

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02819517.5

[51] Int. Cl.

G02F 1/13363 (2006.01)

G02F 1/1335 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100347596C

[22] 申请日 2002.10.4 [21] 申请号 02819517.5

[30] 优先权

[32] 2001.10.4 [33] JP [31] 308652/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/010379 2002.10.4

[87] 国际公布 WO2003/032061 英 2003.4.17

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.2

[73] 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 伊藤洋士

[56] 参考文献

JP 10 - 293211 A 1998.11.4

JP 2001 - 264524 A 2001.9.26

US 6064524 A 2000.5.16

JP 9 - 292522 A 1997.11.11

JP 2001 - 100044 A 2001.4.13

JP 2001 - 242462 A 2001.9.7

CN 1281157 A 2001.1.24

US 5667854 A 1997.9.16

JP 2000 - 330106 A 2000.11.30

US 5855971 A 1999.1.5

JP 2001 - 42127 A 2001.9.26

审查员 钟焱鑫

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

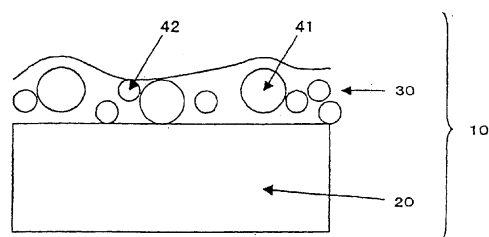
权利要求书 3 页 说明书 45 页 附图 1 页

[54] 发明名称

透射型液晶显示器

[57] 摘要

一种透射型的液晶显示器，它依次包括一个光源、一个偏振薄膜、一个液晶元件和另一个偏振薄膜。在所述液晶元件和光源侧的所述偏振薄膜之间或者在所述液晶元件和显示侧的所述偏振薄膜之间还提供一光学补偿薄片。所述光学补偿薄片包括一个透明载体和一个光学各向异性层。该光学各向异性层含有一种具有盘形平面的盘形化合物。该盘形平面从载体表面的一个表面以一角度倾斜。该角度沿光学各向异性层的深度方向变化。该液晶显示器具有 0.05 或更小的色度差值 (ΔC_{uv})，该差值是在正面观看的图象和向右或向左以 60° 的视角观看的图象之间测定的。



1、一种透射型的液晶显示器，它依次包括一个光源、一个偏振薄膜、一个液晶元件和另一个偏振薄膜，在所述液晶元件和光源侧的所述偏振薄膜之间或者在所述液晶元件和显示侧的所述偏振薄膜之间还提供一光学补偿薄片，所述光学补偿薄片包括一个透明载体和一个光学各向异性层，所述光学各向异性层含有一种具有盘形平面的盘形化合物，所述盘形平面从载体表面的一个表面以沿光学各向异性层的深度方向变化的角度倾斜，其中所述液晶显示器在正面观看的图象和向右或向左以 60° 的视角观看的图象之间具有 0.05 或更小的色度差值，其中在显示侧的所述偏振薄膜的显示侧表面上提供有一个漫射薄膜，所述漫射薄膜具有一漫射层，在该漫射层中在透明树脂中分散有第一和第二透明细粒，所述第一透明细粒的平均粒径在 $0.6\text{-}1.8\text{ }\mu\text{m}$ 的范围内，所述第二透明细粒的平均粒径在 $2.2\text{-}4.7\text{ }\mu\text{m}$ 的范围内，所述第一和第二透明细粒具有与透明树脂的折光率不同的折光率，其中所述第一和第二透明细粒是塑料珠，并且所述透明细粒与透明树脂之间的折光率差值在 0.02-0.15 的范围内。

2、如权利要求 1 所述的液晶显示器，其中所述漫射薄膜具有 40% 或更大的浊度值。

3、如权利要求 1 所述的液晶显示器，其中在所述漫射层上提供一低折光率层作为防反射层，所述低折光率层具有 1.35-1.45 的折光率。

4、如权利要求 3 所述的液晶显示器，其中所述低折光率层由一包含无机细粒和含氟化合物的经热或电离辐射而交联的硬化组合物

制成。

5、如权利要求 1 所述的液晶显示器，其中所述漫射薄膜在 450-650 nm 的波长范围内显示 2.5%或更小的积分球反射比。

6、如权利要求 1 所述的液晶显示器，其中所述光学补偿薄片的透明载体是乙酸纤维素酯薄膜，所述薄膜包括乙酸含量为 59.0-61.5% 的乙酸纤维素酯以及一种具有至少两个芳环的芳族化合物，每 100 重量份的乙酸纤维素酯中含有 0.01-20 重量份的所述芳族化合物，所述薄膜具有在 0-200 nm 的范围内的由下式(I)定义的 R_e 延迟值和 在 70-400 nm 的范围内的由下式(II)定义的 R_{th} 延迟值：

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

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

其中 n_x 是沿薄膜平面内慢轴方向的折光率， n_y 是沿薄膜平面内前进轴方向的折光率， n_z 是沿薄膜深度方向的折光率，并且 d 是薄膜的厚度。

7、如权利要求 6 所述的液晶显示器，其中所述乙酸纤维素酯薄膜由含有选自如下溶剂的溶液形成：具有 3-12 个碳原子的醚、具有 3-12 个碳原子的酮、和具有 3-12 个碳原子的酯。

8、如权利要求 6 所述的液晶显示器，其中所述乙酸纤维素酯薄膜包括两层或多层，它们是按照共浇注法形成的。

9、如权利要求 1 所述的液晶显示器，其中所述液晶元件是 TN 型或 OCB 型。

10、如权利要求 1 所述的液晶显示器，其中所述第一透明细粒的平均粒径是 $0.7\text{-}1.6\ \mu\text{m}$ ，所述第二透明细粒的平均粒径是 $2.4\text{-}4.5\ \mu\text{m}$ 。

11、如权利要求 1 所述的液晶显示器，其中所述漫射层还包含无机填料，所述无机填料包括尺寸为 $0.5\ \mu\text{m}$ 或更小的颗粒。

透射型液晶显示器

技术领域

本发明涉及一种透射型液晶显示器，它几乎不反射外部光，并具有大的视角。

背景技术

一个液晶显示器通常包括一个偏振片和一个液晶元件。

最广泛使用的显示器是 TN 型的 TFT 液晶显示器。日本专利临时公开号 8(1996)-50206、7(1995)-191217 和欧洲专利号 0911656A2 公开了一种显示高质量图象的 TN 型的 TFT 液晶显示器，其中在偏振片和液晶元件之间提供一光学补偿薄片。

然而，当向下看该屏幕时，该 TFT 液晶显示器所显示的图象的阶度经常颠倒。而且，该屏幕反射来自外面的光，从而使图象质量受损。而且，图象的色度取决于观看屏幕的视角。

发明概述

本发明的一个目的是提供一种液晶显示器，它具有含液晶化合物的光学各向异性层。所述光学各向异性层使得适合观看显示器的视角变宽。

本发明的另一目的是一种液晶显示器，其在防止向下观看显示器时的阶度颠倒方面有所改进。

本发明的再一目的是提供一种液晶显示器，其防止了对周围景物的反射。

本发明的再一目的是提供一种液晶显示器，其显著提高了色度的

视角依赖性。

本发明提供了一种透射型的液晶显示器，它依次包括一个光源、一个偏振薄膜、一个液晶元件和另一个偏振薄膜，在所述液晶元件和光源侧的所述偏振薄膜之间或者在所述液晶元件和显示侧的所述偏振薄膜之间还提供有一光学补偿薄片，所述光学补偿薄片包括一个透明载体和一个光学各向异性层，所述光学各向异性层含有一具有盘形(discotic)平面的盘形化合物，所述盘形平面从载体表面的一个表面以沿光学各向异性层的深度方向变化的角度倾斜，其中所述液晶显示器在正面观看的图象和向右或向左以 60° 的视角观看的图象之间具有 0.05 或更小的色度差值(ΔC_{uv})。

在显示侧的偏振薄膜的显示侧表面上提供一漫射器件。所述漫射器件是具有一漫射层的漫射薄膜，其中在透明树脂中分散有透明细粒，所述透明细粒具有与透明树脂的折光率不同的折光率。所述透明细粒与透明树脂之间的折光率差值优选在 0.02-0.15 的范围内。所述透明细粒的平均粒径优选在 0.5-2.0 μm 的范围内。所述漫射薄膜优选具有 40%或更大的浊度值。

优选在所述漫射层上提供一低折光率层作为防反射层，所述低折光率层具有 1.35-1.45 的折光率。所述低折光率层优选由一包含无机细粒和含氟化合物的经热或电离辐射而交联的硬化组合物制成。

所述漫射薄膜在 450-650 nm 的波长范围内优选显示 2.5%或更小的积分球反射比。

所述光学补偿薄片的透明载体优选是乙酸纤维素酯薄膜，所述薄膜包括乙酸含量为 59.0-61.5%的乙酸纤维素酯以及一种具有至少两个芳环的芳族化合物，该芳族化合物的量是每 100 重量份的乙酸纤维素酯中含有 0.01-20 重量份，所述薄膜具有在 0-200 nm 的范围内的由下式(I)定义的 R_e 延迟值和 在 70-400 nm 的范围内的由下式(II)定义的 R_{th} 延迟值：

$$(I) Re = (n_x - n_y) \times d$$

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

其中 n_x 是沿薄膜平面内慢轴方向的折光率, n_y 是沿薄膜平面内前进轴方向的折光率, n_z 是沿薄膜深度方向的折光率, 并且 d 是薄膜的厚度。

所述乙酸纤维素酯薄膜优选由含有选自如下溶剂的溶液形成的: 具有 3-12 个碳原子的醚、具有 3-12 个碳原子的酮、和具有 3-12 个碳原子的酯。所述乙酸纤维素酯薄膜优选包括两层或多层, 它们是按照共浇注(co-casting)法形成的。

所述液晶元件优选是 TN 型或 OCB 型。

所述透射型液晶显示器通常包括盘状光源。

所述液晶元件通常包括一对隔着缝隙面对面放置的玻璃基片。每一基片在其内表面上有一透明导电电极。在这对基片之间, 加入液晶化合物。

所述光学补偿薄片可以安装在液晶元件与光源侧偏振薄膜之间以及液晶元件与观察者侧偏振薄膜之间。

具有盘形结构的化合物通常是一种盘形液晶化合物或其聚合聚合物。

在所述液晶显示器中, 盘形平面与载体表面之间的角度优选沿光学各向异性层的深度方向随着与该层底部的距离的增加而增加。

所述角度优选在 $5-85^\circ$ 的范围内变化。

所述角度的最小值优选在 $0-85^\circ$ 的范围内, 更优选在 $5-40^\circ$ 的范围内。所述角度的最大值优选在 $5-90^\circ$ 的范围内, 并优选在 $30-85^\circ$ 的范围内。

优选在光学各向异性层与透明载体之间提供一取向层。

优选成对基片中的一个基片具有一(透明)像素电极, 另一个基片优选具有透明反电极和滤色片。所述(透明)像素电极优选包括 TFT(薄

-膜-晶体管)或 MIM(金属-绝缘体-金属)作为非线性活性设备。

成对偏振薄膜的两个吸收轴优选彼此垂直相交,并且所述液晶元件以常时亮态模式工作。

成对偏振薄膜的两个吸收轴也优选彼此平行放置,并且所述液晶元件以常时低亮度模式工作。

所述光学各向异性层优选具有最小延迟,其绝对值不为 0 并且沿偏离光学补偿薄片法线的方向观察。液晶元件的基片优选具有在一定方向经受摩擦处理的取向表面,并将该光学补偿薄片放置以便所述摩擦方向可以与通过将具有最小延迟的方向投影到该元件上所获得的方向成 90°-270°的角度。

附图说明

图 1 是漫射薄膜的截面示意图。

发明详述

(色度的视角依赖性)

图象的色度优选以 Luv 坐标表示,以便直观地表达差值。色度的感觉差值可以根据下式定义的 Cuv 值评价:

$$Cuv = (u^{*2} + v^{*2})^{1/2}$$

$$u^* = u - u_0$$

$$V^* = V - V_0$$

(u、v): 正面观察到的图象的色度,

(u₀、v₀): 向右或向左以 60°的视角观察到的图象的色度。

色度差值 Cuv 优选是 0.04 或更小,更优选 0.03 或更小,最优选 0.02 或更小。如果该 Cuv 是 0.04 或更小,那么事实上没有问题。如果该 Cuv 是 0.02 或更小,那么该色度差值不能用肉眼识别。

