



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1432851 B

(45) 授权公告日 2010.05.26

(21) 申请号 03101432.1

JP 2001-100027 A, 2001.04.13, 全文.

(22) 申请日 2003.01.06

JP 2001-122979 A, 2001.05.08, 全文.

(30) 优先权数据

JP 2001-208913 A, 2001.08.03, 全文.

002277/02 2002.01.09 JP

JP 2001-226495 A, 2001.08.21, 全文.

JP 2001-356214 A, 2001.12.26, 全文.

(73) 专利权人 柯尼卡株式会社

审查员 韩旭

地址 日本东京都

(72) 发明人 葛原宪康 田坂公志 梅田博纪

矢岛孝敏

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 贾静环 宋莉

(51) Int. Cl.

G02F 1/1335 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2000-275434 A, 2000.10.06, 全文.

CN 1176253 A, 1998.03.18, 全文.

CN 1131110 A, 1996.10.02, 全文.

JP 2001-188128 A, 2001.07.10, 全文.

权利要求书 3 页 说明书 29 页 附图 2 页

(54) 发明名称

偏振板和使用偏振板的液晶显示器

(57) 摘要

本发明公开一种用在包括液晶元件的垂直排列模式液晶显示器中的偏振板,其中,该偏振板包括偏振片和处于偏振片和液晶元件之间的具有光学二轴性的混合脂肪酸纤维素酯膜,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的面内延迟值 R_0 是 31-120nm,厚度方向上的延迟值 R_t 是 60-300nm,其中, R_0 用下式 (1) 表示, R_t 用下式 (2) 表示:式 (1) $R_0 = (n_x - n_y) \times d$;式 (2) $R_t = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$.

1. 一种用在包括液晶元件的垂直排列模式液晶显示器中的偏振板,该偏振板包括偏振片和处于偏振片和液晶元件之间的具有光学二轴性的混合脂肪酸纤维素酯膜,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜具有含有 2-4 个碳原子数的酰基作为取代基并且其总的酰基取代度为大于 1.5 到小于 2.8,并且混合脂肪酸纤维素酯膜的面内延迟值 R_0 是 31-120nm,厚度方向上的延迟值 R_t 是 60-300nm,其中, R_0 用下式 (1) 表示, R_t 用下式 (2) 表示:

式 (1)

$$R_0 = (n_x - n_y) \times d$$

式 (2)

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

其中, n_x 是折射率最大的膜在面内第一个方向上的折射率, n_y 是膜在面内垂直于第一个方向的第二个方向上的折射率, n_z 是膜在厚度方向上的折射率, d 是膜厚。

2. 权利要求 1 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的面内延迟值 R_0 是 31-60nm,厚度方向上的延迟值 R_t 是 90-200nm。

3. 权利要求 2 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的面内延迟值 R_0 是 31-50nm,厚度方向上的延迟值 R_t 是 110-150nm。

4. 权利要求 1 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的混合脂肪酸纤维素在酯键中具有乙酰基和丙酰基。

5. 权利要求 1 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的混合脂肪酸纤维素酯在酯键中具有乙酰基和丁酰基。

6. 权利要求 1 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的厚度是 30-110 μm 。

7. 权利要求 4 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯的总酰基取代度是 1.5-2.3,丙酰基取代度是 0.6-1.2。

8. 权利要求 1 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯的乙酰基取代度小于 2.0。

9. 权利要求 7 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯的乙酰基取代度小于 2.0。

10. 权利要求 1 的偏振板,其中,三醋酸纤维素膜处于与混合脂肪酸纤维素酯膜相对的偏振片表面上。

11. 权利要求 1 的偏振板,其中,偏振片中双色物质的取向方向与在面内给出混合脂肪酸纤维素酯膜的最大折射率的方向之间形成的角度是 $80^\circ - 100^\circ$ 。

12. 权利要求 1 的偏振板,其中,偏振片中双色物质的取向方向与在面内给出混合脂肪酸纤维素酯膜的最大折射率的方向之间形成的角度是 $0-10^\circ$ 。

13. 权利要求 1 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜处于偏振片的第一个表面上,纤维素酯膜处于与混合脂肪酸纤维素酯膜相对的偏振片的第二个表面上,混合脂肪酸纤维素酯膜的拉伸方向与处于偏振片第二个表面上的纤维素酯膜的拉伸方向一致。

14. 权利要求 13 的偏振板,其中,在生产过程中或生产后横向拉伸处于偏振片第二个表面上的纤维素酯膜。

15. 权利要求 14 的偏振板,其中,处于偏振片第二个表面上的纤维素酯膜以拉伸倍数 1.01-1.2 拉伸。

16. 权利要求 15 的偏振板,其中,处于偏振片第二个表面上的纤维素酯膜以拉伸倍数 1.05-1.15 拉伸。

17. 权利要求 13 的偏振板,其中,处于偏振片另一侧的纤维素酯膜是三醋酸纤维素膜。

18. 权利要求 1 的偏振板,其中,当混合脂肪酸纤维素酯膜以交叉棱镜状态排列时将观察到发光杂质,每 250mm^2 膜内粒度为 $5\text{--}50\mu\text{m}$ 的发光杂质数目不大于 150,并且每 250mm^2 膜内粒度大于 $50\mu\text{m}$ 的发光杂质数目为 0。

19. 权利要求 1 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜是用包括下述步骤的方法生产的:赋予长混合脂肪酸纤维素酯膜以光学二轴性,将得到的膜绕卷轴缠卷得到长卷膜。

20. 权利要求 1 的偏振板,其中,偏振板是用包括下述步骤的方法生产的:

赋予长混合脂肪酸纤维素酯膜以光学二轴性;

对膜进行处理,使膜在横向上具有最大折射率;

将得到的膜绕卷轴缠卷得到卷膜;

提供含双色物质的偏振片;和

将偏振片叠加在卷膜上。

21. 权利要求 20 的偏振板,其中,赋予光学二轴性的步骤是当生产过程中剩余溶剂含量不少于 10%重量时在膜的横向上拉伸长混合脂肪酸纤维素酯膜的步骤。

22. 权利要求 1 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜含有基于 100 重量份纤维素酯的 1-30 重量份的选自下述物质中的至少一种增塑剂:磷酸酯化合物、脂肪酸酯化合物、柠檬酸酯化合物和邻苯二甲酸酯化合物。

23. 权利要求 1 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜含有基于 100 重量份纤维素酯的 0.005-0.3 重量份的平均粒度不大于 $0.1\mu\text{m}$ 的颗粒。

24. 权利要求 1 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜含有基于 100 重量份纤维素酯的 0.8-3.0 重量份的紫外线吸收剂。

25. 一种液晶显示器,包括偏振片 A、偏振片 B、处于偏振片 A 和 B 之间的垂直排列模式液晶元件、仅处于偏振片 A 和液晶元件之间的一个或多个纤维素酯膜 A、仅处于偏振片 B 和液晶元件之间的一个或多个纤维素酯膜 B,其中纤维素酯膜 A 和 B 中的至少一个是具有含有 2-4 个碳原子数的酰基作为取代基并且其总的酰基取代度为大于 1.5 到小于 2.8 的混合脂肪酸纤维素酯膜,并且其中,

$31\text{nm} \leq \Sigma R_0 \leq 120\text{nm}$, $60\text{nm} \leq \Sigma R_t \leq 300\text{nm}$, 其中, $\Sigma R_0 = \Sigma R_0(A) + \Sigma R_0(B)$, $\Sigma R_t = \Sigma R_t(A) + \Sigma R_t(B)$, $\Sigma R_0(A)$ 是每个纤维素酯膜 A 的面内延迟值之和, $\Sigma R_0(B)$ 是每个纤维素酯膜 B 的面内延迟值之和, $\Sigma R_t(A)$ 是每个纤维素酯膜 A 的厚度方向的延迟值之和, $\Sigma R_t(B)$ 是每个纤维素酯膜 B 的厚度方向的延迟值之和。

26. 权利要求 25 的液晶显示器,其中,纤维素酯膜 A 和 B 中的至少一种是面内延迟值 R_0 为 31-120nm,厚度方向的延迟值 R_t 为 60-300nm 的混合脂肪酸纤维素酯膜,其中, R_0 用下式 (1) 表示, R_t 用下式 (2) 表示:

式 (1)

$$R_0 = (n_x - n_y) \times d$$

式 (2)

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

其中, n_x 是折射率最大的膜在面内第一个方向上的折射率, n_y 是膜在面内垂直于第一个方向的第二个方向上的折射率, n_z 是膜在厚度方向上的折射率, d 是膜厚。

27. 权利要求 26 的液晶显示器,其中,混合脂肪酸纤维素酯在分子中的酯键中具有乙酰基和丙酰基或丁酰基。

28. 权利要求 26 的液晶显示器,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的总酰基取代度是 1.5-2.3,丙酰基取代度是 0.6-1.2。

29. 权利要求 26 的液晶显示器,其中,偏振片中双色物质的取向方向与在面内给出混合脂肪酸纤维素酯膜的最大折射率的方向之间形成的角度是 80° - 100° 。

30. 权利要求 26 的液晶显示器,其中,偏振片中双色物质的取向方向与在面内给出混合脂肪酸纤维素酯膜的最大折射率的方向之间形成的角度是 $0-10^{\circ}$ 。

31. 权利要求 26 的液晶显示器,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜处于偏振片的第一个表面上,纤维素酯膜处于与混合脂肪酸纤维素酯膜相对的偏振片的第二个表面上,混合脂肪酸纤维素酯膜的拉伸方向与处于偏振片第二个表面上的纤维素酯膜的拉伸方向一致。

32. 权利要求 26 的液晶显示器,其中,在生产过程中或生产后横向拉伸处于偏振片第二个表面上的纤维素酯膜。

33. 权利要求 26 的液晶显示器,其中,当混合脂肪酸纤维素酯膜以交叉棱镜状态排列时将观察到发光杂质,每 250mm^2 膜内粒度为 $5-50\mu\text{m}$ 的发光杂质数目不大于 150,并且每 250mm^2 膜内粒度大于 $50\mu\text{m}$ 的发光杂质数目为 0。

34. 权利要求 26 的液晶显示器,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜含有基于 100 重量份纤维素酯的 0.005-0.3 重量份的平均粒度不大于 $0.1\mu\text{m}$ 的颗粒。

35. 权利要求 25 的液晶显示器,其中, $60\text{nm} \leq \Sigma R_0 \leq 120\text{nm}$, $100\text{nm} \leq \Sigma R_t \leq 300\text{nm}$ 。

36. 一种垂直排列模式液晶显示器,其包括偏振板和液晶元件,偏振板包括偏振片和处于偏振片和液晶元件之间的具有光学二轴性的混合脂肪酸纤维素酯膜,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜具有含有 2-4 个碳原子数的酰基作为取代基并且其总的酰基取代度为大于 1.5 到低于 2.8,并且混合脂肪酸纤维素酯膜的面内延迟值 R_0 是 31-120nm,厚度方向上的延迟值 R_t 是 60-300nm,其中, R_0 用下式 (1) 表示, R_t 用下式 (2) 表示:

式 (1)

$$R_0 = (n_x - n_y) \times d$$

式 (2)

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

其中, n_x 是折射率最大的膜在面内第一个方向上的折射率, n_y 是膜在面内垂直于第一个方向的第二个方向上的折射率, n_z 是膜在厚度方向上的折射率,d 是膜厚。

偏振板和使用偏振板的液晶显示器

发明领域

[0001] 本发明涉及使用一种膜作为保护膜的偏振板 (polarizing plate), 该膜用于具有相差功能的光学目的, 本发明还涉及使用偏振板的液晶显示器。

[0002] 发明背景

[0003] 液晶显示器在低电压和低能耗下作业, 另外, 液晶显示器可以直接与 IC 电路相连。具体来说, 其厚度可以减小。因此, 液晶显示器在文字处理机、个人电脑等中广泛用作显示器。所述液晶显示器的基本结构是液晶元件 (liquid crystal cell) 两侧安装有偏振板。

[0004] 液晶显示器的特征在于其在低电压和低能耗下作业, 其厚度减小, 而这些特征是其它显示器所不具备的。液晶显示器存在的问题是其中的视角小。近来迫切需要解决这一问题, 并且已经开发了解决这一问题的技术。作为这项技术, 有人提出在 TN (TN-TFT) 模式液晶显示器的偏振板上安装包括光学各向异性层的光学补偿膜, 该光学各向异性层含有倾斜定向的双色 (discotic) 液晶化合物。但是, 人们日益需要更宽的视角。

[0005] 作为解决上述问题的一种方法, 有人提出一种不同于 TN 或 STN 型液晶的液晶。已经开发了一种垂直排列 (vertical alignment, VA) 模式液晶, 如具有负介电各向异性的负液晶, 其中在不施加电压时, 液晶分子垂直于定向片 (orientation plate) 取向, 但是当施加电压时, 它们平行于定向片取向。在 TN 或 STN 型液晶中, 当不施加电压时, 液晶分子平行于定向片取向, 但是当施加电压时, 它们垂直于定向片取向。VA 模式液晶显示器包括具有垂直排列模式液晶元件, 其中不施加电压时, 液晶分子垂直于定向片取向, 但是当施加电压时, 它们平行于定向片取向。

[0006] 这种 VA 模式液晶显示器包括具有垂直排列模式液晶元件, 其中不施加电压时, 液晶分子垂直于定向片取向, 但是当施加电压时, 它们平行于定向片取向。结果在这样的液晶显示器中, 黑色显示为真正的黑色, 从而增加对比度。特别是在多分区的 VA 模式液晶显示器中可能在显示器的上、下、左和右部分得到 160° 的视角。但是, 随着液晶显示器尺寸的增大, 日益需要进一步增加视角, 特别是 45° 倾斜方向 (45°、135°、225°、315° 方向) 上的视角。

[0007] 为了增加 VA 模式液晶显示器的视角, 本发明的发明人对偏振板保护膜进行了深入地研究。结果, 他们在研究中发现: 当使用将在面内和厚度方向上显示各向异性的厚度方向上的延迟值 (R_t 值) 调节为正值的膜时, 即使用将面内的各向异性调节到最小值, 而将厚度方向上的延迟值调节到规定范围的所谓 C 片时, VA 模式液晶显示器的视角可进一步增加 (日本专利 O. P. I. 公开号为 2001-188128)。但是这种方法不能防止其厚度增加, 尽管厚度增加的值与为达到预定 R_t 值而叠加多个传统偏振板保护膜的厚度小得多。

[0008] 众所周知, 在偏振板和液晶元件之间插入具有光学二轴性的相差片树脂如聚碳酸酯能够增加上述视角, 其中光学二轴性是通过二轴向拉伸相差片得到的, 例子有 Sumitomo Kagaku Co., Ltd 生产的“VAC 膜”, 该膜可以商购。但是, 相差片树脂如聚碳酸酯的问题是相差的均匀性或透光性, 并且要求一片一片地叠加在偏振板上, 这将产生生产率或生产成

