



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102707488 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201210197061. 2

(22) 申请日 2008. 09. 26

(30) 优先权数据

2007-251971 2007. 09. 27 JP

2008-085530 2008. 03. 28 JP

(62) 分案原申请数据

200880117715. 8 2008. 09. 26

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 保田浩太郎

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 柴丽敏 于辉

(51) Int. Cl.

G02F 1/1335(2006. 01)

G02F 1/13363(2006. 01)

G02B 5/30(2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 1 页

(54) 发明名称

液晶显示装置

(57) 摘要

本发明公开一种液晶显示装置,其包含偏振片,所述偏振片包含偏振元件和含有含内酯环的聚合物并满足下式(I)和(II)的热塑性树脂膜:(I) $0 \leq |\text{Re}(630)| \leq 10$, 和 $|\text{Rth}(630)| \leq 25$ (II) $|\text{Re}(400) - \text{Re}(700)| \leq 10$, 和 $|\text{Rth}(400) - \text{Rth}(700)| \leq 35$ 其中 $\text{Re}(\lambda)$ 代表波长 $\lambda \text{ nm}$ 下的面内延迟 (nm);和 $\text{Rth}(\lambda)$ 代表波长 $\lambda \text{ nm}$ 下的厚度方向延迟 (nm)。

1. 一种液晶显示装置,其包含:

液晶单元,其包含:

彼此对向配置的一对基板,至少一个基板上具有电极,所述电极能够形成含有平行于所述基板的分量的电场, $\Delta n \cdot d$ 为 $0.2 \sim 1.2 \mu\text{m}$, 其中, $\Delta n \cdot d$ 是液晶层的厚度 $d(\mu\text{m})$ 和折射率各向异性 Δn 的乘积,和配置在所述一对基板之间的取向被控制的液晶层;和

一对偏振片,其间夹持所述液晶单元,

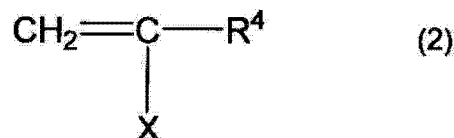
其中所述一对偏振片中的至少一个包含偏振元件和热塑性树脂膜,所述热塑性树脂膜含有含内酯环的聚合物作为主要成分并满足下式 (I) 和 (II):

$$(I) 0 \leq |\text{Re}(630)| \leq 10, \text{和} |\text{Rth}(630)| \leq 25$$

$$(II) |\text{Re}(400) - \text{Re}(700)| \leq 10, \text{和} |\text{Rth}(400) - \text{Rth}(700)| \leq 35$$

其中 $\text{Re}(\lambda)$ 代表波长 $\lambda \text{ nm}$ 下的面内延迟 (nm); 和 $\text{Rth}(\lambda)$ 代表波长 $\lambda \text{ nm}$ 下的厚度方向延迟 (nm), 并且

所述含内酯环的聚合物包括如下的重复结构单元,所述重复结构单元通过聚合选自(甲基)丙烯酸酯、含羟基单体、不饱和羧酸和下式 (2) 的单体中的至少一种单体形成,



其中, R^4 代表氢原子或甲基; X 代表氢原子、具有 $1 \sim 20$ 个碳原子的烷基、芳基、乙酸酯基团、氰基、 $-\text{CO}-\text{R}^5$ 基团或 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^6$ 基团; R^5 和 R^6 每一个代表氢原子或具有 $1 \sim 20$ 个碳原子的有机残基;

其中所述热塑性树脂膜在波长 550nm 下的 $\text{Re}\{T\}$ 和 $\text{Rth}\{T\}$, T 代表测量数据时的温度 ($^{\circ}\text{C}$), 满足下式 (III) 和 (IV):

$$(III) |\text{Re}\{50\} - \text{Re}\{25\}| < 5,$$

$$(IV) |\text{Rth}\{50\} - \text{Rth}\{25\}| < 10, \text{和}$$

其中所述热塑性树脂膜在波长 550nm 下的 $\text{Re}[H]$ 和 $\text{Rth}[H]$, H 代表测量数据时的相对湿度 (%), 满足下式 (V) 和 (VI):

$$(V) |\text{Re}[80] - \text{Re}[10]| < 5,$$

$$(VI) |\text{Rth}[80] - \text{Rth}[10]| < 10.$$

2. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置, 其中至少配置在背光侧的偏振片是包含所述热塑性树脂膜的偏振片。

3. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置, 其中至少配置在显示面侧的偏振片是包含所述热塑性树脂膜的偏振片。

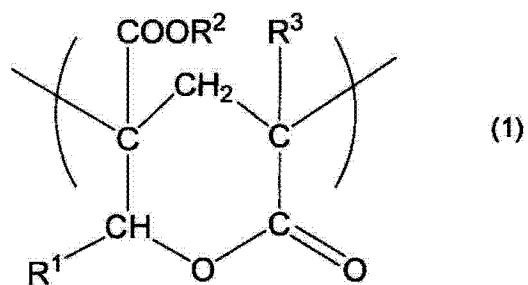
4. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置, 其中配置在背光侧和显示面侧的两个偏振片均是包含所述热塑性树脂膜的偏振片。

5. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置, 其中所述含内酯环的聚合物在所述热塑性树脂膜中的量为 $50 \sim 100$ 质量 %。

6. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置, 其中所述含内酯环的聚合物的重均分子量为 $1,000 \sim 2,000,000$ 。

7. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置, 其中, 所述含内酯环的聚合物包括下式 (1) 的内

酯环结构：



其中， R^1 、 R^2 和 R^3 每一个独立地代表氢原子或具有 1~20 个碳原子的有机残基。

8. 如权利要求 1 所述的液晶显示装置，其中，所述偏振片具有第二保护膜，所述第二保护膜贴合到未贴合热塑性树脂膜的偏振元件表面上，所述第二保护膜是纤维素酰化物膜、聚碳酸酯膜或降冰片烯系膜。

液晶显示装置

[0001] 本申请是 2010 年 5 月 25 日提交的申请号为 200880117715.8 的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种液晶显示装置,尤其是使用面内切换模式的液晶显示装置,其中电场被横向施加到水平取向的向列相液晶。

背景技术

[0003] 面内切换 (IPS)- 模式液晶显示装置已经被提出,其中横向电场被施加到液晶。近年来,使用该模式的液晶显示装置已经被开发用于 TV,使用该液晶显示装置,面板亮度大幅提高。因此,甚至是原来被忽视的 IPS- 模式装置中的在黑状态中的对角线倾斜方向的略微光漏也被认为是该装置中显示图像质量下降的原因。

[0004] 为改善 IPS- 模式显示装置的色调和为改善黑状态时的视角特性,已经尝试在液晶层和起偏器之间配置具有双折射特性的光学补偿材料的一些方法。还已经尝试制造能够用作光学补偿的起偏器的保护膜的一些方法,例如,参见 JPA No. hei 9-80424、hei 10-54982、hei 11-202323、hei 9-292522、hei 11-133408、hei 11-305217、hei 10-307291 和 2006-227606。

发明内容

[0005] 然而,即使根据上面提出的方法,延迟膜的光学特性 (特别是 R_{th}) 也随环境温度变化;因此存在的问题在于,取决于观察它们的条件,液晶显示装置的显示特性也可能有很大变化,装置中的液晶单元的 Δn_d 可能明显不均匀。一些延迟膜随着温度或湿度变化其光学特性 (特别是 R_e) 的绝对值增大;并且 R_e 的绝对值增大可能会增强延迟膜必须具有的分子轴波动,因此产生降低正面对比度的原因,正面对比度是指显示面的法线方向的对比度。

[0006] 针对上述各种问题提出本发明,本发明的目的是提供一种液晶显示装置,尤其是 IPS- 模式液晶显示装置,其没有因温度或湿度变化引起的显示性能波动问题。

[0007] 本发明的另一个目的是提供一种液晶显示装置,尤其是 IPS- 模式液晶显示装置,其没有取决于环境湿度和温度而使倾斜方向色迁移和正面对比度下降等问题。

[0008] 实现上述目的的方式如下。

[0009] [1] 一种液晶显示装置,其包含:

[0010] 液晶单元,其包含:

[0011] 彼此对向配置的一对基板,至少一个基板上具有电极,所述电极能够形成含有平行于所述基板的分量的电场,和

[0012] 配置在所述一对基板之间的取向被控制的液晶层;和

[0013] 一对偏振片,其间夹持所述液晶单元,

[0014] 其中所述一对偏振片中的至少一个包含偏振元件和含有含内酯环的聚合物并满

足下式 (I) 和 (II) 的热塑性树脂膜：

[0015] (I) $0 \leq |\text{Re}(630)| \leq 10$, 和 $|\text{Rth}(630)| \leq 25$

[0016] (II) $|\text{Re}(400) - \text{Re}(700)| \leq 10$, 和 $|\text{Rth}(400) - \text{Rth}(700)| \leq 35$

[0017] 其中 $\text{Re}(\lambda)$ 代表波长 λ nm 下的面内延迟 (nm); 和 $\text{Rth}(\lambda)$ 代表波长 λ nm 下的厚度方向延迟 (nm)。

[0018] [2] 如 [1] 所述的液晶显示装置, 其中至少配置在背光侧的偏振片是包含所述热塑性树脂膜的偏振片。

[0019] [3] 如 [1] 所述的液晶显示装置, 其中至少配置在显示面侧的偏振片是包含所述热塑性树脂膜的偏振片。

[0020] [4] 如 [1] 所述的液晶显示装置, 其中配置在背光侧和显示面侧的两个偏振片均是包含所述热塑性树脂膜的偏振片。

[0021] [5] 如 [1] ~ [4] 中任一项所述的液晶显示装置, 其中所述热塑性树脂膜在波长 550nm 下的 $\text{Re}\{T\}$ 和 $\text{Rth}\{T\}$ (T 代表测量数据时的温度 ($^{\circ}\text{C}$)) 满足下式 (III) 和 (IV)：

[0022] (III) $|\text{Re}\{50\} - \text{Re}\{25\}| < 5$,

[0023] (IV) $|\text{Rth}\{50\} - \text{Rth}\{25\}| < 10$ 。

[0024] [6] 如 [1] ~ [5] 中任一项所述的液晶显示装置, 其中所述热塑性树脂膜在波长 550nm 下的 $\text{Re}[H]$ 和 $\text{Rth}[H]$ (H 代表测量数据时的相对湿度 (%)) 满足下式 (V) 和 (VI)：