(漫射器件)

所述液晶显示器优选有一漫射器件,它更优选是在显示侧上的漫射薄膜。折射或者散射光的薄膜都可用作漫射薄膜。该薄膜的实例包括一包含微小透镜的微小透镜薄膜、透镜薄膜、含有细粒的薄膜、具有粗糙表面的薄膜、分布有不同折光率的薄膜、以及具有衍射光栅的薄膜。所述漫射薄膜描述在日本专利号 2,822,983、日本专利公开号 2001-33783、2001-56461、2000-121809、2000-180611、2000-338310、日本专利临时公开号 6(1994)-18706、10(1998)-20103、11(1999)-160505、11(1999)-305010 和 11(1999)-326608 中。优选使用可以含有低成本批量生产的细粒的薄膜。

下面描述含有细粒的漫射薄膜的一个优选实施方式。

图 1 显示了用于本发明的漫射薄膜(10)。所述漫射薄膜(10)包括一透明基膜(20)和提供在其上的漫射层(30)。所述漫射层(30)包括一透明树脂(31)和分散在其中的例如第一透明细粒(41)和第二透明细粒(42)。本文的解释是以该漫射层中含有两种具有不同折光率的细粒的情形给出的,但是可以使用三种或更多种的细粒。

所述第一透明细粒(41)例如是二氧化硅细粒(平均粒径: 1.0 μm , 折光率: 1.51)。第二透明细粒(42)例如是苯乙烯珠(平均粒径: 3.5 μm , 折光率: 1.61)。

透明细粒的折光率优选与透明树脂的折光率不同。

透明细粒(第一颗粒(41)和第二颗粒(42))与透明树脂之间的折光率差值在 0.02-0.15 的范围内。如果该差值小于 0.02, 该薄膜漫射光太小。如果该差值大于 0.15, 光漫射会使得整个薄膜变白和不透明。该折光率差值优选在 0.03-0.13 的范围内, 更优选在 0.04-0.10 的范围内。

第一透明细粒(41)具有 0.5-2.0 μm 的平均粒径。这种粒径使得光散射具有适当的角度分布。

为了提高图象质量(以提高视角特性),必需在一定程度上漫射入射光。入射光漫射越多,视角特性提高越大。另一方面,为了保持正面观察的图像的亮度,必需增加其透明度。

如果其平均粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 或更小,那么入射光被大量散射,显著地提高视角特性。然而,与此同时,光被大量向后散射,以致亮度大大降低。如果其平均粒径是 $2.0\ \mu\text{m}$ 或更大,那么入射光散射太少,以致不足以提高其视角特性。因此,第一透明细粒(41)的平均粒径优选在 $0.6\text{-}1.8\ \mu\text{m}$ 的范围内,更优选在 $0.7\text{-}1.6\ \mu\text{m}$ 的范围内。

第二透明细粒(42)具有 $2.0\text{-}5.0\ \mu\text{m}$ 的平均粒径。这种粒径赋予适当的表面散射。

为了提高图象质量,也必需防止显示器表面(屏幕)反射周围的景色。

显示器表面具有的浊度值越低,显示器提供的图象越清楚。然而,如果该浊度值太低,那么将反射周围的景色并且观察到闪光(闪烁)。如果该浊度值太高,那么显示器表面将变白。因此,优选显示器表面的浊度值(h_s)满足条件: $0.5 < h_s < 30$, 更优选 $7 \leq h_s \leq 20$, 最优选 $7 \leq h_s \leq 15$ 。

这些细粒使薄膜表面(显示器表面)足够粗糙,以使浊度值可以在上面的范围内。浊度值可以使用测定装置(HR-100, Murakami Shikisai Gijutsu-kenkyujo Co., Ltd.)按照 JIS-K-7105 测定。

如果第二细粒(42)的平均粒径是 $2.0\ \mu\text{m}$ 或更小,那么表面粗糙度太小,以致入射光未足够散射,难以防止表面对周围景物的反射。如果它是 $5.0\ \mu\text{m}$ 或更大,尽管该表面足够粗糙,可以对周围景物的反射,但是该表面显著变白,从而使图象质量受损。因此,第二透明细粒(42)的平均粒径优选在 $2.2\text{-}4.7\ \mu\text{m}$ 的范围内,更优选在 $2.4\text{-}4.5\ \mu\text{m}$ 的范围内。

表面粗糙度(Ra)优选是 $1.2\ \mu\text{m}$ 或更小,更优选是 $0.8\ \mu\text{m}$ 或更小,

最优选是 0.5 μm 或更小。

根据本申请人的研究，浊度值，特别是内部散射浊度(它影响透射光的漫射)与视角提高有关。

从背部照明发出的光通过观察者侧的偏振薄膜上提供的漫射薄膜发生漫射。光漫射越多，视角特性提高越大。然而，如果光漫射太多，那么向后散射的光增加太多，以致正面观察的图象的亮度降低或者图象的清晰度受损。因此，内部散射浊度值优选在 30-80%的范围内，更优选在 35-70%的范围内，最优选在 40-60%的范围内。

内部散射浊度可以通过增加平均粒径为 0.5-2.0 μm 的细粒的数量、通过加厚薄膜、或者通过增加颗粒的折光率来增强。

所述薄膜优选具有提供适当薄膜浊度的粗糙薄膜，以提高显示的图象的识别度。最终浊度值(内部散射浊度与表面浊度之和)优选在 40-90%的范围内，更优选在 45-80%的范围内，最优选在 50-70%的范围内。

由于将两种或多种透明细粒混合使用，因此组合和混合比可以自由选择以实现最佳视角特性并防止显示器表面反射周围景物。

所述透明细粒(41)和(42)可以是单分散有机或无机颗粒。这些颗粒的大小优选是均匀的。如果这样的话，这些颗粒的散射特性几乎相同，并因此容易控制浊度。

作为透明细粒，优选塑料珠。这些塑料珠优选是由透明度高的材料制成的，并且该材料的折光率与透明树脂的折光率之间的差值优选在前述范围内。

这些珠的材料实例包括聚甲基丙烯酸酯(折光率：1.49)、丙烯酸-苯乙烯共聚物(折光率：1.55)、蜜胺(折光率：1.57)、聚碳酸酯(折光率：1.57)、交联聚苯乙烯(折光率：1.61)、聚苯乙烯(折光率：1.60)和聚氯乙烯(折光率：1.60)。

如上所述，塑料珠的尺寸优选在 0.5- 5 μm 的范围内。珠的数量

优选在 5-30 重量份/100 重量份透明树脂的范围内。

由于这些透明细粒易于在树脂组合物(透明树脂)中沉淀出来, 因此可以加入无机填料如二氧化硅以防止这些颗粒沉淀。加入的无机填料越多, 就越能防止这些细粒沉淀。然而, 加入太多的话, 表面的透明度会受损。因此, 以透明树脂的量为基础, 由尺寸为 $0.5\ \mu\text{m}$ 或更小的颗粒所组成的无机填料优选以低于 0.1 重量%的量加入。这样的填料添加量几乎不降低其透明度。

(透明树脂)

透明树脂优选是电离辐射固化的树脂、电离辐射固化树脂和热塑性树脂在溶剂中的混合物、或者是热固性树脂。漫射薄膜的厚度通常在 $0.5\text{-}50\ \mu\text{m}$ 的范围内, 优选在 $1\text{-}20\ \mu\text{m}$ 的范围内, 更优选在 $2\text{-}10\ \mu\text{m}$ 的范围内, 最优选在 $3\text{-}7\ \mu\text{m}$ 的范围内。

该透明树脂的折光率优选在 1.50-2.00 的范围内, 更优选在 1.57-1.90 的范围内, 最优选在 1.64-1.80 的范围内。所述漫射层的折光率是通过测定没有透明细粒的该层来确定的。如果该折光率太小的话, 该层不能充分防止反射。另一方面, 如果它太大的话, 反射光不利地着色。

所述透明树脂包括一粘合剂。所述粘合剂优选是主链是饱和烃的聚合物或聚醚, 并且该聚合物优选经过交联。所述主链为饱和烃的聚合物优选是由烯化不饱和单体通过聚合反应制得的。该单体优选具有两个或多个烯化不饱和基团, 从而形成一交联聚合物。

具有两个或多个烯化不饱和可聚合基团的单体的实例包括多元醇与(甲基)丙烯酸酯的酯类(例如, 乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-二氯己二丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、

二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、1,3,5-环己三醇三甲基丙烯酸酯、聚氨酯聚丙烯酸酯、聚酯聚丙烯酸酯)、乙烯基苯及其衍生物(例如, 1,4-二乙烯基苯、4-乙烯基苯甲酸-2-丙烯酰基乙酯、1,4-二乙烯基环己酮)、乙烯基砜类(例如, 二乙烯基砜)、丙烯酰胺类(例如, 亚甲基二丙烯酰胺)和甲基丙烯酰胺。考虑薄膜的硬度和抗刮性, 优选具有 5 个或更多官能团的丙烯酸酯。可商购获得二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物并特别优选使用它。

将这些具有两个或更多烯化不饱和和可聚合基团的单体与各种聚合引发剂和添加剂一起溶解在一溶剂中。将由此制得的溶液(涂布液)涂敷到一载体上, 经过电离辐射或热将其干燥和聚合至硬化。

替代这些具有两个或多个烯化不饱和可聚合基团的单体或者除了这些单体之外，可以向该粘合剂中加入交联基团来交联。交联基团的实例包括异氰酸酯基、环氧基、氮丙啶基、噁唑啉基、醛基、羰基、肼基、羧基、羟甲基和活性亚甲基。而且，可以通过如下单体获得交联结构：乙烯基磺酸、酸酐、氰基丙烯酸酯衍生物、蜜胺、醚化甲醇、酯、尿烷和金属醇盐(例如，四甲氧基甲硅烷)。而且，可以通过分解例如嵌段异氰酸酯基团的一些单体将粘合剂交联。作为该交联基团，不仅可以立即诱导交联反应的基团，而且可以使用分解引起该反应的基团。具有该交联基团的粘合剂可以通过加热交联。

除了上面的粘合剂聚合物之外,所述透明树脂还包括折光率高的单体的共聚物和/或折光率高的金属氧化物的超细颗粒。

折光率高的单体的实例包括二(4-甲基丙烯酰基噻吩基)硫醚、乙炔基萘、乙炔基苯基硫醚、和 4-甲基丙烯酰基苯基-4'-甲氧基苯基硫醚。

折光率高的金属氧化物优选是至少一种选自如下金属的氧化物：锆、钛、铝、铟、锌、锡和锑。这些超细颗粒的尺寸是 100 nm 或更小，优选 50 nm 或更小。所述金属氧化物的实例包括 ZrO_2 、 TiO_2 、

Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 和 ITO。其中，特别优选 ZrO_2 。以透明树脂的总量为基础，超细颗粒的量在 10-90 重量%的范围内，优选在 20-80 重量%的范围内。

将含有透明树脂的漫射层放置在所述透明基膜上。为了形成该层，将所述树脂溶液涂敷到所述薄膜上。作为树脂溶液的溶剂，将至少一种溶解所述三乙酰基纤维素载体的溶剂和至少一种不溶解该载体的溶剂混合使用。该混合溶剂防止该层发眩目，同时提高该层与载体之间的粘性。优选，至少一种不溶解该三乙酰基纤维素载体的溶剂的沸点高于至少一种溶解该载体的溶剂的沸点。更优选这些不溶解该三乙酰基纤维素载体的溶剂中的最高沸点比溶解该载体的溶剂中的最低沸点高 30°C 或更大，最优选高 50°C 或更大。

溶解三乙酰基纤维素的溶剂的实例包括具有 3-12 个碳原子的醚(例如，二丁基醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、氧化丙烯、1,4-二噁烷、1,3-二噁烷、1,3,5-三噁烷、四氢呋喃、茴香醚、苯乙醚)、具有 3-12 个碳原子的酮(例如，丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、二丙基酮、二异丁基酮、环戊酮、环己酮、甲基环己酮)、具有 3-12 个碳原子的酯(例如，甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸正戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙酸正戊酯、 γ -丁内酯)、具有两种或多种官能团的有机溶剂(例如，2-甲氧基乙酸甲酯、2-乙氧基乙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯、2-甲氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、1,2-二乙酰氧基丙酮、乙酰基丙酮、双丙酮醇、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯)。它们可以单独使用或者混合使用。

