

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年11月22日 (22.11.2001)

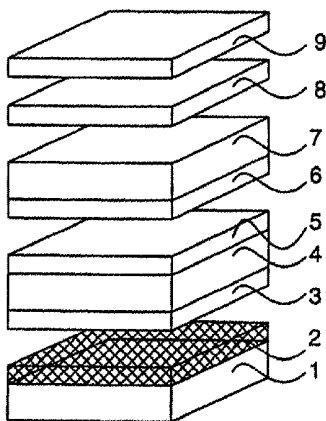
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/88574 A1

- (51) 国際特許分類: **G02B 5/30**, G02F 1/13363 250-0123 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/04041
- (22) 国際出願日: 2001年5月15日 (15.05.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願2000-141485 2000年5月15日 (15.05.2000) JP  
 特願2000-185810 2000年6月21日 (21.06.2000) JP  
 特願2000-251188 2000年8月22日 (22.08.2000) JP  
 特願2000-265651 2000年9月1日 (01.09.2000) JP  
 特願2000-283525 2000年9月19日 (19.09.2000) JP  
 特願2000-287403 2000年9月21日 (21.09.2000) JP
- (74) 代理人: 柳川泰男(YANAGAWA, Yasuo); 〒160-0004 東京都新宿区四谷2-14 ミツヤ四谷ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県南足柄市中沼210番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤洋士 (ITO, Yoji) [JP/JP]. 小川雅隆 (OGAWA, Masataka) [JP/JP]; 〒
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OPTICAL COMPENSATING SHEET, POLARIZING PLATE, AND LIQUID-CRYSTAL DISPLAY

(54) 発明の名称: 光学補償シート、偏光板および液晶表示装置



(57) Abstract: An optical compensating sheet comprising a cellulose acetate film which comprises 100 parts by weight of cellulose acetate having a degree of acetylation of 59.0 to 61.5% and 0.01 to 20 parts by weight of an aromatic compound having at least two aromatic rings, characterized in that the cellulose acetate film has an Re retardation of 0 to 200 nm, an Rth retardation of 70 to 400 nm, and a thickness of 10 to 70 μm. This compensating sheet is utilized in the liquid-crystal display.

WO 01/88574 A1



---

(57) 要約:

酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテート、およびセルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含むセルロースアセテートフィルムからなり、セルロースアセテートフィルムの、 $R_e$ レターデーション値が0乃至200nmの範囲にあり、 $R_{th}$ レターデーション値が70乃至400nmの範囲にあり、そして厚みが10乃至70 $\mu$ mの範囲にあることを特徴とする光学補償シートを液晶表示装置に利用する。

## 明細書

光学補償シート、偏光板および液晶表示装置

## [技術分野]

本発明は、光学補償シートおよびそれを用いた偏光板と液晶表示装置とに関する。

## [従来技術]

セルロースアセテートフィルムは、その強靱性と難燃性から各種の写真材料や光学材料に用いられている。セルロースアセテートフィルムは、代表的な写真感光材料の支持体である。また、セルロースアセテートフィルムは、液晶表示装置にも用いられている。セルロースアセテートフィルムには、他のポリマーフィルムと比較して、光学的等方性が高い（レターデーション値が低い）との特徴がある。従って、光学的等方性が要求される用途、例えば偏光板の保護フィルムには、セルロースアセテートフィルムを用いることが普通である。

液晶表示装置の光学補償シート（位相差フィルム）には、逆に光学的異方性（高いレターデーション値）が要求される。従って、光学補償シートとしては、ポリカーボネートフィルムやポリスルホンフィルムのようなレターデーション値が高い合成ポリマーフィルム（具体的には、合成ポリマーフィルムを延伸して得られる延伸複屈折フィルム）を用いることが普通である。

以上のように光学材料の技術分野では、ポリマーフィルムに光学的異方性（高いレターデーション値）が要求される場合には合成ポリマーフィルムを使用し、光学的等方性（低いレターデーション値）が要求される場合にはセルロースアセテートフィルムを使用することが一般的な原則であった。

欧州特許0911656A2号明細書には、従来一般的な原則を覆して、光学的異方性が要求される用途にも使用できる高いレターデーション値を有するセルロースアセテートフィルムが開示されている。このセルロースアセテートフィルムを偏光板と液晶セルの間に挿入することにより表示品位の高い液晶表示装置

の得られることが記載されている。

延伸複屈折フィルムに代えて、透明支持体上に円盤状化合物を含む光学異方性層を有する光学補償シートを使用することも提案されている。光学異方性層は、円盤状化合物を配向させ、その配向状態を固定することにより形成する。円盤状化合物は、一般に大きな複屈折率を有する。また、円盤状化合物には、多様な配向形態がある。従って、円盤状化合物を用いることで、従来の延伸複屈折フィルムでは得ることができない光学的性質を有する光学補償シートを製造することができる。円盤状化合物を用いた光学補償シートについては、特開平6-214116号公報、米国特許5583679号、同5646703号、および西独特許公報3911620A1号の各明細書に記載がある。

また、光学補償シートを応用した $\lambda/4$ 板は、反射防止膜や液晶表示装置に関連する多くの用途を有している。しかし、 $\lambda/4$ 板と称していても、ある特定波長で $\lambda/4$ を達成しているものが大部分であった。

特開平5-27118号および同5-27119号の各公報には、レターデーションが大きい複屈折フィルムと、レターデーションが小さい複屈折率フィルムとを、それらの光軸が直交するように積層させた $\lambda/4$ 板が開示されている。二枚のフィルムのレターデーションの差が可視光域の全体にわたり $\lambda/4$ であれば、理論的には可視光域の全体にわたり $\lambda/4$ 板として機能する。

特開平10-68816号公報に、特定波長において $\lambda/4$ となっているポリマーフィルムと、それと同一素材からなり同じ波長において $\lambda/2$ となっているポリマーフィルムとを積層させて、広い波長領域で $\lambda/4$ が得られる $\lambda/4$ 板が開示されている。特開平10-90521号公報にも、二枚のポリマーフィルムを積層することにより広い波長領域で $\lambda/4$ を達成できる $\lambda/4$ 板が開示されている。以上のポリマーフィルムとしては、ポリカーボネートのような合成ポリマーの延伸フィルムが使用されていた。

液晶表示装置(LCD)は、CRT(Cathode Ray Tube)と比較して、薄型、軽量、低消費電力との大きな利点を有する。液晶表示装置は、液晶セルおよび液晶セルの両側に配置された一対の偏光板からなる。液晶セルは、棒状液晶性分子、それを封入するための二枚の基板および棒状液晶性分子に電圧を加えるための

電極層からなる。封入した棒状液晶性分子を配向させるため、二枚の基板には配向膜が設けられる。偏光板は、偏光膜の両側に透明保護膜が設けられてなる。

液晶セルに表示される画像の着色を除去するため、液晶セルと偏光板との間に光学補償シート（位相差板）を設けることが多い。偏光板（もしくは偏光膜）と光学補償シートとの積層体は、楕円偏光板として機能する。光学補償シートに、液晶セルの視野角を拡大する機能を付与する場合もある。光学補償シートとしては、延伸複屈折フィルムが従来から使用されている。

現在主流であるTN（Twisted Nematic）モードTFT（Thin Film Transistor）液晶表示装置においては、特開平8-50206号公報に記載のように光学補償シートを偏光板と液晶セルの間に挿入し、表示品位の高い液晶表示装置が実現されている。しかし、この方法によると液晶表示装置自体が厚くなるなどの問題点があった。

特開平1-68940号公報には、偏光膜の片面に光学補償シート、他方の面に保護フィルムを有する楕円偏光板を用いることで、液晶表示装置を厚くすることなく、正面コントラストを高くすることができるとの記載がある。ところが、この発明の光学補償シートは、熱等の歪みにより位相差が発生しやすい。そしてこの位相差により液晶表示装置の黒表示の際に、表示画面において額縁状の透過率の上昇（光漏れ）が生じ、耐久性に問題があることがわかった。

歪みによる位相差発生の問題に対し、特開平7-191217号公報および欧州特許0911656A2号明細書において、透明支持体上にディスクティック（円盤状）化合物からなる光学異方性層を塗設した光学補償シートを直接偏光板の保護フィルムとして用いることで液晶表示装置を厚くすることなく、上述の耐久性に関する問題を解決している。

また、米国特許4583825号および同5410422号の各明細書には、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に（対称的に）配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置が開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB（Optically Compensatory Bend）液晶モードとも呼ばれる。ベンド

配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。

ベンド配向モードには、一般的な液晶モード（TNモード、STNモード）と比較すると、視野角が広く、応答速度が速いとの特徴がある。しかし、CRTと比較すると、さらに改良が必要である。

ベンド配向モードの液晶表示装置をさらに改良するため、一般的な液晶モードと同様に光学補償シートを用いることが考えられる。しかし、従来の延伸複屈折フィルムからなる光学補償シートは、ベンド配向モードの液晶表示装置では、光学補償機能が不十分であった。

前述したように、延伸複屈折フィルムに代えて、円盤状化合物を含む光学的異方性層と透明支持体とを有する光学補償シートを使用することが提案されている。特開平9-197397号公報（米国特許5805253号）および国際特許出願WO96/37804号明細書（欧州特許出願0783128A号明細書）には、円盤状化合物を含む光学補償シートを使用したベンド配向モードの液晶表示装置が開示されている。円盤状化合物を含む光学補償シートを使用することで、ベンド配向モードの液晶表示装置の視野角は著しく改善される。

更に、特開平11-316378号公報には、ベンド配向モードの液晶表示装置に円盤状化合物を含む光学補償シートを使用することを検討したところ、特定の波長の光が漏れて、表示画像に着色を生じる問題が指摘されている。この着色の原因は、楕円偏光板（偏光素子と光学補償シートとの積層体）の透過率の波長依存性にあることが記載されている。

そして、円盤状化合物の円盤面の法線の透明支持体面への正射影の平均方向と偏光膜の面内透過軸との角度が実質的に $45^\circ$ になるように光学異方性層と偏光膜とを配置することで、ベンド配向モードの液晶セルに対する最大の光学補償効果を得ている。

#### [発明の要旨]

本発明者が、17インチ以上の大型パネルに、光学補償シート（セルロースアセテートフィルムからなる光学補償シート、もしくはセルロースアセテートフィルム上に光学異方性層が設けられてなる光学補償シート）を保護フィルムに用い

た偏光板を装着したところ、熱歪みによる額縁状の透過率の上昇（光漏れ）は、完全には無くならないことが判明した。光学補償シートは、液晶セルを光学的に補償する機能を有するのみでなく、使用環境の変化による耐久性にも優れている必要がある。

$\lambda/4$ 板として機能する光学補償シートについては、二枚のポリマーフィルムを積層することにより、広い波長領域で $\lambda/4$ を達成することができる。しかし、そのためには、二枚のポリマーフィルムの角度を厳密に調整しながら積層する必要がある。

一枚のポリマーフィルムからなる $\lambda/4$ 板も提案されている。しかし、広い波長領域で $\lambda/4$ が達成されている一枚のフィルムは、ほとんど存在していない。さらに、一枚のポリマーフィルムからなる $\lambda/4$ 板を液晶表示装置に組み込んで使用しても、液晶表示装置の視野角が期待される程には改善されないことも判明した。そして、フィルムを一枚用いた反射型液晶表示装置は、上述の二枚タイプの $\lambda/4$ フィルムと同等以上のコントラストが得られたが、反射型液晶表示装置の主な用途である携帯端末（特に面積の大きなディスプレイ）として使用した場合、熱等の歪みにより耐久性に問題のあることがわかった。具体的には、液晶表示装置のバックライトなどから発生する熱によりフィルムに歪みを生じ、フィルム面内でレターデーション値のムラや遅相軸方向の変化が生じてしまい、黒表示時において液晶セルの周辺部の透過率が上昇し、「額縁状の透過率の上昇（光漏れ）」を生じる。

液晶表示装置に用いられる偏光板は、偏光膜の両側に透明保護膜が設けられている。そして、前記の光学補償シートと偏光膜を積層して（楕円）偏光板とすれば、光学補償シートを偏光膜の一方の透明保護膜として機能させることができる。そのような偏光板は、透明保護膜、偏光膜、光学補償シートの順序の層構成を有する。液晶表示装置は薄型で軽量との特徴があり、構成要素の一つ（偏光板の一方の保護膜）を兼用によって削減すれば、装置をさらに薄く軽量にすることができる。また、液晶表示装置の構成要素の一つ削減すれば、構成要素の貼り合わせ工程も一つ削減され、装置を製造する際に故障が生じる可能性が低くなる。

透明保護膜としてセルロースアセテートフィルムを用いた場合、偏光膜（通常

はポリビニルアルコールフィルム)との親和性が問題になる。ポリビニルアルコールフィルムとセルロースアセテートフィルムとの双方を強力に接着できる適当な接着剤がない。特開平8-94838号公報記載の発明は、透明保護膜を鹼化処理することにより、偏光膜と透明支持体との親和性の問題を解決している。透明保護膜を鹼化処理すると、表面部分のセルロースアセテートのエステル結合が部分的に加水分解され、セルロースが本来有していた水酸基に戻る。セルロースとポリビニルアルコールとは、共に水酸基を有するポリマーであって親和性が高い。そのため、鹼化処理した透明保護膜と偏光膜とは、容易に接着することができる。

ところが、鹼化処理を実施して製造した、透明保護膜、偏光膜、そしてセルロースアセテートフィルムからなる光学補償シートを積層した偏光板を調べたところ、光学補償シートの光学的機能が鹼化処理前よりも低下していることが判明した。また、鹼化処理に使用するアルカリ液が、処理後に黄色に変色する問題も生じた。また、セルロースアセテートフィルムと偏光膜の接着性についてはまだ改善の余地が残されていた。

以上に記載したように、液晶表示装置には、セルロースアセテートフィルムからなる光学補償シート、あるいはセルロースアセテートフィルム上に液晶性化合物から形成された光学異方性層が設けられてなる光学補償シートが用いられる。

しかし、これらの光学補償シートを用いると、液晶表示装置の表示画面上に額縁状の透過率の上昇が生じる場合があり、特に画面サイズ大きい液晶表示装置において透過率の上昇が顕著に生ずることがわかった。

一方、他の問題として、セルロースアセテートフィルムと他の材料(偏光膜や配向膜など)との接着性が悪く、光学補償シートの実用面での耐久性に問題があることもわかった。

本発明の目的は、液晶セルを光漏れの問題なく光学的に補償することのできるセルロースアセテートフィルムからなる光学補償シート、あるいはセルロースアセテートフィルム上に光学異方性層が設けられてなる光学補償シートを提供することである。

別の本発明の目的は、セルロースアセテートフィルム一枚で、光漏れの問題な

く、且つ広い波長領域で $\lambda/4$ を達成する光学補償シート（ $\lambda/4$ 板）を提供することである。

さらに別の本発明の目的は、液晶セルを光学的に補償でき、そして偏光膜との接着性に優れる光学補償シートを提供することである。

さらに別の本発明の目的は、鹼化前後で光学的機能が実質的に変動のない光学補償シートを提供することである。

さらに別の本発明の目的は、光学補償シートと偏光膜を一体化させて、光漏れの問題や接着性に問題のない優れた（楕円）偏光板を提供することである。

さらに別の本発明の目的は、 $\lambda/4$ 板（光学補償シート）と偏光膜を一体化させて、光漏れの問題や接着性に問題のない、広い波長域で円偏光を達成する円偏光板を提供することにある。

さらに別の本発明の目的は、光学補償シートによって光学的に補償された、光漏れの問題のない液晶表示装置（特にOCBモードの液晶セル）を提供することである。

液晶セルを光学的に補償するために、セルロースアセテートフィルムからなる光学補償シート、もしくはセルロースアセテートフィルム上に液晶性化合物が設けられてなる光学補償シートが用いられる。本発明者の鋭意研究により、光学補償シートに用いられるセルロースアセテートフィルムの厚さを10乃至70 $\mu\text{m}$ の範囲とすることで、液晶表示装置に生じる光漏れを防止できることを見出した。光漏れとセルロースアセテートフィルムの厚みについては後述する。

本発明は、酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテート、およびセルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含むセルロースアセテートフィルムを有する光学補償シートであって、波長550nmで測定したセルロースアセテートフィルムのReレターゲーシオン値（Re550）が0乃至200nmの範囲にあり、波長550nmで測定したセルロースアセテートフィルムのRthレターゲーシオン値（Rth550）が70乃至400nmの範囲にあり、そしてセルロースアセテートフィルムの厚みが10乃至70 $\mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする光学補償シートを提供する。

フィルムの  $R_e$  レターデーション値および  $R_{th}$  レターデーション値は、それぞれ、下記式 (I) および (II) で定義される。

$$(I) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式 (I) および (II) において、 $n_x$  は、フィルム面内の遅相軸方向（屈折率が最大となる方向）の屈折率である。

式 (I) および (II) において、 $n_y$  は、フィルム面内の進相軸方向（屈折率が最小となる方向）の屈折率である。

式 (II) において、 $n_z$  は、フィルムの厚み方向の屈折率である。

式 (I) および (II) において、 $d$  は、単位を  $nm$  とするフィルムの厚さである。

さらに本発明は、偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の一方が、酢化度が 59.0 乃至 61.5% であるセルロースアセテート、およびセルロースアセテート 100 質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を 0.01 乃至 20 質量部含むセルロースアセテートフィルムからなり、波長 550  $nm$  で測定したセルロースアセテートフィルムの  $R_e$  レターデーション値 ( $R_{e550}$ ) が 0 乃至 200  $nm$  の範囲にあり、波長 550  $nm$  で測定したセルロースアセテートフィルムの  $R_{th}$  レターデーション値 ( $R_{th550}$ ) が 70 乃至 400  $nm$  の範囲にあり、そしてセルロースアセテートフィルムの厚みが 10 乃至 70  $\mu m$  の範囲にあることを特徴とする偏光板も提供する。

さらに本発明は、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、液晶セルと偏光膜の間に配置される二枚の透明保護膜のうちの少なくとも一方が、酢化度が 59.0 乃至 61.5% であるセルロースアセテート、およびセルロースアセテート 100 質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を 0.01 乃至 20 質量部含むセルロースアセテートフィルムからなり、波長 550  $nm$  で測定したセルロースアセテートフィルムの  $R_e$  レターデーション値 ( $R_{e550}$ ) が 0 乃至 200  $nm$  の範囲にあり、波長

550 nmで測定したセルロースアセテートフィルムのR<sub>th</sub>レターデーション値 (R<sub>th</sub>550) が70乃至400 nmの範囲にあり、そしてセルロースアセテートフィルムの厚みが10乃至70 μmの範囲にあることを特徴とする液晶表示装置も提供する。

さらに本発明は、光学補償シートと直線偏光膜とが、光学補償シートの面内の遅相軸と直線偏光膜の透過軸との角度が実質的に45°になるように積層されている円偏光板であって、光学補償シートが、酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテート、およびセルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含むセルロースアセテートフィルムからなり、波長550 nmで測定したセルロースアセテートフィルムのR<sub>e</sub>レターデーション値 (R<sub>e</sub>550) が0乃至200 nmの範囲にあり、波長550 nmで測定したセルロースアセテートフィルムのR<sub>th</sub>レターデーション値 (R<sub>th</sub>550) が70乃至400 nmの範囲にあり、波長450 nmで測定したセルロースアセテートフィルムのR<sub>e</sub>レターデーション値 (R<sub>e</sub>450) が100乃至125 nmの範囲にあり、波長590 nmで測定したセルロースアセテートフィルムのR<sub>e</sub>レターデーション値 (R<sub>e</sub>590) が120乃至160 nmの範囲にあり、R<sub>e</sub>590 - R<sub>e</sub>450 ≥ 2 nmの関係を満足し、そしてセルロースアセテートフィルムの厚みが10乃至70 μmの範囲にあることを特徴とする円偏光板も提供する。

さらに本発明は、反射板、液晶セルおよび偏光膜がこの順に積層されている反射型液晶表示装置であって、反射板と偏光膜との間に、酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテート、およびセルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含むセルロースアセテートフィルムが配置され、波長550 nmで測定したセルロースアセテートフィルムのR<sub>e</sub>レターデーション値 (R<sub>e</sub>550) が0乃至200 nmの範囲にあり、波長550 nmで測定したセルロースアセテートフィルムのR<sub>th</sub>レターデーション値 (R<sub>th</sub>550) が70乃至400 nmの範囲にあり、波長450 nmで測定したセルロースアセテートフィルムのR<sub>e</sub>レターデーション値 (R<sub>e</sub>450) が100乃至125 nmの範囲にあり、波長59

0 nmで測定したセルロースアセテートフィルムのReレターデーション値 (Re 590) が120乃至160 nmの範囲にあり、 $Re 590 - Re 450 \geq 2$  nmの関係を満たし、そしてセルロースアセテートフィルムの厚みが10乃至70  $\mu$ mの範囲にあることを特徴とする反射型液晶表示装置も提供する。

さらに本発明は、ベンド配向モードの液晶セルおよび液晶セルの両側に配置された一对の偏光板からなる液晶表示装置であって、少なくとも1つの偏光板が、円盤状化合物がハイブリット配向した光学異方性層1と、少なくとも1枚のセルロースアセテートフィルムからなる光学異方性層2と、偏光膜との積層体からなり、そして偏光膜が最も外側に配置されている楕円偏光板であって、光学異方性層1の面内の最大屈折率方向と偏光膜の面内透過軸とが実質的に45°となり、かつ光学異方性層2の面内の最大屈折率方向と偏光膜の面内透過軸とが実質的に平行または実質的に垂直になるように光学異方性層1、光学異方性層2および偏光膜が配置されており、光学異方性層2のセルロースフィルムが酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテート、およびセルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含み、波長550 nmで測定したセルロースアセテートフィルムのReレターデーション値 (Re 550) が1乃至20 nmの範囲にあり、波長550 nmで測定したセルロースアセテートフィルムのRthレターデーション値 (Rth 550) が150乃至300 nmの範囲にあり、そしてセルロースアセテートフィルムの厚みが10乃至70  $\mu$ mの範囲にあることを特徴とする液晶表示装置も提供する。

さらに本発明は、ベンド配向モードの液晶セルおよび液晶セルの両側に配置された一对の偏光板からなる液晶表示装置であって、少なくとも1つの偏光板が、円盤状化合物がハイブリット配向した光学異方性層1と、少なくとも1枚のセルロースアセテートフィルムからなる光学異方性層2と、偏光膜との積層体からなり、そして偏光膜が最も外側に配置されている楕円偏光板であって、光学異方性層1の面内の最大屈折率方向と偏光膜の面内透過軸とが実質的に45°となり、かつ光学異方性層2の面内の最大屈折率方向と偏光膜の面内透過軸とが実質的に平行になるように光学異方性層1、光学異方性層2および偏光膜が配置されてお

り、光学異方性層2のセルロースフィルムが酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテート、およびセルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含み、波長550nmで測定したセルロースアセテートフィルムのReレターデーション値(Re550)が20乃至100nmの範囲にあり、波長550nmで測定したセルロースアセテートフィルムのRthレターデーション値(Rth550)が150乃至300nmの範囲にあり、そしてセルロースアセテートフィルムの厚みが10乃至70 $\mu$ mの範囲にあることを特徴とする液晶表示装置も提供される。

本発明者は、光学補償シートに用いられるセルロースアセテートフィルムの厚さ、添加剤(具体的には、二つの芳香族環を有する芳香族化合物)の種類と量、あるいは製造条件(例えば、フィルムの延伸条件)を調節することで、光漏れの問題なく液晶セルを光学的に補償することに成功した。

また本発明者は、セルロースアセテートフィルムの厚さ、添加剤(具体的には、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物)の種類と量、あるいは製造条件(例えば、フィルムの延伸条件)を調節することで、光漏れの問題なく広い波長領域で $\lambda/4$ を達成する光学補償シート( $\lambda/4$ 板)を提供することに成功した。さらに、この位相差板を液晶表示装置に取り付けて使用することにより、視野角が著しく改善される。

一枚のセルロースアセテートフィルムを用いて広い波長領域で $\lambda/4$ を達成できる光学補償シート( $\lambda/4$ 板)が得られたことで、従来の二枚のポリマーフィルムの角度を厳密に調整しながら積層する工程が不要となった。

本発明においては、液晶セルを光学的に補償するために、光学補償シートに用いるセルロースアセテートフィルムの波長550nmで測定したレターデーション値(Re550)を0乃至200nmの範囲に、波長550nmで測定したRthレターデーション(Rth550)を70乃至400nmの範囲に調節する。

本発明においては、額縁状の透過率の上昇(光漏れ)を抑えるために、光学補償シートに用いるセルロースアセテートフィルムの厚さを10乃至70 $\mu$ mの範囲に調節する。通常、セルロースアセテートフィルムの厚さを薄くすると、Rth

レターデーションも小さくなり、液晶セルを光学的に充分補償することはできない。本発明においては、セルロースアセテートフィルムに添加剤を添加することにより、光漏れを防止できるフィルムの厚さで、液晶セルの光学的な補償を充分可能としている。セルロースアセテートフィルムの厚みを10乃至70 $\mu\text{m}$ の範囲とすることで、光学補償シートの生産工程あるいはそれを偏光板に貼り合わせる生産工程での、光学補償シートのハンドリング性を悪化させることなく、光漏れの問題を解決することができる。本発明の光学補償シートは、その厚さが薄いために、液晶表示装置の製造コストも抑えることができ、液晶表示装置の厚さも薄くすることができる。

また、偏光板は偏光膜とその両側に配置された保護膜からなる。そして偏光膜は、ポリビニルアルコールを延伸配向したものにヨウ素、もしくは二色性色素を吸着させたものであり、保護膜は、一般にセルロースアセテートフィルムからなる。上記の光学補償シートを偏光板の一方の保護膜として用いると、偏光板の構成要素の数を増加することなく、偏光板に光学補償機能を追加することができる。この際に、セルロースアセテートフィルムに表面処理を施して、フィルムの表面エネルギーを55乃至75 $\text{mN/m}$ とすることで、(接着剤を介した)ポリビニルアルコールとの接着性が上がり、耐久性に優れた偏光板を得ることができる。また、セルロースアセテートフィルムの表面を鹼化処理する場合には、処理の条件を調節することで、鹼化処理前後で光学特性が実質的に変動せず、そして鹼化処理に用いるアルカリ処理液の着色が小さい光学補償シートを得ることができる。

なお、酢化度が59.0%未満のセルロースアセテートを使用すると、上記の光学的異方性を容易に達成できるが、セルロースアセテートフィルムとしての物性が低下する。本発明では、酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテートを使用し、他の手段(上記の添加剤や製造条件の調節)で上記のレターデーション値を達成することにより、光学的異方性と物性との双方が優れたセルロースアセテートフィルムを得ている。

上記の光学補償シートおよび上記の光学補償シートを保護膜として用いた偏光板は、VA (Vertically Aligned) 型、OCB (Optically Compensated Bend) 型、TN (Twisted Nematic) 型の液晶表示装置、および反射型液晶表示装置に

有利に用いることができる。

本発明の光学補償シートは、ベンド配向モード（OCB型）の液晶表示装置に好ましく用いることができる。

従来、ベンド配向モードの液晶表示装置に使用される楕円偏光板を形成する円盤状化合物を含む光学補償フィルムとしては、光学的特性の観点から複屈折発現性の良い素材（ポリカーボネート等）が提案されていた。

本発明のベンド配向モードの液晶表示装置においては、該偏光板を、セルロースアセテートフィルムに光学特性を付与した、少なくとも一枚の光学的異方性のセルロースアセテートフィルム（以下、光学的異方性層2と記載する）と、円盤状化合物からなる光学異方性層（以下、光学的異方性層1と記載する）と、偏光膜とから形成する。

そして、該円盤状化合物の円盤面の法線のセルロースアセテートフィルムへの正射影の平均方向と偏光膜の面内透過軸との角度が実質的に $45^\circ$ になるように光学異方性層1と偏光膜とを配置し、さらに光学的異方性層2の遅相軸と偏光膜の面内透過軸との角度が実質的に平行あるいは実質的に垂直になるように光学異方性層2と偏光膜を配置することで、長時間点灯しても表示画面の4角に黒輝度の上昇がなく、完全に光学補償され、そして光漏れの無いOCBモードの液晶セルを提供することが可能となった。

なお、本明細書において、「実質的に平行」とは、厳密な角度よりも $\pm 5^\circ$ 未満の範囲内であることを意味する。この範囲は、 $\pm 4^\circ$ 未満であることが好ましく、 $\pm 3^\circ$ 未満であることがさらに好ましく、 $\pm 2^\circ$ 未満であることが最も好ましい。また、本明細書において、「遅相軸（slow axis）」は屈折率が最大となる方向を、そして「透過軸（transmission axis）」は透過率が最大となる方向をそれぞれ意味する。

#### [図面の簡単な説明]

図1は、反射型液晶表示装置の基本的な構成を示す模式図である。

図2は、ゲストホスト反射型液晶表示素子の代表的な態様を示す断面模式図である。

図3は、ゲストホスト反射型液晶表示素子の別の代表的な態様を示す断面模式図である。

図4は、ベンド配向液晶セル内の液晶性化合物の配向を模式的に示す断面図である。

図5は、本発明に従う楕円偏光板を示す模式図である。

図6は、本発明に従うベンド配向型液晶表示装置を示す模式図である。

図7は、ベンド配向型液晶表示装置における光学補償の関係を示す概念図である。

図8は、楕円偏光板の様々な態様を示す模式図である。

図9は、楕円偏光板の別の様々な態様を示す模式図である。

#### [発明の詳細な説明]

##### (光漏れの防止)

本発明者の鋭意研究により、液晶表示装置の表示画面における額縁状の透過率の上昇（光漏れ）の問題は、下記の二つの原因により発生することが判明した。

第一の原因は、液晶表示装置の使用環境における湿熱条件の変化である。

光学補償シートを液晶表示装置に用いる場合、光学補償シートは接着剤や粘着剤などで液晶セルなどに固定して用いるのが一般的である。湿熱条件の変化により光学補償シートに用いるセルロースアセテートフィルムは膨張あるいは収縮する。この膨張あるいは収縮は、光学補償シートが固定されているために抑制されてフィルムに内部応力を生じさせる。この内部応力によりフィルムに複屈折が発生（光弾性効果）して光学特性が変化することが、光漏れの原因であることがわかった。

第二の原因は、液晶表示装置に用いられるバックライトの点灯などにより光学補償シート面内に温度分布が発生することである。この温度分布により光学補償シートに熱歪みが生じ、その熱歪みが前記と同様の光学特性の変化を引き起こして光漏れを生じさせることが分かった。

特にセルロースアセテートのような水酸基を有するポリマーでは、環境条件の変化の影響が大きいことが判明した。

光漏れを無くすためには、光学補償シートの光学特性の変化を小さくし、さらに光学補償シートに生じる温度分布を均一化すればよい。

この光学特性の変化は、光学補償シートの厚み、光弾性係数、環境条件の変化による仮想歪み、および弾性率に関係のあることがわかった。従って、光学補償シートの厚みを薄くし、光弾性係数を下げ、環境条件の変化による歪みを小さくし、そして弾性率を小さくすることで、光漏れは著しく低減されるのである。また、光学補償シートに生じる温度分布は、光学補償シートの熱伝導率を上げることで低減され、光漏れは低減される。

そして光漏れの問題の解決には、特にセルロースアセテートフィルムの厚みを薄くすることが有効であることがわかった。透過率は、この発現した複屈折とセルロースアセテートフィルムの厚みの積（位相差）と相関があり、位相差が大きくなるほど、透過率は大きくなる。従って、セルロースアセテートフィルムの厚みを薄くすることで、同じ複屈折が発現しても位相差が小さくなるため、額縁状の透過率上昇を小さくすることができる。しかし、あまりセルロースアセテートフィルムの厚さを薄くすると、フィルムのハンドリングが悪くなる等の問題を生じる。

光漏れの防止と、光学補償シートの生産時におけるハンドリングとのバランスを保つセルロースアセテートフィルムの厚みは以下の通りである。

本発明においては、光学補償シートに用いるセルロースアセテートフィルムの厚さを10乃至70  $\mu\text{m}$ の範囲に調節する。セルロースアセテートフィルムの厚さは、20乃至60  $\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、30乃至50  $\mu\text{m}$ の範囲にあることが最も好ましい。

セルロースアセテートフィルムの熱伝導率は1 W / (m · K) 以上であることが好ましい。

仮想歪みを小さくするには、セルロースアセテートフィルムを二軸延伸することによりポリマー分子の面配向を高めるか、もしくは、吸湿膨張係数を $30 \times 10^{-5} / \% \text{RH}$ 以下とすることが好ましい。セルロースアセテートフィルムの吸湿膨張係数は、 $15 \times 10^{-5} / \% \text{RH}$ 以下とすることがより好ましく、 $10 \times 10^{-5} / \% \text{RH}$ 以下とすることが最も好ましい。

セルロースアセテートフィルムの光弾性係数は、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Kg}$  以下であることが好ましい。

セルロースアセテートフィルムの弾性率は、 $3000 \text{ MPa}$  以下であることが好ましく、 $2500 \text{ MPa}$  以下であることがさらに好ましい。

(フィルムのレターデーション)

フィルムの  $R_e$  レターデーション値および  $R_{th}$  レターデーション値は、それぞれ、下記式 (I) および (II) で定義される。

$$(I) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式 (I) および (II) において、 $n_x$  は、フィルム面内の遅相軸方向 (屈折率が最大となる方向) の屈折率である。

式 (I) および (II) において、 $n_y$  は、フィルム面内の進相軸方向 (屈折率が最小となる方向) の屈折率である。

式 (II) において、 $n_z$  は、フィルムの厚み方向の屈折率である。

式 (I) および (II) において、 $d$  は、単位を  $\text{nm}$  とするフィルムの厚さである。

本発明では、セルロースアセテートフィルムの波長  $550 \text{ nm}$  で測定した  $R_e$  レターデーション値 ( $R_{e550}$ ) を  $0$  乃至  $200 \text{ nm}$  の範囲に、そして波長  $550 \text{ nm}$  で測定した  $R_{th}$  レターデーション値 ( $R_{th550}$ ) を  $70$  乃至  $400$  の範囲に調節する。

セルロースアセテートフィルムからなる光学補償シートでは、セルロースアセテートフィルムの波長  $550 \text{ nm}$  で測定した  $R_e$  レターデーション値 ( $R_{e550}$ ) を  $20$  乃至  $70 \text{ nm}$  に調節することが好ましい。

セルロースアセテートフィルム上に光学異方性層が設けられてなる光学補償シートでは、セルロースアセテートフィルムの波長  $550 \text{ nm}$  で測定した  $R_e$  レターデーション値 ( $R_{e550}$ ) を  $0$  乃至  $20 \text{ nm}$  の範囲に調節することが好ましい。

液晶表示装置に一枚の光学補償シートを使用する場合、セルロースアセテート

フィルムの波長550nmで測定したレターデーション値 ( $R_{th550}$ ) は150乃至400nmであることが好ましい。

液晶表示装置に二枚の光学補償シートを使用する場合、セルロースアセテートフィルムの波長550nmで測定した $R_{th}$ レターデーション値 ( $R_{th550}$ ) は70乃至250nmであることが好ましく、70乃至200nmであることがさらに好ましい。

波長550nmで測定したセルロースアセテートフィルムの複屈折率 ( $\Delta n : n_x - n_y$ ) は、0.00028乃至0.020であることが好ましく、0.00196乃至0.01375であることがより好ましく、0.00168乃至0.006875がさらに好ましく、0.00275乃至0.00458であることが最も好ましい。また、波長550nmで測定したセルロースアセテートフィルムの厚み方向の複屈折率  $\{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \}$  は、0.001乃至0.04であることが好ましい。

( $\lambda/4$ 板)

セルロースアセテートフィルムからなる光学補償シートを $\lambda/4$ 板として使用する場合は、波長450nmで測定したレターデーション値 ( $R_{e450}$ ) が100乃至125nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値 ( $R_{e590}$ ) が120乃至160nmであり、そして、 $R_{e590} - R_{e450} \geq 2$ nmの関係を満たすよう調節することが好ましい。 $R_{e590} - R_{e450} \geq 5$ nmであることがさらに好ましく、 $R_{e590} - R_{e450} \geq 10$ nmであることが最も好ましい。

波長450nmで測定したレターデーション値 ( $R_{e450}$ ) が108乃至120nmであり、波長550nmで測定したレターデーション値 ( $R_{e550}$ ) が125乃至142nmであり、波長590nmで測定したレターデーション値 ( $R_{e590}$ ) が130乃至152nmであり、そして、 $R_{e590} - R_{e550} \geq 2$ nmの関係を満たすことが好ましい。 $R_{e590} - R_{e550} \geq 5$ nmであることがさらに好ましく、 $R_{e590} - R_{e550} \geq 10$ nmであることが最も好ましい。また、 $R_{e550} - R_{e450} \geq 10$ nmであることも好ましい

さらに、本発明のλ/4板（光学補償シート）は、一枚で下記式を満足することが好ましい。

$$1 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$$

式中、 $n_x$ は、位相差板の面内の遅相軸方向の屈折率であり； $n_y$ は、位相差板の面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率であり；そして、 $n_z$ は、厚み方向の屈折率である。

以上のような光学的性質を有するセルロースアセテートフィルムは、後述のレターデーション上昇剤を含むセルロースアセテートフィルムで得られる。

セルロースアセテートフィルムのレターデーション値とその波長依存性は、（1）セルロースアセテートの組成（特に平均酢化度）の調整、（2）レターデーション上昇剤の種類と使用量の調整、および（3）フィルムの厚さにより制御できる。特に（2）のレターデーション上昇剤の使用によって、従来は光学的等方性と考えられていたセルロースアセテートフィルムを、位相差板として使用できるようになった。

以上のような光学的性質を有するセルロースアセテートフィルムは、以下に述べる材料と方法により製造することができる。

#### （セルロースアセテート）

本発明では、酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテートを使用する。酢化度は、59.5乃至61.3%であることが好ましい。

酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM: D-817-91（セルロースアセテート等の試験法）におけるアセチル化度の測定および計算に従う。

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

また、本発明に使用するセルロースアセテートは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる $M_w/M_n$ （ $M_w$ は質量平均分子量、 $M_n$ は数平均分子量）の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な $M_w/M_n$ の値としては、1.