本问题。

[0009] 光学膜,特别是偏振板保护膜要求具有耐热性或耐湿性,这可防止由于偏振板在高温和高湿度环境中吸收水分而造成的收缩或破坏,并且可以防止由于所用粘结剂的破坏而造成的偏振板与液晶元件的玻璃片的分离。另外还要求光学膜具有高透明度、高强度或易于处理。

[0010] 另外,当通过溶解纤维素酯并流延(casting)得到的溶液而生产纤维素酯时,酯化度不充分的纤维素酯将作为不溶解的杂质残留在膜内。当这样的膜被引入液晶显示器元件时,这些不溶解的杂质将产生缺陷,由于纤维素酯膜造成的不同的折射率会干扰起偏振状态,使其发射异常光,这种缺陷就是所谓的发光杂质产生的缺陷。这些缺陷在光旋模式(optical rotatory mode)的TN模式(TN-TFT)液晶显示器中产生的问题很小,但是在双折射模式(birefringence mode)的VA模式液晶显示器中则是必须解决的问题。

[0011] 日本专利O.P.I.公开9-90101提出用不是含氯的烃的溶剂作为溶剂进行流延,当把规定量的乙酰基或丙酰基加入纤维素以得到纤维素酯时,纤维素酯的溶剂的选择范围扩大,其中还提出为了不损及实现了高对比度的TFT模式或FSTN模式液晶显示器的高对比度而使用在面内和厚度方向上均有低延迟值的脂肪酸纤维素酯。

[0012] 但是,当上述方法用在VA模式液晶显示器中时,在耐热性、耐湿性、杂质数量或增大视角方面都不能令人满意。还必须进一步改善。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明是针对上述情况进行的。因此,本发明的一个方面是提供一种具有高耐热性或耐湿性、高强度和杂质很少的偏振板及使用这种偏振板的液晶显示器。本发明的另一个方面是提供一种能够产生宽视角的偏振板及使用这种偏振板的液晶显示器。

[0015] 附图简述

[0016] 图1示出本发明的液晶显示器的构造。

[0017] 图2示出用流延膜生产法生产的本发明的纤维素酯膜。

[0018] 图3示出本发明的偏振板的构造。

[0019] 发明详述

[0020] 本发明可由下述部分实现:

[0021] 1、一种用在包括液晶元件的垂直排列模式液晶显示器中的偏振板,该偏振板包括偏振片(polarizing film)和处于偏振片和液晶元件之间的具有光学二轴性的混合脂肪酸纤维素酯膜,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的面内延迟值(retardation)R0是31-120nm,厚度方向上的延迟值Rt是60-300nm,其中,R0用下式(1)表示,Rt用下式(2)表示:

[0022] 式(1)

$$[0023] \quad R0 = (n_x - n_y) \times d$$

[0024] 式(2)

$$[0025] \quad Rt = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$$

[0026] 其中, n_x 是膜在面内第一个方向上的折射率, n_x 是面内最大的折射率, n_y 是膜在面内垂直于第一个方向的第二个方向上的折射率, n_z 是膜在厚度方向上的折射率,d是膜厚(nm)。

[0027] 2、上述项1的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的面内延迟值R0是31-60nm,

厚度方向上的延迟值 R_t 是 90-200nm。

[0028] 3、上述项 2 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的面内延迟值 R_0 是 31-50nm,厚度方向上的延迟值 R_t 是 110-150nm。

[0029] 4、上述项 1 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的混合脂肪酸纤维素在酯键(ester bond)中有乙酰基和丙酰基。

[0030] 5、上述项 1 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的混合脂肪酸纤维素酯在酯键中有乙酰基和丁酰基。

[0031] 6、上述项 1 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的厚度是 30-110 μm 。

[0032] 7、上述项 1 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的混合脂肪酸纤维素酯的总酰基取代度(total acyl substitution degree)是 1.2-2.8。

[0033] 8、上述项 4 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯的总酰基取代度是 1.5-2.3,丙酰基取代度是 0.6-1.2。

[0034] 9、上述项 7 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯的乙酰基取代度小于 2.0。

[0035] 10、上述项 8 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯的乙酰基取代度小于 2.0。

[0036] 11、上述项 1 的偏振板,其中,三醋酸纤维素膜处于相对于混合脂肪酸纤维素酯膜的偏振片表面上。

[0037] 12、上述项 1 的偏振板,其中,偏振片中双色物质的取向与在面内给出混合脂肪酸纤维素酯膜的最大折射率的方向之间形成的角度是 $80^\circ - 100^\circ$ 。

[0038] 13、上述项 1 的偏振板,其中,偏振片中双色物质的取向与在面内给出混合脂肪酸纤维素酯膜的最大折射率的方向之间形成的角度是 $0-10^\circ$ 。

[0039] 14、上述项 1 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜处于偏振片的第一个表面上,纤维素酯膜处于相对于混合脂肪酸纤维素酯膜的偏振片的第二个表面上,混合脂肪酸纤维素酯膜的拉伸方向与处于偏振片第二个表面上的纤维素酯膜的拉伸方向一致。

[0040] 15、上述项 14 的偏振板,其中,在生产过程中或生产后横向拉伸处于偏振片第二个表面上的纤维素酯膜。

[0041] 16、上述项 15 的偏振板,其中,处于偏振片第二个表面上的纤维素酯膜以拉伸倍数 1.01-1.2 拉伸。

[0042] 17、上述项 16 的偏振板,其中,处于偏振片第二个表面上的纤维素酯膜以拉伸倍数 1.05-1.15 拉伸。

[0043] 18、上述项 14 的偏振板,其中,处于偏振片另一侧的纤维素酯膜是三乙酰基纤维素酯膜。

[0044] 19、上述项 1 的偏振板,其中,当混合脂肪酸纤维素酯膜以交叉棱镜状态(crossed Nicol state)排列时将观察到发光杂质(luminescent foreign materials),每 250mm^2 膜内粒度(size)为 5-50 μm 的发光杂质数目不大于 150,并且每 250mm^2 膜内粒度大于 50 μm 的发光杂质数目为 0。

[0045] 20、上述项 1 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜是用包括下述步骤的方法生产的:赋予长(long length)混合脂肪酸纤维素酯膜以光学二轴性(optical biaxiality),将得到的膜绕卷轴缠卷得到长卷膜(roll film)。

[0046] 21、上述项 1 的偏振板,其中,偏振板是用包括下述步骤的方法生产的:赋予长混

合脂肪酸纤维素酯膜以光学二轴性,对膜进行处理,使膜在横向上具有最大折射率,将得到的膜绕卷轴缠卷得到卷膜,提供含双色物质的偏振片,将偏振片叠加在卷膜上。

[0047] 22、上述项 21 的偏振板,其中,赋予光学二轴性的步骤是当生产过程中剩余溶剂含量不少于 10%时在膜的横向上拉伸长混合脂肪酸纤维素酯膜的步骤。

[0048] 23、上述项 1 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜含有基于 100 重量份纤维素酯的 1-30 重量份的选自下述物质中的至少一种增塑剂:磷酸酯化合物、脂肪酸酯化合物、柠檬酸酯化合物和邻苯二甲酸酯化合物。

[0049] 24、上述项 1 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜含有基于 100 重量份纤维素酯的 0.005-0.3 重量份的平均粒度不大于 0.1 μm 的颗粒。

[0050] 25、上述项 1 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜含有基于 100 重量份纤维素酯的 0.8-3.0 重量份的紫外线吸收剂。

[0051] 26、一种液晶显示器,其包括偏振片 A、偏振片 B、处于偏振片 A 和 B 之间的垂直排列模式液晶元件、仅处于偏振片 A 和液晶元件之间的一个或多个纤维素酯膜 A、仅处于偏振片 B 和液晶元件之间的一个或多个纤维素酯膜 B,其中,

[0052] $31\text{nm} \leq \Sigma R0 \leq 120\text{nm}$, $60\text{nm} \leq \Sigma Rt \leq 300\text{nm}$, 其中, $\Sigma R0 = \Sigma R0(A) + \Sigma R0(B)$, $\Sigma Rt = \Sigma Rt(A) + \Sigma Rt(B)$, $\Sigma R0(A)$ 是每个纤维素酯膜 A 的面内延迟值之和, $\Sigma R0(B)$ 是每个纤维素酯膜 B 的面内延迟值之和, $\Sigma Rt(A)$ 是每个纤维素酯膜 A 的厚度方向的延迟值之和, $\Sigma Rt(B)$ 是每个纤维素酯膜 B 的厚度方向的延迟值之和。

[0053] 27、上述项 26 的液晶显示器,其中,纤维素酯膜 A 和 B 中的至少一种是面内延迟值 R0 为 31-120nm,厚度方向的延迟值 Rt 为 60-300nm 的混合脂肪酸纤维素酯膜,其中, R0 用下式 (1) 表示, Rt 用下式 (2) 表示:

[0054] 式 (1)

$$[0055] R0 = (n_x - n_y) \times d$$

[0056] 式 (2)

$$[0057] Rt = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$$

[0058] 其中, n_x 是折射率最大的膜在面内第一个方向上的折射率, n_y 是膜在面内垂直于第一个方向的第二个方向上的折射率, n_z 是膜在厚度方向上的折射率, d 是膜厚 (nm)。

[0059] 28、上述项 27 的液晶显示器,其中,混合脂肪酸纤维素酯在分子中的酯键中有乙酰基和丙酰基或丁酰基。

[0060] 29、上述项 27 的液晶显示器,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的总酰基取代度是 1.2-2.8。

[0061] 30、上述项 27 的液晶显示器,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的总酰基取代度是 1.5-2.3,丙酰基取代度是 0.6-1.2。

[0062] 31、上述项 27 的液晶显示器,其中,偏振片中双色物质的取向方向与在面内给出混合脂肪酸纤维素酯膜的最大折射率的方向之间形成的角度是 $80^\circ - 100^\circ$ 。

[0063] 32、上述项 27 的液晶显示器,其中,偏振片中双色物质的取向方向与在面内给出混合脂肪酸纤维素酯膜的最大折射率的方向之间形成的角度是 $0-10^\circ$ 。

[0064] 33、上述项 27 的液晶显示器,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜处于偏振片的第一个表面上,纤维素酯膜处于与混合脂肪酸纤维素酯膜相对的偏振片的第二个表面上,混合脂

肪酸纤维素酯膜的拉伸方向与处于偏振片第二个表面上的纤维素酯膜的拉伸方向一致。

[0065] 34、上述项 27 的液晶显示器,其中,在生产过程中或生产后横向拉伸处于偏振片第二个表面上的纤维素酯膜。

[0066] 35、上述项 27 的液晶显示器,其中,当混合脂肪酸纤维素酯膜以交叉棱镜状态排列时将观察到发光杂质,每 250mm^2 膜内粒度为 $5\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ 的发光杂质数目不大于 150,并且每 250mm^2 膜内粒度大于 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的发光杂质数目为 0。

[0067] 36、上述项 27 的液晶显示器,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜含有基于 100 重量份纤维素酯的 $0.005\text{--}0.3$ 重量份的平均粒度不大于 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒。

[0068] 37、上述项 26 的液晶显示器,其中, $60\text{nm} \leq \Sigma R_0 \leq 120\text{nm}$, $100\text{nm} \leq \Sigma R_t \leq 300\text{nm}$ 。

[0069] 38、一种竖向定向模式液晶显示器,其包括偏振板和液晶元件,偏振板包括偏振片和处于偏振片和液晶元件之间的具有光学二轴性的混合脂肪酸纤维素酯膜,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的面内延迟值 R_0 是 $31\text{--}120\text{nm}$,厚度方向上的延迟值 R_t 是 $60\text{--}300\text{nm}$,其中, R_0 用下式 (1) 表示, R_t 用下式 (2) 表示:

[0070] 式 (1)

$$[0071] \quad R_0 = (n_x - n_y) \times d$$

[0072] 式 (2)

$$[0073] \quad R_t = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$$

[0074] 其中, n_x 是折射率最大的膜在面内第一个方向上的折射率, n_y 是膜在面内垂直于第一个方向的第二个方向上的折射率, n_z 是膜在厚度方向上的折射率, d 是膜厚 (nm)。

[0075] 101、一种用在包括液晶元件的垂直排列模式液晶显示器中的偏振板,该偏振板包括偏振片和处于偏振片和液晶元件之间的具有光学二轴性的混合脂肪酸纤维素酯膜。

[0076] 102、上述项 101 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的面内延迟值 R_0 是 $31\text{--}120\text{nm}$,厚度方向上的延迟值 R_t 是 $60\text{--}300\text{nm}$,其中, R_0 用式 (1) 表示, R_t 用式 (2) 表示。

[0077] 103、上述项 101 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的面内延迟值 R_0 是 $31\text{--}60\text{nm}$,厚度方向上的延迟值 R_t 是 $90\text{--}200\text{nm}$ 。

[0078] 104、上述项 101 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的面内延迟值 R_0 是 $31\text{--}50\text{nm}$,厚度方向上的延迟值 R_t 是 $110\text{--}150\text{nm}$ 。

[0079] 105、上述 1-4 任一项的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯在酯键中具有乙酰基和丙酰基。

[0080] 106、上述 101-104 任一项的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯在酯键中具有乙酰基和丁酰基。

[0081] 107、上述 101-106 任一项的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的厚度是 $30\text{--}110\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0082] 108、上述 101-105 和 107 任一项的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的总酰基取代度是 $1.2\text{--}2.8$ 。

[0083] 109、上述项 105 或 107 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯的总酰基取代度是 $1.5\text{--}2.3$,丙酰基取代度是 $0.6\text{--}1.2$ 。

[0084] 110、上述项 108 或 109 的偏振板,其中,混合脂肪酸纤维素酯膜的乙酰基取代度小于 2.0 。

[0085] 111、上述 101-110 任一项的偏振板，其中，三醋酸纤维素膜处于与混合脂肪酸纤维素酯膜相对的偏振片表面上。

[0086] 112、上述 101-111 任一项的偏振板，其中，偏振片中双色物质的取向方向与在面内给出混合脂肪酸纤维素酯膜的最大折射率的方向之间形成的角度是 80° - 100° 。

[0087] 113、上述任一项 101-112 的偏振板，其中，偏振片中双色物质的取向方向与在面内给出混合脂肪酸纤维素酯膜的最大折射率的方向之间形成的角度是 -10° - 10° 。

[0088] 114、上述任一项 101-113 的偏振板，其中，混合脂肪酸纤维素酯膜处于偏振片的第一个表面上，混合脂肪酸纤维素酯膜或另一个纤维素酯膜 B 处于与混合脂肪酸纤维素酯膜相对的偏振片的第二个表面上，混合脂肪酸纤维素酯膜的拉伸方向与纤维素酯膜 B 的方向一致。