不溶解三乙酰基纤维素的溶剂的实例包括甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-甲基-2-丁醇、环己醇、乙酸异丁酯、甲基异丁基酮、2-辛酮、2-戊酮、2-庚酮、3-戊酮、3-庚酮和 4-庚酮。它们可以单独使用或者混合使用。

溶解三乙酰基纤维素的溶剂的总量(A)与不溶解三乙酰基纤维素

的溶剂的总量(B)之比(A/B)优选在 1/99-50/50 的范围内,更优选在 2/98-40/60 的范围内,最优选在 15/85-30/70 的范围内。

前述的电离辐射固化树脂的组合物可以常规方式硬化,即通过电子束或紫外线照射。在电子束照射时,可以使用各种电子加速器如 Cockcroft-Walton 加速器、Van de Graaff 加速器、共振转换加速器、绝缘核芯转换加速器、线性加速器、dinamitron 和射频加速器。这些电子束具有在 50-1000 KeV 的范围内的能量,优选在 100-300 KeV 的范围内。在紫外线照射时,可以使用如下的各种光源:极高压汞灯、高压汞灯、低压汞灯、碳弧灯、氙弧灯和金属卤化物灯。

(低折光率层)

低折光率层作为防反射层优选安装在漫射薄膜的上表面,以防止该薄膜反射外来光。

所述低折光率层具有在 1.35-1.45 的范围内的折光率。

所述低折光率层的折光率优选满足下式(I):

$$\text{式(I): } (m\lambda/4) \times 0.7 < n_1 \times d_1 < (m\lambda/4) \times 1.3$$

其中 m 是正奇数(通常是 1), n_1 是低折光率层的折光率, d_1 是低折光率层的厚度(nm),并且 λ 是在 450-650 nm 的区域内的可见光的波长。

当其折光率(n_1)满足式(I)时,在上面的波长区域内可以找到满足式(I)的某一正奇数(m)(通常是 1)。

所述低折光率层可以由通过将热固性或电离辐射固化的可交联含氟化合物硬化制得的含氟树脂制成。所述硬化的含氟树脂具有优选在 0.03-0.15 的范围内的动摩擦系数,并且与水的接触角优选在 90°-120°的范围内。

可交联的含氟化合物的实例包括含全氟烷基的硅烷化合物(例如, (十七氟-1,1,2,2-四癸基)三乙氧基甲硅烷)和一由含氟单体与引入交联基团的单体制得的含氟共聚物。

含氟单体的实例包括包括氟烯烃(例如, 氟乙烯、二氟乙烯、四氟乙烯、六氟乙烯、六氟丙烯、全氟-2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯), (甲基)丙烯酸的部分或完全氟化的烷基酯衍生物(例如, Biscoat 6FM (Osaka Organic Chemicals Co., Ltd.)、M-2020 (Daikin Co., Ltd.), 和部分或完全氟化的乙烯基醚。

引入交联基团的单体的实例包括具有交联基团的(甲基)丙烯酸酯单体(例如, 甲基丙烯酸缩水甘油酯), 和具有羧基、羟基、氨基或磺酸基团的(甲基)丙烯酸酯单体(例如, (甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、丙烯酸酯)。在将具有羧基、羟基、氨基或磺酸基团的(甲基)丙烯酸酯单体共聚合之后, 可以日本专利临时公开号 10(1998)-25388 和 10(1998)-147739 中所述的方式形成。

不仅由含氟单体与引入交联基团的单体获得的共聚物, 而且由这些单体与其它单体获得的共聚物, 都可用于该低折光率层。

除了上面单体之外的可以使用的单体没有特别的限制。它们的实例包括烯烃(例如, 乙烯、丙烯、异戊二烯、氯乙烯、二氯乙烯)、丙烯酸酯类(例如, 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸 2-乙基己酯)、甲基丙烯酸酯类(例如, 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、二甲基丙烯酸乙二酯)、苯乙烯衍生物(例如, 苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯), 乙烯基醚类(例如, 甲基乙烯基醚)、乙烯基酯类(例如, 乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、肉桂酸乙烯酯), 丙烯酰胺类(例如, N-叔丁基丙烯酰胺、N-环己基丙烯酰胺), 甲基丙烯酰胺类和丙烯腈衍生物。

在用于低折光率层的含氟树脂中, 优选分散 Si 氧化物的超细颗粒以使该层抗擦伤。Si 氧化物颗粒的平均粒径优选在不大于 0.1 μm 的范围内, 更优选在 0.001-0.05 μm 的范围内。所述含氟树脂的折光率越低, 该层越能防止反射光。然而, 如果该折光率太低, 那么耐擦性将受损。因此, 适当控制该树脂的折光率和 Si 氧化物颗粒的量以

便使耐擦性和折光率达到最佳平衡。

作为 Si 氧化物的超细颗粒, 可以将可商购获得的分散在有机溶剂中的二氧化硅溶胶直接加入到形成低折光率层的涂布液中。或者, 可以使用将各种可商购获得的二氧化硅粉末分散到一有机溶剂中制得的二氧化硅分散液。

(透明基膜)

透明基膜是由透明树脂或透明玻璃制成的。透明树脂的实例包括三乙酰基纤维素(TAC)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、二乙炔基纤维素、乙酸丁酸纤维素、聚(醚砜)、聚丙烯酸类树脂、聚氨酯树脂、聚酯、聚碳酸酯、聚砜、聚醚、聚(甲基戊烯)、聚(醚酮)和(甲基)丙烯腈。该基膜的厚度通常在 25-1000 μm 的范围内。

将所述透明基膜安装在偏振薄膜的表面上, 因此它优选由乙酸纤维素酯制成, 它通常用作偏振薄膜的保护薄膜。因此, 以下解释是在透明基膜由乙酸纤维素酯制成的情况下进行的描述。乙酸纤维素酯基膜具有足够的透明度和足够的光滑表面, 因而优选用于本发明的漫射薄膜。

(高度透明且高度光滑的乙酸纤维素酯薄膜)

乙酸纤维素酯优选具有 59.0-61.5% 的乙酸含量。术语“乙酸含量”是指单位纤维素重量中结合的乙酸量。所述乙酸含量是按照 ASTM: D-817-91(乙酸纤维素酯的测定方法)测定的。

所述纤维素酯的粘度平均聚合度(DP)优选是 250 或更大, 更优选 290 或更大。而且, 用于本发明的乙酸纤维素酯还优选具有窄的分子量分布 M_w/M_n (M_w 和 M_n 分别是重均分子量和数均分子量), 它们都是通过凝胶渗透色谱法测定的。 M_w/M_n 的值优选在 1.0-1.7 的范围内, 更优选在 1.3-1.65 的范围内, 最优选在 1.4-1.6 的范围内。

通常，纤维素酰化物在 2-、3-和 6-位上的羟基的取代不均等(即，在每一位置的取代度不等于总取代度的 1/3)，而是在 6-位的取代度相对较小。在用于本发明的纤维素酰化物中，优选在 6-位上的取代度大于在 2-和 3-位上的。以总取代度为基础，在 6-位上的羟基优选以 32% 或更多，更优选以 33% 或更多，最优选以 34% 或更多的量用酰基取代。而且，6-位的酰基的取代度优选是 0.88 或更大。6-位的羟基可以用除乙酰基以外的酰基取代。其它酰基的实例是具有 3 个或更多碳原子的酰基(例如，丙酰基、丁酰基、戊酰基、苯甲酰基、丙烯酰基)。可以通过 NMR 测定每一位置的取代度。

日本专利临时公开号 11(1999)-5851 公开了一种纤维素酰化物的制备方法。

(乙酸纤维素酯薄膜的制备)

优选采用浇注法制备乙酸纤维素酯薄膜。在所述浇注法中，使用乙酸纤维素酯溶解在有机溶剂中的浓液。

有机溶剂的实例包括：具有 3-12 个碳原子的醚、具有 3-12 个碳原子的酮、具有 3-12 个碳原子的酯和具有 1-6 个碳原子的卤代烃。

该醚、酮或酯可以具有环状结构。具有两个或多个醚、酮和酯的官能团(即-O-、-CO-或-COO-)的化合物也可用作该溶剂。该有机溶剂可以具有其它官能团，例如醇羟基。当该溶剂是具有两个或多个官能团的化合物时，碳原子数在任意的上面范围内。

具有 3-12 个碳原子的醚的实例包括二异丙基醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、茴香醚和苯乙醚。

具有 3-12 个碳原子的酮的实例包括丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、二异丁基酮、环己酮和甲基环己烷。

具有 3-12 个碳原子的酯的实例包括甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸

戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸戊酯。

具有 2 个或多个官能团的化合物的实例包括乙酸 2-乙氧基乙酯、2-甲氧基乙醇和 2-丁氧基乙醇。

所述卤代烃优选具有 1 或 2 个碳原子，更优选是 1 个碳原子。卤素优选是氯。卤代烃中的氢被卤素取代的量优选是 25-75 mol%，更优选是 30-70 mol.%，再优选是 35-65 mol.%，最优选是 40-60 mol.%。代表性的卤代烃是二氯甲烷。

可以将两种或多种这些溶剂混合使用。

可以按照普通方式制备乙酸纤维素酯溶液。术语“普通方式”是指在 0℃或更高的温度(室温或高温)下进行制备。可以采用常规浇注法中的常规设备通过普通方法制备乙酸纤维素酯溶液(浓液)。在常规方法中，优选使用卤代烃(特别是，二氯甲烷)作为溶剂。

溶液中乙酸纤维素酯的量优选在 10-40 重量%的范围内，更优选在 10-30 重量%的范围内。可以向该有机(主)溶剂中任选加入下面所述的添加剂。

在室温(0-40℃)下将乙酸纤维素酯和有机溶剂混合并搅拌来制备该溶液。为了制备该浓液，可以在高温高压下进行制备。在这种情况下，将乙酸纤维素酯和有机溶剂倒入一耐压容器中。在将该容器密封之后，在高温高压下对所述混合物进行搅拌。将温度控制在高于所述溶剂在大气压下的沸点，但是不使溶剂沸腾。该温度通常在 40℃或更高的范围内，优选在 60-200℃的范围内，更优选在 80-110℃的范围内。

在倒入容器之前，可以预先将该溶液中的组分混合。也可以将它们连续加入到容器中。该容器必需配备有一搅拌装置。可以向该容器中加入惰性气体如氮气以增加其内部压力。另外，可以加热容器以使溶剂的蒸汽压升高，从而可以增加其内部压力。而且，在将容器密封之后，可以在高压下加入每一组分。

优选从外面对容器加热。例如，优选使用夹套加热器。另外，可以使放置在容器外面的板式加热器加热的液体流过围绕所述容器的管，从而加热整个容器。

优选用容器内提供的旋桨式搅拌器搅拌该混合物。搅拌叶片的翼优选具有达到容器内壁的长度。而且，在翼的末端提供一刮擦装置以刮擦并更新附着在内壁上的液体。

在容器内，可以提供各种计量器如压力计和温度计。在容器中将组分溶解在溶剂中。由此制备的浓液可以经冷却，然后从容器中取出，或者可以取出之后用热交换器冷却。

该溶液可以采用冷却溶解法制备，它可以将乙酸纤维素酯溶解在通过普通方法不能溶解乙酸纤维素酯的有机溶剂中。而且，根据该方法，可以将乙酸纤维素酯快速且均匀地溶解在通过普通方法能够溶解乙酸纤维素酯的有机溶剂中。

首先在冷却溶解法中，于室温下将乙酸纤维素酯逐渐加入到有机溶剂中，同时搅拌。混合物中乙酸纤维素酯的量优选在 10-40 重量% 的范围内，更优选在 10-30 重量% 的范围内。可以将下述的各种添加剂加入到该混合物中。

将制得的该混合物冷却至 -100 至 -10℃，优选 -80 至 -10℃，更优选 -50 至 -20℃，最优选 -50 至 -30℃ 的温度。该冷却过程例如可以用干冰-甲醇浴(-75℃)或者用冷乙二醇溶液(-30 至 -20℃)进行。通过该冷却过程，将该混合物固化。

冷却速率优选是 4℃/分钟或更高，更优选是 8℃/分钟或更高，最优选是 12℃/分钟或更高。冷却速率优选尽可能快。然而，冷却速率的理论上限是 10,000℃/秒，技术上限是 1,000℃/秒，并且实际上限是 100℃/秒。该冷却速率是指在冷却步骤中完成冷却步骤所需的单位时间的温度变化。温度变化是指冷却步骤开始时的温度与冷却步骤结束时的温度之间的差值。