0乃至1.7であることが好ましく、1.3乃至1.65であることがさらに好ましく、1.4乃至1.6であることが最も好ましい。

セルロースアセテートは、6位の置換度が高いことが好ましく、具体的には、0.88以上であることが好ましい。また、セルロースアセテートの2位、3位および6位の置換度の合計に対して、6位の置換度の割合が32%以上であることが好ましく、33%以上であることがさらに好ましく、34%以上であることが最も好ましい。

通常のセルロースアセテートの合成方法では、2位または3位のアセチル置換度の方が、6位のアセチル置換度よりも高い値になる。そのため、6位の置換度を高い値（0.88以上、あるいは全体の32%以上）とするためには、合成反応条件を特別に調節する必要がある。

具体的な反応条件としては、硫酸触媒の量を減らし、酢化反応の時間を長くすることが好ましい。硫酸触媒が多いと、酢化反応の進行が速くなるが、触媒量に応じてセルロースとの間に硫酸エステルが生成し、反応終了時に遊離して残存水酸基を生じる。硫酸エステルは、反応性が高い6位により多く生成する。そのため、硫酸触媒が多いと6位のアセチル置換度が小さくなる。従って、6位の置換度が高いセルロースアセテートを合成するためには、可能な限り硫酸触媒の量を削減し、それにより低下した反応速度を補うため、反応時間を延長する必要がある。

セルロースアセテートの2位、3位および6位のアセチル置換度は、セルロースアセテートをプロピオニル化処理した後、 $^{13}\text{C}$ -NMRによる測定によって求めることができる。測定方法の詳細については、手塚他 (Carbohydr. Res. 273(1995)83-91) に記載がある。

6位の置換度が高いセルロースアセテートについては、特開平11-5851号公報（特に合成例1～3）に記載がある。

#### (レターデーション上昇剤)

セルロースアセテートフィルム of レターデーションを調整するため、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物をレターデーション上昇剤として使用する。

る。

芳香族化合物は、セルロースアセテート100質量部に対して、0.01乃至20質量部の範囲で使用する。芳香族化合物は、セルロースアセテート100質量部に対して、0.05乃至15質量部の範囲で使用するが好ましく、0.1乃至10質量部の範囲で使用するがさらに好ましい。二種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。

芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

芳香族炭化水素環は、6員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。

芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。

芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が好ましく、ベンゼン環および1, 3, 5-トリアジン環がさらに好ましい。

芳香族化合物は、少なくとも一つの1, 3, 5-トリアジン環を有することが特に好ましい。

芳香族化合物が有する芳香族環の数は、2乃至20であることが好ましく、2乃至12であることがより好ましく、2乃至8であることがさらに好ましく、2乃至6であることが最も好ましい。

二つの芳香族環の結合関係は、(a) 縮合環を形成する場合、(b) 単結合で

直結する場合および (c) 連結基を介して結合する場合に分類できる (芳香族環のため、スピロ結合は形成できない)。結合関係は、(a) ~ (c) のいずれでもよい。

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

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

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

c 1 :  $-CO-O-$

c 2 :  $-CO-NH-$

c 3 :  $-アルキレン-O-$

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

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

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

c 7 : -O-アルキレン-O-

c 8 : -CO-アルケニレン-

c 9 : -CO-アルケニレン-NH-

c 10 : -CO-アルケニレン-O-

c 11 : -アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-

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

c 13 : -O-CO-アルキレン-CO-O-

c 14 : -NH-CO-アルケニレン-

c 15 : -O-CO-アルケニレン-

芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびエタンスルホニルが含まれる。脂肪族アミド基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。

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

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

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

脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイルおよびジエチルスルファモイルが含まれる。脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイドが含まれる。非芳香族性複素環基の例には、ピペリジノおよびモルホリノが含まれる。

レターデーション上昇剤の分子量は、300乃至800であることが好ましい。レターデーション上昇剤の沸点は、260℃以上であることが好ましい。沸点は、市販の測定装置（例えば、TG/DTA100、セイコー電子工業（株）製）を用いて測定できる。レターデーション上昇剤の具体例については、特開2000-111914号、同2000-275434号の各公報およびPCT/JPO0/02619号明細書に記載がある。

#### (赤外線吸収剤)

各波長におけるレターデーション値を調整するため、赤外線吸収剤をセルロースアセテートフィルムに添加することができる。

赤外線吸収剤は、セルロースアセテート100重量部に対して、0.01乃至5重量部の範囲で使用することが好ましく、0.02乃至2重量部の範囲で使用することがより好ましく、0.05乃至1重量部の範囲で使用することがさらに好ましく、0.1乃至0.5重量部の範囲で使用することが最も好ましい。二種類以上の赤外線吸収剤を併用してもよい。

赤外線吸収剤は、750乃至1100nmの波長領域に最大吸収を有することが好ましく、800乃至1000nmの波長領域に最大吸収を有することがさらに好ましい。赤外線吸収剤は、可視領域に実質的に吸収を有していないことが好ましい。

赤外線吸収剤としては、赤外線吸収染料または赤外線吸収顔料を用いることが好ましく、赤外線吸収染料を用いることが特に好ましい。

赤外線吸収染料には、有機化合物と無機化合物が含まれる。有機化合物である赤外線吸収染料を用いることが好ましい。有機赤外線吸収染料には、シアニン化合物、金属キレート化合物、アミニウム化合物、ジイモニウム化合物、キノン化合物、スクアリリウム化合物およびメチン化合物が含まれる。赤外線吸収染料については、色材、61〔4〕215-226（1988）、および化学工業、43-53（1986、5月）に記載がある。

赤外線吸収機能あるいは吸収スペクトルの観点で染料の種類を検討すると、ハロゲン化銀写真感光材料の技術分野で開発された赤外線吸収染料が優れている。ハロゲン化銀写真感光材料の技術分野で開発された赤外線吸収染料には、ジヒドロペリミジンスクアリリウム染料（米国特許5380635号明細書および特願平8-189817号明細書記載）、シアニン染料（特開昭62-123454号、同3-138640号、同3-211542号、同3-226736号、同5-313305号、同6-43583号の各公報、特願平7-269097号明細書および欧州特許0430244号明細書記載）、ピリリウム染料（特開平3-138640号、同3-211542号の各公報記載）、ジイモニウム染料（特開平3-138640号、同3-211542号の各公報記載）、ピラゾロピリドン染料（特開平2-282244号記載）、インドアニリン染料（特開平5-323500号、同5-323501号の各公報記載）、ポリメチン染料（特開平3-26765号、同4-190343号の各公報および欧州特許377961号明細書記載）、オキシノール染料（特開平3-9346号明細書記載）、アントラキノン染料（特開平4-13654号明細書記載）、ナフトロシアニン色素（米国特許5009989号明細書記載）およびナフトラクタム染料（欧州特許568267号明細書記載）が含まれる。

#### （セルロースアセテートフィルムの製造）

セルロースアセテートフィルムは溶液流延法により製造することが好ましい。流延の溶媒として有機溶媒を用いるソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを製造することがさらに好ましい。ソルベントキャスト法では、セルロースアセテートを有機溶媒に溶解した溶液（ドープ）を用いてフィルムを

製造する。

有機溶媒は、炭素原子数が3乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が3乃至12のエステルおよび炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。

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

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

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

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

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

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

二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

一般的な方法でセルロースアセテート溶液を調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度（常温または高温）で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。

セルロースアセテートの量は、得られる溶液中に10乃至40質量%含まれるように調整する。セルロースアセテートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

溶液は、常温（0乃至40℃）でセルロースアセテートと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースアセテートと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60乃至200℃であり、さらに好ましくは80乃至110℃である。

各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用して容器を加圧することもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。

加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。

容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。

容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り

出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもセルロースアセテートを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でセルロースアセテートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。

冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアセテートを攪拌しながら徐々に添加する。

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

次に、混合物を $-100$ 乃至 $-10^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $-80$ 乃至 $-10^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-50$ 乃至 $-20^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $-50$ 乃至 $-30^{\circ}\text{C}$ ）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（ $-75^{\circ}\text{C}$ ）や冷却したジエチレングリコール溶液（ $-30$ 乃至 $-20^{\circ}\text{C}$ ）中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアセテートと有機溶媒の混合物は固化する。

冷却速度は、 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが好ましく、 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることがさらに好ましく、 $12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、 $10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が理論的な上限であり、 $1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が技術的な上限であり、そして $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

さらに、これを $0$ 乃至 $200^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $0$ 乃至 $150^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0$ 乃至 $120^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $0$ 乃至 $50^{\circ}\text{C}$ ）に加温すると、有機溶媒中にセルロースアセテートが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。

加温速度は、 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが好ましく、 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることがさらに好ましく、 $12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが最も好ましい。加温速度は、速い

ほど好ましいが、 $10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が理論的な上限であり、 $1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が技術的な上限であり、そして $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。

以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不十分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

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

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

調製したセルロースアセテート溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを製造する。

ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が18乃至35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げることが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。

ドープは、表面温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに100から160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。

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

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

また、二個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成形したフィルム

を剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行うことにより、フィルムを作製することもできる。例えば、特公昭44-20235号明細書に記載の方法を挙げることができる。

流延するセルロースアセテート溶液は同一の溶液を用いてもよいし、異なるセルロースアセテート溶液を用いてもよい。複数のセルロースアセテート層に機能をもたせるためには、その機能に応じたセルロースアセテート溶液を、それぞれの流延口から押し出せばよい。

さらに本発明のセルロースアセテート溶液は、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、紫外線吸収層、偏光層など）と同時に流延することもできる。

従来の単層液では、必要なフィルム厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースアセテート溶液を押し出すことが必要であり、その場合セルロースアセテート溶液の安定性が悪くて固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良となったりして問題となることが多かった。複数のセルロースアセテート溶液を流延口から流延することにより、高粘度の溶液を同時に支持体上に押し出すことができ、平面性も良化し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースアセテート溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができる。

セルロースアセテートフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート (TPP) およびトリクレジルホスフェート (TCP) が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート (DMP)、ジエチルフタレート (DEP)、ジブチルフタレート (DBP)、ジオクチルフタレート (DOP)、ジフェニルフタレート (DPP) およびジエチルヘキシルフタレート (DEHP) が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル (OACTE) およびO-アセチルクエン酸トリブチル (OACTB) が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレ

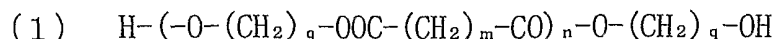
イン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤（DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP）が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。

可塑剤の添加量は、セルロースアセテートの量の0.1乃至25質量%であることが好ましく、1乃至20質量%であることがさらに好ましく、3乃至15質量%であることが最も好ましい。

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

#### [ポリエステルウレタン]

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

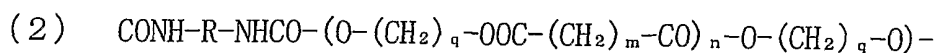


式中、qは、2乃至4の整数を表し；mは、2乃至4の整数を表し；nは、1乃至100の整数を表す。

さらに詳細に述べると、その構成ポリエステルは、グリコール成分が、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、または1,4-ブタンジオールであ

り、二塩基性酸成分は、コハク酸、グルタル酸、またはアジピン酸からなる両未満ヒドロキシ基を有するポリエステルであり、その重合度  $n$  は 1 ~ 100 の範囲にある。重合度  $n$  は、1 ~ 100 の範囲にあればよいが、その最適な重合度は、用いるグリコールおよび二塩基性酸の種類により若干異なり、ポリエステルの分子量として 1000 乃至 4500 の範囲となることが特に好ましい。

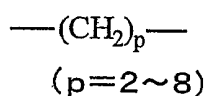
ジクロロメタン可溶のポリエステルウレタン樹脂は、(1) 式のポリエステルとジイソシアナートとの反応により得られ、一般式としては (2) 式で表されるような繰返し単位の化合物である。



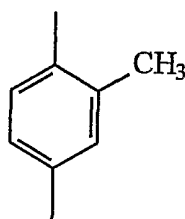
式中、 $q$  は、2 乃至 4 の整数を表し； $m$  は、2 乃至 4 の整数を表し； $n$  は、1 乃至 100 の整数を表し； $R$  は、2 価の原子団残基を表わす。

2 価の原子団残基の例としては、例えば下式のようなものが挙げられる。

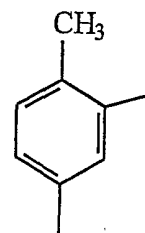
(R1)



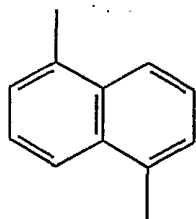
(R2)



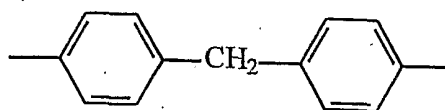
(R3)



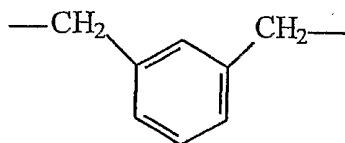
(R4)



(R5)



(R6)



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

ポリエステルウレタン樹脂の分子量は、2000乃至50000の範囲にあることが好ましく、成分ポリエステル類またはこれらの連結グループであるジイソシアナート成分の種類、分子量などにより適宜選定する。ポリエステルウレタン樹脂の分子量は、セルロースアセテートフィルム of 機械的物性の向上とセルロースアセテートに対する相溶性の点で、5000乃至15000の範囲にあることがさらに好ましい。

ジクロロメタン可溶性ポリエステルウレタンの合成は、(1)式で表わされるポリエステルジオール類とジイソシアナートとを混合し、攪拌下加熱することにより容易に得ることができる。

(1)式で表わされるポリエステル類は、相当する二塩基性酸もしくはそのアルキルエステル類と、グリコール類とのポリエステル化反応もしくはエステル交換反応による熱溶融縮合法、あるいは、これらの酸の酸クロリドとグリコール類との界面縮合法のいずれかの方法により、末端基がヒドロキシル基となるよう適宜調整すれば容易に合成できる。

本発明に用いるジクロロメタン可溶性ポリエステルウレタン樹脂は、酢化度58%以上のセルロースアセテートと極めて相溶性がよい。樹脂の構造により若干の相異は認められるが、ポリエステルウレタンの分子量が10000以下の場合

、酢酸繊維素100質量部に対してポリエステルウレタン200質量部でも相溶する。

従って、ポリエステルウレタン樹脂をセルロースアセテートに混合し、その皮膜の機械的物性を改善しようとする場合、ポリエステルウレタン樹脂の含有量は、ウレタン樹脂の種類、分子量、所望の機械的物性により適当に定めればよい。

セルロースアセテートの特性を保持したまま機械的物性を改善しようとする場合には、セルロースアセテート100質量部に対して、ポリエステルウレタン樹脂を0.1乃至30質量部の範囲で含有させることが好ましい。

また、このポリエステルウレタン樹脂は、少なくとも180℃までは安定で熱分解しない。このジクロロメタン可溶性のポリエステルウレタン類は、酢化度が58%以上のセルロースアセテートに対して極めて相溶性がよい。従って、両者を混合して製膜すると、極めて透明度の高いフィルムが得られる。しかも、これらのポリエステルウレタン類は、その平均分子量が高いため、従来の低分子の可塑剤とは異なり、高温においても揮発性は殆んどない。従って、これらの混合物より製膜して得られた皮膜は、その後の加工において、従来の可塑剤においてみられた可塑剤の揮発や、移行による不都合が少ない。

ポリエステルウレタンをセルロースアセテートフィルムに添加することにより、高温および低温における耐折強度および引裂き強度が大きくなり、そして、フィルムが裂けるような不都合がなくなる。従来、皮膜の耐折強度や引裂き強度を向上するのに、低分子可塑剤が用いられていた。この方法では、常温、高温状態においてはある程度の効果はあるが、低温、高温状態においては皮膜の柔軟性がなくなり、必ずしも満足すべき結果は得られなかった。さらに、低分子可塑剤により機械的性質の改善を試みると、可塑剤の添加量と共に引張り強度の様な機械的性質が著しく低下するのが一般的であった。

ジクロロメタン可溶性ポリエステルウレタン樹脂をセルロースアセテートに添加した場合は、樹脂の添加量と共に若干の引張り強度の低下は認められるが、低分子可塑剤添加の場合と比較して、明らかに強度の低下が少く、無添加の場合とほぼ同等の耐折強度の大きい強靱なフィルムが得られる。さらに、このポリエステルウレタンを混合することにより、低温、高温における可塑剤の移行を防止で

きる。そのため、フィルム相互が接着せず、かつ非常に柔軟性があり、しわもきしむことのない透明で光沢のあるフィルムが得られる。

#### (高熱伝導性粒子)

セルロースアセテートフィルムの熱伝導率は、 $1\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  以上であることが好ましい。熱伝導率の値は、高ければ高いほど好ましいが、下記の方法で調節する場合には、 $10\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  以下であるのが一般的である。

セルロースアセテートフィルムの熱伝導率を制御するために、セルロースアセテートフィルムの作製に用いる(ドーパ)に高熱伝導性粒子を添加することが好ましい。また、熱伝導率を制御するために、セルロースアセテートフィルムの一方の面に、高熱伝導性粒子を含む熱伝導層を別に設けても良い。熱伝導層は高熱伝導性粒子を含むポリマーを、セルロースアセテートと共流延することにより設けても良いし、セルロースアセテートフィルムに塗布することにより設けても良い。

高熱伝導性粒子の材質の例としては、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化マグネシウム、炭化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、炭素、ダイヤモンド、および金属などを挙げることができる。フィルムの透明性を損なわないために、透明な粒子を用いることが好ましい。

高熱伝導性粒子のセルロースアセテートフィルムへの配合量は、セルロースアセテート100質量部に対して5乃至100質量部の範囲にあることが好ましい。配合量が5質量部未満であると熱伝導の向上が乏しく、また配合量が50質量部を超えると、生産性の面で困難かつセルロースアセテートフィルムが脆いものになってしまう。

高熱伝導性粒子の平均粒径は $0.05$ 乃至 $80\ \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.1$ 乃至 $10\ \mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましい。球状の粒子を用いても良いし、針状の粒子を用いても良い。

本発明において、セルロースアセテートフィルムの熱伝導率は、以下のようにして測定した。

セルロースアセテートフィルムをT O - 3型ヒーターケースと銅板との間に挟み、フィルム厚みの10%を圧縮する。次いで銅製ヒーターケースに電力5Wをかけて4分間保持し、銅製ヒーターケースと銅板との温度差を測定する。熱伝導率は、下式により計算した。

$$\text{熱伝導率} \{ W / (m \cdot K) \} = \{ \text{電力} (W) \times \text{厚み} (m) \} / \{ \text{温度差} (K) \times \text{測定面積} (m^2) \}$$

#### (セルロースアセテートフィルムの延伸処理)

セルロースアセテートフィルムを、レターデーシヨンの調製および仮想歪みの低減のために延伸処理することが好ましい。フィルムを延伸することにより、延伸方向の仮想歪みが低減できる。従って、面内すべての方向で歪みを低減するために、フィルムを二軸延伸することがさらに好ましい。

セルロースアセテートフィルムを、3乃至100%の範囲の延伸倍率で延伸することが好ましい。

二軸延伸には、同時二軸延伸法と逐次二軸延伸法がある。連続製造の観点から逐次二軸延伸方法が好ましい。二軸延伸方法においては、ドープを流延した後、バンドもしくはドラムよりフィルムを剥ぎ取り、幅方向に延伸した後、長手方向に延伸がされる。この延伸は、長手方向、次いで幅方向の順序で行っても良い。

幅方向に延伸する方法は、例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、同4-284211号、同4-298310号、および同11-48271号などに記載されている。フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施する。加熱温度は、フィルムのガラス転移温度以下であることが好ましい。フィルムは、乾燥中の処理で延伸することができ、特に溶媒が残存する場合には有効である。長手方向の延伸の場合、例えば、フィルムの搬送ローラーの速度を調節して、フィルムの剥ぎ取り速度よりもフィルムの巻き取り速度の方を速くするとフィルムは延伸される。幅方向の延伸の場合、フィルムの巾をセンターで保持しながら搬送して、センターの巾を徐々に広げることによってもフィルムを延伸できる。フィルムの乾燥後に、延伸機を用いて延伸すること（好ましくはロング延伸機を用いる一軸延伸）もできる。フィルムの延伸倍率（元の長さに対

する延伸による増加分の比率)は、5乃至50%の範囲にあることが好ましく、10乃至40%の範囲にあることがさらに好ましく、15乃至35%の範囲にあることが最も好ましい。

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

#### (吸湿膨張係数)

吸湿膨張係数は、一定温度下において相対湿度を変化させた時の試料の長さの変化量を示す。

額縁状の透過率上昇を防止するために、セルロースアセテートフィルムの吸湿膨張係数は、 $30 \times 10^{-5} / \%RH$ 以下とすることが好ましく、 $15 \times 10^{-5} / \%RH$ 以下とすることが更に好ましく、 $10 \times 10^{-5} / \%RH$ 以下とすることが最も好ましい。また、吸湿膨張係数は小さい方が好ましいが、通常は、 $1.0 \times 10^{-5} / \%RH$ 以上の値である。

吸湿膨張係数の測定方法について以下に示す。作製したポリマーフィルム(位相差板)から幅5mm、長さ20mmの試料を切り出し、片方の端を固定して25℃、20%RH( $R_0$ )の雰囲気下にぶら下げた。他方の端に0.5gの重りをぶら下げて、10分間放置し長さ( $L_0$ )を測定した。次に、温度は25℃のまま、湿度を80%RH( $R_1$ )にして、長さ( $L_1$ )を測定した。吸湿膨張係数は下式により算出した。測定は同一試料につき10サンプル行い、平均値を採用した。

$$\text{吸湿膨張係数} [ / \%RH ] = \{ (L_1 - L_0) / L_0 \} / (R_1 - R_0)$$

上記吸湿による寸度変化は、ポリマーフィルム中の自由体積を小さくすればよいことを見出した。自由体積を大きく左右するのは、製膜時の残留溶剂量であり、少ない方が寸度変化は少ない。

残留溶剤を減らすための一般的な手法は、高温かつ長時間で乾燥することである

が、あまり長時間であると、当然のことながら生産性が落ちる。従ってセルロースアセテートフィルムに対する残留溶剤の量は、0.01乃至1質量%の範囲にあることが好ましく、0.02乃至0.07質量%の範囲にあることがさらに好ましく、0.03乃至0.05質量%の範囲にあることが最も好ましい。

上記残留溶剤量を制御することにより、光学補償能を有する偏光板を安価に高い生産性で製造することができる。

また、上記吸湿による寸度変化を小さくする別な方法として、疎水基を有する化合物を添加することが好ましい。疎水基を有する素材としては、分子中にアルキル基やフェニル基のような疎水基を有する素材であれば特に制限はないが、前記のセルロースアセテートフィルムに添加する可塑剤や劣化防止剤の中で該当する素材が特に好ましく用いられる。これら好ましい素材の例としては、トリフェニルフォスフェート (TPP)、トリベンジルアミン (TBA) などを挙げるができる。

これらの疎水基を有する化合物の添加量は、調整する溶液 (ドープ) に対して0.01乃至10質量%の範囲にあることが好ましく、0.1乃至5質量%の範囲にあることがさらに好ましく、1乃至3質量%の範囲にあることが最も好ましい。

残留溶剤量は、一定量の試料をクロロフォルムに溶解し、ガスクロマトグラフ (GC18A、島津製作所 (株) 製) を用いて測定した。

溶液流延法では、ポリマー材料を有機溶媒に溶解した溶液 (ドープ) を用いてフィルムを製造する。溶液流延法での乾燥は、後述するように、ドラム (またはバンド) 面での乾燥と、フィルム搬送時の乾燥に大きく分かれる。ドラム (またはバンド) 面での乾燥時には、使用している溶剤の沸点を越えない温度 (沸点を越えると泡となる) でゆっくりと乾燥させることが好ましい。また、フィルム搬送時の乾燥は、ポリマー材料のガラス転移点 $\pm 30^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $\pm 20^{\circ}\text{C}$ で行うことが好ましい。

(セルロースアセテートフィルムの表面処理)

セルロースアセテートフィルムには、表面処理を施すことが好ましい。表面処

理の例として、ケン化処理、プラズマ処理、火炎処理、および紫外線照射処理が挙げられる。ケン化処理には、酸ケン化処理およびアルカリケン化処理が含まれる。プラズマ処理にはコロナ放電処理およびグロー放電処理が含まれる。また、特開平7-333433号明細書に記載のように、下塗り層を設けることも好ましく利用される。

表面処理後のフィルムの表面エネルギーは、 $55 \text{ mN/m}$ 以上であることが好ましく、 $60 \text{ mN/m}$ 以上 $75 \text{ mN/m}$ 以下であることが更に好ましい。このセルロースアセテートフィルムを偏光板の透明保護膜とすることにより、偏光膜とセルロースアセテートフィルムの接着性を向上させることができる。セルロースアセテートフィルム上に光学異方性層を設ける場合、従来ではセルロースアセテートフィルムと配向膜との接着性を確保するために、両者の間にゼラチン下塗り層を設ける必要があったが、表面エネルギーが $55$ 乃至 $75 \text{ mN/m}$ であるセルロースアセテートフィルムを用いることにより、ゼラチン下塗り層を不要とすることができる。フィルムの平面性を保持する観点から、これら処理においてセルロースアセテートフィルムの温度を $T_g$ （ガラス転移温度）以下、具体的には $150^\circ\text{C}$ 以下とすることが好ましい。

光学補償シートを偏光板の透明保護膜として使用する場合、偏光膜との接着性の観点から、セルロースアセテートフィルムに酸処理またはアルカリ処理、すなわち鹼化処理をすることが特に好ましい。

固体の表面エネルギーは、「ぬれの基礎と応用」（リアライズ社 1989. 12. 10発行）に記載のように接触角法、湿潤熱法、および吸着法により求めることができる。本発明のセルロースアセテートフィルムの場合、接触角法を用いることが好ましい。具体的には、表面エネルギーが既知である2種の溶液をセルロースアセテートフィルムに滴下し、液滴の表面とフィルム表面との交点において、液滴に引いた接線とフィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と定義し、計算によりフィルムの表面エネルギーを算出できる。

アルカリ鹼化処理は、フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。

アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げら

れ、水酸化イオンの規定濃度は、0.1乃至3.0Nの範囲にあることが好ましく、0.5乃至2.0Nの範囲にあることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温乃至90℃の範囲にあることが好ましく、40乃至70℃の範囲にあることがさらに好ましい。

アルカリは、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムのようなアルカリ金属の水酸化物であることが好ましい。水溶液のpHは、10以上であることが好ましい。アルカリ処理は、アルカリ水溶液に、少なくともセルロースアセテートフィルムの偏光膜側の面を浸漬して実施することが好ましいが、両面をアルカリ処理しても良い。浸漬時間は、1ないし300秒であることが好ましく、5ないし240秒であることがさらに好ましい。処理温度は、25ないし70℃であることが好ましく、35ないし60℃であることがさらに好ましい。浸漬終了後、セルロースアセテートフィルムを水で洗浄することが好ましい。

片面だけをアルカリ処理する場合、アルカリ塗布後に水洗を実施することが好ましい。この場合、アルカリ塗布液の溶媒は、セルロースアセテートフィルムを膨潤させないことが好ましく、具体的にはアルコール（例、イソプロパノール、ブタノール）が好ましい。また、塗布性やアルカリ溶解度を向上させるため、プロピレングリコールや水を加えた混合溶媒を用いてもよい。

このような鹼化処理を施すことで、セルロースアセテートフィルムの鹼化処理前後でのRe550の変化を3nm以下とすることができる。さらに、鹼化処理に使用するアルカリ液が、処理後に黄色に変色する問題も生じない。

コロナ放電処理は、高電圧発生装置に接続した電極と誘電体ロールの間に高電圧を印加して、電極と誘電体ロールの間に発生したコロナ放電中にセルロースアセテートフィルムを置くか、あるいは移動させることにより行われる。また、本明細書では電極と誘電体ロール間に印加する高電圧の周波数を放電周波数と記載する。コロナ放電処理は大気中で行うと簡便であるが、必要に応じて処理装置を密閉あるいは半密閉状態にして、他のガスで充満させた状態か、他のガスと大気が混合した状態で処理することもできる。ガスの例として窒素ガス、アルゴンガス、酸素ガスが挙げられる。

コロナ放電処理において、放電周波数は、一般的に50Hz～5000kHz

であり、5 kHz～数100 kHzがより好ましい。コロナ処理において、放電周波数が低すぎると、放電が不安定になり、かつセルロースアセテートフィルムにピンホールが生じるために好ましくない。また、放電周波数が高すぎると、インピーダンスマッチングのための追加装置が必要となり、装置の価格が高くなるために好ましくない。

通常の濡れ性改良の為には、セルロースアセテートフィルムのコロナ放電処理を、 $0.001 \text{ kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分}/\text{m}^2 \sim 5 \text{ kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分}/\text{m}^2$  とすることが好ましく、 $0.01 \text{ kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分}/\text{m}^2 \sim 1 \text{ kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分}/\text{m}^2$  とすることがさらに好ましい。電極と誘電体ロールの間隔は0.5乃至2.5 mmであることが好ましく、1.0乃至2.0 mmであることがさらに好ましい。

グロー放電処理は、低圧ガス中において、一対以上の電極間に高電圧を印加して、電極間に発生したグロー放電中にセルロースアセテートフィルムを置くか、あるいは移動させることにより行われる。

グロー放電処理における、ガスの圧力は、一般的に0.005～20 Torrの範囲であり、0.02～2 Torrの範囲がより好ましい。圧力が低すぎると表面処理効果が低下する。圧力が高すぎると過大電流が流れ、スパークがおこりやすく危険であり、セルロースアセテートフィルムが破壊される恐れもある。放電は、真空タンク中で1対以上の空間を置いて配置された金属板或いは金属棒間に高電圧を印加することにより生じる。この電圧は、雰囲気気体の組成、圧力により色々な値をとり得るものであるが、通常上記圧力範囲内では、500～5000 Vの間で安定な定常グロー放電が起こる。接着性を向上させるために、印加電圧の範囲を2000～4000 Vにすることが好ましい。また、一般的な放電周波数は、直流から数1000 MHzであり、50 Hz～20 MHzであることが好ましい。所望の接着強度を得るために、被処理物のグロー放電処理を $0.01 \text{ kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分}/\text{m}^2 \sim 5 \text{ kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分}/\text{m}^2$  とすることが好ましく、 $0.15 \text{ kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分}/\text{m}^2 \sim 1 \text{ kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分}/\text{m}^2$  とすることがさらに好ましい。

紫外線照射処理は、セルロースアセテートフィルムに紫外線を照射することにより行われる。紫外線照射処理において、フィルムの表面温度が150℃前後にまで上昇することで性能上問題なければ、光源として主波長が365 nmの高圧

水銀ランプを使用することができる。低温度処理が必要とされる場合には主波長が254 nmの低圧水銀ランプを使用することが好ましい。またオゾンレスタイプの高圧水銀ランプ、および低圧水銀ランプを使用することも可能である。処理光量に関しては、処理光量が多い程フィルムと被接着層との接着力は向上するが、光量の増加に伴いフィルムが着色し、またフィルムが脆くなるという問題が発生する。従って、365 nmを主波長とする高圧水銀ランプを使用する場合、照射光量は20~10000 (mJ/cm<sup>2</sup>) が好ましく、50~2000 (mJ/cm<sup>2</sup>) がさらに好ましい。254 nmを主波長とする低圧水銀ランプを使用する場合、照射光量は100~10000 (mJ/cm<sup>2</sup>) が好ましく、300~1500 (mJ/cm<sup>2</sup>) がさらに好ましい。

#### (光学異方性層を有する光学補償シート)

本発明の光学異方性層を有する光学補償シートは、セルロースアセテートフィルム上に、液晶性化合物から形成された光学異方性層を設けることにより作製することができる。セルロースアセテートフィルムと、その上に設ける光学異方性層との間に、配向膜を設けることが好ましい。配向膜は本発明で用いる液晶性化合物を一定の方向に配向させる働きをする。従って、配向膜は本発明の光学補償シートを製造する上では必須である。しかし、液晶性化合物を配向後にその配向状態を固定してしまえば、配向膜はその役割を果たしているために、光学補償シートの構成要素としては必ずしも必須のものではない。すなわち、配向状態が固定された配向膜上の光学異方性層のみをセルロースアセテートフィルム上に転写して光学補償シートを作製することも可能である。

#### (配向膜)

配向膜は、液晶性化合物の配向方向を規定する機能を有する。配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・ブロジェット法（LB膜）による有機化合物（例、 $\omega$ -トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリル酸メチル）の累積のような手段で、設けることができ

る。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。配向膜は、ポリマーのラビング処理により形成することが好ましい。