[0025] (V) $|\text{Re}[80] - \text{Re}[10]| < 5$,

[0026] (VI) $|\text{Rth}[80] - \text{Rth}[10]| < 10$ 。

附图说明

[0027] 图 1 是本发明液晶显示装置的一个实施例的示意性截面图。

[0028] 在附图中, 附图标记具有以下含义。

[0029] 10 IPS- 模式液晶单元

[0030] 12a, 12b 偏振元件

[0031] 14a, 14b 液晶单元侧上的保护膜

[0032] 16a, 16b 外侧保护膜

[0033] PLa 面板侧上的偏振片

[0034] PLb 背面侧上的偏振片

具体实施方式

[0035] 下面, 详细说明本发明。

[0036] 在本说明书中, “数值 ~ 另一数值” 表示的数值范围用于指包括 “~” 之前和之后的数值作为下限值和上限值的范围。

[0037] 在本说明书中, $\text{Re}(\lambda)$ 和 $\text{Rth}(\lambda)$ 分别代表波长 λ (nm) 下的面内延迟 (单位: nm) 和厚度方向延迟 (单位: nm)。使用 KOBRA 21ADH 或 WR(Oji Scientific Instruments 制造), 通过在样品如膜法线方向入射波长 λ nm 的光测量 $\text{Re}(\lambda)$ 。

[0038] 当可以通过单轴或双轴折射率椭圆体表示待测量的样品时, 其 $\text{Rth}(\lambda)$ 可以按以下方法计算。

[0039] 使用样品的面内慢轴（通过 KOBRA 21ADH 或 WR 判断）作为倾斜轴（旋转轴）（当样品没有慢轴时，以样品的任意面内方向作为样品的旋转轴），相对于样品的法线方向从法线方向到 +50° 方向以间隔 10° 对从样品的倾斜方向的波长 λ nm 入射光测量总共 6 个点的样品的 $Re(\lambda)$ 。

[0040] 当以面内慢轴作为旋转轴，从法线方向倾斜一定角度的方向的样品的延迟值为 0 时，在比上述倾斜角更大倾斜角的方向的样品延迟值的符号转化为负值之后，通过 KOBRA 21ADH 或 WR 计算。

[0041] 使用慢轴作为倾斜轴（旋转轴）（当样品没有慢轴时以任意面内方向作为样品的旋转轴），从任意倾斜的两个方向测量样品的延迟值；基于测量的数据、平均折射率和样品的输入厚度值，可以根据以下公式 (10) 和 (11) 计算 R_{th} 。

[0042] (10)：

$$[0043] \quad Re(\theta) = \left[nx - \frac{ny \times nz}{\sqrt{\left\{ ny \sin(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{nx})) \right\}^2 + \left\{ nz \cos(\sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{nx})) \right\}^2}} \right] \times \frac{d}{\cos\left\{ \sin^{-1}(\frac{\sin(-\theta)}{nx}) \right\}}$$

[0044] (11)： $R_{th} = \{(nx+ny)/2 - nz\} \times d$

[0045] 其中 $Re(\theta)$ 代表从法线方向倾斜角度 θ 的方向的延迟值； nx 代表慢轴方向的样品折射率； ny 代表与 nx 正交方向的样品面内折射率； nz 代表与 nx 和 ny 正交方向的样品折射率； d 代表样品的厚度 (μm)。

[0046] 当不能通过单轴或双轴折射率椭圆体表示待测量的样品时，即当样品不具有光学轴时，其 $R_{th}(\lambda)$ 可以按以下方法计算。

[0047] 使用样品的面内慢轴（通过 KOBRA 21ADH 或 WR 判断）作为倾斜轴（旋转轴），相对于样品法线方向从倾斜 -50° 至 +50° 方向间隔 10° 对从样品倾斜方向波长 λ nm 入射光共测量 11 个点的 $Re(\lambda)$ 。基于测量的延迟数据 $Re(\lambda)$ 、平均折射率和样品的输入厚度值，通过 KOBRA 21ADH 或 WR 计算样品的 $R_{th}(\lambda)$ 。

[0048] 平均折射率可以使用各种光学膜目录中记载的值。当平均折射率未知时，可以使用 Abbe 折射计测量。主要光学膜的平均折射率如下：纤维素乙酸酯 (1.48)、环烯烃聚合物 (1.52)、聚碳酸酯 (1.59)、聚甲基丙烯酸甲酯 (1.49) 和聚苯乙烯 (1.59)。

[0049] 通过输入这些平均折射率和膜厚，KOBRA 21ADH 或 WR 可以计算 nx 、 ny 和 nz 。从算出的 nx 、 ny 和 nz 数据，进一步算出 $Nz = (nx - nz) / (nx - ny)$ 。

[0050] 在本发明中，延迟膜等的“慢轴”指折射率最大的方向。“可见光区”为 380nm~780nm。除非特别说明，测量折射率的波长为可见光区中的 $\lambda = 550nm$ 。

[0051] 在本说明书中，显示诸如延迟膜和液晶层等各部件的光学特性的数值、数值范围和定性表达（例如，表达“同等”、“等于”）应被解释成指示包含液晶显示装置和其构成部件一般可接受的误差的数值、数值范围和性能。

[0052] 图 1 是本发明液晶显示装置的一个实施例的示意性截面图。然而，在附图中，各构成层之间的厚度相对关系并不总是反映实际的相对关系。在附图中，上方代表显示面侧，下方代表背面侧（背光侧）。

[0053] 图 1 中示出的液晶显示装置包括 IPS- 模式液晶单元 10 和其上下的一对偏振片

PLa 和 PLb。偏振片 PLa 和 PLb 分别包括偏振元件 12a 或 12b、保护它们的液晶单元侧保护膜 14a 或 14b 和外侧保护膜 16a 或 16b。在这个例子中,保护膜 14a,14b,16a 和 16b 中的至少一个是满足预定式的含有含内酯环的聚合物的热塑性树脂膜。优选地,液晶单元侧保护膜 14a 和 14b 中的至少一个是热塑性树脂膜;和更优选地,二者均为热塑性树脂膜。外侧保护膜 16a 和 16b 也可以是热塑性树脂膜,或可以是任何其他聚合物膜,如纤维素酰化物膜、聚碳酸酯膜、降冰片烯系膜等。

[0054] 在这个例子中,上述热塑性树脂膜用作保护膜 14a,14b,16a 和 16b 中的至少一个,从而制得没有随环境温度和湿度变化而使显示性能波动问题的液晶显示装置。

[0055] IPS- 模式液晶单元 10 没有特别限制,可以是任一种,其中在液晶单元内形成的电极可以产生具有平行于基板的分量的电场。为此,例如,可以使用任何通常的 IPS- 模式液晶单元。电场方向与液晶单元基板的表面所成角度优选至多 20 度,更优选至多 10 度,即,优选的是电场基本上平行于基板表面。电极可以在上下基板上单独形成,或者可以仅形成一个基板上。电极可以具有经由其间的绝缘层组合在一起的两层结构。在两层构造的电极中,最下层的电极可以是未图案化的电极或线状电极。上电极优选是线状的,但可以是下层电极的电场可以通过的网状、螺旋状或点状等任何其他形状;具有中性电位的浮动电极可以进一步加到结构中。绝缘层可以由诸如 SiO 或氮化物膜等无机材料形成,或者可以由丙烯酸系或环氧系有机材料形成。

[0056] 液晶单元中使用的液晶材料可以是具有正介电各向异性 $\Delta \epsilon$ 的向列相液晶。通过聚合物珠可以控制液晶层的厚度(间隙)。玻璃珠、纤维以及树脂制柱状间隔器可以形成同样的间隙。在 IPS- 模式液晶单元中,通常,液晶层的厚度 $d(\mu m)$ 和折射率各向异性 Δn 之积 $\Delta n \cdot d$ 可以为 $0.2 \sim 1.2 \mu m$ 左右;并且为满足装置厚度减少的要求,在本发明中可以为 $0.2 \sim 0.5 \mu m$ 左右。

[0057] 下面详细说明用于制造本发明的液晶显示装置中使用的各部件的材料和制造本发明液晶显示装置的方法。

[0058] [含有含内酯环的聚合物的热塑性树脂膜]

[0059] 在本发明中,使用的偏振片包括含有含内酯环的聚合物的热塑性树脂膜,并且膜满足下式 (I) 和 (II)。热塑性树脂膜优选是偏振元件的保护膜,更优选地,其是设置在液晶单元侧的保护膜。

[0060] (I) $0 \leq |Re(630)| \leq 10$, 和 $|Rth(630)| \leq 25$

[0061] (II) $|Re(400) - Re(700)| \leq 10$, 和 $|Rth(400) - Rth(700)| \leq 35$

[0062] 通过用落入满足上式 (I) 和 (II) 范围的延迟补偿 IPS- 模式液晶单元的双折射,可以减少黑状态时倾斜方向发生的色迁移。本发明人发现,含有特定含内酯环的聚合物的热塑性树脂膜可以满足上述条件,并且,当该膜用作 IPS- 模式液晶单元的光学补偿膜时,可以减少随环境温度/湿度变化的光学性能波动,即,可以减轻光学补偿波动。双折射聚合物膜一般被控制成使得构成分子可以通过拉伸而沿一个方向取向;但必然的是,拉伸的膜的分子轴方向可能波动,并因此分子轴在膜中波动。特别地,当 Re 的绝对值由于环境温度/湿度变化而增大时,轴迁移可能变得很大,因此造成延迟不均匀,这是正面对比度下降(例如,黑状态时显示面的法线方向的光漏)的一个原因。在本发明中,使用含有含内酯环的聚合物并具有小的 Re 绝对值的热塑性树脂膜。因此,在本发明中的膜的 Re 绝对值可以更接

近于几乎 0, 并且可减轻随膜的环境温度 / 湿度环境变化造成的光学性能波动, 结果, 可以防止延迟聚合物膜中不可避免的分子轴方向波动表面化。含有含内酯环的聚合物的热塑性树脂膜可以具有等于或小于 5nm 的 $|Re(630)|$ 和等于或小于 15nm 的 $|Rth(630)|$ 。为在本发明的 IPS- 模式液晶单元中进行更理想的光学补偿, 优选地, $|Re(400)-Re(700)|$ 等于或小于 5nm 和 $|Rth(400)-Rth(700)|$ 等于或小于 10nm。含有含内酯环的聚合物的热塑性树脂膜满足光学特性。