然后将该冷却混合物加热至 0-200℃, 优选 0-150℃, 更优选 0-120℃, 最优选 0-50℃ 的温度。通过该加热步骤, 将乙酸纤维素酯溶解在该有机溶剂中。就加热而言, 可以将该混合物置于室温下或者可以将该混合物在温浴中加热。

加热速率是 4℃/分钟或更高, 更优选 8℃/分钟或更高, 最优选 12℃/分钟或更高。加热速率优选尽可能快。然而, 冷却速率的理论上限是 10,000℃/秒, 技术上限是 1,000℃/秒, 并且实际上限是 100℃/秒。该加热速率是指在加热步骤中完成加热步骤所需的单位时间的温度变化。温度变化是指加热步骤开始时的温度与加热步骤结束时的温度之间的差值。

由此, 可以制备一均匀溶液。如果乙酸纤维素酯溶解不充分, 可以重复冷却和加热步骤。乙酸纤维素酯溶解是否充分可以通过肉眼观察来判断。

在冷却溶解法中, 优选使用密封容器以防止在冷却步骤中可能因露水冷凝引起的水污染。而且, 可以在减压下将混合物冷却, 以便可以缩短完成冷却步骤所需的时间, 并因此优选使用耐压容器在减压下进行这些步骤。

按照差示扫描量热测定(DSC), 通过冷却溶解法将乙酸纤维素酯(乙酸含量: 60.9%, 粘度平均聚合度: 299)溶解在乙酸甲酯中获得的 20 重量%溶液具有约 33℃的凝胶溶胶假相转变点。低于该温度时, 溶液为一均匀凝胶状态。因此, 必需将该溶液保持在高于该假相转变点的温度下, 优选在高于该假相转变点约 10℃的温度下。该假相转变点取决于各种条件如有机溶剂、乙酸含量、粘度平均聚合度和乙酸纤维素酯的浓度。

由制得的乙酸纤维素酯溶液(浓液)通过浇注法形成乙酸纤维素酯薄膜。

将浓液浇注到圆筒或带上, 并将溶剂蒸发形成薄膜。浓液的固体

含量优选控制在 18-35%的范围内。圆筒或带的表面优选被抛光成一镜面。浇注法的浇注和干燥步骤描述在美国专利 US 2,336,310、2,367,603、2,492,078、2,492,977、2,492,978、2,607,704、2,739,069、2,739,070；英国专利 GB 640,731、736,892；日本专利公布 45(1970)-4554、49(1974)-5614；日本专利临时公布 60(1985)-176834、60(1985)-203430 和 62(1987)-115035。

圆筒或带的表面温度优选为 10℃或更低。在浇注在圆筒或带上之后，用空气将浓液吹 2 秒钟或更长以干燥。然后剥下形成的薄膜，并用热空气吹，该热空气的温度从 100℃到 160℃连续变化以便将剩余溶剂蒸发。该步骤描述在日本专利公布 5(1993)-17844 中。该步骤可以缩短完成从浇注到剥离所需的时间。为了进行该步骤浇注浓液必需在转筒或带的表面温度下胶凝。

由制备的纤维素酰化物溶液(浓液)，可以形成包括两层或多层的薄膜。同样在这种情况下，优选通过浇注法形成薄膜。将浓液浇注到转筒或带上，并将溶剂蒸发形成一薄膜。浓液的固体含量优选控制在 10-40℃的范围内。转筒或带的表面优选预先被抛光成一镜面。

可以将两种或多种纤维素酰化物溶液协同地浇注形成两层或多层。例如，在沿载体(转筒或带)的运行方向间隔排列两个或多个出口，并从每一出口浇注一种纤维素酰化物溶液，从而形成一层状薄膜(日本专利临时公布号 61(1986)-158414、1(1989)-122419 和 11(1999)-198285)。另外，可以从两个出口浇注纤维素酰化物溶液形成一薄膜(日本专利公布号 60(1985)-27562、日本专利临时公布号 61(1986)-94724、61(1986)-947245、61(1986)-104813、61(1986)-158413 和 6(1994)-134933)。而且，可以将高粘性纤维素酰化物溶液流用低粘性纤维素酰化物溶液流包围，形成一层状流，并且可以将该高粘性和低粘性纤维素酰化物溶液同时挤出制得一薄膜(日本专利临时公布号 56(1981)-162617)。

而且,日本专利公布号 44(1969)-20235 公开了另一薄膜制品。在该公开的方法中,从一个出口将纤维素酰化物溶液浇注在载体上形成一薄膜。在从该载体剥离之后,将形成的薄膜翻过来并再次放在该载体上。在由此呈现的表面(已与载体接触过)上,从另一出口浇注另一纤维素酰化物溶液,从而形成一薄膜。

所用的纤维素酰化物溶液彼此可以相同或者不同。每一纤维素酰化物层的功能可以通过从每一出口挤出的各相应的溶液给出。

由这些纤维素酰化物溶液以上面的方式可以同时形成其它功能层(例如,粘合层、染料层、防静电层、防电晕层、UV 吸收层、偏振薄膜)。

在传统单层制备方法中,必需挤出高浓度和高粘度的纤维素酰化物溶液,以使最终薄膜具有目标厚度。因此,该纤维素酰化物溶液经常不太稳定,以致固体内容物沉积带来麻烦并使平整度受损。为了避免该问题,将多个浓纤维素酰化物溶液同时从出口挤出到载体上。由此制得的厚膜具有优异的平整度。此外,由于使用浓溶液,因此非常容易地将该薄膜干燥,从而可以提高提高生产率(特别是生产速度)。

可以将一增塑剂加入到纤维素酰化物溶液中以提高最终薄膜的机械强度或者缩短干燥时间。该增塑剂例如是磷酸酯或羧酸酯。用作增塑剂的磷酸酯的实例包括磷酸三苯酯(TPP)磷酸二苯基联苯基酯和磷酸三甲苯酯(TCP)。羧酸酯的代表性实例是邻苯二甲酸酯和柠檬酸酯。邻苯二甲酸酯的实例包括邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPP)和邻苯二甲酸二乙基己酯(DEHP)。柠檬酸酯的实例包括邻乙酰基柠檬酸三乙酯(OACTE)和邻乙酰基柠檬酸三丁酯(OACTB)。除了上面的之外,还可以使用油酸丁酯、蓖麻油酸甲基乙酰酯、癸二酸二丁酯和各种苯三酸酯。优选磷酸酯增塑剂(DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP)。特别优选 DEP 和 EPP。以纤维素

酯的量为基础, 该增塑剂的含量优选在 0.1-25 重量%的范围内, 更优选在 1-20 重量%的范围内, 最优选在 3-15 重量%的范围内。

而且, 可以向乙酸纤维素酯薄膜中加入老化抑制剂(例如, 氧化抑制剂、过氧化物分解剂、辐射抑制剂、金属失活剂、氧清除剂、胺)。该老化抑制剂描述在日本专利临时公布号 3(1991)-199201、5(1993)-1907073、5(1993)-194789、5(1993)-271471 和 5(1994)-107854 中。以浓液的量为基础, 老化抑制剂的含量优选在 0.01-1 重量%的范围内, 更优选在 0.01-0.2 重量%的范围内。如果该含量小于 0.01 重量%, 该老化抑制剂的效果小。如果该含量大于 1 重量%, 该抑制剂经常泄漏(流出)并出现在薄膜表面上。特别优选的老化抑制剂是丁基化羟基甲苯(BHT)和三苄基胺(TBA)。

(乙酸纤维素酯薄膜的表面处理)

优选对乙酸纤维素酯薄膜进行表面处理。表面处理的实例包括辉光放电处理、电晕放电处理、紫外线(UV)处理、火焰处理、和酸或碱处理。而且, 优选提供如日本专利临时公布号 7(1995)-333433 中所述的内涂层。

为了确保薄膜的平整度, 上述处理优选在不高于 T_g (不高于 150 °C)的温度下进行。

在使用该薄膜作为偏振薄膜的保护薄膜的情况下, 优选进行酸或碱处理以将乙酸纤维素酯薄膜的表面皂化。该处理提高了偏振薄膜与该薄膜之间的粘性。表面能优选不小于 55 mN/m, 更优选在 60-75 mN/m 的范围内。

下面解释碱皂化处理

该处理包括步骤: 将该薄膜表面浸泡在碱性溶液中, 用水洗涤, 并干燥。在浸泡薄膜表面的步骤与洗涤步骤之间可以有用酸性溶液中和的步骤。

碱性溶液的实例包括 KOH 和 NaOH 的溶液。氢氧根离子的当量浓度优选在 0.1-3.0 N 的范围内，更优选在 0.5-2.0 N 的范围内。该溶液的温度优选在室温至 90°C 的范围内，更优选在 40-70°C 的范围内。

从生产率的角度，优选将该碱性溶液涂布到薄膜表面上代替浸泡，并且用水洗掉。作为涂布液的溶剂，考虑到可湿性，优选醇类(例如，IPA、正丁醇、甲醇和乙醇)。而且，优选将一溶解助剂如水、丙二醇或乙二醇加入到该涂布液中。

可以通过接触角法、湿加热法和吸附法(这些方法描述在《润湿的基本理论和应用》(The basic theory and application of wetting(用日文撰写的)), 1989 年由 Realize 公司出版)测定其表面能。优选接触角法。在该方法中，将表面能已知的两种溶液滴到该薄膜上。测定每一滴的接触角，并由测定的接触角计算薄膜的表面能。该接触角定义为薄膜表面和液滴表面的正切线在交叉点的夹角(包括该液滴)。

(盘形液晶)

盘形液晶化合物的实例包括：C. Destradé 等在 Mol. Cryst.第 71 卷第 111 页(1981)中所述的苯衍生物；C. Destradé 等在 Mol. Cryst.第 122 卷第 141 页(1985)、Physics Lett. A.第 78 卷第 82 页(1990)中所述的吐雪烯(truxene)衍生物；B. Kohn 等在 Angew. Chem.第 96 卷第 70 页(1984)中所述的环己烷衍生物；以及 J. M. Lehn 等在 J. Chem. Commun.第 1794 页(1985)和 J. Zhang 等在 J. Am. Chem. Soc.第 116 卷第 2655 页(1994)中所述的氮杂冠型或苯基乙炔型的大环化合物。

上述的盘形化合物通常具有如下结构：盘形结构单元作为母核位于中心，并且直链基团如烷基、烷氧基和取代的苯甲酰基径向地被取代。所述盘形化合物通常具有液晶性能，并因此包括一种通常称作盘形液晶的化合物。作为这些盘形液晶化合物，可以使用任何具有负的单轴性能和取向性能的化合物。由盘形化合物获得的物质并不总是上

述化合物。例如，具有热-或光-反应性基团的低分子量盘形液晶化合物经热或光聚合形成一种不起液晶作用的聚合物。这种聚合物也可用于本发明。这种盘形液晶化合物的优选实例描述在日本专利临时公开号 8(1996)-50206 中。

本发明的光学各向异性层是一含有一种带一个或多个盘形结构单元的化合物的负双折射层，并且该盘形结构单元优选具有从透明载体的平面以沿光学各向异性层的深度方向变化的角度倾斜的平面。

该盘形结构单元的平面的上述角度(倾斜角)通常在从光学各向异性层底部起的深度方向上随距离增加而增加或降低。优选该倾斜角随该距离增加而增加。而且，倾斜角变化的实例包括连续增加、连续降低、间断增加、间断降低、包括连续增加和连续降低的变化、以及包括增加和降低的间断变化。间断变化包括倾斜角沿该层的厚度方向不变化的区域。优选倾斜角在该层中总体上增加或降低，即使在这期间它不变化。更优选倾斜角在该层中总体上增加，并且特别优选连续增加。

该光学各向异性层通常可以通过如下制得：将溶解在一溶剂中的盘形化合物和其它化合物的溶液涂布到取向层上，干燥，将其加热至形成盘形向列相的温度，然后冷却，同时保持取向状态(盘形向列相)。或者，该层可以通过如下获得：用溶解在一溶剂中的盘形化合物和其它化合物(例如，可聚合单体、光聚合引发剂)的溶液涂布所述取向层，干燥，加热至形成盘形向列相的温度，将该加热层聚合(例如通过紫外线照射)，然后冷却。从盘形向列相到固相的转变温度(加热温度)优选在 70-300℃ 的范围内，特别是 70-170℃。