配向膜は、ポリマーのラビング処理により形成することが好ましい。ポリビニルアルコールが、好ましいポリマーである。疎水性基が結合している変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。

配向膜は、一種類のポリマーから形成することもできるが、架橋された二種類のポリマーからなる層をラビング処理することにより形成することがさらに好ましい。少なくとも一種類のポリマーとして、それ自体架橋可能なポリマーか、架橋剤により架橋されるポリマーのいずれかを用いることが好ましい。

配向膜は、官能基を有するポリマーあるいはポリマーに官能基を導入したものを、光、熱、PH変化等により、ポリマー間で反応させて形成するか；あるいは、反応活性の高い化合物である架橋剤を用いてポリマー間に架橋剤に由来する結合基を導入して、ポリマー間を架橋することにより形成することができる。

このような架橋は、上記ポリマーまたはポリマーと架橋剤の混合物を含む配向膜塗布液を、セルロースアセテートフィルム上に塗布したのち、加熱等を行なうことにより実施される。最終商品（光学補償シート）で耐久性が確保できれば良いので、配向膜をセルロースアセテートフィルム上に塗設した後から、光学補償シートを得るまでのいずれの段階で架橋させる処理を行なっても良い。

配向膜上に形成される液晶性化合物からなる層（光学異方性層）の配向性を考えると、液晶性化合物を配向させたのちに、充分架橋を行なうことも好ましい。

配向膜の架橋は、セルロースアセテートフィルム上に配向膜塗布液を塗布し、加熱乾燥することで行われることが一般的である。この塗布液の加熱温度を低く設定して、光学異方性層を形成する際の加熱処理の段階で配向膜の充分な架橋を行うことが好ましい。

配向膜に用いるポリマーとしては、それ自体架橋可能なポリマーあるいは架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができる。勿論両方可可能なポリマーもある。ポリマーの例としては、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸／メタクリル酸共重合体、スチレン／マレインイミド共重合体、ポリビニルア

ルコール及び変性ポリビニルアルコール、ポリ（N-メチロールアクリルアミド）、スチレン/ビニルトルエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル/塩化ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびポリカーボネート等のポリマー、およびシランカップリング剤等の化合物を挙げることができる。

好ましいポリマーの例としては、ポリ（N-メチロールアクリルアミド）、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーが挙げられる。ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールを用いることが好ましく、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールを用いることがさらに好ましい。

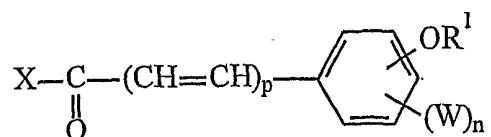
また、重合度の異なるポリビニルアルコールまたは変性ポリビニルアルコールを二種類併用することが最も好ましい。

ポリビニルアルコールの例としては、鹼化度が70乃至100%の範囲にあるポリビニルアルコールが挙げられる。一般に鹼化度は80乃至100%の範囲にあり、85乃至95%の範囲にあることがさらに好ましい。また、ポリビニルアルコールの重合度は、100乃至3000の範囲にあることが好ましい。

変性ポリビニルアルコールの例としては、共重合変性、連鎖移動による変性、またはブロック重合による変性をしたポリビニルアルコールなどを挙げることができる。共重合変性する場合の変性基の例としては、 $\text{COONa}$ 、 $\text{Si}(\text{OX})_3$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ などが挙げられる。連鎖移動による変性をする場合の変性基の例としては、 $\text{COONa}$ 、 $\text{SH}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ などが挙げられる。また、ブロック重合による変性をする場合の変性基の例としては、 $\text{COOH}$ 、 $\text{CONH}_2$ 、 $\text{COOR}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5$ などが挙げられる。

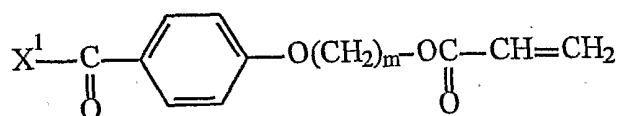
これらの中でも、鹼化度が80乃至100%の範囲にある未変性もしくは変性ポリビニルアルコールが好ましい。また、鹼化度が85乃至95%の範囲にある未変性ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールがさらに好ましい。

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



式中、 $\text{R}^1$  は、アルキル基、アクリロイルアルキル基、メタクリロイルアルキル基、またはエポキシアルキル基を表わし； $\text{W}$ は、ハロゲン原子、アルキル基、またはアルコキシ基を表わし； $\text{X}$ は、活性エステル、酸無水物、または酸ハロゲン化物を形成するために必要な原子群を表わし； $p$ は、0または1を表わし；そして $n$ は、0乃至4の整数を表わす。

上記の特定の変性ポリビニルアルコールは、さらに下記一般式で表わされる化合物によるポリビニルアルコールの変性物であることが好ましい。



式中、 $\text{X}^1$  は、活性エステル、酸無水物、または酸ハロゲン化物を形成するために必要な原子群を表わし、そして $m$ は2乃至24の整数を表わす。

これらの一般式により表される化合物と反応させるために用いるポリビニルアルコールとしては、前述の、未変性のポリビニルアルコール、および、共重合変性したもの、即ち連鎖移動により変性したもの、ブロック重合による変性をしたものなどのポリビニルアルコールの変性物を挙げるができる。特定の変性ポリビニルアルコールの好ましい例は、特開平9-152509号明細書に詳しく

記載されている。

これらポリマーの合成方法、可視吸収スペクトル測定、および変性基導入率の決定方法等は、特開平8-338913号公報に詳しく記載がある。

架橋剤の例としては、アルデヒド類、N-メチロール化合物、ジオキサン誘導体、カルボキシル基を活性化することにより作用する化合物、活性ビニル化合物、活性ハロゲン化合物、イソオキサゾール類、およびジアルデヒド澱粉などを挙げることができる。アルデヒド類の例としては、ホルムアルデヒド、グリオキサール、およびグルタルアルデヒドが挙げられる。N-メチロール化合物の例としては、ジメチロール尿素およびメチロールジメチルヒダントインが挙げられる。ジオキサン誘導体の例としては、2,3-ジヒドロキシジオキサンが挙げられる。カルボキシル基を活性化することにより作用する化合物の例としては、カルベニウム、2-ナフタレンスルホナート、1,1-ビスピロリジノー1-クロロピリジニウム、および1-モルホリノカルボニル-3-(スルホナトアミノメチル)が挙げられる。活性ビニル化合物の例としては、1,3,5-トリアクロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス(ビニルスルホン)メタン、およびN,N'-メチレンビス- $[\beta$ -(ビニルスルホニル)プロピオンアミド]が挙げられる。そして、活性ハロゲン化合物の例としては、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンが挙げられる。これらは、単独または組合せて用いることができる。

これらは上記水溶性ポリマー、特にポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール(上記特定の変性物も含む)と併用する場合に好ましい。生産性を考慮した場合、反応活性の高いアルデヒド類、とりわけグルタルアルデヒドの使用が好ましい。

ポリマーに対する架橋剤の添加量に特に限定はない。耐湿性は、架橋剤を多く添加した方が良化傾向にある。しかし、架橋剤をポリマーに対して50質量%以上添加した場合には、配向膜としての配向能が低下する。従って、ポリマーに対する架橋剤の添加量は、0.1乃至20質量%の範囲にあることが好ましく、0.5乃至15質量%の範囲にあることがさらに好ましい。配向膜は、架橋反応が終了した後でも、反応しなかった架橋剤をある程度含んでいるが、その架橋剤の

量は、配向膜中に1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。配向膜中に1.0質量%を超える量で未反応の架橋剤が含まれていると、十分な耐久性が得られない。即ち、液晶表示装置に使用した場合、長期使用、あるいは高温高湿の雰囲気下に長期間放置した場合に、レチキュレーションが発生することがある。

配向膜は、上記ポリマーを含む溶液、あるいは上記ポリマーと架橋剤を含む溶液を、セルロースアセテートフィルム上に塗布した後、加熱乾燥し（架橋させ）、ラビング処理することにより形成することができる。架橋反応は、塗布液をセルロースアセテートフィルム上に塗布した後、任意の時期に行なっても良い。

そして、ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーを配向膜形成材料として用いる場合、その塗布液を作製するための溶媒は、消泡作用のあるメタノール等の有機溶媒とするか、あるいは有機溶媒と水の混合溶媒とすることが好ましい。有機溶媒としてメタノールを用いる場合、その比率は質量比で水：メタノールが、0：100～99：1が一般的であり、0：100～91：9であることがさらに好ましい。これにより、泡の発生が抑えられ、配向膜、更には光学異方性層の表面の欠陥が著しく減少する。

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

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

配向膜は、セルロースアセテートフィルム上または下塗り層上に設けられる。配向膜は、前記のようにポリマー層を架橋したのち、表面をラビング処理するこ

とにより得ることができる。

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

#### (光学異方性層)

本発明において、液晶性化合物から形成される光学異方性層は、セルロースアセテートフィルム上に設けられた配向膜の上に形成される。

光学異方性層に用いる液晶性化合物には、棒状液晶性化合物および円盤状液晶性化合物が含まれる。棒状液晶性化合物および円盤状液晶性化合物は、高分子液晶でも低分子液晶でもよく、さらに、低分子液晶が架橋され液晶性を示さなくなったものも含まれる。

光学異方性層は、液晶性化合物および必要に応じて重合性開始剤や任意の成分を含む塗布液を、配向膜の上に塗布することで形成できる。

塗布液の調整に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド（例、N，N-ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、ベンゼン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1，2-ジメトキシエタン）が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

塗布液の塗布は、公知の方法（例、ワイヤーバーコーティング法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法）により実施できる。

光学異方性層の厚さは、0.1乃至20  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.5乃至15  $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、1乃至10  $\mu\text{m}$ であることが最も好ましい。

本発明に用いる液晶性化合物としては、円盤状液晶性化合物を用いることが好ましい。

(棒状液晶性化合物)

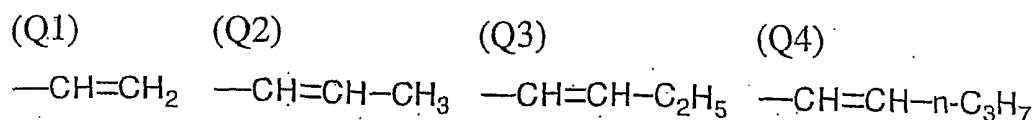
棒状液晶性化合物としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。

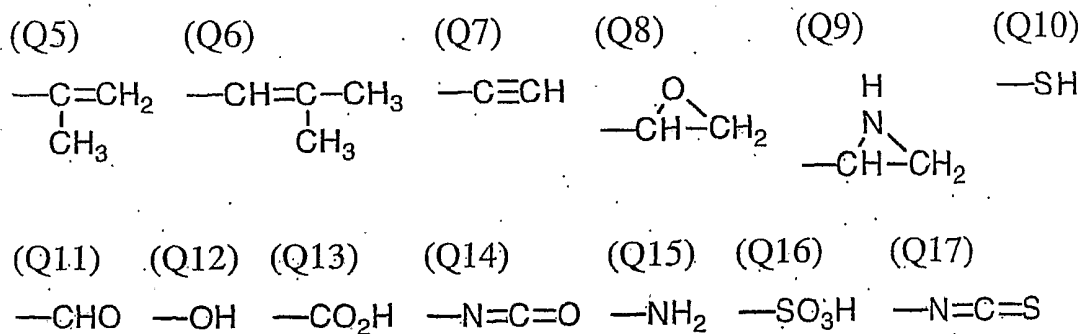
なお、棒状液晶性化合物には、金属錯体も含まれる。また、棒状液晶性化合物を繰り返し単位中に含む液晶ポリマーも、棒状液晶性化合物として用いることができる。言い換えると、棒状液晶性化合物は、(液晶)ポリマーと結合していてもよい。

棒状液晶性化合物については、季刊化学総説第22巻液晶の化学(1994)日本化学会編の第4章、第7章および第11章、および液晶デバイスハンドブック日本学術振興会第142委員会編の第3章に記載がある。

棒状液晶性化合物の複屈折率は、0.001乃至0.7の範囲にあることが好ましい。

棒状液晶性化合物は、その配向状態を固定するために、重合性基を有することが好ましい。重合性基(Q)の例を、以下に示す。

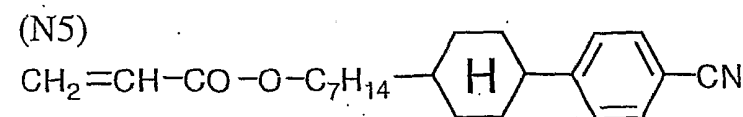
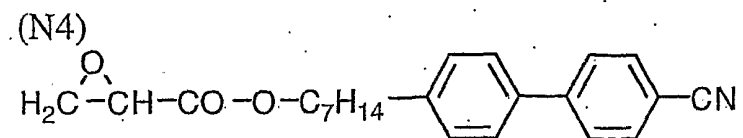
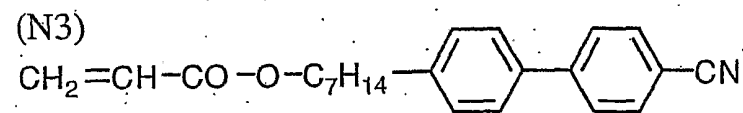
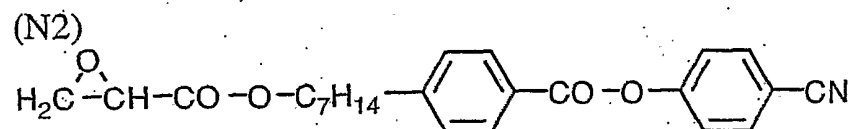
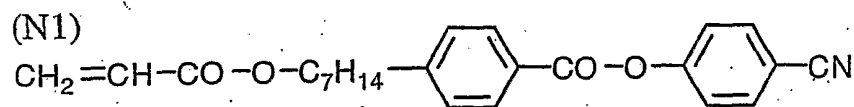




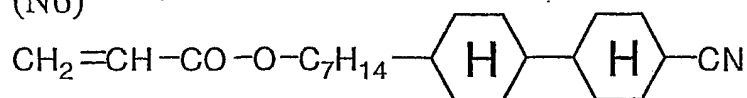
重合性基 (Q) は、不飽和重合性基 (Q1~Q7)、エポキシ基 (Q8) またはアジリジニル基 (Q9) であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基 (Q1~Q6) であることが最も好ましい。

棒状液晶性化合物は、短軸方向に対してほぼ対称となる分子構造を有することが好ましい。そのためには、棒状分子構造の両端に重合性基を有することが好ましい。

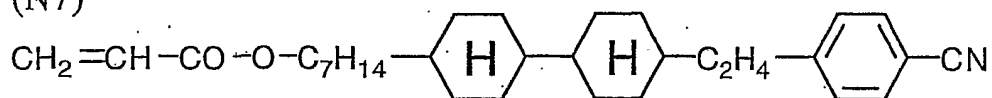
以下に、棒状液晶性化合物の例を示す。



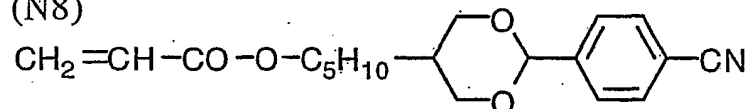
(N6)



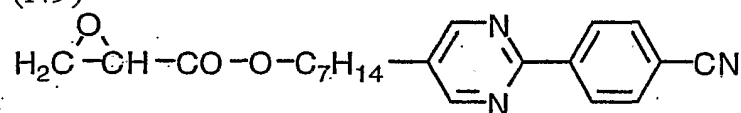
(N7)



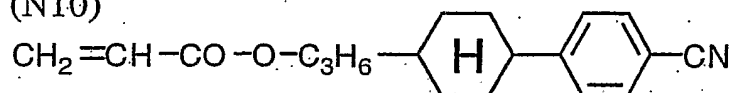
(N8)



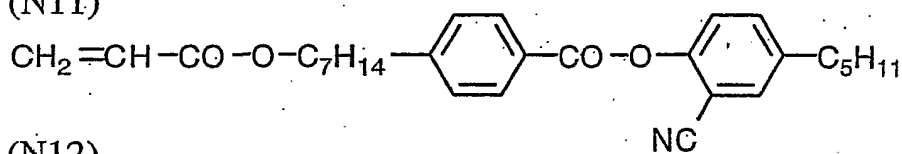
(N9)



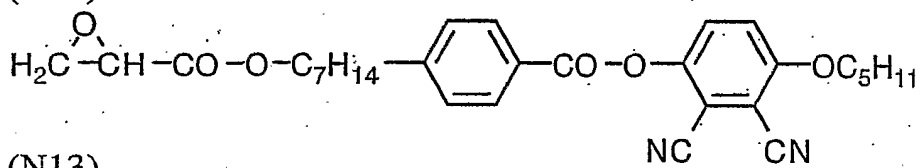
(N10)



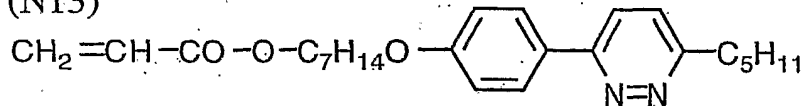
(N11)



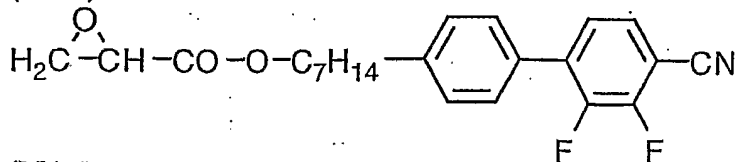
(N12)



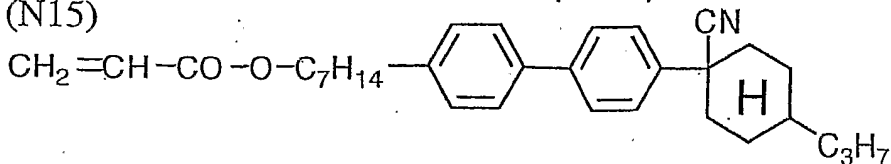
(N13)



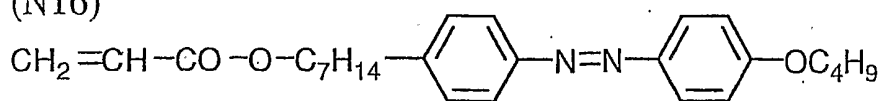
(N14)



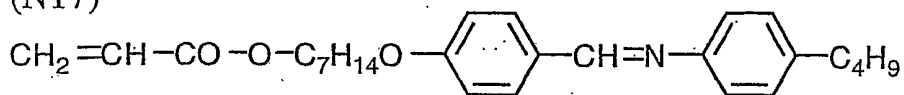
(N15)



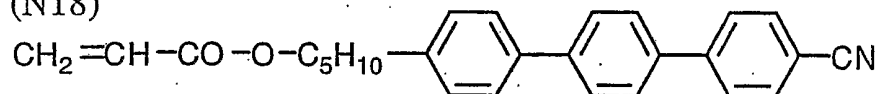
(N16)



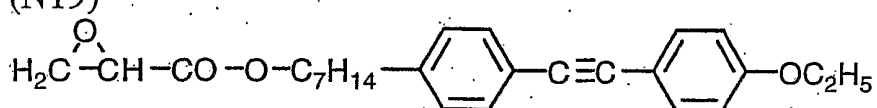
(N17)



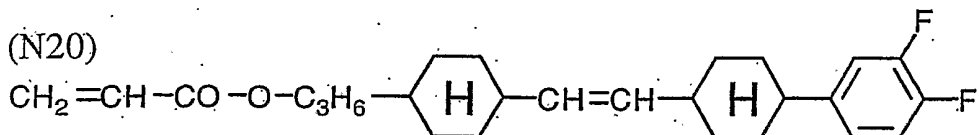
(N18)



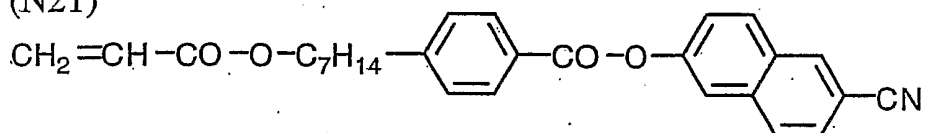
(N19)



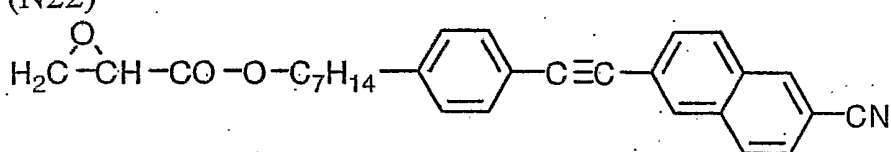
(N20)



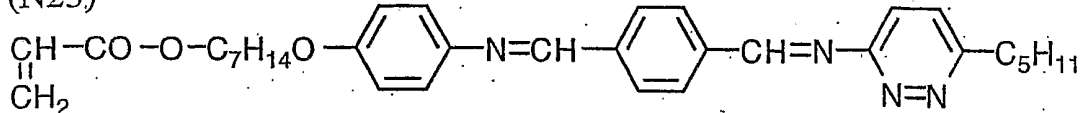
(N21)



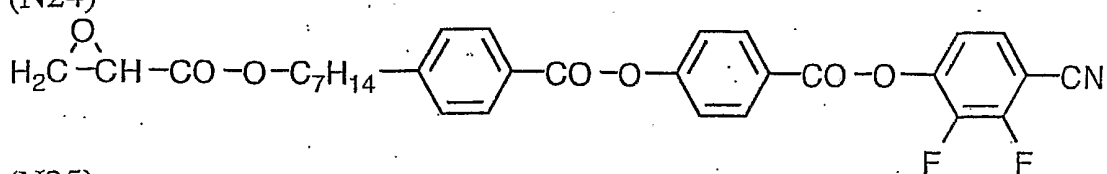
(N22)



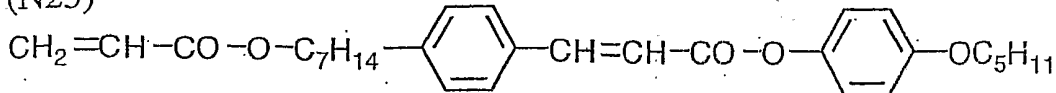
(N23)

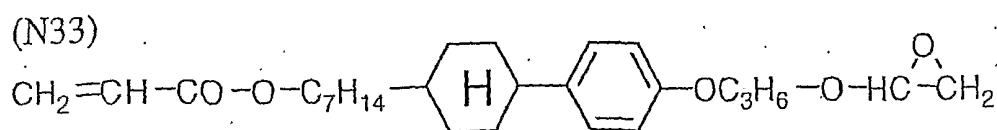
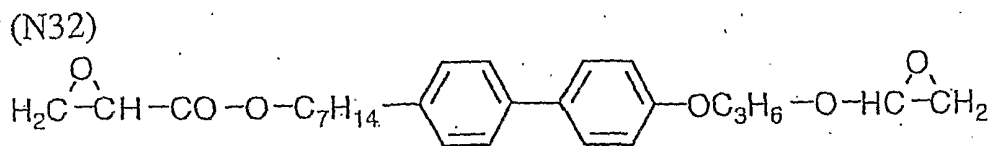
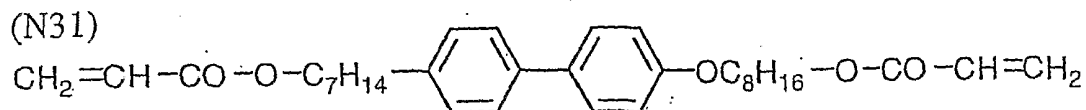
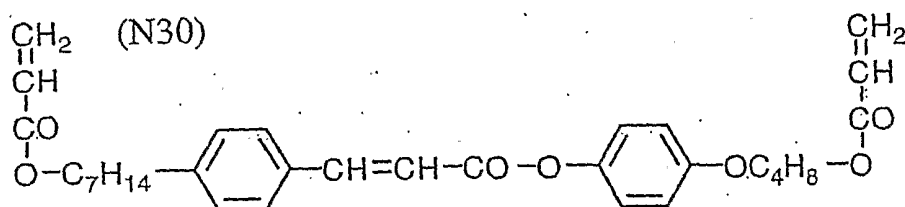
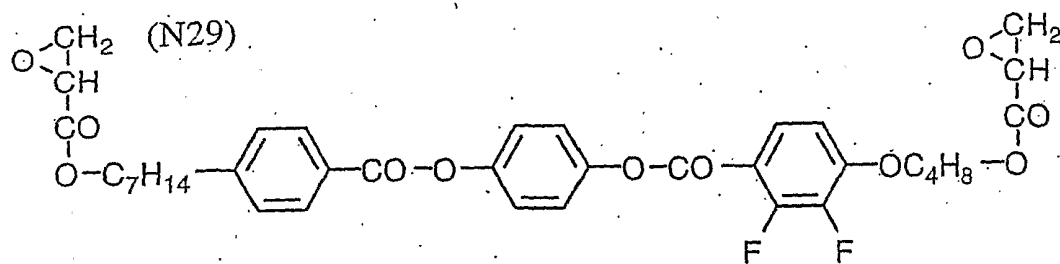
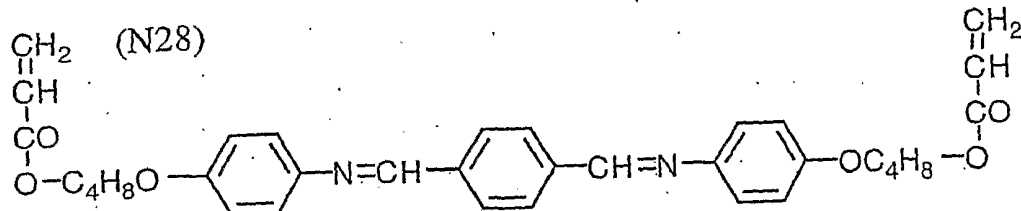
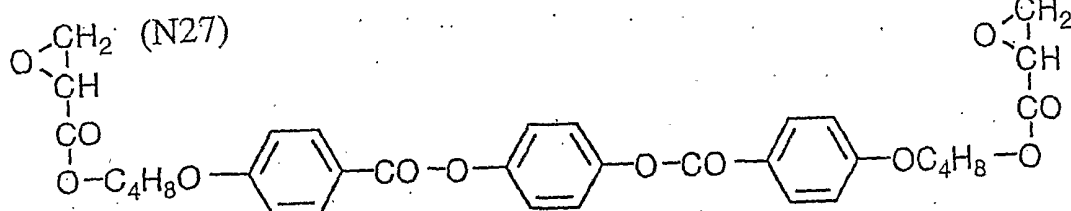
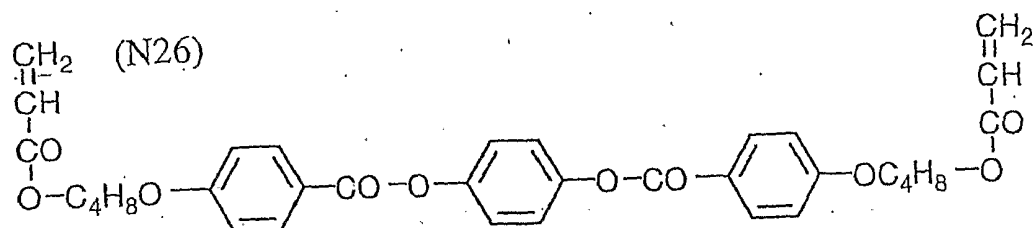


(N24)

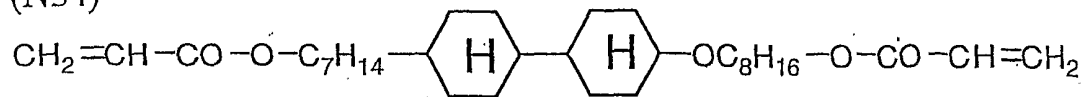


(N25)

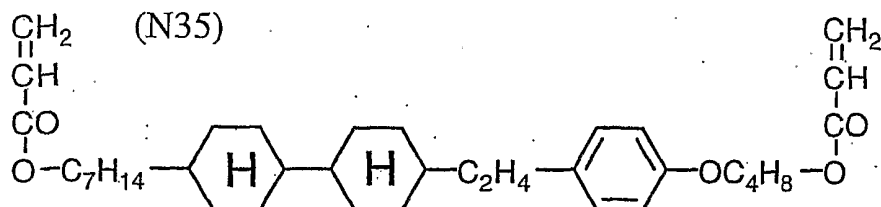




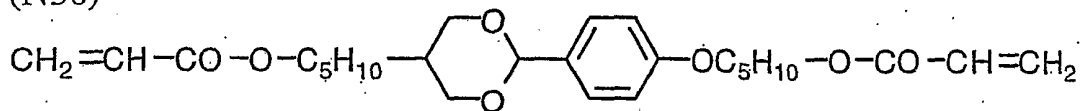
(N34)



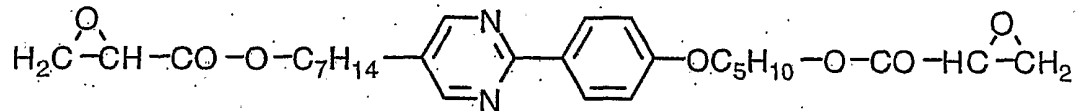
(N35)



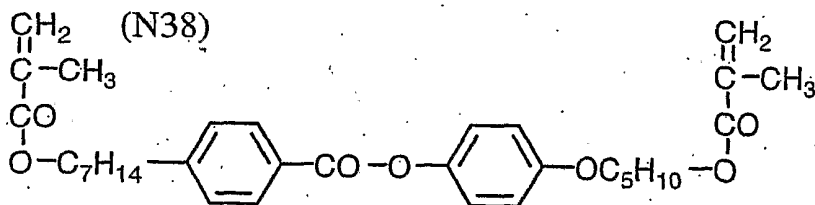
(N36)



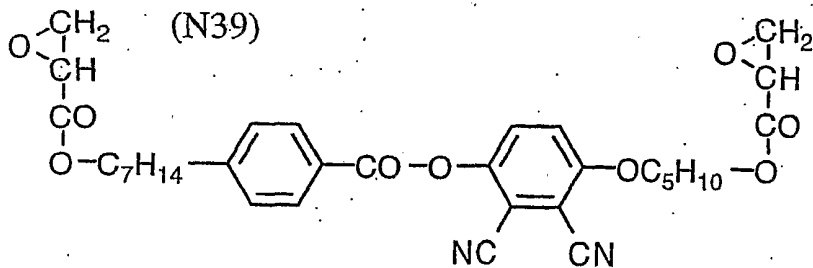
(N37)



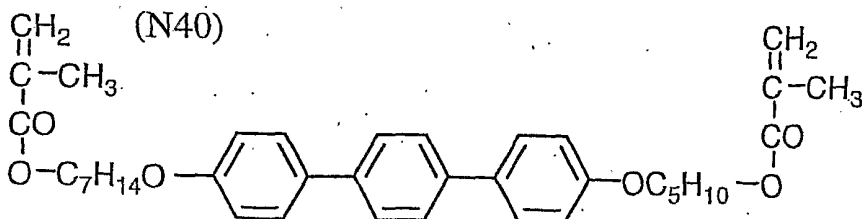
(N38)



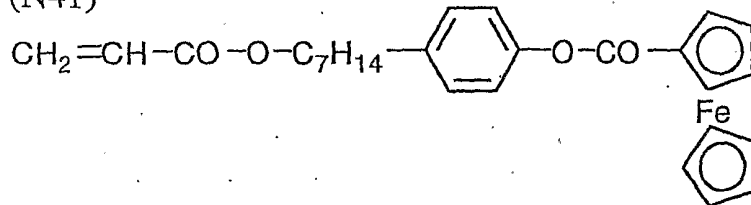
(N39)



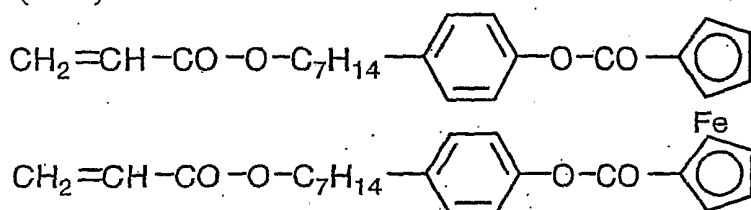
(N40)



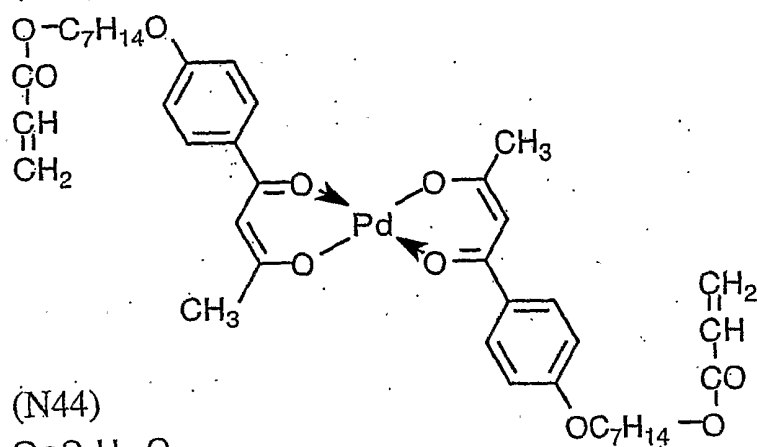
(N41)



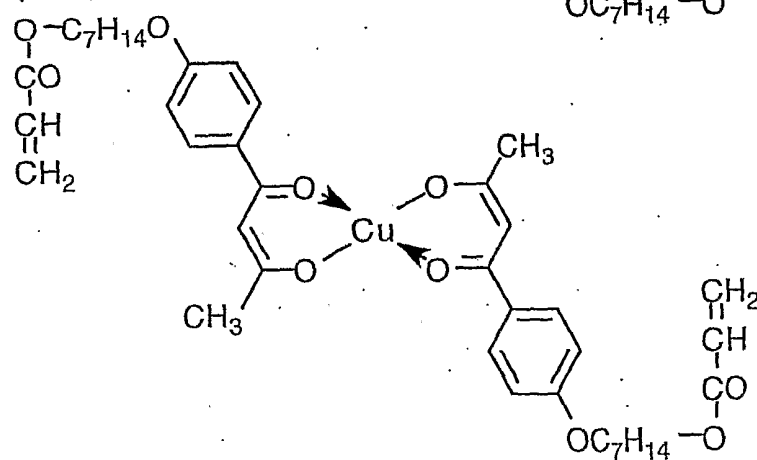
(N42)