[0089] 115、上述项 114 的偏振板，其中，在生产过程中或生产后横向拉伸纤维素酯膜 B。

[0090] 116、上述项 114 或 115 的偏振板，其中，纤维素酯膜 B 以 1.01-1.2 拉伸倍数的拉伸。

[0091] 117、上述项 14 或 15 的偏振板，其中，纤维素酯膜 B 以 1.05-1.15 的拉伸倍数拉伸。

[0092] 118、上述 114-117 任一项的偏振板，其中，纤维素酯膜 B 是三乙酰基纤维素酯膜。

[0093] 119、上述 101-118 任一项的偏振板，其中，当混合脂肪酸纤维素酯膜以交叉棱镜状态排列时将观察到发光杂质，每 250mm^2 膜内粒度为 $5-50\mu\text{m}$ 的发光杂质数目不大于 150，并且每 250mm^2 膜内粒度大于 $50\mu\text{m}$ 的发光杂质数目为 0。

[0094] 120、上述 101-119 任一项的偏振板，其中，混合脂肪酸纤维素酯膜是用包括下述步骤的方法生产的：赋予长混合脂肪酸纤维素酯膜以光学二轴性，将得到的膜绕卷轴缠卷得到长的成卷薄膜（卷膜）。

[0095] 121、上述 101-120 任一项的偏振板，其中，偏振板是用包括下述步骤的方法生产的：赋予长混合脂肪酸纤维素酯膜以光学二轴性，调节得到的膜，使膜在横向上具有最大折射率，将得到的膜绕卷轴缠卷得到长卷膜，提供含双色物质的偏振片，将偏振片叠加在长卷膜上。

[0096] 122、上述项 121 的偏振板，其中，赋予光学二轴性的步骤是当生产过程中剩余溶剂含量不少于 10% 时在膜的横向上拉伸长混合脂肪酸纤维素酯膜的步骤。

[0097] 123、上述 101-122 任一项的偏振板，其中，混合脂肪酸纤维素酯膜含有基于 100 重量份纤维素酯的 1-30 重量份的选自下述物质中的至少一种增塑剂：磷酸酯化合物、脂肪酸酯化合物、柠檬酸酯化合物和邻苯二甲酸酯化合物。

[0098] 124、上述 101-123 任一项的偏振板，其中，混合脂肪酸纤维素酯膜含有基于 100 重量份纤维素酯的 0.005-0.3 重量份的平均粒度不大于 $0.1\mu\text{m}$ 的颗粒。

[0099] 125、上述 101-124 任一项的偏振板，其中，混合脂肪酸纤维素酯膜含有基于 100 重量份纤维素酯的 0.8-3.0 重量份的紫外线吸收剂。

[0100] 126、一种液晶显示器，其包括偏振片 A、偏振片 B、处于偏振片 A 和 B 之间的垂直排列模式液晶元件、只处于偏振片 A 和液晶元件之间的一个或多个纤维素酯膜 A、只处于偏振片 B 和液晶元件之间的一个或多个纤维素酯膜 B，

[0101] 其中， $31\text{nm} \leq \Sigma R0 \leq 120\text{nm}$ ， $60\text{nm} \leq \Sigma Rt \leq 300\text{nm}$ ，其中， $\Sigma R0 = \Sigma R0(A) + \Sigma R0(B)$ ， $\Sigma Rt = \Sigma Rt(A) + \Sigma Rt(B)$ ， $\Sigma R0(A)$ 是每个纤维素酯膜 A 的面内延迟

值之和, $\Sigma R_0(B)$ 是每个纤维素酯膜 B 的面内延迟值之和, $\Sigma R_t(A)$ 是每个纤维素酯膜 A 的厚度方向的延迟值之和, $\Sigma R_t(B)$ 是每个纤维素酯膜 B 的厚度方向的延迟值之和。

[0102] 127、上述项 126 的液晶显示器, 在液晶元件的至少一个表面上有上述 101-125 任一项的偏振板, 其中, 混合脂肪酸纤维素酯膜处于偏振片和液晶元件之间。

[0103] 128、上述项 119 或 120 的液晶显示器, 其中, $60\text{nm} \leq \Sigma R_0 \leq 120\text{nm}$, $100\text{nm} \leq \Sigma R_t \leq 300\text{nm}$ 。

[0104] 下面详述本发明。

[0105] 首先说明用在本发明的偏振板中的纤维素酯膜。

[0106] 用在 VA 模式液晶显示器中的具有二轴定向性能的传统相差膜是将液晶化合物均匀地涂覆在透明基底 (substrate) 上并定向的膜或用复杂的定向技术将诸如聚碳酸酯的树脂定向的膜。这种具有复杂光学各向异性的光学膜叠加成偏振板上。本发明的发明人发现: 使用本发明中具有光学二轴性的混合脂肪酸纤维素酯膜 (下面也称为纤维素酯膜) 作为偏振板保护膜的偏振板时, 其具有足够高的光学补偿性能, 并且在高温和高湿度环境中能够保持稳定的光学补偿性能。本发明的偏振板的例子包括具有相差功能的所谓椭圆形偏振板。

[0107] 我们发现: 在本发明中使用纤维素酯膜的偏振板具有优秀的光学补偿性能, 当从倾斜方向观察时, 能够产生高对比度、宽视角和最小的颜色偏差。

[0108] 用在本发明的具有增加视角作用的偏振板中的纤维素酯膜的特征是其具有光学二轴性。在纤维素酯膜中, 这种光学二轴性可以通过单轴向拉伸得到, 不需要进行二轴拉伸。这是考虑到纤维素酯膜本身就具有负单轴性能 ($n_x = n_y > n_z$, 其中, n_x 表示膜在 X 方向上的面内折射率, n_y 表示膜在 Y 方向上的面内折射率, n_z 表示膜在厚度方向上的折射率)。

[0109] 在本发明中, 具有光学二轴性的纤维素酯膜可用作液晶元件一侧 (在构成偏振板的双色物质和液晶元件之间) 上面的偏振板的保护膜。相对于液晶元件 (观察者一侧) 的双色物质的支撑体在光学性质上没有限制, 可用传统的三醋酸纤维素膜 (下面也称为 TAC 膜) 作为保护膜。在这种情况下, 以规定拉伸倍数在横向上以最小值拉伸的 TAC 膜能够产生优秀的椭圆形偏振板, 这种偏振板在高温和高湿度环境中能够保持稳定的光学性能。

[0110] 在本发明中, 当制备偏振板用纤维素酯膜时, 可以用与传统偏振板制备方法相同的方式制备具有增大视角的偏振板, 只是用本发明的纤维素酯膜代替用作偏振板支撑体的传统纤维素酯膜, 这在实际应用中极其有益。本发明的纤维素酯膜是极为优选的支撑体, 因为在偏振板的制备过程中, 用碱皂化的纤维素酯膜可粘附在偏振器 (polarizer, 偏振片) 上, 并且易于从得到的粘附材料中脱水。偏振器优选是其中掺有双色物质的聚乙烯醇膜被拉伸的偏振器。

[0111] 本发明提供一种具有视角增大性能的视角增大的偏振板和应用视角增大的偏振板的液晶显示器。另外, 本发明改善了垂直排列 (VA) 型液晶显示器对视角的依赖性。

[0112] 本发明的偏振板的优点是, 与使用其厚度方向上的延迟值 R_t 随厚度增加而增加的纤维素酯膜的偏振板相比, 上述发光杂质少。

[0113] 下面说明本发明的纤维素酯膜的光学性能。

[0114] 在本发明中使用具有光学二轴性的纤维素酯膜, 在包括纤维素酯掺杂流延步骤的传统纤维素酯生产方法中在规定方向上施加张力可以得到这种光学二轴性。例如, 一种特

别有效的方法是在流延后存在有剩余溶剂的情况下拉伸纤维素酯膜。另外,通过拉伸加热的纤维素酯膜也可以得到本发明的纤维素酯膜。

[0115] 用于制备本发明的混合脂肪酸纤维素酯膜的混合脂肪酸纤维素酯是纤维素和两种或多种脂肪酸的酯。脂肪酸优选是低级脂肪酸。混合脂肪酸纤维素酯的总酰基取代度优选大于 1.5,更优选大于 1.5 但不大于 2.8。

[0116] 此后所称的总酰基取代度是指纤维素酯分子的葡萄糖单元的 2、3 或 6 位上的酰基数目之和。

[0117] 在本发明中,为了得到超过一定程度的光学补偿性能,优选使用带有规定取代基,即乙酰基或丙酰基的低级脂肪酸纤维素酯。

[0118] 制备本发明的纤维素酯膜中使用的纤维素酯优选是带有碳原子数为 2-4 的酰基作为取代基,并且要同时满足下式 (3) 和 (4) 的纤维素酯:

[0119] 式 (3)

[0120] $1.5 \leq A+B \leq 2.8$

[0121] 式 (4)

[0122] $0.6 \leq B \leq 1.2$

[0123] 其中,A 表示乙酰基取代度,B 表示碳原子数为 3 或 4 的酰基的取代度。

[0124] 在本发明中,纤维素酯更优选同时满足下式 (5) 和 (6):

[0125] 式 (5)

[0126] $2.1 \leq A+B \leq 2.8$

[0127] 式 (6)

[0128] $0.6 \leq B \leq 1.2$

[0129] 在纤维素酯中,纤维素上羟基上的氢可以在 2、3 和 6 位上被酰基均匀地取代,也可以在 6 位上被酰基高取代率地取代。

[0130] 可以根据 ASTM-D817-96 测定酰基取代度。

[0131] 乙酰基取代度和碳原子数为 3 或 4 的酰基取代度之和均落在上述范围内的纤维素酯膜的相差大于较长波长的光,并且能够产生好的含水量与防水性能之比。

[0132] 特别优选乙酰基取代度小于 2.0 的纤维素酯膜,因为拉伸时的相差偏差小。

[0133] 本发明的纤维素酯膜的粘均聚合度(viscosity average polymerization degree,也称为聚合度)优选是 200-700,更优选 250-500,因为这样能够得到具有优秀机械强度的光学补偿膜。

[0134] 用下述方法可以得到上述粘均聚合度:

[0135] 《测定粘均聚合度(DP)》

[0136] 在 100ml 的二氯甲烷和乙醇的混合溶剂中(二氯甲烷:乙醇=9:1 重量)溶解 0.2g 干的纤维素酯,得到纤维素酯溶液。用 Ostwald 粘度计测定得到的纤维素酯溶液在 25℃时的滴落时间,用下述公式得到聚合度:

[0137] (a) $\eta_{rel} = T/T_s$

[0138] (b) $[\eta] = (\ln \eta_{rel})/C$

[0139] (c) $DP = [\eta]/K_m$

[0140] 其中,T 是纤维素酯溶液的滴落时间(fall time), T_s 是所用溶剂的滴落时间,C 是

纤维素酯在溶液中的浓度（表示为 g/L）， K_m 是 6×10^{-4} 。

[0141] 《测定延迟值 R_t 和 R_0 》

[0142] 为了更有效地达到增加视角的效果，本发明的纤维素酯膜优选满足下述不等式 (7)。

[0143] 不等式 (7)

[0144] $\{(n_x+n_y)/2\}-n_z > 0$

[0145] 其中， n_x 是折射率最大的膜在面内第一个方向上的折射率， n_y 是膜在面内垂直于第一个方向的第二个方向上的折射率， n_z 是膜在厚度方向上的折射率。

[0146] 本发明的具有光学二轴性的纤维素酯膜能够改进视角。通过适当控制膜的厚度方向的延迟值 R_t 和膜的面内延迟值 R_0 可以大大改进视角。作为延迟值的控制方法，例如存在有下述的拉伸法。

[0147] 在本发明中，用上述式 (2) 定义的膜的厚度方向的延迟值 R_t 优选是 60–300nm，更优选 90–200nm，最优选 110–150nm。

[0148] 膜的面内延迟值 R_0 用上述式 (1) 定义。在本发明中，膜的面内延迟值 R_0 优选是 31–120nm，更优选 31–60nm，最优选 31–50nm。

[0149] 用自动双折射计 KOBRA-21ADH(Oji Keisokukiki Co., Ltd 生产) 在 23°C 和 55% RH 条件下利用波长为 590nm 的光测定纤维素酯膜的三维折射率，得到折射率 n_x 、 n_y 和 n_z 。由得到的折射率 n_x 、 n_y 和 n_z 得到延迟值 R_t 和 R_0 。

[0150] 本发明的具有光学二轴性的纤维素酯膜优选是透射率不小于 80%，优选不小于 90% 的透明支撑体。本发明的纤维素酯膜厚度优选为 45–110 μm 。

[0151] 用在本发明中的混合脂肪酸纤维素酯可以用酸酐和酰基氯作为酰化剂进行合成。当酰化剂是酸酐时，用有机酸（如：醋酸）和二氯甲烷作为反应溶剂，用酸性催化剂如硫酸作为催化剂。当酰化剂是酰基氯时，用碱性化合物作为催化剂。在最普通的合成方法中，用包括含乙酰基和丙酰基的有机酸的有机酸组分（如：乙酸和丙酸）或其酸酐（如：乙酸酐和丙酸酐）酯化纤维素，以此合成出纤维素酯。调节乙酰化剂和丙酰化剂的使用量，使合成酯的取代度具有上述范围。反应溶剂的使用量优选是基于 100 重量份纤维素的 100–1000 重量份。酸性催化剂的使用量优选是基于 100 重量份纤维素的 0.1–20 重量份，更优选 0.4–10 重量份。

[0152] 反应温度优选是 10–120°C。另外，酰化反应完成后可以根据需要利用水解法（皂化法）调节取代度。反应完成后，用普通方法如沉淀法、洗涤法分离得到的反应混合物，然后进行干燥。以此得到脂肪酸酯（醋酸丙酸纤维素）。

[0153] 在本发明中可单独或结合使用的脂肪酸纤维素酯是用棉短绒合成的脂肪酸酯和用木浆合成的脂肪酸酯。优选以较大的比例使用棉短绒 (cottonlinter) 合成的纤维素酯，因为用棉短绒合成的纤维素酯易于从条带或滚筒上剥离，从而提高生产率。当用棉短绒合成的纤维素酯的含量至少是 60% 时，剥离性能显著提高。因此，其含量优选至少是 60%，更优选至少 85%，最优选 100%。

[0154] 其中的纤维素被乙酰基乙酰化和被碳原子数为 3 或 4 的酰基酰化的纤维素酯也称为纤维素的混合脂肪酸酯（混合脂肪酸纤维素酯）。碳原子数为 3 或 4 的酰基的例子包括丙酰基和丁酰基。考虑到纤维素酯膜的机械强度或纤维素酯膜在溶剂中的容易程度，优选