在载体侧上的盘形单元的倾斜角通常可以通过选择盘形化合物或者取向层的材料来控制，或者通过选择摩擦处理的方法来控制。表面侧(空气侧)上的盘形单元的倾斜角通常可以通过选择盘形化合物或与该盘形化合物一起使用的其它化合物(例如增塑剂、表面活性剂、

可聚合单体和聚合物)来控制。而且,倾斜角的变化程度也可以通过上述选择来控制。

可以将任意化合物用作该增塑剂、表面活性剂和可聚合单体,条件是它可以与该盘形化合物相容并且它具有各种倾斜角或者不抑制该盘形化合物分子排列。优选可聚合单体(例如,具有乙烯基、乙烯基氧基、丙烯酰氧基或者甲基丙烯酰氧基的化合物)。以盘形化合物的量为基础,这些化合物优选以 1-50 重量%(特别是 5-30 重量%)的量使用。可聚合单体的优选实例包括具有多个官能团的丙烯酸酯。官能团的数量优选是 3 个或更多,更优选 4 个或更多,最优选 6 个。具有 6 个官能团的丙烯酸酯的优选实例包括二季戊四醇六丙烯酸酯。可以将具有不同数量的官能团的两种或多种单体混合使用。

对于所述聚合物,可以使用任意的聚合物,条件是它能够与该盘形化合物相容并且它具有各种倾斜角。优选使用纤维素酯类。纤维素酯类的实例包括乙酸纤维素酯、乙酸丙酸纤维素酯、羟丙基纤维素和乙酸丁酸纤维素酯。以具有一个或多个盘形结构单元的化合物的量为基础,所述聚合物通常以 0.1-10 重量%(优选 0.1-8.0 重量%,更优选 0.1-5.0 重量%)的量使用,以便不抑制该盘形化合物排列。

本发明的光学补偿薄片包括一乙酸纤维素酯薄膜、一取向层和一盘形液晶层,它们依次堆积而成。取向层由交联聚合物制成,并且经受摩擦处理。

(取向层)

本发明的取向层由交联的两种聚合物制成。其中至少一种聚合物本身可以交联或者可以用一交联剂交联。换句话说,最初具有官能团或者引入了官能团的这些聚合物通过光、热或 pH 变化反应形成该取向层;或者通过反应性交联剂将连接基团引入到这些聚合物中,以便这些聚合物交联形成取向层。

在一常规方法中,将一含有所述聚合物的涂布液(如果需要的话,含有交联剂)涂敷到透明载体上,然后加热诱导所述交联反应。然而,只要最终光学补偿薄片具有足够的耐用性,可以在从用涂布液涂布载体的步骤到产生最终薄片的步骤之间的任意阶段进行该反应。考虑(在光学各向异性层内的)盘形化合物在取向层上的取向,该交联反应优选在盘形化合物充分排列之后进行。当将含有所述聚合物和交联剂的涂布液涂敷到载体上并在该载体上加热至干时,交联反应通常以一定程度进行。然而,如果加热温度低的话,当盘形化合物受热以形成盘形向列相时,该反应还将继续进行。因此,在该涂敷且干燥过的层经受摩擦处理形成一取向层之后,涂敷含有所述盘形化合物的另一涂敷液并加热至形成盘形向列相所需的温度。将该取向层上的加热液体冷却制得光学各向异性层。

本身可以交联或者可以与交联剂交联的聚合物可用于形成本发明的取向层。有些聚合物本身是可以交联的并且可以与一交联剂交联,在此它们当然也可以使用。这些聚合物的实例包括聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯/马来酰亚胺共聚物、聚乙烯醇和改性的聚乙烯醇、聚(N-羟甲基丙烯酰胺)、苯乙烯/乙烯基甲苯共聚物、氯磺化聚乙烯、硝基纤维素、聚氯乙烯、氯化聚烯烃、聚酯、聚酰亚胺、乙酸乙烯酯/氯乙烯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、羧甲基纤维素、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、和有机物质如硅烷偶联剂。优选的实例是水溶性聚合物如聚(N-羟甲基丙烯酰胺)、羧甲基纤维素、明胶、聚乙烯醇和改性的聚乙烯醇。特别优选聚乙烯醇和改性的聚乙烯醇。

最优选使用两种具有不同聚合度的聚乙烯醇或改性的聚乙烯醇。聚乙烯醇的皂化度在70-100%的范围内,优选在80-100%的范围内,更优选在85-95%的范围内。其聚合度优选在100-3,000的范围内。改性的聚乙烯醇的实例包括通过共聚合(引入改性基团:COONa、

Si(OX)₃、N(CH₃)₃·Cl、C₉H₁₉COO、SO₃、Na、C₁₂H₂₅等)、通过链转移(引入改性基团: COONa、SH、C₁₂H₂₅等)和通过嵌段聚合(引入改性基团: COOH、CONH₂、COOR、C₆H₅等)改性的聚乙烯醇。特别优选皂化度是 80-100% (更优选 85-95%)的未改性或硫代改性的聚乙烯醇。就改性的聚乙烯醇而言, 日本专利临时公开号 8(1996)-338913 详细描述了其合成, 可见吸收光谱的测定和引入的比例的测定方法。

交联剂的实例包括醛类(例如, 甲醛、乙二醛、戊二醛)、N-羟甲基化合物(例如, 二羟甲基尿素、羟甲基二甲基乙内酰脲)、二噁烷衍生物(例如, 2,3-二羟基二噁烷)、当将羧基活化时起作用的化合物(例如, 碳烯鎓、2-萘磺酸盐、1,1-二吡咯烷-1-氯吡啶鎓、1-吗啉羰基-3-(磺酸根合氨基甲基)、活性乙烯基化合物(例如, 1,3,5-三丙烯酰基-六氢-均三嗪、二-(乙烯基砜)甲烷、N,N'-亚甲基二-[β-(乙烯基-磺基)丙酰胺])、活性卤化合物(例如, 2,4-二氯-6-羟基-均三嗪)、异噁唑类和二醛淀粉。这些化合物优选与水溶性聚合物, 特别是聚乙烯醇和改性的聚乙烯醇(包括上述改性的聚乙烯醇)一起使用。可以将两种或多种交联剂混合使用。考虑到其生产率, 优选反应性醛类。特别优选戊二醛。

交联剂加入得越多, 该层的防水性越强。然而, 以聚合物的量为基准, 当交联剂以 50 重量%或更大的量加入时, 最终取向层显示差的取向效果。因此, 以聚合物的量为基准, 交联剂的量优选在 0.1-20 重量%的范围内, 更优选为 0.5-15 重量%。以取向层的量为基准, 留在取向层内未反应的交联剂的量优选不大于 1.0 重量%, 更优选不大于 0.5 重量%。如果该层含有大于 1.0 重量%的量的该未反应试剂, 那么该层的耐用性差。包含这种取向层的液晶显示器如果长时间使用或者在高温高湿条件下静置时, 经常会出现网纹(reticulation)。

该取向层可以通过如下步骤形成: 将含有上面的聚合物和交联剂的涂布液涂布到透明载体上, 加热至干并交联, 并进行摩擦处理。如上所述, 所述交联反应可以在该涂布液涂布之后的任何阶段进行。在

使用水溶性聚合物如聚乙烯醇的情况下,该涂布液优选是由水和具有消泡特性的有机溶剂(例如,甲醇)的混合溶剂制得的。水/甲醇之比通常在 0:100-99:1 的范围内,优选在 0:100-91:9 的范围内。由于有机溶剂的消泡特性,取向层上的缺陷显著降低,并且因此光学各向异性层具有改进的表面。作为涂布方法,可以使用已知方法如旋涂法、浸涂法、帘涂法、挤出涂布法、棒涂法和 E-型涂布法。特别优选 E-型涂布法。层厚优选在 0.1-10 μm 的范围内。该涂布层可以在 20-110 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下干燥。为了确保足够交联,温度优选在 60-100 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内,更优选在 80-100 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内。干燥时间在 1 分钟-36 小时的范围内,优选在 5 分钟-30 分钟的范围内。优选根据所用的交联剂将 pH 调整至最佳值。如果使用戊二醛作为交联剂,那么其 pH 优选在 4.5-5.5 的范围内,更优选在 5.0。

将该取向层提供在透明载体或内涂层上。在上述聚合物层交联之后,使该层的表面经受摩擦处理。该取向层决定了其上提供的盘形液晶化合物的取向方向。

可以采用排列 LCD 的液晶分子所广泛使用的方式进行所述摩擦处理。将该层的表面沿一定方向用纸、布(线规、毛毡、尼龙、聚酯)或橡皮摩擦,以便赋予该排列功能。一般说来,用带有相同长度和厚度的纤维的布将该层摩擦几次。

(透明载体)

载体材料优选由高度透明的塑料树脂制成。优选的材料是乙酸纤维素酯,它还用于偏振薄膜的保护薄膜。

该透明载体(在其上提供光学各向异性层)起着重要的光学作用。因此,该载体的延迟值 R_e 优选在 0-200 nm 的范围内,该载体的 R_{th} 优选在 70-400 nm 的范围内。

所述光学补偿薄片的透明载体优选是包含乙酸含量是

59.0-61.5%的乙酸纤维素酯和一种具有至少两个芳环的芳族化合物的乙酸纤维素酯薄膜，每 100 重量份的该乙酸纤维素酯中有 0.01-20 重量份的芳族化合物。该乙酸纤维素酯薄膜优选使得下式(I)定义的 R_e 延迟值在 0-200 nm 的范围内，并使得下式(II)定义的 R_{th} 延迟值在 70-400 nm 的范围内：

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

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

其中， n_x 是在薄膜平面内沿慢轴方向的折光率， n_y 是沿薄膜深度方向的折光率， n_z 是沿薄膜深度方向的折光率，并且 d 是薄膜的厚度。

如果液晶显示器包含两片光学各向异性乙酸纤维素酯薄膜，每一薄膜的 R_{th} 值优选在 70-250 nm 的范围内。

如果液晶显示器包含一片光学各向异性乙酸纤维素酯薄膜，薄膜的 R_{th} 值优选在 150-400 nm 的范围内。

乙酸纤维素酯薄膜的双折光率(D_n : $n_x - n_y$)优选是 0.00-0.002。沿薄膜厚度方向的双折光率 $[(n_x + n_y)/2 - n_z]$ 优选在 0.001-0.04 的范围内。

延迟值 R_e 是按照式： $R_e = (n_x - n_y) \times d$ 决定的，其中 n_x 是在薄膜平面内沿慢轴方向的折光率(薄膜平面内的最大折光率)，并且 n_y 是与薄膜平面内沿与慢轴垂直方向的折光率。

延迟值 R_{th} 是按照式： $R_{th} = \{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d$ 决定的，其中 n_x 是在薄膜平面内沿慢轴方向的折光率(薄膜平面内的最大折光率)， n_y 是在薄膜平面内沿导向轴方向的折光率(薄膜平面内的最小折光率)， n_z 是沿薄膜深度方向的折光率，并且 d 是薄膜的厚度(以 nm 计)。

(偏振片)

偏振片优选包括两片透明保护薄膜以及在这两个薄膜之间提供的偏振薄膜(膜)。上面所述的乙酸纤维素酯薄膜可用作这些保护薄膜

之一。可以将常规乙酸纤维素酯薄膜用作另一保护薄膜。

一个保护薄膜可以起光学补偿薄片的载体的作用。另一个保护薄膜可以起散射薄膜的透明基膜的作用。

偏振膜的实例包括碘偏振膜、聚烯基偏振膜和二色性染料偏振膜。碘偏振膜和染料基偏振膜通常由聚乙烯醇薄膜制备。

放置这些乙酸纤维素酯薄膜时,使薄膜的慢轴与偏振膜的透射轴基本上平行。

已发现,该保护薄膜的透湿性对偏振薄膜的生产率很重要。在制备偏振薄膜时,将该偏振膜和保护薄膜用含水粘合剂层压,然后将粘合剂的溶剂扩散到薄膜中干燥。薄膜的透湿性越高,干燥得越快。因此,偏振薄膜的生产率提高。然而,如果透湿性太高,那么水分易于进入该膜中,如果在潮湿条件下使用该液晶显示器,使得偏振性受损。

光学补偿薄片的透湿性取决于各种条件如厚度、间隙体积、和聚合物薄膜(和液晶化合物)的亲水性(疏水性)。

偏振薄膜中的保护薄膜的透湿性优选在 $100-1000 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{hrs}$ 的范围内,更优选在 $300-700 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{hrs}$ 的范围内。