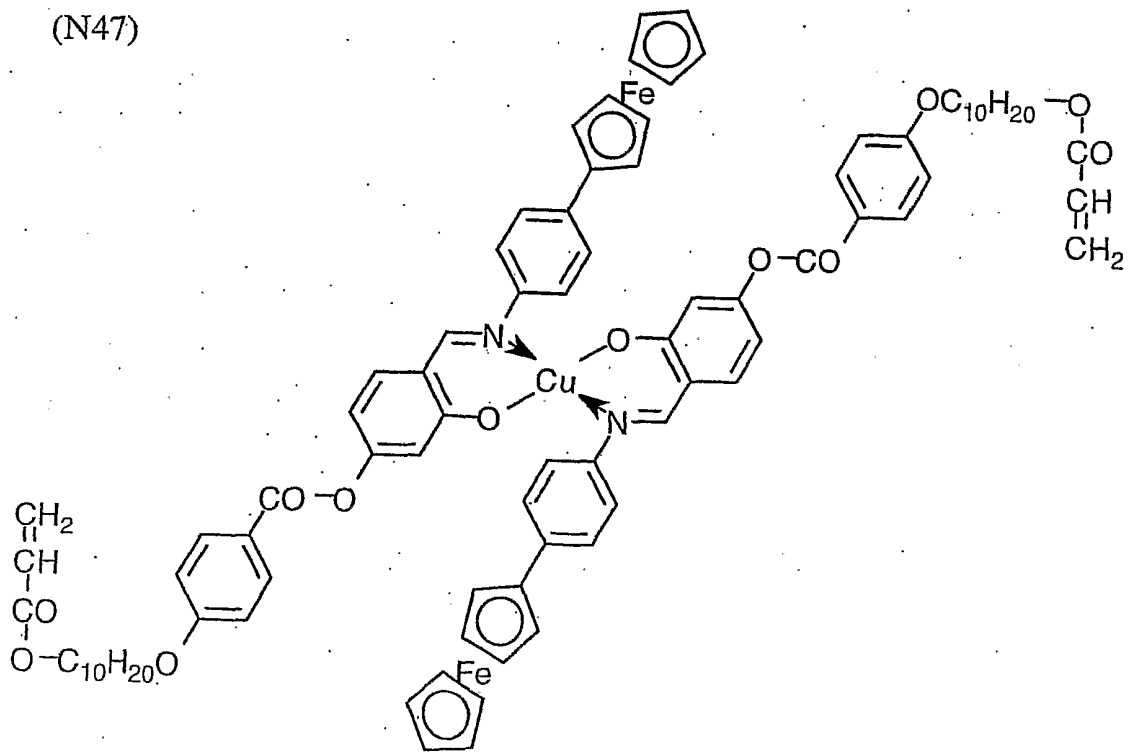
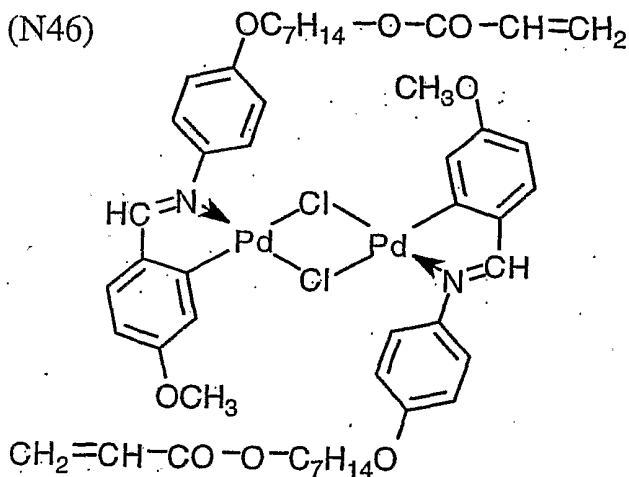
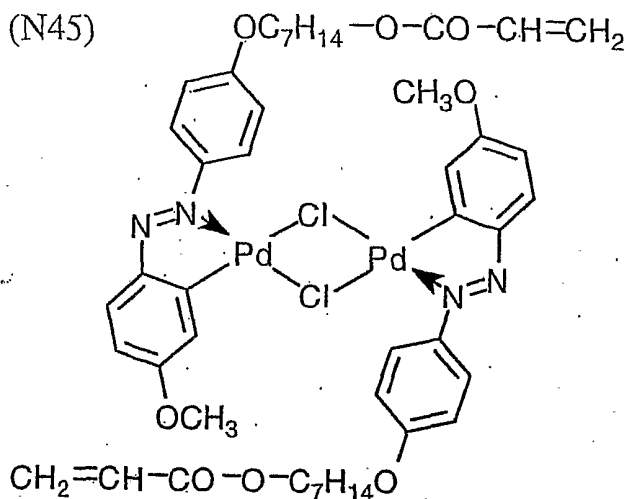


(N43)



(N44)





光学異方性層は、棒状液晶性化合物あるいは後述の重合性開始剤や任意の添加剤（例、可塑剤、モノマー、界面活性剤、セルロースエステル、1, 3, 5-トリアジン化合物、カイラル剤）を含む液晶組成物（塗布液）を、配向膜の上に塗布することで形成する。

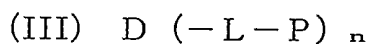
（円盤状液晶性化合物）

前記の円盤状（液晶性）化合物は、一般的に大きな複屈折率を有し、多様な配向形態があるため、円盤状化合物を用いることで、従来の延伸複屈折フィルムでは得ることができない光学的性質を有する光学補償シートを製造することができる。円盤状化合物を用いた光学補償シートについては、特開平6-214116号公報、米国特許5583679号、同5646703号、西独特許公報3911620A1号の各明細書に記載がある。

円盤状（ディスクティック）液晶性化合物の例としては、C. Destrad eらの研究報告、Mol. Cryst. 71巻、111頁（1981年）に記載されているベンゼン誘導体、C. Destrad eらの研究報告、Mol. Cryst. 122巻、141頁（1985年）、Physics Lett, A, 78巻、82頁（1990）に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohn eらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁（1984年）に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Commun., 1794頁（1985年）、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁（1994年）に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルなどを挙げることもできる。さらに、円盤状液晶性化合物としては、一般的にこれらを分子中心の母核とし、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等がその直鎖として放射線状に置換された構造のものも含まれ、液晶性を示す。ただし、分子自身が負の一軸性を有し、一定の配向を付与できるものであればこれらに限定されるものではない。また、本発明において、円盤状液晶性化合物から形成する光学異方性層は、最終的にできた物が前記化合物である必要はなく、例えば、低分子の円盤状液晶性化合物が熱、光等で反応する基を有しており、結果的に熱

、光等で反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失ったものも含まれる。円盤状液晶性化合物の好ましい例は、特開平8-50206号公報に記載されている。また、円盤状液晶性化合物の重合については、特開平8-27284号公報に記載がある。

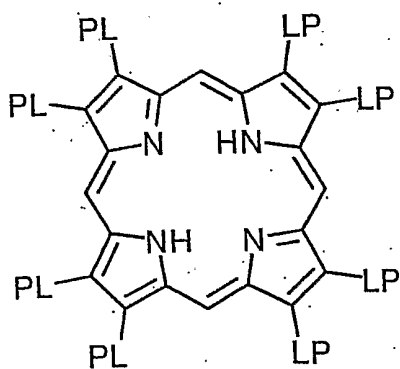
円盤状液晶性化合物を重合により固定するためには、円盤状液晶性化合物の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。従って、重合性基を有する円盤状液晶性化合物は、下記式 (III) で表わされる化合物であることが好ましい。



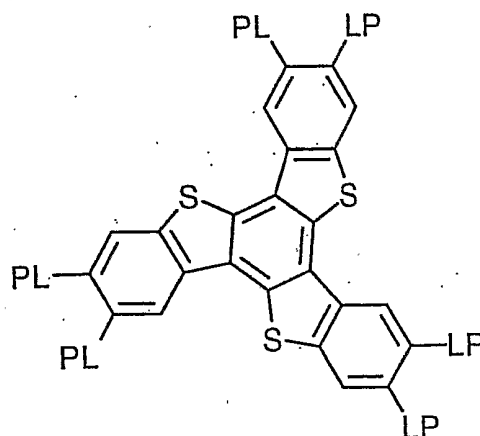
式中、Dは円盤状コアであり；Lは二価の連結基であり、Pは重合性基であり、そして、nは4乃至12の整数である。

円盤状コア (D) の例を以下に示す。以下の各例において、LP (またはPL) は、二価の連結基 (L) と重合性基 (P) との組み合わせを意味する。

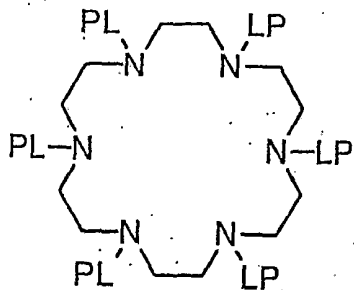
(D1)



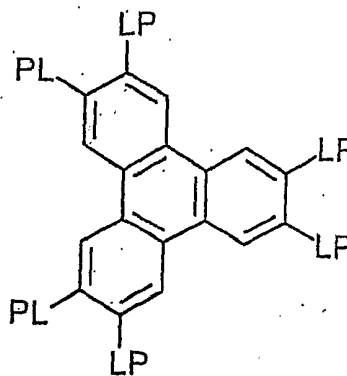
(D2)



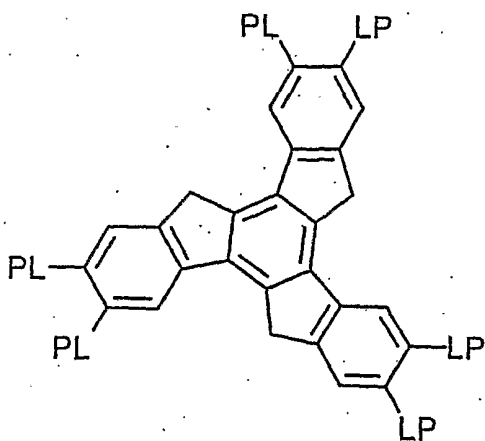
(D3)



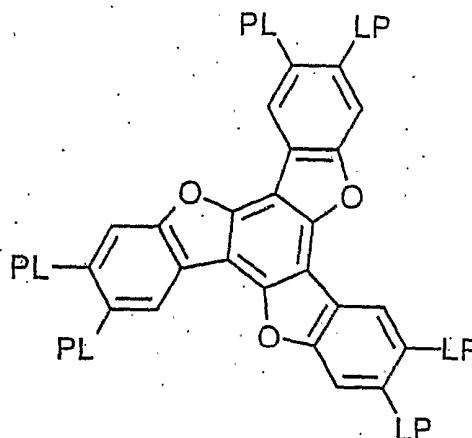
(D4)



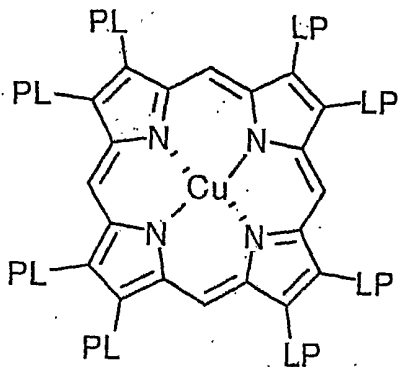
(D5)



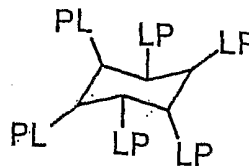
(D6)



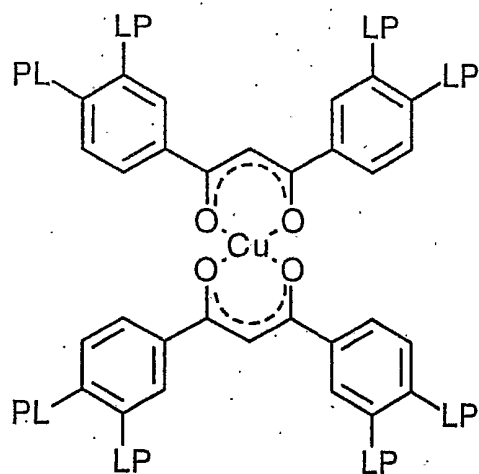
(D7)



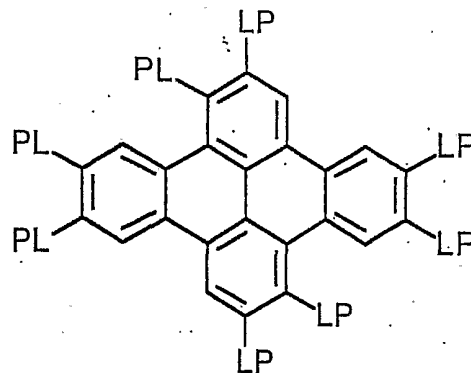
(D8)



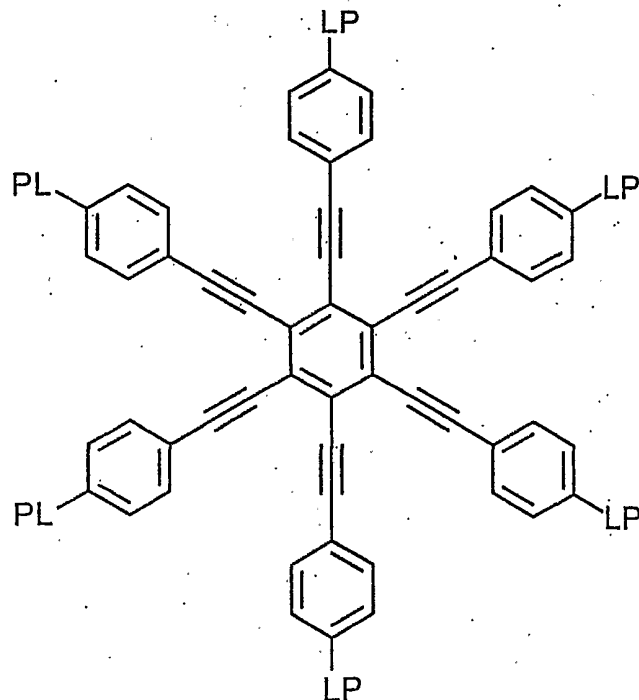
(D9)



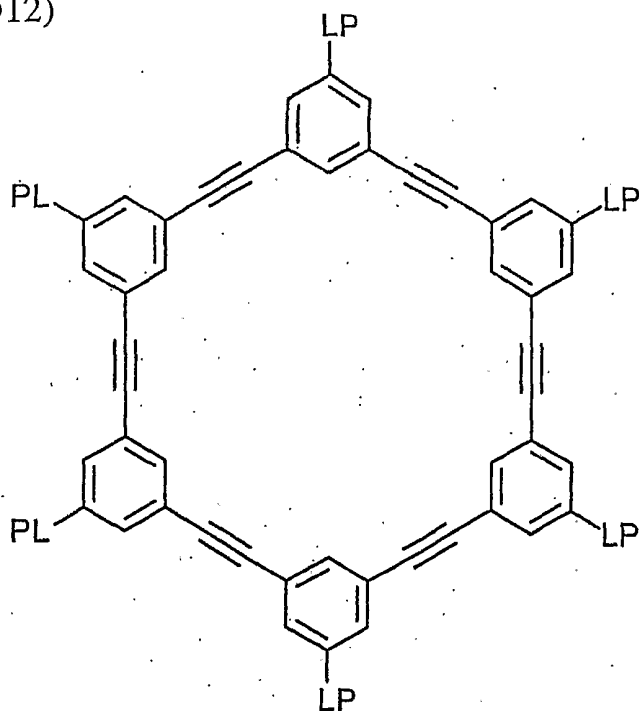
(D10)



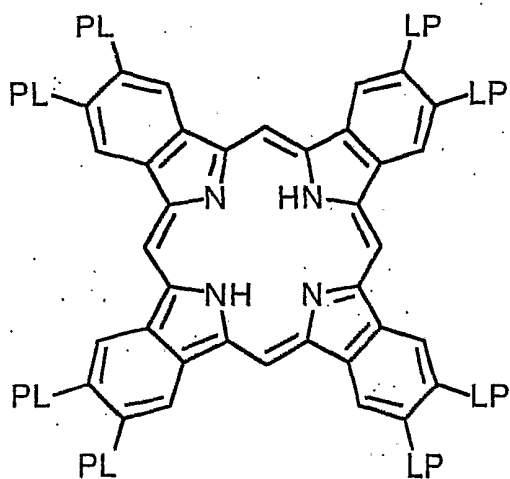
(D11)



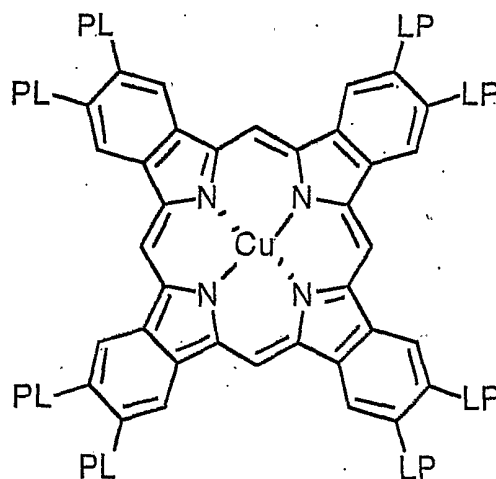
(D12)



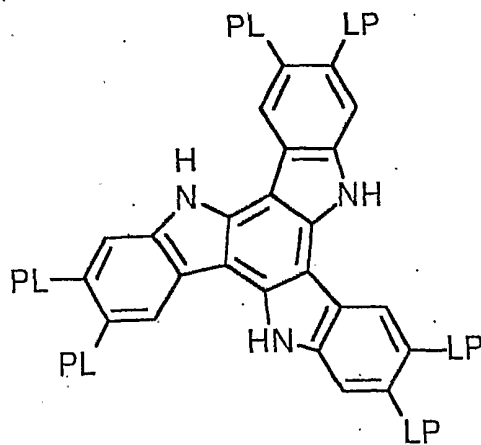
(D13)



(D14)

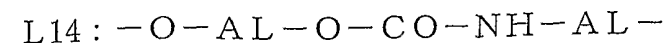
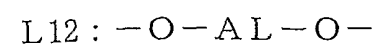
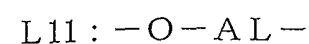
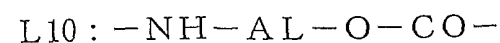
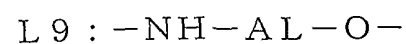
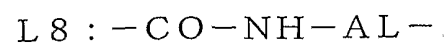
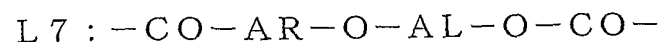
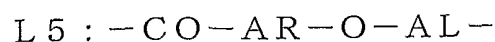
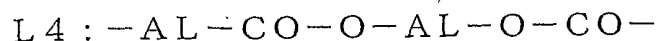
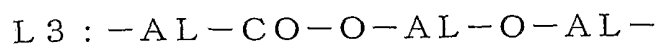
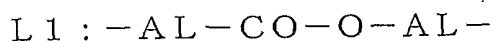


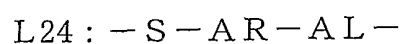
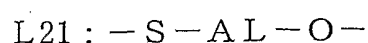
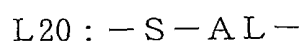
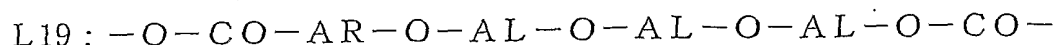
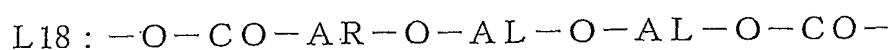
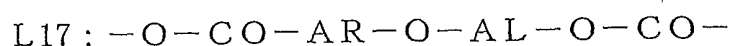
(D15)



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

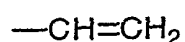
二価の連結基 (L) の例を以下に示す。左側が円盤状コア (D) に結合し、右側が重合性基 (P) に結合する。AL はアルキレン基またはアルケニレン基、AR はアリーレン基を意味する。なお、アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基は、置換基 (例、アルキル基) を有していてもよい。





式 (III) の重合性基 (P) は、重合反応の種類に応じて決定する。重合性基 (P) の例を以下に示す。

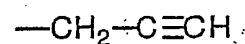
(P1)



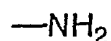
(P2)



(P3)



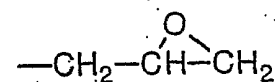
(P4)



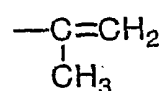
(P5)



(P6)



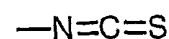
(P7)



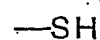
(P8)



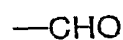
(P9)



(P10)



(P11)



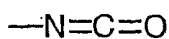
(P12)



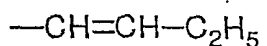
(P13)



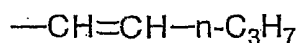
(P14)



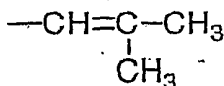
(P15)



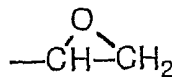
(P16)



(P17)



(P18)



重合性基 (P) は、不飽和重合性基 (P1、P2、P3、P7、P8、P15

、P 1 6、P 1 7) またはエポキシ基 (P 6、P 1 8) であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基 (P 1、P 7、P 8、P 1 5、P 1 6、P 1 7) であることが最も好ましい。式 (III) において、n は 4 乃至 1 2 の整数である。具体的な数字は、円盤状コア (D) の種類に応じて決定される。なお、複数の L と P の組み合わせは、異なってもよいが、同一であることが好ましい。円盤状液晶性化合物については、特開平 7-281028 号、同 7-306317 号、同 8-50206 号、同 9-104656 号、同 9-104866 号、同 9-11240 号の各公報に記載がある。

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

円盤状構造単位の面の角度 (傾斜角) は、一般に、光学異方性層の深さ方向でかつ光学異方性層の底面からの距離の増加と共に増加または減少している。傾斜角は、距離の増加と共に増加することが好ましい。さらに、傾斜角の変化としては、連続的増加、連続的減少、間欠的増加、間欠的減少、連続的増加と連続的減少を含む変化、及び増加及び減少を含む間欠的变化などを挙げることができる。間欠的变化は、厚さ方向の途中で傾斜角が変化しない領域を含んでいる。傾斜角は、傾斜角が変化しない領域を含んでいても、全体として増加または減少していることが好ましい。さらに、傾斜角は全体として増加していることが好ましく、特に連続的に変化することが好ましい。支持体側の円盤状単位の傾斜角は、一般に円盤状液晶性化合物あるいは配向膜の材料を選択することにより、またはラビング処理方法の選択することにより、調整することができる。また、表面側 (空気側) の円盤状単位の傾斜角は、一般に円盤状液晶性化合物あるいは円盤状液晶性化合物とともに使用する他の化合物を選択することにより調整することができる。円盤状液晶性化合物とともに使用する化合物の例としては、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマー及びポリマーなどを挙げることができる。更に、傾斜角の変化の程度も、上記と同様の選択により調整できる。

円盤状液晶性化合物とともに使用する可塑剤、界面活性剤及び重合性モノマー

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

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

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

#### （液晶性化合物の配向状態の固定）

配向させた液晶性化合物を、配向状態を維持して固定することができる。固定

化は、重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。光重合反応が好ましい。

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

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

液晶性化合物の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。

照射エネルギーは、 $20\text{ mJ}/\text{cm}^2$  乃至  $50\text{ J}/\text{cm}^2$  の範囲にあることが好ましく、 $20$  乃至  $5000\text{ mJ}/\text{cm}^2$  の範囲にあることがより好ましく、 $100$  乃至  $800\text{ mJ}/\text{cm}^2$  の範囲にあることがさらに好ましい。また、光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。保護層を、光学異方性層の上に設けてもよい。

#### （偏光板）

偏光板は、偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる。一方の保護膜として、上記のセルロースアセテートフィルムからなる光学補償シートあるいはセルロースアセテートフィルム上に光学異方性層が設けられてなる光学補償シートを用いることができる。他方の保護膜は、通常のセルロースアセテートフィルムを用いてもよい。

偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエーテル系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコ

ール系フィルムを用いて製造する。偏光膜の透過軸は、フィルムの延伸方向に垂直な方向に相当する。

セルロースアセテートフィルムの遅相軸と偏光膜の透過軸とは、実質的に平行または実質的に垂直になるように配置することが好ましい。

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

光学補償シートの透湿性は、ポリマーフィルム（および重合性液晶化合物）の厚み、自由体積、もしくは、親疎水性などにより決定される。

光学補償シートを偏光板の保護フィルムとして用いる場合、光学補償シートの透湿性は100乃至1000 (g/m<sup>2</sup>) / 24hrsの範囲にあることが好ましく、300乃至700 (g/m<sup>2</sup>) / 24hrsの範囲にあることが更に好ましい。

光学補償シートの厚みは、セルロースアセテートフィルムを製膜する場合の、リップ流量とラインスピード、あるいは、延伸、圧縮により調整することができる。使用する主素材により透湿性が異なるので、厚み調整により好ましい範囲にすることが可能である。

光学補償シートの自由体積は、製膜の場合、乾燥温度と時間により調整することができる。この場合もまた、使用する主素材により透湿性が異なるので、自由体積調整により好ましい範囲にすることが可能である。

光学補償フィルムの親疎水性は、添加剤により調整することができる。自由体積中に親水的添加剤を添加することで透湿性は高くなり、逆に疎水性添加剤を添加することで透湿性を低くすることができる。

光学補償シートの透湿性を調整することにより、光学補償能を有する偏光板を安価に高い生産性で製造することが可能となる。

### (円偏光板)

本発明の $\lambda/4$ 板（セルロースアセテートフィルムからなる光学補償シート）と偏光膜とを、 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸と偏光膜の透過軸との角度が実質的に $45^\circ$ になるように積層すると円偏光板が得られる。実質的に $45^\circ$ とは、 $40$ 乃至 $50^\circ$ であることを意味する。 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸と偏光膜の透過軸との角度は、 $41$ 乃至 $49^\circ$ であることが好ましく、 $42$ 乃至 $48^\circ$ であることがより好ましく、 $43$ 乃至 $47^\circ$ であることがさらに好ましく、 $44$ 乃至 $46^\circ$ であることが最も好ましい。

偏光膜の $\lambda/4$ とは反対側の面には、透明保護膜を設けることが好ましい。透明保護膜としては、通常のセルロースアセテートフィルムを用いてもよい。

### (液晶表示装置)

上記の光学補償シート、または光学補償シートと偏光膜とを貼り合わせて得られた偏光板は、透過型液晶表示装置及び反射型液晶表示装置に特に有利に用いられる。液晶表示装置の特徴により、光学異方性セルロースアセテートフィルムのレターデーションは適当な値が決定される。

### (透過型液晶表示装置)

透過型液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる。偏光板は、偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる。液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を担持している。

本発明の光学補償シートを液晶表示装置に用いる場合は、液晶セルと一方の偏光板との間に、光学補償シートを一枚配置するか、あるいは液晶セルと双方の偏光板との間に二枚配置する。

本発明の偏光板を液晶表示装置に用いる場合は、二枚の偏光板の一方の代わりとして本発明の偏光板を用いればよい。双方の偏光板の代わりに本発明の偏光板を用いても良い。本発明の偏光板を液晶表示装置に用いる場合、偏光板を、その保護膜として用いられている光学補償シートが液晶セル側となるように配置する。

液晶セルは、OCBモード、VAモード、またはTNモードであることが好ましい。VAモードには、MVAモードが含まれる。

OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に（対称的に）配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置であり、米国特許4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB (Optically Compensatory Bend) 液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。

VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。VAモードの液晶セルには、(1) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル（特開平2-176625号公報記載および特公平7-69536号）に加えて、(2) 視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した液晶セルが含まれる。具体的には、MVA (SID 97, Digest of tech. Papers (予稿集)28(1997)845、SID 99, Digest of tech. Papers (予稿集)30(1999)206および特開平11-258605号公報記載)、SURVIVAL (月刊ディスプレイ、第6巻、第3号(1999)14記載)、PVA (Asia Display98、Proc. of the 18<sup>th</sup> Inter. Display res. Conf. (予稿集) (1998)383記載)、Para-A (LCD/PDP International'99で発表)、DDVA (SID 98, Digest of tech. Papers (予稿集)29(1998)838記載)、EOC (SID 98, Digest of tech. Papers (予稿集)29(1998)319記載)、PSHA (SID 98, Digest of tech. Papers (予稿集)29(1998)1081記載)、RFFMH (Asia Display98、Proc. of the 18<sup>th</sup> Inter. Display res. Conf. (予稿集) (1998)375記載)、HMD (SID 98, Digest of tech. Papers (予稿集)29(1998)702記載)が含まれる。その他に(3) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード (n-ASMモード) の液晶セル (IWD'98, Proc. of the 5<sup>th</sup> Inter. Display Workshop. (予稿集) (1998)143記載) も含まれる。

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

#### (反射型液晶表示装置)

図1は、反射型液晶表示装置の基本的な構成を示す模式図である。

図1に示す反射型液晶表示装置は、下から順に、下基板(1)、反射電極(2)、下配向膜(3)、液晶層(4)、上配向膜(5)、透明電極(6)、上基板(7)、 $\lambda/4$ 板(8)、そして偏光膜(9)からなる。

下基板(1)と反射電極(2)が反射板を構成する。下配向膜(3)～上配向膜(5)が液晶セルを構成する。 $\lambda/4$ 板(8)は、反射板と偏光膜(9)との間の任意の位置に配置することができる。

カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を設ける。カラーフィルター層は、反射電極(2)と下配向膜(3)との間、または上配向膜(5)と透明電極(6)との間に設けることが好ましい。

図1に示す反射電極(2)の代わりに透明電極を用いて、別に反射板を取り付けてもよい。透明電極と組み合わせて用いる反射板としては、金属板が好ましい。反射板の表面が平滑であると、正反射成分のみが反射されて視野角が狭くなる場合がある。そのため、反射板の表面に凹凸構造(特許275620号公報記載)を導入することが好ましい。反射板の表面が平坦である場合は(表面に凹凸構造を導入する代わりに)、偏光膜の片側(セル側あるいは外側)に光拡散フィルムを取り付けてもよい。

液晶セルは、TN(twisted nematic)型、STN(Supper Twisted Nematic)型またはHAN(Hybrid Aligned Nematic)型であることが好ましい。

TN型液晶セルのツイスト角は、40乃至100°であることが好ましく、50乃至90°であることがさらに好ましく、60乃至80°であることが最も好ましい。液晶層の屈折率異方性( $\Delta n$ )と液晶層の厚み( $d$ )との積( $\Delta n d$ )の値は、0.1乃至0.5 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.2乃至0.4 $\mu\text{m}$ で

あることがさらに好ましい。

STN型液晶セルのツイスト角は、 $180$ 乃至 $360^\circ$ であることが好ましく、 $220$ 乃至 $270^\circ$ であることがさらに好ましい。液晶層の屈折率異方性 ( $\Delta n$ ) と液晶層の厚み ( $d$ ) との積 ( $\Delta n d$ ) の値は、 $0.3$ 乃至 $1.2 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5$ 乃至 $1.0 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

HAN型液晶セルは、片方の基板上では液晶が実質的に垂直に配向しており、他方の基板上のプレチルト角が $0$ 乃至 $45^\circ$ であることが好ましい。液晶層の屈折率異方性 ( $\Delta n$ ) と液晶層の厚み ( $d$ ) との積 ( $\Delta n d$ ) の値は、 $0.1$ 乃至 $1.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.3$ 乃至 $0.8 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。液晶を垂直配向させる側の基板は、反射板側の基板であってもよいし、透明電極側の基板であってもよい。

反射型液晶表示装置は、印加電圧が低い時に明表示、高い時に暗表示であるノーマリーホワイトモードでも、印加電圧が低い時に暗表示、高い時に明表示であるノーマリーブラックモードでも用いることができる。ノーマリーホワイトモードの方が好ましい。

(ゲストホスト反射型液晶表示素子)

図2は、ゲストホスト反射型液晶表示素子の代表的な態様を示す断面模式図である。

図2に示すゲストホスト反射型液晶表示素子は、下基板(11)、有機層間絶縁膜(12)、金属反射板(13)、 $\lambda/4$ 板(14)、下透明電極(15)、下配向膜(16)、液晶層(17)、上配向膜(18)、上透明電極(19)、光拡散板(20)、上基板(21)および反射防止層(22)が、この順に積層された構造を有する。

下基板(11)および上基板(21)は、ガラス板またはプラスチックフィルムからなる。下基板(11)と有機層間絶縁膜(12)との間には、TFT(23)が取り付けられている。

液晶層(17)は、液晶と二色性色素との混合物からなる。液晶層は、スペーサー(24)により形成されているセルギャップに液晶と二色性色素との混合物

を注入して得られる。

光拡散板（20）を設ける代わりに、金属反射板（13）の表面に凹凸を付けることで、金属反射板（13）に光拡散機能を付与してもよい。

反射防止層（22）は、反射防止機能に加えて、防眩機能も有していることが好ましい。

図3は、ゲストホスト反射型液晶表示素子の別の代表的な態様を示す断面模式図である。

図3に示すゲストホスト反射型液晶表示素子は、下基板（31）、有機層間絶縁膜（32）、コレステリックカラー反射板（33）、 $\lambda/4$ 板（34）、下透明電極（35）、下配向膜（36）、液晶層（37）、上配向膜（38）、上透明電極（39）、上基板（41）および反射防止層（42）が、この順に積層された構造を有する。

下基板（31）および上基板（41）は、ガラス板またはプラスチックフィルムからなる。下基板（31）と有機層間絶縁膜（32）の間には、TFT（43）が取り付けられている。

$\lambda/4$ 板（34）は、光拡散板としても機能させてもよい。

液晶層（37）は、液晶と二色性色素との混合物からなる。液晶層は、スペーサー（44）により形成されているセルギャップに液晶と二色性色素との混合物を注入して得られる。

上透明電極（39）と上基板（41）の間には、ブラックマトリックス（45）が取り付けられている。

反射防止層（42）は、反射防止機能に加えて、防眩機能も有していることが好ましい。

本発明に従う $\lambda/4$ 板は、図1で説明したの反射型液晶表示装置の $\lambda/4$ 板（8）、そして、図2および図3で説明したゲストホスト反射型液晶表示素子の $\lambda/4$ 板（24）および（34）として使用できる。

$\lambda/4$ 板を備えたゲストホスト反射型液晶表示素子については、特開平6-222350号、同8-36174号、同10-268300号、同10-292175号、同10-293301号、同10-311976号、同10-319

442号、同10-325953号、同10-333138号、同11-38410号の各公報に記載がある。

本発明に従うλ/4板は、上記各公報記載のゲストホスト反射型液晶表示素子にも利用することができる。

#### (ベンド配向モード液晶表示装置)

本発明の光学異方性層を有する光学補償シートは、ベンド配向モードの液晶表示装置に特に好ましく用いることができる。光学補償シートを用いた、ベンド配向モードの液晶表示装置を以下に具体的に記載する。

図4は、ベンド配向液晶セル内の液晶性化合物の配向を模式的に示す断面図である。

図4に示すように、ベンド配向液晶セルは、上基板(114a)と下基板(114b)の間に液晶性化合物(111)を封入した構造を有する。ベンド配向液晶セルに使用する液晶性化合物(111)は、一般に正の誘電率異方性を有する。液晶セルの上基板(114a)と下基板(114b)は、それぞれ、配向膜(112a、112b)と電極層(113a、113b)を有する。配向膜は棒状液晶性分子(111a~111j)を配向させる機能を有する。RDは配向膜のラビング方向である。電極層は棒状液晶性分子(111a~111j)に電圧を印加する機能を有する。

ベンド配向液晶セルの印加電圧が低い時、図4のoffに示すように、液晶セルの上基板(114a)側の棒状液晶性分子(111a~111e)と下基板(114b)側の棒状液晶性分子(111f~111j)とは、逆向きに(上下対称に)に配向する。また、基板(114a、114b)近傍の棒状液晶性分子(111a、111b、111i、111j)は、ほぼ水平方向に配向し、液晶セル中央部の棒状液晶性分子(111d~111g)は、ほぼ垂直方向に配向する。

図4のonに示すように、印加電圧が高いと、基板(114a、114b)近傍の棒状液晶性分子(111a、111j)は、ほぼ水平に配向したままである。また、液晶セル中央部の棒状液晶性分子(111e、111f)は、ほぼ垂直

に配向したままである。電圧の増加により配向が変化するのは、基板と液晶セル中央部との中間に位置する棒状液晶性分子（111b、111c、111d、111g、111h、111i）であり、これらはoffの状態よりも垂直に配向する。しかし、液晶セルの上基板（114a）側の棒状液晶性分子（111a～111e）と下基板（114b）側の棒状液晶性分子（111f～111j）とが、逆向きに（上下対称に）に配向することは、offの状態と同様である。