[0063] 优选地, 热塑性树脂膜的 Re 和 Rth 不随环境温度变化。优选地, 热塑性树脂膜在波长 550nm 下的 $Re\{T\}$ 和 $Rth\{T\}$ (T 代表测量数据时的温度 ($^{\circ}C$)) 满足下式 (III) 和 (IV),

[0064] (III) $|Re\{50\}-Re\{25\}| < 5$

[0065] (IV) $|Rth\{50\}-Rth\{25\}| < 10$

[0066] 更优选地, 满足下式 (III)' 和 (IV)',

[0067] (III)' $|Re\{50\}-Re\{25\}| < 3$

[0068] (IV)' $|Rth\{50\}-Rth\{25\}| < 5$

[0069] 在测量 $Re\{T\}$ 和 $Rth\{T\}$ 时, 膜在温度 $T^{\circ}C$ 下放置至少 1 小时, 然后测量。

[0070] 优选地, 热塑性树脂膜的 Re 和 Rth 不随环境湿度变化。优选地, 热塑性树脂膜在波长 550nm 下的 $Re[H]$ 和 $Rth[H]$ (H 代表测量数据时的相对湿度 (%)) 满足下式 (V) 和 (VI),

[0071] (V) $|Re[80]-Re[10]| < 5$

[0072] (VI) $|Rth[80]-Rth[10]| < 10$

[0073] 更优选地, 满足下式 (V)' 和 (VI)',

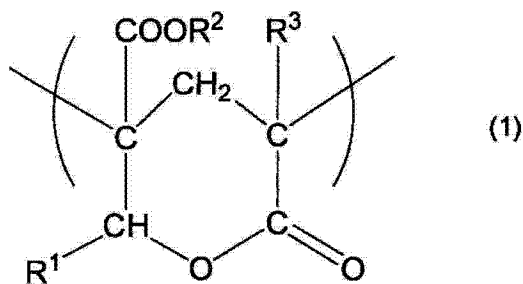
[0074] (V)' $|Re[80]-Re[10]| < 3$

[0075] (VI)' $|Rth[80]-Rth[10]| < 5$

[0076] 在测量 $Re[H]$ 和 $Rth[H]$ 时, 膜在湿度 H 下放置至少 1 小时, 然后测量。

[0077] 热塑性树脂膜的主要成分选自含内酯环的聚合物, 优选地, 选自含有下式 (1) 的内酯环结构的聚合物:

[0078]



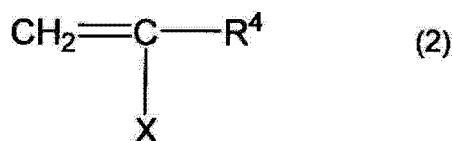
[0079] 在式中, R^1 、 R^2 和 R^3 每一个独立地代表氢原子或具有 1~20 个碳原子的有机残基。有机残基可以含有氧原子。

[0080] 式 (1) 的内酯环结构在含内酯环的聚合物结构中的含量优选为 5~90 质量%, 更优选 10~70 质量%, 再更优选 10~60 质量%, 特别优选 10~50 质量%。当式 (1) 的内酯环结构在含内酯环的聚合物结构中的含量为至少 5 质量% 时, 膜可以具有充分的耐热性、耐溶剂性和表面硬度。当式 (1) 的内酯环结构在含内酯环的聚合物结构中的含量为至多 90 质量% 时, 聚合物可以具有更好的成形性和加工性。

[0081] 含内酯环的聚合物可以具有式 (1) 的内酯环结构之外的任何其他结构。没有特别

限制,式(1)的内酯环结构之外的结构的例子优选包括后述通过聚合选自(甲基)丙烯酸酯、含羟基单体、不饱和羧酸和下式(2)的单体中的至少一种单体形成的聚合物结构单元(重复结构单元)。

[0082]



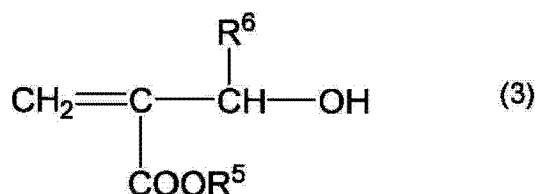
[0083] 在式中, R^4 代表氢原子或甲基; X 代表氢原子、具有1~20个碳原子的烷基、芳基、乙酸酯基团($-\text{OAc}$; Ac 代表乙酰基)、氰基($-\text{CN}$)、 $-\text{CO}-\text{R}^5$ 基团或 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^6$ 基团; R^5 和 R^6 每一个代表氢原子或具有1~20个碳原子的有机残基。

[0084] 式(1)的内酯环结构之外的其他结构在含内酯环的聚合物结构中的含量,当其他结构是通过聚合(甲基)丙烯酸酯形成的聚合物结构单元(重复结构单元)时,优选为10~95质量%,更优选10~90质量%,再更优选40~90质量%,特别优选50~90质量%;当其他结构是通过聚合含羟基单体形成的聚合物结构单元(重复结构单元)时,其含量优选为0~30质量%,更优选0~20质量%,再更优选0~15质量%,特别优选0~10质量%。当其他结构是通过聚合不饱和羧酸形成的聚合物结构单元(重复结构单元)时,其含量优选为0~30质量%,更优选0~20质量%,再更优选0~15质量%,特别优选0~10质量%。当其他结构是通过聚合式(2)的单体形成的聚合物结构单元(重复结构单元)时,其含量优选为0~30质量%,更优选0~20质量%,再更优选0~15质量%,特别优选0~10质量%。

[0085] 含内酯环的聚合物的制造方法没有特别限制。例如,聚合物可以按下述制备。通过聚合形成在分子链中具有羟基和酯基团的聚合物(a),然后进行热处理,进行内酯环化缩合反应并将内酯环结构引入聚合物。

[0086] 在聚合步骤中,例如,含有下式(3)的单体的单体组合物可以被聚合,获得分子链中具有羟基和酯基团的聚合物。

[0087]



[0088] 在式中, R^5 和 R^6 每一个独立地代表氢原子或具有1~20个碳原子的有机残基。

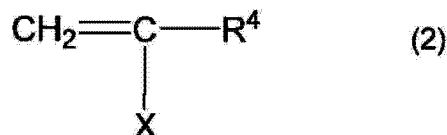
[0089] 式(3)的单体的例子包括2-(羟基甲基)丙烯酸甲酯、2-(羟基甲基)丙烯酸乙酯、2-(羟基甲基)丙烯酸异丙酯、2-(羟基甲基)丙烯酸正丁酯和2-(羟基甲基)丙烯酸叔丁酯。在这些单体中,从改善耐热性的效果的观点来看,2-(羟基甲基)丙烯酸甲酯和2-(羟基甲基)丙烯酸乙酯是优选的;2-(羟基甲基)丙烯酸甲酯是特别优选的。式(3)的单体可以单独使用,或者一种或多种不同类型的单体可以组合使用。

[0090] 式(3)的单体在聚合步骤中被聚合的单体组合物中的含量优选为5~90质量%,更优选10~70质量%,再更优选10~60质量%,特别优选10~50质量%。当式(3)的单体在聚合步骤中被聚合的单体组合物中的含量为至少5质量%时,膜可以具有充分的耐热性、耐溶剂性和表面硬度。当式(3)的单体在聚合步骤中被聚合的单体组合物中的含量为至多90质

量 % 时,可以防止在内酯环化中的凝胶化,并且可以得到成形性和加工性更好的聚合物。

[0091] 在聚合步骤中被聚合的单体组合物可以含有式 (3) 的单体之外的任何其他单体。没有特别限制,其他单体的优选例子包括例如 (甲基) 丙烯酸酯、含羟基单体、不饱和羧酸和式 (2) 代表的单体。式 (3) 的单体之外的其他单体可以单独使用,或者一种或多种可以组合使用。

[0092]



[0093] 在式中, R^4 代表氢原子或甲基; X 代表氢原子、具有 1~20 个碳原子的烷基、芳基、乙酯基团 ($-\text{OAc}$; Ac 代表乙酰基)、氰基 ($-\text{CN}$)、 $-\text{CO}-\text{R}^5$ 基团或 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^6$ 基团; R^5 和 R^6 每一个代表氢原子或具有 1~20 个碳原子的有机残基。

[0094] 没有特别限制,(甲基) 丙烯酸酯可以是式 (3) 的单体之外的任何 (甲基) 丙烯酸酯,(甲基) 丙烯酸酯的例子包括丙烯酸酯类,例如,丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯和丙烯酸苄酯;甲基丙烯酸酯类,例如,甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸苄酯。这些 (甲基) 丙烯酸酯可以单独使用,或者一种或多种可以组合使用。在这些 (甲基) 丙烯酸酯中,甲基丙烯酸甲酯是特别优选的,因为膜可以具有优异的耐热性和透明性。

[0095] 在使用式 (3) 的单体之外的其他 (甲基) 丙烯酸酯的实施方案中,其在聚合步骤中被聚合的单体组合物中的含量优选为 10~95 质量%,更优选 10~90 质量%,再更优选 40~90 质量%,特别优选 50~90 质量%,以充分表现出本发明的效果。

[0096] 没有特别限制,含羟基单体可以是式 (3) 的单体之外的任何含羟基单体,含羟基单体的例子包括 α -羟基甲基苯乙烯、 α -羟基乙基苯乙烯;2-(羟基烷基) 丙烯酸酯,例如,2-(羟基乙基) 丙烯酸甲酯;和 2-(羟基烷基) 丙烯酸,例如,2-(羟基乙基) 丙烯酸。这些含羟基单体可以单独使用,或者一种或多种可以组合使用。

[0097] 当使用式 (3) 的单体之外的含羟基单体时,其在聚合步骤中被聚合的单体组合物中的含量优选为 0~30 质量%,更优选 0~20 质量%,再更优选 0~15 质量%,特别优选 0~10 质量%,以充分表现出本发明的效果。

[0098] 不饱和羧酸的例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、 α -取代的丙烯酸和 α -取代的甲基丙烯酸。这些不饱和羧酸可以单独使用,或者一种或多种可以组合使用。在这些不饱和羧酸中,丙烯酸和甲基丙烯酸是更优选的,因为能够充分表现出本发明的效果。

[0099] 在使用不饱和羧酸的实施方案中,其在聚合步骤中被聚合的单体组合物中的含量优选为 0~30 质量%,更优选 0~20 质量%,再更优选 0~15 质量%,特别优选 0~10 质量%,以充分表现出本发明的效果。