具有丙酰基或正丁酰基的纤维素酯膜,更优选具有丙酰基的纤维素酯膜。

[0155] 溶解本发明的脂肪酸纤维素酯并形成涂布液(dope)的溶剂可以列举出二氯甲烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、丙酮、四氢呋喃、1,3- 二氧戊烷、1,4- 二氧戊烷、环己酮、2,2,2- 三氟乙醇、2,2,3,3- 四氟-1- 丙醇、1,3- 二氟-2- 丙醇等。顺便地说,可以使用氯基溶剂如二氯甲烷,这在技术上没有任何问题。溶剂中氯基溶剂的量优选不超过 50%。乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酮等对环境造成的危害很小。具体来说,乙酸甲酯的含量优选至少是有机溶剂总重量的 50%。丙酮的用量优选是有机溶剂总重量的 5-30%,有机溶剂中含有乙酸甲酯,因为乙酸甲酯能够降低涂布液粘度。

[0156] 在本发明中,含有尽量少的氯基溶剂意味着氯基溶剂的含量不超过有机溶剂总重量的 10%,更优选不超过 5%,最优选是 0%。

[0157] 除上述有机溶剂外,碳原子数为 1-30 的醇优选以 1-30%的量加入本发明的脂肪酸纤维素酯涂布液中。当加入醇时,在支撑体上将涂布液流延后,溶剂开始蒸发,网(通过在流延支撑体上流延涂布液形成的涂布液层称为网)被凝胶化和强化。这样可能更易于将网从支撑体上剥离。另外还有可能达到加速溶解脂肪酸纤维素酯的效果。碳原子数为 1-4 的醇可以列举出甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇和叔丁醇。在这些醇中优选乙醇,这是考虑到乙醇形成的涂布液稳定性、其沸点、干燥性能和无毒性等。

[0158] 涂布液中固体部分的浓度一般且优选为 10-40%。从使膜得到优秀平整性的角度考虑,优选将涂布液粘度控制为 100-500 泊。

[0159] 如上所述制备的涂布液通过过滤介质过滤、去除泡沫,然后用泵将其输送到下一个步骤。

[0160] 增塑剂、消光剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、染料等也可以加入所述的涂布液中。

[0161] 本发明中使用的具有乙酰基和丙酰基的脂肪酸纤维素酯具有增塑剂的作用。因此,在不加入增塑剂,或至多加入少量增塑剂的情况下也能得到足够的膜性能。但是,加入的增塑剂可用于其它用途。例如,为了提高膜的耐湿性,可以加入烷基邻苯二甲酰基烷基甘醇酸酯(alkyl phthalyl alkylglycolate)、磷酸酯、羧酸酯等。

[0162] 烷基邻苯二甲酰基烷基甘醇酸酯可以列举出如甲基邻苯二甲酰基甲基甘醇酸酯、乙基邻苯二甲酰基乙基甘醇酸酯、丙基邻苯二甲酰基丙基甘醇酸酯、丁基邻苯二甲酰基丁基甘醇酸酯、辛基邻苯二甲酰基辛基甘醇酸酯、甲基邻苯二甲酰基乙基甘醇酸酯、乙基邻苯二甲酰基甲基甘醇酸酯、甲基邻苯二甲酰基丙基甘醇酸酯、甲基邻苯二甲酰基丁基甘醇酸酯、乙基邻苯二甲酰基丁基甘醇酸酯、丁基邻苯二甲酰基甲基甘醇酸酯、丁基邻苯二甲酰基乙基甘醇酸酯、丙基邻苯二甲酰基丁基甘醇酸酯、丁基邻苯二甲酰基丙基甘醇酸酯、甲基邻苯二甲酰基辛基甘醇酸酯、乙基邻苯二甲酰基辛基甘醇酸酯、辛基邻苯二甲酰基甲基甘醇酸酯、辛基邻苯二甲酰基乙基甘醇酸酯等。

[0163] 磷酸酯可以列举出如磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸甲苯基二苯酯、磷酸苯基二苯酯(phenyl diphenyl phosphate)、磷酸辛基二苯酯、磷酸三辛酯、磷酸三丁酯等。

[0164] 羧酸酯包括如邻苯二甲酸酯和柠檬酸酯。所述邻苯二甲酸酯可以列举出邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二甲氧基乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2- 乙基己基)酯等。

[0165] 所述柠檬酸酯可以列举出如柠檬酸乙酰基三甲酯、柠檬酸乙酰基三乙酯和柠檬酸

乙酰基三丁酯。

[0166] 另外还优选单独或结合使用油酸丁酯、乙酰蓖麻酸甲酯 (methyl acetylrecinoleate)、癸二酸二丁酯、甘油三乙酸酯等。

[0167] 如果需要可以结合使用两种或多种增塑剂。磷酸酯基增塑剂是优选的,因为当以不超过 50%的比例使用时,纤维素酯膜很少水解,并且具有优秀的耐久性。另外优选低含量的磷酸酯基增塑剂。特别优选单独使用邻苯二甲酸酯基或甘醇酸酯基增塑剂。在这些增塑剂中优选甲基邻苯二甲酰基甲基甘醇酸酯、乙基邻苯二甲酰基乙基甘醇酸酯、丙基邻苯二甲酰基丙基甘醇酸酯、丁基邻苯二甲酰基丁基甘醇酸酯、辛基邻苯二甲酰基辛基甘醇酸酯,特别优选乙基邻苯二甲酰基乙基甘醇酸酯。也可以将这些烷基邻苯二甲酰基烷基甘醇酸酯中的两种或多种结合使用。用于所述目的的增塑剂的使用量优选是基于纤维素酯重量的 1-30%,更优选 4-13%。在制备纤维素酯溶液的过程中,这些化合物可以和纤维素酯及溶剂一起加入,也可以在制备溶液过程中或溶液制备后加入这些化合物。

[0168] 为了改进膜的黄色调,加入染料。因为纤维素酯膜被染成微黄色,所以优选在普通照相支撑体 (photographic support) 中看能够染成灰色的染料。因此优选使用蓝色和紫色染料。但是,与照相支撑体不同的是,因为没有必要最小化光通道,所以只加入少量染料就足够了。具体来说,染料含量优选是基于纤维素酯的 1-100ppm,更优选 2-50ppm。纤维素酯是微黄色,所以优选使用蓝色或紫色染料。通过正确配合多种染料可以得到灰色。

[0169] 当膜不充分光滑时,它们可以相互嵌段 (block),但有时候其处理的容易度降低。优选在本发明的膜中加入消光剂如无机细粒,无机细粒包括二氧化硅、二氧化钛、烧结硅酸钙、水合硅酸钙、硅酸铝、硅酸镁、交联聚合物等。

[0170] 另外,为了降低膜的浑浊度 (haze),优选使用有机物对诸如二氧化硅的细粒进行表面处理。用于所述表面处理的优选有机物可以列举出卤代硅烷、烷氧基硅烷、硅氮烷、硅氧烷等。消光效应随细粒的平均粒度 (particlediameter) 的增加而增加,而透明度则随所述粒度的减小而增加。因此,细粒的平均一次 (primary) 粒度不超过 $0.1\mu\text{m}$,优选 5-50nm,更优选 7-14nm。二氧化硅的细粒可以列举出均由 Nihon Aerosil Co., Ltd 生产的 Aerosil 200、200V、300、R972、R972V、R974、R202、R812、OX50、TT600 等。在这些细粒中,优选 Aerosil R972、R972V、R974、R202、R812 等。优选加入所述消光剂,使膜的浑浊度不大于 0.6%,摩擦系数不大于 0.5。为达到所述目的所使用的消光剂的量优选是基于脂肪酸纤维素酯的 0.005-0.3wt%。

[0171] 液晶显示器日益用在开放的环境中。因此,为偏振板提供具有吸收紫外线功能的保护膜很重要。优选在本发明的纤维素酯膜中加入紫外线吸收剂。

[0172] 优选的紫外线吸收剂是从减小液晶分解的角度看能有效吸收波长不小于 370nm 的紫外线和从生产优秀液晶显示器的角度看对波长至少为 400nm 的可见光吸收性最小的那些紫外线吸收剂。具体来说,在波长为 370nm 时的透射率要求不大于 10%,优选不大于 5%。

[0173] 为达到所述目的而使用的紫外线吸收剂优选在可见光范围内不产生吸收性。这样的紫外线吸收剂可以列举出苯并三唑系化合物、苯甲酮系 (benzophenone based) 化合物、水杨酸系化合物等。

[0174] 这样的紫外线吸收剂的例子包括 2-(2'-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟

基-3',5'-二叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-二叔丁基甲基苯基)苯并三唑、2,4-二羟基苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基苯甲酮、2-羟基-4-正辛氧基苯甲酮、4-十二烷氧基-2-羟基苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基苯甲酮、水杨酸苯酯、水杨酸甲酯等。

[0175] 在本发明中优选使用这些紫外线吸收剂中的至少一种,可以加入至少两种不同的紫外线吸收剂。

[0176] 所述紫外线吸收剂的加入方法如下。它们可以溶解在有机溶剂如醇、二氯甲烷、二氧戊烷等中,然后将得到的溶液加入涂布液。它们也可以直接加入涂布液中。不溶于有机溶剂的诸如无机粉末的紫外线吸收剂可以通过溶解器或砂磨机分散在有机溶剂和纤维素酯的混合物中,然后加入涂布液。

[0177] 在本发明中,紫外线吸收剂的用量是基于纤维素酯的 0.1-2.5wt%,优选 0.5-2.0wt%,更优选 0.8-2.0wt%。

[0178] 为了提高纤维素酯膜的耐热性,优选使用受阻酚系化合物。这些化合物的加入量优选是基于纤维素酯的 1ppm-1.0wt%,更优选 10-1000ppm。除这些化合物外,还可加入热稳定剂如碱土金属如钙或镁的盐。

[0179] 除上述化合物外,还可加入抗静电剂、阻燃剂、润滑剂等。

[0180] 本发明的纤维素酯膜处于两个偏振板之间,发出异常光的杂质会破坏其性能。因此,所谓发光杂质的产生是一个问题。

[0181] 在本发明中,当在以交叉棱镜状态排列的具有光学二轴性的脂肪酸纤维素酯膜中观察到发光杂质时,每 250mm² 膜内粒度为 5-50 μm 的发光杂质数目优选不大于 150,并且每 250mm² 膜内粒度大于 50 μm 的发光杂质数目为 0。

[0182] 在本发明中,在交叉棱镜状态下观察到的发光杂质指的是当纤维素酯膜以直角状态(交叉棱镜状态)置于两个偏振板之间,然后从一侧用光源照射时观察为明亮物质的那些杂质。这些发光杂质在交叉棱镜状态下的黑色视场内观察时是明亮的物质,因此易于测定发光杂质的粒度和数目。本发明的纤维素酯膜与使用具有高 Rt 的相差片的情况相比能够降低厚度,并且能够减少观察为明亮物质的杂质数目。

[0183] 至于在交叉棱镜状态下观察到的发光杂质,每 250mm² 膜内粒度为 5-50 μm 的发光杂质数目不大于 150,优选不大于 50,更优选为 0-10,并且每 250mm² 膜内粒度大于 50 μm 的发光杂质数目为 0。许多发光杂质对液晶显示器的图像质量有负影响。

[0184] 下面说明本发明的纤维素酯膜的生产方法。纤维素酯膜的生产方法优选是包括下述步骤的溶液流延膜生产法:将纤维素酯涂布液流延在支撑体上形成网,将网从支撑体上剥离,对剥离的网施加张力,在其通过干燥区时将其干燥。下面说明溶液流延膜生产法。

[0185] (1) 溶解步骤(Dissolution Step)

[0186] 溶解步骤是在溶解容器中在搅拌的同时将纤维素酯薄片溶解在主要由适用于所述薄片的溶剂构成的有机溶剂中,从而制备出纤维素酯溶液(下面称为涂布液)。为了进行所述的溶解,存在有多种方法,如:在常压下进行溶解的方法、在比主溶剂沸点低的温度下进行溶解的方法、在高压下在比主溶剂沸点高的温度下进行溶解的方法、如 J. M. G. Cowie 等人的 Makromolhem., 第 143 卷,105 页(1971)和待公众提意见的日本专利 9-95544 和 9-95557 及其它文献中所公开的在低温下进行溶解的冷却溶解法、在高压下进行溶解的方

法等。得到的涂布液通过过滤介质过滤、去除泡沫,然后泵送到下一个步骤。

[0187] (2) 流延步骤 (Casting Step)

[0188] 流延步骤是将涂布液通过压力型齿轮计量泵输送到压模上,然后在流延位置处将涂布液从所述压模流延到用于流延的支撑体(下面也称为支撑体)如不停移动的无接头环状金属带或旋转金属滚筒上。用于流延的支撑体表面是镜状。其它流延方法有用刮刀调节流延涂布液的涂布液厚度的刮刀法或用反向旋转的反向辊涂机调节流延涂布液的涂布液厚度的反向辊涂法。优选使用压模,因为其吸口部分(mouth piece portion)的狭缝形状可以调节,因此易于将膜厚调节均匀。压模的例子包括涂覆吊架模、“T”型模等,优选使用这些模中的任何一种。为了提高流延速度,在金属支撑体上可以提供两个或多个压模,分成两份或多份的涂布液可同时流延在金属支撑体上。也可以用共流延法制备叠加的纤维素酯膜。

[0189] (3) 溶剂蒸发步骤 (Solvent Evaporation Step)

[0190] 溶剂蒸发步骤是网(通过在用于流延的支撑体上流延涂布液形成的膜称为网)在用于流延的支撑体上加热,从而蒸发掉溶剂。蒸发溶剂的方法包括从网的一侧吹空气的方法和/或从施加液体的支撑体的反面进行加热的方法、和通过热辐射从表面和反面进行加热的方法。在这些方法中优选反面液体加热法,因为这种方法的干燥效率高。另外,优选将这些方法相结合。

[0191] (4) 剥离步骤 (Peeling Step)

[0192] 剥离步骤是在剥离位置处将支撑体上已经蒸发掉溶剂的网剥离。剥离的网输送到下一个步骤。当剩余溶剂量(用下述公式表示)太大时,网难以剥离。相反,当支撑体上的网完全干燥后进行剥离时,一部分网会在剥离位置之前产生剥离。

[0193] 增加成膜速度的方法可以列举出凝胶流延法(即使在剩余较多溶剂的情况下也能进行剥离)。凝胶流延法包括将相对于纤维素酯的不良溶剂加热涂布液,将所述涂布液流延后进行胶凝的方法,凝胶流延法还包括通过降低支撑体温度进行胶凝的方法等。另一种方法是将金属盐加入纤维素酯涂布液中。通过胶凝支撑体上的涂布液强化网时,可以较早进行剥离,从而提高流延速度。当在剩余溶剂仍然较大的情况下进行剥离时,网可能太软,在剥离过程中网的平整性会下降,会形成由于剥离张力所造成的皱褶和纵向条纹。因此,为了平衡生产率与质量的关系,应当测定剥离时的剩余溶剂量。

[0194] (5) 干燥步骤 (Drying Step)