図5は、本発明に従う楕円偏光板を示す模式図である。

図5に示すように、楕円偏光板は、円盤状化合物（131a～131e）を含む光学異方性層1（131）、少なくとも1枚のセルロースアセテートフィルムを含む光学異方性層2（133）および偏光膜（134）の積層体からなる。図5に示す楕円偏光板は、光学異方性層1（131）と光学異方性層2（133）との間に配向膜（132）を有する。

光学異方性層1（131）の円盤状化合物（131a～131e）は、平面分子である。円盤状化合物（131a～131e）は、分子中にはただ一個の平面、すなわち円盤面を持つ。円盤面は、光学異方性層2（133）の面に対して傾斜している。円盤面と光学異方性層2面との間の角度（傾斜角）は、円盤状化合物と配向膜からの距離が増加するに伴って増加している。平均傾斜角は、15乃至50°の範囲であることが好ましい。図5に示すように傾斜角を変化させると、楕円偏光板の視野角拡大機能が著しく向上する。また、傾斜角を変化させた楕円偏光板には、表示画像の反転、階調変化あるいは着色の発生を防止する機能もある。

円盤状化合物（131a～131e）の円盤面の法線（NL）を光学異方性層2（133）へ正射影した方向（PL）の平均は、配向膜（132）のラビング方向（RD）と反平行の関係になる。

本発明では、円盤状化合物の円盤面の法線の透明支持体への正射影の平均方向と、光学異方性層2（133）の面内遅相軸（SA）と、の角度を実質的に45°にする。よって、楕円偏光板の製造工程では、配向膜（132）のラビング方向（RD）と透明支持体の面内遅相軸（SA）との角度（ $\theta$ ）が実質的に45°になるように調節すればよい。

さらに本発明では、光学異方性層 2 の面内遅相軸 (SA) と偏光膜 (134) の面内透過軸 (TA) とが実質的に平行または実質的に垂直になるように透明支持体と偏光膜とを配置する。図 5 に示す楕円偏光板では、一枚の透明支持体を平行に配置している。透明支持体 (133) の面内遅相軸 (SA) は、原則として光学異方性層 2 の延伸方向に相当する。偏光膜 (134) の面内透過軸 (TA) は、原則として偏光膜の延伸方向に垂直な方向に相当する。

図 6 は、本発明に従うベンド配向型液晶表示装置を示す模式図である。

図 6 に示す液晶表示装置は、ベンド配向液晶セル (110)、液晶セルの両側に配置された一対の楕円偏光板 (131A~134A、131B~134B) およびバックライト (BL) からなる。

ベンド配向液晶セル (110) は、図 4 に示した液晶セルに相当する。液晶セル (110) の上下のラビング方向 (RD2、RD3) は、同一方向 (平行) である。

楕円偏光板は、液晶セル (110) 側から、光学異方性層 1 (131A、131B)、光学異方性層 2 (133A、133B) および偏光膜 (134A、134B) がこの順に積層されている。光学異方性層 1 (131A、131B) の円盤状化合物のラビング方向 (RD1、RD4) は、対面する液晶セルのラビング方向 (RD2、RD3) とは反平行の関係にある。前述したように、円盤状化合物のラビング方向 (RD1、RD4) は、円盤面の法線を透明支持体面へ正射影した平均方向と反平行になる。光学異方性層 2 (133A、133B) の面内遅相軸 (SA1、SA2) および偏光膜 (134A、134B) の面内透過軸 (TA1、TA2) は、円盤状化合物のラビング方向 (RD1、RD4) と同一平面では実質的に  $45^\circ$  の角度になる。そして、二枚の偏光膜 (134A、134B) は、面内透過軸 (TA1、TA2) が互いに直交するよう (クロスニコル) に配置されている。

図 7 は、ベンド配向型液晶表示装置における光学補償の関係を示す概念図である。

図 7 に示すように、本発明に従う液晶表示装置では、ベンド配向液晶セル (110) を、光学異方性層 1 (131A、131B) と光学異方性層 2 (133A

、133B)とが協調して、光学的に補償する。

光学異方性層1(131A、131B)の円盤状化合物のラビング方向(RD1、RD4)を、液晶セルのラビング方向(RD2、RD3)とは反平行の関係に設定したことにより、ベンド配向液晶セル(110)の液晶性分子と光学異方性層1(131A、131B)の円盤状化合物とが対応(a~c、e~g)して、光学的に補償する。そして、ベンド配向液晶セル(110)中央部の実質的に垂直に配向している液晶性分子には、光学異方性層2(133A、133B)が対応(d、h)するように設計されている。なお、光学異方性層2(133A、133B)に記入した楕円は、光学異方性により生じる屈折率楕円である。

図8は、楕円偏光板の様々な態様を示す模式図である。

図8のa1の態様は、図5で示した最も基本的な楕円偏光板に相当する。a1の態様の楕円偏光板は、光学異方性層1(131)、光学異方性層2(133)および偏光膜(134)がこの順に積層されている。円盤状化合物のラビング方向(RD)と光学異方性層2(133)の遅相軸(SA)との角度は実質的に45°であり、光学異方性層2(133)の遅相軸(SA)と偏光膜(134)の透過軸(TA)は実質的に平行である。

図8のa2の態様も、光学異方性層1(131)、光学異方性層2(133)および偏光膜(134)がこの順に積層されている。円盤状化合物のラビング方向(RD)と光学異方性層2(133)の遅相軸(SA)との角度は実質的に45°であり、光学異方性層2(133)の遅相軸(SA)と偏光膜(134)の透過軸(TA)は実質的に垂直である。

図8のa3の態様は、光学異方性層2が二層(133a、133b)から成る。本発明では、二層のうち、少なくとも一層(図では133b)が、前述した定義を満足するように、光学異方性層1(131)および偏光膜(134)と配置されていればよい。すなわち、円盤状化合物のラビング方向(RD)と一層の光学異方性層2(133b)の遅相軸(SA2)との角度は実質的に45°であり、その光学異方性層2(133b)の遅相軸(SA2)と偏光膜(134)の透過軸(TA)は実質的に平行である。a3の態様では、もう一層の光学異方性層2(133a)は、従来の技術と同様に、遅相軸(SA1)が円盤状化合物のラ

ビング方向 (RD) と実質的に平行になるように配置されている。

図 8 の a 4 の態様では、二層の光学異方性層 2 (133a、133b) のいずれも、前述した定義を満足するように、光学異方性層 1 (131) および偏光膜 (134) と配置されている。すなわち、円盤状化合物のラビング方向 (RD) と二層の光学異方性層 2 (133a、133b) の遅相軸 (SA1、SA2) との角度は、いずれも実質的に  $45^\circ$  であり、二枚の透明支持体 (133a、133b) の遅相軸 (SA1、SA2) と偏光膜 (134) の透過軸 (TA) は、いずれも実質的に平行である。

図 8 の a 5 の態様でも、二層の光学異方性層 2 (133a、133b) のいずれも、前述した定義を満足するように、光学異方性層 1 (131) および偏光膜 (134) と配置されている。すなわち、円盤状化合物のラビング方向 (RD) と二層の光学異方性層 2 (133a、133b) の遅相軸 (SA1、SA2) との角度は、いずれも実質的に  $45^\circ$  であり、光学異方性層 1 (131) に近い光学異方性層 2 (133a) の遅相軸 (SA1) と偏光膜 (134) の透過軸 (TA) は、実質的に垂直であり、そして偏光膜 (134) に近い光学異方性層 2 (133b) の遅相軸 (SA2) と偏光膜 (134) の透過軸 (TA) は、実質的に平行である。

図 9 は、楕円偏光板の別の様々な態様を示す模式図である。

図 9 の b 1 に記載の態様の楕円偏光板は、光学異方性層 2 (133)、光学異方性層 1 (131) および偏光膜 (134) がこの順に積層されている。円盤状化合物のラビング方向 (RD) と光学異方性層 2 (133) の遅相軸 (SA) との角度は実質的に  $45^\circ$  であり、光学異方性層 2 (133) の遅相軸 (SA) と偏光膜 (134) の透過軸 (TA) は実質的に平行である。

図 9 の b 2 の態様も、光学異方性層 2 (133)、光学異方性層 1 (131) および偏光膜 (134) がこの順に積層されている。円盤状化合物のラビング方向 (RD) と光学異方性層 2 (133) の遅相軸 (SA) との角度は実質的に  $45^\circ$  であり、光学異方性層 2 (133) の遅相軸 (SA) と偏光膜 (134) の透過軸 (TA) は実質的に垂直である。

図 9 の b 3 の態様は、二層からなるの光学異方性層 2 (133a、133b)

を有する。本発明では、2層の光学異方性層2のうち、少なくとも一層（図では133b）が、前述した定義を満足するように、光学異方性層1（131）および偏光膜（134）と配置されていればよい。すなわち、円盤状化合物のラビング方向（RD）と一層の光学異方性層2（133b）の遅相軸（SA2）との角度は実質的に45°であり、その光学異方性層2（133b）の遅相軸（SA2）と偏光膜（134）の透過軸（TA）は実質的に平行である。b3の態様では、もう一層の光学異方性層2（133a）は、従来の技術と同様に、遅相軸（SA1）が円盤状化合物のラビング方向（RD）と実質的に平行になるように配置されている。

図9のb4の態様では、二層の光学異方性層2（133a、133b）のいずれも、前述した定義を満足するように、光学異方性層1（131）および偏光膜（134）と配置されている。すなわち、円盤状化合物のラビング方向（RD）と2層の光学異方性層2（133a、133b）の遅相軸（SA1、SA2）との角度は、いずれも実質的に45°であり、光学異方性層2（133a、133b）の遅相軸（SA1、SA2）と偏光膜（134）の透過軸（TA）は、いずれも実質的に平行である。

図9のb5の態様では、二層からなる光学異方性層2（133a、133b）の合計が、前述した定義を満足するように、光学異方性層1（131）および偏光膜（134）と配置されている。すなわち、円盤状化合物のラビング方向（RD）と2層の光学異方性層2（133a、133b）の遅相軸（SA1、SA2）との角度は、いずれも実質的に45°であり、光学異方性層1（131）および偏光膜（134）から遠い光学異方性層2（133a）の遅相軸（SA1）と偏光膜（134）の透過軸（TA）は、実質的に垂直であり、そして光学異方性層1（131）および偏光膜（134）に近い光学異方性層2（133b）の遅相軸（SA2）と偏光膜（134）の透過軸（TA）は、実質的に平行である。

楕円偏光板は、円盤状化合物がハイブリット配向した光学異方性層1と、光学異方性を有するセルロースアセテートからなる光学異方性層2と、偏光膜とを積層してなる。

OCBモードの液晶セルを使用する場合、円盤状化合物からなる光学異方性層

1には、レターデーション値が0となる方向（光軸）が存在しないことが好ましい。また、光学異方性層1には、レターデーションの絶対値が最小となる方向が光学異方性層1の面内にも法線方向にも存在しないことが好ましい。

光学異方性層1および光学異方性層2の光学的性質としては、下記式(9)で定義されるReレターデーション値および下記式(10a)または(10b)で定義されるRthレターデーション値が重要である。

$$(9) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(10a) \quad R_{th} = [(n_2 + n_3) / 2 - n_1] \times d$$

$$(10b) \quad R_{th} = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times d$$

式中、 $n_x$ は、光学異方性層1または光学異方性層2の面内遅相軸の屈折率であり； $n_y$ は、光学異方性層1または光学異方性層2の面内進相軸の屈折率であり； $n_1$ は、光学異方性層1の屈折率主値の最小値であり； $n_2$ および $n_3$ は、光学異方性層1のその他の屈折率主値であり； $n_z$ は、光学異方性層2の厚さ方向の屈折率であり；そして $d$ は光学異方性層1または光学異方性層2の厚さである。

光学異方性層1の波長550nmで測定したReレターデーション値( $R_e 550$ )は、10乃至100nmであることが好ましい。光学異方性層1の波長550nmで測定したRthレターデーション値( $R_{th} 550$ )は、40乃至200nmであることが好ましい。また、光学異方性層1の屈折率の主値の最小値の方向とフィルム法線との角度( $\beta$ )が、20乃至50°であることが好ましい。

光学異方性層2の波長550nmで測定したRthレターデーション値( $R_{th} 550$ )は、150乃至300nmであることが好ましく、180乃至280nmであることが更に好ましい。また、光学異方性層2の波長550nmで測定したReレターデーション値( $R_e 550$ )は、偏光膜透過軸との配置により好ましい範囲が異なる。光学異方性層2の面内遅相軸が透過軸と実質的に直交している場合は、1乃至20nmであることが好ましく、1乃至15nmであることがさらに好ましい。光学異方性層2の遅相軸が透過軸と実質的に平行である場合、20乃至100nmであることが好ましく、30乃至60nmであることがさらに好ましい。

光学異方性層 2 が二層からなる場合、セルロースアセテートフィルムを 2 枚用いるか、もしくは、セルロースアセテートフィルム上に液晶性化合物を配向させることが好ましい。

本発明の液晶表示装置には、光学補償作用の波長依存性が低いとの特徴がある。光学補償作用の波長依存性が低いとは、具体的には、液晶表示装置に使用する光学異方性層 1 と光学異方性層 2 の  $R_e$  レターデーション値の合計値（二枚の楕円偏光板を使用する場合は、全ての光学異方性層 1 の合計値）と液晶セルの  $R_e$  レターデーションとの差は、400 乃至 700 nm の範囲のいずれの波長においても、10 nm 以下であることを意味する。本発明に従い、楕円偏光板の光学異方性層 1、光学異方性層 2 および偏光膜を配置することで、この値は容易に達成できる。

光学異方性層 1 は、図 5 に示したように、円盤状化合物の円盤面と透明支持体面とのなす角が、光学異方性層 1 の深さ方向において変化している（ハイブリット配向している）ことが好ましい。円盤状化合物の光軸は、円盤面の法線方向に存在する。円盤状化合物は、光軸方向の屈折率よりも円盤面方向の屈折率が大きな複屈折性を有する。

光学異方性層 1 は、後述する配向膜によって円盤状化合物を配向させ、その配向状態の円盤状化合物を固定することによって形成することが好ましい。円盤状化合物は、重合反応により固定することが好ましい。

なお、光学異方性層 1 には、レターデーション値が 0 となる方向が存在しない。言い換えると、光学異方性層 1 のレターデーションの最小値は、0 を越える値である。

配向膜は、光学異方性層 1 の円盤状化合物の配向方向を規定する機能を有する。配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・ブロジェット法（LB 膜）による有機化合物（例、 $\omega$ -トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリン酸メチル）の累積のような手段で、設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。

配向膜は、ポリマーのラビング処理により形成することが好ましい。ポリビニルアルコールが、好ましいポリマーである。疎水性基が結合している変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。疎水性基は光学異方性層1の円盤状化合物と親和性があるため、疎水性基をポリビニルアルコールに導入することで、円盤状化合物を均一に配向させることができる。疎水性基は、ポリビニルアルコールの主鎖末端または側鎖に結合させる。

疎水性基は、炭素原子数が6以上の脂肪族基（好ましくはアルキル基またはアルケニル基）または芳香族基が好ましい。

ポリビニルアルコールの主鎖末端に疎水性基を結合させる場合は、疎水性基と主鎖末端との間に連結基を導入することが好ましい。連結基の例には、 $-S-$ 、 $-C(CN)R^1-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-CS-$ およびそれらの組み合わせが含まれる。上記 $R^1$  および $R^2$  は、それぞれ、水素原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基（好ましくは、炭素原子数が1乃至6のアルキル基）である。

ポリビニルアルコールの側鎖に疎水性基を導入する場合は、ポリビニルアルコールの酢酸ビニル単位のアセチル基（ $-CO-CH_3$ ）の一部を、炭素原子数が7以上のアシル基（ $-CO-R^3$ ）に置き換えればよい。 $R^3$  は、炭素原子数が6以上の脂肪族基または芳香族基である。また、市販の変性ポリビニルアルコール（例、MP103、MP203、R1130、クラレ（株）製）を用いてもよい。

配向膜に用いる（変性）ポリビニルアルコールのケン化度は、80%以上であることが好ましい。（変性）ポリビニルアルコールの重合度は、200以上であることが好ましい。

ラビング処理は、配向膜の表面を、紙や布で一定方向に、数回こすることにより実施する。長さおよび太さが均一な繊維を均一に植毛した布を用いることが好ましい。

なお、光学異方性層1の円盤状化合物を配向膜を用いて配向後、配向膜を除去しても、円盤状化合物の配向状態を保つことができる。すなわち、配向膜は、円盤状化合物を配向するため楕円偏光板の製造において必須であるが、製造された楕円偏光板においては必須ではない。

配向膜を光学異方性層2と光学異方性層1との間に設ける場合は、さらに下塗り層（接着層）を光学異方性層2と配向膜との間に設けることが好ましい。

光学異方性層2は、少なくとも1枚のセルロースアセテートフィルムからなる。セルロースアセテートフィルムの厚さは、10乃至70 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。本発明では、セルロースアセテートフィルム1枚、あるいは、セルロースアセテートフィルム2枚、更には、セルロースアセテートフィルムと重合性液晶化合物の積層体により、目標の光学特性を実現することが好ましい。光学異方性層2が二つの層（例えば、2枚のセルロースアセテートフィルム）からなる場合は、二つの層の間に中間層（例えば、粘着剤層）が介在していてもよい。光学異方性層2が二つ以上の層からなる場合は、二つ以上の層全体で目標とする光学特性を達成する。

セルロースアセテートフィルムの $R_e$ レターデーション値は、セルロースアセテートフィルムの延伸により高い値とすることができる。セルロースアセテートフィルムの $R_{th}$ レターデーション値は、（1）レターデーション上昇剤の使用、（2）平均酢化度（アセチル化度）の調整または（3）冷却溶解法によるフィルムの製造により前述した高い値とすることができる。

また、上記のセルロースアセテートフィルムを支持体とし、水平配向した重合性液晶層を塗設することも出来る。

重合性液晶化合物としては、棒状液晶、あるいはディスコティック液晶（上記円盤状化合物）が好ましく、 $R_{th}$ レターデーション値を制御するには、ディスコティック液晶を用いることが好ましい。

楕円偏光板は、以下のように連続して製造することができる。

まず、 $R_e$ および $R_{th}$ レターデーション値を所望の値に調整したセルロースアセテートフィルム（光学異方性層2）上に配向膜を形成し、セルロースアセテートフィルムの搬送方向（遅相軸の方向が一致）に45°の角度で配向膜にラビング処理を施す。次に、配向膜の上に円盤状化合物層（光学異方性層1）を形成して巻き取る。その後、セルロースアセテートフィルム面に鹼化処理を施し、接着剤を介して、偏光膜と貼り合わせる（この際にもう一方には鹼化処理した市販のトリアセチルセルロースフィルムを接着剤を介して貼り合わせる）。

光学異方性層 2 が 2 枚のセルロースアセテートフィルムからなる場合には、まず同上的ように 1 枚のセルロースアセテートフィルム上に円盤状化合物を塗設し、巻き取った後、光学異方性層 1 への傷およびゴミの付着を防止するため、円盤状化合物層側にラミネートフィルムを貼り合わせて、再び巻き取る。

もう 1 枚のセルロースアセテートフィルムを鹼化処理し、接着剤を介して、偏光膜と貼り合わせる（この際にもう一方には鹼化処理した市販のトリアセチルセルロースフィルムを接着剤を介して貼り合わせる）。

ラミネートフィルムを貼り合わせたロールフィルムのセルロースアセテートフィルム面に、粘着剤を介して、同上の偏光膜の（本発明の）セルロースアセテートフィルム面と貼り合わせる。

また、光学異方性層 2 が 1 枚のセルロースアセテートフィルムと重合性液晶からなる場合には、まず同上的ように 1 枚のセルロースアセテートフィルム上に円盤状化合物を塗設し、巻き取った後、光学異方性層 1 への傷およびゴミの付着を防止するため、円盤状化合物層側にラミネートフィルムを貼り合わせて、再び巻き取る。

もう 1 枚のセルロースアセテートフィルム配向膜を形成し、その上に水平配向した円盤状化合物層を形成して巻き取り、鹼化処理し、接着剤を介して、偏光膜と貼り合わせる（この際にもう一方には鹼化処理した市販のトリアセチルセルロースフィルムを接着剤を介して貼り合わせる）。

ラミネートフィルムを貼り合わせたロールフィルムのセルロースアセテートフィルム面に、粘着剤を介して、同上の偏光膜の（本発明の）セルロースアセテートフィルム面と貼り合わせる。

本発明の楕円偏光板は、ベンド配向液晶セルまたは水平配向液晶セルと組み合わせた液晶表示装置として用いると特に効果がある。

ベンド配向液晶セルは、セル中央部の液晶分子がねじれ配向していてもよい。

ベンド配向液晶セルでは、液晶性化合物の屈折率異方性  $\Delta n$  と、液晶セルの液晶層の厚み  $d$  との積 ( $\Delta n \times d$ ) は、輝度と視野角を両立させるために、100乃至2000 nmの範囲であることが好ましく、150乃至1700 nmの範囲であることがさらに好ましく、500乃至1500 nmの範囲であることが最も

好ましい。

ベント配向液晶セルは、いずれも、ノーマリーホワイトモード（NWモード）またはノーマリーブラックモード（NBモード）で用いることができる。

### [実施例 1]

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

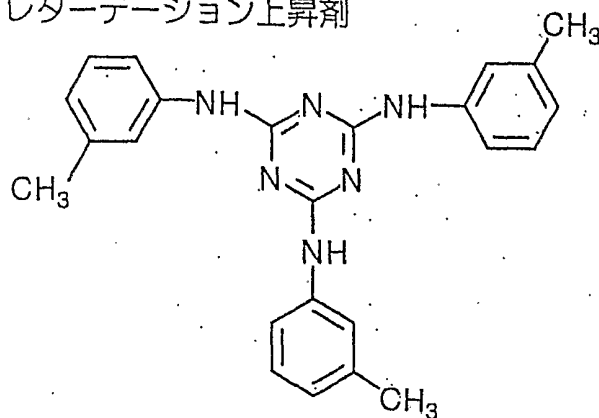
#### セルロースアセテート溶液組成

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

別のミキシングタンクに、下記のレターデーション上昇剤 16 質量部、メチレンクロライド 80 質量部およびメタノール 20 質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。

セルロースアセテート溶液 47.4 質量部にレターデーション上昇剤溶液 2.5 質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート 100 質量部に対して、5.5 質量部であった。

レターデーション上昇剤



得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。残留溶剂量が15質量%のフィルムを、130°Cの条件で、テンターを用いて25%の延伸倍率で横延伸して、セルロースアセテートフィルムを製造した。

作製したセルロースアセテートフィルム（光学補償シート：KH-01）について、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長550nmにおけるReレターデーション値（Re550）およびRthレターデーション値（Rth550）を測定した。結果は第1表に示す。

さらに、作製したセルロースアセテートフィルムを、デジタル膜厚計（K-402B、アンリツ（株）製）を用いて、面積1平方メートル（1m×1m）中を100点測定した。膜厚の平均値は52.0μmであり、標準偏差は1.5μmであった。

#### [実施例2]

セルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション上昇剤溶液56質量部を混合してドープを調製し（セルロースアセテート100質量部に対して、レターデーション上昇剤7.8質量部を使用し）、延伸倍率を12%に変更した以外は、実施例1と同様にセルロースアセテートフィルム（光学補償シート：KH-02）を作製して評価した。結果は第1表に示す。

さらに、作製したセルロースアセテートフィルムを、1.5Nの水酸化カリウム溶液（40°C）に5分間浸漬した後、硫酸で中和し、純水で水洗、乾燥した。このセルロースアセテートフィルムの表面エネルギーを接触角法により求めたところ、68mN/mであった。

さらに、作製したセルロースアセテートフィルムを、デジタル膜厚計（K-402B、アンリツ（株）製）を用いて、面積1平方メートル（1m×1m）中を100点測定した。平均値は40.0μmであり、標準偏差は1.8μmであった。

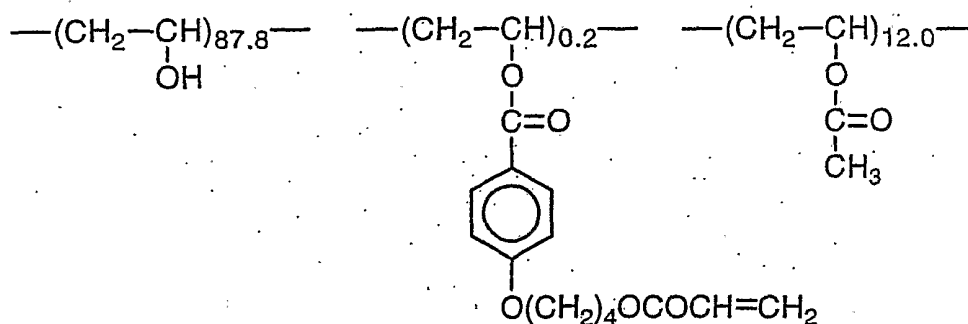
このセルロースアセテートフィルム上に、下記の組成の塗布液を#16のワイヤーバーコーターで28ml/m<sup>2</sup>塗布した。60°Cの温風で60秒、さらに90°Cの温風で150秒乾燥した。

次に、セルロースアセテートフィルムの遅相軸（波長632.8nmで測定）と45°の方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

### 配向膜塗布液組成

下記の変性ポリビニルアルコール	10質量部
水	371質量部
メタノール	119質量部
グルタルアルデヒド（架橋剤）	0.5質量部

### 変性ポリビニルアルコール



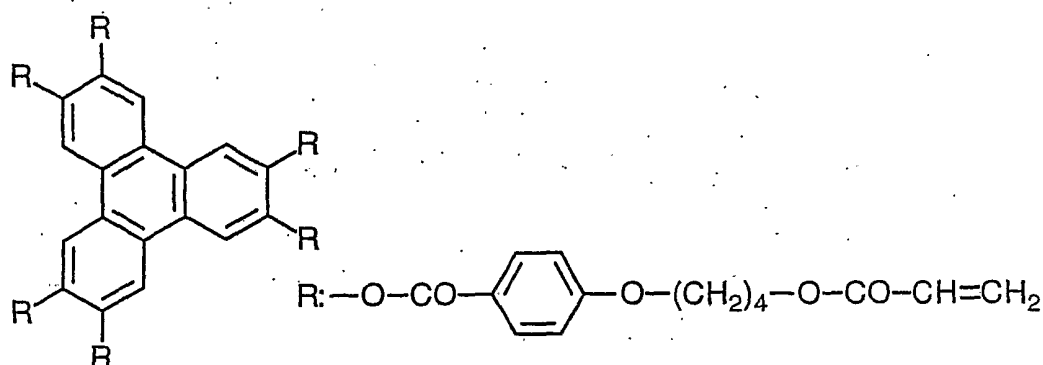
### （光学異方性層の形成）

配向膜上に、下記のディスコティック（円盤状）液晶性化合物41.01g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート（V#360、大阪有機化学（株）製）4.06g、セルロースアセテートブチレート（CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製）0.90g、セルロースアセテートブチレート（CAB531-1、イーストマンケミカル社製）0.23g、光重合開始剤（イルガキュア-907、チバガイギー社製）1.35g、増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）0.45gを、102gのメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#3のワイヤーバーで塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、130℃の恒温槽中で2分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に、130℃で120W/cm高圧水銀灯を用いて、1分間UV照射し

円盤状化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層付き光学補償シート（KH-12）を作製した。

波長550nmで測定した光学異方性層のRetarder値は38nmであった。また、円盤面とセルロースアセテートフィルム表面との間の角度（傾斜角）は平均で40°であった。

### ディスコティック液晶性化合物



#### [実施例3]

セルロースアセテート100質量部に対して、レターデーション上昇剤6.0質量部を使用し、延伸倍率を30%に変更した以外は、実施例1と同様にセルロースアセテートフィルム（光学補償シート：KH-03）を作製して評価した。結果は第1表に示す。

さらに、作製したセルロースアセテートフィルムを、2.0Nの水酸化カリウム溶液（25℃）に2分間浸漬した後、硫酸で中和し、純水で水洗、乾燥した。このセルロースアセテートフィルムの表面エネルギーを接触角法により求めたところ、63mN/mであった。

そして、作製したセルロースアセテートフィルムを、デジタル膜厚計（K-402B、アンリツ（株）製）を用いて、面積1平方メートル（1m×1m）中を100点測定した。膜厚の平均値は38.5μmであり、標準偏差は1.4μmであった。

#### [比較例1]

セルロースアセテート溶液を、そのままドープとして使用し、延伸処理を実施

しなかった以外は、実施例1と同様にセルロースアセテートフィルム（光学補償シート：KH-H1）を作製して評価した。結果は第1表に示す。

さらに、作製したセルロースアセテートフィルムを、デジタル膜厚計（K-402B、アンリツ（株）製）を用いて、面積1平方メートル（1m×1m）中を100点測定した。膜厚の平均値は80.5 $\mu$ mであり、標準偏差は1.7 $\mu$ mであった。

第1表

	フィルム	レターデーション			
		上昇剤	延伸倍率	Re550	Rth550
実施例1	KH-01	5.5質量部	25%	40nm	130nm
実施例2	KH-02	7.8質量部	12%	20nm	110nm
実施例3	KH-03	6.0質量部	30%	50nm	130nm
比較例1	KH-H1	なし	延伸せず	4nm	48nm

## [実施例4]

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、実施例1で作成したKH-01（光学補償シート）を偏光膜の片側に貼り付けた。

市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。

偏光膜の透過軸と実施例1で作製したKH-01（光学補償シート）の遅相軸とは平行になるように配置した。偏光膜の透過軸と市販のセルローストリアセテートフィルムの遅相軸とは、直交するように配置した。このようにして偏光板を作製した。

## 〔実施例5〕

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、実施例2で作成したKH-02（光学補償シート）をその遅相軸が偏光膜の透過軸と平行になるように偏光膜の片側に貼り付けた。

市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。

更に、実施例2で作製したKH-12（光学補償シート）を、KH-02（光学補償シート）側に、それらの遅相軸が互いに平行となるように粘着剤を介して貼り合わせた。このようにして偏光板を作製した。

## 〔実施例6〕

実施例3で作製したKH-03（光学補償シート）を用いた以外は、実施例4と同様にして偏光板を作製した。

## 〔実施例7〕

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（VL-1530S、富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートを剥がし、代わりに実施例4で作製した偏光板を、実施例1で作製したKH-01（光学補償シート）が液晶セル側となるように粘着剤を介して一枚、観察者側に貼り付けた。また、バックライト側には、市販の偏光板（HLC2-5618HCS、（株）サンリツ製）を一枚貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第2表に示す。

## [比較例 2]

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（VL-1530S、富士通（株）製）について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第2表に示す。

第2表

液晶 表示装置	視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）	
	透過軸方向	透過軸から45°の方向
実施例7	> 80°	> 80°
比較例2	> 80°	44°

(註) 黒側の階調反転：L1とL2との間の反転

## (額縁状の透過率アップの評価)

垂直配向型液晶セルを使用した15インチの液晶表示装置（VL-1530SW、富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに実施例4で作製した偏光板を、光学補償シートが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とが直交するように配置した。

温度25℃、相対湿度60%の環境条件において、作製した液晶表示装置のバックライトを5時間連続点灯した後、全面黒表示状態を暗室にて目視で観察して光漏れを評価した。その結果、実施例4で作製した偏光板を用いた15インチの液晶表示装置において額縁状の透過率アップ（光漏れ）は生じなかった。

## [実施例 8]

## (ベンド配向液晶セルの作製)

ITO電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜に

ラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを6  $\mu\text{m}$ に設定した。セルギャップに $\Delta n$ が0.1396の液晶性化合物（ZLI1132、メルク社製）を注入し、ベンド配向液晶セルを作製した。

作製したベンド配向セルを挟むように、実施例5で作製した楕円偏光板を二枚貼り付けた。楕円偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。

液晶セルに55 Hzの矩形波電圧を印加した。白表示2 V、黒表示5 Vのノーマリーホワイトモードとした。透過率の比（白表示／黒表示）をコントラスト比として、測定機（EZ-Contrast 160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第3表に示す。

第3表

液晶 表示装置	視野角（コントラスト比が1.0以上で黒側の階調反転のない範囲）		
	上	下	左右
実施例8	80°	80°	80°

（註）黒側の階調反転：L1とL2との間の反転

（額縁状の透過率アップの評価）

上記のベンド配向液晶セルと同様にして、実施例5で作製した楕円偏光板を二枚用いて、パネルサイズが17インチのベンド配向液晶セルを作製した。

温度25℃、相対湿度60%の環境条件において、作製した液晶パネルにバックライトを配置して5時間連続点灯した後、全面黒表示状態を暗室にて目視で観察して光漏れを評価した。その結果、作製した17インチの液晶パネルにおいて額縁状の透過率アップ（光漏れ）は生じなかった。

## [実施例 9]

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置（6E-A3、シャープ（株）製）に設けられている一对の偏光板を剥がし、代わりに実施例6で作製した偏光板を、実施例3で作製したKH-03（光学補償シート）が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、Oモード（直交）となるように配置した。

作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第4表に示す。

## [比較例 3]

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置（6E-A3、シャープ（株）製）について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第4表に示す。

第4表

液晶 表示装置	視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）		
	上	下	左右
実施例 9	18°	23°	77°
比較例 3	15°	25°	37°

（註）黒側の階調反転：L1とL2との間の反転

（額縁状の透過率アップの評価）

TN型液晶セルを使用した20インチの液晶表示装置（LC-20V1、シャ

ープ（株）製）に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに実施例6で作製した偏光板を、光学補償シートが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とが直交するように配置した。

温度25℃、相対湿度60%の環境条件において、作製した液晶表示装置のバックライトを5時間連続点灯した後、全面黒表示状態を暗室にて目視で観察して光漏れを評価した。その結果、実施例6で作製した偏光板を用いた20インチの液晶表示装置において額縁状の透過率アップ（光漏れ）は生じなかった。

#### [実施例10]

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

---

#### セルロースアセテート溶液組成

---

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

---

別のミキシングタンクに、実施例1で用いたレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。

セルロースアセテート溶液468質量部にレターデーション上昇剤溶液32質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、4.5質量部であった。

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。バンド上での膜面温度が

40℃となってから、1分乾燥し、剥ぎ取った後、130℃の乾燥風下で、35%のテンター横一軸延伸を行った。その後、140℃の乾燥風下で搬送方向に10%縦一軸延伸を行い、130℃の乾燥風で約15分間乾燥し、残留溶剂量が0.3重量%のセルロースアセテートフィルム（厚さ：50μm）を製造した。

作製したセルロースアセテートフィルム（KH-04）について、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長550nmにおけるReレターデーション値（Re550）およびRthレターデーション値（Rth550）を測定した。結果は第5表に示す。

#### [実施例11]

実施例10で得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。バンド上での膜面温度が40℃となってから、1分乾燥し、剥ぎ取った後、130℃の乾燥風下で、20%のテンター横一軸延伸を行った。その後、140℃の乾燥風下で搬送方向に8%縦一軸延伸を行い、130℃の乾燥風で約15分間乾燥し、残留溶剂量が0.3重量%のセルロースアセテートフィルム（厚さ：58μm）を製造した。

作製したセルロースアセテートフィルム（KH-05）について、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長550nmにおけるReレターデーション値（Re550）およびRthレターデーション値（Rth550）を測定した。結果は第5表に示す。