[0100] 式 (2) 代表的单体的例子包括苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基乙烯基酮、乙烯、丙烯和乙酸乙烯酯。这些单体可以单独使用,或者一种或多种可以组合使用。在这些单体中,苯乙烯和 α -甲基苯乙烯是更优选的,因为能够充分表现出本发明的效果。

[0101] 在使用式 (2) 代表的单体的实施方案中,其在聚合步骤中被聚合的单体组合物中的含量优选为 0~30 质量%,更优选 0~20 质量%,再更优选 0~15 质量%,特别优选 0~10 质量%,以充分表现出本发明的效果。

[0102] 聚合温度和聚合时间根据使用的单体种类和比例变化。优选地,聚合温度为 0~150°C,聚合时间为 0.5~20 小时;更优选地,聚合温度为 80~140°C,聚合时间为 1~10 小时。

[0103] 在使用溶剂聚合的情况下,聚合溶剂没有特别限制。溶剂的例子包括芳香烃系溶剂,例如,甲苯、二甲苯和乙基苯;酮系溶剂,例如,甲基乙基酮和甲基异丁基酮;醚系溶剂,例如,四氢呋喃。这些溶剂可以单独使用,或者一种或多种可以组合使用。当所用溶剂的沸点过高时,最终得到的含内酯环的聚合物的残留挥发物含量变高,因此溶剂的沸点优选为 50~200°C。

[0104] 在聚合中,在需要时,可以加入聚合引发剂。没有特别限制,聚合引发剂的例子包括有机过氧化物类,例如,异丙苯氢过氧化物、二异丙基苯氢过氧化物、二叔丁基过氧化物、月桂酰基过氧化物、苯甲酰基过氧化物、叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、叔戊基过氧化-2-乙基己酸酯;和偶氮化合物,例如,2,2'-偶氮二(异丁腈)、1,1'-偶氮二(环己烷甲腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)。这些聚合引发剂可以单独使用,或者一种或多种可以组合使用。没有特别限制,聚合引发剂的用量可以根据所用单体的组合和反应条件适宜地确定。

[0105] 在聚合中,优选的是控制形成的聚合物在聚合反应混合物中的浓度为至多 50 质量%,从而抑制反应溶液的凝胶化。具体而言,在形成在聚合反应混合物中的聚合物浓度超过 50 质量%的实施方案中,优选的是通过向聚合反应混合物中适宜地加入聚合溶剂,从而控制混合物中聚合物的浓度为至多 50 质量%。形成在聚合反应混合物中的聚合物浓度更优选至多 45 质量%,再更优选至多 40 质量%。然而,当聚合物在聚合反应混合物中的浓度过低时,生产性降低。因此,聚合物在聚合反应混合物中的浓度优选为至少 10 质量%,更优选至少 20 质量%。

[0106] 向聚合反应混合物中适宜地加入聚合溶剂的方法没有特别限制。可以连续加入或可以间歇加入聚合溶剂。通过以此方式控制形成在聚合反应混合物中的聚合物的浓度,可以更充分地抑制反应溶液的凝胶化,特别地,甚至在分子链中的羟基和酯基团比例增大而提高内酯环含量以增大聚合物的耐热性的情形中,也可以充分地抑制凝胶化。加入的聚合溶剂可以与用于供入单体以聚合的开始阶段使用的溶剂是相同种类或可以是不同种类的。然而,优选地,加入的聚合溶剂与用于供入单体以聚合的开始阶段使用的溶剂是相同种类的溶剂。加入的聚合溶剂可以是一种溶剂或者可以是两种以上不同种类的溶剂的混合溶剂。

[0107] 在上述聚合步骤结束时得到的聚合反应混合物中,除了形成的聚合物之外,通常还含有溶剂;然而,不必完全除去溶剂而以固体状态取出聚合物,优选的是以仍含有溶剂的状态将聚合物引入后续的内酯环化缩合步骤。然而,一旦以固体状态取出聚合物后,在需要时,在后续内酯环化缩合步骤中可以新加入适宜的溶剂。

[0108] 聚合步骤中得到的聚合物是分子链中含有羟基和酯基团的聚合物(a),聚合物(a)的重均分子量优选为 1,000~2,000,000,更优选 5,000~1,000,000,再更优选

10,000~500,000,特别优选 50,000~500,000。在后续内酯环化缩合步骤中对聚合步骤中得到的聚合物 (a) 进行加热处理,从而将内酯环结构引入聚合物中,得到含内酯环的聚合物。

[0109] 向聚合物 (a) 中引入内酯环结构的反应包括加热聚合物 (a),以环化缩合聚合物 (a) 的分子链中存在的羟基和酯基团而产生内酯环结构,其中醇是环化缩合的副产物。在聚合物的分子链中(在聚合物的主骨架中)形成内酯环结构赋予生成的聚合物以高耐热性。当引入内酯环结构的环化缩合反应的反应性很差时,这是不希望的,因为不能充分提高耐热性,或者在通过成形时的加热处理在成形过程中聚合物可能缩合,产生的醇在成形品中以气泡或银纹 (silver streaks) 残留。

[0110] 在内酯环化缩合步骤中得到的含内酯环的聚合物优选具有上述式 (1) 的内酯环结构。

[0111] 进行热处理聚合物 (a) 的方法没有特别限制,可以使用任何已知的方法。例如,可以对在聚合步骤中得到的含有溶剂的聚合反应混合物原样进行直接热处理。在溶剂的存在下,可以使用闭环催化剂进行热处理。可以使用配备有除去挥发成分的真空单元或脱气单元的反应装置的加热炉进行热处理,或使用配备有脱气单元的挤出机进行热处理。

[0112] 在环化缩合反应中,其他热塑性树脂可以与聚合物 (a) 共存。此外,在环化缩合反应中,在需要时,作为环化缩合催化剂,可以使用常用的酯化催化剂或酯交换催化剂,如 p- 甲苯磺酸;或者,有机羧酸,如乙酸、丙酸、苯甲酸、丙烯酸或甲基丙烯酸可以用作催化剂。还可以使用 JPA No. syo61-254608 和 syo 61-261303 中记载的碱性化合物、有机羧酸盐和碳酸盐。

[0113] 一种或多种有机磷化合物可以用于环化缩合反应。适用的有机磷化合物的例子包括烷基或芳基亚磷酸及其单或二酯,该烷基或芳基亚磷酸可以转变为其互变异构体,烷基或芳基三价膦酸,如甲基亚磷酸、乙基亚磷酸和苯基亚磷酸;二烷基或二芳基膦酸和其酯,如二甲基膦酸、二乙基膦酸、二苯基膦酸、苯基甲基膦酸、苯基乙基膦酸;烷基或芳基膦酸以及其单酯或二酯,如甲基膦酸、乙基膦酸、三氟甲基膦酸和苯基膦酸;烷基或芳基三价膦酸和其酯,如甲基三价膦酸、乙基三价膦酸和苯基三价膦酸;亚磷酸单酯、二酯或三酯,如亚磷酸甲酯、亚磷酸乙酯、亚磷酸苯酯、亚磷酸二甲酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸二苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯和亚磷酸三苯酯;磷酸单酯、二酯或三酯,如磷酸甲酯、磷酸乙酯、磷酸 2- 乙基己酯、磷酸辛酯、磷酸异癸酯、磷酸月桂酯、磷酸硬脂酯、磷酸异硬脂酯、磷酸苯酯、磷酸二甲酯、磷酸二乙酯、磷酸二-2- 乙基己酯、磷酸二异癸酯、磷酸二月桂酯、磷酸二硬脂酯、磷酸二异硬脂酯、磷酸二苯酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三异癸酯、磷酸三月桂酯、磷酸三硬脂酯、磷酸三异硬脂酯和磷酸三苯酯;单-、二-或三-烷基或芳基膦,如甲基膦、乙基膦、苯基膦、二甲基膦、二乙基膦、二苯基膦、三甲基膦、三乙基膦和三苯基膦;烷基或芳基卤化物膦,如甲基二氯膦、乙基二氯膦、苯基二氯膦、二甲基氯膦、二乙基氯膦和二苯基氯膦;单-、二-或三-烷基或芳基氧化膦,如甲基氧化膦、乙基氧化膦、苯基氧化膦、二甲基氧化膦、二乙基氧化膦、二苯基氧化膦、三甲基氧化膦、三乙基氧化膦和三苯基氧化膦;和四烷基或芳基氯化膦,如四甲基氯化膦、四乙基氯化膦和四苯基氯化膦。这些有机磷化合物可以单独使用,或者一种或多种可以组合使用。在这些有机磷化合物中,从高催化活性和低着色性的观点来看,烷基或芳基亚磷酸、亚磷酸单酯或二酯、磷酸单酯或二酯和烷基或芳基膦酸是优选的;烷基或芳基亚磷酸、亚磷酸单酯或二酯和磷酸单酯或二酯是更优选的;烷基或

芳基亚磷酸和亚磷酸单酯或二酯是再更优选的。

[0114] 催化剂的加入量没有特别限制。优选地,按聚合物(a)量计,其量优选为 0.001~5 质量%,更优选 0.01~2.5 质量%,再更优选 0.01~1 质量%,特别优选 0.05~0.5 质量%。当催化剂量小于 0.001 质量%时,环化缩合反应的反应速率过分加速。另一方面,当催化剂量大于 5 质量%时,得到的聚合物可被着色或交联,并且交联的聚合物不适于熔融膜成形。

[0115] 催化剂可以在反应的开始时加入,或可以在反应过程中加入,或可以在这两个时间均加入。

[0116] 优选地,在溶剂的存在下进行环化缩合反应,并且环化缩合与脱气步骤组合。可以在整个反应中一直使环化缩合与脱气步骤组合,可以不是在整个反应中一直使环化缩合与脱气步骤组合,而是在一部分反应中使环化缩合与脱气步骤组合。在这些实施方案中,在环化缩合反应中作为副产物形成的醇可以通过脱气强制除去,因此,反应平衡有利于产物侧。

[0117] 脱气步骤包括任选地在减压和加热下除去诸如溶剂和未反应的单体等挥发成分和作为通过内酯环结构形成的环化缩合形成的副产物醇。当除去处理不充分时,在形成的树脂中残留挥发成分的量可能增大,因此造成各种问题,由于成形中挥发成分的脱色而使树脂的成形产品着色,或者成形产品可能具有诸如气泡或银线等成形缺陷。

[0118] 在整个反应中一直使环化缩合与脱气步骤组合的实施方案中,使用的装置没有特别限制。在该实施方案中优选使用包括热交换器和脱气槽的脱气单元、配备有通风口的挤出机或者串联连接的脱气单元和配备有通风口的挤出机的组合。更优选的是包括热交换器和脱气槽的脱气单元或者配备有通风口的挤出机。