[0195] 干燥步骤是用干燥设备将网干燥,其中,所述网交替通过错排滚筒(staggered rollers)和/或拉幅机(tenter apparatus)制备,所述网在行进时用夹子夹紧网的两边。一种普通的干燥方法是用热气流加热网的两个表面。代替气流的一种方法是用微波进行加热。太快速的干燥会使成品膜的平整性下降。优选对剩余溶剂含量不超过8wt%的网进行高温干燥。在整个干燥步骤中,干燥温度一般是40-250℃,优选70-180℃。干燥温度、干燥时间和用于干燥的气体流量随使用溶剂的不同而变化。因此,应当根据使用溶剂的种类及其结合来正确地选择干燥条件。

[0196] 在网从支撑体上剥离后的干燥步骤中,有机溶剂的蒸发会使网横向收缩。当在较高温下快速干燥网时,网发生收缩的可能性增加。为了改善成品纤维素酯膜的平整性,优选尽量减小干燥时网的收缩程度。因此优选使用日本专利O. P. I. 公开62-46625中公开的方

法,该方法包括用夹子或销钉夹紧网横向两边以保持网宽度的同时干燥网(拉幅机法)。

[0197] (6) 缠卷步骤(Winding Step)

[0198] 缠卷步骤是在网中的剩余溶剂含量不超过 2wt% 以后,将得到的纤维素酯膜绕卷轴缠卷。剩余溶剂含量不超过 0.4wt% 的纤维素酯膜具有良好的尺寸稳定性。可以使用任何传统的缠卷方法,缠卷方法的例子包括恒转距法、恒张力法、渐减张力法和设计为具有恒定内应力的方法。

[0199] 可以通过控制涂布液浓度、用泵供应的涂布液量、模具吸口部分的狭缝宽度、模具的挤出压力或用于流延的支撑体的行进速度调节脂肪酸纤维素酯膜的厚度。优选均匀调节纤维素酯膜的厚度,方法是将厚度探测器探测的厚度信息通过预先为反馈信息进行编程的系统反馈到上述设备。

[0200] 在溶液流延膜生产法的从流延到干燥的步骤中,在干燥设备中对网的干燥可以在空气气氛中进行,也可以在惰性气体如氮气、二氧化碳气或氩气气氛中进行。但是必须经常考虑到蒸发的有机溶剂在干燥设备中的爆炸极限。

[0201] 本发明的具有光学二轴性的纤维素酯膜可以用能够得到显示光学二轴性(显示出 $n_x > n_y > n_z$ 的关系)的取向的任何方法制备,但是其中一个有效的方法是拉伸法。

[0202] 在制备本发明的纤维素酯膜时,拉伸可以在控制膜内剩余溶剂的情况下在不是很高的温度下进行,这将在下面说明,但是也可以在不控制剩余溶剂的情况下在高温下进行。当在高温下拉伸纤维素酯膜时,拉伸温度不低于纤维素酯的玻璃化转变点,一些上述的增塑剂将降低拉伸效应,因此不会产生充分的拉伸性能。所以需要在高温下能够产生充分拉伸性能的增塑剂,并且已发现不挥发性增塑剂可以用作这样的增塑剂。本文中的不挥发性增塑剂指 200℃ 的蒸气压不大于 1330Pa 的化合物,其蒸气压极低,其挥发性也极低。其 200℃ 的蒸气压优选不大于 665Pa,更优选不大于 133Pa。例如,优选使用亚芳基双(二芳基磷酸酯)酯。还优选使用磷酸三甲苯酯(200℃ 的蒸气压为 38.6Pa)或三(2-乙基己基)苯三酸酯(200℃ 的蒸气压为 66.5Pa)。另外还优选使用公开在日本专利公开 501040 中的不挥发性磷酸酯。还优选使用大分子量的增塑剂如低聚物和聚合物,包括丙烯酰基树脂和聚乙酸乙烯酯。纤维素酯膜中的增塑剂含量优选是基于纤维素酯的 0.1-30wt%,更优选 0.5-14wt%。使用这样的增塑剂可以改善纤维素酯膜在高温下的拉伸性能,并且能够有效生产具有优秀表面性能或优秀平整性的纤维素酯膜。

[0203] 在本发明中赋予纤维素酯膜以光学二轴性的一个优选方法是拉伸含剩余溶剂的纤维素酯膜,这样的拉伸法将在下面说明。

[0204] 在本发明的纤维素酯膜的生产方法中,纤维素酯涂布液流延在用于流延的支撑体上形成网(网膜),将网从支撑体上剥离。优选在至少一个方向上以 1.0-4.0 的因数拉伸剥离的网,而网的剩余溶剂含量不超过 100wt%,优选 10-100wt%。

[0205] 用下式表示网的剩余溶剂含量:

[0206] 剩余溶剂含量(wt%) = $\{(M-N)/N\} \times 100$

[0207] 其中, M 表示测试网的重量, N 表示网在 110℃ 下干燥 3 小时后的重量。

[0208] 当网的剩余溶剂含量太高时,得不到由于拉伸网而产生的效应。当网的剩余溶剂含量太低时,难以拉伸网,这将造成网的断裂。网的剩余溶剂含量更优选是 10-500wt%,更进一步优选 15-40wt%。

[0209] 当拉伸倍数太低时,得不到足够大的相差,当拉伸倍数太高时,难以拉伸网,这将造成网的断裂。拉伸倍数更优选是 1.0-3.5。

[0210] 在本发明中,当流延纤维素酯涂布液后形成的网具有规定的剩余溶剂含量时,可以不加热到高温就进行拉伸。拉伸和干燥优选同时进行,这样可以减少膜的生产步骤。当网的温度太高时,含于网中的增塑剂挥发。因此,网的温度优选是室温(15℃)至 180℃。

[0211] 为了将膜的折射率 n_x 、 n_y 和 n_z 调节到本发明定义的范围内,以相互垂直的二轴方向拉伸网是一种有效的方法。

[0212] 以相互垂直的二轴方向拉伸网可以降低网的厚度偏差。厚度偏差大的纤维素酯膜将造成相差不均匀,当这样的膜用在光学补偿膜中时,将发生诸如染色(coloring)的问题。纤维素酯膜的厚度偏差优选为 $\pm 3\%$,更优选 $\pm 1\%$ 。因此,以相互垂直的二轴方向拉伸网是有效的方法,优选地是,一个轴向的拉伸倍数和另一个轴向的拉伸倍数分别是 0.8-4.0 和 0.4-1.2。

[0213] 拉伸网的方法没有具体限定。拉伸网的方法的例子有:使用多个有不同圆周速度的传输滚筒以机械方向拉伸网的方法、用夹子或销钉固定网的两端然后以机械方向拉伸网以加宽传输方向上夹子或销钉的间隔的方法、在机械方向和横向上同时拉伸网以加宽传输方向和横向上夹子或销钉的间隔的方法。这些方法可以结合使用。当使用所谓的拉幅机时,用线性驱动法驱动夹子可以实现光滑拉伸,降低诸如网断裂的危险。

[0214] 从尺寸稳定性的角度考虑,优选使成品纤维素酯膜的剩余溶剂含量不超过 2wt%,优选不超过 0.4wt%。

[0215] 在本发明中,优选在流延膜生产时控制上述各种条件以使纤维素酯膜在横向上具有最大折射率。

[0216] 如上所述,本发明的具有光学二轴性的纤维素酯膜满足不等式 $n_x > n_y > n_z$ 。在本发明中,上述“横向上最大的折射率”指的是给定 n_x 的方向与横向大致一致。

[0217] 在本文中,两个方向中的一个与另一个大致一致指的是两个轴向中的一个与另一个大致平行。另外,两个轴向中的一个与另一个大致平行指的是两个轴向之间形成的角度是 $\pm 10^\circ$,优选 $\pm 3^\circ$,更优选 $\pm 1^\circ$ 。

[0218] 在本发明的偏振板中,具有光学二轴性的纤维素酯膜优选叠加在含双色物质的偏振片上,使偏振片的透射轴大致平行于膜生产工艺中横向上拉伸膜的方向。

[0219] 在生产本发明的偏振板时,具有光学二轴性的纤维素酯膜叠加在含双色物质的偏振片上。从生产效率的角度考虑,优选用长纤维素酯卷膜作为纤维素酯膜。在本发明中,长纤维素酯卷膜的长度不小于 500m,优选不小于 1000m,更优选 1000-4000m。

[0220] 下面说明本发明的偏振板和使用这种偏振板的液晶显示器。

[0221] 本发明的偏振板中使用的偏振片可以使用传统的偏振片。例如,可以使用其中的亲水性聚合物膜如聚乙烯醇膜被双色染料如碘处理并经过拉伸的偏振片或其中的塑料膜如聚氯乙烯膜经过定向处理的偏振片。将这样得到的偏振片与纤维素酯膜叠加在一起。

[0222] 在本发明中,本发明的纤维素酯膜必须至少处于偏振板的偏振片的一侧上。尽管用在传统偏振板的支撑体中的三醋酸纤维素(TAC)膜可以用在偏振板的偏振片的另一侧上,但是,从偏振板的两个表面的物理性能的相似性角度考虑,所有用在偏振板中的纤维素酯膜优选都是本发明的纤维素酯膜,这样可以最有效地达到本发明的效果。

[0223] 包括处于偏振片、处于偏振片上的纤维素酯膜和在横向上以上述倍数 (order) 拉伸的第二醋酸纤维素膜的偏振板具有相差功能, 这能够减小在各种温度和湿度环境中尺寸的变化 (形状变化), 并且能够保持优秀的光学性能。可以在生产膜的过程中或膜生产后进行横向拉伸, 但是, 从生产率和拉伸均匀性方面考虑, 优选在生产膜的过程中连续进行拉伸。拉伸倍数优选是 1.01-1.2, 更优选 1.03-1.15, 最优选 1.05-1.10。第二醋酸纤维素膜优选是三醋酸纤维素 (TAC) 膜。

[0224] 在上述偏振板中, 处于偏振片一侧上的本发明的纤维素酯膜的拉伸倍数 A 与处于偏振片另一侧上的三醋酸纤维素膜的拉伸倍数 B 的比值 A/B 优选是 1000-0.001, 更优选 200-0.005, 更进一步优选 100-0.01。

[0225] 偏振板优选是在生产本发明的纤维素酯膜过程中流延方向大致平行于偏振片的拉伸方向的偏振板。如此得到的偏振板处于液晶元件的两侧上, 优选具有下述构造。

[0226] 本发明的偏振板具有如图 1 所示的构造。在图 1 中, 液晶显示器 9 由液晶元件 7 和两个偏振板 6a 和 6b 构成。

[0227] 偏振板 6a 由两个纤维素酯膜 1a 和一个偏振片 2a 构成, 偏振板 6b 由两个纤维素酯膜 1b 和一个偏振片 2b 构成。

[0228] 在偏振板 6a 中, 箭头 3a 表示在生产纤维素酯膜 1a 过程中的流延方向, 在偏振板 6b 中, 箭头 3b 表示在生产纤维素酯膜 1b 过程中的流延方向。箭头 4a 表示偏振片 2a 的拉伸方向, 箭头 4b 表示偏振片 2b 的拉伸方向。本发明得到的具有上述简单构造的 VA 模式液晶显示器的倾斜方向上的可见度得到了很大改善。

实施例

[0229] 下面用实施例详述本发明, 但是不能用于限制本发明。

[0230] 实施例 1

[0231] 《制备纤维素酯膜》

[0232] (制备纤维素酯膜 1)

[0233] 将 100 重量份的醋酸丙酸纤维素 (乙酰基取代度为 2.00, 丙酰基取代度为 0.80, 粘均聚合度为 350)、5 重量份的乙基邻苯二甲酰基乙基甘醇酸酯、3 重量份的磷酸三苯酯、290 重量份的二氯甲烷和 60 重量份的乙醇置于密封容器内, 在慢慢搅拌的同时在 60 分钟内逐渐加热到 45℃。容器内压力为 121kPa。用 Azumi Roshi Co., Ltd 生产的 244 号 Azumi 滤纸将得到的溶液过滤, 然后静置 24 小时以去除溶液中的泡沫, 这样就制备出纤维素酯溶液。

[0234] 将 5 重量份的上述醋酸丙酸纤维素、6 重量份的 TINUVIN 326 (Ciba Specialty Co., Ltd 生产)、4 重量份的 TINUVIN 109 (Ciba Specialty Co., Ltd 生产) 和 5 重量份的 TINUVIN 171 (Ciba Specialty Co., Ltd 生产) 溶解在 94 重量份的二氯甲烷和 8 重量份的乙醇溶剂中。以此得到紫外线吸收剂溶液。

[0235] 100 重量份的纤维素酯溶液与 2 重量份的紫外线吸收剂溶液混合, 用静态混合器搅拌该混合物以制备涂布液。从模具涂布机中将 30℃ 的涂布液以 1.6m 的宽度流延在不锈钢条带支撑体上, 在其后侧与 25℃ 的水接触的不锈钢上干燥 1 分钟, 在其后侧与 15℃ 的冷水接触的冷却不锈钢上保持 15 秒以形成网。然后将网从支撑体上剥离。剥离网时的剩余溶

剂含量是 100wt%。然后用拉伸用的拉幅机,并用夹子固定剥离网的两边,在 120℃下通过仅在网的横向上施加张力来改变夹子之间的距离,使网在横向上以 1.65 的拉伸倍数拉伸。当拉伸网在滚筒上行进时使其在 120℃下干燥 10 分钟,以此制备出厚度为 110 μm 的纤维素酯膜 1。

[0236] 用渐减张力法 (taper tension method) 使得到的纤维素酯膜 1 绕直径为 200mm 的玻璃纤维强化树脂芯缠卷,形成长 1000m、宽 1m 的膜卷。在该步骤中为了防止膜粘附在卷膜上,将 250℃的压纹环 (embossing ring) 应用在膜的边线上进行压纹处理。以此得到卷膜。

[0237] 从得到的卷膜横向中心部位处取出三个纤维素酯膜样品,测定延迟相轴向上的折射率 n_x 、先进相轴向上的折射率 n_y 和厚度方向上的折射率 n_z 。用上述公式 (1) 和 (2) 通过测定值计算样品的面内延迟值 R_0 和厚度方向上的延迟值 R_t 。在中心部位, R_0 是 88nm, R_t 是 205nm。样品的延迟相轴向与膜的横向之间的角度为 $\pm 0.7^\circ$ 。

[0238] 用自动双折射计 KOBRA-21ADH(Oji Keisokukiki Co., Ltd 生产) 在 23℃和 55% RH 条件下利用波长为 590nm 的光测定纤维素酯膜的三维双折射率,然后测定折射率 n_x 、 n_y 和 n_z 。另外,用下述的水含量测定方法测定样品的水含量。样品的水含量为 1.8%。

[0239] (制备纤维素酯膜 2)