作製したセルロースアセテートフィルムを2.0Nの水酸化カリウム溶液（25℃）に2分間浸漬した後、硫酸で中和し、純水で水洗、乾燥した。このようにしてセルロースアセテートフィルムに鹼化処理を行った。このセルロースアセテートフィルムの表面エネルギーを接触角法により求めたところ、63mN/mであった。

このセルロースアセテートフィルム上に、実施例2で用いた配向膜塗布液を#16のワイヤーバーコーターで28ml/m<sup>2</sup>塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥した。

次に、形成した膜に、セルロースアセテートフィルムの長手方向と45°の方

向にラビング処理を実施した。

(光学異方性層の形成)

配向膜上に、実施例2で用いた円盤状(液晶性)化合物41.01g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)4.06g、セルロースアセテートブチレート(CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製)0.90g、セルロースアセテートブチレート(CAB531-1、イーストマンケミカル社製)0.23g、光重合開始剤(イルガキュアー907、チバガイギー社製)1.35g、増感剤(カヤキュアーDETX、日本化薬(株)製)0.45gを、102gのメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#3.6のワイヤーバーで塗布した。これを130℃の恒温ゾーンで2分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に、60℃の雰囲気下で120W/cm高圧水銀灯を用いて、1分間UV照射し円盤状化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層を形成し、光学補償シート(KH-15)を作製した。

波長550nmで測定した光学異方性層のRetarder値は43nmであった。また、セルロースアセテートフィルム表面との間の角度(傾斜角)は平均で42°であった。

[実施例12]

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

---

セルロースアセテート溶液組成

---

酢化度60.7%のセルロースアセテート	100質量部
ポリエステルウレタン	
(B-326、住友バイエルウレタン(株)、デスモコール176)	16重量部
メチレンクロライド(第1溶媒)	300質量部

メタノール (第2溶媒)	54質量部
1-ブタノール (第3溶媒)	11質量部

別のミキシングタンクに、実施例1で用いたレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。

セルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション上昇剤溶液26質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.5質量部であった。

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。バンド上での膜面温度が40℃となつてから、1分乾燥し、剥ぎ取った後、残留錠剤が15%の状態でテントで40%幅方向に延伸し、130℃の乾燥風で、残留溶剤量が5重量%の状態で長手方向に28%延伸し、さらに140℃で乾燥し、残留溶剤が0.3重量%のセルロースアセテートフィルム (厚さ: 40 μm) を製造した。

作製したセルロースアセテートフィルム (KH-06) について、エリプソメーター (M-150、日本分光 (株) 製) を用いて、波長550 nmにおけるReレターデーション値 (Re 550) およびRthレターデーション値 (Re 550) を測定した。結果は第5表に示す。

実施例11と同様にして、作製したセルロースアセテートフィルムに、鹼化処理、配向膜の形成、そして光学異方性層を形成し、光学補償シート (KH-16) を作製した。

### [実施例13]

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

#### セルロースアセテート溶液組成

酢化度60.7%のセルロースアセテート	100質量部
---------------------	--------

メチレンクロライド (第1 溶媒)	300 質量部
メタノール (第2 溶媒)	54 質量部
1-ブタノール (第3 溶媒)	11 質量部
窒化ホウ素粉末 (高熱伝導性粒子)	30 質量部

別のミキシングタンクに、実施例1で用いたレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。

セルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション上昇剤溶液25質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.5質量部であった。

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。バンド上での膜面温度が40℃となってから、1分乾燥し、剥ぎ取った後、140℃の乾燥風下でテンターを用いて38%横一軸延伸を行った。その後、135℃の乾燥風で約20分間乾燥し、残留溶剂量が0.3重量%のセルロースアセテートフィルム(厚さ:65μm)を製造した。

得られたセルロースアセテートフィルムの熱伝導率を測定したところ、1.2 W/(m·K)であった。熱伝導率は、シートをTO-3型ヒーターケースと銅板との間に挟み、シート厚みの10%を圧縮した後、銅製ヒーターケースに電力5Wをかけて4分間保持し、銅製ヒーターケースと銅板との温度差を測定して下式により算出した。

$$\text{熱伝導率 } \{W / (m \cdot K)\} = \{ \text{電力 (W)} \times \text{厚み (m)} \} / \{ \text{温度差 (K)} \times \text{測定面積 (m}^2 \text{)} \}$$

作製したセルロースアセテートフィルム(KH-07)について、エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長550nmにおけるReレターデーション値(Re550)およびRthレターデーション値(Rth550)を測定した。結果は第5表に示す。

さらに、作製したセルロースアセテートフィルム(KH-07)を、1.5Nの水酸化カリウム溶液(40℃)に5分間浸漬した後、硫酸で中和し、純水で水

洗、乾燥した。このセルロースアセテートフィルム (KH-07) の表面エネルギーを接触角法により求めたところ、 $68 \text{ mN/m}$ であった。

#### (配向膜の作製)

このセルロースアセテートフィルム上に、実施例2で用いた配向膜塗布液を#16のワイヤーバーコーターで $28 \text{ ml/m}^2$ 塗布した。60°Cの温風で60秒、さらに90°Cの温風で150秒乾燥した。

次に、セルロースアセテートフィルムの遅相軸 (波長 $632.8 \text{ nm}$ で測定) と $45^\circ$ の方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

#### (液晶性化合物の作製)

まず、液晶性高分子の合成と無配向処理基板上でのホメオトロピック配向の確認を行う。4-n-ヘプチル安息香酸 $10 \text{ mmol}$ 、テレフタル酸 $95 \text{ mmol}$ 、メチルヒドロキノンジアセテート $50 \text{ mmol}$ 、カテコールジアセテート $50 \text{ mmol}$ 、および酢酸ナトリウム $100 \text{ mg}$ を用いて窒素雰囲気下、270°Cで12時間重合を行った。次に得られた反応生成物をテトラクロロエタンに溶解したのち、メタノールで再沈澱を行って精製し、液晶性ポリエステル $22.0 \text{ g}$ を得た。この液晶性ポリエステルの対数粘度は0.15、液晶相としてネマチック相をもち、等方相-液晶相転移温度は $240^\circ\text{C}$ 、ガラス転移点は $75^\circ\text{C}$ であった。

この液晶性ポリエステルを用いて、10wt%のフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒 (6/4重量比) 溶液を調製した。この溶液を、ソーダガラス板上に、バーコート法により塗布し、溶媒を除去した。次いで、 $190^\circ\text{C}$ で30分間熱処理した後、室温下で冷却・固定化した。その結果、膜厚 $15 \mu\text{m}$ の均一に配向した液晶性フィルムを得た。コノスコープ観察したところ高分子液晶は正の一軸性構造を持つことがわかり、このポリマーがホメオトロピック配向性を持つことがわかった。

#### (光学異方性層の形成)

上記で得られた液晶性ポリエステル $8\text{wt}\%$ テトラクロロエタン溶液を調製した。次いで、上記の配向膜上に、スピコート法により塗布した。次いで溶媒を除去した後、 $190^\circ\text{C}$ で20分間熱処理した。熱処理後、空冷し、固定化した。得られた光学補償シート (KH-17) は、透明で配向欠陥はなく、均一な膜厚 ( $1.55\ \mu\text{m}$ ) を有していた。

#### [比較例4]

セルロースアセテート溶液を、そのままドープとして使用し、延伸処理を実施しなかった以外は、実施例10と同様にして、残留溶剤が、 $3.0$ 重量%のセルロースアセテートフィルム (KH-H2) を作製した。作製したセルロースアセテートフィルムの厚さは $80\ \mu\text{m}$ であった。得られたフィルムの光学特性を測定した。結果を第5表に示す。

第5表

	フィルム	レターデーション上昇剤	Re550	Rth550
実施例10	KH-04	4.5質量部	45nm	135nm
実施例11	KH-05	4.5質量部	35nm	125nm
実施例12	KH-06	3.5質量部	25nm	120nm
実施例13	KH-07	3.5質量部	50nm	90nm
比較例4	KH-H2	なし	4nm	48nm

#### [実施例14]

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、実施例10で作成した光学補償シート (KH-04) を偏光膜の片側に貼り付けた。

市販のセルローストリアセテートフィルム (フジタックTD80UF、富士写真フィルム(株)製) にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用

いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。

偏光膜の透過軸と光学補償シート（KH-04）の遅相軸とは平行になるように配置した。このようにして偏光板を作製した。

#### [実施例15]

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、実施例11で作成した光学補償シート（KH-15）を、その支持体であるセルロースアセテートフィルム（KH-05）が偏光膜側となり、さらにその遅相軸が偏光膜の透過軸と平行になるように片側に貼り付けた。

市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

#### [実施例16]

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、実施例12で作成した光学補償シート（KH-16）を、その支持体であるセルロースアセテートフィルム（KH-06）が偏光膜側となり、さらにその遅相軸が偏光膜の透過軸と平行になるように片側に貼り付けた。

市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

#### [実施例17]

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、実施例13で作成した光学補償シート（KH-17）を、その支持体であるセルロースアセテートフィルム（KH-07）が偏光膜側となり、さらにその遅相軸が偏光膜の透過軸と平行になるよう

に片側に貼り付けた。

市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

#### [比較例5]

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、比較例4で作成した光学補償シート（KH-H2）を偏光膜の片側に貼り付けた。

市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

#### [実施例18]

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（VL-1530S、富士通（株）製）に設けられている一对の偏光板および一对の光学補償シートを剥がし、代わりに実施例14で作製した偏光板を、光学補償シート（KH-04）が液晶セル側となるように粘着剤を介して一枚、観察者側に貼り付けた。また、バックライト側には、市販の偏光板（HLC2-5618HCS、（株）サンリッツ製）を一枚貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第6表に示す。

#### [比較例6]

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（VL-1530S、富士通（株）製）に設けられている一对の偏光板および一对の光学補償シートを剥がし、代わりに比較例5で作製した偏光板を、光学補償シート（KH-H2）が液晶セル

側となるように粘着剤を介して一枚、観察者側に貼り付けた。また、バックライト側には、市販の偏光板（HLC2-5618HCS、（株）サンリッツ製）を一枚貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第6表に示す。

第6表

液晶 表示装置	視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）	
	透過軸方向	透過軸から45°の方向
実施例18	>80°	>80°
比較例6	>80°	44°

（註）黒側の階調反転：L1とL2との間の反転

（額縁状の透過率アップの評価）

垂直配向型液晶セルを使用した15インチの液晶表示装置（VL-1530SW、富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに実施例14で作製した偏光板を、光学補償シートが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とが直交するように配置した。同様に比較例5で作製した偏光板を液晶表示装置に実装した。

温度25℃、相対湿度60%の環境条件において、作製した液晶表示装置のバックライトを5時間連続点灯した後、全面黒表示状態を暗室にて目視で観察して光漏れを評価した。その結果、比較例5の偏光板を用いた液晶表示装置において、パネルの周辺部分に額縁状の光漏れ（透過率アップ）が生じたのに対し、実施例14で作製した偏光板を用いた15インチの液晶表示装置において額縁状の透

過率アップ（光漏れ）は生じなかった。

#### [実施例19]

##### (ベンド配向液晶セルの作製)

I T O電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを6  $\mu$  mに設定した。セルギャップに $\Delta n$ が0.1396の液晶性化合物（Z L I 1 1 3 2、メルク社製）を注入し、17インチのベンド配向液晶セルを作製した。

##### (液晶表示装置の作製)

作製したベンド配向セルを挟むように、実施例15で作製した楕円偏光板を二枚貼り付けた。楕円偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。

液晶セルに55 Hzの矩形波電圧を印加した。白表示2 V、黒表示5 Vのノーマリーホワイトモードとした。透過率の比（白表示/黒表示）をコントラスト比として、測定機（E Z - Contrast 1 6 0 D、E L D I M社製）を用いて、黒表示（L 1）から白表示（L 8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第7表に示す。

#### [実施例20]

##### (ベンド配向液晶セルの作製)

I T O電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを6  $\mu$  mに設定した。セルギャップに $\Delta n$ が0.1396の液晶性化合物（Z L I 1 1 3 2、メルク社製）を注入し、17インチのベンド配向液晶セルを作製した。

##### (液晶表示装置の作製)

作製したベンド配向セルを挟むように、実施例16で作製した楕円偏光板を二

枚貼り付けた。楕円偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。

液晶セルに 5.5 Hz の矩形波電圧を印加した。白表示 2 V、黒表示 5 V のノーマリーホワイトモードとした。透過率の比（白表示／黒表示）をコントラスト比として、測定機（EZ-Contrast 160D、ELD IM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの 8 段階で視野角を測定した。結果を第 7 表に示す。

第 7 表

液晶 表示装置	視野角（コントラスト比が 10 以上で黒側の階調反転のない範囲）		
	上	下	左右
実施例 19	80°	80°	80°
実施例 20	80°	80°	80°

（註）黒側の階調反転：L1 と L2 との間の反転

（額縁状の透過率アップの評価）

温度 25℃、相対湿度 60% の環境条件において、実施例 19 および 20 で作製した液晶パネルにバックライトを配置して 5 時間連続点灯した後、全面黒表示状態を暗室にて目視で観察して光漏れを評価した。その結果、比較例 5 の偏光板を用いた液晶表示装置において、実施例 19 および 20 で作製した 17 インチの液晶パネルにおいて額縁状の透過率アップ（光漏れ）は生じなかった

[実施例 21]

TN 型液晶セルを使用した液晶表示装置（6E-A3、シャープ（株）製）に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに実施例 17 で作製した偏光板を、KH-07 が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバック

ライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、直交となるように配置した。

作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast 160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第8表に示す。

第8表

液晶 表示装置	視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）		
	上	下	左右
実施例21	35°	60°	80°

（註）黒側の階調反転：L1とL2との間の反転

（額縁状の透過率アップの評価）

TN型液晶セルを使用した20インチの液晶表示装置（LC-20V1、シャープ（株）製）に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに実施例17で作製した偏光板を、光学補償シートが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とが直交するように配置した。

温度25℃、相対湿度60%の環境条件において、作製した液晶表示装置のバックライトを5時間連続点灯した後、全面黒表示状態を暗室にて目視で観察して光漏れを評価した。その結果、実施例17で作製した偏光板を用いた20インチの液晶表示装置において額縁状の透過率アップ（光漏れ）は生じなかった。

[実施例22]

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

## セルロースアセテート溶液組成

---

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

---

別のミキシングタンクに、実施例1で用いたレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。

セルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション上昇剤溶液25質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.5質量部であった。

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。残留溶剂量が15重量%のフィルムを、130℃の条件で、テンターを用いて25%の延伸倍率で横延伸して、セルロースアセテートフィルム(厚さ:70 $\mu$ m)を製造した。

さらに、作製したセルロースアセテートフィルムを、1.5Nの水酸化カリウム溶液(50℃)に2分間浸漬した後、硫酸で中和した。そしてセルロースアセテートフィルムを溶液から取り出して、純水により洗浄した後、乾燥した。この様にケン化処理されたセルロースアセテートフィルムの表面エネルギーを接触角法により求めたところ、60mN/mであった。

作製したセルロースアセテートフィルム(光学補償シート)について、エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長550nmにおける $R_e$ レターデーション値( $R_{e550}$ )および $R_{th}$ レターデーション値( $R_{th550}$ )を測定した。結果は第9表に示す。

## [実施例23]

セルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション上昇剤溶液56質量部を混合してドープを調製し（セルロースアセテート100質量部に対して、レターデーション上昇剤7.8質量部を使用し）、延伸倍率を14%に変更した以外は、実施例22と同様にセルロースアセテートフィルム（光学補償シート）を作製した。

さらに、作製したセルロースアセテートフィルムを、1.5Nの水酸化カリウム溶液（40℃）に5分間浸漬した後、硫酸で中和した。そしてセルロースアセテートフィルムを溶液から取り出して、純水により洗浄した後、乾燥した。この様にケン化処理されたセルロースアセテートフィルムの表面エネルギーを接触角法により求めたところ、68mN/mであった。

作製したセルロースアセテートフィルム（光学補償シート）について、実施例22と同様に、 $R_e$ レターデーション値（ $R_e 550$ ）および $R_{th}$ レターデーション値（ $R_{th} 550$ ）を測定した。結果は第9表に示す。

#### [実施例24]

延伸倍率を8%に変更した以外は、実施例23と同様にセルロースアセテートフィルムを作製した。

さらに、作製したセルロースアセテートフィルムを2.0Nの水酸化カリウム溶液（25℃）に2分間浸漬した後、硫酸で中和した。そして、セルロースアセテートフィルムを溶液から取り出して、純水により洗浄した後、乾燥した。この様にケン化処理されたセルロースアセテートフィルムの表面エネルギーを接触角法により求めたところ、63mN/mであった。

このセルロースアセテートフィルム上に、実施例2で用いた配向膜塗布液を#16のワイヤーバーコーターで $28\text{ ml/m}^2$ 塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥した。

次に、セルロースアセテートフィルムの遅相軸（波長632.8nmで測定）と45°の方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

（光学異方性層の形成）

配向膜上に、実施例2で用いたディスコティック（円盤状）液晶性化合物41.01g、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート（V#360、大阪有機化学（株）製）4.06g、セルロースアセテートブチレート（CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製）0.90g、セルロースアセテートブチレート（CAB531-1、イーストマンケミカル社製）0.23g、光重合開始剤（イルガキュアー907、チバガイギー社製）1.35g、増感剤（カヤキュアーDETX、日本化薬（株）製）0.45gを、102gのメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#3のワイヤーバーで塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、130℃の恒温槽中で2分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に130℃で120W/cm高圧水銀灯を用いて、1分間UV照射し円盤状化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層を形成した。

作製したセルロースアセテートフィルム（光学補償シート）について、実施例22と同様に、Reレターデーション値（Re550）およびRthレターデーション値（Rth550）を測定した。結果は第9表に示す。

#### [実施例25]

セルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション上昇剤溶液56質量部を混合してドープを調整し（セルロースアセテート100質量部に対して、レターデーション上昇剤7.8質量部を使用し）、延伸倍率を35%に変更した以外は、実施例22と同様にセルロースアセテートフィルム（光学補償シート）を作製した。

さらに、作製したセルロースアセテートフィルム表面に、放電周波数100kHzのコロナ放電処理を施した。この様にコロナ放電処理されたセルロースアセテートフィルムの表面エネルギーを接触角法により求めたところ、60mN/mであった。

作製したセルロースアセテートフィルム（光学補償シート）について、実施例22と同様に、Reレターデーション値（Re550）およびRthレターデーション値（Rth550）を測定した。結果は第9表に示す。

## [比較例 7]

セルロースアセテート溶液を、そのままドープとして使用し、延伸処理およびケン化処理を実施しなかった以外は、実施例 22 と同様にセルロースアセテートフィルム（光学補償シート）を作製して評価した。結果は第 9 表に示す。

第 9 表

フィルム	レターデーション上昇剤	延伸倍率	<u>Re550</u>	<u>Rth550</u>
実施例 22	3.5 質量部	25%	40 nm	130 nm
実施例 23	7.8 質量部	14%	50 nm	240 nm
実施例 24	7.8 質量部	8%	20 nm	220 nm
実施例 25	7.8 質量部	35%	120 nm	250 nm
比較例 7	なし	延伸せず	4 nm	48 nm

## [実施例 26]

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニル系接着剤を用いて、実施例 22 で作成したセルロースアセテートフィルムを偏光膜の片側に貼り付けた。そして、市販のセルロースアセテートフィルム（フジタック TD80UF、富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。

偏光膜の透過軸と実施例 22 で作製したセルロースアセテートフィルムの遅相軸とは平行になるように配置した。偏光膜の透過軸と市販のセルローストリアセテートフィルムの遅相軸とは、直交するように配置した。

このようにして偏光板を作製した。

## [実施例 27]

実施例 23 で作製したセルロースアセテートフィルムを用いた以外は、実施例

26と同様にして、偏光板を作製した。

[実施例28]

実施例24で作製したセルロースアセテートフィルムを用いた以外は、実施例26と同様にして、偏光板を作製した。

[実施例29]

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（VL-1530S、富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートを剥がし、代わりに実施例26で作製した偏光板を、実施例22で作製したセルロースアセテートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第10表に示す。

[実施例30]

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（VL-1530S、富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートを剥がし、代わりに実施例27で作製した偏光板を、実施例23で作製したセルロースアセテートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して一枚、観察者側に貼り付けた。また、バックライト側には、市販の偏光板（HLC2-5618HCS、（株）サンリツ製）を一枚貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を

測定した。結果を第10表に示す。

[比較例8]

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（VL-1530S、富士通（株）製）について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第10表に示す。

第10表

液晶 表示装置	視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）	
	透過軸方向	透過軸から45°の方向
実施例29	80°	80°
実施例30	80°	80°
比較例8	80°	44°

（註）黒側の階調反転：L1とL2との間の反転

[実施例31]

（ベンド配向液晶セルの作製）

I T O電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを6  $\mu$ mに設定した。セルギャップに $\Delta n$ が0.1396の液晶性化合物（ZL1132、メルク社製）を注入し、ベンド配向液晶セルを作製した。

作製したベンド配向セルを挟むように、実施例28で作製した偏光板を二枚貼り付けた。偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。

液晶セルに 55 Hz の矩形波電圧を印加した。白表示 2 V、黒表示 5 V のノーマリーホワイトモードとした。透過率の比（白表示／黒表示）をコントラスト比として、測定器（EZ-Contrast 160D、ELD IM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの 8 段階で視野角を測定した。測定した結果を第 11 表に示す。

第 11 表

液晶 表示装置	視野角（コントラスト比が 10 以上で黒側の階調反転のない範囲）		
	上	下	左右
実施例 3 1	80°	80°	80°

（註）黒側の階調反転：L1 と L2 との間の反転

#### [実施例 3 2]

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置（6E-A3、シャープ（株）製）に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに実施例 2 6 で作製した偏光板を、実施例 2 2 で作製したセルロースアセテートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、直交となるように配置した。

作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast 160D、ELD IM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの 8 段階で視野角を測定した。結果を第 1 2 表に示す。

#### [比較例 9]

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置（6E-A3、シャープ（株）製）について、測定機（EZ-Contrast 160D、ELD IM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの 8 段階で視野角を測定した。結果を第 1 2 表

に示す。

第12表

液晶 表示装置	視野角 (コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲)		
	上	下	左右
実施例32	18°	23°	77°
比較例9	15°	25°	37°

(註) 黒側の階調反転：L1とL2との間の反転

[実施例33]

(セルロースアセテートフィルムの作製)

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

セルロースアセテート溶液組成

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

別のミキシングタンクに、実施例1で用いたレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。

セルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション上昇剤溶液25質

量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.5質量部であった。

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。バンド上での膜面温度が40℃となってから、70℃の温風で1分乾燥し、バンドからフィルムを剥ぎ取った。次いでフィルムを140℃の乾燥風で10分乾燥し、残留溶剂量が0.3質量%のセルロースアセテートフィルム（厚さ：50μm）を製造した。

作製したセルロースアセテートフィルム（CAF-01）について、光学特性を測定した。結果は第13表に示す。

尚、光学特性は、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長550nmにおけるReレターデーション値（Re550）およびRthレターデーション値（Rth550）を測定した。

作製したセルロースアセテートフィルムを2.0Nの水酸化カリウム溶液（25℃）に2分間浸漬した後、硫酸で中和し、純水で水洗、乾燥した。このセルロースアセテートフィルムの表面エネルギーを接触角法により求めたところ、63mN/mであった。

#### （配向膜の形成）

作製したセルロースアセテートフィルム上に、実施例2で用いた配向膜塗布液を#16のワイヤーバーコーターで28ml/m<sup>2</sup>塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥した。

次に、セルロースアセテートフィルムの長手方向と平行な方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

#### （光学異方性層の形成）

配向膜上に、実施例2で用いたディスコティック（円盤状）液晶性化合物41.01g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート（V#360、大阪有機化学（株）製）4.06g、セルロースアセテートブチレート（CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製）0.90g、セルロースアセテートブチレート（CAB531-1、イーストマンケミカル社製）0

23 g、光重合開始剤（イルガキュアー907、チバガイギー社製）1.35 g、増感剤（カヤキュアーDETX、日本化薬（株）製）0.45 gを、102 gのメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#3.6のワイヤーバーで塗布した。これを130°Cの恒温ゾーンで2分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に、60°Cの雰囲気下で120W/cm高圧水銀灯を用いて、1分間UV照射し円盤状化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層を形成し、光学補償シート（KH-A1）を作製した。

波長550 nmで測定した光学異方性層のレターデーション値は43 nmであった。また、円盤面と第1透明支持体面との間の角度（傾斜角）は平均で42°であった。

#### [実施例34]

（セルロースアセテートフィルム の作製）

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

---

#### セルロースアセテート溶液組成

---

酢化度60.7%のセルロースアセテート	100質量部
ポリエーテルウレタン （B-326、住友バイエルウレタン（株）、デスモコール176）	16質量部
メチレンクロライド（第1溶媒）	300質量部
メタノール（第2溶媒）	54質量部
1-ブタノール（第3溶媒）	11質量部

---

別のミキシングタンクに、実施例1で用いたレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。

セルロースアセテート溶液484質量部にレターデーション上昇剤溶液15質

量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、2.0質量部であった。

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。バンド上での膜面温度が40℃となってから、65℃の温風で1分乾燥し、残留溶剤が15%のフィルムをバンドから剥ぎ取った。次いでテンターにより、フィルムをその状態で幅方向に20%延伸し、130℃の乾燥風で5分乾燥し、残留溶剤量を5質量%とした。さらにその状態でフィルムを長手方向に18%延伸し、さらに140℃で10分乾燥し、残留溶剤が0.3質量%のセルロースアセテートフィルム（厚さ：40μm）を製造した。

作製したセルロースアセテートフィルム（CAF-02）について、光学特性を測定した。結果は第13表に示す。

尚、光学特性は、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長550nmにおけるReレターデーション値（Rth550）およびRthレターデーション値（Rth550）を測定した。

実施例33と同様に、セルロースアセテートフィルムに表面処理を行い、配向膜および光学異方性層を形成して、光学補償シート（KH-A2）を作製した。

#### [実施例35]

（セルロースアセテートフィルムの作製）

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

---

#### セルロースアセテート溶液組成

---

酢化度60.7%のセルロースアセテート	100質量部
メチレンクロライド（第1溶媒）	300質量部
メタノール（第2溶媒）	54質量部
1-ブタノール（第3溶媒）	11質量部
窒化ホウ素粉末	30質量部

別のミキシングタンクに、実施例1で用いたレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。

セルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション上昇剤溶液25質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.5質量部であった。

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。バンド上での膜面温度が40℃となってから、70℃の温風で1分乾燥し、バンドからフィルムを剥ぎ取った。次いでフィルムを140℃の乾燥風で10分乾燥し、残留溶剤量が0.3質量%のセルロースアセテートフィルム（厚さ：50μm）を製造した。

得られたセルロースアセテートフィルムの熱伝導率を測定したところ、1.2 W/(m・K)であった。

作製したセルロースアセテートフィルム（CAF-03）について、光学特性を測定した。結果は第13表に示す。

さらに、作製したセルロースアセテートフィルム（CAF-03）を、1.5 Nの水酸化カリウム溶液（40℃）に5分間浸漬した後、硫酸で中和し、純水で水洗、乾燥した。このセルロースアセテートフィルム（CAF-03）の表面エネルギーを接触角法により求めたところ、68 mN/mであった。

#### （配向膜の形成）

このセルロースアセテートフィルム上に、実施例2で用いた配向膜塗布液を#16のワイヤーバーコーターで28 ml/m<sup>2</sup>塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥した。

次に、セルロースアセテートフィルムの長手方向と平行な方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

#### （液晶性化合物の作製）

まず、液晶性高分子の合成と、無配向処理基板上でのホメオトロピック配向の

確認を行う。

4-n-ヘプチル安息香酸10mmol、テレフタル酸95mmol、メチルヒドロキノンジアセテート50mmol、カテコールジアセテート50mmol、および酢酸ナトリウム100mgを用いて窒素雰囲気下、270℃で12時間重合を行った。次に得られた反応生成物をテトラクロロエタンに溶解したのち、メタノールで再沈澱を行って精製し、液晶性ポリエステル22.0gを得た。

この液晶性ポリエステルの対数粘度は0.15、液晶相としてネマチック相をもち、等方相-液晶相転移温度は240℃、ガラス転移点は75℃であった。

この液晶性ポリエステルを用いて、10wt%のフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒(6/4質量比)溶液を調製した。この溶液を、ソーダガラス板上に、バーコート法により塗布し、溶媒を除去した。次いで、190℃で30分間熱処理した後、室温下で冷却・固定化した。その結果、膜厚15μmの均一に配向した液晶性フィルムを得た。コンスコープ観察したところ高分子液晶は正の一軸性構造を持つことがわかり、このポリマーがホメオトロピック配向性を持つことがわかった。

#### (光学異方性層の形成)

前記のようにして得られた液晶性ポリエステルの8wt%テトラクロロエタン溶液を調製した。次いで、スピコート法により、溶液を配向膜上に塗布した。次いで溶媒を除去した後、190℃で20分間熱処理した。熱処理後、空冷し、液晶性化合物の配向状態を固定化した。得られた光学補償シート(KH-A3)は、透明で配向欠陥はなく、均一な膜厚(1.55μm)を有していた。

#### [比較例10]

実施例33で用いたセルロースアセテート溶液をそのままドープとして、バンド流延機を用いて流延した。バンド上での膜面温度が40℃となつてから、40℃の温風で1分乾燥し、バンドからフィルムを剥ぎ取った。次いでフィルムを100℃の乾燥風で10分乾燥し、残留溶剂量が3.0質量%のセルロースアセテートフィルム(厚さ:80μm)を製造した。

作製したセルロースアセテートフィルム（CAF-H1）について、光学特性を測定した。結果は第13表に示す。

第13表

	フィルム	レターゲーシオン上昇剤	Re550	Rth550
実施例33	CAF-01	3.5質量部	8nm	80nm
実施例34	CAF-02	2.5質量部	4nm	90nm
実施例35	CAF-03	3.5質量部	9nm	82nm
比較例10	CAF-H1	なし	4nm	48nm

## [実施例36]

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、実施例33で作製した光学補償シート（KH-A1）をセルロースアセテートフィルム（CAF-01）が偏光膜側となるように偏光膜の片側に貼り付けた。偏光膜の透過軸と光学補償シート（KH-A1）の遅相軸とは平行になるように配置した。

市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

## [実施例37]

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、実施例34で作製した光学補償シート（KH-A2）をセルロースアセテートフィルム（CAF-02）が偏光膜側となるように偏光膜の片側に貼り付けた。偏光膜の透過軸と光学補償シート（KH-A2）の遅相軸とは平行になるように配置した。

市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写

真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

#### [実施例 38]

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、実施例 35 で作製した光学補償シート（KH-A3）をセルロースアセテートフィルム（CAF-O3）が偏光膜側となるように偏光膜の片側に貼り付けた。偏光膜の透過軸と光学補償シート（KH-A3）の遅相軸とは垂直になるように配置した。

市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタック TD80UF、富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

#### [比較例 11]

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、比較例 10 で作製したセルロースアセテートフィルムを偏光膜の片側に貼り付けた。偏光膜の透過軸とセルロースアセテートフィルム（CAF-H1）の遅相軸とは垂直になるように配置した。

市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタック TD80UF、富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

#### [実施例 39]

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置（6E-A3、シャープ（株）製）に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに実施例 36 で作製した偏光板を、光学補償シート（KH-A1）が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸とバックライト側の偏光板の透過軸が直交するように配置した。

作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast 160D、ELDI

M社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。結果を第14表に示す。

[実施例40]

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置(6E-A3、シャープ(株)製)に設けられている一对の偏光板を剥がし、代わりに実施例37で作製した偏光板を、光学補償シート(KH-A2)が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸とバックライト側の偏光板の透過軸が直交するように配置した。

作製した液晶表示装置について、測定機(EZ-Contrast160D、ELDIM社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。結果を第14表に示す。

[実施例41]

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置(6E-A3、シャープ(株)製)に設けられている一对の偏光板を剥がし、代わりに実施例38で作製した偏光板を、光学補償シート(KH-A3)が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸とバックライト側の偏光板の透過軸が直交するように配置した。

作製した液晶表示装置について、測定機(EZ-Contrast160D、ELDIM社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。結果を第14表に示す。

[比較例12]

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置(6E-A3、シャープ(株)製)について、測定機(EZ-Contrast160D、ELDIM社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。結果を第14表に示す。

第14表

液晶 表示装置	視野角 (コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲)		
	上	下	左右
実施例39	70°	45°	160°
実施例40	75°	45°	160°
実施例41	30°	55°	120°
比較例12	15°	25°	37°

(註) 黒側の階調反転：L1とL2との間の反転

#### [実施例42]

TN型液晶セルを使用した20インチの液晶表示装置(LC-20V1、シャープ(株)製)に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに実施例36で作製した偏光板を、光学補償シート(KH-A1)が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とが直交するように配置した。

温度25℃、相対湿度60%の環境条件において、バックライトを5時間連続点灯し、全面黒表示状態を暗室にて目視で観察して光漏れを評価した。その結果、液晶表示装置の表示画面において光漏れは観測されなかった。

#### [実施例43]

実施例37で作製した偏光板を用いる以外は、実施例42と同様にして偏光板を液晶表示装置に実装した。

実施例42と同様にして光漏れを評価した。その結果、液晶表示装置の表示画面において光漏れは観測されなかった。

#### [実施例44]

実施例 38 で作製した偏光板を用いる以外は、実施例 42 と同様にして偏光板を液晶表示装置に実装した。

実施例 42 と同様にして光漏れを評価した。その結果、液晶表示装置の表示画面において光漏れは観測されなかった。

[比較例 13]

比較例 11 で作製した偏光板を用いる以外は、実施例 42 と同様にして偏光板を液晶表示装置に実装した。

実施例 42 と同様にして、光漏れを評価した。その結果、液晶表示装置の表示画面において額縁状の光漏れが観測された。

[実施例 45]

(光学補償シートの作製)

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

---

セルロースアセテート溶液組成

---

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

---

別のミキシングタンクに、実施例 1 で用いたレターデーション上昇剤 16 質量部、メチレンクロライド 80 質量部およびメタノール 20 質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。

セルロースアセテート溶液 474 質量部にレターデーション上昇剤溶液 25 質

量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.5質量部であった。

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。残留溶剂量が15質量%のフィルムを、130°Cの条件で、テンターを用いて25%の延伸倍率で横延伸し、延伸後の幅のまま50°Cで30秒間保持した後クリップを外してセルロースアセテートフィルム（光学補償シート）を製造した。得られたフィルムの膜厚は70 $\mu$ mであった。

作製した光学補償シート（TAC-1）について、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて波長550nmにおけるレターデーション値を測定した結果、Reレターデーション値（Re550）は40nm、Rthレターデーション値（Rth550）は130nmであった。

#### （鹼化処理）

光学補償シート（TAC-1）を、液温55°Cで規定濃度1.5Nの水酸化ナトリウム水溶液（pH13）に2分間浸漬して鹼化処理し、流水で洗浄した後、乾燥した。

作製した光学補償シートについて、鹼化処理前後のReレターデーション（Re550）変化 $\Delta$ Re（鹼化後のRe550－鹼化前のRe550）と、溶出したレターデーション上昇剤濃度（元の含有量に対する溶出量の比）を測定した。結果は第15表に示す。

