知的脂肪族單羧酸、脂環族單羧酸、芳香族單羧酸等，所使用的羧酸可為 1 種，或混合 2 種以上亦可。

較佳的脂肪族單羧酸，可列舉乙酸、丙酸、丁酸、異丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、2-乙基-己烷羧酸、十一烷酸、十二烷酸、十三烷酸、十四烷酸、十五烷酸、十六烷酸、十七烷酸、十八烷酸、十九烷酸、二十烷酸、二十二烷酸、二十四烷酸、二十六烷酸、二十七烷酸、二十八烷酸、三十烷酸、三十二烷酸等之飽和脂肪酸，十一碳烯酸、油酸、山梨酸、亞油酸、亞麻酸、花生浸烯酸、辛烯酸等之不飽和脂肪酸等。

較佳的脂環族單羧酸之例，可列舉環戊烷羧酸、環己烷羧酸、環辛烷羧酸、或此等的衍生物。

較佳的芳香族單羧酸之例，可列舉苯甲酸、甲苯酸等

之苯甲酸的苯環上導入烷基或烷氧基之芳香族單羧酸、肉桂酸、二苯基乙醇酸、聯苯羧酸、萘羧酸、萘滿羧酸等之具有 2 個以上苯環之芳香族單羧酸、或此等的衍生物，更具體而言，可列舉二甲基苯甲酸、二甲基苯基酸、二甲基苯甲酸、連三甲苯酸、 γ -異杜基酸、杜基酸、萊酮酸、 α -異杜基酸、枯茗酸、 α -甲苯酸、氫化阿托酸、阿托酸、氫化肉桂酸、水楊酸、*o*-茴香酸、*m*-茴香酸、*p*-茴香酸、染酚酸、*o*-高水楊酸、*m*-高水楊酸、*p*-高水楊酸、*o*-焦兒茶酸、 β -間苯二酚酸、香草酸、異香草酸、藜蘆酸、*o*-藜蘆酸、沒食子酸、細辛酸、苦杏仁酸、高茴香酸、高香草酸、高藜蘆酸、*o*-高藜蘆酸、酞酮酸、*p*-闊馬酸，特別佳為苯甲酸。

上述化合物 (A) 及化合物 (B) 經酯化之酯化化合物中，以藉由酯化導入乙醯基之乙醯基化合物為佳。

此等的乙醯基化合物的製造方法，記載於特開平 8-245678 號公報。

上記化合物 (A) 及化合物 (B) 的酯化化合物之外，低聚糖的酯化化合物，亦適合作為本發明之鍵結 3~12 個至少 1 種呋喃糖結構或吡喃糖結構之化合物。

低聚糖係使澱粉、蔗糖等與澱粉酶等酵素作用後被製造者，可適用於本發明之寡糖，可列舉麥芽寡糖、異麥芽寡糖、果寡糖、乳寡糖、木寡糖。

寡糖亦可使用與上述化合物 (A) 及化合物 (B) 相同作法乙醯基化。

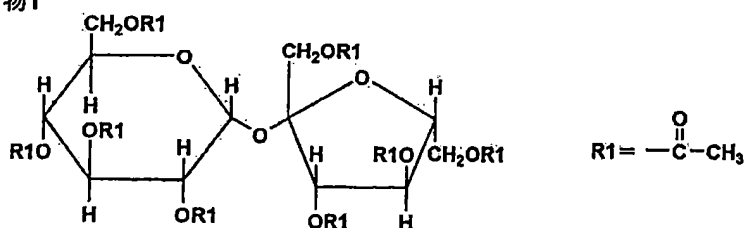
接著，記載酯化化合物的製造例的其中一例。

在葡萄糖（29.8g、166mmol）中加入吡啶（100ml）的溶液中滴入乙酸酐（200ml），使其反應 24 小時，然後，於蒸發器中濃縮溶液，投入冰水中，放置 1 小時後，用玻璃過濾器過濾，分離固體與水，將玻璃過濾器上的固體溶解於氯仿，用冷水進行分液直到其成為中性為止，分離有機層後，藉由無水硫酸鈉進行乾燥，藉由過濾去除無水硫酸鈉後，藉由蒸發器去除氯仿，再藉由減壓乾燥後得到葡萄糖五乙酸酯（58.8g、150mmol、90.9%），再者，可使用上述單羧酸取代上述乙酸酐。

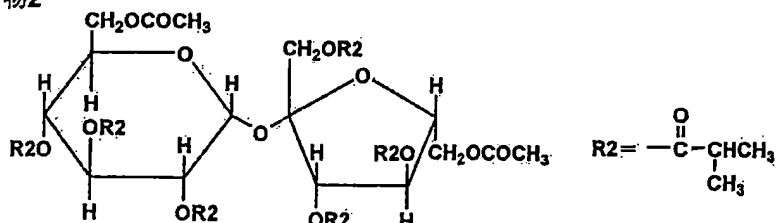
以下，列舉本發明的酯化化合物的具體例子，但本發明並不限定於此等。

[化 1]

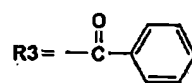
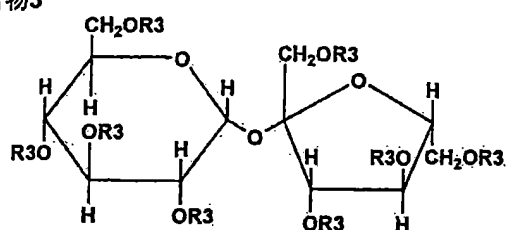
化合物1



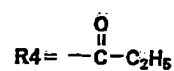
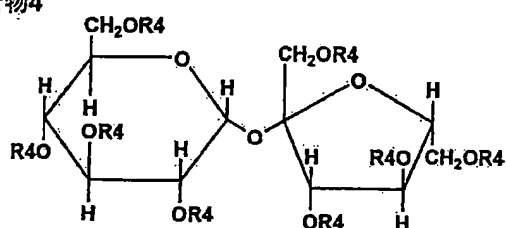
化合物2



化合物3

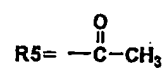
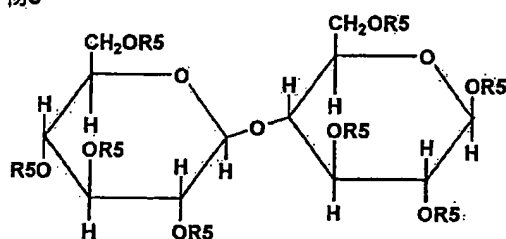


化合物4

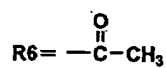
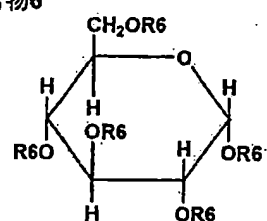


[化 2]

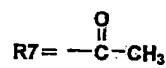
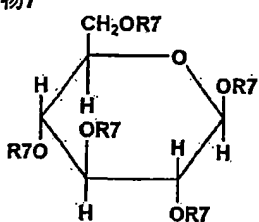
化合物5



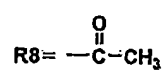
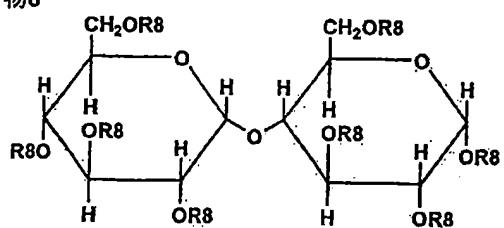
化合物6



化合物7

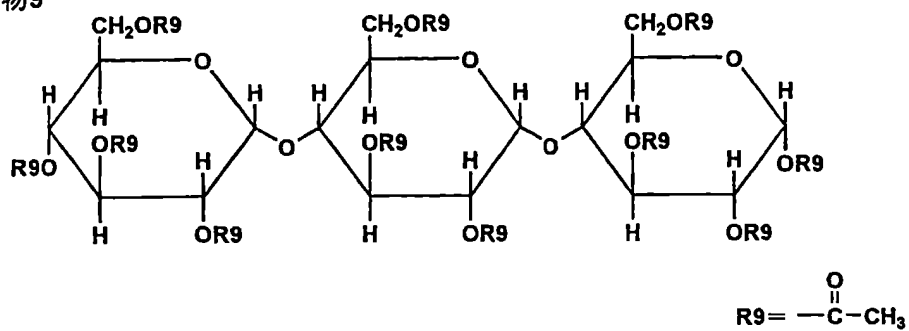


化合物8

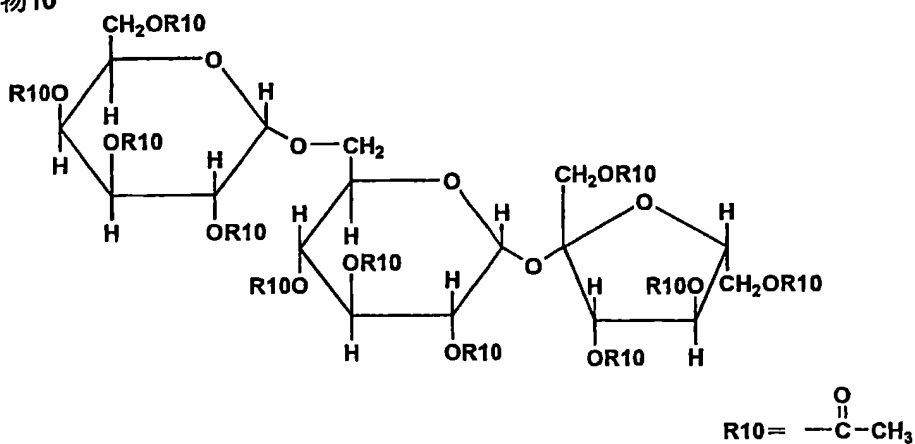


[化 3]

化合物9

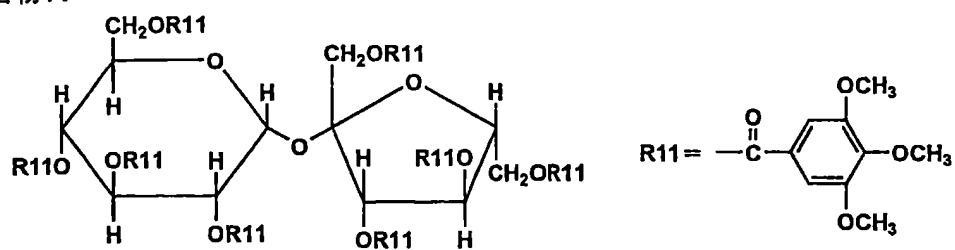


化合物10

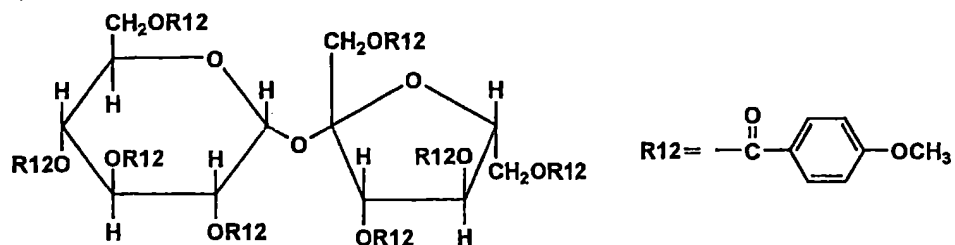


[化 4]