[0240] 将 100 重量份的醋酸丙酸纤维素(乙酰基取代度为 1.90,丙酰基取代度为 0.75,粘均聚合度为 350)、2 重量份的乙基邻苯二甲酰基乙基甘醇酸酯、8.5 重量份的磷酸三苯酯、290 重量份的二氯甲烷和 60 重量份的乙醇置于密封容器内,在慢慢搅拌的同时在 60 分钟内逐渐加热到 45℃。容器内压力为 121kPa。用 Azumi Roshi Co., Ltd 生产的 244 号 Azumi 滤纸将得到的溶液过滤,然后静置 24 小时以去除溶液中的泡沫,这样就制备出纤维素酯溶液。

[0241] 将 5 重量份的上述醋酸丙酸纤维素、6 重量份的 TINUVIN 326(Ciba Specialty Co., Ltd 生产)、4 重量份的 TINUVIN 109(Ciba Specialty Co., Ltd 生产) 和 5 重量份的 TINUVIN 171(Ciba Specialty Co., Ltd 生产) 溶解在 94 重量份的二氯甲烷和 8 重量份的乙醇溶剂中。以此得到紫外线吸收剂溶液。

[0242] 100 重量份的纤维素酯溶液与 2 重量份的紫外线吸收剂溶液混合,用静态混合器搅拌该混合物以制备涂布液。从模具涂布机中将 30℃的涂布液以 1.6m 的宽度流延在不锈钢条带支撑体上,在其后侧与 25℃的水接触的不锈钢上干燥 1 分钟,在其后侧与 15℃的冷水接触的冷却不锈钢上保持 15 秒以形成网。然后将网从支撑体上剥离。剥离网时的剩余溶剂含量是 90wt%。然后用拉伸用的拉幅机,并用夹子固定剥离网的两边,在 120℃下通过仅在网的横向上施加张力来改变夹子之间的距离,使网在横向上以 1.65 的拉伸倍数拉伸。当拉伸网在滚筒上行进时使其在 120℃下干燥 10 分钟,以此制备出厚度为 70 μm 的纤维素酯膜 2。

[0243] 用渐减张力法使得到的纤维素酯膜 2 绕直径为 200mm 的玻璃纤维强化树脂芯缠卷,形成长 1000m、宽 1m 的膜卷。在该步骤中为了防止膜粘附在卷膜上,将 250℃的压纹环应用在膜的边线上进行压纹处理。以此得到卷膜。

[0244] 从得到的卷膜横向中心部位处取出三个纤维素酯膜样品,用上述方法测定样品的折射率 n_x 、 n_y 和 n_z 。计算样品的面内延迟值 R_0 和厚度方向上的延迟值 R_t 。在样品的中心

部位, R0 是 47nm, Rt 是 132nm。另外, 样品的水含量为 1.8%。

[0245] (制备纤维素酯膜 3)

[0246] 将 100 重量份的醋酸丙酸纤维素(乙酰基取代度为 1.60, 丙酰基取代度为 1.20, 粘均聚合度为 400)、5 重量份的乙基邻苯二甲酰基乙基甘醇酸酯、3 重量份的磷酸三苯酯、290 重量份的二氯甲烷和 60 重量份的乙醇置于密封容器内, 在慢慢搅拌的同时在 60 分钟内逐渐加热到 45℃。容器内压力为 121kPa。用 Azumi Roshi Co., Ltd 生产的 244 号 Azumi 滤纸将得到的溶液过滤, 然后静置 24 小时以去除溶液中的泡沫, 这样就制备出纤维素酯溶液。将 5 重量份的上述醋酸丙酸纤维素、6 重量份的 TINUVIN 326(Ciba Specialty Co., Ltd 生产)、4 重量份的 TINUVIN 109(Ciba Specialty Co., Ltd 生产)、5 重量份的 TINUVIN 171(Ciba Specialty Co., Ltd 生产) 和 1 重量份的 AEROSILR972V(NIPPON AEROSIL Co., Ltd 生产) 溶解在 94 重量份的二氯甲烷和 8 重量份的乙醇溶剂中。以此得到紫外线吸收剂溶液。R972V 是作为分散液加入的, 在分散液中, R972V 已分散在上述乙醇中。

[0247] 100 重量份的纤维素酯溶液与 2 重量份的紫外线吸收剂溶液混合, 用静态混合器搅拌该混合物以制备涂布液。从模具涂布机中将 30℃ 的涂布液以 1.6m 的宽度流延在不锈钢条带支撑体上, 在其后侧与 25℃ 的水接触的不锈钢上干燥 1 分钟, 在其后侧与 15℃ 的冷水接触的冷却不锈钢上保持 15 秒以形成网。然后将网从支撑体上剥离。剥离网时的剩余溶剂含量是 90wt%。然后用拉伸用的拉幅机, 并用夹子固定剥离网的两边, 在 100℃ 下通过仅在网的横向上施加张力来改变夹子之间的距离, 使网在横向上以 1.5 的拉伸倍数拉伸。当拉伸网在滚筒上行进时使其在 120℃ 下干燥 10 分钟, 以此制备出厚度为 90 μm 的纤维素酯膜 3。

[0248] 用渐减张力法使得到的纤维素酯膜 3 绕直径为 200mm 的玻璃纤维强化树脂芯缠卷, 形成长 1000m、宽 1m 的膜卷。在该步骤中为了防止膜粘附在卷膜上, 将 250℃ 的压纹环应用在膜的边线上进行压纹处理。以此得到卷膜。

[0249] 从得到的卷膜横向中心部位处取出三个纤维素酯膜样品, 用上述方法测定样品的折射率 n_x 、 n_y 和 n_z 。计算样品的面内延迟值 R0 和厚度方向上的延迟值 Rt。在样品的中心部位, R0 是 85nm, Rt 是 210nm。样品的延迟相轴向与膜的横向之间的角度为 $\pm 0.4^\circ$ 。另外, 样品的水含量为 2.1%。

[0250] (制备纤维素酯膜 4)

[0251] 将 100 重量份的醋酸丙酸纤维素(乙酰基取代度为 2.00, 丙酰基取代度为 0.80, 粘均聚合度为 350)、5 重量份的乙基邻苯二甲酰基乙基甘醇酸酯、3 重量份的磷酸三苯酯、175 重量份的乙酸甲酯和 75 重量份的乙醇置于密封容器内, 在慢慢搅拌的同时在 60 分钟内逐渐加热到 65℃。容器内压力为 121kPa。用 Azumi Roshi Co., Ltd 生产的 244 号 Azumi 滤纸将得到的溶液过滤, 然后静置 24 小时以去除溶液中的泡沫, 这样就制备出纤维素酯溶液。将 5 重量份的上述醋酸丙酸纤维素、6 重量份的 TINUVIN 326(Ciba Specialty Co., Ltd 生产)、4 重量份的 TINUVIN 109(Ciba Specialty Co., Ltd 生产) 和 5 重量份的 TINUVIN 171(Ciba Specialty Co., Ltd 生产) 溶解在 94 重量份的乙酸甲酯和 8 重量份的乙醇溶剂中。以此得到紫外线吸收剂溶液。100 重量份的纤维素酯溶液与 2 重量份的紫外线吸收剂溶液混合, 用静态混合器搅拌该混合物以制备涂布液。从模具涂布机中将 50℃ 的涂布液以 1.6m 的宽度流延在不锈钢条带支撑体上, 在其后侧与 55℃ 的水接触的不锈钢上干燥 1 分

钟,在其后侧与 15℃的冷水接触的冷却不锈钢上保持 15 秒以形成网。然后将网从支撑体上剥离。剥离网时的剩余溶剂含量是 80wt%。然后用拉伸用的拉幅机,在用于同时二轴拉伸的拉幅机中的夹子固定剥离网的两边,在 120℃下通过同时在网的横向上和机械方向上施加张力来拉伸网,使网在横向上的拉伸倍数为 1.55,在机械方向上的拉伸倍数为 1.05。当拉伸网在滚筒上行进时使其在 130℃下干燥 10 分钟,以此制备出厚度为 120 μm 的纤维素酯膜 4。

[0252] 用渐减张力法使得到的纤维素酯膜 4 绕直径为 200mm 的玻璃纤强化树脂芯缠卷,形成长 1000m、宽 1m 的膜卷。在该步骤中为了防止膜粘附在卷膜上,将 250℃的压纹环应用在膜的边线上进行压纹处理。以此得到卷膜。

[0253] 从得到的卷膜横向中心部位处取出三个纤维素酯膜样品,用上述方法测定样品的折射率 n_x 、 n_y 和 n_z 。计算样品的面内延迟值 R_0 和厚度方向上的延迟值 R_t 。在样品的中心部位, R_0 是 93nm, R_t 是 227nm。样品的延迟相轴向与膜的横向之间的角度为 $\pm 0.9^\circ$ 。另外,样品的水含量为 1.6%。

[0254] (制备纤维素酯膜 5)

[0255] 用与制备纤维素酯膜 1 同样的方法制备厚度为 75 μm 的纤维素酯膜 5 及其卷膜,只是用醋酸丁酸纤维素(乙酰基取代度为 1.90,丁酰基取代度为 0.75,粘均聚合度为 300)取代醋酸丙酸纤维素。

[0256] 从得到的卷膜横向中心部位处取出三个纤维素酯膜样品,用上述方法测定样品的折射率 n_x 、 n_y 和 n_z 。计算样品的面内延迟值 R_0 和厚度方向上的延迟值 R_t 。在样品的中心部位, R_0 是 44nm, R_t 是 136nm。样品的延迟相轴向与膜的横向之间的角度为 $\pm 1.0^\circ$ 。另外,样品的水含量为 1.3%。

[0257] (制备纤维素酯膜 6)

[0258] 用与制备纤维素酯膜 1 同样的方法制备厚度为 75 μm 的纤维素酯膜 6 及其卷膜,只是拉伸倍数为 1.55,膜厚为 48 μm。

[0259] 从得到的卷膜横向中心部位处取出三个纤维素酯膜样品,用上述方法测定样品的折射率 n_x 、 n_y 和 n_z 。计算样品的面内延迟值 R_0 和厚度方向上的延迟值 R_t 。在样品的中心部位, R_0 是 43nm, R_t 是 126nm。样品的延迟相轴向与膜的横向之间的角度为 $\pm 0.7^\circ$ 。另外,样品的水含量为 1.1%。

[0260] (制备纤维素酯膜 7)

[0261] 将 100 重量份的醋酸丙酸纤维素(乙酰基取代度为 2.30,丙酰基取代度为 0.5,粘均聚合度为 300)、5 重量份的乙基邻苯二甲酰基乙基甘醇酸酯、3 重量份的磷酸三苯酯、290 重量份的二氯甲烷和 60 重量份的乙醇置于密封容器内,在慢慢搅拌的同时在 60 分钟内逐渐加热到 45℃。容器内压力为 121kPa。用 Azumi Roshi Co., Ltd 生产的 244 号 Azumi 滤纸将得到的溶液过滤,然后静置 24 小时以去除溶液中的泡沫,这样就制备出纤维素酯溶液。

[0262] 将 3 重量份的上述醋酸丙酸纤维素、3 重量份的 TINUVIN 326(Ciba Specialty Co., Ltd 生产)、4 重量份的 TINUVIN 109(Ciba Specialty Co., Ltd 生产)和 5 重量份的 TINUVIN 171(Ciba Specialty Co., Ltd 生产)溶解在 90 重量份的二氯甲烷和 10 重量份的乙醇溶剂中。以此得到紫外线吸收剂溶液。

[0263] 100 重量份的纤维素酯溶液与 2 重量份的紫外线吸收剂溶液混合,用静态混合器

搅拌该混合物以制备涂布液。从模具涂布机中将 30℃ 的涂布液流延在不锈钢条带支撑体上,在其后侧与 35℃ 的水接触的不锈钢上干燥 1 分钟,在其后侧与 15℃ 的冷水接触的冷却不锈钢上保持 15 秒以形成网。然后将网从支撑体上剥离。剥离网时的剩余溶剂含量是 70wt %。

[0264] 然后使剥离的网通过滚筒在 120℃ 的烘箱中进行,滚筒在烘箱出口处的圆周速度是滚筒在烘箱入口处的圆周速度的 1.7 倍,使网在机械方向上的拉伸倍数为 1.7。之后立即使网冷却到 60℃。然后在用夹子固定网的两边使夹子之间的距离固定的同时使得到的网在 130℃ 的拉幅机中干燥 5 分钟,以此制备出厚度为 115 μm 的纤维素酯膜 7。

[0265] 用渐减张力法使得到的纤维素酯膜 7 绕直径为 200mm 的玻璃纤维强化树脂芯缠卷,形成长 1000m、宽 1m 的卷膜。在该步骤中为了防止膜粘附在卷膜上,将 270℃ 的压纹环压在膜的边线上进行压纹处理。以此得到卷膜。

[0266] 从得到的卷膜横向中心部位处取出三个纤维素酯膜样品,用上述方法测定样品的折射率 n_x 、 n_y 和 n_z 。计算样品的面内延迟值 R_0 和厚度方向上的延迟值 R_t 。在样品的中心部位, R_0 是 102nm, R_t 是 163nm。样品的延迟相轴向与膜的横向之间的角度为 $\pm 0.5^\circ$ 。另外,样品的水含量为 2.0%。

[0267] 《制备对比膜 1 (TAC 膜 1)》

[0268] 用下述方法制备以前用作偏振板基底的传统三醋酸纤维素膜 (TAC 膜 1)。

[0269] 将 100 重量份的三醋酸纤维素 (乙酰基取代度为 2.92,粘均聚合度为 300)、2 重量份的乙基邻苯二甲酰基乙基甘醇酸酯、10 重量份的磷酸三苯酯、350 重量份的二氯甲烷和 50 重量份的乙醇置于密封容器内,在慢慢搅拌的同时在 60 分钟内逐渐加热到 45℃。容器内压力为 121kPa。用 Azumi Roshi Co., Ltd 生产的 244 号 Azumi 滤纸将得到的溶液过滤,然后静置 24 小时以去除溶液中的泡沫,这样就制备出三醋酸纤维素溶液。

[0270] 将 5 重量份的上述三醋酸纤维素、3 重量份的 TINUVIN 326 (Ciba Specialty Co., Ltd 生产)、7 重量份的 TINUVIN 109 (Ciba Specialty Co., Ltd 生产)、5 重量份的 TINUVIN 171 (Ciba Specialty Co., Ltd 生产) 和 1 重量份的 AEROSIL 200V (NIPPON AEROSIL Co., Ltd 生产) 溶解在 90 重量份的二氯甲烷和 10 重量份的乙醇溶剂中。以此得到紫外线吸收剂溶液。100 重量份的三醋酸纤维素溶液与 2 重量份的紫外线吸收剂溶液混合,用静态混合器搅拌该混合物以制备涂布液。从模具涂布机中将 30℃ 的涂布液流延在不锈钢条带支撑体上,在其后侧与 30℃ 的水接触的不锈钢上干燥 1 分钟,在其后侧与 15℃ 的冷水接触的冷却不锈钢上保持 15 秒以形成网。然后将网从支撑体上剥离。