在成膜过程中,适当选择条件和步骤如缝隙流、线速、拉伸和/或压制以控制光学补偿薄片的厚度。由于该透湿性取决于这些材料,因此可以控制其厚度来获得优选的透湿性。

同样,在成膜过程中,适当确定干燥条件如时间和温度来控制光学补偿薄片的间隙体积。由于透湿性取决于这些材料,因此可以控制间隙体积以便可以获得优选的透湿性。

光学补偿薄片的亲水性(疏水性)可以用添加剂来控制。如果上面的间隙体积中含有亲水添加剂时,透湿性增加。如果加入疏水添加剂时,透湿性降低。

因此可以独立地控制其透湿性,并且由此可以低成本、高生产率制得具有光学补偿功能的偏振薄膜。

(液晶显示器)

包括上面的聚合物薄膜的光学补偿薄片或偏振薄膜有利地用于一液晶显示器。

TN、MVA 或 OCB 型的液晶显示器包括两个偏振薄膜和一个在它们之间提供的液晶元件。该液晶元件包括一对电极基片和在它们之间放置的液晶分子。

将一个补偿薄片放置在该元件和一个偏振薄膜之间。另外，将两个补偿薄片放置在该元件的两侧(即，每一薄片放置在该元件和每一偏振薄膜之间)。

如果所述液晶元件以 OCB 方式工作，那么该补偿薄片可以包括含有盘形或杆状液晶分子的光学各向异性层。为了形成光学各向异性层，将这些盘形或杆状液晶分子排列并固定在所述聚合物薄膜上。

由于所述盘形液晶分子具有大的双折射并且具有各种排列形式，因此由该盘形液晶分子获得的光学补偿薄片具有特定的光学特性，这些特性不能由常规拉伸的双折射聚合物薄膜获得。包括该盘形液晶化合物的光学补偿薄片描述在日本专利临时公开号 6(1996)-214116、美国专利号 5,583,679 和 5,646,703、以及西德专利公布号 3911620A1 中。

将上述聚合物薄膜用作提供于液晶元件和偏振薄膜之间的透明保护薄膜。可以将其放置在液晶元件与两个偏振薄膜之一或者每一个之间作为保护薄膜。

所述液晶元件优选按照 VA 型、OCB 型或 TN 型工作。

在 VA 型的液晶元件中，在不施加电压下杆状液晶分子基本上垂直地排列。

VA 型的液晶元件包括如下类型：

(1) 狭义的 VA 型液晶元件(描述于日本专利临时公开号

2(1990)-176625), 其中在不施加电压下杆状液晶分子基本上垂直地排列, 并且当施加电压时这些分子基本上水平地排列;

(2) MVA 型的液晶元件(描述于 SID97, Digest of tech. Papers, 28(1997), 845), 其中 VA 型被改进成多域型以便扩大视角;

(3) n-ASM 型的液晶元件(描述于 Nippon Ekisho Toronkai [日本液晶研讨会], Digest of tech. Papers (1998), 第 58-59 页), 其中当不施加电压时杆状液晶分子基本上垂直地排列, 并且当施加电压时这些分子基本上以扭转多域排列取向; 和

(4) SURVAIVAL 型的液晶元件(公布在 98 年的国际 LCD 中)。

OCB 型的液晶元件是弯曲排列型的液晶元件, 在上面部分的杆状液晶分子和在下面部分的基本上反向(对称)排列。具有弯曲排列型的液晶元件的液晶显示器公开在美国专利 US 4,583,825 和 5,410,422。由于上面部分的杆状液晶分子和下面部分的杆状液晶分子对称排列, 因此弯曲排列型的液晶元件具有自光学补偿功能。因此, 该类型称之为 OCB(光学补偿薄弯曲)型。弯曲排列型的液晶显示器具有快速响应的优点。

在 TN 型的液晶元件, 在不施加电压时杆状液晶分子基本上水平地排列, 并且以 60-120°C 的扭转角扭转排列取向。

TN 型的液晶元件广泛地用于彩色 TFT 液晶显示器中, 并且因此在许多文献中有描述。

ECB 型的液晶元件已过了长时间的研究, 因此也描述在许多文献中。

预备实验

(包括盘形液晶 KH-01 的光学补偿薄片的制备)

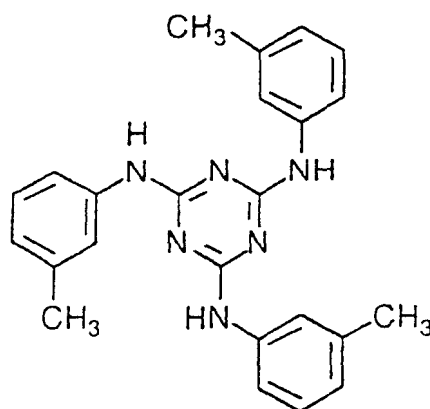
将以下组分倒入一混合槽中，并且搅拌加热将每一组分溶解。由此，制得一乙酸纤维素酯溶液。

乙酸纤维素酯溶液

乙酸纤维素酯(乙酸含量：60.9%)	100 重量份
磷酸三苯酯(增塑剂)	7.8 重量份
联苯基二苯基磷酸酯(增塑剂)	3.9 重量份
二氯甲烷(第一溶剂)	300 重量份
甲醇(第二溶剂)	54 重量份
1-丁醇(第三溶剂)	11 重量份

将 16 重量份的以下延迟增加剂、80 重量份的二氯甲烷和 20 重量份的甲醇倒入另一混合槽中，搅拌并加热制得一延迟增加剂溶液。

(延迟增加剂)



将 16 重量份的所得的延迟增加剂溶液和 484 重量份的乙酸纤维素酯溶液混合并搅拌，制得一浓液。以 100 重量份的乙酸纤维素酯为基础，延迟增加剂的量是 2.0 重量份。

通过带式浇铸机浇注制得的浓液。当带上浓液的温度达到 40℃

时，将该浓液干燥 1 分钟，然后剥离。形成的薄膜用 140℃的热风吹干，制得一乙酸纤维素酯薄膜(厚度：80 μm)，其中剩余的溶剂量是 0.3 重量%。

测定制得的乙酸纤维素酯薄膜(CAF-01)的光学特性，测得 Re 和 Rth 分别是 5 nm 和 83 nm。

延迟值 Re 和 Rth 是在 633 nm 的波长下通过偏振光椭圆率测量仪 (M-150, Japan Spectrum Co., Ltd.)测定的。

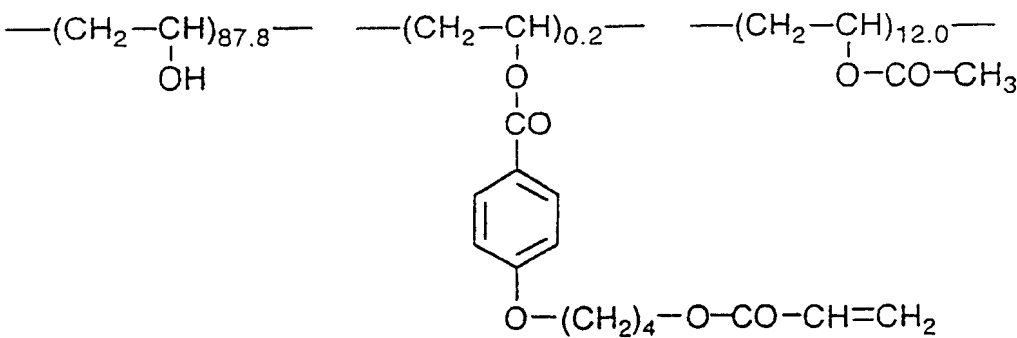
将制得的乙酸纤维素酯薄膜在 2.0 N KOH 水溶液(25℃)中浸泡，用硫酸中和，用纯净水洗涤，并干燥。按照接触角法测定由此处理的薄膜的表面能，并测定为 63 mN/m。

将以下涂布液以 28 ml/m² 的涂布量用#16 金属丝棒涂器涂布到上面制得的乙酸纤维素酯薄膜上。用 60℃的热风将该涂布液吹 60 秒钟，再用 90℃的热风吹 150 秒钟，干燥。沿乙酸纤维素酯薄膜(透明载体)的纵向对所述干燥层进行摩擦(摩擦处理)。

取向层用的涂布液

如下的改性的聚乙烯醇	10 重量份
水	371 重量份
甲醇	119 重量份
戊二醛(交联剂)	0.5 重量份

(改性的聚乙烯醇)

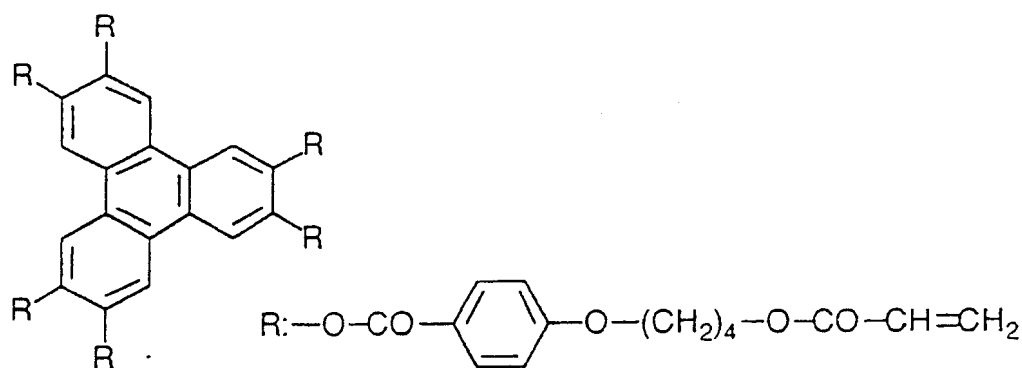


(光学各向异性层的形成)

为了制备一涂布液, 将 41.01 g 下面的盘形(液晶)化合物、4.06 g 氧化乙烯改性的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(V#360, Osaka Organic Chemicals Co., Ltd.)、0.90 g 乙酸丁酸纤维素酯(CAB-551-0.2, Eastman Chemical)、0.23 g 乙酸丁酸纤维素酯(CAB-531-1, Eastman Chemical)、1.35g 光聚合引发剂(Irgacure 907, Ciba Geigy)和 0.45 g 光敏剂(Kayacure DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd.)溶解在 102 g 甲基乙基酮中。然后用#3.6 金属丝棒涂器将该涂布液涂布到取向层上。将由此处理的薄膜在恒温浴中于 130℃下加热 2 分钟, 由此将盘形化合物排列。然后在 60℃下用从 120 W/cm 的高压汞灯发出的紫外线将该薄膜照射 5 秒钟, 以便将该盘形液晶分子聚合。将该薄膜冷却至室温。由此形成一制备光学补偿薄片的光学各向异性层(KH-01)。

在 546 nm 下测定 Re 延迟值为 43 nm。盘形平面和透明载体(乙酸纤维素酯薄膜)之间的角度(倾斜角)平均为 42°。

(盘形液晶化合物)



沿摩擦方向用切片机将获得的光学补偿薄片(KH-01)垂直切割, 制得一非常薄的薄膜样品。将该样品在 OsO_4 气氛下静置 48 小时, 然后染色。用透射电子显微镜(TEM)观察该染色样品获得一显微照片。在该显微照片上, 有一个由盘形液晶化合物的染色丙烯酰基给出的图

象。该显微照片表明,光学各向异性层中的盘形化合物分子从载体的表面倾斜,还表明其倾斜角沿深度方向随与该层底部的距离增加而连续增加,并且在 5-65°的范围内。

(漫射薄膜: HKF-01 的制备)

在甲基乙基酮/甲基异丁基酮(20/80,以重量计)的混合溶剂中,混合并分散 100 重量份的紫外线固化的树脂(Desolite Z7526, JSR Co., Ltd.; 折光率: 1.51)、33 重量份的交联苯乙烯珠(SX130H, Soken Kagaku Co., Ltd.; 粒径: 1.3 μm ; 折光率: 1.61)和 11 重量份的交联苯乙烯珠(SX350H, Soken Kagaku Co., Ltd.; 粒径: 3.5 μm ; 折光率: 1.61),以便固体含量可以是 50%。将制得的溶液涂布到三乙酰基纤维素薄膜(TD-80U, Fuji Photo Film Co., Ltd.)上形成一层(干厚度: 4.0 μm)。将该层干燥,然后暴露于紫外线下(照度: 400 mW/cm^2 , 曝光量: 300 mJ/cm^2)(从 160 W/cm 的空气冷却的金属卤化物灯(Eyegraphics Co., Ltd.)发出),从而使该层硬化。由此,制得一漫射薄膜(HKF-01)。