[0119] 在使用上述包括热交换器和脱气槽的脱气单元的实施方案中,反应温度优选为 150~350°C,更优选 200~300°C。当反应温度不低于 150°C 时,环化缩合可以充分进行,残留挥发成分可以减少;当反应温度不高于 350°C 时,可以防止聚合物着色或分解。

[0120] 在使用上述包括热交换器和脱气槽的脱气单元的实施方案中,反应压力优选为 931~1.33hPa(700~1mmHg),更优选 798~66.5hPa(600~50mmHg)。当反应压力为至多 931hPa 时,可以充分防止包括醇的挥发成分残留在系统中;当反应压力为至少 1.33hPa 时,方法的工业实施更佳。

[0121] 当使用上述配备有通风口的挤出机时,通风口的数量可以为一个或多个。优选地,挤出机具有多个通风口。

[0122] 在使用上述配备有通风口的挤出机的实施方案中,反应温度优选为 150~350°C,更优选 200~300°C。当反应温度不低于 150°C 时,环化缩合可以充分进行,残留挥发成分可以减少;当反应温度不高于 350°C 时,可以防止聚合物着色或分解。

[0123] 在使用上述配备有通风口的挤出机的实施方案中,反应压力优选为 931~1.33hPa(700~1mmHg),更优选 798~13.3hPa(600~10mmHg)。当反应压力为至多 931hPa 时,可以充分防止包括醇的挥发成分残留在系统中;当反应压力为至少 1.33hPa 时,方法的工业实施更佳。

[0124] 在整个反应中一直使环化缩合与脱气步骤组合的实施方案中,得到的含内酯环的聚合物的物理性能在后述的苛刻加热处理条件下可能劣化;因此,在该实施方案中,优选的是使用上述脱醇催化剂,使用配备有通风口的挤出机,在尽可能温和条件下进行反应。

[0125] 在整个反应中一直使环化缩合与脱气步骤组合的实施方案中,优选的是聚合步骤

中形成的聚合物 (a) 与溶剂一起被引入环化缩合反应器中,但是在该实施方案中,在需要时,聚合物可以再次通过上述反应装置,如配备有通风口的挤出机。

[0126] 在另一个实施方案中,可以不是在整个反应中一直使环化缩合与脱气步骤组合而是在一部分反应中组合。例如,进一步加热已经制备有聚合物 (a) 的装置,并在需要时,与脱气步骤组合,在脱气步骤中在一定程度上部分进行聚合物的环化缩合,然后在后续组合有脱气步骤的环化缩合步骤中处理聚合物,从而完成聚合物的反应。

[0127] 在上述的整个反应中一直使环化缩合与脱气步骤组合的实施方案中,例如,当使用双螺杆挤出机在约 250° C 以上进行高温热处理时,在环化缩合进行之前,热历程的不同可能部分地导致聚合物 (a) 分解,并且得到的含内酯环的聚合物的物理性能可能劣化。为解决该问题,在使环化缩合与脱气步骤组合之前,聚合物已经预先在一定程度上被处理以环化缩合;按此方式,可以一定程度上缓和聚合物的后续环化缩合步骤的反应条件,并可以防止得到的含内酯环的聚合物的物理性能劣化。因此,该实施方案是优选的。更优选地,在从环化缩合开始的一段时间后开始脱气步骤,即,对聚合步骤中得到的聚合物 (a) 的分子链中存在的羟基和酯基团进行环化缩合处理,以在一定程度上提高聚合物的环化缩合度,然后与脱气步骤组合,使聚合物再次被处理以环化缩合。具体而言,例如,使用釜式反应器在溶剂的存在下进行一定程度的环化缩合来处理聚合物,然后转移到配备有脱气单元的反应器,例如,包括热交换器和脱气槽的脱气系统或配备有通风口的挤出机,从而完成聚合物的环化缩合。这是优选实施方案的例子。特别地,在该实施方案中,更优选的是在反应体系中存在环化缩合用的催化剂。

[0128] 如上所述,使聚合步骤中得到的聚合物 (a) 的分子链中存在的羟基和酯基团预先进行环化缩合以在一定程度上提高聚合物的环化缩合度,然后与脱气步骤同时组合的环化缩合的方法是获得本发明中使用的含内酯环的聚合物的优选实施方案。根据该实施方案,可以获得玻璃态转变温度更高和环化缩合度更高并且耐热性更优异的含内酯环的聚合物。在该实施方案中,关于预期的环化缩合反应度,在以下实施例中所示的动态 TG 测量中的 150~300° C 范围内的质量减少率优选为至多 2%,更优选至多 1.5%,再更优选至多 1%。

[0129] 可以用于在与脱气步骤同时组合的环化缩合之前预先进行的环化缩合的反应器没有特别限制。优选地,反应器是高压釜、釜式反应器或者包括热交换器和脱气槽的脱气单元。此外,还可以有利地使用适于与脱气步骤同时组合的环化缩合的配备有通风口的挤出机。高压釜或釜式反应器是更优选的。然而,即使当使用任何其他反应器如配备有通风口的挤出机时,通过控制通风条件为更温和或通过省略通风或通过控制温度条件、桶的条件、螺杆形状和螺杆驱动条件,也可以在与使用高压釜或釜式反应器的相同反应条件下进行环化缩合。

[0130] 对于在与脱气步骤同时组合的环化缩合之前预先进行的环化缩合,优选使用 (i) 向含有在聚合步骤中形成的聚合物 (a) 和溶剂的混合物中加入催化剂,并加热混合物的方法, (ii) 未使用催化剂对混合物进行加热的方法。可以在加压下进行 (i) 和 (ii) 的方法。

[0131] 在内酯环化步骤中引入环化缩合系统内的“含有聚合物 (a) 和溶剂的混合物”可以是聚合步骤中得到的聚合反应混合物本身;或者通过除去溶剂,然后再次加入适于环化缩合的不同溶剂而得到的混合物。

[0132] 在与脱气步骤同时组合的环化缩合之前预先进行的环化缩合中可以加入的溶剂

没有特别限制。例如,溶剂包括芳香烃类,如甲苯、二甲苯、乙基苯;酮类,如甲基乙基酮、甲基异丁基酮;以及氯仿、DMSO 和四氢呋喃。优选的是使用与聚合步骤中所用相同的溶剂。

[0133] 上述方法 (i) 中加入的催化剂可以是常用的酯化催化剂或酯交换催化剂(如 p- 甲苯磺酸)以及碱性化合物、有机羧基盐、碳酸盐。优选的是上述有机磷化合物。催化剂的加入时间没有特别限制。催化剂可以在反应的开始时加入,或可以在反应过程中加入,或可以在这两个时间均加入。催化剂的加入量没有特别限制。优选地,按聚合物 (a) 质量计,催化剂的加入量优选为 0.001~5 质量%,更优选 0.01~2.5 质量%,再更优选 0.01~0.1 质量%,特别优选 0.05~0.5 质量%。方法 (i) 的加热温度和加热时间没有特别限制。加热温度优选不低于室温,更优选不低于 50° C;加热时间优选为 1~20 小时,更优选 2~10 小时。当加热温度很低或者当加热时间很短时,这是不利的,因为环化缩合的转化率可能降低。然而,当加热时间过长时,这也是不利的,因为树脂可能会着色或分解。

[0134] 对于上述方法 (ii),例如,可以使用利用耐压性釜式反应器原样加热在聚合步骤中得到的聚合反应混合物。加热温度优选不低于 100° C,更优选不低于 150° C。加热时间优选为 1~20 小时,更优选 2~10 小时。当加热温度很低或者当加热时间很短时,这是不利的,因为环化缩合的转化率可能降低。然而,当加热时间过长时,这也是不利的,因为树脂可能会着色或分解。

[0135] 上述方法 (i) 和 (ii) 根据条件可以在加压下进行反应。

[0136] 在与脱气步骤同时组合的环化缩合之前预先进行的环化缩合中,一部分溶剂在反应中自然挥发而不会带有问题。

[0137] 在与脱气步骤同时组合的环化缩合之前预先进行的环化缩合结束时,即,就在开始脱气步骤之前,动态 TG 测量中的 150~300° C 范围内的质量减少率优选至多 2%,更优选至多 1.5%,再更优选至多 1%。当质量减少率为至多 2% 时,后续与脱气步骤同时组合的环化缩合过程中,环化缩合反应性可以提高到足够高水平,从而得到的含内酯环的聚合物具有更好的物理性能。在环化缩合过程中,除了聚合物 (a) 之外,可以将任何其他热塑性树脂加到体系中。

[0138] 在聚合步骤中得到的聚合物 (a) 的分子链中的羟基和酯基团预先环化缩合以在一定程度上提高环化缩合反应转化率,在预先环化缩合后进行后续与脱气步骤同时组合的环化缩合的实施方案中,在预先环化缩合步骤中得到的聚合物(分子链中存在的至少一部分羟基和酯基团被环化缩合的聚合物)和溶剂可以被原样直接引入与脱气步骤同时组合的环化缩合的后续处理中;或在需要时,聚合物(分子链中存在的至少一部分羟基和酯基团被环化缩合的聚合物)可以被分离,再次加入溶剂,或者可以对聚合物进行任何其他处理,然后可以引入至后续与脱气步骤同时组合的环化缩合步骤。

[0139] 脱气步骤不总是同时与环化缩合结束,其可以在环化缩合结束的一段时间后终止。

[0140] 含内酯环的聚合物的重均分子量优选为 1,000~2,000,000,更优选 5,000~1,000,000,再更优选 10,000~500,000,特别优选 50,000~500,000。

[0141] 优选地,含内酯环的聚合物的动态 TG 测量中的 150~300° C 范围内的质量减少率为至多 1%,更优选至多 0.5%,再更优选至多 0.3%。

[0142] 由于含内酯环的聚合物具有高的环化缩合转化率,因此可以避免成形品中的气泡

或银纹等缺陷。此外,由于高的环化缩合转化率,因此内酯环结构可以被充分地引入聚合物中,因此得到的含内酯环的聚合物具有充分高的耐热性。

[0143] 优选地,当含内酯环的聚合物被制成 15 质量 % 的氯仿溶液时,着色指数 (YI) 为至多 6,更优选至多 3,再更优选至多 2,最优选至多 1。当着色指数 (YI) 不高于 6 时,可以防止聚合物着色并可以具有高透明性。