[0271] 剥离网时的剩余溶剂含量是 70wt %。然后用夹子固定剥离网的两边,在夹子之间的距离固定的同时使网在 130℃ 下干燥 10 分钟,以此制备出厚度为 80 μm 的三醋酸纤维素膜 1 (TAC 膜 1)。

[0272] 用渐减张力法使得到的 TAC 膜 1 绕直径为 200mm 的玻璃纤维强化树脂芯缠卷,形成长 1000m、宽 1m 的卷膜。在该步骤中为了防止膜粘附在卷膜上,将 270℃ 的压纹环压在膜的边线上进行压纹处理得到 10 μm 厚的压纹。以此得到卷膜。

[0273] 从得到的卷膜横向中心部位处取出三个三醋酸纤维素膜样品,用上述方法测定样品的折射率 n_x 、 n_y 和 n_z 。计算样品的面内延迟值 R_0 和厚度方向上的延迟值 R_t 。在样品的中心部位, R_0 是 2nm, R_t 是 52nm。因为 R_0 极低,所以样品的延迟相轴向角度低于可测定的

极限。另外,样品的水含量为 1.3%。

[0274] 《制备对比膜 2(TAC 膜 2)》

[0275] 用与制备 TAC 膜 1 相同的方法制备对比膜 2(TAC 膜 2),只是其厚度为 41 μm 。

[0276] 从得到的卷膜横向中心部位处取出三个三醋酸纤维素膜样品,用上述方法测定样品的折射率 n_x 、 n_y 和 n_z 。计算样品的面内延迟值 R_0 和厚度方向上的延迟值 R_t 。在样品的中心部位, R_0 是 1nm, R_t 是 31nm。因为 R_0 极低,所以样品的延迟相轴向角度低于可测定的极限。另外,样品的水含量为 3.9%。

[0277] 《测定纤维素酯膜的其它性能》

[0278] (水含量)

[0279] 将前面制备的纤维素酯膜切成 10cm \times 10cm 的膜样品,在 23 $^{\circ}\text{C}$ 和 80% RH 的环境中湿度调节 48 小时,得到的样品重量为 W_1 。然后将样品在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 45 分钟,得到的样品重量为 W_2 。用下式得到 23 $^{\circ}\text{C}$ 和 80% RH 条件下的水含量:

[0280] 水含量 (%) = $\{(W_1 - W_2) / W_2\} \times 100$

[0281] (发光杂质的数目)

[0282] 将前面制备的纤维素酯膜插入以交叉棱镜状态排列的两个偏振板之间形成叠片。当从叠片一侧透射光时,用显微镜在叠片的另一侧观察作为明亮物质的发光杂质。在叠片的 10 个区域内测定每 25mm² 内粒度不小于 5 μm 的发光杂质数目。这些数目之和定义为每 250mm² 内的发光杂质数目。重复测试 5 次,其平均值定义为发光杂质数目。在放大率为 30 和透射光条件下使用显微镜。

[0283] 表 1 示出每一种纤维素酯膜的性能。在表 1 中,纤维素酯膜简写为膜。

[0284]

表 1

膜号	R0(nm)	Rt(nm)	乙 酰 基 取代度	丙 酰 基 取代度	总 酰 基 取代度	拉伸倍数	拉 伸 温 度(°C)	*剩余溶 剂(%)	干 燥 温 度(°C)	水含量	发 光 杂 质数目
1	88	205	2.00	0.80	2.80	1.65	110	25	120	1.8	64
2	47	132	1.90	0.75	2.65	1.40	110	30	125	1.8	48
3	85	210	1.60	1.20	2.80	1.50	100	25	120	2.1	52
4	93	227	2.00	0.80	2.80	1.55/MD1.05	120	20	130	1.6	67
5	44	136	1.90	0.75 (丁酰基)	2.65	1.40	115	30	120	1.3	51
6	43	126	2.00	0.80	2.80	1.55	110	25	120	1.1	29
7	102	163	2.30	0.50	2.80	MD1.70	155	12	130	2.0	77
TAC1	2	52	2.92	0	2.92	1.07	-	-	120	1.8	65
TAC2	1	31	2.92	0	2.92	1.07	-	-	120	3.9	34

*剩余溶剂是拉伸开始时的值

[0285] (制备偏振板样品 1)

[0286] 将 120 μ m 厚的聚乙烯醇膜浸入包括 1 重量份的碘、2 重量份的碘化钾和 4 重量份

的硼酸的水溶液中,在 50℃下拉伸 4 倍得到偏振片。然后根据下述方法将纤维素酯膜 1 叠加在偏振片上得到偏振板样品 1。

[0287] (1) 如图 2 所示,将纤维素酯膜切成矩形 13 的形式,得到大小为 15cm×18cm 的两个纤维素酯膜薄片。将得到的薄片在 60℃的 2mol/L 的氢氧化钠水溶液中浸泡 1 分钟,用水洗涤,然后干燥,得到两个作为偏振板保护膜的纤维素酯膜样品。

[0288] 图 2 是用流延膜生产法生产的本发明的长纤维素酯膜的示意图。在图 2 中,数字 10 表示本发明的纤维素酯膜,箭头 11 是流延膜生产工艺中的流延方向,箭头 12 是流延膜生产工艺中的横向。用于偏振板的纤维素酯膜是如切成矩形 13 形式的纤维素酯膜,因此,矩形的侧边与横向平行或垂直。

[0289] (2) 将前面得到的偏振片切成两个同样大小的纤维素酯膜样品,将得到的样品在固体含量为 2wt% 的聚乙烯醇粘结剂中浸泡 1-2 秒。

[0290] (3) 去除过多的粘结剂,如图 3 所示,将前面得到的两个纤维素酯膜中的一个叠加在得到的偏振片的一个表面上,另一个叠加在得到的偏振片的另一个表面上。

[0291] 图 3 是本发明的偏振板的示意图。在偏振板 6a 中,偏振片 2a 处于两个本发明的纤维素酯膜 1a 之间。流延膜生产工艺中纤维素酯膜 1a 的流延方向 3a 平行于偏振片 2a 的拉伸方向 4a。

[0292] (4) 用手动辊在偏振片和纤维素酯膜的叠片上施加压力以去除叠片端部的泡沫或过多的粘结剂。叠片上施加的压力是 20-30N/cm²,辊速为 2m/min。

[0293] (5) 将得到的叠片在 80℃的干燥机中干燥 2 分钟。以此得到偏振板样品 1。

[0294] 用下述方法将得到的偏振板样品 1 (也指视角增加的偏振板样品 1) 加入垂直排列型(VA 型)液晶元件中,并测定其视角。

[0295] (制备偏振板样品 2)

[0296] 用与制备偏振板样品 1 同样的方法制备偏振板样品 2,只是使用的是纤维素酯膜 2,用与上述同样的方法测定视角。

[0297] (制备偏振板样品 3)

[0298] 用与制备偏振板样品 1 同样的方法制备偏振板样品 3,只是使用的是纤维素酯膜 3,用与上述同样的方法测定视角。

[0299] (制备偏振板样品 4)

[0300] 根据下述方法用对比膜 1 (三醋酸纤维素膜:TAC 膜 1) 和纤维素酯膜 4 制备偏振板样品 4。

[0301] 将 120 μm 厚的聚乙烯醇膜浸入包括 1 重量份的碘、2 重量份的碘化钾和 4 重量份的硼酸的水溶液中,在 50℃下拉伸 4 倍得到偏振片。

[0302] (1) 如图 2 所示,将 TAC 膜和纤维素酯膜分别切成矩形 13 的形式,大小均为 15cm×18cm。将得到的膜在 60℃的 2mol/L 的氢氧化钠水溶液中浸泡 1 分钟,用水洗涤,然后干燥,分别得到作为偏振板保护膜的 TAC 膜样品 1 和纤维素酯膜 4。

[0303] (2) 将前面得到的偏振片切成与得到的偏振板保护膜同样大小,在固体含量为 2wt% 的聚乙烯醇粘结剂中浸泡 1-2 秒。

[0304] (3) 去除偏振片上过多的粘结剂,如图 3 所示,将 TAC 膜样品 1 叠加在得到的偏振片的一个表面上,将纤维素酯膜样品 4 叠加在得到的偏振片的另一个表面上。

[0305] (4) 用手动辊在偏振片和纤维素酯膜的叠片上施加压力以去除叠片端部的泡沫或过多的粘结剂。叠片上施加的压力是 $20\text{--}30\text{N}/\text{cm}^2$, 辊速为 $2\text{m}/\text{min}$ 。

[0306] (5) 将得到的叠片在 80°C 的干燥机中干燥 2 分钟。以此得到偏振板样品 4。

[0307] 用下述方法将得到的偏振板样品 4(也指视角增加的偏振板样品 4) 加入垂直排列型(VA 型) 液晶元件中, 从而纤维素酯膜 5 面向液晶元件的玻璃板, 并测定其视角。

[0308] (制备偏振板样品 5)

[0309] 用与制备偏振板样品 4 同样的方法制备偏振板样品 5, 只是用纤维素酯膜 5 代替纤维素酯膜 4。用下述方法将得到的偏振板样品 5(也指视角增加的偏振板样品 5) 加入垂直排列型(VA 型) 液晶元件中, 使纤维素酯膜 5 面向液晶元件的玻璃板, 并测定其视角。

[0310] (制备偏振板样品 6)

[0311] 用与制备偏振板样品 4 同样的方法制备偏振板样品 6, 只是用纤维素酯膜 6 代替纤维素酯膜 4。用下述方法将得到的偏振板样品 6(也指视角增加的偏振板样品 6) 加入垂直排列型(VA 型) 液晶元件中, 使纤维素酯膜 6 面向液晶元件的玻璃板, 并测定其视角。

[0312] (制备偏振板样品 7)

[0313] 将平均分子量为 3800、皂化度为 $99.5\text{mol}\%$ 的聚乙烯醇溶解在水中, 制成 $5.0\text{wt}\%$ 的聚乙烯醇溶液。将得到的溶液流延在聚对苯二甲酸乙二酯膜上, 干燥后从聚对苯二甲酸乙二酯膜上剥离, 得到聚乙烯醇膜。将聚乙烯醇膜在 30°C 的包括 $2\text{g}/\text{L}$ 碘和 $60\text{g}/\text{L}$ 碘化钾的水溶液中浸泡 240 秒, 在包括 $70\text{g}/\text{L}$ 硼酸和 $30\text{g}/\text{L}$ 碘化钾的水溶液中浸泡 5 分钟, 进行硼酸处理, 同时在行进方向上以 4 的系数拉伸, 干燥。由此得到偏振片。

[0314] 将已经绕直径为 200mm 的玻璃纤维强化树脂芯缠卷形成长 1000m 宽 1m 的膜卷的纤维素酯膜 1 从轴上解开, 在 60°C 的 $2\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠水溶液中浸泡 1 分钟, 用水洗涤, 然后干燥。将得到的皂化纤维素酯膜通过聚乙烯醇型粘结剂作为保护膜连续叠加(卷装) 在前面得到的偏振片的两侧上。将得到的叠片切成图 2 所示的大小为 $15\text{cm}\times 18\text{cm}$ 的矩形 13。

[0315] 用与偏振板样品 1 中同样的方法测定得到的偏振板 7(也指视角增加的偏振板样品 7) 的视角。

[0316] (制备对比偏振板样品 8A)

[0317] 用与制备偏振板样品 1 同样的方法制备对比偏振板样品 8A, 只是用对比膜 1(TAC 膜 1) 代替纤维素酯膜 1。用与偏振板样品 1 中同样的方法测定其视角。

[0318] (制备对比偏振板样品 8B)

[0319] 用与制备偏振板样品 1 同样的方法制备对比偏振板样品 8B, 只是用对比膜 2(TAC 膜 2) 代替纤维素酯膜 1。用与偏振板样品 1 中同样的方法测定其视角。

[0320] 表 2 示出上述偏振板样品的构造。

[0321] 表 2

[0322]

偏振板样品号	在液晶元件一侧的偏振片表面上的纤维素酯膜号	在液晶元件相对侧的偏振片表面上的纤维素酯膜号
1	1	1
2	2	2
3	3	3
4	4	TAC1
5	5	TAC1
6	6	TAC1
7	1	1
8A	TAC1	TAC1
8B	TAC2	TAC2

[0323] 《制备液晶板》

[0324] 用下述方法制备用于测定视角的液晶板样品：

[0325] 将 Fujitsu Co., Ltd 生产的 15 英寸液晶显示器 VL-1530S 的液晶板的偏振板从液晶元件上剥离，每一个偏振板样品 1-7 和对比偏振板样品 8A 和 8B 以表 3 所示的组合叠加在液晶元件的玻璃板上。叠加时使本发明的纤维素酯膜面向液晶元件的玻璃板，而样品的吸收轴与剥离前偏振板的吸收轴一致。以此得到液晶板样品 1-8。

[0326] 用 ELDIM Co., Ltd 生产的 EZ-Contrast 测定得到的液晶板样品的视角。用偏离垂直于液晶板平面的方向的角度范围表示视角，该角度范围内示出的白 / 黑显示反差比为 10 或更大。其结果示于表 3。

[0327] 在本文中，视角是提供白 / 黑显示反差比为 10 或更大的视场范围，用提供 10 或更大的白 / 黑显示反差比的角度表示，视角被垂直于液晶板平面的直线平分。

[0328] 表 3

[0329]

液晶板 样品号	偏振板样品的布置		视角(°)		说明
	观察者一侧 上的偏振板 样品号	背光一侧上 的偏振板样 品号	液晶板平面 的上、下、左、 右部位处	与液晶板平 面成 45°的 倾斜方向	
1	1	8A	160 (80+80)	160 (80+80)	本发明
2	2	2	160 (80+80)	160 (80+80)	本发明
3	8A	3	160 (80+80)	160 (80+80)	本发明
4	8B	4	160 (80+80)	160 (80+80)	本发明
5	5	5	160 (80+80)	160 (80+80)	本发明
6	6	6	160 (80+80)	160 (80+80)	本发明
7	8A	1	160 (80+80)	160 (80+80)	本发明
8	8B	8A	160 (80+80)	120 (60+60)	对比例

[0330] 从表 3 可以清楚地看出：使用包括本发明的纤维素酯膜的偏振板的本发明的液晶板样品的视角大幅增加。

[0331] 实施例 2

[0332] 用下述方法制备偏振板样品 9-14：

[0333] 《制备偏振板样品 9》

[0334] （制备纤维素酯膜 TAC-A）

[0335] 用下述方法制备纤维素酯膜 TAC-A：

[0336] 将 100 重量份的三醋酸纤维素（乙酰基取代度为 2.92，粘均聚合度为 300）、2 重量份的乙基邻苯二甲酰基乙基甘醇酸酯、8.5 重量份的磷酸三苯酯、350 重量份的二氯甲烷和 50 重量份的乙醇置于密封容器内，在慢慢搅拌的同时在 60 分钟内逐渐加热到 45℃。容器内压力为 121kPa。用 AzumiRoshi Co., Ltd 生产的 244 号 Azumi 滤纸将得到的溶液过滤，然后静置 24 小时以去除溶液中的泡沫，这样就制备出三醋酸纤维素溶液。