用浊度计(MODEL 1001DP, Nippon Denshoku Kogyo Co., Ltd.)按照 JIS-K-7105 测定制得的薄膜的浊度,由此发现该薄膜具有适宜的浊度(55%)。

表面粗糙度是 0.16 μm 。还用 Surface Explore SX-520 测定表面粗糙度的角分布,由此发现角分布的平均角度是 4.0°并且该分布显示在 1.0°的最大峰。

用切片器(CM1510, Leica)将该薄膜部分切成薄片,并用电子显微镜(S3500N/H)观察该薄片,发现溶剂浸入透明基膜中的深度为 0.03 μm 。

(漫射薄膜: HKF-02 的制备)

在甲基乙基酮/甲基异丁基酮(20/80,以重量计)的混合溶剂中,

混合并溶解 100 重量份的分散有氧化锆的硬涂布液(Desolite KZ7114A, JSR Co., Ltd.)、43 重量份的透明树脂(DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd.)和 5 重量份的引发剂(Irgacure 907, Ciba-Geigy), 同时用空气分散器搅拌。将制得的溶液涂布, 干燥, 然后暴露于紫外线下将该层硬化。由此形成的层的折光率是 1.64。

在上面的溶液中, 混合并分散 21 重量份的聚甲基丙烯酸甲酯珠(MX150, Soken Kagaku Co., Ltd.; 粒径: 1.5 μm ; 折光率: 1.53)和 8.5 重量份的聚甲基丙烯酸甲酯珠(MX300, Soken Kagaku Co., Ltd.; 粒径: 3.0 μm ; 折光率: 1.53)。用甲基乙基酮/甲基异丁基酮(20/80, 以重量计)将溶液的固体含量控制在 53%。将制得的溶液涂敷在三乙酰基纤维素薄膜(TD-80U, Fuji Photo Film Co., Ltd.)上形成一层(干厚度: 2.7 μm)。将该层干燥, 然后暴露于紫外线(照度: 400 mW/cm^2 , 曝光量: 300 mJ/cm^2)(从 160 W/cm 的空气冷却的金属卤化物灯(Eyegraphics Co., Ltd.)发出), 从而使该层硬化。由此, 制得一漫射薄膜(HKF-02)。

用浊度计(MODEL 1001DP, Nippon Denshoku Kogyo Co., Ltd.)按照 JIS-K-7105 测定制得的薄膜的浊度, 由此发现该薄膜具有适宜的浊度(63%)。

表面粗糙度是 0.15 μm 。还用 Surface Explore SX-520 测定表面粗糙度的角分布, 由此发现角分布的平均角度是 3.5°并且该分布显示在 1.0°的最大峰。

用切片机(CM1510, Leica)将该薄膜部分切成薄片, 并用电子显微镜(S3500N/H)观察该薄片, 发现溶剂浸入透明基膜中的深度为 0.02 μm 。

(漫射薄膜: HKF-03 的制备)

在甲基乙基酮/环己酮(6/4, 以重量计)的混合溶剂中, 混合并分散 100 重量份的紫外线固化的树脂(DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd.;

折光率：1.51)、3 重量份的引发剂(Irga-cure 907、Ciba-Geigy)和 11 重量份的交联苯乙烯珠(Soken Kagaku Co., Ltd.; 粒径：1.3 μm ; 折光率：1.61)，使得固体含量可以是 11%。将制得的溶液涂敷到三乙酰基纤维素薄膜(TD-80U, Fu-ji Photo Film Co., Ltd.)中形成一层(干厚度：2.0 μm)。将该层干燥，然后以 140mJ 的量暴露于紫外线中，制得第一层。

独立地，将 100 重量份的紫外线固化的树脂(DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd.; 折光率：1.51)、3 重量份的引发剂(Irgacure 907, Ciba-Geigy)、6 重量份的交联苯乙烯珠(SokenKagaku Co., Ltd.; 粒径：3.5 μm ; 折光率：1.61)和 16 重量份的交联苯乙烯珠(Soken Kagaku Co., Ltd.; 粒径：1.3 μm ; 折光率：1.61)混合并分散在甲基乙基酮/环己酮(6/4, 以重量计)的混合溶剂中，使得固体含量可以是 22 %。将制得的溶液涂敷到第一层上形成第二层(干厚度：3.0 μm)。将所形成的层干燥，然后暴露于紫外线(照度：400 mW/cm^2 ，曝光量：300 mJ/cm^2)(从 160 W/cm 的空气冷却的金属卤化物灯(Eyegraphics Co., Ltd.)发出)，从而使该层硬化。由此，制得一漫射薄膜(HKF-03)。

用浊度计(HR-100, Murakami Institute of Coloring technology)按照 JIS-K-7105 测定制得的薄膜的浊度，由此发现该薄膜具有适宜的浊度(56%)。

在薄膜 HKF-P3 上，用棒涂机涂布用于形成低折光率层的如下涂布液。将该涂布液于 80℃下干燥，然后在 120℃下进一步加热 8 分钟使该聚合物交联，从而制得一低折光率层(厚度：0.096 μm)。由此制得一防眩光漫射薄膜(HKF03)。

(用于形成低折光率层的涂布液的制备)

向 2,240 g 可热交联的含氟聚合物(JN-7228, JSR 有限公司; 折光率：1.42; 固体含量：6 重量%，以甲基乙基酮溶液的形式)中加入 192

g 分散于甲基乙基酮中的 SiO₂ 凝胶(MEK-ST, Nissan Chemicals Co., Ltd.; 平均粒径: 10-20 μm, 固体含量: 30 重量%)、2,224 g 甲基乙基酮和 144 g 环己酮, 并搅拌。将所得液体经丙烯过滤器(PPE-01, 孔径: 1 μm)过滤, 由此制得一用于形成低折光率层的涂布液。

(观察者侧的偏振薄膜: SHB-01 的制备)

将碘吸附到一拉伸的聚乙烯醇薄膜上, 制备一偏振薄膜。将薄膜 HKF-01 皂化, 并将其用聚乙烯胶层压到偏振薄膜的一个表面上, 以便透明基膜(三乙酰基纤维素薄膜)可以与该薄膜接触。将光学补偿薄片 KH-01 也皂化, 并将其用聚乙烯胶层压到该薄膜的另一表面上, 由此可以将乙酸纤维素酯薄膜(CAF-01)与该薄膜接触。由此, 制得一在观察者侧的偏振薄膜(SHB-01)。

(观察者侧的偏振薄膜: SHB-02 的制备)

将碘吸附到一拉伸的聚乙烯醇薄膜上, 制备一偏振薄膜。将薄膜 HKF-02 皂化, 并将其用聚乙烯胶层压到偏振薄膜的一个表面上, 以便透明基膜(三乙酰基纤维素薄膜)可以与该薄膜接触。将光学补偿薄片 KH-01 也皂化, 并将其用聚乙烯胶层压到该薄膜的另一表面上, 由此可以将乙酸纤维素酯薄膜(CAF-01)与该薄膜接触。由此, 制得一在观察者侧的偏振薄膜(SHB-02)。

(观察者侧的偏振薄膜: SHB-03 的制备)

将碘吸附到一拉伸的聚乙烯醇薄膜上, 制备一偏振薄膜。将薄膜 HKF-03 皂化, 并将其用聚乙烯胶层压到偏振薄膜的一个表面上, 以便透明基膜(三乙酰基纤维素薄膜)可以与该薄膜接触。将光学补偿薄片 KH-01 也皂化, 并将其用聚乙烯胶层压到该薄膜的另一表面上, 由此可以将该乙酸纤维素酯薄膜(CAF-01)与该薄膜接触。由此, 制得

一在观察者侧的偏振薄膜(SHB-03)。

(观察者侧的偏振薄膜: SHB-H1 的制备)

将碘吸附到一拉伸的聚乙烯醇薄膜上, 制备一偏振薄膜。将一可商购获得的三乙酰基纤维素薄膜(Fujitac TD80, Fuji Photo Film Co., Ltd.)皂化, 并将其用聚乙烯胶层压到偏振薄膜的一个表面上。将光学补偿薄片 KH-01 也皂化, 并将其用聚乙烯胶层压到偏振薄膜的另一表面上, 由此可以将乙酸纤维素酯薄膜(CAF-01)与该薄膜接触。由此, 制得一在观察者侧的偏振薄膜(SHB-H1)。

实施例 1

从一可商购获得的 TN 型液晶显示器(6E-A3, Sharp 公司)上取下一对偏振薄膜。替代取下的偏振薄膜, 用粘合剂将偏振薄膜(SHB-01)层压到观察者侧的表面上, 以便薄膜 KH-01 可以在液晶元件侧。在背部照明侧上, 用粘合剂层压偏振薄膜(SHB-H1), 以便薄膜 KH-01 可以在液晶元件侧。在放置观察者侧的偏振片和背部照明侧的偏振片时, 要使观察者侧的偏振片和背部照明侧的偏振片的透射轴可以成 0 型排列。由此, 制得该液晶显示器。

用测定装置(EZ-Contrast 160D, ELDIM)测定制备的液晶显示器在显示从黑色(L1)到白色(L8)的 8 种色调中的每一色调时的视角。而且, 还测定在中间色调(L3)的色度差值。结果示于下表 1。

实施例 2

从一可商购获得的 TN 型液晶显示器(6E-A3, Sharp 公司)上取下一对偏振薄膜。替代取下的偏振薄膜, 用粘合剂将偏振薄膜(SHB-02)

层压到观察者侧的表面上，并使薄膜 KH-01 可以在液晶元件侧。在背部照明侧上，用粘合剂层压偏振薄膜(SHB-H1)，并使薄膜 KH-01 可以在液晶元件侧。在放置观察者侧的偏振片和背部照明侧的偏振片时，要使观察者侧的偏振片和背部照明侧的偏振片的透射轴可以成 0 型排列。由此，制得该液晶显示器。

用测定装置(EZ-Contrast 160D, ELDIM)测定制备的液晶显示器在显示从黑色(L1)到白色(L8)的 8 种色调中的每一色调时的视角。而且，还测定在中间色调(L3)的色度差值。结果示于下表 1。

实施例 3

从一可商购获得的 TN 型液晶显示器(6E-A3, Sharp 公司)上取下一对偏振薄膜。替代取下的偏振薄膜，用粘合剂将偏振薄膜(SHB-03)层压到观察者侧的表面上，并使薄膜 KH-01 可以在液晶元件侧。在背部照明侧上，用粘合剂层压偏振薄膜(SHB-H1)，并使薄膜 KH-01 可以在液晶元件侧。在放置观察者侧的偏振片和背部照明侧的偏振片时，要使观察者侧的偏振片和背部照明侧的偏振片的透射轴可以成 0 型排列。由此，制得该液晶显示器。

用测定装置(EZ-Contrast 160D, ELDIM)测定制备的液晶显示器在显示从黑色(L1)到白色(L8)的 8 种色调中的每一色调时的视角。而且，还测定在中间色调(L3)的色度差值。结果示于下表 1。

对比实施例 1

从一可商购获得的 TN 型液晶显示器(6E-A3, Sharp 公司)上取下一对偏振薄膜。替代取下的偏振薄膜，用粘合剂将偏振薄膜(SHB-H1)层压到观察者侧的表面上，并使薄膜 KH-01 可以在液晶元件侧。在

背部照明侧上，用粘合剂层压偏振薄膜(SHB-H1)，并使薄膜 KH-01 可以在液晶元件侧。在放置观察者侧的偏振片和背部照明侧的偏振片时，要使观察者侧的偏振片和背部照明侧的偏振片的透射轴可以成 0 型排列。由此，制得该液晶显示器。

用测定装置(EZ-Contrast 160D, ELDIM)测定制备的液晶显示器当显示从黑色(L1)到白色(L8)8 种色度中的每一色调时的视角。而且，还测定在中间色调(L3)的色度差值。结果示于下表 1。

实施例 4

(漫射薄膜：HKF-04 的制备)