[0144] 优选地,含内酯环的聚合物的热质分析 (TG) 中 5% 的质量减少温度为不低于 330° C,更优选不低于 350° C,再更优选不低于 360° C。热质分析 (TG) 中 5% 的质量减少温度是热稳定性指标。当温度不低于 330° C 时,聚合物可以表现出充分的热稳定性。

[0145] 优选地,含内酯环的聚合物的玻璃态转变温度 (T_g) 不低于 115° C,更优选不低于 125° C,再更优选不低于 130° C,特别优选不低于 135° C,最优选不低于 140° C。

[0146] 优选地,含内酯环的聚合物中的残留挥发成分的总量为至多 1,500ppm,更优选至多 1,000ppm。当残留挥发成分的总量为至多 1,500ppm 时,可以有效地防止聚合物成形时聚合物分解造成的着色或形成气泡和银纹等成形缺陷。

[0147] 优选地,含内酯环的聚合物的注射模塑品的全光透过率,根据 ASTM-D-1003 方法测量为至少 85%,更优选至少 88%,再更优选至少 90%。全光透过率是透明性指标。

[0148] 本发明中使用的热塑性树脂膜包括含内酯环的聚合物作为主要成分,更具体而言,含内酯环的聚合物在膜中的量为优选 50~100 质量 %,更优选 60~100 质量 %,再更优选 70~100 质量 %,特别优选 80~100 质量 %。当含内酯环的聚合物的量低于 50 质量 % 时,本发明的效果是不充分的。

[0149] 热塑性树脂膜还可以包括含内酯环的聚合物之外的一种或多种聚合物,其他聚合物的例子包括烯烃系聚合物,如聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物和聚(4-甲基-1-戊烯);乙烯基卤化物型聚合物,如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯和聚氯乙烯树脂;丙烯酸酯型聚合物,如聚甲基丙烯酸甲酯;聚苯乙烯,如苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物;聚酯,如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯;聚酰胺,如尼龙 6、尼龙 66 和尼龙 610;聚缩醛;聚碳酸酯;聚苯醚;聚苯硫醚;聚醚酮;聚砜;聚醚砜;聚氧苯甲酯;聚酰胺酰亚胺;和橡胶聚合物,如含有聚丁二烯系橡胶和丙烯酸酯型橡胶的 ABS 和 ASA 树脂。

[0150] 其他聚合物在热塑性树脂膜中的量为优选 0~50 质量 %,更优选 0~40 质量 %,再更优选 0~30 质量 %,最优选 0~20 质量 %。

[0151] 各种添加剂可以加到热塑性树脂膜中。添加剂包括例如位阻苯酚系、含磷或含硫抗氧化剂;稳定剂,例如,耐光性稳定剂、耐候性稳定剂和热稳定剂;补强材料,例如,玻璃纤维和碳纤维;紫外线吸收剂,例如,水杨酸苯酯、(2,2'-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑和 2-羟基二苯甲酮;近红外线吸收剂;阻燃剂,例如,三(二溴丙基)磷酸酯、三烯丙基磷酸酯和氧化铈;抗静电剂,例如,阴离子、阳离子或非离子表面活性剂;着色剂,例如,无机颜料、有机颜料和染料;有机填料和无机填料;树脂改进剂;增塑剂;和润滑剂等。

[0152] 这些添加剂在热塑性树脂膜中的含量优选为 0~5 质量 %,更优选 0~2 质量 %,再更优选 0~0.5 质量 %。

[0153] 制造热塑性树脂膜的方法没有特别限制。例如,可以通过利用常规已知的方法充分混合含内酯环的聚合物和其他聚合物及添加剂,来制造热塑性树脂组合物,并使组合物

形成膜。可选择地,可以在不同容器中单独制备含内酯环的聚合物和其他聚合物及添加剂,混合它们得到均匀混合物,然后使混合物形成膜。

[0154] 首先,为制造热塑性树脂组合物,例如,可以利用常规已知的混合机如万能混合机预先共混上述膜材料,然后挤出捏合生成的混合物。在这种情况下,挤出捏合使用的混合机没有特别限制,可以使用常规已知的混合机,例如,挤出机,如单螺杆挤出机和双螺杆挤出机,以及加压捏合机。

[0155] 为成膜,例如,可以使用常规已知的成膜法,如溶液流延法、熔融挤出法、压延法和压缩成型法。在这些成膜法中,溶液流延法和熔融挤出法是优选的。

[0156] 溶液流延法中使用的溶剂的例子包括芳香族溶剂,例如,苯、甲苯和二甲苯;脂肪族烃,例如,环己烷和十氢萘;酯,例如,乙酸乙酯和乙酸丁酯;酮,例如,丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮;醇,例如,甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇;甲基溶纤剂、乙基溶纤剂和丁基溶纤剂;醚,例如,四氢呋喃和二噁烷;卤代烃,例如,二氯甲烷、氯仿和四氯化碳;二甲基甲酰胺;和二甲基亚砷。这些溶剂可以单独使用或者一种或多种可以组合使用。

[0157] 溶液流延法的装置的例子包括滚筒式流延机、带式流延机和旋涂机。

[0158] 熔融挤出法可以根据 T 型模具法或胀大法进行,其中成膜温度优选为 150~350° C,更优选 200~300° C。

[0159] 根据使用 T 型模具的熔融挤出方法,T 型模具与已知的单螺杆挤出机或双螺杆挤出机的末端连接,并卷取挤出的膜,得到卷状的膜。可以控制卷取辊的温度以在挤出方向拉伸膜,换句话说,单轴拉伸膜。可以在挤出方向的垂直方向拉伸膜,换句话说,可以对膜进行逐次双轴拉伸或同时双轴拉伸处理。

[0160] 热塑性树脂膜可以是未拉伸的膜或拉伸的膜;热塑性树脂膜可以是同时双轴拉伸的膜或逐次双轴拉伸的膜。通过进行双轴拉伸处理,膜的机械强度可以提高,并且膜性能可以提高。通过将其他热塑性树脂加到含有内酯环的聚合物作为主要成分的热塑性树脂膜中,可以防止将要进行拉伸处理的膜的延迟增大,并且即使进行拉伸处理,也可以得到光学各向同性膜。

[0161] 优选地,拉伸在用作膜原料的聚合物的玻璃态转变温度附近的温度下进行。具体而言,拉伸温度优选为(玻璃态转变温度-30° C)至(玻璃态转变温度+100° C),更优选(玻璃态转变温度-20° C)至(玻璃态转变温度+80° C)。当拉伸温度不低于(玻璃态转变温度-30° C)时,可以在充分拉伸倍率下拉伸膜;当拉伸温度不高于(玻璃态转变温度+100° C)时,树脂可以良好流动足以进行稳定的拉伸。

[0162] 由面积比定义的拉伸倍率优选为 1.1~25 倍,更优选 1.3~10 倍。当拉伸倍率为至少 1.1 倍时,拉伸膜的韧性增大;相反地,当拉伸倍率为至少 25 倍时,随拉伸倍率的增加,拉伸效果提高。

[0163] 拉伸速度(一个方向)优选为 10~20,000%/min,更优选 100~10,000%/min。当拉伸速度为至少 10%/min 时,获得充分拉伸倍率的时间缩短,由此可以降低制造成本。相反,当拉伸速度为至多 20,000%/min 时,可以防止拉伸的膜破断。

[0164] 为稳定拉伸的膜的光学各向同性和机械强度,可以对拉伸的膜进行热处理,如退火处理。热处理可以在用于热处理常规拉伸的膜的一般条件下进行。

[0165] 在本发明中用作支持体的聚合物膜的厚度优选为 5 μm~200 μm,更优选

10 μm ~100 μm 。当厚度小于 5 μm 时,膜的强度可能变差,在进行耐久性测试时,膜可能显著卷曲;但当厚度大于 200 μm 时,膜的透明性可能变差,膜的透湿性变低,使得在使用水系粘合剂时,水的干燥速度变慢。

[0166] 热塑性树脂膜优选表面湿张力为至少 40mN/m,更优选至少 50mN/m,再更优选至少 55mN/m。当表面湿张力为至少 40mN/m 时,热塑性树脂膜和任何其他层例如偏振元件等之间的粘合强度可以进一步增强。为控制表面湿张力,例如,膜可以进行常规已知的表面处理,如电晕放电处理、等离子体处理、臭氧喷射、紫外线照射、火焰处理或化学处理。

[0167] 热塑性树脂膜可以含有各种添加剂。例如,用于降低膜的面内延迟和 / 或厚度方向延迟的延迟控制剂可以加到膜中。向膜中加入这种延迟控制剂并任选地拉伸膜可以使膜具有所需的光学特性。

[0168] (粘合剂层)

[0169] 在本发明中,优选地,粘合剂层形成在热塑性树脂膜的表面上,用于增强热塑性树脂膜与偏振元件的粘合性。优选地,粘合剂层由聚氨酯树脂组合物(包括含有聚氨酯树脂和 / 或能够在反应后提供聚氨酯的前体的组合物)和 / 或含有含氨基的聚合物的组合物(在此及后,将这些称作“粘合剂层-涂布组合物”)形成。该组合物被制备成涂布液,涂布在热塑性树脂膜的至少一个表面上,并干燥 / 固化或干燥形成目标粘合剂层。

[0170] 粘合剂层的厚度优选为 0.01~10 μm 左右,更优选 0.05~3 μm 左右,再更优选 0.1~1 μm 左右。当粘合剂层的厚度落入上述范围内时,这是优选的,因为粘合性充分,此外,在耐水性或耐湿性测试中,偏振元件难于脱色或变色。

[0171] 形成粘合剂层中使用的含有聚氨酯树脂或能够在反应后提供聚氨酯树脂的前体的组合物和含氨基的聚合物以及形成粘合剂层的方法记载在 JPANo. 2007-127893 的段落 [0124] ~ [0175] 中,本发明中的粘合剂层的材料和形成层的方法可以参照其中的说明。

[0172] 为控制表面湿张力,热塑性树脂膜的表面或任选形成的粘合剂层的表面可以进行常规已知的表面处理,如电晕放电处理、等离子体处理、臭氧喷射、紫外线照射、火焰处理或化学处理。

[0173] (偏振元件)

[0174] 本发明中使用的偏振片的偏振元件可以是含碘偏振膜、含二色染料偏振膜或多烯系偏振膜。碘系偏振膜和含染料偏振膜通常可使用聚乙烯醇膜制造。

[0175] (第二保护膜)