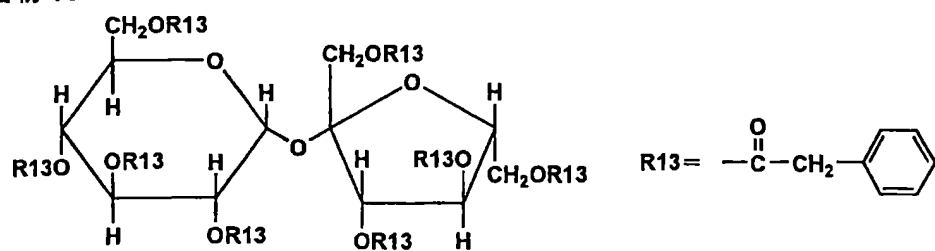
化合物11



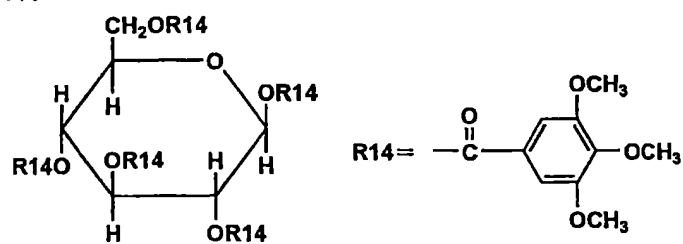
化合物12



化合物 13

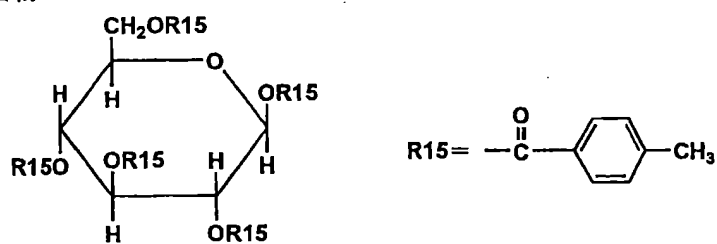


化合物14

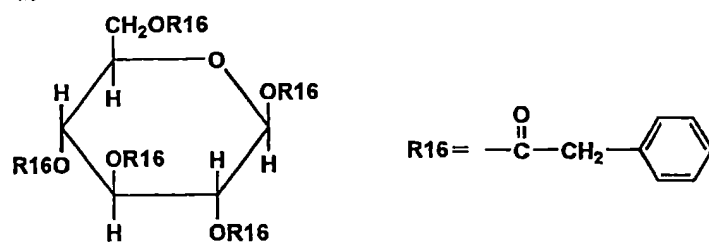


[化 5]

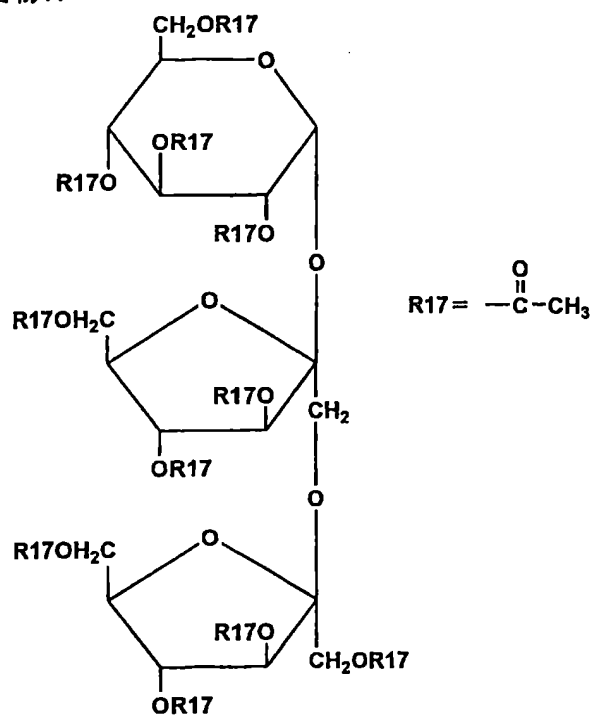
化合物15



化合物16

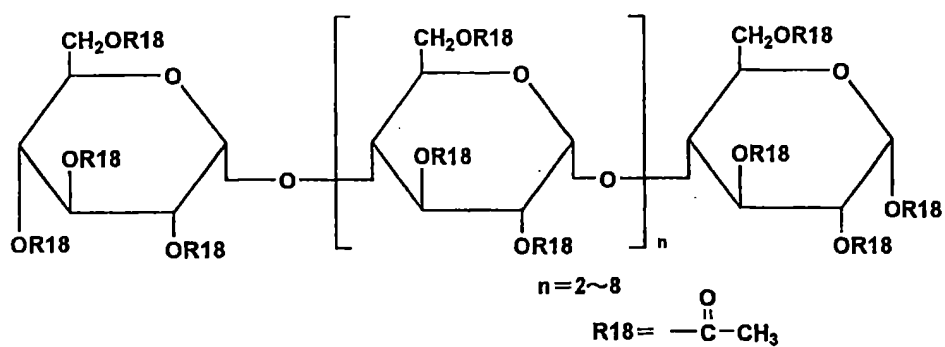


化合物17

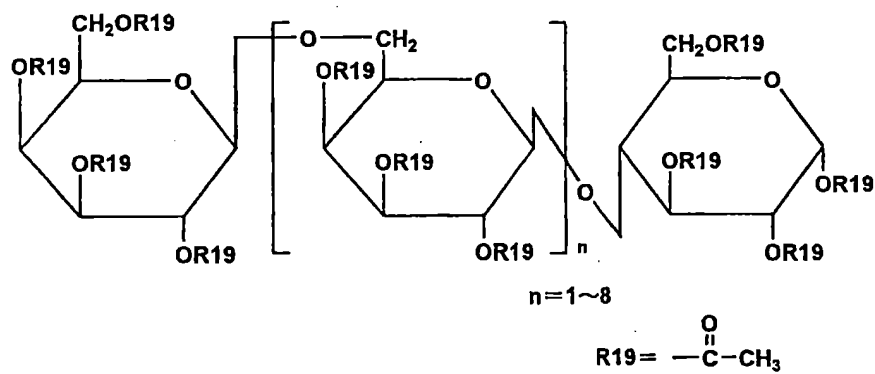


[化 6]

化合物18

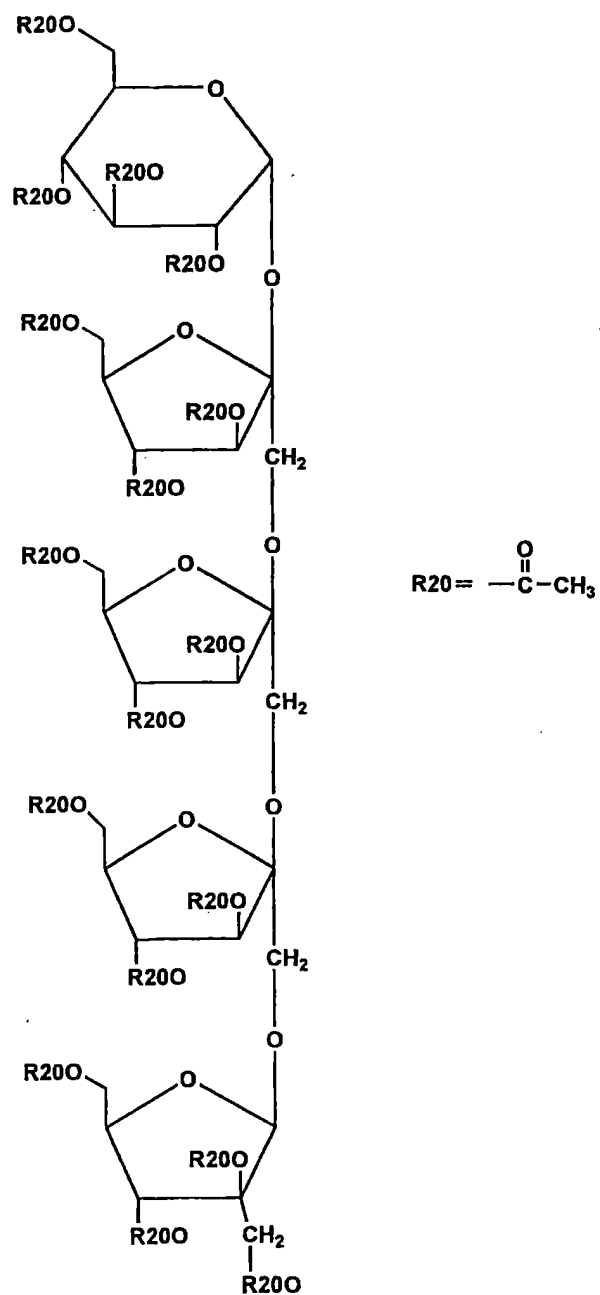


化合物19



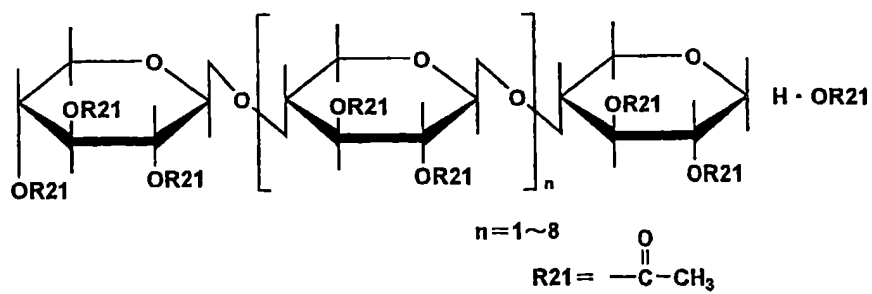
[化 7]

化合物20

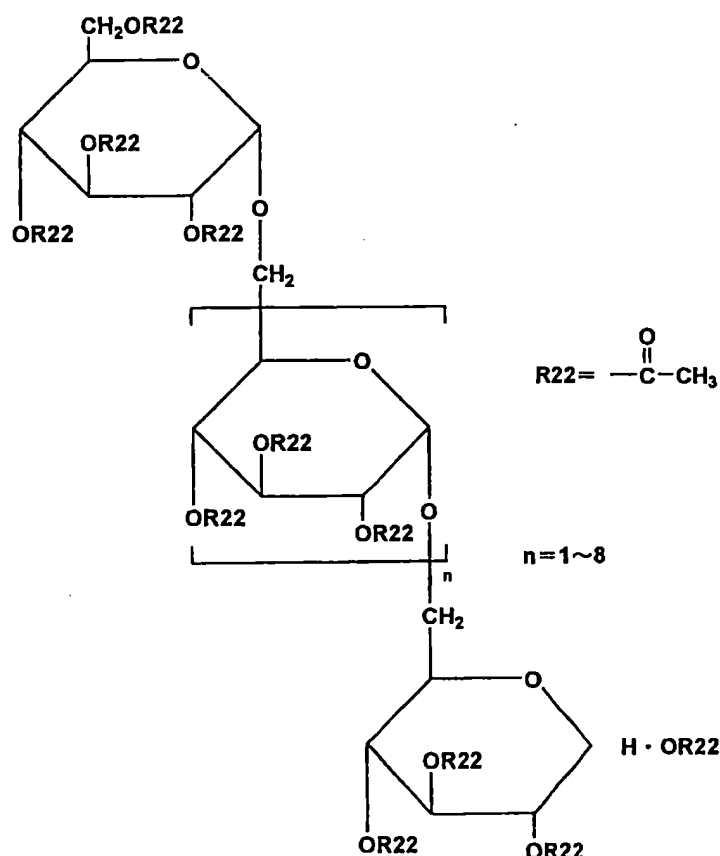


[化 8]

化合物21



化合物22



本發明的相位差薄膜，爲了抑制相位差值的濕度變動而安定化顯示品質，較佳係含有 1~30 質量%之具有 1 個呋喃糖結構或吡喃糖結構之化合物（A）中之，或鍵結 2~12 個至少 1 種呋喃糖結構或吡喃糖結構之化合物（B）中的 OH 基全部或一部份被酯化的酯化化合物，特別佳爲含有 5~30 質量%。若在此範圍內，在呈現本發明的優異效果的同時，亦無溢出等，故較佳。

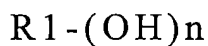
此外，纖維素衍生物與具有 1 個呋喃糖結構或吡喃糖結構之化合物（A）中之，或鍵結 2~12 個至少 1 種呋喃糖結構或吡喃糖結構之化合物（B）中的 OH 基全部或一部份被酯化的酯化化合物，亦可併用其他的可塑劑。

其他的可塑劑，較佳可使用磷酸酯系可塑劑、酞酸酯系可塑劑、偏苯三酸酯系可塑劑、均苯四甲酸系可塑劑、多元醇系可塑劑、乙醇酸酯系可塑劑、枸橼酸酯系可塑劑、脂肪酸酯系可塑劑、羧酸酯系可塑劑、酯系可塑劑，特別佳為多元醇系可塑劑、羧酸酯系可塑劑、及酯系可塑劑，特別是含有後述的多元醇系可塑劑、芳香族末端酯系可塑劑較佳。

多元醇酯為 2 價以上的脂肪族多元醇與單羧酸的酯所成，分子內具有芳香環或環烷為佳。

本發明所使用的多元醇如下一般式 (2) 所示。

一般式 (2)