在甲基乙基酮/MEK (75/25，以重量计)的混合溶剂中，混合并分散 47.6 重量份的可紫外线固化的树脂(Desolite KZ-7114C, Nippon Kayaku Co., Ltd.)、14.4 重量份的可紫外线固化的树脂(DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd.)、4.8 重量份硅烷偶联剂(KBM5103, Showa Denko K. K.)、14.8 重量份的二氧化硅颗粒(Seehostar KE-P150, Nippon Shokubai Co., Ltd.; 平均粒径: 1.5 μm , 折光率: 1.45)甲基异丁基酮分散液(固体含量: 30%)和聚甲基丙烯酸甲酯颗粒(MX300, Soken Kagaku Co., Ltd.; 平均粒径: 3.0 μm , 折光率: 1.51)甲基异丁基酮分散液(固体含量: 25%)，使得固体含量可以是 52%。将制得的溶液涂敷到三乙酰基纤维素薄膜(TD-80U, Fuji Photo Film Co., Ltd.)上，从而形成一层(干燥厚度: 4.0 μm)。将该层干燥，然后暴露于量为 140mJ 的紫外线下，从而将该层硬化。由此，制得一漫射薄膜(HKF-P4)。

用浊度计(HR-100, Murakami Institute of Coloring technology)按照 JIS-K-7105 测定制得的薄膜的浊度，由此测定该薄膜具有适宜的浊度(66%)。

在薄膜 HKF-P3 上，用棒涂机涂布用于形成低折光率层的如下涂

布液。将该涂布液于 80℃ 下干燥，然后在 120℃ 下进一步加热 8 分钟使该聚合物交联，从而制得一低折光率层(厚度：0.096 μm)。由此制得一防眩光漫射薄膜(HKF04)。

(用于形成低折光率层的涂布液的制备)

向 2,240 g 可热交联的含氟聚合物(JN-7228, JSR 有限公司; 折光率：1.42; 固体含量：6 重量%，以甲基乙基酮溶液的形式)中加入 192 g 分散在甲基乙基酮中的 SiO₂ 凝胶(MEK-ST, Nissan Chemicals Co., Ltd.; 平均粒径：10-20 μm, 固体含量：30 重量%)、2,224 g 甲基乙基酮和 144 g 环己酮，并搅拌。将所得液体经丙烯过滤器(PPE-01, 孔径：1 μm)过滤，由此制得一用于形成低折光率层的涂布液。

(含有盘形液晶的光学补偿薄片：DKH-02 的制备)

将如下组分倒入一混合槽中，并且搅拌加热将每一组分溶解或分散。由此，制得一乙酸纤维素酯溶液。

乙酸纤维素酯溶液

乙酸纤维素酯(乙酸含量：60.9%)	100 重量份
磷酸三苯酯(增塑剂)	7.8 重量份
联苯基二苯基磷酸酯(增塑剂)	3.9 重量份
二氧化硅颗粒(消光剂，平均粒径：10nm)	0.15 重量份
二氯甲烷(第一溶剂)	300 重量份
甲醇(第二溶剂)	54 重量份
1-丁醇(第三溶剂)	11 重量份

将 16 重量份的延迟增加剂、80 重量份的二氯甲烷和 20 重量份的甲醇倒入另一混合槽中，搅拌并加热制得一延迟增加剂溶液。

将 36 重量份的所得的延迟增加剂溶液和 464 重量份的乙酸纤维素酯溶液混合并搅拌，制得一浓液。以 100 重量份的乙酸纤维素酯为基础，延迟增加剂的量是 5.0 重量份。

通过带式浇铸机浇注制得的浓液。当带上浓液的温度达到 40℃ 时，将该浓液干燥 1 分钟，然后剥离。形成的薄膜用 140℃ 的热风吹干的同时将其横向拉伸 28%。将该薄膜用 135℃ 的热风吹干，制得一乙酸纤维素酯薄膜载体(PK-1，厚度：92 μm)，其中剩余的溶剂量是 0.3 重量%。

测定制得的乙酸纤维素酯薄膜(PK-1)的光学特性，测得 Re 和 Rth 分别是 43 nm 和 175 nm。

延迟值 Re 和 Rth 是在 590 nm 的波长下通过偏振光椭圆率测量仪 (M-150, Japan Spectrum Co., Ltd.)测定的。

将制得的乙酸纤维素酯薄膜在 2.0 N KOH 水溶液(25℃)中浸泡 2 分钟，用硫酸中和，用纯净水洗涤，并干燥。按照接触角法测定由此处理的薄膜的表面能，并测定为 63 mN/m。

将以下涂布液以 28 ml/m² 的涂布量用#16 金属丝棒涂器涂布到制得的薄膜(PK-1)上。用 60℃ 的热风将该涂布液吹 60 秒钟，再用 90℃ 的热风吹 150 秒钟，干燥。以与薄膜(PK-1)的慢轴(在 632.8 nm 下)成 45° 的角度摩擦该干燥层 (摩擦处理)。

用于形成取向层的涂布液

改性的聚乙烯醇	10 重量份
水	371 重量份
甲醇	119 重量份
戊二醛(交联剂)	0.5 重量份

(光学各向异性层的形成)

为了制备一涂布液, 将 41.01 g 的盘形液晶化合物、4.06 g 氧化乙烯改性的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(V#360, Osaka Organic Chemicals Co., Ltd.)、0.35 g 乙酸丁酸纤维素酯(CAB-531-1, Eastman Chemical)、1.35 g 光聚合引发剂(Irgacure 907, Ciba-Geigy)和 0.45 g 光敏剂(Kayacure DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd.)溶解在 102 g 甲基乙基酮中。然后用#4 金属丝棒涂器将该涂布液涂布到取向层上。将由此处理的薄膜固定于金属框上, 并在恒温浴中于 130℃下加热 2 分钟, 由此将盘形化合物分子排列。然后在 130℃下用从 120 W/cm 的高压汞灯发出的紫外线将该薄膜照射 1 秒钟, 以便将该盘形液晶分子聚合。将该薄膜冷却至室温。由此形成一制备光学补偿薄片的光学各向异性层(KH-H1)。

在 546 nm 下测定 Re 延迟值为 38 nm。在盘形平面和透明载体(乙酸纤维素酯薄膜)之间的角度(倾斜角)平均为 40°。

(观察者侧的偏振薄膜: SHB-04 的制备)

将碘吸附到一拉伸的聚乙烯醇薄膜上, 制备一偏振薄膜。将薄膜 HKF-04 皂化, 并将其用聚乙烯胶层压到偏振薄膜的一个表面上, 以便透明基膜(三乙酰基纤维素薄膜)可以与该薄膜接触。将光学补偿薄片 DKH-01 也皂化, 并将其用聚乙烯胶层压到该薄膜的另一表面上, 由此可以将乙酸纤维素酯薄膜与该薄膜接触。由此, 制得一观察者侧的偏振薄膜(SHB-04)。将该偏振薄膜的透射轴与 DKH-01 的三乙酰基纤维素薄膜载体的慢轴平行放置。

(背部照明侧的偏振薄膜: SHB-B4 的制备)

将碘吸附到一拉伸的聚乙烯醇薄膜上, 制备一偏振薄膜。将可商购获得的三乙酰基纤维素薄膜(Fujitac TD80, Fuji Photo Film Co., Ltd.)皂化, 并将其用聚乙烯胶层压到偏振薄膜的一个表面上。将光学补偿

薄片 DKH-01 也皂化, 并将其用聚乙烯胶层压到该薄膜的另一表面上, 由此可以将乙酸纤维素酯薄膜与该薄膜接触。由此, 制得一背部照明侧的偏振薄膜(SHB-B4)。将该偏振薄膜的透射轴与 DKH-01 的三乙酰基纤维素薄膜载体的慢轴平行放置。

(弯曲排列型液晶元件的制备)

在具有 ITO 透明电极的玻璃板上, 提供一聚酰亚胺的取向层并经受摩擦处理。重复该步骤制备两个基片, 并将这两个基片面对面安装以便摩擦方向可以彼此平行并且元件间隙可以是 $6\text{ }\mu\text{m}$ 。在该间隙中, 加入一 Δn 为 0.1396 的液晶(ZLI1132, Merck & Co., Inc.), 制得一弯曲排列型的液晶元件。制得的液晶元件的大小是 20 英寸。

将制得的弯曲排列型的液晶元件夹在上面制得的偏振薄膜 SHB-04 和 SHB-B4 之间。层压该椭圆形偏振薄膜, 以便该片的光学各向异性层可以面对液晶元件并且光学各向异性层的摩擦方向和元件基片的摩擦方向可以反平行。

将一方波(55 Hz)电压施加到该液晶元件, 并按照正常白色模式(白色: 2V, 黑色: 5V)显示一图象。测定透射比(白色/黑色)之比作为对比率。通过测定装置(EZ-Contrast 160D, ELDIM)测定制得的液晶显示器当显示黑(L1)到白(L8)8 种色调中每一种时的视角。而且, 还测定在中间色调(L3)的色度差值。结果列于表 1。

对比实施例 2

重复实施例 4 的步骤, 只是将所述弯曲排列型的液晶元件放置在两个 SHB-B4 偏振片之间来制得液晶显示器。以相同方式测定视角和色度差值。结果列于表 1。

表 1

显示器	视角 ¹⁾			反射 ²⁾	ΔC_{uv}
	向上	向下	右-左		
实施例 1	70°	65°	160°	良	0.038
实施例 2	75°	60°	160°	良	0.042
实施例 3	75°	60°	160°	优	0.033
实施例 4	80°	80°	160°	差 3)	0.018
对比实施例 1	60°	35°	150°	差	0.063
对比实施例 2	70°	70°	160°	差	0.052

备注:

1) 使得对比率是 10 或更大并且没有色调颠倒(向上、向下和右-左)的视角, 和

2) 防止屏幕反射周围景物的等级。

3) 尽管反射差, 但是没有观察到偏振薄膜的表面粗糙度。

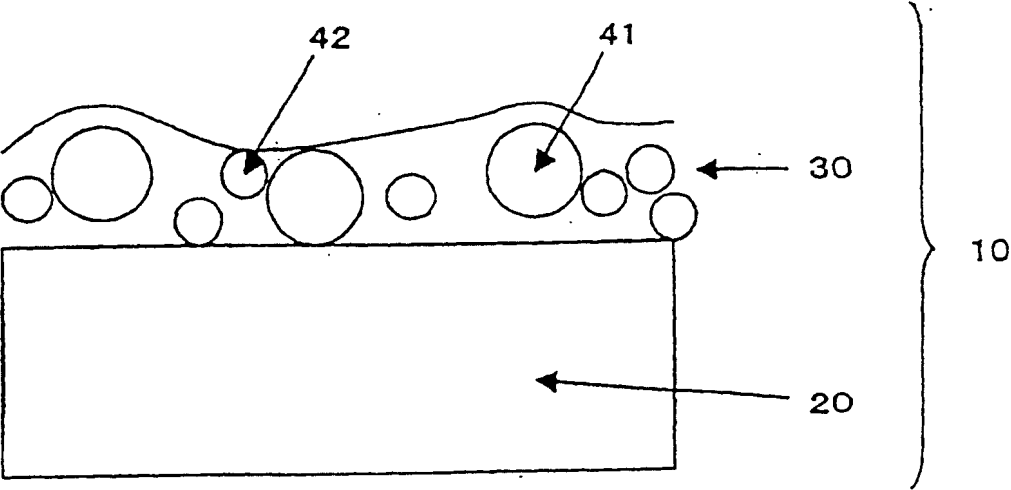


图1

专利名称(译)	透射型液晶显示器		
公开(公告)号	CN100347596C	公开(公告)日	2007-11-07
申请号	CN02819517.5	申请日	2002-10-04
[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	伊藤洋士		
发明人	伊藤洋士		
IPC分类号	G02F1/13363 G02F1/1335 G02B5/30 G02B5/02 G02B1/11 G02B1/111 G09F9/00 G09F9/30		
CPC分类号	G02B5/3016 G02F2413/105 G02F1/133632 G02B5/0278 G02F1/1335 G02B5/0242 G02B5/0226		
代理人(译)	于辉		
优先权	2001308652 2001-10-04 JP		
其他公开文献	CN1564960A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种透射型的液晶显示器，它依次包括一个光源、一个偏振薄膜、一个液晶元件和另一个偏振薄膜。在所述液晶元件和光源侧的所述偏振薄膜之间或者在所述液晶元件和显示侧的所述偏振薄膜之间还提供一光学补偿薄片。所述光学补偿薄片包括一个透明载体和一个光学各向异性层。该光学各向异性层含有一种具有盘形平面的盘形化合物。该盘形平面从载体表面的一个表面以一角度倾斜。该角度沿光学各向异性层的深度方向变化。该液晶显示器具有0.05或更小的色度差值(ΔCuv)，该差值是在正面观看的图象和向右或向左以60°的视角观看的图象之间测定的。