[0176] 优选地,除了热塑性树脂膜之外,本发明中使用的偏振片具有第二保护膜。第二保护膜贴合到未贴合热塑性树脂膜的偏振元件表面上。第二保护膜可以由与热塑性树脂膜相同的膜形成,或可以是任何其他聚合物膜,或纤维素酰化物膜、聚碳酸酯膜、降冰片烯系膜等。

[0177] (粘合剂)

[0178] 在制造本发明中使用的偏振片时,可以使用粘合剂将热塑性树脂膜或第二保护膜贴合到偏振元件。更优选地,上述粘合剂层形成在热塑性树脂膜的表面上,然后用粘合剂将粘合剂层贴合到其他层上。适用的粘合剂的例子包括 PVA 粘合剂、聚氨酯粘合剂、丙烯酸酯粘合剂和异氰酸酯粘合剂。这些粘合剂可以单独使用,或者一种或多种组合使用。在这些粘合剂中,特别优选的是聚氨酯粘合剂和异氰酸酯粘合剂。粘合剂的形态没有特别限制。例

如,可以使用各种类型的粘合剂,如溶剂系粘合剂、水系粘合剂和非溶剂粘合剂。

[0179] 聚氨酯粘合剂、异氰酸酯粘合剂和用于它们的反应催化剂和添加剂及使用量详细记载在 JPA No. 2007-12789 的段落 [0174] ~ [0194] 中,本发明中使用的粘合剂可以参照其中的说明。

[0180] (其他功能层)

[0181] 本发明中使用的偏振片可以具有各种功能层,例如,防眩光层、防污层如光催化剂层、硬涂层、抗反射层、紫外线阻断层、热射线阻断层、电磁波阻断层、气体阻挡层等。用于形成它们的材料详细记载在 JPA No. 2006-96960,段落 [0060] ~ [0065] 中,在本发明中形成各种功能层的材料可以参照其中的说明。

[0182] (另一个偏振片)

[0183] 可以与具有热塑性树脂膜的偏振片一起使用的偏振片没有特别限制。可以使用相似地具有热塑性树脂膜的偏振片,或仅具有其他聚合物膜的保护膜的偏振片,例如,纤维素酰化物膜、聚碳酸酯膜或降冰片烯系膜可以使用。优选使用均具有热塑性树脂膜的两个偏振片,这样可以增强本发明的效果。在一个偏振片具有热塑性树脂膜的实施方案中,优选其配置作为背面侧的偏振片(图 1 中的 PLb)。

[0184] 本发明的液晶显示装置不限于图 1 中所示的构成,可以具有其他部件。例如,滤色器可以配置在液晶单元和偏振膜之间。如后面将要说明的,其他光学补偿膜可以配置在液晶单元和偏振片之间。在该装置是透射型装置的实施方案中,冷阴极或热阴极荧光管、带有发光二极管的光源、场发射元件或电致发光元件可以配置在背面。本发明的液晶显示装置可以是反射型装置。在这种情况下,仅有一个本发明的偏振片可以配置在观察侧,反射膜配置在液晶单元的背面侧或者液晶单元下侧基板的内表面。显然,使用上述光源的正面光可以设置在液晶单元的观察侧。

[0185] 本发明的液晶显示装置包括直视型装置、图像投影型装置和调光型装置。本发明特别有效地适用于有源矩阵液晶显示装置,包括 3 端子或 2 端子半导体元件,如 TFT 或 MIM。显然,本发明也可有效地适用于无源矩阵液晶显示装置,如被称作时间分割驱动装置的 STN 型代表的装置。

[0186] 实施例

[0187] 下面结合以下实施例更具体地说明本发明,其中可以对材料和试剂、用量和比例、处理内容和处理过程在本发明的精神和范围内作出各种变化和修改。因此,本发明的范围不应被解释为限于以下实施例。

[0188] [制备 IPS- 模式液晶单元]

[0189] 在一个玻璃基板上,配置电极,使得相邻电极之间的距离可以为 $20\mu\text{m}$,用作取向膜的聚酰亚胺膜设置于其上,进行摩擦处理。聚酰亚胺膜设置在单独准备的另一个玻璃基板的一个表面上,摩擦成为取向膜。叠置这两个玻璃基板,使得它们的取向膜彼此面对,它们的距离(间隙; d)可以为 $3.9\mu\text{m}$,将它们贴合在一起,使得两个玻璃基板的摩擦方向保持相互平行;然后在两个基板之间封入折射率各向异性(Δn)为 0.0769 和正介电各向异性($\Delta\epsilon$)为 4.5 的向列相液晶组合物。液晶层的 $d \cdot \Delta n$ 为 300nm。

[0190] [制备偏振片 PL1~PL6]

[0191] (制备热塑性树脂膜 F1)

[0192] 参考 JPA No. 2006-96960 的“实施例”中记载的制造例,制备热塑性树脂膜 F1。具体而言,根据下述方法制备膜。

[0193] 将 9000g 甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 1000g 2-(羟基甲基)丙烯酸甲酯 (MHMA), 10000g 4-甲基-2-戊酮(甲基异丁基酮, MIBK) 和 5g 正十二烷基硫醇加到配备有搅拌器、温度传感器、冷凝管和氮气引入管的 30 升反应器中,向其中引入氮气,加热到 105° C,并且当回流时,向其中加入 5.0g 聚合引发剂,叔丁基过氧化异丙基碳酸酯 (Akzo Chemical 的商品名, Kayacarbon Bic-7),同时滴加包括 100g 叔丁基过氧化异丙基碳酸酯和 230g MIBK 的溶液,历时 4 小时,在回流下(约 105~120° C)进行溶液聚合,进一步熟化 4 小时。

[0194] 将 30g 磷酸硬脂酯/磷酸二硬脂酯混合物 (Sakai Chemical 的商品名, Phoslex A-18) 加到得到的聚合物溶液中,在回流下(约 90~120° C)进行闭环缩合 5 小时。接下来,将通过上述闭环缩合得到的聚合物溶液加到带通风口的双螺杆挤出机中($\phi=29.75\text{mm}$, $L/D=30$),桶温 260° C,转速 100rpm, 13.3~400hPa (10~300mmHg) 的减压下,具有 1 个后通风口和 4 个前通风口,换算为树脂量的进料速率为 2.0kg/hr,在挤出机中,在脱气下再进行闭环缩合,然后挤出得到透明小球 (1A)。

[0195] 根据 JPA No. 2006-96960 中记载的方法,分析得到的小球 (1A) 的各种物理性能,这些被确认是根据 JPA No. 2006-96960 的实施例制造的小球 1A。

[0196] 使用 20mm ϕ 双螺杆挤出机,将制造例 1 中得到的小球 (1A) 通过宽度 150mm 的涂布悬挂型 T 模具熔融挤出,从而制得厚度约 100 μm 的膜 F1。膜 F1 如下:

[0197] $\text{Re}(630)=0.6\text{nm}$,

[0198] $\text{Rth}(630)=-1.7\text{nm}$,

[0199] $|\text{Re}(400)-\text{Re}(700)|=0.1\text{nm}$, 和

[0200] $|\text{Rth}(400)-\text{Rth}(700)|=1.0\text{nm}$;

[0201] 该膜满足上式 (I) 和 (II)。此外,膜 F1 如下:

[0202] $|\text{Re}\{50\}-\text{Re}\{25\}|=1\text{nm}$,

[0203] $|\text{Rth}\{50\}-\text{Rth}\{25\}|=2\text{nm}$,

[0204] $|\text{Re}[80]-\text{Re}[10]|=0\text{nm}$, 和

[0205] $|\text{Rth}[80]-\text{Rth}[10]|=0.5\text{nm}$;

[0206] 该膜满足所有上式 (III)~(VI)。

[0207] (制备 ZRF 膜 F2)

[0208] 市售的纤维素乙酸酯膜 (ZRF80s, FUJIFILM 制,下面称作“ZRF 膜”)用作聚合物膜 F2。膜 F2 如下:

[0209] $\text{Re}(630)=1\text{nm}$,

[0210] $\text{Rth}(630)=-7\text{nm}$,

[0211] $|\text{Re}(400)-\text{Re}(700)|=2\text{nm}$, 和

[0212] $|\text{Rth}(400)-\text{Rth}(700)|=15\text{nm}$;

[0213] 并且该膜如下:

[0214] $|\text{Re}\{50\}-\text{Re}\{25\}|=3\text{nm}$,

[0215] $|\text{Rth}\{50\}-\text{Rth}\{25\}|=10\text{nm}$,

[0216] $|\text{Re}[80]-\text{Re}[10]|=0.3\text{nm}$, 和

[0217] $|R_{th}[80]-R_{th}[10]|=16\text{nm}$ 。

[0218] (制备 TAC 膜 F3)

[0219] 市售的纤维素乙酸酯膜 (Fujitac TD80UF, FUJIFILM 制, 下面称作“TAC 膜”) 用作聚合物膜 F3。膜 F3 如下:

[0220] $Re(630)=1\text{nm}$,

[0221] $R_{th}(630)=38\text{nm}$,

[0222] $|Re(400)-Re(700)|=0.8\text{nm}$, 和

[0223] $|R_{th}(400)-R_{th}(700)|=20\text{nm}$ 。

[0224] (偏振膜)

[0225] 处理拉伸的聚乙烯醇膜以吸附碘, 其用作偏振膜。

[0226] (制备偏振片 PL1)

[0227] 将异氰酸酯系粘合剂涂布到热塑性树脂膜 F1 的表面上, 将 PVA 系粘合剂涂布到 TAC 膜 F3 的表面上; 偏振膜夹在这些膜之间, 利用加压辊挤出多余的粘合剂, 以湿叠置方式叠置。接下来, 加热干燥, 制得偏振片。

[0228] (制备偏振片 PL2)

[0229] 将 PVA 系粘合剂涂布到 ZRF 膜 F2 的表面, 将 PVA 系粘合剂涂布到 TAC 膜 F3 的表面; 偏振膜夹在这些膜之间, 利用与上述相同方式形成偏振片。

[0230] (制备偏振片 PL3)

[0231] 将 PVA 系粘合剂涂布到两个 TAC 膜 F3 的表面; 偏振膜夹在这些膜之间, 利用与上述相同方式形成偏振片。

[0232] [制备 IPS- 模式液晶显示装置]