(但，R1 表示 n 價有機基，n 表示 2 以上的正整數)

較佳的多元醇之例，例如可舉出如以下者，但本發明未受到這些限定，可列舉核糖醇、阿拉伯糖醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、二丁二醇、1,2,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、己三醇、半乳糖醇、甘露醇、3-甲基戊烷-1,3,5-三醇、四甲基乙二醇、山梨糖醇、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、木糖醇等。特別是以三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、山梨糖醇、三羥甲基丙

烷、木糖醇爲佳。

作爲本發明的多元醇酯所使用的單羧酸，並無特別限定，可使用習知的脂肪族單羧酸、脂環族單羧酸、芳香族單羧酸等。使用脂環族單羧酸、芳香族單羧酸，由可提高透濕性、保留性之觀點而言較佳。

作爲較佳的單羧酸的例子可舉出如下者，但本發明並不限定於此。

作爲脂肪族單羧酸可使用具有碳數 1~32 之直鏈或側鏈的脂肪酸較佳。碳數爲 1~20 爲更佳，1~10 爲特別佳。含有乙酸時，因可增加與纖維素衍生物之相溶性而較佳，混合乙酸與其他單羧酸使用亦佳。

較佳之脂肪族單羧酸可爲乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、2-乙基-己烷羧酸、十一烷酸、十二烷酸、十三烷酸、十四烷酸、十五烷酸、十六烷酸、十七烷酸、十八烷酸、十九烷酸、二十烷酸、二十二烷酸、二十四烷酸、二十六烷酸、二十七烷酸、二十八烷酸、三十烷酸、三十二烷酸等飽和脂肪酸，十一碳烯酸、油酸、山梨酸、亞油酸、亞麻酸、花生浸酸等不飽和脂肪酸等。

較佳之脂環族單羧酸之例可爲環戊羧酸、環己羧酸、環辛羧酸、或此等之衍生物。

作爲較佳芳香族單羧酸的例子，可舉出於苯甲酸、二甲苯酸等苯甲酸的苯環上導入烷基或烷氧基者之芳香族單羧酸，聯苯基羧酸、萘羧酸、萘滿羧酸等之具有 2 個以上

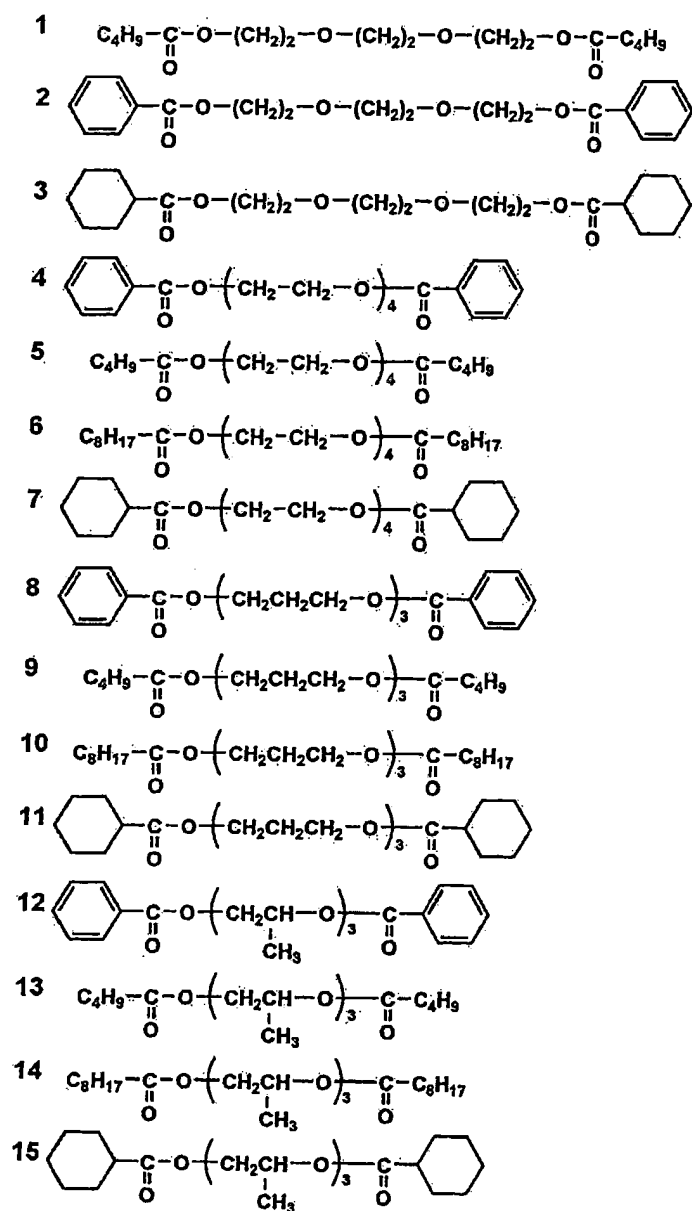
苯環之芳香族單羧酸，或此等之衍生物。更具體而言，可列舉二甲基苯甲酸、二甲基苯基酸、二甲基苯甲酸、連三甲苯酸、 γ -異杜基酸、杜基酸、茱酮酸、 α -異杜基酸、枯茗酸、 α -甲苯酸、氫化阿托酸、阿托酸、氫化肉桂酸、水楊酸、*o*-茴香酸、*m*-茴香酸、*p*-茴香酸、染酚酸、*o*-高水楊酸、*m*-高水楊酸、*p*-高水楊酸、*o*-焦兒茶酸、 β -間苯二酚酸、香草酸、異香草酸、藜蘆酸、*o*-藜蘆酸、沒食子酸、細辛酸、苦杏仁酸、高茴香酸、高香草酸、高藜蘆酸、*o*-高藜蘆酸、酞酮酸、*p*-闊馬酸，特別佳為苯甲酸。

多元醇酯的分子量並無特別限定，以 300~1500 為佳，350~750 更佳。分子量過大揮發較難故不佳，由透濕性、與纖維素衍生物之相溶性的觀點來看較小者為佳。

多元醇酯所使用的羧酸可為 1 種類或混合 2 種以上。又，多元醇中的 OH 基可皆經酯化，或一部份保留 OH 基。

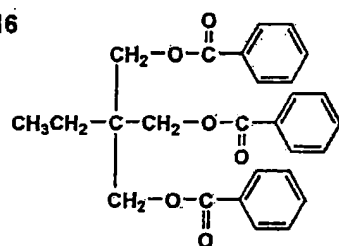
以下列舉多元醇酯的具體化合物。

[化 9]

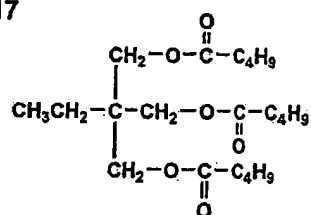


[化 10]

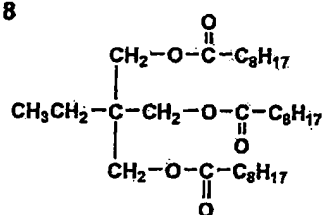
16



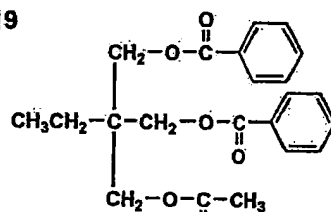
17



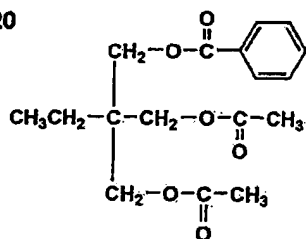
18



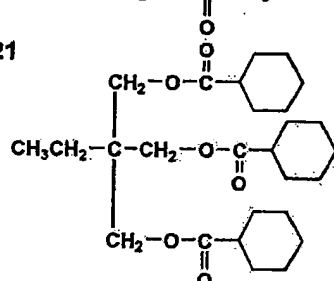
19



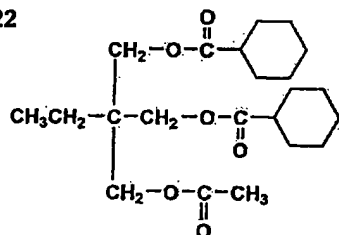
20



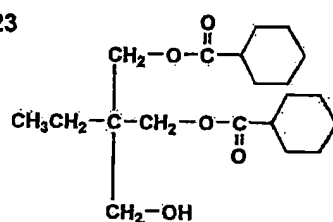
21



22

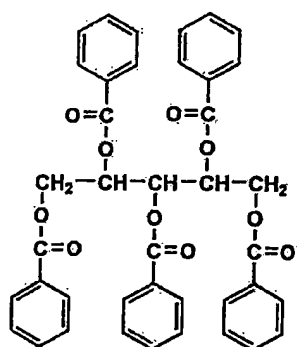


23

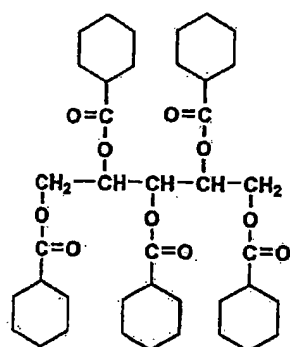


[化 11]

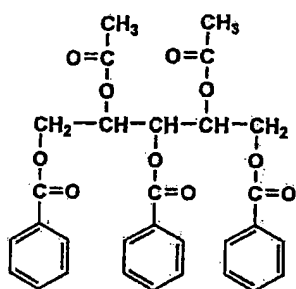
24



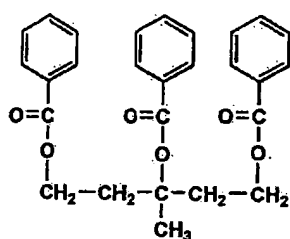
25



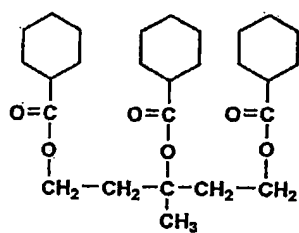
26



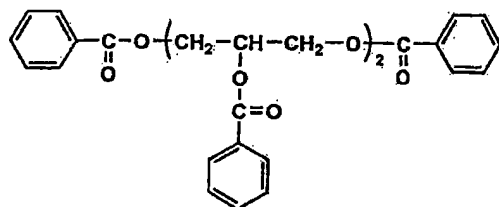
27



28

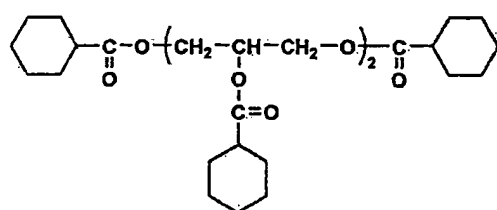


29

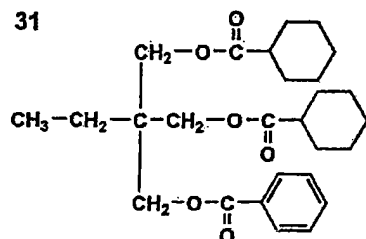


[化 12]

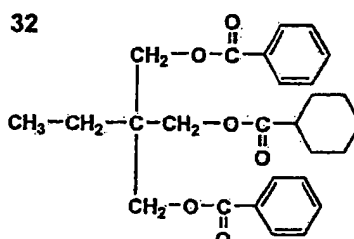
30



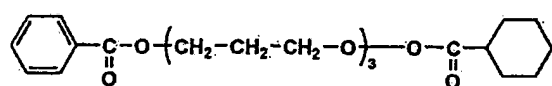
31



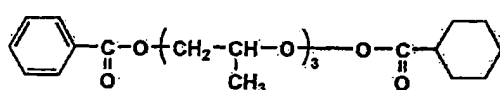
32



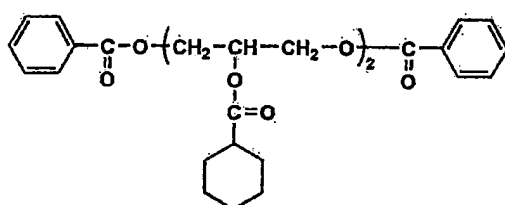
33



34



35



本發明中，較佳亦可使用多元羧酸系可塑劑，可使用 2 元以上，較佳可使用 2 元~20 元的多元羧酸與醇之酯所成的可塑劑，此外，脂肪族多元羧酸為 2~20 元較佳，芳香族多元羧酸、脂環式多元羧酸時以 3 元~20 元為佳。