[0337] 将 5 重量份的上述三醋酸纤维素、3 重量份的 TINUVIN 326(CibaSpecialty Co., Ltd 生产)、7 重量份的 TINUVIN 109(Ciba Specialty Co., Ltd 生产)、5 重量份的 TINUVIN 171(Ciba Specialty Co., Ltd 生产) 和 1 重量份的 AEROSIL 200V(NIPPON AEROSIL Co., Ltd 生产) 溶解在 90 重量份的二氯甲烷和 10 重量份的乙醇溶剂中。以此得到紫外线吸收剂溶液。100 重量份的三醋酸纤维素溶液与 2 重量份的紫外线吸收剂溶液混合，用静态混合器搅拌该混合物以制备涂布液。从模具涂布机中将 35℃ 的涂布液流延在不锈钢条带支撑体上，在其后侧与 35℃ 的水接触的不锈钢上干燥 1 分钟，在其后侧与 15℃ 的冷水接触的冷却不锈钢上保持 15 秒以形成网。然后将网从支撑体上剥离。

[0338] 剥离网时的剩余溶剂含量是 80wt%。然后用拉伸用的拉幅机，并用夹子固定剥离网的两边，在 105℃ 下通过仅在网的横向上施加张力来改变夹子之间的距离，使网仅在横向上以 1.07 的拉伸倍数拉伸。当拉伸网在滚筒上行进时使其在 130℃ 下干燥 10 分钟，以此制

备出厚度为 80 μm 的纤维素酯膜 TAC-A。

[0339] 用与实施例 1 中制备偏振板样品 1 同样的方法制备偏振板样品 9, 只是使用的是纤维素酯膜 2 和纤维素酯膜 TAC-A。

[0340] 用与实施例 1 同样的方法制备液晶板样品 9, 只是使用的是前面得到的偏振板样品 9 (在本文中称之为加速老化处理前的偏振板样品 9)。使偏振板样品 9 在 80℃ 和 90% RH 的环境中静置 500 小时进行加速老化处理 (下面称之为加速老化处理后的偏振板样品 9), 用与实施例 1 同样的方法制备液晶板样品 9', 只是使用的是加速老化处理后的偏振板 9。用与前面同样的方法测定得到的液晶板样品的视角。

[0341] 《制备偏振板样品 10》

[0342] 用与制备上述纤维素酯膜 TAC-A 同样的方法制备纤维素酯膜 TAC-B, 只是网在横向上的拉伸倍数是 1.15。

[0343] 用与制备上述偏振板样品 9 同样的方法制备偏振板样品 10, 只是使用的是前面得到的纤维素酯膜 TAC-B。用与制备液晶板样品 9 同样的方法制备液晶板样品 10, 只是使用的是前面得到的偏振板样品 10 (下面称之为加速老化处理前的偏振板样品 10)。用与上述同样的方法使偏振板样品 10 进行加速老化处理 (下面称之为加速老化处理后的偏振板样品 10), 用与上述同样的方法制备液晶板样品 10', 只是使用的是加速老化处理后的偏振板 10。用与前面同样的方法测定得到的液晶板样品的视角。

[0344] 《制备偏振板样品 11》

[0345] 用与制备上述纤维素酯膜 TAC-A 同样的方法制备纤维素酯膜 TAC-C, 只是网在横向上的拉伸倍数是 1.20。

[0346] 用与制备上述偏振板样品 9 同样的方法制备偏振板样品 11, 只是使用的是前面得到的纤维素酯膜 TAC-C。用与制备液晶板样品 9 同样的方法制备液晶板样品 11, 只是使用的是前面得到的偏振板样品 11 (下面称之为加速老化处理前的偏振板样品 11)。用与上述同样的方法使偏振板样品 11 进行加速老化处理 (下面称之为加速老化处理后的偏振板样品 11), 用与上述同样的方法制备液晶板样品 11', 只是使用的是加速老化处理后的偏振板 11。用与前面同样的方法测定得到的液晶板样品的视角。

[0347] 《制备偏振板样品 12》

[0348] 用与制备上述纤维素酯膜 TAC-A 同样的方法制备纤维素酯膜 TAC-D, 只是网在横向上的拉伸倍数是 1.02。

[0349] 用与制备上述偏振板样品 9 同样的方法制备偏振板样品 12, 只是使用的是前面得到的纤维素酯膜 TAC-D。用与制备液晶板样品 9 同样的方法制备液晶板样品 12, 只是使用的是前面得到的偏振板样品 12 (下面称之为加速老化处理前的偏振板样品 12)。用与上述同样的方法使偏振板样品 12 进行加速老化处理 (下面称之为加速老化处理后的偏振板样品 12), 用与上述同样的方法制备液晶板样品 12', 只是使用的是加速老化处理后的偏振板 12。用与前面同样的方法测定得到的液晶板样品的视角。

[0350] 《制备偏振板样品 13》

[0351] 用与制备上述偏振板样品 9 同样的方法制备偏振板样品 13, 只是将纤维素酯膜 TAC-A 在面内旋转 90° 后叠加在偏振片上。用与制备液晶板样品 9 同样的方法制备液晶板样品 13, 只是使用的是前面得到的偏振板样品 13 (下面称之为加速老化处理前的偏振板样

品 13)。用与上述同样的方法使偏振板样品 13 进行加速老化处理(下面称之为加速老化处理后的偏振板样品 13),用与上述同样的方法制备液晶板样品 13',只是使用的是加速老化处理后的偏振板 13。用与前面同样的方法测定得到的液晶板样品的视角。

[0352] 《制备偏振板样品 14》

[0353] 用与制备上述纤维素酯膜 TAC-A 同样的方法制备纤维素酯膜 TAC-E,只是网不在横向上拉伸。

[0354] 用与制备上述偏振板样品 9 同样的方法制备偏振板样品 14,只是使用的是前面得到的纤维素酯膜 TAC-E。用与制备液晶板样品 9 同样的方法制备液晶板样品 14,只是使用的是前面得到的偏振板样品 14(下面称之为加速老化处理前的偏振板样品 14)。用与上述同样的方法使偏振板样品 14 进行加速老化处理(下面称之为加速老化处理后的偏振板样品 14),用与上述同样的方法制备液晶板样品 14',只是使用的是加速老化处理后的偏振板 14。用与前面同样的方法测定得到的液晶板样品的视角。

[0355] 测试结果示于表 4。

[0356] 表 4

[0357]

液 晶 板 样 品 号	偏 振 板 样 品 号	在液晶元件一 侧的偏振片表 面上的纤维素 酯膜号	在相对的液晶 元件侧的偏振 片表面上的纤 维素酯膜号	视角(°)				说明
				L	R	U	L	
9	9	2	TAC-A	64	64	28	27	没 有 破坏
9'	9	2	TAC-A	64	64	27	28	
10	10	2	TAC-B	65	65	27	27	没 有 破坏
10'	10	2	TAC-B	65	65	28	26	
11	11	2	TAC-C	65	65	27	27	略 有 破坏
11'	11	2	TAC-C	61	60	28	25	
12	12	2	TAC-D	65	65	27	27	略 有 破坏
12'	12	2	TAC-D	62	62	25	27	
13	13	2	TAC-A(MD)	65	65	27	27	破 坏
13'	13	2	TAC-A(MD)	65	65	28	26	极小
14	14	2	TAC-E	65	65	27	27	破 坏
14'	14	2	TAC-E	55	57	23	23	很小

[0358]

[0359] L:左部;R:右部;U:上部;L:下部

[0360] 从表4可以清楚地看出:包括本发明的纤维素酯膜的偏振板样品9-14能够使视角大幅增加。

[0361] 结果证明:没有相差功能但拉伸规定倍数的包括纤维素酯膜(在相对的液晶元件侧的玻璃板的偏振片表面上)的本发明的偏振板能够改善尺寸稳定性。

[0362] 偏振板样品9-14包括拉伸倍数为1.40、处于偏振片表面上的纤维素酯膜2。目测加速老化处理后的偏振板样品9-14的卷曲情况。结果发现:包括没有进行拉伸的TAC-E的偏振板样品14中发生了由于尺寸变化而造成的卷曲。在包括拉伸百分率为2%的TAC-D的偏振板样品或包括拉伸百分率为20%的TAC-C的偏振板样品中卷曲的程度减小。在包括拉伸百分率为15%的TAC-B的偏振板样品或包括拉伸百分率为7%的TAC-A的偏振板样品中几乎观察不到卷曲。

[0363] [本发明的作用]

[0364] 本发明能够提供一种具有高耐热性或耐湿性、高强度、杂质很少并且能够赋予宽视角的偏振板,本发明还能够提供使用这种偏振板的液晶显示器。

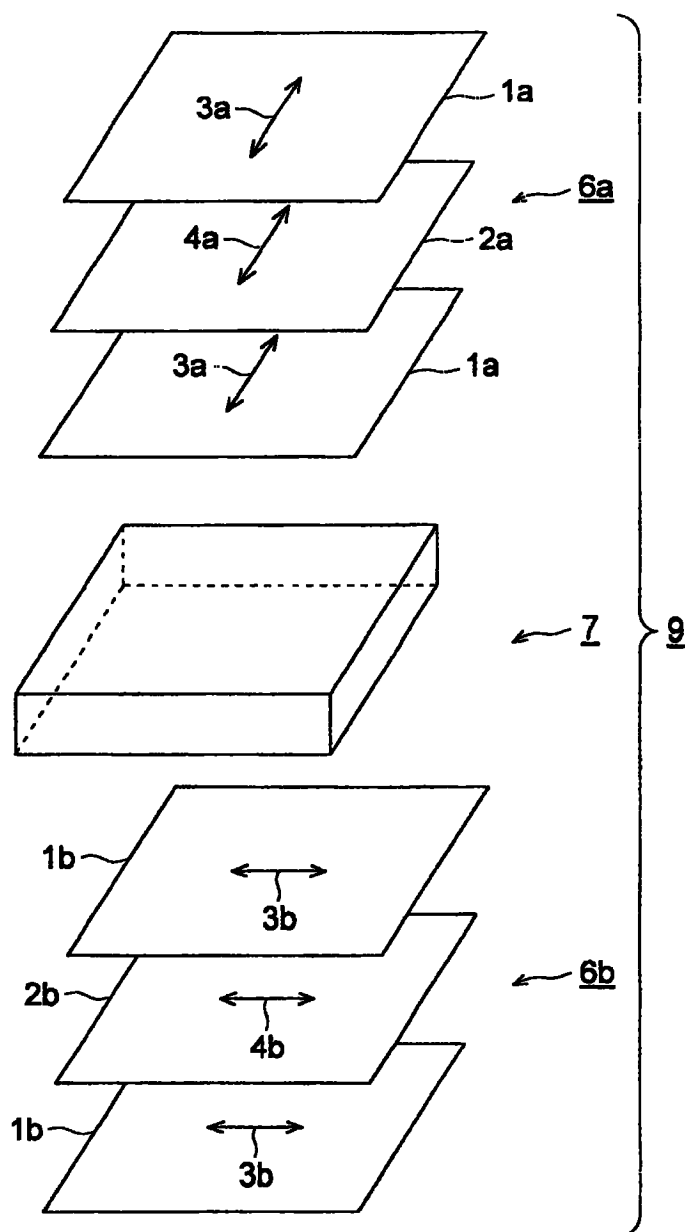


图 1

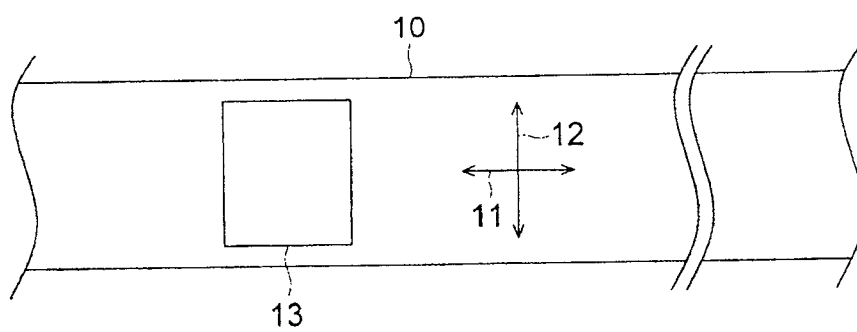


图 2

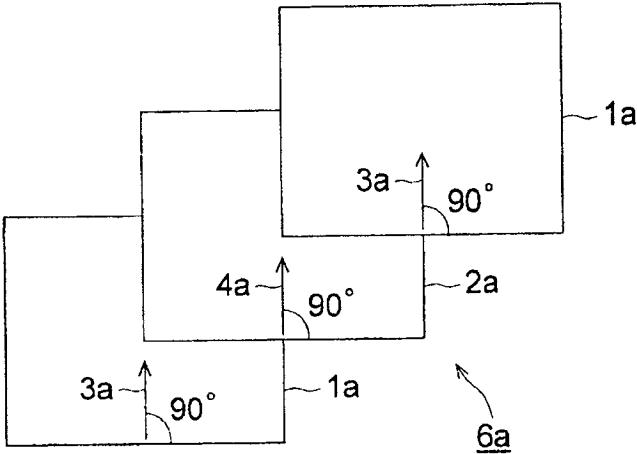


图 3

专利名称(译)	偏振板和使用偏振板的液晶显示器		
公开(公告)号	CN1432851B	公开(公告)日	2010-05-26
申请号	CN03101432.1	申请日	2003-01-06
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
[标]发明人	葛原宪康 田坂公志 梅田博纪 矢岛孝敏		
发明人	葛原宪康 田坂公志 梅田博纪 矢岛孝敏		
IPC分类号	G02F1/1335 G02B5/30 C08L1/14 G02F1/13363 G02F1/139		
CPC分类号	C08L1/14 G02F1/133634 G02B5/3033 G02F2001/133531 G02B5/3083 G02F1/1393 Y10T428/10 Y10T428/1036 Y10T428/1041 Y10T428/105		
代理人(译)	宋莉		
审查员(译)	韩旭		
优先权	2002002277 2002-01-09 JP		
其他公开文献	CN1432851A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开一种用在包括液晶元件的垂直排列模式液晶显示器中的偏振板，其中，该偏振板包括偏振片和处于偏振片和液晶元件之间的具有光学二轴性的混合脂肪酸纤维素酯膜，其中，混合脂肪酸纤维素酯膜的面内延迟值RO是31-120nm，厚度方向上的延迟值Rt是60-300nm，其中，RO用下式(1)表示，Rt用下式(2)表示：式(1) $RO = (n_x - n_y) \times d$ ；式(2) $Rt = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$ 。

表 1

[illegible]

剩余溶剂是拉伸开始时的值