#### [比較例14]

##### （透明支持体の作製）

下記の成分をミキシングタンクに投入し、加熱攪拌して、セルロースアセテート溶液を調製した。

---

#### セルロースアセテート溶液組成

---

酢化度60.9%のセルロースアセテート

100質量部

トリフェニルホスフェート	7.8 質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート	3.9 質量部
メチレンクロライド	300 質量部
メタノール	54 質量部
1-ブタノール	11 質量部

別のミキシングタンクに、下記の成分を投入し、加熱攪拌して、レターデーシオン上昇剤溶液を調製した。

#### レターデーシオン上昇剤溶液組成

2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン	1.2 質量部
2, 4-ベンジルオキシベンゾフェノン	4 質量部
メチレンクロライド	80 質量部
メタノール	20 質量部

セルロースアセテート溶液 474 質量部に、レターデーシオン上昇剤溶液 2.2 質量部を添加し、十分に攪拌して、ドープを調製した。セルロースアセテート 100 質量部に対するレターデーシオン上昇剤の量は 3 質量部であった。

ドープを流延口から 0°C に冷却したドラム上に流延した。フィルムの溶媒含有率が 70 質量% の状態でドラムから剥ぎ取り、フィルムの幅方向の両端をピンテナーで固定し、溶媒含有率が 3 乃至 5 質量% の領域で、幅方向（機械方向に垂直な方向）の延伸率が 3% となる間隔を保ちつつ乾燥した。その後、熱処理装置のロール間を搬送することにより、さらに乾燥し、ガラス転移温度が 120°C を超える領域で機械方向の延伸率が実質 0%、（剥ぎ取り時に機械方向に 4% 延伸することを考慮して）幅方向の延伸率と機械方向の延伸率との比が 0.75 となるように調製して、厚さ 107  $\mu\text{m}$  のセルロースアセテートフィルムを作製した。

作製した光学補償シート（TAC-3）について、エリプソメーター（M-1

50、日本分光（株）製）を用いて波長550nmにおけるレターデーション値を測定した結果、Reレターデーション値（Re550）は11nm、Rthレターデーション値（Rth550）は80nmであった。

（鹼化処理）

光学補償シート（TAC-3）について、実施例45と同様の鹼化処理を行った。

作製した光学補償シートについて、鹼化処理前後のReレターデーション変化 $\Delta Re$ （鹼化後のRe550-鹼化前のRe550）と、溶出したレターデーション上昇剤濃度（元の含有量に対する溶出量の比）を測定した。結果は第15表に示す。

第15表

フィルム	$\Delta Re$ (鹼化後Re-鹼化前Re)	レターデーション上昇剤の 溶出量
実施例45 TAC-1	-2nm	0.1%
比較例14 TAC-3	-4nm	0.7%

[実施例46]

（偏光板の作製）

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。実施例45で作製して鹼化処理した光学補償シートTAC-1を、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。光学補償シートTAC-1と偏光膜の長手方向が平行になる様に貼り付け、TAC-1の遅相軸の平均方向と偏光膜の透過軸のなす角度は0°にした。市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）をケン化処理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付け

た。このようにして偏光板を作製した。

[比較例 15]

(偏光板の作製)

実施例 45 で作製した鹼化処理をしていない光学補償シート TAC-1 を用いた以外は、実施例 46 と同様にして偏光板を作製した。

(偏光板の耐久性評価)

実施例 46、比較例 15 で作製した偏光板を、アクリル系接着剤を用いてガラス板に貼り付け、高温、加圧下でエイジングした後、90℃の恒温槽に入れ、1000時間放置した。そして、セルロースアセテートフィルム（光学補償シート）と偏光膜の剥離の有無、および気泡の発生を目視で調べた。結果を第 16 表に示す。

第 16 表

偏光板	剥離の有無	気泡の有無
実施例 46	なし	なし
比較例 15	あり	あり

(垂直配向型液晶セルへの実装による視野角評価)

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（VL-1530S、富士通（株）製）に設けられている一对の偏光板および一对の光学補償シートを剥がし、代わりに実施例 46 で作製した偏光板を、実施例 45 で作製したセルロースアセテートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて視野角特性を測定した。コントラスト10の視野角領域は、上下方向で160°以上、左右方向で160°以上であった。

（TN型液晶セルへの実装による視野角評価）

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置（6E-A3、シャープ（株）製）に設けられている一对の偏光板を剥がし、代わりに実施例46で作製した偏光板を、実施例45で作製したセルロースアセテートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて視野角特性を測定した。コントラスト10、階調反転の無い視野角領域は、上下方向で45°、左右方向で160°であった。

〔実施例47〕

（位相差板の作製）

室温において、平均酢化度59.2%のセルロースアセテート120質量部、トリフェニルホスフェート9.36質量部、ビフェニルジフェニルホスフェート4.68質量部、実施例1で用いたレターデーション上昇剤1.50質量部、トリベンジルアミン2.00質量部、メチレンクロリド543.14質量部、メタノール99.35質量部およびn-ブタノール19.87質量部を混合して、溶液（ドープ）を調製した。

得られたドープを、製膜バンド上に流延し、室温で1分間乾燥後、45℃で5分間乾燥させた。乾燥後の溶剤残留量は30質量%であった。セルロースアセテートフィルムをバンドから剥離し、120℃で10分間乾燥した後、130℃で流延方向とは平行な方向に延伸した。延伸方向と垂直な方向は、自由に収縮できるようにした。20%の延伸倍率で延伸後、120℃で30分間乾燥した後、延伸フィルムを取り出した。延伸後の溶剤残留量は0.1質量%であった。

得られたセルロースアセテートフィルム（位相差板）の厚さは、 $54\ \mu\text{m}$ であり、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長 $450\ \text{nm}$ 、 $550\ \text{nm}$ および $590\ \text{nm}$ におけるレターデーション値（ $\text{Re } 450$ 、 $\text{Re } 550$ 、 $\text{Re } 590$ ）を測定したところ、それぞれ、 $118.3\ \text{nm}$ 、 $137.2\ \text{nm}$ および $140.7\ \text{nm}$ であった。従って、このセルロースアセテートフィルムは、広い波長領域で $\lambda/4$ を達成していた。このようにして $\lambda/4$ 板を得た。

さらに、アッペ屈折率計による屈折率測定と、レターデーションの角度依存性の測定から、波長 $550\ \text{nm}$ における面内の遅相軸方向の屈折率 $n_x$ 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 $n_y$ および厚み方向の屈折率 $n_z$ を求め、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ の値を計算したところ、 $1.58$ であった。

#### [実施例 48]

##### （位相差板の作製）

実施例 47 で得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。残留溶剤量が $15$ 質量%のフィルムを、 $150^\circ\text{C}$ の条件で、テンターを用いて $45\%$ の延伸倍率で横延伸して、セルロースアセテートフィルムを製造した。

得られたセルロースアセテートフィルム（位相差板）の厚さは、 $40\ \mu\text{m}$ であり、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長 $450\ \text{nm}$ 、 $550\ \text{nm}$ および $590\ \text{nm}$ におけるレターデーション値（ $\text{Re } 450$ 、 $\text{Re } 550$ 、 $\text{Re } 590$ ）を測定したところ、それぞれ、 $118.3\ \text{nm}$ 、 $137.2\ \text{nm}$ および $140.7\ \text{nm}$ であった。従って、このセルロースアセテートフィルムは、広い波長領域で $\lambda/4$ を達成していた。このようにして $\lambda/4$ 板を得た。

さらに、アッペ屈折率計による屈折率測定と、レターデーションの角度依存性の測定から、波長 $550\ \text{nm}$ における面内の遅相軸方向の屈折率 $n_x$ 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 $n_y$ および厚み方向の屈折率 $n_z$ を求め、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ の値を計算したところ、 $1.70$ であった。

## [実施例49]

## (位相差板の作製)

室温において、平均酢化度59.0%のセルロースアセテート120質量部、実施例1で用いたレターデーション上昇剤2.0質量部、トリフェニルホスフェート9.36質量部、ビフェニルジフェニルホスフェート4.68質量部、メチレンクロリド543.14質量部、メタノール99.35質量部およびn-ブタノール19.87質量部を混合して、溶液（ドープ）を調製した。

得られたドープを、製膜バンド上に流延し、室温で1分間乾燥後、45℃で5分間乾燥させた。乾燥後の溶剤残留量は30質量%であった。セルロースアセテートフィルムをバンドから剥離し、120℃で5分間乾燥した後、130℃で流延方向と45度方向に約50%延伸した。延伸後、130℃で20分間乾燥した後、延伸フィルムを取り出した。延伸後の溶剤残留量は0.1質量%であった。

得られたセルロースアセテートフィルム（位相差板）の厚さは、63 $\mu$ mであり、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長450nm、550nmおよび590nmにおけるレターデーション値（Re450、Re550、Re590）を測定したところ、それぞれ、115.7nm、137.4nmおよび141.1nmであった。従って、このセルロースアセテートフィルムは、広い波長領域で $\lambda/4$ を達成していた。このようにして $\lambda/4$ 板を得た。Rthレターデーション値（Rth550）は、137.5nmであった。

さらに、アッベ屈折率計による屈折率測定と、レターデーションの角度依存性の測定から、波長550nmにおける面内の遅相軸方向の屈折率 $n_x$ 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 $n_y$ および厚み方向の屈折率 $n_z$ を求め、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ の値を計算したところ、1.50であった。

## [実施例50]

## (円偏光板の作製)

実施例47で作製したセルロースアセテートフィルムと市販の偏光板（（株）サンリツ製）を、セルロースアセテートフィルムの遅相軸と偏光板の透過軸が4.5度となるように配置して、粘着剤で貼り合わせて円偏光板を作製した。

得られた円偏光板の光学的性質を調べたところ、いずれも広い波長領域（450～590 nm）において、ほぼ完全な円偏光が達成されていた。

#### [実施例 5 1]

##### （偏光膜の作製）

平均重合度 4000、ケン化度 99.8 mol% の PVA を水に溶解し、4.0% の水溶液を得た。この溶液をバンド流延、乾燥し、バンドから剥ぎ取り、ドライで流延方向に延伸し、そのままヨウ素 0.5 g/l、ヨウ化カリウム 50 g/l の水溶液（液温 30℃）に 1 分間浸漬した。次いでホウ酸 100 g/l、ヨウ化カリウム 60 g/l の水溶液（液温 70℃）に 5 分間浸漬し、さらに水洗層（水温 20℃）で 10 秒間水洗した。水洗したフィルムをさらに 80℃ で 5 分間乾燥して長尺偏光膜を得た。フィルムの幅は 1290 mm、厚みは 20 μm であった。

##### （円偏光板の作製）

実施例 49 で作製したセルロースアセテートフィルム、作製した偏光膜、および市販のセルロースアセテートフィルム（フジタック、富士写真フィルム（株）製）をこの順にロール to ロールで積層して円偏光板を得た。

得られた円偏光板の光学的性質を調べたところ、いずれも広い波長領域（450～590 nm）において、ほぼ完全な円偏光が達成されていた。

#### [実施例 5 2]

##### （TN 型反射型液晶表示装置の作製）

ITO 透明電極を設けたガラス基板と、微細な凹凸が形成されたアルミニウム反射電極を設けたガラス基板とを用意した。二枚のガラス基板の電極側に、それぞれポリイミド配向膜（SE-7992、日産化学（株）製）を形成し、ラビング処理を行った。3.4 μm のスペーサーを介して、二枚の基板を配向膜が向かい合うように重ねた。二つの配向膜のラビング方向は、110° の角度で交差するように、基板の向きを調節した。基板の間隙に、液晶（MLC-6252、メ

ルク社製)を注入し、液晶層を形成した。このようにして、ツイスト角が $70^\circ$ 、 $\Delta n d$ の値が $269\text{ nm}$ のTN型液晶セルを作製した。

I T O透明電極を設けたガラス基板の側に、実施例47で作製した $\lambda/4$ 板を粘着剤を介して貼り付けた。その上に、さらに偏光板(表面がAR処理された保護膜を積層した偏光膜)を貼り付けた。

作製した反射型液晶表示装置に、 $1\text{ kHz}$ の矩形波電圧を印加した。白表示 $1.5\text{ V}$ 、黒表示 $4.5\text{ V}$ として目視で評価を行ったところ、白表示においても、黒表示においても、色味がなく、ニュートラルグレイが表示されていることが確認できた。

次に、測定機(E Z contrast160D、E l d i m社製)を用いて反射輝度のコントラスト比を測定したところ、正面からのコントラスト比が25であり、コントラスト比3となる視野角は、上下 $120^\circ$ 以上、左右 $120^\circ$ 以上であった。また、温度 $60^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90\%$ 、 $500$ 時間の耐久テストでも表示上、何の問題も発生しなかった。

### [実施例53]

#### (S T N型反射型液晶表示装置の作製)

I T O透明電極を設けたガラス板と、平坦なアルミニウム反射電極を設けたガラス基板とを用意した。二枚のガラス基板の電極側に、それぞれポリイミド配向膜(S E - 1 5 0、日産化学(株)製)を形成し、ラビング処理を行った。 $6.0\ \mu\text{m}$ のスペーサを介して二枚の基板を配向膜が向かい合うように重ねた。二つの配向膜のラビング方向は、 $60^\circ$ の角度で交差するように、基板の向きを調節した。基板の隙間に、液晶(Z L I - 2 9 7 7、メルク社製)を注入し、液晶層を形成した。このようにしてツイスト角が $240^\circ$ 、 $\Delta n d$ の値が $791\text{ nm}$ のS T N型液晶セルを作製した。

I T O透明電極を設けたガラス基板の側に、内部拡散シート(I D S、大日本印刷(株)製)と、実施例51で作製した円偏光板を、この順序でそれぞれ粘着剤を介して、偏光板が最外層となるように貼り付けた。

作製した反射型液晶表示装置に、 $55\text{ Hz}$ の矩形波電圧を印加した。黒表示2

・ 0 V、白表示 2.5 V として目視で評価を行ったところ、白表示においても黒表示においても、色味がなく、ニュートラルグレイが表示されていることが確認できた。

次に測定器 (E Z contrast160D、E l d i m 社製) を用いて反射輝度のコントラスト比を測定したところ、正面からのコントラスト比が 8 であり、コントラスト比 3 となる視野角は、上下 90°、左右 105° であった。

#### [実施例 54]

(HAN型反射型液晶表示装置の作製)

I T O 透明電極を設けたガラス基板と、平坦なアルミニウム反射電極を設けたガラス基板とを用意した。I T O 透明電極を設けたガラス基板の電極側に、ポリイミド配向膜 (S E - 6 1 0、日産化学 (株) 製) を形成し、ラビング処理を行った。アルミニウム反射電極を設けたガラス基板の電極側に垂直配向膜 (S E - 1 2 1 1、日産化学 (株) 製) を形成した。アルミニウム反射電極上の配向膜にはラビング処理を行わなかった。4.0  $\mu$ m のスペーサを介して二枚の基板を配向膜が向かい合うように重ねた。基板の隙間に、液晶 (Z L I - 1 5 6 5、メルク社製) を注入し、液晶層を形成した。このようにして  $\Delta n d$  の値が 519 nm の HAN 型液晶セルを作製した。

I T O 透明電極を設けたガラス基板の側に、実施例 47 で作製した  $\lambda/4$  板を、粘着剤を介して貼り付けた。その上に偏光板 (N P F - G 1 2 2 5 D U、日東電工 (株) 製) を貼り付け、さらにその上に光拡散膜 (ルミスティ、住友化学 (株) 製) を貼り付けた。

作製した反射型液晶表示装置に 55 Hz の矩形波電圧を印加した。黒表示 0.8 V、白表示 2.0 V として目視で評価を行ったところ、白表示においても、黒表示においても、色味がなく、ニュートラルグレイが表示されていることが確認できた。

次に測定器 (E Z contrast160D、E l d i m 社製) を用いて反射輝度のコントラスト比を測定したところ、正面からのコントラスト比が 8 であり、コントラスト比 3 となる視野角は、上下 120° 以上、左右 120° 以上であった。

## [実施例 55]

(G/H型液晶表示素子の作製)

I T O透明電極が設けられたガラス基板の上に、垂直配向膜形成ポリマー (LQ-1800、日立化成デュポンマイクロシステムズ社製) の溶液を塗布し、乾燥後、ラビング処理を行った。

反射板としてアルミニウムを蒸着したガラス基板の上に、実施例 48 で作製した  $\lambda/4$  板を粘着剤で貼り付けた。 $\lambda/4$  板の上に、スパッタリングにより S I O層を設け、その上に I T O透明電極を設けた。透明電極の上に、垂直配向膜形成ポリマー (LQ-1800、日立化成デュポンマイクロシステムズ社製) の溶液を塗布し、乾燥後、 $\lambda/4$  板の遅相軸方向から  $45^\circ$  の方向にラビング処理を行った。

7.6  $\mu\text{m}$  のスペーサーを介して、二枚のガラス基板を、配向膜が向かい合うように重ねた。配向膜のラビング方向が反平行となるように、基板の向きを調節した。基板の間隙に、二色性色素 (NKX-1366、日本感光色素社製) 2.0 質量%と液晶 (ZLI-2806、メルク社製) 98.0 質量%との混合物を、真空注入法により注入し、液晶層を形成した。

作製したゲストホスト反射型液晶表示素子の I T O電極間に、1 kHz の矩形波電圧を印加した。白表示 1 V、黒表示 10 V での透過率は、それぞれ 65%、6%であった。白表示と黒表示との透過率の比 (コントラスト比) は、11:1 であった。また、上下左右でコントラスト比 2:1 が得られる視野角を測定したところ、上下、左右ともに  $120^\circ$  以上であった。電圧を上昇、下降させながら透過率測定を行ったが、透過率-電圧の曲線にヒステリシスは観察されなかった。

## [比較例 16]

( $\lambda/4$ 板の作製)

質量平均分子量 10 万のポリカーボネートを塩化メチレンに溶解して、濃度 17 質量%のポリカーボネート溶液を得た。この溶液をガラス板上に、乾燥膜厚が

80  $\mu\text{m}$ となるように流延し、室温で30分乾燥後、70°Cで30分乾燥した。ポリカーボネートフィルム（揮発分：約1質量%）をガラス板から剥離し、5 cm  $\times$  10 cmのサイズに裁断した。158°Cで一軸延伸し、ポリカーボネートの延伸複屈折フィルムを得た。

得られたポリカーボネートフィルム ( $\lambda/4$ 板) について、エリプソメーター (M-150、日本分光 (株) 製) を用いて、波長450 nm、550 nmおよび590 nmにおけるレターデーション値 (Re 450、Re 550、Re 590) を測定したところ、それぞれ、147.8 nm、137.5 nmおよび134.9 nmであった。

#### ( $\lambda/2$ 板の作製)

$\lambda/4$ 板の作製で用いたポリカーボネート溶液を用いて、乾燥膜厚が100  $\mu\text{m}$ となるように流延した以外は $\lambda/4$ の作製と同様にして、 $\lambda/2$ 板を作製した。

得られたポリカーボネートフィルム ( $\lambda/2$ 板) について、エリプソメーター (M-150、日本分光 (株) 製) を用いて、波長450 nm、550 nmおよび590 nmにおけるレターデーション値 (Re 450、Re 550、Re 590) を測定したところ、それぞれ、295.0 nm、275.0 nmおよび269.8 nmであった。

#### (TN反射型液晶表示装置の作製)

実施例52で作製したTN型液晶セルのITO透明電極を設けたガラス基板の側に、 $\lambda/4$ 板、 $\lambda/2$ 板、そして偏光板（表面がAR処理された保護膜を積層した偏光膜）を、この順序で接着剤を介して貼り付けた。偏光膜の透過軸と $\lambda/2$ 板の遅相軸との角度は20°、 $\lambda/2$ 板の遅相軸と $\lambda/4$ 板の遅相軸との角度は55°となるように配置した。

作製した反射型液晶表示装置に、1 kHzの矩形波電圧を印加した。白表示1.5 V、黒表示4.5 Vとして目視で評価を行ったところ、白表示ではやや黄色みが、黒表示においてはやや青色味が認められた。

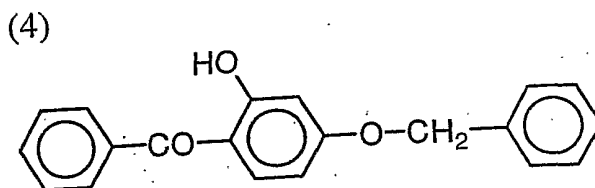
次に、測定機（E Z contrast160D、E l d i m社製）を用いて反射輝度のコントラスト比を測定したところ、正面からのコントラスト比が10であり、コントラスト比3となる視野角は、上下100°、左右80°であった。

また、温度60℃、相対湿度90%、500時間の耐久テストを実施したところ、ディスプレイの周囲に光漏れ（額縁状の表示ムラ）が生じた。

#### [実施例56]

（セルロースアセテートフィルムSE5の作製）

室温において、平均酢化度60.9%のセルロースアセテート45質量部、下記のレターデーション上昇剤（4）3.12質量部、メチレンクロリド232.7質量部、メタノール42.57質量部およびn-ブタノール8.50質量部を混合して、溶液（ドープ）を調製した。



得られたドープを、有効長6mのバンド流延機を用いて、乾燥膜厚が60μmとなるように流延して乾燥した。

得られたセルロースアセテートフィルムSE5について、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長550nmにおけるレターデーション値を測定したところ、Reレターデーション値（Re550）は5nm、Rthレターデーション値（Rth550）は120nmであった。

セルロースアセテートフィルムSE5に、厚さ0.1μmのゼラチン下塗り層を設けた。ゼラチン下塗り層の上に、実施例2で用いた配向膜塗布液を#16のワイヤーバーコーターで28ml/m<sup>2</sup>塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥した。

次に、セルロースアセテートフィルムSE5の遅相軸（波長632.8nmで測定）と45°の方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

該配向膜上に、実施例2で用いたディスコティック（円盤状）液晶性化合物41.01g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート（V#360、大阪有機化学（株）製）4.06g、セルロースアセテートブチレート（CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製）0.90g、セルロースアセテートブチレート（CAB531-1、イーストマンケミカル社製）0.23g、光重合開始剤（イルガキュアー907、チバガイギー社製）1.35g、増感剤（カヤキュアーDETX、日本化薬（株）製）0.45gを、102gのメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#3のワイヤーバーで塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、130°Cの恒温槽中で2分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に、130°Cで120W/cm高圧水銀灯を用いて、4秒間UV照射し円盤状化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層1Eを形成した。

波長550nmで測定した光学異方性層1EのReレターデーション値（Re550）は40nmであった。また、円盤面と該SE1面との間の平均角度（傾斜角）は平均で42°であった。

#### （楕円偏光板Eの作製）

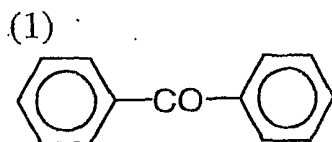
作製したセルロースアセテートフィルムSE5をアルカリ浴槽中で鹼化処理し、PVAとヨウ素からなる偏光子とSE5とを接着剤を介して貼り合わせた。更に、光学異方性層1Eのセルロースアセテートフィルム面と偏光板のSE5面を粘着剤を介して貼り合わせて、楕円偏光板を作製した。偏光膜の透過軸は、光学異方性層1Bのセルロースアセテートフィルムの遅相軸と直交（SE5の遅相軸とも直交）させた。

#### 〔実施例57〕

##### （セルロースアセテートフィルムSE6の作製）

室温において、平均酢化度60.9%のセルロースアセテート45質量部、下記のレターデーション上昇剤（1）3.62質量部、メチレンクロリド232.72質量部、メタノール42.57質量部およびn-ブタノール8.50質量部

を混合して、溶液（ドープ）を調製した。



得られたドープを、有効長 6 m のバンド流延機を用いて、テンター延伸製膜することで、乾燥膜厚が 40  $\mu\text{m}$  になるように流延して乾燥した。

得られたセルロースアセテートフィルム（SE6）について、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長 550 nm における面内のレターデーション、および厚み方向のレターデーションを測定したところ、Re レターデーション値（Re550）は 18 nm、Rth レターデーション値（Rth550）は 100 nm であった。

SE6 の表面を 2 N の水酸化ナトリウム水溶液でケン化処理し、水洗した。ケン化処理した SE6 表面における純水の接触角は 30 度であった。この表面に実施例 2 で用いた配向膜塗布液を #16 のワイヤーバーコーターで 28 ml/m<sup>2</sup> 塗布した。60°C の温風で 60 秒、さらに 90°C の温風で 150 秒乾燥した。

次に、該 SE6 の遅相軸（波長 632.8 nm で測定）と 45° の方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

形成した配向膜の上に、実施例 2 で用いたディスコティック（円盤状）液晶性化合物 41.01 g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート（V#360、大阪有機化学（株）製）4.06 g、セルロースアセテートブチレート（CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製）0.90 g、セルロースアセテートブチレート（CAB531-1、イーストマンケミカル社製）0.23 g、光重合開始剤（イルガキュアー 907、チバガイギー社製）1.35 g、増感剤（カヤキュアー DETX、日本化薬（株）製）0.45 g を、102 g のメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#3 のワイヤーバーで塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、130°C の恒温槽中で 2 分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に、130°C で 120 W/cm 高圧水銀灯を用い

て、4秒間UV照射し円盤状化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層1Fを形成した。

波長550nmで測定した光学異方性層1FのReレターデーション値(Re550)は40nmであった。また、円盤面と該透明支持体面との間の平均角度(傾斜角)は平均で42°であった。

#### (楕円偏光板Fの作製)

上記作製のSE6をアルカリ浴槽中で鹼化処理し、PVAとヨウ素からなる偏光子とSE6とを接着剤を介して貼り合わせた。更に、光学異方性層1Fのセルロースアセテートフィルム面と偏光板のSE6面を粘着剤を介して貼り合わせて、楕円偏光板を作製した。偏光膜の透過軸は、光学異方性層1Fのセルロースアセテートフィルムの遅相軸と平行(SE6遅相軸とは平行)にした。

#### [比較例17]

##### (セルロースアセテートフィルムSE7の作製)

厚さ100 $\mu$ mのトリアセチルセルロースフィルム(フジタック、富士写真フィルム(株)製)に、厚さ0.1 $\mu$ mのゼラチン下塗り層を設け、セルロースアセテートフィルムSE7を作製した。

波長550nmで測定したReレターデーション値(Re550)は0.6nm、そして、Rthレターデーション値(Rth550)は35nmであった。

SE7のゼラチン下塗り層の上に、実施例2で用いた配向膜塗布液を#16のワイヤーバーコーターで28ml/m<sup>2</sup>塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥した。

次に、該セルロースアセテートフィルムの遅相軸(波長632.8nmで測定)と45°の方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

該配向膜上に、実施例2で用いたディスコティック(円盤状)液晶性化合物41.01g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)4.06g、セルロースアセテートブチレート(CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製)0.90g、セル

ロースアセテートブチレート (CAB 531-1、イーストマンケミカル社製) 0.23 g、光重合開始剤 (イルガキュアー 907、チバガイギー社製) 1.35 g、増感剤 (カヤキュアー DETX、日本化薬 (株) 製) 0.45 g を、102 g のメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#3 のワイヤーバーで塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、130°C の恒温槽中で2分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に、130°C で120 W/cm 高圧水銀灯を用いて、1分間 UV 照射し円盤状化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層 1G を形成した。

波長 550 nm で測定した光学異方性層 1G の  $R_e$  レターデーション値 ( $R_e 550$ ) は 40 nm であった。また、円盤面と SE7 との間の角度 (傾斜角) は平均で 42° であった。

2, 2'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンポリカーボネート樹脂 (粘度平均分子量: 28000) を、ジクロロメタンに溶解して、18 質量% 溶液を得た。溶液を真空脱泡し、ドープを得た。ドープをバンド上に流延し、50°C で10分間乾燥後にはぎ取り、さらに100°C で10分間乾燥した。得られたフィルムを170°C で縦に3.3% 延伸し、さらに横に4.7% 延伸して、厚さ 80  $\mu$ m の2軸延伸ロールフィルムを得た。縦延伸は2本のチャッキングロールの速度差で制御し、横延伸はテンターの幅で制御した。

得られたポリカーボネートフィルムの波長 550 nm で測定した  $R_e$  レターデーション値 ( $R_e 550$ ) は 4 nm、そして、 $R_{th}$  レターデーション値 ( $R_{th} 550$ ) は 205 nm であった。

#### (楕円偏光板 G の形成)

PVA とヨウ素からなる偏光子と上記ポリカーボネートフィルムとを接着剤を介して貼り合わせた。更に、光学異方性層 1G の SE7 面に、上記ポリカーボネート面を粘着剤を介して貼り合わせて、楕円偏光板を作製した。偏光膜の透過軸は、光学異方性層 1G のセルロースアセテートフィルムの遅相軸と直交 (ポリカーボネートフィルムの遅相軸とも直交) させた。

(楕円偏光板の光学特性)

実施例 5 6、実施例 5 7、および比較例 1 7 で作製した楕円偏光板の光学特性を下記第 1 7 表に示す。

第 1 7 表

楕円 偏光板	光学異方性層 1		光学異方性層 2	
	Re550	$\beta$	Re550	Rth550
実施例 5 6	4 0	4 2	1 2 . 0	2 5 0
実施例 5 7	4 0	4 2	4 0 . 0	2 1 0
比較例 1 7	4 0	4 2	3 . 6	2 3 5

(註)

Re 5 5 0 : 波長 5 5 0 n m で測定した R e レターデーション値 ( n m )

Rth 5 5 0 : 波長 5 5 0 n m で測定した Rth レターデーション値 ( n m )

$\beta$  : 円盤面の平均傾斜角 ( ° )

[実施例 5 8]

(ベンド配向液晶セルの作製)

I T O 電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを 6  $\mu$  m に設定した。セルギャップに  $\Delta n$  が 0 . 1 3 9 6 の液晶性化合物 ( Z L I 1 1 3 2、メルク社製) を注入し、ベンド配向液晶セルを作製した。

ベンド配向液晶セルに、5 5 H z 矩形波で、5 または 5 . 5 V の電圧を印加し、4 3 6 n m、5 4 6 n m および 6 1 1 . 5 n m の波長で R e レターデーション値を測定した。

(液晶表示装置の作製)

作製したベンド配向セルを挟むように、実施例 5 6 で作製した楕円偏光板 E を二枚貼り付けた。楕円偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。

[実施例 5 9]

(液晶表示装置の作製)

実施例 5 8 で作製したベンド配向セルを挟むように、実施例 5 7 で作製した楕円偏光板 F を二枚貼り付けた。楕円偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。

[比較例 1 8]

(液晶表示装置の作製)

実施例 5 8 で作製したベンド配向セルを挟むように、比較例 1 7 で作製した楕円偏光板 G を二枚貼り付けた。楕円偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。

(液晶表示装置の評価)

実施例 5 8、実施例 5 9、および比較例 1 8 で作製した液晶表示装置の液晶セルに 55 Hz の矩形波電圧を印加した。白表示 2 V、黒表示 5 V のノーマリーホワイトモードとした。透過率の比 (白表示/黒表示) をコントラスト比として、上下左右のコントラスト比 10 が得られる視野角を測定した。

また、バックライトを 2 時間点灯し、黒表示でのムラを目視にて官能評価した。以上の結果を第 2 表に示す。

第 1 8 表

---

液晶表示

視野角

装置	上	下	左	右	黒表示ムラ
実施例 5 8	8 0	7 3	5 9	5 7	良好
実施例 5 9	8 0	7 5	7 8	7 8	良好
比較例 1 8	8 0	5 8	5 6	5 5	4 端部に透過率アップを観察

註：視野角の上は、いずれも 8 0° 以上

## 請求の範囲

1. 酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテート、およびセルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含むセルロースアセテートフィルムを有する光学補償シートであって、波長550nmで測定したセルロースアセテートフィルムのReレターデーション値(Re550)が0乃至200nmの範囲にあり、波長550nmで測定したセルロースアセテートフィルムのRthレターデーション値(Rth550)が70乃至400nmの範囲にあり、そしてセルロースアセテートフィルムの厚みが10乃至70 $\mu$ mの範囲にあることを特徴とする光学補償シート。
2. Re550が、20乃至70nmの範囲にある請求項の範囲第1項に記載の光学補償シート。
3. 波長450nmで測定したセルロースアセテートフィルムのReレターデーション値(Re450)が100乃至125nmの範囲にあり、波長590nmで測定したセルロースアセテートフィルムのReレターデーション値(Re590)が120乃至160nmの範囲にあり、そして $Re590 - Re450 \geq 2$ nmの関係を満たす請求の範囲第1項に記載の光学補償シート。
4. セルロースアセテートフィルムが鹼化処理されており、鹼化処理前後におけるRe550の変化が、3nm以下である請求の範囲第1項に記載の光学補償シート。
5. セルロースアセテートフィルムの少なくとも一方の面の表面エネルギーが、55乃至75mN/mである請求の範囲第1項に記載の光学補償シート。
6. セルロースアセテートフィルムの少なくとも一方の面に、放電周波数が5

0 Hz 乃至 5 0 0 0 k H z のコロナ放電処理がされている請求の範囲第 1 項に記載の光学補償シート。

7. セルロースアセテートフィルム of の少なくとも一方の面に、規定濃度が 0.1 乃至 3.0 N のアルカリ溶液を用いたアルカリケン化処理がされていることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の光学補償シート。

8. セルロースアセテートフィルムが、延伸処理されている請求の範囲第 1 項に記載の光学補償シート。

9. 延伸処理の延伸倍率が、3 乃至 1 0 0 % である請求の範囲第 8 項に記載の光学補償シート。

1 0. 延伸処理が、二軸延伸である請求の範囲第 8 項に記載の光学補償シート。

1 1. R e 5 5 0 が、0 乃至 2 0 n m の範囲にある請求の範囲第 1 項に記載の光学補償シート。

1 2. セルロースアセテートフィルム上に、液晶性化合物から形成された光学異方性層が設けられている請求の範囲第 1 1 項に記載の光学補償シート。

1 3. 液晶性化合物が円盤状化合物である請求の範囲第 1 2 項に記載の光学補償シート。

1 4. 芳香族化合物が、少なくとも一つの 1, 3, 5-トリアジン環を有する請求の範囲第 1 項に記載の光学補償シート。

1 5. 偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板で

あって、透明保護膜の一方が、酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテート、およびセルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含むセルロースアセテートフィルムからなり、波長550nmで測定したセルロースアセテートフィルムのReレターデーション値(Re550)が0乃至200nmの範囲にあり、波長550nmで測定したセルロースアセテートフィルムのRthレターデーション値(Rth550)が70乃至400nmの範囲にあり、そしてセルロースアセテートフィルムの厚みが10乃至70 $\mu$ mの範囲にあることを特徴とする偏光板。

16. 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、液晶セルと偏光膜の間に配置される二枚の透明保護膜のうちの少なくとも一方が、酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテート、およびセルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含むセルロースアセテートフィルムからなり、波長550nmで測定したセルロースアセテートフィルムのReレターデーション値(Re550)が0乃至200nmの範囲にあり、波長550nmで測定したセルロースアセテートフィルムのRthレターデーション値(Rth550)が70乃至400nmの範囲にあり、そしてセルロースアセテートフィルムの厚みが10乃至70 $\mu$ mの範囲にあることを特徴とする液晶表示装置。

17. 液晶セルが、TNモード、VAモード、MVAモード、n-ASMモード、またはOCBモードの液晶セルである請求の範囲16項に記載の液晶表示装置。

18. 光学補償シートと直線偏光膜とが、光学補償シートの面内の遅相軸と直線偏光膜の透過軸との角度が実質的に45°になるように積層されている円偏光板であって、光学補償シートが、酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロ

ースアセテート、およびセルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含むセルロースアセテートフィルムからなり、波長550nmで測定したセルロースアセテートフィルムのReレターデーション値(Re550)が0乃至200nmの範囲にあり、波長550nmで測定したセルロースアセテートフィルムのRthレターデーション値(Rth550)が70乃至400nmの範囲にあり、波長450nmで測定したセルロースアセテートフィルムのReレターデーション値(Re450)が100乃至125nmの範囲にあり、波長590nmで測定したセルロースアセテートフィルムのReレターデーション値(Re590)が120乃至160nmの範囲にあり、 $Re590 - Re450 \geq 2 \text{ nm}$ の関係を満足し、そしてセルロースアセテートフィルムの厚みが10乃至70 $\mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする円偏光板。

19. 反射板、液晶セルおよび偏光膜がこの順に積層されている反射型液晶表示装置であって、反射板と偏光膜との間に、酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテート、およびセルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含むセルロースアセテートフィルムが配置され、波長550nmで測定したセルロースアセテートフィルムのReレターデーション値(Re550)が0乃至200nmの範囲にあり、波長550nmで測定したセルロースアセテートフィルムのRthレターデーション値(Rth550)が70乃至400nmの範囲にあり、波長450nmで測定したセルロースアセテートフィルムのReレターデーション値(Re450)が100乃至125nmの範囲にあり、波長590nmで測定したセルロースアセテートフィルムのReレターデーション値(Re590)が120乃至160nmの範囲にあり、 $Re590 - Re450 \geq 2 \text{ nm}$ の関係を満足し、そしてセルロースアセテートフィルムの厚みが10乃至70 $\mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする反射型液晶表示装置。

20. ベンド配向モードの液晶セルおよび液晶セルの両側に配置された一対の

偏光板からなる液晶表示装置であって、少なくとも1つの偏光板が、円盤状化合物がハイブリット配向した光学異方性層1と、少なくとも1枚のセルロースアセテートフィルムからなる光学異方性層2と、偏光膜との積層体からなり、そして偏光膜が最も外側に配置されている楕円偏光板であって、光学異方性層1の面内の最大屈折率方向と偏光膜の面内透過軸とが実質的に $45^\circ$ となり、かつ光学異方性層2の面内の最大屈折率方向と偏光膜の面内透過軸とが実質的に平行または実質的に垂直になるように光学異方性層1、光学異方性層2および偏光膜が配置されており、光学異方性層2のセルロースフィルムが酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテート、およびセルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含み、波長550nmで測定したセルロースアセテートフィルムの $R_e$ レターデーション値( $R_{e550}$ )が1乃至20nmの範囲にあり、波長550nmで測定したセルロースアセテートフィルムの $R_{th}$ レターデーション値( $R_{th550}$ )が150乃至300nmの範囲にあり、そしてセルロースアセテートフィルムの厚みが10乃至70 $\mu$ mの範囲にあることを特徴とする液晶表示装置。

21. ベンド配向モードの液晶セルおよび液晶セルの両側に配置された一対の偏光板からなる液晶表示装置であって、少なくとも1つの偏光板が、円盤状化合物がハイブリット配向した光学異方性層1と、少なくとも1枚のセルロースアセテートフィルムからなる光学異方性層2と、偏光膜との積層体からなり、そして偏光膜が最も外側に配置されている楕円偏光板であって、光学異方性層1の面内の最大屈折率方向と偏光膜の面内透過軸とが実質的に $45^\circ$ となり、かつ光学異方性層2の面内の最大屈折率方向と偏光膜の面内透過軸とが実質的に平行になるように光学異方性層1、光学異方性層2および偏光膜が配置されており、光学異方性層2のセルロースフィルムが酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテート、およびセルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含み、波長550nmで測定したセルロースアセテートフィルムの $R_e$ レターデーション値( $R_{e550}$ )が20乃至100nmの範囲にあり、波長550nmで測定したセ

ルロースアセテートフィルムのR<sub>th</sub>レターデーション値（R<sub>th</sub>550）が150乃至300nmの範囲にあり、そしてセルロースアセテートフィルムの厚みが10乃至70 $\mu$ mの範囲にあることを特徴とする液晶表示装置。

図 1

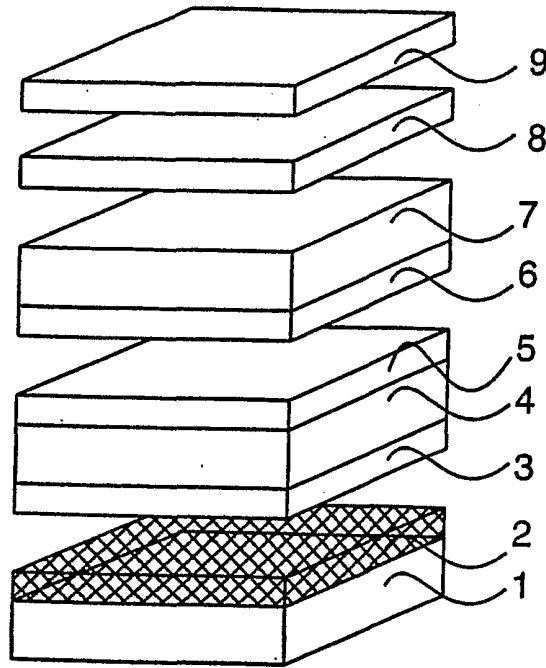
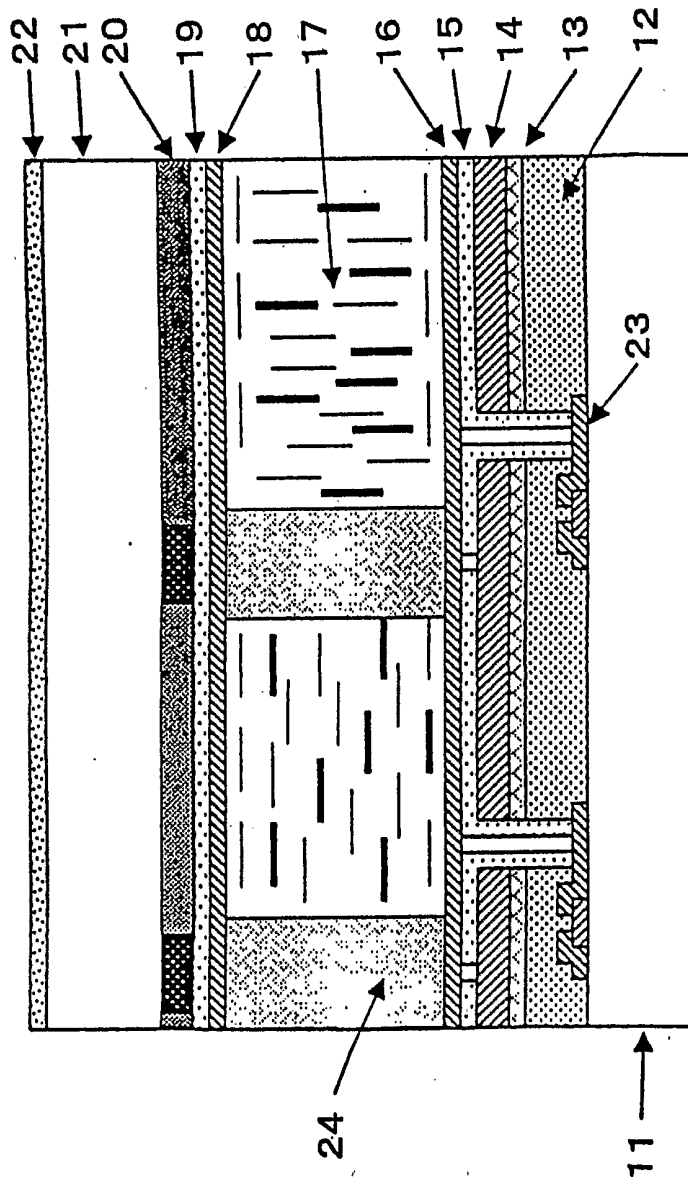
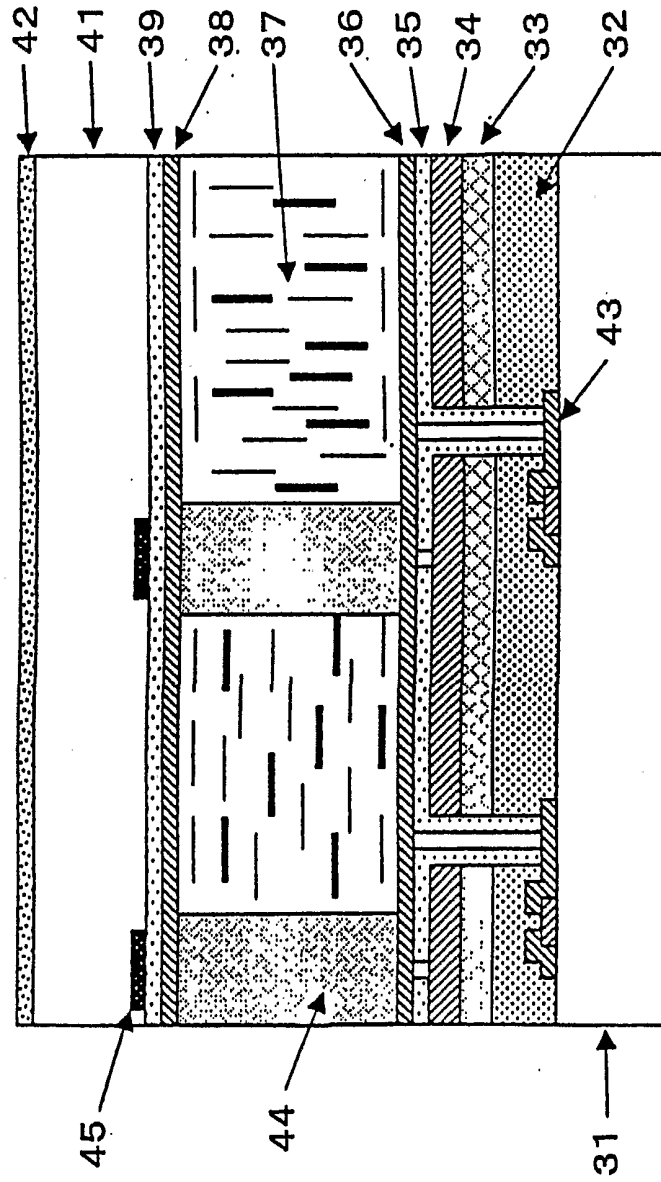


図 2



3



3 / 9

図 4

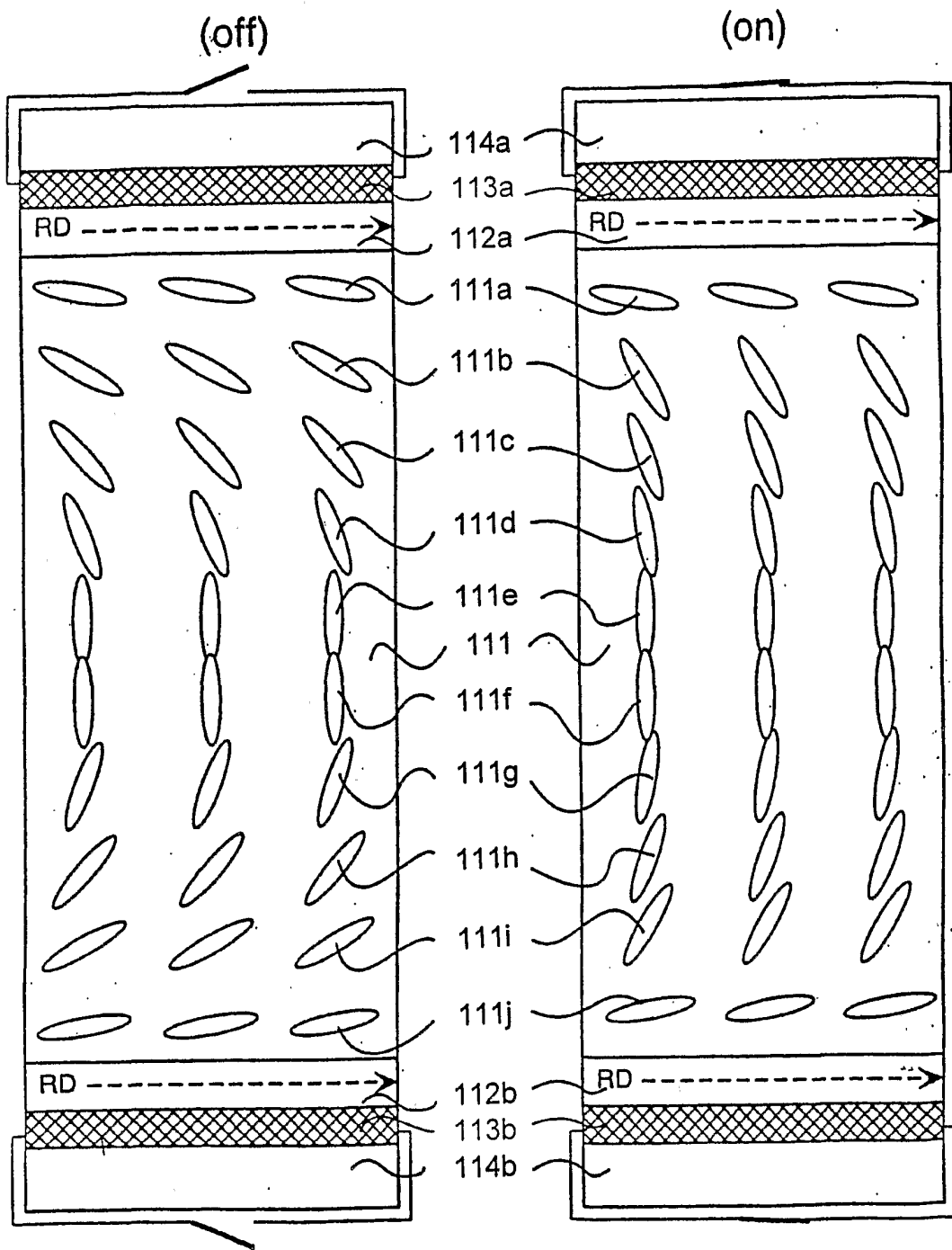


図 5

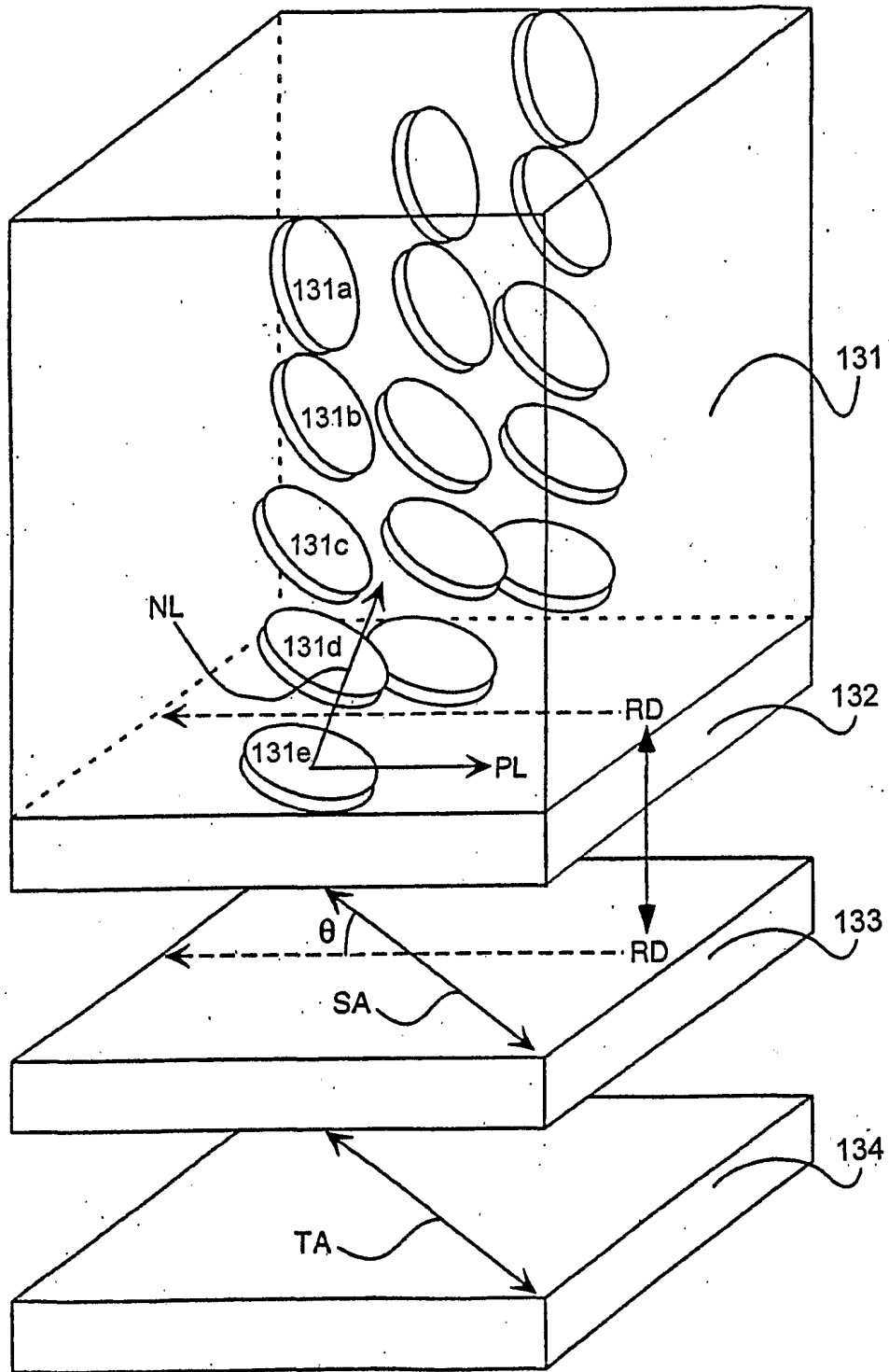


図 6

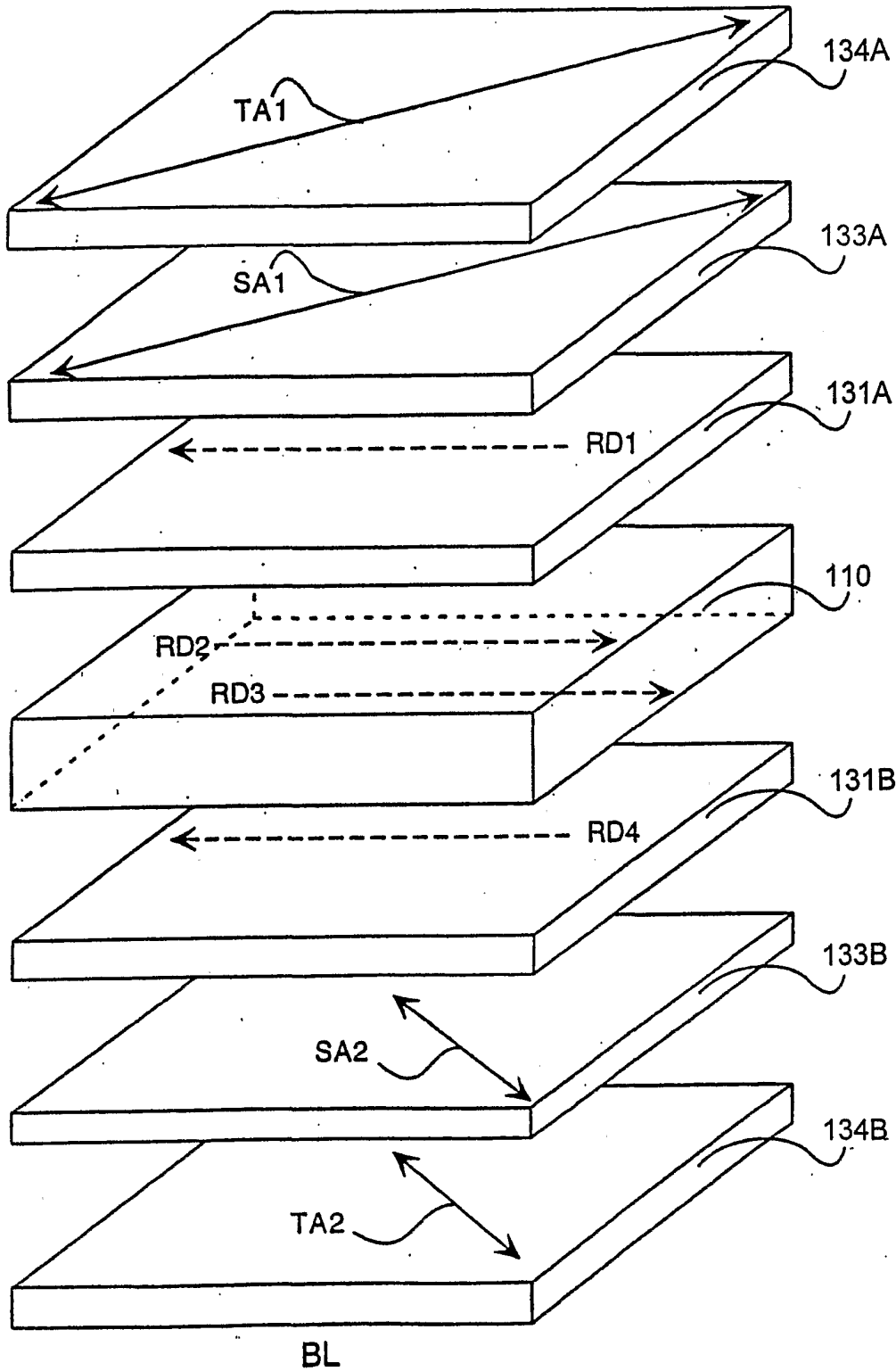
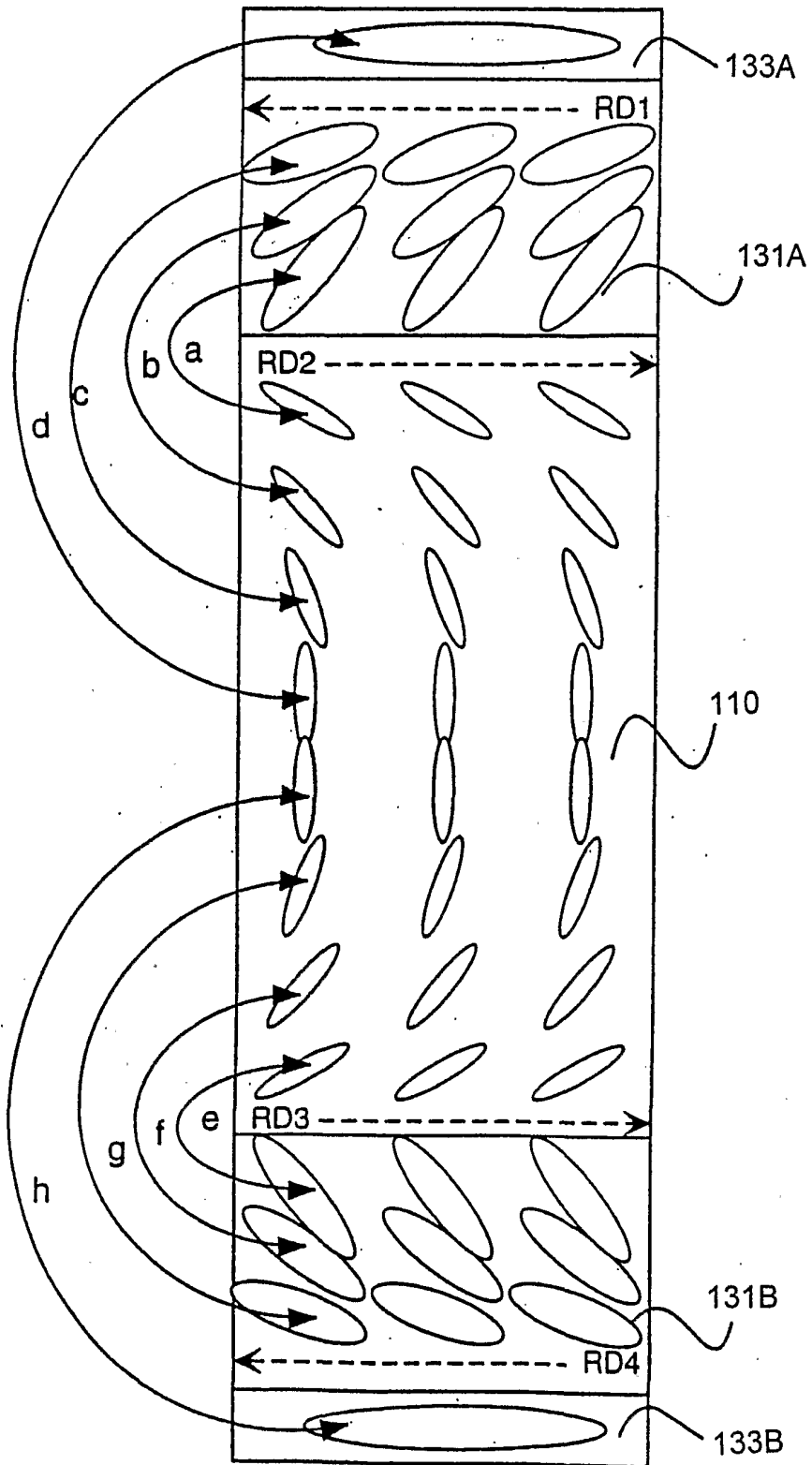
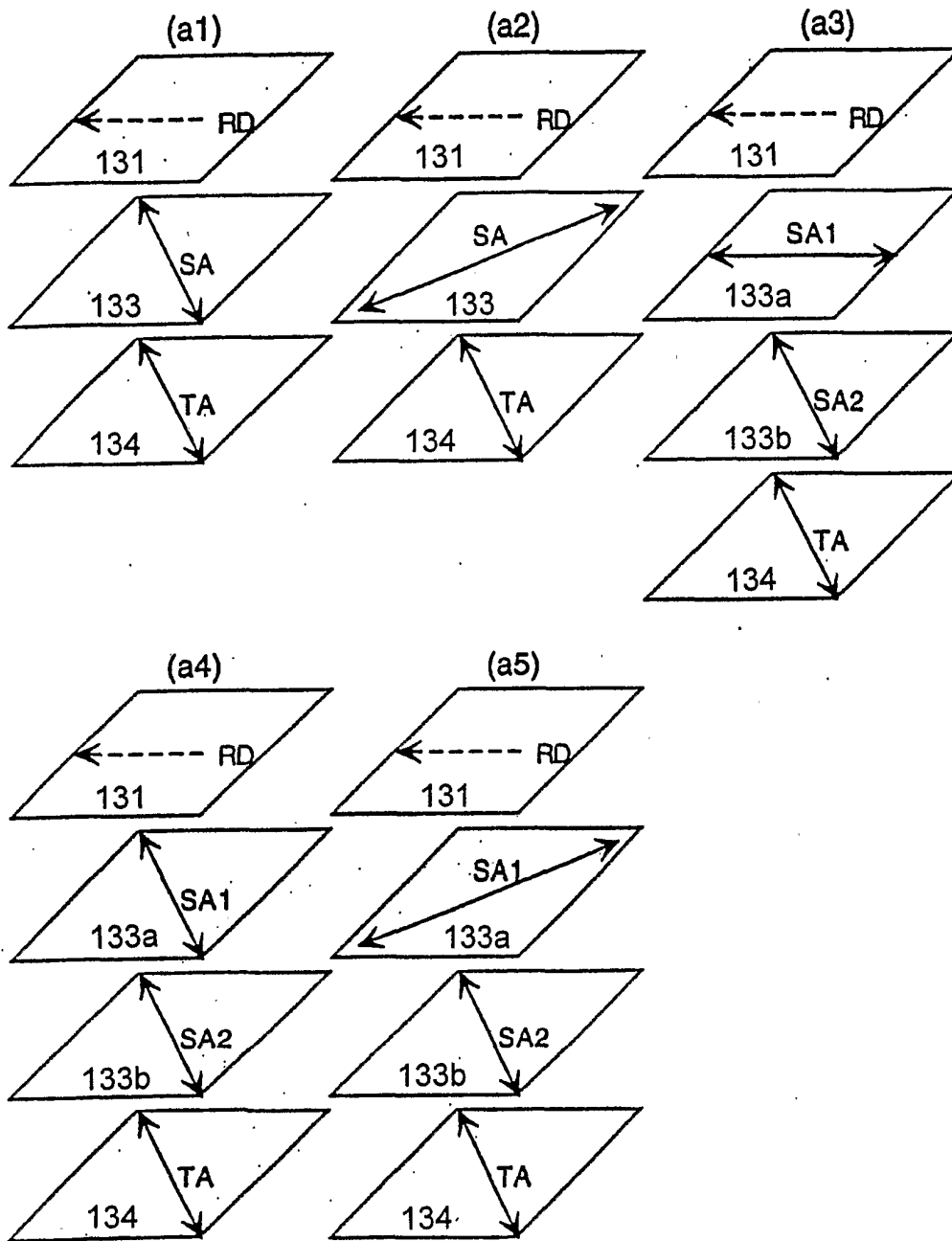


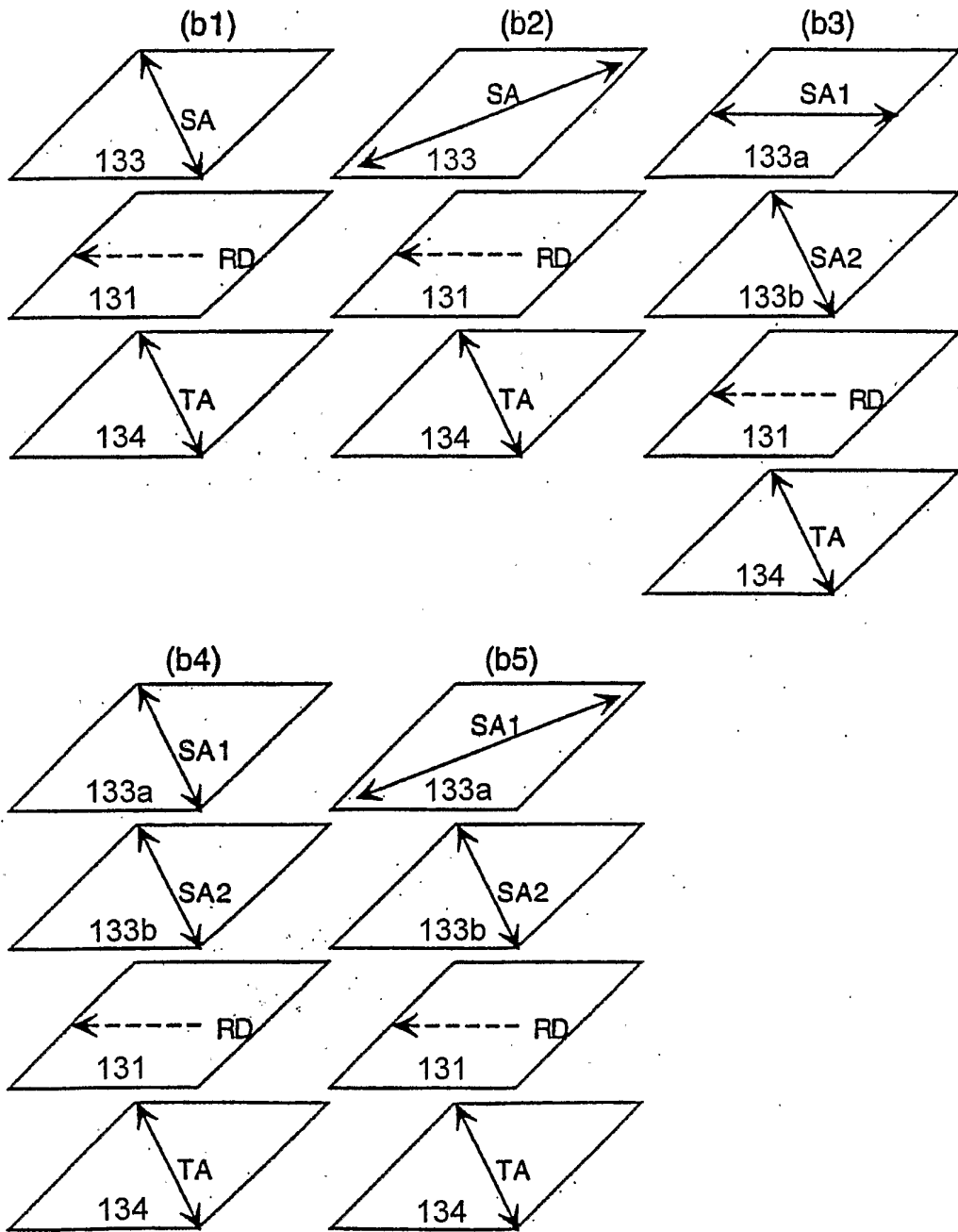
図 7



8



9



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP01/04041

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> G02B5/30, G02F1/13363

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> G02B5/30, G02F1/13363

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-111914 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 21 April, 2000 (21.04.00),	1-3, 11-14, 18-21
Y	Full text; all drawings (Family: none)	4-10, 15-17
Y	JP 9-127332 A (Konica Corporation), 16 May, 1997 (16.05.97), Full text; all drawings (Family: none)	4-7, 15
PY	JP 2001-98086 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-21
PY	JP 2001-91743 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 April, 2001 (06.04.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-21

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:                  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                  "E" earlier document but published on or after the international filing date                  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)                  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art                  "&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
07 August, 2001 (07.08.01)

Date of mailing of the international search report  
14 August, 2001 (14.08.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.


Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04041

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-64703 A (Toray Industries, Inc.), 20 March, 1991 (20.03.91), Full text (Family: none)	4-7,15
A	JP 2000-131524 A (Konica Corporation), 12 May, 2000 (12.05.00), Full text; all drawings (Family: none)	4-7,15
A	JP 7-140325 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 02 June, 1995 (02.06.95), Full text (Family: none)	4-7,15
A	JP 8-43626 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 16 February, 1996 (16.02.96), Full text (Family: none)	4-7,15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> G02B5/30, G02F1/13363		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> G02B5/30, G02F1/13363		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-111914 A (富士写真フィルム株式会社) 2.1. 4月. 2000 (21.04.00)	1-3, 11-14, 18 -21
Y	全文、全図 (ファミリーなし)	4-10, 15-17
Y	JP 9-127332 A (コニカ株式会社) 16. 5月. 1997 (16.05.97) 全文、全図 (ファミリーなし)	4-7, 15
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	07.08.01	国際調査報告の発送日
		14.08.01
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	2V 9222
日本国特許庁 (ISA/JP)	森内 正明	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3269
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PY	JP 2001-98086 A (富士写真フィルム株式会社) 10. 4月. 2001 (10. 04. 01) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-21
PY	JP 2001-91743 A (富士写真フィルム株式会社) 6. 4月. 2001 (06. 04. 01) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 3-64703 A (東レ株式会社) 20. 3月. 1991 (20. 03. 91) 全文 (ファミリーなし)	4-7, 15
A	JP 2000-131524 A (コニカ株式会社) 12. 5月. 2000 (12. 05. 00) 全文、全図 (ファミリーなし)	4-7, 15
A	JP 7-140325 A (日本合成化学工業株式会社) 2. 6月. 1995 (02. 06. 95) 全文 (ファミリーなし)	4-7, 15
A	JP 8-43626 A (日本合成化学工業株式会社) 16. 2月. 1996 (16. 02. 96) 全文 (ファミリーなし)	4-7, 15