本發明中所使用的多元羧酸為下述一般式 (3) 所表示。

一般式 (3)



(惟，R5 表示 (m+n) 元的有機基，m 表示 2 以上的正整數，n 表示 0 以上的整數，COOH 基表示羧基，OH 基表示醇性或酚性羥基)。

較佳的多元羧之例，可列舉例如下述者，但本發明並不限定於此等者，較佳係可使用如偏苯三酸、均苯三甲酸、均苯四甲酸之 3 元以上的芳香族多元羧酸或其衍生物，如琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、草酸、富馬酸、馬來酸、四氫酞酸之脂肪族多元羧酸、酒石酸、羥基丙二酸、蘋果酸、枸橼酸之氧基多元羧酸等。特別是使用氧基多元羧酸，從保留性提高等觀點而言較佳。

本發明中，多元羧酸酯化合物所使用的醇，並沒有特別的限制，可使用習知的醇、酚類，可使用例如具有碳數 1~32 的直鏈或側鏈之脂肪族飽和醇（例如甲基醇、乙基醇、丙基醇、異丙基醇、丁基醇、異丁基醇、sec-丁基醇、胺基醇、異胺基醇、己基醇等）、或烯丙基醇、炔丙基醇等之脂肪族不飽和醇，碳數 1~20 更佳，碳數 1~10 特別佳。此外，較佳亦可使用環戊醇、環己醇等之脂環式醇或其衍生物、苧醇、肉桂醇等之芳香族醇或其衍生物等。

使用氧基多元羧酸作為多元羧酸時，將氧基多元羧酸的醇性或酚性的羥基使用單羧酸進行酯化亦可，較佳的單羧酸之例，可列舉如下述者，但本發明並不限定於此等。

脂肪族單羧酸較佳係可使用具有碳數 1~32 的直鏈或側鏈之脂肪酸，碳數 1~20 更佳，碳數 1~10 特別佳。

較佳的脂肪族單羧酸，可列舉乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、2-乙基-己烷羧酸、十一烷酸、十二烷酸、十三烷酸、十四烷酸、十五烷酸、十六烷酸、十七烷酸、十八烷酸、十九烷酸、二十烷酸、二十二烷酸、二十四烷酸、二十六烷酸、二十七烷酸、二十八烷酸、三十烷酸、三十二烷酸等之飽和脂肪酸，十一碳烯酸、油酸、山梨酸、亞油酸、亞麻酸、花生浸烯酸等之不飽和脂肪酸等。

較佳的脂環族單羧酸之例，可列舉環戊烷羧酸、環己烷羧酸、環辛烷羧酸、或此等的衍生物。

較佳的芳香族單羧酸之例，可列舉苯甲酸、甲苯酸等之苯甲酸的苯環上導入烷基者、聯苯羧酸、萘羧酸、萘滿羧酸等之具有 2 個以上苯環之芳香族單羧酸、或此等的衍生物，更具體而言，可列舉二甲基苯甲酸、二甲基苯基酸、二甲基苯甲酸、連三甲苯酸、 γ -異杜基酸、杜基酸、茱酮酸、 α -異杜基酸、枯茗酸、 α -甲苯酸、氫化阿托酸、阿托酸、氫化肉桂酸、水楊酸、o-茴香酸、m-茴香酸、p-茴香酸、染酚酸、o-高水楊酸、m-高水楊酸、p-高水楊酸、o-焦兒茶酸、 β -間苯二酚酸、香草酸、異香草酸、藜蘆酸、o-藜蘆酸、沒食子酸、細辛酸、苦杏仁酸、高茴香酸、高香草酸、高藜蘆酸、o-高藜蘆酸、酞酮酸、p-闊馬酸，特別佳為乙酸、丙酸、苯甲酸。

多元羧酸酯化合物的分子量並沒有特別的限制，但以分子量 300~1000 的範圍為佳，350~750 的範圍更佳，由保留性提高的觀點而言，以較大者為佳，由透濕性、纖維素酯之相溶性的觀點而言，以較小者為佳。

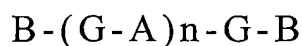
本發明所使用的多元羧酸酯所使用的醇類，可為一種或混合二種以上。

本發明所使用的多元羧酸酯化合物的酸價為 1 mgKOH /g 以下為佳，0.2mgKOH/g 以下為更佳，藉由使酸價在上述範圍內，因為遲滯的環境變動亦受到抑制而較佳。

特別佳的多元羧酸酯化合物之例如以下所示，但本發明並不限定於此等，可列舉例如三乙基檸檬酸酯、三丁基檸檬酸酯、乙醯基三乙基檸檬酸酯（ATEC）、乙醯基三丁基檸檬酸酯（ATBC）、苯甲醯基三丁基檸檬酸酯、乙醯基三苯基檸檬酸酯、乙醯基三苄基檸檬酸酯、酒石酸二丁酯、酒石酸二乙醯基二丁酯、偏苯三酸三丁酯、均苯四甲酸四丁酯等。

酯系可塑劑並沒有特別的限制，但較佳為可使用分子內具有芳香環或環烷之酯系可塑劑。較佳的酯系可塑劑，並沒有特別的限制，但以下述式（4）所表示的芳香族末端酯系可塑劑為佳。

一般式（4）



(式中，B 表示苯單羧酸殘基，G 表示碳數 2~12 的烷二醇殘基或碳數 6~12 的芳基二醇殘基或碳數 4~12 的氧基烷二醇殘基，A 表示碳數 4~12 的伸烷基二羧酸殘基或碳數 6~12 的芳基二羧酸殘基，又 n 表示 1 以上的整數)。

一般式 (4) 中，由 B 所示之苯單羧酸殘基與 G 所示之烷二醇殘基或氧基烷二醇殘基或芳基二醇殘基，A 所示之伸烷基二羧酸殘基或芳基二羧酸殘基所構成者，與一般的聚酯系可塑劑相同反應下獲得。

作為本發明所使用之聚酯系可塑劑的苯單羧酸成份，例如有二甲基苯甲酸、二甲基苯基酸、二甲基苯甲酸、連三甲苯酸、 γ -異杜基酸、杜基酸、茱酮酸、 α -異杜基酸、枯茗酸、 α -甲苯酸、氫化阿托酸、阿托酸、氫化肉桂酸、水楊酸、o-茴香酸、m-茴香酸、p-茴香酸、染酚酸、o-高水楊酸、m-高水楊酸、p-高水楊酸、o-焦兒茶酸、 β -間苯二酚酸、香草酸、異香草酸、藜蘆酸、o-藜蘆酸、沒食子酸、細辛酸、苦杏仁酸、高茴香酸、高香草酸、高藜蘆酸、o-高藜蘆酸、酞酮酸、p-闊馬酸、苯甲酸、對第三丁基苯甲酸、鄰二甲苯酸、間二甲苯酸、對二甲苯酸、二甲基苯甲酸、乙基苯甲酸、正丙基苯甲酸、胺苯甲酸、乙醯氧基苯甲酸等，此等可以各自 1 種或以 2 種以上之混合物形式被使用。

作為本發明的酯系可塑劑之碳數 2~12 的烷二醇成份可舉出乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二

醇、1,3-丁二醇、1,2-丙烷二醇、2-甲基 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇（新戊二醇）、2,2-二乙基-1,3-丙二醇（3,3-二羥甲基戊烷）、2-n-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇（3,3-二羥甲基庚烷）、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基 1,3-戊二醇、2-乙基 1,3-己二醇、2-甲基 1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十八烷二醇等，此等二醇可被使用 1 種或以 2 種以上的混合物形式被使用。特別是碳數 2~12 的烷二醇因為與纖維素酯的相溶性優異故特別佳。

又，作為本發明的芳香族末端酯之碳數 4~12 的氧基烷二醇成份，有例如二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇等，彼等之二醇可被使用 1 種或以 2 種以上的混合物形式被使用。

作為本發明的芳香族末端酯之碳數 4~12 的伸烷基二羧酸成份，例如琥珀酸、馬來酸、富馬酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸等，這些可各自單獨 1 種被使用或 2 種以上之混合物形式被使用。作為碳數 6~12 的伸芳基二羧酸成份可舉出酞酸、對甲苯二酸、間苯二甲酸、1,5 萘二羧酸、1,4 萘二羧酸等。

本發明所使用的酯系可塑劑，其數平均分子量較佳為 300~1500，更佳為 400~1000 之範圍。又，該酸價為 0.5 mgKOH/g 以下、羥基價為 25mgKOH/g 以下，較佳為酸價 0.3 mgKOH/g 以下，羥基價為 15mgKOH/g 以下。

以下舉例出本發明所使用的芳香族末端酯系可塑劑的合成例。

< 試料 No.1 (芳香族末端酯試料) >

反應容器中一併放入酞酸 410 份、苯甲酸 610 份、二丙二醇 737 份、及作為觸媒之四異丙基鈦酸鹽 0.40 份，並於氮氣流中攪拌下，附加回流凝縮器而使過剩之一元醇回流下，同時繼續以 130~250℃ 加熱至酸價成為 2 以下，連續去除所生成之水。其次以 200~230℃，最終於 3mmHg 以下的減壓下除去餾出部份，然後過濾而得到具有下述性狀之芳香族末端酯系可塑劑。

黏度 (25℃, mPa·s) : 43400

酸價 : 0.2

< 試料 No.2 (芳香族末端酯試料) >

除了反應容器中使用酞酸 410 份、苯甲酸 610 份、乙二醇 341 份、及作為觸媒之四異丙基鈦酸鹽 0.35 份以外，其他與試料 No.1 完全相同作法，得到具有以下性狀之芳香族末端酯。

黏度 (25℃, mPa·s) : 31000

酸價 : 0.1

< 試料 No.3 (芳香族末端酯試料) >

除了反應容器中使用酞酸 410 份、苯甲酸 610 份、

1,2-丙二醇 418 份、及作為觸媒之四異丙基鈦酸鹽 0.35 份以外，其他與試料 No.1 完全相同作法，得到具有以下性狀之芳香族末端酯系可塑劑。

黏度（25℃，mPa·s）：38000

酸價：0.05

< 試料 No.4（芳香族末端酯試料） >

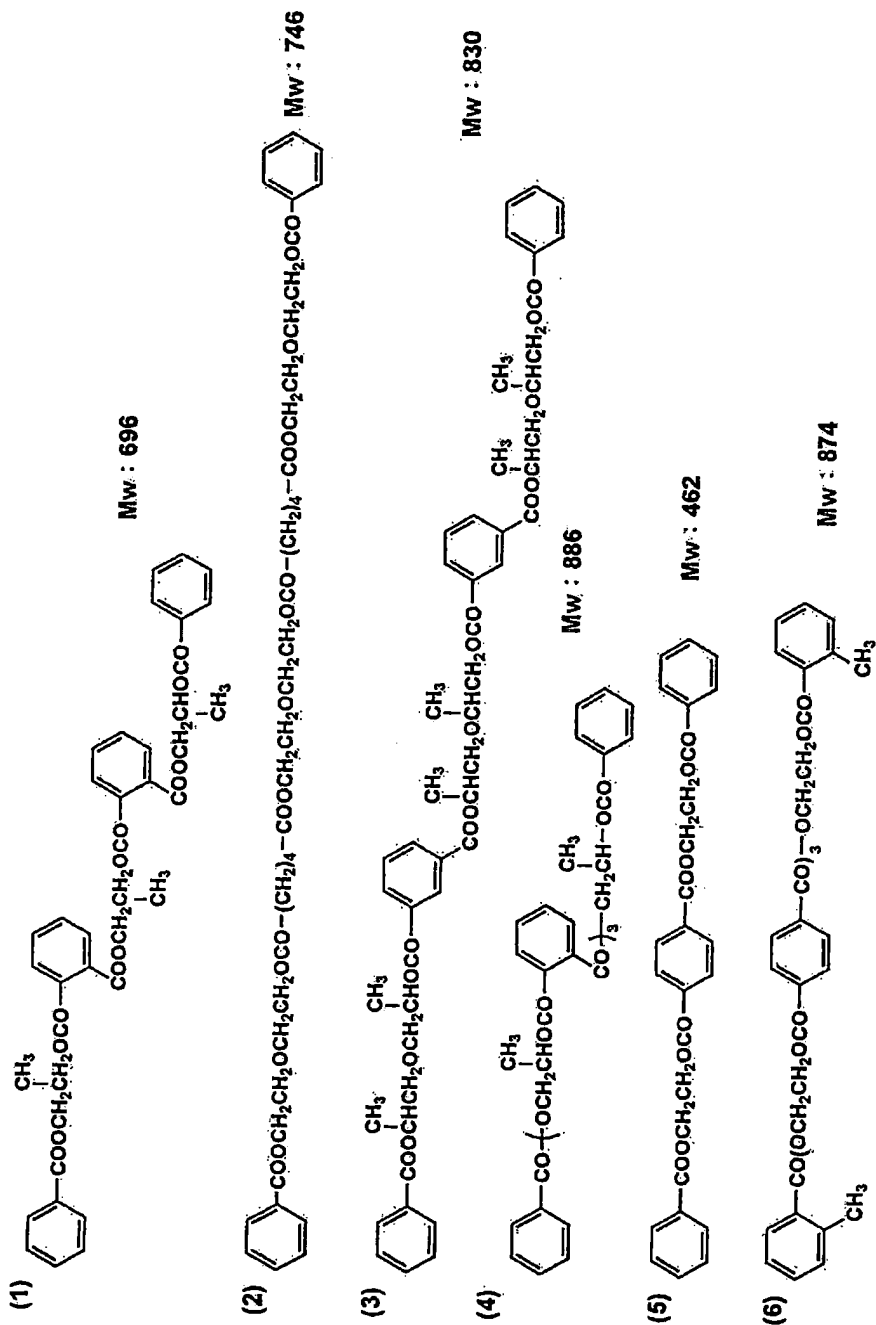
除了反應容器中使用酞酸 410 份、苯甲酸 610 份、1,3-丙二醇 418 份、及作為觸媒之四異丙基鈦酸鹽 0.35 份以外，其他與試料 No.1 完全相同作法，得到具有以下性狀之芳香族末端酯系可塑劑。