[0233] 制造与图 1 所示具有相同构成的液晶显示装置。具体而言, 根据下述方法制造。

[0234] 将面板侧偏振片 PLa 和背面侧偏振片 PLb 贴合到上面制备的 IPS- 模式液晶单元的表面和背面, 如图 1 所示的各种偏振片组合, 从而制得液晶显示装置 LCD1~LCD6。偏振片 PL1 和 PL2 配置成使得其液晶单元侧保护膜可以是热塑性树脂膜 F1 或 ZRF 膜。

[0235] [评价]

[0236] 对这样制得的液晶显示装置 LCD1~LCD6 进行评价, 如下:

[0237] 将各液晶显示装置放置在温度 25°C 和湿度 60% 下 1 小时, 然后放置在温度 80°C 和湿度 10% 下 1 小时; 进行测试, 评价在黑状态时从倾斜方向观察到的色迁移程度和正面 (法线方向) 的黑亮度。评价标准如下所示。结果示于表 1。

[0238] 色迁移:

[0239] AA: 完美, 没有色迁移。

[0240] A: 没有色迁移。

[0241] B: 观察到一些色迁移, 但处于可接受的水平。

[0242] C: 观察到色迁移。

[0243] 正面黑亮度:

[0244] AA: 完美, 没有正面光漏, 并且没有 CR 下降。

[0245] A: 没有正面光漏, 并且没有 CR 下降。

[0246] B: 有一些光漏, 但很少 CR 下降。

[0247] C:显著的正面光漏,具有CR下降。

[0248] 表 1

LCD	显示侧偏振片 PLa	背光侧偏振片 PLb	评价	
			色迁移	正面黑亮度
LCD1	PL1	PL1	AA	AA
LCD2	PL2	PL1	AA	A
LCD3	PL3	PL1	AA	B
LCD4	PL1	PL2	B	A
LCD5	PL2	PL2	B	B
LCD6	PL3	PL3	C	C

[0250] 使用 20mm ϕ 双螺杆挤出机,将小球 (1A) 通过宽度 150mm 的涂布悬挂型 T 模具熔融挤出,同时改变熔融挤出时的厚度、温度、湿度和拉伸条件,从而制得具有下表所示光学特性的热塑性树脂膜 F10~F34。

[0251] 使用已知流延法中的三乙酰基纤维素,通过改变厚度、温度、湿度和拉伸条件,制得具有下表所示光学特性的比较用三乙酰基纤维素膜 F50~F53。

[0252] 表 2

膜 No.	延迟				延迟随温度的 变化		延迟随湿度的 变化	
	Re(630) (nm)	Rth(630) (nm)	ΔRe^*1 (nm)	ΔRth^*2 (nm)	Re*3 (nm)	Rth*4 (nm)	Re*5 (nm)	Rth*6 (nm)
10	-8	-23	-3	15	-1	7	1	9
11	-8	-12	-3	15	0	3	0	-3
12	-8	-2	-3	15	-1	-4	3	2
13	-8	6	-3	15	1	5	-1	8
14	-8	21	-3	15	3	1	-4	0
15	-3	-23	-3	15	2	6	0	-1
16	-3	-12	-3	15	2	-4	2	-7
17	-3	-2	-3	15	-3	-8	4	1

[0254]	18	-3	6	-3	15	1	3	3	6
	19	-3	21	-3	15	0	0	-1	-4
	20	0.5	-23	-3	15	3	2	2	-8
	21	0.5	-12	-3	15	-1	9	-3	3
	22	0.5	-2	-3	15	-4	-3	1	-4
	23	0.5	6	-3	15	0	-4	0	0
	24	0.5	21	-3	15	2	8	-2	3
	25	4	-23	-3	15	4	0	-3	0
	26	4	-12	-3	15	4	-1	0	2
	27	4	-2	-3	15	0	-7	1	9
	28	4	6	-3	15	-2	3	2	7
	29	4	21	-3	15	-3	4	-1	3
	30	9	-23	-3	15	0	-2	-2	-4
	31	9	-12	-3	15	1	-5	-1	5
	32	9	-2	-3	15	-3	-9	1	3
	33	9	6	-3	15	-1	5	3	5
	34	9	21	-3	15	-2	4	1	4
	50	-8	-30	-3	15	-1	7	1	9
	51	-8	-23	-3	50	-1	7	1	9
	52	-20	-23	-3	15	-1	20	1	9
	53	-8	-23	-15	15	-1	7	15	20

[0255] *1 : | Re (400) - Re (700) |

[0256] *2 : | Rth (400) - Rth (700) |

[0257] *3 : | Re {50} - Re {25} |

[0258] *4 : | Rth {50} - Rth {25} |

[0259] *5 : | Re [80] - Re [10] |

[0260] *6 : | Rth [80] - Rth [10] |

[0261] 按与偏振片 PL1 相同方式制备偏振片 PL10~PL34, 然而, 对于上述热塑性树脂膜, 分别使用热塑性树脂膜 F10~F34 代替热塑性树脂膜 F1。

[0262] 按与偏振片 PL2 相同方式制备偏振片 PL50~PL53, 然而, 对于上述三乙酰基纤维素膜, 分别使用三乙酰基纤维素膜 F50~F53 代替 TAC 膜 F3。

[0263] 使用偏振片 PL10~PL34 和 PL50~PL53 中的两个, 制造与图 1 所示具有相同构成的液晶显示装置。具体而言, 作为面板侧偏振片 PLa 和背面侧偏振片 PLb, 将相同偏振片贴合到上面制备的 IPS- 模式液晶单元的表面和背面, 从而制得液晶显示装置 LCD10~LCD34 和 LCD50~LCD53。偏振片配置成使得其液晶单元侧保护膜可以分别是各个热塑性树脂膜, 热塑性树脂膜 F10~F34 或三乙酰基纤维素膜 F50~F53。

[0264] 按上述相同方式对这样制得的液晶显示装置进行评价。结果示于下表。

[0265] 表 3

[0266]

LCD No.	PLa	PLb	评价	
			色迁移	正面黑亮度
LCD10	PL10	PL10	A	A
LCD11	PL11	PL11	AA	A
LCD12	PL12	PL12	AA	A
LCD13	PL13	PL13	AA	A
LCD14	PL14	PL14	A	A
LCD15	PL15	PL15	A	AA
LCD16	PL16	PL16	AA	AA
LCD17	PL17	PL17	AA	AA
LCD18	PL18	PL18	AA	AA
LCD19	PL19	PL19	A	AA
LCD20	PL20	PL20	A	AA
LCD21	PL21	PL21	AA	AA
LCD22	PL22	PL22	AA	AA
LCD23	PL23	PL23	AA	AA
LCD24	PL24	PL24	A	AA
LCD25	PL25	PL25	A	AA
LCD26	PL26	PL26	AA	AA
LCD27	PL27	PL27	AA	AA
LCD28	PL28	PL28	AA	AA
LCD29	PL29	PL29	A	AA
LCD30	PL30	PL30	A	A
LCD31	PL31	PL31	AA	A
LCD32	PL32	PL32	AA	A
LCD33	PL33	PL33	AA	A
LCD34	PL34	PL34	A	A
LCD50	PL50	PL50	C	A
LCD51	PL51	PL51	C	A
LCD52	PL52	PL52	C	C
LCD53	PL53	PL53	C	A

[0267] 工业实用性

[0268] 根据本发明,可以提供一种液晶显示装置,尤其是 IPS- 模式液晶显示装置,其没有因温度或湿度变化引起的显示性能波动问题。

[0269] 还可以提供一种液晶显示装置,尤其是 IPS- 模式液晶显示装置,其没有依赖于环境湿度和温度而使倾斜方向色迁移和正面对比度下降等问题。

[0270] 相关申请的交叉引用

[0271] 本申请要求 2007 年 9 月 27 日提交的日本专利申请 No. 2007-251971 和 2008 年 3 月 28 日提交的日本专利申请 No. 2008-085530 的优先权,在这里并入它们的全部内容援引加入。

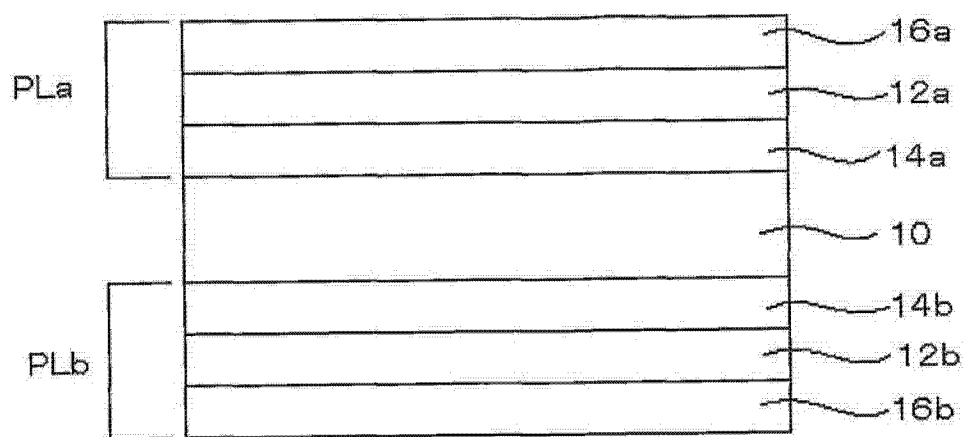


图 1

专利名称(译)	液晶显示装置		
公开(公告)号	CN102707488A	公开(公告)日	2012-10-03
申请号	CN201210197061.2	申请日	2008-09-26
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	保田浩太郎		
发明人	保田浩太郎		
IPC分类号	G02F1/1335 G02F1/13363 G02B5/30		
CPC分类号	G02F2202/40 G02F1/133528 C09K19/04 G02F2001/133637 G02F2203/60 G02F1/13363 G02F1/134363 G02B5/3083		
代理人(译)	柴丽敏 于辉		
优先权	2008085530 2008-03-28 JP 2007251971 2007-09-27 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开一种液晶显示装置，其包含偏振片，所述偏振片包含偏振元件和含有含内酯环的聚合物并满足下式(I)和(II)的热塑性树脂膜：(I) $0 \leq |\text{Re}(630)| \leq 10$ ，和 $|\text{Rth}(630)| \leq 25$ (II) $|\text{Re}(400) - \text{Re}(700)| \leq 10$ ，和 $|\text{Rth}(400) - \text{Rth}(700)| \leq 35$ 其中 $\text{Re}(\lambda)$ 代表波长 λnm 下的面内延迟(nm)；和 $\text{Rth}(\lambda)$ 代表波长 λnm 下的厚度方向延迟(nm)。

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