黏度（25℃，mPa·s）：37000

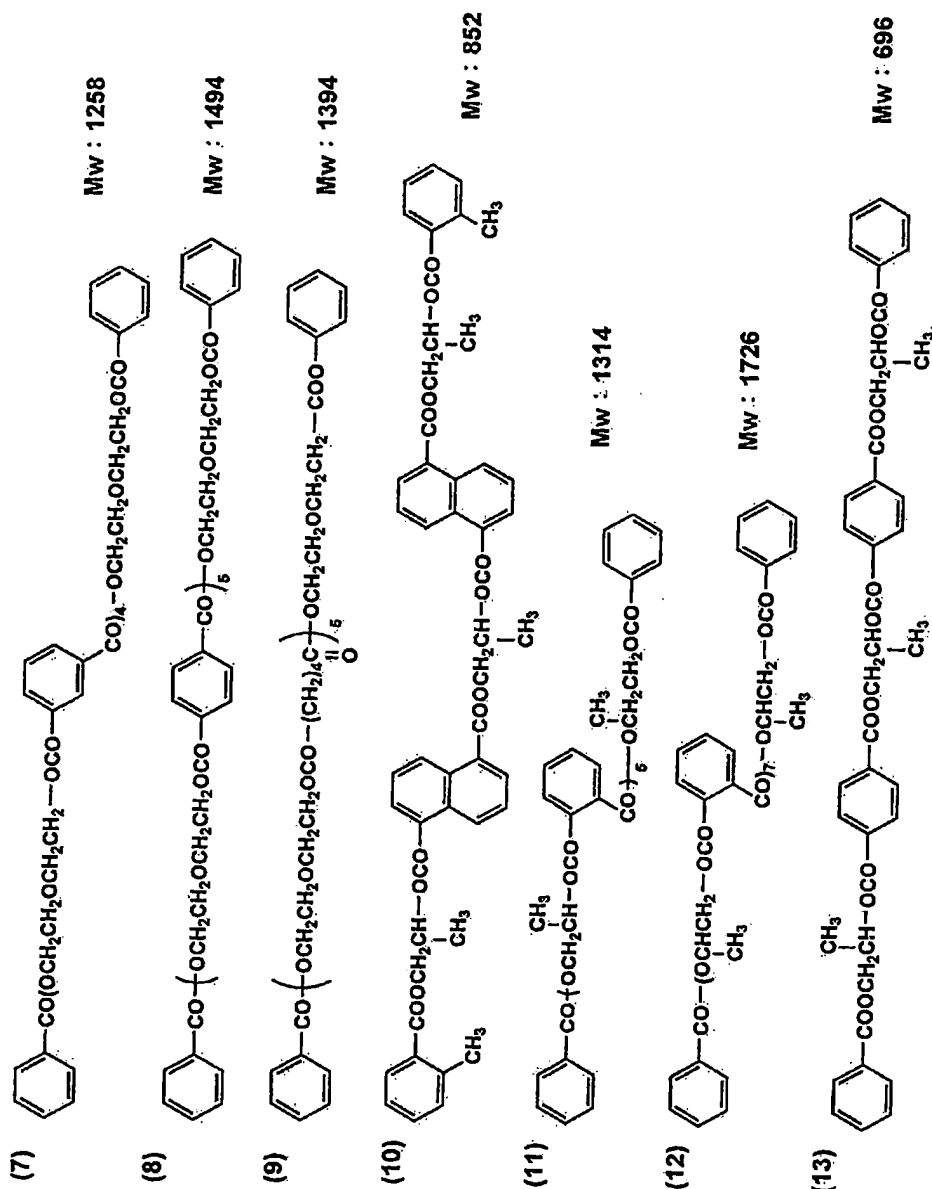
酸價：0.05

以下例舉出本發明所使用的芳香族末端酯系可塑劑之具體化合物，但本發明未被限定於此。

[4.13]



[化14]



此等可塑劑可與糖酯化合物併用，可塑劑的添加量，相對於纖維素衍生物而言為 1~30 質量%較佳，特別佳為 1~20 質量%。併用可塑劑與糖酯化合物時，此等的總量係相對於纖維素衍生物而言為 5~30 質量%的範圍為佳。

< 紫外線吸收劑 >

紫外線吸收機能，由液晶的劣化防止觀點而言，係供

給於偏光板保護薄膜、相位差薄膜、光學補償薄膜等之各種光學薄膜較佳，如此的紫外線吸收機能，係可使纖維素衍生物中含有吸收紫外線的材料，或在由纖維素衍生物所成的薄膜上設置具有紫外線吸收機能之層。

作為具有如此紫外線吸收機能之紫外線吸收劑，較佳係使用波長 370nm 以下的紫外線之吸收能優良，且波長 400nm 以上之可見光之吸收較少者。可使用的較佳的紫外線吸收劑的具體例子，可列舉例如三嗪系化合物、氧基二苯甲酮系化合物、苯並三唑系化合物、水楊酸酯系化合物、二苯甲酮系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物、鎳錯鹽系化合物等，但不限定於此等。又，亦可使用特開平 6-148430 號公報記載之高分子紫外線吸收劑。

適合本發明的紫外線吸收劑的具體例子，可列舉 2-（2'-羥基-5'-甲基-苯基）苯並三唑、2-（2'-羥基-3',5'-二-tert-丁基-苯基）苯並三唑、2-（2'-羥基-3'-tert-丁基-5'-甲基-苯基）苯並三唑、2-（2'-羥基-3',5'-二-tert-丁基-苯基）-5-氯苯並三唑、2-（2'-羥基-3'-（3'',4'',5'',6''-四氫酞醯亞胺甲基）-5'-甲基苯基）苯並三唑、2,2-伸甲基雙（4-（1,1,3,3-四甲基丁基）-6-（2H-苯並三唑-2-基）酚）、2-（2'-羥基-3'-tert-丁基-5'-甲基苯基）-5-氯苯並三唑、2-（2H-苯並三唑-2-基）-6-（直鏈及側鏈十二烷基）-4-甲基-酚（TINUVIN 171）、2-辛基-3-〔3-tert-丁基-4-羥基-5-（氯-2H-苯並三唑-2-基）苯基〕丙酸酯與 2-乙基己基-3-〔3-tert-丁基-4-羥基-5-（5-氯-2H-苯並三唑-

2-基) 苯基] 丙酸酯之混合物 (TINUVIN 109)、2-(2H-苯並三唑-2-基)-4,6-雙(1-甲基-1-苯基乙基) 酚 (TINUVIN 234)、2-(3-t-丁基-5-甲基-2-羥基苯基)-5-氯-苯並三唑 (TINUVIN 326) 等，但並不限定於此等。此外，上述 TINUVIN 109、TINUVIN 171、TINUVIN 326 皆為 Ciba Specialty Chemicals 公司製的市售品，較適合使用。

二苯甲酮系化合物的具體例子，可列舉 2,4-二羥基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基-5-磺基二苯甲酮、雙(2-甲氧基-4-羥基-5-苯甲醯基苯基甲烷) 等，但並不限定於此等。

此外，本發明的相位差薄膜可使用的紫外線吸收劑，為了使各種塗佈層的塗佈性亦優異，較佳為含有特開 2000-187825 號所記載的分配係數為 9.2 以上的紫外線吸收劑，特別是使用分配係數為 10.1 以上的紫外線吸收劑較佳。

此外，較佳為使用特開平 6-148430 號及特開 2002-47357 號所記載的高分子紫外線吸收劑（或紫外線吸收性聚合物），特別佳為使用特開平 6-148430 號的一般式 (1)、或一般式 (2)、或特開 2002-47357 號的一般式 (3) (6) (7) 記載的高分子紫外線吸收劑。

此外，本發明的相位差薄膜的紫外線吸收劑，較佳係可使用具有 1,3,5-三嗪環之化合物，該化合物可作為遲滯值調整劑使用。

此等的化合物的添加量，係相對於纖維素衍生物，以質量比例而言為 0.1~5.0% 為佳，更佳為 0.5~1.5%。

< 抗氧化劑 >

抗氧化劑亦稱為抗劣化劑，在高濕高溫的狀態下被放置於液晶影像顯示裝置等時，會有引起相位差薄膜劣化的情況，抗氧化劑例如因為具有藉由相位差薄膜中的殘留溶劑量的鹵素或磷酸系可塑劑的磷酸等而延緩、防止相位差薄膜分解之作用，故相位差薄膜中含有抗氧化劑較佳。

如此的抗氧化劑，可使用受阻酚系的化合物較佳，可列舉例如 2,6-二-t-丁基-p-甲基酚、季戊四醇-肆〔3-(3,5-二-t-丁基-4-羥苯基)丙酸酯〕、三乙二醇-雙〔3-(3-t-丁基-5-甲基-4-羥苯基)丙酸酯〕、1,6-己二醇-雙〔3-(3,5-二-t-丁基-4-羥苯基)丙酸酯〕、2,4-雙-(n-辛基硫)-6-(4-羥基-3,5-二-t-丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2,2-硫-二伸乙基雙[3-(3,5-二-t-丁基-4-羥苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二-t-丁基-4-羥苯基)丙酸酯、N,N'-六伸甲基雙(3,5-二-t-丁基-4-羥基-氫肉桂醯胺)、1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二-t-丁基-4-羥苄基)苯、參-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基)-三聚異氰酸酯等。特別佳為 2,6-二-t-丁基-p-甲基酚、季戊四醇-肆〔3-(3,5-二-t-丁基-4-羥苯基)丙酸酯〕、三乙二醇-雙〔3-(3-t-丁基-5-甲基-4-羥苯基)丙酸酯〕，此外，例如亦可併用 N,N'-雙[3-(3,5-二-t-丁基-4-羥苯基)丙醯基]肼等之肼系的金屬不活性劑或

參（2,4-二-t-丁基苯基）亞磷酸酯等之磷系加工安定劑。

此等的化合物的添加量，相對於纖維素衍生物，以質量比例而言為 1ppm~1.0% 為佳，更佳為 10~1000ppm。

《消光劑》

為了賦予本發明之纖維素衍生物滑性，可添加消光劑等之微粒子，微粒子可列舉無機化合物的微粒子或有機化合物的微粒子。

微粒子的添加量，係相位差薄膜每 1m^2 為 0.01~1.0g 較佳，較佳為 0.03~0.5g，更佳為 0.08~0.3g，藉此，在相位差薄膜表面上形成 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 的凸部較佳，薄膜被賦予滑性。

相位差薄膜中所添加的微粒子，無機化合物之例，可列舉二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋁、氧化鋯、碳酸鈣、滑石、陶土、燒成高嶺土、燒成矽酸鈣、水合矽酸鈣、矽酸鋁、矽酸鎂及磷酸鈣等，其中含矽者因為可使濁度低、且薄膜的霧度值小而較佳，特別佳為二氧化矽。

如二氧化矽的微粒子，藉由有機物進行表面處理的情況多，因為經如此作法者可降低薄膜的霧值而較佳，經表面處理之較佳有機物，可列舉鹵矽烷類、烷氧基矽烷類、矽氮烷、矽氧烷等。

二氧化矽微粒子，例如可將混合被氣化的四氯化矽與氫者，以 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 在空氣中燃燒而得到。

二氧化矽的微粒子，一次粒子的平均粒徑為 20nm 以

下，表觀比重為 70g/L 以上者較佳，一次粒子的平均粒徑為 5~16nm 較佳，5~12nm 為更佳。此等的微粒子為藉由於薄膜中形成二次凝聚後於薄膜表面上形成凹凸而賦予滑性，一次粒子的平均粒徑較小者霧度值低而較佳。表觀比重 90~200g/L 以上較佳，更佳為 100~200g/L 以上，表觀比重愈大，則可製作高濃度的微粒子分散液，較少發生霧度、大的凝聚物而較佳，再者，本發明中，升以 L 表示。

較佳的二氧化矽的微粒子，可舉例如日本 AEROSIL（股）製之以 AEROSIL R972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600 的商品名販售者，較佳為使用 AEROSIL 200V、R972、R972V、R974、R202、R812。氧化鋅的微粒子，例如以 AEROSIL R976 及 R811（以上，日本 AEROSIL（股）製）的商品名所販售者皆可使用。

此等中以 AEROSIL200V、AEROSIL R972V、AEROSIL TT600，因為使本發明的相位差薄膜的濁度低，而且降低摩擦係數的效果大，故特別佳。

有機化合物的微粒子之例，可列舉聚矽氧烷樹脂、氟樹脂及丙烯酸樹脂，此等中以聚矽氧烷樹脂為佳，特別佳為具有三維的網狀構造者，可列舉例如 Tospear 103、Tospear 105、Tospear 108、Tospear 120、Tospear 145、Tospear 3120 及 Tospear 240（以上，東芝聚矽氧烷（股）製）。

微粒子的一次平均粒徑的測量，使用穿透性電子顯微

鏡（倍率 50 萬~200 萬倍）進行粒子觀察，觀察粒子 100 個，可取其平均值作為一次平均粒徑。

此外，上述記載的表觀比重，將二氧化矽微粒子放入一定量的量筒中，測量此時的重量，可用下述式計算出。

$$\text{表觀比重 (g/L)} = \text{二氧化矽質量 (g)} / \text{二氧化矽的容積 (L)}$$

此外，較佳係使膠漿中不含微粒子，而藉由在本發明的相位差薄膜的表面上塗佈含有微粒子之層而形成；微粒子的種類並沒有特別的限制，可使用上述膠漿中所添加的微粒子，特別佳為使用二氧化矽。

含有微粒子之層，係含有 0.1~50 質量%左右之平均粒子為 0.01~0.3 μm 的微粒子之 0.05~5 μm 膜厚之層，黏合劑較佳係使用纖維素三乙酸酯、纖維素二乙酸酯、纖維素乙酸酯丙酸酯、纖維素乙酸酯丁酸酯等之纖維素酯樹脂、丙烯酸樹脂等，塗佈溶劑亦無特別的限制，較佳為使用膠漿中所使用的溶劑。含有微粒子之層，係在製膜中或製膜後之捲繞前進行較佳，亦可安排在捲繞一次後進行。

< 製膜 >

以下，說明關於本發明的相位差薄膜的較佳製膜方法。

1) 溶解步驟

以對於纖維素衍生物為良溶劑為主之有機溶劑中，在溶解鍋中一邊攪拌纖維素衍生物、添加劑一邊形成膠漿之步驟，或於纖維素衍生物溶液中混合添加劑溶液而形成膠漿之步驟。

纖維素衍生物的溶解，可使用以常壓進行之方法、以主溶劑的沸點以下進行之方法、以主溶劑的沸點以上加壓進行之方法、以如特開平 9-95544 號公報、特開平 9-95557 號公報、或特開平 9-95538 號公報中所記載之冷卻溶解法進行之方法、以如特開平 11-21379 號公報中所記載之以高壓進行之方法等各種溶解方法進行，特別佳為以主溶劑的沸點以上加壓進行之方法。

膠漿中的纖維素衍生物的濃度為 10~35 質量%較佳，膠漿中的固體成份濃度調整至 15 質量%以上較佳，特別佳為使用 18~35 質量%者。

因為膠漿中的固體成份濃度太高則膠漿的黏度太高，會有流延時產生粗壓紋（shark skin）等而使薄膜平面性劣化之情況，故較希望為 35 質量%以下。

膠漿黏度較佳為調整至 10~50Pa·s 的範圍。

溶解係有以常壓進行之方法、以較佳的有機溶劑（亦即，良溶劑）的沸點以下進行之方法、上述的良溶劑的沸點以上加壓進行之方法、以冷卻溶解法進行之方法、以高壓進行之方法等各種的溶解方法等。以良溶劑的沸點以上的溫度，且在不沸騰下施加壓力後溶解之方法，係藉由以 40.4~120℃ 加壓至 0.11~1.50MPa 可抑制發泡，且，可短

時間溶解。

亦可使用纖維素酯薄膜的回收材料（return material）取代纖維素衍生物，回收材料之意，係指於薄膜製造步驟中未能成為製品的薄膜邊端部份的切下的碎屑等，回收材料的使用比率，係相對於主膠漿等的處方值的固體成份而言以 0~70 質量%為佳，更佳為 10~50 質量%，最佳為 20~40 質量%。因為回收材料使用量多者，過濾性優異、而回收材料使用量少者，滑性優異，故在上述範圍內較佳。

使用回收材料時，依其使用量，將可塑劑、紫外線吸收劑、微粒子等纖維素酯薄膜中所含有的添加劑減量，進行調整至使最終的纖維素酯薄膜組成變成設定值。

調製主膠漿時所使用的溶劑，只要是可溶解纖維素酯之溶劑即可，並沒有特別的限制，此外即使單獨無法溶解的溶劑，只要是藉由與其他的溶劑混合而可溶解者即可使用，一般而言，使用為良溶劑之二氯甲烷與纖維素酯的弱溶劑所成的混合溶劑，而且較佳為使用混合溶劑中含有 4~35 質量%的弱溶劑者。

其他可使用的良溶劑，可列舉例如二氯甲烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、丙酮、四氫呋喃、1,3-二氧雜戊環、1,4-二噁烷、環己酮、甲酸乙酯、2,2,2-三氟乙醇、2,2,3,3-四氟-1-丙醇、1,3-二氟-2-丙醇、1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基-2-丙醇、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇、2,2,3,3,3-五氟-1-丙醇、硝基乙烷等，較佳的有機溶劑（亦即，良溶劑）

可列舉二氯甲烷等之有機鹵素化合物、二氧雜戊環衍生物、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酮等。因為使用乙酸甲酯，所得到的薄膜的翹曲較少故較佳。

纖維素酯的弱溶劑，可列舉例如甲醇、乙醇、n-丙醇、iso-丙醇、n-丁醇、sec-丁醇、tert-丁醇等之碳數 1~8 的醇、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙酸乙酯、乙酸丙酯、一氯苯、苯、環己烷、四氫呋喃、甲基溶纖劑、乙二醇單甲基醚等，此等的弱溶劑可單獨使用或適當的混合 2 種以上使用。

溶解後纖維素酯溶液（膠漿）用濾材過濾，脫泡後用幫浦送到下個步驟較佳，此外，膠漿中添加可塑劑、抗氧化劑等較佳。

此等的添加劑，在調製纖維素酯溶液時，可與纖維素酯或溶劑一起添加，亦可在溶液調製中或調製後添加。

使用如此作法所得到的膠漿，經由以下所說明的流延步驟可得到纖維素酯薄膜。

2) 流延步驟

將膠漿透過送液幫浦（例如加壓型定量齒輪泵）送液至加壓模頭，從加壓模頭狹縫將膠漿流延於可無限搬運的連續的金屬帶，例如不鏽鋼帶、或旋轉的金屬筒等之金屬支持體上的流延位置之流延步驟。

調整出模頭的接頭部份的狹縫形狀，成為可輕易使膜厚均勻之加壓模頭較佳，加壓模頭有衣架形模頭或 T 模頭

等，使用任何一種皆佳。金屬支持體的表面成鏡面，爲了提高製膜速度而在金屬支持體上設置 2 座以上的加壓模頭，可將膠漿分開後重疊在一起，或藉由同時流延複數的膠漿之共流延法而得到層合結構的薄膜亦佳。

3) 溶劑蒸發步驟

於金屬支持體上加熱纖維網，蒸發溶劑直到可從金屬支持體剝離纖維網之步驟。

蒸發溶劑，有從纖維網側吹風之方法及/或從金屬支持體的裏面藉由液體傳熱之方法、藉由輻射熱從表裏傳熱之方法等，其中裏面液體傳熱之方法，由乾燥效率優異之觀點而言較佳，組合此等方法之方法亦佳。爲裏面液體傳熱時，較佳爲用膠漿所使用有機溶劑的主溶劑或具有最低沸點的有機溶劑的沸點以下進行加熱較佳。

4) 剝離步驟

將在金屬支持體上經蒸發溶劑的纖維網，在剝離位置剝離之步驟，被剝離的纖維網被送至下個步驟，再者，剝離時的纖維網的殘留溶劑量（下述式）太多則很難剝離，相反的使其在金屬支持體上充分的乾燥後剝離，則中途纖維網的一部份發生剝落。

此處，提高製膜速度之方法（僅可能在殘留溶劑量多時剝離則可提高製膜速度），有凝膠流延法（gel casting），例如於膠漿中加入對纖維素衍生物而言爲弱溶

劑，膠漿流延後凝膠化之方法、降低金屬支持體的溫度進行凝膠化之方法等。藉由在金屬支持體上使其凝膠化而提高剝離時的膜的強度，可提早剝離而提高製膜速度。

在金屬支持體上的纖維網的剝離時殘留溶劑量，依乾燥的條件的強弱、金屬支持體的長度等，在 5~150 質量% 的範圍進行剝離較佳，在殘留溶劑量更多時剝離的情況下，纖維網過度柔軟，則剝離時損壞平面性，因為剝離張力而容易產生偏離或縱向條紋，故為了兼顧經濟速度與品質，須決定剝離時的殘留溶劑量。本發明中，該金屬支持體上的剝離位置中的溫度定為 -50℃ ~40℃ 為佳，10~40℃ 更佳，15~30℃ 最佳。

此外，將該剝離位置中的纖維網的殘留溶劑量定為 10~150 質量% 為佳，更佳為 10~120 質量%。

殘留溶劑量可用下式表示。

$$\text{殘留溶劑量(質量\%)} = \{(M-N)/N\} \times 100$$

此處，M 表示纖維網的任意時間點的質量，N 表示將質量為 M 者以 110℃ 乾燥 3 小時時的質量。

5) 乾燥及延伸步驟

剝離後，使用將纖維網交互通過於乾燥裝置中複數配置的滾筒而運送之乾燥裝置，及/或以夾具夾住纖維網的兩端而運送之拉幅裝置，乾燥纖維網。

本發明中，作為相對於夾具間的寬度方向進行延伸 1.0~2.0 倍之方法，係使用拉幅裝置延伸較佳；更佳為在縱及橫方向上被 2 軸延伸者，2 軸延伸時在縱方向上緩和為 0.8~1.0 倍，可得到所希望的遲滯值。

本發明的相位差薄膜，在 23℃、55% RH 的環境下，於波長 590nm 之式 (i) 所表示的 R_o 為 20~80nm 的範圍，式 (ii) 所表示的 R_t 在 100~250nm 的範圍，且 R_t/R_o 為 2.0~5.0。

式 (i)

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

式 (ii)

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

此處， n_x 表示薄膜面內遲相軸方向的折射率， n_y 表示與遲相軸垂直之方向的折射率， n_z 表示薄膜厚度方向的折射率， d 為薄膜的厚度 (nm)。

延伸時的溫度為 80~180℃，較佳為 90~160℃，延伸時的殘留溶劑量為 5~40 質量%，較佳為 10~30 質量%。

藉此，可提共在濕度變動的條件下 R_o 、 R_t 的變動少之顯示品質安定的相位差薄膜，作為相位差薄膜。

乾燥的方式，一般為在纖維網的兩面上吹熱風，亦有使用微波取代風進行加熱之方式，太激烈的乾燥會損傷所完成的薄膜的平面性，整體以通常乾燥溫度為 40~250℃

範圍進行，依所使用的溶劑，乾燥時間、乾燥風量及乾燥時間有所不同，可依所使用的溶劑的種類、組合，適當的選擇乾燥條件。

薄膜的厚度並沒有特別的限制，但例如可製作 $10\ \mu\text{m}$ ~ 1mm 左右程度的任意厚度的薄膜，較佳係乾燥、延伸等的處理結束後的膜厚為 $10\sim 500\ \mu\text{m}$ 為佳， $30\sim 120\ \mu\text{m}$ 更佳， $30\sim 80\ \mu\text{m}$ 特別佳。

< 偏光板及液晶顯示裝置 >

本發明的相位差薄膜，因為可提高優異的視野角補償機能、視野角補償機能的濕度相關性，在作為偏光板保護薄膜的同時，可作為擴大液晶顯示裝置的視野角之光學補償薄膜使用而維持安定的性能。

接著，說明關於本發明的偏光板。

本發明的偏光板，能夠以一般的方法製作，例如將本發明的相位差薄膜進行鹼性鹼化處理後，使用完全皂化型聚乙烯醇水溶液貼合於在碘溶液中浸漬延伸後所製作的偏光膜的兩面上之方法。鹼性鹼化處理之意，係指為了使水系黏著劑的濕潤變好、提高黏著性，將纖維素酯薄膜浸漬於高溫的強鹼液中之處理。

本發明的偏光板所使用的偏光子，可使用先前技術習知者，例如使用將由聚乙烯醇或如乙烯單元的含量 $1\sim 4$ 莫耳%、聚合度 $2000\sim 4000$ 、皂化度 $99.0\sim 99.99$ 莫耳%之乙烯改性聚乙烯醇之親水性聚合物所成的薄膜，以如碘的二

色性染料處理後延伸者，或處理如氯乙烯之塑膠薄膜後使其配向者，偏光子的膜厚，使用 $5\sim 30\mu\text{m}$ 者較佳，將如此所得到的偏光子，與纖維素酯薄膜貼合。

此時，纖維素酯薄膜中至少 1 片，使用本發明的相位差薄膜，另一面，可使用其他的纖維素酯薄膜，另一面亦可使用製造本發明的相位差薄膜之纖維素酯薄膜，較適合使用市售之 KC8UX、KC4UX、KC5UX、KC8UCR3、KC8UCR4、KC8UCR5、KC8UY、KC4UY、KC12UR、KC4UE、KC8UE、KC8UY-HA、KC8UX-RHA、KC8UXW-RHA-C、KC8UXW-RHA-NC、KC4UXW-RHA-NC（以上，KONICA MINOLTA（股）製）等。

顯示裝置的表面側上所使用的偏光板保護薄膜上，除了防眩層或透明硬塗層之外，具有防反射層、防靜電層、防污層、支援塗層較佳。

將如上述作法所得到之本發明的偏光板，配置於液晶盒的兩面後貼合，可製作本發明的液晶顯示裝置。

此外，偏光板的製作時，本發明的相位差薄膜的面內遲相軸與偏光子的穿透軸成平行或垂直進行貼合較佳，此時，特別是使用連續薄膜以捲軸式（Roll-to-Roll）貼合，在生產上而言較佳。藉此，黑顯示時的光漏明顯的被改善，即使為 15 型、或 19 型以上的大畫面的液晶顯示裝置，亦無畫面周邊部的泛白，此效果即使在濕度變動大的環境下，安定的視野角特性被長時間維持，特別是 MVA（Multi-domain Vertical Alignment）型液晶顯示裝置，被

確認有顯著的效果，此外，可使採用 TN、VA、OCB、HAN、IPS 等之各種驅動方式之液晶顯示裝置的視野角特性最適當化。

【實施方式】

以下，藉由實施例說明本發明，但本發明並不限於此等實施例，再者，以下亦有將本發明的相位差薄膜稱為纖維素酯薄膜的情況。

實施例 1

首先將 R_o 、 R_t 的測量方法列示如下。

使用阿貝折射率計（4T）測量薄膜構成材料的平均折射率，此外，使用市售的測微計測量薄膜的厚度。

使用自動複折射率計 KOBRA-21ADH（王子計測機器（股）製），測量於 23℃，55% RH 環境下放置 24 小時的薄膜，在同環境下、波長為 590nm 之薄膜的遲滯值，輸入上述的平均折射率與膜厚，得到面內遲滯值（ R_o ）及厚度方向的遲滯值（ R_t ）值，亦同時測量遲相軸的方向。

式（i）

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

式（ii）

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

此處， n_x 表示薄膜面內遲相軸方向的折射率， n_y 表示與遲相軸垂直之方向的折射率， n_z 表示薄膜厚度方向的折射率， d 為薄膜的厚度（nm）。

《纖維素酯薄膜 101 的製作》

關於所使用的纖維素酯、可塑劑、紫外線吸收劑、微粒子及溶劑如表 1 所示。

< 微粒子分散液 >

微粒子(R972V(日本 AEROSIL(股)製)	11 質量份
乙醇	89 質量份

將以上用溶解器攪拌 50 分鐘後，用曼頓高林乳化機進行分散。

< 微粒子添加液 >

在加入二氯甲烷的溶解槽中添加下述纖維素酯，加熱完全溶解後，將其使用安積濾紙（股）製的安積濾紙 No.244 過濾，一邊充分的攪拌過濾後的纖維素酯溶液，一邊緩慢添加微粒子分散液，更用磨碎機進行分散，將其用日本精線（股）製的 FINEMET NF 過濾，調製微粒子添加液。

二氯甲烷	99 質量份
------	--------

纖維素酯(纖維素乙酸酯丙酸酯;乙醯基取代度 1.8、 丙醯基取代度 0.7)	4 質量份
---	-------

微粒子分散液

11 質量份

調製下述組成的主膠漿液，首先於加壓溶解槽中添加二氯甲烷與乙醇，於加入溶劑之加壓溶解槽中一邊攪拌一邊投入纖維素酯，將其加熱、攪拌而完全溶解，再添加、溶解可塑劑及紫外線吸收劑，將其使用安積濾紙（股）製的安積濾紙 No.244 過濾，調製主膠漿液。

進行添加使其成為主膠漿液 100 質量份與微粒子添加液 2 質量份，用管道混合機（IN-LINE MIXER）（東曹公司製 靜止型管內混合機 Hi-Mixer、SWJ）充分的混合，接著，使用帶狀流延裝置，均勻的流延至寬度 2m 的不鏽鋼帶支持體上，在不鏽鋼帶支持體上，蒸發溶劑直到殘留溶劑量成為 110% 為止，從不鏽鋼帶支持體剝離，剝離時施加張力使縱（MD）延伸倍率成為 1.0 倍進行延伸，接著，用拉幅機把持纖維網兩端部份，延伸開始時的殘留溶劑量 20 質量%，用溫度 130℃ 使其寬度（TD）方向的延伸倍率成為 1.3 倍進行延伸，維持於此寬度保持數秒間，緩和寬度方向的張力後解除寬度保持，而且於設定在 125℃ 的第 3 乾燥區搬運 30 分鐘進行乾燥，製作寬度 1.5m、且端部具有寬度 1cm、高度 8 μ m 的壓花之膜厚 80 μ m 的纖維素酯薄膜 101。

< 主膠漿液的組成 >

二氯甲烷

300 質量份

乙醇

60 質量份

纖維素酯(纖維素乙酸酯丙酸酯；乙醯基取代度
1.8、丙醯基取代度 0.7) 73 質量份

添加劑 1(本發明相關的具有呋喃糖結構或吡喃糖結構之化合物的例示化合物 1(化合物 1)) 25 質量份

紫外線吸收劑(TINUVIN 109(Ciba Specialty Chemicals(製))) 1.3 質量份

紫外線吸收劑(TINUVIN 171(Ciba Specialty Chemicals(製))) 0.6 質量份

《纖維素酯薄膜 102~125 的製作》

除了變更表 1 記載的本發明該相關的具有呋喃糖結構或吡喃糖結構之化合物的例示化合物的種類及添加量、添加劑 2(可塑劑)的種類及量、纖維素酯的取代度、添加量(各自調整纖維素酯的添加量使固體成份成為 100 質量%)、延伸倍率以外，與纖維素酯薄膜 101 相同作法，製作纖維素酯薄膜 102~125。

以上作法所得到的纖維素酯薄膜的構成列示於表 1。

再者，表 1 中以簡稱所記載的各化合物的詳細如下述。

a：三苯基磷酸酯

b：乙基酞醯基乙基乙醇酸酯

c：三羥甲基丙烷三苯甲酸酯

d：乙醯基三丁基檸檬酸酯

e：試樣 No.1(芳香族末端酯試樣)

[表 1]

纖維素酯 薄膜編號	添加劑 1		添加劑 2		纖維素酯			延伸		膜厚 (μm)	備考
	化合物 種類	添加量 (質量份)	化合物 種類	添加量 (質量份)	乙醯基取 代度	丙醯基取 代度	總醯基取 代度	MD (倍)	TD (倍)		
101	化合物 1	25	—	—	1.8	0.7	2.5	1.0	1.3	80	本發明
102	化合物 1	25	—	—	1.8	0.7	2.5	1.0	1.4	40	本發明
103	化合物 1	30	—	—	1.8	0.7	2.5	1.0	1.3	80	本發明
104	化合物 1	35	—	—	1.8	0.7	2.5	1.0	1.3	80	本發明
105	—	—	—	—	1.8	0.7	2.5	1.0	1.3	80	比較例
106	化合物 1	5	—	—	1.8	0.7	2.5	1.0	1.3	80	本發明
107	化合物 2	25	—	—	1.8	0.7	2.5	1.0	1.3	80	本發明
108	化合物 3	25	—	—	1.8	0.7	2.5	1.0	1.3	80	本發明
109	化合物 4	25	—	—	1.8	0.7	2.5	1.0	1.3	80	本發明
110	化合物 5	25	—	—	1.8	0.7	2.5	1.0	1.3	80	本發明
111	化合物 6	25	—	—	1.8	0.7	2.5	1.0	1.3	80	本發明
112	化合物 7	25	—	—	1.8	0.7	2.5	1.0	1.3	80	本發明
113	化合物 8	25	—	—	1.8	0.7	2.5	1.0	1.3	80	本發明
114	化合物 9	25	—	—	1.8	0.7	2.5	1.0	1.3	80	本發明
115	化合物 10	25	—	—	1.8	0.7	2.5	1.0	1.3	80	本發明
116	化合物 1	15	c	10	1.4	1.0	2.4	1.0	1.3	40	本發明
117	化合物 1	15	d	10	1.5	0.9	2.4	1.0	1.3	40	本發明
118	化合物 1	15	e	10	1.6	0.8	2.4	1.0	1.3	40	本發明
119	化合物 1	25	—	—	1.6	0.5	2.1	1.0	1.3	80	本發明
120	化合物 1	25	—	—	1.6	0.6	2.2	1.0	1.3	80	本發明
121	化合物 1	25	—	—	1.9	0.65	2.55	1.0	1.3	80	本發明
122	化合物 1	25	—	—	2.0	0.7	2.7	1.0	1.3	80	本發明
123	化合物 1	25	—	—	2.9	—	2.9	1.0	1.0	80	參考值
124	a	8.5	b	2	2.9	—	2.9	1.1	1.1	80	比較例
125	a	8.5	b	2	2.9	—	2.9	1.0	1.3	80	比較例

《各特性值的測量》

（遲滯值 R_o 、 R_t 的測量）

關於所得到的纖維素酯薄膜 101~125，依照上述方法，測量 R_o 、 R_t ，進一步計算出 R_t/R_o 。

（對於濕度變化之遲滯值變動）

由依照上述方法所測量的纖維素酯薄膜 101~125 的遲滯值計算得到 $R_t(a)$ 。

相位差濕度變動 $R_t(a)$ ，係先於 23°C 、20% RH 調濕 5 小時後，測量於同環境所測量的 R_t 值，將其定為 $R_t(b)$ ，將相同的薄膜持續於 23°C 、80% RH 調濕 5 小時後，求得於同環境所測量的 R_t 值，將其定為 $R_t(c)$ ，用下述式求得 $R_t(a)$ 。

$$R_t(a) = |R_t(b) - R_t(c)|$$

而且，將調濕後的各纖維素酯薄膜，再度於 23°C 、55% RH 的環境進行測量，確認此變動為可逆變動。

將經由上述所得到的測量結果，列示於表 2。

《液晶顯示裝置的製作》

將 VA 型液晶顯示裝置之富士通製 15 型顯示器 VL-150SD 之預先被貼合的辨識側的偏光板剝離，將依表 3 的構成之上述所製作的各偏光板 P101~P126、及 P127 各自貼合於液晶盒（VA 型）的玻璃面，製作液晶顯示裝置 101~126。

此時偏光板的貼合方向，與預先被貼合的偏光板在同一方向上朝向吸收軸進行，依表 3 所記載的組合各製作液晶顯示裝置 101~126。

再者，表 3 中以簡稱所記載的各項目的詳細內容如下述。

* A：構成表面側偏光板之相位差薄膜或偏光板保護薄膜（液晶盒側）

《液晶顯示裝置的評估》

對於依上述作法所製作的各液晶顯示裝置，進行下述的評估。

<視野角的濕度安定性的評估>

在 23℃ 55% RH 的環境中使用 ELDIM 公司製 EZ-Contrast160D 進行液晶顯示裝置的視野角測量，接著在 23℃、20% RH，更在 23℃、80% RH 的環境下，測量所製作的液晶顯示裝置的視野角，依下述基準評估視野角的

濕度安定性，最後在 23℃、55% RH 的環境中再一次進行視野角測量，確認出上述測量時的變化為可逆變動。再者，此等的測量係將液晶顯示裝置放置於該環境 5 小時後進行測量。

◎：未確認出各溫濕度條件間之出視野角變動

○：各溫濕度條件間之視野角變動無實用上的問題

x：確認出有各溫濕度條件間之視野角變動

以上的評估結果，列示於下述表 3。

[表 3]

液晶顯示裝置編號	表面側偏光板		液晶盒	裏面側偏光板			測量結果	備考
	偏光板編號	偏光板保護薄膜(辨識側)		*A(液晶盒側)	偏光板編號	相位差薄膜(液晶盒側)		
101	P101	124	液晶盒	101	P101	101	◎	本發明
102	P102	124	液晶盒	102	P102	102	◎	本發明
103	P103	124	液晶盒	103	P103	103	◎	本發明
104	P104	124	液晶盒	104	P104	104	○	本發明
105	P105	124	液晶盒	124	P105	105	×	比較例
106	P106	124	液晶盒	124	P106	106	○	本發明
107	P107	124	液晶盒	107	P107	107	○	本發明
108	P108	124	液晶盒	124	P108	108	○	本發明
109	P109	124	液晶盒	109	P109	109	○	本發明
110	P110	124	液晶盒	110	P110	110	○	本發明
111	P111	124	液晶盒	111	P111	111	○	本發明
112	P112	124	液晶盒	112	P112	112	○	本發明
113	P113	124	液晶盒	113	P113	113	○	本發明
114	P114	124	液晶盒	114	P114	114	○	本發明
115	P115	124	液晶盒	115	P115	115	○	本發明
116	P116	124	液晶盒	116	P116	116	◎	本發明
117	P117	124	液晶盒	117	P117	117	◎	本發明
118	P118	124	液晶盒	118	P118	118	◎	本發明
119	P119	124	液晶盒	124	P119	119	○	本發明
120	P120	124	液晶盒	124	P120	120	◎	本發明
121	P121	124	液晶盒	121	P121	121	◎	本發明
122	P122	124	液晶盒	122	P122	122	○	本發明
123	P123	124	液晶盒	125	P123	125	×	比較例
124	P124	123	液晶盒	101	P124	101	◎	本發明
125	P125	123	液晶盒	116	P125	116	◎	本發明
126	P126	123	液晶盒	117	P126	117	◎	本發明

本發明的液晶表示裝置 101~104、106~122、124~126，相對於比較的液晶表示裝置 105、123，確認即使在濕度變動的條件下亦無視野角變動且極安定的顯示性能。



發明摘要

※申請案號：104100714 (由96/114703分割)

※申請日：096 年 04 月 23 日

※IPC 分類：C08B 3/00 (2006.01)

C08K 5/103 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

G02F 1/13363(2006.01)

G02B 5/30. (2006.01)

相位差薄膜、偏光板及液晶顯示裝置

【中文】

本發明係提供抑制先前技術的纖維素系相位差薄膜的缺點之相位差值的濕度變動而顯示品質安定之相位差薄膜、偏光板及液晶顯示裝置；此相位差薄膜其特徵為含有具有 1 個呋喃糖結構或吡喃糖結構之化合物 (A) 中之或鍵結 2 個以上、12 個以下至少 1 種呋喃糖結構或吡喃糖結構之化合物 (B) 中的 OH 基全部或一部份被酯化的酯化化合物與纖維素衍生物。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

[表 2]

纖維素酯 薄膜編號	相位差(遲滯值)			相位差濕度變動 Rt(a)	備考
	Ro	Rt	Rt/Ro	(Rt(b)-Rt(c))	
101	38	129	3.4	8	本發明
102	20	80	4.0	5	本發明
103	32	105	3.3	8	本發明
104	27	60	2.2	5	本發明
105	47	261	5.6	32	比較例
106	45	170	3.8	20	本發明
107	25	112	4.5	13	本發明
108	78	200	2.6	20	本發明
109	30	120	4.0	16	本發明
110	36	117	3.2	15	本發明
111	18	80	4.4	15	本發明
112	19	80	4.2	15	本發明
113	36	125	3.5	15	本發明
114	45	130	2.9	17	本發明
115	40	135	3.4	16	本發明
116	35	131	3.7	3	本發明
117	33	128	3.9	5	本發明
118	34	130	3.8	3	本發明
119	70	230	3.3	15	本發明
120	62	210	3.4	9	本發明
121	33	105	3.2	7	本發明
122	21	72	3.4	10	本發明
123	1	3	3.2	5	參考值
124	2	60	40	30	比較例
125	18	80	4.4	35	比較例

得知本發明的相位差薄膜 101~104、106~123,與比較例比較下,對於濕度變動之遲滯值的變化明顯變少、安定性優異。

實施例 2

《 偏光板的製作 》

使用實施例 1 所製作的纖維素酯薄膜 101~125 的原卷試料，進行下述所記載的鹼皂化處理、各偏光板的製作。

< 鹼皂化處理 >

皂化步驟 2mol/L-NaOH 溶液	50℃ 90 秒
水洗步驟水	30℃ 45 秒
中和步驟 10 質量 %HCL 溶液	30℃ 45 秒
水洗步驟水	30℃ 45 秒

依皂化處理後、水洗、中和、水洗順序進行，接著進行 80℃ 的乾燥。

< 偏光子的製作 >

將厚度 120 μ m 的連續滾筒的聚乙烯醇薄膜浸漬於含有碘 1 質量份、硼酸 4 質量部之水溶液 100 質量份中，以 50℃ 在搬運方向延伸 5 倍製作偏光膜。

用完全皂化型聚乙烯醇 5% 水溶液作為黏著劑，各自在上述偏光膜的單面上，貼合經鹼皂化處理的纖維素酯薄膜 123、124，在相反側上貼合該纖維素酯薄膜 101~122、125，乾燥後製作成偏光板 P101~P126。

而且，同樣的作法製作在偏光膜的兩面上貼合纖維素酯薄膜 124 之偏光板 P127。

申請專利範圍

1. 一種相位差薄膜，其特徵係含有具有 1 個呋喃糖結構或吡喃糖結構之化合物 (A) 中之，或鍵結 2 個以上、12 個以下至少 1 種呋喃糖結構或吡喃糖結構之化合物 (B) 中的 OH 基全部或一部份被酯化的酯化化合物、與纖維素衍生物，

在 23℃、55%RH 的環境下，相對於波長 590nm 的光，下述式 (i) 所表示的薄膜面內相位差值 R_o 為 20 nm 以上、80nm 以下的範圍，下述式 (ii) 所表示的薄膜厚度方向相位差值 R_t 為 100nm 以上、250nm 以下的範圍，而且 R_t/R_o 為 2.0 以上、5.0 以下，更將溫度以 23℃、濕度由 20%RH 變動至 80%RH 時，上述相位差值 R_t 之變動為 3 至 20nm，

該纖維素衍生物為至少 1 種選自甲基纖維素、乙基纖維素、羥基乙基纖維素、羥基丙基纖維素、氰基乙基纖維素、三乙醯基纖維素 (TAC)、二乙醯基纖維素 (DAC)、纖維素乙酸酯丙酸酯 (CAP)、纖維素乙酸酯丁酸酯 (CAB)、纖維素乙酸酯酞酸酯、纖維素乙酸酸偏苯三酸酯、硝酸纖維素，且該纖維素衍生物的總醯基取代度為 2.0 以上、2.8 以下，

式 (i)

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

式 (ii)

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

[式中， n_x 表示薄膜面內遲相軸方向的折射率， n_y 表示與遲相軸垂直之方向的折射率， n_z 表示薄膜厚度方向的折射率， d 為薄膜的厚度（nm）]。

2.如申請專利範圍第 1 項之相位差薄膜，其中該總鹽基取代度為 2.2 以上、2.55 以下。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之相位差薄膜，其係含有 5 質量%以上、30 質量%以下之該酯化化合物。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之相位差薄膜，其中該化合物（A）為至少 1 種選自葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、木糖、及阿拉伯糖。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之相位差薄膜，其中該化合物（B）係具有呋喃糖結構及吡喃糖結構之化合物。

6.如申請專利範圍第 5 項之相位差薄膜，其中該化合物（B）為至少 1 種選自乳糖、蔗糖、蔗果四糖（nystose）、1F-果糖基蔗果四糖、水蘇糖、麥芽糖醇、乳糖醇、乳果糖（lactulose）、纖維雙糖、麥芽糖、纖維丙糖、麥芽三糖、棉子糖、蔗果三糖、龍膽二糖、龍膽三糖、龍膽四糖、木三糖或半乳糖基蔗糖。

7.如申請專利範圍第 6 項之相位差薄膜，其中該化合物（B）為蔗糖。

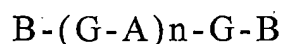
8.如申請專利範圍第 1 或 2 項之相位差薄膜，其中該纖維素衍生物的纖維素酯薄膜的數平均分子量（ M_n ）為 30000~200000。

9.如申請專利範圍第 1 或 2 項之相位差薄膜，其係含

第 104100714 號

民國 106 年 10 月 31 日修正

有下述式 (4) 所表示的芳香族末端酯系可塑劑，
一般式 (4)



(式中，B 表示苯單羧酸基，G 表示碳數 2~12 的烷二醇殘基或碳數 6~12 的芳基二醇殘基或碳數 4~12 的氧基烷二醇殘基，A 表示碳數 4~12 的伸烷基二羧酸殘基或碳數 6~12 的芳基二羧酸殘基，又 n 表示 1 以上的整數)。

10.如申請專利範圍第 1 或 2 項之相位差薄膜，其係含有至少 1 種選自三嗪系化合物、氧基二苯甲酮系化合物、苯並三唑系化合物、水楊酸酯系化合物、二苯甲酮系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物、鎳錯鹽系化合物來作為紫外線吸收劑。

11.一種偏光板，其特徵係偏光子的至少一側的面上設置申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之相位差薄膜。

12.一種液晶顯示裝置，其特徵係具有申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之相位差薄膜。

13.一種液晶顯示裝置，其特徵係具有如申請專利範圍第 11 項之偏光板。

14.如申請專利範圍第 12 或 13 項之液晶顯示裝置，其中液晶盒為 VA 型液晶盒。